

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М.В.Ломоносова
Геологический факультет
Кафедра кристаллографии и
кристаллохимии

Курсовая работа по теме:
Компьютерное моделирование структур и свойств минералов
групп кальцита и арагонита.

Выполнила: студентка 3-го курса
Курыкина Мария Михайловна
Научные руководители:
Академик РАН, доктор хим. наук, профессор Урусов В.С.
канд. хим. наук, доцент Ерёмин Н.Н.

Оппонент:
доктор геолого-минералогических наук
Якубович О.В.

Москва 2008

Содержание

1. Введение	3
2. Литературный обзор. Класс карбонаты	4
2.1 Общие минералогические сведения	4
2.1.1 Группа кальцита	5
2.1.2 Группа доломита	10
2.1.3 Группа арагонита	10
2.2 Структурные особенности карбонатов	14
2.2.1 Группа кальцита	15
2.2.2 Группа арагонита	17
2.2.3 Соотношение между группами кальцита и арагонита	17
2.3 Существование твёрдых растворов замещения внутри групп кальцита и арагонита	20
2.3.1 Фазовые соотношения тригональных карбонатов	20
2.3.2 Фазовые соотношения ромбических карбонатов	24
3. Литературный обзор. Компьютерное моделирование методом атомистических потенциалов	26
3.1 Общие сведения	26
3.2 Теоретические основы метода межатомных потенциалов	28
3.3 Особенности компьютерной программы GULP	30
3.4 Применение метода для моделирования безводных карбонатов.	31
4. Практическая часть работы. Компьютерное моделирование ряда карбонатов групп кальцита и арагонита	44
Выводы	50
Список литературы	51
Приложение 1 Входные файлы для расчета по программе GULP	52

1. Введение

Целями защищаемой курсовой работы за 3-ий курс являлись:

1) Ознакомление с объектами исследования – морфотропными рядами безводных карбонатов групп кальцита и арагонита, поиск и систематика литературных данных по структурным, физическим и термодинамическим свойствам чистых минералов этих групп, изучение возможности образования внутри этих групп ограниченных и непрерывных твердых растворов замещения, границ их устойчивости.

2) Ознакомление с методом компьютерного моделирования с помощью полуэмпирических потенциалов межатомного взаимодействия, проведение пробных расчетов по комплексу программ GULP.

3) Подбор литературных данных по компьютерному моделированию карбонатов, изучение использованных авторами этих работ потенциальных наборов, самостоятельное воспроизведение и анализ предыдущих потенциальных моделей.

4) В случае отсутствия потенциалов для моделирования ряда карбонатов, либо их неудовлетворительного качества, разработать межатомные потенциалы самостоятельно с целью лучшего описания структурных, физических и термодинамических свойств минералов для дальнейшего компьютерного моделирования твердых растворов в карбонатных системах.

Все расчеты выполнялись на программном комплексе GULP на персональных ЭВМ типа Пентиум-4 (частота процессора 1,7-3,0 GHz), в операционной среде Linux. Курсовая работа выполнена на кафедре кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ. Работа осуществлялась под руководством кандидата химических наук, доцента Ерёмина Н.Н., и академика РАН профессора Урусова В.С., которым автор выражает свою глубокую благодарность. Автор благодарит своего оппонента доктора геолого-минералогических наук Якубович О.В. за плодотворные замечания и предложения по улучшению работы, а также всех сотрудников кафедры кристаллографии и кристаллохимии за помощь и моральную поддержку.

Работа выполнена при поддержке гранта ведущих научных школ РФ, проект 1880.2008.5.

2. Литературный обзор. Класс карбонаты

2.1 Общие минералогические сведения

К классу карбонатов относятся соли угольной кислоты, главным образом Na, Ca, Mg, Sr, Ba, TR, Fe, Cu, Zn, Pb и Bi. Этот класс объединяет около 80 минералов, многие из которых широко распространены в природе. Особенно это касается CaCO₃, который часто слагает мощные толщи осадочно-морского происхождения.

Значительная часть карбонатов кристаллизуется в ромбической и тригональной сингонии, причём многие имеют заниженную симметрию (скаленоэдрическую и ромбоэдрическую). Карбонаты в большинстве случаев характеризуются чёткой кристаллографической индивидуальностью, их хорошо образованные кристаллы часто достигают значительных размеров (до нескольких десятков сантиметров). Обычно карбонаты встречаются в виде массивных, зернистых, радиально-лучистых, волокнистых и других агрегатов, а некоторые из них образуют в земной коре мощные толщи мономинеральных пород. Физические свойства карбонатов зависят от их минерального состава. Твёрдость их колеблется от 3 (кальцит) до 5 (смитсонит), точно также в значительных пределах колеблется и плотность. Цвет карбонатов определяется соответствующими хромофорами: медные карбонаты зелёные или синие, урановые – жёлтые, карбонаты с редкими землями и железом – светло-жёлтые, кобальтсодержащие – розовые, другие карбонаты бесцветные или белые. По своему происхождению большинство карбонатов является экзогенными образованиями. Преимущественно это продукты выветривания и седиментации. Значительная часть карбонатов возникает также эндогенным путём, входя в состав гидротермальных жил (карбонаты щелочноземельных металлов Ca, Mg и Ba, а также Fe и Mn). Ряд карбонатов имеет большое значение в металлургии (карбонаты Fe, Mn, Mg, Cu), из них получают цветные и редкие металлы (смитсонит, сферокобальтит и другие), в строительстве (кальцит, доломит, магнезит) и в огнеупорной (магнезит) промышленности. Некоторые карбонаты используются для получения редких земель (Лазаренко, 1971).

2.1.1 Группа кальцита

К группе кальцита относятся кальцит CaCO_3 , магнезит MgCO_3 , сидерит FeCO_3 , родохрозит MnCO_3 , смитсонит ZnCO_3 , сферокобальтит CoCO_3 , отавит CdCO_3 , гаспеит NiCO_3 .

Все минералы группы кальцита кристаллизуются в дитригонально-скаленоэдрическом виде симметрии тригональной сингонии - $C\bar{3}m$. Химический состав приведён в таблице 2, а некоторые физические свойства – в таблицах 1 и 3.

Среди минералов ряда кальцита очень распространена способность к образованию изоморфных смесей. Это особенно касается Mg, Zn и Fe, которые часто замещают друг друга. Непрерывный ряд изоморфных смесей образуют также карбонаты Fe^{2+} и Mn^{2+} . Все минералы ряда кальцита, за исключением родохрозита, имеющего розовый цвет, бесцветны или сероватые и только изредка окрашены в различные светлые оттенки, главным образом за счёт примесей. Они имеют белую или бесцветную черту, стеклянный, иногда перламутровый блеск, совершенную спайность по ромбоэдру. Большинство из этих минералов образуется преимущественно в экзогенных условиях (в зоне выветривания). Значительно реже они встречаются как гидротермальные образования в сульфидных жилах.

Кальцит (от лат. «калькс» - известь) CaCO_3 , рис. 1, часто содержит примеси Mg, Fe, Mn, иногда Zn, Sr. Кальцит обычно образует зернистые и плотные скопления, а также друзы, жеоды и другие натёчные формы. Он относится к минералам с чётко выраженной кристаллографической индивидуальностью. Часто наблюдаются хорошо образованные кристаллы различных габитусов – скаленоэдрического, пинакоидального, призматического и ромбоэдрического (Лазаренко, 1971). Кристаллы скаленоэдрического габитуса отличаются хорошо развитыми гранями скаленоэдра $\{21\bar{3}1\}$, к которым часто присоединяется ромбоэдр $\{10\bar{1}1\}$. Пинакоидальный (таблитчатый) габитус возникает в тех случаях, когда главной формой является пинакоид $\{0001\}$, а грани ромбоэдра $\{10\bar{1}2\}$ и призмы $\{10\bar{1}0\}$ имеют подчинённое значение. Кристаллы призматического габитуса вытянуты по оси третьего порядка и характеризуются развитием плоскостей гексагональной призмы $\{10\bar{1}0\}$, заканчивающихся плоскостью пинакоида $\{0001\}$ или чаще всего гранями ромбоэдра $\{10\bar{1}2\}$. Иногда призматические кристаллы не вытянуты по тройной оси, а, наоборот, укорочены.

Таблица 1. Физические свойства минералов группы кальцита

(база данных МИНКРИСТ)

	формула	a, Å	c, Å	объём ячейки , Å³	молярный объём, см³/моль	Расчётная плотность, г/см³	Линейный коэффициент поглощения, см⁻¹	Массовый коэффициент поглощения, см²/г
кальцит	CaCO ₃	4,9896	17,0610	367,85	36,93	2,71	192,248	70,939
магнезит	MgCO ₃	4,6328	15,0129	279,05	28,01	3,01	55,159	18,329
доломит	CaMg[CO ₃] ₂	4,8033	15,9840	319,37	64,12	2,88	134,812	46,885
сидерит	FeCO ₃	4,6916	15,3796	293,17	29,43	3,94	605,005	153,710
родохрозит	MnCO ₃	4,7682	15,6354	307,86	30,91	3,72	526,202	141,497
смитсонит	Zn _{0,97} Mg _{0,01} Fe _{0,02} CO ₃	4,6526	15,0257	281,68	28,28	4,41	169,185	38,344
анкерит	Ca(Mg,Fe)[CO ₃] ₂	4,8300	16,1670	326,63	65,58	3,10	280,587	90,511
отавит	CdCO ₃	4,9230	16,2870	341,85	34,32	5,02	774,187	154,121
сферокобальтит	CoCO ₃	4,6581	14,9580	281,07	28,22	4,21	675,160	160,191
гаспеит	NiCO ₃	4.5975	14.7230	269.51	27.06	4.39	187.650	42.774

Особенно часто это наблюдается при комбинации призмы $\{10\bar{1}0\}$ и ромбоэдра $\{10\bar{1}2\}$.



Рис. 1. Кальцит (исландский шпат), р-н Нижней Тунгуски, Вост. Сибирь.

Кристаллы ромбоэдрического габитуса встречаются сравнительно редко. Кристаллы кальцита могут иметь плоскоромбоэдрический габитус с развитием тупого ромбоэдра $\{10\bar{1}2\}$, остросромбоэдрический – с развитием ромбоэдра $\{40\bar{4}1\}$ и ромбоэдрический – с развитием основного ромбоэдра $\{10\bar{1}1\}$. Часто наблюдаются двойники кальцита, в частности двойники по плоскости тупого ромбоэдра $\{10\bar{1}2\}$.

Они легко возникают, если надавить

лезвием ножа на одно из двух рёбер, лежащих в плоскости симметрии выколотого по спайности ромбоэдра кальцита, в перпендикулярной к ребру плоскости. Образование таких двойников объясняют механическим воздействием и называют их двойниками скольжения. Известны также двойники кальцита по кальцитовому закону с плоскостью срастания (0001) . Двойники часто имеют полисинтетический характер, что особенно чётко обнаруживается под микроскопом. Встречаются параллельные срастания кальцита с кварцем, доломитом и другими карбонатами.



Рис.2. Магнезит.

Магнезит (получил название по местности Магнезия в Греции) $MgCO_3$, рис. 2, часто содержит примеси $FeCO_3$, образуя смешанные кристаллы, а также Mn и Ca. Магнезит встречается в виде сплошных мраморовидных масс и очень редко – в виде кристаллов ромбоэдрического габитуса, которые чаще всего наблюдаются в тальковых и хлоритовых сланцах. Обычно он

образует две разновидности: аморфную плотную и явнокристаллическую. Аморфный магнезит представляет собой фарфоровидную коллоидную массу.

**Таблица 2. Химический состав минералов группы кальцита
(в вес. %)**

Минерал	CaO	MgO	FeO	ZnO	MnO	CO₂
<i>кальцит</i>	56					44
<i>магнезит</i>		47,6				52,4
<i>смитсонит</i>				64,8		35,2
<i>родохрозит</i>					61,7	38,3
<i>сидерит</i>			62,1			37,9
<i>доломит</i>	30,4	21,7				47,9
<i>анкерит</i>	27,84	9,53	18,77			43,86

**Таблица 3. Физические свойства минералов группы кальцита
(Лазаренко, 1971)**

Минерал	Твёрдость по шкале Мооса	Плотность, г/см³	Оптические свойства		
			N_m	N_p	N_m-N_p
<i>кальцит</i>	3	2,6 – 2,8	1,658	1,486	0,172
<i>магнезит</i>	4 – 4,5	2,9 – 3,1	1,700	1,509	0,191
<i>смитсонит</i>	5	3,9	1,849	1,633	0,228
<i>родохрозит</i>	3,5 – 4,5	3,6 – 3,7	1,817	1,597	0,220
<i>сидерит</i>	3,5 – 4,5	4,1 – 4,5	1,875	1,633	0,242
<i>доломит</i>	3,5 – 4	2,8 – 2,9	1,681- 1,695	1,500- 1,513	0,180- 0,182
<i>анкерит</i>	3,5	2,9 – 3,1	1,741	1,536	0,205

снежно-белого цвета. Кристаллический магнезит по своему строению напоминает крупнозернистый мрамор; кристаллы, слагающие его, всегда вытянуты.



Рис.3. Сидерит.

Сидерит (от греч. «сидерос» - железо) FeCO_3 , рис. 3, часто присутствуют примеси Mg и Mn. Сидерит обычно наблюдается в виде зернистых, шаровидных и мраморовидных масс. Реже встречаются друзовые образования, сложенные плоскими ромбоэдрами. Иногда отмечаются кристаллы призматического и скаленоэдрического габитуса. Кроме того, известны так

называемые сферосидериты, представляющие собой шаровидные сплошные образования, часто содержащие значительное количество глинистого вещества.

