

## Отчет

- «Фазы высокого давления карбонатов лития, натрия и калия на основе ab-initio расчетов»
- Бехтенова Алтына Ербаяновна, Гаврюшкин Павел Николаевич, Попов Захар Иванович, Литасов Константин Дмитриевич
- Научное содержание работы:

### Цель исследования:

Выявление структурных изменений щелочных карбонатов ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) в интервале давлений от 0 до 200 ГПа.

### Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Предсказание структур щелочных карбонатов ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) – глобальная оптимизация
2. Расчет энергии основного состояния – локальная оптимизация
3. Определение структурных типов предсказанных структур
4. Построение структурного тренда и его сопоставление с аналогичным трендом бинарных соединений типа  $\text{A}_2\text{B}$

### Современное состояние проблемы:

Высокотемпературные модификации и структурный тренд щелочных карбонатов подробно изучен, однако ничего не известно о высокобарических модификациях и тренде при высоком давлении.

### Ход работы:

Предсказание кристаллических структур (глобальная оптимизация) щелочных карбонатов проводилось на основе эволюционных алгоритмов, имплементированных в коде USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography). С помощью кода USPEX были предсказаны структуры для карбоната калия при давлении 0, 70, 100, 150 и 200 ГПа; для карбоната натрия при давлении 0, 30, 60, 100, 150, 200 ГПа; для карбоната лития при давлении 0, 10, 20, 50, 100, 150 и 200 ГПа. Все расчеты проводились при температуре 0 К для 1, 2, 3, 4 формульных единицы, т.е. элементарная ячейка содержала 6, 8, 12, 24 атома соответственно. В результате глобальной оптимизации в коде USPEX осуществлялся поиск структур, соответствующих глобальному минимуму и локальным минимумам на поверхности потенциальной энергии. Глобальному минимуму соответствует наиболее энергетически выгодная структура, локальному – метастабильная структура. С помощью эволюционных алгоритмов была предсказана серия метастабильных структур для  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в диапазоне давлений от 0 до 200 ГПа. Расчет энергии основного состояния (локальная оптимизация) проводился с

помощью теории функционала плотности (DFT), имплементированной в коде VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package). Локальная оптимизация и расчет энергии проводились с шагом в 5 или 10 ГПа в диапазоне давлений от 0 до 200 ГПа. В расчетах использовалась плосковолновая энергия обрезания для Li - 270 eV, Na – 260 eV, K – 260 eV, C – 400 eV, O – 400 eV, массивы k-точек 6×6×6, 5×5×5, 4×4×4. В результате расчетов энергии были построены графики зависимости энергии от давления для Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Результаты:

Для Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> предсказаны следующие структуры (Рис.1.): C2/c (Z=2), P6<sub>3</sub>/mcm (Z=2), P2<sub>1</sub>/m (Z=2), Cm (Z=3). (Здесь и далее новые фазы будут обозначены по их пространственной группе. Данный способ обозначения теоретических фаз высокого давления является стандартным для работ по предсказанию структур и использовался, например, в работах). На основе рассчитанной энергии был построен график (Рис.2.) зависимости энергии предсказанных фаз от давления. Диапазон исследуемого давления от 0 до 200 ГПа, на графике приведен интервал давлений от 0 до 50 ГПа, так как выше 50 ГПа фазовых переходов не наблюдалось. По горизонтальной оси – давление в ГПа, по вертикальной – энергия в eV, энергии фаз рассчитаны относительно энергии фазы Cm. На данном графике видно, что фаза C2/c наиболее энергетически выгодна от 0 до 8 ГПа, от 8 до 200 ГПа наиболее выгодной является P6<sub>3</sub>/mcm, т.е. фазовый переход происходит при 8 ГПа от C2/c→P6<sub>3</sub>/mcm. Переход от C2/c к P6<sub>3</sub>/mcm является реконструктивным с изменением первого координационного числа (КЧ). Фазы P2<sub>1</sub>/m и Cm метастабильны на всем исследуемом интервале давлений. Проанализировав структурные типы предсказанных структур Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, было проведено их сравнение со структурными типами бинарных соединений типа A<sub>2</sub>B, которые на давлении проходят через следующие полиморфные переходы: anti-CaF<sub>2</sub>→PbCl<sub>2</sub>→Ni<sub>2</sub>In→AlB<sub>2</sub> – тренд сформирован на основе экспериментальных данных для сульфидов, селенидов, теллуридов, оксидов. Для предсказанных фаз Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> выявлена следующая смена структурных типов анти-CaF<sub>2</sub>→AlB<sub>2</sub>.

