

УДК 548

Влияние давления на структуру и электронные свойства кристаллогидратов карбоната кальция

Е.С. Бызова, Д.В. Корабельников

Кемеровский государственный университет (Кемерово, Россия)

The Effect of Pressure on the Structure and Electronic Properties of Hydrated Calcium Carbonates

E.S. Byzova, D.V. Korabel'nikov

Kemerovo State University (Kemerovo, Russia)

На основе теории функционала плотности (DFT) и метода линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) проведено исследование зависимости структуры и электронных свойств кристаллогидратов $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ от давления. Расчеты проведены с помощью программного пакета CRYSTAL17 и градиентного функционала PBE. Вычислены параметры решеток кристаллогидратов карбоната кальция и их зависимости от внешнего гидростатического давления. Представленные в настоящей работе расчетные данные хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными измерениями. На основе вычисленных зависимостей структурных параметров от давления получены зависимости линейной сжимаемости от направления. Показано, что линейная сжимаемость гексагидрата карбоната кальция, в отличие от моногидрата карбоната кальция, является сильно анизотропной (наименьшая и наибольшая величины сжимаемости соотносятся как $K_{\text{max}}/K_{\text{min}} \sim 4$). При этом максимальная сжимаемость реализуется не вдоль кристаллографических осей, а между ними (между осями a и c). Объемный модуль сжатия для моногидрата ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) больше, чем для гексагидрата ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Вычислены полные и парциальные плотности электронных состояний для $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Также для кристаллогидратов карбоната кальция установлены зависимости ширины запрещенных зон от давления. Показано, что с ростом давления ширина запрещенной зоны для $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ увеличивается в большей степени, чем для $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: кристаллогидраты, карбонат кальция, расчеты, давление, структура, сжимаемость, плотности состояний, ширина запрещенной зоны.

This paper studies the effect of pressure on the structure and electronic properties of $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystalline hydrates. The study is based on the density functional theory (DFT) and the linear combination of atomic orbitals (LCAO) method. Calculations are performed using the CRYSTAL17 software package and the PBE gradient functional. The calculated lattice parameters of hydrated calcium carbonates and their dependence on external hydrostatic pressure are shown to be in good agreement with the available experimental measurements. Dependencies of linear compressibility on the direction are obtained using the calculated pressure dependencies of the structural parameters. It is demonstrated that the linear compressibility of calcium carbonate hexahydrate, in contrast to calcium carbonate monohydrate, is highly anisotropic (the smallest and largest compressibility values are correlated as $K_{\text{max}}/K_{\text{min}} \sim 4$). In this case, the maximum compressibility is located between crystallographic axes (between the axes a and c) and not along the crystallographic axes. The bulk modulus for the monohydrate ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) is greater than for the hexahydrate ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Total and partial densities of electronic states for $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ are calculated. Also, dependencies of the band gap width on pressure for hydrated calcium carbonates are established. It is shown that, with increasing pressure, the increase of the band gap is greater for $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ than for $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Key words: crystalline hydrates, calcium carbonate, calculations, pressure, structure, compressibility, density of states, band gap.

DOI 10.14258/izvasu(2020)4-05

Введение

Карбонаты являются основными участниками углеродного цикла в мантии Земли [1, 2]. Карбонат кальция (CaCO_3) широко используется в быту, промышленности, строительстве и является важной частью глобального углеродного цикла. Кроме того, CaCO_3 может быть использован при создании микролинз и оптических устройств [3, 4]. Карбонат кальция является резервуаром неорганического углерода, который влияет на глобальное потепление. Интересно отметить, что карбонат кальция встречается в живых организмах, где они синтезируются и стабилизируются посредством процесса биоминерализации [5, 6]. Взаимодействие карбонатов с углекислым газом и водой играет важную роль в углеродном цикле [7]. Известно, что CaCO_3 образует кристаллогидраты, такие как моногидрат ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и гексагидрат ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Эти кристаллогидраты встречаются на дне морей и озер, а также как продукт в системах кондиционирования воздуха [8]. Гидраты $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ являются прекурсорами стабильных карбонатов.

