

Уравнения состояния твердых фаз  $\text{CO}_2$  при мегабарных давленияхК. Д. Литасов<sup>+1)</sup>, В. В. Бражкин<sup>+</sup>, Н. Е. Сагатов<sup>+\*</sup>, Т. М. Инербаев<sup>+×</sup><sup>+</sup>Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН, 108840 Троицк, Москва, Россия<sup>\*</sup>Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия<sup>×</sup>Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева, 010008 Астана, Казахстан

Поступила в редакцию 30 ноября 2023 г.

После переработки 21 декабря 2023 г.

Принята к публикации 22 декабря 2023 г.

С помощью эволюционных методов предсказания кристаллических структур подтверждена стабильность фаз  $\text{CO}_2$  при давлениях до 1600 ГПа. Стабильными фазами  $\text{CO}_2$  являются фазы  $I42d$  (до 279 ГПа),  $P4_2/nmc$  (279–952 ГПа),  $Pbcn$  (952–1018 ГПа) и  $Pa\bar{3}$  (выше 1018 ГПа). С помощью первопринципных методов и высокотемпературных расчетов в квазигармоническом приближении в работе впервые были рассчитаны уравнения состояния стабильных фаз  $\text{CO}_2$  до давлений около 1600 ГПа. Показано, что высокobarические фазы  $P4_2/nmc$ ,  $Pbcn$  и  $Pa\bar{3}$  имеют довольно высокие модули сжатия (290–415 ГПа). Фазы с шестерной координацией атомов углерода  $Pbcn$  и  $Pa\bar{3}$  имеют более высокие значения коэффициента теплового расширения по сравнению с фазой  $P4_2/nmc$ .

DOI: 10.31857/S123456782403008X, EDN: spwayo

**Введение.**  $\text{CO}_2$  является одним из главных компонентов системы С-О-Н-Н, которая является основополагающей при исследовании многих природных процессов, как в глубинах Земли, так и в космических объектах. Поэтому исследование физических свойств  $\text{CO}_2$  в мультимегабарном (> 100 ГПа) интервале давлений является одной из принципиальных задач физики твердого тела, науках о Земле и химической космологии.

Наряду с водой,  $\text{CO}_2$  остается одним из стабильных бинарных соединений (из жидких и газообразных) в системе С-О-Н-Н при давлениях до 400–500 ГПа [1, 2] согласно теоретическим предсказаниям кристаллических структур из первых принципов.

Эксперименты в ячейке с алмазными наковальнями и лазерным нагревом позволяют достаточно надежно охарактеризовать диаграммы состояния веществ до давлений 100–200 ГПа и в редких случаях – при более высоких давлениях. В случае  $\text{CO}_2$  на фазовой диаграмме при давлениях до 120 ГПа установлено не менее 5 молекулярных фаз (некоторые обнаружены не во всех экспериментах и являются метастабильными), а также кристаллические полимерные и аморфные фазы сверхвысоких давлений [3, 4].

С помощью теоретических методов исследования проведен поиск стабильных структур фаз  $\text{CO}_2$ , определены параметры уравнений состояния для неко-

торых из этих фаз и рассчитана линия плавления предсказанных фаз  $\text{CO}_2$ . Данные статических экспериментов дополнены предсказаниями о стабильности структур с шестерной координацией углерода при давлениях около 1 ТПа и расчетами линии плавления фазы  $\text{CO}_2\text{-V}$  [5–7].

Диаграмма состояния жидкого  $\text{CO}_2$  была экспериментально исследована до давлений порядка 1 ТПа с помощью ударно-волновых экспериментов [8–12]. Предполагается, что в жидком состоянии  $\text{CO}_2$  демонстрирует не менее сложные структурные превращения, что и в твердом состоянии [13]. При ударном сжатии молекулярная жидкая фаза  $\text{CO}_2$  (L-I) стабильна до давлений около 40 ГПа [10], выше которого она превращается в полимерную жидкость с координацией атомов 3 и 4 (L-II) [9, 13]. Выше 100 ГПа  $\text{CO}_2$  переходит в ионизированную фазу L-III [11].

В данной работе проведены расчеты по уточнению стабильности ранее найденных фаз высокого давления, а также впервые проведены расчеты  $P$ – $V$ – $T$  уравнений состояния стабильных фаз  $\text{CO}_2$  в широком интервале давлений и температур.

