

ИНДЕКС УДК 539.196.2

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ© Герасимова О.Е., Борисов С.Ф.¹Уральский государственный университет, Екатеринбург
olesyage@yandex.ru**Аннотация**

Проведено исследование рекомбинации атомов кислорода по типу Илей-Ридеала на поверхности диоксида кремния (структура β -кристобалита) с использованием метода классической молекулярной динамики. На основе данных численного моделирования проведен расчет коэффициента рекомбинации γ кислорода на поверхности β -кристобалита при температуре поверхности $T_s=1000$ К для двух различных потенциалов взаимодействия. Полученные данные совпадают с имеющимися экспериментальными данными в пределах погрешности.

THE STUDY OF THE ATOMIC OXYGEN RECOMBINATION ON SILICA BY MOLECULAR DYNAMIC METHOD

The Eley-Rideal recombination of atomic oxygen on silica surface (β -cristobalite) has been studied by the use of the molecular dynamic method. The recombination coefficient γ has been estimated for oxygen/ β -cristobalite system at the surface temperature $T_s=1000$ K for two interaction potentials. The calculated recombination coefficient is in satisfactory agreement with available experimental data.

Введение

Взаимодействие газов с поверхностью материалов является одной из актуальной фундаментальных проблем, которая включает широкий спектр применений от разработки микро- и наномасштабных газуправляемых устройств до аэрокосмических технологий. Конструкционные материалы на основе кремния (боросиликаты, SiC, SiO₂) широко применяются в различных областях техники и технологии. Одним из примеров является использование этих материалов в качестве термозащитных покрытий космических аппаратов многоразового использования.

Сложность проблемы заключается в том, что взаимодействие газов с поверхностью материалов и эффективность переноса энергии и импульса зависят от множества факторов, в частности, от природы и структуры поверхности, степени разреженности и ионизации газа, его природы, температуры системы и т.д. Процесс теплообмена в значительной степени определяется каталитическими реакциями, протекающими на поверхности. Например, при торможении космических летательных аппаратов многоразового использования в верхних слоях атмосферы, в максимуме тепловой нагрузки на высотах 70-75 км, гетерогенная рекомбинация атомов азота и кислорода может обуславливать до 50 % потока тепла на поверхность [1].

Теоретическое и экспериментальное исследование переноса энергии и каталитических реакций в условиях, имитирующих реальные, позволяет выявить характерные закономерности, получить необходимые для практических расчетов данные и построить адекватные модели процессов.

Выполненное исследование посвящено проблеме тепло - и массопереноса в системе газ – твердое тело при наличии каталитических реакций, в частности, численным экспериментам, связанным с изучением влияния физико-химических свойств межфазной границы газ – твердое тело на рекомбинацию атомов и теплообмен с поверхностью.

1 Метод исследования

Для моделирования взаимодействия газа с поверхностью применен метод молекулярной динамики, основанный на решении классических уравнений динамики (уравнений Ньютона) [2]. На первом этапе моделирования задается некоторое начальное распределение частиц в пространстве (исходная структура материала подложки и газовой фазы) и начальное распределение скоростей частиц (механическое и тепловое движение системы в исходном состоянии). Происходит генерация начальных условий на макро- и микроуровнях. На макроскопическом уровне задается размер пространственной ячейки, в которой будут производиться вычисления (L_x, L_y, L_z), форма объектов моделирования и их макроскопические скорости. Под макроскопической скоростью понимается либо скорость движения поверхности, либо средняя скорость течения газа. На микроскопическом уровне задается вид упаковки частиц (структура материала подложки) и скорости хаотического движения (тепловое движение).

Скорость каждой частицы в начальный момент времени складывается из макроскопической скорости и случайной компоненты, получаемой при помощи генератора случайных чисел. Например, скорости молекул газа могут генерироваться согласно распределению Максвелла

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right), \quad (1)$$

где m – масса молекулы газа, k_B – постоянная Больцмана, T – температура газа.

Положения частиц в пространстве определяются радиус-векторами $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$.

