

УДК 544.636.23:544.653.22:620.194.23

КВАНТОВО-ХІМІЧНИЙ РОЗРАХУНОК ЕНЕРГІЇ АДГЕЗІЇ КОНТАКТУЮЧИХ РІЗНОРІДНИХ МЕТАЛІВ У СЕРЕДОВИЩІ

С. А. КОРНІЙ, В. І. КОПИЛЕЦЬ

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Побудовано модель контактної взаємодії різнорідних металів Al–Fe, Al–Cr, Cu–Al і Cu–Fe за наявності частинок корозивного середовища із використанням квантово-хімічного методу функціоналу густини з обмінно-кореляційним функціоналом GGA і базисним набором LANL2DZ у кластерному наближенні. Розраховано енергію адгезії кластерів різнорідних металів та оцінено її залежність від складу середовища. Виявлено, що енергія адгезії різнорідних металів визначається сумарним внеском поверхневих енергій обох контактуючих металів і має “квазіхімічний характер”, тобто її значення є проміжне між хемосорбційною енергією та енергією сил фізичної природи. Встановлено суттєву зміну розподілу поверхневих зарядів та спінових електронних густин контактуючих металів під час їх взаємодії з молекулами води, іонами хлору та молекулами гліцерину.

Ключові слова: *квантово-хімічний підхід, метод функціоналу густини, кластер металу, електронна структура, поверхнева енергія, енергія адгезії, корозивне середовище, спінова електронна густина.*

На сьогодні існує низка модельних теоретичних підходів, які використовують для опису процесів у локальній зоні контактуючих тіл системи метал–середовище–метал. Серед них слід виділити модель пружного середовища [1], яка заснована на парній потенціальній взаємодії частинок середовища та металу і дає змогу розраховувати енергію адгезії за певними емпіричними параметрами. Розглянуто [2] модель адгезійної взаємодії металів і напівпровідників, що ґрунтується на діелектричному формалізмі і уявленнях про колективні збудження електрон-іонної системи – плазмонах. Нові і вельми багатообіцяльні можливості тут надає швидкий розвиток методів комп’ютерного молекулярного моделювання, зокрема молекулярно-динамічного [3, 4], коли вдається описати не тільки окремі молекули, але й розвинені молекулярні комплекси, ділянки поверхонь різної кристалографічної орієнтації, великі органічні молекули, гідратовані іони тощо. Враховуючи, що ці просторові моделі будують за принципом енергетичної оптимізації, є підстави вважати, що вони більше відповідають дійсності, ніж розвинені емпіричні моделі.

Ріст розрахункових потужностей комп’ютерної техніки зумовив швидкий розвиток методів квантової хімії, за якими вдається досліджувати мікроскопічну будову матеріальних об’єктів, прогнозувати їх властивості, розраховувати електронну та геометричну структури з перших принципів, беручи до уваги особливості атомно-молекулярної будови речовини. Тут слід згадати працю [5], де, використовуючи методи квантової хімії, вивчали вплив ступеня окиснення міді та кількості атомів у сольватованій частинці на фізико-хімічні властивості і реакційну здатність міді, а також хемосорбцію активних компонентів змашувального середовища та сольватованих іонів із розчину під час утворення поверхневого шару.

Розраховано [6] енергію адгезії між алюмінієм та нітридом (карбідом) вольфраму із застосуванням потужного методу функціоналу густини, що дало змогу детально вивчити механізм взаємодії в цих системах та спрогнозувати їх властивості. Слід відмітити праці [7, 8], в яких для дослідження адгезії, зношування та змашування в зоні контактуючих металів використано комбіновані модельні підходи.

Однак для адекватного опису процесів, що протікають у зоні контактної взаємодії двох металів за наявності корозивного середовища, необхідно врахувати геометричну структуру поверхонь цих металів та вплив на них частинок середовища. Тому нижче розроблено методику моделювання, яка адекватно описує процеси в такій зоні та дає можливість розрахувати енергію адгезії контактуючих металів із урахуванням зміни електронної структури їх поверхонь внаслідок впливу частинок середовища.

