

固态二氧化碳电子结构及性能的理论研究*

屈年瑞 高发明[†]

(燕山大学应用化学系, 秦皇岛 066004)

(2010年5月5日收到; 2010年10月3日收到修改稿)

采用基于赝势平面波理论的第一性原理计算方法, 研究了9种结构的固态二氧化碳的结构和性质. 经过结构的几何优化, 得到 α 石英稳定结构晶格常数与他人的计算值基本一致. 通过对平衡态能量的分析, 我们得出 β 方石英(cristobalite)结构是能量最低的结构. 这与文献的研究结果一致. 对弹性性质的计算结果表明, 除了超石英(stishovite)和立方黄铁矿(cubic-pyrite)结构之外, 其他的结构都是弹性稳定的. 利用基于Mulliken轨道重叠布居数的共价固体本征硬度计算方法, 预测了各个结构的本征硬度值. 结果表明, 它们都不是超硬材料. 研究了孤对电子对固态二氧化碳硬度的影响.

关键词: 第一性原理计算, 固态二氧化碳, 电子结构, 硬度

PACS: 71.15.Mb, 62.20.Qp

1. 引言

近年来大量的研究表明: 二氧化碳从分子气体形态经过低温压缩成干冰后, 在金刚石压腔(DAC)中随着温度和压力的提高, 经过一系列相变也可以转变成类似二氧化硅的完全共价化合物. 迄今为止, 高压实验中获得的固态二氧化碳多型体一共有以下5种: $\text{CO}_2\text{-II}$ ^[1], $\text{CO}_2\text{-III}$ ^[2], $\text{CO}_2\text{-IV}$ ^[3], $\text{CO}_2\text{-V}$ ^[4], $\text{CO}_2\text{-VI}$ ^[5]. 其中 $\text{CO}_2\text{-II}$, $\text{CO}_2\text{-III}$, $\text{CO}_2\text{-IV}$ 是介于分子晶体和共价晶体之间的中间态^[6], 而 $\text{CO}_2\text{-V}$ 则是一种完全共价的固相, 于1999年被Iota等^[4]在DAC中40 GPa, 1800 K条件下合成, 据称 $\text{CO}_2\text{-V}$ 是类似石英(quartz)结构. Sera等^[7]根据对照拉曼光谱和平衡能量最低的方法推测其为 α 石英结构. 随后, Dong等^[8]发现在系列石英结构中, β 方石英(cristobalite)结构比 α 石英结构具有更低的形成能, 并且其光谱也符合实验得出的拉曼光谱结构. 与此同时, Yoo等^[9]对 $\text{CO}_2\text{-V}$ 的结构进行了进一步的研究, 认为其结构是类似磷石英的 $P2_12_12_1$ 结构, 并且实验测得其体弹性模量 $B_0 = 365$ GPa, 与立方氮化硼相当. 2000年, Holm等^[10]对上述结构进行了第一性原理的相

变及电子结构的研究, 并预测在更高的压力下二氧化碳存在着类似超石英结构. 然而, 在随后的研究中, Dong等^[11]对4配位的二氧化碳结构系统做了力学性质的研究, 发现上述结构在光谱结构中符合实验现象, 而在晶胞结构和力学性质方面差强人意: 在高压下的晶体结构偏差超过20%, 而在零压下计算出的体弹性模量仅为实验值的1/2甚至1/3. 至此, $\text{CO}_2\text{-V}$ 的结构又变得有些模糊不清了. 而在2006年, Iota等^[5]又在DAC中, 600 K温度和51 GPa压力下合成了 $\text{CO}_2\text{-VI}$, 并根据拉曼光谱用对比同族氧化物的方法, 推测该相应该是类似超石英(stishovite)的6配位结构. 可是在2008年, Montoya等^[12]提出Iota等合成的 $\text{CO}_2\text{-VI}$ 并不是6配位的超石英结构, 而是3配位与4配位结构的混杂形成的层状结构. 由于二氧化碳的高压固相不能淬火到常温常压, 无法获得其单晶, 很难确切地进行实验表征, 使得高压固相的二氧化碳结构问题至今也未能得到解决. 因此, 对固态二氧化碳做进一步的电子结构及性能的理论研究是必要的. 本文将采用第一性原理的计算方法, 用Material Studio软件中的CASTEP模块对固态二氧化碳做电子结构和力学性质的计算. 从现有文献中的研究结果可以肯定的两点是: 一是固态二氧