Родохрозит (от греч. «родон» - роза и «хрос» - цвет), MnCO_3 , рис. 4, часто присутствуют примеси Fe, Mg, Ca, иногда Zn и Co. Родохрозит образует шаровидные и почковидные агрегаты с лучисто-шестоватым строением; встречается также в виде сплошных зернистых масс. Хорошо образованные кристаллы наблюдаются редко, обычно они имеют ромбоэдрический габитус. Известны параллельные сростания родохрозита с доломитом.



Рис.4. Родохрозит.



Рис.5. Смитсонит.

Смитсонит (назван в честь английского минералога Джеймса Смитсона) ZnCO_3 , рис. 5, часто содержит примеси Fe, Mn, Mg, иногда Co, Cd и In. Для смитсонита характерны натёчные формы и почковидные агрегаты, а также землистые и скрытокристаллические скопления. Кристаллы встречаются очень редко, они обычно имеют ромбоэдрический и реже

скаленоэдрический габитус.

2.1.2 Группа доломита

К группе доломита относятся доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, анкерит $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Mn})(\text{CO}_3)_2$, кутнагорит $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$, минрекордит $\text{CaZn}(\text{CO}_3)_2$. Кадмиевый доломит $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$ легко синтезируется, но не известен в природе.

Группу доломита представляют двойные углекислые соли Ca, Mg, Fe и Mn. Кристаллизуются эти минералы в ромбоэдрическом виде симметрии тригональной сингонии - $\text{C}\bar{3}$.



Рис.6. Доломит.

Доломит (назван в честь французского минералога Деодата Доломье) $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$, рис. 6, образует мраморовидные кристаллически-зернистые сплошные массы, часто пористые. Наблюдается также в кристаллах ромбоэдрического габитуса, на которых главной формой в отличие от кристаллов кальцита является $\{10\bar{1}1\}$. Грани кристаллов часто искривлены, иногда седлообразно вытянуты. Довольно

характерными являются седлообразные сростки (Лазаренко, 1971).

Анкерит (получил название в честь австрийского минералога М. Анкера) $\text{Ca}(\text{Mg,Fe})[\text{CO}_3]_2$, рис. 7, встречается в сплошных зернистых массах в рудных кварц-карбонатных жилах, а также образует караваеобразные стяжения (типа сферосидеритов) среди осадочных толщ. Кристаллы его имеют преимущественно чечевицеобразный ромбоэдрический габитус.



Рис.7. Анкерит.

2.1.3 Группа арагонита

К группе арагонита относятся арагонит CaCO_3 , стронцианит SrCO_3 , витерит BaCO_3 , церуссит PbCO_3 и другие минералы.

Минералы ряда арагонита кристаллизуются в ромбо-бипирамидальном виде симметрии ромбической сингонии – Rmm . Они довольно чётко кристаллографически индивидуализированы. Среди них широко развиты

гексагональноподобные кристаллы, в которых углы между гранями призмы приближаются к 120° . Минералы ряда арагонита имеют главным образом белый цвет, часто они бесцветны и только благодаря примесям приобретают тёмные оттенки. Черта этих минералов бесцветная, блеск стеклянный, на изломе жирный; у церуссита наблюдается также алмазный блеск. Минералы ряда арагонита характеризуются несовершенной спайностью и твёрдостью от 3,5 до 4 и являются довольно хрупкими. Химический состав приведён в таблице 5, а некоторые физические свойства в таблицах 4 и 6.

Арагонит (получил название по местности Арагония в Испании) CaCO_3 , рис. 8, часто содержит примеси Sr (до 5,6%), Mg, Fe и Zn. Арагонит образует шаровидные, оолитовые, ветвистые агрегаты, а также различные натёчные формы. Часто встречаются шестоватые агрегаты, состоящие из кристаллов призматического, остропирамидального и игольчатого облика. На призматических кристаллах арагонита развиты грани призмы $\{110\}$ и $\{021\}$, а также пинакоида $\{010\}$. Сильно вытянутые игольчатые кристаллы заканчиваются острыми



Рис.8. Арагонит.

бипирамидами (например, $\{441\}$) и призмой $\{061\}$. Кристаллы призматического габитуса по облику долотоподобные, а вытянутые – копьевидные. Двойниковые кристаллы арагонита встречаются значительно чаще, чем простые индивиды. Характерны тройники прорастания, господствующими формами которых являются призма $\{110\}$ и пинакоид $\{001\}$ (Лазаренко, 1971). На первый взгляд

такой сросток кажется гексагональным (комбинацией призм и пинакоида), однако почти всегда можно наблюдать входящие узлы, указывающие на двойниковый характер образования.



Рис.9. Витерит.

Витерит (назван в честь английского физика и минералога Вильгельма Витеринга) BaCO_3 , рис. 9, встречается в шаровидных, почковидных и сплошных, а также жилковатых, волокнистых и листоватых агрегатах. Кристаллы его всегда сдвойникованы и приобретают вид псевдогексагональных бипирамид. Иногда они бывают призматическими и линзовидными.

Таблица 4. Физические свойства минералов группы арагонита

(база данных МИНКРИСТ)

	<i>формула</i>	<i>a, Å</i>	<i>b, Å</i>	<i>c, Å</i>	<i>объём ячейки, Å³</i>	<i>молярный объём, см³/моль</i>	<i>Расчётная плотность, г/см³</i>	<i>Линейный коэффициент поглощения, см⁻¹</i>	<i>Массовый коэффициент поглощения, см²/г</i>
<i>арагонит</i>	CaCO ₃	4,9611	7,9672	5,7404	226,90	34,17	2,93	207,784	70,939
<i>стронцианит</i>	SrCO ₃	5,0900	8,3580	5,9970	255,13	38,42	3,84	300,858	78,303
<i>витерит</i>	BaCO ₃	5,3126	8,8958	6,4284	303,81	45,75	2,19	155,182	70,939
<i>церуссит</i>	PbCO ₃	5,1800	8,4920	6,1340	269,83	40,63	6,58	1197,882	182,171

**Таблица 5. Химический состав минералов группы арагонита
(в вес. %)**

Минерал	CaO	SrO	PbO	BaO	CO ₂
<i>арагонит</i>	56,0				44
<i>витерит</i>				77,7	22,3
<i>стронцианит</i>		70,2			29,8
<i>церуссит</i>			83,5		16,5

**Таблица 6. Физические свойства минералов группы арагонита
(Лазаренко, 1971)**

Минерал	Твёрдость по шкале Мооса	Плотность, г/см ³	Оптические свойства				
			Ng	Nm	Np	Ng-Np	2V
<i>арагонит</i>	3,5 – 4	2,9 – 3,0	1,686	1,681	1,530	0,156	18°
<i>витерит</i>	3 – 3,5	4,2 – 4,3	1,677	1,676	1,529	0,148	16°
<i>стронцианит</i>	3,5 – 4	3,6 – 3,8	1,668	1,667	1,520	0,148	7°
<i>церуссит</i>	3 – 3,5	6,4 – 6,6	2,078	2,076	1,804	0,274	8°



Рис.10. Стронцианит

Стронцианит (назван по месту нахождения вблизи с. Строншен в Шотландии) SrCO_3 , рис. 10, содержит до 13% CaO, встречаются также примеси BaO, PbO и др. Обычной формой стронцианита являются сплошные зернистые, шестоватые и волокнистые агрегаты. Кристаллы этого минерала, как правило, сдвойникованы и являются псевдогексагональными. Они чаще всего

коротко- и длиннопризматические, игольчатые и копьевидные.

Церуссит (от лат. «церусса» - белило) PbCO_3 , рис. 11, встречается в сплошных скоплениях, имеющих зернистое и волокнистое строение. Он образует также натёчные скрытокристаллические и землистые массы и разнообразные кристаллы – псевдогексагонально-бипирамидальные, столбчатые, таблитчатые, шестоватые, игольчатые и волокнистые. Столбчатые кристаллы представляют собой комбинацию бипирамиды {111}, призм {021} и {110} и пинакоида {010}. Таблитчатые кристаллы образованы развитой плоскостью пинакоида {010}, к которой присоединяются бипирамида {111} и призмы {110} и {021}. Широко распространены двойниковые кристаллы церуссита, причём особенно развиты



Рис.11. Церуссит.

звёздчатые группы, а также тройники прорастания и срастания, образованные пластинчатыми по {010} кристаллами (Лазаренко, 1971). Они несколько напоминают кристаллы арагонита. Часто встречаются тройники прорастания с такими же пластинчатыми кристаллами, но с преобладанием плоскостей бипирамиды {111}.

2.2 Структурные особенности карбонатов

Безводные карбонаты могут быть разделены на две группы изоморфных минералов: группу кальцита и группу арагонита. Двухвалентные катионы с радиусами, меньшими, чем у кальция, образуют карбонаты типа кальцита; к типу арагонита относятся карбонаты двухвалентных катионов, более крупных, чем кальций. Карбонат кальция занимает промежуточное положение – он диморфен и

две его модификации – кальцит и арагонит – принадлежат к различным группам. Таким образом, в ряду карбонатов именно карбонат кальция, имеющий две модификации, попадает на границу морфотропного перехода

2.2.1 Группа кальцита

Структура кальцита, изученная Брэггом в 1914 г, была одной из первых, изученной с помощью рентгеновских лучей (Брэгг, Кларингбулл, 1967). Кальцит относится к ромбоэдрической сингонии и обладает совершенной спайностью по ромбоэдру, при этом кристаллографические оси выбираются обычно таким образом, чтобы грани ромбоэдра, образованного плоскостями спайности, имели индексы {100}. Однако рентгенографические данные показывают, что истинная

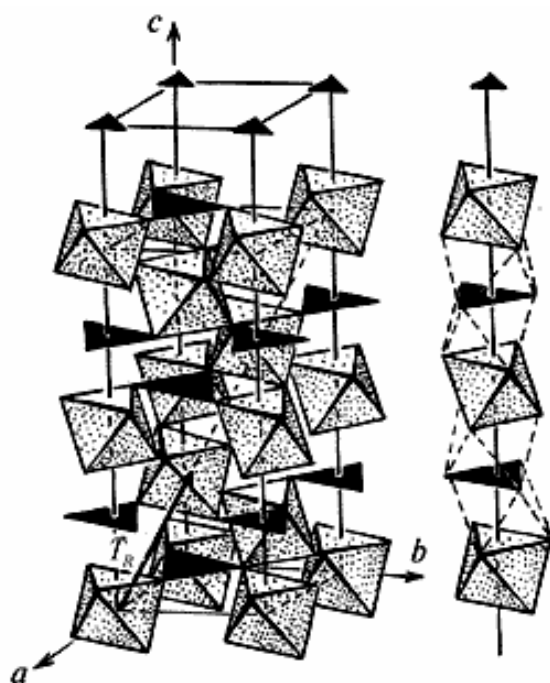


Рис. 12. Структура кальцита, идеализированная полиэдрическая модель; отдельно показана колонка из заполненных и пустых (выделены пунктиром) октаэдров (Егоров-Тисменко, Литвинская, 2000).

элементарная ячейка имеет значительно более вытянутую форму с углом ромбоэдра $46^{\circ}7'$, тогда как угол спайного ромбоэдра составляет $101^{\circ}55'$, то есть морфологические оси и оси истинной ячейки не совпадают.

Пользуясь морфологическим выбором кристаллографических осей, структуру кальцита можно представить себе как искажённую структуру NaCl. Допустим, атомы Na располагаются в узлах кубической гранецентрированной ячейки, тогда на серединах рёбер и в центре куба располагаются атомы Cl. Если мысленно сжать структуру вдоль тройной оси настолько, чтобы углы

между рёбрами ячейки в точке их пересечения с тройной осью стали бы равны $101^{\circ}55'$ вместо первоначальных 90° в исходной структуре NaCl, получится ромбоэдрическая гранецентрированная ячейка. Если затем заменить атомы натрия атомами кальция, а атомы хлора – CO_3 -группами, получится структура кальцита. Каждая группа CO_3 состоит из трёх атомов кислорода, образующих равносторонний треугольник, в центре которого расположен атом углерода.

Расстояния C – O равны 1,24 Å, а расстояния между атомами кислорода в треугольнике около 2,3 Å. Все группы CO₃ лежат в плоскостях, перпендикулярных тройной оси (рис. 12).

