

УДК 538.911; 536.422

**ДИОКСИД КРЕМНИЯ КАК ВОЗМОЖНЫЙ ТВЕРДЫЙ ХРАНИТЕЛЬ
УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА***Заводинский В. Г.¹*

SILICON DIOXIDE AS POSSIBLE SOLID KEEPER OF CARBON DIOXIDE

Zavodinsky V.G.

Quantum mechanical calculations of the first principles were used for the modelling conjectured compound $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_2$, which could be synthesized from the silicon dioxide in the form of β -cristobalite by way of partially substitution of SiO_2 complexes to molecules CO_2 . The modelling shows, that the compound $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_2$ is quasi-resistant, if the content of CO_2 in it doesn't exceed 37%. The conditions of the stability of ring-shaped nanoparticles, such as $\text{Si}_{6-n}\text{C}_n\text{O}_{12}$, as possible germs for the formation of $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_2$ compound from molecules SiO_2 and CO_2 were also examined.

Keywords: silicon dioxide, carbon dioxide, first-principle calculations

Введение

Проблема возрастания содержания углекислого газа в атмосфере относится к числу глобальных проблем современного человечества. Один из возможных путей уменьшения растущего количества CO_2 заключается в переводе углекислого газа в твердое состояние. При этом речь идет не о молекулярном «сухом льде», в который превращается углекислый газ при его охлаждении до $-56,5^\circ\text{C}$ и который легко сублимируется при комнатной температуре, а о настоящем кристаллическом твердом состоянии. В 1999 г. в пионерской работе [1] сообщалось о синтезе (при температуре 1800 К и давлении 40 ГПа) кристаллического диоксида кремния с кварцеподобной структурой. Вскоре после этого было проведено [2] моделирование различных возможных фаз твердого CO_2 с использованием теории функционала электронной плотности и метода псевдопотенциала и сделан вывод о возможности перехода из молекулярной фазы в кварцеподобную в области от 35 до 60 ГПа. Более поздние вычисления [3] показали, что наиболее устойчивой твердой фазой CO_2 является β -кристобалит. В 2007 году продемонстрирована полимеризация CO_2 даже при комнатной температуре [4], правда, при высоком давлении — 80 ГПа. Появи-

лось еще несколько работ как экспериментальных, так и теоретических, по исследованию перехода газообразного CO_2 в различные твердые фазы [5–8], однако главная проблема — неустойчивость кристаллического CO_2 при нормальных давлениях — остается неразрешенной. В то же время природа демонстрирует нам высокую стабильность аналогичного по структуре соединения — β -кристобалита SiO_2 ! Возникает вопрос: нельзя ли на основе β -кристобалита SiO_2 синтезировать такое устойчивое соединение, в котором часть атомов кремния была бы заменена атомами углерода? Если ответ будет положительным, такая система может рассматриваться как возможный твердый хранитель для углекислого газа.

1. Детали вычислений

Моделирование проводилось в рамках теории функционала плотности (ТФП) [9, 10] и метода псевдопотенциала [11] с использованием базиса плоских волн. ТФП, позволяющая существенно повысить эффективность решения квантово-механических задач, основана на теореме Кона-Шема [9], из которой следует, что одночастичные электронные энергии ε_i и волновые функции ψ_i (i — номер квантового состояния) могут быть найдены

¹Заводинский Виктор Григорьевич, д-р физ.-мат. наук, директор Института материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН; e-mail: vzavod@mail.ru

из системы уравнений

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}),$$

где \hbar — постоянная Планка (деленная на 2π), m — масса электрона, \mathbf{r} — трехмерный вектор координат (x, y, z) , V_{eff} — эффективный потенциал,

$$V_{\text{eff}} = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{e^2 n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 \mathbf{r}' + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}),$$

а V_{XC} — обменно-корреляционный потенциал, который может быть найден в том или ином приближении. Наиболее популярными являются приближение локальной плотности (ПЛП) [12, 13] и приближение обобщенных градиентов (ПОГ) [14]. В тех случаях, когда внешний потенциал зависит от спина, для V_{XC} также необходимо использовать аппроксимацию, зависящую как от суммарной электронной плотности $n(\mathbf{r})$, так и по отдельности от плотности электронов со спином вверх $n_{\uparrow}(\mathbf{r})$ и спином вниз $n_{\downarrow}(\mathbf{r})$. В нашем случае спиновая поляризация отсутствовала, и ТФП использовались в спин-ограниченном варианте.

