

**Исследование поверхностных реконструкций оксидов кремния с помощью эволюционных алгоритмов**

О.Д.Фея<sup>1</sup>, А.Р.Оганов<sup>1,2,3</sup>, Ч.Ванг<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт (государственный университет)

<sup>2</sup>Сколковский институт науки и технологий, Инновационный центр Сколково

<sup>3</sup>Факультет геофизики, Центр дизайна материалов, Университета штата Нью-Йорк

Оксид кремния – самый распространенный на Земле минерал [1], существует множество технологий, использующих этот минерал в производстве керамики, стекла, для катализа, абразивов, оптоволоконных коммуникаций и многого другого [2]. Ввиду широкого использования важно понимать его влияние на здоровье человека, в частности, на возникновение легочных заболеваний, повышенную частотность заболевания которыми отмечали у миллионов рабочих по всему миру, использующих оксид кремния на производстве[3]. Этот минерал классифицируется как канцероген первой группы, что указывает на его роль в повышении риска онкологических заболеваний у испытуемых животных и у людей [4].

Более пятидесяти гипотез были предложены для объяснения токсичности оксида кремния [5,6], однако напряженная работа ученых и медиков, ведущаяся с 50-х годов прошлого века, так и не сумела полностью прояснить причину таких свойств этого материала [7]. Ряд гипотез относит эти свойства к возникновению свободных радикалов кислорода на его поверхности [8, 9].

В [7] сообщается, что токсичность оксидов кремния уменьшается в ряду кристобалит-кварц-коэзит-стишовит (т.е с увеличением плотности), при этом на не обладающем канцерогенными свойствами стишовите поверхностные радикалы замечены не были. На остальных материалах ряда отмечается наличие силанольных групп и пероксидных мостиков  $\text{Si}-(\text{O})_n-\text{Si}$ . В работе [10] также сообщается о наличии радикалов озона ( $\text{O}_3^-$ ), а авторы [11] докладывают о мостиках пероксида  $\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}$  на поверхности кварца, которые при контакте с внешней средой превращаются в водород пероксида  $\text{H}_2\text{O}_2$

Мы провели работы по предсказанию устойчивых реконструкций кремнезёма с помощью эволюционного алгоритма USPEX, позволяющего предсказывать

кристаллическую структуру объемных тел, нанокластеров, 2D-кристаллов, а также вид поверхностей. Применительно к поверхностям USPEX показывает хорошие результаты, совпадающие с известными экспериментальными данными [12-15].

Эволюционный поиск был проведен в отношении ряда самых устойчивых и распространенных поверхностей оксида кремния. Это альфа-кristобалит (001), бета-кristобалит (111), (001), альфа-кварц (011), (111), (001) и стишовит (001). Сравнение поверхностных реконструкций этих материалов, имеющих разные уровни канцерогенности, показывает, что в действительности поверхности кристобалита и кварца содержат большое число устойчивых и метастабильных реконструкций, содержащих радикалы кислорода, тогда как у стишовита (001) есть лишь одна устойчивая реконструкция, не содержащая радикалов (рис.1)