Для карбоната натрия были предсказаны следующие структуры: Pmnm (Z=2), P6<sub>3</sub>/mcm (Z=2), P2<sub>1</sub>/m (Z=2), C2<sub>1</sub>/m (Z=4) (Рис.3.). На рисунке 4. изображен график зависимости энергии от давления, на верхнем графике энергия рассчитана относительно фазы P6<sub>3</sub>/mcm, на нижнем – относительно фазы C2/m. На основе сравнения энергий, были зафиксированы следующие фазовые переходы: 2 ГПа Pmnm→γ-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 5 ГПа γ-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>→P6<sub>3</sub>/mcm, 35 ГПа P6<sub>3</sub>/mcm→P2<sub>1</sub>/m, 130 ГПа P2<sub>1</sub>/m→C2<sub>1</sub>/m. Фаза γ-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> наиболее энергетически выгодна в диапазоне давлений от 2 до 5 ГПа. При нормальных

условия карбонат натрия кристаллизуется в виде  $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$ , а не  $\text{Pmmn}$ . Однако, при нормальных условиях  $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$  является несоразмерно модулированной, а в настоящем исследовании данная структура рассматривалась как ее усредненная (немодулированная) модель, так как учет модуляций не является объектом настоящего исследования. Таким образом, расхождение теоретического и экспериментального результата может быть связано с влиянием модуляций, понижающих энергию структуры. Сопоставляя фазовые переходы для  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2 ГПа  $\text{Pmmn} \rightarrow \gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$ , 5 ГПа  $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{P6}_3/\text{mcm}$ , 35 ГПа  $\text{P6}_3/\text{mcm} \rightarrow \text{P2}_1/\text{m}$ , 130 ГПа  $\text{P2}_1/\text{m} \rightarrow \text{C2}_1/\text{m}$ ) и катионные массивы предсказанных структур, наблюдаем следующую смену катионных массивов  $\text{PbCl}_2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{In} \rightarrow \text{AlB}_2$ . Переходы 2 ГПа  $\text{Pmmn} \rightarrow \gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$ , 5 ГПа  $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{P6}_3/\text{mcm}$ , 35 ГПа  $\text{P6}_3/\text{mcm} \rightarrow \text{P2}_1/\text{m}$  относятся к реконструктивным, 130 ГПа  $\text{P2}_1/\text{m} \rightarrow \text{C2}_1/\text{m}$  – к деформационному.

Для карбоната калия были предсказаны фазы:  $\text{P2}_1/\text{c}$  ( $Z=2$ ),  $\text{C2}/\text{c}$  ( $Z=2$ ),  $\overline{\text{P1}}$  ( $Z=4$ ),  $\overline{\text{P1}}\text{-II}$  ( $Z=2$ ),  $\text{C2}_1/\text{m}$  ( $Z=4$ ) (Рис.5.). На основе энергий основного состояния предсказанных фаз был построен график (Рис.6.) зависимости энергии от давления, энергии верхнего графика рассчитаны относительно энергии фазы  $\gamma\text{-K}_2\text{CO}_3$ , нижнего – энергии фаз  $\overline{\text{P1}}$ ,  $\overline{\text{P1}}\text{-II}$ ,  $\text{C2}_1/\text{m}$ . Фазовые переходы, которые были предсказаны для  $\text{K}_2\text{CO}_3$ : 12 ГПа  $\gamma\text{-K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \overline{\text{P1}}$ , 53,5 ГПа  $\overline{\text{P1}} \rightarrow \text{C2}/\text{c}$ , 110 ГПа  $\text{C2}/\text{c} \rightarrow \overline{\text{P1}}\text{-II}$ , 145 ГПа  $\overline{\text{P1}}\text{-II} \rightarrow \text{C2}_1/\text{m}$ . Сопоставляя все предсказанные фазовые переходы, выявлен следующий переход  $\text{Ni}_2\text{In} \rightarrow \text{AlB}_2$ -деформированный. Фазовые переходы 53,5 ГПа  $\overline{\text{P1}} \rightarrow \text{C2}/\text{c}$ , 60 ГПа  $\overline{\text{P1}} \rightarrow \overline{\text{P1}}\text{-II}$  110 ГПа  $\text{C2}/\text{c} \rightarrow \overline{\text{P1}}\text{-II}$ , 145 ГПа  $\overline{\text{P1}}\text{-II} \rightarrow \text{C2}_1/\text{m}$  относятся к деформационным, а 12 ГПа  $\gamma\text{-K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \overline{\text{P1}}$  – к реконструктивному.

