

## **Отчет по проведенным расчетам на аккаунтах *pngavryushkin, kdlitasov, adchnyshev, aebehtenova***

### **Тема работы**

Ab-initio расчеты кристаллической структуры вещества.

### **Состав коллектива:**

Гаврюшкин П.Н., Литасов К.Д., Чанышев А.Д., Попов З.И., Бехтенова А.Е.

### **Научное содержание работы:**

Постановка задачи

Проведение первопринципных расчетов по предсказанию кристаллической структуры и определению свойств полиморфных модификаций устойчивых соединений при РТ параметрах, соответствующих ядру и мантии Земли. Проведение экспериментов с целью проверки наиболее перспективных теоретических результатов. Основными объектами исследования в 2015-2016 гг. являлись: 1) карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов; 2) соединения железа с легкими элементами (нитриды, сульфиды и карбиды железа, силицид никеля);

### **Современное состояние проблемы**

Современное состояние проблемы аналогично таковому, описанному в отчете за прошлый год. Существенных изменений в методиках за последний год не произошло.

### **Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы**

#### ***Используемые расчетных методы***

*Предсказание структур* – код USPEX (<http://uspex.stonybrook.edu>), основанный на эволюционных алгоритмах на базе теории функционала плотности, реализованной в программе VASP (<http://www.vasp.at>).

*Определение свойств кристаллов* при высоких температурах и давлениях в программе VASP.

#### ***Объекты исследования и параметры расчетов***

*Карбонаты щелочных металлов (Li, Na, K)*. T=0K, P= 0, 50, 100, 150 ГПа, количество формульных единиц = 1, 2, 3, 4, 5, 6. Для каждого давления проводились расчеты на всех перечисленных количествах формульных единиц. Размер поколения составлял 40 структур, всего в каждом случае было просчитано 30 поколения.

*Сульфид железа*. Оптимизация ОЦК и ГЦК суперячеек железа с замещением атомов железа на атомы серы при фиксированном давлении.

*Нитриды железа* ( $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N Pm-3m,  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>0.75</sub> P3<sub>1</sub>2,  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N P3<sub>1</sub>2,  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>1.25</sub> P3<sub>1</sub>2,  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>1.5</sub> P3<sub>1</sub>2) на интервале давления от 0 до 500 ГПа.

*Карбиды железа* (Pnma - Fe<sub>3</sub>C, P6<sub>3</sub>mc - Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Pnma - Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Pnma - Fe<sub>2</sub>C, Pnnm - Fe<sub>2</sub>C) на интервале давления от 0 до 500 ГПа.

## **Полученные результаты**

**Карбонаты щелочных металлов.** На основе проведенных расчетов были определены высокобарические модификации Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (рис.1). Полученные структуры хорошо согласуются с результатами экспериментов по Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Проведенный кристаллохимический анализ катионных массивов позволил выявить структурный тренд, общий для щелочных карбонатов и щелочных бинарных соединений (сульфидов, селенидов, германидов). На основе полученных результатов опубликована статья в журнале *Crystal Growth & Design*.

**Сульфиды железа.** Было исследовано влияние атомов серы замещающих атомы железа на структуру и энергию объемно-центрированной кубической и гексагональной плотноупакованной фаз железа на 350 ГПа при 0 К (рис. 2). Было определено, что формирование разупорядоченных твердых растворов (Fe, S) является энергетически выгодным для всех промежуточных составов, при этом случайные низко симметричные замены приводят к деформации структуры. Твердый раствор (Fe, S) - почти столь же предпочтителен, как и механическая смесь Fe-ГПУ и FeS-B2. Этот факт, в сочетании с динамической устойчивости, определяет структуру B2 как основного кандидата на серосодержащую фазу внутреннего ядра Земли. По результатам работы была опубликована статья в *Geophysical Research Letters*.

**Силицид никеля.** Предсказана новая высокобарическая полиморфная модификация, более устойчивая чем структура CsCl, которая ранее рассматривалась как наиболее вероятная модификация при давлениях больше 250 ГПа (рис.3). Результаты опубликованы в журнале *Journal of Applied Crystallography*.

**Нитриды железа.** Переход  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N в  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>0.75</sub> будет происходить при давлении 7 ГПа. В области 1 ГПа будет происходить переход из  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N в  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N, после 25 ГПа наиболее низкой энтальпией будет обладать соединение  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>N. В районе 42 ГПа возможен переход из  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N в  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>1.25</sub>. А при 10 ГПа  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>0.75</sub> переходит в  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>1.5</sub>. Для соединений с низким содержанием азота наблюдается высокий магнитный момент на атомах железа. Магнетизация  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>0.75</sub> почти не изменилась по сравнению с  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N из-за эффекта компенсации, при этом с увеличением концентрации атомов азота в ряду:  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>0.75</sub>, Fe<sub>3</sub>N, Fe<sub>3</sub>N<sub>1.25</sub>, Fe<sub>3</sub>N<sub>1.5</sub> наблюдается падение магнитного момента на атомах железа с 2,01 до 1,47  $\mu$ B.

