

04,07

***Ab initio* исследования влияния давления на структуру, электронные и упругие свойства карбонатов щелочных–щелочно-земельных металлов**

© Ю.Н. Журавлев

Кемеровский государственный университет,
Кемерово, Россия

E-mail: zhur@kemsu.ru

Поступила в Редакцию 25 мая 2022 г.

В окончательной редакции 19 июля 2022 г.

Принята к публикации 19 июля 2022 г.

Методами теории функционала плотности с градиентным PBE функционалом и дисперсионной поправкой D3(BJ) в базе локализованных орбиталей пакета CRYSTAL17 проведено исследование влияния давления на структурные, электронные и упругие свойства $K_2Ca(CO_3)_2$, $K_2Mg(CO_3)_2$, $Na_2Ca_2(CO_3)_3$, $Na_2Mg(CO_3)_2$. Определены параметры уравнения состояния в форме Берча–Мурнагана третьего порядка и показано, что равновесный объем и модуль сжимаемости линейно зависят от среднего радиуса катиона. Под давлением ширины верхних валентных зон увеличиваются максимально в $K_2Ca(CO_3)_2$ и минимально в $Na_2Ca_2(CO_3)_3$, а центры тяжести катионных состояний смещаются на ~ 0.2 eV. Рассчитаны упругие постоянные и поликристаллические модули, которые увеличиваются с уменьшением среднего радиуса катиона. Модуль сдвига для $K_2Ca(CO_3)_2$ и $K_2Mg(CO_3)_2$ уменьшается с ростом давления и это приводит к аномальному поведению продольной и поперечной скорости акустической волны.

Ключевые слова: *ab initio* расчеты, бюклиит, эйтелит, шортит, уравнение состояния, упругие модули, плотность состояний, давление.

DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53326.386

1. Введение

Карбонаты щелочных, щелочно-земельных металлов играют важную роль в процессах частичного плавления мантийного вещества, метасоматических процессах, алмазообразования и в глубинном цикле углерода [1–3]. С практической точки зрения они могут быть интересны для решения проблемы сокращения выбросов двуокси углерода за счет его улавливания и секвестрации. В результате химических реакций с оксидами MgO, CaO при участии Na_2CO_3 , K_2CO_3 образуются двойные соли $Na_2Mg(CO_3)_2$, $K_2Mg(CO_3)_2$ [4,5]. Кроме того, системы K_2CO_3 –CaCO₃, Na_2CO_3 –CaCO₃ важны в материаловедении, как источник новых материалов с нелинейно-оптическими свойствами [6].

Двойные карбонаты щелочных натрия (Na), калий (K) и щелочноземельных магний Mg, кальций Ca металлов существуют в природе в виде минералов бюклиита (карбонат калия-кальция с химической формулой $K_2Ca(CO_3)_2$), эйтелита (карбонат натрия-магния с химической формулой $Na_2Mg(CO_3)_2$) шортита (карбонат натрия-кальция с химической формулой $Na_2Ca_2(CO_3)_3$). $K_2Mg(CO_3)_2$ в природе не встречается и имеет искусственное происхождение. При атмосферном давлении $K_2Ca(CO_3)_2$ и $K_2Mg(CO_3)_2$ кристаллизуются в тригональную решетку с пространственной группой $R\bar{3}m$ (N 166) [7,8], $Na_2Mg(CO_3)_2$ — в решетку с симметрией $R\bar{3}$ (N 148) [9]. Топологии бюклиита и эйтелита сходны,

но разная ориентация карбонатных групп и разные координационные полиэдры щелочных металлов приводят к наличию или отсутствию зеркальной плоскости. Шортит имеет орторомбическую структуру с пространственной группой $Amm2$ (N 38) [10].

Исследования фазовых диаграмм двойных карбонатов при высоких давлениях позволяют выявить ряд новых фазовых состояний кристаллов [11], которые еще предстоит открыть [12]. Поэтому структурные свойства двойных кристаллов под давлением изучались с помощью синхротронного излучения в [13], где показано, что сжимаемость карбонатов калия (натрия)–магния ниже, чем у магнезита и доломита, а $K_2Mg(CO_3)_2$ переходит в моноклинную полиморфную форму при 8.05 GPa. Исследования [14] показали, что эйтелит является стабильной полиморфной модификацией, по крайней мере, до 6.6 GPa. Поведение шортита под давлением изучалось в [15], где установлено, что выше 15 GPa появляется фаза шортит-II с группой симметрии Pm , а в интервале 12–30 GPa кристаллизуется фаза шортит-III, группа симметрии которой пока не определена. Теоретическими методами упругие, термодинамические и динамические свойства шортита, в том числе под давлением, изучались в [16].

Электронные свойства карбонатов со структурой кальцита, доломита методом рентгеноспектрального микронзондового анализа изучались в [17]. Однако, экспериментальные и микроскопические исследования струк-

турных, электронных и упругих свойств двойных карбонатов со структурой бюклиита и эйтелита под давлением отсутствуют. Поэтому в настоящей работе первопринципными методами теории функционала плотности (DFT) с различными функционалами и базисами локализованных орбиталей вычисляются кристаллическая структура, зонная структура и плотности электронных состояний, упругие постоянные и модули $K_2Ca(CO_3)_2$, $K_2Mg(CO_3)_2$, $Na_2Ca_2(CO_3)_3$ и $Na_2Mg(CO_3)_2$ в интервале давлений от атмосферного (0 ГПа) до 10 ГПа.

2. Метод расчета

Структура и электронные свойства карбонатов металлов исследовались методами теории функционала плотности в пакете программного обеспечения CRYSTAL17 [18]. Кристаллические орбитали задаются линейными комбинациями блоховских функций, определяемых в терминах локализованных атомных орбиталей гауссова типа, чьи экспоненты и коэффициенты определяются из полноэлектронного набора для атомов углерода, кислорода, магния, кальция в [19], натрия, калия [20].

Расчеты проводились в обобщенно-градиентном приближении с PBE функционалом [21]. Использовались также градиентный функционал PBESOL [22], гибридный PBESOL0, с обменно-корреляционным функционалом [22] и 25% обменом по Хартри–Фоку, а также гибридный функционал B3LYP, который сочетает в себе 20% обмен по Хартри–Фоку с обменным функционалом ВЕКЕ [23] и корреляционным функционалом LYP [24], который ранее [25,26] хорошо зарекомендовал себя в расчетах колебательных свойств карбонатов щелочноземельных металлов. Обратное пространство дискретизируется с использованием сетки Монкхорста–Пака [27] с 216 независимыми k -точками в неприводимой части зоны Бриллюэна. Точность процедуры самосогласования была не меньше чем 10^{-9} а. е. (1 а. е. = 27.21 эВ).

Правильное описание нековалентных взаимодействий требует включения эффектов корреляции на большие расстояния, которые отсутствуют в DFT-методах. Способ учета недостающей энергии дисперсионного взаимодействия состоит в увеличении полной энергии, рассчитанной для заданного приближения плотности [28]: $E_{DFT-D3} = E_{DFT} + E_{disp}$, где E_{DFT} — обычная самосогласованная энергия Кона–Шема, полученная с помощью функционала, а E_{disp} эмпирическая дисперсионная поправка. В настоящем исследовании применялась хорошо известная схема Гримма [29], а дисперсионная поправка выбирается в форме D3(BJ) [30].