**Методы теоретических расчетов.** Все расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) в пакете программ VASP [14, 15]. Эффекты обменной корреляции рассматривались в приближении обобщенного градиента (GGA) по схеме PBE [16] или приближении локальной плотности (LDA). Электроны внутренних оболочек были

<sup>1)</sup>e-mail: litasov@hppi.troitsk.ru

аппроксимированы с использованием псевдопотенциалов проекционных присоединенных волн (PAW), а валентные электроны были представлены с помощью базиса плоских волн с энергией обрезания 800 эВ. Валентные конфигурации были выбраны как  $2s^2 2p^2$  и  $2s^2 2p^4$  для С и О, соответственно. Зона Бриллюэна была разбита с помощью  $k$ -точек сетки Монкхорста–Пака [17] с шагом  $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ . Поправки Ван-дер-Ваальса учитывались по методу DFT-D3 (IVDW = 11) [18]. Кроме псевдопотенциалов PBE, для сравнения использованы псевдопотенциалы SCAN [19], также имплементированные в VASP.

Предсказание кристаллических структур выполнялось с использованием метода случайной выборки, реализованного в пакете AIRSS [20, 21] и эволюционных алгоритмов, реализованных в пакете USPEX [22–24] при давлениях 300, 500, 800, 1000, 1500 и 2000 ГПа. Расчеты по предсказанию кристаллической структуры с использованием пакета USPEX проводились для 1–6 формульных единиц на элементарную ячейку. Размер первого поколения в расчетах составил 65 структур. После релаксации 55 % структур с наименьшими энтальпиями были отобраны и использованы для создания следующего поколения следующим образом: 40 % всех структур были созданы за счет наследственности, 15 % – за счет атомных мутаций, 10 % – за счет перестановок решетки и 35 % – случайным образом. В среднем при каждом давлении производилось и релаксировалось 35 поколений. Используя AIRSS, около 4000 структур были случайным образом сгенерированы и релаксированы при каждом давлении. Во всех расчетах по прогнозированию кристаллической структуры релаксация среднего качества проводилась с использованием сопряженного градиента. Настройки среднего качества были следующими: энергия отсечки плоской волны – 500 эВ; сетка отбора проб по  $k$ -точкам Монкхорста–Пака с шагом –  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$ ; Гауссово размытие с параметром  $\sigma = 0.1 \text{ эВ}$ .

Для учета температурного эффекта был использован метод решеточной динамики в квазигармоническом приближении. Для этой цели были рассчитаны частоты колебаний решетки с использованием метода конечных смещений, реализованного в программе PHONOPY [25]. Силовые константы в реальном пространстве были рассчитаны с использованием метода суперячейки и метода конечных смещений с суперячейкой  $2 \times 2 \times 2$  и  $q$ -сеткой  $31 \times 31 \times 31$  для всех структур. При этом использовались качественные настройки: энергия обрезания – 1000 эВ, шаг дискретизации сетки  $k$ -точек –  $0.18 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $\sigma = 0.05 \text{ эВ}$ .

Как правило, квазигармоническое приближение корректно работает до 0.5–0.75 температуры плавления кристалла, но также можно ожидать физически правильных качественных результатов даже вблизи температуры плавления [26, 27]. Также известно, что квазигармоническое приближение хорошо работает для систем с объемом ячейки менее  $22 \text{ \AA}^3/\text{атом}$ , а точность увеличивается с уменьшением атомного объема [28]. При высоких температурах и сверхвысоких давлениях, расхождение в результатах, полученных с помощью квазигармонического приближения и, например, молекулярной динамики становятся пренебрежимо малы [29, 30]. Это связано с тем, что вклад ангармонизмов существенно уменьшается с ростом давления. Следовательно, в нашем случае (давления выше 200 ГПа), использование квазигармонического приближения является приемлемым.

Параметры упругости фаз охарактеризованы через уравнение состояния Берча–Мурнагана третьего порядка, где давление определяется следующим выражением [31]:

$$P = 1.5 K_T [(z^{7/3} - z^{5/3}) \times (1 + 0.75(K'_T - 4)(z^{2/3} - 1))], \quad (1)$$

здесь  $K_T$  – изотермический модуль объемного сжатия,  $z = V_{0T}/V$ ,  $V_{0T}$  – объем при 1 атм,  $V$  – объем при высоком давлении и  $K'_T$  – производная  $K_T$  по давлению.