Свойства безводной фазы карбоната кальция хорошо изучены. При этом в значительно меньшей степени исследованы свойства его кристаллогидратов. Экспериментальные измерения структурных параметров $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ дифракционными методами проведены в [9, 10]. Моногидрат имеет гексагональную структуру (группа $P3_1$), тогда как гексагидрат относится к моноклинной системе с пространственной группой $C2/c$. Кристаллические структуры рассматриваемых гидратов достаточно сложные и включают 72 и 92 атома на элементарную ячейку $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ соответственно. Объемная и линейная сжимаемость гексагидрата карбоната кальция изучалась экспериментально методом синхротронной рентгеновской дифракции при давлениях до 4 ГПа в работе [11]. Первопринципные расчеты кристаллической структуры гидратированных карбонатов кальция с помощью гибридного функционала PBE0 и базисных наборов Гауссова типа проводились в [12]. В работе [13] представлены результаты теоретического исследования (на основе DFT-PBE расчетов в базе плоских волн) структуры и электронных свойств $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при нормальных условиях.

Влияние давления на структуру и электронные свойства оксианионных кристаллогидратов нитрата и перхлоратов металлов ($\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) исследованы с помощью теории функционала плотности (DFT) и метода линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) в работе [14]. Установлена сильная анизотропия сжимаемости и даже отрицательная сжимаемость в некоторых направлениях. В то же время, насколько нам известно,

первопринципные расчеты зависимости структуры и электронных свойств кристаллогидратов карбоната кальция от давления не проводились. Целью настоящей работы является *ab initio* исследование влияния давления на характеристики структуры и электронных свойств $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Метод

Компьютерные расчеты являются эффективным способом моделирования физических и химических свойств твердых тел на атомном уровне. При этом теория функционала плотности стала наиболее популярным методом вычислительной физики и химии [15], во многих случаях позволяющим получать и предсказывать результаты, которые хорошо подтверждаются экспериментальными данными.

В настоящей работе DFT расчеты полной энергии, геометрии и электронной структуры кристаллогидратов при различных давлениях выполнены с помощью программы CRYSTAL17 [16] и градиентного функционала PBE [17]. В вычислениях использовались базисные наборы атомных орбиталей 86-511d3G, 6-31d1G, 6-31d1G и 3-1p1G [18] для атомов кальция, углерода, кислорода и водорода соответственно. Первопринципное определение кристаллической структуры было проведено путем оптимизации геометрии, для которой в качестве начального приближения использовались экспериментальные данные. Допускалась релаксация всех атомов и параметров решетки согласно алгоритму Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [19]. Сходимость по энергии была лучше чем 10^{-8} эВ. Построение 3D-зависимостей от направления линейных сжимаемостей кристаллов проводилось с помощью программы PASCAL [20].

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены оптимизированные примитивные ячейки рассматриваемых кристаллогидратов. Прежде всего рассмотрим структурные параметры моногидрата и гексагидрата карбоната кальция при нормальном давлении.

В таблице приведены вычисленные параметры ячеек $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при нормальном давлении, а также для сравнения показаны имеющиеся экспериментальные [9, 10] и расчетные [12] данные. Из таблицы следует, что рассчитанные постоянные решетки (a , b , c) и объемы (V) кристаллогидратов согласуются со своими экспериментальными значениями. Имеющиеся отличия в сторону занижения (на ~1-3 %) обусловлены тем, что расчеты отвечают статической решетке ($T=0$ К) и не учитывают тепловое расширение. Так, согласно экспериментальным данным [7], при понижении температуры от 293 К до 114 К объем $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ уменьшается на 1.6 %.

