

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГОРЕНИЯ УГЛЕРОДА В СРЕДЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО И АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА

В. Г. Заводинский, Е. А. Михайленко

Институт материаловедения Хабаровского научного центра ДВО РАН, 680042 Хабаровск
mea80@list.ru

Неэмпирическим методом теории функционала электронной плотности в обобщенном градиентном приближении и полуэмпирическим методом PM3 изучена реакция окисления модельных углеродных кластеров молекулярным и атомарным кислородом. Определены энергия активации и энтальпия этих процессов. Вычисленные энергетические характеристики сопоставлены со значениями, полученными другими авторами экспериментально или теоретически. Приведены схемы основных стадий окисления модельных углеродных кластеров. Определены лимитирующие стадии.

Ключевые слова: PM3, FN96md, окисление углерода, энергия активации.

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что горение углеродсодержащих топлив (твердых, жидких и газообразных) используется в практике человечества с незапамятных времен, детальный механизм этого процесса остается до конца не изученным. На наш взгляд, главная причина такого положения вещей заключается в большом (почти неисчерпаемом) многообразии горючих углеродсодержащих веществ. Если даже ограничиться только классическими видами твердого топлива (такими, как уголь, кокс, сланец, торф, древесина), и то их горючие свойства (температура возгорания и теплота сгорания) могут варьировать в довольно широких пределах в зависимости от конкретного типа топлива и способа его предварительной обработки. Проблема осложняется тем, что сгорание топлива, как правило, не бывает полным, что, в частности, выражается в образовании сажи, структура и состав которой также могут различаться в зависимости от вида топлива и условий его сжигания. Исследование механизма взаимодействия различных форм углерода с кислородом имеет и другой не менее важный аспект: использование углерода для восстановления различных кислородсодержащих соединений, в первую очередь оксидов металлов, т. е. для получения металлов из руд.

Реакционная активность твердого углеро-

да (который используется, как правило, в измельченном состоянии) зависит от размеров углеродных частиц, их структуры и формы [1]. Если не принимать во внимание фуллерены и нанотрубки, которые заслуживают отдельного изучения, то основными структурными элементами таких твердых топлив, как уголь, сланец, кокс, являются кристаллиты графита, графитоподобные чешуйки (графены) и линейные цепочки. Как следует из данных работ [2–4] и наших предыдущих исследований [5], самые малые углеродные частицы (с числом атомов менее 10) представляют собой линейные цепочки. Когда число атомов в частице достигает 22 и более, энергетически выгодной становится их организация в виде графеновых чешуек (т. е. двумерных слоев, состоящих из графитоподобных шестиугольников — гексагонов). При промежуточном количестве атомов, входящих в углеродную частицу, наблюдается конкуренция между линейными и графеновыми структурами.

Взаимодействие твердого углерода с молекулярным кислородом изучено экспериментально достаточно хорошо [6–11]. Гораздо меньше внимания уделялось реакции углерода с атомарным кислородом. Однако эта реакция, на наш взгляд, не менее важна. Во-первых, при высоких температурах, которыми сопровождается процесс горения углерода в среде, содержащей молекулярный кислород, неизбежно происходит диссоциация молекул O_2 и участие атомарного кислорода в общем процессе горения необходимо учитывать. Во-вторых, в

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и наноматериалов».

восстановительных процессах углерод реагирует именно с атомарным кислородом, выделяющимся из оксида металла. В-третьих, катализаторы, применяющиеся для повышения степени сгорания топлива, как правило, содержат оксиды металлов и их активность также связана с взаимодействием углерода с атомарным кислородом.

Целью данной работы является сравнительное теоретическое изучение взаимодействия углеродных наночастиц с молекулярным и атомарным кислородом с тем, чтобы уточнить механизм горения твердого углеродного топлива и участие углерода в восстановительных реакциях.

