

ОТЧЕТ О ПРОДЕЛАННОЙ РАБОТЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБОРУДОВАНИЯ ИВЦ НГУ

1. Аннотация

С помощью молекулярно-динамического моделирования и эволюционных метадинамических расчетов был выявлен ряд структур, обладающих энтальпиями и энергиями Гиббса ниже, чем у арагонита, но выше, чем у кальцита. Структуры представляют собой политипы кальцита, различающиеся последовательностью укладки плотноупакованных слоев (ПС) Са. Двух- и шестислойные политипы имеют гексагональную симметрию $R\bar{6}_322$ и были названы гексарагом и гекситом соответственно. Гексараг похож на арагонит, но все треугольники расположены на среднем расстоянии между слоями Са. На основании найденных структур предложен двухступенчатый механизм превращения арагонита в кальцит. На первом этапе CO_3 -треугольники перемещаются на полпути между слоями Са с образованием гексарага. На втором этапе двухслойная структура (hsp) гексараг трансформируется в трехслойный кальцит (fcc) через ряд многослойных политипов. Топотаксический характер превращения арагонита в кальцит, при этом $[001]$ арагонита параллелен $[0001]$ кальцита, согласуется с предложенным механизмом. Наряду с расчетами энергии, был также проведен топологический анализ метастабильных модификаций высокого давления CaCO_3 -II, III, IIIb и VI. Сходство CaCO_3 -II, III и IIIb со структурой кальцита и небольшая разница в энергии объясняют метастабильное образование этих полиморфов во время холодного сжатия кальцита. На основе проведенного анализа описана эволюция катионного массива CaCO_3 в кальците в превращение в пост-арAGONIT.

2. Тема работы

Метастабильные структуры CaCO_3 и их роль в превращении кальцита в арагонит и пост-арAGONIT.

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, м.н.с.

4. Ращенко Сергей Владимирович; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; старший преподаватель, с.н.с.
5. Бехтенова Алтына Ербаяновна; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; аспирант, м.н.с.
6. Сагатова Динара; Новосибирский Государственный Университет, Институт Геологии и Минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; аспирант, м.н.с.
7. Банаев Максим Валерьевич; Новосибирский Государственный Университет; студент
8. Донских Катерина Георгиевна; Новосибирский Государственный Университет, студент

4. Научное содержание работы

4.1. Постановка задачи

Проведение первопринципных расчетов методами молекулярной динамики и эволюционной метадинамики для выявления промежуточных метастабильных структур CaCO_3 .

4.2. Современное состояние проблемы

CaCO_3 - классическая система в кристаллографии, кристаллофизике, геологии, экологии и биологии. Кристаллизация и фазовые переходы в этой системе изучены всеми доступными экспериментальными и теоретическими методами. Его фазовая диаграмма (P-T) изучена в диапазоне давлений от 0 до 100 ГПа. Теоретически обнаружены и экспериментально синтезированы многочисленные стабильные и метастабильные фазы, включая CaCO_3 -II, III, IIIb, VI, VII, арагонит-II, пост-арAGONIT, CaCO_3 - $P2_1/c$ -h и CaCO_3 - $C222_1$. При атмосферном давлении CaCO_3 присутствует в виде двух основных фаз - кальцита и арагонита, образующих хорошо ограниченные кристаллы с размерами от микрона до (реже) десятков сантиметров. Кальцит - стабильная фаза CaCO_3 при нормальных условиях. Особые условия необходимы, чтобы подавить кристаллизацию кальцита и вызвать кристаллизацию другого распространенного полиморфа, арагонита. Кальцит и арагонит имеют сходные кристаллические структуры. В обоих случаях атомы Ca образуют плотноупакованную (ПУ) структуру, которая является трехслойной в кальците и двухслойной в арагоните. Расположение CO_3 -треугольников также аналогично; в обеих модификациях они занимают октаэдрические пустоты, образуя катионный массив типа B1 (NaCl) в кальците и типа B8 (NiAs) в арагоните. Однако в кальците все CO_3 -группы расположены на полпути между двумя ПУ слоями Ca, тогда как в арагоните они расположены на 1/3 и 2/3 этого расстояния. Нагревание метастабильного

арагонита при атмосферном давлении превращает его в стабильный кальцит примерно при 723 К. Превращение является топотактическим, при этом направление [0001] вновь образованного кальцита параллельно направлению [001] исходного арагонита; то есть ПУ слои в кальците параллельны ПУ слоям в арагоните. Арагонит также может быть преобразован в кальцит механохимическим способом путем измельчения. В этом случае трансформация идет в обоих направлениях: новообразованный кальцит частично превращается в арагонит.

