

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

В рамках вычислений проведённых на кластере ИВЦ НГУ получены новые результаты по кристаллохимии карбонатов *s*- и *p*-элементов при высоких давлениях и температурах. В частности показана стабилизация структур с пиро-карбонатными группами для соединений SrC_2O_5 и BaC_2O_5 , а также существование полимеризованных *sp*³-гибридизованных структур SrC_2O_5 – при давлениях выше 25 ГПа. Была выявлена новая кальцито-подобная *R3m* структура имеющая, согласно проведённым расчётам, поле термодинамической стабильности для SrC_2O_5 и PbC_2O_5 . Имеющиеся экспериментальные данные также свидетельствуют о появлении этой структуры в случае BaCO_3 в области высоких температур, где в силу наличия существенных ангармонизмов используемые методы не способны корректно воспроизвести энергетические соотношения.

2. Тема работы

Кристаллохимия карбонатов при экстремальных условиях.

3. Состав коллектива

1. Гаврюшкин Павел Николаевич; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; доцент, с.н.с.
2. Сагатов Нурсултан; Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; н.с.
3. Бехтенова Алтына Ербаяновна; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; н.с.
4. Сагатова Динара; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; н.с.
5. Банаев Максим Валерьевич; Новосибирский Государственный Университет; студент

4. Научное содержание работы

4.1. Постановка задачи

Определение стабильных структур и расчёт фазовых P–T диаграмм карбонатов промежуточной стехиометрии в системах MO--CO_2 (M=Mg, Ca, Sr, Ba, Pb) и $\text{M}'_2\text{O--CO}_2$ (M'=Li, Na, K) при экстремальном давлении

4.2. Современное состояние проблемы

В результате проведённых расчётов и выполненных на их основе экспериментов на сегодняшний день удалось убедительно доказать, что помимо карбонатов традиционной стехиометрии 1:1 в системах MO–CO₂ и M'₂O–CO₂ в области высоких давлений также стабилизируются структуры состава 3:1, 2:1 и 1:2 (Yao et al 2018, Sagatova et al 2019, Gavryushkin et al 2020). Характерной кристаллохимической особенностью этих структур является наличие углерода в тетраэдрической координации, т.е. в *sp*³-гибридизованном состоянии. В области низких давлений в структурах карбонатов углерод представлен исключительно в треугольной координации, которой соответствует *sp*²-гибридизованное состояние атома углерода. Проведённые расчёты и эксперименты свидетельствуют о возможности полной декомпрессии *sp*³-гибридизованных структур из области высоких давлений и их извлечения из алмазной ячейки (Spahr et al 2019). Однако все обнаруженные структуры являются термодинамически нестабильными в области низких давлений и при нагревании разлагаются, трансформируясь в традиционные карбонаты с *sp*²-гибридизованным углеродом. Высокбарическое поведение систем MO–CO₂ детально изучено (в том числе нашим научным коллективом) для составов находящихся между точками MO и MCO₃ (Sagatova et al 2019, Gavryushkin et al 2020, Gavryushkin et al 2021), правая же часть системы между точками составов MCO₃ и CO₂ изучена существенно хуже. Имеется только одна работа в которой было проведено предсказание структур этих составов для карбонатов Ca и Mg в расчёты с варьирующим составом. При этом в отношении карбонатов Sr, Ba и Pb не проводилось детальных исследований не только для промежуточных составов, но и для традиционных MCO₃ стехиометрий.

4.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Предсказание кристаллической структуры выполнено с помощью двух различных кодов, показавших наибольшую эффективность в области предсказания структур неорганических соединений:

- 1) USPEX v.9.4.4 [Oganov and Glass, 2006, Oganov et al., 2011, Lyakhov et al., 2013].
- 2) AIRSS v.0.9.3 [Pickard and Needs, 2011]

Предсказания проводились для составов SrCO₃, BaCO₃, PbCO₃, SrC₂O₅, BaC₂O₅, PbC₂O₅. Давление варьировало в интервале 0–50 ГПа с шагом 15 ГПа. В случае карбонатов Sr и Ba интервал давлений был расширен до 200 ГПа. Количество формульных единиц варьировала в интервале 1–6. Размер первого поколения в расчетах составлял порядка 65 структур.

Энергетическая оптимизация структур, а также расчёт их термодинамических потенциалов проводился в рамках теории функционала плотности с использованием метода проекционных присоединенных волн (PAW) [Blöchl, 1994], в качестве программного пакета использовался VASP 6.3.1 [Kresse, Furthmüller, 1996; Kresse, Joubert, 1999]. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближении обобщенного градиента (GGA) по схеме Пердью-Бюрге-Эрнцерхофа (PBE) [Perdew et al., 1996]. В стандартных расчётах энергия обрезания плоских волн составляла 600 эВ, плотность сетки k -точек Монкхорста-Пака [Monkhorst, Pack, 1976] составляла 0.2 \AA^{-1} , электронное размытие проводилось по схеме Гаусса с параметром 0.05 эВ.

