**Na2CO3, K2CO3 under pressure: from triangular to tetrahedraly coordinated carbon**

**Abstract**

С помощью эволюционных алгоритмов и теории функционала плотности в интервале давлений 100-200 ГПа предсказаны высокобарические модификации для карбоната натрия (*C*2/*m*)и карбоната калия (*C*2/*m*). Зафиксированы фазовые переходы для Na2CO3 - 130 ГПа *P*21/*m*→*C*2/*m*, для K2CO3 - 110 ГПа *C*2/*c*→*P͞͞*1, 145 ГПа *P͞͞*1→*С*2/*m*. Фазовые переходы при давлении 130 ГПа и 145 ГПа к *C*2/*m* характеризуются сменой изолированных СО3-треугольников к пироксеноподобным цепочкам СО4-тетраэдров. Смена координации углерода в структуре карбонатов щелочных металлов предсказана впервые в рамках одного катионного массива – AlB2, что не требует значительного нагрева при экспериментальном синтезе.

**Keywords:** щелочные карбонаты,ab-initio, CO4-тетраэдры, предсказание структур, высокобарические модификации.

**Introduction**

Согласно петрологическим и экспериментальным данным, карбонаты термодинамически устойчивы в P-T условиях верхней и нижней мантии [[1](#_ENREF_1), [2](#_ENREF_2)]. Особенностью мантийных карбонатитовых расплавов является повышенное содержание щелочей, о чем свидетельствуют находки включений в алмазах из кимберлитов [[3-5](#_ENREF_3)]. Присутствие карбонатов и щелочей на глубинах более 150 км понижает температуры солидусов мантийных пород и обеспечивает частичное плавление с образованием щелочных карбонатитовых расплавов [[6](#_ENREF_6), [7](#_ENREF_7)]. Экспериментально обосновано, что данные расплавы могут быть источником углерода при кристаллизации природных алмазов [[8-10](#_ENREF_8)]. Однако для реконструкции точного состава расплава необходима информация о кристаллической структуре и фазовых взаимоотношениях щелочных и щелочноземельных карбонатов.

В условиях сверхвысоких давлений изменение кристаллической структуры нетривиально. При нормальных условиях в основе структуры щелочных и щелочноземельных карбонатов лежит анионная группа СО3, представляющая плоский треугольник с вершинами из атомов кислорода, с низко- и среднесимметричным окружением катионов. Однако, при давлении в мантии Земли предсказаны переходы с изменением координации углерода с треугольной (СО3) на тетраэдрическую (СО4) в структуре CaCO3 и MgCO3 [[11](#_ENREF_11), [12](#_ENREF_12)].

Фазовые переходы карбонатов щелочных металлов были предсказаны в интервале давлений 0-100 ГПа ранее методами настоящего исследования [[13](#_ENREF_13)]: для Na2CO3 – 1) 2 ГПа *Pmmn*→γ-Na2CO3, 2) 5 ГПа γ-Na2CO3→*P*63/*mcm*, 3) 35 ГПа *P*63/*mcm*→*P*21/*m*; для K2CO3 – 1) 12 ГПа γ-K2CO3→*P͞*1, 2) 53,5 ГПа *P͞*1→*С*2/*с*. С помощью метода стохастического моделированного отжига в интервале 100-200 ГПа для Na2CO3 предсказаны – Li2CO3-HP (*P*63/*mcm*), для K2CO3 – Type-11 (С2) [[14](#_ENREF_14)]. Все предсказанные высокобарические структуры имеют треугольную координацию углерода.

Исследование фазовых переходов Na2CO3 и K2CO3 в интервале 100-200 ГПа является продолжением работы по предсказанию структур щелочных карбонатов в интервале 0-100 ГПа с помощью эволюционных алгоритмов и теории функционала плотности.