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Для теоретического изучения углеродных и углерод-кислородных систем в последние годы широко применяется полуэмпирический метод РМЗ [12–16], в котором используется ряд параметров, взятых из эксперимента, но при вычислении межатомных взаимодействий учитываются квантово-механические эффекты, в том числе и обменные. Как правило, такой подход дает вполне удовлетворительное описание энергетики углеродных и углерод-кислородных систем, хорошо согласующееся с экспериментом. Именно метод РМЗ применялся нами ранее [5] для изучения реакции углеродных наночастиц с молекулярным кислородом. Однако в настоящей работе мы не ограничиваемся только этим методом, но привлекаем также неэмпирический метод функционала электронной плотности, совмещенный с методом псевдопотенциалов [17–19]. Это вызвано, во-первых, желанием сопоставить результаты, получаемые разными методами (что всегда полезно), а во-вторых, тем фактом, что планируемое продолжение данных исследований связано с изучением реакций восстановления углеродом оксидов различных металлов (в первую очередь, переходных), теоретическое рассмотрение которых полуэмпирическими методами практически невозможно.

Детали полуэмпирического метода РМЗ изложены в [5]. Что касается неэмпирического подхода, то он использовался в рамках пакетов программ FHI96md [20] и FHI98pp [21], созданных в Институте Фрица Хабера (Берлин, Германия). Программа FHI96md, основанная на теории функционала электронной плотности [22–29], согласно которой основное со-

стояние любой квантовой системы можно описать в терминах электронной плотности, в настоящее время является одной из наиболее распространенных и высокоэффективных программ, применяемых для анализа как твердых тел, так и молекул и наночастиц. Программа FHI98pp вспомогательная и служит для вычисления неэмпирических атомных псевдопотенциалов, использование которых позволяет увеличить скорость вычислений и размеры изучаемых атомных систем. Общая методика вычисления псевдопотенциалов приведена в работе [21]. В нашем случае мы использовали псевдопотенциалы атомов С и О, вычисленные ранее и тестированные на решетках алмаза [23, 24] и ряда оксидов металлов [25–27].

В основе программы FHI96md лежит представление одноэлектронных волновых функций в виде разложения по плоским волнам. При этом чем больше используется плоских волн, тем точнее решается задача. Однако увеличение количества плоских волн ведет к резкому росту вычислительного времени, поэтому их число всегда ограничивается величиной k_{\max} и является одним из ключевых параметров, определяющих точность расчета. (Для удобства вместо числа плоских волн используется параметр, именуемый энергией обрезания набора плоских волн или просто энергией обрезания: $E_{\text{cut}} = (\hbar k_{\max})^2/2m$.) Для таких атомов, как углерод и кислород, приходится брать весьма большие наборы плоских волн с $E_{\text{cut}} = 40\text{Ry}$ ($1\text{Ry} = 13.6\text{эВ}$).

Пакет программ основан на трансляционном подходе и предназначен, в первую очередь, для изучения периодических структур. Однако программы, основанные на трансляционном подходе, часто используются для моделирования молекул и кластеров [28–32]: для этого требуется лишь задать достаточно большую суперячейку, чтобы обеспечить отсутствие взаимодействия между частицами. Из большого многообразия сходных программ мы выбрали пакет FHI96md в силу того, что он сравнительно прост (может работать на обычном персональном компьютере) и уже успешно использовался нами для изучения твердых тел, кластеров и поверхностей.

