

Отчёт о использовании ресурсов НВЦ за 2019-2011 гг. Гаврюшкин П.Н.

immediate

31 мая 2021 г.

Аннотация

В результате проведённых работ по предсказанию структур щелочно-земельных карбонатов, установлена новая фаза арагонита с гексагональной симметрией, названная гексараг, был описан политипизм кальцита, заключающийся в различной последовательности напластования плотно-упакованных слоёв, и установлен переход арагонита в разупорядоченное состояние при давлениях выше 5 ГПа и температурах выше 1700 К. Также для щелочно-земельных карбонатов были открыты фазы с новой стехиометрией MO^*MCO_3 ($M=Mg, Ca, Sr, Ba$) стабилизирующихся в интервале давлений 5–70 ГПа. Проведённые эксперименты приподтвердили их существование, на сегодняшний день успешно проведён синтез трёх фаз $CaCO_3^*Ca$, $SrCO_3^*SrO$, $SrCO_3^*2SrO$.

1 Тема

Структура и свойства и свойства карбонатных фаз при высоких 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; Институт Физики Высоких Давлений; в.н.с.; kdlitasov
- Сагатов Нурсултан; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; м.н.с.; nesagatov
- Сагатова Динара; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; аспирант, м.н.с.; dnsagatova
- Бехтенова Алтына Ербаяновна; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; аспирант, м.н.с.; aebekhtenova
- Банаев Максим Валерьевич; Новосибирский Государственный Университет; студент; mvbanaev
- Катерина Георгиевна Донских; Новосибирский Государственный Университет; студент; kgdonskikh

3 Научное содержание работы

3.1 Постановка задачи

Проведение первопринципных расчетов по предсказанию кристаллической структуры и свойств карбонатных фаз и определение их P – T полей устойчивости.

3.2 Современное состояние проблемы

Карбонаты являются одними из основных углеродных фаз, участвующих в глобальном цикле углерода и отвечающих за такие важные процессы, как мантийный метасоматоз, плавление и образование алмаза. Отправной точкой в моделировании этих процессов является информация о возможных фазах карбонатов щелочно-земельных элементов, устойчивых в интервале давлений от 1–2 до 1500 ГПа, что соответствует интервалу глубин от коры до ядра Земли. В виду трудности и высокой стоимости проведения экспериментов при давлениях выше 50 ГПа и высоких температурах, для успешного определения высокobarических структур активно используются теоретические методы. Прежде всего методы предсказания структур, с помощью которых на сегодняшний день возможно построение фазовых P – T диаграмм без привлечения каких-либо экспериментальных данных. Из наиболее значимых результатов полученных этими методами и получившими последующее экспериментальное подтверждение можно отметить следующие:

- Открытие sp^3 гибридных структур CaCO_3 и MgCO_3 – 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.
- Открытие новых sp^2 гибридных структур CaCO_3 и MgCO_3 – 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.

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 150 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.

Для исследования в области температур близких к температурам плавления, где квазигармоническое приближение работает плохо также проводилось молекулярно-динамическое моделирование.

4.3 Объекты исследования

Согласно приведенному алгоритму было проведено исследование ортокарбонатов щелочно-земельных элементов состава:

- Mg_2CO_4 , Mg_3CO_5
- Ca_2CO_4 , Ca_3CO_5
- Sr_2CO_4 , Sr_3CO_5 , Sr_3CO_7
- Ba_2CO_4 , Ba_3CO_5 , Ba_3CO_7

Также методами молекулярной динамики было проведено моделирование высоко-температурных изменений структуры арагонита

4.4 Полученные результаты

Щелочно-земельные ортокарбонаты В результате проведенных предсказаний структур с ортокарбонатной стехиометрией был открыт целый класс новых соединений – ортокарбонаты щелочно-земельных соединений. Было показано, что в структуре этих соединений, в отличие от классических карбонатов углерод находится sp^3 гибридованном состоянии, т.е. окружен не тремя, как это имеет место в случае классических карбонатов, а четырьмя атомами кислорода, расположенных в вершинах тетраэдра. Помимо ортокарбонатов со стехиометрией M_2CO_4 , также были обнаружены оксиортокарбонаты со стехиометрией M_3CO_5 , в структуре которых присутствуют избыточные атомы кислорода, не связанные с атомами углерода.

