

УДК 533.6.011.8:541.128

© 2010 г. В. Л. КОВАЛЕВ, А. А. КРУПНОВ, М. Ю. ПОГОСБЕКЯН, Л. П. СУХАНОВ

АНАЛИЗ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ КИСЛОРОДА НА ОКСИДЕ АЛЮМИНИЯ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ И КЛАССИЧЕСКОЙ ДИНАМИКИ

На основе теории функционала плотности построены кластерные модели адсорбции атомов кислорода на оксиде алюминия и рассчитана соответствующая поверхность потенциальной энергии. Квантово-механические расчеты показали необходимость учета угловых зависимостей поверхности потенциальной энергии и учета релаксации поверхностных монослоев. Ее использование при молекулярно-динамических расчетах позволило получить величины вероятности гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности α -Al₂O₃, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

Проведенные расчеты существенно уменьшают объем экспериментальной работы, необходимой для достоверного описания гетерогенного катализа на перспективных многоразовых теплозащитных покрытиях космических аппаратов с целью анализа теплообмена при входе в атмосферу.

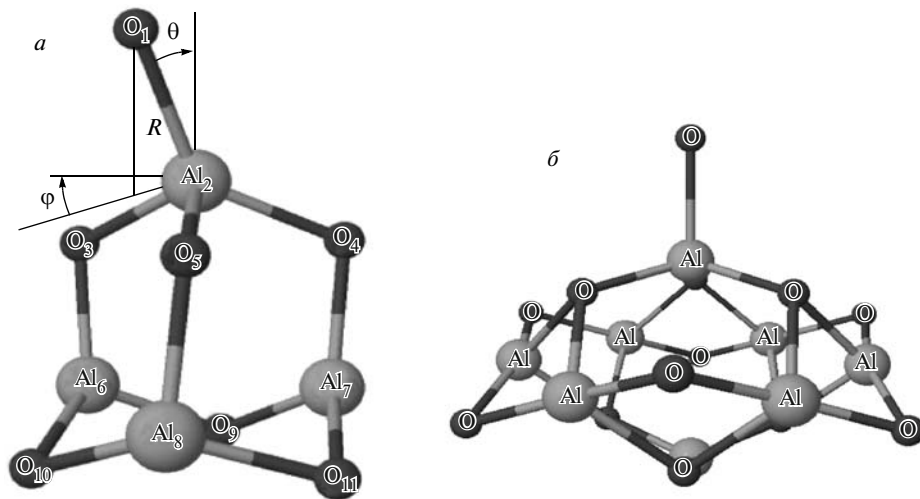
Ключевые слова: гиперзвуковые химически реагирующие потоки, гетерогенные каталитические процессы, квантовая механика, молекулярная динамика.

Перспективы развития наукоемких отраслей промышленности требуют проведения новых исследований физико-химических процессов в экстремальных условиях и при конструировании новых материалов. Особенно актуальным становится развитие предсказательного моделирования, использующего методы классической и квантовой динамики. Такие подходы стали возможны в последнее время на основе вычислительных супермошностей. Они позволяют производить исследования, не проводя дорогостоящих экспериментов. Часто эксперименты и не могут воспроизвести все натурные условия, а иногда они и невозможны из-за их непредсказуемости.

В работе на основе методов классической и квантовой динамики получены новые результаты при моделировании каталитических свойств теплозащитных покрытий космических аппаратов.

Выявление механизма гетерогенных каталитических процессов и определение их основных характеристик имеют решающее значение для эффективного конструирования теплозащитных систем современных космических аппаратов, так как при гиперзвуковом обтекании эти процессы могут определять более половины потока тепла к поверхности тела [1, 2]. До настоящего времени процессы гетерогенного катализа в гиперзвуковых потоках остаются недостаточно изученными как теоретически, так и экспериментально. Большинство экспериментальных методик позволяет определять только интегральные характеристики процесса передачи энергии на поверхность, высвобождающейся в ходе гетерогенной рекомбинации. Построенные на основе детализации механизма гетерогенных процессов кинетические модели включают ряд параметров, которые определяются из сравнения с данными экспериментов. При многопараметрической зависимости этот подход может быть неоднозначным [3].