* 国家自然科学基金(批准号: 50672080)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: fmgao@ysu.edu.cn

化碳的不同结构是确实存在的,并且极有可能是类似二氧化硅的各种结构;二是由于 $\text{CO}_2\text{-V}$ 的体弹性模量 $B_0 = 365 \text{ GPa}$,与立方氮化硼相当,而 $\text{CO}_2\text{-VI}$ 具有类似超石英的结构(超石英结构的二氧化硅在其所有结构中是最硬的^[13]),所以人们普遍认为这两种固态二氧化碳是潜在的超硬材料.基于此,本文将选取二氧化硅的典型结构为石英、方石英、磷石英、超石英以及自建的立方黄铁矿结构,构建二氧化碳的晶胞模型,用基于密度泛函理论的第一性原理平面波赝势方法优化计算各种结构模型,寻找平衡态能量最低的结构,采用弹性稳定的判断方法,判断其零压力下的稳定性.对于那些有可能稳定的结构,计算其平衡态能量、电子态密度、弹性性质等,尤其是计算它们的硬度,以澄清固态二氧化碳是否为超硬材料这一问题.

2. 理论方法

我们采用的软件是 Material Studio 软件包中 CASTEP 程序^[14].交换相关项分别采用局域密度近似中的 LDA-CAPZ 和广义梯度近似中的 GGA-PBE 来处理.芯电子与价电子之间的相互作用通过 Vanderbilt 型赝势表示;布里渊区的特殊点积分通过 Monkhorst-Pack 方法实现;平面波的截断能量对所有的固态二氧化碳结构都采用 380 eV ; α 石英、 β 石英结构的 k 点为 $7 \times 7 \times 6$; α 方石英、 β 方石英结构的 k 点为 $6 \times 6 \times 4$; $C9$ 结构的 k 点为 $4 \times 4 \times 4$; 六方(hexagonal)结构的 k 点为 $7 \times 7 \times 4$; $P2_12_12_1$ 结构的 k 点为 $4 \times 7 \times 4$; 立方黄铁矿结构的 k 点为 $7 \times 7 \times 4$; 超石英结构的 k 点为 $5 \times 5 \times 12$.