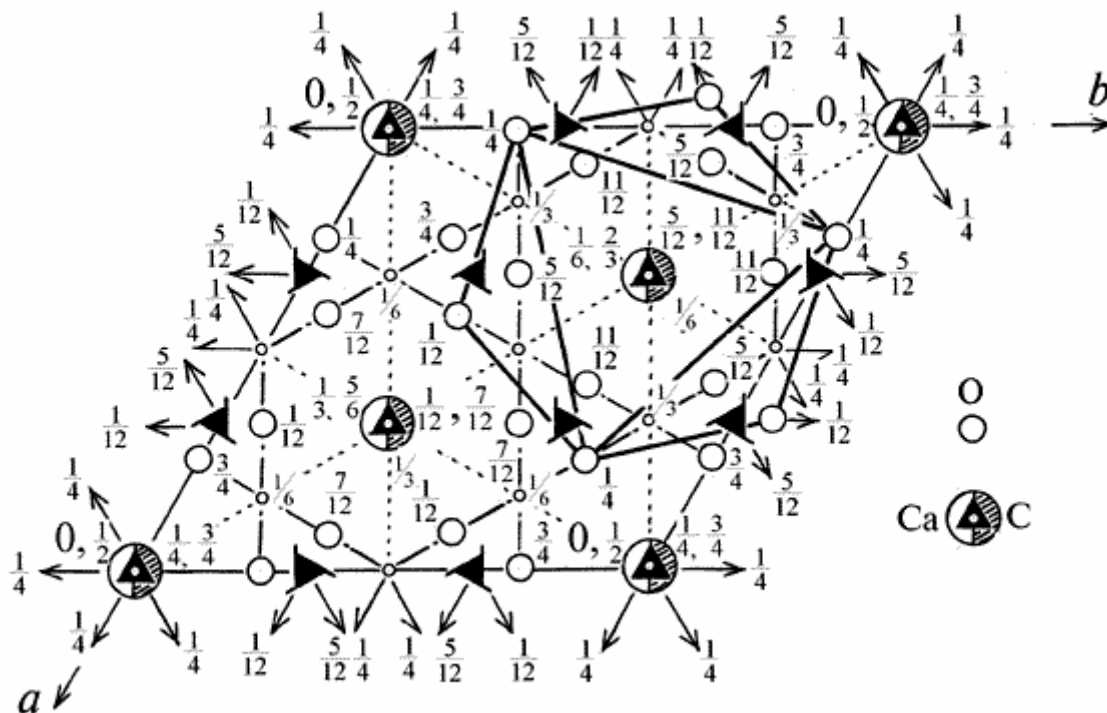


Рис. 13. График пространственной группы $R\bar{3}c$ с нанесенными на него атомами Ca, C и O; выделен октаэдр вокруг атома Ca (Егоров-Тисменко, Литвинская, 2000).

Таким образом, замена сферических атомов Cl плоскими группами CO₃ приводит к понижению симметрии от кубической до ромбоэдрической. Ромбоэдрическая гранецентрированная ячейка содержит две молекулы CaCO₃, тогда как истинная примитивная элементарная ячейка содержит две молекулы CaCO₃. В этом случае атомы кальция находятся в вершинах ячейки и в её центре, две группы CO₃, связанные одна с другой центром инверсии, расположены на центральной тройной оси. Пространственная группа $R\bar{3}c$ с нанесёнными атомами Ca, C и O изображена на рисунке 13 (Брэгг, Кларрингбулл, 1967).

Структура доломита аналогична структуре кальцита, но вдоль каждой из тройных осей атомы Ca через один заменены атомами Mg. Это приводит к снижению симметрии кристаллов. Для структуры кальцита, помимо тройных осей и центров инверсии, совпадающих с каждым из атомов Ca, характерно также

наличие ещё и двойных поворотных осей, каждая из которых проходит через атом С и один из связанных с ним атомов О. Каждая двойная ось связывает два атома Са, один из которых в структуре доломита заменяется магнием. При этом двойные оси исчезают. Также исчезают и плоскости скользящего отражения, параллельные $\{101\}$, поэтому структура доломита характеризуется присутствием лишь тройных осей и центров инверсии.

2.2.2 Группа арагонита

Структура арагонита была изучена Брэггом (Брэгг, Кларрингбулл, 1967). Её также можно интерпретировать как искажённую структуру NaCl. Атомы кальция в этом минерале располагаются приблизительно по закону гексагональной плотнейшей упаковки, слегка сжатой вдоль шестерной оси. Каждая группа CO_3 окружена шестью атомами кальция.

Арагонит обладает псевдогексагональной симметрией, причём псевдошестерной осью является ось с. Грани $\{010\}$ и $\{110\}$ образуют угол, близкий к 60° , а угол $\{1\bar{1}0\}:\{110\}$ равен $63^\circ 48'$. Одиночные кристаллы арагонита встречаются редко; почти всегда они образуют двойники по $\{100\}$. Многократное двойникование по этой плоскости приводит к образованию двойников прорастания, которые по своему габитусу почти неотличимы от гексагональных монокристаллов. Склонность арагонита к двойникованию хорошо объясняется особенностями структуры этого минерала: атомы кальция образуют гексагональные сетки, но порядок расположения групп CO_3 снижает симметрию до ромбической. В ряду, параллельном оси а, все группы CO_3 ориентированы одинаково, а в ряду, параллельном (110), чередуются группы CO_3 с различной ориентировкой (вершины треугольников поочерёдно направлены вверх и вниз), в то время как в гексагональном кристалле указанные ряды должны быть идентичными (Брэгг, Кларрингбулл, 1967).

2.2.3 Соотношение между группами кальцита и арагонита

И в кальците, и в арагоните атомы кальция занимают положение, приблизительно соответствующее кубической и гексагональной плотнейшим упаковкам. В обоих случаях группы CO_3 окружены шестью атомами кальция. Однако в кальците группы CO_3 расположены точно посередине между выше- и нижележащими тройками атомов кальция таким образом, что каждый атом О связан с двумя атомами Са. В арагоните же каждый атом кислорода связан с

триа атомами кальция, а группы CO_3 поочерёдно приближены то к вышележащим, то к нижележащим атомам кальция, так как связаны одна с другой центрами инверсии. Более крупные катионы образуют карбонаты типа арагонита, а карбонаты меньших по размерам катионов принадлежат к структурному типу кальцита.

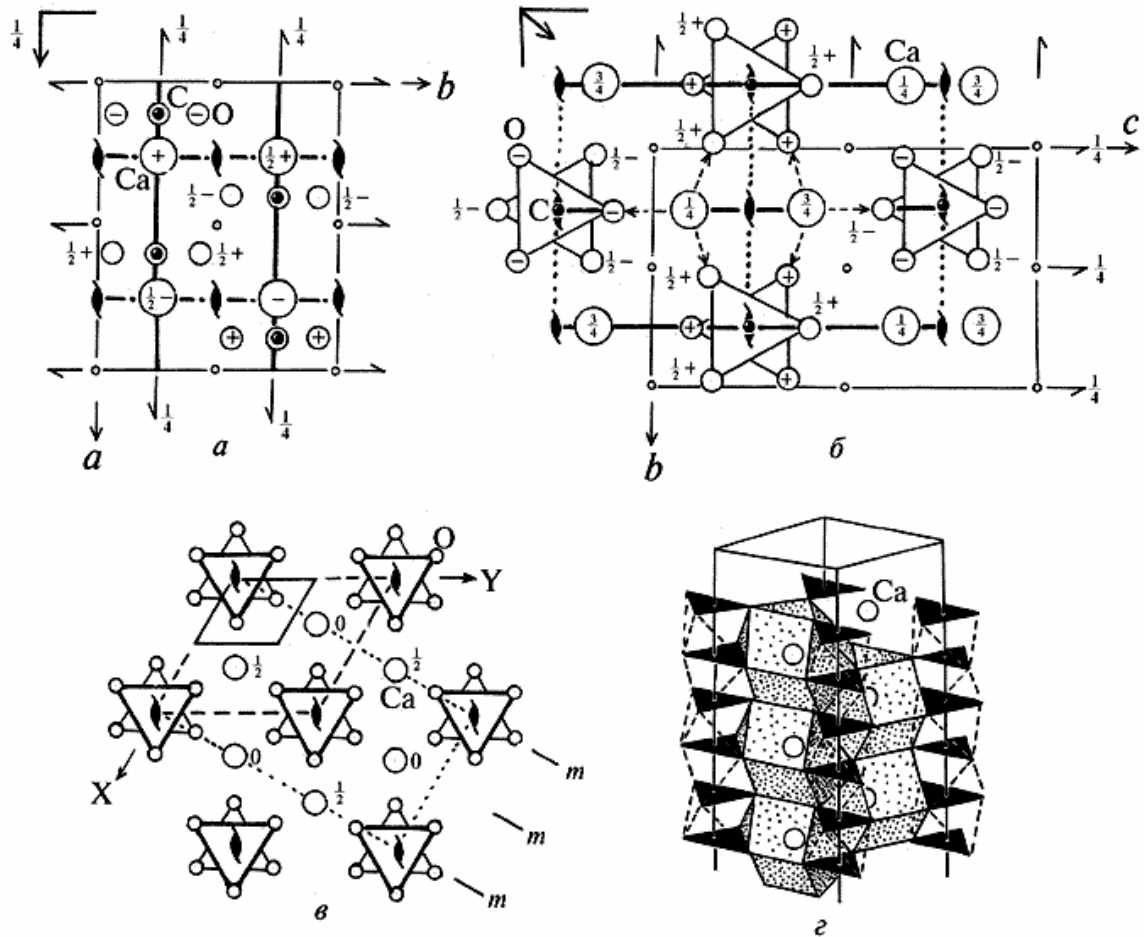


Рис. 14. Структура арагонита (Егоров-Тисменко, Литвинская, 2000)

а - проекция xz структуры минерала (в аспекте $Pnma$)

б - проекция yz структуры; выделены CO_3 -треугольники. Стрелками показаны атомы кислорода базиса гексагонального аналога кубоктаэдра, координирующие атомы Ca

в - проекция yz идеализированной структуры минерала; показана связь выделенных элементарных ячеек: $_$ выделена по шарам гексагональной плотнейшей упаковки, $---$ гексагональная ячейка, выделенная с учетом положения атомов Ca, \cdots реальная ромбическая ячейка

г - полиэдрическая идеализированная модель структуры арагонита в аксонометрии

Двупреломление кальцита и арагонита настолько велико, что эти минералы являются великолепным примером связи между рефракцией и атомной структурой.

Показатели преломления кальцита и арагонита для D-линии натрия следующие (Брэгг, Кларрингбулл, 1967):

Кальцит n_e 1,486 (электрический вектор параллелен тройной оси)

n_o 1,658 (электрический вектор перпендикулярен тройной оси)

Арагонит n_p 1,530 (электрический вектор параллелен оси c)

n_m 1,681 (электрический вектор параллелен оси a)

n_g 1,686 (электрический вектор параллелен оси b)

Острая биссектриса совпадает с осью c , плоскость оптических осей (100)

С учётом поправки на различие в удельных весах n_e кальцита соответствует n_p арагонита, а n_o кальцита – n_m и n_g арагонита. Такое соответствие вызвано тем, что двупреломление в обоих случаях определяется положением групп CO_3 . Плоскости групп CO_3 перпендикулярны тройной оси кальцита и почти перпендикулярны оси c арагонита. Высокий показатель преломления обусловлен сильной поляризацией атомов в кристалле при прохождении через него световой волны.

В кристаллах обоих минералов показатель преломления оказывается высоким в тех случаях, когда электрический вектор световой волны параллелен плоскости групп CO_3 , и, наоборот, низким, когда вектор перпендикулярен этой плоскости, так как группы CO_3 гораздо легче поляризуются, когда вектор напряжённости электрического поля параллелен плоскости групп. Это происходит из-за того, что, когда световые волны проходят через кристалл, под влиянием их электрического поля атомы кислорода превращаются в электрические диполи, при этом они периодически меняют свою полярность во времени. Поскольку длина световой волны значительно превосходит межатомные расстояния, все атомы в одном участке структуры в любой данный момент времени поляризованы одинаково. Конфигурация поля вокруг диполя такова, что каждый атом кислорода как бы пытается противодействовать поляризации соседних атомов, поскольку их поле в некоторой точке, лежащей в плоскости группы CO_3 , направлено противоположно общему полю кристалла. С другой стороны, когда вектор электрического поля параллелен плоскости групп CO_3 , происходит взаимное усиление поля атома кислорода и суммарного поля соседних атомов O в CO_3 -группе. Хотя поля соседних атомов противодействуют друг другу, в целом

положительное взаимодействие больше отрицательного. Таким образом, тройка атомов кислорода каждой из групп CO_3 поляризуется меньше, чем три отдельных атома кислорода, в том случае, когда вектор электрического поля перпендикулярен плоскости, в которой лежат все три атома, и, наоборот, больше, если вектор параллелен этой плоскости. Поскольку рефракция кальцита в основном определяется атомами кислорода, параллельная ориентировка всех плоских групп CO_3 приводит к очень высокому двупреломлению этого минерала. Эффект может быть вычислен количественно, если допустить, что сами по себе атомы кислорода изотропны, т. е. каждый атом одинаково поляризуется данным окружающим его полем независимо от направления вектора этого поля. Такой подход не является вполне строгим, так как на каждый из атомов кислорода с одной стороны действует сильная связь $\text{C} - \text{O}$. Тем не менее, Брэгг показал, что, несмотря на сделанное допущение, рассчитанное таким образом двупреломление хорошо согласуется с наблюдаемым на опыте (Брэгг, Кларрингбулл, 1967).

2.3 Существование твёрдых растворов замещения внутри групп кальцита и арагонита

2.3.1 Фазовые соотношения тригональных карбонатов

В следующих системах наблюдается полная взаимная растворимость конечных членов твёрдых растворов при достижении минимальных температур,

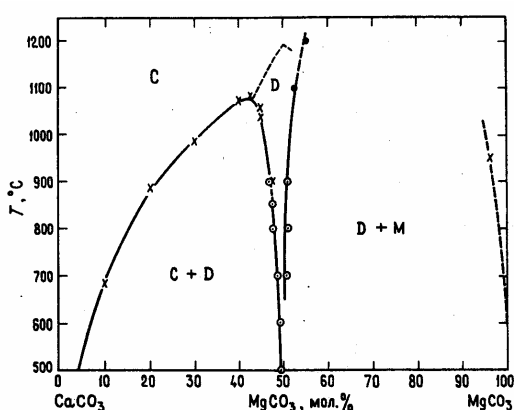


Рис. 15. Фазовая диаграмма системы $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$. С – кальцит, D – доломит, M – существенно магниевая фаза. Область проявления доломита в виде упорядоченного соединения ограничена пунктирной линией (Ридер, 1987).

