

## КОЭФФИЦИЕНТЫ СКОРОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ $Al_2O_3$

А.А. Бучаченко<sup>1</sup>, В.Л. Ковалёв<sup>1,2</sup>, А.А. Крупнов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, 1

<sup>2</sup>Институт космических исследований РАН,  
Москва, 117997, ул. Профсоюзная, 84/32

### Аннотация

По данным квантово-химических расчетов энергий взаимодействия кластеров, моделирующих поверхность  $\alpha-Al_2O_3$ , с атомарным и молекулярным кислородом определены коэффициенты скоростей адсорбции, десорбции, ударной и ассоциативной гетерогенной рекомбинации атомарного кислорода при температурах 500–2000 К. С использованием этих коэффициентов вычислены вероятности гетерогенной рекомбинации и тепловые потоки к поверхности в условиях, близких к условиям экспериментальной установки MESOX.

### ELEMENTARY RATE COEFFICIENTS FOR HIGH-TEMPERATURE ATOMIC OXYGEN RECOMBINATION ON THE $Al_2O_3$ SURFACE

А.А. Buchachenko<sup>1</sup>, V.L. Kovalev<sup>1,2</sup>, A.A. Kroupnov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lomonosov Moscow State University, Russia, Moscow, 119991

<sup>2</sup>Space Research Institute (IKI), Russia, Moscow 117997

Adsorption, desorption, impact and associative heterogeneous recombination rate coefficients of atomic oxygen on the  $\alpha-Al_2O_3$  surface are determined in the 500–2000 K temperature range from the first-principle calculations on the interaction of oxygen atom and molecule with alumina clusters. These coefficients are used to calculate recombination coefficients and heat fluxes to the surface at the conditions that model the experiments at MESOX facility.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Гетерогенные процессы вносят важный вклад в тепловой баланс поверхностей многоразовых космических аппаратов при их входе в атмосферу [1]. Знание механизмов этих процессов и их кинетических характеристик необходимо для направленного конструирования современных теплозащитных систем, в частности, для перспективных гиперзвуковых многоразовых летательных аппаратов, нуждающихся в тепловой защите при температурах поверхности около 2000 К, и для космических аппаратов и зондов, предназначенных для спуска в атмосферу Марса с последующим возвращением на Землю.

Основной химический вклад в теплопередачу при гиперзвуковом входе аппарата в атмосферу обусловлен гетерогенными каталитическими реакциями с участием образующихся в ударной волне высокоэнергетических частиц – атомов, радикалов, ионов [1,2]. В земной атмосфере уже при относительно низких скоростях полета главную роль играют продукты диссоциации молекулярного кислорода, в атмосфере Марса – продукты диссоциации  $CO_2$ . На планирующих траекториях входа, когда реакции в газовой фазе заморожены, рекомбинация, сопровождающаяся выделением значительной энергии, проходит на поверхности, что делает каталитическую активность покрытия одной из важнейших характеристик эффективности теплозащиты.

При решении многомасштабной задачи моделирования полета аппарата в атмосферах планет химическую составляющую стремятся описать с помощью простых кинетических схем, как правило, классических механизмов гетерогенного катализа по Или – Райдилу (ИР) и Ленгмюру – Хиншельвуду (ЛХ) [1,2]. При этом главную проблему для моделирования составляют скудость и неоднозначность экспериментальных данных. Летные эксперименты, проведенные на аппаратах «Спейс Шаттл», «Буран», «Бор» и др. (см. обзор в монографии [1]) дают информацию лишь об ограниченном наборе материалов – борсиликатном стекле (упрощенно  $SiO_2$ ), черной шпинели ( $MgAl_2O_3$ ), силиконизированном углероде (SiC). Специально созданные лабораторные установки не воспроизводят все условия летных режимов и часто содержат неопределенность в составе газовой смеси, связанную с наличием возбужденных молекул и продуктов их распада, а *in situ* изучение поверхности и адсорбционного слоя невозможно из-за короткого времени жизни реакционно-способных частиц при высоких температурах.