В последние годы по мере развития возможностей компьютерной техники в таких задачах стали применяться новые подходы, основанные на использовании методов

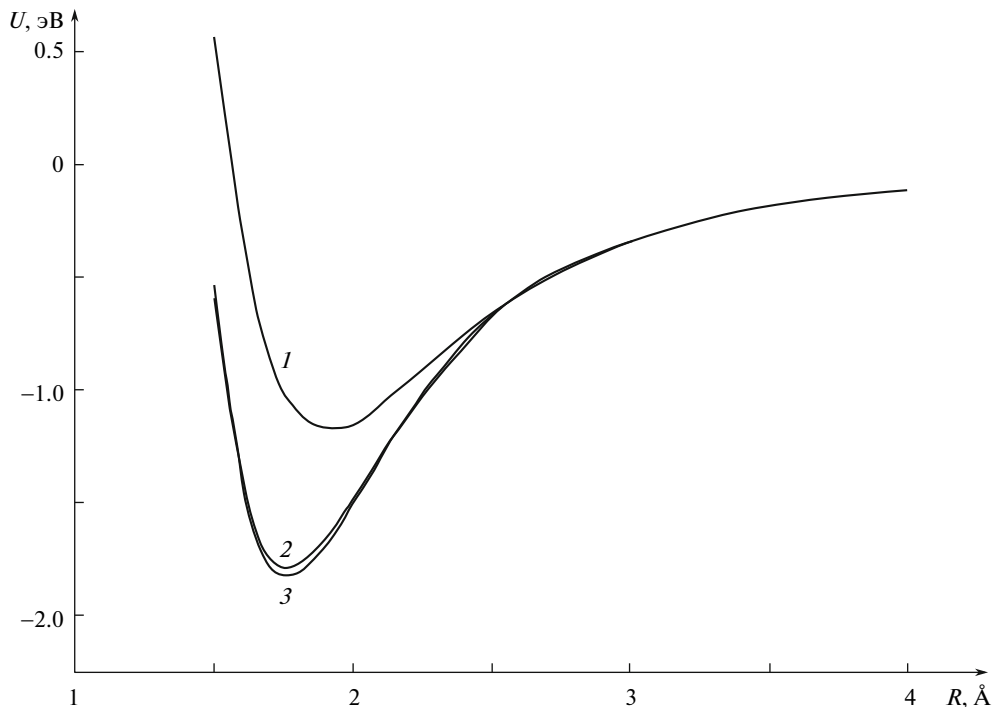


Фиг. 1. Кластерные модели адсорбции атома кислорода на поверхности Al_2O_3

квантовой механики и молекулярной динамики [4–6]. Они позволяют лучше понять механизм гетерогенных каталитических процессов, проанализировать их элементарные стадии и оценить влияние различных микроструктур материалов на каталитические явления. При этом могут быть найдены коэффициенты скоростей элементарных реакций на поверхности, распределение энергии внутренних степеней свободы продуктов реакций, энергия обмена между поверхностью и химической системой. Эта информация очень важна для оценки величины тепловых потоков к поверхности от формируемых на ней молекул. В работах [5, 6] в рамках классической молекулярной динамики разработан эффективный метод исследования процессов взаимодействия газовых смесей с каталитическими поверхностями. На его основе создан вычислительный комплекс “MD Trajectory” и проведены расчеты коэффициентов рекомбинации атомов кислорода и коэффициента аккомодации энергии рекомбинации на силиконизированных теплозащитных покрытиях (β -кристоболита и SiC). Теоретическое описание гетерогенной рекомбинации позволило существенно уменьшить объем экспериментальной работы, необходимой для достоверного описания высокотемпературного гетерогенного катализа.

Настоящая работа посвящена исследованию гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности оксида алюминия. Использовался полуклассический подход. При таком подходе методами квантовой механики на основе теории функционала плотности [7, 8] находилась поверхность потенциальной энергии кластера, моделирующего поверхность $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, которая в дальнейшем использовалась в молекулярно-динамических расчетах. Рассчитанные величины коэффициентов рекомбинации хорошо согласуются с экспериментальными данными.