необходимых для реакции: $\text{MgCO}_3 - \text{FeCO}_3$ при 295 – 500 °С, $\text{MnCO}_3 - \text{FeCO}_3$ при 450 °С, $\text{MgCO}_3 - \text{MnCO}_3$ при 450 – 500 °С, $\text{MgCO}_3 - \text{CoCO}_3$ при 600 °С, $\text{CaCO}_3 - \text{CdCO}_3$ при 530 °С. Система $\text{CaCO}_3 - \text{CdCO}_3$ при давлениях более 10 кбар (при указанной температуре) осложняется образованием арагонита (Ридер, 1987).

$\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$. Первые исследования данной системы при умеренных температурах и давлениях были выполнены Харкером и Таттлом и Графом и Голдсмитом. На рисунке 15

показан впервые установленный кальцит-доломитовый сольвус, зафиксированный при повышенных температурах и давлениях. Авторами также наблюдалось термическое разупорядочение доломита, и на диаграмме пунктирными линиями показаны термические и составные границы упорядочения рефлексов в доломите. Превращение, фиксируемое на диаграмме рис. 15, относится к переходам высшего порядка, поскольку в области упорядочения отсутствуют признаки существования двух фаз, которые должны были присутствовать в случае перехода первого порядка. Верхняя точка сольвуса отвечает составу $\text{Ca}_{57}\text{Mg}_{43}$ при температуре $1075\text{ }^\circ\text{C}$.

При высоких температурах фазовые взаимоотношения карбонатов

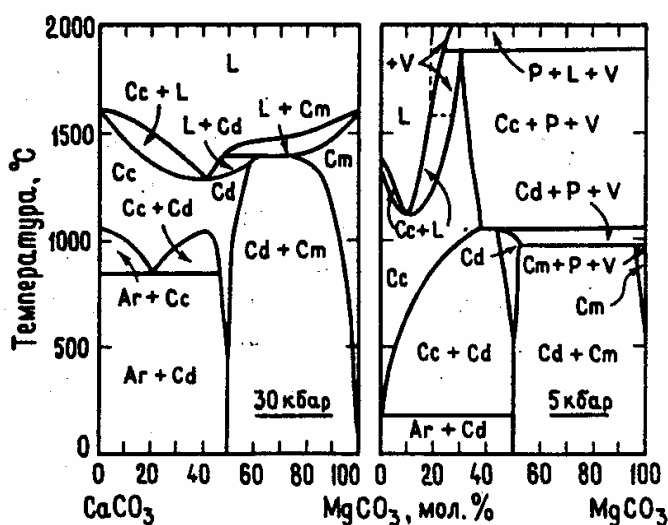


Рис. 16. Слева – изобарическое сечение температура – состав в системе $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$ при 27 кбар. Справа – такое же сечение для 5 кбар. Индексы карбонатных твёрдых растворов: Сс – кальцитовых, Сd – доломитовых, Сm – магнезитовых, Р – периклаз, L – жидкость, V – пар CO_2 , Ar – арагонит (Ридер, 1987).

осложняются плавлением и реакциями декарбонатизации. Фазовые соотношения в области субсолидуса и особенности плавления в системе $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$ были исследованы при давлениях 10 кбар и 27 кбар. На рис. 16 показана эта система при давлении 27 кбар, когда разложение вообще не происходит и ассоциация остаётся бинарной. Показаны также соотношения арагонит – магнезиальный кальцит – доломит и экстраполированная низкотемпературная часть

доломит-магнезитового сольвуса.

$\text{CdCO}_3 - \text{MgCO}_3$. Эта система была исследована как вспомогательная для системы $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$; упорядоченное соединение $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$, кадмиевый доломит, легко синтезируется, но неизвестно в природе. Его фазовые соотношения моделируют систему $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3$ при значительно меньших температурах. На рис. 17 показаны эти соотношения, полученные экспериментально с помощью прессы с двумя наковальнями при давлении 10 кбар. В существенно магнезиальной части системы двухфазовая область поднимается до $850\text{ }^\circ\text{C}$ у состава примерно $\text{Cd}_{30}\text{Mg}_{70}$, а в кадмиевой половине –

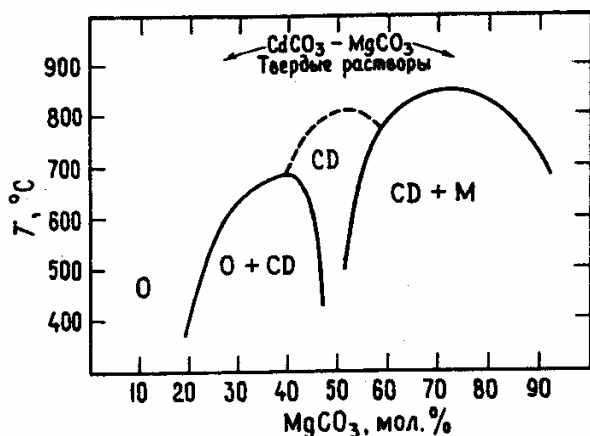


Рис. 17. Фазовая диаграмма системы $\text{CdCO}_3 - \text{MgCO}_3$. Пунктирной линией ограничено поле кадмиевого доломита – упорядоченной фазы, определяемой по рентгеновским снимкам порошковых диаграмм. О – отавит (кальцитоподобная фаза), CD – кадмиевый доломит, М – магнетитоподобная фаза (Ридер, 1987).

до 685°C у состава примерно $\text{Cd}_{60}\text{Mg}_{40}$. В однофазовой области $\text{CdMg}(\text{CO}_3)_2$, начиная приблизительно с 675°C , фиксируется обратимое разупорядочение, завершающееся около 825°C формированием кальцитовой структуры. При температурах $> 850^\circ\text{C}$ (при 10 кбар) наблюдается полная серия твёрдых растворов при отсутствии каких-либо признаков плавления или разложения (Ридер, 1987).

$\text{CaCO}_3 - \text{MnCO}_3$. Эта бинарная система была исследована Гольдсмитом и Графом. Довольно редкий минерал кутнагорит с идеальной формулой $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ играет в этой системе такую же

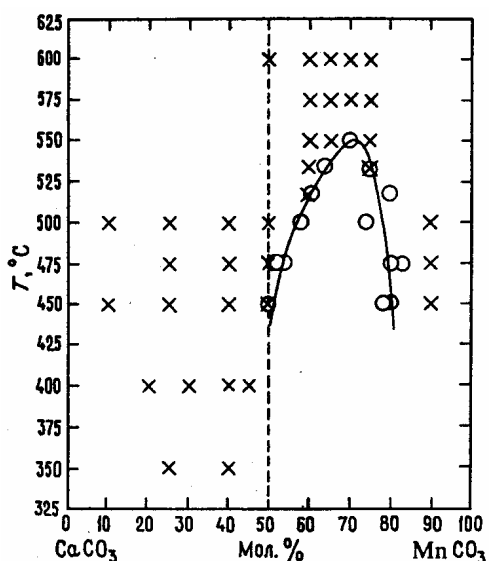


Рис. 18. Фазовые взаимоотношения в системе $\text{CaCO}_3 - \text{MnCO}_3$ в области субсолидуса. Крестиками показан гомогенный твёрдый раствор, кружками – две карбонатные фазы (Ридер, 1987).

роль, как доломит в $\text{Ca} - \text{Mg}$ -системе. На рис. 18 воспроизведены данные, полученные Гольдсмитом и Графом; в более позднем исследовании в пределах экспериментальной ошибки и неопределённости положения равновесия, по существу, получен такой же сольвус. Ни в одном из этих исследований не устанавливалась обратимость равновесий. В некоторых синтетических фазах в области состава $\text{Ca}_{50}\text{Mn}_{50}$ на рентгеновских дифрактограммах не наблюдаются упорядоченные отражения, отличающие структуру доломитового типа (кутнагорит) от неупорядоченных твёрдых растворов. Однако эти рефлексы слабо выражены даже в упорядоченных природных образцах и не

всегда с уверенностью фиксируются на порошковой диаграмме (Ридер, 1987).

$\text{CaCO}_3 - \text{FeCO}_3$. В этой системе не образуется доломитоподобное соединение, и в ней проявляется лишь один асимметричный сольвус (рис. 19). При температурах выше 900°C могут быть устойчивыми разупорядоченные

твёрдые растворы, отвечающие по составу железистому доломиту, однако такие составы неизвестны (Ридер, 1987).

CaCO₃ - ZnCO₃. В этой системе возможно образование Zn-доломита CaZn(CO₃)₂. Этот минерал был обнаружен в Намибии и назван минрекордитом. У него обнаруживаются признаки упорядоченного распределения катионов в структуре, обуславливающего пространственную группу R $\bar{3}$. Редкость минрекордита свидетельствует о малом поле его стабильности, однако само существование этого упорядоченного соединения говорит о том, что оно отнюдь не метастабильно. Экспериментально установленная растворимость ZnCO₃ в CaCO₃: при 600 °C она составляет около 15%, а при 750 °C – 20% (Ридер, 1987). В рассматриваемых экспериментах не наблюдалось образования Zn-доломита (рис. 20).

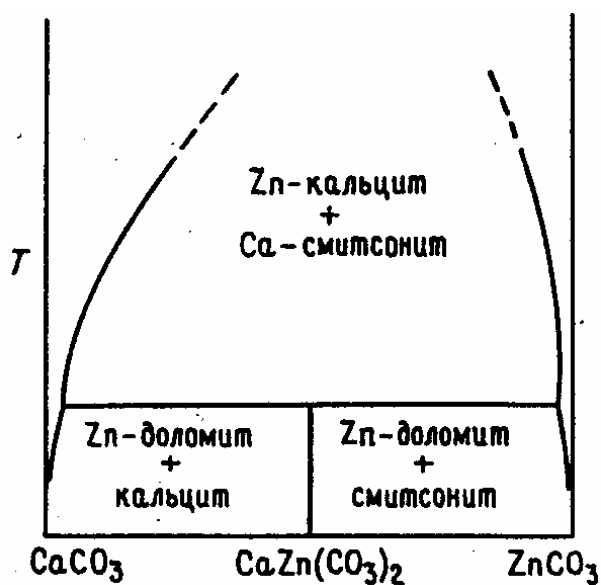


Рис. 20. Схема фазовых соотношений соединения CaZn(CO₃)₂ с термическим максимумом его существования (Ридер, 1987).

Помимо рассмотренных выше существуют ещё три изучавшиеся бинарные системы с односторонним сольвусом, и, следовательно, лишённые промежуточного соединения типа доломита: CaCO₃ - NiCO₃, CaCO₃ - CoCO₃ и MgCO₃ - NiCO₃.

Рис. 21. Система MgCO₃ - NiCO₃ при всестороннем давлении 15 – 30 кбар. Светлые кружки – твёрдые растворы никелевого магнезита, тёмные кружки – двухфазовая ассоциация никелевого магнезита и магнезильного никелевого карбоната (Ридер, 1987)

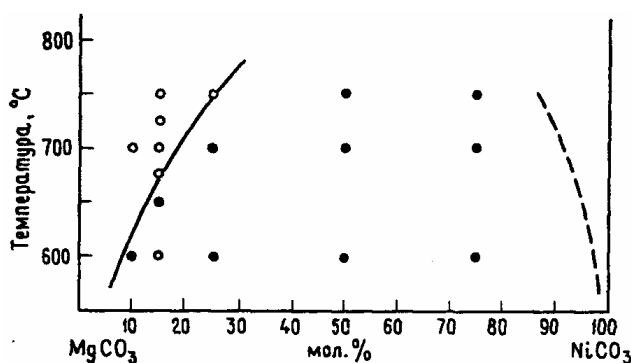


Рис. 21. Система MgCO₃ - NiCO₃ при всестороннем давлении 15 – 30 кбар. Светлые кружки – твёрдые растворы никелевого магнезита, тёмные кружки – двухфазовая ассоциация никелевого магнезита и магнезильного никелевого карбоната (Ридер, 1987)

CaCO₃ - NiCO₃. Взаимная растворимость конечных членов этой системы очень ограничена. В смесях состава 95% CaCO₃ и 5% NiCO₃ при 750 °C кристаллизуются две самостоятельные фазы, растворимость Ca²⁺ в NiCO₃ ещё меньше.

CaCO₃ - CoCO₃. Растворимость CoCO₃ в кальците

при температуре 600 °С не превышает 5 мол.%, а при 800 °С она близка к 15 мол.%. Растворимость CaCO_3 в CoCO_3 скорее всего ещё меньше.

MgCO_3 - NiCO_3 . Смесь MgCO_3 и NiCO_3 ограничена несмотря на близкие ионные радиусы Mg^{2+} и Ni^{2+} . Твёрдые растворы промежуточного состава, подобные магниальному гаспеиту, могут метастабильно возникать при низких температурах, однако они термодинамически неустойчивы по отношению к несмесимости (Ридер, 1987).

2.3.2 Фазовые соотношения ромбических карбонатов

Исследования фазовых равновесий четырёх ромбических карбонатов в шести бинарных сечениях ограничены областью субсолидуса. Цели этих исследований – изучить влияние химизма на превращение ромбических фаз в тригональные и выявить разрывы смесимости между парами компонентов.

