

Отчет

- «Фазы высокого давления карбонатов лития, натрия и калия на основе ab-initio расчетов»
- Бехтенова Алтына Ербаяновна, Гаврюшкин Павел Николаевич, Попов Захар Иванович, Литасов Константин Дмитриевич
- Научное содержание работы:

Цель исследования:

Выявление структурных изменений щелочных карбонатов (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3) в интервале давлений от 0 до 200 ГПа.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Предсказание структур щелочных карбонатов (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3) – глобальная оптимизация
2. Расчет энергии основного состояния – локальная оптимизация
3. Определение структурных типов предсказанных структур
4. Построение структурного тренда и его сопоставление с аналогичным трендом бинарных соединений типа A_2B

Современное состояние проблемы:

Высокотемпературные модификации и структурный тренд щелочных карбонатов подробно изучен, однако ничего не известно о высокобарических модификациях и тренде при высоком давлении.

Ход работы:

Предсказание кристаллических структур (глобальная оптимизация) щелочных карбонатов проводилось на основе эволюционных алгоритмов, имплементированных в коде USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography). С помощью кода USPEX были предсказаны структуры для карбоната калия при давлении 0, 70, 100, 150 и 200 ГПа; для карбоната натрия при давлении 0, 30, 60, 100, 150, 200 ГПа; для карбоната лития при давлении 0, 10, 20, 50, 100, 150 и 200 ГПа. Все расчеты проводились при температуре 0 К для 1, 2, 3, 4 формульных единицы, т.е. элементарная ячейка содержала 6, 8, 12, 24 атома соответственно. В результате глобальной оптимизации в коде USPEX осуществлялся поиск структур, соответствующих глобальному минимуму и локальным минимумам на поверхности потенциальной энергии. Глобальному минимуму соответствует наиболее энергетически выгодная структура, локальному – метастабильная структура. С помощью эволюционных алгоритмов была предсказана серия метастабильных структур для Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 в диапазоне давлений от 0 до 200 ГПа. Расчет энергии основного состояния (локальная оптимизация) проводился с

помощью теории функционала плотности (DFT), имплементированной в коде VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package). Локальная оптимизация и расчет энергии проводились с шагом в 5 или 10 ГПа в диапазоне давлений от 0 до 200 ГПа. В расчетах использовалась плосковолновая энергия обрезания для Li - 270 eV, Na – 260 eV, K – 260 eV, C – 400 eV, O – 400 eV, массивы k-точек 6×6×6, 5×5×5, 4×4×4. В результате расчетов энергии были построены графики зависимости энергии от давления для Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃.

Результаты:

Для Li₂CO₃ предсказаны следующие структуры (Рис.1.): C2/c (Z=2), P6₃/mcm (Z=2), P2₁/m (Z=2), Cm (Z=3). (Здесь и далее новые фазы будут обозначены по их пространственной группе. Данный способ обозначения теоретических фаз высокого давления является стандартным для работ по предсказанию структур и использовался, например, в работах). На основе рассчитанной энергии был построен график (Рис.2.) зависимости энергии предсказанных фаз от давления. Диапазон исследуемого давления от 0 до 200 ГПа, на графике приведен интервал давлений от 0 до 50 ГПа, так как выше 50 ГПа фазовых переходов не наблюдалось. По горизонтальной оси – давление в ГПа, по вертикальной – энергия в eV, энергии фаз рассчитаны относительно энергии фазы Cm. На данном графике видно, что фаза C2/c наиболее энергетически выгодна от 0 до 8 ГПа, от 8 до 200 ГПа наиболее выгодной является P6₃/mcm, т.е. фазовый переход происходит при 8 ГПа от C2/c→P6₃/mcm. Переход от C2/c к P6₃/mcm является реконструктивным с изменением первого координационного числа (КЧ). Фазы P2₁/m и Cm метастабильны на всем исследуемом интервале давлений. Проанализировав структурные типы предсказанных структур Li₂CO₃, было проведено их сравнение со структурными типами бинарных соединений типа A₂B, которые на давлении проходят через следующие полиморфные переходы: anti-CaF₂→PbCl₂→Ni₂In→AlB₂ – тренд сформирован на основе экспериментальных данных для сульфидов, селенидов, теллуридов, оксидов. Для предсказанных фаз Li₂CO₃ выявлена следующая смена структурных типов анти-CaF₂→AlB₂.