Полную потенциальную энергию системы, состоящей из N взаимодействующих частиц, можно записать как сумму парных потенциалов

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i>j} u(r_{ij}), \quad (2)$$

где $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ – расстояние между частицами i и j .

В алгоритме Бимона, используемом в данной работе, динамическая эволюция системы описывается через уравнения:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \dot{r}(t)\Delta t + \frac{2}{3}\ddot{r}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\ddot{r}(t - \Delta t)\Delta t^2, \quad (3)$$

$$\dot{r}(t + \Delta t) = \dot{r}(t) + \ddot{r}(t)\Delta t + \frac{1}{3}\ddot{r}(t)\Delta t + \frac{5}{6}\ddot{r}(t)\Delta t - \frac{1}{6}\ddot{r}(t - \Delta t)\Delta t, \quad (4)$$

где Δt – шаг по времени.

Таким образом, можно получать набор координат и импульсов (скоростей) для всех частиц системы в каждый момент времени.

Необходимо отметить, что траектории частиц должны генерироваться в заданном ансамбле в соответствии с теми термодинамическими условиями, в которых изучается система. Разработаны алгоритмы, позволяющие моделировать систему в разнообразных ансамблях: при постоянном числе частиц, температуре, давлении, энтропии.

Реальные системы содержат $N \approx 10^{23} - 10^{25}$ частиц. В то же время, количество частиц, которые можно изучать в методе молекулярной динамики обычно составляет $10^3 - 10^4$. Если

система ограничена жесткими стенками, то возникающие при этом граничные эффекты могут вносить значительный вклад в формирование макроскопических потоков, что усложняет процесс моделирования. Уменьшить влияние граничных эффектов на макроскопические характеристики системы можно, если задать периодические граничные условия.

В общем случае метод молекулярной динамики позволяет прогнозировать различные термодинамические, газодинамические и структурные свойства исследуемых систем. Кроме чисто физических свойств этим методом можно определить и ряд химических свойств, если в программу внести дополнение, учитывающее химическое происхождение частиц [3].

2 Постановка задачи

В данной работе метод молекулярной динамики применен для исследования процесса рекомбинации атомов кислорода на поверхности β -кристобалита при температуре поверхности $T_s=1000$ К. Выбор материала поверхности обусловлен следующей причиной. При взаимодействии потока диссоциированного воздуха с поверхностью карбида кремния, который близок по свойствам к реальным термозащитным покрытиям, происходит образование пленки диоксида кремния в фазе β - кристобалита.

Используемая в расчетах программа построена на основе программы *mdljhcx.for*, разработанной в лаборатории энергетике и криогеники Института теплофизики УрО РАН, и позволяет моделировать такие процессы на поверхности, как физическая адсорбция/десорбция, хемосорбция, рекомбинация адатома с атомом газа (механизм рекомбинации Илей-Ридела), диффузия адатомов на поверхности, рекомбинация физадсорбированного и хемосорбированного атомов (механизм рекомбинации Ленгмюр-Хиншельвуда).

2.1 Структура β -кристобалита

Диоксид кремния SiO_2 может существовать в различных кристаллических формах, таких как α - и β -кварц, α - и β -кристобалит, стишовит и др. За исключением стишовита, все формы построены по принципу, что в основе структуры лежит фундаментальная структурная единица SiO_4 тетраэдр. Фазовая диаграмма SiO_2 на рисунке 1 показывает температуры и давления, при которых различные формы являются стабильными. Кристобалит, полиморфная форма SiO_2 при высокой температуре и низком давлении, может существовать в двух модификациях.

При температурах порядка 530 К происходит переход α -фазы в β -фазы с кубической симметрией и температурой плавления 1999 К.