1. Поверхность кристалла $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ моделировалась кластером Al_4O_6 , передающим стехиометрию кристалла и валентное состояние лежащих на поверхности атомов Al (фиг. 1, а). Для моделирования адсорбции атомарного кислорода на поверхности Al_2O_3 атомы кислорода нижней плоскости фиксировались в своих положениях, занимаемых в кластере Al_4O_6 . Положения остальных атомов оптимизировались при заданных координатах R , θ и φ адсорбируемого атома O (^3P). Такая модель учитывает релаксацию поверхностных монослоев, вызванную взаимодействием с адсорбатом.



Фиг. 2. Потенциальные кривые $U(R)$, отвечающие взаимодействию атомарного кислорода $O(^3P)$ с кластером Al_4O_6 при $\theta = 0$. Обозначения R , θ и φ приведены на фиг. 1

Поверхность потенциальной энергии, отвечающая взаимодействию атома $O(^3P)$ с кластером Al_4O_6 рассчитывалась методом функционала плотности с помощью программы GAUSSIAN98 [9]. Рассчитанные равновесные межъядерные расстояния для изолированного кластера отличаются от экспериментальных величин [10] не более, чем на 0.04 \AA , а гармонические частоты колебаний согласуются с их экспериментально найденными значениями в пределах 8%. Средняя погрешность для энергии диссоциации в системе связей атомов O и Al составляет примерно 0.3 эВ . В расчетах в качестве оптимального был выбран базисный набор Попла [11].

Расчеты потенциальных кривых $U(R)$, приведенные на фиг. 2, показали важность процессов структурной релаксации поверхностных атомов. При сближении атома $O(^3P)$ по нормали к поверхности ($\theta = 0^\circ$) до равновесного расстояния $R_e = 1.77 \text{ \AA}$ расстояние между верхними плоскостями атомов O и Al увеличивается более, чем на 70%, а вклад энергии релаксации в энергию адсорбции $E_a = 1.8 \text{ эВ}$ составляет 30% по сравнению с моделью, не учитывающей релаксацию структурных параметров (кривая 1 на фиг. 2). Подобные эффекты структурной релаксации поверхности Al_2O_3 выявлены при изучении адсорбции на ней молекул H_2O [12] и O_2 [13]. Заметим, что энергия адсорбции молекулярного кислорода на поверхности Al_2O_3 по данным работы [13] составляет 0.6 эВ при равновесном расстоянии 1.98 \AA , отсчитанном от нижнего атома O молекулы O_2 .

Из фиг. 2 следует, что потенциальные кривые $U(R)$, отвечающие ориентационному взаимодействию атома $O(^3P)$ с кластером Al_4O_6 , носят гладкий связывающий характер. Этот факт соответствует отсутствию активационных барьеров в процессе адсорб-

ции атомарного кислорода на поверхности Al_2O_3 . При частичном учете структурной релаксации, затрагивающей на поверхности Al_2O_3 только две верхних плоскости атомов Al и O, соответствующая потенциальная кривая 2 практически совпадает с кривой 3, учитывающей релаксацию полностью. Здесь минимум потенциальной кривой 2 лишь на 0.04 эВ лежит по энергии выше минимума кривой 3. Отмеченное обстоятельство позволяет использовать модель частичной структурной релаксации при расчете процесса гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на оксиде алюминия.

Расчеты показали также, что поверхность потенциальной энергии периодична по азимутальному углу φ с периодом 120° (фиг. 3). Кроме того, при $\theta = 30^\circ$ угловая зависимость носит слабо выраженный характер (фиг. 3, а), а при $\theta = 60^\circ$ угловая зависимость поверхности потенциальной энергии становится более существенной (фиг. 3, б).

Уточнение параметров поверхности потенциальной энергии, отвечающей адсорбции атома O (^3P) на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, проведено с помощью расширенной кластерной модели Al_8O_{12} (фиг. 1, б). Расчеты показали, что величины параметров поверхности потенциальной энергии расширенного кластера практически совпадают с их величинами, полученными выше для кластера Al_4O_6 .