Тензор упругих постоянных рассчитывался с помощью алгоритма [31,32], в соответствии с которым они могут быть определены как вторая производная плотности энергии по паре деформаций η в обозначениях

Фойгта:

$$C_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \eta_\alpha \partial \eta_\beta} \right) \Big|_{\eta=0},$$

где V — объем кристаллической ячейки, $\alpha, \beta = 1, \dots, 6$ ($1 = xx; 2 = yy; 3 = zz; 4 = yz; 5 = xz; 6 = xy$). Вторая производная здесь вычисляется численно, как первая производная от аналитического градиента полной энергии.

Для исследования влияния давления на структуру и электронные свойства использовались уравнения состояния (ЕoS) в параметризации Берча–Мурнагана [33]. Параметры уравнения определяются с помощью процедуры [34] путем подгонки соответствующего аналитического выражения под рассчитанные кривые зависимости энергии и давления от объема элементарной ячейки $E(V), P(V)$:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} ((x^{-2} - 1)^3 B_1 + (x^{-2} - 1)^2 (6 - 4x^{-2})), \quad (1)$$

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} (x^{-7} - x^{-5}) \left(1 + \frac{3}{4} (B_1 - 4)(x^{-2} - 1) \right), \quad (2)$$

Здесь $x = (V/V_0)^{1/3}$, $B_0 = -V(\partial P/\partial V)_T$ — изотермический модуль объемного сжатия и $B_1 = (\partial B/\partial P)_T$ его первая производная по давлению при $x = 1$. Величины E_0, V_0, B_0, B_1 являются четырьмя параметрами уравнения состояния (1). Они имеют следующий смысл: V_0 — объем при энергетическом минимуме, E_0 — определяет глубину кривой $E(V)$, а B_0 и B_1 — ее форму. Для экспериментальных исследований часто используют форму уравнения (2), где B_1 полагают равным 4, и тогда в уравнении состояния остаются только два параметра V_0 и B_0 . Это уравнение будем далее обозначать как ЕoS BM2, а уравнение в форме (2) как ЕoS BM3.

3. Кристаллическая структура и электронные свойства карбонатов

Основой первопринципных исследований является расчет кристаллической структуры, с которой дальше изучаются различные физико-химические свойства твердых тел. В теории функционала плотности в определении структуры важную роль играет выбор функционалов. Для оценки точности их применения использовались среднеквадратичные отклонения Δ полученных теоретических значений от экспериментальных значений постоянных элементарной ячейки и неэквивалентных межуатомных расстояний $K(Na)-O$, $Ca(Mg)-O$ и $C-O$. В $K_2Ca(CO_3)_2$ для шести структурных параметров среднеквадратичное отклонение для функционала PBE-D3 равно 0.63%, PBESOL — 1.18%, PBESOL0 — 1.42%, B3LYP — 1.28%. Функционал B3LYP с дисперсионной поправкой D3 дает самое большое отклонение в 1.46%. В такой же последовательности функционалов для $K_2Mg(CO_3)_2$ среднеквадратичные отклонения равны 0.48, 0.81, 1.14, 1.52%. При этом, функционалы

Таблица 1. Постоянные решетки a , b , c , объем элементарной ячейки V , средние расстояния между атомами металла M (K, Na) и кислорода O , металла $M1$ (Ca, Mg) и кислорода, углерода C и кислорода, рассчитанные методом PBE-D3 и измеренные экспериментально Exp[Ref]

| Метод | a , Å | b , Å | c , Å | V , Å ³ | M-O, Å | M1-O, Å | C-O, Å |
|---|---------|---------|---------|----------------------|--------|---------|--------|
| K₂Ca(CO₃)₂ | | | | | | | |
| Exp [36] | 5.3822 | 5.3822 | 18.156 | 455.481 | 2.8779 | 2.3214 | 1.2843 |
| PBE-D3 | 5.3902 | 5.3902 | 18.0258 | 453.555 | 2.8670 | 2.3162 | 1.2973 |
| K₂Mg(CO₃)₂ | | | | | | | |
| Exp [13] | 5.154 | 5.154 | 17.288 | 397.7 | 2.797 | 2.096 | 1.288 |
| PBE-D3 | 5.1704 | 5.1704 | 17.1834 | 397.815 | 2.7913 | 2.0993 | 1.2975 |
| Na₂Ca₂(CO₃)₃ | | | | | | | |
| Exp [15] | 4.9571 | 11.0514 | 7.1242 | 390.28 | 2.4481 | 2.5061 | 1.2914 |
| PBE-D3 | 4.9585 | 11.0801 | 7.0977 | 389.956 | 2.4422 | 2.5032 | 1.2965 |
| Na₂Mg(CO₃)₂ | | | | | | | |
| Exp [13] | 4.939 | 4.939 | 16.382 | 346.0 | 2.6287 | 2.077 | 1.282 |
| PBE-D3 | 4.9575 | 4.9575 | 16.2766 | 346.432 | 2.6275 | 2.0810 | 1.2960 |

PBESOL, PBESOL0 приводят к заниженным значениям объема элементарной ячейки: в K₂Ca(CO₃)₂ соответственно 445.79, 440.65 Å³, а ВЗЛР, наоборот, к завышенным — 470.09 Å³. Метод ВЗЛР-D3 уменьшает объем до 440.861 Å³, что, однако, значительно меньше, чем в эксперименте. Вместе с тем, гибридные функционалы обеспечивают лучшее совпадение расстояний C-O, что важно для расчетов частот атомных колебаний.

В настоящей работе используется базис локализованных орбиталей и для проверки его влияния на полученные результаты также применялся набор PWB-DZVP [35], содержащий большее, чем в [19,20] число гауссиан и учитывающий эффекты поляризации. С этим базисным набором среднеквадратичные отклонения в той же последовательности функционалов для K₂Ca(CO₃)₂ равны 1.43, 1.52, 1.42, 1.27% и для K₂Mg(CO₃)₂ — 1.21, 1.34, 1.42, 1.53%. Таким образом, этот базисный набор не приводит к лучшим результатам. Для Na₂Mg(CO₃)₂ с семью и Na₂Ca₂(CO₃)₃ с девятнадцатью неэквивалентными кристаллографическими параметрами отклонения Δ для функционалов PBE-D3 и ВЗЛР равны, соответственно 0.79, 0.87% и 0.55, 1.12%. Таким образом, метод расчета PBE-D3 является оптимальным, и в табл. 1 приведены теоретические и экспериментальные кристаллические параметры карбонатов, полученные с его помощью.

В кристаллической структуре бючилиита каждый атом калия окружен шестью атомами кислорода на расстоянии 2.822 Å и тремя атомами кислорода на расстоянии 2.957 Å. Радиус катиона калия, заряд которого по схеме Малликена равен +0.92|e|, e — заряд электрона, для координационного числа $N_O = 9$ по данным [37] равен 1.55 Å. В свою очередь каждый атом кальция окружен шестью атомами кислорода на расстоянии 2.316 Å

и радиус его катиона с зарядом +1.68|e| равен 1.00 Å. Ион карбоната CO₃^{-1.76} имеет пирамидальное строение с высотой 0.012 Å и расстоянием C-O в 1.297 Å. В K₂Mg(CO₃)₂ ион магния с зарядом +1.675|e| имеет размер 0.72 Å [37], а соответствующие расстояния Mg-O уменьшаются до 2.099 Å.

В структуре зейтелита каждый атом Na окружен тремя атомами кислорода на расстоянии 2.316 Å, тремя на расстоянии 2.596 Å и еще тремя на 2.971 Å, так что для координационного числа 9 радиус иона равен 1.24 Å [37]. Октаэдрическое окружение магния также сохраняется, а длина связи уменьшается до 2.081 Å. Высота пирамиды CO₃^{-1.75} увеличивается до 0.023 Å.

