

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

Целью научной работы являлось установить стабильные кристаллические структуры промежуточных соединений в системе PbO-CO_2 и определить области их $P - T$ устойчивости в интервале давления до 50 ГПа и температур до 2000 К.

Методы проведенных исследований: предсказание кристаллической структуры (USPEX), квантово-химические расчеты на базе теории функционала электронной плотности (VASP), решеточная динамика в рамках квазигармонического приближения (phonopy).

Результаты проведенных расчетов позволяют обнаружить стабильные промежуточные соединения и определить области их $P - T$ устойчивости в интервале давлений от 0 до 50 ГПа и температур от 0 до 2000 К. Для всех структур были построены фоновые дисперсионные кривые при давлениях их энергетической стабильности и при их декомпрессии (0 ГПа). Для структуры $\text{PbCO}_3\text{-}R3m$ были также посчитаны спектры комбинационного рассеяния в области её стабильности. Итого в данном исследовании были найдены и описаны семь ранее не известных структур карбонатов свинца: PbCO_3 ($R3m$, $P\text{-}3m1$), Pb_2CO_4 ($Pnma\text{-}sp^2$, $Pnma\text{-}sp^3$), PbC_2O_5 ($P\text{-}1$, $P2_1/c$, $Fdd2$).

Наличие документа об использовании научных результатов: результаты исследований опубликованы в журнале Chemistry Select (Q2) <https://doi.org/10.1002/slct.202201940>. Также на текущий момент прошла рецензирование статья в журнале Crystal Growth and Design (Q1). Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-00925, <https://rscf.ru/project/22-23-00925/>

2. Тема работы

Кристаллохимия фаз высокого давления в системе PbO-CO_2 по результатам теоретических предсказаний.

3. Состав коллектива

1. Банаев Максим Валерьевич; Новосибирский Государственный Университет; магистрант
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. Сагатова Динара; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; аспирант, м.н.с.

4. Научное содержание работы

4.1. Постановка задачи

Современное состояние проблемы

До недавнего времени карбонаты состава MCO_3 рассматривались как единственно возможные промежуточные соединения в системах MO-CO_2 , соответствующих соотношению 1:1.

В 2018 году Yao и соавторы, используя эволюционный метод предсказания кристаллической структуры, реализованный в пакете USPEX, показали, что кристаллические структуры Ca_3CO_5 (3:1) и CaC_2O_5 (1:2) композиции стали термодинамически стабильными при высоких давлениях. Позже в 2020 году наша исследовательская группа продемонстрировала стабильность Ca_2CO_4 (2:1). Обнаруженные структуры Ca_3CO_5 , Ca_2CO_4 и CaC_2O_5 в отличие от карбонатов атмосферного давления характеризуются тетраэдрической координацией атомов углерода. Тетраэдры $[\text{CO}_4]$ могут быть изолированы или полимеризованы в пирамидальные группы, слои или каркасы, как это происходит в силикатах.

Теоретическое исследование промежуточных соединений в левой части системы, между MO и MCO_3 , показало, что и для других щелочноземельных элементов существуют устойчивые при высоких давлениях sp^3 -гибридизованные структуры с соотношением 3:1 и 2:1. На данный момент найдены стабильные структуры для Mg_2CO_4 , Ca_3CO_5 , Ca_2CO_4 , Sr_2CO_4 , Sr_3CO_5 , Ba_2CO_4 и Ba_3CO_5 .

Правая часть системы, между MCO_3 и CO_2 , менее исследована. До недавнего времени было известно только упомянутое соединение CaC_2O_5 , структура $I42^-d$ с sp^3 -гибридизованным углеродом полимеризованном в пирамидальные группы. Соединение было экспериментально синтезировано при 34-45 ГПа. Той же научной группой при 30 ГПа была синтезирована кристаллическая структура пирокарбоната SrC_2O_5 с удвоенными треугольниками $[\text{CO}_3]$, соединенными через общий атом кислорода. Также теоретически была предсказана пирокарбонатная структура CaC_2O_5 -Cc при давлении выше 10 ГПа.

Несмотря на нетипичную для карбонатов при атмосферном давлении sp^3 -гибридизацию атомов углерода, некоторые из обнаруженных структур оказались динамически устойчивыми при 0 ГПа. Впервые такая возможность теоретически показана для Ca_3CO_5 и CaC_2O_5 . Эксперименты подтвердили устойчивость sp^3 -гибридизованной структуры при полной декомпрессии и извлечении образца из камеры высокого давления, что было реализовано для Sr_2CO_4 и Sr_3CO_5 .

В дополнение к описанным системам с щелочноземельными элементами были также исследованы системы с щелочными элементами и показана устойчивость структур с соотношением 2:1 выше 20 ГПа. В соединениях с d -элементами также были обнаружены структуры с sp^3 -гибридизованным углеродом MnC_2O_5 , $\text{Fe}^{3+}_4\text{C}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{C}_4\text{O}_{13}$. Системы с карбонатами p -элементов еще не исследовались, и в настоящей работе изучается такая система, а именно $\text{PbO}-\text{CO}_2$

4.2. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы.

Предсказание кристаллической структуры выполнено с использованием эволюционных алгоритмов, реализованных в пакете USPEX. Полные энергии и силы были рассчитаны путем решения уравнения Шредингера на основе дополненной проектором плосковолновой реализации теории функционала плотности (PAW DFT) с использованием пакета VASP 5.4.4. Для учета температурного влияния и расчета свободных энергий Гиббса использовался метод динамики решетки в рамках квазигармонического приближения, который реализован в программном пакете phonopy. Для получения спектров комбинационного рассеяния рассчитывались тензоры поляризуемости для каждой кристаллической моды с использованием кода vasp_gaman.py.