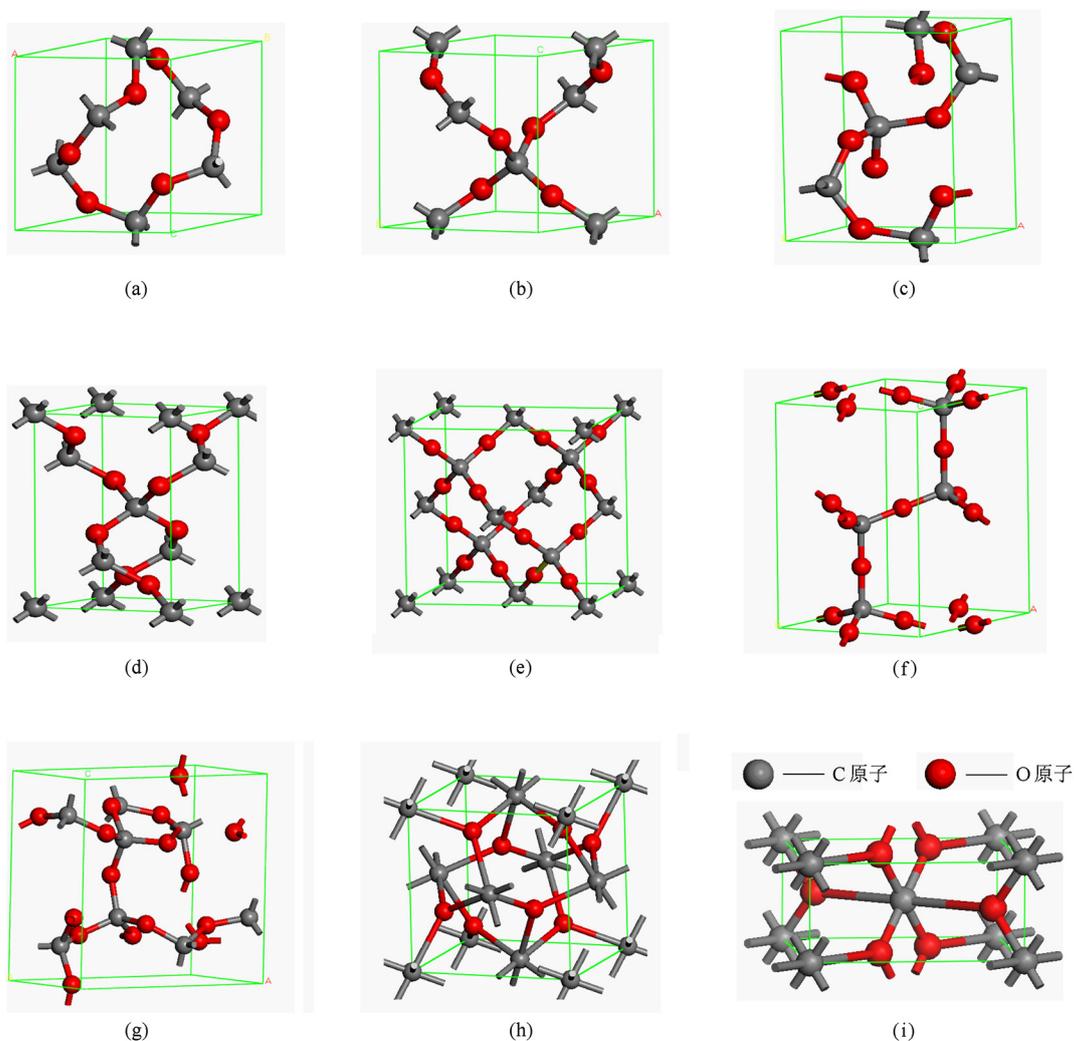


图1 固态二氧化碳的结构模型 (a) α 石英;(b) β 石英;(c) α 方石英;(d) β 方石英;(e) C9;(f) 六方石英;(g) $P2_12_12_1$;(h) 立方黄铁矿结构;(i) 超石英

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构优化

优化后的固态二氧化碳的结构如图 1 所示. 由图 1 可发现, 这 9 种结构可分为两类, 碳原子 6 配位和碳原子 4 配位结构. 对于 6 配位的超石英结构, 优化后 1 个碳与 4 个氧同处于同一平面, 而另两个氧原子与碳原子之间的距离已经不成键, 此外碳原子还直接与碳原子成键. 而 6 配位的立方黄铁矿结构, 优化后显得极为紧凑, 所有碳原子具有标准的 6 配位结构, 其中与氧原子成键的 3 个碳原子和该氧原子共处同一个平面, 且与相邻的氧原子也有相互作用(距离为 1.514 Å). 对于所有碳 4 配位结构, 我们先考察六方与 C9 这两种. 这两种结构中所有 C—O—C 键角都为 180°. 我们发现一个有趣的现象, 就是所有的碳原子居然构成了金刚石的结构, 六方构成的是立方金刚石结构而 C9 构成的是六方金刚石结构, 不同的只是这个结构的碳原子之间的距离已经不再成键(距离大于 2.7 Å), 而是通过氧原子以三点一线的方式联系在一起. 并且六方结构与金刚石的六方相还有一个不同之处是在 *c* 轴方向上, 碳