Протекание химических реакций, как правило, связано с изменением мультиплетности реагентов и продуктов реакции. В пакете FHI96md не учитывается спиновая поляризация, поэтому он не позволяет отслеживать из-

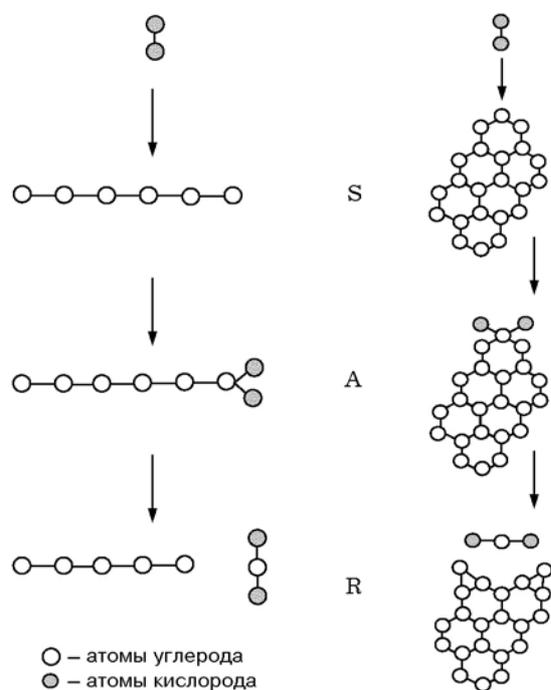


Рис. 1. Основные стадии окисления углеродных кластеров молекулярным кислородом:

S — исходная позиция, A — связанное состояние, R — продукты реакции

менение мультиплетности. Однако анализ литературных источников показывает, что подобный подход хорошо зарекомендовал себя при изучении межмолекулярных взаимодействий в сходных с нашими случаях. В частности, в работе [29] изучалась реакция окисления атомарным кислородом графитового слоя методом, не учитывающим спиновую поляризацию. Проведенная при этом проверка показала, что спиновая поляризация (т. е. учет изменения мультиплетности) практически не влияет на энергетические характеристики реакций. Авторы работы [30], используя программу, являющуюся прообразом пакета FN196md, успешно исследовали в синглетном приближении энергетику и механизм реакции каталитического окисления CO до CO₂ на металлической поверхности (Ru). Как видно, выбранный нами метод широко применяется для изучения межмолекулярного взаимодействия и, в частности, реакций в углерод-кислородных системах.

Для изучения взаимодействия линейных углеродных цепочек с кислородом мы использовали шестиатомную цепочку. В качестве графеновой частицы взяты две модели: частица из 22 атомов и частица из 6 атомов. Двадцатидвухатомная частица, содержащая 6 гексагонных колец, применялась для исследования реакции с молекулой кислорода методом РМЗ.

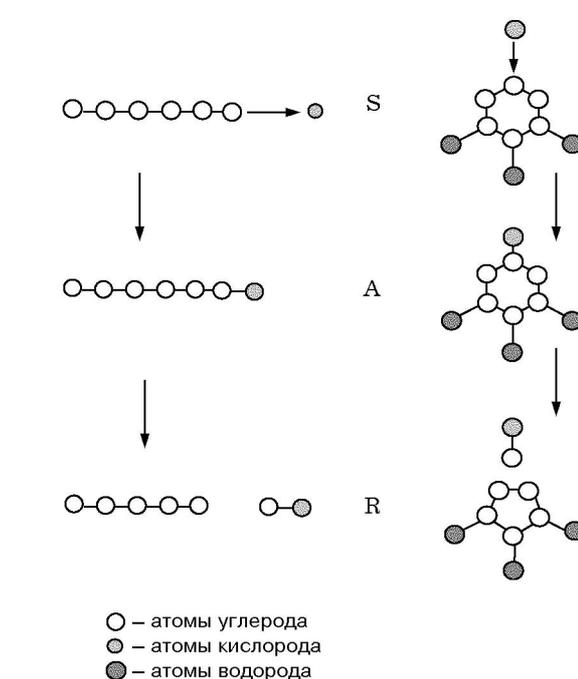


Рис. 2. Основные стадии окисления углеродных кластеров атомом кислорода:

S — исходная позиция, A — связанное состояние, промежуточный комплекс, R — продукты реакции