Методика розрахунку. Для квантово-хімічного розрахунку електронної структури контактуючих металів використали кластерний підхід [9], за яким вдається змоделювати поверхню металу угрупованням атомів (кластером) із урахуванням міжатомної фізико-хімічної взаємодії. Такі моделі враховують хімічну природу та структурний стан поверхні металу, що визначає механізми взаємодії. За цими моделями, а також напівемпіричними та неемпіричними методами квантової хімії отримують інформацію про енергетичний стан системи, тобто розраховують її повну енергію. Отже, за зміною електронної структури кластерів можна також оцінити поверхневу енергію, адгезію двох контактуючих тіл, міцність металічних зв'язків, інтенсивність дифузійних та інших процесів. На енергетичний стан кластерів та їх властивості впливає також адсорбційна взаємодія частинок середовища з їх поверхнею.

Для розрахунків використовували симетричні кластери алюмінію, міді (ГЦК-структура), заліза та хрому (ОЦК-структура). Ці метали поширені в трибологічних та контактних взаємодіях. Виходячи із кристалографічних даних, для ГЦК металів найбільш щільноупакованою структурою є ікосаедр Me_{55} [10], утворений 55 атомами, який будують на основі восьми гранецентрованих ґраток металу, урахувавши симетрію і максимальну площу поверхні. Для ОЦК-структури, наприклад заліза, ікосаедр має 59 атомів (рис. 1а).

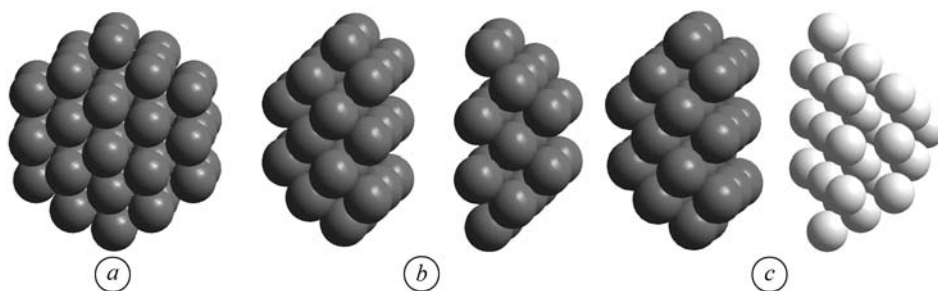


Рис. 1. Вихідні кластери заліза Fe_{59} (а), розділений кластер заліза $Fe_{38} + Fe_{21}$ (б) та гетерогенний кластер $Fe_{38} + Al_{33}$ (с).

Fig. 1. The initial iron clusters Fe_{59} (a), separated iron cluster $Fe_{38} + Fe_{21}$ (b) and heterogenic cluster $Fe_{38} + Al_{33}$ (c).

Моделювали та розраховували геометричну та електронну структуру металічних кластерів з допомогою квантово-хімічних пакетів Морас 2009 [11] і StoBe 2008 [12]. Оптимізували кластерні системи спочатку методом молекулярної механіки ММ+, а також стандартним методом молекулярної динаміки з атом-атомними потенціалами Ленарда–Джонса як у праці [13], застосовуючи комп'ютерну

програму HyperChem 8.0 [14]. Квантово-хімічний розрахунок характеристик побудованих кластерів та контактуючих однорідних та різнорідних їх фрагментів виконували напівемпіричним методом PM6 [15], а кінцеві структурні та енергетичні параметри для двох основних рівноважних станів – хемосорбційного та “квазіхімічного” із металічним зв’язком – визначали за методом функціоналу густини з обмінно-кореляційним функціоналом GGA [16] і базисним набором LANL2DZ [17]. Брали до уваги оптимізацію геометрії локального фрагмента в центральній частині поверхні обох контактуючих кластерів та фіксовану геометричну структуру рештки атомів кластера. У локальних фрагментах на поверхнях взаємодіючих кластерів було від 12 до 26 атомів залежно від типу кластера та кристалграфічної орієнтації поверхні. Оптимізували також геометричну будову молекул та іонів середовища, внесених у міжповерхневий простір у зоні контакту.