**Результаты и обсуждение.** Проведенные расчеты по предсказанию структур при 300, 500, 800, 1000, 1200 и 1500 ГПа с использованием GGA-PBE почти полностью воспроизвели результаты работы [5] несмотря на то, что в оригинальной работе использовались другие методы предсказания структур (рис. 1). Использование дополнительных методов расчета LDA и SCAN приводит к близким результатам (табл. 1). Стабильными фазами CO<sub>2</sub> на разных интервалах давления от 100 до 1600 ГПа являются фазы с четверной координацией атомов углерода  $I\bar{4}2d$  (или CO<sub>2</sub>-V) (до 279 ГПа) и  $P4_2/nmc$  (279–952 ГПа), а также фазы с шестерной координацией атомов углерода  $Pbcn$  (952–1018 ГПа) и  $Pa\bar{3}$  (выше 1018 ГПа) (см. также [5]). С учетом нулевых колебаний (при  $T = 0 \text{ К}$ ) давление перехода  $I\bar{4}2d$ – $P4_2/nmc$  не меняется, тогда как давления переходов  $P4_2/nmc$ – $Pbcn$  и  $Pbcn$ – $Pa\bar{3}$  немного понижаются до 932 и 1013 ГПа, соответственно (табл. 1).

Важно подчеркнуть, что в предыдущих работах никак не отмечалось, что структура  $Pa\bar{3}$  – это структура пирита (FeS<sub>2</sub>), а структурный переход от  $Pbcn$  к  $Pa\bar{3}$  также характерен для системы SiO<sub>2</sub>, где этот

Таблица 1. Давления фазовых переходов фаз CO<sub>2</sub>, рассчитанные разными методами

Фазовый переход	GGA-PBE (ГПа)	LDA (ГПа)	SCAN (ГПа)	[5]
Без учета нулевых колебаний (ZPE) фононов				
<i>I</i> 4̄2d–P4 <sub>2</sub> /nmc	279	262	288	285
P4 <sub>2</sub> /nmc–Pbcn	952	920	1008	968
Pbcn–Pā3	1018	994	1045	1032
С учетом нулевых колебаний (ZPE) фононов				
<i>I</i> 4̄2d–P4 <sub>2</sub> /nmc	279	251	288	
P4 <sub>2</sub> /nmc–Pbcn	932	884	983	
Pbcn–Pā3	1013	972	1043	

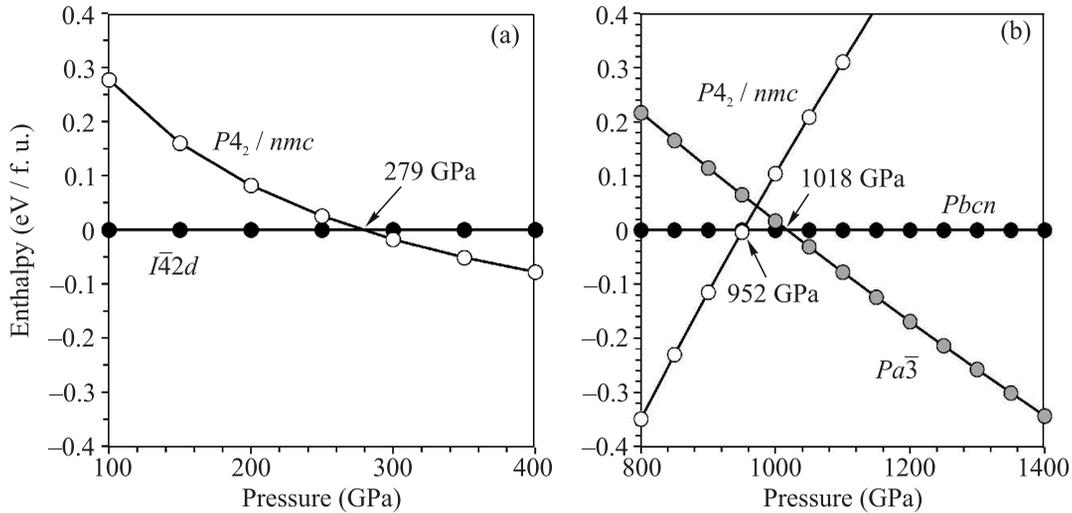


Рис. 1. Разница энthalпий фаз, рассчитанная с использованием GGA-PBE для наиболее стабильных модификаций CO<sub>2</sub> в области давлений фазовых переходов: (а) – 100–400 ГПа, значения энthalпий нормированы относительно CO<sub>2</sub>-*I*4̄2d и (б) – 800–1400 ГПа, значения энthalпий нормированы относительно CO<sub>2</sub>-Pbcn

