

# ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА В КИСЛОРОДЕ

*М. Е. Бычков\*, Ю. В. Петрушевич, А. Н. Старостин*

*ГНЦ РФ «Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований»  
142190, Троицк, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 10 июля 2017 г.

Проводится расчет характеристик возможных реакций возникновения цепного взрывного горения водорода в окисляющей среде на поверхностях потенциальной энергии, а именно рассматриваются реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ ,  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$  и  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$ . Особое внимание уделяется каналу с образованием пары быстрых высокореакционных радикалов OH. В силу наличия высокого порога активации, данная реакция зачастую исключается из известной кинетической схемы горения водорода, однако, разброс оценок кинетических характеристик и несовпадение теоретических предсказаний с экспериментальными результатами свидетельствует о том, что кинетическая схема требует уточнения.

DOI: 10.7868/S0044451017120057

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Реакции с участием молекулярного кислорода в классической химии чрезвычайно важны и на уровне классических теорий досконально изучены. Однако, если говорить об описании этих процессов с точки зрения первичных принципов, используя методы квантовой теории, единого мнения о характеристиках этих реакций не существует. Так, например, если рассматривать процесс горения водорода в кислороде только с термодинамической точки зрения, то возможны два пути реакции — с образованием воды,  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ , или с образованием пероксида водорода,  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ . Если же рассматривать процесс горения как взаимодействие частиц молекулярного водорода  $\text{H}_2$  с частицами молекулярного кислорода  $\text{O}_2$ , то можно выделить более 20 различных промежуточных элементарных реакций с участием различных компонент и высокореакционных радикалов. Кроме того, существует возможность для развития разветвленной цепной реакции — лавинообразного превращения газовой смеси. Учитывая, что часть элементарных процессов экзотермична, цепной процесс горения водорода представляет собой спонтанное детонационное превращение.

В работе [1] установлено, что экспериментально измеренные времена воспламенения водородно-кислородной газовой смеси (времена индукции) при относительно низких температурах и высоких давлениях значительно расходятся с данными предварительных теоретических расчетов: расчетная оценка времени индукции более чем в 200 раз превышает экспериментальные значения. Таким образом, можно утверждать, что расчетная кинетическая схема горения водорода требует введения некоторого механизма, ускоряющего процесс превращения газовой смеси.

В работе [2] приведены данные о наблюдаемых отклонениях результатов измерений в различных экспериментальных работах от предсказаний теории, подтверждающие результаты [1]. Как указано в этой работе [2], эффект резкого уменьшения времени индукции газовых смесей водорода с кислородом в экспериментах по сравнению с расчетными величинами связан со значительным отклонением функции распределения по импульсам молекул водорода от максвелловского вида. Функция распределения, согласно более точной теории, убывает значительно меньше с ростом импульса частицы, чем предсказывает максвелловская функция в области высоких значений импульса, в асимптотической области. Это отклонение становится значительным для высоких давлений газовой смеси и относительно низкой температуры: ниже 1000 К. Существует ряд работ [3–6],

\* E-mail: bychkov.m.e@gmail.com

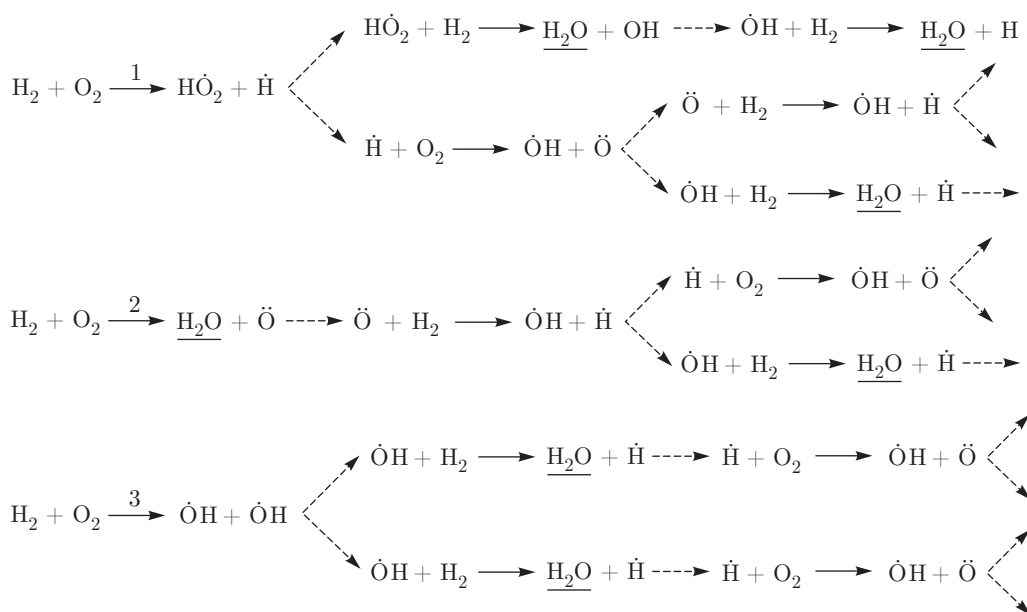
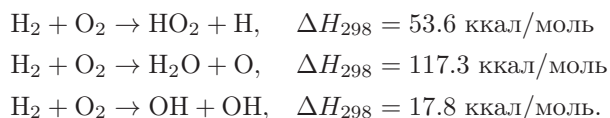