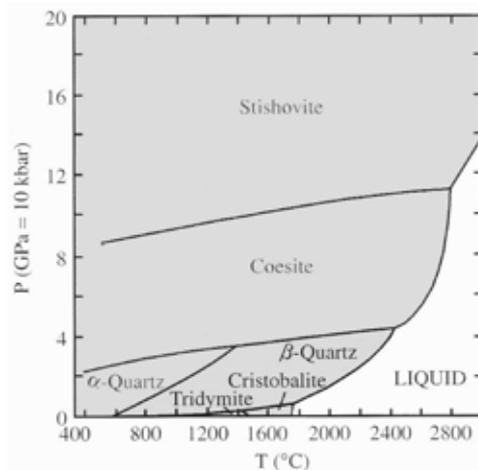


Рис. 1 Фазовая диаграмма SiO_2 [4]

Единичная ячейка β -кристобалита, Si-O и O-O связи показаны на рисунке 2. Атомы кремния занимают положения в решетке алмаза, в то время как атомы кислорода формируют связи между ними. Постоянная решетки равна 7.16, длина единичного вектора по главной оси равна 1/8. Решетка поверхности строится путем трансляции единичной ячейки симметрично по 3-м направлениям относительно начальной ячейки.

В процессе моделирования были построены две различные решетки. Первая решетка (А) состоит из 265 атомов и соответствует поверхности со слоем кислорода. Вторая решетка (Б) включает 247 атомов, а верхний слой состоит из атомов кремния со свободными связями.

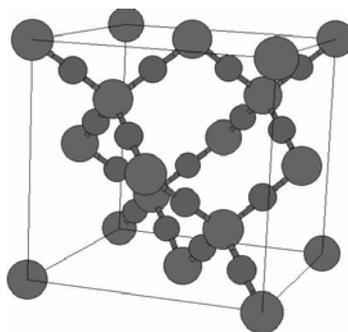


Рис. 2 Единичная ячейка β -кристобалита [5]. Большие окружности – атомы Si, малые окружности – атомы O

Температурная зависимость структурных параметров β -кристобалита представлена в таблице 1.

Таблица 1 Структурные параметры β -кристобалита как функция температуры [6]

Температура (К)	Si-O (Å)		O-O (Å)		θ (°)
	Эксперимент	Идеальное	Эксперимент	Идеальное	
475	1.6111	-	2.627	-	-
575	1.6115	1.546	2.627	2.522	16.6
700	1.6121	1.546	2.627	2.524	16.5
825	1.6130	1.546	2.628	2.525	16.5
950	1.6148	1.547	2.630	2.526	16.7

θ – угол между Si-O связями

2.2 Потенциал взаимодействия для системы Si-O

Потенциальная функция определяет состояние каждого атома и является функцией положений (и углов) всех окружающих атомов. Выбор вида потенциальной функции зависит от конкретного материала.

Сложность описания диоксида кремния SiO_2 возникает из-за двойственности ионной и ковалентной Si-O связи и спаренной орбитали кислорода. Процентное содержание этих связей составляет соответственно 40 и 50 %. Ионная составляющая возникает вследствие разницы в электронной плотности двух атомов с неравнозначными отрицательными зарядами. Удлинение связи и ее колебание приводит к возникновению частичного заряда, чтобы находится в положении равновесия. Ковалентный характер связи обусловлен углами связей [7].

Ионные связи в оксидах намного длиннее, чем ковалентные, и они постепенно изменяются с изменением межатомного расстояния. Эти взаимодействия возникают вследствие кулоновских электростатических сил и включают в себя короткодействующие

составляющие в области отталкивания, связанные с перекрытием электронных облаков и дисперсионными факторами. Вклад электростатических сил в ионных системах на порядок величины выше, чем короткодействующие силы.

Таким образом, потенциальные функции SiO_2 должны корректно описывать Si-O-Si угол связи для различных кристаллических полиморфных форм.

