

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

В рамках исследования было проведено МД моделирование структуры арагонита и его 2O политипа, использовавшегося в качестве доступной аппроксимации полисинтетически сдвойникового образца. На основе проведённых расчётов был обнаружен переход арагонита в динамически разупорядоченное состояние, в котором карбонатные CO₃ группы свободно вращаются относительно оси третьего порядка. Для структуры 2O-политипа температура перехода на 100-400 К ниже, чем для обычного арагонита. И отдельным блоком в исследовании были рассчитаны спектры комбинационного рассеяния арагонита и его 2O политипа, и было проведено сравнение с экспериментальными данными спектров.

2. Тема работы

Микроструктура и высокотемпературные изменения кристаллов арагонита.

3. Состав коллектива

1. Банаев Максим Валерьевич; Новосибирский Государственный Университет; студент
2. Гаврюшкин Павел Николаевич; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; доцент, с.н.с.
3. Сагатов Нурсултан; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, м.н.с.
4. Ращенко Сергей Владимирович; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; старший преподаватель, с.н.с.
5. Сагатова Динара; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; аспирант, м.н.с.
6. Литасов Константин Дмитриевич; Новосибирский Государственный Университет, в.н.с.
7. Донских Катерина Георгиевна; Новосибирский Государственный Университет, студент

4. Научное содержание работы

4.1. Постановка задачи

Проведение первопринципных расчетов методами молекулярной динамики для фиксирования полиморфного перехода порядок – динамический беспорядок, и также

расчет положения пиков для спектров комбинационного рассеяния с помощью программного пакета VASP.

Современное состояние проблемы

Арагонит является метастабильной модификацией CaCO_3 , стабилизирующейся при давлениях выше 0,5-2 ГПа. Согласно экспериментальным данным (Irving and Wyllie, 1975) арагонит остается стабильным до давлений порядка 30 ГПа и при более высоких давлениях переходит в недавно открытую полиморфную модификацию CaCO_3 -VII (Gavryushkin et al., 2017). Исходя из этого можно заключить, что в интервале глубин 30-800 км CaCO_3 представлен в форме арагонита, который таким образом является основной модификацией CaCO_3 в пределах верхней мантии и переходной зоны Земли.

В 1966 году Хираги (Hiragi, Kachi et al. 1966) обнаружил на дифракционных электронограммах субмикронных кристаллов арагонита сверхструктурные рефлексы с полупеллыми индексами ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$). Им было предложено объяснение появления этих рефлексов за счет периодического двойничкования по плоскости (110). Полисинтетическое двойничкование с толщиной ламелей сопоставимой с размером элементарной ячейки хорошо известно на образцах органического происхождения в скелетах моллюсков (Marsh and Sass, 1980). Однако сверхструктурных рефлексов и признаков упорядочивания двойничковых плоскостей пока не обнаружено.

Упорядоченные последовательности плоскостей двойничкования представляют собой политипы арагонита, которые из-за орторомбической симметрии были обозначены как 2O, 3O и т. д. в соответствии с обозначениями Рамсделла.

В поверхностных условиях арагонит превращается в кальцит при нагревании. Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (Perić et al., 1996; Yoshioka and Kitano, 1985) определили температура фазового перехода в кальцит при атмосферном давлении, которая варьирует в пределах 350-500 °С и зависит от ряда факторов, в частности генетического происхождения (органический/неорганический), скоростью нагрева образцов и дефектов. При дальнейшем нагревании кальцита, выше 600°С, наблюдается его разложение на CaO и CO_2 . Однако если проводить эксперимент при парциальном давлении CO_2 равным 3 атм., то температура разложения увеличится до 1100-1200°С в результате чего при $T=950-1100^\circ\text{C}$ кальцит перейдет в разупорядоченную фазу CaCO_3 -IV и CaCO_3 -V (Ishizawa et al., 2013), в структуре которых CO_3 треугольники свободно вращаются вокруг оси третьего порядка.