Для карбоната натрия были предсказаны следующие структуры: Pmnm (Z=2), P6₃/mcm (Z=2), P2₁/m (Z=2), C2₁/m (Z=4) (Рис.3.). На рисунке 4. изображен график зависимости энергии от давления, на верхнем графике энергия рассчитана относительно фазы P6₃/mcm, на нижнем – относительно фазы C2/m. На основе сравнения энергий, были зафиксированы следующие фазовые переходы: 2 ГПа Pmnm→γ-Na₂CO₃, 5 ГПа γ-Na₂CO₃→P6₃/mcm, 35 ГПа P6₃/mcm→P2₁/m, 130 ГПа P2₁/m→C2₁/m. Фаза γ-Na₂CO₃ наиболее энергетически выгодна в диапазоне давлений от 2 до 5 ГПа. При нормальных

условия карбонат натрия кристаллизуется в виде $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$, а не Pmmn . Однако, при нормальных условиях $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$ является несоразмерно модулированной, а в настоящем исследовании данная структура рассматривалась как ее усредненная (немодулированная) модель, так как учет модуляций не является объектом настоящего исследования. Таким образом, расхождение теоретического и экспериментального результата может быть связано с влиянием модуляций, понижающих энергию структуры. Сопоставляя фазовые переходы для Na_2CO_3 (2 ГПа $\text{Pmmn} \rightarrow \gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$, 5 ГПа $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{P6}_3/\text{mcm}$, 35 ГПа $\text{P6}_3/\text{mcm} \rightarrow \text{P2}_1/\text{m}$, 130 ГПа $\text{P2}_1/\text{m} \rightarrow \text{C2}_1/\text{m}$) и катионные массивы предсказанных структур, наблюдаем следующую смену катионных массивов $\text{PbCl}_2 \rightarrow \text{Ni}_2\text{In} \rightarrow \text{AlB}_2$. Переходы 2 ГПа $\text{Pmmn} \rightarrow \gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3$, 5 ГПа $\gamma\text{-Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{P6}_3/\text{mcm}$, 35 ГПа $\text{P6}_3/\text{mcm} \rightarrow \text{P2}_1/\text{m}$ относятся к реконструктивным, 130 ГПа $\text{P2}_1/\text{m} \rightarrow \text{C2}_1/\text{m}$ – к деформационному.

Для карбоната калия были предсказаны фазы: $\text{P2}_1/\text{c}$ ($Z=2$), $\text{C2}/\text{c}$ ($Z=2$), $\overline{\text{P1}}$ ($Z=4$), $\overline{\text{P1}}\text{-II}$ ($Z=2$), $\text{C2}_1/\text{m}$ ($Z=4$) (Рис.5.). На основе энергий основного состояния предсказанных фаз был построен график (Рис.6.) зависимости энергии от давления, энергии верхнего графика рассчитаны относительно энергии фазы $\gamma\text{-K}_2\text{CO}_3$, нижнего - энергии фаз $\overline{\text{P1}}$, $\overline{\text{P1}}\text{-II}$, $\text{C2}_1/\text{m}$. Фазовые переходы, которые были предсказаны для K_2CO_3 : 12 ГПа $\gamma\text{-K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \overline{\text{P1}}$, 53,5 ГПа $\overline{\text{P1}} \rightarrow \text{C2}/\text{c}$, 110 ГПа $\text{C2}/\text{c} \rightarrow \overline{\text{P1}}\text{-II}$, 145 ГПа $\overline{\text{P1}}\text{-II} \rightarrow \text{C2}_1/\text{m}$. Сопоставляя все предсказанные фазовые переходы, выявлен следующий переход $\text{Ni}_2\text{In} \rightarrow \text{AlB}_2$ -деформированный. Фазовые переходы 53,5 ГПа $\overline{\text{P1}} \rightarrow \text{C2}/\text{c}$, 60 ГПа $\overline{\text{P1}} \rightarrow \overline{\text{P1}}\text{-II}$ 110 ГПа $\text{C2}/\text{c} \rightarrow \overline{\text{P1}}\text{-II}$, 145 ГПа $\overline{\text{P1}}\text{-II} \rightarrow \text{C2}_1/\text{m}$ относятся к деформационным, а 12 ГПа $\gamma\text{-K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \overline{\text{P1}}$ – к реконструктивному.