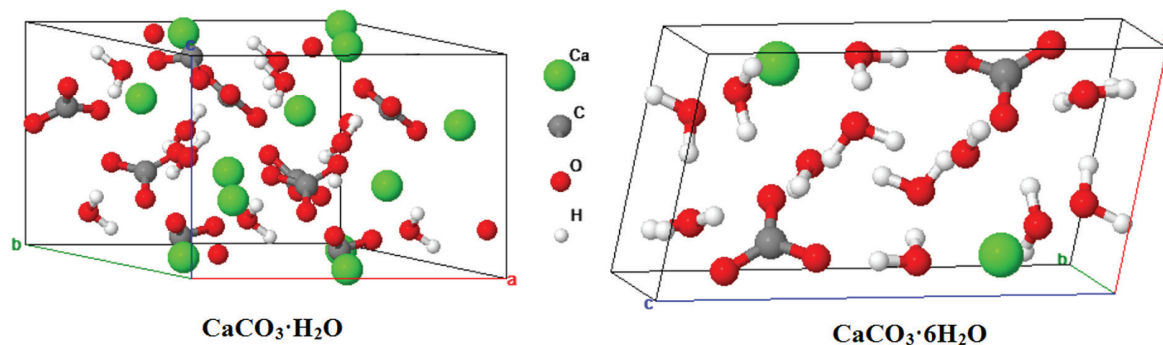


Рис. 1. Оптимизированные примитивные ячейки $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Таблица

Рассчитанные и экспериментальные параметры элементарной ячейки для моногидрата и гексагидрата карбоната кальция

Гидраты	Метод	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
$\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	расч.	10.521	10.521	7.531	90	721.98
	расч.[12]	10.471	10.471	7.532	90	715.21
	эксп.[9]	10.555	10.555	7.564	90	729.79
$\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	расч.	8.667	8.233	10.814	108.27	732.68
	расч.[12]	8.679	8.245	10.830	108.90	733.18
	эксп.[10]	8.813	8.311	11.018	110.42	756.30

Далее рассмотрим влияние давления на структурные параметры кристаллогидратов. На рисунке 2 показаны вычисленные в данной работе зависимости от давления параметров решетки a , b , c и объемов V для гидратов $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Видно, что для $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ рассчитанные зависимости согласуются с имеющимся экспериментом [11]. Некоторые отличия от эксперимента связаны с температурной зависимостью параметров ячейки (расчет при $T=0$ К, тогда как эксперимент при $T=293$ К).

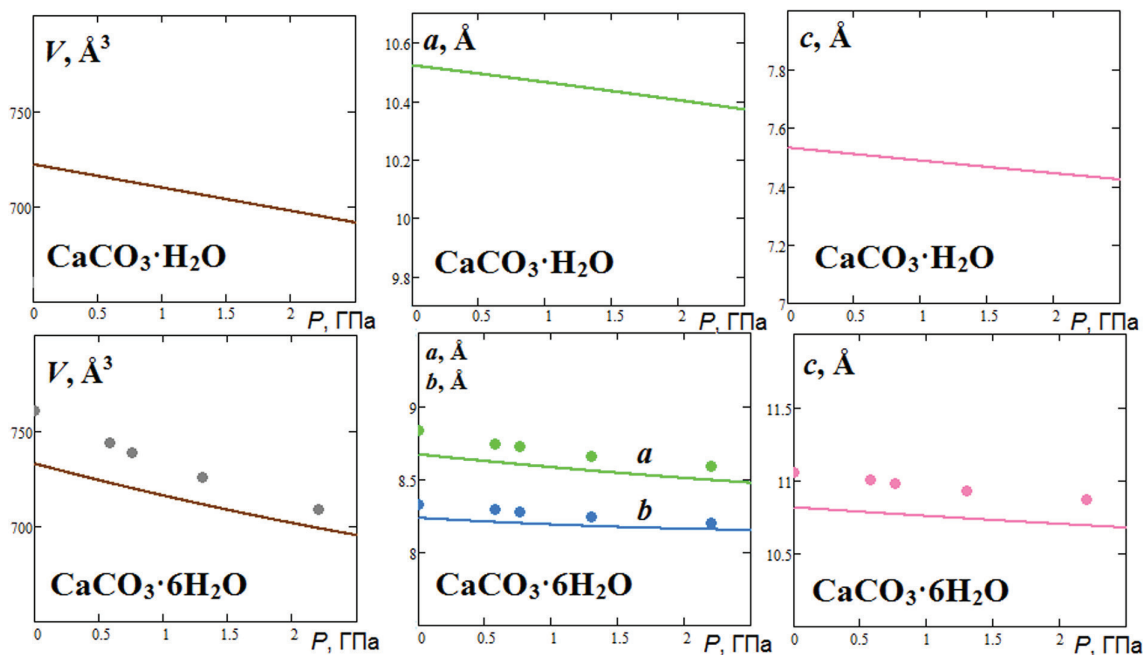


Рис. 2. Вычисленные зависимости от давления параметров решетки a , b , c и объемов V (сплошные линии) для гидратов $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в сравнении с экспериментом (точки) [11]