Представляют наибольший интерес с кристаллохимической точки зрения переходы 130 ГПа  $\text{P2}_1/\text{m} \rightarrow \text{C2}_1/\text{m}$  для  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и 145 ГПа  $\overline{\text{P1}}\text{-II} \rightarrow \text{C2}_1/\text{m}$  для  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , характеризующиеся сменой координации углерода (Рис.7.). Образование из изолированных  $\text{CO}_3$ -треугольников пироксеноподобных цепочек  $\text{CO}_4$ -тетраэдров происходит путем скачкообразного сближения одного из кислородов треугольника с углеродом соседнего треугольника, т.е. уменьшения расстояния между ними с 1,94 Å до 1,47 Å, а также увеличением дисторсионного угла ( $\text{O1-O2-O3-C1}$ ) с 12,66° до 36,46° для  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и с 11,29° до 30,90° для  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . В случае  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$  трансформация происходит без перестройки катионного массива ( $\text{AlB}_2$ ), т.е. атомы Na или K смещаются не существенно, пироксеноподобные цепочки из  $\text{CO}_4$ -тетраэдров вытянуты внутри гексагональных призм по оси с.

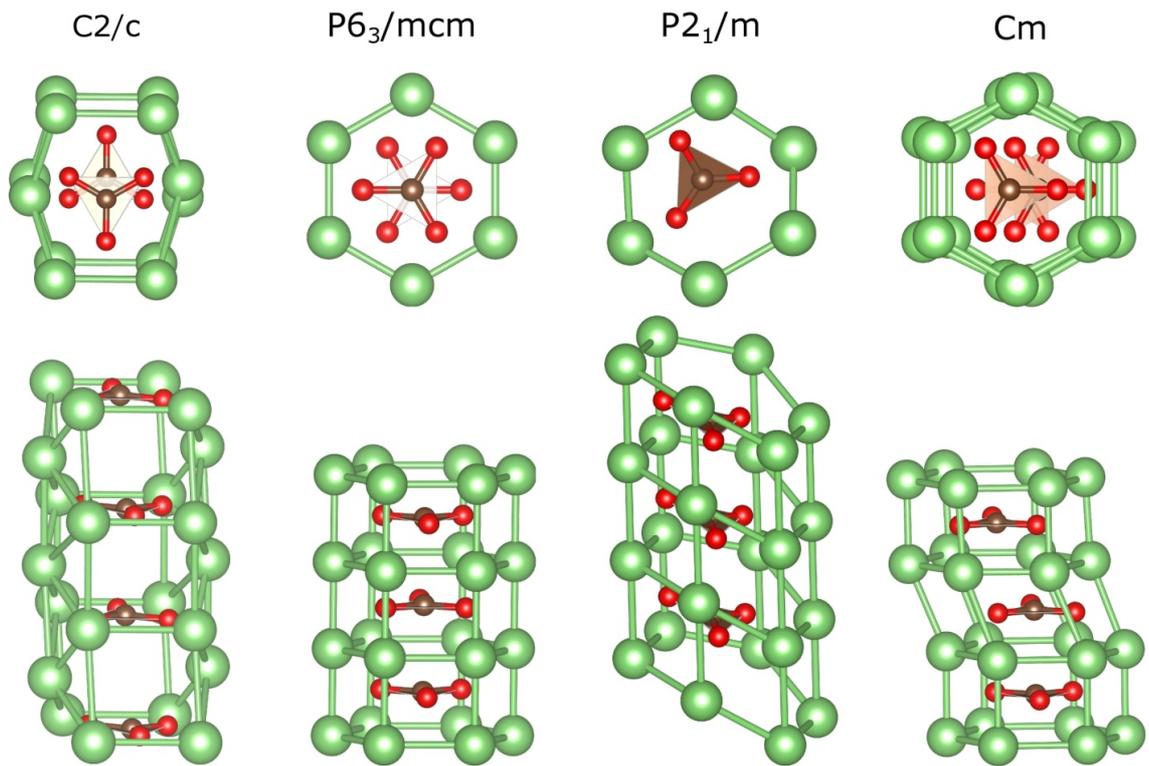


Рис. 1. Предсказанные структуры  $Li_2CO_3$ . Зеленым цветом показаны атомы Li, красным – O, коричневым – C.