Представляют наибольший интерес с кристаллохимической точки зрения переходы 130 ГПа $\text{P2}_1/\text{m} \rightarrow \text{C2}_1/\text{m}$ для Na_2CO_3 и 145 ГПа $\overline{\text{P1}}\text{-II} \rightarrow \text{C2}_1/\text{m}$ для K_2CO_3 , характеризующиеся сменой координации углерода (Рис.7.). Образование из изолированных CO_3 -треугольников пироксеноподобных цепочек CO_4 -тетраэдров происходит путем скачкообразного сближения одного из кислородов треугольника с углеродом соседнего треугольника, т.е. уменьшения расстояния между ними с 1,94 Å до 1,47 Å, а также увеличением дисторсионного угла (O1-O2-O3-C1) с 12,66° до 36,46° для Na_2CO_3 и с 11,29° до 30,90° для K_2CO_3 . В случае Na_2CO_3 и K_2CO_3 трансформация происходит без перестройки катионного массива (AlB_2), т.е. атомы Na или K смещаются не существенно, пироксеноподобные цепочки из CO_4 -тетраэдров вытянуты внутри гексагональных призм по оси с.

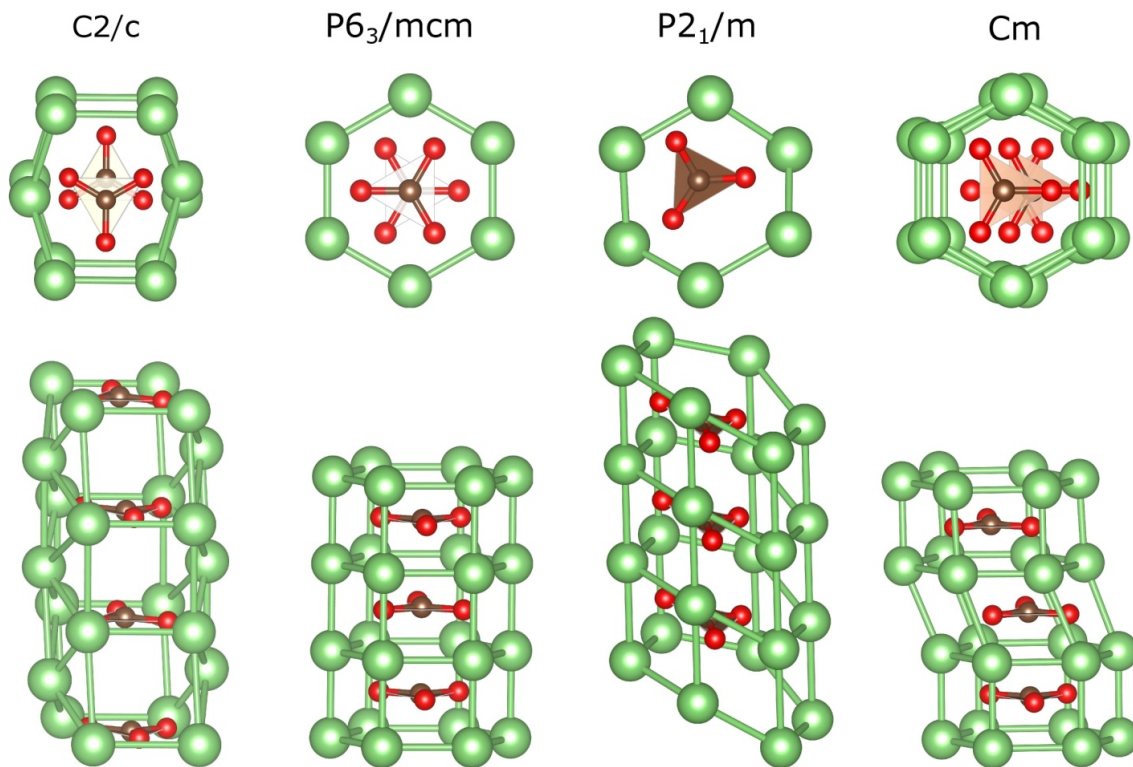


Рис. 1. Предсказанные структуры Li_2CO_3 . Зеленым цветом показаны атомы Li, красным – O, коричневым – C.

