



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. Ломоносова
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра кристаллографии и кристаллохимии

Марченко Е.И.
marchenko-ekaterina@bk.ru

**СТРУКТУРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЫСОКОБАРНЫХ
МОДИФИКАЦИЙ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ CaAl_2O_4**

Москва
2015



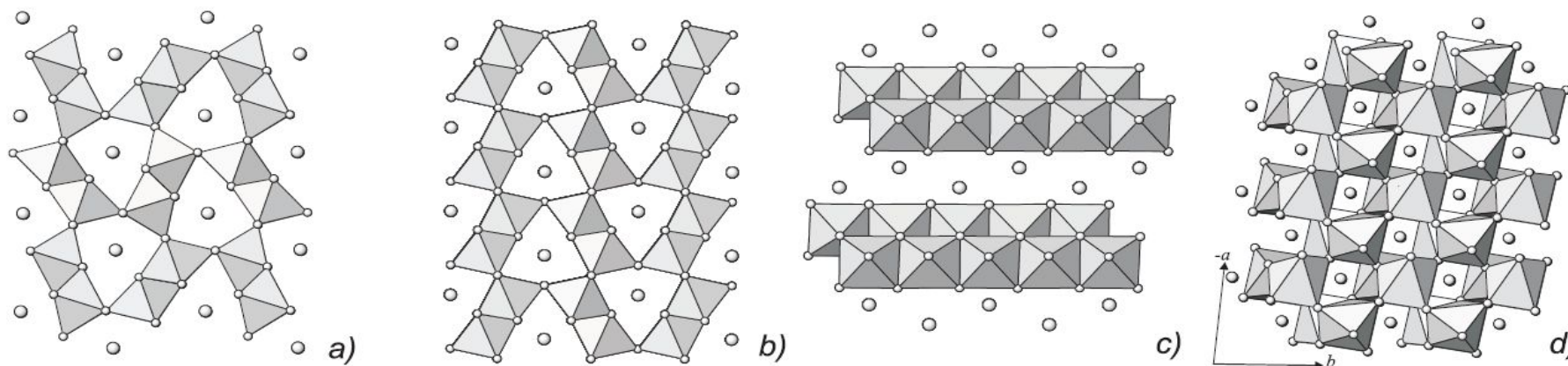
Цели и задачи

Целью настоящего исследования было компьютерное структурное моделирование полиморфных модификаций алюмината кальция CaAl_2O_4 содержащего Al как в тетраэдрической координации ионов кислорода (фазы низкого давления), так и в октаэдрической (фазы высокого давления) вплоть до 200 GPa.

Интерес к полиморфным модификациям CaAl_2O_4 обусловлен тем, что они, как предполагается, могут образовывать отдельную фазу в условиях мантии Земли [T. Irifune et al., 2007].



Высокобарные модификации CaAl_2O_4 :



(a) – $Pnam$ ($Pmab$) при 200 GPa,

(b) – $Bbmm$ при 200 GPa,

(c) – $P2_1/m$ «слоистая модификация» при 50 GPa,

(d) – «stuffed» $\alpha\text{-PbO}_2$ при 200 GPa.

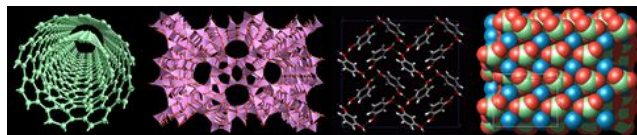


Quantum Espresso (opEn-Source Package for Research
in Electronic Structure, Simulation, and Optimization)

[*Giannozzi et al, 2009*].

GULP 3.4.9 (General Utility Lattice Program)

[*Gale and Rohl, 2003*].





Квантовохимический метод (программный пакет QE)

Расчет осуществлялся с применением обобщенного градиентного GGA приближения [*Perdew J.P., Burke K., 1996*].

Энергия «обрезания» набора плоских волн составляла 60 ридберг.

При вычислении полной энергии структуры в программе QE использовался набор $4 \times 4 \times 4$ *k*-точек первой зоны Бриллюэна.