与碳之间的距离(2.727 Å)要比其他方向上的距离(2.731 Å)小, 这可能是因为尽管六方相沿 *c* 轴方向氧原子形成的是重叠式构象, 但是由于氧的距离已经足够远, 互相排斥作用极小, 重叠式构象的排斥作用已不是主导作用. 而所有的 4 配位结构的最主要区别就是 C—O—C 键角发生了改变, 造成了整个晶胞不同程度的扭曲. 经测量, C—O—C 键角由小到大依次为 β 方石英 (125.70°), P2₁2₁2₁ (128.09°), α 方石英 (129.58°), α 石英 (132.91°), β 石英 (143.77°), C9 (180°) 和六方 (180°). 键角的增加, 使得晶胞体积增加, 晶胞密度减小. 其中 β 方石英结构中的键角 125.70° 与 Deng 等^[15-21]的计算值(125°)十分接近. 在这些碳原子 4 配位结构中, 除了 P2₁2₁2₁ 结构, 其他结构中各自的 C—O—C 键角都相等. 而 P2₁2₁2₁ 结构中单位晶胞内的 C—O—C 键角共有 8 个, 两两相等, 分别为 123.92°, 130.21°, 125.83°, 132.39°, 为了方便与其他结构之间的角度-能量关系进行比较, 我们采用了算术平均值.

表 1 为优化后的固态二氧化碳不同结构的晶胞参数, 其中给出了文献[7, 13, 15]的数据, 与本文计算值对比后表明了我们的初步计算结果是相对可靠的, 这是进行下一步研究的基础.

表 1 零压力下晶体结构优化后的晶格参数

物质结构	空间群	近似方法	$a_0/\text{Å}$	$b_0/\text{Å}$	$c_0/\text{Å}$	N	$V/\text{Å}^3$	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
CO ₂ (α 石英)	P3 ₂ 21	GGA	4.061	4.061	4.596	3	21.88	3.340
CO ₂ (α 石英)	P3 ₂ 21	LDA	3.992	3.992	4.560	3	20.98	3.484
文献[7]的计算值			4.073	4.073	4.610			
CO ₂ (β 石英)	P6 ₂ 22	GGA	4.274	4.274	4.630	3	24.41	2.994
CO ₂ (β 石英)	P6 ₂ 22	LDA	4.223	4.223	4.621	3	23.79	3.072
CO ₂ (α 方石英)	P4 ₁ 2 ₁ 2	GGA	4.070	4.070	5.637	4	23.35	3.130
CO ₂ (α 方石英)	P4 ₁ 2 ₁ 2	LDA	3.990	3.990	5.544	4	22.07	3.312
CO ₂ (β 方石英)	I4 ₂ d	GGA	3.960	3.960	5.960	4	23.37	3.128
CO ₂ (β 方石英)	I4 ₂ d	LDA	3.889	3.889	5.907	4	22.34	3.272
CO ₂ (C9)	Fd3m	GGA	6.310	6.310	6.310	8	31.40	2.327
CO ₂ (C9)	Fd3m	LDA	6.279	6.279	6.279	8	30.94	2.362
CO ₂ (六方)	P6 ₃ /mmc	GGA	4.460	4.460	7.272	4	31.32	2.333
CO ₂ (六方)	P6 ₃ /mmc	LDA	4.441	4.441	7.237	4	30.90	2.365
CO ₂ (P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	GGA	7.114	3.983	6.763	8	23.95	3.051
CO ₂ (P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁)	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	LDA	7.083	3.965	6.742	8	23.66	3.088
CO ₂ (立方黄铁矿)	Pa3	GGA	4.134	4.134	4.134	4	17.66	4.139
CO ₂ (立方黄铁矿)	Pa3	LDA	4.071	4.071	4.071	4	16.87	4.332
CO ₂ (超石英)	P4 ₂ /mnm	GGA	5.351	5.351	2.139	2	30.62	2.386
CO ₂ (超石英)	P4 ₂ /mnm	LDA	4.799	4.799	2.136	2	24.59	2.972
SiO ₂ (超石英)	P4 ₂ /mnm	GGA	4.174	4.174	2.636	2	22.96	4.35
SiO ₂ (超石英)	P4 ₂ /mnm	LDA	4.086	4.086	2.632	2	21.34	4.42
文献[13]的实验值			4.230	4.230	2.670			
SiO ₂ (β 方石英)	I4 ₂ d	GGA	5.081	5.081	7.280	4	187.94	2.12
SiO ₂ (β 方石英)	I4 ₂ d	LDA	4.962	4.962	7.120	2	181.23	2.18
文献[15]的实验值			5.120	5.120	7.341			