Опубликована статья в журнале *Письма в ЖЭТФ*.

**Карбиды железа.** Недавние экспериментальные исследования показали предпочтительную устойчивость  $\text{Fe}_3\text{C}$  при параметрах ядра Земли по отношению к  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ . Теоретический расчет при 0 К показывает возможную стабильность карбида  $\text{Fe}_2\text{C}$  при давлениях ядра Земли. В связи с этим было проведено теоретическое моделирование карбидов железа при давлениях ядра Земли. Установлены давления магнитных переходов и энергетически устойчивые фазы при 0 К и давлениях ядра Земли. Было обнаружено, что карбид железа  $\text{Fe}_2\text{C}$  с пространственной группой  $\text{Pnma}$  и  $\text{Pnnt}$  при давлении 28 ГПа будет иметь одинаковое значение рассчитанной энтальпии, а при повышении давления более низкая энтальпия будет у карбида с симметрией  $\text{Pnma}$ . Выше давления 100 ГПа у  $\text{Fe}_2\text{C}$   $\text{Pnma}$  будет наблюдаться исчезновение магнитного момента. Результаты опубликованы в журнале Геология и геофизика.

### Иллюстрации, визуализация результатов

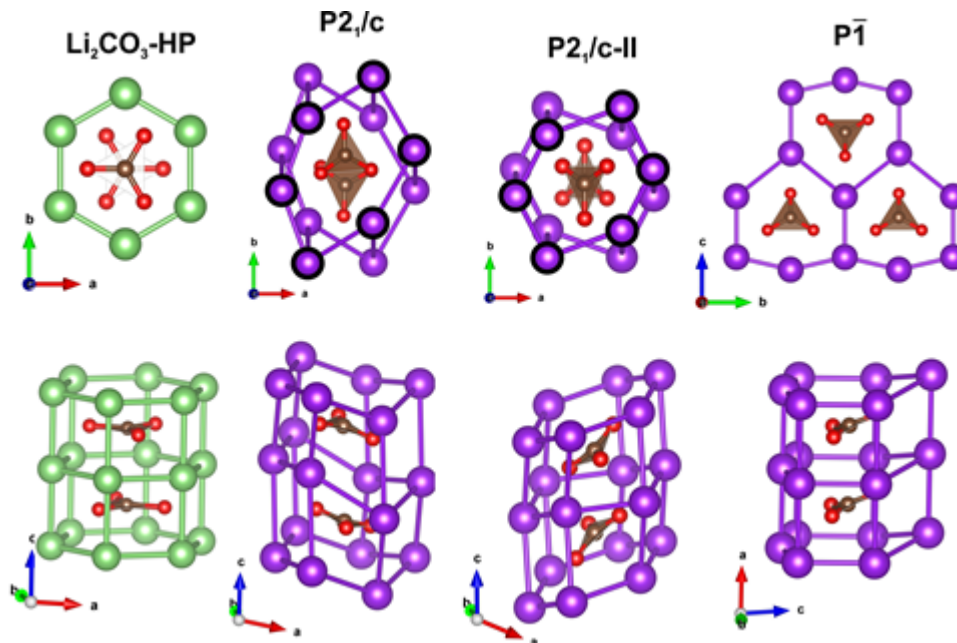


Рис.1. Высокобарические полиморфные модификации  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , полученные на основе расчетов по предсказанию структур

