

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

В рамках работы с использованием многоуровневой квантовохимической процедуры W2-F12 и программных комплексов Gaussian, ORCA и MOLPRO определены термодинамические характеристики катионов, анионов и нейтральных соединений, участвующих в процессах горения углеводородов и аммиака. Рассчитанные значения энтальпий образования при нормальных условиях использованы при формировании механизма ион-молекулярных реакций. Полученные высокоточные термодинамические данные позволили провести моделирование процессов с участием заряженных частиц в условиях экспериментально исследованного пламени. Показано, что в пламени смеси водород-аммиак и метан аммиак образуются отличные катионы от катионов пламени лёгких углеводородов, за счёт присутствия азотсодержащих интермедиатов с высоким сродством к протону. Также было продемонстрировано, что отрицательно заряженные частицы присутствуют в более значительном количестве и могут влиять на химию катионов, образующихся в пламени, чем это предсказывалось ранее в моделях.

2. Тема работы

Ионная химия горения углеводородов и аммиака

3. Состав коллектива

1. Киселёв Виталий Георгиевич, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Институт химической кинетики и горения им В. В. Воеводского СО РАН, руководитель
2. Князьков Денис Анатольевич, д.ф.-м.н., старший научный сотрудник, Институт химической кинетики и горения им В. В. Воеводского СО РАН, руководитель
3. Черепанов Андрей Вячеславович, младший научный сотрудник, Институт химической кинетики и горения им В. В. Воеводского СО РАН, аспирант НГУ, исполнитель (выполнение диссертационного исследования)

4. Информация о гранте

РНФ № 25-13-00383 «Исследование химии образования катионов при горении окисгенированных углеводородов: количественные эксперименты по определению катионного состава пламён и разработка химико-кинетических моделей» (2025-2027 годы), руководитель – Князьков Денис Анатольевич

5. Научное содержание работы

5.1. Постановка задачи

Работа направлена на разработку механизмов ион-молекулярных реакций для описания процессов, протекающих в пламени углеводородов C_1-C_{10} , а также в аммиак-водородных и аммиак-метановых смесях. Необходимость создания таких моделей связана с развитием технологий управления процессами горения, основанных на воздействии электрических полей, газовых разрядов и неравновесной плазмы.

В рамках проекта одним из основных направлений являлось получение высокоточных квантовохимических данных о термодинамических параметрах катионов, анионов и нейтральных соединений, присутствующих в пламени углеводородов C_1-C_{10} , а также в аммиак-водородных и аммиак-метановых смесях.

5.2. Современное состояние проблемы

Понимание механизмов образования заряженных соединений и их взаимодействия с нейтральными частицами при горении углеводородов и их смесей с аммиаком представляет значительный фундаментальный и практический интерес [1]. Внешнее электромагнитное поле позволяет воздействовать на заряженные частицы и через них изменять процессы в пламени [2]. Степень такого воздействия возрастает с увеличением напряжённости внешнего поля. Этот принцип используется в технологиях плазмо- и электрически стимулированного горения, позволяющих повысить устойчивость горения [3].

Ионный ток, возникающий при горении, может использоваться для управления процессами в двигателях внутреннего сгорания [4], газовых турбинах [5] и детонационных камерах [6], в том числе для контроля подачи топлива. Изучение кинетики реакций с участием заряженных частиц имеет важное значение и для развития методов диагностики пламени. Низкая концентрация ионов в пламени ($\sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$) [1] обуславливает их незначительное влияние на протекающие химические процессы при отсутствии внешнего электромагнитного воздействия. Вместе с тем высокая скорость ион-молекулярных реакций обеспечивает быстрое установление равновесия, что позволяет использовать сигналы катионов для определения концентраций отдельных нейтральных соединений при известных константах равновесия реакций протонирования и концентрациях воды и гидроксония [7].