Короткодействующие потенциалы взаимодействия

В этом наборе кроме кулоновского взаимодействия всех эффективных зарядов атомов между собой были использованы следующие короткодействующие потенциалы:

Букингемовский потенциал

$$V(r) = A \exp(-r/\rho)$$

с параметрами : r - расстояние между двумя атомами (Å),
 A – предэкспоненциальный множитель для члена, характеризующего отталкивание (эВ),
 ρ – параметр жесткости (Å).

Потенциал Морзе для Al-O вида

$$V(r) = D \cdot [\exp(-2\sigma(r - r_0)) - 2 \exp(-\sigma(r - r_0))],$$

с параметрами – r расстояние между двумя атомами (Å), D – энергия диссоциации связи между атомами (эВ), σ – параметр мягкости (Å⁻¹), r_0 – длина связи между атомами (Å).



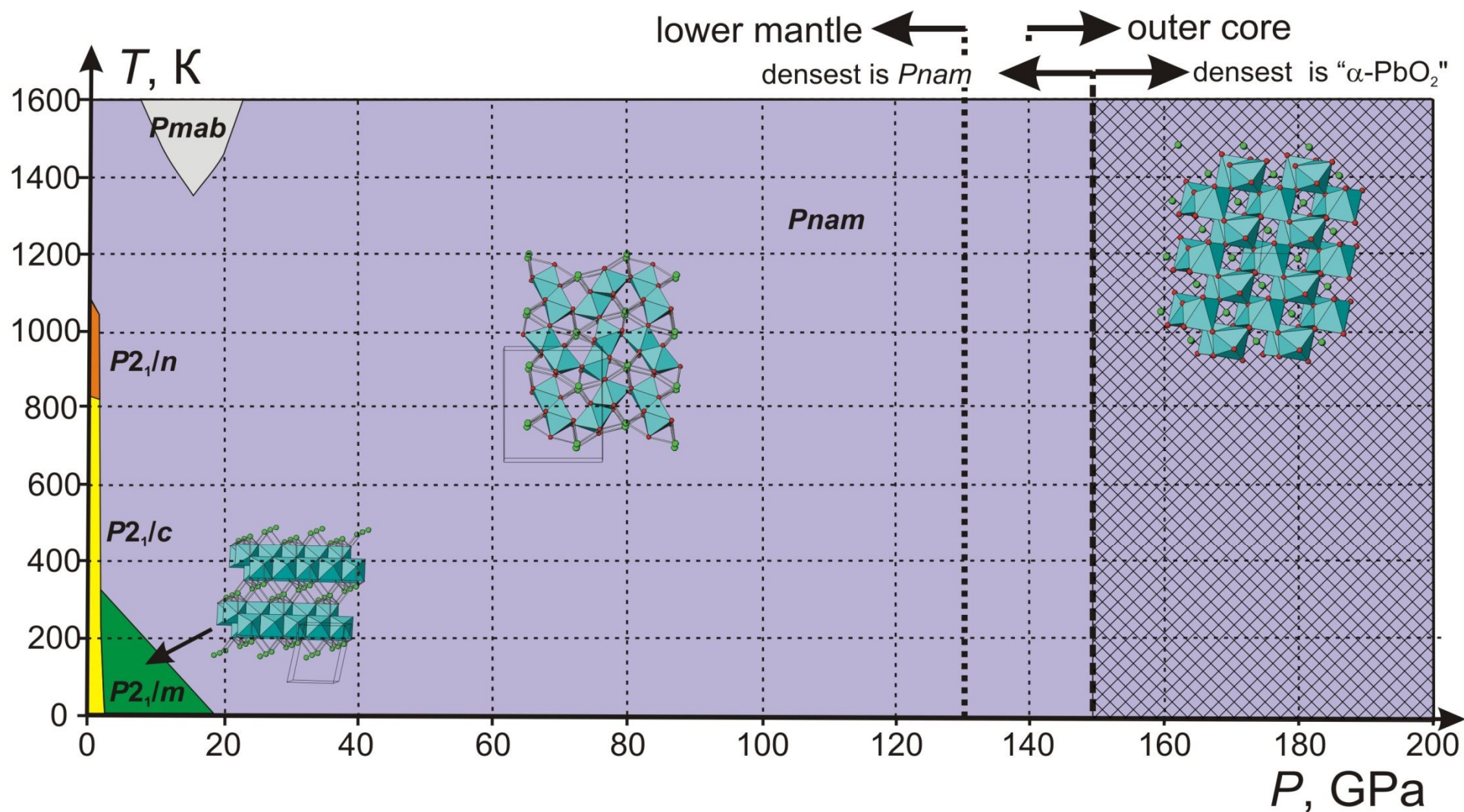
Параметры межатомных потенциалов
для моделирования различных фаз CaAl_2O_4