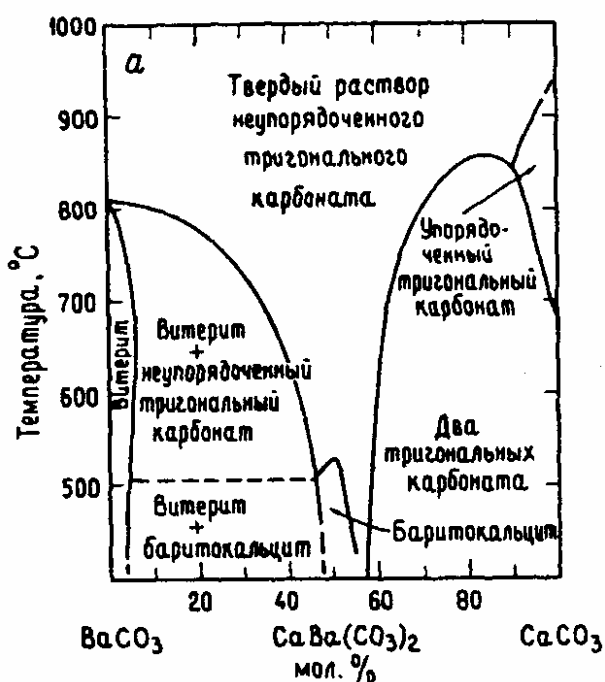


Рис. 22. Фазовые соотношения в системе BaCO_3 - CaCO_3 в области субсолидуса при давлении CO_2 , предотвращающем диссоциацию карбонатов (Ридер, 1987)

CaCO_3 - SrCO_3 . Фазовые

соотношения в этой системе зависят от того, представлен CaCO_3 кальцитом или арагонитом. Если CaCO_3 представлен арагонитом, в системе реализуется метастабильное соотношение с разрывом смесимости при низких давлениях. При давлении 1 атм и температуре 90 – 100 °С разрыв смесимости занимает интервал примерно 35 – 65 мол.% SrCO_3 (Ридер, 1987). При высоких давлениях (10 и 15 кбар) наблюдается полная смесимость арагонита и стронцианита. В случае если CaCO_3 в рассматриваемой системе представлен кальцитом,

реализуется непрерывная двухфазовая петля превращения ромбическая фаза \Leftrightarrow тригональная фаза.

CaCO_3 - BaCO_3 . Эта система изучалась при температурах от 400 до 900 °С при 25 кбар, а также при низких давлениях CO_2 : от 1 до 7 бар. Главная

особенность этого бинарного сечения заключается в существовании двух крутых разрывов смесимости между BaCO_3 и CaCO_3 и промежуточной моноклинной фазой $\text{CaBa}(\text{CO}_3)_2$. Промежуточная фаза представлена баритокальцитом. При низких давлениях BaCO_3 – единственная ромбическая фаза, но при давлениях 25 кбар он образует ограниченные твёрдые растворы с арагонитом (рис. 22). При этом в BaCO_3 входит не более 10 мол.% CaCO_3 , тогда как в твёрдый раствор с арагонитом входит не более 5 мол.% BaCO_3 (Ридер, 1987). Эти соотношения установлены при температурах не выше 800 °С.

CaCO_3 - PbCO_3 . Сечение арагонит – церуссит было изучено при давлениях 10 и 15 кбар. При 15 кбар фиксировался асимметричный разрыв смесимости с критической точкой сольвуса около 600 °С при составе $\text{Ca}_{88}\text{Pb}_{12}$. С уменьшением давления предполагается расширение разрыва смесимости. Также экспериментально было изучено превращение ромбическая фаза \Leftrightarrow тригональная фаза в составах, содержащих от 10 до 90 мол.% PbCO_3 . При этом обнаружилась непрерывная двухфазовая петля в рассматриваемой бинарной системе (рис. 23). Не установлено каких-либо признаков существования тригональной формы чистого PbCO_3 . Предполагается, что температура этого превращения понижается с уменьшением давления, и кривая перехода пересекает сольвус между 10 и 15 кбар (Ридер, 1987).

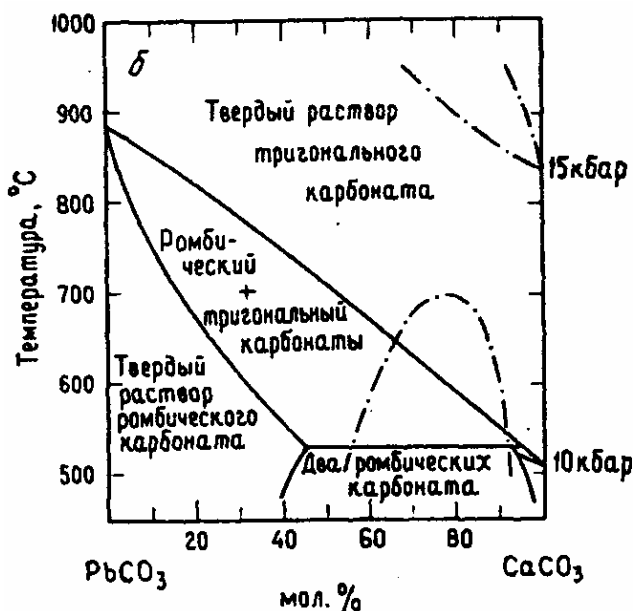


Рис. 23. Фазовые соотношения в системе CaCO_3 - PbCO_3 в области субсолидуса при давлении CO_2 , предотвращающем диссоциацию карбонатов (Ридер, 1987)

кбар (Ридер, 1987).

BaCO_3 - PbCO_3 . При температуре 500 °С и давлениях CO_2 около 100 атм в BaCO_3 входит до 20 мол.% изоморфной примеси PbCO_3 . При температурах от 400 до 750 °С и давлениях 10 и 15 кбар наблюдается полная серия твёрдых растворов между витеритом и церусситом (Ридер, 1987).

SrCO_3 - BaCO_3 . Между стронцианитом и витеритом при всех температурах и давлениях проявляется полная смесимость. Превращение ромбическая фаза \Leftrightarrow тригональная фаза фиксируется непрерывной двухфазовой петлёй в системе

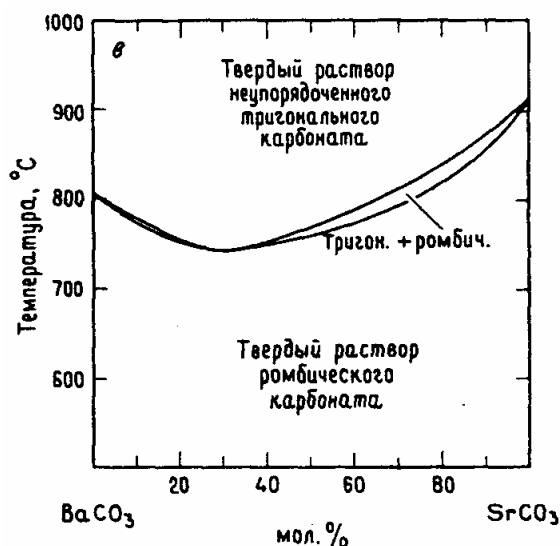


Рис. 24. Фазовые соотношения в системе SrCO_3 - BaCO_3 в области субсолидуса при давлении CO_2 , предотвращающем диссоциацию карбонатов (Ридер, 1987)

бинарных твёрдых растворов с минимумом около 775°C и при составе, близком к $\text{Sr}_{40}\text{Ba}_{60}$ (рис. 24). При давлении 15 кбар в интервале температур $400 - 700^\circ\text{C}$ установлена лишь ромбическая фаза. Добавление к BaCO_3 до 20 мол.% SrCO_3 уменьшает температуру превращения этой фазы из тригональной в кубическую форму (Ридер, 1987).

SrCO_3 - PbCO_3 . В интервале температур $400 - 700^\circ\text{C}$ при давлениях 10 и 15 кбар стронцианит и церуссит образуют полную серию взаимных

твёрдых растворов.

3. Литературный обзор. Компьютерное моделирование методом атомистических потенциалов

3.1 Общие сведения

Со времени оформления себя в качестве науки в 20-е годы 20 века кристаллохимия стала вырабатывать собственные методы предвидения и предсказания кристаллических структур. Хорошим примером являются известные пять правил строения ионных кристаллов знаменитого американского кристаллохимика Лайнуса Полинга. Предложенные им еще в 1929 году правила до сих пор сохранили свое значение в качестве первичных ориентиров для построения кристаллических структур.

Последние десятилетия прошлого века ознаменовались гигантским прогрессом в области теоретического предвидения структуры и свойств кристаллических веществ. Появление строгой энергетической теории кристаллохимии и прогресс вычислительной техники позволил в ряде случаев заменить трудоемкий и не всегда возможный физический эксперимент математическим. В настоящее время совершенно очевидно, что единственно

верным критерием нахождения устойчивого варианта кристаллической структуры является условие минимума структурной энергии кристаллического ансамбля при заданных термодинамических условиях. Следовательно, ведущим принципом при нахождении этого устойчивого варианта кристаллической структуры является минимизация его структурной энергии. Эта задача решается как квантовохимическими методами (точно для простейших молекул и приближенно для более сложных комплексов и периодических структур), так и с помощью с помощью кристаллохимических полуэмпирических методов структурного моделирования (также приближенно).

Квантовая химия твердого тела пытается решить эту задачу поиском минимума энергии взаимодействия всех электронов и ядер в рассматриваемой системе. При этом, внутриатомные взаимодействия на несколько порядков сильнее межатомных, ответственных за конечное пространственное размещение атомов в элементарной ячейке. В связи с этим, квантовохимические расчеты требуют исключительно точного задания базисного набора волновых функций и очень мощной и быстродействующей аппаратуры. И даже при этом удовлетворительная точность расчета достигается только для достаточно простых кристаллических систем (небольшое число атомов в элементарной ячейке, а также отсутствие элементов с большим атомным весом).

Полуэмпирические методы, ориентируясь на понятийный аппарат кристаллохимии, не требуют рассмотрения внутриатомных взаимодействий, а ограничиваются лишь межатомными. Такое упрощение сразу существенно облегчает вычислительную задачу поиска минимума структурной энергии системы и позволяет на настоящем этапе решать задачи еще не доступные для квантовохимических методов. В полуэмпирических методах оперируют не отдельными элементарными частицами, а целыми атомами. Отметим, что кристаллохимия уже достаточно давно создала аппарат эвристических парных потенциалов, которые действуют между молекулами (Китайгородский, 1971) или ионами (Борн, Хуан Кунь, 1958). Очевидно, что в таком случае, наиболее устойчивая конфигурация должна отвечать минимуму энергии межатомного взаимодействия, или энергии сцепления между атомами.

Полуэмпирические методы подразделяются на два основных подхода: на метод молекулярной динамики и метод межатомных потенциалов.

При моделировании методом молекулярной динамики некоторое свойство системы, состоящей из большого числа молекул, вычисляется через средние

значения положений и движений молекул. Как и в методе парных потенциалов, здесь также задаются потенциалы межатомных взаимодействий для всех частиц системы. Однако в данном подходе области действия этих потенциалов должны быть достаточно протяженными, и движение частиц не должно ограничиваться малыми смещениями от положений равновесия. Это накладывает существенно более высокие требования на способы расчета потенциалов.

В методе межатомных потенциалов необходимо задать энергию взаимодействия только между ближайшими соседями каждой частицы, а движения атомов ограничиваются только их колебаниями около точки равновесия.

3.2 Теоретические основы метода межатомных потенциалов

Как хорошо известно (Урусов, Еремин, 2004), подавляющее большинство минералов не может быть описано исключительно только в ионном или только в ковалентном приближении. В общем случае химические связи в минералах представляют нечто среднее между ковалентным и ионным типами. Несмотря на это, многие кристаллические структуры различных классов химических соединений можно описать в рамках ионного приближения. Поэтому большинство работ по моделированию кристаллической структуры основываются именно на модели ионного кристалла. Это понятно, так как кулоновский вклад определяет для неорганического кристалла около 90% всей структурной энергии.

Ионный кристалл состоит из положительных и отрицательных ионов, их объединение осуществляется благодаря кулоновскому притяжению электрических зарядов. В молекуле $M^{z+}X^{z2-}$ заряды взаимодействуют с силой $z^{2*}e^2/R^2$ и энергией $-z^{2*}e^2/R$, где z – заряд иона, e – заряд электрона, R – расстояние между центрами двух сферических ионов. У каждого атома в ионном кристалле первая координационная сфера представлена ионами противоположного знака, следующая того же знака, третья – противоположного и т. д. В итоге суммарное кулоновское отталкивание иона со всеми остальными оказывается меньше суммарного кулоновского притяжения. Причем их разность зависит только от геометрического типа структуры кристалла (Урусов, 1975).

Благодаря отталкиванию, возникающему вследствие принципа Паули при перекрытии заполненных оболочек аниона и катиона, расстояние, на которое могут сблизиться ионы, ограничено. Силы отталкивания действуют на

относительно небольших расстояниях между анионом и катионом (по сравнению с силами притяжения) и быстро убывают с увеличением этого расстояния. Энергия отталкивания описывается парными потенциалами обратно степенной (b/R^n) или чаще экспоненциальной формы $\lambda \exp(-R/\rho)$, где b и λ - эмпирические константы (параметры жесткости) (Еремин, Урусов, 1999).

Существуют также другие силы притяжения атомов, которые имеют дисперсионную природу. Так как электроны в атоме пребывают в непрерывном движении, в каждый данный момент система “электрон - остов” представляет собой мгновенный диполь. В результате взаимодействия этих диполей между атомами возникают слабые силы притяжения (дисперсионные силы или Ван-дер-Ваальсово взаимодействие). Эти силы очень быстро спадают с увеличением расстояния, их потенциал пропорционален R^{-6} .

Чисто ионная модель достаточно успешно предсказывает энергию решетки, упругие и термические свойства многих соединений, особенно щелочных и щелочноземельных. В случае частично ковалентных соединений в эту модель, очевидно, необходимо вносить определенные изменения.

