

04,08,11

## Моделирование локальной структуры, свойств смешения и стабильности твердых растворов $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$ методом межатомных потенциалов

© В.Б. Дудникова, В.С. Урусов, Н.Н. Еремин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

E-mail: VDudnikova@hotmail.com

(Поступила в Редакцию 25 декабря 2014 г.)

Проведено моделирование твердых растворов стронцианит ( $\text{SrCO}_3$ ) — арагонит ( $\text{CaCO}_3$ ) методом межатомных потенциалов. Построены зависимости параметров, объема элементарной ячейки и модуля упругости от состава. Показано, что объем элементарной ячейки и модуль упругости демонстрируют небольшие отрицательные отклонения от аддитивности. Проведен анализ локальной структуры твердых растворов. Установлено, что энтальпия смешения положительна и достигает максимума 2.45 кДж/моль для эквимолярного состава. На основании зависимостей свободной энергии Гиббса от состава для интервала температур 300–650 К построен сольвус системы. Согласно полученным данным, в условиях окружающей среды растворимость арагонита в стронцианите составляет 5.5 mol.%, а стронцианита в арагоните — 2.8 mol.%. Область несмесимости системы исчезает при 450 К. Проводится сравнение полученных результатов с экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 12-05-809а и 12-05-983а).

### 1. Введение

Арагонит — ромбическая модификация  $\text{CaCO}_3$  — метастабилен в условиях окружающей среды. Вместе с тем он встречается в природе, в частности в кораллах. Малые количества стронция в среде кристаллизации кальциевого карбоната стабилизируют образование арагонитовой фазы.

Твердые растворы арагонит–стронцианит изучаются достаточно интенсивно [1–9]. Интерес к ним вызван рядом причин. Твердые растворы  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$  могут быть использованы как катализаторы и как материалы для получения керамики, заменяющей кости. Изучение соотношения Sr/Ca в коралловых арагонитах используется для реконструкции климатических изменений. Данные о твердом растворе арагонит–стронцианит представляют интерес и с точки зрения получения информации о вхождении радионуклидов в минералы.

Вместе с тем оценки растворимости стронция в арагоните и кальция в стронцианите весьма различны. Так, по данным работы [1] область несмесимости твердого раствора  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$  при температурах  $369 \pm 3$  К может быть оценена как  $0.38 < x < 0.73$ . В работе [2] установлено, что равновесные арагонит и стронцианит содержат 0.58 и 12.5 mol.%  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$  при температуре 298 К и 3.1 и 17.5 mol.% при 349 К. По данным работы [3] область смесимости твердого раствора  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$ , в условиях земной поверхности  $x < 0.01$  или  $x > 0.99$  при термодинамическом равновесии. При экспериментальном исследовании твердых растворов в системе арагонит–стронцианит в работе [1] сообщается о небольшом отрицательном отклонении объема эле-

ментарной ячейки от аддитивности, в работе [4] сделан вывод, что система  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$  подчиняется закону Вегарда и имеет непрерывный ряд твердых растворов.

Настоящая работа посвящена моделированию методом межатомных потенциалов твердых растворов  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$ , анализу их локальной структуры и областей стабильности.

### 2. Методика моделирования

Моделирование было проведено методом межатомных потенциалов с помощью программы GULP 4.0.1 (General Utility Lattice Program) [10, 11], в основу которой положена процедура минимизации энергии кристаллической структуры.

Атомистический подход основан на использовании эмпирически определенных межатомных потенциалов, которые описывают взаимодействие между ионами в кристалле. Парный потенциал  $U_{ij}$  взаимодействия ионов  $i$  и  $j$  с зарядами  $q_i$  и  $q_j$  является алгебраической суммой нескольких составляющих

$$U_{ij}(R_{ij}) = q_i q_j e^2 / R_{ij} + A_{ij} \exp(-R_{ij} / \rho_{ij}) - C_{ij} / R_{ij}^6.$$

Первый член учитывает кулоновское взаимодействие, второй — отталкивание, возникающее при перекрывании электронных оболочек соседних атомов, а последний учитывает ван-дер-ваальсово взаимодействие;  $R_{ij}$  — межатомное расстояние,  $A_{ij}$ ,  $\rho_{ij}$ ,  $C_{ij}$  — эмпирические параметры короткодействующих потенциалов. Полярность кислородного иона учитывалась с помощью так называемой „оболочечной модели“ [12]. В этом