В этой ситуации традиционный эмпирический подход, в котором коэффициенты скоростей элементарных стадий классических кинетических механизмов подгоняются под результаты летного или наземного измерения тепловых потоков и других макроскопических характеристик, испытывает значительные затруднения. Неудивительно, что подавляющее большинство таких исследований выполняется для практи-

чески испытанных покрытий на основе  $\text{SiO}_2$ , см., например, работы [3,4] и детальный обзор в монографии [1]. Однако даже для этого хорошо охарактеризованного материала эмпирический подход оказывается неоднозначным из-за многопараметрического характера задачи [5].

Понимание ограниченности эмпирического подхода привело к тому, что для решения задач тепловой защиты многоразовых космических аппаратов в последние 10-15 лет все активнее привлекаются предсказательные теоретические подходы, разрабатываемые в теоретической химии и материаловедении, в первую очередь – методы квантовой химии, молекулярной динамики и статистические методы теории абсолютных скоростей химических реакций, см., например, работы [6-13]. Кластерные или твердотельные (периодические) модели поверхности используются для расчета энергетических параметров, путей реакции и фрагментов потенциальной поверхности для последующей оценки коэффициентов статистическими методами или для параметризации потенциальной поверхности в виде, удобном в молекулярно-динамическом моделировании. Очевидно, что только такие подходы позволяют наиболее полно учесть особенности химического состава и структуры материала и обеспечить информацией многомасштабные модели, ориентированные на создание теплозащитных покрытий с заданными свойствами.

Настоящая работа посвящена апробации одного из вариантов неэмпирического подхода в расчетах коэффициентов скорости адсорбции, десорбции, ударной и ассоциативной рекомбинации атомарного кислорода на поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Эти коэффициенты определяют замкнутую модель высокотемпературной рекомбинации с совместным учетом механизмов ИР и ЛХ. Расчет коэффициентов скорости проводился статистическими и молекулярно-динамическими методами на основе выполненных ранее квантово-химических исследований [11,12]. Найденные коэффициенты использованы для моделирования взаимодействия частично диссоциированного воздуха с поверхностью  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в диффузионном слое в условиях, соответствующих измерениям на установке MESOX [14]. В широком диапазоне температуры поверхности (500÷2000 К) и давления в газовой фазе (1000÷7000 Па) получены величины вероятностей гетерогенной рекомбинации и тепловые потоки, обусловленные каталитическими процессами. Проанализировано взаимное влияние двух механизмов на характеристики гетерогенной рекомбинации.

## 2. РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ СКОРОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ СТАДИЙ

### 2.1. Кластерная модель поверхности

Выращенные термически кристаллические покрытия соответствуют форме  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (гексагональная плотная упаковка). В качестве наиболее устойчивой рассматривается поверхность, соответствующая грани (0001), терминированой Al (расположение слоев от поверхности вглубь материала – Al(1)-O(2)-Al(3)... (рис.1). Ее структура исследовалась в основном с помощью твердотельных периодических моделей, см.

обзор в работах [15,16]. Кластерное приближение, использующее минимальную структурную единицу материала  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$ , также оказывается вполне приемлемым и достаточно хорошо воспроизводит релаксацию реальной поверхности по отношению к структуре идеального кристалла [17].

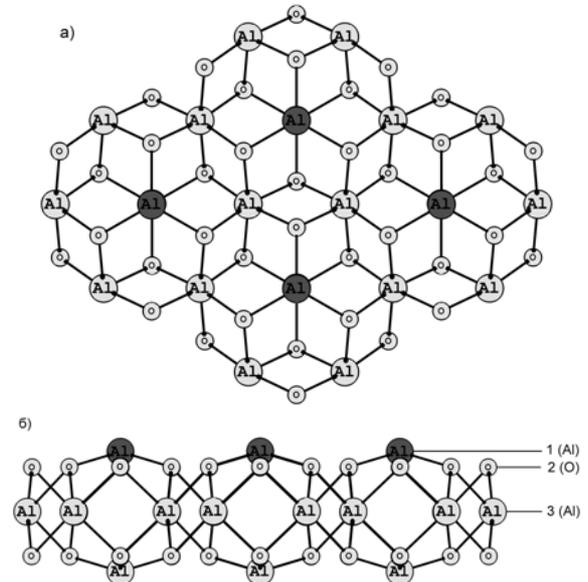


Рис. 1. Модель поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0001). Показан вид сверху (а) и сбоку (б) на структурный элемент поверхности, полученный четырехкратным транслированием кластера  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$ . Атомы Al(1) первого слоя, на которых происходит адсорбция, выделены темно-серым цветом