В настоящей работе в качестве потенциала взаимодействия между атомами газа и атомами поверхности выбран двухчастичный потенциал, описанный в работе [8]:

$$U_{ij}(R_{ij}) = \frac{q_i q_j}{R_{ij}} + D_0 \left[\exp\left(\delta \left(1 - \frac{R_{ij}}{R_0}\right)\right) - 2 \exp\left(\frac{\delta}{2} \left(1 - \frac{R_{ij}}{R_0}\right)\right) \right]. \quad (5)$$

В этом выражении q_i и q_j представляют собой заряды на $i^{\text{м}}$ и $j^{\text{м}}$ атомах, R_{ij} - расстояние между i и j атомами. D_0 , R_0 и δ - подбираемые параметры. В общем случае D_0 ассоциируется с длиной связи; R_0 отвечает межатомному расстоянию в состоянии равновесия; параметр δ связан с кривизной в минимуме потенциала. Параметры для каждой пары взаимодействующих атомов представлены в таблице 2.

Величины D_0 , R_0 и δ рассчитаны на основе экспериментальных данных для β -кristобалита и подобраны таким образом, чтобы удовлетворительно описывать все полиморфные структуры диоксида кремния. Заряды атомов Si и O равны $2.4e$ и $-1.2e$, соответственно.

Таблица 2 Параметры потенциала Демиралпа для Si и O атомов

Атомы	R_0 (Å)	D_0 (Дж)	δ
O-O	3.7910	$3.7263 \cdot 10^{-21}$	10.4112
Si-Si	3.7598	$1.2321 \cdot 10^{-21}$	15.3744
Si-O	1.6280	$3.1959 \cdot 10^{-19}$	8.6342

Первое слагаемое в формуле 5 $q_i q_j / R_{ij}$ описывает дальнедействующие силы, экранированные кулоновскими силами вследствие эффекта обмена зарядом. Второе слагаемое в Морзе-форме описывает короткодействующее взаимодействие.

Для сравнения классического подхода моделирования методом молекулярной динамики, основанного на решении уравнений движения Ньютона для каждой их частиц системы, и полуклассического подхода, описанного в работе [9], были выполнены расчеты с использованием ВКС потенциала взаимодействия.

Двухчастичный потенциал ВКС включает кулоновское взаимодействие, отталкивание на коротких расстояниях (потенциал Буккингема) и Ван-дер-Ваальсово притяжение:

$$U_{ij} = \frac{kq_i q_j}{r_{ij}} + \alpha_{ij} \exp[-\beta_{ij} r_{ij}] - \frac{\gamma_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (6)$$

где q_i и q_j представляют эффективные заряды, равные, соответственно, 2.4 и -1.2 для атомов Si и O. В таблице 3 представлены параметры ВКС потенциала для системы Si-O.

Таблица 3 Параметры VKS потенциала для SiO₂ [10]

Атомы	α_{ij} (эВ)	β_{ij} (Å ⁻¹)	γ_{ij} (эВ·Å ⁶)
Si-Si	0	0	0
Si-O	18003.8	4.8738	133.538
O-O	1388.773	2.760	175.00

3 Анализ траекторий

Начальные положения адсорбированных атомов и атомов газа выбирались случайным образом в пределах ячейки. Полярные углы равны нулю. Исходные скорости падающих атомов рассчитывались, исходя из конкретных значений кинетических энергий. Расстояние, на котором происходила адсорбция, принималось равным 2.2 Å. Для сравнения, длина Si-O связи в объеме твердого тела равна 1.62 Å. Предполагалось, что в начальный момент времени адсорбированный атом находится в тепловом равновесии с поверхностью. При этом нормальная компонента начального импульса выбрана равной $k_B T_s$, где k_B – постоянная Больцмана, T_s – температура поверхности. Для каждой энергии рассчитано 700 траекторий в случае решетки со слоем кислорода на поверхности.

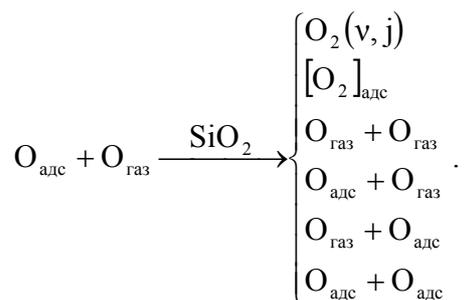
В процессе моделирования записывались траектории движения всех атомов системы. Кинетическая и потенциальная энергия для каждой из подсистем (газ и поверхность), а также скорости и координаты атомов регистрировались на каждом шаге расчета. Шаг по времени выбран равным $\tau=10^{-14}$ с, что сравнимо с периодом молекулярных колебаний решетки (10^{-13} с).

