

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

Переход от структур с классическими $[\text{CO}_3]$ треугольниками к структурам с $[\text{CO}_4]$ тетраэдрами, соответствующий переходу от sp^2 к sp^3 -гибридизации атомов углерода, достаточно хорошо установлен для карбонатов щелочноземельных металлов CaCO_3 и MgCO_3 . В данной работе, используя метод предсказания кристаллической структуры, мы демонстрируем, что щелочные карбонаты Na_2CO_3 и K_2CO_3 следуют той же тенденции. Оба соединения образуют изоструктурные sp^3 -гибридные фазы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}C2/m$ и $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-}C2/m$, которые становятся термодинамически устойчивыми при давлениях выше 125 ГПа и 150 ГПа соответственно. Автоматизированный топологический поиск с помощью ICSD показал уникальность не только найденных $C2/m$ -структур, но и sp^3 -структур CaCO_3 и MgCO_3 . Переходы в Na_2CO_3 и K_2CO_3 в структуры $C2/m$ осуществляются без достаточного возмущения их исходных структур $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}P2_1/m$ и $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-}P-1$ и требуют относительно небольших смещений атомов углерода и кислорода. Эти переходы реализуются посредством простой энергетической оптимизации, и мы предполагаем, что аналогичным образом они будут реализовываться и в экспериментах без нагрева. В широком интервале давлений до перехода к sp^3 -структурам атомы углерода $[\text{CO}_3]$ треугольников постепенно смещаются из плоскости, определяемой тремя атомами кислорода, за счет взаимодействия с четвертым атомом кислорода. В случае Na_2CO_3 двугранный угол C--O--O--O, описывающий степень этого смещения, увеличивается с 5° до 12° при увеличении давления с 60 до 127 ГПа. При давлениях выше 130 ГПа угол резко возрастает до значения 31° , что соответствует образованию sp^3 -гибридизированной фазы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}C2/m$. На примере карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов показано, что переход от sp^2 -гибридизированного $[\text{CO}_3]$ треугольника к sp^3 -гибридизированному $[\text{CO}_4]$ тетраэдру осуществляется при условии, что четвертый атом кислорода приближается к атому углерода на расстояние менее 2.0 Å, что обычно реализуется при давлениях около 100 ГПа. Для Li_2CO_3 стабильных в рассматриваемом диапазоне давлений до 200 ГПа sp^3 структур обнаружено не было, а структура $P6_3/mcm$ этого соединения стабильна в sp^2 состоянии углерода до давления 700 ГПа и более. Это свидетельствует о том, что не все структуры карбонатов принимают sp^3 форму даже при экстремальных давлениях.

2. Тема работы

sp^3 -гибридизированные структуры Na_2CO_3 и K_2CO_3 и общие закономерности перехода к sp^3 -структурам карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов.

3. Состав коллектива

1. Литасов Константин Дмитриевич; Новосибирский Государственный Университет, в.н.с.
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; н.с.
4. Бехтенова Алтына Ербаяновна; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; н.с.
5. Сагатова Динара; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; н.с.
6. Банаев Максим Валерьевич; Новосибирский Государственный Университет; студент

4. Научное содержание работы

4.1. Постановка задачи

Проведение первопринципных расчетов в рамках теории функционала плотности и квазигармонического приближение для установления стабильных структур Na_2CO_3 и K_2CO_3 с углеродом в sp^3 -гибридизованном состоянии.

4.2. Современное состояние проблемы

Факт перехода углерода из sp^2 в sp^3 -гибридизированное состояние в структурах неорганических соединений хорошо известен на примере превращения графита в алмаз. Недавние исследования показали, что карбонаты претерпевают аналогичный переход. Однако в случае карбонатов этот переход происходит при гораздо более высоких давлениях. Сначала этот переход был теоретически предсказан, а затем экспериментально подтвержден для карбонатов щелочноземельных металлов CaCO_3 и MgCO_3 . В случае MgCO_3 наиболее энергетически выгодной оказалась структура MgCO_3 -P-1 с трехчленными кольцами $[\text{CO}_4]$ тетраэдров, полученная при давлении выше 85 ГПа [Binck et al., 2020], которая при дальнейшем сжатии трансформируется в структуру $Pna2_1$ с цепочками тетраэдров $[\text{CO}_4]$ [Oganov et al., 2008, Pickard, Needs, 2015]. Аналогичный переход к структуре с трехчленными кольцами тетраэдров претерпевает железосодержащий доломит $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{CO}_3)_2$ [Merlini et al., 2017]. Для CaCO_3

энергетически выгодные структуры с кольцами $[\text{CO}_4]$ тетраэдров не обнаружены, а начиная с давления 75–100 ГПа, структура CaCO_3 - $P2_1/c-h$ с цепочками $[\text{CO}_4]$ тетраэдров [Lobanov et al., 2017; Pickard and Needs, 2015] становится стабильной. Для SrCO_3 и BaCO_3 ни *ab initio* расчеты, ни эксперименты не выявили sp^3 -структур в области высоких давлений ([Gavryushkin et al., 2021b] и ссылки в ней). Однако здесь следует отметить, что изучение соединений высоких давлений CaCO_3 и MgCO_3 по сравнению с SrCO_3 и BaCO_3 гораздо более детализированы, что обусловлено их важностью для наук о Земле.

