

Отчёт о использовании ресурсов НВЦ за 2014-2019 гг. Гаврюшкин П.Н.

immediate

Аннотация

В результате проведённых работ по предсказанию структур щелочных и щелочно-земельных карбонатов, предсказана и успешно синтезирована новая полиморфная модификация CaCO_3 , арагонит-II, устойчивая в интервале давлений 30-50 ГПа. Для щелочных карбонатов определены высокобарические полиморфные модификации P_{63}/mcm и P_{21}/c . Показано, что для модификации P_{63}/mcm увеличение размера катиона от лития к калию, приводит к уменьшению интервала давлений, в котором устойчива данная модификация. Предсказание структур карбидов железа при давлениях ядра Земли показало, что наиболее богатой железом является модификация Fe_3C , а не Fe_2C , как предполагалось ранее.

1 Тема

Структура и свойства вещества при давлениях и температурах внутренних оболочек Земли и планет

2 Состав коллектива

- Гаврюшкин Павел Николаевич; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; доцент, с.н.с.
- Литасов Константин Дмитриевич; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; в.н.с., в.н.с.
- Сагатов Нурсултан; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; аспирант, м.н.с., м.н.с.
- Ращенко Сергей Владимирович; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; старший преподаватель, н.с.
- Бехтенова Алтына Ербаяновна; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; аспирант, м.н.с., м.н.с.
- Сагатова Динара; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; аспирант, инж.
- Банаев Максим Валерьевич; Новосибирский Государственный Университет; студент

3 Научное содержание работы

3.1 Постановка задачи

Проведение первопринципных расчетов по предсказанию кристаллической структуры и свойств возможных фаз мантии и ядра Земли и построение фазовых РТ диаграмм.

3.2 Современное состояние проблемы

В виду того что карбонаты, карбиды и нитриды являются одними из ключевых фаз ядра и мантии Земли, в последние несколько десятилетий проводятся активные исследования их структуры и свойств, особенно с учётом ограничений в экспериментальном исследовании вещества при давлениях выше 100 ГПа. Однако появление новых методов предсказания структур, среди которых наиболее эффективными являются USPEX и AIRSS вскрыло целый ряд структур и стехиометрии ранее не предполагавшихся. Из наиболее значительных результатов по нашим объектам исследования можно отметить – предсказание структуры пост-арагонита и фазы P21/c для CaCO_3 , предсказание новых стехиометрий карбидов железа.

Oganov, A.R., C.W. Glass, and S. Ono, High-pressure phases of CaCO_3 : crystal structure prediction and experiment. *Earth and Planetary Science Letters*, 2006. 241(1): p. 95-103.

Pickard, C.J. and R.J. Needs, Structures and stability of calcium and magnesium carbonates at mantle pressures. *Physical Review B*, 2015. 91(10): p. 104101.

Bazhanova, Z.G., A.R. Oganov, and O. Gianola, Fe–C and Fe–H systems at pressures of the Earth's inner core. *Physics-Uspekhi*, 2012. 55(5): p. 489-497.

4 Подробное описание работы

4.1 Используемые методы

Предсказание структур – код USPEX (<https://uspex-team.org>) и код AIRSS (<https://www.mtg.msm.cam.ac.uk/Codes/AIRSS>), основанные на эволюционных алгоритмах и алгоритмах случайной выборки, соответственно.

Расчёт электронной структуры – теория функционала плотности, программный пакет VASP (<http://www.vasp.at>).

Расчёт фононных спектров в рамках теории функционала плотности – программный пакет PHONOPY (<https://atztogo.github.io/phonopy/>) и VASP.

Молекулярно-динамические расчёты в рамках теории функционала плотности – программный пакет VASP.

4.2 Стандартный алгоритм исследования

Во всех случаях поиск и исследование новых фаз проводилось по единому алгоритму:

1. предсказание структур с помощью кодов USPEX и AIRSS на базе теории функционала плотности при давлениях от 0 до 400 ГПа,
2. расчёт зависимости энтальпии от давления для предсказанных структур и определения давлений переходов между предсказанными фазами,
3. расчёт энергий Гиббса и определение P-T полей устойчивости найденных структур,
4. определение упругих свойств в широком интервале давлений (при необходимости), 5) проведение молекулярно-динамических расчётов и определение кривых плавления и высокотемпературных фазовых переходов.