Необходимость использования метода псевдопотенциала заключается в следующем. Если все электроны исследуемой системы включены в вычисления, V_{ext} должен включать в себя полный кулоновский потенциал ядер. При этом быстрые осцилляции волновых функций вблизи ядер, обусловленные сильным локальным потенциалом и условиями ортогональности состояний, приводят к необходимости использования очень большого набора плоских волн для их отображения. Однако остовные электроны различных атомов почти не участвуют в межатомных взаимодействиях, в которых в основном участвуют валентные электроны. Поэтому состояния остовных электронов можно считать фиксированными, и для каждого элемента можно сконструировать такой псевдопотенциал, который учитывает все вклады ядра и остовных электронов [11]. Псевдоволновые функции, соответствующие такому модифицированному потенциалу, не испытывают быстрых осцилляций вблизи ядра и не требуют большого числа плоских волн для своего представления. В расчетах межатомных взаимодействий теперь участвуют только валентные электроны, что значительно ускоряет вычисления.

Сконструированный таким образом псевдопотенциал, совпадает с истинным потенциалом в пространстве за неким радиусом, именуемым радиусом остова. Аналогичным образом каждая псевдоволновая функция совпадает с истинной волновой функцией в этой же области. И, конечно, зарядовая плотность за пределами остова должна совпадать с истинной зарядовой плотностью. Таким образом, интегралы от квадрата амплитуд истинной и псевдоволновой функций за пределами остова должны быть идентичными. Это условие называется сохранением нормы [15].

Атомные свойства элемента должны также сохраняться, включая фазовые сдвиги при рассеянии на ядре. Эти фазовые сдвиги должны быть различными для различных орбитальных моментов, поэтому в общем случае псевдопотенциал должен быть нелокальным, имеющим проекции на различные орбитальные компоненты. Часто его представляют в так называемой сепарабельной форме [16]

$$V = V_{\text{loc}} + \sum_{l,m} (V_l - V_{\text{loc}}) \hat{P}_{l,m},$$

где $\hat{P}_{l,m}$ — проекторы электронных волновых функции на собственные функции различных орбитальных состояний. Выбор V_{loc} условен, и он исключается из суммы соответствующих проекторов, если в качестве его используется один из V_l .

В данном случае псевдопотенциалы для атомов Si, C и O находились с помощью программного пакета FHI96PP [17] по схеме Труллера-Мартинса [18]. Тестирование потенциалов, проведенное ранее [19, 20], показало их хорошую применимость для систем, содержащих оксиды кремния и углерода.

Все базовые расчеты проводились с помощью пакета FHI96md [21] с использованием градиентной аппроксимации [14]. Для моделирования замещения атомов кремния атомами углерода в решетке β -квартцита использовалась суперячейка, содержащая 8 атомов Si и 16 атомов O. Вычисления проводились в двух специальных точках зоны Бриллюэна: $(1/4, 1/4, 1/4)$ и $(1/4, 1/4, 3/4)$ с набором плоских волн, ограниченных энергией 40 Ry. Равновесные положения атомов определялись путем нахождения сил, действующих на них со стороны других атомов, и смещения их в такие позиции, где силы становились исчезающе малыми. Самосогласование по полной энергии проводилось с точностью 0,005 эВ.