Для оцінки енергії адгезії W двох контактуючих металічних кластерів пропонуємо таку методику. Спочатку розраховуємо енергію симетричних кластерів металів з повною оптимізацією геометрії. Потім вихідний кластер розділяємо на два асиметричні фрагменти площиною, яка проходить по головній осі симетрії (рис. 1b), віддаль між якими близько 0,6 нм. Щоб уникнути спотворень енергії від впливу крайових ефектів, обчислювали значення повної енергії окремих металічних кластерів з оптимізацією геометрії міжатомних зв’язків лише тих, які розміщені в контактуючих площинах. Після цього приводили розділені кластери в контакт і розраховували зміну повної енергії системи двох контактуючих кластерів залежно від віддалі між ними (рис. 1c). В результаті отримали криву потенціальної енергії взаємодії (рис. 2), на якій присутні два енергетичні мінімуми, розділені бар’єрами. Очевидно, що нижчий мінімум із енергією E_G , який спостерігається з наближенням металічних кластерів до віддалей, сумірних із міжатомними відповідних металів, існує під час утворення міцного металічного зв’язку між фрагментами. Тоді фрагменти об’єднуються і формується новий стабільний кластер із високою енергією активації. Інший мінімум на кривій з енергією E_Q відповідає зв’язку, який можна назвати “квазіхімічним”. Чисельне його значення проміжне між металічним та слабким зв’язками, а за своєю природою може відповідати адсорбційному зв’язку адатомів на поверхні металу. Саме цей зв’язок, на нашу думку, може характеризувати енергію адгезійної взаємодії, яку розраховували в eV/nm^2 .

Енергетичний ефект об’єднання кластерів W (енергія адгезії) визначали за різницею сумарної енергії фрагментів кластерів $E'_{Me1+Me2}$, віддаль між якими порядку 0,6 нм (кластери не взаємодіяли), і енергії об’єданого кластера E_Q , що моделює систему в стані схоплювання ($W = E'_{Me1+Me2} - E_Q$). Негативне значення W відповідає поглинанню енергії, а позитивне – виділенню. Виявлено, що об’єднання кластерів незмінно супроводжується виділенням енергії. Тобто величина W характеризує кількість енергії, що виділилася, і визначає міцність схоплювання між металами.

Аналогічні розрахунки виконували у середовищі, яке містило молекули води та гліцерину, а також іони хлору. Таке середовище відповідає реальним умовам протікання трибокорозійних процесів на поверхні металів та сплавів.

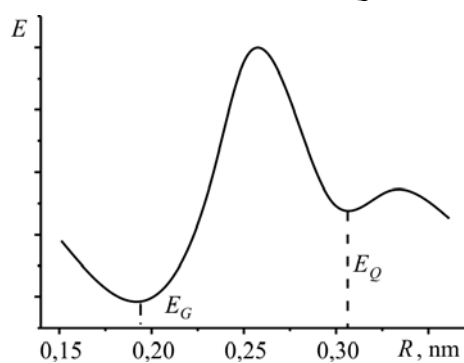


Рис. 2. Загальний вигляд кривої потенціальної взаємодії між кластерами.

Fig. 2. A general view of the potential interaction curve between clusters.

Результати розрахунків. Розрахунки [18], виконані для різних кристалографічних орієнтацій поверхні кластерів, показали, що стан поверхні впливає як на поверхневу енергію, так і на хемосорбційні властивості. Перша суттєво залежить від кристалографічної орієнтації поверхні, причому для ГЦК металів вона найбільша на грані (111), а для ОЦК – на грані (110).

