

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

За последние несколько лет представление о карбонатах как солях состава MCO_3 или M'_2CO_3 с треугольниками $[CO_3]$ в кристаллических структурах было достаточно расширено. Помимо карбонатов были предсказаны и успешно синтезированы кристаллические структуры со стехиометрией M_3CO_5 , M_2CO_4 и MC_2O_5 . В настоящем исследовании, основанном на теории функционала плотности и алгоритмах предсказания кристаллической структуры, мы обнаружили новую структуру CaC_2O_5 , а именно Са-пирокарбонат с моноклинной симметрией Cc , который является одним из возможных агентов глобального углеродного цикла. Для этой структуры характерны изолированные группы $[C_2O_5]$, состоящие из двух треугольников $[CO_3]$, связанных через общий атом кислорода. Поле термодинамической устойчивости пирокарбоната кальция по отношению к реакции разложения на карбонат кальция и углекислый газ начинается при давлении 10 ГПа. При повышении давления до 21 ГПа структура Са-пирокарбоната трансформируется в недавно синтезированную тетрагональную модификацию $I-42d$, в структуре которой углерод находится в sp^3 -гибридизированном состоянии, а тетраэдры $[CO_4]$ образуют изолированные пирамидальные $[C_4O_{10}]$ анионные группы. При 59 ГПа в интервале температур 0–2500 К $CaC_2O_5-I-42d$ претерпевает фазовый переход в CaC_2O_5-Fdd2 с каркасной структурой тетраэдров $[CO_4]$. При дальнейшем сжатии примерно до 80 ГПа структура каркаса трансформируется в слоистую, $C2$ и Pc .

2. Тема работы

Преращения CaC_2O_5 при высоких давлениях полный структурный тренд от двойных треугольников $[CO_3]$ через изолированную группу тетраэдров $[CO_4]$ к каркасным и слоистым структурам.

3. Состав коллектива

1. Литасов Константин Дмитриевич; Новосибирский Государственный Университет, в.н.с.
2. Инербаев Талгат Муратович, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, с.н.с.
3. Гаврюшкин Павел Николаевич; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; доцент, с.н.с.

4. Сагатов Нурсултан; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, н.с.
5. Бехтенова Алтына Ербаяновна; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; н.с.
6. *Сагатова Динара*; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; м.н.с.
7. Банаев Максим Валерьевич; Новосибирский Государственный Университет; магистрант
8. Донских Катерина Георгиевна; Новосибирский Государственный Университет, студент

4. Научное содержание работы

4.1. Постановка задачи

Проведение первопринципных расчетов по предсказанию кристаллических структур CaC_2O_5 и построение фазовых *PT*-диаграмм.

4.2. Современное состояние проблемы

На сегодняшний день на основе результатов квантово-химических расчетов показано, что ортокарбонаты щелочноземельных металлов могут образовываться в результате реакции карбоната с оксидом соответствующего щелочноземельного металла выше давления 5-20 ГПа (Sagatova et al., 2020; Gavryushkin et al., 2021). Впоследствии успешно синтезированы ортокарбонаты обоих типов стехиометрии, а именно Ca_2CO_4 -*Pnma* (Binck et al., 2022), Sr_2CO_4 -*Pnma* (Laniel et al., 2021), Sr_3CO_5 -*I4/mcm* (Spahr et al., 2021). В системе $\text{CaO}-\text{CO}_2$, помимо реакции карбоната с оксидом, изучалась также реакция карбоната с диоксидом углерода ($\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$) (Yao et al., 2018). В результате было показано, что в данной системе выше 33 ГПа стабилизируется структура CaC_2O_5 -*Pc*. Согласно результатам Yao et al. (2018), соединение CaC_2O_5 претерпевает следующую серию фазовых переходов: *Pc*→*Fdd2* при 38 ГПа, *Fdd2*→*Pc* при 72 ГПа и *Pc*→*C2* при 82 ГПа. Влияние температуры на стабильность CaC_2O_5 рассматривалось только при 0 и 2000 К, при этом *P-T* границы полиморфных переходов в этой системе не определялись. Во всех полиморфных модификациях CaC_2O_5 атомы углерода находятся в тетраэдрическом окружении атомами кислорода. Однако, в отличие от Ca_3CO_5 и Ca_2CO_4 , в структурах CaC_2O_5 тетраэдры $[\text{CO}_4]$ полимеризуются и образуют двумерные слои в структурах *Pc* и *C2* и трехмерный каркас в структуре *Fdd2*. Недавно реакция CaCO_3 с CO_2 была экспериментально исследована при лазерном нагреве ячеек с алмазными наковальнями (Konig et al., 2022). В результате была получена новая структура CaC_2O_5 -*I-42d* в диапазоне

давлений 34–45 ГПа и температур 2000–3000 К. В данной структуре анионные группы представлены в виде пирамидальных групп $[C_4O_{10}]$.