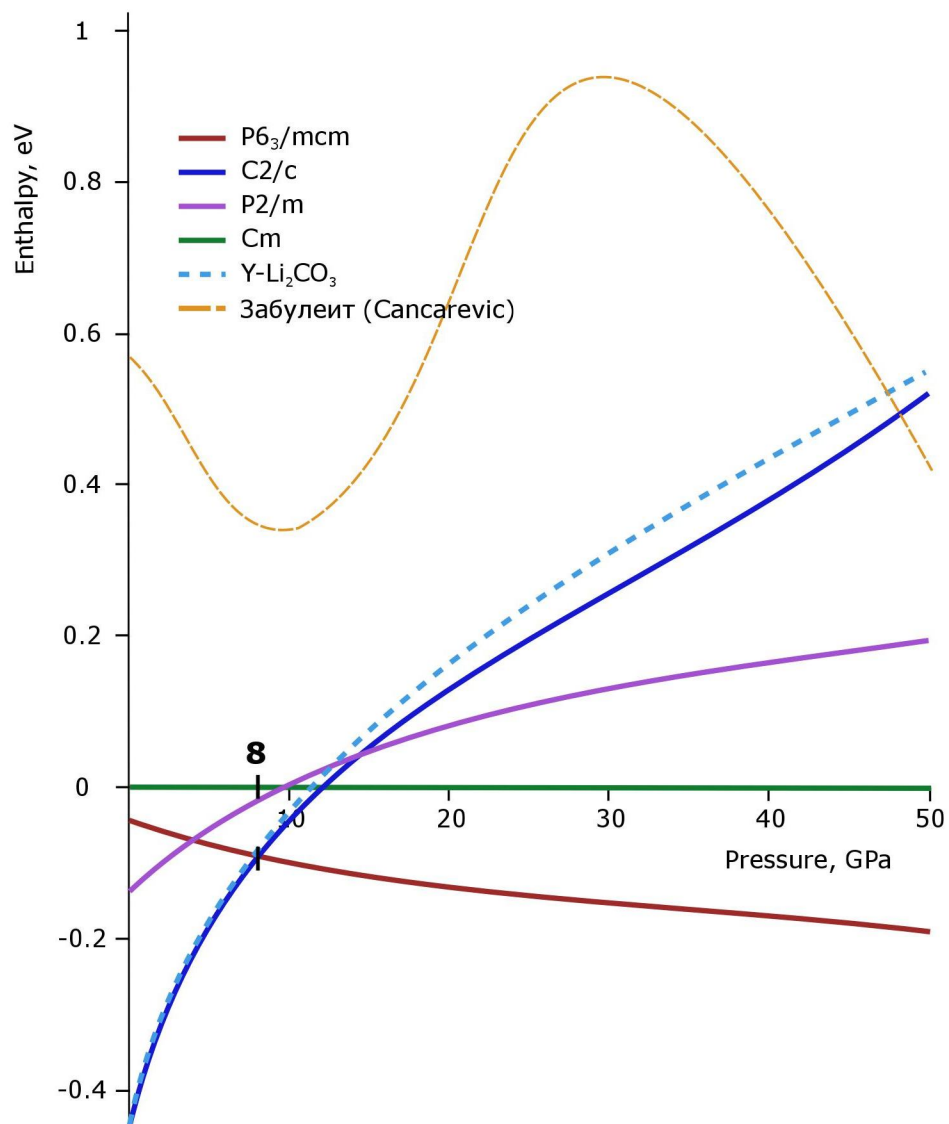


Рис. 2. График зависимости энергии от давления для предсказанных фаз Li_2CO_3