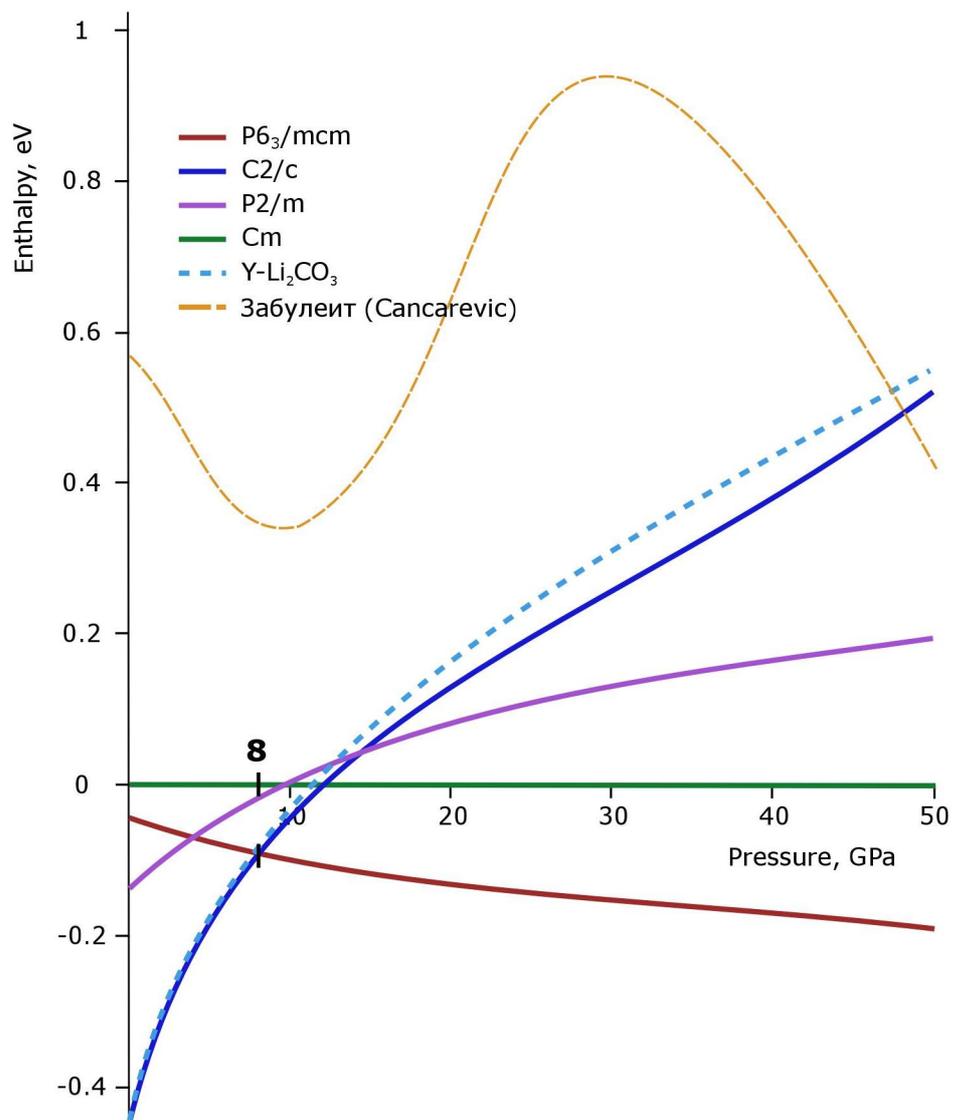


Рис. 2. График зависимости энергии от давления для предсказанных фаз  $\text{Li}_2\text{CO}_3$