На основе рассчитанных зависимостей параметров ячейки кристаллогидратов от давления были вычислены 3D-зависимости от направления их линейных сжимаемостей K_l (рис. 3). Для моногидрата карбоната кальция сжимаемость почти изотропна, и различия линейных сжимаемостей не превышают 10 %. Видно, что линейная сжимаемость гексагидрата карбоната кальция, в отличие от моногидрата карбоната кальция, является сильно анизотропной (рис. 3).

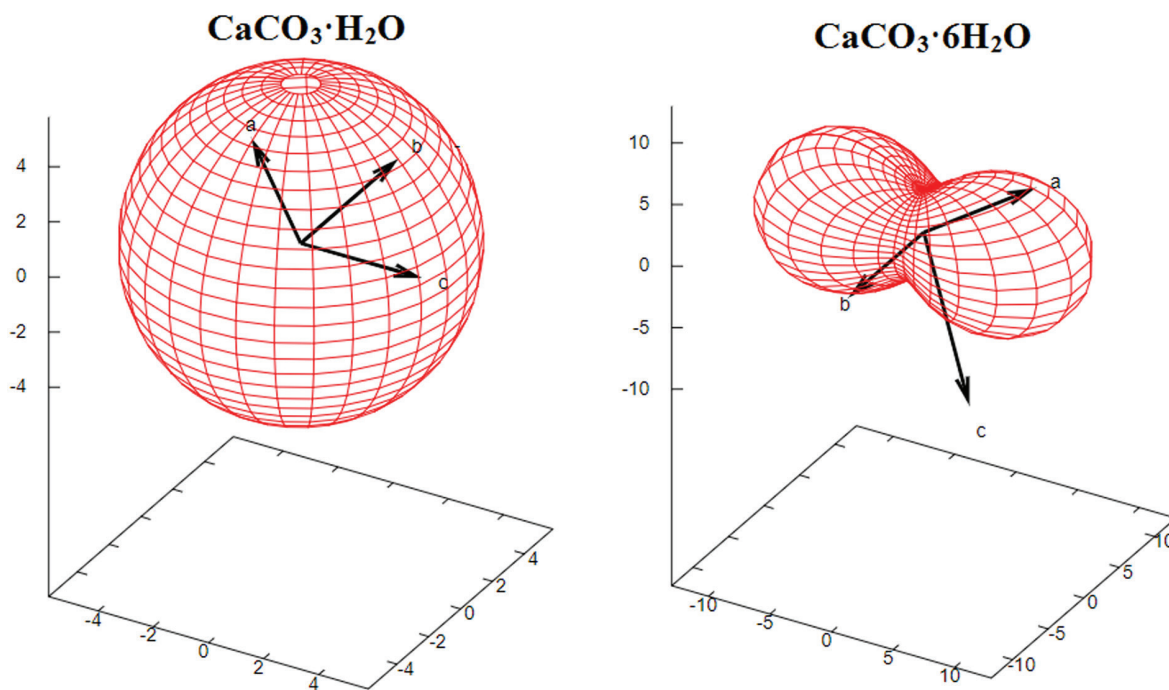


Рис. 3. Вычисленные 3D-зависимости от направления линейных сжимаемостей K_l (ГПа^{-1}) для кристаллогидратов $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Также интерес представляют энергетическое распределение и природа электронных состояний рассматриваемых кристаллогидратов. На рисунке 4 для них показаны рассчитанные полные и парциальные плотности электронных состояний $N(E)$. Энергия верхних занятых состояний положена равной нулю. Для моногидрата карбоната кальция верхние валентные состояния и нижние незанятые имеют преимущественно анионную природу. При этом состояния атомов кислорода карбонат анионов формируют верхние заполненные состояния, тогда как состояния атомов углерода — дно зоны проводимости. Для гексагидрата карбоната кальция, в отличие от $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, самые нижние незанятые состояния отвечают гибридизации состояний молекул воды и анионов. Верхние валентные состояния и незанятые при ~ 5.7 эВ, для $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, как и для моногидрата $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, имеют преимущественно анионную природу. Для моногидрата карбоната кальция полосы $N(E)$ при энергиях $\sim -7.5, -4, -2.5$ эВ образуются в результате гибри-