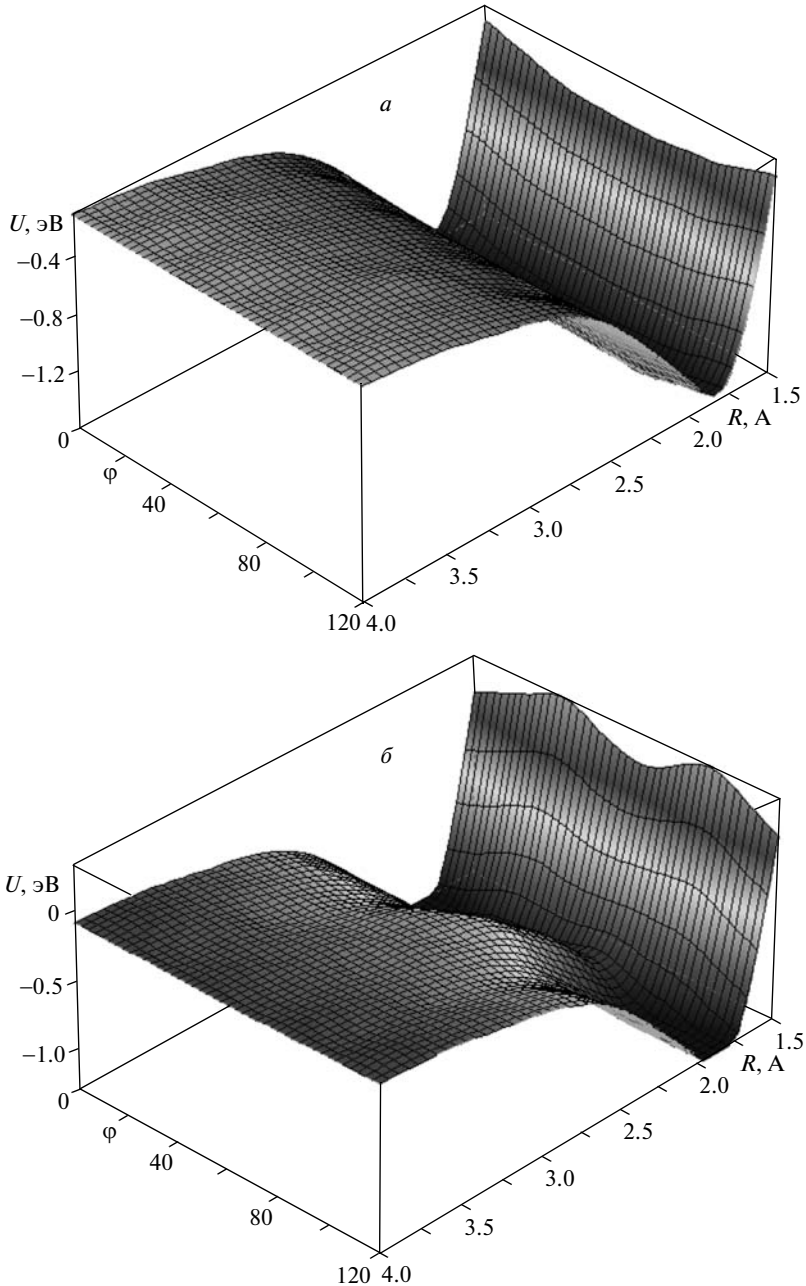
2. На основе рассчитанной поверхности потенциальной энергии с помощью вычислительного комплекса “MD Trajectory” на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ проведено молекулярно-динамическое моделирование процесса гетерогенной рекомбинации атомов кислорода по механизму Или–Райдилла



где O_{ad} – атом кислорода на поверхности S оксида алюминия, O_{gas} – атом кислорода из газовой фазы.

