

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ НЕАДИАБАТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ $\text{H} + \text{O} + \text{M} = \text{OH}^* + \text{M}^*$

А. В. Пелевкин¹, Б. И. Луховицкий², А. С. Шарипов³

Аннотация: С использованием многоконфигурационных квантово-химических расчетов оценена константа скорости неадиабатического процесса преассоциации $\text{H} + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH}^* + \text{M}^*$ ($\text{M} = \text{Ar}, \text{N}_2$) — основного канала образования хемилуминесцирующих электронно-возбужденных молекул OH^* при воспламенении и горении водорода. Расчеты проведены в широком диапазоне температур (200–4000 К) и давлений (10^{-3} – 10^2 бар). Показано, что температурная зависимость константы данного процесса существенно неаррениусовская и, кроме того, имеет сложную зависимость от давления, причем переход от трехчастичного режима к двухчастичному происходит при давлениях порядка ~ 10 атм. Полученная зависимость от температуры и давления не противоречит известным экспериментальным данным и может быть рекомендована для моделирования хемилуминесценции OH^* (в составе соответствующих реакционных механизмов) при высокотемпературном окислении водорода и других топлив.

Ключевые слова: гидроксильный радикал; электронное возбуждение; хемилуминесценция; неадиабатические переходы; преассоциация; квантовая химия

DOI: 10.30826/CE24170101

EDN: ABPFLX

Литература

1. Golde M. F. Chemiluminescence in gases // *Adv. Atom. Mol. Phys.*, 1976. Vol. 11. P. 361–409. doi: 10.1016/S0065-2199(08)60034-2.
2. Власов П. А., Демиденко Т. С., Смирнов В. Н., Тереза А. М., Аткин Е. В. Хемилуминесцентное свечение CH^* , C_2^* , OH^* , CO_2^* при воспламенении этана за отраженными ударными волнами // *Хим. физика*, 2016. Т. 35. № 11. С. 54–61.
3. Tereza A. M., Medvedev S. P., Smirnov V. N. Experimental study and numerical simulation of chemiluminescence emission during the self-ignition of hydrocarbon fuels // *Acta Astronaut.*, 2019. Vol. 163. P. 18–24. doi: 10.1016/j.actaastro.2019.03.001.
4. Bedard M. J., Fuller T. L., S. Sardeshmukh, Anderson W. E. Chemiluminescence as a diagnostic in studying combustion instability in a practical combustor // *Combust. Flame*, 2020. Vol. 213. P. 211–225. doi: 10.1016/j.combustflame.2019.11.039.
5. Lytras I., Mitsopoulos E. P., Dogkas E., Koutmos P. Алгебраическая модель для описания хемилуминесценции в моделях турбулентного горения пропана // *Физика горения и взрыва*, 2020. Т. 56. С. 36–50.
6. Kobtsev V. D., Kostritsa S. A., Pelevkin A. V., Smirnov V. V., Starik A. M., Titova N. S., Torokhov S. A., Vereshchagin K. A., Volkov S. Y. Ignition and early stage combustion of H_2 – O_2 mixture upon the photodissociation of O_2 molecules by UV laser radiation: Experimental and numerical study // *Combust. Flame*, 2019. Vol. 200. P. 32–43. doi: 10.1016/j.combustflame.2018.10.038.
7. Chen Xinyi, Wang Yiqing, Zirwes Thorsten, Zhang Feichi, Bockhorn Henning, Chen Zheng. Heat release rate markers for highly stretched premixed CH_4/air and $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{air}$ flames // *Energ. Fuel.*, 2021. Vol. 35. P. 13349–13359. doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c02187.
8. Басевич В. Я., Фролов С. М. Кинетика «голубых» пламен при газофазном окислении углеводородов и их производных // *Успехи химии*, 2007. Т. 76. С. 927–944.
9. Еремин А. В., Коршунова М. Р., Михеева Е. Ю. О влиянии ингибиторов горения на уровень неравновесного излучения при воспламенении водородокислородных смесей за ударной волной // *Физика горения и взрыва*, 2019. Т. 55. С. 136–139.
10. Panoutsos C. S., Hardalupas Y., Taylor A. M. K. P. Numerical evaluation of equivalence ratio measurement using OH^* and CH^* chemiluminescence in premixed and non-premixed methane–air flames // *Combust. Flame*, 2009. Vol. 156. P. 273–291. doi: 10.1016/j.combustflame.2008.11.008.
11. Sardeshmukh S., Bedard M., Anderson W. The use of OH^* and CH^* as heat release markers in combustion dynamics // *Int. J. Spray Combust.*, 2017. Vol. 9. P. 409–423. doi: 10.1177/1756827717718483.
12. Bauschlicher C. W., Jr., Langhoff S. R. Theoretical determination of the radiative lifetime of the $A^2\Sigma^+$ state of OH // *J. Chem. Phys.*, 1987. Vol. 87. P. 4665–4672. doi: 10.1063/1.452829.