**Ab-Initio calculation**

Предсказание кристаллической структуры щелочных карбонатов было проведено на основе эволюционных алгоритмов, имплементированных в коде USPEХ [[15-20](#_ENREF_15)]. Первое поколение структур сгенерировано случайным образом, количество структур в поколении равно N+10 (N – количество атомов в элементарной ячейке). Новые поколения формировались на 50% наследственностью, 30% мутацией и 20% случайным образом. В среднем расчеты завершались после того, как одна и та же структура воспроизводилась столько поколений, сколько атомов содержится в элементарной ячейке. С помощью кода USPEX были предсказаны структуры Na2CO3 и K2CO3 при температуре 0 К и давлении 100 ГПа, 150 ГПа и 200 ГПа для 1, 2, 3 и 4 формульных единиц для каждого давления.

Расчет энергии основного состояния и локальная оптимизация полученных структур проведены на основе теории функционала плотности [[21](#_ENREF_21), [22](#_ENREF_22)], код VASP [[23-25](#_ENREF_23)]. В ходе расчетов использовалась группа ультрамягких (US) псевдопотенциалов PAW (PBE) [[26](#_ENREF_26)]. Обменно-корреляционные взаимодействия учитывались в рамках метода приближения обобщенного градиента (GGA). В расчетах использовалась плосковолновая энергия обрезания для Na – 260 eV, K – 260 eV, C – 400 eV, O – 400 eV, массивы k-точек 6×6×6, 5×5×5, 4×4×4. Для Na2CO3 и K2CO3 была рассчитана энергия основного состояния в интервале давлений 100-200 ГПа с шагом 10 ГПа, температура составляла 0 К.

Симметризация предсказанных структур осуществлялась через интернет-ресурс Bilbao Crystallographic Server с точностью 0,01 (tolerance). Топологический анализ оптимизированных структур осуществлялся с помощью программного пакета ToposPro [[27](#_ENREF_27), [28](#_ENREF_28)]. Для визуализации предсказанных структур использовалась программа VESTA [[29](#_ENREF_29)].

**Results**

Предсказаны новые высокобарические фазы для карбоната натрия и карбоната калия в интервале давлений 100-200 ГПа (Рис.1.) и построены графики зависимости энергии от давления (Рис.2.): Na2CO3 – C2/m, K2CO3 - C2/m. Параметры элементарных ячеек и координаты атомов предсказанных структур представлены в таблице 1.

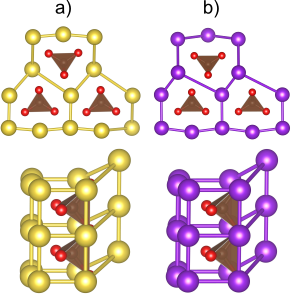


Рис.1. Предсказанные высокобарические структуры Na2CO3 – *C*2/*m* (a), K2CO3 - *C*2/*m* (b).



Рис.2. Графики зависимости энергии от давления предсказанных фаз Na2CO3 (a) и K2CO3 (b).

Табл.1. Параметры ячейки и координаты атомов предсказанных фаз Na2CO3 и K2CO3.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Pressure  (GPa) | Space  group | Unit cell parameters  (Å, deg.) | | | Atomic coordinates | | | |
| Species | *x* | *y* | *z* |
|  |  |  | **Na2CO3** |  |  |  |  |  |
| 150 | *C*2/*m* | *a*=13.47 | *b*=2.30 | *c*=4.42 | Na1 | 0.68 | 0.00 | 0.80 |
|  |  | *α*=90.00 | *β*=94.30 | *γ*=90.00 | Na2 | 0.51 | 0.00 | 0.75 |
|  |  |  |  |  | C1 | 0.14 | 0.00 | 0.28 |
|  |  |  |  |  | O1 | 0.29 | 0.00 | 0.71 |
|  |  |  |  |  | O2 | -0.09 | 0.00 | -0.03 |
|  |  |  |  |  | O3 | 0.10 | 0.00 | 0.51 |
|  |  |  | **K2CO3** |  |  |  |  |  |
| 150 | *C*2/*m* | *a*=14.78 | *b*=2.36 | *c*=4.76 | K1 | 0.69 | 0.00 | 0.83 |
|  |  | *α*=90.00 | *β*=98.61 | *γ*=90.00 | K2 | 0.49 | 0.00 | 0.25 |
|  |  |  |  |  | C1 | 0.85 | 0.00 | 0.68 |
|  |  |  |  |  | O1 | 0.10 | 0.00 | 0.52 |
|  |  |  |  |  | O2 | 0.30 | 0.00 | 0.66 |
|  |  |  |  |  | O3 | -0.10 | 0.00 | -0.07 |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |

Для фаз, предсказанных методом стохастического моделированного отжига[[14](#_ENREF_14)], была рассчитана энергия основного состояния методами настоящего исследования. Однако данные фазы оказались менее энергетически выгодными, чем предсказанные в настоящей работе.