4.3 Объекты исследования

Согласно приведенному алгоритму было проведено исследование следующих объектов:

- Карбонаты щелочных металлов: Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 . Предсказание структур в интервале давлений 0-200 ГПа при температуре 0 К.
- Карбонаты щелочно-земельных металлов: CaCO_3 (предсказание структур в интервале давлений 0-100 ГПа, построение фазовой P-T диаграммы, определение кривой плавления арагонита, определение высокотемпературных переходов кальцита и арагонита), MgCO_3 ,

SrCO_3 , BaCO_3 (предсказание структур в интервале давлений 0-100 ГПа, исследование высокотемпературных переходов)

- Карбиды железа (Fe_2C , Fe_3C , Fe_7C_3) и нитриды железа (Fe_7N_3). Предсказание структур в интервале давлений 0-400 ГПа, построение фазовых Р-Т диаграмм, определение упругих свойств.

4.4 Полученные результаты

Щелочные карбонаты Предсказано две новых структуры P63/mcm и P21/c . Показано что с увеличением размера катиона, от лития к калию, интервал стабильности фазы P63/mcm уменьшается, а P21/c – увеличивается. Полученные тренды изменения катионных массивов под давлением соответствуют таковым для бинарных соединений.

Щелочно-земельные карбонаты Предсказана новая структура CaCO_3 , устойчивая в интервале давлений 30-50 ГПа, названная арагонит-II. Получена фазовая Р-Т диаграмма, на основе которой сталв возможной интерпретация фазовых переходов, наблюдающихся в рентгеноструктурных экспериментах. Для арагонита определена кривая плавления однофазным методом и установлен переход в разупорядоченное состояние при нагревании и новая метастабильная фаза – гексагональный арагонит. Аналогичные переходы обнаружены для изоструктурных арагониту кристаллов SrCO_3 и BaCO_3 . Также исследована зависимость ранее известных эффектов разупорядочивания в структуре кальцита CaCO_3 от давления, в структуре магнетита MgCO_3 эффекты разупорядочивания обнаружены впервые.

Карбиды железа На основе проведенных расчетов определены фазы карбидов железа устойчивые при Р-Т параметрах ядра Земли. Показано, что карбид железа Fe_7C_3 не устойчив и разлагается на смесь более простых карбидов Fe_2C и Fe_3C во всем интервале давлений и температур, характерных для внутреннего ядра Земли. Дальнейшее разложение карбида Fe_3C на смесь $\text{Fe}+\text{Fe}_2\text{C}$ оказывается невыгодным. Также предсказана новая низкотемпературная модификация $\text{Fe}_3\text{C}-C2/m$ -II динамически и термодинамически устойчивая в интервале давлений 290-305 ГПа. Рассчитаны упругие свойства.

Нитриды железа Были найдены новые структуры нитрида железа Fe_7N_3 - $\text{Amm}2$, $-\text{Cmc}2_1$ и $-\text{C}2/m$. При 0 К, выше 43 ГПа $\text{Amm}2$ является наиболее энергетически выгодной, при 90 ГПа, она переходит в $\text{Cmc}2_1$, которая в свою очередь при 313 ГПа, переходит в $\text{C}2/m$. Согласно построенной фазовой диаграмме при Р-Т параметрах внутреннего ядра Земли энергетически выгодной является модификация Fe_7N_3 - $\text{C}2/m$. Данная модификация изоструктурна аналогичному карбиду железа (Fe_7C_3), которая также была предсказана нами. Это показывает, что азот и кислород могут сосуществовать и замещать друг друга в ядре Земли и ядрах других планет, также как в низкобарических фазах этих же соединений. Рассчитаны упругие свойства.

5 Иллюстрации, визуализация результатов

Ниже приведены фазовые Р-Т диаграммы и изображения структур из опубликованных нами работ.