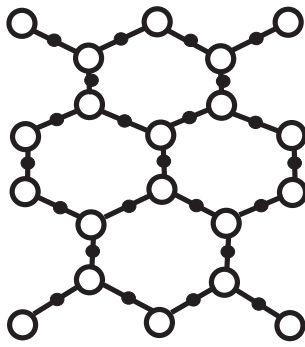


Рис. 1. Схема расположения атомов в решетке β -кristобаллита SiO_2 . Светлые кружки — атомы кремния, темные — атомы кислорода

Решетка β -кristобаллита SiO_2 показана на рис. 1 (в проекции на плоскость). Она может быть получена из алмазоподобной решетки кремния путем вставки атома кислорода в каждую связь Si–Si. Расчетная равновесная постоянная решетки SiO_2 оказалась равной 0,735 нм, что близко к экспериментальной величине 0,716 нм. Когда некоторые атомы Si заменялись на атомы C (или, иными словами, некоторые молекулы SiO_2 заменялись молекулами CO_2), вся получаемая система $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_2$ релаксировала, и находилась новая равновесная постоянная решетки. Ее величина линейно уменьшается с увеличением содержания углерода и равна 0,667 нм для $x = 0,5$.

2. Результаты и обсуждение

Основой работы был анализ энергетической стабильности системы $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_2$ (β -кristобаллит SiO_2 , в котором часть атомов кремния заменена на атомы углерода). Под энергетической стабильностью понималась устойчивость системы по отношению к выходу молекул CO_2 из нее — в свободное газообразное состояние. Энергетическая схема такого выхода изображена на рис. 2.

Для анализа энергетики данной системы вычислялась средняя энергия связи E_{bind} , приходящаяся на одну молекулу диоксида (SiO_2 или CO_2), энергия внедрения E_{embed} молекулы CO_2 и энергетический барьер E_{barrier} для удаления молекулы CO_2 из решетки $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_2$

$$E_{\text{bind}} = \frac{1}{8} (E(\text{Si}_{8-n}\text{C}_n\text{O}_{16}) - (8-n)E(\text{SiO}_2^{\text{mol}}) - nE(\text{CO}_2^{\text{mol}})),$$

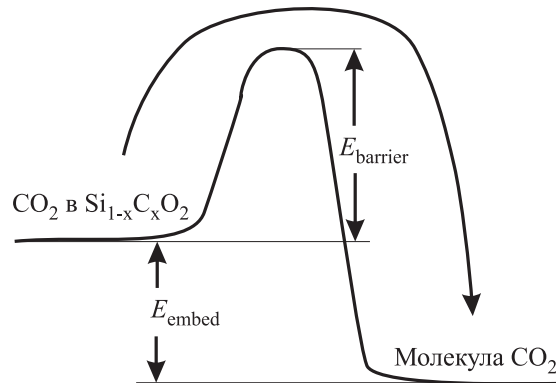


Рис. 2. Энергетика перехода молекулы CO_2 из твердого кремний-углеродного диоксида в молекулярное, газовое состояние

$$E_{\text{embed}} = \frac{1}{8} (E(\text{Si}_{8-n}\text{C}_n\text{O}_{16}) - E(\text{Si}_8\text{O}_{16}) + nE(\text{CO}_2^{\text{solid}}) - n \cdot E(\text{CO}_2^{\text{mol}})),$$

$$E_{\text{barrier}} = E(\text{Si}_{8-n}\text{C}_n\text{O}_{16}) - E(\text{Si}_{8-n}\text{C}_{n-1}\text{O}_{14}) - E(\text{CO}_2^{\text{mol}}),$$

где n — число атомов углерода в суперячейке ($n < 8$), $E(\text{SiO}_2^{\text{mol}})$ и $E(\text{CO}_2^{\text{mol}})$ — энергии свободных молекул SiO_2 и CO_2 , $E(\text{SiO}_2^{\text{mol}}) = E(\text{Si}_8\text{O}_{16})/8$.

Результаты вычислений отображены на рис. 3, из которого видно, что энергия связи E_{bind} отрицательна для $n < 5$, что соответствует $x < 0,625$ в формуле $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_2$. Однако в этой же точке ($n = 5$) равен нулю барьер E_{barrier} для выхода CO_2 из твердой системы $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_2$. Для стабильности $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_2$ необходимо (кроме условия отрицательности E_{bind}) условие $E_{\text{barrier}} > E_{\text{embed}}$. В противном случае энергия E_{embed} , высвобождающаяся при выходе одной молекулы CO_2 , будет превышать энергию E_{barrier} , необходимую для выхода следующей молекулы. Условие $E_{\text{barrier}} > E_{\text{embed}}$ удовлетворяется при $n \leq 3$, что соответствует $x \leq 0,375$. При больших концентрациях дополнительные молекулы CO_2 выделяются из твердой системы $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_2$ и превращаются в газ.