переход наблюдается при давлении около 215 ГПа [32]. При этом Pbcn – это структура α-PbO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>-сейфертит). Как показано ниже, при высокой температуре для CO<sub>2</sub> обе PT-границы (в CO<sub>2</sub> и в SiO<sub>2</sub>) имеют отрицательный наклон.

Для установленных стабильных фаз CO<sub>2</sub> были рассчитаны P–V–T уравнения состояния и термодинамические параметры. Данные, рассчитанные по уравнению состояния Берча–Мурнагана (ур. (1)) представлены в табл. 2. Для фаз P4<sub>2</sub>/nmc, Pbcn и Pā3 рассчитанные модули всестороннего сжатия являются довольно высокими. Возможно, это связано с трудностями в определении V<sub>0</sub> при высоких давлениях, когда фаза не стабильна при 0 ГПа. Тем не менее представленные в табл. 2 данные корректно описывают кривые сжимаемости фаз CO<sub>2</sub> на выбранном интервале давлений.

Параметры сжимаемости, полученные по методу GGA-PBE, практически совпадают с LDA. Они отличаются только по объему при нулевых давлениях.

Объем ячейки, рассчитанный по методу LDA, меньше объема, рассчитанного по методу GGA-PBE на 5.4% при 10 ГПа и на 2.3% при 1000 ГПа. Данные, рассчитанные по методу SCAN, практически совпадают с GGA-PBE.

На рисунке 2 для фазы *I*4̄2d проведено сравнение с предыдущими данными. Показано хорошее соответствие данных LDA с экспериментальными данными [33] и данных GGA-PBE с экспериментальными данными [4, 34]. Обычно, для других фаз экспериментальная кривая располагается между GGA-PBE и LDA и для вычислений берется среднее значение объема при нулевом давлении.

Кривые сжимаемости для всех стабильных фаз CO<sub>2</sub> при давлениях до 1200 ГПа приведены на рис. 3. Здесь же показаны кривые, рассчитанные при высокой температуре (3000 К). При переходе *I*4̄2d–P4<sub>2</sub>/nmc объем ячейки понижается на 1%, при переходе P4<sub>2</sub>/nmc–Pbcn – на 4%, а при переходе от Pbcn–Pā3 – на 2%.

**Таблица 2.** Параметры уравнения состояния Берча–Мурнагана 3 порядка для фаз CO<sub>2</sub>, рассчитанные при 0 К в различных интервалах давлений по методу GGA-PBE. Для фазы *I*4̄2d показаны также данные расчетов по методу LDA

Интервал давлений, ГПа	V <sub>0</sub> , Å <sup>3</sup> на ячейку	K <sub>0</sub> , ГПа	K'	RMS
<i>I</i> 4̄2d, GGA-PBE				
20–300	24.82	92.35	4.70	2.02
20–100	24.12	122.62	3.97	0.26
<i>I</i> 4̄2d, LDA				
20–300	23.50	95.07	5.03	2.00
20–100	22.79	130.60	4.14	0.43
<i>P</i> 4 <sub>2</sub> / <i>nmc</i>				
200–1200	19.72	291.82	3.84	8.71
280–1200	19.39	314.96	3.80	6.13
<i>Pbcn</i>				
400–1200	17.24	415.42	3.76	3.68
800–1200	17.23	415.45	3.77	2.40
<i>Pa</i> 3̄				
420–1600	17.23	380.39	3.83	1.36
800–1600	17.23	380.40	3.83	0.51

RMS – среднеквадратичное отклонение.