Наименьшая и наибольшая величины сжимаемости соотносятся как $K_{\text{max}}/K_{\text{min}} = 3.7$. При этом максимальная линейная сжимаемость (12.99 ГПа^{-1}) реализуется не вдоль кристаллографических осей, а между осей a и c . Объемные сжимаемости для рассматриваемых кристаллогидратов различны. Так, объемный модуль сжатия для моногидрата $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (54 ГПа) на 32 % больше, чем для гексагидрата $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (41 ГПа).

дизации состояний молекул воды и карбонат анионов. С другой стороны, для $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ состояния с энергиями ~ -7.5 и -4 эВ являются преимущественно состояниями молекул воды. Полоса при энергии ~ -1.5 эВ отвечает смешанным состояниям атомов кислорода молекул воды и анионов гексагидрата. Область при $E \sim 8-10$ эВ для $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ формируется состояниями катионов кальция.

Далее рассмотрим влияние давления на электронные свойства кристаллогидратов. На рисунке 5 для гидратов $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ представлены вычисленные в настоящей работе ширины запрещенных зон E_g в зависимости от давления. Видно, что с ростом давления до 2.5 ГПа ширина запрещенной зоны для $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (~ 5.7 эВ) возрастает на ~ 0.02 эВ, тогда как рост E_g для $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (~ 5.2 эВ) составляет ~ 0.3 эВ. Таким образом, с ростом давления ширина запрещенной зоны для $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ увеличивается на порядок больше (~ 15 раз), чем для $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

