

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, FHI96md, 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, А — связанное состояние, R — продукты реакции

менение мультиплетности. Однако анализ литературных источников показывает, что подобный подход хорошо зарекомендовал себя при изучении межмолекулярных взаимодействий сходных с нашими случаями. 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 FHI96md, 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. Двадцать

Рис. 2. Основные стадии окисления углеродных кластеров атомом кислорода:
S — исходная позиция, А — связанное состояние, промежуточный комплекс, R — продукты реакции

тидвухатомная частица, содержащая 6 гексагональных колец, применялась для исследования реакции с молекулой кислорода методом РМЗ. Поскольку неэмпирический подход (программа FHI96md) к моделированию такой большой частицы требует весьма большого вычислительного времени, реакция графеновой частицы с атомарным кислородом изучалась на шестиатомной модели (одно гексагональное 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 исследования по следующей методике. Вначале отдельно вычислялись энергии углеродной частицы и кислорода (молекулы или атома). Затем кис-