Рис. 1. Схематическое изображение каналов возникновения цепной реакции горения водорода

в которых проведен анализ предсказаний традиционного подхода вычисления скорости реакции окисления водорода и необходимость введения поправок к традиционным теориям. Как показано в этих работах, удается полностью преодолеть давно существующее противоречие предсказаний теории и результатов эксперимента, связанное с явлением самовозгорания газовых смесей. Предсказанное в теории время индукции хорошо согласуется с экспериментальными измерениями. Для вычисления времени индукции проводилось моделирование горения водорода в газовой смеси в рамках достаточно полной системы кинетических уравнений. Важную роль при этом играет, становится необходимым, включение в эту кинетику реакции Семенова как имеющую минимальную величину энтальпии, поэтому возникла необходимость анализа этой реакции и возможность ее учета в стандартной химической кинетике реакций горения водорода.

Известно, что в процессе горения водорода в кислороде существуют три канала возникновения цепной реакции [7], которые схематично представлены на рис. 1.



Канал реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$  большинством исследователей признается основным каналом разветвления реакции горения [8,9]. Из-за высо-

кого значения пороговой энергии реакция  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$  хотя и считается возможной, но признается маловероятной [10]. Канал реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$ , в свою очередь, обладает наименьшей энтальпией [11], соответствующей разности энергии конечного и начального состояний, однако, в большинстве работ представляется недоступным для реализации в силу существования значительного энергетического барьера [10, 12]. В работе [6] было показано, что учет квантовых поправок именно для этого канала оказывает наибольшее влияние на время воспламенения газовой смеси.

Необходимо отметить, что в работах по данной тематике результаты расчетов и выполненные на основе этих расчетов оценки у разных авторов значительно различаются [7,8] и некоторое единое мнение о характеристиках процесса протекания этих реакций отсутствует. Особенно это касается канала реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$ , так как разброс оценок константы скорости протекания реакции и величины дополнительного энергетического барьера различается в работах [8–10, 12] вплоть до нескольких порядков. Кроме того, подробные теоретические исследования реакций, представленных на рис. 1, в открытом доступе практически отсутствуют.

Таким образом, становится очевидно, что для предсказания протекания процесса горения необходимо точно знать кинетические схемы входящих в процесс элементарных реакций, при этом наибольший интерес представляют именно реакции первого шага зарождения цепи.

## 2. МЕТОД РАСЧЕТОВ

Для квантово-химического моделирования существует целый ряд программных комплексов, сильно различающихся по доступному функционалу. В рамках данного исследования используется программный комплекс Firefly, созданный на базе программы для вычислительной химии US Gamess и разрабатываемый на химическом факультете МГУ [13, 14].

Первый этап — расчет энергии по методу Хартри–Фока [15]. Данный метод представляет собой приближенный метод решения стационарного уравнения Шредингера, когда описание многоэлектронной системы сводится к решению задачи в некотором усредненном самосогласованном внешнем поле, создаваемом частицами системы. Гамильтониан системы  $\hat{H}$ , в таком случае, включает только кинетическую энергию электронов, притяжение электронов к ядрам атомов и отталкивание электронов между собой. При этом оказывается возможным разделить систему на электрон-нуклонную часть  $\hat{h}$ , представляющую собой сумму кинетической энергии электронов и потенциальной энергии притяжения к ядру, и электрон-электронную часть гамильтониана системы  $\hat{G}$ , представляющую собой энергию кулоновского отталкивания электронов между собой. Волновая функция Хартри  $\Psi(q_i)$ , где  $q_i = (r_i, \sigma_i)$  — совокупность пространственных и спиновых переменных электрона  $i$ , представляет собой матрицу из одноэлектронных функций  $\phi_i$ , также называемую определителем Слэтера [16]:

$$\Psi(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(q_1) & \dots & \phi_1(q_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(q_1) & \dots & \phi_N(q_N) \end{vmatrix}. \quad (1)$$

Полная энергия системы  $E$  может быть представлена в виде функционала  $E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau$ . Если допустить, что любую волновую функцию  $\Psi(q_i)$  можно представить в виде линейной комбинации некоторых пробных волновых функций  $\Psi_1, \Psi_2, \dots, \Psi_N$ , то полная энергия  $E$  может быть оценена как

$$E = \int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau = \sum_{ij} C_i C_j \int \Psi_i^* \hat{H} \Psi_j d\tau = \sum_i |C_i|^2 E_i \geq E_0 \sum_i |C_i|^2 = E_0, \quad (2)$$

где  $E_0$  — наименьшее из собственных значений гамильтониана системы  $\hat{H}$ . Для нахождения точной волновой функции  $\Psi$  используется вариационный принцип: варьируя пробную функцию  $\Psi_i$ , находится минимум функционала  $\Psi^* \hat{H} \Psi d\tau$ .