Параметры потенциалов, использованные в работе

Потенциал	Связь	Коэффициент		
		A, eV	$\rho$ , Å	C, eV · Å <sup>6</sup>
Букингем	Ca–O-shell	2402.3463	0.289118	0
	Sr–O-shell	2300	0.304957	0
	O-shell–O-shell	214836.21	0.198340	70.169
	O–O(intra)	4030.0000	0.245497	0
Морзе	O–C(intra)	D, eV	$\beta$ , Å <sup>-1</sup>	R <sub>0</sub> , Å
		5.0	2.5155	1.20246
Трехчастичный потенциал	O–C–O(intra)	$\alpha$ , eV/rad <sup>2</sup>	$\theta_0$ , deg	
		1.7887	120	
Потенциал кручения	O–C–O–O (intra)	K, eV	n	$\phi_0$
		0.15100	-2	0
Потенциал жесткости оболочечной модели	O–O-shell	$K_2$ , eV/Å <sup>2</sup>	$K_4$ , eV/Å <sup>4</sup>	
		20.673989	10000.000	
		Заряд, e		
Кулоновское взаимодействие	C	+1.448759		
	O-core	+0.2330049		
	O-shell	-1.382591		
	Sr, Ca	+2		

подходе ионы описываются как точечные положительно заряженные остовы, содержащие всю массу и окруженные отрицательно заряженной оболочкой, с помощью которой моделируется валентное электронное облако. Потенциал, действующий между ядром и оболочкой, учитывался в форме, включающей член четвертого порядка:  $U(r) = (K_2 r^2/2) + K_4 r^4/24$ , где  $r$  — расстояние между центрами остова и смещенной оболочки.

Моделирование карбонатов проводилось в ряде работ [13–17], использующих разные модели. Мы использовали модель, предложенную в работе [13], согласно которой различные потенциалы действуют между и внутри (intra) CO<sub>3</sub>-молекулярных группировок. Потенциалы, которые действуют на CO<sub>3</sub> снаружи, взаимодействуют с кислородной оболочкой, они включают O–O и Me–O потенциалы Букингема, где Me — Ca или Sr. Все внутримолекулярные потенциалы действуют на остовы кислородных ионов. Это букингемовское O–O взаимодействие и потенциал Морзе, характеризующий ковалентную связь C–O и представляемый в виде

$$U_{ij}(R_{ij}) = D_{ij} \{1 - \exp[-\beta_{ij}(R_{ij}^0 - R_{ij})]\}^2 - D_{ij},$$

где  $D_{ij}$  и  $\beta_{ij}$  — подгоночные параметры,  $R_{ij}^0$  — оптимальная длина связи.

Трехчастичный потенциал O–C–O и потенциал кручения O–C–O–O моделируют дополнительное взаимодействие внутри CO<sub>3</sub>-молекулярной группировки. Ковалентная направленная связь O–C–O ( $ijk$ ) в CO<sub>3</sub>-молекуле описывается потенциалом

описывается потенциалом

$$U_{ijk} = (1/2)\alpha_{ijk}(\theta_{ijk} - \theta_0)^2$$

и отражает отклонение угла между связями  $\theta_{ijk}$  от ожидаемого угла в координационном окружении  $\theta_0$  (для CO<sub>3</sub>, равного 120°),  $\alpha_{ijk}$  — эмпирическая константа. Потенциал кручения учтен в виде  $U_{ijkl}(\phi) = K[1 + \cos(n\phi - \phi_0)]$ , где угол  $\phi$  лежит между плоскостями, содержащими атомы  $ijk$  и  $jkl$ , и отражает отклонение от ожидаемого угла  $\phi_0$ ;  $K$  — варьируемый параметр. Кулоновские взаимодействия внутри молекулы исключены.

Оптимизация структуры проводилась только в отношении структурной энергии. Для получения значений колебательной энтропии были проведены вычисления колебательных спектров кристаллов при различных температурах. Колебательная свободная энергия была оценена для энергетически минимизированной структуры без дополнительной оптимизации.