Кристаллохимии удалось в рамках этого метода разработать более сложные потенциалы, пригодные для описания промежуточных по характеру (между ионными и ковалентными, металлическими и ковалентными и т. п.) типов химической связи в кристаллах путем комбинирования потенциалов химического (металлического, ковалентного, ионного) и нехимического (ван-дер-ваальсового, индукционного, ориентационного) взаимодействий (Урусов, 1975). При рассмотрении кристалла с существенно ковалентным характером химической связи, значительная доля энергетического вклада (не менее 10 %) приходится на так называемые парные взаимодействия между соседними атомами, чаще всего образующие между собой химическую связь различной природы. Из используемых на настоящий момент 26 видов парных потенциалов наибольшее распространение получили семь, приведенных в таблице 7. В большинстве случаев они отражают положительный вклад межэлектронного отталкивания оболочек соседних атомов, наиболее точно описываемого потенциалом взаимодействия обратно-степенного или экспоненциального вида.

Таблица 7. Наиболее распространенные типы короткодействующих потенциалов. Во всех случаях r – расстояние между взаимодействующей парой атомов в Å, а остальные величины – различные параметры, определяющие внешний вид парных потенциалов.

Название потенциала	Английский перевод	Формула
Букингем	Buckingham	$A \exp(-r/\rho) - C/r^6$
Леннард-Джонс	Lennard-Jones	$A/r^m - C/r^6$
Морзе	Morse	$D[1 - \exp(-\sigma(r - r_0))]^2 - 1]$
Гармонический	Harmonic	$\frac{1}{2}k_2(r - r_0)^2 + \frac{1}{6}k_3(r - r_0)^3 + \frac{1}{24}k_4(r - r_0)^4$
«Общий»	General	$\frac{A \exp(-r/\rho)}{r^m} - C/r^m$
«Пружина»	Spring	$\frac{1}{2}k_2r^2 + \frac{1}{24}k_4r^4$
3-частичный гармонический	Three harmonic	$\frac{1}{2}k_2(\Theta - \Theta_0)^2 + \frac{1}{6}k_3(\Theta - \Theta_0)^3 + \frac{1}{24}k_4(\Theta - \Theta_0)^4$

На практике чаще всего при описании отталкивания, возникающего между соседними атомами по мере их приближения друг к другу, стараются использовать либо потенциал в форме Букингема, либо Леннард-Джонса. Считается, что потенциал Букингема более точно описывает характер взаимодействия пары атомов на расстояниях, соответствующим типичным длинам химических связей. Суммарное взаимодействие описывается сочетанием отрицательного кулоновского (в случае ближайших соседей) и положительного короткодействующего вклада. Потенциал Букингема представляет собой сочетание потенциала отталкивания в экспоненциальной форме по Борну-Майеру с добавлением главной составляющей дисперсионного вклада.

Для дополнительной стабилизации геометрии структурных фрагментов необходимо введение трех- частичных и четырех- частичных потенциалов.

3.3 Особенности компьютерной программы GULP

Существует ряд компьютерных программ по моделированию неорганических кристаллов, имеющих между собой ряд общих черт. К ним относятся такие программы, как WMIN, EMIN, METAPOCS, PLUTO, CASCADE, GULP и. т. д. Они сходны по следующим параметрам: кулоновская составляющая энергии суммируется в обратном пространстве методом Эвальда, короткодействующие потенциалы суммируются в пределах той сферы, где они остаются существенными (обычно 15-20 Å). Энергия сцепления выражается как сумма парных и многочастичных потенциалов, а поиск ее минимума осуществляется варьированием атомных координат и параметров. Обычно в качестве алгоритма минимизации используют метод Ньютона-Рафсона.

Наиболее мощной программой для расчетов методом межатомных потенциалов является комплекс **GULP** (General Utility Lattice Program, J. Gale, 1997). Этот программный продукт позволяет проводить практически все возможные вычисления в данной области. Основные возможности программы следующие:

- выбор алгоритма минимизации;
- использование различных потенциалов межатомного взаимодействия;
 - подгонка параметров потенциала и зарядов атомов под различные экспериментальные характеристики кристаллов;
- проведение моделирования при заданных *P-T* условиях;

- использование молекулярно-динамических расчетов;
- расчет фононных спектров кристаллов, ИК- и Рамановских спектров.
 - расчет упругих и диэлектрических свойств кристалла, градиентов электрических полей;
 - расчет упругих и диэлектрических свойств кристалла, градиентов электрических полей;
- расчет дефектных областей кристалла;
 - расчет парциальных зарядов атомов в кристалле по методу EEM (electronegativity equilization model);
- расчет конечных неперриодических молекул;
- расчет путей миграции атомов в кристалле.

Кроме того, в программе присутствует большое число опций, позволяющих контролировать сам процесс расчета, что делает ее достаточно гибкой, особенно для моделирования сложных объектов. Все это ставит GULP на первое место среди перечисленных программ.

3.4 Применение метода для моделирования безводных карбонатов.

Первой опубликованной работой по моделированию карбонатов с использованием метода межатомных потенциалов являлась статья А. Павезе и др. «Межатомные потенциалы для полиморфных модификаций CaCO_3 (кальцит и арагонит), подогнанные под упругие свойства и колебательные спектры», опубликованная в 1992 году. Кальцит и арагонит были смоделированы с использованием потенциалов жёстких ионов (RIM) и двухчастичного потенциала Борна, дополненных угловыми O-C-O термами внутри CO_3 групп. Также была разработана оболочечная модель для кальцита. Потенциальные параметры, использованные в данной модели, и рассчитанные константы приведены в таблицах 8-11.

Как видно, наибольшая относительная ошибка воспроизведённых частот составляет 15,1% для кальцита и 11,8% для арагонита.

Таблица 8. Вычисленные статистические свойства кальцита с помощью RIM и SM потенциалов, сопоставленные с экспериментальными данными (Pavese, Catti, Price, 1992).

	Эксп.	RIM	SM
a (гекс.)	4.990	4.908	4.873 (Å)
c (гекс.)	17.061	17.493	17.718
V	367.8	364.9	364.4 (Å ³)
C_{11}	146.9	152.7	152.6 ГПа
C_{33}	85.5	77.8	79.0
C_{44}	33.1	30.4	24.4
C_{66}	45.5	48.0	47.6
C_{12}	55.9	56.8	57.3
C_{13}	54.1	53.9	50.8
C_{14}	- 20.5	10.8	7.3
$\varepsilon(0)_{11}$	8.5		5.7
$\varepsilon(0)_{33}$	8.0		8.5
$\varepsilon(\infty)_{11}$	2.75		1.37
$\varepsilon(\infty)_{33}$	2.21		1.33

Таблица 9. Оптимизированные параметры RIM и SM потенциалов для кальцита (верхние и нижние линии соответственно); одиночные параметры относятся только к SM (Pavese, Catti, Price, 1992).

	A_{ij} (эВ)	ρ_{ij} (Å)	c_{ij} (эВ Å ⁶)
O-O	14683.52	0.2107	3.47
	20431.77	0.2127	3.47
O-Ca	1870.29	0.2893	0
	1605.42	0.2965	0
O-C	$54129.49 \cdot 10^8$	0.0402	0
	$13258.31 \cdot 10^8$	0.0415	0
k_e (эВ рад ⁻²)	2.5500	z_C (e)	0.985
	2.8809		1.285
k_ψ (эВ)	0.0917	z_O (e)	-0.995
	0.1129		(-1.095)
K_s (эВ Å ⁻²)	177.4	z_{Os} (e)	-2.662
		z_{Oc} (e)	1.567
		x_{Os}	0.2517

Таблица 10. Оптимизированные параметры RIM1 и RIM2 потенциалов для арагонита (верхние и нижние линии соответственно) (Pavese, Catti, Price, 1992).

	A_{ij} (эВ)	ρ_{ij} (Å)	c_{ij} (эВ Å ⁶)
O-O	$15634.61 \cdot 10^2$	0.1366	3.47
	6106.32	0.2326	3.47
O-Ca	2043.19	0.2886	0
	83062.84	0.1856	0
O-C	$14460.95 \cdot 10^7$	0.0458	0
	$31462.93 \cdot 10^9$	0.0370	0
k_e (эВ рад ⁻²)	4.0397	z_c (e)	0.817
	17.7517		0.867
k_ψ (эВ)	0.1562	z_o (e)	-0.939
	0.3336		-0.794
		Z_{Ca} (e)	2.000
			1.515

Таблица 11. Экспериментальные данные для арагонита, сопоставленные с вычисленными с помощью RIM1 и RIM2 (оптимизированные для арагонита) и RIM (оптимизированные для кальцита) потенциалы (Pavese, Catti, Price, 1992).

	Эксп.	RIM1	RIM2	RIM
<i>a</i>	4.961	4.875	4.972	4.951 (Å)
<i>b</i>	7.967	7.904	7.979	7.940
<i>c</i>	5.740	5.896	5.730	5.736
<i>V</i>	226.9	227.2	227.3	225.5 (Å ³)
<i>C</i> ₁₁	159.6	164.4	157.7	194.2 ГПа
<i>C</i> ₂₂	87.0	112.0	100.9	117.1
<i>C</i> ₃₃	85.0	59.2	68.3	71.3
<i>C</i> ₄₄	41.3	40.5	36.0	44.1
<i>C</i> ₅₅	25.6	33.9	24.1	34.5
<i>C</i> ₆₆	42.7	49.9	41.1	43.8
<i>C</i> ₁₂	36.6	65.3	58.0	65.9
<i>C</i> ₁₃	2.0	39.0	34.1	35.7
<i>C</i> ₁₄	15.9	48.2	50.4	50.2

Относительный неуспех данной модели привёл к появлению в 2000 году более сложной модели, существенно лучше воспроизводящей экспериментальные данные. В статье Д. Фислер и др. «Оболочечная модель для моделирования тригональных карбонатов и их точечных дефектов» рассматривалась эмпирическая модель для изучения поведения полиморфных модификаций CaCO_3 и оболочечная модель для кислорода. Для лучшего моделирования структуры кальцита и других тригональных карбонатов в оболочечной модели подробно рассмотрена электронная поляризация ионов кислорода. Для описания карбонатных групп использовались трех- и четырех-частичные потенциалы. Параметры потенциалов этой модели были получены при подгонке следующих наблюдаемых величин:

- Структурных данных кальцита и арагонита (координаты атомов и параметры элементарных ячеек)
- Их упругих, статических и высокочастотных диэлектрических констант
- Фононных частот волновых векторов $[\frac{1}{2} 0 2]$ и $[0 0 0]$ для кальцита
- Частот колебаний искажённых групп CO_3 в кальците

В процессе подбора параметров потенциалов учитывался фазовый переход кальцита при высоких давлениях. Результирующие потенциальные параметры для CO_3 -групп далее переносились на структуры других карбонатов и их модули всестороннего сжатия, создающие серию потенциалов для расчёта свойств большого числа карбонатов. Парные потенциалы для ионов Ca^{2+} , C и O, входящих в состав кальцита, были подогнаны под экспериментальные структурные, упругие, диэлектрические и колебательные энергетические данные для кальцита и структурные и упругие свойства для арагонита. Также были рассчитаны энергии дефектов катионного замещения для кальцита и арагонита. К тому же, были смоделированы различные неупорядоченные типы доломита, в том числе анти-позиционные дефекты, и энергия, связанная с увеличением Ca/Mg отношением в структуре доломита.

Эта потенциальная модель была через некоторое время слегка модернизирована в работах Арчера и др. (2003, 2005 г.).

Параметры потенциальных моделей и результаты моделирования структур кальцита и арагонита приведены в таблицах 12-16.

Таблица 12. Внутриионные потенциалы, полученные подгонкой к структурам и свойствам кальцита и арагонита (Fisler, Gale, Cygan, 2000).

Потенциалы	A_{ij} (эВ)	r_{ij} (Å)	C_{ij} (Å ⁶)	Сфера действия (Å)
Букингем О-О (межмолекулярный)	4030.30	0.2455		0–2.5
Букингем О-О (внутримолекулярный)	79158.6	0.1983	21.844	0–15
Букингем Са-О	2154.06	0.2891		0–10
Букингем Сd-О	4329.81	0.2563		0–10
Букингем Мп-О	2000.94	0.2727		0–10
Букингем Fe-О	2151.99	0.2651		0–10
Букингем Zn-О	1029.39	0.2891		0–10
Букингем Со-О	1095.60	0.2863		0–10
Букингем Ni-О	1634.46	0.2666		0–10
Букингем Mg-О	1039.59	0.2893		0–10

Примечания: Для Морзе, С-О, $D_e = 5.0$ эВ, $a = 2.5155$ /Å, и $r_0 = 1.2025$ Å.

Для пружины О-О, $k_2 = 32.194$ эВ/Å² и $k_4 = 10000$ эВ/Å⁴.

Для трёхчастичного О-С-О (межмолекулярного) $k_2 = 1.7887$ эВ/рад², и $q_0 = 120^\circ$.

Для кручения О-С-О-О, $k = 0.1510$ эВ и $n = -2$.

Частичные заряды $Z_C = +1.3435$, $Z_{O\text{-ядро}} = +1.0185$, $Z_{O\text{-оболочка}} = -2.1330$, и $Z_{Ca} = +2.0000$.

Таблица 13. Экспериментальные и вычисленные свойства кальцита (Fisler, Gale, Cygan, 2000).