| <i>Потенциал Букингема</i> | | | | |
|--|----------------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Пара атомов (с указанием заряда) | A, eV | $B, \text{Å}$ | $r_{\text{обрез.}}, \text{Å}$ | |
| $\text{Ca}^{+1.66} - \text{O}^{-1.36}$ | 3843 | 0.265 | 12 | |
| $\text{Al}^{+1.89} - \text{O}^{-1.36}$ | 128627.4 9 | 0.14424 5 | 12 | |
| $\text{O}^{-1.36} - \text{O}^{-1.36}$ | 4048.394 | 0.27047 | 12 | |
| <i>Потенциал Морзе</i> | | | | |
| Пара атомов (с указанием заряда) | D, eV | $\sigma, \text{Å}^{-1}$ | $r_0, \text{Å}^{-1}$ | $r_{\text{обрез.}}, \text{Å}$ |
| $\text{Ca}^{+1.66} - \text{O}^{-1.36}$ | 0.051986 | 1.2 | 2.61 | 12 |

[*Eremin, Talis et al, 2013; Eremin, Talis, Urusov, 2008*]



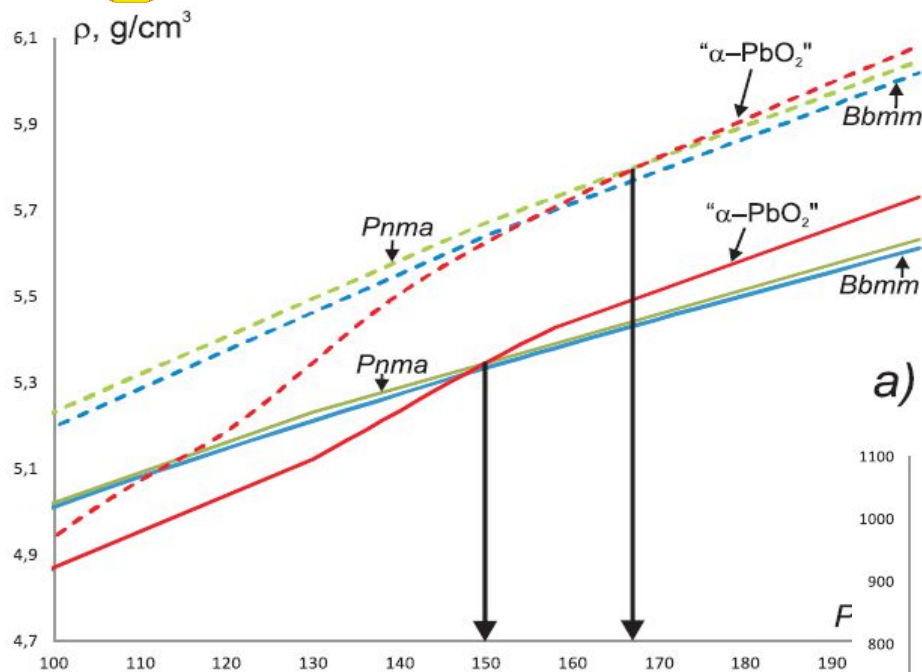
Атомистические полуэмпирические расчеты были проведены в диапазоне давлений от 0 до 200 ГПа и температур от 0 до 1500 К