Параметры потенциалов межатомных взаимодействий, использованные в настоящей работе, взяты из [14] и представлены в таблице. Значения эмпирических коэффициентов и зарядов атомов были получены в [14] подгонкой к структурам арагонита и кальцита, их упругим, диэлектрическим константам и колебательным спектрам кальцита. Потенциалы для CO<sub>3</sub>-группы были перенесены на другие карбонаты, чтобы определить потенциалы взаимодействия Me–O, учитывая структурные и упругие свойства этих карбонатов [14].

Моделирование твердых растворов  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$  проводилось нами в сверхъячейке  $3 \times 2 \times 3$ , содержащей 576 атомов, не связанных между собой операциями нетрансляционной симметрии (пространственная группа  $P1$ ). В пределах сверхъячейки задавались конфигурации различного состава, с помощью программы BINAR [18] максимально приближенные к неупорядоченному твердому раствору. Энергия межатомного взаимодействия в таких сверхъячейках минимизировалась с использованием программы GULP и тех же параметров взаимодействия, что и при моделировании чистых компонентов.

Часть компьютерных расчетов осуществлялась на суперкомпьютере СКИФ МГУ „ЧЕБЫШЕВ“.

### 3. Результаты и их обсуждение

Моделированию твердых растворов арагонит–стронцианит предшествовало моделирование конечных членов — арагонита и стронцианита. Результаты проведенного нами моделирования чистых компонентов хорошо согласуются с экспериментом и достаточно точно воспроизводят данные работы [14], где были предложены используемые нами параметры взаимодействия.

Для твердого раствора  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$  были оценены зависимости от состава параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и объема  $V$  элементарной ячейки, модуля упругости  $K$  и отклонение этих величин от аддитивности  $\Delta A$ , определяемое по

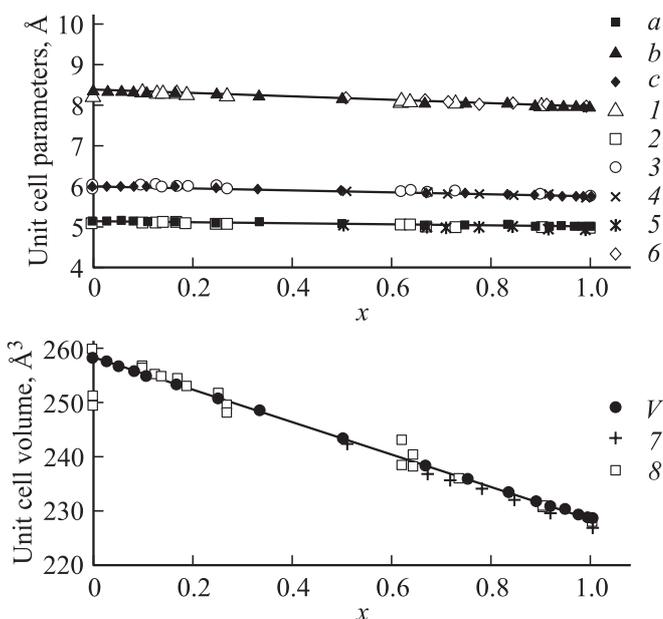
$$\Delta A = A_{ss} - A_{ar}x - A_{str}(1 - x),$$