В настоящее время детальные механизмы ион-молекулярных реакций разработаны преимущественно для пламен лёгких углеводородов [8,9]. Они включают кинетические параметры реакций, термохимические и транспортные характеристики компонентов. Реакции с участием заряженных частиц достаточно широко изучены в астрохимии, а их кинетические параметры систематизированы в специализированных базах данных, таких как UMIST [10], KIDA [11]. Однако для большого числа ион-молекулярных реакций в пламенах, особенно с участием анионов, экспериментальные константы скоростей отсутствуют и заменяются приближёнными оценками или параметрами, полученными по аналогии с родственными реакциями. Поэтому значительная часть кинетических данных имеет высокую неопределённость, что непосредственно влияет на точность моделирования концентраций заряженных частиц.

Недостаток имеется и в отношении термохимических и транспортных данных, необходимых для построения детальных механизмов. Для многих соединений известны характеристики преимущественно при нормальных условиях, тогда как температурная зависимость термодинамических параметров обычно задаётся полиномами NASA [12]. Определение коэффициентов этих полиномов требует, в частности, расчёта колебательных статистических сумм на основе квантовохимических данных.

Особенно важны высокоточные квантовохимические расчёты для определения термохимических характеристик ионов, отсутствующих в современных базах данных. Наиболее высокая точность достигается методами, учитывающими электронную корреляцию, например CCSD(T) [13] с большим базисным набором, включающим как поляризационные, так и диффузионные функции [14]. Однако такие расчёты требуют значительных вычислительных ресурсов. Для снижения вычислительных затрат при сохранении высокой точности разработаны многоуровневые квантовохимические процедуры [15], в которых геометрические и колебательные характеристики рассчитываются менее затратными методами, а высокоточная электронная энергия определяется посредством последовательности аддитивных поправок.

1. Fialkov A. B. Investigations on ions in flames // Prog. Energy Combust. Sci. 1997. Т. 23, № 5. С. 399–528.
2. Park J. и др. Electric fields in a counterflow nonpremixed flame: measurement and simulation: 1 // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2023. Т. 13, № 1. С. 7622.
3. Liu H., Cai W. Recent progress in electric-field assisted combustion: a brief review // Front. Energy. Higher Education Press, 2022. Т. 16, № 6. С. 883–899.

4. Wang X. и др. A Virtual Combustion Sensor Based on Ion Current for Lean-Burn Natural Gas Engine: 13 // *Sensors*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2022. Т. 22, № 13. С. 4660.
5. Addabbo T. и др. Ion Current Sensor for Gas Turbine Condition Dynamical Monitoring: Modeling and Characterization: 20 // *Sensors*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2021. Т. 21, № 20. С. 6944.
6. Frolov S. M. и др. Ion Sensors for Pulsed and Continuous Detonation Combustors: 1 // *Chemosensors*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2023. Т. 11, № 1. С. 33.
7. Karakaya Y. и др. Influence of the sampling probe on flame temperature, species, residence times and on the interpretation of ion signals of methane/oxygen flames in molecular beam mass spectrometry measurements // *Combust. Flame*. 2021. Т. 229. С. 111388.
8. Cherepanov A. V. и др. Unraveling the positive ion chemistry in ammonia-methane flames // *Proc. Combust. Inst.* Elsevier, 2026. Т. 42. С. 106222.
9. Cherepanov A. V. и др. Positive ions and saturation current in ethanol flames: experimental and kinetic modeling study // *Proc. Combust. Inst.* Elsevier, 2026. Т. 42. С. 106258.
10. Millar T. J. и др. The UMIST database for astrochemistry 2022. 2022.
11. Wakelam V. и др. A KINETIC DATABASE FOR ASTROCHEMISTRY (KIDA) // *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 2012. Т. 199, № 1. С. 21.
12. Wang R. и др. NASA polynomial representation of molecular specific heats // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* Elsevier, 2023. Т. 306. С. 108617.
13. Rezac J., Hobza P. Describing noncovalent interactions beyond the common approximations: How accurate is the “gold standard,” CCSD (T) at the complete basis set limit? // *J. Chem. Theory Comput.* ACS Publications, 2013. Т. 9, № 5. С. 2151–2155.
14. Nagy B., Jensen F. Basis Sets in Quantum Chemistry // *Reviews in Computational Chemistry*. 1-е изд. / под ред. Parrill A. L., Lipkowitz K. B. Wiley, 2017. Т. 30. С. 93–149.
15. Karton A. A computational chemist’s guide to accurate thermochemistry for organic molecules // *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2016. Т. 6, № 3. С. 292–310.