В квантово-химических расчетах принято различать несколько модификаций метода Хартри–Фока: ограниченный метод Хартри–Фока для замкнутых оболочек (RHF), неограниченный метод Хартри–Фока (UHF) и ограниченный метод Хартри–Фока для открытых оболочек (ROHF). В общем случае различие между этими методами можно объяснить следующим способом: пусть все электроны рассматриваемой системы сгруппированы парами так, чтобы каждой пространственной орбитали соответствовали две спин-орбитали ( $\Psi = \phi_i(\alpha)$  и  $\Psi = \phi_i(\beta)$ ), а число электронов со спином  $+1/2$  равно числу электронов со спином  $-1/2$ , тогда такое приближение соответствует ограниченному методу Хартри–Фока для замкнутых оболочек (RHF). Если электроны по какой-то причине сгруппировать невозможно, то необходимо применять неограниченный метод Хартри–Фока (UHF). В случае же, если часть электронов находится на дважды занятых орбиталях, а часть орбиталей занята только одним электроном, следует использовать ограниченный метод Хартри–Фока для открытых оболочек (ROHF). Подробно общая методика и проблемы решения уравнений Хартри–Фока рассмотрены в монографии [17].

Второй этап — улучшение полученных результатов с помощью различных приближений. Результаты вычислений по модели Хартри–Фока можно систематически улучшать дополнительными приближениями. Одним из наиболее популярных способов в современных работах является метод теории функционала плотности (DFT) [18]. Поскольку полная энергия молекулярной системы содержит в качестве основного слагаемого электростатическое взаимодействие электронов между собой и ядрами, оба этих вклада могут быть выражены через некоторую электронную плотность  $\rho(\mathbf{r})$ . При этом, такая электронная плотность  $\rho(\mathbf{r})$  основного состояния многоэлектронной системы, находящейся во внешнем потенциале  $V(\mathbf{r})$ , с точностью до некоторой константы однозначно определяет этот потенциал. С учетом того, что  $\rho(\mathbf{r})$  также определяет полное число частиц в системе, электронная плотность фактически задает полный гамильтониан системы и определяет все свойства, доступные прямым решением уравнения Шредингера, а ожидаемое значение любой наблюдаемой физической величины  $L$  представляет собой функционал точной электронной плотности основного состояния,  $\langle \Psi | \hat{L} | \Psi \rangle = L[\rho(\mathbf{r})]$ .

Поскольку энергия корреляции определяется разностью между точной кинетической энергией и энергией в приближении невзаимодействующих частиц, для построения функционала для взаимодействующих частиц с учетом обменных корреляций может быть использован функционал кинетической энергии для невзаимодействующих частиц, получить который возможно с помощью методов Хартри–Фока. В общем виде вариационный принцип принимает вид

$$E_{V(\mathbf{r})}[\rho(\mathbf{r})] = \int V(\mathbf{r})\tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T_0[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{\rho}(\mathbf{r})\tilde{\rho}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \geq E_0, \quad (3)$$

где  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  — точная плотность основного состояния для заданного потенциала  $V(\mathbf{r})$ ;  $T_0[\rho(\mathbf{r})]$  — функционал кинетической энергии для невзаимодействующих электронов из метода Хартри–Фока;  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  — локальный обменно-корреляционный потенциал, функционально зависящий от полного распределения электронной плотности:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int f_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\nu, \quad (4)$$

где  $f_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$  — некоторая функция от электронной плотности, вид которой неизвестен и требует определения. Обычно потенциал  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  записывают в виде суммы двух составляющих: обменного  $E_x[\rho(\mathbf{r})]$  и корреляционного  $E_c[\rho(\mathbf{r})]$  функционалов. Необходимо отметить, что в реальных задачах обменная энергия и энергия корреляции носят не локальный характер, а зависят от поведения локальной плотности в ближайших областях пространства, и, таким образом, для расчетов требуется некоторое приближение для потенциала  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ . Одним из самых простых является приближение локальной плотности (LDA) — потенциал  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  зависит только от электронной плотности в точке. Часто также выделяют обобщенное градиентное приближение (GGA), в котором учитывается изменение плотности при переходе к соседним точкам. Обменные  $E_x[\rho(\mathbf{r})]$  и корреляционные  $E_c[\rho(\mathbf{r})]$  потенциалы явно определяются из результатов вычислений для однородного электронного газа различной плотности или путем сравнения и анализа экспериментальных параметров. При фактических вычислениях функционалы, полученные разными авторами, принято использовать в некоторых сочетаниях, например, аббревиатура функционала BLYP подразумевает обменный функционал Веске с корреляционным функциона-

лом Ли–Янга–Парра [19, 20]. Последнее время получили распространение гибридные функционалы, включающие в себя части из различных семейств, например, обменный функционал на основе LDA и корреляционный член на основе GGA.