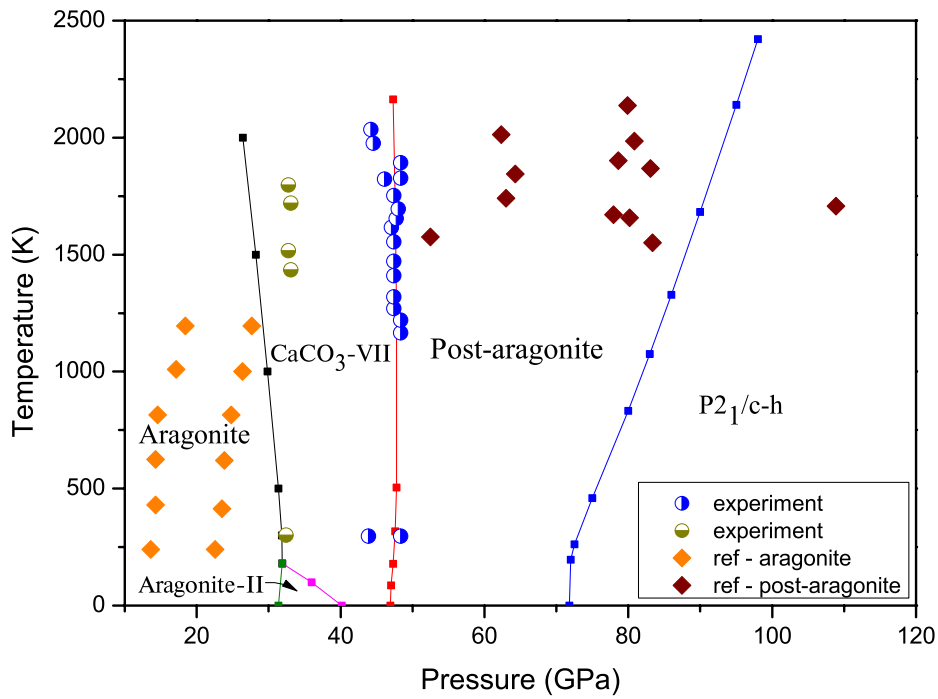


Рис. 1. Фазовая диаграмма CaCO_3

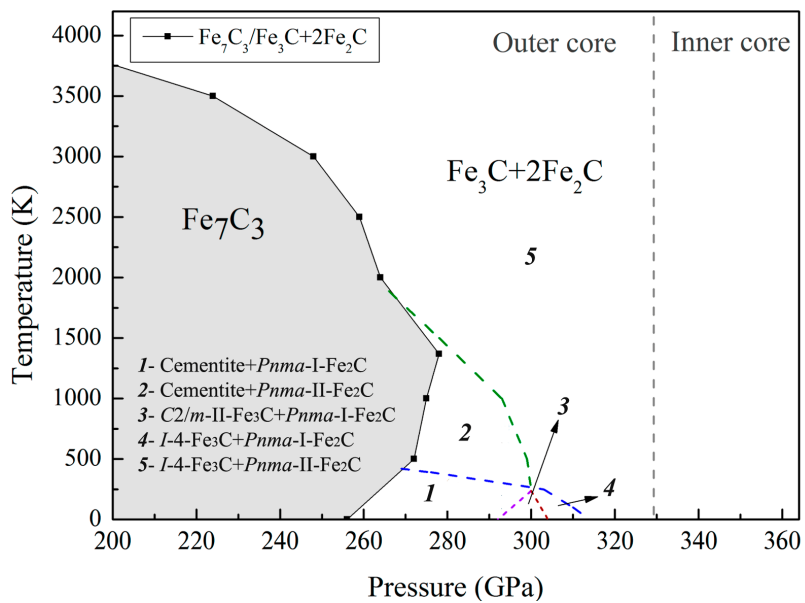


Рис. 2. Граница реакции $\text{Fe}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + 2\text{Fe}_2\text{C}$ в P-T координатах