Поскольку неэмпирический подход (программа FN196md) к моделированию такой большой частицы требует весьма большого вычислительного времени, реакция графеновой частицы с атомарным кислородом изучалась на шестиатомной модели (одно гексагонное кольцо, три внешние связи которого насыщены атомами водорода), с помощью которой имитировался фрагмент более крупной частицы. На рис. 1 и 2 представлены изученные нами схемы взаимодействия углеродных частиц с молекулярным и атомарным кислородом. Процесс этого взаимодействия можно разделить на три этапа: 1) адсорбция кислорода, 2) формирование связанного комплекса, 3) образование продуктов реакции. Продуктами окисления кислородом углеродных нанокластеров различного строения могут быть оксиды углерода со степенью окисления II (CO) и IV (CO₂).

Энергетика отдельных этапов исследовалась по следующей методике. Вначале отдельно вычислялись энергии углеродной частицы и кислорода (молекулы или атома). Затем кис-

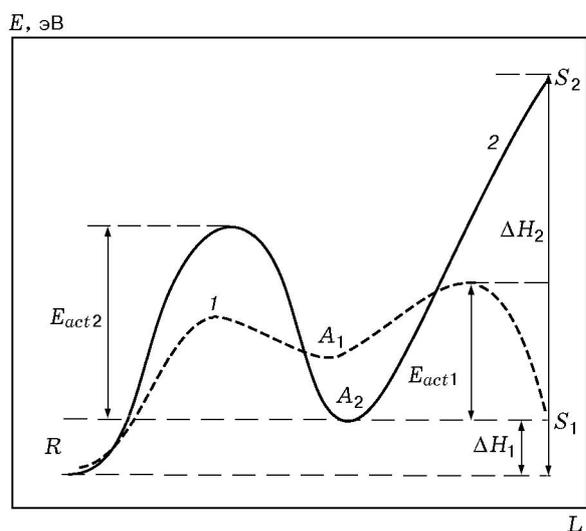


Рис. 3. Схема окисления углеродных кластеров: S_1 — сумма энергий не взаимодействующих друг с другом углеродного кластера C и молекулы кислорода O_2 , S_2 — сумма энергий не взаимодействующих друг с другом углеродного кластера C и атома кислорода O , A_1 — энергия адсорбированной молекулы кислорода, A_2 — энергия адсорбированного атома кислорода, R — энергия продуктов реакции, ΔH_1 — энтальпия реакции $C + O_2$, ΔH_2 — энтальпия реакции $C + O$, E_{act1} — энергия активации реакции $C + O_2$, E_{act2} — энергия активации реакции $C + O$, кривые 1, 2 — ход реакции с молекулой и атомом кислорода соответственно

лород помещался на некотором расстоянии от активного центра углеродной частицы (красной атом) и фиксировался в этой позиции. (В случае O_2 фиксировался лишь один из атомов молекулы, чтобы дать молекуле возможность диссоциировать.) Фиксировался также и самый удаленный от кислорода атом углеродного кластера, чтобы избежать отталкивания реагентов и тем самым имитировать реакцию кислорода с достаточно крупными углеродными частицами. Остальные атомы изучаемой системы могли свободно передвигаться под действием межатомных сил, вследствие чего реагирующая система изменяла свою конфигурацию и энергию. На следующем шаге вычислений расстояние между кислородом и активным центром углеродной частицы уменьшалось (на 0.01 нм) и вновь находились равновесная конфигурация и энергия. После того как достигалось связанное состояние (связанный комплекс), проводилась обратная операция: пошаговое удаление продукта реакции (CO или CO_2).

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Общий характер представленной на рис. 3 зависимости полной энергии системы (углеродный кластер + кислород) от расстояния между реагентами L описывает механизм окислительного процесса и иллюстрирует основные отличия в энергетике реакций с разными окислителями (O и O_2). Кривые 1 и 2 иллюстрируют ход реакции с молекулой и атомом кислорода соответственно.