В случае CaCO_3 , MgCO_3 и $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})(\text{CO}_3)_2$ переходы в sp^3 структуры носят реконструктивный характер и происходят только при нагреве выше 2000 К. Однако известны и переходы sp^2-sp^3 , которые можно классифицировать как деформационные. Так, при сжатии минерала шортита $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_2$ при давлении 15 ГПа была получена структура шортита-II, в которой атомы углерода находятся как в треугольной зонтиковидной, так и в тетраэдрической $[3+1]$ координация [Vennari et al., 2018]. Точно так же есть спектроскопические признаки того, что при сжатии железосодержащего доломита в диапазоне давлений 68–86 ГПа атомы углерода становятся тетраэдрически координированными [Vennari and Williams, 2018]. Переходы как шортита, так и доломита были реализованы в опытах без нагревания.

Значительно меньше внимания уделялось изучению карбонатов щелочных металлов при высоких давлениях по сравнению с щелочноземельными. В нашей предыдущей работе с помощью эволюционных методов предсказания структуры мы выявили ряд энергетически выгодных структур для Li_2CO_3 , Na_2CO_3 и K_2CO_3 в диапазоне давлений до 90 ГПа и предложили общий высокобарический тренд, который находится в переходе к топологическому типу AlB_2 катионной подрешетки [Gavryushkin et al., 2016a]. Выявленные структуры имеют более низкую энергию по сравнению со структурами, обнаруженными ранее методом стохастического имитации отжига [Cancarevic et al., 2006]. Теоретически предсказанные высокобарические переходы карбонатов щелочных металлов хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными для Li_2CO_3 [Grzechnik et al., 2003] и Na_2CO_3 [Gavryushkin et al., 2019]. Что касается K_2CO_3 , то в

экспериментальных результатах присутствует некоторая неоднозначность, что затрудняет их сравнение с теоретическими предсказаниями [Gavryushkin et al., 2019]. Все термодинамически выгодные структуры, устойчивые ниже 90 ГПа, характеризуются «стандартным» sp^2 -гибридизированным углеродом.

Недавно теоретически была показана возможность совершенно нового варианта поведения при высоких давлениях для $FeCO_3$, который при давлениях выше 275 ГПа трансформировался не в sp^3 -структуру, а в ортооксалатную структуру с димеризованными этаноподобными группами, состоящими из двух треугольники $[CO_3]$, связанные ковалентной связью C–C [Sagatov et al., 2023].

4.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

Предсказание кристаллической структуры выполнено с помощью USPEX v.9.4.4 [Oganov and Glass, 2006, Oganov et al., 2011, Lyakhov et al., 2013]. Предсказания кристаллической структуры были выполнены для формульных единиц 2, 3, 4 и 6 при 100 и 150 ГПа для составов Na_2CO_3 , K_2CO_3 и Li_2CO_3 . Для Li_2CO_3 выполнены дополнительные расчеты при 200 ГПа. Размер первого поколения в расчетах составил 65 структур. После локальной оптимизации было выбрано 60% структур с наименьшими энтальпиями и использовано для создания следующего поколения следующим образом: 35% всех структур были созданы за счет наследственности, 20% за счет атомных мутаций, 10% за счет перестановок в решетке, и 35% случайным образом. В среднем при каждом давлении производилось и релаксировалось 40 поколений.

Все расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности с использованием метода проекционных присоединенных волн (PAW) [Blöchl, 1994], в качестве программного пакета использовался VASP [Kresse, Furthmüller, 1996; Kresse, Joubert, 1999]. Обменно-корреляционное взаимодействие учитывалось в приближении обобщенного градиента (GGA) по схеме Пердью-Бюрке-Эрнцерхофа (PBE) [Perdew et al., 1996]. Для получения уравнения состояния кубического Ca-рв совместно с приближением GGA был проведен расчет с помощью приближения локальной плотности LDA. Параметры оптимизации были следующими: энергия обрезания плоских волн – 600 эВ, сетка k-точек Монкхорста-Пака [Monkhorst, Pack, 1976] с плотностью 0.2 \AA^{-1} , электронное размытие – по схеме Гаусса с параметром 0.05 эВ. Используются псевдопотенциалы со следующими валентными электронными конфигурациями: $3s^2 3p^6 4s^2$ для Ca, $3s^2 3p^2$ для Si и $2s^2 2p^4$ для O.