Другими словами, более трети атомов кремния в β -кristобаллите SiO_2 может быть заменена атомами углерода, и эта замена происходит без потери стабильности решетки. Конечно, такая стабильность не абсолютна, поскольку энергия молекулы CO_2 в системе $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_2$ выше, чем в газе. Однако

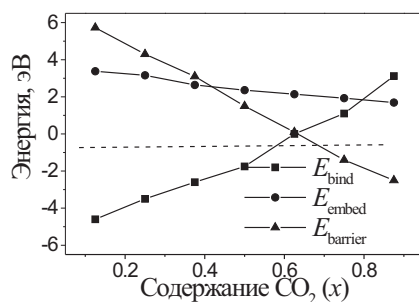


Рис. 3. Энергетические характеристики, описывающие стабильность твердой системы $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_2$, как функции содержания углерода x

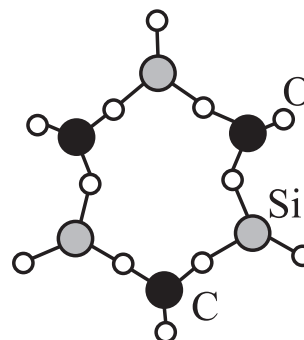


Рис. 4. Схема кольца $\text{Si}_3\text{C}_3\text{O}_{12}$

Энергия связи на одну молекулу в кольце $\text{Si}_{6-n}\text{C}_n\text{O}_{12}$

	$\text{Si}_5\text{C}_1\text{O}_{12}$	$\text{Si}_4\text{C}_2\text{O}_{12}$	$\text{Si}_3\text{C}_3\text{O}_{12}$
E_{bind} , эВ	-1,8	-1,2	-0,5

высота барьера E_{barrier} для выхода молекулы CO_2 из $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_2$ довольно велика и составляет 3–5 эВ, что делает систему стабильной при обычных температурах и позволяет рассматривать ее как возможное хранилище углекислого газа в твердом состоянии.

Возникает вопрос: каким образом можно переводить углекислый газ в твердое состояние? В силу чрезвычайной важности проблемы, можно надеяться, что соответствующие методы и технологии будут найдены и развиты в ближайшем будущем. Но уже сейчас можно предположить, что один из возможных путей будет связан с непосредственным синтезом твердого состояния из молекул.

Расчеты показывают, что молекулы CO_2 отталкиваются друг от друга (как и следовало ожидать). Однако две молекулы SiO_2 притягиваются друг к другу с энергией связи, равной –2,5 эВ. Когда две молекулы SiO_2 и две молекулы CO_2 образуют кольцо, такая система $\text{SiO}_2\text{--CO}_2$ оказывается стабильной с энергией связи $E_{\text{bind}} = -0,8$ эВ на молекулу. Такие же вычисления для кольца из шести молекул (рис. 4) дают сходные результаты, представленные в таблице.

Таким образом, шести-молекулярные кольца $\text{Si}_{6-n}\text{C}_n\text{O}_{12}$ практически наполовину могут состоять из диоксида углерода, а поскольку решетка β -кristобалита построена из шести-молекулярных колец, рассмотренные наноразмерные комплексы $\text{Si}_{6-n}\text{C}_n\text{O}_{12}$ могут играть роль зародышей твердой системы $\text{Si}_{1-x}\text{C}_x\text{O}_2$.

Заключение

Квантово-механическое моделирование показывает, что молекулы CO_2 могут удерживаться в твердом состоянии, будучи внедренными в решетку диоксида кремния в виде β -кristобалита. Данное твердое состояние может быть устойчивым при нормальных давлениях и температурах, если содержание CO_2 не превышает 37 %.