Из хода этих кривых видно, что в данных реакциях можно выделить лимитирующие стадии. Для случая кривой 1 лимитирующей стадией является формирование связанного комплекса A_1 (углеродная частица + O_2), энергия образования которого (E_{act1} на рис. 3) превышает энергию отрыва продукта реакции (CO или CO_2), т. е. энергию перехода из состояния A_1 в конечное состояние R .

Энергетический барьер E_{act1} определяли по разнице между максимальной энергией взаимодействующей углерод-кислородной системы E_{max1} и суммой энергий ее изолированных частей $E_{start1}(C_x)$ и $E_{start1}(O_y)$:

$$E_{act1} = E_{max1} - [(E_{start1}(C_x) + E_{start1}(O_y))],$$

где x — количество атомов углерода, y — количество атомов кислорода.

Энтальпию реакции окисления углеродного кластера кислородом определяли по формуле

$$\Delta H_1 = [E_{fin1}(C_{x-1}) + E_{fin1}(CO_y)] - [E_{start1}(C_x) + E_{start1}(O_y)],$$

где $E_{fin1}(C_{x-1})$ — конечная энергия углеродного кластера после отрыва одного атома углерода, $E_{fin1}(CO_y)$ — энергия образовавшегося оксида углерода (CO или CO_2). Энергетические параметры для процесса окисления углеродных наночастиц атомарным кислородом рассчитывались по подобным формулам, но с заменой индекса 1 индексом 2.

Значения энергетических параметров, рассчитанных по приведенным выше формулам для линейных и графеновых частиц, представлены в табл. 1. Видно, что более реакционноспособными являются линейные нанокластеры, для зажигания которых необходимо преодолеть энергетический барьер 0.3 эВ. При этом в результате окисления линейных цепочек выделяется такое количество теплоты (–5.2 эВ), ко-

Таблица 1

Результаты расчета энергии активации окисления углерода молекулой кислорода

Система	E_{act1} , эВ	ΔH_1 , эВ	Продукт реакции	Источник
$C_{lin} + O_2$	0.3	-5.2	CO ₂	Расчеты авторов
$C_{soot} + O_2$	0.5 ÷ 2.6	—	CO	[7, 9–11]
$C_{hex} + O_2$	2.8	-0.9	CO ₂	Расчеты авторов
$C_{hex} + O_2$	1.9	-2.8	CO	—//—
$C_{pyrocarbon} + O_2$	1.4 ÷ 1.9	—	CO/CO ₂ (1/2)	[8]
$C_{coke} + O_2$	1.4 ÷ 2.0	—	CO/CO ₂ (1/2)	—//—
$C_{hex} + O_2$	2.44	—	CO	[25, 26]
$C_{amorph} + O_2$	0.26	—	CO	—//—

того вполне достаточно для начала окисления графеновых слоев, так как энергия активации последнего процесса составляет ≈ 3 эВ. Таким образом, можно полагать, что при сгорании твердых топлив в первую очередь окисляются линейные кластеры, связывающие между собой кристаллиты графита, и лишь затем, с использованием выделяющегося тепла, становится возможным горение графитоподобного углерода.

В настоящее время окисление углеродных систем молекулярным кислородом хорошо изучено, и это позволяет сравнивать теоретически рассчитанные и экспериментально измеренные энергетические значения. Как видно из табл. 1, полученное нами значение энергии активации окисления линейной цепочки (0.3 эВ) близко к минимальному экспериментальному значению энергии активации сжигания сажи (0.5 эВ) и расчетному значению этой величины при окислении аморфного углерода (0.26 эВ), полученному методом функционала электронной плотности, который основан на теории сильной связи [28]. Энергетический барьер взаимодействия графенового кластера с молекулярным кислородом хорошо соотносится с энергией окисления твердых топлив, таких как пироуглерод, кокс и каменный уголь (1.4 ÷ 2.1 эВ), и с энергией активации окисления углерода графеноподобной структуры (2.44 эВ).