3.2. 平衡态能量稳定性

图2反映了固态二氧化碳9种结构的平衡态能量,可以看出其平衡态能量由低到高顺序依次为β方石英, $P2_12_12_1$, α方石英, α石英, β石英, C9及六方,超石英,立方黄铁矿. Deng等^[21]给出的顺序依次为β方石英, α方石英, α石英, β石英, C9. 这两者是一致的,我们的研究结果也支持了β方石英结构是具有最低的平衡态能量的观点. 对于6配位结构,其能量高于4配位的结果也在意料之中. 因为6配位结构中, d轨道也参与成键,形成 sp^3d^2 杂化轨道,其能量远高于4配位成键的 sp^3 杂化轨道,所以6配位的结构能量最高. 而4配位结构随着C—O—C键角的增加,平衡态能量逐渐升高.

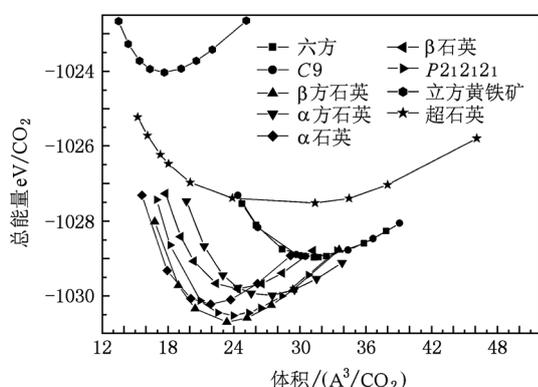


图2 固态二氧化碳平衡态总能量

3.3. 弹性性质

固体的弹性性质和很多其他基础性质相关,因此显得尤为重要. 弹性性质反映物体对于外力的形变及回复能力,它能提供固体的很多基本信

息,如体弹性模量、剪切模量、杨氏模量和泊松比^[16,17]. 同时可以通过弹性刚度系数的值来判断结构稳定性、近邻原子间的结合情况、结合的各向异性情况,甚至能得到一些热力学参数(如德拜温度). 因此我们计算了前面9种结构的固态二氧化碳晶体的弹性常数,相应的结果列在表2中. 根据计算的单晶弹性常数,我们首先检验这种结构从力学上是否能够稳定存在,亦即是否符合玻恩-黄稳定性判据.

通过验证表明,碳原子6配位结构立方黄铁矿结构与超石英结构均不符合弹性稳定要求,而4配位结构都满足稳定判断标准. 综合平衡能量最低和弹性稳定判断,我们认为在上述二氧化碳的多种结构中,碳原子的6配位结构不能在常温常压下稳定,即立方黄铁矿与超石英结构不能退火到零压(近似认为常压),而碳原子经 sp^3 杂化成键形成的4配位结构,有可能在零压(近似认为常压)下稳定.

对于这些有可能在常温常压下稳定的4配位结构,我们对其力学性质体弹性模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 以及泊松比 ν 进行了计算. 基于 Voigt-Reuss-Hill 平均方法^[18-22],根据上述计算的单晶零压弹性力学常数可以估算固体二氧化碳的体弹性模量、剪切模量、杨氏模量和泊松比等有关的力学参数. 将表2中的数据按照不同晶系代入不同的 Voigt-Reuss-Hill 平均方法公式,计算后得到的体弹性模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 以及泊松比 ν 列于表3中. 从表3可以看出,本文计算的体弹性模量值与 Dong等^[11]计算得到的结果极为相近,然而却都与实验值(365 GPa)有很大偏差. 剪切模量不高,远小于金刚石的剪切模量(535 GPa).