Такий результат можна пояснити за допомогою молекулярно-орбітального аналізу напрямку поверхневих зв'язувальних орбіталей, близьких за структурою до вихідних атомних d -орбіталей. Зокрема, орбіталь X^2-Y^2 , яка орієнтована перпендикулярно до поверхні (111), найбільш заселена електронами, що в основному визначає силу адсорбційного зв'язку. З іншого боку, для ОЦК металів ця орбіталь скерована перпендикулярно до поверхні (110). Однак відомо, що високоіндексні грані (211), (210), (221) та (331) металів володіють значним енергетично напруженим станом і повинні найвідчутніше впливати на силу взаємодії між поверхнями [19]. Наші розрахунки засвідчили незначну відмінність між значеннями поверхневих енергій високо- та низькоіндексних граней (близько 10%). Крім цього, для квантово-хімічного їх розрахунку необхідно суттєво збільшити комп'ютерний час, а паралельне молекулярно-динамічне моделювання стійкості кластерів за методикою праці [13] виявило їх часову нестабільність навіть у початковому інтервалі декількох пікосекунд, що проявлялось у реконструкції цих граней з переходом їх у низькоіндексні грані (100), (110) та (111). Тому у подальших розрахунках використовували саме ці грані.

За вищеописаною методикою отримали значення енергії адгезії W для однотипних та різнорідних кластерів металів та віддалей між ними d у середовищах, поданих в табл. 1. Насамперед слід відмітити задовільний збіг із даними інших авторів [2, 4], хоча вони використовували суто емпіричні результати, отримані з експерименту або розраховані за допомогою прецизійного квантово-хімічного методу. Згідно з розрахунками значення енергії адгезії корелюють із значеннями поверхневих енергій і відрізняються від них лише на 20...30%, що зумовлено взаємодією, енергія якої займає проміжне значення між ван-дер-ваальсівською і хемосорбційною.

Отже, на енергію адгезії суттєво впливає корозивне середовище. Зокрема, молекула води між кластерами зумовлює збільшення енергії адгезії для всіх розглянутих кластерів майже на 9%, тоді як корозійно-активні іони Cl^- підвищують її у 1,3–3,8 рази. На нашу думку, такий ріст значень W_a спричинений тим, що гідратований аніон хлору легко утворює хемосорбційний комплекс з атомами металу, які володіють незначним додатним зарядом, підсилюючи цим енергію взаємодії кластерів металів. З іншого боку, з внесенням молекули гліцерину у міжплощинний простір одночасно із молекулами води енергія адгезії знижується порівняно з тим, коли діють лише молекули води. Механізм цього процесу видається досить складним, однак у першому наближенні це може зумовлювати особлива орієнтація молекул гліцерину на поверхні: гідрофільна частина цих молекул прив'язується до молекул води через міцні водневі зв'язки, тоді як гідрофобна вуглеводнева хемосорбується на поверхні металів, послаблюючи зв'язок молекул води з поверхнею і силу зв'язку між самими поверхнями. З подальшим ускладненням комп'ютерної моделі, зокрема внесенням до молекул води і гліцерину аніонів хлору, енергія адгезії зростає для всіх вибраних металів через відхилення орієнтаційних положень молекул гліцерину, що послаблювали енергію адгезії поверхонь. Натомість, аніони хлору проникають у прошарки між поверхнею металу і молекулою гліцерину та притягують молекулу води, активуючи так поверхневий атом металу, частково іонізуючи його і викликаючи загальний ріст значень W_a . Однак вплив молекули гліцерину все ще залишається істотним і тому значення енергії адгезії стає меншим порівняно з таким під час дії аніонів хлору у водному середовищі.