Расчет траекторий движения атомов газа заканчивался, когда атомы выходили за пределы объема, определенного границами кластера, либо когда высота над поверхностью была больше 9 Å.

Расчеты выполнены для начальных кинетических энергий атомов газа в диапазоне (0.003÷3.8) эВ и температуры поверхности $T_s=1000$ К.

В качестве механизма рекомбинации при моделировании использовался механизм Илей-Ридеала. Атом газа рекомбинирует с адсорбированным атомом прежде, чем энергия атома газа будет передана к поверхности. Молекулы, сформированные механизмом рекомбинации Илей-Ридеала, в основном, возбуждены в большей степени, чем молекулы, образованные в результате рекомбинации Ленгмюр-Хиншельвуда. Этот факт объясняется тем, что в первом случае образование молекулы требует разрыва единственной связи адсорбата с поверхностью. Прямое моделирование процесса Ленгмюр-Хиншельвуда с помощью классического метода молекулярной динамики является затруднительным, поскольку время, требуемое для рекомбинации, может быть больше, чем молекулярно-динамические масштабы. Однако динамика этого процесса извлекается из процесса диссоциативной адсорбции [11].

При анализе полученных траекторий принимались в рассмотрение несколько процессов, происходящих на поверхности β-кristобалита при взаимодействии с атомами кислорода:



Из схемы видно, что рекомбинация атомов может привести к двум ситуациям. В первом случае образованная молекула кислорода возвращается в газовую фазу, либо, наоборот, молекула может остаться адсорбированной на поверхности во втором случае. Другие реакции приводят к рассеянию атомов кислорода в газовую фазу или адсорбции на поверхности.

Кроме продуктов реакций, упомянутых выше, взаимодействие атомов может привести к образованию промежуточных молекул с относительно короткой продолжительностью жизни.

Вероятность каждой из реакций зависит одновременно от конфигурации атомов кристаллической решетки, так же как от траектории движения и кинетической энергии атома газа.

Результаты анализа траекторий атомов представлены в таблицах 4 и 5. В таблице 4 данные, представленные полужирным шрифтом, соответствуют результатам расчета с использованием полуклассического метода молекулярной динамики из работы [9]. Как видно из таблицы, преобладающими процессами являются процесс упругого рассеяния, при котором оба атома кислорода возвращаются в газовую фазу, и процесс, при котором сохраняется начальная конфигурация атомов газа, т.е. один атом адсорбирован на поверхности, а второй находится в газовой фазе. Наличие адсорбированных атомов и молекул на поверхности свидетельствует о возможности протекания реакции рекомбинации по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда.

4 Вычисление коэффициента рекомбинации

На рисунке 3 представлена зависимость вероятности рекомбинации Илей-Ридеала P_{ER} от кинетической энергии падающих атомов газа для кислорода на поверхности β -кристобалита, полученная при моделировании с использованием потенциалов Демиралпа и VKS. Для сравнения приводится зависимость, полученная в работе [9] в полуклассическом подходе моделирования. Характерной особенностью всех зависимостей является наличие максимума при энергиях порядка 0.008-0.03 эВ.

Вероятность рекомбинации рассчитывается как отношение числа траекторий рекомбинированных атомов к общему числу траекторий. Предположив, что поток атомов к поверхности имеет Максвелловское распределение по энергиям, коэффициент рекомбинации γ_{ER} можно представить как среднюю вероятность рекомбинации по максвелловской функции распределения энергии при температуре газа $T_g = T_s$ [9]:

$$\gamma_{ER} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{P_{ER}(E_{кин})}{k_B T_g} \sqrt{\frac{E_{кин}}{k_B T_g}} \exp\left(-\frac{E_{кин}}{k_B T_g}\right) dE_{кин}. \quad (7)$$