Одним из преимуществ метода DFT является как его универсальность — метод может быть использован в различных по свойству системах, начиная от небольших молекул и кластеров, заканчивая периодическими и аморфными телами, так и его относительная дешевизна вычислений — расчеты основаны на некоторой одной общей электронной функции плотности, что значительно ускоряет процесс вычислений в сложных многоэлектронных системах. Из недостатков можно выделить некоторую зависимость результата вычислений от качества выбранного изначально функционала, а также неоднозначность применимости этой теории в системах малого числа частиц, когда функция электронной плотности определяется малым числом электронов.

Поиск переходных состояний для реакций и критических структур выполняется с помощью алгоритма нахождения отрицательных элементов матрицы силовых констант или гессиана [21], которая представляет собой матрицу частных производных второго порядка по полной энергии  $E$ . Способ расчета, который реализуется в вычислениях данной работы, представляет собой использование вычисленных первых производных для аппроксимации производных второго порядка. В общем случае такая  $H$ -матрица состоит из  $3N \times 3N$  элементов, где  $N$  — число атомов в системе, и, таким образом, для случая комплекса из молекул  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  матрица состоит из 144 элементов.

Используя в основе метод расчета гессианов, методом квадратичных аппроксимаций [22] строится траектория до ближайшей точки экстремума — максимума, что соответствует переходному состоянию, или минимума, что соответствует стабильным структурам (реагентам или продуктам). При этом, если найденная структура соответствует точке максимума, т. е. переходному состоянию, матрицу Гессе возможно диагонализировать. Диагонализированная матрица в случае реального переходного состояния на главной оси имеет единственный элемент с отрицательным знаком, что соответствует мнимой частоте химической связи реальной молекулярной структуры. Таким образом, найденный отрицательный элемент говорит о направлении распада полученного переходного комплекса, а начав расчет траектории вдоль возможной траектории распада, удастся найти продукты, которым соответ-

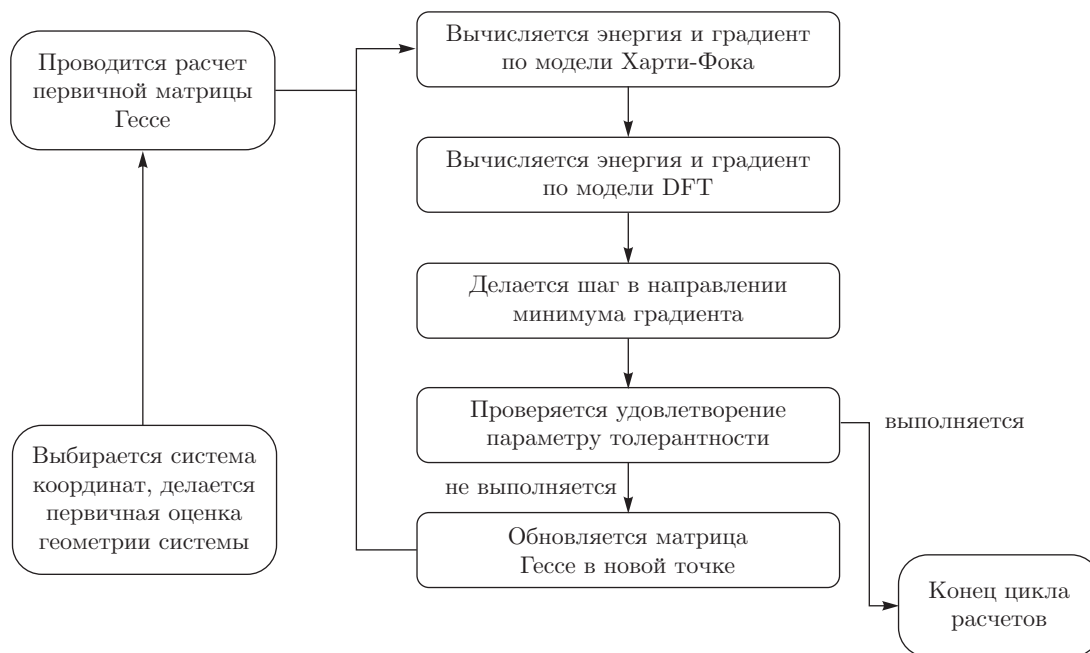


Рис. 2. Схематичное изображение алгоритма расчетов

ствует переходная точка. Данный метод оптимизации структур представляет собой модифицированный алгоритм Ньютона–Рафсона [23], и в общем случае процесс поиска точек может быть представлен как

$$E(R) = E(R_0) + g_0^T \Delta R + \frac{1}{2} \Delta R^T H_0 \Delta R, \quad (5)$$