Таблиця 1. Розраховані значення енергії адгезії W_a за наявності середовища та віддалі між кластерами d у вакуумі

Тип кластерів	W , eV/nm ²					d , nm
	вакуум	H ₂ O	H ₂ O + Cl ⁻	H ₂ O + C ₃ H ₅ (OH) ₃	H ₂ O + Cl ⁻ + C ₃ H ₅ (OH) ₃	
Al ₃₃ -Al ₂₂	5,1322	5,8210	–	4,7623	5,4348	0,246
Fe ₃₈ -Fe ₂₁	8,2285	8,5433	14,2023	8,4255	9,6514	–
Cr ₃₈ -Cr ₂₁	12,0319	–	20,5235	–	14,0332	–
Al ₃₃ -Fe ₃₈	8,5432	9,0237	26,0458	8,8652	13,2406	0,285
Al ₃₃ -Cr ₃₈	10,5244	11,4326	43,4285	9,2250	31,1521	0,262
Cu ₃₃ -Al ₃₃	2,8653	3,1925	4,0213	–	3,2633	0,264
Cu ₃₃ -Fe ₃₈	4,3206	4,5442	7,5922	–	6,2815	0,302

Детальний аналіз електронної структури поверхні кластерів показав суттєву зміну заряду та спінових густин поверхні за наявності частинок корозивного середовища. Для зручності розглядали питому густину заряду поверхні σ , яку розраховували як відношення суми всіх зарядів поверхні кластера металу до її площі. У всіх випадках під час контакту різнорідних металів поверхня алюмінію отримувала частковий негативний заряд, а поверхня заліза – частковий позитивний. Це зумовлено в першу чергу більшою електронегативністю заліза проти алюмінію. Встановлено (рис. 3), що за наближення різнорідних кластерів існує певний зарядовий максимум, значення якого міняється залежно від складу середовища. Зокрема, внесення молекули води у міжкластерний простір призводить до зменшення рівноважної віддалі від 0,217 до 0,196 nm. Додавання іонів хлору до води викликає зворотний зсув цієї віддалі аж до 0,220 nm, тоді як молекула гліцерину знову зменшує рівноважну віддаль до 0,183 nm. Внаслідок цього повинна змінюватись специфіка поверхневих процесів та їх інтенсивність. Значення цих зарядів можуть слугувати фізичними характеристиками не тільки поверхонь контактуючих металів, а й впливати на термодинаміку та кінетику поверхневих явищ, внаслідок чого змінюється сила адгезії двох різнорідних металів.

Слід очікувати, що на поверхневі атоми контактуючих кластерів металів суттєво впливає корозивне середовище внаслідок хемосорбції частинок, що спричиняє поляризацію їх атомно-молекулярних орбіталей, перерозподіл атомних зарядів і, що особливо важливо, виникнення неспарених електронів. Останнє найбільше проявляється за зміни спінових електронних густин, які визначають підвищену поверхневу адсорбційну активність атомних центрів обох контактуючих поверхонь (рис. 4). У трьохцентровому реакційному центрі (область *A*) нагромаджується підвищена спінова густина, тобто відбувається електронне неспарення з локалізацією вільних електронів. Ця область з'являється під впливом контактуючих поверхонь навіть у вакуумі.

Найбільша спінова густина, а отже, найвища ймовірність виникнення орбіталі з неспареним, особливо реакційно здатним електроном, зафіксована у трьохцентровому атомному центрі *A* поверхневої площини алюмінію і містковому центрі площини заліза *B* (табл. 2). Решта адсорбційних положень володіють дуже низькими значеннями спінової густини і лише слабо змінюються у різних середовищах. У той же час високе значення спінової густини (0,3415 e) свідчить про особливу активність реакційного центру і його здатність викликати хімічну взаємодію з молекулами гліцерину. Ця молекула зазнає ряд хімічних перетворень, в результаті яких корозійно-активні іони хлору десорбують з поверхні обох металів і енергія адгезійного зв'язку між ними понижується.