Структура орторомбического шортита существенно отличается от тригональных карбонатов. Прежде всего, здесь больше неэквивалентных в кристаллографическом отношении атомов. Так для атома Na1 ближайшее окружение состоит из двух атомов кислорода O1 на расстоянии 2.423 Å, четырех атомов O2 на расстоянии 2.528 Å и двух атомов O3 на расстоянии 2.611 Å. Для другого атома Na2 окружение иное: четыре атома O2 на 2.300 Å и два атома O4 на 2.406 Å. Разные координационные числа 8 и 6 обуславливают и разный заряд катионов +0.937 и +0.939|e| и их разные ионные радиусы, соответственно 1.18 и 1.02 Å [37]. Координационное число кальция здесь увеличивается до 9, и его окружение включает в себя один атом кислорода O3 (2.405 Å), два атома O4 (2.417, 2.558 Å), четыре атома O2 (2.505, 2.516 Å) и два O1 (2.554 Å). Заряд иона кальция равен 1.67|e|, а радиус 1.18 Å [37]. В шортите есть две неэквивалентные карбонатные группы: с длинами связи C1-O1 1.286 и C1-O2 1.299 Å и группа с длинами C2-O4 и C2-O3 соответственно 1.286 и 1.322 Å.

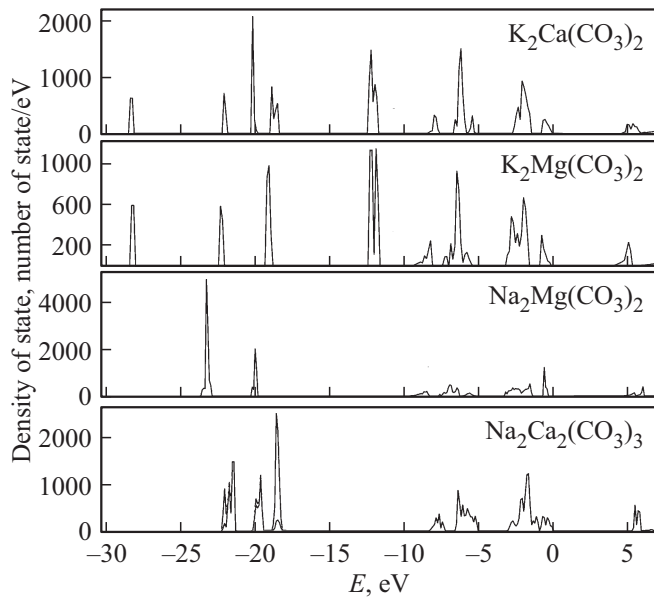


Рис. 1. Плотность электронных состояний двойных карбонатов.

Для карбонатов щелочно-земельных металлов ранее установлено [25], что геометрические параметры имеют линейную зависимость от радиуса катиона R_M . С учетом кристаллографического окружения средний радиус катиона в карбонатах $K_2Ca(CO_3)_2$, $K_2Mg(CO_3)_2$, $Na_2Ca_2(CO_3)_2$, $Na_2Mg(CO_3)_2$ равен 1.367, 1.273, 1.14, 1.067 Å. Тогда зависимость объема ячейки от радиуса определяется как $V(\text{Å}^3) = 22.886 + 308.69R_M$ с коэффициентом корреляции 0.941.

Основные особенности кристаллического строения проявляются в энергетическом распределении электронов. На рис. 1 приведены плотности электронных состояний $N(E)$, т.е. число электронов N , которые имеют энергию E . Она является интегральной характеристикой энергетического зонного спектра $E(\mathbf{k})$. За начало отсчета энергии выбрано верхнее заполненное состояние, так что энергиям $E < 0$ отвечают занятые (валентные), а энергиям $E > 0$ незанятые (проводимости) электронные состояния.

В валентной области $N(E)$ для $K_2Ca(CO_3)_2$ выделяются девять энергетически обособленных полос разной ширины. Самая нижняя полоса шириной всего 0.09 eV и максимумом при -28.1 eV образована двумя энергетическими зонами $3s$ -состояний калия. Следующие две полосы с ширинами 0.19 и 0.42 eV и максимумами при -21.7 , -18.5 eV образованы $2s$ -состояниями кислорода с небольшой примесью $2s$ -состояний углерода. В образовании верхней из них принимают участие p -состояния кальция, но их доля не превышает 10%. Собственно зона $3p$ -состояний кальция располагается в области -19.8 eV, ее ширина 0.45 eV, а вклад металла 83%. Полоса $3p$ -состояний теперь уже калия с двумя максимумами в $N(E)$ и центром тяжести на -11.9 eV

имеет ширину 0.4 eV. Именно эта полоса является репером для двойных карбонатов с участием калия.

Валентная зона и нижняя часть зоны проводимости образованы из молекулярных состояний карбонат-ионов. С энергией порядка -7.9 и -5.8 eV располагаются две и шесть энергетических зон электронов, которым отвечают связывающие и несвязывающие кристаллические орбитали, построенные на 72% из p_z -, p_{xy} -атомных орбиталей кислорода и 26% углерода. Верхняя валентная область состоит из полосы $N(E)$ с шириной 1.1 eV, которая формируется преимущественно $2p$ -состояниями кислорода, а вклад углерода не превышает 3% и полосы шириной 0.6 eV, построенной исключительно из p_{xy} -атомных орбиталей кислорода. Запрещенная зона E_g имеет прямой характер, когда максимум валентной и дно незанятой зон энергии приходятся на центр зоны Бриллюэна (точка Γ) и ее ширина равна 4.60 eV. В формировании состояний нижней незанятой зоны принимают участие $4s$ -состояний калия (3%), кальция (6%), $3p_z$ -углерода (54%) и кислорода (37%).

В $K_2Mg(CO_3)_2$ $2p$ -состояния магния располагаются на глубине -40.7 eV, поэтому на рис. 1 они не приведены. В нижней области $N(E)$ имеются две полосы при -22.0 и -18.9 eV с ширинами 0.2 и 0.3 eV, образованные соответственно на 68% s -состояниями кислорода и 81% углерода. Центры тяжести энергетических полос калия приходятся на -27.9 и -11.8 eV. Верхняя валентная область также состоит из двух полос с ширинами 1.48 и 0.77 eV и энергетическим зазором между ними в 0.73 eV. Запрещенная зона E_g также имеет прямой характер и ее ширина равна 4.08 eV.

Для карбоната натрия-магния характерным является наличие в валентной области интенсивного и относительно широкого в 0.65 eV пика в области -21.5 eV, образованного $2p$ -состояниями натрия и $2s$ -гибридными состояниями кислорода, углерода. Область связывающих $2s$ -состояний аниона приходится на -18.4 eV и ее ширина составляет 0.3 eV. Область антисвязывающих и связывающих $2p$ -состояний кислорода и углерода располагается в интервале от -8.7 до -4.5 eV. Верхняя валентная область также состоит из двух полос $N(E)$: широкой 1.8 eV и узкой в 0.2 eV, разделенных запрещенным участком в 0.7 eV. Ширина прямой запрещенной зоны в точке Γ равна 4.60 eV, а не прямой из точки $L(0, 0, 1/2)$ в точку Γ имеет меньшую энергию 4.49 eV. Этим карбонаты с натрием отличаются от карбонатов с калием.

