**Улучшение предсказания содержания катионов CxHy+ в углеводородном пламени: теоретическое, кинетическое моделирование и масс-спектрометрический анализ**

***Черепанов А.В.***

*Аспирант,*

*Новосибирский государственный университет, физический факультет, Новосибирск, Россия*

E-mail: *a.cherepanov1@g.nsu.ru*

Пламя представляет собой слабо ионизированную плазму. С одной стороны, благодаря наличию в пламени заряженных частиц, внешнее поле существенно влияет на процесс горения, что может помочь решить проблему стабилизации пламени и уменьшения выбросов загрязняющих веществ. С другой стороны, понимание химии превращения ионов в пламени имеет решающее значение для развития новых методов диагностики. Модели, описывающие химию превращения ионов в пламени, несовершенны, поскольку экспериментальных данных для их проверки очень мало. Также данные механизмы разработаны для описания бедных и околостехиометрических смесей. В частности данные механизмы не учитывают образования множества катионов с общей формулой CxHy+, образующиеся в значительном количестве в пламёнах углеводородов

Целью данной работы являлось создание модели для кинетики ионно-молекулярных реакций в богатых пламенах CH4/O2/Ar, C2H4/O2/Ar, C2H6/O2/Ar, C3H8/O2/Ar, C4H10/O2/Ar для коэффициента избытка горючего ϕ=1.5. Для этого методом молекулярно-пучковой масс-спектрометрии исследована катионная структура пламен предварительно перемешанных смесей перечисленных выше. Пламёна стабилизировались на плоской горелке при атмосферном давлении. В данных пламёнах обнаружены, помимо распространённых в бедном и стехиометрическом пламёнах (H3O+, HCO+, C2H3O+, CH5O+, CH3+, C3H3+), такие катионы как С4H5+, С5H3+,С5H5+ и С5H7+. Для обнаруженных в эксперименте катионов был проведён поиск возможных изомерных форм методами молекулярной динамики, реализованных в программе Crest. Для полученных изомеров проделаны методом теории функционала плотности B3LYP/cc-pV(T+d)Z в программе Gaussian 16 оптимизация геометрии. На основе полученных значений электронной энергии была проведена выборка наиболее термодинамически выгодных структур. Для выбранных изомерных форм проведен высокоточный квантовохимический расчёт электронной энергии методом W2-F12, в программе MOLPRO 2010.

Используя имеющуюся детальную химико-кинетическую модель для превращения заряженных частиц в данных пламёнах, а также доступные в астрохимических базах данных и литературе данные по кинетике реакций с участием обнаруженных в эксперименте катионов, и на основе рассчитанных квантовохимическими методами термохимических параметров, был разработан химико-кинетический механизм, включающий, помимо нейтральных соединений и реакций между ними, указанные выше катионы, 6 анионов и 128 реакции с их участием.

Используя полученный механизм, были проведены численные расчеты катионной структуры пламен с применением программного обеспечения Cantera 2.6 [1]. На основе сравнения данных эксперимента и моделирования было установлено, что предложенный механизм корректно описывает относительное содержание С4H5+, С5H3+,С5H5+ и С5H7+. Проведен анализ предложенной модели и установлены основные пути реакций, ответственные за образование и расходование данных катионов. Полученные в работе результаты послужат основой для дальнейшего усовершенствования модели ионной химии в богатых пламенах углеводородов.

1. Goodwin D. G., Moffat H. K., Speth R. L. Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes. – 2018.