5.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Основным методом, использованным в данной работе для расчёта термохимии катионов, отсутствующих в первоначальном химико-кинетическом механизме, является W2-F12, который представляет собой явно коррелированную модификацию метода W2 [1].

Рассмотрим методику W2-F12 более подробно [1]:

1. Оптимизация геометрии, расчёт колебательных частот и энергии нулевых колебаний были проведены методом B3LYP/cc-pV(T+d)Z. Для расчетных значений колебательных частот был использован масштабирующий коэффициент 0,985 [91]. Для некоторых систем в данной работе также была проведена дополнительная оптимизация с использованием метода CCSD(T)-F12/VDZ-F12.
2. Расчет хартри-фоковской компоненты электронной энергии (E_{SCF}) в оптимизированной геометрии проводился методом HF/VQZ-F12 с учетом поправки на полноту вспомогательного базисного набора (CABS).
3. Экстраполированный к бесконечному базисному набору вклад в энергию корреляции от итерационных однократных и двукратных возбуждений в рамках метода CCSD учитывается как:

$$\begin{aligned}\Delta E_{CCSD-F12/CBS} &= E_{CCSD-F12/AVQZ-F12} \\ &+ (E_{CCSD-F12/AVQZ-F12} - E_{CCSD-F12/AVTZ-F12}) / \left(\left(\frac{4}{3} \right)^{5,94} - 1 \right)\end{aligned}$$

4. Неитерационный вклад трехкратных возбуждений (Т) рассчитывается с использованием эмпирического масштабирующего коэффициента:

$$\Delta E_{(T^*)/VTZ-F12} = (E_{CCSD(T)/VTZ-F12} - E_{CCSD/VTZ-F12}) \cdot 0,987$$

5. Помимо рассмотренного выше вклада валентных электронов, в методе W2-F12 учитывается корреляция электронов внутренних оболочек. Для ее расчета используется метод CCSD(T), где вклад от CCSD-части рассчитывается с базисным набором A'PWCVTZ, а вклад трехкратных возбуждений (Т) учитывается с помощью базисного набора PWCVTZ(no f).
6. Скалярные релятивистские поправки были вычислены из разности энергии расчётов CCSD(T)/A'VTZ с использованием релятивистского гамильтониана Дугласа-Кролла и стандартного нерелятивистского гамильтониана.
7. Спин-орбитальные поправки были взяты из экспериментальных данных. В рамках нашей работы диагональная поправка Борна-Оппенгеймера, предложенная в рамках оригинальной процедуры W2-F12, не учитывалась ввиду ее незначительного вклада в термохимию малых (до 4 неводородных атомов) молекул.

Таким образом, полная электронная энергия ($E_{эл}$), рассчитанная по многоуровневой методике W2-F12, равна:

$$\begin{aligned}E_{эл} = E_{HF^*/VQZ-F12} &+ \Delta E_{CCSD-F12/CBS} + \Delta E_{(T^*)/VTZ-F12} + \Delta E_{CCSD/A'PWCVTZ} + \Delta E_{(T)/PWCVTZ(no f)} \\ &+ (E_{CCSD(T)/A'VTZ-DK} - E_{CCSD(T)/A'VTZ}) + \Delta E_{SO} + \Delta E_{DBOC}\end{aligned}$$

Помимо методов W1-F12, W2-F12, W1, W2, для сравнения точности были использованы и другие композитные процедуры: G4 [2], ccCA [3], CBS [4,5], CBH-ANL [6].