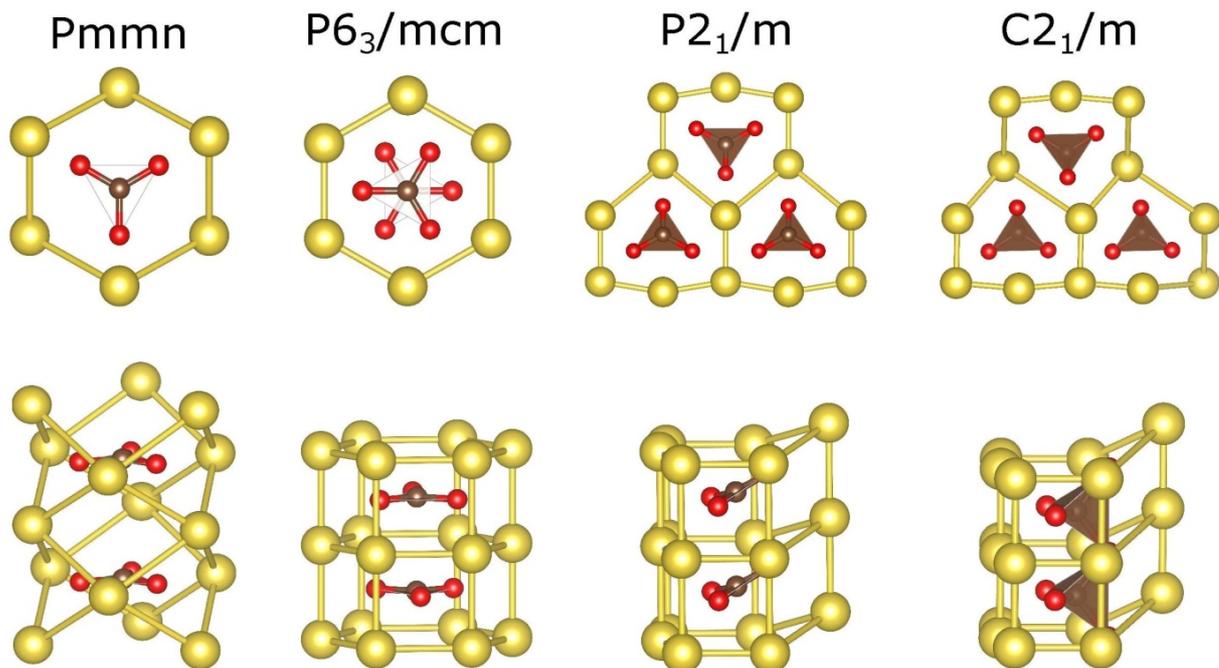


Рис. 3. Предсказанные структуры  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Желтым цветом показаны атомы Li, красным – O, коричневым – C.