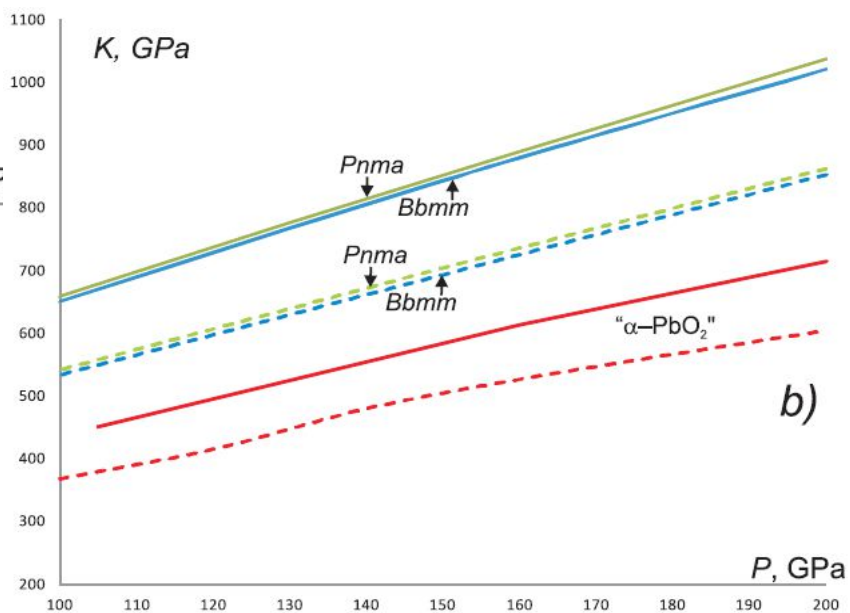


Графики зависимости плотности (а) и модуля всестороннего сжатия (Hill approximation) от давления (b).

Атомистические расчеты показаны сплошными линиями, *Ab-initio* расчеты — пунктирными линиями.



a)



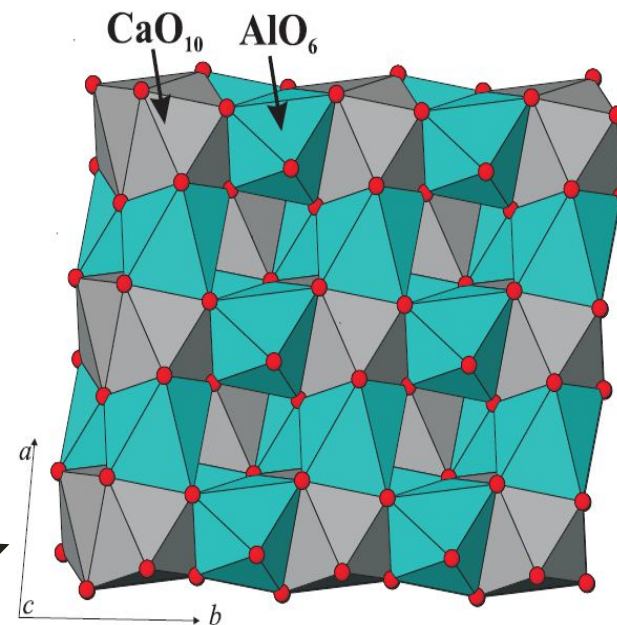
b)



Атомистические полуэмпирические расчеты, T=300 K

| <i>P2₁/m</i> phase | | | | | | | | |
|-------------------------------|---------------------------|--------------|--------------|--------------|---------|-------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Pressure, GPa | <i>V</i> , Å ³ | <i>a</i> , Å | <i>b</i> , Å | <i>c</i> , Å | β | <i>G</i> , (eV/formula) | <i>K</i> (Hill approximation) | density (g/cm ³) |
| 0 | 144.00 | 5.574 | 3.7520 | 7.0240 | 101.44 | -96.04 | 190.2 | 3.64 |
| 5 | 140.50 | 5.5367 | 3.7207 | 6.9586 | 101.45 | -93.79 | 215.6 | 3.74 |
| 10 | 137.46 | 5.5026 | 3.6942 | 6.9001 | 101.45 | -91.60 | 239.9 | 3.82 |