Теплоты образования ($\Delta H_{f,298}^0(M)$) изучаемых катионов, включенных в механизм и обнаруженных в масс-спектре, в газообразном состоянии при давлении P=1 атм и температуре T=298 К были вычислены следующим образом:

$$\begin{aligned}\Delta H_{f,298}^0(M) = E_{эл}(M) &+ ZPVE(M) + [H_{298}(M) - H_0(M)] - \sum_i^{atoms} \{E_{эл}(X_i) + [H_{298}(X_i) - H_0(X_i)]\} \\ &+ \sum_i^{atoms} \Delta H_{f,298}^0(X_i) + \Delta_f H_0(H^+) + [H_{298}(H^+) - H_0(H^+)]\end{aligned}$$

где $E_{эл}(M)$ – полная электронная энергия молекулы (включающая энергию взаимодействия ядер), рассчитанная с использованием многоуровневой методики; $E_{эл}(X_i)$ – электронная энергия атома i, рассчитанная с помощью той же многоуровневой методики; ZPVE – энергия нулевых колебаний молекулы ($\frac{1}{2} \sum h\nu_i$); $[H_{298}(M) - H_0(M)]$ – термическая поправка к энтальпии молекулы, рассчитанная по формуле $H = U + pV$; $\Delta H_{f,298}^0(X_i)$ – экспериментальное значение энтальпии образования атома i. Помимо этого необходимо было учесть термохимию протона. Значение энтальпии образования $\Delta_f H_0(H^+)$ и $[H_{298}(H^+) - H_0(H^+)]$ были включены в рамках “ионной конвенции”, предложенной в работах [7–9].

В качестве программного обеспечения в данной работе использовались квантовохимические пакеты Gaussian 16 [10] (DFT, G4, CBS, Wn), MOLPRO 2010 [11] (Wn-F12, ANL), ORCA 5.0 [12] (ccCA). На основе рассчитанных энтальпий и энтропии образования, а также теплоемкостей исследованных катионов (основной вклад в которые вносят колебательные статсуммы) были

построены полиномы NASA, которые были включены в химико-кинетический механизм. Необходимые транспортные данные (параметры потенциалов Леннард-Джонса и т.п.) были предположены совпадающими с таковыми для нейтральных прекурсоров.

Для реакций ионов, взятых из астрохимических баз данных KIDA [13] и UMIST [14], были рассчитаны их энтальпии (ΔH_{reac}^T):

$$\Delta H_{\text{reac}}^T = \sum_i^{\text{products}} \Delta H_{f,T}(X_i) - \sum_j^{\text{reactants}} \Delta H_{f,T}(X_j)$$

Важно отметить, что бимолекулярные реакции катионов практически всегда являются безбарьерными, и поэтому входят в механизм с нулевой энергией активации и близким к столкновительному фактору предэкспонентом.