На фиг. 4 представлены результаты расчетов коэффициента гетерогенной рекомбинации γ при коллинеарном расположении атомов ($\theta = 0^\circ$) для двух потенциальных кривых, одна из которых учитывает внутреннюю релаксацию Al_4O_6 (кривая 1), а другая получена в предположении замороженных связей (кривая 2). По горизонтальной оси на фиг. 4 отложена относительная энергия столкновения E_{coll} . Обе кривые имеют одинаковый качественный характер зависимостей – участок монотонного возрастания, максимум и участок монотонного убывания, однако их количественные характеристики существенно отличаются. Максимальная вероятность рекомбинации для приближения замороженных связей достигает значения $\gamma = 0.457$ при $E_{\text{coll}} = 0.2$ эВ, а в приближении свободных связей не превышает значения 0.329. Таким образом, учет релаксации поверхностных монослоев существенно сказывается на величинах коэффициентов рекомбинации атомов кислорода на поверхности Al_2O_3 .

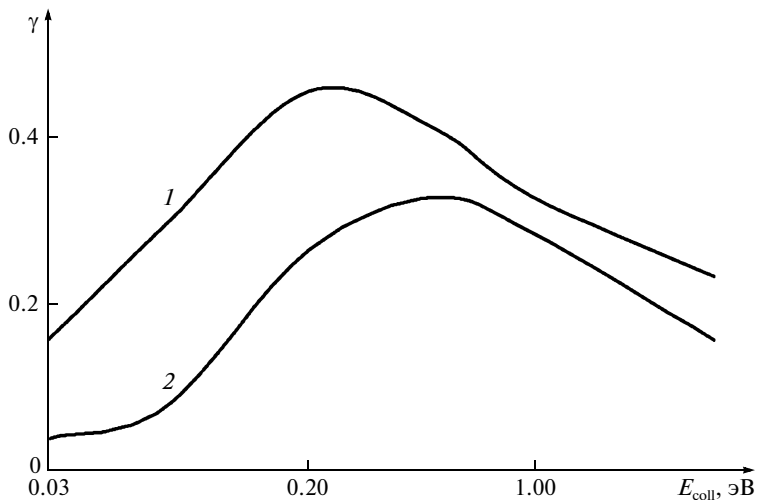
На фиг. 5 приведены кривые потенциальной энергии, отвечающие взаимодействию реагентов (кривые 1, 2) и продуктов (кривые 3, 4) реакции (1) без учета и с учетом структурной релаксации поверхности Al_2O_3 соответственно. Близость кривых 3 и 4 указывает на незначительную роль эффектов структурной релаксации поверхности Al_2O_3 при описании ее взаимодействия с молекулой O_2 . Тогда как учет структурной релаксации поверхности для описания взаимодействия реагентов в процессе (2.1) кардинальным образом меняет характер потенциальных кривых. Переход с верхней кривой 2 на нижнюю кривую 3 описывает процесс гетерогенной рекомбинации с учетом структурной релаксации поверхности Al_2O_3 . Отметим, что если без учета релаксации поверхности Al_2O_3 взаимодействие $\text{O}_{\text{gas}} + \text{O}_{\text{ad}}\text{S}$ носит безбарьерный характер (кривая 1), то при учете релаксации поверхностных монослоев реакция (1) протекает с активационным барьером (кривая 2), что согласуется с более глубоким минимумом нижних кривых фиг. 2 по сравнению с минимумом кривой 1 для модели, не учитывающей релак-