С целью оценки динамической стабильности структур, проводился расчёт дисперсионных кривых фононов с помощью программного пакета PHONOPY [Togo, Tanaka, 2015].

4.4. Полученные результаты

В результате проведённых расчётов была обнаружена новая стабильная фаза, появляющаяся на фазовых диаграммах SrCO_3 , BaCO_3 , PbCO_3 и возможно CaCO_3 . Структура этой фазы близка к кальциту и характеризуется некоторым разворотом и смещением $[\text{CO}_3]$ треугольников, нижний предел устойчивости по давлению уменьшается с увеличением размера катиона и в случае BaCO_3 она наблюдается уже при атмосферном давлении в области высоких температур. В случае PbCO_3 рассчитанные КР-спектры согласуются с опубликованными экспериментальными спектрами фазы PbCO_3 -II.

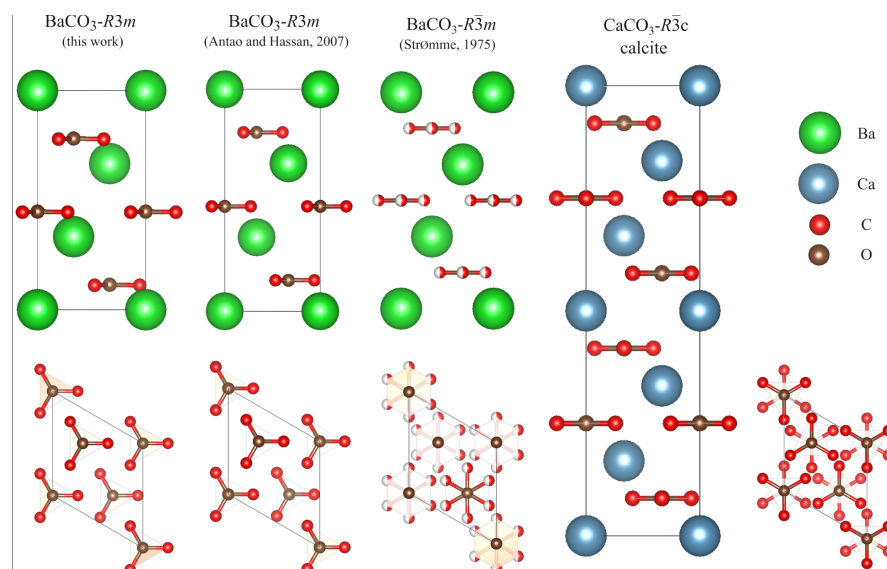


Рис.1. Сравнение R3m и R-3m структур BaCO_3 со структурой кальцита

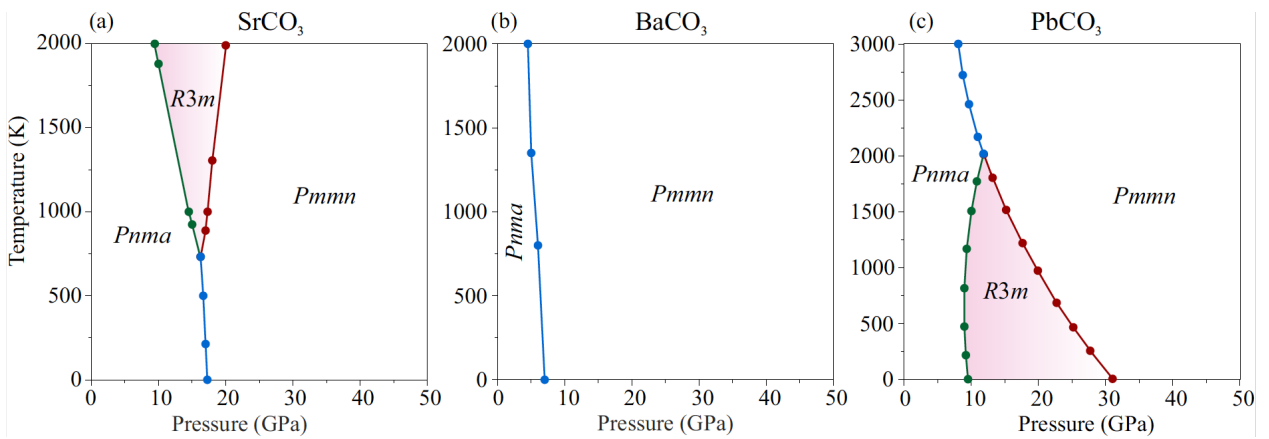


Рис.2. Рассчитанные фазовые диаграммы SrCO_3 , BaCO_3 , PbCO_3 , поле новой фазы $R3m$ выделено цветом