Для оптимизации использовались структурные модели шортита-II [Vennari et al., 2018] и $\text{CaCO}_3\text{-}P2_1/c\text{-}1$ [Pickard and Needs, 2015]. Структура шортита-II, содержащая расщепленные позиции в сочетании с частичной заселенностью, аппроксимировалась в двух вариантах: 1) суперячейкой $2 \times 1 \times 2$, 2) той же элементарной ячейкой, в которой расщепленные позиции были пространственно усреднены.

Для расчета фононных дисперсионных кривых был использован программный код PHONOPY [Togo, Tanaka, 2015].

Топологический поиск проводился с помощью программы ToposPro [Blatov et al., 2014]. Поиск проводился для известных структур $\text{CaCO}_3\text{-}C222_1$, $\text{CaCO}_3\text{-}P2_1/c\text{-}h$, $\text{MgCO}_3\text{-}C2/m$, $\text{MgCO}_3\text{-}P\text{-}1$, $\text{MgCO}_3\text{-}P2_1$, $\text{MgCO}_3\text{-}Pna2_1$ и для найденной в данной работе структуры $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}C2/m$.

Структуры визуализировали с помощью программы VESTA [Momma, Izumi, 2011], а симметрию предсказанных структур анализировали с помощью программы FindSym [Stokes, Hatch, 2005]. Псевдосимметрию анализировали с помощью инструментов Bilbao Crystallographic Server [Capillas et al., 2011].

4.4. Полученные результаты

В качестве наиболее выгодной структуры Li_2CO_3 при давлениях 100, 150 и 200 ГПа была обнаружена ранее известная структура $P6_3/mcm$ с sp^2 -гибридизированным углеродом. Эта фаза характеризуется широким диапазоном стабильности от 8 до не менее 200 ГПа.

Кристаллическая структура $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}P2_1/m$ была выявлена в нашей предыдущей работе аналогичными методами предсказания кристаллической структуры и было показано, что эта структура является наиболее энергетически выгодной вплоть до давления 90 ГПа [Gavryushkin et al., 2016]. Поиск кристаллической структуры, выполненный при давлении 150 ГПа, выявил новую фазу $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}C2/m$, которая характеризуется тетраэдрически координированными атомами углерода. При 127 ГПа эта фаза становится энергетически более выгодной, чем $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}P2_1/m$ (рис. 1). Переход от структуры $P2_1/m$ к структуре $C2/m$ сопровождается уменьшением объема элементарной ячейки на 2% (рис. 2). При этом оси элементарной ячейки b и c расширяются, а ось a сжимается (рис. 3).

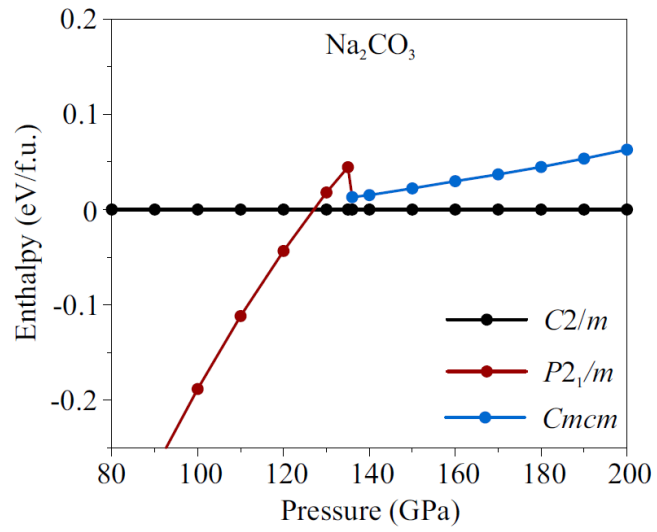


Рис. 1. Зависимости энthalпии от давления модификаций Na₂CO₃.