* Публикация подготовлена в рамках реализации Программы создания и развития научного центра мирового уровня «Сверхзвук» на 2020–2025 годы при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение от 24 июня 2021 г. № 075-15-2021-605).

¹ ФАУ «Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова», avpelevkin@ciam.ru

² ФАУ «Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова», biloukhovitski@ciam.ru

³ ФАУ «Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова», assharipov@ciam.ru

13. *Smith G., Park C., Luque J.* A note on chemiluminescence in low-pressure hydrogen and methane–nitrous oxide flames // *Combust. Flame*, 2005. Vol. 140. P. 385–389. doi: 10.1016/j.combustflame.2004.11.011.
14. *Lauer M., Zellhuber M., Sattelmayer T., Aul C.J.* Determination of the heat release distribution in turbulent flames by a model based correction of OH* chemiluminescence // *J. Eng. Gas Turb. Power*, 2011. Vol. 133. P. 121501. doi: 10.1115/1.4004124.
15. *Hall J.M., Petersen E.L.* An optimized kinetics model for OH chemiluminescence at high temperatures and atmospheric pressures // *Int. J. Chem. Kinet.*, 2006. Vol. 38. P. 714–724. doi: 10.1002/kin.20196.
16. *Kathrotia T., Fikri M., Bozkurt M., Hartmann M., Riedel U., Schulz C.* Study of the $H + O + M$ reaction forming OH*: Kinetics of OH* chemiluminescence in hydrogen combustion systems // *Combust. Flame*, 2010. Vol. 157. P. 1261–1273. doi: 10.1016/j.combustflame.2010.04.003.
17. *Bozkurt M., Fikri M., Schulz C.* Investigation of the kinetics of OH* and CH* chemiluminescence in hydrocarbon oxidation behind reflected shock waves // *Appl. Phys. B — Lasers O.*, 2012. Vol. 107. P. 515–527. doi: 10.1007/s00340-012-5012-y.
18. *Skrebkov O.V., Karkach S.P., Vasil'ev V.M., Smirnov A.L.* Hydrogen–oxygen reactions behind shock waves assisted by $OH(^2\Sigma^+)$ formation // *Chem. Phys. Lett.*, 2003. Vol. 375. P. 413–418. doi: 10.1016/S0009-2614(03)00875-3.
19. *Donato N.* OH* chemiluminescence: Pressure dependence of $O + H + M = OH + M$. — Texas A&M University, Department of Mechanical Engineering, 2009. Master Thesis.
20. *Скребков О. В., Каркач С. П.* Колебательная неравномерность и электронное возбуждение в реакции водорода с кислородом за ударной волной // *Кинетика и катализ*, 2007. Т. 48. № 3. С. 388–396.
21. *Hidaka Y., Takahashi S., Kawano H., Suga M., Gardiner W.C., Jr.* Shock tube measurement of the rate constant for excited $OH(A^2\Sigma^+)$ formation in the hydrogen–oxygen reaction // *J. Phys. Chem.*, 1982. Vol. 86. P. 1429–1433. doi: 10.1021/j100397a043.
22. *Koike T., Morinaga K.* Further studies of the rate constant for chemical excitation of OH in shock waves // *B. Chem. Soc. Jpn.*, 1982. Vol. 55. P. 52–54. doi: 10.1246/bcsj.55.52.
23. *Kaskan W.E.* Abnormal excitation of OH in $H_2/O_2/N_2$ flames // *J. Chem. Phys.*, 1959. Vol. 31. P. 944–956. doi: 10.1063/1.1730556.
24. *Broida H.P.* Study of electronically excited hydroxyl radicals in the $H + O_3$ atomic flame // *J. Chem. Phys.*, 1962. Vol. 36. P. 444. doi: 10.1063/1.1732528.
25. *Davis M.G., McGregor W.K., Mason A.A.* OH chemiluminescent radiation from lean hydrogen–oxygen flames // *J. Chem. Phys.*, 1974. Vol. 61. P. 1352–1356. doi: 10.1063/1.1682059.
26. *Konnov A.A.* On the role of excited species in hydrogen combustion // *Combust. Flame*, 2015. Vol. 162. P. 3755–3772. doi: 10.1016/j.combustflame.2015.07.014.
27. *Skrebkov O.V., Kostenko S.S., Smirnov A.L.* Vibrational nonequilibrium and reaction heat effect in diluted hydrogen–oxygen mixtures behind reflected shock waves at $1000 < T < 1300$ K // *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2020. Vol. 45. P. 3251–3262. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.168.
28. *Шарипов А. С., Пелевкин А. В.* О реакционной способности синглетного дельта-кислорода по отношению к простейшим углеводородам // *Горение и взрыв*, 2019. Т. 12. С. 4–11. doi: 10.30826/CE19120101.
29. *Pelevkin A.V., Loukhovitski B.I., Sharipov A.S.* Reaction of the N atom with electronically excited O_2 revisited: A theoretical study // *J. Phys. Chem. A*, 2021. Vol. 125. P. 8294–8312. doi: 10.1021/acs.jpca.1c05733.
30. *Deskevich M.P., Nesbitt D.J., Werner H.J.* Dynamically weighted multiconfiguration self-consistent field: Multistate calculations for $F + H_2O \rightarrow HF + OH$ reaction paths // *J. Chem. Phys.*, 2004. Vol. 120. P. 7281–7289. doi: 10.1063/1.1667468.
31. *Granovsky A.A.* Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: The new approach to multi-state multi-reference perturbation theory // *J. Chem. Phys.*, 2011. Vol. 134. P. 214113. doi: 10.1063/1.3596699.
32. *Granovsky A.A.* Firefly V. 8.2.0. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
33. *Kendall R.A., Dunning T.H., Jr., Harrison R.J.* Electron affinities of the first-row atoms revisited. systematic basis sets and wave functions // *J. Chem. Phys.*, 1992. Vol. 96. P. 6796–6806. doi: 10.1063/1.462569.
34. *Naegeli D.W., Palmer H.B.* Predissociation in the chemiluminescent emission spectrum of OH // *J. Mol. Spectrosc.*, 1967. Vol. 23. P. 44–52. doi: 10.1016/0022-2852(67)90046-X.
35. *Ticktin S., Spindler G., Schiff H.I.* Production of excited $OH(A^2\Sigma^+)$ molecules by the association of ground-state oxygen and hydrogen atoms // *Discuss. Faraday Soc.*, 1967. Vol. 44. P. 218–225. doi: 10.1039/DF9674400218.
36. *Parlant G., Yarkony D.R.* A theoretical analysis of the state-specific decomposition of $OH(A^2\Sigma^+, v', N', F_1/F_2)$ levels, including the effects of spin-orbit and Coriolis interactions // *J. Chem. Phys.*, 1999. Vol. 110. P. 363–376. doi: 10.1063/1.478133.
37. *Кузнецов Н. М.* Кинетика мономолекулярных реакций. — М.: Наука, 1982. 221 с.
38. *Harvey J.N.* Understanding the kinetics of spin-forbidden chemical reactions // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007. Vol. 9. P. 331–343. doi: 10.1039/b614390c.
39. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика (нерелятивистская теория). — 4-е изд. — М.: Наука, 1989. Т. 3. 768 с.
40. *Fedorov D.G., Finley J.P.* Spin-orbit multireference multistate perturbation theory // *Phys. Rev. A*, 2001. Vol. 64. P. 042502. doi: 10.1103/PhysRevA.64.042502.
41. *Matsugi A.* Collision frequency for energy transfer in unimolecular reactions // *J. Phys. Chem. A*, 2018. Vol. 122. P. 1972–1985. doi: 10.1021/acs.jpca.8b00444.

42. Troe J. Theory of thermal unimolecular reactions at low pressures. II. Strong collision rate constants. Applications // J. Chem. Phys., 1977. Vol. 66. P. 4758–4774.
43. Шарипов А. С., Луховицкий Б. И., Пелевкин А. В. Коэффициенты диффузии электронно-возбужденных молекул // Физико-химическая кинетика в газовой динамике, 2021. Т. 22. № 1. 12 с.
44. Brzozowski J., Erman P., Lyyra M. Precision estimates of the predissociation rates of the $\text{OH } A^2\Sigma$ state ($v \leq 2$) // Phys. Scripta, 1978. Vol. 17. P. 507–511. doi: 10.1088/0031-8949/17/5/006.
45. Gray J. A., Farrow R. L. Predissociation lifetimes of $\text{OH } A^2\Sigma^+$ ($v' = 3$) obtained from optical-optical double-resonance linewidth measurements // J. Chem. Phys., 1991. Vol. 95. P. 7054–7060. doi: 10.1063/1.461433.
46. Heard D. E., Crosley D. R., Jeffries J. B., Smith G. P., Hirano A. Rotational level dependence of predissociation in the $v' = 3$ level of $\text{OH } A^2\Sigma^+$ // J. Chem. Phys., 1992. Vol. 96. P. 4366–4371. doi: 10.1063/1.462828.
47. Grimme S. Supramolecular binding thermodynamics by dispersion-corrected density functional theory // Chem. — Eur. J., 2012. Vol. 18. P. 9955–9964. doi: 10.1002/chem.201200497.
48. Smith G. P., Tao Y., Wang H. Foundational Fuel Chemistry Model (FFCM-1), Version 1.0. 2016. <https://web.stanford.edu/group/haiwanglab/FFCM1/pages/download.html>.
49. Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A., et al. Chemkin collection, Release 3.6. — San Diego, CA, USA: Reaction Design Inc., 2000.
50. Venkatesh P. K., Chang A. Y., Dean A. M., Cohen M. H., Carr R. W. Parameterization of pressure- and temperature-dependent kinetics in multiple well reactions // AIChE J., 1997. Vol. 43. P. 1331–1340.

Поступила в редакцию 30.11.2023