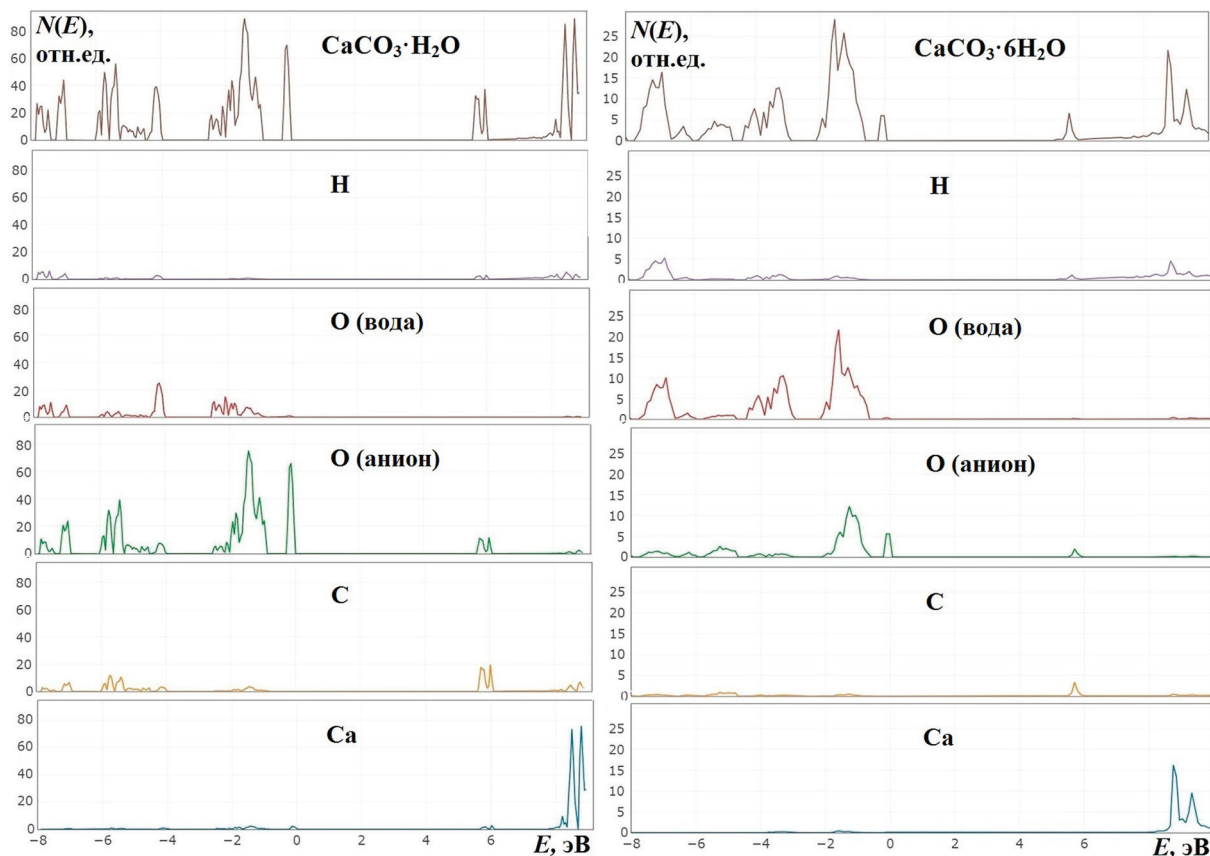


Рис. 4. Полные и парциальные плотности электронных состояний $N(E)$ для кристаллогидратов $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

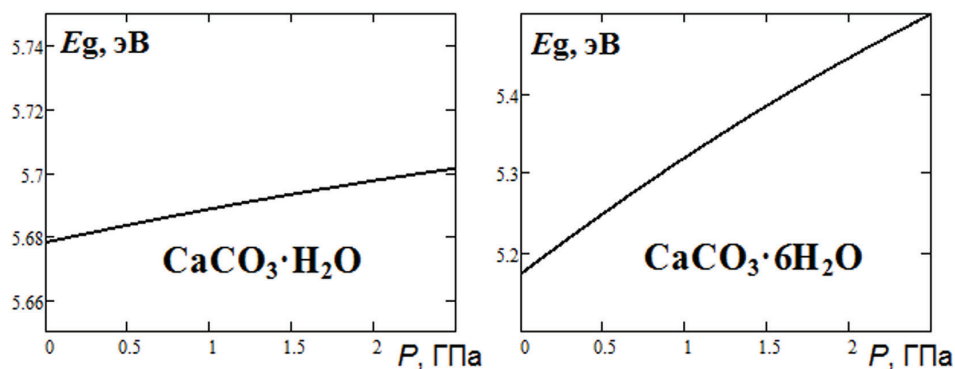


Рис. 5. Зависимости от давления ширины запрещенных зон для кристаллогидратов $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Заключение

В представленной работе с помощью компьютерных расчетов на основе программного пакета CRYSTAL17 проведено моделирование влияния давления на структуру и электронные свойства кристаллогидратов карбоната кальция. Для $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ вычислены параметры решеток при различных давлениях, объемные модули и линейные сжимаемости в зависимости от направлений.

Полученные расчетные результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными измерениями. Кроме того, в исследовании для рассматриваемых кристаллогидратов вычислены и показаны полные и парциальные плотности электронных состояний. Рассчитаны ширины запрещенных зон $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от давления. На основе анализа полученных результатов можно сделать следующие выводы.

Для гексагидрата карбоната кальция, в отличие от моногидрата карбоната кальция, характерна сильная анизотропия линейной сжимаемости. При этом соотношение между величинами наибольшей и наименьшей сжимаемости составляет ~ 4 . Максимальная сжимаемость реализуется не вдоль кристаллографических осей, а между осей a и c .