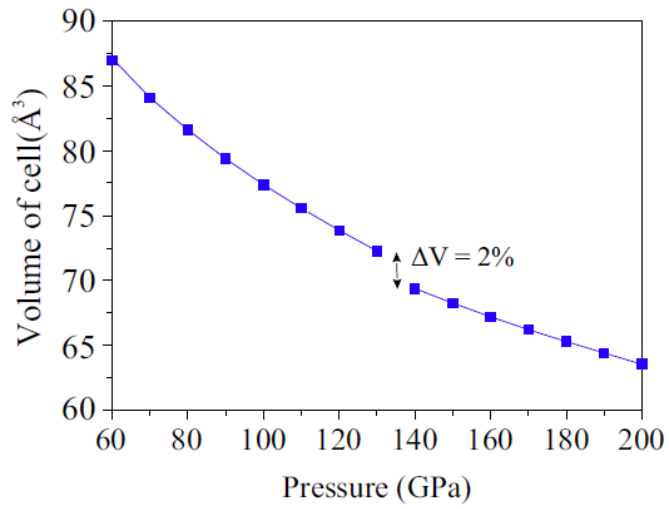


Рис. 2. Зависимость объема элементарной ячейки от давления Na₂CO₃-P2₁/m.

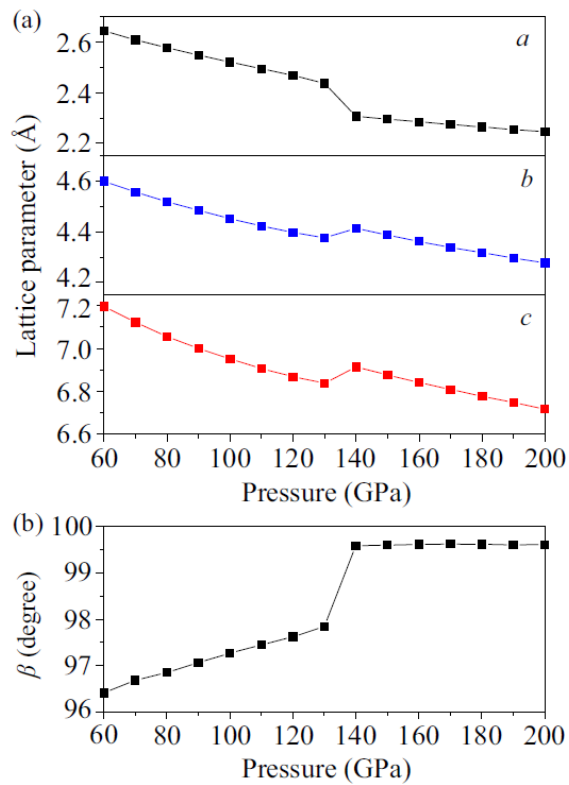


Рис. 3. Зависимости параметров ячейки решетки a , b , c (а) и угла β (б) Na_2CO_3 - $P2_1/m$ от давления.

Структуры $P2_1/m$ и $C2/m$ характеризуются схожими массивами катионов, и разница между ними практически неразличима, если рассматривать их вдоль направления, перпендикулярного плоскости $[\text{CO}_3]$ треугольника (рис. 4). Однако в структуре $P2_1/m$ атомы углерода находятся в $[\text{CO}_3]$ треугольниках, а в структуре $C2/m$ – в $[\text{CO}_4]$ тетраэдрах, соединенных через общие вершины в цепочки (рис. 4, рис. 5).

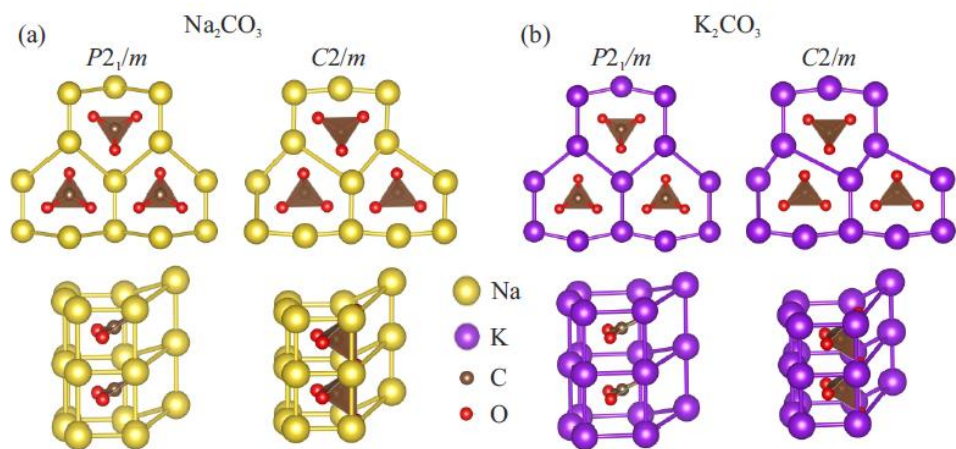


Рис. 4. Структуры $P2_1/m$ и $C2/m$ карбонатов Na_2CO_3 и K_2CO_3 .