Арагонит, который является метастабильным при атмосферном давлении, стабилизируется выше 3 ГПа, оставаясь стабильным до 25 ГПа. При более высоких давлениях он сначала трансформируется в недавно открытые модификации CaCO_3 -VII и арагонит-II, а затем в пост-арагонит. Топология массива пост-арагонитовых катионов соответствует типу B2 (CsCl). Таким образом, переход от кальцита к пост-арагониту аналогичен хорошо известному переходу B1→B2. При сжатии кальцита без нагрева в диапазоне 2–40 ГПа образуется ряд метастабильных полиморфов - CaCO_3 -II, III, IIIb и VI. Сжатие арагонита при комнатной температуре не дает ни одного из этих полиморфов. Структуры этих полиморфов еще не проанализированы, поэтому причины их образования неясны.

4.3. Подробное описание работы, включая используемые алгоритмы

В настоящей работе мы выполнили топологический анализ метастабильных модификаций высокого давления CaCO_3 , показав их сходства и различия со стабильными модификациями и обсудив их роль в превращении кальцита в пост-арагонит. Обсуждается механизм превращения арагонита в кальцит на основе структур, предсказанных с помощью молекулярно-динамических (МД) и эволюционных метадинамических расчетов.

Структурные изменения, происходящие в арагоните при нагревании, были прослежены с помощью МД моделирования, основанного на теории функционала плотности, реализованной в пакете VASP. Арагонит был аппроксимирован суперячейкой $3 \times 2 \times 3$. Обменно-корреляционные эффекты обрабатывались в приближении обобщенного градиента (GGA) по схеме Пердью–Ванга. Моделирование проводилось в NPT ансамбле в интервале температур 300–1200 К с шагом 100 К с использованием термостата Ланжевена. Для определения пути перехода между кальцитом и арагонитом был использован метод эволюционной метадинамики, реализованный в пакете USPEX. Топологический анализ проводился с использованием программы ToposPro (<http://topospro.com>), а симметрия структур анализировалась с помощью программы FindSym.

4.4. Полученные результаты

Молекулярно-динамическое моделирование. В нашем МД расчете структура арагонита была стабильной до 700–800 К. При 800 К, после почти 6000 временных шагов, CO_3 -треугольники повернулись на 30° от своего положения в направлении [001]. В результате образовалась новая фаза с гексагональной симметрией - $P6_322$. Эта фаза была стабильной до 1000 К. При более высоких температурах CO_3 -треугольники начали вращаться и сильно колебаться, образуя динамически неупорядоченную фазу, подобную $\text{CaCO}_3\text{-V}$. Новая фаза закаливалась от 800 К до 0 К с шагом 100 К. Никаких структурных изменений во время закалки не наблюдалось, а кривые дисперсии фононов подтвердили динамическую стабильность (рис. 1а). Из-за сходства между новой фазой и арагонитом и его гексагональной симметрии он был назван гексараг (сокращение от гексагонального арагонита). Политип O2 также трансформируется в гексараг при нагревании, но при более низких температурах - 300-400 К.