Аналогичная кластерная модель применялась для описания поверхности и ее взаимодействия с атомарным и молекулярным кислородом в работах [11,12]. Расчеты проводились методом теории функционала плотности с функционалом B3LYP [18,19] и базисом 6-31G\* [20]. В рамках этой модели адсорбция и атомарного, и молекулярного кислорода происходит по атому Al(1) поверхностного слоя. Поверхность потенциальной энергии (ППЭ) адсорбции атомарного кислорода была рассчитана для кластера  $\text{Al}_8\text{O}_{12}$  (один из четырех «шестигранников», показанных на рис.1(а)). Она имеет единственный минимум, соответствующий химически адсорбированному атому. Кластер меньшего размера –  $\text{Al}_4\text{O}_6$  – использовался для моделирования адсорбции молекулярного кислорода, а также взаимодействия атомарного кислорода из газовой фазы с адсорбционным центром, занятым другим атомом O. Дальнейшие подробности можно найти в работах [11, 12]. Данные этих расчетов, в частности, не представленный ранее анализ гармонических колебательных частот кластеров в полностью оптимизированных структурах, используются здесь для оценки коэффициентов скорости адсорбции/десорбции и ударной рекомбинации.

Для вычисления коэффициента скорости ассоциативной рекомбинации нужно знать коэффициент диффузии атомарного кислорода по центрам адсорбции. Поскольку прямой квантово-химический расчет нескольких структурных единиц поверхности затруднителен, расширение кластерной модели проводилось

полуэмпирически. Четыре кластера Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub> соединились в «ромб», показанный на рис.1(а), и ППЭ движения атома кислорода аппроксимировалась суммой четырех ППЭ его взаимодействия с каждым кластером и потенциалов Леннарда – Джонса его взаимодействия с атомами кислорода O(2) второго слоя [21]. Последняя модификация введена для того, чтобы компенсировать недостаток неэмпирических данных при малых отклонениях вектора O-Al(1) от плоскости поверхности [11, 12]. На этой ППЭ был оптимизирован путь реакции, соединяющий два соседних атома Al(1), и найдены параметры переходного состояния (в силу симметрии поверхности существует два эквивалентных пути).

Используемая здесь декартова система координат имеет начало отсчета, связанное с одним из атомов Al(1), и оси *x* и *y*, лежащие в плоскости, содержащей атомы Al(1).

## 2.2. Хемосорбция

Адсорбционное равновесие описывается уравнением



где (S), (O-S) – символы свободных мест адсорбции и адсорбированных атомов кислорода. Коэффициент скорости адсорбции выражается формулой

$$k_a = \frac{s_0(T)}{S^0} \left( \frac{k_B T}{2\pi m} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где S<sup>0</sup> – число возможных мест адсорбции на поверхности в единицах обратной площади, s<sub>0</sub> – коэффициент прилипания, k<sub>B</sub> – константа Больцмана, *m* – масса атома кислорода. Параметр S<sup>0</sup> вычислялся из геометрических соображений для одного сайта на ячейку площадью S<sub>0</sub>.