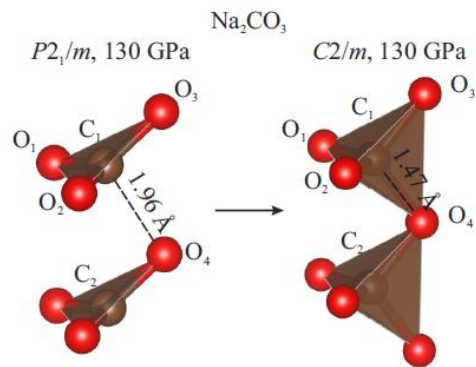


Рис. 5. Превращение изолированных $[\text{CO}_3]$ треугольников в цепочку $[\text{CO}_4]$ тетраэдров при переходе $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}P2_1/m \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}C2/m$

Цепочки $[\text{CO}_4]$ тетраэдров $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}C2/m$ состоят из двух соединенных топологически эквивалентных тетраэдров одинаковой ориентации (рис. 6с). Это цепь типа 2T_1 , также называемая метагерманатной цепью [Day and Hawthorne, 2020], которая отличается от цепей, наблюдаемых в высокобарических модификациях CaCO_3 и MgCO_3 . Цепочки $\text{CaCO}_3\text{-}P2_1/c\text{-h}$ и $\text{MgCO}_3\text{-}Pna2_1$ пироксеноподобны и относятся к типу 2T_2 (рис. 6а,б). В этих цепочках все тетраэдры также имеют одинаковую ориентацию, но повторяющееся звено содержит два тетраэдра. Несмотря на это, цепочки карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов имеют явное визуальное сходство и могут быть получены путем соединения одного и того же блока, состоящего из двух $[\text{CO}_4]$ тетраэдров, разными способами. Трехчленные кольца в структурах $\text{MgCO}_3\text{-}P\text{-}1$, $\text{MgCO}_3\text{-}C2/m$ и $\text{MgCO}_3\text{-}P2_1$ подобны цепочкам щелочных карбонатов в том смысле, что все тетраэдры в них имеют одинаковую ориентацию (рис. 6д).

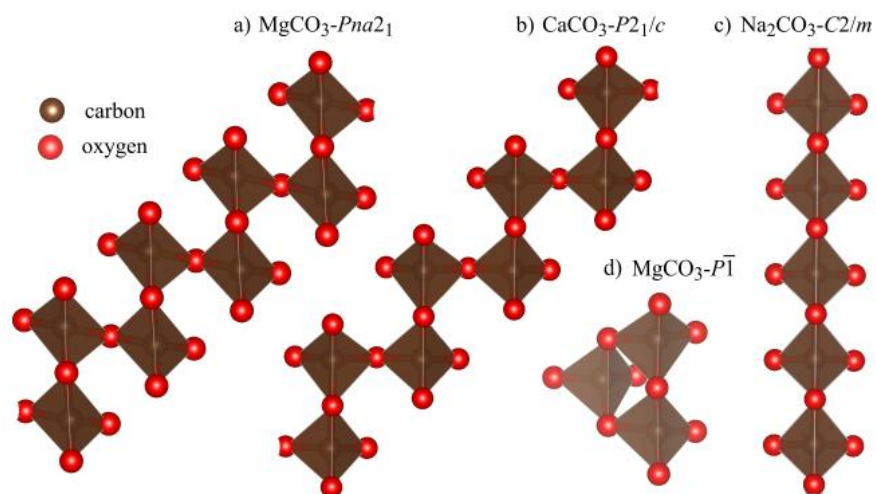


Рис. 6. Цепочки $[\text{CO}_4]$ тетраэдров, присутствующие в кристаллических структурах $\text{MgCO}_3\text{-}Pna2_1$ (а), $\text{CaCO}_3\text{-}P2_1/c\text{-h}$ (б), $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}C2/m$ (с), и кольцо в структуре $\text{MgCO}_3\text{-}P\text{-}1$ (д).

Сходство структур $P2_1/m$ и $C2/m$ приводит к тому, что структура $P2_1/m$, оптимизированная при давлениях выше 130 ГПа, коллапсирует в структуру, подобную $C2/m$, но с симметрией $Стст$ (рис. 1). Согласно полученным фоновым дисперсионным кривым (рис. 7), структура $Стст$ является динамически неустойчивой, и дальнейшая оптимизация этой структуры, вероятно, превратит ее в динамически устойчивую структуру $C2/m$ (рис. 7). P – T фазовая диаграмма показана на рисунке 8.