| <i>Pnma</i> phase | | | | | | | | |
|-------------------|---------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------------------|-------------------------------|------------------------------|--|
| Pressure, GPa | <i>V</i> , Å ³ | <i>a</i> , Å | <i>b</i> , Å | <i>c</i> , Å | <i>G</i> , (eV/formula) | <i>K</i> (Hill approximation) | density (g/cm ³) | |
| 0 | 264.19 | 8.9109 | 2.8523 | 10.3945 | -95.94 | 224 | 3.97 | |
| 5 | 258.70 | 8.8408 | 2.8359 | 10.3187 | -93.83 | 252 | 4.06 | |
| 10 | 253.89 | 8.7799 | 2.8202 | 10.2536 | -91.78 | 277 | 4.13 | |
| 50 | 227.87 | 8.4499 | 2.7243 | 9.8988 | -76.57 | 456 | 4.61 | |
| 75 | 217.30 | 8.3127 | 2.6813 | 9.7495 | -67.82 | 559 | 4.83 | |
| 100 | 208.94 | 8.2020 | 2.6460 | 9.6290 | -59.45 | 659 | 5.02 | |
| 150 | 196.16 | 8.0297 | 2.5881 | 9.4392 | -43.60 | 851 | 5.35 | |
| 200 | 186.59 | 7.8971 | 2.5424 | 9.2932 | -28.63 | 1036 | 5.63 | |



Bbmm phase

Гипотетическая модификация
на основе
ромбического α -PbO₂
мотива
при давлении 200 GPa

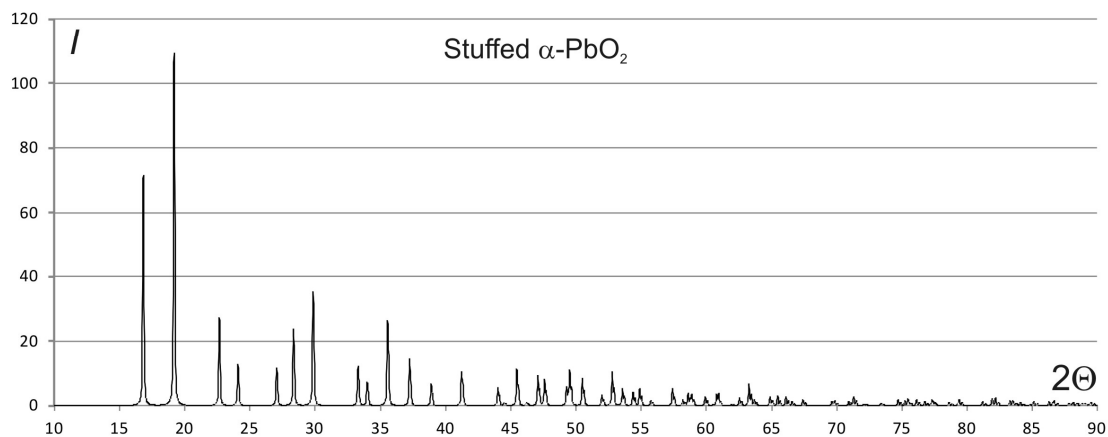
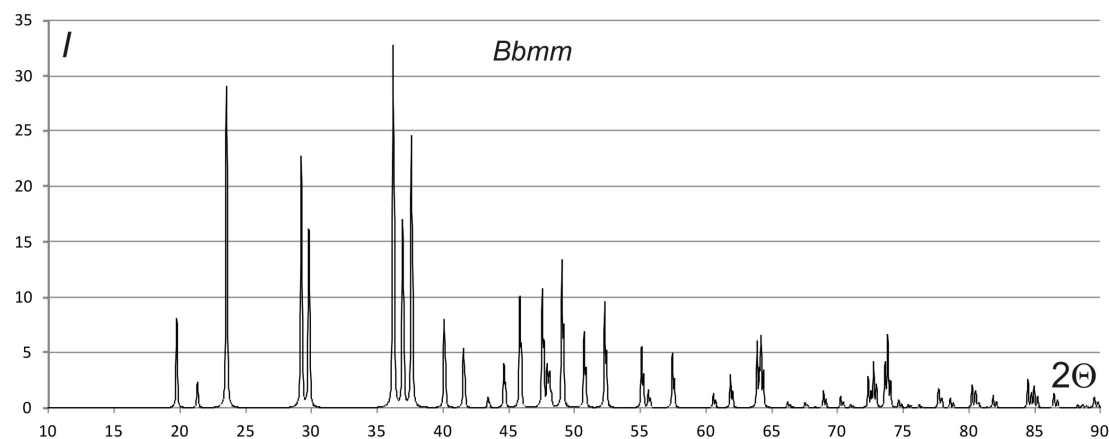
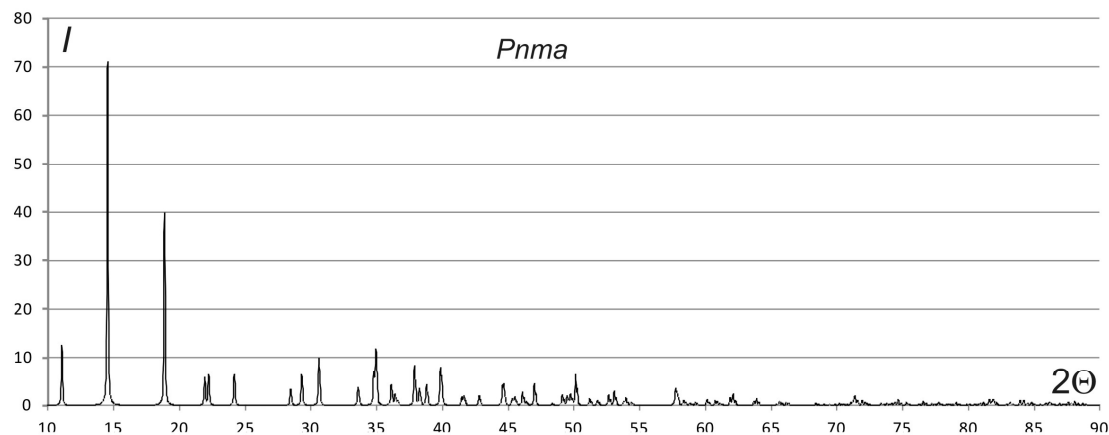
| Pressure, GPa | <i>V</i> , Å ³ | <i>a</i> , Å | <i>b</i> , Å | <i>c</i> , Å | <i>G</i> , (eV/formula) | <i>K</i> (Hill approximation) | density (g/cm ³) |
|---------------|---------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 0 | 267.14 | 9.4595 | 9.7198 | 2.9055 | -95.23 | 214 | 3.93 |
| 50 | 227.87 | 8.9010 | 9.3738 | 2.7456 | -75.90 | 466 | 4.58 |
| 100 | 209.73 | 8.5942 | 9.1632 | 2.6632 | -58.77 | 651 | 5.01 |
| 150 | 196.76 | 8.3701 | 9.0164 | 2.6072 | -42.90 | 842 | 5.34 |
| 200 | 187.07 | 8.1859 | 8.9080 | 2.5654 | -27.91 | 1020 | 5.61 |