где  $E(R)$  и  $E(R_0)$  — значения энергии соответственно в текущей и предыдущей точках,  $g_0$  — градиент в точке  $R_0$ ,  $H_0$  — матрица Гессе в точке  $R_0$ ,  $\Delta R = R - R_0$  — представляет собой шаг аппроксимации, а символ  $T$  обозначает транспонирование. Аппроксимация для градиента  $g(R)$  в точке  $R$  выражается как

$$g(R) = g_0 + H_0 \Delta R. \quad (6)$$

Необходимо отметить, что, в отличие от классического алгоритма Ньютона–Рафсона, в выполненных расчетах в каждой последующей точке гессиан не рассчитывается заново, а проходит процедуру обновления по алгоритму Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно (BFGS) [24]. Данный алгоритм может быть представлен как

$$H_{new} = H_{old} + \Delta H, \quad (7)$$

$$\Delta H = \frac{\Delta g \Delta g^T}{\Delta g^T \Delta R} - H_{old} \Delta R \frac{\Delta R^T H_{old}}{\Delta R^T H_{old} \Delta R}. \quad (8)$$

Алгоритм обновления позволяет отойти от необходимости вычислять матрицы Гессе на каждом шаге вычислений, значительно ускоряя процесс расчетов. Однако в случае неудачного построения нулевого приближения матрицы, что может быть следствием неудачного построения начальной геометрии системы, весь процесс оптимизации нарушается и изначальная ошибка переходит от точки к точке (рис. 2).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Все первичные расчеты выполнялись на уровне метода ROHF с базисом 6-311 [25] с добавлением в базис дополнительных функций поляризации. Для всех критических структур затем выполнялся уточняющий цикл расчетов на уровне метода ROHF с базисом cc-pVTZ [26] и теории функционала DFT [18], с гибридным функционалом PBE1PW91 (обменное взаимодействие Perdew–Burke–Ernzerhof 1996 + Hartree–Fock, LDA корреляция Perdew 1991 nonlocal + Perdew–Wang 1991) [27–29]. В целях исключить зависимость результатов от выбранного функционала DFT-метода также выполнялся проверочный расчет структур с функционалом B3LYP5 [19, 30].

Выбор расчетного базиса обосновывается необходимостью получить численные результаты вплоть

до 4-5 порядка точности. Таким образом, выбираются наиболее полные из доступных аналитических базисов для метода Хартри–Фока — базис Попла 6-311\*\* (7 функций для Н и 23 функции для О) для оценочных быстрых расчетов и *cc-pVTZ* (14 функций для Н и 30 функций для О) для точных вычислений, требующих значительно больших вычислительных мощностей. Расчетный гибридный функционал PBE1PW91 был также выбран на основе высокой желаемой точности расчетов как самый полный из доступных, а также основываясь на работе [31], где было показано, что гибридные функционалы семейства PBE для расчетов характеристик систем с присутствием кислорода и водорода в связке с базисами семейства *cc* (*correlation-consistent*) дают малые ошибки энергетических расчетов. В качестве проверочного функционала был взят функционал из наиболее используемого в литературе семейства функционалов BLYP, а именно функционал BLYP5.

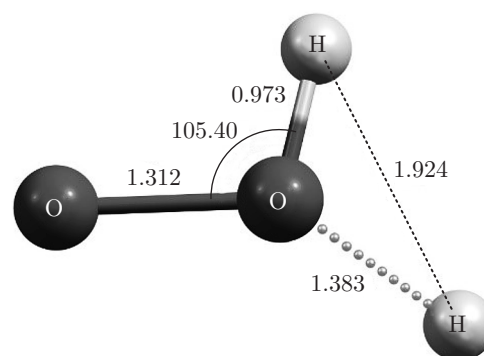
В общем случае молекула кислорода вступает в реакцию в двух состояниях — триплетном основном состоянии,  $^3\Sigma_g$ , и возбужденном синглетном,  $^1\Delta_g$ . Траектории реакций на поверхностях потенциальной энергии синглетного состояния обходят процесс создания радикалов и ведут к появлению наиболее стабильной структуры — молекулы пероксида водорода,  $H_2O_2$ . В свою очередь, траектории реакций на потенциальных поверхностях триплетного состояния, которое имеет меньшую энергию и чаще встречается, представляют наибольший интерес для исследования, так как именно на этих траекториях происходит рождение радикальных продуктов. Выполненные расчеты полностью согласуются с данным предположением о зависимости прохождения реакций от изначального состояния молекулы кислорода.

В табл. 1 представлены результаты расчетов структурных параметров, участвующих в реакциях комплексов. Можно заметить, что для продуктов на синглетных поверхностях, а именно структуры  $H_2O_2$ , максимальная ошибка оценки не превышает 6% (для величины валентного угла  $\theta_{OOH}$ ) от справочного значения, тогда как для других величин отклонение лежит в пределах 1–2.5%. В случае триплетного состояния, которое требует наиболее точных результатов, максимальное отклонение составляет 1.5% (для длины кислородной связи  $R_{O-O}$  в молекуле кислорода), тогда как отклонение остальных оценок не превышает 0.6%.