Таблица 4 Вероятности реакций на поверхности, полученные путем анализа траекторий движения атомов газа с потенциалом взаимодействия Демиралпа

Энергия (эВ)	Реакция $O_{\text{адс}} + O_{\text{газ}} \rightarrow$ продукт					
	$O_2(v,j)$	$[O_2(v,j)]_{\text{адс}}$	$O_{\text{газ}} + O_{\text{газ}}$	$O_{\text{адс}} + O_{\text{адс}}$	$O_{\text{газ}} + O_{\text{адс}}$	$O_{\text{адс}} + O_{\text{газ}}$
0.003	0.042	0.213	0.256	0.226	0.014	0.249
0.008	0.048	0.006	0.693	0.002	0.001	0.25
0.03	0.070	0.003	0.194	0.131	0.077	0.525
0.1	0.058	0.0635	0.174	0.085	0.028	0.592
1	0.034	0.008	0.253	0.114	0.016	0.575
2	0.028	0	0.132	0.007	0	0.833
3.8	0.026	0	0.147	0	0	0.827

Таблица 5 Вероятности реакций на поверхности, полученные путем анализа траекторий движения атомов газа с BKS потенциалом взаимодействия

Энергия (эВ)	Реакция $O_{\text{адс}} + O_{\text{газ}} \rightarrow$ продукт					
	$O_2(v,j)$	$[O_2(v,j)]_{\text{адс}}$	$O_{\text{газ}} + O_{\text{газ}}$	$O_{\text{адс}} + O_{\text{адс}}$	$O_{\text{газ}} + O_{\text{адс}}$	$O_{\text{адс}} + O_{\text{газ}}$
0.003	0.046	0.05	0.577	0.005	0.028	0.294
	0.048	0.016	0.487	0.013	0.016	0.277
0.008	0.062	0.017	0.704	0	0.05	0.167
	0.05	0.008	0.797	0	0	0.141
0.03	0.05	0.017	0.628	0	0.117	0.205
	0.031	0	0.83	0	0.128	0.008
0.1	0.045	0.006	0.667	0.017	0.028	0.237
	-	-	-	-	-	-
0.5	0.022	0.006	0.656	0.022	0.05	0.244
	0.003	0.001	0.285	0.092	0.054	0.085
1	0.006	0.006	0.656	0.028	0.066	0.238
	0.0013	0.0019	0.281	0.17	0.5	0.099
3.8	0.006	0.011	0.622	0.017	0.083	0.261
	0.001	0.015	0.064	0.384	0.476	0.06

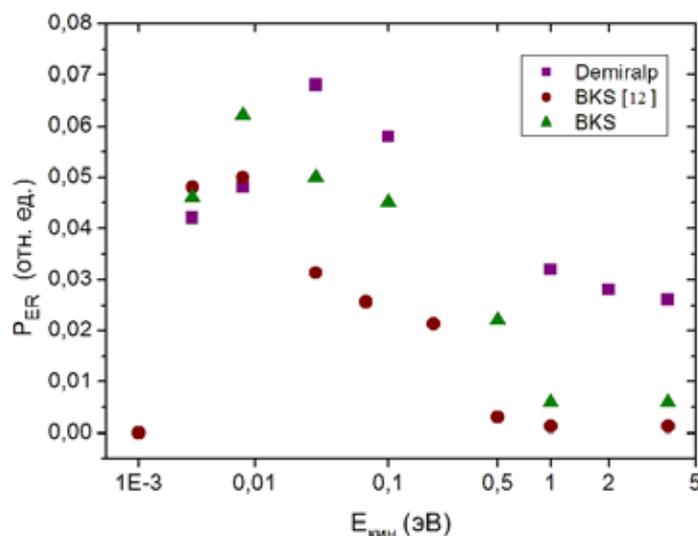


Рис. 3 Вероятность реакции рекомбинации атомов кислорода на поверхности β -кристобалита как функция кинетической энергии атомов газа

Коэффициенты рекомбинации кислорода на поверхности β -кристобалита в случае использования потенциалов взаимодействия BKS и Демиралпа, равны 0.031 и 0.039, соответственно (табл. 6). Как видно из результатов, использование потенциала Демиралпа для моделирования взаимодействия в системе кислород – β -кристобалит приводит к несколько завышенному значению коэффициента рекомбинации. В случае BKS потенциала взаимодействия значение $\gamma=0.031$ в пределах погрешности совпадает с экспериментальным коэффициентом рекомбинации $\gamma=0.028$, полученным в работе [12], а также с результатом моделирования полуклассическим методом молекулярной динамики $\gamma=0.029$ [9].