Аналогичное состояние для арагонита не наблюдается, что связано с трудностями проведения экспериментов при высоких давлениях с использованием алмазных ячеек и многопуансонных аппаратов.

4.2. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

Полные энергии и силы были рассчитаны путем решения уравнения Шредингера на основе реализации теории функционала плотности на базисе плоских волн в рамках программного обеспечения Vienna ab initio (VASP) (Kresse and Furthmüller, 1996). Использованы псевдопотенциалы с $3p6\ 4s2\ 3d0.1$ (Ca), $2s2\ 2p2$ (C), $2s2\ 2p4$ (O) для валентных электронов. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближении обобщенного градиента в виде функционала PBE (Perdew et al., 1996). Расчеты оптимизации кристаллической структуры выполнялась с использованием алгоритма сопряженного градиента.

Было проведено моделирование конечной температуры ab initio молекулярной динамики (МД) для проверки структур и расчета свойств. Все МД-моделирование проводилось в изотермически-изобарическом ансамбле NPT (N - количество частиц, P - давление, T - температура) с термостатом Ланжевена. При интегрировании классических уравнений движения Ньютона используется алгоритм Верле, а поиск основного состояния оценивается в рамках эффективной схемы диагонализации итерационной матрицы и микшера Пулая для каждого шага. Шаг интегрирования был установлен на 1 фс. Моделирование проводилось в интервале температур 300-2200 К с шагом 100 К. Арагонит моделировался при давлениях 0, 1,5, 3, 4,5, 6 и 10 ГПа. Интегрирование зоны Бриллюэна проводилось только в гамма-точке. Энергия отсечки плоской волны была установлена равной 350 эВ. Арагонит и 2O-политип были аппроксимированы суперячейками, содержащими 360 и 480 атомов, которые представляют собой $3 \times 3 \times 2$ размера элементарных ячеек арагонита (De Villiers, 1971) и $3 \times 2 \times 2$ размера элементарной ячейки 2O – политипа (Makovicky, 2012).

Визуализации структур и определения пространственных групп были выполнены в программах VESTA и соответственно.

4.3. Полученные результаты

Молекулярно-динамическое моделирование. Проведенное моделирование методом молекулярной динамики (МД) показало, что арагонит также, как и кальцит принимает неупорядоченное состояние при нагревании, фазовый переход порядок-беспорядок наблюдается во всем исследованном диапазоне давлений до 10 ГПа. При 0 ГПа это происходит при 1500 К. Гистерезиса перехода арагонита в неупорядоченное состояние не обнаружено. Переход происходит при одной и той же температуре независимо от того, увеличиваем мы или уменьшаем температуру в моделировании, в пределах используемого температурного шага 100 К. Температура разупорядочения составляет 1500–2100 К для диапазона давлений 1,5–10 ГПа. Построенная P-T диаграмма в указанных интервалах с учетом данных предыдущих исследователей для системы CaCO₃ приведена на Рисунке 1.