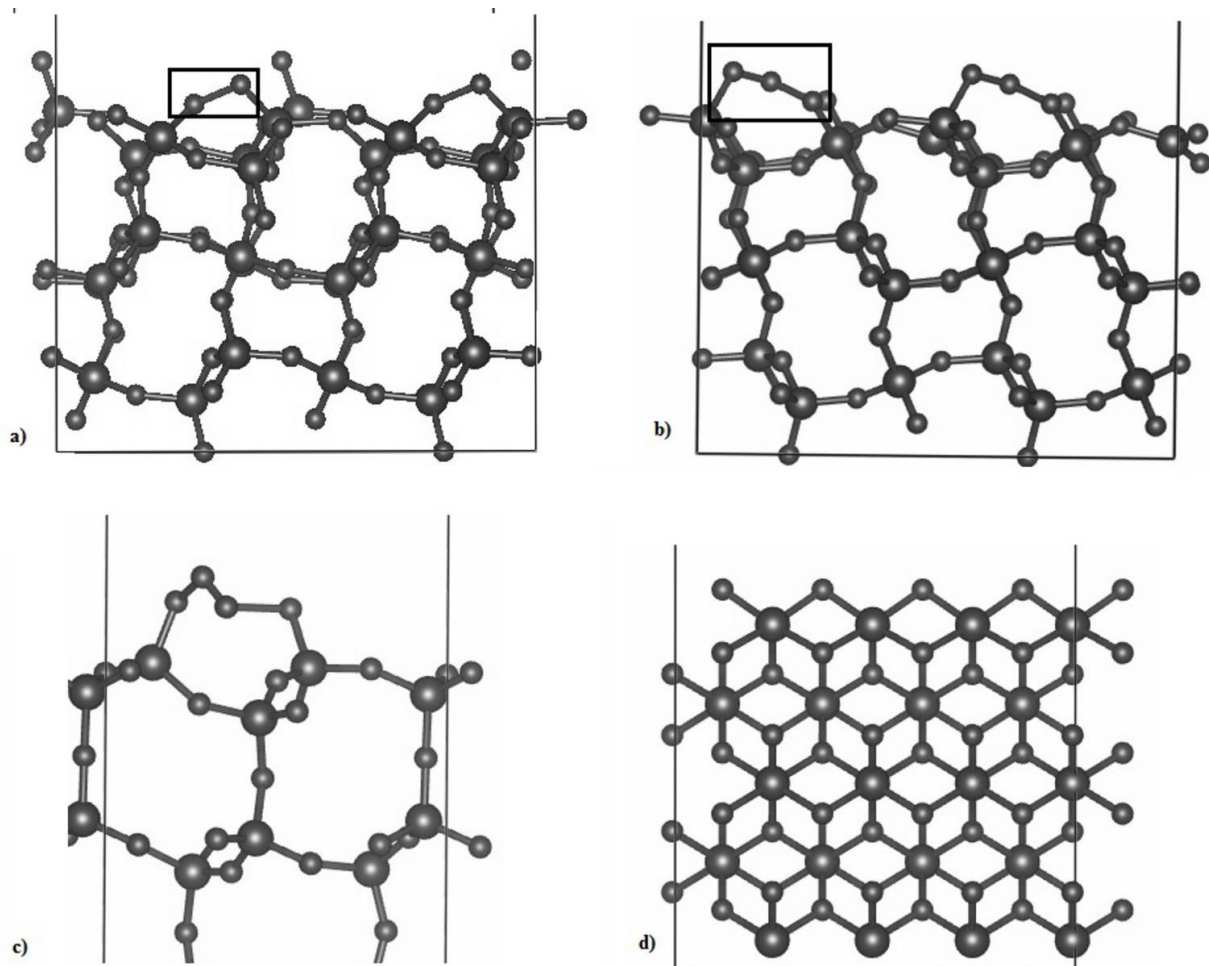


Рис.1. Некоторые из поверхностных реконструкций кремнезёма. а) и б) кварц (011) с пероксидом и озонидом соответственно; с) бета-кristобалит (111) с мостиком из 4 атомов кислорода; д) стишовит (001), устойчивая поверхность без радикалов кислорода

Работа поддержана грантом Правительства Российской Федерации (No. 14.A12.31.0003)

#### Литература

1. *Helms, D. L.* Elements of Physical Geology; Ronald: New York, 1969.
2. *Desurvire, E.* Phys Today 1994, 47, 20.
3. National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH): Hazard Review: Health Effects of Occupational Exposure to Respirable Crystalline Silica. DHHS (NIOSH) Publication No. 2002-129, 2002. Available at <http://www.cdc.gov/niosh/02-129A.html>.
4. IARC, 1997
5. *Harington, J.S.:* Some biological actions of silica: Their part in the pathogenesis of silicosis. *S. Afr. Med. J.* 37:451–456 (1963).
6. *Fubini, B.:* Surface chemistry and quartz hazard. *Ann. Occ. Hyg.*42(8):521–530 (1998).
7. *Fubini B, Bolis V, Cavenago A, Volante M.* Physicochemical properties of crystalline silica dusts and their possible implication in various biological responses. *Scand J Work Environ Health* 1995;21 suppl 2:9-14.
8. *Vallyathan V, Shi X, Dalal NS, Irr W, Castranova V.* Generation of free radicals from freshly fractured silica dust. Potential role in acute silica-induced lung injury. *Am Rev Respir Dis* 138:1213-1219 (1988).
9. *Shi X, Dalal NS, Vallyathan V.* ESR evidence for the hydroxyl radical formation in aqueous suspension of quartz particles and its possible significance to lipid peroxidation in silicosis. *J Toxicol Environ Health* 25:237-245 (1988).
10. *Costa D, Fubini B, Giamcllo E, Volante M.* A novel type of active site at the surface of quartz and its possible impact on l~athogenicityC. *an J Chern* 1991;69: 1427-34
11. *Kolbanev V, Berestetskaya V, Butyagin P Yu.* Mechanoche~nistry of quartz surfaces: VI, properties of peroxide SiOOOSi. *Ki~ietika i Kataliz* 1980; 21:1154-8
12. *A. R. Oganov and C.W.Glass,* *J. Chem. Phys.* 124, 244704(2006)
13. *Zhu Q., Li L., Oganov A.R., Allen P.B.* *Phys.Rev. B*87, 195317 (2013)

14. *Oganov, A. R.; Lyakhov, A. O.; Valle, M. Acc. Chem. Res. 2011, 44, 227-237.*
15. *Lyakhov, A. O.; Oganov, A. R.; Stokes, H. T.; Zhu, Q. Comput. Phys. Commun. 2013, 184, 1172-1182.*