Коэффициент прилипания оценивался статистически в предположении прямой неактивированной адсорбции [22] как отношение статистической суммы поверхностных колебаний адсорбционного комплекса к статистической сумме двумерного поступательного движения свободного атома на масштабе ячейки:

$$s_0(T) = \frac{q_a^{xy}}{q_O^x q_O^y}.$$

Здесь

$$q_O^x q_O^y = S_0 \left( \frac{2\pi}{h^2} m k_B T \right),$$

$$q_a^{xy} = \exp \left( - \frac{\hbar \omega_x + \hbar \omega_y + \hbar \omega_z}{2k_B T} \right) \times$$

$$\times \sum_{v_x, v_y} \exp \left( - \frac{\hbar \omega_x v_x + \hbar \omega_y v_y}{k_B T} \right), \quad (3)$$

где ω<sub>α</sub> – три колебательные частоты адсорбированного на кластере атома кислорода, отнесенные на основании анализа форм нормальных колебаний. Первый фактор учитывает энергию нулевых колебаний, а во втором суммирование ведется по всем состояниям, чья

энергия не превышает энергию адсорбции ε<sub>a0</sub> в расчете на одну молекулу.

В предположении локального равновесия между поверхностью и газовой фазой коэффициент скорости десорбции k<sub>d</sub> выражается через константу равновесия процесса (1)

$$K(T) = \frac{k_a}{k_d} = \exp \left( \frac{\varepsilon_{a0}}{k_B T} \right) \frac{q_a(T)}{q_S(T) q_O(T)} N_A V,$$

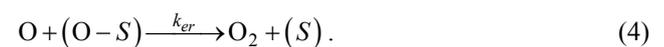
где q<sub>a</sub>, q<sub>S</sub> и q<sub>O</sub> – полные статистические суммы адсорбционного комплекса, поверхности и свободного атома кислорода, соответственно; N<sub>A</sub> – число Авогадро; V – объем. С учетом периодической структуры поверхности и явных выражений для трансляционных статистических сумм атома [23]

$$K(T) = \exp \left( \frac{\varepsilon_{a0}}{k_B T} \right) \left( \frac{2\pi}{h^2} m k_B T \right)^{-1/2} \frac{q_a(T)}{q_S(T) q_O^{el}(T)} \frac{N_A}{S^0},$$

где q<sub>O</sub><sup>el</sup> – электронная статистическая сумма атома, рассчитываемая в нерелятивистском приближении 2<sup>S+1</sup> L<sup>σ</sup> (S и L – значения электронных спиновых и орбитального угловых моментов) по справочным данным [24] с учетом статистического веса (2S+1)(2L+1). Отношение статистических сумм q<sub>a</sub>/q<sub>S</sub> оценивалось отношением сумм двух кластеров, Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub> и Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub>-O [11,12]. В них существенны колебательные компоненты, которые оценивались прямым суммированием по формуле, аналогичной (3), но с учетом частот всех 57 и 54 нормальных колебаний, и ограничением по состояниям, лежащим ниже предела десорбции ε<sub>a0</sub>. Для кластера Al<sub>8</sub>O<sub>12</sub>-O учитывался статистический вес триплетного состояния 3.

## 2.3. Ударная рекомбинация

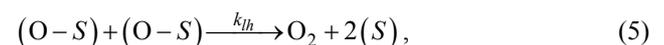
Рекомбинация по механизму ИР (ударная рекомбинация) выражается уравнением



Коэффициент ее скорости был получен ранее с использованием энергии активации, рассчитанной в рамках кластерной модели, и вероятностного фактора, оцененного по данным молекулярно-динамического моделирования [11, 12].

## 2.4. Ассоциативная рекомбинация

Ассоциативная рекомбинация, соответствующая механизму ЛХ,



учитывает реакцию между двумя адсорбированными атомами кислорода. Считая, что энергия активации рекомбинации двух атомов с одновременной десорбцией молекулы не зависит от пути их доставки, соответствующий коэффициент скорости можно записать в виде

$$k_{lh} = 4N_A D(T) \exp(-\varepsilon_{er}/k_B T),$$

где  $D$  – коэффициент диффузии атома кислорода между соседними центрами адсорбции. Он вычислялся в рамках теории активированного комплекса (см., например, монографию [23])

$$D(T) = \rho^2 \frac{k_B T q^\ddagger(T)}{2\pi\hbar q_a(T)} \exp(-\varepsilon_{D0}/k_B T),$$