«stuffed α -PbO₂» phase

| Pressure, GPa | <i>V</i> , Å ³ | <i>a</i> , Å | <i>b</i> , Å | <i>c</i> , Å | γ | <i>G</i> , (eV/formula) | <i>K</i> (Hill approximation) | density (g/cm ³) |
|---------------|---------------------------|--------------|--------------|--------------|----------|-------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 130 | 102.57 | 5.4884 | 4.7006 | 4.0346 | 80.21 | -43.64 | 482 | 5.12 |
| 160 | 96.41 | 4.6587 | 5.3078 | 3.9249 | 96.60 | -34.35 | 613 | 5.44 |
| 200 | 91.53 | 4.619 | 5.211 | 3.818 | 95.09 | -22.66 | 714 | 5.73 |



Теоретические
диффрактограммы
предсказанных
 CaAl_2O_4 модификаций
при $P=160$ ГПа (Cu $K\alpha$
излучение).

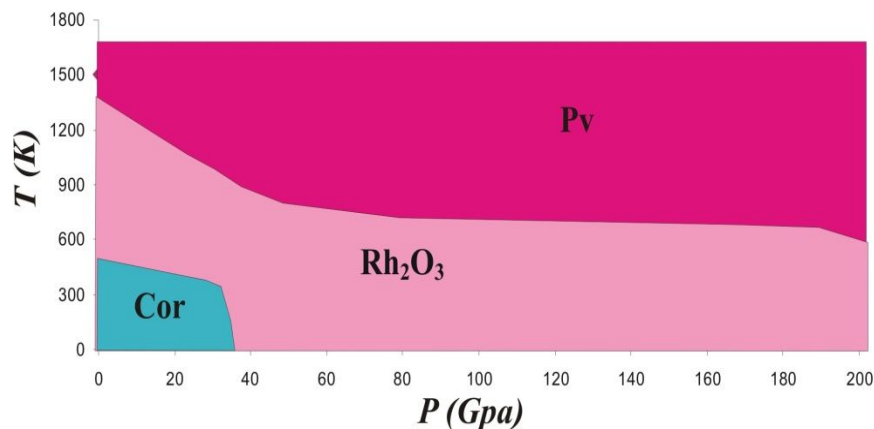
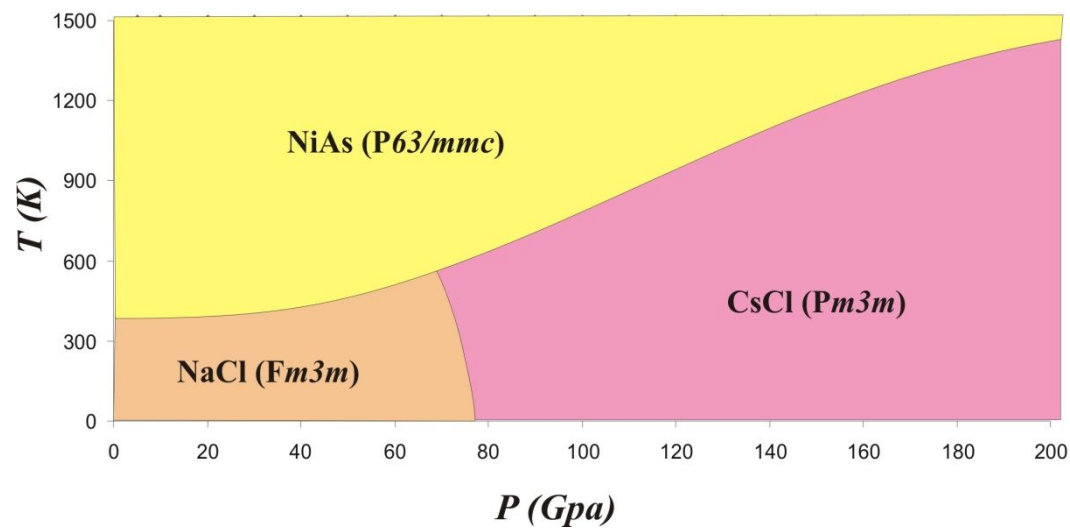


**Может возникнуть естественный вопрос,
не разлагаются ли наши модификации
на простые оксиды
при термодинамической обстановке
мантии Земли**