表2 计算得到的固体二氧化碳结构的弹性常数 c_{ij} (单位为 GPa)

结构	c_{11}	c_{22}	c_{33}	c_{44}	c_{55}	c_{66}	c_{12}	c_{13}	c_{23}
CO ₂ (C9)	358.74			187.44			166.81		
CO ₂ (立方黄铁矿)	-344.66			105.00			661.24		
CO ₂ (六方)	434.26		478.75	121.74		139.66	154.93	108.02	
CO ₂ (β石英)	417.28		440.06	225.90		142.86	131.56	218.03	
CO ₂ (α石英)	372.27		527.77	218.12		148.49	75.28	107.71	
CO ₂ (β方石英)	308.93		306.52	166.08		166.08	-24.81	114.71	
CO ₂ (α方石英)	374.43		230.49	203.47		99.81	7.42	67.40	
CO ₂ (超石英)	10.44		1230.56	473.88		63.99	74.84	109.19	
CO ₂ ($P2_12_12_1$)	321.27	297.68	358.04	112.40	95.18	134.15	35.99	30.83	4.04

表3 固态二氧化碳的弹性性质

固态结构	B/GPa	G/GPa	E/GPa	ν
文献[9]实验值	365			
CO_2 (α 方石英)	139.05	148.08	327.85	0.11
CO_2 ($P2_12_12_1$)	123.95	126.46	283.10	0.12
文献[11]计算值	127.6			
CO_2 (β 方石英)	143.41	138.44	314.21	0.13
文献[11]计算值	146			
CO_2 (α 石英)	202.31	179.10	414.87	0.16
CO_2 ($C9$)	230.78	143.28	356.13	0.24
文献[11]计算值	235.5			
CO_2 (六方)	232.14	140.05	349.80	0.25
CO_2 (β 石英)	265.38	156.95	393.30	0.25

3.4. 固态二氧化碳的硬度

由于构成二氧化碳的碳元素和氧元素都处在元素周期表中第二周期,并且二者形成的二氧化碳

是共价化合物,这意味着固态二氧化碳很有可能是超硬材料. 为配合 Castep 软件计算, Gao^[23] 引入 Mulliken 重叠布居数来描述化学键的特性,并给我们提供了一种基于 Mulliken 轨道重叠布居数的共价固体本征硬度值计算方法,

$$H_v^\mu = 740P^\mu (\nu_b^\mu)^{-5/3}, \quad (1)$$

式中 H_v^μ 的单位是 GPa, P^μ 是 μ 类型化学键的 Mulliken 重叠布居数, ν_b^μ 是 μ 类型化学键的体积,

$$\nu_b^\mu = V_0 (d^\mu)^3 / \sum_u [(d^\mu)^3 N_b^\mu], \quad (2)$$

其中 d^μ 是键长, N_b^μ 是单位体积内 μ 键的个数, V_0 是晶胞体积.

硬度计算结果汇总于表 4 中. H_v 表示所有 H_v^μ 的最小值,即 $H_v = \min(H_v^\mu)$.

表4 固态二氧化碳的理论硬度

	化学键	$d^\mu/\text{\AA}$	ρ^μ	N_b^μ	$\nu_b^\mu/\text{\AA}^3$	H_v^μ/GPa	H_v/GPa	$H_{\text{exp}}/\text{GPa}$
金刚石 ^a	C—C	1.531	0.75	16	2.836	97.7	97.7	96 ± 5
SiO_2 (超石英)	Si—O	1.740	0.42	8	3.662	35.7	27.4	33 ± 2
	Si—O	1.815	0.34	4	4.157	27.4		
SiO_2 (α 方石英)	Si—O	1.597	0.52	12	11.542	9.8	8.3	8.2
	Si—O	1.584	0.53	8	11.565	8.3		
CO_2 (α 石英)	C—O	1.392	0.63	6	5.451	27.6	27.6	
	C—O	1.395	0.66	6	5.489	28.6		
CO_2 (β 方石英)	C—O	1.392	0.62	16	5.841	24.2	24.2	
	C—O	1.410	0.61	16	6.173	21.7	21.7	
CO_2 ($P2_12_12_1$)	C—O	1.381	0.65	16	5.804	25.7		
	C—O	1.366	0.71	32	7.850	16.9	16.9	
CO_2 ($C9$)	C—O	1.369	0.70	8	5.528	30.0	20.5	
	C—O	1.419	0.57	8	6.146	20.5		
CO_2 (α 方石英)	C—O	1.386	0.65	12	6.103	23.6	23.6	
	C—O	1.363	0.72	4	7.805	17.4	17.4	
CO_2 (β 石英)	C—O	1.365	0.73	12	7.830	17.5		
	C—O							