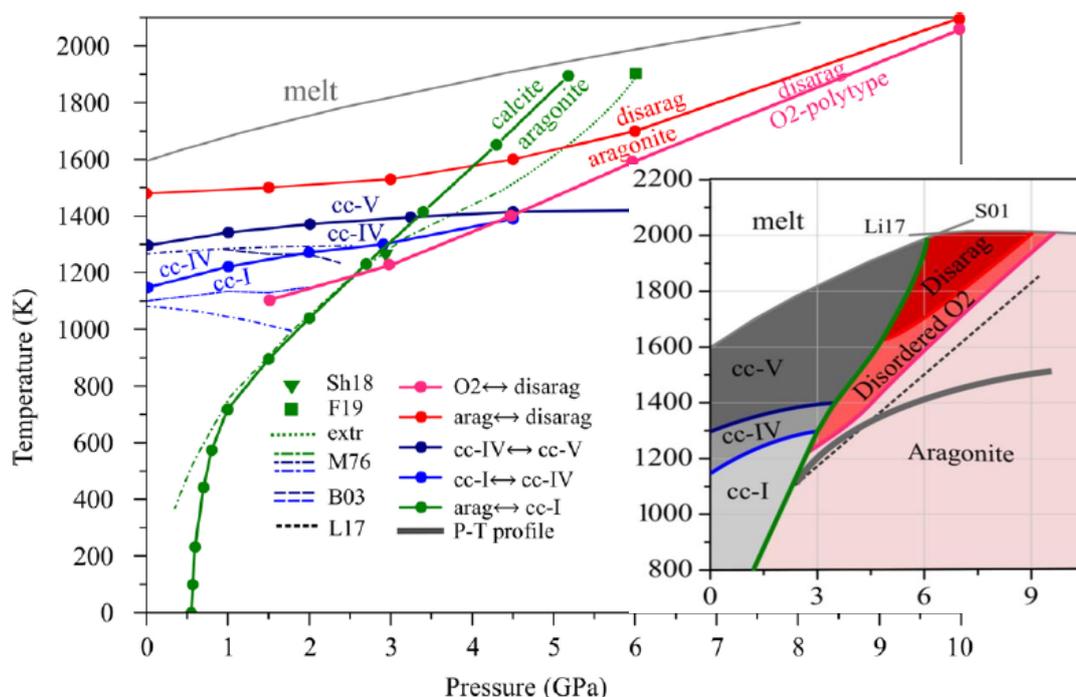


Рисунок 1. P – T диаграмма CaCO₃ с расчетными кривыми равновесия cc-I ↔ cc-IV, cc-IV ↔ cc-V, кальцит ↔ арагонит, арагонит ↔ дисараг и O2 ↔ дисараг, показанные в виде сплошных линий, экспериментальные кривые фазовых переходов показаны штриховыми и пунктирными линиями. Справочные данные взяты из Sh18 - Shatskiy et al., 2018, F19 - Fedoraeva et al., 2019, M76 - Mirwald, 1976, B03 - Bagdassarov and Slutskii, 2003, L17 - Litasov et al., 2017, S01 - Suito et al., 2001 и Li17 - Li et al., 2017. extr - экстраполяция на основе рассчитанных данных. Профиль P – T соответствует горячей субдукции - Syracuse et al., 2010. (Gavryushkin et al., 2020)

Проведенное моделирование показало, что 2O политип также стал неупорядоченным при высоких температурах и температура разупорядочения ниже, чем у арагонита. При давлениях ниже 3 ГПа разница температур перехода структур составляет

примерно 400 К. С увеличением давления разница уменьшается и при 9 ГПа составляет 100 К.

Отмечается что, МД-моделирование хорошо воспроизводит переход кальцит в неупорядоченное состояние при котором осуществляется сжатие оси а и расширение осей b и с, что согласуется с экспериментальными результатами (Antao and Hassan, 2009) и результаты моделирования, полученные с помощью эмпирических потенциалов (Kawano et al., 2009).

Спектры комбинационного рассеяния (КР). Колебательные спектры характеризуются присутствием в пределах волновых чисел 1050-1150 см⁻¹ наиболее интенсивных линий, соответствующих первичным, полносимметричным валентным колебательным модам карбонат-иона CO₃²⁻

На Рисунке 2. приведен сводный график КР-спектров арагонита. В общем случае морфология схожая, но есть различия между расчетными и экспериментально полученными данными в сдвиге частот, около 30 – 50 см⁻¹ в сторону уменьшения частоты для расчетных спектров относительно экспериментальных, в частности главного карбонатного пика частоте 1085 см⁻¹, который по расчету расположен на частоте 1061 см⁻¹. Качественно, полученный результат можно считать удовлетворительным. Некоторые различия могут быть связаны с тем, что в расчетах не учитывалось влияние температуры.