Во всех предсказанных структурах 12 соседних атомов щелочных металлов расположены в вершинах деформированной гексагональной призмы, центрированной анионной группой (Рис.1.). Призмы ориентированы одинаково и соприкасаются гранями. В структурах *С*2/*с*, *Р͞*1 (K2CO3) и *P*21/*m* (Na2CO3­) анионные группы представлены изолированными СО3-треугольниками.

Фазовые переходы *P*21/*m*→*С*2/*m* (Na2CO3) и *Р͞*1→*С*2/*m* (K2CO3) сопровождаются сменой изолированных CO3-треугольников в пироксеноподобные цепочки СО4-тетраэдров (Рис.3), которые центрируют деформированные гексагональные призмы. С увеличением давления до 130 ГПа и 145 ГПа, соответственно, расстояния от углерода до двух ближайших кислородов, входящих в треугольник (С1-О1, С1-О2), практически не изменяются при полиморфном переходе (Рис.3.). При этом расстояния от углерода до третьего кислорода треугольника (С-О3) скачкообразно увеличивается на 0.2 Å и становится равным расстоянию от углерода до одного из кислородов соседнего треугольника (С-О4). Таким образом, получается СО4-тетраэдр, в котором две связи равны друг другу, а две других длиннее на 0.2 Å. Данная структурная перестройка сопровождается скачкообразным увеличением дисторсионного угла Omega (С1-О1-О2-О3) (Табл.2).

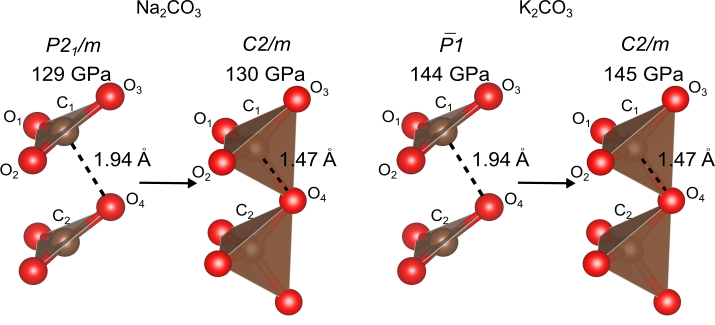


Рис.3. Смена координации углерода в структурах Na2CO3 и K2CO3.

Табл.2. Зависимость длин связи С1-О1, С1-О2, С1-О3, С1-О4, С1-С2 и дисторсионного угла (Omega) от давления для *P͞*1 и C2/m.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Phase | Pressure, GPa | Omega  (O1-O2-O3-C1), deg. | CO1,  Å | CO2,  Å | CO3,  Å | C1-C2,  Å | CO4, Å |
|  | ***Na2CO3*** | | | | | | |
| *P*21/*m* | 126 | 12.69 | 1.26 | 1.25 | 1.25 | 2.45 | 1.94 |
|  | 129 | 12.66 | 1.25 | 1.25 | 1.25 | 2.45 | 1.94 |
| *C*2/*m* | 130 | 36.46 | 1.27 | 1.27 | 1.47 | 2.32 | 1.47 |
|  | 140 | 36.37 | 1.27 | 1.27 | 1.46 | 2.31 | 1.46 |
|  | ***K2CO3*** | | | | | | |
| *P͞*1 | 140 | 11.24 | 1.26 | 1.26 | 1.24 | 2.51 | 1.95 |
|  | 144 | 11.29 | 1.26 | 1.26 | 1.24 | 2.50 | 1.94 |
| *C*2/*m* | 145 | 30.90 | 1.27 | 1.27 | 1.47 | 2.38 | 1.47 |
|  | 150 | 30.92 | 1.27 | 1.27 | 1.46 | 2.38 | 1.46 |