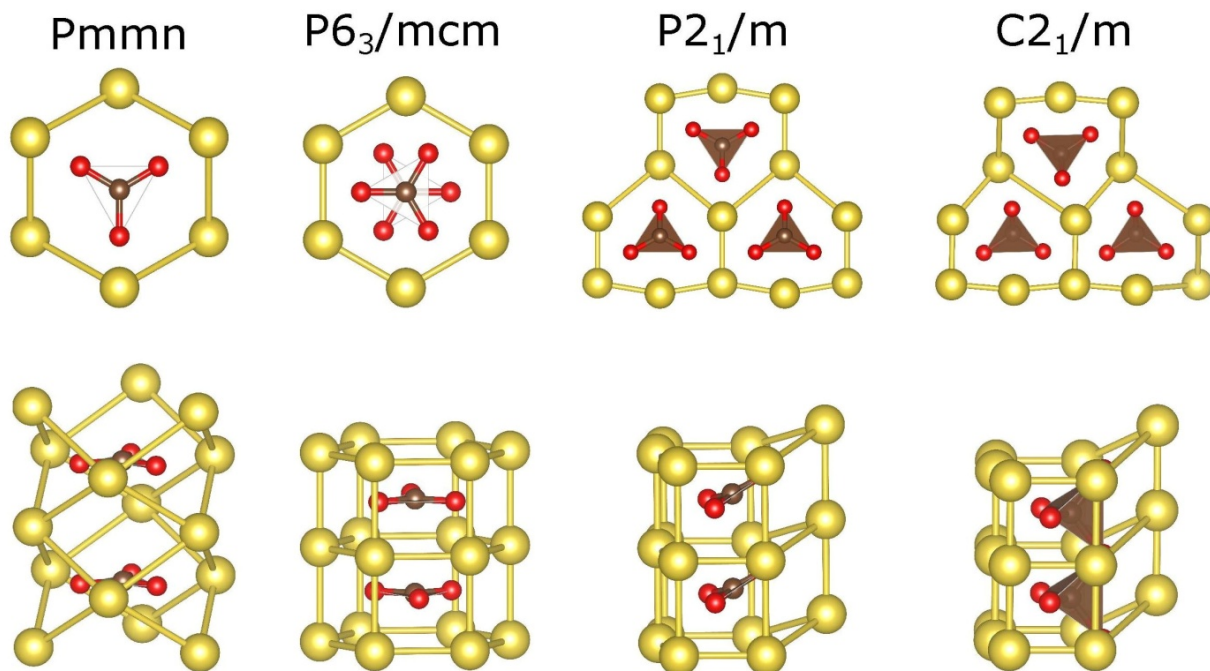


Рис. 3. Предсказанные структуры Na_2CO_3 . Желтым цветом показаны атомы Li, красным – O, коричневым – C.