	Арагонит			Кальцит		
	Экспериментальные	Вычисленные	Δ (%)	Экспериментальные	Вычисленные	Δ (%)
Упругие константы (ГПа)						
C_{11}	85.0	89.9	6.5	145.7	140.9	-3.3
C_{22}	159.6	155.3	-2.7			
C_{33}	87.0	104.2	20	85.3	85.8	0.6
C_{44}	42.7	23.3	-45	33.4	33.4	0.0
C_{55}	41.3	36.7	-11			
C_{66}	25.6	12.4	-52			
C_{12}	15.9	48.0	>100	55.9	63.7	14
C_{13}	36.6	55.9	53	53.5	62.6	17
C_{14}				-20.5	-19.5	-4.9
C_{23}	2.0	54.7				
ϵ_{11}^0		7.84		8.5	9.28	9.2
ϵ_{22}^0		22.48				
ϵ_{33}^0		8.26		8.0	8.30	3.7
ϵ_{11}^∞	2.86	3.05	6.6	2.75	2.69	-2.2
ϵ_{22}^∞	2.82	2.53	-10			
ϵ_{33}^∞	2.34	2.50	6.8	2.21	3.02	37

Таблица 13. Сравнение структурных свойств карбонатов (Fisler, Gale, Cygan, 2000).

Состав	Энергия решётки (эВ)	Модули всестороннего сжатия			a (Å)	Δa (%)	b (Å)	Δb (%)	c (Å)	Δc (%)
		Выч. (ГПа)	Эксп. (ГПа)	Δ (%)						
CaCO ₃ (кальцит)	-85.31	77	73	5.5	4.99	0.01		17.06		-0.01
CaCO ₃ (арагонит)	-170.60	71	48	47.9	5.75	0.31	0.48	7.92		0.61
CaCO ₃ (арагонит)	-85.30									
CdCO ₃	-87.76	98	100	-2.0	4.90	-0.51		16.39		-0.63
MnCO ₃	-89.55	108	108	0.0	4.78	0.29		15.56		-0.51
FeCO ₃	-90.79	121	117	3.4	4.73	0.80		15.25		-0.87
ZnCO ₃	-91.30	123	123	0.0	4.67	0.45		14.88		-0.94
CoCO ₃	-91.37	124	124	0.0	4.67	0.25		14.89		-0.51
NiCO ₃	-92.59	138	131	5.3	4.64	0.65		14.73		-0.03
MgCO ₃	-91.16	122	107	14.0	4.68	-0.96		14.92		0.69
MgCa(CO ₃) ₂	-88.32	94	91	3.3	4.85	0.89		15.82		-1.16
¹ / ₂ [Mn ₃ Ca(CO ₃) ₄]	-179.68	110			9.64	1.40		7.70		-1.50
¹ / ₂ [Mn ₃ Ca(CO ₃) ₄]	-89.84									

Таблица 15. Оптимизированные потенциалы, использованные для расчётов

(Archer, Birse, Dove, 2003).

Функциональная форма	Атомы	Параметры			Сфера действия потенциала (Å)	
		A (эВ)	ρ (Å)	C (эВ Å ⁶)	от	до
Букингем	Ca-O об.	2402.3463	0.289118	0	0	10
	Co-O об.	2300	0.254998	0	0	10
	Zn-O об.	2300	0.256152	0	0	10
	Cd-O об.	2300	0.278795	0	0	10
	Ni-O об.	2300	0.250237	0	0	10
	Mn-O об.	2300	0.267687	0	0	10
	Sr-O об.	2300	0.304957	0	0	10
	Mg-O об.	2300	0.257449	0	0	10
	Fe-O об.	2300	0.262561	0	0	10
	Ba-O об.	2300	0.322133	0	0	10
	Pb-O об.	2300	0.309616	0	0	10
	O об.-O об.	214836.21	0.198340	70.169	0	15
	O-O (внутримолекулярный)	4030.0000	0.245497	0		
Морзе	O-C	D (эВ) 5	A (Å ⁻¹) 2.5155	r_0 (Å) 1.20246		
	O-C-O	K_2 (эВ/рад ²) 1.7887	θ_0 120°			
	O-C-O-O	K (эВ) 0.15100	Φ_0 0°			
	O-O об.	K_2 (эВ/Å ²) 20.673989	K_4 (эВ/Å ⁴) 10000.000			
	Заряды	Заряд				
Кулоновское взаимодействие	C ядро	+1.448759				
	O ядро	+0.2330049				
	O об.	-1.382591				
	Заряд катиона	+2				

Таблица 16. Сопоставление вычисленных и экспериментальных физических параметров кальцита и арагонита

(Archer, Birse, Dove, 2003).

	Арагонит		Кальцит	
	Экспериментальные	Вычисленные	Экспериментальные	Вычисленные
Упругие константы (ГПа)				
C_{11}	85.0	130.8	145.7	151.9
C_{11}	159.6	209.4		
C_{11}	87.0	123.0	85.3	96.0
C_{11}	42.7	41.7	33.4	45.3
C_{11}	41.3	56.5		
C_{11}	25.6	37.2		
C_{11}	15.9	41.4	55.9	65.1
C_{11}	36.6	58.3	53.9	62.7
C_{11}			-20.5	22.1
C_{11}	2.0	68.3		
Параметры ячейки				
Объём (Å^3)	226.9	228.70	367.8	365.26
a (Å)	5.740	5.73	4.990	4.97
b (Å)	4.961	5.00	4.990	4.97
c (Å)	7.967	7.98	17.061	17.08
Статические диэлектрические константы				
11			8.5	6.50
22				
33			8	6.20
Высокочастотные диэлектрические константы				
11	2.86	1.84	2.75	1.75
22	2.82	1.65		
33	2.34	1.65	2.21	1.85

4. Практическая часть работы. Компьютерное моделирование ряда карбонатов групп кальцита и арагонита

В процессе моделирования нами были воспроизведены данные потенциальной модели Арчера и др., как наиболее перспективной для дальнейших расчетов. Входные файлы для расчетов по программе GULP приведены в приложении 1. Результаты расчета полностью согласуются с приведенными данными из работы Арчера, что подтвердило достоверность литературных данных, правильность составления нами входного файла и корректность потенциальной модели.

Корректность модели позволила провести расчет зависимости теплоемкости и энтропии от температуры для кальцита и арагонита. Для этого

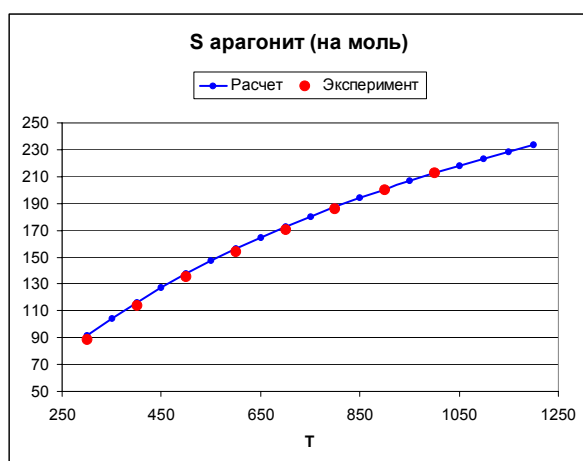


Рис. 25. Зависимость энтропии от температуры для арагонита. Сравнение расчётных и экспериментальных (Робик, Хемингуэй, 1995) данных.

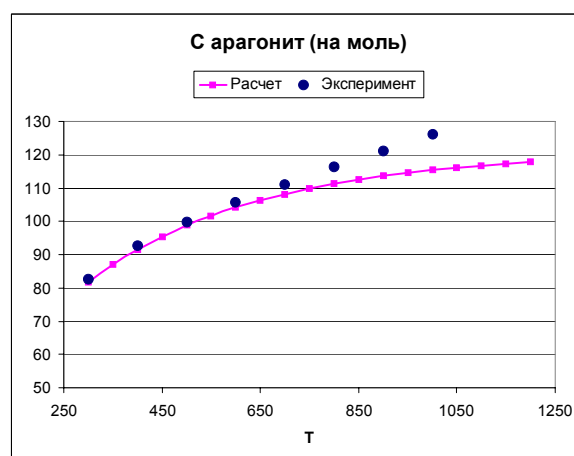


Рис. 26. Зависимость теплоёмкости от температуры для арагонита. Сравнение расчётных C_v и экспериментальных C_p (Робик, Хемингуэй, 1995) данных.

было проведено 19 расчетов с шагом по температуре в 50К. Результаты расчёта в сравнении с экспериментальными термодинамическими данными (Робик, Хемингуэй, 1995) приведены на рис. 25-28. Как видно, модель Арчера в случае карбонатов кальция великолепно воспроизводит эти термодинамические характеристики минералов во всем изучаемом диапазоне составов.

К сожалению, в процессе расчетов выяснилось, что парные потенциалы Me-O и Me-C обеспечивают успешную воспроизводимость экспериментальной

информации лишь для кальцита и арагонита. Для других карбонатов результаты не выдерживают никакой критики. Так, рассчитанный объем элементарной ячейки

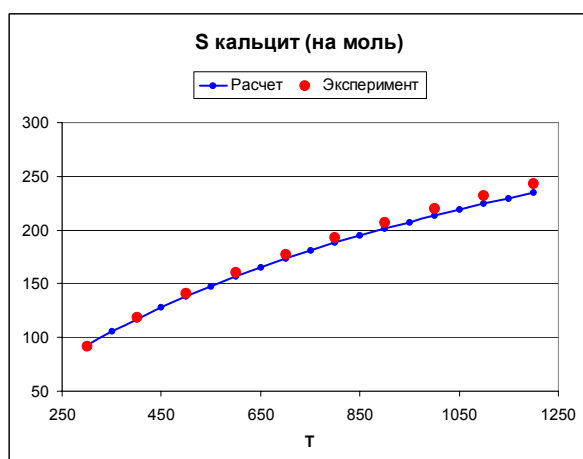


Рис. 27. Зависимость энтропии от температуры для кальцита. Сравнение расчётных и экспериментальных (Робик, Хемингуэй, 1995) данных.

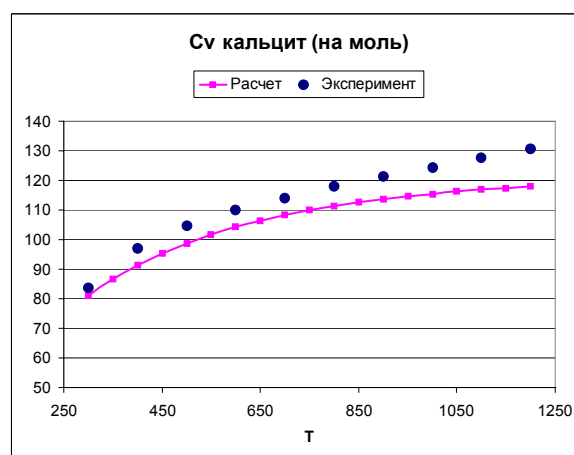


Рис. 28. Зависимость теплоёмкости от температуры для кальцита. Сравнение расчётных C_v и экспериментальных C_p (Робик, Хемингуэй, 1995) данных.

сидерита отличался от экспериментальной величины на 10%, а для смитсонита – на 11% (см. таблицы 17-18).

В связи с этим, появилась задача разработать некоторые парные потенциалы Me-O и Me-C самостоятельно. Эта задача была решена в рамках курсовой работы для сидерита и смитсонита путем подгонки параметров потенциалов под кристаллические структуры этих минералов. Оптимизированные параметры потенциалов и входные файлы для этих структур приведены в приложении 1, а результаты структурной оптимизации в сравнении с моделью Арчера – в таблицах 17-18.

Отметим также, что в предыдущих работах были разработаны потенциалы только для кальциевого представителя арагонитовой группы. Поэтому для дальнейшей работы по моделированию твердых растворов замещения требуется самостоятельно разработать парные потенциалы Me-O и Me-C для Sr и Ba. Эта задача была решена в рамках курсовой работы для стронцианита путем подгонки параметров потенциалов под его кристаллическую структуру. Оптимизированные параметры потенциалов и входной файлы для стронцианита приведены в приложении 1, а результаты структурной оптимизации и предсказанные упругие константы - в таблицах 19 и 20.

Таблица 17. Сравнение результатов моделирования сидерита с использованием потенциалов Арчера (Ар) и разработанных в рамках данной курсовой работы (КР).

Параметр	Ед. измерения	Эксперимент	Расчет		Разница		Разница (%)	
			Ар	КР	Ар	КР	Ар	КР
Объем	Å ³	292.785918	263.769871	292.780259	-29.206539	-0.005658	-9.97	0.00
<i>a</i>	Å	4.690000	4.577569	4.707681	-0.112431	0.017681	-2.40	0.38
<i>b</i>	Å	4.690000	4.577569	4.707681	-0.112431	0.017681	-2.40	0.38
<i>c</i>	Å	15.370000	14.535325	15.254468	-0.844675	-0.115532	-5.49	-0.75
α	Градусы	90.000000	90.000000	90.000000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
β	Градусы	90.000000	90.000000	90.000000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
γ	Градусы	120.000000	120.000000	120.000000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
Fe <i>x</i>	Доли ячейки	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
<i>y</i>	Доли ячейки	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
<i>z</i>	Доли ячейки	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
C <i>x</i>	Доли ячейки	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
<i>y</i>	Доли ячейки	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
<i>z</i>	Доли ячейки	0.250000	0.250000	0.250000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
O1 <i>x</i>	Доли ячейки	0.276800	0.275769	0.267759	0.001031	0.009041	0.37	3.27
<i>y</i>	Доли ячейки	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
<i>z</i>	Доли ячейки	0.250000	0.250000	0.250000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
O2 <i>x</i>	Доли ячейки	0.276800	0.280712	0.270984	0.003912	0.005816	1.41	2.10
<i>y</i>	Доли ячейки	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
<i>z</i>	Доли ячейки	0.250000	0.250000	0.250000	0.000000	0.000000	0.00	0.00

Таблица 18. Сравнение результатов моделирования смитсонита с использованием потенциалов Арчера (Ар) и разработанных в рамках данной курсовой работы (КР).