Сравнение расчетных значений теплового расширения для стабильных фаз CO<sub>2</sub> (рис. 4, табл. 3) показывает, что высокобарические фазы *Pbcn* и *Pa*3̄ имеют более высокое тепловое расширение по сравнению с фазой *P*4<sub>2</sub>/*nmc*, что может обуславливать отрицательный наклон границы перехода (см. ниже).

**Таблица 3.** Тепловое расширение фаз CO<sub>2</sub>, (α, 10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup>), рассчитанное при 300 К и разных давлениях (без учета ангармонических колебаний)

Фаза	Давление, ГПа			
	100	300	500	1000
<i>I</i> 4̄2d	4.80	1.90	–	–
<i>P</i> 4 <sub>2</sub> / <i>nmc</i>	–	1.67	0.95	0.42
<i>Pbcn</i>	–	–	2.34	0.66
<i>Pa</i> 3̄	–	–	2.81	0.71

Перед расчетом фазовой диаграммы CO<sub>2</sub> было проведено сравнение границы перехода CO<sub>2</sub>-IV–CO<sub>2</sub>-V (*I*4̄2d) с работой [35], где использовались сходные методы расчета. Отклонение границы находится в пределах 2 ГПа, что подтверждает точность выбранных методик расчета. Результаты расчета фазовой диаграммы CO<sub>2</sub> с помощью метода GGA-PBE показаны на рис. 5. Рассчитанная *PT*-граница *P*4<sub>2</sub>/*nmc*–*Pbcn* хорошо согласуется с данными из работы [5]. Остальные *PT*-границы до этого не были исследованы. *PT*-граница *I*4̄2d–*P*4<sub>2</sub>/*nmc* имеет небольшой отрицательный наклон, равный

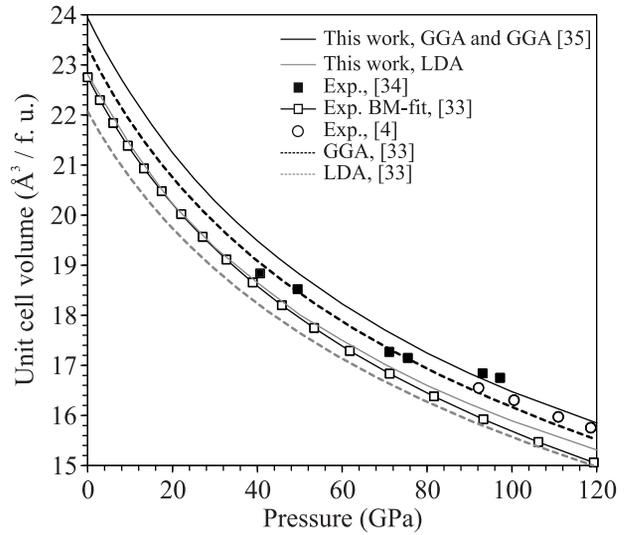


Рис. 2. Сравнение кривых сжимаемости фазы CO<sub>2</sub>-*I*4̄2d с данными предыдущих теоретических [33, 35] и экспериментальных (Exp.) работ [4, 33–34]

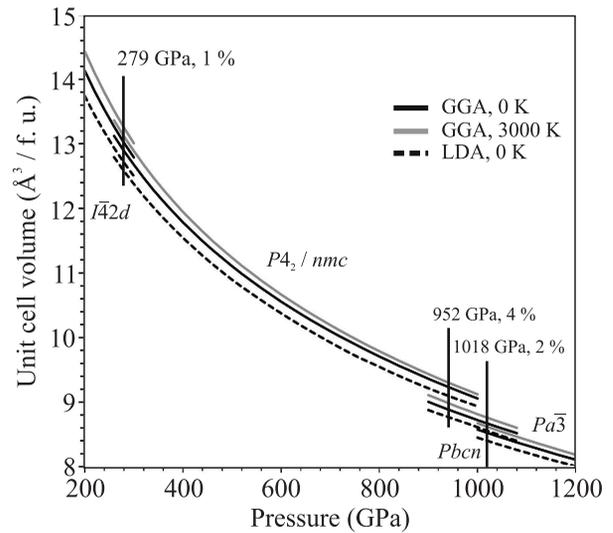


Рис. 3. Кривые сжимаемости фаз CO<sub>2</sub> в интервале давлений 200–1200 ГПа в области фазовых переходов, рассчитанные помощью методов GGA-PBE, LDA и GGA-PBE при 3000 К

–2 МПа/К. *PT* граница *P*4<sub>2</sub>/*nmc*–*Pbcn* имеет отрицательный наклон равный –10 МПа/К при 0–1000 К, который увеличивается до –33 МПа/К при 4000–5000 К. *PT*-граница *Pbcn*–*Pa*3̄ имеет небольшой отрицательный наклон в среднем –3 МПа/К (рис. 5). Расчеты с помощью методик LDA и SCAN при высоких температурах немного (в пределах 10 ГПа) занижают и завышают давления перехода, соответственно.