计算结果表明,4 配位结构的二氧化碳都不是超硬材料,其硬度由大到小的顺序依次为 α 石英 (27.6 GPa), β 方石英 (24.2 GPa), β 石英 (23.6 GPa), $P2_12_12_1$ (21.7 GPa), α 方石英 (20.5 GPa), 六方 (17.4 GPa), $C9$ (16.9 GPa). 这与人们之前所期望的不一致. 为解释固态二氧化碳的硬度没有达到人们预期的原因,我们选取了能量最低的 β 方石英为例进行说明. 如图 3 所示,我们对 β 方石英结

构中氧原子的成键情况做了分析,发现其氧原子的成键情况类似水分子中氧原子的成键情况,是 sp^3 不等性杂化,其中两个 sp^3 轨道被成键电子占据,另外两个 sp^3 轨道被孤对电子占据. 这样的结构直接决定了二氧化碳不能成为超硬材料. 由于氧原子外层有 6 个电子,很难完全成键,形成的孤对电子对化学键本身及其在空间的扩展没有任何贡献. 孤对电子的存在极大地限制了材料硬度的提高.

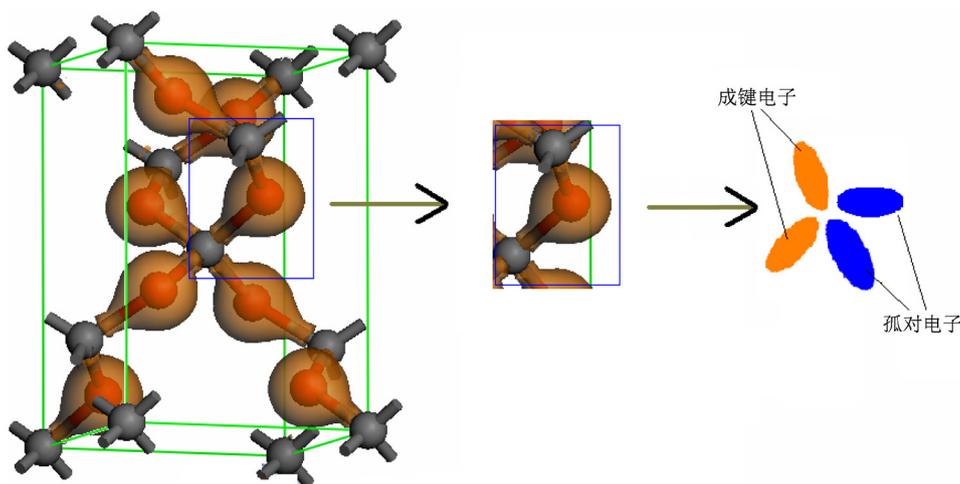


图3 氧原子成键情况

4. 结 论

本文介绍了对固态二氧化碳进行的第一性原理研究. 对固态二氧化碳进行了完全的结构优化, 得到了平衡态的结构参数. 然后进一步研究了各种结构的固态二氧化碳体积变化与总能之间的关系. 通过对平衡态能量的分析, 得出 β 方石英结构是能量最低的结构, 并且分析了 β 方石英结构具有最低

平衡能的原因是它具有最小的 C—O—C 键角. 对弹性性质的计算结果表明, 除了超石英 和立方黄铁矿结构之外, 其他的结构 (β 方石英, $P2_12_12_1$, α 方石英, α 石英, β 石英, C9, 六方) 都是弹性稳定的. 利用基于 Mulliken 轨道重叠布居数的共价固体本征硬度计算方法, 预测了各个结构的本征硬度值. 结果表明, 它们都不是超硬材料. 经分析发现, 结构中存有孤对电子将会限制材料硬度的提高.

