

РАЗРАБОТКА СОГЛАСОВАННЫХ НАБОРОВ МЕЖАТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ ДЛЯ СТРУКТУРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ БЕЗВОДНЫХ КАРБОНАТОВ ГРУПП КАЛЬЦИТА И АРАГОНИТА

М. М. Курыкина, Н. Н. Еремин, В. С. Урусов

*Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова,
Геологический факультет, mkurykina@yandex.ru*

Проведен анализ существующих в настоящее время наборов межатомных потенциалов для структурного моделирования безводных карбонатов групп кальцита и арагонита. Показано, что наилучшие результаты моделирования полиморфных модификаций CaCO_3 обеспечивает модель Арчера [Archer et al., 2003]. Модель учитывает электронную поляризацию ионов кислорода. Для описания межатомных взаимодействий в карбонатных группах используются трех- и четырехчастичные потенциалы. Параметры потенциалов в рамках описываемой модели были получены при оптимизации следующих наблюдаемых величин: структурные характеристики кальцита и арагонита (координаты атомов и параметры элементарных ячеек); величины их упругих, статических и высокочастотных диэлектрических констант, колебательный спектр кальцита, в том числе частоты колебаний CO_3 групп. В процессе оптимизации параметров потенциалов учитывался фазовый переход кальцит \leftrightarrow арагонит при высоких давлениях. Результирующие параметры потенциалов в соответствии с принципом трансферабельности использовались при моделировании кристаллических структур других карбонатов.

В результате моделирования кальцита и арагонита по программе GULP 3.0 [Gale, Rohl, 2003] данные модели Арчера были полностью воспроизведены, что подтвердило корректность литературных данных [Archer et al., 2003]. Это позволило использовать предложенный набор потенциалов для расчета зависимости теплоемкости и энтропии от температуры для кальцита и арагонита. Для этого было проведено 19 расчетов с шагом по температуре в 50 К. Сравнение результатов расчетов с экспериментальными термодинамическими данными показало, что модель [Archer et al., 2003] термодинамические характеристики CaCO_3 в диапазоне температур от 300 до 1200 К (рис. 1).

К сожалению, в процессе расчетов выяснилось, что парные потенциалы Ме-О и Ме-С обеспечивают успешное моделирование структур и свойств лишь кальцита и арагонита. Для других карбонатов кальцитовой группы результаты значительно хуже. Так, рассчитанный объем элементарной ячейки сидерита отличался от экспериментальной величины на 10 %, а смитсонита – на 11 %.

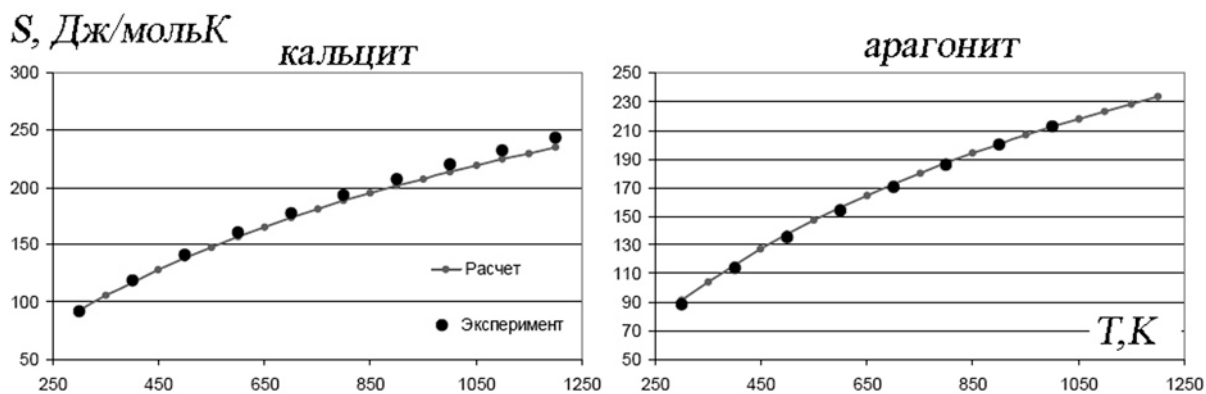


Рис. 1. Сравнение рассчитанных и экспериментальных [Robie, Hemingway, 1995] зависимостей энтропии от температуры кальцита и арагонита.

Для проведения дальнейших расчетов потребовалось самостоятельно разработать парные потенциалы Me-O и Me-C для Zn, Fe, Sr и Ba. Эта задача была решена путем оптимизации параметров потенциалов с использованием информации о кристаллической структуре и упругих свойствах смитсонита, сидерита, стронцианита и витерита, что позволило существенным образом улучшить описание кристаллических структур этих минералов. Так, для SrCO₃, как видно из таблицы 1, ошибка в определении параметров элементарной ячейки была снижена до 1 %.

Таблица 1

Результаты структурного моделирования стронцианита SrCO₃

Параметр	Эксперимент, [4]	Расчет	Разница, (%)
Объем, Å ³	255.13	255.13	0.00
<i>a</i> , Å	5.090	5.074	-0.32
<i>b</i> , Å	8.358	8.309	-0.58
<i>c</i> , Å	5.997	6.051	0.91

Таким образом, в результате проведенных расчетов удалось существенно модернизировать модель межатомных потенциалов, что позволяет использовать ее для дальнейшего компьютерного моделирования твердых растворов замещения в группах кальцита и арагонита.

Работа получила финансирование фонда поддержки ведущих научных школ (грант № НШ-1880.2008.5).

Литература

Archer T. D., Birse S. E. A., Dove M. T., Redfern S. A. T., Gale J. D., Cygan R. T. // Phys Chem Minerals, 2003. V. 30. P. 416–424.

Gale J. D. and Rohl A. L. // Molecular Simulation. Vol. 29(5). 2003. P. 291–341.

Robie R. A., Hemingway B. S. // U. S. Geological Survey Bulletin, 1995 P. 2131.

De Villiers P. R. // Amer. Mineral., 1971.V. 56. P. 758–767.