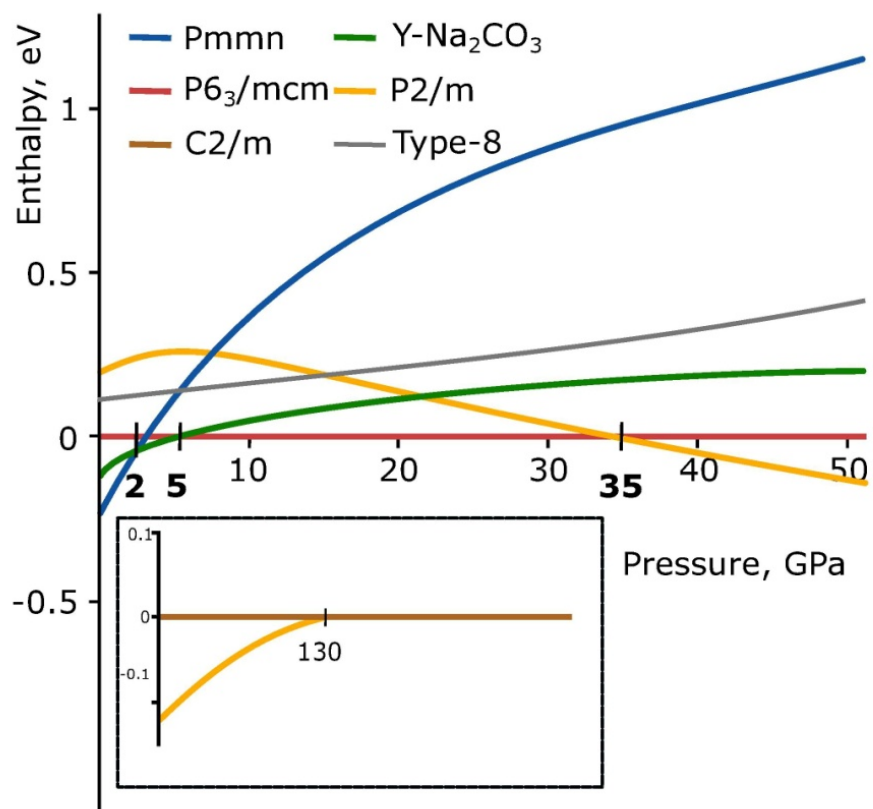


Рис.4. График зависимости энергии от давления предсказанных фаз для Na_2CO_3 .

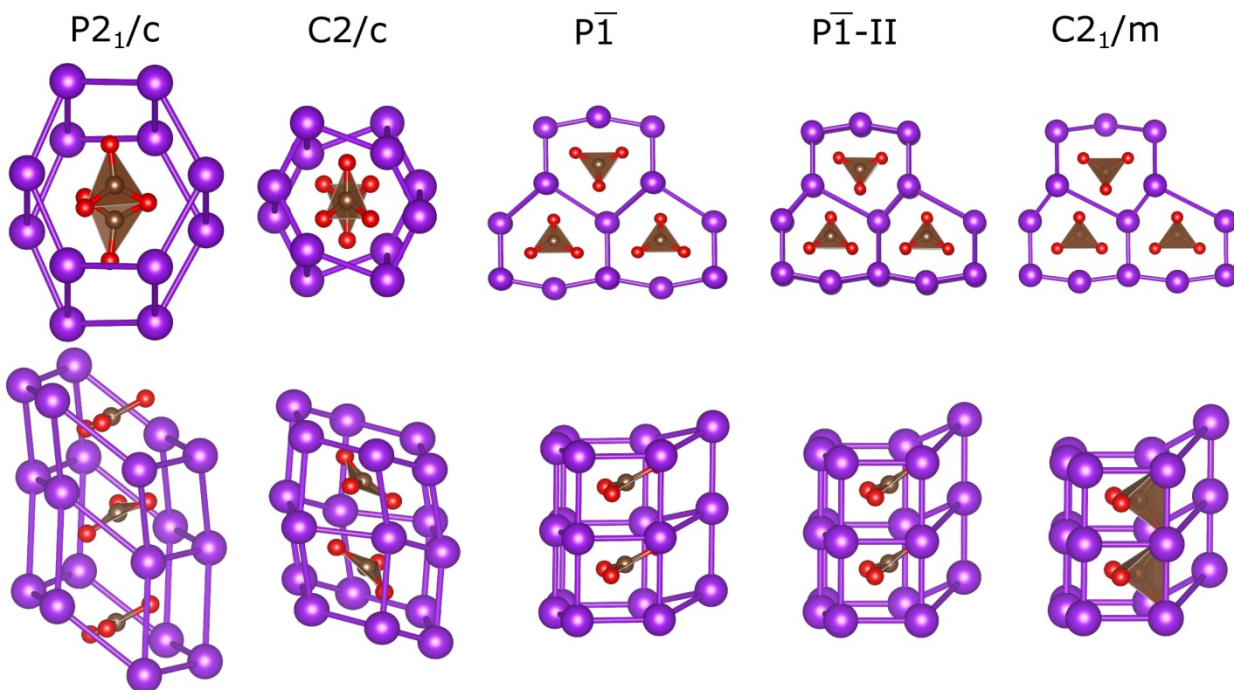


Рис.5. Фазы, предсказанные для K_2CO_3 .