Возможность полимеризации треугольников $[CO_3]$ в структуре карбоната ранее не рассматривалась. Недавно такая возможность была показана для структуры SrC_2O_5 - $P2_1/c$, синтезированной при 30 ГПа (Spahr et al., 2022). В этой структуре два треугольника $[CO_3]$ соединены через общую вершину, как и в случае пиробората $Sr_2[B_2O_5]$. По аналогии с боратами такая структура была названа пирокарбонатной.

Открытие новой стабильной модификации CaC_2O_5 - $I-42d$ и возможное существование пироструктуры CaC_2O_5 послужило для нас мотивацией к выполнению как расчетов по предсказанию кристаллической структуры, так и расчетов свободных энергий Гиббса фаз CaC_2O_5 для определения P - T фазовой диаграммы этого соединения в диапазоне давлений от атмосферного давления до 100 ГПа. Предполагая возможность образования CaC_2O_5 в результате реакции карбоната кальция и углекислого газа в пределах переходной зоны Земли и нижней мантии, была также оценена термодинамическая устойчивость новых фаз по отношению к основным минералам мантии.

4.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Поиск стабильных кристаллических структур CaC_2O_5 с помощью программных пакетов USPEX и AIRSS. Все расчеты проведены в рамках теории функционала плотности, в качестве программного пакета использовался VASP. Эффекты обменной корреляции рассматривались в приближении обобщенного градиента по схеме PBE.

Для учета температурного влияния и расчета свободных энергий Гиббса использовался метод динамики решетки в рамках квазигармонического приближения. Расчеты дисперсии фононов и свободной энергии выполнены с помощью программы PHONOPY. Силовые константы в реальном пространстве были рассчитаны с использованием подходов суперячейки и конечного смещения. Свободные энергии Гельмгольца были рассчитаны для семи различных объемов для каждой фазы, а затем были скорректированы на тепловое расширение с использованием квазигармонического приближения, в результате чего были получены свободные энергии Гиббса для обоих режимов давления.

4.4. Полученные результаты

Результаты по поиску новых стабильных кристаллических структур CaC_2O_5 свидетельствуют о стабильности новых модификаций $Fdd2$ и Cc при 0 и 15 ГПа. При 25 и 50 ГПа была предсказана недавно синтезированная модификация $I-42d$ и структурно

близкие модификации $Fd-3m$ и $C2-1$. При давлениях 75 и 100 ГПа были выявлены ранее предсказанные структуры $Fdd2$ и $C2$.

Для определения поля стабильности были проведены расчеты зависимостей энтальпии от давления каждой модификации CaC_2O_5 , а также энтальпия ассоциации $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$. Согласно полученным результатам, выше давления 9 ГПа энтальпия $\text{CaC}_2\text{O}_5\text{-}Cc$ становится ниже таковой ассоциации CaCO_3 (арагонит) + $\text{CO}_2\text{-II}$, что свидетельствует об энергетической устойчивости структуры $\text{CaC}_2\text{O}_5\text{-}Cc$ относительно реакции разложения $\text{CaC}_2\text{O}_5 \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2$. Выше 22 ГПа, $\text{CaC}_2\text{O}_5\text{-}Cc$ трансформируется в структуру $\text{CaC}_2\text{O}_5\text{-}C2-1$. При 58 ГПа, модификация $\text{CaC}_2\text{O}_5\text{-}Fdd2$ становится более энергетически выгодной относительно $\text{CaC}_2\text{O}_5\text{-}C2-1$. Поле стабильности модификации $\text{CaC}_2\text{O}_5\text{-}Fdd2$ ограничено давлением 76 ГПа, где наблюдается фазовый переход в структуру $\text{CaC}_2\text{O}_5\text{-}C2$, которая сохраняет свою устойчивость вплоть до давлений 100 ГПа.