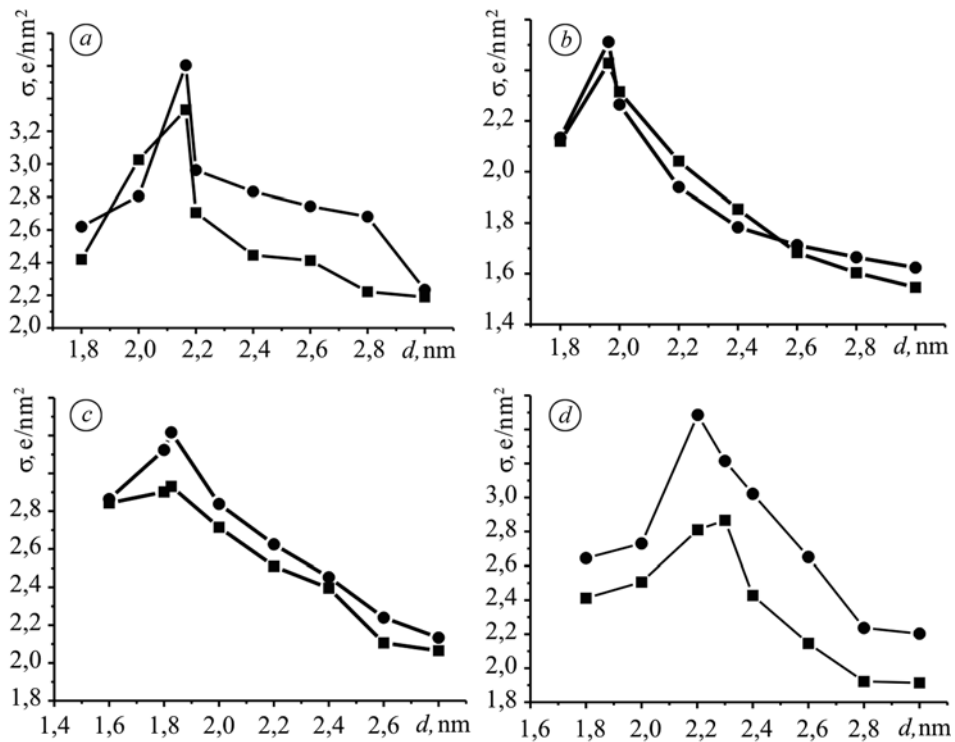


Рис. 3. Залежності питомої густини заряду на поверхні кластерів алюмінію та заліза від віддалі між ними у вакуумі (а) та корозивному середовищі: воді (b), вода + іон хлору + гліцерин (c), вода + іон хлору (d); ■ – Al; ● – Fe.

Fig. 3. Dependence of specific current density on the Al and Fe surfaces on the distance between them in vacuum (a) and corrosive environment: water (b), water + chlorine ion + glycerin (c), water + chlorine ion (d); ■ – Al; ● – Fe.

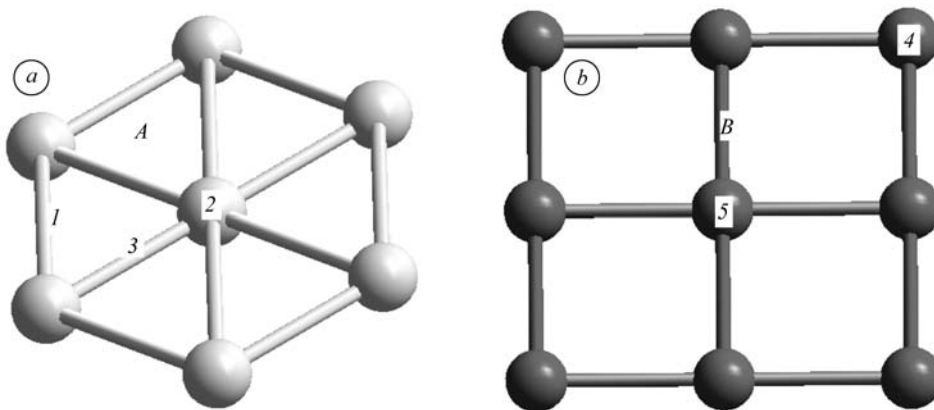


Рис. 4. Місця на поверхні кластерів алюмінію (а) та заліза (b) із підвищеними значеннями спінових густин: 2, 4, 5 – надатомні; 1, 3, B – місткові; A – трьохцентрові адсорбційні положення.