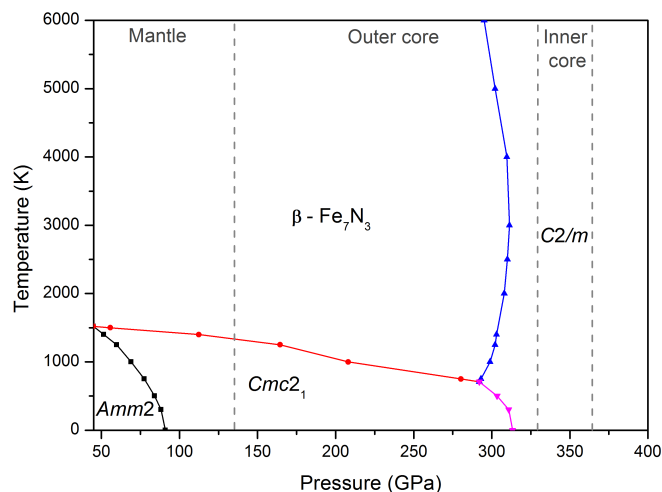


Рис. 3. Граница реакции $\text{Fe}_7\text{C}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{C} + 2\text{Fe}_2\text{C}$ в P-T координатах

6 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 Перечень публикаций

- Gavryushkin, P. N., A. Rečnik, N. Daneu, N. Sagatov, A. B. Belonoshko, Z. I. Popov, V. Ribić, and K. D. Litasov (2019), Temperature induced twinning in aragonite: transmission electron microscopy experiments and ab initio calculations, *Z. Krist.-Cryst. Mater.*, 234(2), 79-84
IF=1.3 DOI: 10.1515/zkri-2018-2109
- Sagatov, N., P. N. Gavryushkin, T. M. Inerbaev, and K. D. Litasov (2019), New high-pressure phases of Fe_7N_3 and Fe_7C_3 stable at Earth's core conditions: evidences for carbon–nitrogen isomorphism in Fe-compounds, *RSC Adv.*, 9(7), 3577-3581 IF=3.4 DOI: 10.1039/C8RA09942A
- Gavryushkin, P.N., et al., Structure and properties of new high-pressure phases of Fe_7N_3 . *JETP Letters*, 2018. 107(6): p. 379-383.
IF=0.9
- Gavryushkin, P.N., Martirosyan, N.S., Inerbaev, T.M., Popov, Z.I., Rashchenko, S.V., Likhacheva, A.Y., Lobanov, S.S., Goncharov, A.F., Prakapenka, V.B., and Litasov, K.D. (2017) Aragonite-II and CaCO_3 -VII—new high-pressure high-temperature polymorphs of CaCO_3 . *Crystal Growth & Design*, 17(12):6291-96.
IF=4.8 DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00977
- Gavryushkin, P. N.; Litasov, K. D.; Dobrosmislov, S. S.; Popov, Z. I. (2017), High-pressure phases of sulfur: Topological analysis and crystal structure prediction., 1600857, *Physica status solidi (b)*.
IF=2.5 DOI: 10.1002/pssb.201600857
- Gavryushkin P. N., Altyna Behtenova, Zakhar I Popov, Vladimir V. Bakakin, Anna Y. Likhacheva, Konstantin D. Litasov, Alex Gavryushkin (2016). 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*, 16(10):5612-17
IF =4.9 DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01793; <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.cgd.5b01793>
- Gavryushkin P. N., Z. I. Popov, K. D. Litasov, A. B. Belonoshko, and A. Gavryushkin (2016a), Stability of B2-type FeS at Earth's inner core pressures, *Geophys. Res. Lett.*, 43(16), 8435-8440.

F=4.2 DOI: 10.1002/2016GL069374

8. Gavryushkin, P. N., Z. I. Popov, K. D. Litasov, and A. Gavryushkin (2015), Unbiased crystal structure prediction of NiSi under high pressure, *J. Appl. Crystallogr.*, 48(3), 906-908.

IF=2.6 doi:10.1016/j.rgg.2015.01.010

9. Litasov, K. D., Z. I. Popov, P. N. Gavryushkin, S. G. Ovchinnikov, and A. S. Fedorov (2015), First-principles calculations of the equations of state and relative stability of iron carbides at the Earth's core pressures, *Russian Geology and Geophysics* 56, 164-171

IF=0.85