формуле

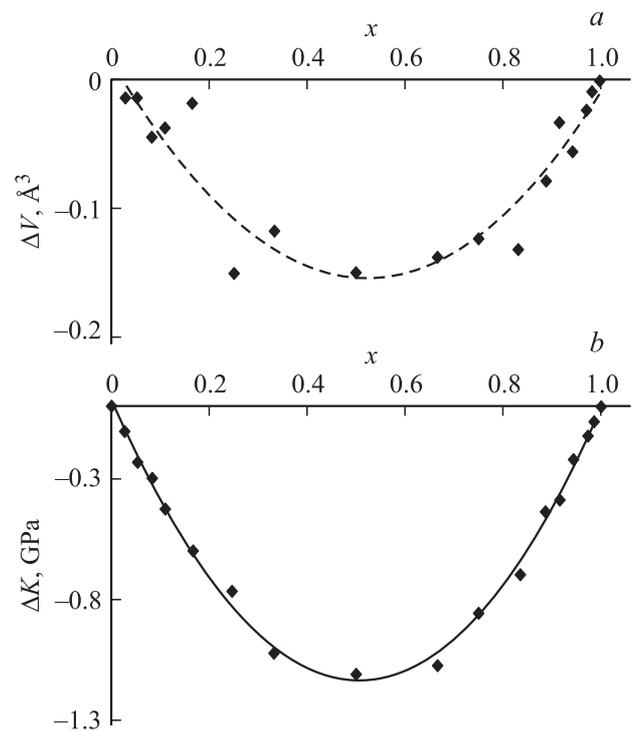
где  $A$  — значения  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $V$  или  $K$  для твердого раствора ( $A_{ss}$ ) или для конечных членов (арагонита  $A_{ar}$  и стронцианита  $A_{str}$ ). На рис. 1 показаны полученные нами зависимости параметров элементарной ячейки и ее объема от состава раствора для температур, при которых все составы стабильны. Результаты неплохо согласуются с экспериментальными данными как работы [1], так и работы [4]. Сравнение с результатами моделирования, проведенного в работе [5], показывает, что наши расчеты лучше соответствуют экспериментальным данным. В [5] расчеты проводились для сверхъячеек меньшего размера и использовались другие значения параметров межатомного взаимодействия (без учета их различия внутри и снаружи молекулярных группировок  $\text{CO}_3$ ).

На рис. 2 показано отклонение от аддитивности объема элементарной ячейки и модуля упругости. Объем элементарной ячейки и модуль упругости демонстрируют небольшие отрицательные отклонения от аддитивности. Найденные нами отклонения от аддитивности подтверждают выводы экспериментальной работы [1], в которой сообщается о небольших отклонениях объема элементарной ячейки от аддитивности, и не согласуются с выводами более поздней экспериментальной работы [4] о том, что система  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$  подчиняется закону Вегарда и имеет непрерывный ряд твердых растворов.

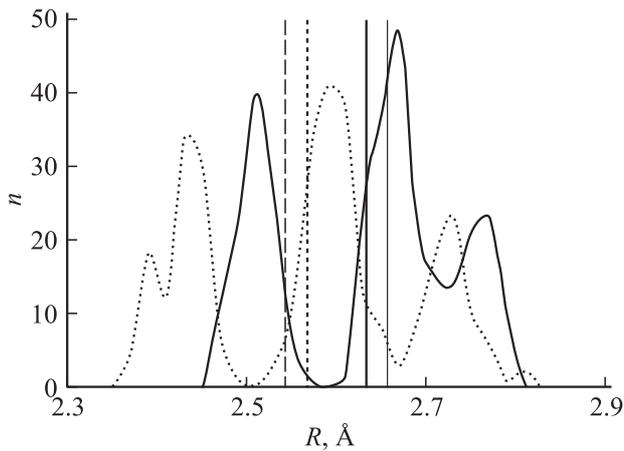
Полученные в результате расчетов значения координат атомов были использованы для анализа локаль-



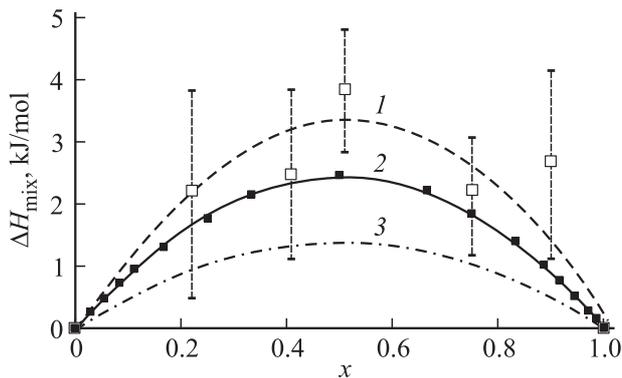
**Рис. 1.** Зависимости параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и объема  $V$  элементарной ячейки от состава твердого раствора  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$  в сравнении с аналогичными экспериментальными данными работ [1] (точки 1–3, 8) и [4] (точки 4–7) (пространственная группа  $Pmcn$ ).