Как уже отмечалось, основное внимание уделялось реакциям на триплетной поверхности потенциальной энергии с образованием радикальных струк-

**Таблица 1.** Геометрические характеристики критических структур.  $R(x-y)$  — длина связи между атомом  $x$  и атомом  $y$ ,  $\theta$  — валентный угол,  $\alpha$  — угол между плоскостями симметрии

	Параметр	Расчетное значение	Эталонное значение
$H_2$	$R_{H-H}, \text{Å}$	0.743	0.741
$O_2(\Sigma)$	$R_{O-O}, \text{Å}$	1.198	1.215
$O_2(\Delta)$	$R_{O-O}, \text{Å}$	1.196	1.207
$H_2O_2$	$R_{O-O}, \text{Å}$	1.429	1.474
	$R_{O-H}, \text{Å}$	0.964	0.950
	$\theta_{OOH}$	100.5°	94.8°
	$\alpha_{HOOH}$	112.5°	115.5°
$H_2O$	$R_{O-H}, \text{Å}$	0.959	0.958
	$\theta_{HOH}$	103.9°	104.5°
$HO_2$	$R_{O-O}, \text{Å}$	1.312	—
	$R_{O-H}, \text{Å}$	0.973	—
	$\theta_{OOH}$	105.4°	—
OH	$R_{O-H}, \text{Å}$	0.972	0.969



**Рис. 3.** Пример переходного состояния для реакции  $H_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + H$

тур. Для реакции  $H_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + H$  было найдено семейство переходных состояний  $^3T_1$  со сходной структурой — планарный комплекс, в котором отрицательный элемент на главной оси матрицы силовых констант соответствует водородной химической связи. Таким образом, при оптимизации полученной структуры градиентными методами происходит отрыв одного из атомов водорода и образование продуктов  $HO_2 + H$ . Вид такого переходного состояния представлен на рис. 3.

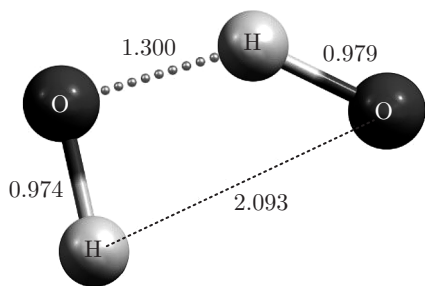


Рис. 4. Пример переходного состояния для реакции  $H_2 + O_2 \rightarrow OH + OH$

Таблица 2. Энергетические характеристики рассчитанных структур на синглетных поверхностях

Структура	Энергия, отн. ед.
$H_2 + O_2$	-151.37443
$^1TS_1$	-151.31043
$HO_2 + H$	-151.34962
$H_2O + O$	-151.32431
$OH + OH$	-151.40336
$H_2O_2$	-151.49020

Для реакции  $H_2 + O_2 \rightarrow OH + OH$  было найдено переходное состояние  $^3TS_3$ , вид которого также представлен на рис. 4. Мнимая частота в такой структуре соответствует колебанию центрального атома водорода и при оптимизации градиентными методами происходит разрыв связи и образование радикалов OH. Необходимо отметить, что такая структура лежит близко к уже известным переходным состояниям реакции  $H_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + H$ , а при малой длине связи, по которой происходит разрыв, совпадает с переходным состоянием для реакции  $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O + O$ , так как в этом случае оказывается выгоднее притянуть центральный атом водорода и создать стабильную молекулу воды, а оставшийся кислород оторвать. Такое близкое расположение интересующих переходных состояний выставляет требование на высокую точность расчетов, вплоть до 4–5 порядка.

В табл. 2 и 3 представлены результаты расчетов энергий критических структур. Полученные значения качественно согласуются с данными работ [10, 12], хотя в абсолютных значениях лежат несколько ниже, что, объясняется выбором метода расчета и приближений. В то же время, разница энергий

Таблица 3. Энергетические характеристики рассчитанных структур на триплетных поверхностях

Структура	Энергия, отн. ед.
$H_2 + O_2$	-151.43471
$^3TS_1$	-151.32403
$^3TS_3$	-151.34652
$HO_2 + H$	-151.35360
$H_2O + O$	-151.32301
$OH + OH$	-151.40339

Таблица 4. Значения разности энергий для ключевых структур реакций на триплетной поверхности

Структура	Энергия, эВ
$\Delta([^3TS_1] - [H_2 + O_2])$	3.01176
$\Delta([^3TS_1] - [HO_2 + H])$	0.19266
$\Delta([^3TS_3] - [H_2 + O_2])$	2.39977
$\Delta([^3TS_3] - [OH + OH])$	1.54751
$\Delta([HO_2 + H] - [H_2 + O_2])$	2.20712
$\Delta([HO_2 + O] - [H_2 + O_2])$	2.99570
$\Delta([OH + OH] - [H_2 + O_2])$	0.85226