Параметр	Ед. измерения	Эксперимент	Расчет		Разница		Разница (%)	
			Ар	КР	Ар	КР	Ар	КР
Объем	Å ³	281.446283	250.188066	293.925419	-31.258217	12.479135	-11.11	4.43
<i>a</i>	Å	4.650000	4.514037	4.703316	-0.135963	0.053316	-2.92	1.15
<i>b</i>	Å	4.650000	4.514037	4.703316	-0.135963	0.053316	-2.92	1.15
<i>c</i>	Å	15.030000	14.177700	15.342572	-0.852300	0.312572	-5.67	2.08
α	Градусы	90.000000	90.000000	90.000000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
β	Градусы	90.000000	90.000000	90.000000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
γ	Градусы	120.000000	120.000000	120.000000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
Zn <i>x</i>	Доли ячейки	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
<i>y</i>	Доли ячейки	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
<i>z</i>	Доли ячейки	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
C <i>x</i>	Доли ячейки	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
<i>y</i>	Доли ячейки	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
<i>z</i>	Доли ячейки	0.250000	0.250000	0.250000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
O1 <i>x</i>	Доли ячейки	0.276800	0.280123	0.267610	0.003323	0.009190	1.20	3.32
<i>y</i>	Доли ячейки	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
<i>z</i>	Доли ячейки	0.250000	0.286414	0.250000	0.009614	0.000000	3.47	0.00
O2 <i>x</i>	Доли ячейки	0.276800	0.000000	0.270172	0.000000	0.006628	0.00	2.39
<i>y</i>	Доли ячейки	0.000000	0.250000	0.000000	0.000000	0.000000	0.00	0.00
<i>z</i>	Доли ячейки	0.250000	0.250000	0.250000	0.000000	0.000000	0.00	0.00

Таблица 19. Результаты моделирования стронцианита

Параметр	Ед. измерения	Эксперимент	Расчет	Разница	Разница (%)
Объем	Å ³	255.125693	255.129850	0.004157	0.00
<i>a</i>	Å	5.090000	5.073921	-0.016079	-0.32
<i>b</i>	Å	8.358000	8.309267	-0.048733	-0.58
<i>c</i>	Å	5.997000	6.051386	0.054386	0.91
α	Градусы	90.000000	90.000000	0.000000	0.00
β	Градусы	90.000000	90.000000	0.000000	0.00
γ	Градусы	90.000000	90.000000	0.000000	0.00
Sr x	Доли ячейки	0.250000	0.250000	0.000000	0.00
y	Доли ячейки	0.415000	0.416476	0.001476	0.36
z	Доли ячейки	0.759900	0.757250	0.002650	0.35
C x	Доли ячейки	0.250000	0.250000	0.000000	0.00
y	Доли ячейки	0.761900	0.760032	0.001868	0.25
z	Доли ячейки	0.917600	0.925569	0.007969	0.87
O1 x	Доли ячейки	0.250000	0.250000	0.000000	0.00
y	Доли ячейки	0.922400	0.910662	0.011738	1.27
z	Доли ячейки	0.905500	0.916656	0.011156	1.23
O2 x	Доли ячейки	0.475000	0.463585	0.011415	2.40
y	Доли ячейки	0.680100	0.684036	0.003936	0.58
z	Доли ячейки	0.912800	0.925929	0.013129	1.44

Таблица 20. Предсказанные упругие константы стронцианита

Индексы	1	2	3	4	5	6
1	141.6705	54.2030	43.1319	0.0000	0.0000	0.0000
2	54.2030	100.0044	47.8726	0.0000	0.0000	0.0000
3	43.1319	47.8726	69.4556	0.0000	0.0000	0.0000
4	0.0000	0.0000	0.0000	35.5829	0.0000	0.0000
5	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	25.4336	0.0000
6	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	30.1158

Выводы

Таким образом, по результатам представленной курсовой работы можно сделать следующие выводы:

1. Проведена работа по систематизации структурных, физических и термодинамических данных для карбонатов ряда кальцита и арагонита. Результаты представлены в литературном обзоре.
2. Проведен анализ существующих на настоящий момент потенциальных моделей для моделирования карбонатов методом атомистических парных потенциалов, из них была выбрана оптимальная модель Арчера, которая была нами воспроизведена как для кальцита, так и для арагонита.
3. Для кальцита и арагонита были построены зависимости теплоемкости при постоянном объеме и энтропии от температуры в диапазоне от 300 до 900 К. Расчеты показали отличное согласие с имеющимися термодинамическими данными во всем изучаемом диапазоне температур.
4. Проведенные тестовые расчеты показали, что парные потенциалы из работы Арчера, не способны с удовлетворительной точностью описать кристаллические структуры родственных кальциту магнезита, сидерита и смитсонита, в связи с чем эти потенциалы были разработаны нами самостоятельно. Сравнение результатов показало существенное улучшение согласия с экспериментом при расчете с нашими потенциалами, по сравнению с оригинальными.
5. Самостоятельно разработан потенциал для Sr-O, позволивший в рамках общей потенциальной модели воспроизвести структуру стронцианита с ошибкой не более 1% и с достаточной степенью точности описать его упругие и термодинамические свойства.

Результаты данной курсовой работы 3-его курса автор планирует использовать для дальнейшего компьютерного моделирования твёрдых растворов замещения минералов групп кальцита и арагонита.

Список литературы

1. Лазаренко Е.К. «Курс минералогии. Учебник для университетов». М.: «Высшая школа», 1971.
2. Брэгг У.Л., Кларингбулл Г.Ф. «Кристаллическая структура минералов». М.: «Мир», 1967.
3. Под ред. Ридера Р.Дж. «Карбонаты. Минералогия и химия». Пер. с англ. М.: «Мир», 1987
4. Китайгородский А.И. «Органическая кристаллохимия». М., 1971
5. Борн М., Хуан Кунь. «Динамическая теория кристаллических решеток». перевод с англ. М.: «Мир», 1958
6. Урусов В.С., Ерёмин Н.Н. «Кристаллохимия, Краткий курс». Москва, МГУ, 2004
7. Урусов В.С. «Энергетическая кристаллохимия». М.: «Наука», 1975
8. Урусов В.С., Ерёмин Н.Н. «Компьютерное моделирование структур и свойств кристаллов - современные достижения и возможности», Вестник МГУ, серия Геология, 2004
9. Pavese A., Catti M., Price G.D., Jackson R.A. « Interatomic Potentials for CaCO₃ Polymorphs (Calcite and Aragonite), Fitted to Elastic and Vibrational Data». Phys Chem Minerals 19:80-87, 1992
10. Fislér D.K., Gale J.D., Cygan R.T. «A shell model for the simulation of rhombohedral carbonate minerals and their point defects». American Mineralogist, Volume 85, pages 217–224, 2000
11. Archer T.D., Birse S.E.A., Dove M.T., Redfern S.A.T., Gale J.D., Cygan R.T. «An interatomic potential model for carbonates allowing for polarization effects». Phys Chem Minerals 30: 416–424, 2003
12. R.A. Robie, B.S. Hemingway «Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (10⁵ Pascals) pressure and higher temperatures». U. S. Geological Survey Bulletin 2131, 1995

Приложение 1. Входные файлы для расчета по программе GULP

1-1 Кальцит

```
conp opti mole prop compare dist phon nofreq
cell
4.99 4.99 17.06 90.00 90.00 120.00
fractional
Ca core 0.0 0.0 0.0 2.0
C core 0.0 0.0 0.25 1.34353898
O core 0.2768 0.0 0.25 1.01848700
O shel 0.2768 0.0 0.25 -2.13300000
space
R -3 C
buck
Ca core O shel 2154.06 0.289118 0.0 0.0000 10.0000
buck
Ca core C core 120000000.0 0.12 0.0 0.0 10.0
buck intra
O core O core 4030.3000 0.245497 0.0 0.0000 2.5000
buck inter
O shel O shel 64242.454 0.1989130 21.84357 0.0000 15.0000
morse intra bond
O core C core 5.0 2.5228 1.1982 0.0
three intra bond
C core O core O core 1.7995 120.0
outofplane bond intra
C core O core O core O core 8.6892 360.0
spring
O 52.740087
cutd 3.0
shrink 2
tempetature 900
```

1-2 Арагонит

comp opti mole prop compare dist phon nofreq
cell
4.9618 7.9691 5.7428 90.00 90.00 90.00
fractional
Ca core 0.25 0.4150 0.7599 2.0
C core 0.25 0.7619 0.9176 1.34353898
O core 0.25 0.9224 0.9055 1.01848700
O shel 0.25 0.9224 0.9055 -2.13300000
O core 0.475 0.6801 0.9128 1.01848700
O shel 0.475 0.6801 0.9128 -2.13300000
space
P M C N
buck
Ca core O shel 2154.06 0.289118 0.0 0.0000 10.0000
buck
Ca core C core 120000000.0 0.12 0.0 0.0 10.0
buck intra
O core O core 4030.3000 0.245497 0.0 0.0000 2.5000
buck inter
O shel O shel 64242.454 0.1989130 21.84357 0.0000 15.0000
morse intra bond
O core C core 5.0 2.5228 1.1982 0.0
three intra bond
C core O core O core 1.7995 120.0
outofplane bond intra
C core O core O core O core 8.6892 360.0
spring
O 52.740087
cutd 3.0
shrink 2
tempetature 900

1-3 Стронцианит

```
conp opti mole prop compare dist phon nofreq
title
strontianite ca=sr!! gale potentials test
end
cell
5.090 8.358 5.997 90.00 90.00 90.00
fractional
Sr core 0.25 0.4150 0.7599 2.0
C core 0.25 0.7619 0.9176 1.34353898
O core 0.25 0.9224 0.9055 1.01848700
O shel 0.25 0.9224 0.9055 -2.13300000
O core 0.475 0.6801 0.9128 1.01848700
O shel 0.475 0.6801 0.9128 -2.13300000
space
P M C N
buck
Sr core O shel 2916.86 0.2907 0.0 0.0000 10.0000
buck
Sr core C core 120000000.0 0.12 0.0 0.0 10.0
buck intra
O core O core 4030.3000 0.245497 0.0 0.0000 2.5000
buck inter
O shel O shel 64242.454 0.1989130 21.84357 0.0000 15.0000
morse intra bond
O core C core 5.0 2.5228 1.1982 0.0
three intra bond
C core O core O core 1.7995 120.0
outofplane bond intra
C core O core O core O core 8.6892 360.0
spring
O 52.740087
cutd 3.0
shrink 2
tempereture 900
```

1-4 Cudepam

comp opti mole prop compare dist phon nofreq
cell
4.69 4.69 15.37 90.00 90.00 120.00
fractional
Fe core 0.0 0.0 0.0 2.0
C core 0.0 0.0 0.25 1.34353898
O core 0.2768 0.0 0.25 1.01848700
O shel 0.2768 0.0 0.25 -2.13300000
space
R -3 C
buck
Fe core O shel 1570.1000 0.2774 0.0 0.0000 10.0000
buck
Fe core C core 95909090.910 0.12 0.0 0.0 10.0
buck intra
O core O core 4030.3000 0.245497 0.0 0.0000 2.5000
buck inter
O shel O shel 64242.454 0.1989130 21.84357 0.0000 15.0000
morse intra bond
O core C core 5.0 2.5228 1.1982 0.0
three intra bond
C core O core O core 1.7995 120.0
outofplane bond intra
C core O core O core O core 8.6892 360.0
spring
O 52.740087
cutd 3.0
shrink 2
temperetature 900

1-5 Магnezит

comp opti mole prop compare dist phon nofreq
cell
4.63 4.63 15.01 90.00 90.00 120.00
fractional
Ca core 0.0 0.0 0.0 2.0
C core 0.0 0.0 0.25 1.34353898
O core 0.2768 0.0 0.25 1.01848700
O shel 0.2768 0.0 0.25 -2.13300000
space
R -3 C
buck
Ca core O shel 1039.59 0.289329 0.0 0.0000 10.0000
buck
Ca core C core 26164795.400 0.12 0.0 0.0 10.0
buck intra
O core O core 4030.3000 0.245497 0.0 0.0000 2.5000
buck inter
O shel O shel 64242.454 0.1989130 21.84357 0.0000 15.0000
morse intra bond
O core C core 5.0 2.5228 1.1982 0.0
three intra bond
C core O core O core 1.7995 120.0
outofplane bond intra
C core O core O core O core 8.6892 360.0
spring
O 52.740087
cutd 3.0
shrink 2
temperetature 900

1-6 Смитсонит

```
comp opti mole prop compare dist phon nofreq
title
zn-calcite fit Ca=Zn
end
cell
4.65 4.65 15.03 90.00 90.00 120.00
fractional
Zn core 0.0 0.0 0.0 2.0
C core 0.0 0.0 0.25 1.34353898
O core 0.2768 0.0 0.25 1.01848700
O shel 0.2768 0.0 0.25 -2.13300000
space
R -3 C
buck
Zn core O shel 103960.90 0.1707 0.0 0.0000 10.0000
buck
Zn core C core 89696969.7 0.08 0.0 0.0 10.0
buck intra
O core O core 4030.3000 0.245497 0.0 0.0000 2.5000
buck inter
O shel O shel 64242.454 0.1989130 21.84357 0.0000 15.0000
morse intra bond
O core C core 5.0 2.5228 1.1982 0.0
three intra bond
C core O core O core 1.7995 120.0
outofplane bond intra
C core O core O core O core 8.6892 360.0
spring
O 52.740087
cutd 3.0
shrink 2
temperetature 900
```