Для построения теоретических КР-спектров арагонита была взята ячейка с 4 формульными единицами CaCO₃, а для 2O политипа – ячейка с 8 формульными единицами. Различие теоретических и КР-спектров арагонита и его 2O политипа наблюдается в высокочастотной области 1400-1600 см⁻¹. Однако интерпретация пиков на экспериментальном КР-спектре в этой области является затруднительной в силу их низкой интенсивности. В области низких частот (<200 см⁻¹) в силу наличия большого количества пиков идентификация политипов оказывается затруднительной и анализы трудно интерпретируемы.

Рассчитанные КР-спектры для структуры арагонита и 2O политипа показывают, что главный пик колебаний CO₃ групп одинаковый для двух полиморфных модификаций.

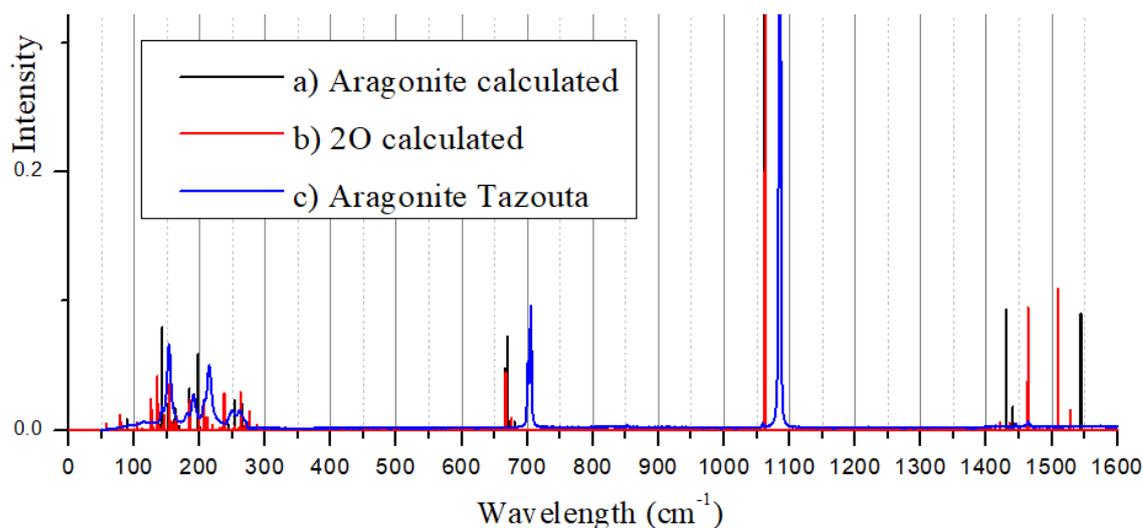


Рисунок 2. Идентификация арагонита по КР-спектрам а) рассчитанный спектр для обычной ячейки арагонита, б) рассчитанный спектр для политипа, в) спектр снятый с образца.

Также из рассчитанных данных, отмечается различие спектров арагонита и политипа в высокочастотной области 1400-1600 см⁻¹, что вероятно может служить косвенной оценкой двойникования, но трудность заключается в том, что на частотах 1464 см⁻¹ и 1523 см⁻¹, снятые интенсивности колебаний с образца очень малы. Низкая интенсивность колебаний также может быть связана с большим количеством политипов более высших порядков или вовсе с неперiodическим двойникованием. Тем самым интенсивность растянута («размазана») в пределах этих частот, учитывая, что диаметр пучка составляет 2 мкм, данным методом трудно определить наноструктурные особенности. В низкочастотных областях данные трудно интерпретируемы, и требуют более детальных исследований.

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.

7. Публикация, содержащая результаты работы

Gavryushkin, P. N., Sagatov, N., Belonoshko, A. B., Banaev, M. V., & Litasov, K. D. (2020). Disordered Aragonite: The New High-Pressure, High-Temperature Phase of CaCO₃. *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(48), 26467-26473. (Импакт-фактор:4.189)