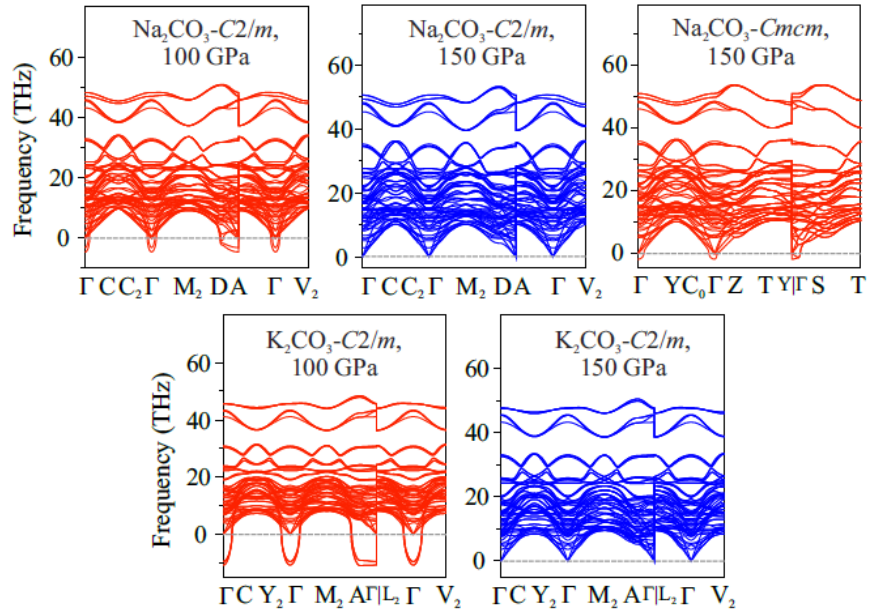


Рис. 7. Фоновые дисперсионные кривые Na_2CO_3 и K_2CO_3 sp^3 -гибридизованных структур при разных давлениях.

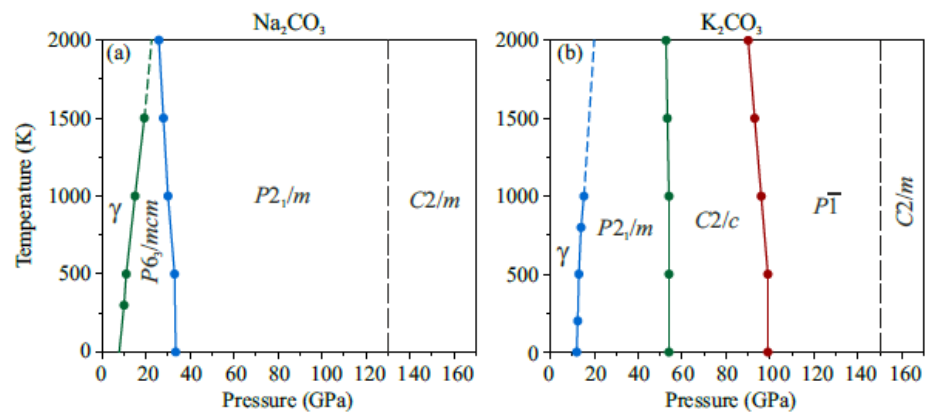


Рис. 8. P – T фазовая диаграммы Na_2CO_3 (a) и K_2CO_3 (b).

В $[\text{CO}_4]$ тетраэдре структуры $C2/m$ связи между C1 и мостиковыми атомами кислорода O3 и O4 равны 1.47 \AA , а связи между C1 и концевыми атомами кислорода O3 и

O4 короче и равны 1.26 Å при 130 ГПа (рис. 5). Углы O—C—O внутри [CO₄] тетраэдра отклоняются от идеального значения ~109.5° почти на ± 5°, составляя 104.4° и 115.1°. Из полученных валентных расстояний и углов можно сделать вывод о ковалентной природе всех четырех связей C—O в тетраэдре [CO₄]. Однако мы также рассчитали разность плотности заряда (плотность кристалла за вычетом суперпозиции плотностей изолированных атомов), чтобы подтвердить этот вывод. На полученной карте накопление заряда происходит на полпути между связями C1—O1, C1—O2, C1—O3, C1—O4, что подтверждает положение о ковалентном характере связей (рис. 9).

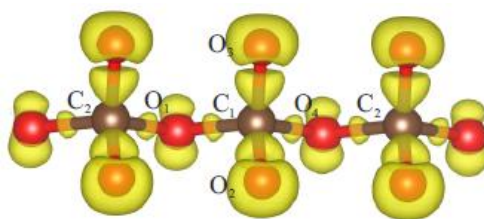


Рис. 9. Разность электронных плотностей цепочки тетраэдров [CO₄] в структуре Na₂CO₃-C2/m при 140 ГПа.