где  $q^\ddagger(T)$  – статистическая сумма переходного состояния, соответствующего максимуму на пути реакции;  $\rho$  – геометрическое расстояние между соседними центрами;  $\varepsilon_{D0}$  – энергия активации диффузии с учетом энергии нулевых колебаний в расчете на одну молекулу. Поскольку полуэмпирическая модель четырех кластеров, описанная выше, не учитывает релаксацию поверхности в процессе диффузии, в отношении статистических сумм не сокращаются только вклады, связанные со степенями свободы атома кислорода. В переходном состоянии к ним относятся две вещественные колебательные частоты  $\omega_i^\ddagger$  по направлениям, ортогональным пути реакции, а в адсорбционном комплексе – три колебательные частоты  $\omega_\alpha$ , введенные выше. Соответствующие вклады вычислялись прямым суммированием с ограничением по энергии адсорбции.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

#### 3.1. Коэффициенты скоростей элементарных стадий

Вычисление коэффициентов скоростей элементарных стадий (1), (4) и (5) проводилось по формулам предыдущего раздела. Для упрощения дальнейших расчетов и представления результатов температурные зависимости факторов, включающих статистические суммы, были аппроксимированы степенными функциями, что дает возможность выразить коэффициенты скоростей в аррениусовской форме  $AT^\alpha \exp(-E/T)$ . Энергии активации приведены к молю атомов кислорода ( $E = \varepsilon N_A$ ) и, как и температура, выражены в градусах Кельвина.

Адсорбция:

$k_a$ , уравнение (2) при

$$s_0(T) = 3.88 \times 10^{-3} T^{1/2} \exp(-451/T);$$

$$S^0 = 5.627 \times 10^{14} / N_A.$$

Десорбция:

$$k_d = \frac{k_a(T)}{K(T)} \text{ при}$$

$$K(T) = 7.82838 \times 10^{-3} T \exp(19790/T).$$

Ударная рекомбинация:

$$k_{er} = \frac{3.19}{S^0} \left( \frac{RN_A T}{2\pi m} \right)^{1/2} \exp(-4970/T),$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Ассоциативная рекомбинация:

$$k_{ih} = 1.1 \times 10^{-3} \exp(-19162/T).$$

#### 3.2. Вероятности рекомбинации кислорода в условиях установки MESOX

Полученные коэффициенты скоростей были использованы для расчета вероятностей рекомбинации атомарного кислорода при взаимодействии частично диссоциированного воздуха с поверхностью  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в диффузионном слое, моделирующем условия экспериментальной установки MESOX [14]. Математическая постановка задачи и описание численного метода ее решения дается в [25], где авторами исследовалась поверхность  $\text{SiO}_2$  ( $\beta$ -кристобалит). В данных расчетах рассматривался воздух с 5% содержанием аргона. На внешней границе диффузионного слоя для всего диапазона давления (1000–7000 Па) принимались следующие условия: температура – 1800 К, степень диссоциации кислорода – 95%, а азот практически не диссоциирован (0.001%). Взаимодействие с поверхностью учитывалось только для атомарного кислорода. Температура поверхности менялась от 500 до 2000 К. Скорости химических процессов (1), (4) и (5), приведенные к единичной площади поверхности, определялись как

$$\begin{aligned} r_a &= k_a p_O \theta, & r_d &= k_d \theta_O, \\ r_{er} &= k_{er} p_O \theta_O, & r_{ih} &= k_{ih} \theta_O^2, \end{aligned} \quad (6)$$

где введены степень заполнения поверхности адсорбированными атомами  $\theta_O$  и доля свободных мест адсорбции  $\theta$ ,  $\theta_O + \theta = 1$ . Коэффициент рекомбинации определялся как отношение потока атомов кислорода, рекомбинирующих на поверхности, к потоку атомов кислорода, падающих на нее [1]:

$$\gamma_O = J_O / J_O^\downarrow,$$

где падающий поток выражается через парциальное давление атомарного кислорода:

$$J_O^\downarrow = p_O (2\pi m k_B T)^{-1/2}$$

и имеет размерность  $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$ .