**Discussion**

Последовательность фазовых переходов для карбонатов натрия и калия в интервале 0-200 ГПа выглядит следующим образом (добавить сводную картинку как в статье Gavryushkin PN, 2016):

Na2CO3 – 1) 2 ГПа *Pmmn*→γ-Na2CO3, 2) 5 ГПа γ-Na2CO3→*P*63/*mcm*, 3) 35 ГПа *P*63/*mcm*→*P*21/*m*, 4) 130 ГПа *P*21/*m*→*С*2/*m*;

K2CO3 – 1) 12 ГПа γ-K2CO3→*P͞*1, 2) 53,5 ГПа *P͞*1→*С*2/*с*, 3) 110 ГПа *С*2/*с*→ *P͞͞*1, 4) 145 ГПа *P͞*1→*С*2/*m*.

Одним из универсальных методов описания кристаллических структур является представление сложных комплексных соединений мотивами из простых соединений [[30](#_ENREF_30)]. Сравнивая катионные массивы щелочных карбонатов с бинарными соединениями (оксидами, селенидами, теллуридами щелочных металлов и др.) [[31-33](#_ENREF_31)], был предложен структурный тренд CaF2→PbCl2→Ni2In→AlB2. Теоретически данный тренд был предсказан для Li2CO3, Na2CO3, K2CO3 в интервале давлений 0-100 GPa [[13](#_ENREF_13)], экспериментально зафиксирован переход только для Li2CO3 CaF2→AlB2 [[34](#_ENREF_34)]. В интервале 100-200 ГПа катионные массивы предсказанных структур соответствуют деформированному топологическому типу AlB2. Идеальный AlB2-тип реализуется при более низком давлении для Li2CO3 и Na2CO3, для карбоната калия идеальный AlB2-тип не реализуется.

Полиморфный переход от треугольной к тетраэдрической координации углерода характеризуется практически полным отсутствием энергетического барьера между двумя этими фазами. Насколько нам известно, в литературе нет других примеров отсутствия энергетического барьера для аналогичного перехода карбонатов. Так, в случае ACO3 карбонатов (А=Ca, Mg, Fe) переход к тетраэдрической фазе связан с существенной структурной перестройкой и при экспериментальном синтезе требует высокого нагрева. Изменение координации углерода происходит в одном и том же топологическом типе (AlB2), что до настоящего времени в работах других исследователей не было обнаружено.

**References**

1. Brenker, F.E., et al., *Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle.* Earth and Planetary Science Letters, 2007. **260**(1-2): p. 1-9.

2. Sobolev, N.V., et al., *Mineral inclusions in diamonds from the Sputnik kimberlite pipe, Yakutia.* Lithos, 1997. **39**(3-4): p. 135-157.

3. Navon, O., *High internal pressure in diamond fluid inclusions determined by infrared absorption.* Nature, 1991. **353**(6346): p. 746-748.

4. Zedgenizov, D.A., et al., *Mg and Fe-rich carbonate-silicate high-density fluids in cuboid diamonds from the Internationalnaya kimberlite pipe (Yakutia).* Lithos, 2009. **112**(S2): p. 638-647.

5. Sharygin, I.S., et al., *Melting of kimberlite of the Udachnaya East pipe: experimental study at 3–6.5 GPa and 900–1500°C.* Doklady Earth Sciences, 2013. **448**: p. 200-205.

6. Hammouda, T., *High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle.* Earth and Planetary Science Letters, 2003. **214**(1-2): p. 357-368.

7. Litasov, K.D., et al., *The solidus of alkaline carbonatite in the deep mantle.* Geology, 2013. **41**(1): p. 79-82.

8. Pal'yanov, Y.N., et al., *Fluid-bearing alkaline carbonate melts as the medium for the formation of diamonds in the Earth's mantle: an experimental study.* Lithos, 2002. **60**(3-4): p. 145-159.

9. Palyanov, Y.N., et al., *Mantle-slab interaction and redox mechanism of diamond formation.* Proc Natl Acad Sci U S A, 2013. **110**(51): p. 20408-13.