В новой предсказанной структуре $\text{CaC}_2\text{O}_5\text{-}Cc$ анионные группы $[\text{C}_2\text{O}_5]$ образованы двумя треугольниками $[\text{CO}_3]$, полимеризованными через общий атом кислорода, подобно тому, как это происходит в пирокарбонате стронция. Поэтому $\text{CaC}_2\text{O}_5\text{-}Cc$ далее будем называть Са-пирокарбонатом. Структуру Са-пирокарбоната можно представить в виде алмазоподобной подрешетки атомов кальция с октаэдрическими и тетраэдрическими пустотами, заполненными группами C_2O_5 (рис. 1а). В проекции (001) структуры $\text{CaC}_2\text{O}_5\text{-}Cc$ хорошо видны гексагональные каналы подрешетки атомов кальция, заполненные группами $[\text{C}_2\text{O}_5]$ двух разных ориентаций (рис. 1б).

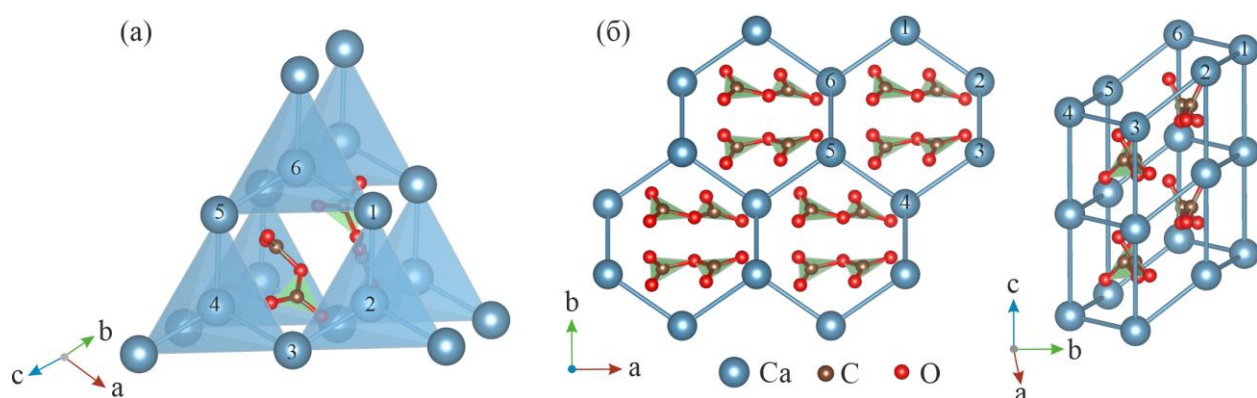


Рисунок 1. Кристаллическая структура пирокарбоната кальция $\text{CaC}_2\text{O}_5\text{-}Cc$.

С ростом давления sp^2 -связанный углерод в структуре Са-пирокарбоната переходит в sp^3 -гибридизированное состояние в высокобарических модификациях ($I-42d$, $Fdd2$, Pc и $C2$) (рис. 2). Все структуры высокого давления CaC_2O_5 имеют различный тип полимеризации тетраэдров $[\text{CO}_4]$ (рис. 2). Так, пирамидальные анионные группы $[\text{C}_4\text{O}_{10}]$

(*I-42d*) замещаются сначала полимеризованными тетраэдрами $[\text{CO}_4]$, связанными в 3D-каркас в структуре *Fdd2*, а затем 3D-каркас трансформируется в 2D-слои в структурах *Pc* и *C2* (рис. 2).

На рисунке 2 представлена рассчитанная фазовая *P-T* диаграмма CaC_2O_5 . Согласно полученным результатам с учетом температурного эффекта Ca -пирокарбонат стабилизируется относительно реакции разложения на карбонат кальция и диоксид углерода выше давления 10 ГПа. С дальнейшим повышением давления до 21 ГПа, наблюдается фазовый переход в *Cc* → *I-42d* (*C2-1*) при 0 К. С увеличением температуры до 2500 К давление фазового перехода возрастает до 29 ГПа.