Степень заполнения  $\theta_O$  входит в выражения для скоростей реакций и по механизму ИР, и по механизму ЛХ (6). Поэтому точно разделить вклады двух механизмов в полной модели невозможно. Для качественной интерпретации результатов расчеты проводились также для двух механизмов отдельно, с учетом адсорбционного равновесия в каждом из случаев.

На рис. 2 представлены температурные зависимости коэффициента рекомбинации кислорода (а) и теплового потока к поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за счет выделения энергии при рекомбинации (б), рассчитанные с использованием полной модели и отдельно для механизмов ИР и ЛХ. Очевидно, что сумма вкладов отдельных механизмов не дает результата полной модели. Судить об относительной роли отдельного механизма можно лишь качественно, руководствуясь близостью его вклада к полному результату.

Рисунок 2 показывает, что при температурах поверхности ниже 1000 К процесс рекомбинации определяется механизмом Или – Райдила. Лимитирующей стадией механизма Ленгмюра – Хиншельвуда является поверхностная диффузия атомарного кислорода, ско-

рость которой пренебрежимо мала при низкой температуре, но быстро растет при ее повышении. При температурах выше 1100 К вероятность ассоциативной рекомбинации превышает вероятность ударной. Эта качественная картина сохраняется во всем рассмотренном интервале давлений (1000÷7000 Па).

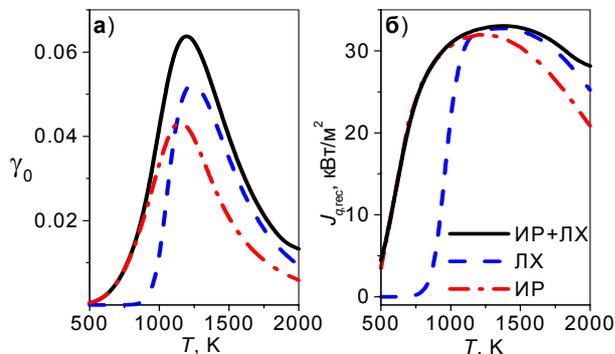


Рис.2. (а) Вероятность рекомбинации кислорода  $\gamma_0$ ; (б) тепловой поток к поверхности за счет рекомбинации кислорода. Результаты расчетов с учетом полной модели и механизмов ИР и ЛХ отдельно при давлении 4100 Па

На рис. 3 данные нашего расчета вероятности рекомбинации кислорода  $\gamma_0$  сопоставлены с результатами измерений на установке MESOX [14]. Разумное согласие наблюдается вплоть до температуры поверхности в 1500 К, однако дальнейший рост коэффициента  $\gamma_0$  при увеличении температуры нашей моделью не воспроизводится. Поведение, предсказываемое нашей моделью – наличие максимума при температуре выше 1000 К – является типичным [1] и свойственно обоим механизмам гетерогенной рекомбинации. Кроме того, полученные в эксперименте [14] тепловые потоки очень велики и их невозможно воспроизвести, даже предполагая идеальную каталитичность поверхности.

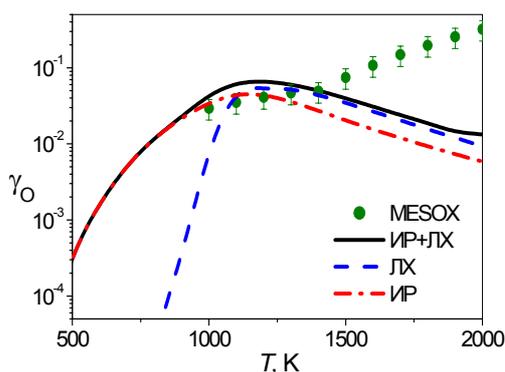


Рис. 3. Вероятность рекомбинации кислорода  $\gamma_0$  на поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , рассчитанные в данной работе и измеренные на установке MESOX [14]