Интересно также рассмотреть эволюцию [CO₃] треугольника по мере приближения к переходу $sp^2 \rightarrow sp^3$. При 60 ГПа связи C—O1 и C—O2 составляют 1.28 Å, а связь C—O3 немного короче и равна 1.25 Å. Связь с четвертым ближайшим атомом кислорода O4 примерно в 1.8 раза длиннее и равна 2.24 Å при 60 ГПа (рис. 10). При давлении 130 ГПа все три связи C—O1, C—O2, C—O3 становятся равными 1.24 Å (рис. 10). Как уже отмечалось, оптимизация структуры $P2_1/m$ при давлениях выше 130 ГПа приводит к ее трансформации в структуру $C2/m$. При этом превращении длина связи C—O4 резко сокращается примерно на 0.5 Å и становится равной 1.45 Å, а длины связей C—O1, C—O2, C—O3 увеличиваются на 0.01—0.25 Å. Наибольшее изменение длины претерпевает связь C—O3, которая удлиняется примерно на 0.25 Å и теперь становится длиннее связи C—O4 на 0.05 Å. Длины связей C—O1 и C—O2 изменяются незначительно, на расстояние порядка 0.01 Å. Значительное сокращение связи C—O4, ориентированной вдоль цепочек, приводит к сужению оси *a* при переходе, а увеличение длин связей C—O1, C—O2 и C—O3 — к расширению оси *b* и *c*.

Изменение длин связей сопровождается изменением двугранного угла C—O—O—O, что свидетельствует о выходе атома углерода из плоскости, определяемой тремя атомами кислорода. Даже при 60 ГПа [CO₃] треугольник в структуре $P2_1/m$ значительно отклоняется от плоской формы; указанный двугранный угол составляет приблизительно 5°. При увеличении давления от 60 до 130 ГПа двугранный угол постепенно

увеличивается до 15° , а затем резко скачком достигает значения порядка 31° при переходе к структуре $C2/m$ (рис. 11). Увеличение двугранного угла указывает на наличие значительного взаимодействия между атомом углерода и четвертым атомом кислорода, которое проявляется задолго до перехода $sp^2 - sp^3$ и приводит к смещению атома углерода из плоскости, определяемой тремя атомами кислорода, постепенно превращая треугольник в тетраэдр.

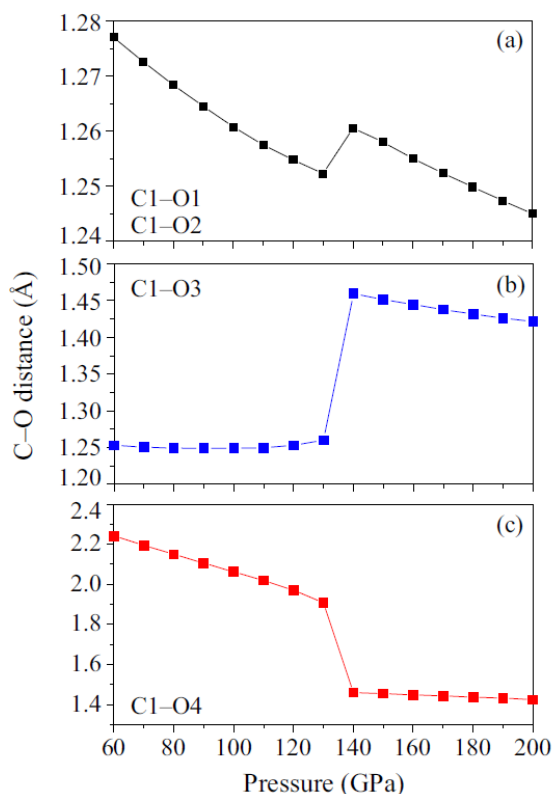


Рис. 10. Зависимости расстояний от атома углерода до четырех ближайших атомов кислорода от давления структуры $Na_2CO_3-P2_1/m$; маркировка атомов согласно рисунку 5.

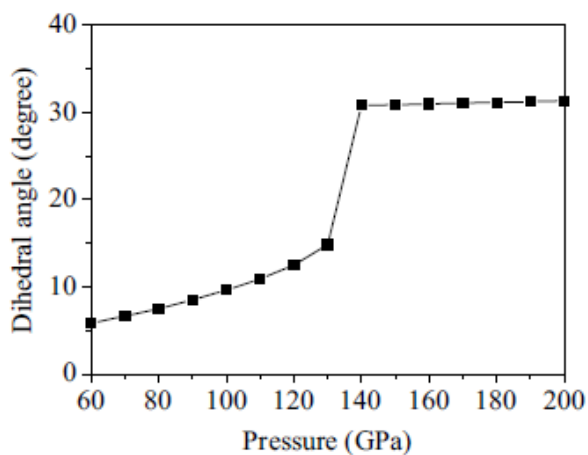


Рис. 11. Зависимость двугранного угла от давления $Na_2CO_3-P2_1/m$.