1. Karton A., Martin J. M. L. Explicitly correlated Wn theory: W1-F12 and W2-F12 // The Journal of Chemical Physics. — 2012. — Т. 136, № 12. — С. 124114.
2. Curtiss L. A., Redfern P. C., Raghavachari K. Gaussian-4 theory // The Journal of Chemical Physics. — 2007. — Т. 126, № 8. — С. 084108.
3. DeYonker N. J., Cundari T. R., Wilson A. K. The correlation consistent composite approach (ccCA): An alternative to the Gaussian-n methods // The Journal of Chemical Physics. — 2006. — Т. 124, № 11.
4. Montgomery J. A., Frisch M. J., Ochterski J. W., Petersson G. A. A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies // The Journal of Chemical Physics. — 1999. — Т. 110, № 6. — С. 2822–2827.
5. Montgomery J. A., Frisch M. J., Ochterski J. W., Petersson G. A. A Complete Basis Set Model Chemistry. VII. Use of the Minimum Population Localization Method // The Journal of Chemical Physics. — 2000. — Т. 112. — С. 6532–6542.
6. Elliott S. N., et al. High-Accuracy Heats of Formation for Alkane Oxidation: From Small to Large via the Automated CBH-ANL Method // The Journal of Physical Chemistry A. — 2023. — Т. 127, № 6. — С. 1512–1531.
7. Rosenstock H. M., et al. Energetics of Gaseous Ions. — Washington, DC : American Chemical Society, 1977. — Т. 6.
8. Lias S. G., et al. Gas-phase ion and neutral thermochemistry // Journal of Physical and Chemical Reference Data. — 1988. — Т. 17. — С. 1–861.
9. Bartmess J. E. Thermodynamics of the electron and the proton // The Journal of Physical Chemistry. — 1994. — Т. 98, № 25. — С. 6420–6424.
10. Frisch M. J., et al. Gaussian 16. — Wallingford, CT : Gaussian, Inc., 2016.
11. Werner H.-J., et al. Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package // WIREs Computational Molecular Science. — 2012. — Т. 2. — С. 242–253.
12. Neese F., et al. The ORCA quantum chemistry program package // The Journal of Chemical Physics. — 2020. — Т. 152, № 22. — С. 224108.
13. Wakelam V., et al. Kinetic database for astrochemistry // European Astronomical Society Publications Series. — 2012. — Т. 58. — С. 287–290.
14. Montgomery R. R. SRM NIST Standard Reference Materials Catalog, 2012. — 2011.

5.4. Полученные результаты

Для того, чтобы включить важные катионы для описания катионной структуры пламён смеси аммиак с водородом: H_3O^+ , NH_4^+ , NO^+ , с помощью современной квантовохимической многоуровневой процедуры W2-F12 в программных пакетах Gaussian, MOLPRO были рассчитаны термохимические параметры данных катионов. Полученные значения энтальпии образования при нормальных условиях были вставлены в механизм ион-молекулярных реакций. Проведённые расчёты со сверхточными значениями термохимическими параметрами реагирующего течения позволили описать процессы в пламёнах смесей аммиака с водородом и углеводородами с участием заряженных частиц.

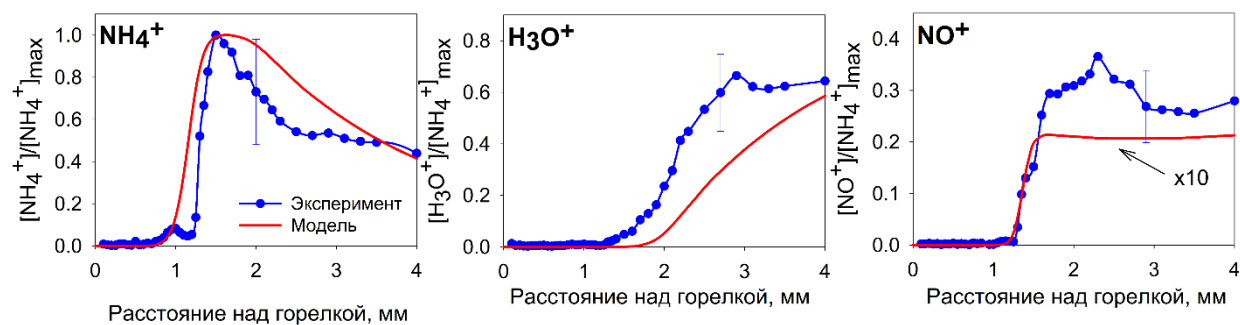


Рисунок 1 Сравнение экспериментальных и рассчитанных пространственных профилей относительных молярных долей основных катионов NH_4^+ , H_3O^+ и NO^+ в стехиометрическом пламени смеси аммиака с водородом.

В пламени смеси метана и аммиака были обнаружены множество новых катионов, которые раньше не наблюдались в пламени углеводородов или смеси аммиака с водородом. В таблице 1 приведены энтальпии образования обнаруженных катионов при нормальных условиях $\Delta H_{f,298,15}^o$ ($T = 298.15 \text{ K}$, $P = 1 \text{ атм.}$). Термохимические данные для новых катионов были получены с помощью многоуровневых высокоточных квантовохимических процедур. Для расчётов был использован многоуровневый метод W2-F12.