Что касается энтальпии реакции, то для горения линейной цепочки ее абсолютная величина (5.2 эВ) должна значительно превышать энергию активации реакции (0.3 эВ), что обеспечивает самоподдерживающийся характер процесса горения. В случае же графе-

новой частицы реакция горения (с выделением CO₂) может идти только при наличии внешнего источника тепла. Для таких частиц самоподдерживающимся является процесс газификации с выделением CO (см. табл. 1).

Взаимодействие атомарного кислорода с частицами углерода имеет свои особенности. Общий ход такой реакции демонстрирует кривая 2 на рис. 3. Видно, что образование связанного углерод-кислородного комплекса (переход из начального состояния S_2 в связанное состояние A_2) происходит безбарьерно со значительным понижением полной энергии системы. Переход из состояния A_2 в состояние R (образование продукта реакции — CO) является лимитирующей стадией для реакции с атомарным кислородом. Результаты расчета энергетических характеристик реакции атомарного кислорода с углеродными кластерами (E_{act2} , ΔH_2) приведены в табл. 2. Сравнение их с данными табл. 1 показывает, что энтальпия реакции $C_x + O_2 \rightarrow C_{x-1} + CO_2$ (ΔH_1) намного меньше (по абсолютной величине), чем энтальпия реакции $C_x + O \rightarrow C_{x-1} + CO$ (ΔH_2). То есть окисление углерода атомарным кислородом — процесс более выгодный, чем его горение в молекулярном кислороде. Более того, поскольку абсолютная величина ΔH_2 значительно превышает энергию зажигания углерода в среде атомарного кислорода (E_{act2}), то такой процесс является самоподдерживающимся.

Как и в случае взаимодействия с молекулой кислорода, окисление линейного кластера атомарным кислородом требует преодоления меньшего энергетического барьера, чем окисление графеновых частиц. То есть и

Таблица 2

Результаты расчета энергии активации окисления углерода атомом кислорода

Система	E_{act1} , эВ	ΔH_2 , эВ	Продукт реакции	Источник
$C_{lin} + O$	3.2	-15.4	CO ₂	Расчеты авторов
$C_{hex} + O$	4.3	-4.9	CO ₂	—//—
$C_{hex} + O$	2.2 ÷ 3.4	—	CO	[28]
	1.4		CO ₂	
$C_{hex} + O$	6.2	-5.1	CO	[27]

в этом случае цепочки более реакционноспособны. Несмотря на то, что при взаимодействии изученных углеродных частиц с атомарным кислородом энергии активации превышают значения, полученные при окислении молекулярным кислородом, в целом первая реакция более выгодна за счет большего количества выделяемой теплоты (ср. ΔH_1 и ΔH_2 на рис. 3). Наши результаты подтверждаются данными (см. табл. 2), полученными при использовании метода VASP (vienna ab initio simulation package) также в рамках теории функционала электронной плотности и псевдопотенциалов, но с помощью несколько иного подхода [29], а также метода MP2 (метод теории возмущения Моллера — Плессета второго порядка) с использованием базисов с диффузионными и поляризованными функциями [33].

Чтобы быть уверенными, что энергетические параметры, полученные разными методами (полуэмпирическим PM3 и неэмпирическим FHI96md), надежно соответствуют друг другу, мы провели тестовое моделирование одной из реакций (взаимодействие молекулярного кислорода с углеродной цепочкой) обоими методами и сравнили результаты. Оказалось, что энергия активации, рассчитанная методом PM3, равна 0.3 эВ, а полученная методом FHI96md — 0.5 эВ. Энтальпия этой реакции, определенная обоими методами, одинакова с точностью до погрешности расчета (0.1 эВ) и равна -5.2 эВ. Иными словами, используемые нами методы дают сопоставимые друг с другом значения энергетических параметров, и результатам проведенных расчетов можно доверять.