**Рис. 2.** Рассчитанные отклонения объема элементарной ячейки (a) и модуля упругости (b) от аддитивности в  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$ .



**Рис. 3.** Частотные диаграммы межатомных расстояний в твердом растворе  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$  ( $x = 0.5$ ). Межатомные расстояния в твердом растворе  $(\text{Sr}-\text{O})_{\text{ss}}$  и  $(\text{Ca}-\text{O})_{\text{ss}}$  показаны сплошной и пунктирной кривыми соответственно, их средние значения  $(\text{Sr}-\text{O})_{\text{ss av}}$  и  $(\text{Ca}-\text{O})_{\text{ss av}}$  — такими же вертикальными линиями. Тонкими сплошной и штриховой вертикальными линиями показаны межатомные расстояния в чистых компонентах  $(\text{Sr}-\text{O})_{\text{str}}$  и  $(\text{Ca}-\text{O})_{\text{ar}}$ .



**Рис. 4.** Зависимость энтальпии смешения от состава твердого раствора  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$ . 1 — calorиметрические измерения [3] (показаны также экспериментальные точки и ошибки их определения); 2 — результаты моделирования, полученные в настоящей работе, 3 — результаты моделирования [5].

ной структуры твердых растворов и построения гистограмм частотного распределения межатомных расстояний. Для этой цели использовалась программа Gistogramma [18]. Систематика межатомных расстояний для атомов сверхъядчейки  $3 \times 2 \times 3$  твердых растворов  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$  выявила релаксацию всех межатомных расстояний в твердых растворах. На рис. 3 приведен пример частотных диаграмм межатомных расстояний  $R$  для  $\text{Ca}-\text{O}$  и  $\text{Sr}-\text{O}$  в твердом растворе состава  $x = 0.5$  в диапазоне  $2.3-2.9 \text{ \AA}$  ( $n$  — число связей с данным межатомным расстоянием).

Для твердого раствора эквимольного состава длина связей  $\text{Ca}-\text{O}$  увеличивается по сравнению с чистым

компонентом, а длина связей  $\text{Sr}-\text{O}$  примерно так же уменьшается. Релаксацию катионных позиций  $\lambda$  определяли по формуле [18]

$$\lambda = (R_{\text{ad}} - R_{\text{ss av}})/(R_{\text{ad}} - R_0),$$

где  $R_{\text{ss av}}$  — среднее значение межатомного расстояния для конкретного катиона со своим ближайшим окружением в твердом растворе,  $R_{\text{ad}}$  — аддитивное значение межатомного расстояния в твердом растворе (в приближении виртуального кристалла),  $R_0$  — среднее расстояние в чистом кристалле. Для эквимольного твердого раствора  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$  релаксации кальциевой и стронциевой позиций составляют 55 и 57% соответственно.

Энтальпия смешения  $\Delta H_{\text{mix}}$  определялась уравнением

$$\Delta H_{\text{mix}} = U_{\text{ss}} - xU_{\text{ar}} - (1-x)U_{\text{str}},$$

где  $U_{\text{ss}}$  — структурная энергия твердого раствора состава  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$ ,  $U_{\text{ar}}$  и  $U_{\text{str}}$  — структурные энергии чистых компонентов. На рис. 4 показана зависимость энтальпии смешения от состава твердого раствора. Видно, что энтальпия смешения положительна и достигает максимума  $2.45 \text{ kJ/mol}$  для эквимольного состава. Рассчитанные значения лучше согласуются с экспериментальными данными работы [3], чем результаты моделирования [5].

Энтропия смешения ( $\Delta S_{\text{mix}}$ ) определялась суммой конфигурационной  $S_c$  и колебательной  $\Delta S_{\text{vib}}$  составляющих

$$\Delta S_{\text{mix}} = S_c + \Delta S_{\text{vib}}.$$

Конфигурационная энтропия оценивалась по формуле

$$S_c = kN[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)],$$

где  $k$  — константа Больцмана,  $N$  — число Авогадро. Для получения значений колебательной энтропии смешения  $\Delta S_{\text{vib}}$  были проведены вычисления колебательных спектров кристаллов для разных составов при различных температурах. Колебательная энтропия смешения рассчитывалась следующим образом:

$$\Delta S_{\text{vib}} = S_{\text{ss}} - xS_{\text{ar}} - (1-x)S_{\text{str}},$$

где  $S_{\text{ss}}$ ,  $S_{\text{ar}}$  и  $S_{\text{str}}$  — колебательные энтропии твердого раствора и чистых компонентов соответственно.