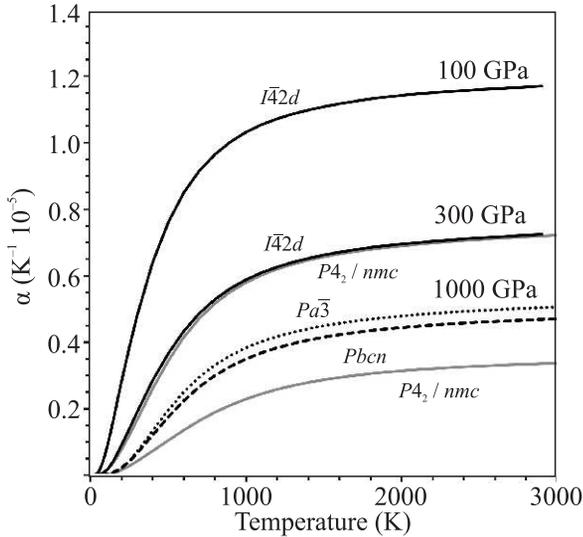


Рис. 4. Тепловое расширение фаз  $\text{CO}_2$ , рассчитанное при 300 К и разных давлениях (без учета ангармонических колебаний)

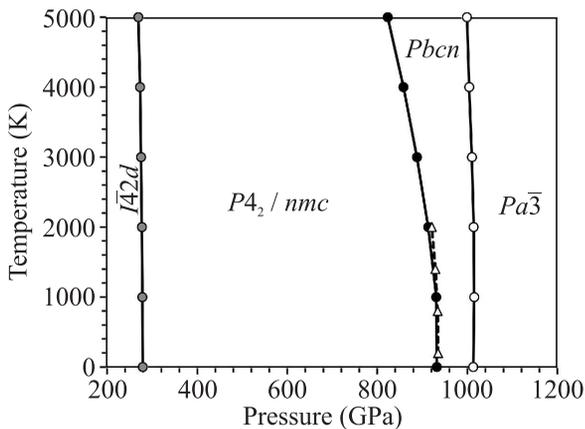


Рис. 5. Фазовая  $P$ - $T$  диаграмма  $\text{CO}_2$ , рассчитанная с помощью метода GGA-РВЕ. Пунктиром изображена граница  $P4_2/nmc$ – $Pbcn$  воспроизведенная из данных в работе [5]

Таким образом, с помощью первопринципных методов и высокотемпературных расчетов в квазигармоническом приближении в работе впервые были рассчитаны уравнения состояния стабильных фаз  $\text{CO}_2$  до давлений около 1600 ГПа. Показано, что высокобарические фазы  $P4_2/nmc$ ,  $Pbcn$  и  $Pa\bar{3}$  имеют довольно высокие модули сжатия (290–415 ГПа). Фазы с шестерной координацией атомов углерода  $Pbcn$  и  $Pa\bar{3}$  имеют более высокие значения коэффициента теплового расширения по сравнению с фазой  $P4_2/nmc$ . Соответственно, границы перехода в районе 900–1000 ГПа имеют отрицательный наклон.

**Финансирование работы.** Исследование выполнено при финансовой поддержке научной программы Национального Центра Физики и Математики (НЦФМ), проект “Исследования в сильных и сверхсильных магнитных полях”.