В валентной области $Na_2Ca_2(CO_3)_3$ проявляются особенности других двойных карбонатов. Зоны здесь шире, и это связано с большей гибридизацией катионных и анионных состояний, а также наличием неэквивалентных атомов и молекулярных групп. Так самая нижняя энергетическая область на рис. 1 с пиком $N(E)$ при -21.8 eV образована гибридными p -состояниями атомов Na1 (16%), Na2 (6%) и s -состояниями ClO_3 (47%), C_2O_3 (27%). Пик при -21.6 eV образован из p -Na1 (82%) и при -21.3 eV

из p - Na2 (88%). Таким образом, разность между двумя энергетическими состояниями неэквивалентных атомов натрия составляет 0.3 eV. Следующая полоса шириной 0.67 eV и центром тяжести при -19.7 eV на 85% образована $3p$ -состояниями атомов кальция, а при -18.4 eV гибридными состояниями атомов кальция (12%), C1O_3 (60%) и C2O_3 (28%).

Полосы $N(E)$ в средней части валентной зоны традиционно формируются антисвязывающими (-7.7 eV) и связывающими (-5.8 eV) гибридованными состояниями кислорода и углерода, причем в верхней из них преобладают состояния C1O_3 . Верхняя часть валентной области шириной 3.0 eV формируется состояниями кислорода и в отличие от трех других карбонатов здесь практически (0.03 eV) нет энергетического разрыва. Самые верхние валентные зоны образованы $2p$ -состояниями кислорода из молекулы C1O_3 (67%), а самая нижняя незанятая зона из $4s$ -состояний кальция (8%) и на 57% из p -состояний карбонатной группы C2O_3 . Таким образом, минимальный межзонный электронный переход возможен между двумя неэквивалентными карбонатными группами. Ширина запрещенной зоны в этом соединении равна 5.32 eV. Вершина валентной зоны приходится на точку Γ , а дно нижней незанятой зоны в точку T с координатами $(1/2, 1/2, 1/2)$ в единицах векторов обратной решетки.

4. Влияние давления на структуру и электронные свойства

Давление играет большую роль в исследовании свойств материалов [38]. Наиболее очевидным его эффектом является уменьшение объема и как следствие уменьшение межатомных расстояний в твердом теле. Это в свою очередь значительно изменяет электронную гибридизацию и химическую связь.

Для исследования влияния давления на структурные свойства карбонатов используются уравнения состояния в форме Берча–Мурнагана в форме (1) — табл. 2 и (2) — табл. 3.

Имеет место хорошее совпадение рассчитанных в настоящей работе параметров ЕoS ВМ2 и экспериментальных [13]. В [13] для $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ получены значения V_0, B_0 соответственно $396.2 \text{ \AA}^3, 57.0 \text{ GPa}$, для

Таблица 2. Параметры уравнения состояния Берча–Мурнагана в форме (1): E_0 — полная энергия, V_0 — равновесный объем, B_0 — модуль объемного сжатия, B_1 — его производная по давлению

| Карбонат | E_0 , а. у. | $V_0, \text{ \AA}^3$ | $B_0, \text{ GPa}$ | B_1 |
|---|---------------|----------------------|--------------------|-------|
| $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ | -2404.5167 | 453.454 | 48.94 | 5.11 |
| $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ | -1927.0898 | 397.885 | 55.15 | 5.43 |
| $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ | -2470.7560 | 389.813 | 65.38 | 4.26 |
| $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ | -1052.0781 | 346.559 | 72.47 | 5.71 |

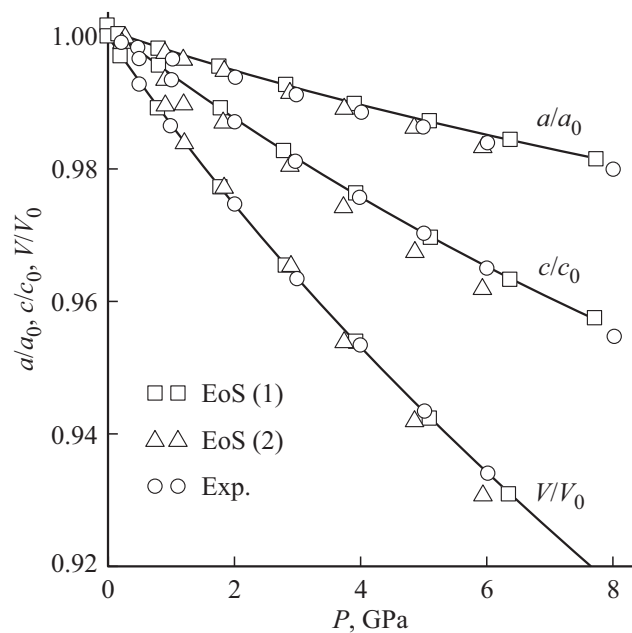


Рис. 2. Зависимости от давления P отношений постоянных решетки a, c , объема ячейки V к их равновесным значениям a_0, c_0, V_0 , рассчитанные из уравнения состояния (ЕoS) в формах (1) (квадраты), (2) (треугольники) и измеренные экспериментально (Exp) (кружки) в [13] для $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$.

$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ — $347.1 \text{ \AA}^3, 68.6 \text{ GPa}$. В нашем случае из уравнения (2) при $B_1 = 4$ получились соответственно $397.80 \text{ \AA}^3, 58.52 \text{ GPa}$ и $346.26 \text{ \AA}^3, 77.45 \text{ GPa}$. Для $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ в [15] для ЕoS ВМ2 определен модуль $B_0 = 59.6 \text{ GPa}$, из (2) это будет 66.0 GPa .

Для исследования кристаллической структуры представляет интерес поведение под давлением постоянных решетки и межуатомных расстояний. В табл. 3 приведены параметры ЕoS ВМ3 для описания зависимости давления P от объема ячейки $P(V)$, постоянных решетки $P(a), P(c)$ и для $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ постоянной решетки $P(b)$ (вторая строка). Рис. 2 иллюстрирует зависимости от давления P постоянных решетки a, c , объема ячейки V для $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$, рассчитанные с помощью уравнения состояния в форме (1), (2) и экспериментально измеренные (Exp) в [13].

Для модулей сжимаемости B_0 наблюдается очевидная закономерность: они тем больше (сжимаемость $k = 1/B$ меньше), чем меньше средний радиус катиона. Для модулей B_0 из табл. 2 имеет место $B_0(\text{GPa}) = 154.93 - 77.94R_M(0.998)$, где коэффициент корреляции указан в скобках. Для бючлиита сжимаемость вдоль оси c почти в 5 раз больше, чем вдоль оси a , и это объясняется тем, что вдоль нее располагаются чередующиеся анионные и катионные слои, тогда как в направлении оси a исключительно анионные или катионные. Скорости увеличения модулей сжимаемости вдоль оси a также от 4 до 10 раз больше, чем для оси c . Максимальная сжимаемость в карбонате натрия-кальция

Таблица 3. Параметры уравнения состояния Берча-Мурнагана в форме (2) для описания зависимости давления от объема ячейки $P(V)$, постоянных решетки $P(a)$ (b — вторая строка для карбоната натрия-кальция), $P(c)$

| Карбонат | V | | | a(b) | | | c | | |
|---|-------------------|-------------------|-------|-----------------|-------------------|----------------|-----------------|----------------------|----------|
| | $V_0, \text{Å}^3$ | B_0, GPa | B_1 | $a_0, \text{Å}$ | B_0, GPa | B_{1a} | $c_0, \text{Å}$ | B_{0c}, GPa | B_{1c} |
| $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ | 453.512 | 49.45 | 4.56 | 5.389 | 317.99 | 53.56 | 18.029 | 71.67 | 5.16 |
| $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ | 397.827 | 56.36 | 5.01 | 5.170 | 385.12 | 40.45 | 17.187 | 79.54 | 7.02 |
| $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ | 389.880 | 64.93 | 4.32 | 4.957 | 286.28 | 23.79 | 7.097 | 123.10 | 5.57 |
| $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ | 346.362 | 73.36 | 5.44 | 11.080 4.956 | 254.69 299.69 | 39.74 32.36 | 16.282 | 141.67 | 8.71 |

будет наблюдаться вдоль оси c , тогда как для более длинной b и короткой a она в два раза меньше.