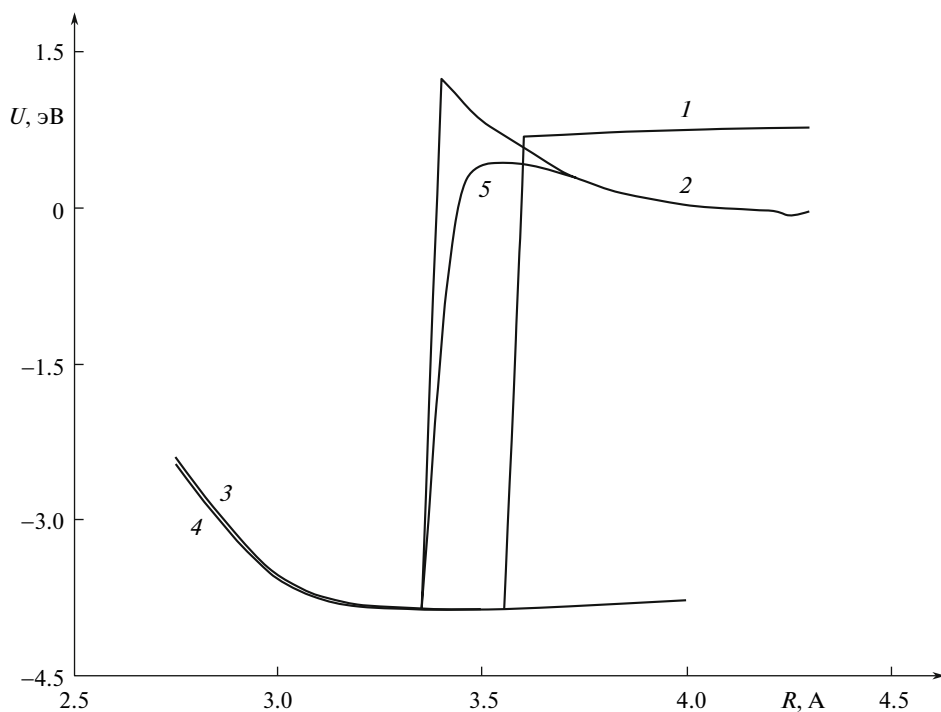
Фиг. 3. Поверхности потенциальной энергии взаимодействия атомарного кислорода с кластером Al_4O_6 в координатах R и ϕ при $\theta = 30^\circ$ (а) и $\theta = 60^\circ$ (б)

сацию структурных параметров. Расчеты показали, что в качестве реакционного барьера в нашем случае может быть принята величина $E_a = 0,43$ эВ (кривая 5).

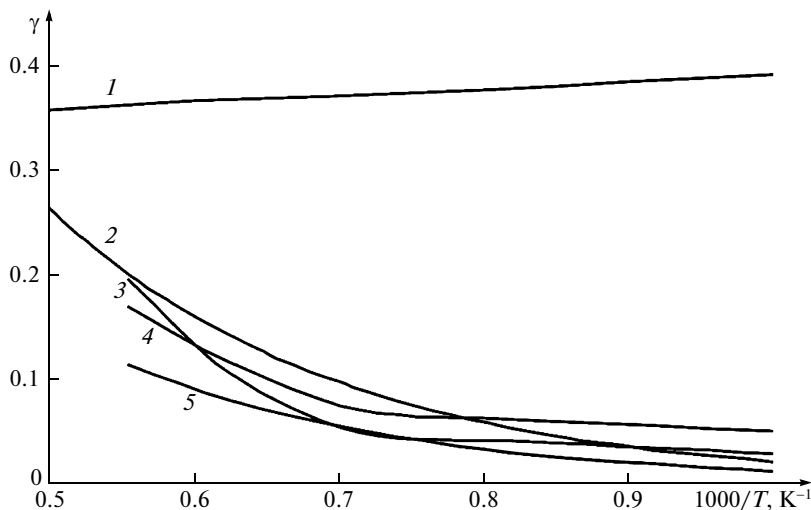
На фиг. 6 представлены результаты молекулярно-динамического моделирования вероятности рекомбинации атомов кислорода γ на поверхности Al_2O_3 в реакции Или–



Фиг. 4. Коэффициенты гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности Al_2O_3 , рассчитанные для коллинеарного расположения атомов ($\theta = 0^\circ$), с учетом (кривая 1) и без учета (кривая 2) внутренней релаксации кластера Al_4O_6



Фиг. 5. Рассчитанные кривые потенциальной энергии кластера Al_4O_6 с адсорбированным атомом и атомом из газовой фазы (кривые 1, 2, 5) и адсорбированной молекулой кислорода (кривые 3, 4) при $\theta = 0^\circ$



Фиг. 6. Рассчитанные вероятности рекомбинации атомов кислорода (кривые 1, 2) и экспериментальные данные (кривые 3–5) [14]

Райдила (кривые 1, 2). В предположении замороженного кластера расчетные значения γ (кривая 1) лежат существенно выше экспериментальных данных (кривые 3, 4, 5), полученных в [14], и различие между ними достигает порядка величины. Значения вероятности рекомбинации, рассчитанные с учетом структурной релаксации кластера Al_4O_6 , (кривая 2), хорошо согласуются с экспериментальными данными в широком диапазоне изменения температуры поверхности (от 1000 до 2000 К).