Fig. 4. Sites on the surfaces of aluminium (a) and iron (b) clusters with higher spin densities: 2, 4, 5 – atom atop; 1, 3, B – bridge; A – three-centered adsorption sites.

Таблиця 2. Розраховані значення спінових густин (в одиницях заряду електрона) для різних адсорбційних положень контактуючих поверхонь алюмінію та заліза у вакуумі та середовищі

Місця адсорбції (рис. 4)	Алюміній/залізо				
	вакуум	H ₂ O	H ₂ O + Cl ⁻	H ₂ O + C ₃ H ₅ (OH) ₃	H ₂ O + Cl ⁻ + C ₃ H ₅ (OH) ₃
1	0,0032/-	0,0015/-	0,0018/-	0,0012/-	0,0014/-
2	0,0085/-	0,0022/-	0,0025/-	0,0018/-	0,0021/-
3	0,0265/-	0,0126/-	0,0128/-	0,0114/-	0,0125/-
4	-/0,0014	-/0,0006	-/0,0011	-/-	-/-
5	-/0,0562	-/0,0246	-/0,0254	-/-	-/-
A	0,1828/-	0,1126/-	0,1132/-	0,3415/-	0,2603/-
B	-/0,0063	-/0,0053	-/0,0065	-/0,0126	-/0,0102

ВИСНОВКИ

Наведені розрахунки та їх аналіз є досить спрощені і стосуються лише початкової стадії впливу середовища на контактну взаємодію різнорідних металів. Однак вони дають можливість зробити ряд важливих висновків. По-перше, молекули та іони середовища взаємодіють з поверхнями контактуючих металів, впливаючи на енергію адгезії внаслідок зміни електронної структури поверхневих адсорбційних центрів, зокрема розподілу заряду та спінових електронних густин. По-друге, енергія адгезії залежить від сумарного внеску поверхневих енергій обох контактуючих металів і має “квазіхімічний характер”, тобто її значення є проміжне між хемосорбційною та енергією сил фізичної природи (Ван-дер-Ваальса). Частинки середовища між кластерами найбільше змінюють енергію адгезії гетерогенних кластерів металів, зокрема алюміній–залізо та алюміній–хром. Тут енергія адгезії зростає у декілька разів за внесення корозивно-активних аніонів хлору. З додаванням поверхнево-активної молекули гліцерину енергія адгезії контактуючих металів знижується у присутності як молекул води, так і аніонів хлору на 20...80%.

РЕЗЮМЕ. Построена модель контактного взаємодіяння разнородных металлов Al-Fe, Al-Cr, Cu-Al и Cu-Fe при наличии частиц коррозионной среды с использованием квантово-химического метода функционала плотности с обменно-корреляционным функционалом GGA и базисным набором LANL2DZ в кластерном приближении. Рассчитана энергия адгезии кластеров разнородных металлов и выявлена зависимость ее значения от состава коррозионной среды. Установлено, что энергия адгезии разнородных металлов определяется суммарным взносом поверхностных энергий обоих контактирующих металлов и имеет “квазихимический характер”, т. е. ее значение промежуточное между хемосорбционной и энергией сил физической природы. Зафиксировано существенное изменение распределения поверхностных зарядов и спиновых электронных плотностей контактирующих металлов при их взаимодействии с молекулами воды, ионами хлора и молекулами глицерина.

SUMMARY. A contact interaction model was developed for different metals Al-Fe, Al-Cr, Cu-Al and Cu-Fe in the presence of corrosive environment particles by means of the quantum chemical method of density functional with exchange correlation of generalized gradient approximation and LANL2DZ basis set in the cluster approximation. Adhesion energy was calculated for different metal clusters and its dependence on corrosive environment composition was calculated. Adhesion energy values were shown to be determined by the summary contribution of both contacting metal surface energies. It has a “quasichemical” character, its value being intermediate of chemisorptions energy and physical nature energy. A sufficient alteration of

surface charge distribution and spin electron densities for contacting metals under their interaction with water molecules, chlorine ions and glycerin molecules was established.