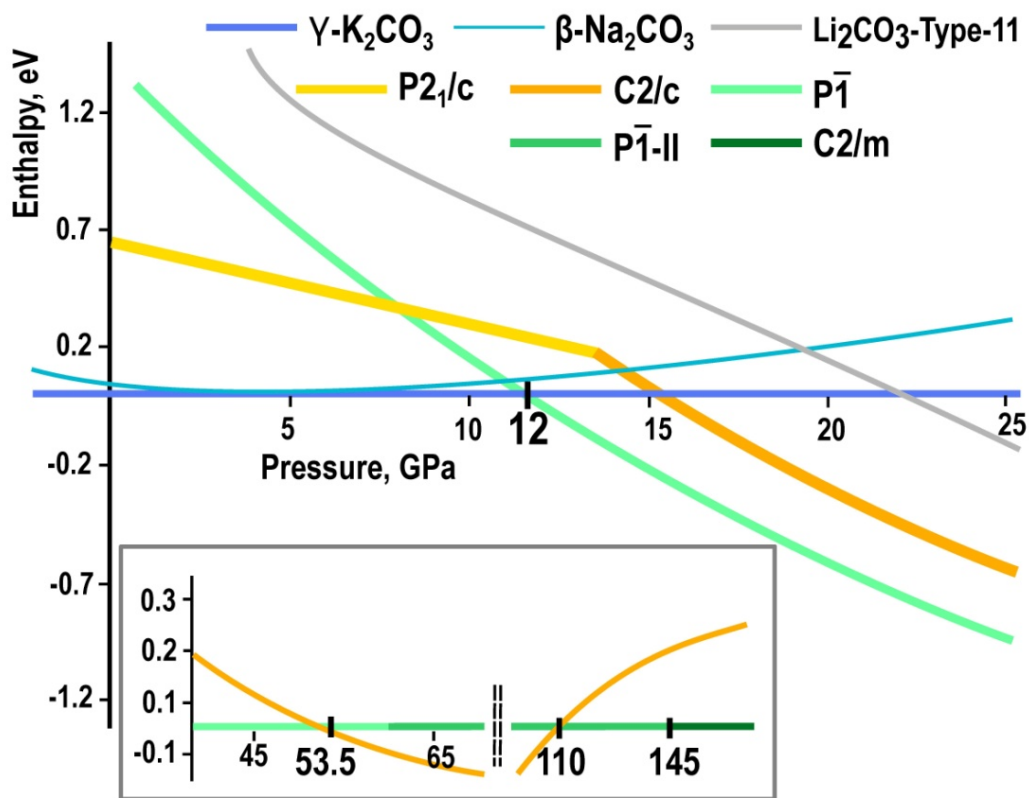


Рис.6. График зависимости энтальпии от давления для предсказанных фаз K_2CO_3

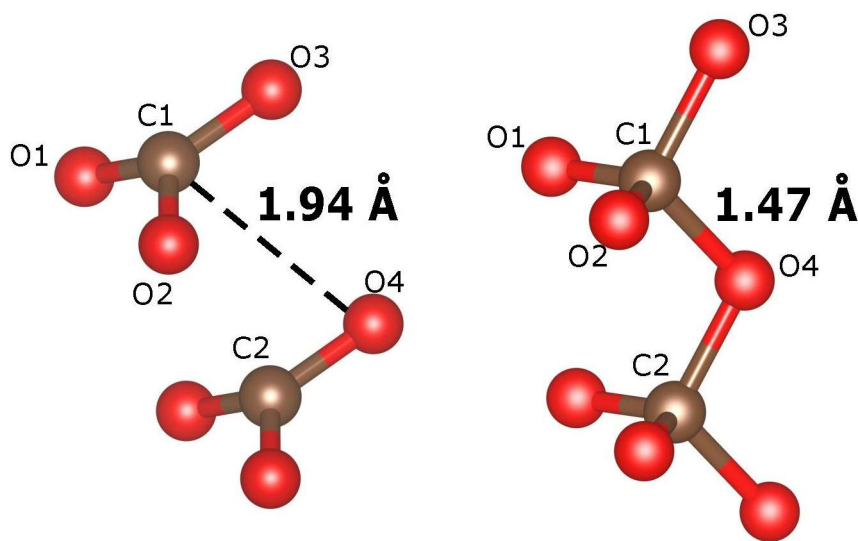


Рис.7. Переход от КЧ (C)=3 (CO_3 -треугольник) к КЧ (C)=4 (CO_4 -тетраэдр).

- Расчеты на суперкомпьютере ИВЦ НГУ являются основным источником для получения представленных результатов.
- Публикации: Статья «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, на рецензии. Импакт фактор Crystal Growth & Design 4,425