Аналогичные табл. 3 значения параметров EoS $BM3$ были получены и для межатомных расстояний. Соответствующие равновесные средние расстояния металл-кислород $M-O$ ($M: Na, K$) и $M1-O$ ($M1: Mg, Ca$) и $C-O$ следует взять из табл. 1, а для модулей сжимаемости существует рядовая зависимость: $B_{0,M-O}(\text{GPa}) = 423.5 - 219.1R_M(0.989)$, $B_{0,C-O}(\text{GPa}) = 2132.1 - 837.1R_M(0.967)$. Для модулей сжимаемости расстояний $M1-O$ такой закономерности не наблюдается, а с уменьшением среднего радиуса катиона они изменяются как 177.0, 210.5, 191.7, 246.2 GPa. Численные значения их больше, чем для расстояний $M-O$ и, следовательно, сжимаемость меньше. Связано это с большей энергией электростатического взаимодействия между ионами кальция и кислорода, чем ионов калия, имеющих меньший заряд, и кислорода. С ростом давления заряд калия не меняется, кальция и кислорода немного уменьшаются по абсолютной величине. Модуль линейной сжимаемости в 194 GPa для короткой связи $K-O(6)$ в $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ почти в три раза больше, чем для длинной $K-O(3)$ в 78 GPa. В $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ они соотносятся как 233 GPa к 79 GPa. В карбонате натрия-магния, наоборот, самая длинная связь $Na-O(3)$ является практически несжимаемой ($B_0 = 802$ GPa), тогда как средняя убывает с давлением очень быстро ($B_0 = 97$ GPa, $B_1 = 19.2$). Высота пирамиды в бючлите незначительно уменьшается, а в эйтелите увеличивается при $P = 5$ GPa до 0.024 Å.

При повышении давления существует общая тенденция к делокализации электронов, что приводит к расширению энергетической зоны и уменьшению ширины запрещенной зоны. Структура зонных энергетических спектров и спектров плотности состояний $N(E)$ двойных карбонатов под давлением качественно не изменяется. В верхней валентной области $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ нижняя ее часть увеличивается при 5 GPa до 1.34 eV (+20.7%), а верхняя до 0.76 eV (+17%). С увеличением давления до 2 GPa ширина запрещенной зоны медленно увеличивается до значения 4.61. Выше давления 2 GPa ширина запрещенной зоны начинает уменьшаться по закону $E_g(\text{eV}) = 4.60 + 0.0081P - 0.0025P^2$. В родственном по структуре $\text{K}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ валентные

зоны увеличиваются соответственно на 13.5 и 12.9%, а запрещенная зона уменьшается линейно со скоростью -0.0027 eV/GPa. Таким же образом ведут себя и энергетические зоны в карбонате натрия-кальция, где $E_g(\text{eV}) = 5.32 - 0.0043P + 0.0002P^2$ уменьшается, а нижняя часть верхней валентной зоны увеличивается с 2.11 до 2.19 eV, верхняя — с 0.90 eV до 0.95 eV. В $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ширины валентных зон также увеличиваются на 8 и 33%, а ширина запрещенной зоны здесь, в отличие от карбонатов со структурой бючлита, шортита линейно увеличивается со скоростью 0.0095 eV/GPa.

Металлические валентные зоны также испытывают уширение за счет большей гибридизации с кислородными состояниями. Так в $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ для s - и p -зон калия соответствующие ширины становятся равными при 5 GPa 0.11 и 0.5 eV, а их центры тяжести смещаются на ~ 0.2 eV к вершине валентной зоны. Ширина p -зоны кальция увеличивается до 0.66 eV, при том, что его доля уменьшается до 71%, а доля кислорода, наоборот, увеличивается до 24%. В $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ ширина самой интенсивной полосы в области -21.4 eV увеличивается до 0.86 eV, а в $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$ максимумы $N(E)$ смещаются для каждой из трех зон натрия: гибридной на -0.1 eV, $Na1$ на 0.3 и $Na2$ на 0.2 eV.

5. Упругие свойства карбонатов под давлением

Упругие свойства минералов занимают важное место в понимании структуры и свойств Земли и других планет [39], что достигается измерениями скорости сейсмических волн. Измерения упругих постоянных методами Бриллюэновской спектроскопии или ультразвуковыми методами приводят к разбросу данных по минералам, который связан с различием в химическом составе и физическом состоянии образцов, например, их пористостью и загрязнением примесями. Методы теоретических вычислений [40] лишены этих проблем и могут давать достаточно точные прогнозы.

Матрица упругих постоянных C_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) для кристаллов со структурой бючлита содержит шесть независимых упругих постоянных, для эйтелита с более низкой симметрией, необходима еще одна и для

Таблица 4. Вычисленные упругие постоянные C_{ij} (GPa) и их производные по давлению C'_{ij} для карбонатов со структурой бюшлиита и эйтилита

| Карбонат | | C_{11} | C_{33} | C_{44} | C_{12} | C_{13} | C_{14} | C_{15} |
|------------------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| $K_2Ca(CO_3)_2$ | C_{ij} | 133.0 | 56.8 | 12.3 | 43.0 | 30.9 | -4.6 | |
| | C'_{ij} | 9.34 | 4.98 | -0.79 | 5.14 | 5.37 | 0.21 | |
| $K_2Mg(CO_3)_2$ | C_{ij} | 175.3 | 65.3 | 9.8 | 57.2 | 30.5 | 0.89 | |
| | C'_{ij} | 11.32 | 5.66 | -1.14 | 3.94 | 4.78 | 0.46 | |
| $Na_2Mg(CO_3)_2$ | C_{ij} | 165.1 | 99.1 | 22.5 | 36.2 | 42.8 | -4.2 | 7.8 |
| | C'_{ij} | 8.92 | 6.32 | 1.69 | 5.64 | 3.14 | -0.76 | -0.21 |

Таблица 5. Рассчитанные упругие постоянные C_{ij} (GPa) и их производные по давлению C'_{ij} для $Na_2Ca_2(CO_3)_3$

| | C_{11} | C_{22} | C_{33} | C_{12} | C_{13} | C_{23} | C_{44} | C_{55} | C_{66} |
|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| C_{ij} | 153.4 | 139.7 | 87.8 | 35.7 | 39.9 | 43.1 | 34.8 | 27.9 | 29.6 |
| C'_{ij} | 7.14 | 10.12 | 3.25 | 2.38 | 4.86 | 4.63 | 2.85 | 1.64 | 0.63 |

орторомбического шортита таких констант будет девять. Вычисленные в настоящей работе упругие константы приведены в табл. 4, 5. Здесь же указаны значения их производных по давлению C'_{ij} .