Выше 59 ГПа, CaC_2O_5 -*I-42d* трансформируется в структуру CaC_2O_5 -*Fdd2* и данное давление незначительно изменяется с увеличением температуры. CaC_2O_5 -*Fdd2* переходит в структуру CaC_2O_5 -*Pc* при 75 ГПа, а затем CaC_2O_5 -*Pc* переходит в структуру CaC_2O_5 -*C2* при 80 ГПа и 0 К. Фазовый переход *Fdd2* → *C2* установлен при 78 ГПа при 514 К и давлении этого перехода постепенно увеличивается до 90 ГПа с повышением температуры до 2500 К. Поле *P-T* стабильности CaC_2O_5 -*Pc* сужается с повышением температуры и выше 514 К при 78 ГПа эта фаза становится неустойчивой.

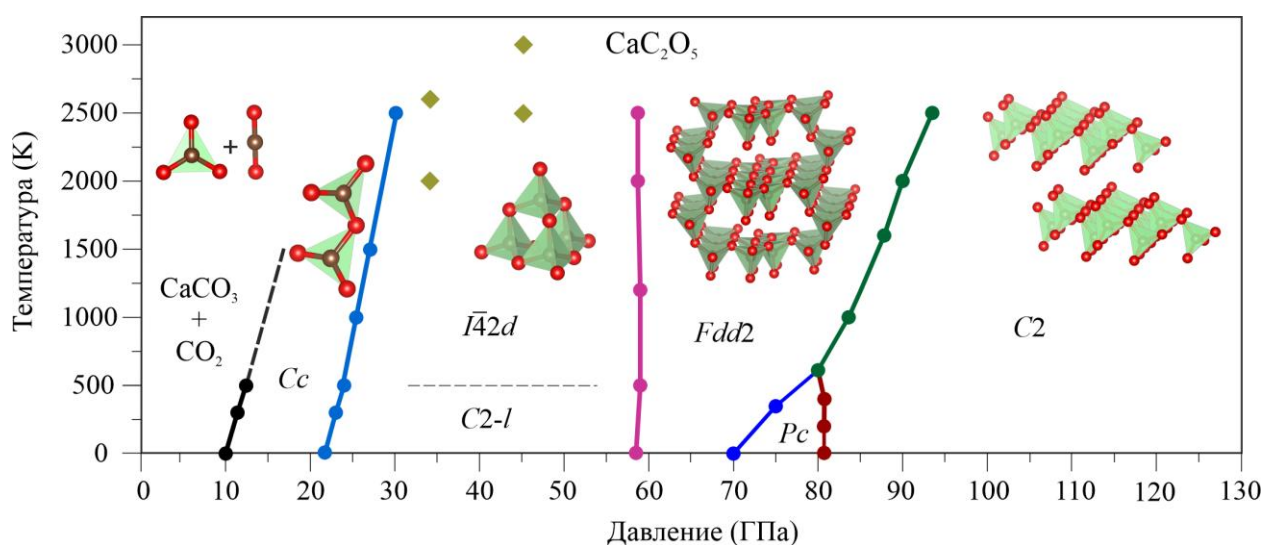


Рисунок 2. Фазовая *P-T*-диаграмма CaC_2O_5 . Зелеными ромбами представлены условия синтеза модификации CaC_2O_5 -*I-42d* (Konig et al., 2022).

5. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Кластер ИВЦ НГУ является основным кластером нашей группы, без использования ресурсов кластера достижение большинства результатов было бы технически невозможным.

6. Перечень публикаций

- **Sagatova, D.N.**, Sagatov, N.E., Gavryushkin, P.N., Banaev M.V., and Litasov, K.D. (2021) Alkali metal (Li, Na, and K) orthocarbonates: Stabilization of sp^3 -bonded carbon at pressures above 20 GPa. *Crystal Growth & Design*, DOI: 10.1021/acs.cgd.1c00652. **Q1**
- Konig, J., Spahr, D., Bayarjargal, L., Gavryushkin, P.N., **Sagatova, D.**, Sagatov, N., Milman, V., Liermann, H.-P., Winkler, B. (2022) Novel calcium sp^3 carbonate CaC_2O_5 -I-42d may be a carbon host in Earth's lower mantle. *ACS Earth and Space Chemistry*, 6(1), 73-80. **Q2**
- **Sagatova, D.N.**, Gavryushkin, P.N., Sagatov, N.E., Banaev, M.V. (2022) High-pressure transformations of CaC_2O_5 – the full structural trend from double $[CO_3]$ triangles through the isolated group of $[CO_4]$ tetrahedra to framework and layered structures. *Physical Chemistry Chemical Physics*. Under review.