10. Шацкий, А.Ф., et al., *Особенности фазообразования и кристаллизации алмаза в ультракалиевых карбонат-силикатных системах с углеродом.* Геология и Геофизика, 2002. **43**(10): p. 936-946.

11. Oganov, A.R., C.W. Glass, and S. Ono, *High-pressure phases of CaCO3: Crystal structure prediction and experiment.* Earth and Planetary Science Letters, 2006. **241**(1-2): p. 95-103.

12. Pickard, C.J. and R.J. Needs, *Structures and stability of calcium and magnesium carbonates at mantle pressures.* Physical Review B, 2015. **91**(10).

13. Gavryushkin, P.N., et al., *Toward Analysis of Structural Changes Common for Alkaline Carbonates and Binary Compounds: Prediction of High-Pressure Structures of Li2CO3, Na2CO3, and K2CO3.* Crystal Growth & Design, 2016. **16**(10): p. 5612-5617.

14. Čančarevič, Ž., J.C. Schön, and M. Jansen, *Alkali metal carbonates at high pressure.* Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2006. **632**(8‐9): p. 1437-1448.

15. Oganov, A.R. and C.W. Glass, *Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications.* The Journal of chemical physics, 2006. **124**(24): p. 244704.

16. Oganov, A.R., et al., *Evolutionary Crystal Structure Prediction as a Method for the Discovery of Minerals and Materials.* Theoretical and Computational Methods in Mineral Physics: Geophysical Applications, 2010. **71**: p. 271-298.

17. Oganov, A.R., A.O. Lyakhov, and M. Valle, *How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works- and Why.* Accounts of chemical research, 2011. **44**(3): p. 227-237.

18. Lyakhov, A.O., A.R. Oganov, and M. Valle, *How to predict very large and complex crystal structures.* Computer Physics Communications, 2010. **181**(9): p. 1623-1632.

19. Lyakhov, A.O., et al., *New developments in evolutionary structure prediction algorithm USPEX.* Computer Physics Communications, 2013. **184**(4): p. 1172-1182.

20. Glass, C.W., A.R. Oganov, and N. Hansen, *USPEX—evolutionary crystal structure prediction.* Computer physics communications, 2006. **175**(11): p. 713-720.

21. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas.* Physical review, 1964. **136**(3B): p. B864.

22. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects.* Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133.

23. Kresse, G. and J. Hafner, *Abinitio Molecular-Dynamics for Liquid-Metals.* Physical Review B, 1993. **47**(1): p. 558-561.

24. Kresse, G. and J. Hafner, *Ab-Initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium.* Physical Review B, 1994. **49**(20): p. 14251-14269.

25. Kresse, G. and J. Furthmüller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set.* Physical Review B, 1996. **54**(16): p. 11169.

26. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple.* Physical review letters, 1996. **77**(18): p. 3865.

27. Blatov, V.A., *Nanocluster analysis of intermetallic structures with the program package TOPOS.* Structural Chemistry, 2012. **23**(4): p. 955-963.

28. Blatov, V.A., A.P. Shevchenko, and D.M. Proserpio, *Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro.* Crystal Growth & Design, 2014. **14**(7): p. 3576-3586.

29. Momma, K. and F. Izumi, *VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data.* Journal of Applied Crystallography, 2011. **44**: p. 1272-1276.

30. Blatov, V.A., *Crystal structures of inorganic oxoacid salts perceived as cation arrays: a periodic-graph approach*, in *Inorganic 3D Structures*. 2011, Springer. p. 31-66.

31. Vegas, A. and M. Jansen, *Structural relationships between cations and alloys; an equivalence between oxidation and pressure.* Acta Crystallographica Section B-Structural Science, 2002. **58**: p. 38-51.

32. Santamaria-Perez, D., et al., *Structural behaviour of alkaline sulfides under compression: High-pressure experimental study on Cs2S.* Journal of Chemical Physics, 2011. **135**(5).

33. Santamaria-Perez, D., et al., *High-pressure study of the behavior of mineral barite by x-ray diffraction.* Physical Review B, 2011. **84**(5).

34. Grzechnik, A., P. Bouvier, and L. Farina, *High-pressure structure of Li2CO3.* Journal of Solid State Chemistry, 2003. **173**(1): p. 13-19.