- [1] Iota V, Yoo C S 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 5922
- [2] Aoki K, Yamawaki H, Sakashita M, Gotoh Y, Takemura K 1994 *Science* **263** 356
- [3] Yoo C S, Iota V, Cynn H 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 444
- [4] Iota V, Yoo C S, Cynn H 1999 *Science* **283** 1510
- [5] Iota V, Yoo C S, Klepeis J H 2007 *Nat. Mater.* **6** 34
- [6] Gorelli F A, Giordano V M, Salvi P R, Bini R 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 205503
- [7] Sera S, Corazon C, Chiarotti G L, Scandolo S, Tosatti E 1999 *Science* **284** 788
- [8] Dong J J, Tomfohr J K, Sankey O F 2000 *Phys. Rev. B* **61** 5967
- [9] Yoo C S, Cynn H, Gygi F, Iota V, Nicol M, Carlson S, Häuserman D, Mailhot C 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 5527
- [10] Holm B, Ahuja R, Belonoshko A 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 1258
- [11] Dong J J, Tomfohr J K, Sankey O F 2000 *Phys. Rev. B* **62** 14685
- [12] Montoya J A, Rousseau R, Sinatoro M 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 163002
- [13] Leger J M, Haines J, Schmidt M 1996 *Nature* **383** 401
- [14] MATERIAL STUDIOS 4.0 2005 *Accelrys Software Inc.*
- [15] Wright A F, Leadbetter A J 1975 *Philos. Mag.* **31** 1391
- [16] Xu H B, Wang Y X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 5645 (in Chinese) [许红斌, 王渊旭 2009 物理学报 **58** 5645]
- [17] Wang Y X, Xu H B, Zhao W J 2010 *Chin. Phys. B* **19** 016201
- [18] Hill R 1952 *Proc. Phys. Soc.* **65** 349
- [19] Pugh S F 1954 *Philos. Mag.* **45** 823
- [20] Ravindran P, Fast L, Korzhavyi P A, Johansson B, Wills J, Eriksson O 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4891
- [21] Deng Z H, Yan J F, Yun J N, Zhang Z Y 2010 *Chin. Phys. B* **19** 017101
- [22] Li G Q 2010 *Chin. Phys. B* **19** 017201
- [23] Gao F M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 132104

Theoretical study on electronic structure and properties of solid carbon dioxide^{*}

Qu Nian-Rui Gao Fa-Ming[†]

(Department of Applied Chemistry, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

(Received 5 May 2010; revised manuscript received 3 October 2010)

Abstract

We systematically investigate the equilibrium energy, the density of states, and the elastic property of solid CO₂ by the plane wave pseudo-potential method in the generalized gradient approximation and local density approximation based on the density function theory. The calculated lattice parameters of α -quartz are consistent with other calculation values. The equilibrium energy calculation indicates that β -cristobalite structure is more stable under the ambient condition, which is consistent with the results reported in other references. The computation results of elastic constants show that they are elastically stable in structure exception for stishovite and cubic-pyrite. The hardness values for these structures are evaluated according to the intrinsic hardness calculation theory of covalent crystal based on the Mulliken overlap population. The results indicate that none of these phases are of superhard material. Furthermore, we clarify the stereochemical effect of the lone-pair electrons on the hardness of the solid CO₂.

Keywords: first-principles calculation, solid dioxide, electronic structure, hardness

PACS: 71.15.Mb, 62.20.Qp

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50672080).

[†] Corresponding author. E-mail: fmgao@ysu.edu.cn