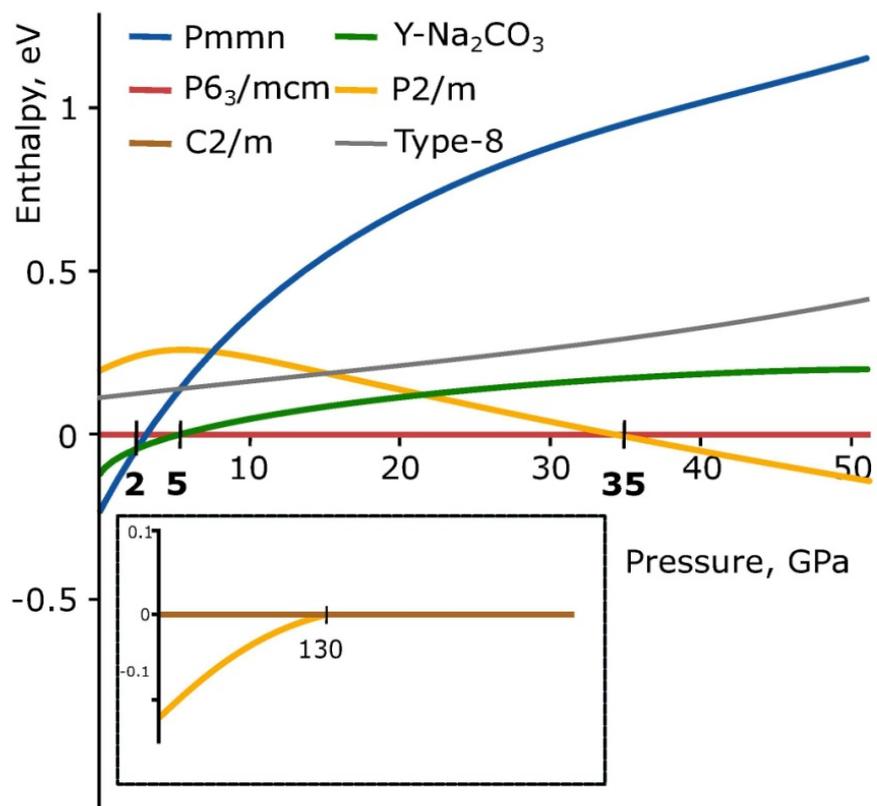


Рис.4. График зависимости энергии от давления предсказанных фаз для  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

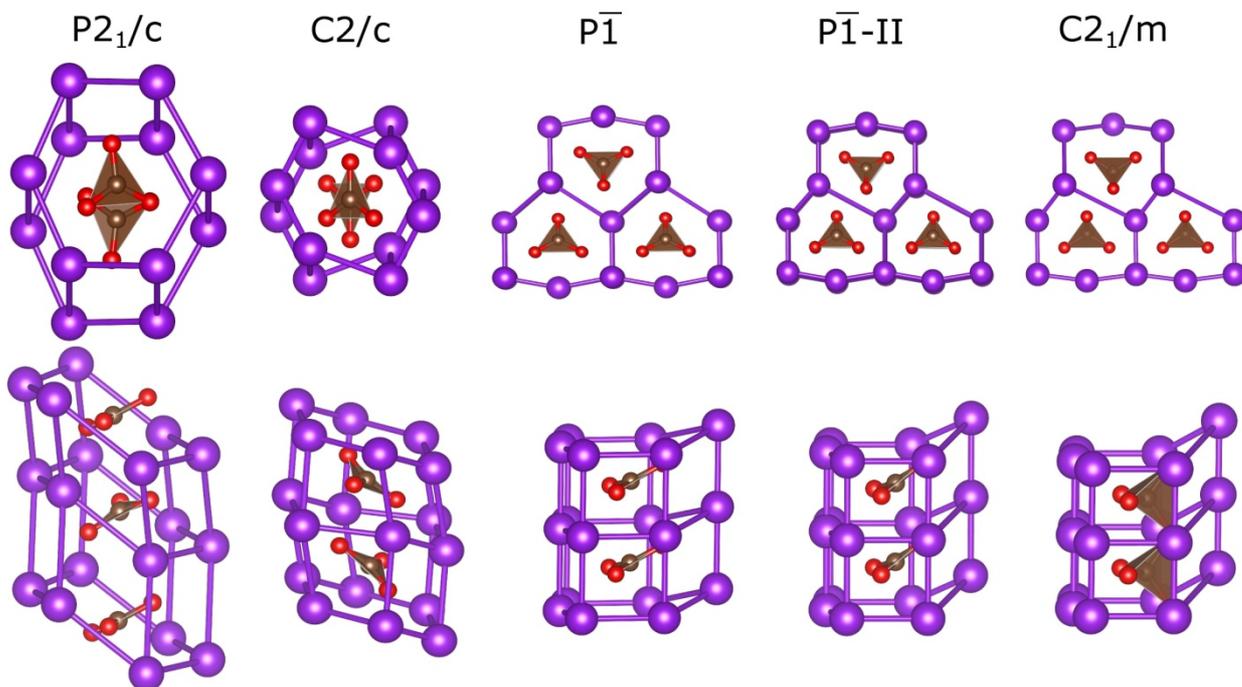


Рис.5. Фазы, предсказанные для  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