продуктов  $OH + OH$  и  $H_2O + O$ , которая по результатам данных расчетов составляет 18 ккал/моль, хорошо совпадает с результатами экспериментальных исследований газовой кинетики [32], в которых приведено значение 17 ккал/моль. Также можно отметить адекватное согласование значений для разницы энергий диссоциации молекулы пероксида водорода  $H_2O_2$  до продуктов  $HO_2 + H$  и  $OH + OH$  с экспериментальными значениями: 88 ккал/моль и 54 ккал/моль по расчетным данным, тогда как в результатах, например, [33] приводится значение соответственно 90 ккал/моль и 49 ккал/моль.

В табл. 4 представлены данные для разности энергий ключевых структур. Необходимо отметить, что полученные ключевые результаты хорошо совпадают с результатами экспериментов. Так, например, разница энергий  $\Delta([OH + OH] - [H_2 + O_2]) = 0.85226$  эВ (19.6 ккал/моль), соответствующая энтальпии реак-

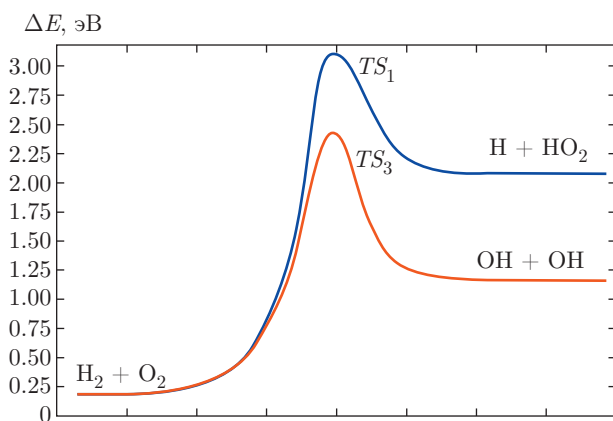


Рис. 5. Схематичная энергетическая диаграмма ключевых каналов возникновения цепной реакции горения водорода в кислороде

ции  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$ , согласуется с полученным в работе [7] значением 17.8 ккал/моль. Величина энергии активации для реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$ ,  $\Delta(^3TS_3) - [\text{H}_2 + \text{O}_2] = 2.39977$  эВ, также фактически совпадает с данными эксперимента [7], 2.083 эВ и согласуется с данными экспериментальных исследований [34], где приводится значение 1.886 эВ, и работы [35], где дана оценка 1.689 эВ. В отличие от других теоретических работ, например [8, 10], удалось найти прямую траекторию реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$ , а также заметно улучшить оценку для энергии активации этой реакции. Так, в работе [8] для энергии активации приводится значение 3.026 эВ и 2.995 эВ для двух найденных переходных состояний, тогда как в работе [10] переходных состояний найти не удалось и дается только качественная оценка в 4 эВ.

Можно заметить, что, как и предсказывается первоначальной гипотезой [2], минимальная энтальпия делает переход  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$  наиболее выгодным, а найденное переходное состояние для данной реакции лежит в доступной области и фактически совпадает по энергии с переходными состояниями основного канала реакции горения,  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{H}$ , что проиллюстрировано на рис. 5. В результате можно сделать вывод о необходимости включения реакции Семенова в химические кинетические схемы, связанные с реакцией окисления водорода.

Полученное значение для величины  $E_r \approx 1.55$  эВ (35.6 ккал/моль), что соответствует параметру  $\Delta(^3TS_3) - [\text{OH} + \text{OH}]$ , согласуется с использованным в работе [2] значением 29.2 ккал/моль, для которого было показано хорошее совпадение расчетных оценок по теории квантовых поправок с

экспериментальными данными, в том числе с данными работы [1], хотя и превышает наиболее точную аппроксимацию с величиной  $E_r = 23.4$  ккал/моль. Необходимо отметить, что значения параметра  $E_r$ , полученные в данном исследовании, заметно меньше оценок, сделанных в других работах по схожей тематике. Так, например, в работе [8] указывается значение  $E_r \approx 50$  ккал/моль, а в работе [10] для параметра  $E_r$  приводится оценка равная примерно 100 ккал/моль.

Таким образом, проведенные численные расчеты подтверждают выводы, сделанные в работах [2–6], где получено хорошее согласие теоретических расчетов с экспериментом по величине времени индукции газовых смесей с водородом.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Квантово-химическое численное моделирование процесса горения водорода в кислороде имеет большое значение. Проведенная работа позволяет продвинуться в направлении понимания основных механизмов, определяющих течение горения водорода. В рамках данной работы удалось провести моделирование процесса взаимодействия молекул водорода и кислорода с использованием комплекса программ, основанных на методах квантовой химии. Удалось рассмотреть комплекс столкнувшихся молекул водорода и кислорода, как это происходит при химической реакции двух молекул, и найти квазистатические состояния такого комплекса. При этом неустойчивые статические состояния соответствуют переходным состояниям, а устойчивые — конечным состояниям полученных радикалов.