Скорее всего, адекватное описание эксперимента MESOX требует создания специальной модели, учитывающей взаимодействие продуктов диссоциации азота с поверхностью, влияние микроволнового излучения на образец и тушение на поверхности возбужденных частиц (молекул и продуктов их диссоциации), генерируемых в разряде наряду с атомарным кислородом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе квантово-химического исследования взаимодействия поверхности  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0001) с атомарным кислородом в рамках кластерной модели рассчитаны коэффициенты скоростей элементарных стадий каталитической рекомбинации по механизмам Или – Райдила и Ленгмюра – Хиншельвуда. С использованием полученных коэффициентов вычислены величины вероятности гетерогенной рекомбинации и тепловые потоки за счет гетерогенной рекомбинации для диффузионного слоя около исследуемой поверхности в интервале температур поверхности 500÷2000 К и давлений 1000÷7000 Па.

При совместном учете механизмов Или – Райдила и Ленгмюра – Хиншельвуда их строгое разделение невозможно. Уверенно можно говорить лишь об области низких температур (до 900 К), где реализуется в основном механизм ИР, и области высоких (выше 1100 К), где механизм ЛХ несколько более эффективен, обеспечивая до 70% величины вероятности рекомбинации.

Авторы признательны М. Ю. Погосбеяну и А. Н. Якуничкову за продуктивные обсуждения и помощь в работе. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 11-01-00280).

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

- MESOX – Moyen d'Essai Solaire d'Oxydation (фр.)
- ИР – Или – Райдил [механизм]
- ЛХ – Ленгмюр – Хиншельвуд [механизм]
- ППЭ – поверхность потенциальной энергии
- $D$  – коэффициент диффузии по поверхности,  $\text{см}^2/\text{с}$
- $J_{q,rec}$  – рекомбинационный тепловой поток,  $\text{кВт}/\text{м}^2$
- $K$  – константа адсорбционного равновесия,  $\text{см}^3/\text{моль}$
- $k_a$  – константа адсорбции,  $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$
- $k_d$  – константа десорбции,  $\text{с}^{-1}$
- $k_{er}$  – константа ударной рекомбинации,  $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$
- $k_{th}$  – константа ассоциативной рекомбинации,  $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$
- $k_B$  – константа Больцмана,  $0.695 \text{ см}^3/\text{К}$
- $N_A$  – число Авогадро,  $6.02223 \times 10^{23}$ ,  $\text{моль}^{-1}$
- $p_{\text{O}}$  – парциальное давление атомарного кислорода, Па
- $q$  – статистические суммы
- $R$  – универсальная газовая постоянная,  $8.314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$
- $r$  – скорости процессов
- $S^0$  – число мест адсорбции,  $\text{моль}/\text{см}^2$
- $s_0$  – коэффициент прилипания
- $S_0$  – площадь ячейки поверхности,  $\text{см}^2$
- $T$  – абсолютная температура, К
- $\gamma_0$  – коэффициент рекомбинации атомарного кислорода
- $\varepsilon_{a0}$  – энергия адсорбции на молекулу
- $\varepsilon_{D0}$  – энергия активации диффузии на молекулу
- $\varepsilon_{er}$  – энергия ударной рекомбинации на молекулу
- $\theta$  – доля свободных мест адсорбции
- $\theta_0$  – степень заполнения поверхности
- $\rho$  – расстояние между соседними местами адсорбции, см
- $\omega$  – частоты колебаний,  $\text{см}^{-1}$

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ковалев В.Л. Гетерогенные каталитические процессы в аэротермодинамике. М.: Физматлит, 2002. 224 с.
2. Ковалев В.Л., Колесников А.Ф. Экспериментальное и теоретическое моделирование гетерогенного катализа в аэротермохимии //Известия РАН. МЖГ. 2005. № 5. С. 3–31.