Было установлено что ортокарбонаты термодинамически стабилизируются при давления от 5 до 70 ГПа, что существенно ниже давления стабилизации sp^3 -гибридованных структур карбонатов Mg или Ca. Более того, было установлено, что sp^3 гибридованные ортокарбонаты могут быть динамически стабильными при атмосферном давлении, что имеет место в отношении структуры $Sr_2CO_4 - Pnma$

Высокбарические эксперименты, проведенные группой исследователей из Франкфурта, с которыми мы сотрудничаем, подтвердили существование фаз $Sr_2CO_4 - Pnma$, $Sr_3CO_5 - Pnma$ и $Ca_2CO_4 - Pnma$.

Высокотемпературные фазы арагонита На основе молекулярно-динамического моделирования структуры арагонита была установлена метастабильная структура с гексагональной симметрией, реализующаяся при переходе арагонита в кальцит. Также было показано, что в области высоких температур, ниже температуры плавления на 100–400 К арагонит, подобно кальциту, переходит в разупорядоченное состояние, в котором CO_3 треугольники свободно вращаются вокруг оси третьего порядка. Переход арагонита в разупорядоченное состояние находится в соответствие с имеющимися экспериментальными данными, однако необходимы дополнительные эксперименты, чтобы однозначно обосновать его существование.

5 Иллюстрации, визуализация результатов

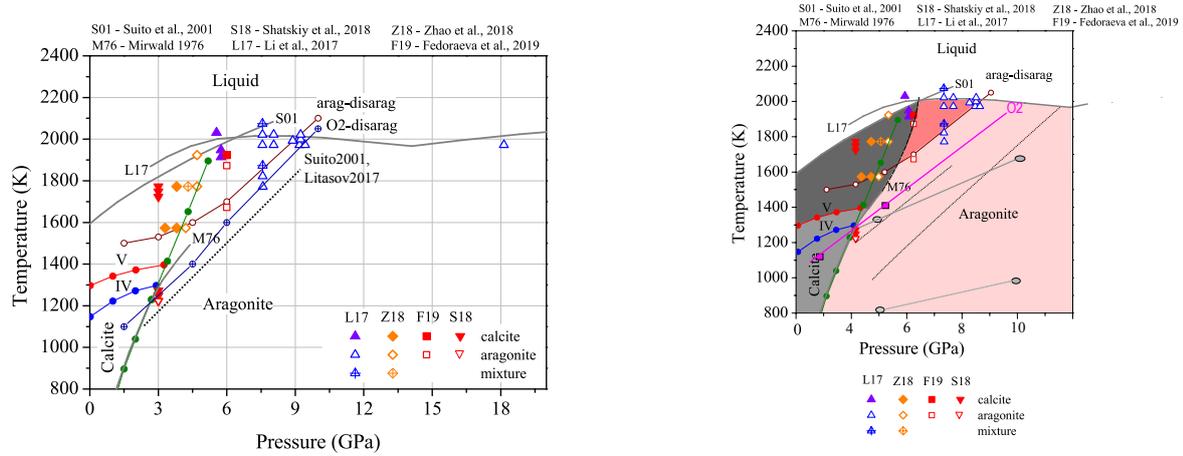


Рис. 1. Фазовая P - T диаграмма CaCO_3 с нанесённым полем разупорядоченного арагонита