При давлениях до 100 ГПа K_2CO_3 претерпевает ряд фазовых переходов γ – фаза $\rightarrow P2_1/m \rightarrow C2/c \rightarrow P-1$, которые происходят при давлениях 10, 55 и 106 ГПа соответственно (рис. 8). При 150 ГПа реализуется переход $P-1 \rightarrow C2/m$, соответствующий переходу от sp^2 - к sp^3 - структуре, а при давлении 158 ГПа структура K_2CO_3 - $P-1$ теряет устойчивость и спонтанно превращается в структуру $C2/m$ (рис. 12). Напомним, что в случае Na_2CO_3 переход к структуре $C2/m$ осуществлялся не со структуры $P-1$, а со структуры $P2_1/m$. K_2CO_3 - $P-1$ и K_2CO_3 - $P2_1/m$ подобны друг другу. Интересно, что в случае карбоната калия переход к структуре $C2/m$ происходит при более высоком давлении, а не при более низком, чем в случае карбоната натрия, как это обычно бывает при увеличении размера катиона. Вероятно, отклонение от общего тренда связано с незначительной разницей между исходными структурами $P2_1/m$ и $P-1$.

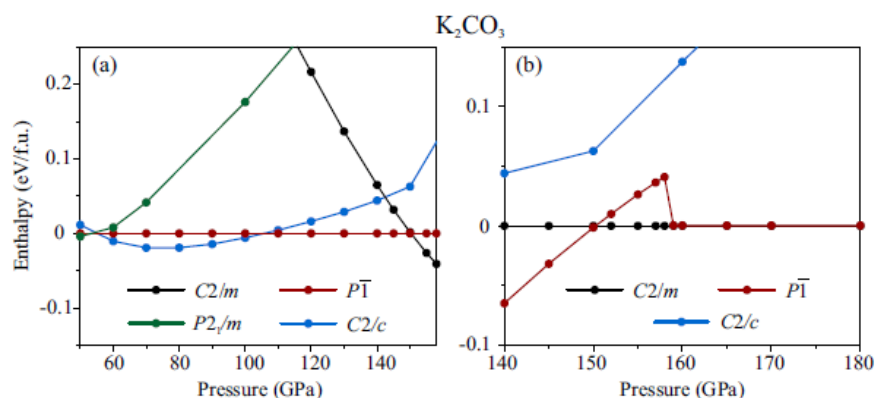


Рис. 12. Зависимость энthalпии от давления модификаций K_2CO_3 .

Согласно полученным фоновым дисперсионным кривым, структура K_2CO_3 - $C2/m$ является динамически стабильной при 150 ГПа (рис. 7). Однако при выходе из области энергетической устойчивости по давлению $C2/m$ -структуры как K_2CO_3 , так и Na_2CO_3 быстро теряют динамическую устойчивость и уже при 100 ГПа их фоновые дисперсионные кривые характеризуются наличием мнимых частот (рис. 7).

Чтобы проверить, есть ли аналоги sp^3 -структуры карбонатов среди силикатов или фосфатов, мы провели автоматический топологический поиск по всей базе ICSD. В поиск были включены sp^3 -структуры Na_2CO_3 (K_2CO_3), CaCO_3 и MgCO_3 . Обнаружено около 2000 соединений с цепочками тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ или $[\text{PO}_4]$ и около 200 с трехчленными кольцами, топологически эквивалентными цепочкам или кольцам Na_2CO_3 (K_2CO_3), CaCO_3 или MgCO_3 . Однако все эти структуры имеют различную общую топологию по сравнению с карбонатами. Таким образом, sp^3 -структуры карбонатов уникальны и не имеют не только изоструктурных, но и топологических аналогов. Этим они отличаются от

щелочных и щелочноземельных ортокарбонатов, имеющих строгие изоструктурные аналоги среди силикатов [Gavryushkin et al., 2021].

5. Перечень публикаций, содержащих результаты работы

Gavryushkin P. N., Sagatov N. E., Sagatova D. N., Bekhtenova A.E., Banaev M.V., Alexandrov E.V., Litasov, K. D. (2023). The first finding of sp^3 -hybridized Na_2CO_3 and K_2CO_3 structures and general patterns of transitions to sp^3 structures of alkali and alkaline earth carbonates. *Crystal Growth & Design*, Under Review.

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. Выражаю благодарность всему коллективу ИВЦ НГУ.