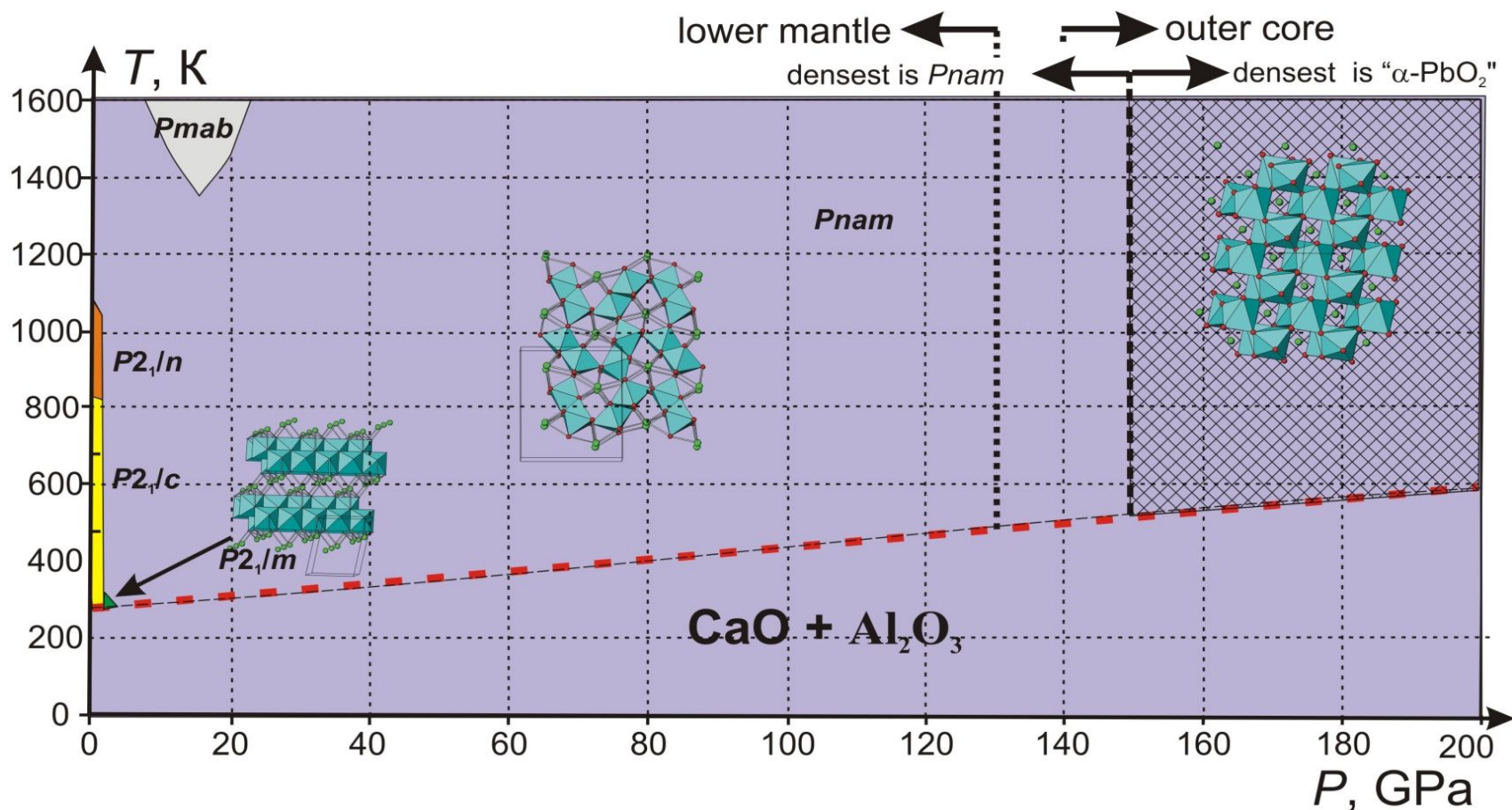


Дополнительно был проведен расчет энергий полиморфных модификаций простых оксидных фаз состава CaO и Al_2O_3 с целью проверки термодинамической стабильности (нестабильности) алюмината кальция.





Во всем диапазоне давлений при температурах от 0 до 300 К (в области низких давлений) и до 600 К (в области высоких давлений) энергетически выгодны структуры простых оксидов, выше этой границы более устойчив алюминат кальция.





Выводы:

- 1) На основе атомистических и квантово-химических данных построена фазовая диаграмма модификаций алюминатов кальция в широком диапазоне давлений и температуры;
- 2) Два независимых теоретических подхода предсказывают возможное образование сверхплотной неизвестной до сих пор кристаллической структуры стехиометрического состава при давлениях несколько ниже границы нижняя мантия-ядро;
- 3) При повышенных температурах, отвечающих мантии алюминаты не разлагаются на простые оксиды;
- 4) Существование такой сверхплотной фазы, которая может потенциально служить резервуаром для атомов Са и Al может быть подвергнуто экспериментальной проверке, так как теоретические диффрактограммы этих модификаций существенно отличаются друг от друга.



Благодарности

Работа была выполнена в соавторстве с **Ереминым Н.Н.**,
Урусовым В.С. (Московский Государственный Университет имени
М.В.Ломоносова)
и **Гречановским А.Е.** (Институт геохимии, минералогии и
рудообразования им. Н.П. Семеновко НАН Украины, Киев, Украина)
при финансовой поддержке РФФИ проект **№12-05-809а**.

Компьютерные расчеты проведены на суперкомпьютере СКИФ МГУ
«ЧЕБЫШЕВ».





Спасибо за внимание!