

КОМПЬЮТЕРНОЕ АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ СМЕШЕНИЯ В СИСТЕМЕ СТРОНЦИАНИТ–ВИТЕРИТ

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

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

Теоретическое моделирование изоморфной смеси SrCO₃-BaCO₃ проводилось при помощи программы GULP [Gale, 2003] с использованием параметров потенциалов из работы Арчера и др. [Archer, 2003]. Проведённые тестовые расчёты по модели Арчера показали, что она способна великолепно воспроизвести структурные, упругие и термодинамические характеристики кальцита и арагонита, однако не способна с удовлетворительной точностью описать кристаллические структуры родственных карбонатов.

В связи с этим для дальнейшего моделирования твёрдых растворов были разработаны парные потенциалы Sr-O и Ba-O.

Моделирование твёрдого раствора осуществлялось в сверхъячейке, при этом симметричные ограничения были сняты, чтобы позволить атомам смещаться из своих идеальных позиций в рамках модели. Оптимальный размер сверхъячейки определяется максимально возможным количеством атомов для воспроизведения случайного распределения катионов Sr²⁺ и Ba²⁺ в её пределах, в то же время ограничивается сверху возможностями расчётов самой программы GULP. В итоге выбор был остановлен на ячейке размером 3²2³, содержащей 576 атомов, из которых 72 атома Sr(Ba). Для кислорода использовалась оболочечная модель, учитывающая поляризацию ионов. Таким образом, в сверхъячейке можно смоделировать твёрдые растворы различных соотношений ряда Sr-Ba (табл. 1). Для указанных составов с помощью компьютерной программы BINAR были сконструированы атомные конфигурации, максимально приближенные к неупорядоченным.

Таблица 1

Соотношение Sr-Ba в смоделированных твёрдых растворах

	Кол-во ат. Sr	Кол-во ат. Me
Me _{0.167} Sr _{0.833} CO ₃	60	12
Me _{0.25} Sr _{0.75} CO ₃	54	18
Me _{0.333} Sr _{0.667} CO ₃	48	24
Me _{0.5} Sr _{0.5} CO ₃	36	36
Me _{0.667} Sr _{0.333} CO ₃	24	48
Me _{0.75} Sr _{0.25} CO ₃	18	54
Me _{0.833} Sr _{0.167} CO ₃	12	60

Для дальнейших расчётов в программе GULP использовались конфигурации с R-фактором меньше 5 %. Полученные значения свойств смешения приведены в таблице 2.

В результате оптимизации программой GULP получены значения энергии решётки твёрдого раствора. По этим данным, а также по значениям структурной энергии чистых компонентов были вычислены значения энтальпии смешения. На рисунке 1а показаны зависимости полученных значений в сравнении с экспериментальной оценкой, сделанной в работе [Kiseleva, 1994], а также результаты вычислений отклонений объёма элементарной ячейки от аддитивности (рис. 1б).

Значения свойств смешения для твёрдых растворов $Ba_xSr_{(1-x)}CO_3$

	ΔH , кДж	ΔV , Å ³	ΔK , ГПа
$Ba_{0.167}Sr_{(1-0.167)}CO_3$	2.843	-0.066	-0.797
$Ba_{0.25}Sr_{(1-0.25)}CO_3$	3.746	-0.079	-0.889
$Ba_{0.333}Sr_{(1-0.333)}CO_3$	4.242	-0.096	-1.069
$Ba_{0.5}Sr_{(1-0.5)}CO_3$	4.876	-0.148	-1.315
$Ba_{0.667}Sr_{(1-0.667)}CO_3$	4.098	-0.118	-1.323
$Ba_{0.75}Sr_{(1-0.75)}CO_3$	3.672	-0.074	-2.131
$Ba_{0.833}Sr_{(1-0.833)}CO_3$	2.696	-0.082	-2.803

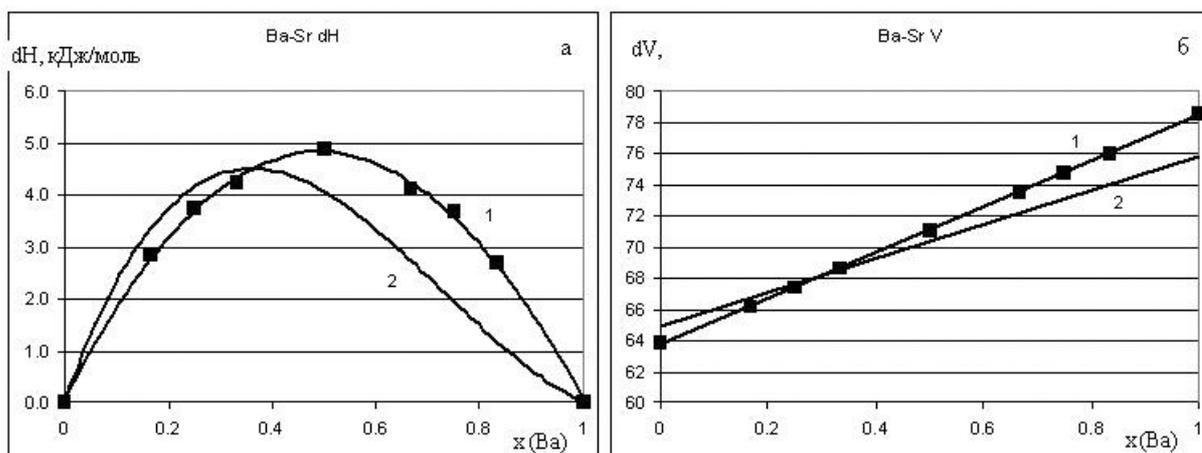


Рис. 1. Зависимость энтальпии смешения ΔH от состава твёрдого раствора (1а) и изменение объёма элементарной ячейки в ряду твёрдых растворов стронцианит-витерит (1б). Линия 1 – вычисленные значения, линия 2 – экспериментальные [Kiseleva, 1994].

Результаты расчёта свойств смешения показали хорошее согласие результатов компьютерного моделирования с доступной ограниченной экспериментальной информацией.

Литература

- Archer T. D., Birse S. E. A., Dove M. T., Redfern S. A. T., Gale J. D., Cygan R. T. // *Phys Chem Minerals* 30. 2003. P. 416–424.
- Gale J. D. and Rohl A. L. // *Molecular Simulation*. Vol. 29(5). 2003. P. 291–341.
- Kiseleva L. A., Kotelnikov A. R., Martynov K. V., Ogorodova L. P., Kabalov Ju. K. // *Phys Chem Minerals*. 1994. 21: 392–400.