Значения  $\Delta H_{\text{mix}}$  и  $\Delta S_{\text{mix}}$  позволили построить зависимости свободной энергии Гиббса ( $\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$ ) от состава твердого раствора в диапазоне температур  $300-650 \text{ K}$ . Эти данные представлены на рис. 5. Для большинства температур исследовалось 10–16 составов. Последний значимый перелом на кривых  $\Delta G_{\text{mix}}(x)$  наблюдается при температуре  $400 \text{ K}$ . При более высоких температурах различие в величине свободной энергии для большинства составов не превосходит возможный разброс данных, обусловленный использованием программы BINAR для выбранной

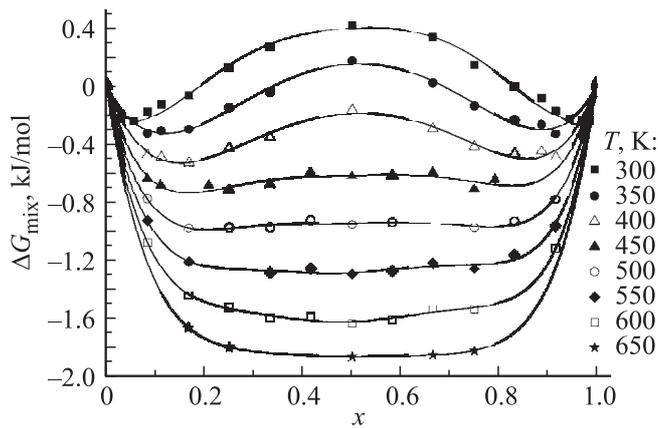


Рис. 5. Зависимости свободной энергии смешения от состава твердого раствора стронцианит–аргонит для различных температур.

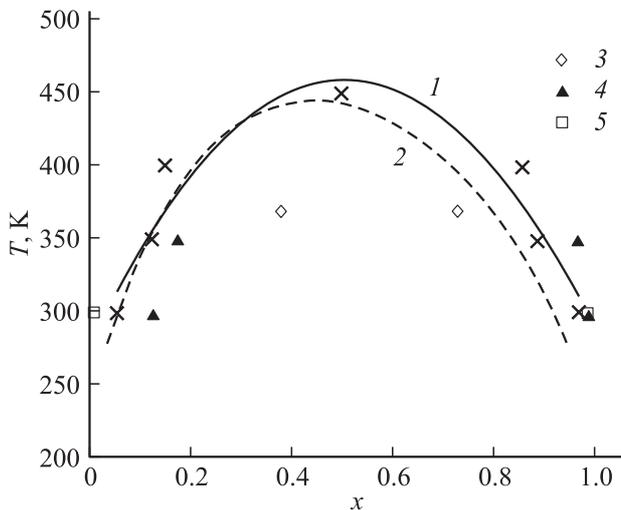


Рис. 6. Сольвус системы  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$ . 1 — данные настоящей работы, 2 — результаты моделирования методом Монте-Карло [6], 3–5 — оценки по экспериментальным данным работ [1–3] соответственно.

сверхъядейки. Графически были найдены составы сосуществующих твердых растворов, отвечающих минимумам на кривых  $\Delta G_{\text{mix}}(x)$ , и построена диаграмма распада твердого раствора (сольвус) системы  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$  (рис. 6). Согласно этим данным, в условиях окружающей среды растворимость арагонита в стронцианите составляет 5.5 mol.%, а стронцианита в арагоните — 2.8 mol.%. Исходя из этих оценок можно заключить, что типичное содержание стронцианита в коралловых арагонитах, не превышающее 1–2 mol.% [19], находится в области стабильности твердого раствора; следовательно, образование выделений обогащенных стронцием фаз термодинамически неблагоприятно. Область несмеси системы  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$  исчезает при температуре 450 К. Наши оценки критической температуры ближе