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

1. A. S. Naumova, S. V. Lepeshkin, P. V. Bushlanov, and A. R. Oganov, *J. Phys. Chem. A* **125**, 3936 (2021).
2. L. J. Conway, C. J. Pickard, and A. Hermann, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **118**, e2026360118 (2021).
3. K. D. Litasov, A. F. Goncharov, and R. J. Hemley, *Earth Planet. Sci. Lett.* **309**, 318 (2011).
4. K. F. Dziubek, M. Ende, D. Scelta, R. Bini, M. Mezouar, G. Garbarino, and R. Miletich, *Nat. Commun.* **9**, 3148 (2018).
5. C. Lu, M. Miao, and Y. Ma, *J. Amer. Chem. Soc.* **135**, 14167 (2013).
6. A. M. Teweldeberhan, B. Boates, and S. A. Bonev, *Earth Planet. Sci. Lett.* **373**, 228 (2013).
7. C. J. Wu, D. A. Young, P. A. Sterne, and P. C. Myint, *J. Chem. Phys.* **151**, 224505 (2019).
8. В. Н. Зубарев, Г. С. Телегин, *Доклады АН СССР* **142**(2), 309 (1962).
9. W. J. Nellis, A. C. Mitchell, F. H. Ree, M. Ross, N. C. Holmes, R. J. Trainor, and D. J. Erskine, *J. Chem. Phys.* **95**, 5268 (1991).
10. G. L. Schott, *Intl. J. High Pressure Res.* **6**, 187 (1991).
11. L. E. Crandall, J. R. Rygg, D. K. Spaulding, T. R. Boehly, S. Brygoo, and P. M. Celliers, *Phys. Rev. Lett.* **125**, 165701 (2020).
12. L. E. Crandall, J. R. Rygg, D. K. Spaulding, M. F. Huff, M. C. Marshall, and D. N. Polsin, *Phys. Plasmas* **28**, 022708 (2021).
13. B. Boates, A. M. Teweldeberhan, and S. A. Bonev, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109**, 14808 (2012).
14. G. Kresse and J. Furthmuller, *Comp. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
15. G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
16. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
17. H. K. Monkhorst and J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
18. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **132**, 15 (2010).
19. Y. Yao and Y. Kanai, *J. Chem. Phys.* **146**, 22 (2017).
20. C. J. Pickard and R. J. Needs, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 045504 (2006).
21. C. J. Pickard and R. J. Needs, *J. Phys. Condens. Matter* **23**, 053201 (2011).

22. A. R. Oganov and C. W. Glass, *J. Chem. Phys.* **124**, 244704 (2006).
23. A. R. Oganov, A. O. Lyakhov, and M. Valle, *Acc. Chem. Res.* **44**, 227 (2011).
24. A. O. Lyakhov, A. R. Oganov, H. T. Stokes, and Q. Zhu, *Comp. Phys. Comm.* **184**, 1172 (2013).
25. A. Togo and I. Tanaka, *Scr. Mater.* **108**, 1 (2015).
26. L. N. Kantorovich, *Phys. Rev. B* **51**, 3520 (1995).
27. L. N. Kantorovich, *Phys. Rev. B* **51**, 3535 (1995).
28. L. C. Gong, B. Y. Ning, C. Ming, T. C. Weng, and X. J. Ning, *J. Phys. Condens. Matter* **33**, 085901 (2020).
29. M. Matsui, G. D. Price, and A. Patel, *Geophys. Res. Lett.* **21**, 1659 (1994).
30. A. Metsue and T. Tsuchiya, *Geophys. J. Int.* **190**, 310 (2012).
31. K. D. Litasov, P. I. Dorogokupets, E. Ohtani, Y. Fei, A. Shatskiy, I. S. Sharygin, P. N. Gavryushkin, S. V. Rashchenko, Y. V. Seryotkin, Y. Higo, K. Funakoshi, A. D. Chanyshev, and S. S. Lobanov, *J. Appl. Phys.* **113**, 093507 (2013).
32. P. K. Das, C. E. Mohn, J. P. Brodholt, and R. G. Trønnes, *Amer. Mineral. J. Earth Planet. Mat.* **105**, 1014 (2020).
33. F. Datchi, B. Mallick, A. Salamat, and S. Ninet, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 125701 (2012).
34. Y. Seto, D. Nishio-Hamane, T. Nagai, N. Sata, and K. Fujino, *J. Phys. Conf. Ser.* **215**, 012015 (2010).
35. B. H. Cogollo-Olivo, S. Biswas, S. Scandolo, and J. A. Montoya, *Phys. Rev. Lett.* **124**, 095701 (2020).