ВЫВОДЫ

Сравнительный анализ окисления нанокластеров углерода атомарным и молекуляр-

ным кислородом показал, что:

- углеродные линейные цепочки более реакционноспособны, чем графеновые слои,
- энергия активации окисления линейных цепочек углерода молекулярным кислородом соответствует минимальному значению энергии активации горения сажи,
- энергия активации окисления графеновых слоев молекулярным кислородом хорошо соотносится с величинами энергетического барьера для горения твердых форм углерода, имеющих графитоподобное строение,
- атомарный кислород окисляет наноструктурный углерод с выделением большого количества теплоты,
- лимитирующей стадией взаимодействия углеродной частицы с молекулярным кислородом является образование связанного комплекса,
- лимитирующей стадией взаимодействия с атомарным кислородом является отрыв оксида углерода (CO) от углеродной частицы.

В целом, можно сказать, что квантово-химическое исследование процессов окисления углерода, проведенное на наноразмерном уровне, позволяет получать значения энергетических параметров, хорошо согласующиеся с экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Производство** и свойства углеродных саж / Под ред. В. Ф. Суровинина. Омск: Зап.-Сиб. кн. изд-во, 1972. Вып. 1.

2. **Jan M. L. Martin, Jamal El-Yazal, Francois J. P.** Structure and relative energetics of C_{n+1} ($n = 2 \div 7$) carbon clusters using coupled cluster and hybrid density functional methods // *Chem. Phys. Lett.* 1996. V. 252. P. 9–18.
3. **Martin J. M. L., Francois J. P., Gijbels R.** A critical comparison of MINDO/3, MNDO, AM1, and PM3 for a model problem: Carbon clusters C_2 – C_{10} . An ad hoc reparametrization of MNDO well suited for the accurate prediction of their spectroscopic constants // *J. Comput. Chem.* 1991. V. 12. P. 52–70.
4. **Withey P. A., Shen L. N., Graham W. R. M.** Fourier transform far infrared spectroscopy of a C_4 bending mode // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. P. 820.
5. **Zavodinsky V. G., Mikhailenko E. A.** Computational simulation of carbon nanoclusters and their activities in reactions with molecular oxygen // *J. Phys. Low-Dim. Struct.* 2004. V. 5/6. P. 35–48.
6. **Yang R. T., Wong C.** Kinetics and mechanism of oxidation of basal plane on graphite // *J. Chem. Phys.* 1981. V. 75. P. 4471.
7. **Moulijn J. A., Kapteijn F.** Towards a unified theory of reactions of carbon with oxygen-containing molecules // *Carbon.* 1995. P. 1155–1165.
8. **Бабенко В. С., Молчанов В. В., Конова-лова Т. А.** Влияние механохимической активации на реакционную способность углерода при окислении кислородом // *Кинетика и катализ.* 1998. Т. 39, № 1. С. 62.
9. **Wong H., Dlugogorski B. Z., Kennedy E. M.** Thermal decomposition of solid oxygenated complex formed by coal oxidation at low temperature // *Fuel.* 2002. V. 81. P. 1913–1923.
10. **Hasan M. A., Zaki M. I., Kumari K., Pasupulety L.** Soot deep oxidation catalyzed by molybdena and molybdates: a thermogravimetric investigation // *Thermochim. Acta.* 1998. V. 320. P. 23–32.
11. **Neeft J. P. A., Nijhuis T. X., Smakman E., et al.** Kinetics of the oxidation of diesel soot // *Fuel.* 1997. V. 76, N 12. P. 1129–1136.
12. **Kagawa H., Ichimura A., Kamka N. A., Mori K.** Parameters of average molecular polarisability in the MNDO, AM1 and PM3 methods // *J. Mol. Struct.* 2003. V. 546. P. 127–141.
13. **Stewart J. J. P.** Optimization of Parameters for Semiempirical Methods I. Method // *J. Comput. Chem.* 1989. V. 10. P. 209–220.
14. **Stewart J. J. P.** Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications // *Ibid.* P. 221–264.