В ромбоэдрических карбонатах $C_{11} > C_{33}$, что согласуется с поведением линейных модулей $B_{0a} > B_{0c}$. Упругая константа C_{44} меньше, чем $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$, что указывает на то, что при одинаковом напряжении сдвиговая деформация в направлении оси a намного больше, чем в направлении оси c . Постоянные кручения $C_{12} > C_{13}$ и это значит, что при приложении напряжения вдоль оси $a = b$, деформация растяжения вдоль оси c будет больше. В $Na_2Mg(CO_3)_2$ имеет место обратная ситуация $C_{12} < C_{13}$. В шортите для продольных упругих постоянных C_{ii} ($i = 1, 2, 3$) при 0 GPa порядок $C_{11} > C_{22} > C_{33}$ показывает, что при внешнем напряжении сжимаемость будет больше вдоль осей $c > b > a$, что согласуется с тенденцией, полученной для параметров EoS VM3.

Для обеспечения механической стабильности кристаллов упругие постоянные должны удовлетворять определенным условиям [41]. Для ромбоэдрических кристаллов это требования: $C_{44} > 0$, $C_{11} > |C_{12}|$, $C_{33}(C_{11} + C_{12}) > 2C_{13}^2$, $C_{44}C_{66} > 2(C_{14}^2 + C_{15}^2)$. Как это следует из табл. 4, в отсутствие давления они выполняются. С увеличением давления упругие постоянные увеличиваются. Наибольшую скорость возрастания демонстрирует константа C_{11} и другие константы сжатия-растяжения, а наименьшую — сдвиговые. В кристаллах со структурой бюшлиита с увеличением давления константа C_{44} уменьшается по закону $C_{44}(GPa) = 12.3 - 0.79P - 0.23P^2$ в $K_2Ca(CO_3)_2$ и $C_{44}(GPa) = 9.8 - 1.14P - 0.06P^2$ в $K_2Mg(CO_3)_2$, так что при давлениях 5.84 GPa и 6.41 GPa соответственно, она обращается в нуль, а дальше принимает недопустимые

отрицательные значения. Для карбоната натрия-магния ограничений на механическую устойчивость под давлением не установлено. Таким образом, кристаллы со структурой бюшлиита сохраняют тригональную структуру только до определенных давлений, после которых должны иметь место структурные фазовые переходы.

По известной матрице упругих постоянных C_{ij} через обратную к ней матрицу упругой податливости (сжимаемости) S_{ij} можно вычислить линейные модули упругости B_i для i -оси ($i = a, b, c$): $B_i = (S_{i1} + S_{i2} + S_{i3})^{-1}$, а также объемный модуль упругости монокристалла $B_R = (S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}))^{-1}$. Полученные таким образом линейные модули упругости для кристаллов со структурой бюшлиита и эйтилита хорошо совпадают с рассчитанными в табл. 3. Модули упругости монокристаллов F_R подчиняются рядовой зависимости по среднему радиусу катиона $B_R(GPa) = 151.79 - 75.60R_M$. С ростом давления модули B_R увеличиваются со скоростями 5.36, 5.47, 4.53, 4.96. Для линейных модулей, определенных через упругие константы, только для B_c существует линейная зависимость $B_c(GPa) = 412.0 - 254.2R_M$. Это указывает на особую выделенную роль c в слоистой структуре.

Природные минералы являются поликристаллическими агрегатами и представляют собой набор монокристаллов со случайной ориентацией. Исследование их механических свойств возможно в двух крайних случаях: или в предположении об однородной локальной деформации или об однородном локальном напряжении, известными как приближения Фойгта (B_V, G_V) [42] и Реусса (B_R, G_R) [43]. Лучшие результаты получаются усреднением по методу Хилла [44], согласно которому объемный модуль и модуль сдвига можно определить, как: $B_H = (B_V + B_R)/2$, $G_H = (G_V + G_R)/2$. Определенные через матрицы упругих постоянных и упругой податливости по формулам [45] объемный модуль и модуль сдвига приведены в табл. 6. Здесь же записаны модули Юнга $E_H = 9B_HG_H/(3B_H + G_H)$ и коэффициент Пуассона $\mu = (3B_H - 2G_H)/(2(3B_H + G_H))$.

При обычных условиях упругий модуль $B_H(GPa) = 134.3 - 57.6R_M$, сдвиговый модуль $G_H(GPa) = 87.8 - 47.1R_M$ и модуль Юнга $E_H(GPa) = 218.8 - 115.0R_M$ поликристаллических карбонатов увеличиваются с уменьшением среднего радиуса катиона. Известно, что модуль сдвига описывает сопротивление пластической деформации, а объемный

Таблица 6. Упругий модуль B_H , сдвиговый модуль G_H , модуль Юнга E_H и коэффициент Пуассона μ для двойных карбонатов

| Карбонат | B_H , GPa | G_H , GPa | E_H , GPa | μ |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|-------|
| $K_2Ca(CO_3)_2$ | 53.9 | 23.9 | 62.4 | 0.307 |
| $K_2Mg(CO_3)_2$ | 63.9 | 27.0 | 71.0 | 0.315 |
| $Na_2Ca_2(CO_3)_3$ | 67.1 | 34.7 | 88.8 | 0.279 |
| $Na_2Mg(CO_3)_2$ | 73.1 | 37.4 | 95.8 | 0.282 |

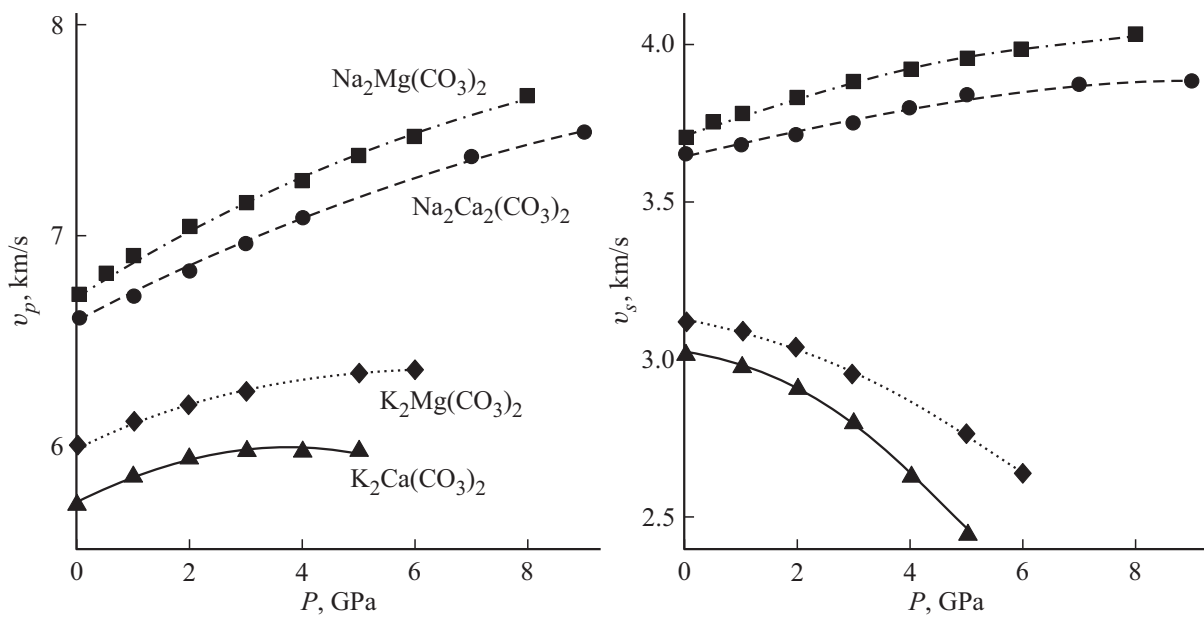


Рис. 3. Зависимость продольной v_p (слева) и поперечной v_s (справа) и скорости звука от давления P для $K_2Ca(CO_3)_2$ (треугольники), $K_2Mg(CO_3)_2$ (ромбы), $Na_2Mg(CO_3)_2$ (квадраты), $Na_2Ca_2(CO_3)_2$ (кружки).