В результате такого подхода вычислены значения энергии различных состояний процесса окисления водорода,  $\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Показано, что энергия возбуждения переходного состояния реакции Семенова,  $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{OH}$ , сопоставима с энергией возбуждения переходного состояния для канала развития реакции. Кроме того, полученные значения для величины энергетического барьера реакции Семенова хорошо согласуются с приближениями, сделанными в рамках развития теории степенных добавок в функции распределения молекул по кинетической энергии, которая позволяет точнее описывать экспериментальные данные по горению водорода. Таким образом, полученные результаты подтверждают необходимость учета реакции Семенова в расчетах кинетики химических реакций окисления водорода, а следовательно, и важность учета степенной зависимости функции распределения по импульсам в асимптотической



области. Кроме того, полученный алгоритм расчетов позволяет рассматривать не только конкретную систему из молекул  $H_2$  и  $O_2$ , но, фактически, может быть использован для оценочного анализа систем с любыми атомами вплоть до кислорода О. Для систем с более тяжелыми атомами сам алгоритм не меняется, однако, требуется подбор новых базисных функций метода Хартри – Фока.

Работа выполнена в рамках государственного контракта № Н.4х.241.9Б.17.1015 от 22.02.2017, финансируемого государственной корпорацией по атомной энергии «Росатом» и частично в рамках Программы Президиума РАН № 1111. Работа Б. М. Е. и С. А. Н. выполнена при финансовой поддержке РФН (грант № 16-02-10511).

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Blumenthal, K. Fieweger, K. H. Komp et al., in *Proc. 20th ISSW*, World Scientific **2** (1996), p. 935.
2. И. В. Кочетов, А. П. Напартович, Ю. В. Петрушевич и др., ТВТ **54:4**, 563 (2016).
3. А. В. Дракон, А. В. Емельянов, А. В. Еремин и др., ЖЭТФ **145**, 943 (2014).
4. А. В. Емельянов, А. В. Еремин, Ю. В. Петрушевич и др., Письма в ЖЭТФ **94**, 570 (2011).
5. A. V. Drakon, A. V. Emelianov, A. V. Eremin et al., *Phys. Rev. Lett.* **109**, 183201 (2012).
6. А. В. Елецкий, А. Н. Старостин, М. Д. Таран, УФН **157**, 299 (2005).
7. C. J. Jaehimowski and W. M. Houghton, *Combust. Flame* **17**, 25 (1971).
8. S. P. Karkach and V. I. Osherov, *J. Chem. Phys.* **110**, 11918 (1999).
9. J. V. Michael, J. W. Sutherland, L. B. Harding, and A. F. Wagner, in *Proc. of the Combustion Institute*, **28(2)** (2000), p. 1471.
10. M. Filatov, W. Reckien, S. D. Peyerimhoff, and S. Shaik, *J. Phys. Chem. A* **104**, 12014 (2000).
11. N. Semenov, *Acta Physicochim. U.R.S.S.* **20**, 292 (1945).
12. A. Starik and A. Sharipov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 16424 (2011).
13. A. A. Granovsky, *Firefly v. 8*, программное обеспечение, <http://classic.chem.msu.su> (2017).
14. M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz et al., *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
15. А. С. Давыдов, *Квантовая механика*, Физматгиз, Москва (1963), стр. 391.
16. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **81**, 385 (1951).
17. С. Фудзинаги, *Метод молекулярных орбиталей*, Мир, Москва (1983), стр. 461.
18. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864 (1964).
19. A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
20. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **136**, 785 (1988).
21. P. Atkins and R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics, 4<sup>th</sup> Edition*, Oxford University Press (2005), p. 321.
22. V. P. Gupta, *Principles and Applications of Quantum Chemistry*, Elsevier Science (2015), p. 232.
23. J. Baker, *J. Comput. Chem.* **7**, 385 (1986).
24. J. Nocedal and J. W. Stephen, *Numerical Optimization, Springer Series in Operations Research and Financial Engineering*, *J. Comput. Chem.* (2006), p. 135.
25. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
26. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **55**, 716 (1971).
27. J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
28. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko et al., *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
29. C. Adamo and V. Barone, *J. Chem. Phys.* **110**, 6158 (1999).
30. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
31. A. Kazaryan and E. J. Baerends, *J. Comput. Chem.* **34**, 870 (2013).
32. R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21**, 1125 (1992).
33. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Krieger Publishing Company (1966).
34. V. V. Azatyan, E. N. Aleksandrov, and A. F. Troshin, *Kinet. Catal.* **16**, 261 (1975).
35. F. E. Belles and T. A. Brabbs, *Symp. Int. Combust. Proc.* **13**, 165 (1971).