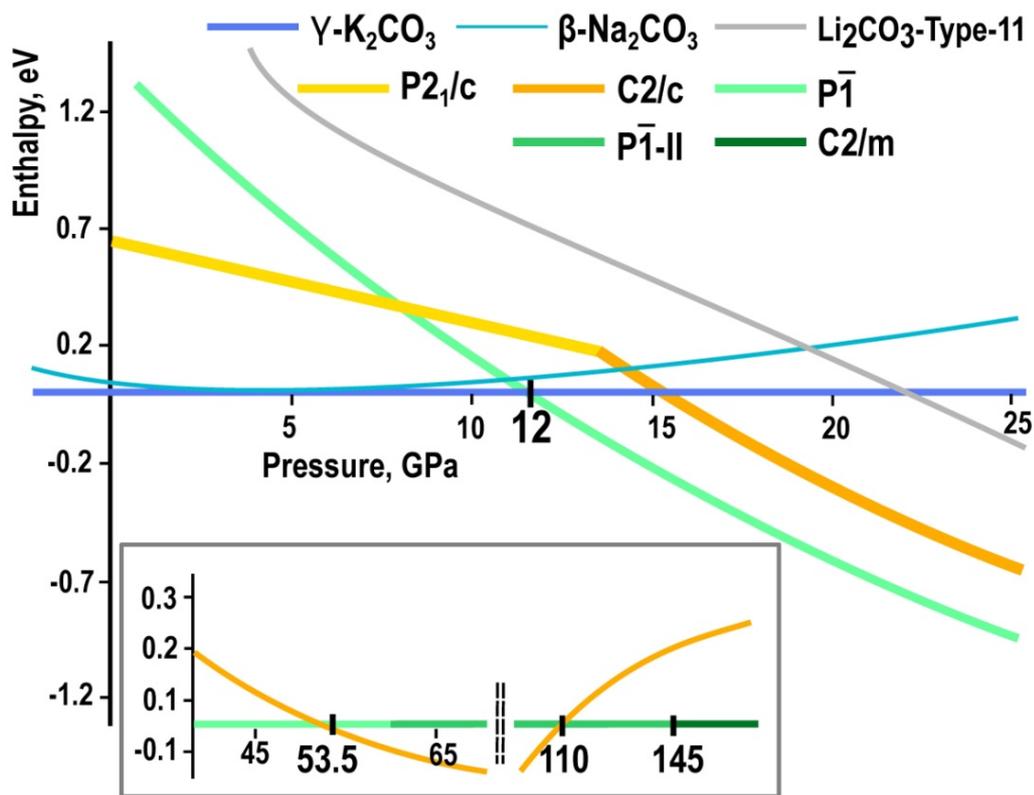


Рис.6. График зависимости энтальпии от давления для предсказанных фаз  $K_2CO_3$

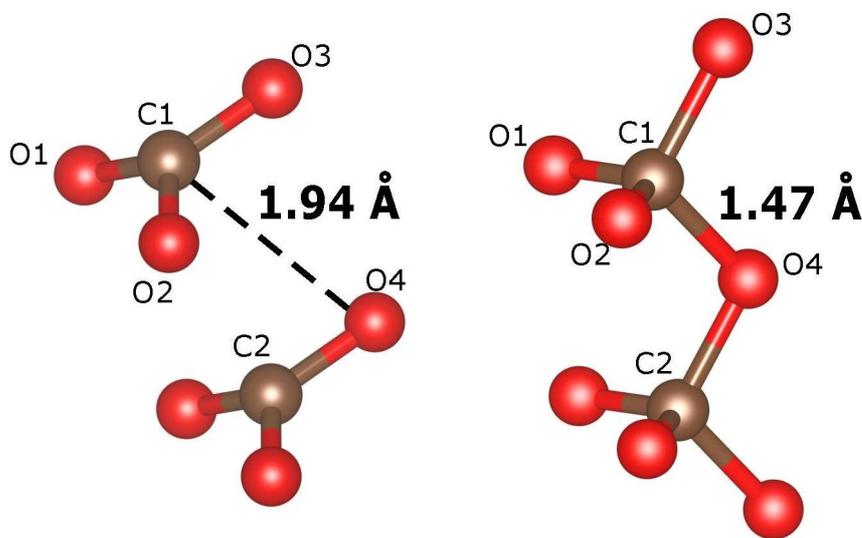


Рис.7. Переход от КЧ (C)=3 ( $CO_3$ -треугольник) к КЧ (C)=4 ( $CO_4$ -тетраэдр).

- Расчеты на суперкомпьютере ИВЦ НГУ являются основным источником для получения представленных результатов.
- Публикации: Статья «Toward analysis of structural changes common for alkaline carbonates and binary compounds: prediction of high-pressure structures of  $Li_2CO_3$ ,  $Na_2CO_3$ , and  $K_2CO_3$ », Crystal Growth & Design, на рецензии. Импакт фактор Crystal Growth & Design 4,425