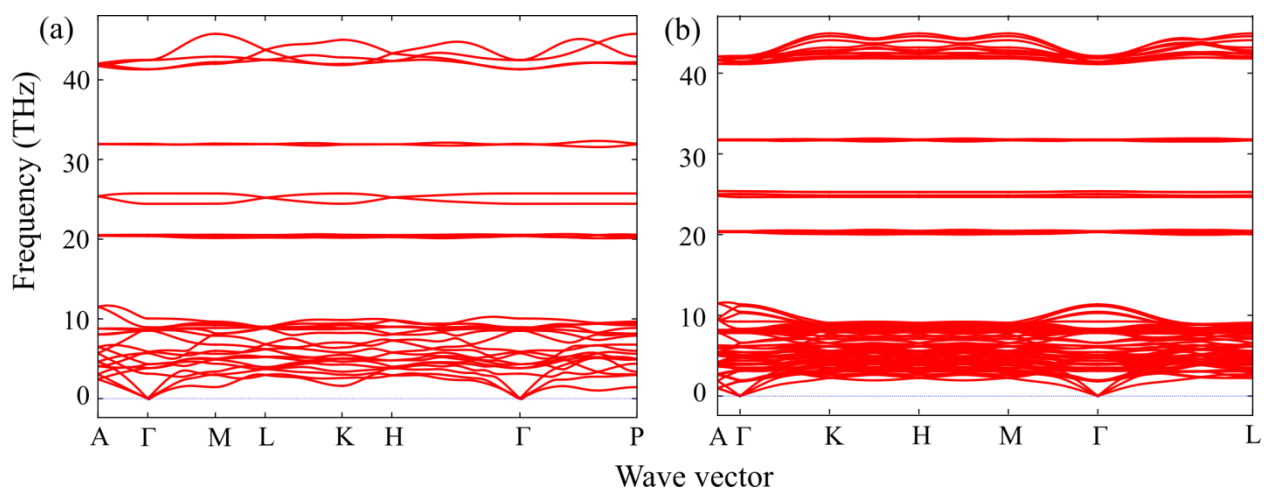


Рис. 1. Кривые дисперсии фононов для гексарага (а) и гексита (б) при атмосферном давлении.

Гексараг - это не новая фаза. Ранее она наблюдалась в МД-расчетах с эмпирическими потенциалами. В зависимости от используемого потенциала фазовый переход от арагонита к гексарагу наблюдался при 500 К и 1706 К; первое значение значительно ниже, а второе значительно выше температуры превращения арагонита в кальцит. Полученное значение 800 К практически равно температуре этого перехода. Это указывает на роль гексарага как промежуточной фазы в превращении арагонита в кальцит и объясняет, почему он не был обнаружен в эксперименте, поскольку такие фазы могут быть чрезвычайно короткоживущими. Кристаллическая структура гексарага занимает промежуточное положение между кальцитом и арагонитом. Как и в структуре арагонита,

расположение атомов Ca соответствует двухслойной ПУ-структуре (ГПУ) (рис. 2а), в то время как все CO_3 -треугольники, как и в кальците, расположены посередине между двумя соседними ПУ-слоями Ca (рис. 2б). Переход от арагонита к гексарагу осуществляется вращением и сдвигом CO_3 -треугольников внутри одной и той же подрешетки Ca (Рисунок 3).

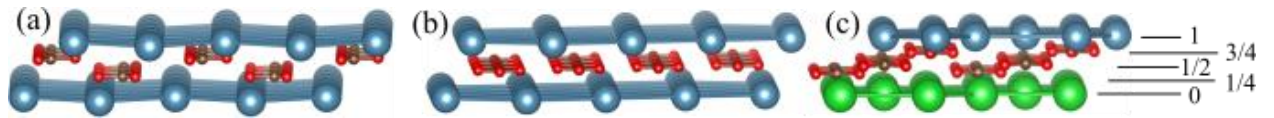


Рис. 2. Расположение CO_3 -треугольников между соседними слоями Ca в кристаллических структурах арагонита (а), гексараг (б) и паралстонита (с). Атомы Ca показаны синим цветом, Ba - зеленым, O - красным и C - коричневым. Цифры слева - это высота в относительных единицах.

Минерал паралстонит, $\text{CaBa}(\text{CO}_3)_2$, обеспечивает еще один вариант распределения треугольников в массиве ГПУ атомов Ca (рис. 2с). В кристаллической структуре паралстонита некоторые треугольники находятся на расстоянии $1/2$ между слоями ср, некоторые - на $1/4$, а некоторые - на $3/4$ этого расстояния. Энергетическая оптимизация структуры паралстонита, в которой все атомы Ba заменены атомами Ca, превращает ее в структуру гексарага.

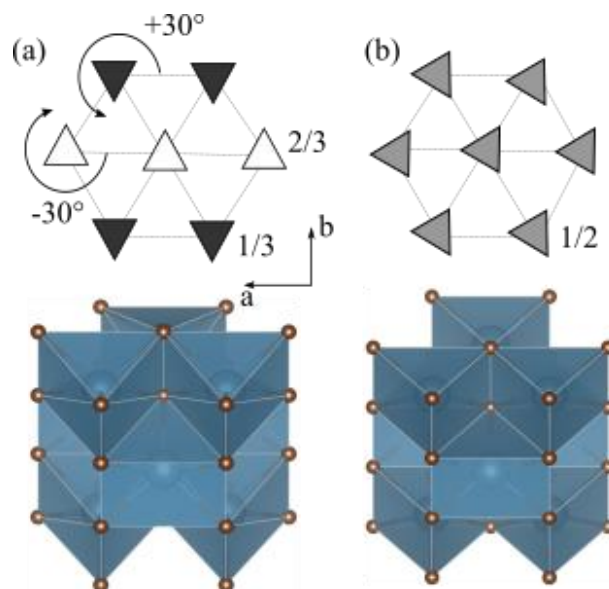


Рис. 3. Кристаллические структуры арагонита (а) и гексарага (б) и механизм их превращения. Верхний ряд - массив CO_3 -треугольников, нижний ряд - подсетки Ca-С. Цвета и числа треугольников указывают высоту CO_3 -треугольников относительно ПУ

слоя Ca, стрелки - направление вращения CO₃-треугольника при преобразовании арагонита в гексараг.