Заключение. С помощью квазиклассического подхода проведено исследование гетерогенной каталитической рекомбинации атомов кислорода на поверхности оксида алюминия. При этом на основе квантово-механических расчетов рассчитана поверхность потенциальной энергии кристалла и изучены ее особенности, в том числе и зависимость от релаксации атомов в кристаллической решетке. Полученные данные были использованы при молекулярно-динамическом моделировании ударного механизма гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности Al_2O_3 . В диапазоне изменения температуры поверхности от 1000 до 2000 К определены величины вероятностей рекомбинации, которые хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Теоретическое описание позволяет существенно уменьшить объем экспериментальной работы, необходимой для достоверного описания гетерогенного катализа с целью анализа тепловых потоков к теплозащитным покрытиям космических аппаратов при их входе в атмосферу.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 08-01-00230а). Расчеты проводились на СКИФ-МГУ “Чебышёв”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковалев В.Л. Гетерогенные каталитические процессы в аэротермодинамике. М.: Физматлит, 2002. 223 с.
2. Ковалев В.Л., Колесников А.Ф. Экспериментальное и теоретическое моделирование гетерогенного катализа в аэротермохимии // Изв. РАН. МЖГ. 2005. № 5. С. 3–31.

3. Ковалев В.Л., Крупнов А.А. Влияние образования оксида азота в гетерогенных каталитических реакциях на тепловые потоки к поверхности многоразовых космических аппаратов // Вестн. МГУ. Сер. 1. Математика, механика. 2004. N 1. С. 30–36.
4. *Cacciatore M., Rutigliano M., Billing G.D.* Eley-Rideal and Langmuir-Hinshelwood recombination coefficients for oxygen on silica surfaces // *J. Thermophys. Heat Transfer*. 1999. V. 13. № 2. P. 195–203.
5. Ковалев В.Л., Погосбемян М.Ю. Моделирование гетерогенной рекомбинации атомов на теплозащитных покрытиях космических аппаратов методами молекулярной динамики // Изв. РАН. МЖГ. 2007. № 4. С. 176–183.
6. Ковалев В.Л., Погосбемян М.Ю. Анализ каталитических свойств теплозащитных покрытий β -кристоболита и SiC // Вестн. МГУ. Сер.1. Математика, механика. 2009. № 2. С. 44–49.
7. *Hohenberg P., Kohn W.* Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev.* 1964. V. 136. № 3B. P. 864–871.
8. *Kohn W., Sham L.J.* Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev.* 1965. V. 140. № 4A. P. 1133–1138.
9. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 98. Revision A. 3. Gaussian Inc. Pittsburgh, PA. 1998. 429 p.
10. Хьюбер К.-П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. М.: Мир, в 2-х ч., 1984. Ч. 1. 408 с.; Ч. 2. 366 с.
11. *Hariharan P.C., Pople J.A.* The Influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies // *Theor. Chim. Acta*. 1973. V. 28. № 3. P. 213–222.
12. *Wittbrodt J.M., Hase W.L., Schlegel H.B.* An ab initio study of the interaction of water with cluster models of the aluminum terminated (0001) α -aluminum oxide surface // *J. Phys. Chem. B*. 1998. V. 102. № 34. P. 6539–6548.
13. *Fernandez E.M., Eglitis R.I., Borstel G., Balbas L.C.* Ab initio calculations of H₂O and O₂ adsorption on Al₂O₃ substrates // *Comp. Mater. Sci.* 2007. V. 39. № 3. P. 587–592.
14. *Balat-Pichelin M., Bedra L., Gerasimova O., Boubert P.* Recombination of atomic oxygen on Al₂O₃ at high temperature under air microwave-induced plasma // *Chem. Phys.* 2007. V. 340. № 1–3. P. 217–226.

Москва

Поступила в редакцию
9. IX. 2009