4.3. Полученные результаты

Было проведено исследование методом предсказания кристаллических структур в системе PbO-CO₂. Результаты проведенных расчетов позволяют установить стабильные промежуточные соединения и определить области их P - T устойчивости в интервале давлений от 0 до 50 ГПа и температур от 0 до 2000 К. Все соединения были нанесены на соответствующие P - T диаграммы. Для всех структур были построены фоновые дисперсионные кривые при давлениях их энергетической стабильности и при их декомпрессии (0 ГПа). Все найденные структуры динамически стабильные, кроме PbC₂O₅- $P1^-$. Для структуры PbCO₃- $R3m$ были также посчитаны спектры комбинационного рассеяния в области её стабильности. Итого в данном исследовании были найдены и описаны семь ранее не известных структур карбонатов свинца:

- PbCO₃. В соединении обычного карбоната с соотношением 1:1 были найдены структуры $R3m$, $P3^-m1$ при давлениях перехода 10 и 92 ГПа соответственно.
- Pb₂CO₄. В соединении в соотношении 2:1 были найдены структуры $Pnma-sp^2$ и $Pnma-sp^3$ при давлениях перехода 10 и 22 ГПа соответственно
- PbC₂O₅. В соединении в соотношении 1:2 обнаружены три структуры $P1^-$, $P2_1/c$, $Fdd2$ с давлениями перехода 9, 14 и 35 ГПа соответственно.

Отмечается также, что в ходе проведения исследования структура $P2_1/c$ была экспериментально синтезирована немецкой научной группой, что подтверждает правильность настоящих расчетов. Выводы. Проведенные расчеты показали, что система MO-CO₂ с p элементом, как и системы с щелочными и щелочноземельными элементами, характеризуется наличием промежуточных фаз. В системе PbO-CO₂ обнаружены те же пирокарбонатные и sp^3 -гибридизированные ортокарбонатные фазы стехиометрии 2:1 и 1:2, что и в системах с щелочноземельными элементами, а именно найдены фазы Pb₂CO₄- $Pnma-sp^3$, PbC₂O₅- $P2_1/c$ и PbC₂O₅- $Fdd2$ изоструктурны M₂CO₄- $Pnma$ (M = Ca, Sr, Ba), SrC₂O₅- $P2_1/c$ и CaC₂O₅- $Fdd2$ соответственно. В отличие от систем MO-CO₂ со щелочноземельными элементами, для системы с Pb характерно отсутствие устойчивых оксиортокарбонатных фаз со стехиометрией 3:1.

Ковалентный характер всех связей внутри тетраэдра [CO₄] в структуре Pb₂CO₄- $Pnma-sp^3$ подтвержден анализом функции локализации электрона. Эта ортокарбонатная структура термически стабильна при атмосферном давлении, хотя и менее благоприятна, чем смесь PbCO₃ и CO₂. В соединении со стехиометрией 1:2 отмечается полимиризация с повышением давления в пирогруппы [C₂O₆] - структуры $P1^-$, $P2_1/c$, далее в каркас из тетраэдров [CO₄] в структуре $Fdd2$. Термодинамически устойчивая структура с sp^3 -гибридизированным углеродом при 0 ГПа не обнаружена. Вопрос о существовании устойчивых при атмосферном давлении высокобарических структур со стехиометрией PbC₂O₅ остается открытым.

Принимая во внимание имеющиеся данные о поведении систем MO-CO₂ при высоких давлениях, можно сделать вывод, что исследуемая система PbO-CO₂ наиболее близка к системе SrO-CO₂, что неудивительно ввиду сходства катионных радиусов Sr²⁺ и Pb²⁺. Обе системы

характеризуются одинаковыми фазами высокого давления стехиометрии 2:1 и 1:2 и динамической устойчивостью sp^3 -гибридизированных структур 2:1 при атмосферном давлении. Отличие заключается в отсутствии стабильной структуры 3:1 для Pb.

На основании расчетов P – T диаграмм и спектров комбинационного рассеяния предполагается, что в соединении обычного карбоната свинца со стехиометрией 1:1 новая структура $R3m$ является фазой $PbCO_3$ -III обнаруженной в эксперименте при давлении выше 10 ГПа. Структура $PbCO_3$ - $R3m$, которая стабилизируется при 92 ГПа имеет необычную кристаллохимию, характеризующуюся тем, что два $[CO_3]$ треугольника связаны ковалентной связью C–C в $[C_2O_6]$. Такой характер увеличения координации углерода явно отличается от карбонатов Ca и Mg, в которых полимеризация происходит подобно пироксеновым цепочкам. Полученные данные по этой структуре будут расширены и использованы для написания кандидатской работы.

5. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Кластер ИВЦ НГУ является основным и единственным кластером нашей группы, без использования ресурсов кластера получения научных результатов было бы технически невозможным.

6. Публикация, содержащая результаты работы

Banaev, M. V.; Sagatov, N. E.; Sagatova, D. N.; Gavryushkin, P. N. High-pressure crystal structures of Pb_2CO_4 and PbC_2O_5 with tetrahedral $[CO_4]$ and pyrocarbonate $[C_2O_5]$ atomic groups. ChemistrySelect 7, 2022.