Литература

1. Iota V., Yoo C.-S., Cynn H. Quartzlike Carbon Dioxide: An Optically Nonlinear Extended Solid at High Pressures and Temperatures // Science. 1999. Vol. 283. P. 1510–1513.
2. Serra S., Cavazzoni C., Chiarotti G. L., Scandollo S., Tosatti E. Pressure-Induced Solid Carbonates from Molecular CO_2 by Computer Simulation // Science. 1999. Vol. 284. P. 788–790.
3. Dong J., Tomfohr J. K., Sankey O. F. Nonmolecular carbon dioxide (CO_2) solids // Science. 2000. Vol. 287. P. 11a1–11a3.
4. Kume T., Ohya Y., Nagata M., Sasaki S., Shimizu H. A transformation of carbon dioxide to nonmolecular solid at room temperature and high pressure // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 102. P. 053501–0535015.
5. Santoro M., Gorelli F. A., Bini, Ruocco R. G., Scandollo S., Crichton W. A. Amorphous silica-like carbon dioxide // Nature. 2006. Vol. 441. P. 857–860.
6. Togo A., Oba F., Tanaka I. Transition pathway of CO_2 crystals under high pressures // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. P. 184101–1841015.

7. *Iota V., Yoo C.-S., Klepeis J.-H., Jenei Z., Evans W., Cynn H.* Six-fold coordinated carbon dioxide VI // *Nature Materials*. 2007. Vol. 6. P. 34–38.
8. *Montoya J. A., Rousseau R., Santoro M., Gorelli F., Scandolo S.* Mixed Threefold and Fourfold Carbon Coordination in Compressed CO₂ // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 100. P. 163002–1630024.
9. *Hohenberg H., Kohn W.* Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* 1964. Vol. 136. P. B864–B871.
10. *Kohn W., Sham J. L.* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* 1965. Vol. 140. P. A1133–A1138.
11. *Cohen M. L., Heine V.* Pseudopotential theory of cohesion and structure // In: *Ehrenreich H., Seitz F., Turnbull D., editors. Solid State Physics*, New York: Academic Press. 1970. Vol. 24. P. 38–249.
12. *Ceperley D. M., Alder B. J.* Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method // *Phys. Rev. Lett.* 1980. Vol. 45. P. 566–569.
13. *Perdew J. P., Zunger A.* Self interaction correction to density functional approximations for many electron systems // *Phys. Rev. B*. 1981. Vol. 23. P. 5048–5079.
14. *Perdew J. P., Wang Y.* Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy // *Phys. Rev. B*. 1986. Vol. 33. P. 8800–8802.
15. *Hamann D. R.* General norm-conserving pseudopotentials // *Phys. Rev. B*. 1989. Vol. 40. P. 2980–2991.
16. *Kleinman L., Bylander D. M.* Efficacious form for model pseudopotentials // *Phys. Rev. Lett.* 1982. Vol. 48. P. 1425–1428.
17. *Fuchs M., Scheffler M.* Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density functional theory // *Comp. Phys. Commun.* 1999. Vol. 119. P. 67–165.
18. *Troullier N., Martins J. L.* Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations // *Phys. Rev. B*. 1991. Vol. 43. P. 1993–2006.
19. *Гниденко А. А., Заводинский В. Г.* Влияние кислорода на структуру и электронные свойства нанокластеров кремния Si_n (*n* = 5, 6, 10, 18) // *Физика и техника полупроводников*. 2008. Том 42. Вып. 7. С. 817–822.
20. *Zavodinsky V. G., Mikhailenko E. A.* Quantum-mechanics simulation of carbon nanoclusters and their activities in reactions with molecular oxygen // *Comp. Mater. Sci.* 2006. Vol. 36. P. 159–165.
21. *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 // *Comp. Phys. Commun.* 1997. Vol. 107. P. 187–238.

Ключевые слова: диоксид кремния, углекислый газ, расчеты из первых принципов

Статья поступила 17 марта 2010 г.

Институт материаловедения Хабаровского научного центра Дальневосточного отделения РАН, г. Хабаровск

© Заводинский В. Г., 2010