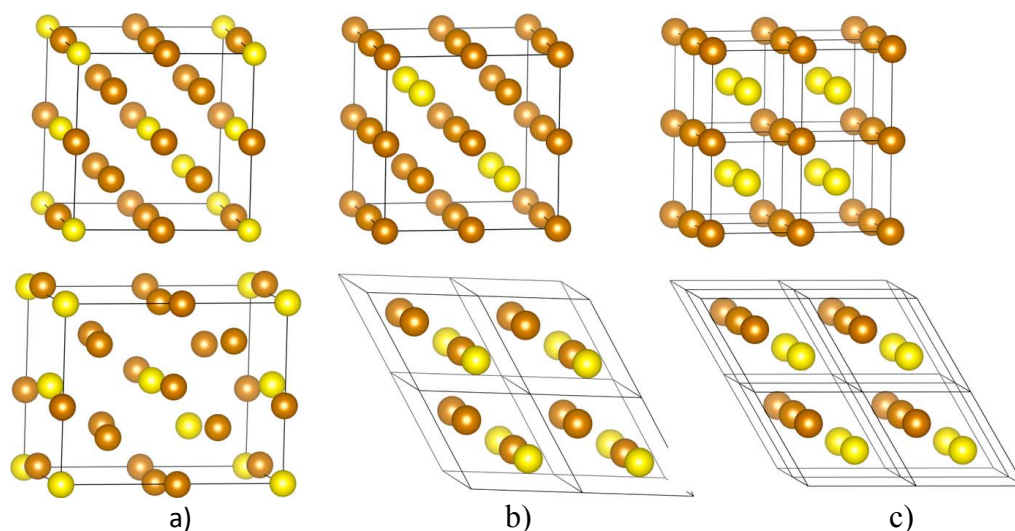


Рис.2. Неупорядоченные структуры: а)  $\text{Fe}_{12}\text{S}_4$  ОЦК структура до (сверху) и после (внизу) оптимизации; б)  $\text{Fe}_{12}\text{S}_4$  и в)  $\text{Fe}_8\text{S}_8$  с ОЦК структурой (сверху) и ГПУ структурой (снизу). Атомы железа представлены коричневым, а серы желтым цветами

### Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Проведенные расчеты позволили целенаправленно провести экспериментальные исследования щелочных карбонатов и сконцентрироваться на наиболее интересных областях давления, что позволило синтезировать ряд новых полиморфных модификаций  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

### Опубликованные работы за 2015-2016 гг.

1 Toward analysis of structural changes common for alkaline carbonates and binary compounds: prediction of high-pressure structures of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , and  $\text{K}_2\text{CO}_3$  / Gavryushkin, P. N., Behtenova, A., Popov, Z. I., Bakakin, V. V., Likhacheva, A. Y., Litasov, K. D., & Gavryushkin, A. // *Crystal Growth & Design*. – 2016. – Т. 16. – №. 10. – С. 5612-5617. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.cgd.5b01793> **IF=4.425**

2 Stability of B2-type FeS at Earth's inner core pressures / Gavryushkin, P. N., Popov, Z.

I., Litasov, K. D., Belonoshko, A. B., & Gavryushkin, A. // *Geophysical Research Letters*. – 2016. – V.43. – I.16. – P.8435-8440. **IF=4.212**  
<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/2016GL069374/full>

3 Unbiased crystal structure prediction of NiSi under high pressure / P. N. Gavryushkin, Z. I. Popov, K. D. Litasov and A. Gavryushkin // *J. Appl. Cryst.* (2015). 48, 906–908 **IF=2.57** <http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?s1600576715005488>

4 Теоретическое исследование нитридов железа  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N и  $\epsilon$ -Fe<sub>x</sub>N при давлениях до 500 ГПа / З.И. Попов, К.Д. Литасов, П.Н. Гаврюшкин, С.Г. Овчинников, А.С. Федоров / *Письма в ЖЭТФ*, 2015, том 101, вып. 6, с. 405 – 409 **IF=1.172**

5 ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ И ОТНОСИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ КАРБИДОВ ЖЕЛЕЗА ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ЯДРА ЗЕМЛИ / К.Д. Литасов, З.И. Попов, П.Н. Гаврюшкин, С.Г. Овчинников, А.С. Федоров // *Геология и геофизика*. – 2015. – №1-2. - с.214-223 **IF= 1.288**

### **Ваши впечатления от работы вычислительной системы и деятельности ИВЦ НГУ, а также Ваши предложения по их совершенствованию**

Коллектив авторов выражает благодарность за помощь в решении возникающих вопросов и поддержку стабильной работы суперкомпьютера системному администратору Владиславу Калюжному.

### **Список использованных источников**

Kresse, G. and J. Furthmuller (1996). "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set." *Computational Materials Science* 6(1): 15-50.

Kresse, G. and D. Joubert (1999). "From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method." *Physical Review B* 59(3): 1758-1775.

Lyakhov, A. O., A. R. Oganov and M. Valle (2010). "How to predict very large and complex crystal structures." *Computer Physics Communications* 181(9): 1623-1632.

Oganov, A. R., C. W. Glass and S. Ono (2006). "High-pressure phases of CaCO<sub>3</sub>: Crystal structure prediction and experiment." *Earth and Planetary Science Letters* 241(1-2): 95-103.

Salager, E., G. M. Day, R. S. Stein, C. J. Pickard, B. Elena and L. Emsley (2010). "Powder Crystallography by Combined Crystal Structure Prediction and High-Resolution H-1 Solid-State NMR Spectroscopy." *Journal of the American Chemical Society* 132(8): 2564.

Suito, K., J. Namba, T. Horikawa, Y. Taniguchi, N. Sakurai, M. Kobayashi, A. Onodera, O. Shimomura and T. Kikegawa (2001). "Phase relations of CaCO<sub>3</sub> at high pressure and high temperature." *American Mineralogist* 86(9): 997-1002.