Для SrC_2O_5 и BaC_2O_5 было показано существование стабильных структур $P2_1/c$ с пиро-карбонатными группами, стабилизирующихся при давлениях порядка 20 ГПа (Рис.3). Для SrC_2O_5 была также обнаружены структуры $Fdd2$ и $C2$ (Рис.3), характеризующиеся наличием тетраэдрических $[\text{CO}_4]$ групп. Проведённые расчёты согласуются с имеющимися экспериментальными данными, согласно которым структура SrC_2O_5 - $P2_1/c$ появляются при нагреве смеси $\text{SrCO}_3 + \text{CO}_2$ при давлении 25 ГПа (рис.3).

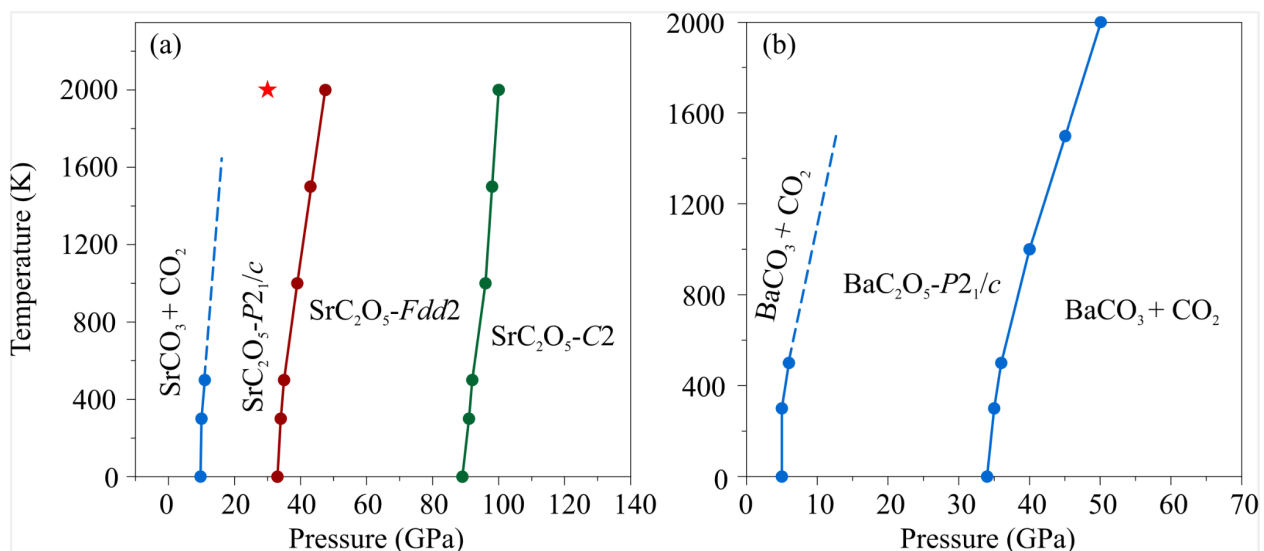


Рис.3. Рассчитанные фазовые диаграммы SrC_2O_5 и BaC_2O_5 ; результаты экспериментов в которых была синтезирована фаза SrC_2O_5 - $P2_1/c$ показаны красной звёздочкой

5. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

- 1) Sagatova D.N, Gavryushkin P.N., Sagatov N.E., Banaev M.V. Crystal structures and P--T phase diagrams of SrC2O5 and BaC2O5. *Crystal Growth & Design*, In Press.
- 2) Gavryushkin P.N., Banaev M.V., Sagatova D.N, Sagatov N.E., structures of alkali and alkaline earth carbonates. R3m -- the new high-pressure and/or high-temperature phase of PbCO₃, SrCO₃, BaCO₃ and possibly of CaCO₃. *Crystal Growth & Design*, Under Review.

6. Эффект от использования кластера в достижении целей работы

Кластер ИВЦ НГУ являлся единственным кластером использовавшимся для проведения указанных расчётов, без него достижение указанных целей не было бы выполнено.

6. Впечатления от работы вычислительной системы и деятельности ИВЦ НГУ

Впечатления от работы самые положительные. Всё работает, возникающие неполадки оперативно исправляются, админ всегда на связи и готов помочь.