Таблица 6 Коэффициенты рекомбинации кислорода на поверхности β -кристобалита, полученные экспериментально [12] и методом молекулярной динамики

Потенциал взаимодействия	γ (эксперимент)	γ (моделирование)
Демиралп	0.028 ($\pm 30\%$)	0.039
BKS		0.031
BKS [12]		0.029 (случайные положения)
		0.3 (Si атомы)

Заключение

В работе проведено исследование взаимодействия атомов кислорода с поверхностью β - кристобалита методом классической молекулярной динамики. На основе данных численного моделирования проведен расчет коэффициента рекомбинации кислорода на поверхности β - кристобалита для двух различных потенциалов взаимодействия. Совпадение в пределах ошибки данных, полученных путем численного моделирования, с экспериментальными данными подтверждает допустимость основных предположений модели и ее эффективность.

Работа выполнена при поддержке грантов Young Fellowship INTAS No: 04-83-3394 и INTAS/CNES No: 5117. Авторы выражают благодарность сотруднику Института теплофизики УрО РАН (г. Екатеринбург) к.ф.-м.н. Проценко С.П. за предоставленную программу и полезное обсуждение результатов.

Литература

1. Беркут В.Д., Дорошенко В.М., Ковтун В.В., Кудрявцев Н.Н. Неравновесные физико-химические процессы в гиперзвуковой аэродинамике. – М.: Энергоатомиздат, 1994.
2. Haile J.M. Molecular Dynamics Simulation: Elementary methods, J. Wiley&Sons, 1997, 489 pp.
3. Boyd F.R., England J.L. The quartz-coesite transition, J. Geophys. Res., 65, 1960, pp. 749-756.
4. Wyckoff R.W.G. Crystal Structures, vol.1, J.Wiley&Sons, New York, London, 1963.
5. Dove M. T., Keen D. A., Hannon A. C., Swainson I. P. Direct measurement of the Si–O bond length and orientational disorder in the high-temperature phase of cristobalite, Phys. Chem. Minerals, 24, 1997, pp. 311–317.
6. Schaible M. Empirical Molecular Dynamics modeling of silicon and silicon dioxide: a review, Critical reviews in solid state and materials sciences, 24(4), 1999, pp. 265-323.
7. Huff N.T., Demiralp E., Çagin T., Goddard III W.A. Factors affecting molecular dynamics simulated vitreous silica structures, Journal of Non-Crystalline Solids 253, 1999, pp. 133-142.
8. Немухин А.В. Компьютерное моделирование в химии, Соровский образовательный журнал, № 6, 1998, с.48-52.
9. Cacciatore M., Rutigliano M., Billing G.D. Eley-Rideal and Langmuir-Hinshelwood recombination coefficients for oxygen on silica surfaces, J. Thermophysics and Heat Transfer, vol. 13 (2), 1999, pp. 195-203.
10. Van Beest B.W.H., Kramer G.J., Van Santen R.A. Force Fields for silicas aluminophosphates based on ab initio calculations, Physical Review Letters, 64, 1990, pp. 1955-1958.
11. Tully J.C. Chemical dynamics at metal surfaces, Annual Rev. Phys. Chem., 51, 2000, pp. 153-178.
12. Balat-Pichelin M., Badie J.M., Berjoan R., Boubert P. Recombination coefficient of atomic oxygen on ceramic materials under Earth re-entry conditions by Optical Emission Spectroscopy, Chemical Physics, 291, 2003, pp. 181-194.