Таблица 1: Отнесение катионов, наблюдаемых в пламенах $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, с указанием протонного сродства соответствующих нейтральных частиц (при наличии данных) и энтальпии образования при нормальных условиях заряженных частиц, рассчитанных в данной работе методом W2-F12

m/z	Ион	Формула нейтрального прекурсора	Название нейтрального прекурсора	Сродство к протону нейтральных веществ, кДж/моль	$\Delta_f H_{298,15 \text{ K}}^o$
15	CH_3^+	CH_2	метилен	862	261.9
18	NH_4^+	NH_3	аммиак	853.6	151.8
19	H_3O^+	H_2O	вода	691	143.8
28	HCNH^+	HCN	циановодород	712.9	227.4
29	HCO^+	-	-	594	198.0
30	NO^+	NO	Оксид азота(II)	-	233.9
30	CH_2NH_2^+	CH_2NH	метанимин	852.9	180.1
32	CH_3NH_3^+	CH_3NH_2	метиламин	899	146.6
33	CH_5O^+	CH_3OH	метанол	754.3	138.4
43	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$	CH_2CO	кетен	825.3	158.3
44	H_2NCO^+	HNCO	Изоциановая кислота	753	165.1
44	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NH}_3^+$	CH_2CHNH_2	Виниламин	898.9	159.7
45	N_2OH^+	N_2O	Оксид азота(I)	549.8	261.2
45	CHN_2H_4^+	CN_2H_4	-	-	151.1
46	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	Этиламин	912	136.2

Включение данных катионов позволило улучшить предсказание моделью катионной структуры пламени смеси метана с аммиаком, поскольку данные катионы составляют около 200% в сумме от содержания основного катиона NH_4^+ . На рисунке 2 продемонстрировано сравнение экспериментальных и рассчитанных пространственных профилей относительных молярных долей основных катионов в стехиометрическом пламени смеси метана и аммиака. Несмотря на то, что модель предсказывает меньшую концентрацию CH_3NH_3^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ по сравнению с экспериментом, однако их включение улучшило предсказание моделью ионной структуры пламени. Полученная модель позволяет детально описывать ионную химию пламени смеси метана и аммиака, в том числе в условиях воздействия электрического поля или плазмы. Недостаточное хорошее описание катионов в пламени смеси метана и аммиака может свидетельствовать о том, что дальнейшая работа должна производиться с отрицательной ионной химией, поскольку она имеет значительное влияние на химию положительно заряженных частиц.