15. **Zayetz A.** CLUSTER-Z1 Quantum Chemical Software. Kiev, 1990. (Preprint / Nat. Acad. Sci. of Ukraine. Inst. of Surface Chem.).
16. **Khavryutchenko V. D., Khavryutchenko A. V., Jr.** DYQUAMOD Dynamical Quantum Modeling Software for Personal Computers. Dubna; Kiev, 1993. (Preprint / Nat. Acad. Sci. of Ukraine, Joint Institute for Nuclear Researches and Institute of Surface Chemistry).
17. **Perdew J. P., Wang Y.** Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. P. 8800–8802.
18. **Perdew J. P., Chevary J. A., Vosko S. H., et al.** Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // *Phys. Rev. B.* 1992. V. 46. P. 6671–6687.
19. **Troullier N., Martins J. L.** Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 43. P. 1993–2006.
20. **Bockstedte M., Kley A., Neugebauer J., Scheffler M.** Density-functional theory calculations for poly-atomic systems: Electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics // *Comput. Phys. Commun.* 1997. V. 107. P. 187–222.
21. **Fuchs M., Scheffler M.** Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory // *Comp. Phys. Commun.* 1999. V. 119. P. 67–98.
22. **Кон В.** Электронная структура вещества — волновые функции и функционалы плотности // *Успехи физ. наук.* 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.
23. **Zavodinsky V. G.** Ab initio simulation of diamond epitaxial growth on copper // *Second Conf. of the Asian Consortium for Computation Materials Science: Program. Abstr., Novosibirsk, Russia, July 14–16, 2004.* P. 69.
24. **Zavodinsky V. G.** Stabilization of diamond-like nanoclusters by metallic atoms and the epitaxial growth of diamond films: ab initio simulation // *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond / D. M. Gruen; O. A. Shenderova, A. Ya. Vul' (Eds). NATO Sci. Ser. II: Mathematics, Physics and Chemistry.* 2005. V. 192. P. 157–168.
25. **Zavodinsky V. G., Kiejna A.** Density functional study of alkali metals adsorption on the MgO(111) surface // *Surf. Sci.* 2003. P. 240–248.
26. **Заводинский В. Г.** О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония // *Физика твердого тела.* 2004. Т. 46, вып. 3. С. 441–445.
27. **Заводинский В. Г.** Исследование механизма фазовой стабильности диоксида циркония, легированного магнием и кальцием // *Перспективные материалы,* 2005. № 2. С. 5–9.
28. **Zhu X. Y., Lee S. M., Lee Y. H., Frauenheim T.** Adsorption and desorption of an O_2 molecule on carbon nanotubes // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. P. 2757–2760.

29. **Incze A., Pasturel A., Chatillon Ch.** Oxidation of graphite by atomic oxygen: a first-principles approach // Surf. Sci. 2003. V. 537. P. 55–63.
30. **Stampfl C., Scheffler M.** Anomalous behavior of Ru for catalytic oxidation: A theoretical study of the catalytic reaction $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 78, N 8. P. 1500–1503.
31. **Seung Mi Lee, Young Hee Lee, Young guoo Hwang, et al.** Defect-induced oxidation of graphite // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82, N 1. P. 217–220.
32. **Hiroyuki Tamira, Hui Zhou, Kiyoshi Sugisako, et al.** Periodic density-functional study on oxidation of diamond (100) surface // Phys. Rev. B. 2000. V. 61, N 16. P. 11025–11033.
33. **Frankcombe Terry J., Bhatia Suresh K., Smith Sean C.** Ab initio modelling of basal plane oxidation of graphenes and implications for modelling char combustion // Carbon. 2002. V. 40. P. 2341–2349.

*Поступила в редакцию 1/IV 2005 г.,
в окончательном варианте — 18/VII 2005 г.*