модуль — сопротивление разрушению. Поэтому соотношение B_H/G_H позволяет анализировать пластичность материала. Если оно выше 1.75, то по эмпирическому правилу материал является пластичным. Это требование справедливо для всех карбонатов, в том числе и в рассматриваемом диапазоне давлений.

С ростом давления упругий модуль B_H по мере уменьшения среднего радиуса катиона увеличивается со скоростями 5.76, 5.81, 4.72, 5.15, тогда как сдвиговый ведет себя по-разному. Для карбонатов со структурой бюшлигта он уменьшается с ростом давления с квадратичной зависимостью для $K_2Ca(CO_3)_2$ как $G_H(\text{GPa}) = 23.9 + 0.12P - 0.30P^2$ и для $K_2Mg(CO_3)_2$ как $G_H(\text{GPa}) = 27.1 - 0.04P - 0.16P^2$. Такое его поведение свидетельствует о механической неустойчивости этих поликристаллов в интервале 9–13 ГПа. В карбонатах натрия-магния и натрия-кальция модуль сдвига увеличивается с давлением со скоростями, соответственно 1.97 и 1.43.

Коэффициент Пуассона μ может формально принимать значения от -1 до 0.5 , где нижний предел отвечает материалу, который очень хорошо сжимаем, а верхний соответствует материалу, неустойчивому по отношению к сдвиговым деформациям (либо механически несжимаемому). Рассчитанный коэффициент Пуассона показывает отсутствие большого изменения объема, связанного с деформацией. С увеличением давления коэффициент Пуассона увеличивается в $K_2Ca(CO_3)_2$, $K_2Mg(CO_3)_2$ со скоростями 0.017 и 0.015 GPa^{-1} и достигает предельного значения, когда G_H принимают недопустимые отрицательные значения. В карбонатах с натрием он также увеличивается, но со скоростью на порядок меньшей 0.005 и 0.003 GPa^{-1} .

Полученный набор упругих модулей оказывается полезным для полуэмпирических оценок ряда физических свойств поликристаллических материалов. Акустические скорости в твердом теле могут быть получены из объемного модуля и модуля сдвига, а также его плотности ρ . В анизотропном материале энергия волны может распространяться в двух режимах: продольном и сдвиговом (или поперечном). Как правило, более быстрая — это продольная мода, в которой колебания частиц параллельны направлению распространения волновой энергии. Сдвиговая мода более медленная, в ней колебания частицы перпендикулярны направлению распространения. Акустические скорости продольных (v_p) и поперечных (v_s) волн могут быть теоретически определены из [46]: $v_p = ((B_H + 4/3G_H)/\rho)^{1/2}$, $v_s = (G_H/\rho)^{1/2}$. Как и упругие модули, они подчиняются рядовой зависимости: продольная и поперечная скорости акустической волны больше для карбонатов с меньшим катионным радиусом: $v_p(\text{km/s}) = 10.475 - 3.48R_M$, $v_s(\text{km/s}) = 6.456 - 2.546R_M$. Для двойных щелочных-щелочно-земельных карбонатов отсутствуют экспериментальные измерения акустических скоростей, поэтому для сравнения можно привести данные для продольной и поперечной скорости волны для магнезита [47]: 8.30, 4.81 km/s и доломита [48]: 7.05, 4.16 km/s. Полученные в настоящей работе значения скоростей для двойных щелочных карбонатов меньше, чем для щелочноземельных [49].

С ростом давления скорость продольной волны увеличивается (рис. 3), что свидетельствует о том, что система становится более жесткой. Для $K_2Ca(CO_3)_2$ скорость сначала растет до 4 ГПа, а затем уменьшается. Поперечная составляющая звуковой волны в эйтелите

и шортите увеличивается с давлением, а в структуре бючлиита уменьшается, вплоть до предполагаемой точки фазового перехода. Заметим, что такое поведение скорости поперечных волн является аномальным в ряду карбонатов [50].

6. Заключение

Методами теории функционала плотности с использованием РВЕ градиентного функционала, дисперсионного взаимодействия с поправкой D3(BJ) в базе локализованных орбиталей проведено исследование влияния давления на структурные, электронные и упругие свойства двойных щелочных-щелочноземельных карбонатов со структурой бючлиита, эйтелита и шортита.

Средний радиус катиона R_M в ряду $K_2Ca(CO_3)_2$, $K_2Mg(CO_3)_2$, $Na_2Ca_2(CO_3)_2$, $Na_2Mg(CO_3)_2$ убывает как 1.367, 1.273, 1.14, 1.067 Å. По этому параметру установлена рядовая зависимость некоторых физических характеристик двойных карбонатов, например, параметры уравнения состояния в форме Берча–Мурнагана третьего порядка: равновесный объем и изотермический модуль сжимаемости линейно зависят от радиуса катиона $V_0(\text{Å}^3) = 23.313 + 308.33R_M$, $B_0(\text{GPa}) = 154.93 - 77.94R_M$. Для линейных модулей сжимаемостей длин связи М–О (М: Na, K) и С–О: $B_{M-O}(\text{GPa}) = 423.5 - 219.1R_M$, $B_{C-O}(\text{GPa}) = 2132.1 - 837.1R_M$.

В энергетическом спектре электронов катионные состояния образуют узкие зоны в нижней части валентной области с энергиями для s -, p -калия $-28.1 \div -27.9 \text{ eV}$, $-11.9 \div -11.8 \text{ eV}$, p -кальция $-19.8 \div -19.7 \text{ eV}$, p -натрия $-21.3 \div -21.6 \text{ eV}$. Верхняя валентная область, образованная p -состояниями кислорода, имеет одинаковую структуру с относительно широкой нижней частью ($1.1 \div 2.1 \text{ eV}$) и узкой верхней ($0.2 \div 0.9 \text{ eV}$) разделенных запрещенным участком в $0.03 \div 0.7 \text{ eV}$. Энергетическое расстояние от верхнего заполненного состояния (принятого за нуль энергии) до нижнего незанятого в указанном ряду карбонатов равно 4.60, 4.08, 5.32, 4.49 eV. С ростом давления ширина запрещенной зоны незначительно уменьшилась на $0.02 \div 0.03 \text{ eV}$ в кристаллах со структурой бючлиита, практически не изменилась в шортите и увеличилась на 0.05 eV в эйтелите.

Установлена сильная анизотропия упругих свойств: линейные упругие модули вдоль оси $a(b)$ примерно в 5 раз больше, чем вдоль оси c для кристаллов со структурой бючлиита и в два раза в эйтелите и шортите. С увеличением давления упругие константы сжатия-растяжения и сдвига увеличиваются, за исключением C_{44} , которая в $K_2Ca(CO_3)_2$ и $K_2Mg(CO_3)_2$ уменьшается, так что при давлениях 5.8 GPa и 6.4 GPa обращается в нуль, а дальше принимает недопустимые условиями механической стабильности отрицательные значения.