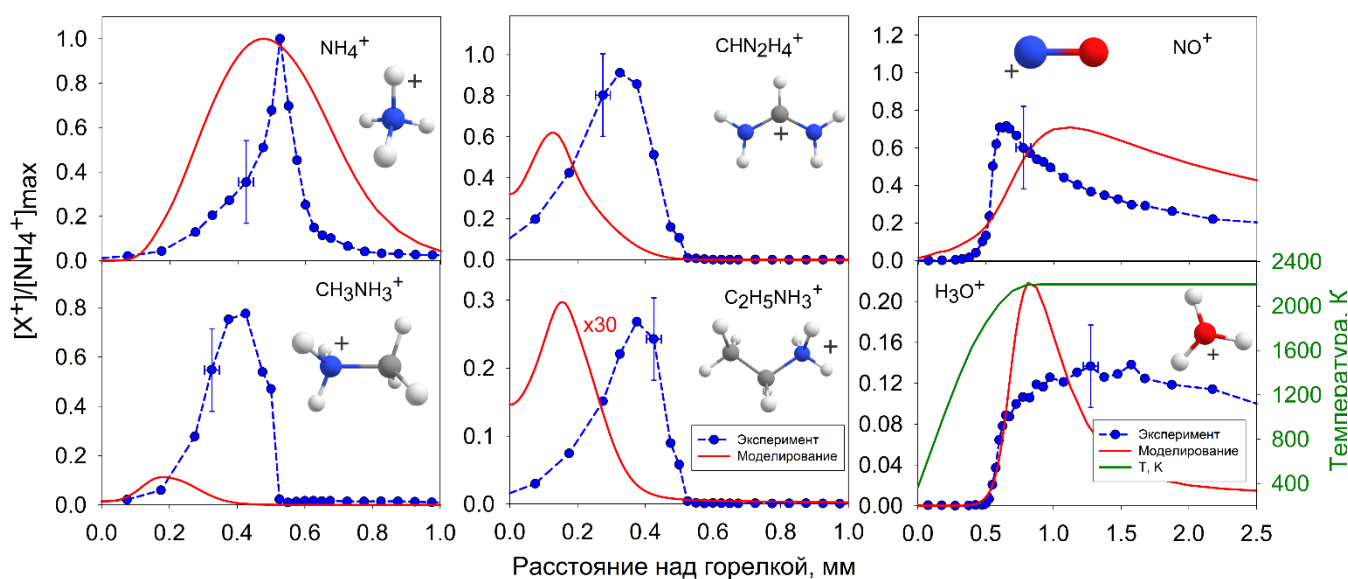


Рисунок 2 Сравнение экспериментальных и рассчитанных пространственных профилей относительных молярных долей основных катионов NH_4^+ , CHN_2H_4^+ , CH_3NH_3^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$, H_3O^+ и NO^+ в стехиометрическом пламени смеси аммиака с метана.

Помимо перечисленного выше результатов, методом высокоточных квантовохимических расчётов W2-F12 были исследованы катионы C_4H_5^+ (53), C_5H_3^+ (63), C_5H_5^+ (65), C_5H_7^+ (67), C_6H_5^+ (77), C_6H_7^+ (79), C_7H_7^+ (91), C_8H_7^+ (103), C_8H_9^+ (105), C_9H_9^+ (117), $\text{C}_{10}\text{H}_9^+$ (129) и $\text{C}_{13}\text{H}_9^+$ (165), образующиеся в значительном количестве в богатом пламени лёгких углеводородов. Полученные результаты показывают, что для большинства рассмотренных в работе катионов наиболее стабильная структура соответствует структуре нейтрального соединения без протона. Результаты проведённых расчётов согласуются с ранее опубликованными данными для катионов C_4 – C_7 . Для катионов, содержащих 8 и более атомов углерода, выявлено большое число близких по энергии изомеров, каждый из которых потенциально может иметь собственный механизм образования и расходования. Для всех исследованных катионов рассчитаны колебательные частоты. Полученные данные могут быть использованы для построения полиномов NASA, а также при проведении кинетического моделирования и решении других прикладных задач.

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Высокоточные квантовохимические расчёты характеризуются значительной вычислительной сложностью и требуют существенных вычислительных ресурсов, что обуславливает необходимость использования многопроцессорных вычислительных систем ИВЦ НГУ.

7. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

1. Cherepanov, A. V., Kiselev, V. G., Dmitriev, A. M., Osipova, K. N., Shmakov, A. G., & Knyazkov, D. A. (2024). Ion chemistry in ammonia-hydrogen-oxygen flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 40(1-4), 105584. (Импакт-фактор: 4.6).
2. Cherepanov, A. V., Chernov, A. A., Agarkin, S. A., Kiselev, V. G., & Knyazkov, D. A. (2026). Positive ions and saturation current in ethanol flames: experimental and kinetic modeling study. *Proceedings of the Combustion Institute*, 42, 106258. (Импакт-фактор: 4.6).
3. Cherepanov, A. V., Kiselev, V. G., Chernov, A. A., Shmakov, A. G., & Knyazkov, D. A. (2026). Unraveling the positive ion chemistry in ammonia-methane flames. *Proceedings of the Combustion Institute*, 42, 106222. (Импакт-фактор: 4.6).