Фазовая диаграмма. Промежуточный характер структуры гексарага прослеживается также по соотношению плотностей и энтальпий арагонита, гексарага и кальцита. При 0 К $\rho(\text{кальцит}) < \rho(\text{гексараг}) < \rho(\text{арAGONIT})$ и $H(\text{кальцит}) < H(\text{гексараг}) < H(\text{арAGONIT})$. Температура не изменила отношения энергий Гиббса, и во всем температурном диапазоне $G(\text{кальцит}) < G(\text{гексараг}) < G(\text{арAGONIT})$. Однако давление термодинамически дестабилизировало гексараг. При 0.5 ГПа гексараг становился энергетически менее выгодным, чем арагонит при всех температурах - $G(\text{кальцит}) < G(\text{арAGONIT}) < G(\text{гексараг})$, - а при 1 ГПа арагонит стал наиболее энергетически выгодной фазой - $G(\text{арAGONIT}) < G(\text{кальцит}) < G(\text{гексараг})$. Таким образом, гексараг не имеет поля стабильности на равновесной фазовой диаграмме CaCO₃ (рис. 4).

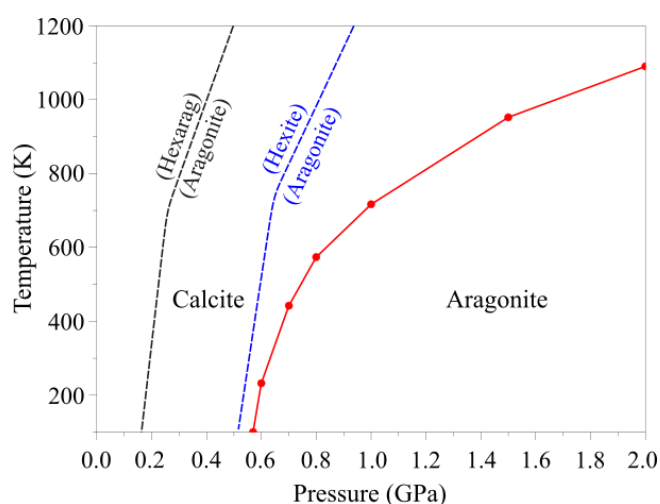


Рис. 4. P-T-фазовая диаграмма CaCO₃. Пунктирными линиями показаны переходы между метастабильными фазами, сплошными линиями - между стабильными.

Эти результаты показывают влияние двухуровневого распределения CO₃-треугольников между ПУ слоями Ca на энергию структуры арагонита (рис. 3а). Благодаря такому типу распределения координационное число атомов Ca увеличилось с шести до девяти, что сделало структуру более плотной и термодинамически стабилизировало арагонит при высоких давлениях. Пример гексарага показывает, что если CO₃-треугольники расположены на одном уровне (рис. 3б), как в кальците, арагонит будет иметь более высокую (гексагональную) симметрию, но не будет существовать из-за его относительно высокой энергии. Таким образом, двухуровневое распределение, которое

обычно не упоминается в справочниках по минералогии, имеет важное значение для появления арагонита в природе.

Топологические аналоги гексарага. Существует многочисленное количество изоструктурных аналогов арагонита. Наиболее известными среди них являются карбонаты, MCO_3 ($M = Sr, Ba, Pb, Eu$), бораты, MBO_3 ($M = La, Ce, Nd$) и нитраты ($\alpha-KNO_3$); однако есть ли топологические аналоги гексарага? Чтобы ответить на этот вопрос, был выполнен автоматический поиск в базе данных неорганических кристаллов (ICSD) с использованием программного обеспечения ToposPro. В результате было обнаружено только одно соединение - борат с дефицитом кислорода и свинца, $Pb_{0,75}[BO_{2,25}]$, с пространственной группой $P3_12$.

5. 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.