1. *Шоркин В. С., Гордон В. А., Батранина М. А.* Учет нелокального взаимодействия частиц среды в рамках локальной теории упругости // Изв. ТулГУ. Сер. Математика. Механика. Информатика. – 2005. – **11**, Вып. 2. – С. 160–173.
2. *Вакилов А. Н., Мамонова М. В., Прудников В. В.* Адгезия металлов и полупроводников в рамках диэлектрического формализма // Физика твердого тела. – 1997. – **39**, № 6. – С. 964–967.
3. *Молекулярное моделирование мезоскопических композитных систем. Структура и микромеханические свойства / Ю. Г. Яновский, Е. А. Никитина, Ю. Н. Карнет и др.* // Физическая мезомеханика. – 2005. – № 8. – С. 61–75.
4. *Braun O. M. and Naumovets A. G.* Nanotribology: Microscopic mechanisms of friction // Surf. Sci. Reports. – 2006. – **60**. – P. 79–158.
5. *Квантовохимическое моделирование процессов взаимодействия глицерина с медью при трении в условиях безызносности / А. С. Кужаров, М. Е. Клецкий, В. Э. Бурлакова, С. Г. Курень* // Вестник ДонГТУ. – 2004. – № 4, Вып. 22. – С. 480–484.
6. *Siegel D. J., Hector L. G., and Adams J. B.* First-principles study of metal–carbide/nitride adhesion: Al/VC vs. Al/VN // Acta Materialia. – 2002. – **50**. – P. 619–631.
7. *Friction and wear of coated surfaces – scales, modelling and simulation of tribomechanisms / K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Laukkanen, and K. Wallin* // Surface & Coatings Technology. – 2007. – **202**. – P. 1034–1049
8. *Adhesion, Lubrication, and Wear on the Atomic Scale / J. B. Adams, L. G. Hector, D. J. Siegel, et al.* // Surface and interface analysis. – 2001. – **31**. – P. 619–626.
9. *Шапник М. С.* Металлокластеры // Соросовский образовательный журн. – 1999. – № 5. – С. 54–59.
10. *Бажин И. В., Лецева О. А., Никифоров И. Я.* Электронная структура наноразмерных металлических кластеров // Физика твердого тела. – 2006. – **48**, Вып. 4. – С. 726–731.
11. *Stewart J. J. P.* Морас: a semiempirical molecular orbital program // J. Comput.-Aided Mol. Des. – 1990. – **4**, № 1. – P. 1–105.
12. *StoBe2008, Version 3.0.* K. Hermann, L. G. M. Pettersson, M. E. Casida, et al. (<http://www.fhi-berlin.mpg.de/~hermann/StoBe/index.html>)
13. *Похмурський В. І., Копилець В. І., Корній С. А.* Теоретичні дослідження каталітичних властивостей нанокластера нікелю у середовищі із вмістом монооксиду вуглецю та кисню // Наноструктурне матеріалознавство. – 2005. – № 2–6. – С. 51–58.
14. <http://www.hyper.com>
15. *Stewart J. J. P.* Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements // J. Mol. Model. – 2007. – **13**. – P. 1173–1213.
16. *Becke A. D.* Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – **98** (7) – P. 5648–5563.
17. *Hay P. J. and Wadt W. R.* Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg // Ibid. – 1985. – **82**. – P. 270–284.
18. *Василь Похмурський, Володимир Копилець, Сергій Корній.* Молекулярне моделювання контактної взаємодії різномірних металів у присутності корозивного середовища // Фіз.-хім. механіка матеріалів. Спец. випуск № 8: Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів (матеріали X Міжнар. конф.-виставки “КОРОЗІЯ-2010” Львів, 8–10.06.2010). – 2010. – Т. 2. – С. 536–542.
19. *Baskes M. I.* The status role of modeling and simulation in materials science and engineering // Solid State & Materials Science. – 1999. – **4**. – P. 273–277.

Одержано 03.09.2010