Объемный модуль сжатия для моногидрата карбоната кальция почти на треть больше, чем для гексагидрата $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Верхние заполненные состояния $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ формируются преимущественно со-

стояниями атомов кислорода карбонат анионов. Для $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ состояния молекул воды играют существенно большую роль в формировании валентных и нижних незанятых состояний, чем для $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ширина запрещенной зоны гексагидрата меньше, чем моногидрата карбоната кальция. Внешнее давление приводит к увеличению ширины запрещенной зоны, причем на порядок больше для $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, чем для $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Библиографический список

- Javoy M., Pineau F., Allbreg C. Carbon geodynamic cycle // *Nature*. 1982. Vol. 300. DOI: 10.1038/300171a0.
- Zhang Y., Zindler A. Distribution and evolution of carbon and nitrogen in Earth // *Earth Planet. Sci. Lett.* 1993. Vol. 117. DOI: 10.1016/0012-821X(93)90088-Q.
- Lee K., Wagermaier W., Masic A., Kommareddy K.P., Bennet M. Self-assembly of amorphous calcium carbonate microlens arrays // *Nature Comm.* 2012. Vol. 3. DOI: 10.1038/ncomms1720.
- Hirano S., Yogo T., Kikuta K. Synthetic calcite single crystals for optical device // *Prog. Crystal Growth and Charact.* 1991. Vol. 23. DOI: 10.1016/0960-8974(92)90027-N.
- Addadi L., Raz S., Weiner S. Amorphous calcium carbonate and its roles in biomineralization // *Adv. Mater.* 2003. Vol. 15. DOI: 10.1002/adma.200300381.
- Nooijer L.J., Spero H.J., Erez J., Bijma J., Reichart G.J. Biomineralization in perforate foraminifera // *Earth-Science Reviews*. 2014. Vol. 135. DOI: 10.1016/j.earscirev.2014.03.013.
- Lennie A.R., Tang C.C., Thompson S.P. The structure and thermal expansion behavior of ikaite, $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, from $T=114$ to $T=293$ K // *Mineral. Magaz.* 2004. Vol. 68. DOI: 10.1180/0026461046810176.
- Marschner H. Hydrocalcite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and nesquehonite ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) in carbonate scales // *Science*. 1969. Vol. 165. DOI: 10.1126/science.165.3898.1119.
- Swainson I.P. The structure of monohydrocalcite and the phase composition of the beachrock deposits of Lake Butler and Lake Fellmongery // *Am. Mineral.* 2008. Vol. 93. DOI: 10.2138/am.2008.2825.
- Tateno N., Kyono A. Structural change induced by dehydration in ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) // *J. Mineral. Petrol. Sci.* 2014. Vol. 109. DOI: 10.2465/jmps.140320.
- Lennie A.R. Ikaite ($\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) compressibility at high water pressure: a synchrotron X-ray diffraction study // *Mineral. Magaz.* 2005. Vol. 69. DOI: 10.1180/0026461056930254.
- Demichelis R., Raiteri P., Gale J.D. Structure of hydrated calcium carbonates: A first-principles study // *J. Cryst. Growth*. 2014. Vol. 401. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2013.10.064.
- Costa S.N., Freire V.N., Caetano E.W., Maia F.F., Barboza C.A. DFT Calculations with van der Waals Interactions of Hydrated Calcium Carbonate Crystals $\text{CaCO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O}, 6\text{H}_2\text{O})$: Structural, Electronic, Optical, and Vibrational Properties // *J. Phys. Chem. A*. 2016. Vol. 120. DOI: 10.1021/acs.jpca.6b05436.
- Korabel'nikov D.V., Zhuravlev Yu.N. Compressibility Anisotropy and Electronic Properties of Oxyanionic Hydrates // *J. Phys. Chem. A*. 2017. Vol. 121. DOI: 10.1021/acs.jpca.7b04776.
- Becke A.D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics // *J. Chem. Phys.* 2014. Vol. 140. DOI: 10.1063/1.4869598.
- Dovesi R., Erba A., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M., Civalleri B. Quantum-mechanical condensed matter simulations with CRYSTAL // *WIREs Comput. Mol. Sci.* 2018. Vol. 8. DOI: 10.1002/wcms.1360.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
- CRYSTAL-Basis Sets Library. URL: <https://www.crystal.unito.it/basis-sets.php>.
- Broyden C.G. The convergence of a class of double-rank minimization algorithms // *J. Appl. Math.* 1970. Vol. 6. DOI: 10.1093/imamat/6.3.222.
- Cliffe M.J., Goodwin A.L. PASCAL: a principal axis strain calculator for thermal expansion and compressibility determination // *J. Appl. Cryst.* 2012. Vol. 45. DOI: 10.1107/S0021889812043026.