3. Kurotaki T. Construction of catalytic model on SiO<sub>2</sub>-based surfaces and application to real trajectory //AIAA Paper 2000-2366.
4. Deutschmann O., Riedel U., Warnatz J. Modeling of nitrogen and oxygen recombination on partial catalytic surfaces //Trans. ASME J. Heat Transfer. V.117. 1995. Pp. 495–501.
5. Ковалев В.Л., Крупнов А.А. Влияние образования оксида азота в гетерогенных каталитических реакциях на тепловые потоки к поверхности многоцветных космических аппаратов //Вестн. МГУ. Сер. 1: Математика. Механика. 2004. №1. С. 30 – 36.
6. Cacciatore M., Rutigliano M., Billing G. D. Eley-Rideal and Langmuir-Hinshelwood recombination coefficients for oxygen on silica surfaces //J. Thermophys. Heat Transfer. V. 13. 1999. Pp. 195 – 203.
7. Rutigliano M., Pieretti A., Cacciatore M., Sanna N., Baronne V. N atoms recombination on a silica surface: A global theoretical approach //Surf. Sci. V. 600. 2006. Pp. 4239 – 4246.
8. Ковалев В.Л., Погосбекян М.Ю. Моделирование гетерогенной рекомбинации атомов на теплозащитных покрытиях космических аппаратов методами молекулярной динамики //Известия РАН. МЖГ. 2007. № 4. С. 176 – 183.
9. Shiozaki S., Sakiyama Y., Takagi S., Matsumoto Y. Multiscale analysis of heterogeneous catalysis on a silica surface //AIAA Paper 2008-1250.
10. Ковалев В.Л., Погосбекян М. Ю. Анализ каталитических свойств теплозащитных покрытий β-кristобалита и SiC //Вестн. МГУ. Сер.1: Математика. Механика. 2009. № 2. С. 44 – 49.
11. Ковалев В.Л., Крупнов А.А., Погосбекян М. Ю., Суханов Л. П. Моделирование адсорбции атомов кислорода на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом функционала плотности //Вестн. МГУ. Сер.1: Математика. Механика. 2010. №4. С. 58 – 62.
12. Ковалев В.Л., Крупнов А.А., Погосбекян М.Ю., Суханов Л. П. Анализ гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на оксиде алюминия методами квантовой механики и классической динамики //Изв. РАН. МЖГ. 2010. №2. С. 154 – 160.
13. Armenise I., Rutigliano M., Cacciatore M., Capitelli M. Hypersonic boundary layers: oxygen recombination on SiO<sub>2</sub> starting from ab initio coefficients //J. Thermophys. Heat Transfer. V. 25. 2011. Pp. 627 – 632.
14. Balat-Pichelin M., Bedra L., Gerasimova O., Boubert P. Recombination of atomic oxygen on α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at high temperature under air microwave-induced plasma //Chem. Phys. V. 340. 2007. Pp. 217 – 226.
15. Hinnemann B., Carter E. A. Adsorption of Al, O, Hf, Y, Pt, and S atoms on α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> //J. Phys. Chem. C. V. 111. 2007. Pp. 7105 – 7126.
16. Gomes J. R. B., de Moreira P. R., Reinhardt P., Wander A., Searle B. G., Harrison N. M., Illas F. The structural relaxation of the α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - an investigation of potential errors //Chem. Phys. Lett. V. 341. 2001. Pp. 412 – 418.
17. Wittbrodt J. M., Hase W. L., Schlegel H. B. Ab initio study of the interaction of water with cluster models of the aluminum terminated (0001) α-aluminum oxide surface //J. Phys. Chem. B. V. 102. 1998. Pp. 6539 – 6548.
18. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior //Phys. Rev. A. V. 38. 1988. Pp. 3098 – 3100.
19. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density //Phys. Rev. B. V. 37. 1988. Pp.785 – 789.
20. Haharan P.C., Pople, J.A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies //Theor. Chim. Acta. V. 28. 1973. Pp. 213 – 222.
21. Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей, М. Издат. ин. лит. 1961. 929 с.
22. Чоркендорф И., Наймантсвердрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Догоняющий: Интеллект, 2010. 504 с.
23. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Издат. ин. лит., 1948. 583 с.
24. Ralchenko Yu., Kramida A.E., Reader J., and NIST ASD Team (2010). NIST Atomic Spectra Database (ver. 4.0.1), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd> [2011, February 5]. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology.