

I. Strzeszczenie

Celem niniejszej rozprawy jest wyznaczenie parametrów kinetycznych reakcji przeniesienia atomu wodoru, inicjalizujących procesy spalania. Skupiono się na reakcjach pomiędzy wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA) a rodnikiem OH^\cdot , oraz na związkach alifatycznych, dla których rodnikiem atakującym był tlen cząsteczkowy O_2 lub rodnik wodoronadtlenkowy HO_2^\cdot .

Na podstawie obliczeń struktur elektronowych wzdłuż ścieżek reakcji wyznaczono stałe szybkości reakcji referencyjnych. Uwzględniono przy tym efekty ponownego przejścia, tunelowania kwantowego oraz wpływ anharmoniczności drgań molekuł (ukrytych rotacji). Uzyskane wyniki umożliwiły implementację Teorii Stanu Przejściowego Klas Reakcji (RC-TST), bazującej na ekstrapolacji stałej szybkości reakcji referencyjnej na dowolny inny proces w obrębie danej klasy. RC-TST umożliwia wyznaczenie stałej szybkości z dokładnością porównywalną z wariacyjnymi realizacjami TST, przy wielokrotnie niższym czasie/koszcie obliczeniowym.

Kolejnym analizowanym problemem była ocena wpływu podstawnika w cząsteczkach WWA na parametry kinetyczne reakcji przeniesienia atomu wodoru przez rodnik OH^\cdot . W oparciu o wyniki obliczeń struktur elektronowych oraz parametrów kinetycznych i termodynamicznych poszczególnych reakcji wyodrębniono szereg zmiennych, które posłużyły do zdefiniowania ilościowych zależności pomiędzy strukturą a reaktywnością (QSAR). Posługując się wielokrotną regresją liniową (MLR) zbudowano model, pozwalający na obliczenie stałych szybkości na podstawie parametrów reagentów oraz produktów odpowiednich procesów.

W połączeniu z danymi uprzednio już opublikowanymi, otrzymane rezultaty dają spójny obraz kinetyki wczesnych stadiów procesów spalania węglowodorów. Mogą one zostać wykorzystane do modelowania rzeczywistych procesów spalania węglowodorów, np. takich zachodzących w silnikach spalinowych.

27.06.2023

1

Maciej Baradyn