Полученные с помощью процедуры Фойгта–Реусса–Хилла объемный модуль, модуль сдвига

и модуль Юнга поликристаллических карбонатов удовлетворяют рядовой по катиону зависимости $B_H(\text{GPa}) = 134.3 - 57.6R_M$, $G_H(\text{GPa}) = 87.8 - 47.1R_M$, $E_H(\text{GPa}) = 218.8 - 115.0R_M$. С ростом давления упругий модуль увеличивается, тогда как сдвиговый модуль для карбонатов со структурой бючлиита уменьшается. Это приводит к тому, что рассчитанные с их помощью продольная и поперечная скорости акустической волны ведут себя аномальным образом и это нуждается в экспериментальной проверке.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] А.Ф. Шацкий, К.Д. Литасов, Ю.Н. Пальянов. Геология и геофизика **56**, 1–2, 149 (2015).
- [2] A. Bekhtenova, A. Shatskiy, I.V. Podborodnikov, A.V. Arefiev, K.D. Litasov. *Gondwana Res.* **94**, 86 (2021).
- [3] И.С. Шарыгин, А.В. Головин, А.М. Дымшиц, А.Д. Калугина, К.А. Соловьев, В.Г. Мальковец, Н.П. Похиленко. Докл. РАН. Наука о Земле **500**, 2, 161 (2021).
- [4] K. Zhang, X.S. Li, Y. Duan, D.L. King, P. Singh, L. Li. *International J. Greenhouse Gas Control* **12**, 351 (2013).
- [5] Y. Duan, K. Zhang, X.S. Li, D.L. King, B. Li, L. Zhao, Y. Xiao. *Aerosol Air Quality Res.* **14**, 470 (2014).
- [6] Y. Song, M. Luo, D. Zhao, G. Peng, C. Lin, N. Ye. *J. Mater. Chem. C* **5**, 34, 8758 (2017).
- [7] A. Pabst. *Am. Mineralogist* **59**, 353 (1974).
- [8] K.-F. Hesse, B. Simons. *Z. Kristallographie* **161**, 289 (1982).
- [9] A. Pabst. *Am. Mineralogist* **58**, 211 (1973)
- [10] B. Dickens, A. Hyman, W.E. Brown. *J. Res. Nat. Bureau of Standards — Phys. Chem. A* **75**, 129 (1971).
- [11] S. Rashchenko, A. Shatskiy, K. Litasov. High-Pressure Na-Ca Carbonates in the Deep Carbon Cycle. In book Carbon in Earth's Interior. John Wiley and Sons (2020).
- [12] M.R. Hazen, D.R. Hummer, G. Hystad, R.T. Downs, J.J. Golden. *Am. Mineralogist* **101**, 889 (2016).
- [13] A. Golubkova, M. Merlini, M.W. Schmidt. *Am. Mineralogist* **100**, 11–12, 2458 (2015)
- [14] A. Shatskiy, P.N. Gavryushkin, I.S. Sharygin, K.D. Litasov, I.N. Kupriyanov, Y. Higo, Y.M. Borzdov, K. Funakoshi, Y.N. Palyanov, E. Ohtani. *Am. Mineralogist* **98**, 2172 (2013).
- [15] C.E. Vennari, B.C. Meavers, Q. Williams. *J. Geophys. Res.: Solid Earth.* **123**, 6574 (2018).
- [16] T. Inerbaev, P. Gavryushkin, K. Litasov, F. Abuova, A. Akilbekov. Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Физика **4**, **88**, 24 (2017).
- [17] И.М. Куликова, О.А. Набелкин, В.А. Иванов, И.А. Филленко. ФТТ **63**, 10, 1505 (2021).
- [18] R. Dovesi, A. Erba, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, B. Civalleri, L. Maschio, M. Rérat, S. Casassa, J. Baima, S. Salustro, B. Kirtman. *WIREs Comput. Mol Sci.* **8**, 4, e1360 (2018).
- [19] L. Valenzano, F.J. Torres, K. Doll, F. Pascale, C.M. Zicovich-Wilson, R. Dovesi. *Z. Phys. Chem.* **220**, 7, 893 (2006).
- [20] R. Dovesi, C. Roetti, C. Freyria Fava, M. Prencipe, V.R. Saunders. *Chem. Phys.* **156**, 1, 1 (1991)

- [21] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [22] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke. Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008).
- [23] A.D. Becke. J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [24] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr. Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
- [25] Yu.N. Zhuravlev, V.V. Atuchin. Nanomaterials **10**, 11, 2275 (2020).
- [26] Yu.N. Zhuravlev, V.V. Atuchin. Sensors **21**, 3644 (2021).
- [27] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [28] S. Grimme, A. Hansen, J.G. Brandenburg, C. Bannwarth. Chem. Rev. **116**, 9, 5105 (2016).
- [29] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg. J. Chem. Phys. **132**, 154104 (2010).
- [30] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk. Comp. Chem. **32**, 7, 1456 (2011).
- [31] W.F. Perger, J. Criswell, B. Civalleri, R. Dovesi. Comp. Phys. Commun. **180**, 1753 (2009).
- [32] A. Erba, A. Mahmoud, R. Orlando, R. Dovesi. Phys. Chem. Minerals. **41**, 151 (2014).
- [33] F. Birch. J. Geophys. Res. **83**, 3, 1257 (1978).
- [34] A. Erba, A. Mahmoud, D. Belmonte, R. Dovesi. J. Chem. Phys. **140**, 12, 124703 (2014).
- [35] T. Bredow M.F. Peintinger, D.V. Oliveira. J. Comput. Chem. **34**, 6, 451 (2013).
- [36] H. Effenberger, H. Langhof. Acta Crystallographica C **40**, 7, 1299 (1984).
- [37] R.D. Shannon. Acta Crystallographica A **32**, 751 (1976).
- [38] L. Zhang, Y. Wang, J. Lv, Y. Ma. Nature Rev. Materials **2**, 17005 (2017).
- [39] J.A. Ross, M. Alvaro, F. Nestola. Phys. Chem. Minerals **45**, 95 (2018).
- [40] Z.Q. Wu, W.Z. Wang. Sci. China Earth Sci. **59**, 1107 (2016).
- [41] F. Mouhat, F.-X. Coudert. Phys. Rev. B **90**, 224104 (2014).
- [42] W. Voigt. Lehrbuch der Kristallphysik. Teubner, Leipzig. (1928). P. 978.
- [43] A. Reuss. Z. Angew. Math. Mech. **9**, 1, 4958 (1929).
- [44] R. Hill. J. Mech. Phys. Solids **11**, 5, 357 (196).
- [45] Z.J. Wu, Zhao, E.J. Xiang, H.P. Hao, X.F. Liu, X.J. Meng. Phys. Rev. B **76**, 054115 (2007).
- [46] O.L. Anderson. J. Phys. Chem. Solids **24**, 909 (1963).
- [47] C. Sanchez-Valle, S. Ghosh, A. Rosa. Geophys. Res. Lett. **38**, L24315 (2011).
- [48] J.P. Castagna, M.L. Batzle, R.L. Eastwood. Geophys. **50**, 4, 571 (1985).
- [49] Yu.N. Zhuravlev, D.V. Korabel'nikov. Mater. Today Commun. **28**, 102509 (2021).
- [50] Yu.N. Zhuravlev, D.V. Korabel'nikov. Solid. State Commun. **346**, 15, 114706 (2022).

Редактор Т.Н. Василевская