к оценкам, сделанным в работе [6], по данным которой она составляет 444 К, по сравнению с оценкой в 380 К, предложенной в [5]. На рис. 6 полученные нами данные сравниваются с экспериментальными оценками [1–3] и результатами моделирования, проведенного методом Монте-Карло в работе [6]. При столь сильном различии экспериментальных данных они вряд ли могут быть хорошо описаны одной кривой. Проблемы, возникающие при оценке областей стабильности твердого раствора по электрохимическим и калориметрическим измерениям, обсуждаются в работе [3]. Построенная нами линия сольвуса в области составов, обогащенных стронцием, хорошо согласуется с результатами работы [6]. Вместе с тем по нашим данным стронций в арагоните характеризуется более узкой областью смесимости по сравнению с оценками работы [6]. Наши данные в этой области лучше согласуются с экспериментальными оценками работ [2,3].

#### 4. Заключение

Методом межатомных потенциалов проведено моделирование твердых растворов  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$ , рассчитаны их структура и функции смешения. Установлено небольшое отклонение функций смешения от аддитивности. Показано, что использование значений параметров межатомного взаимодействия с учетом их различия внутри и снаружи молекулярных группировок  $\text{CO}_3$  позволяет более точно описать эти растворы. Построен сольвус системы  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$ . Установлено, что в условиях окружающей среды область несмеси находится в диапазоне концентраций  $0.055 < x < 0.972$ . С повышением температуры область несмеси сужается и полностью исчезает при 450 К.

#### Список литературы

- [1] H.D. Holland, M. Borcsik, J. Munoz, U.M. Oxburgh. *Geochim. Cosmochim. Acta* **27**, 957 (1963).
- [2] L.N. Plummer, N. Busenberg. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1393 (1987).
- [3] W.H. Casey, L. Chai, A. Navrotsky, P.A. Rock. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 933 (1996).
- [4] A. Lucas-Girot, O. Hernandez, H. Oudadesse. *Mater. Res. Bull.* **42**, 1061 (2007).
- [5] S.E. Ruiz-Hernandez, R. Grau-Crespo, A.R. Ruiz-Salvador, N.H. De Leeuw. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 1320 (2010).
- [6] D.A. Kulik, V.L. Vinograd, N. Paulsen, B. Winkler. *Phys. Chem. Earth* **35**, 217, (2010).
- [7] W.H. Casey, P.A. Rock, J.B. Chung, E.M. Walling, M.K. McBeath. *Am. J. Sci.* **296**, 1 (1996).
- [8] J.A. Speer, M.L. Hensley-Dunn. *Am. Miner.* **61**, 1001 (1976).
- [9] J.M. Alia, Y.D. de Mera, H.G.M. Edwards, P.G. Martin, S.L. Andres. *Spectrochim. Acta A* **53**, 2347, (1997).
- [10] J.D. Gale. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 629 (1997).

- [11] J.D. Gale, A.L. Rohl. *Mol. Simulat.* **29**, 291 (2003).
- [12] B.G. Dick, A.W. Overhauser. *Phys. Rev.* **112**, 90 (1958).
- [13] D.K. Fidler, J.D. Gale, R.T. Cygan. *Am. Miner.* **85**, 217 (2000).
- [14] T.D. Archer, S.E.A. Birse, M.T. Dove, S.A.T. Redfern, J.D. Gale, R.T. Cygan. *Phys. Chem. Miner.* **30**, 416 (2003).
- [15] A. Pavese, M. Catti, G.D. Price, R.A. Jackson. *Phys. Chem. Miner.* **19**, 80 (1992).
- [16] M. Catti, A. Pavese, G.D. Gale. *Phys. Chem. Miner.* **19**, 472 (1993).
- [17] M.T. Dove, B. Winkler, M. Leslie, M.J. Harris, E.K.H. Salje. *Am. Miner.* **77**, 244 (1996).
- [18] В.С. Урусов, Н.Н. Еремин. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов. ГЕОС, М. (2012). 428 с.
- [19] J.W. Morse, F.T. Mackenzie. *Geochemistry of sedimentary carbonates*. Elsevier Sci., N. Y. (1990). 707 p.