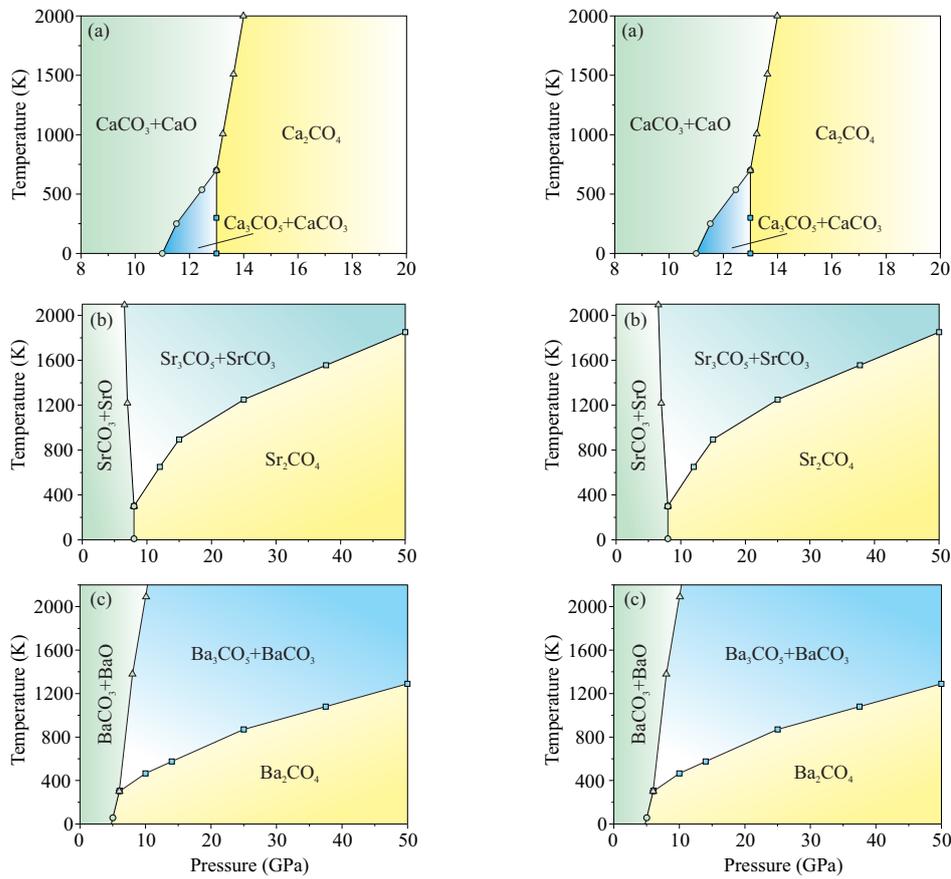


Рис. 2. Фазовые P - T диаграммы M_2CO_4 и M_3CO_5 , $\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$

6 Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Кластер ИВЦ НГУ является основным кластером нашей группы, для проведения расчётов по предсказанию структур. Для проведения молекулярно-динамических расчётов требующих одновременного использования большого количества ядер использовались ресурсы шведского суперкомпьютера Tetralith

7 Перечень публикаций

1. Sagatova, D., Shatskiy, A., Sagatov, N., Gavryushkin, P.N., and Litasov, K.D. (2020) Calcium orthocarbonate, Ca_2CO_4 -*Pnma*: A potential host for subducting carbon in the transition zone and lower mantle. *Lithos*, 370-371, 105637.
2. Gavryushkin, P.N., Belonoshko, A.B., Sagatov, N., Sagatova, D., Zhitova, E., Krzhizhanovskaya, M.G., Recnik, A., Alexandrov, E.V., Medrish, I.V., and Popov, Z.I. (2020a) Metastable structures of CaCO_3 and their role in transformation of calcite to aragonite and postaragonite. *Crystal Growth & Design*, 2021, 21, 1, 65–74
3. Gavryushkin, P.N., Sagatov, N., Belonoshko, A.B., Banaev, M.V., and Litasov, K.D. (2020b) Disordered Aragonite: The New High-Pressure, High-Temperature Phase of CaCO_3 . *The Journal of Physical Chemistry C*, 124(48), 26467-26473.
4. Orthocarbonates of Ca, Sr, and Ba — the appearance of sp^3 -hybridized carbon at as low pressure as 5 GPa and dynamic stability at ambient pressure. *Earth and Space Chemistry*. Принято к публикации, статья появится в печати в ближайшие 2 месяца.

8 Впечатления

Это один из лучших кластеров в России. По опыту коллег административные лучше, чем на самом мощном кластере России – Ломоносов (МГУ). Конечно, хотелось бы иметь доступ к большему количеству ресурсов.