

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ И АТОМИСТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР И ФАЗОВОЙ СТАБИЛЬНОСТИ  
ВЫСОКОБАРНЫХ ФАЗ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ**

*Марченко Екатерина Игоревна*

*Студент (бакалавр)*

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Геологический факультет, Москва, Россия

*E-mail: marchenko-ekaterina@bk.ru*

Целью настоящего исследования было компьютерное структурное моделирование полиморфных модификаций алюмината кальция  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  содержащего Al как в тетраэдрической координации ионов кислорода, так и в октаэдрической вплоть до 200 ГПа. Интерес к полиморфным модификациям  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  обусловлен тем, что они, как предполагается, могут образовывать отдельную фазу в условиях мантии Земли [5].

Для теоретического моделирования кристаллических структур соединений, их структурных энергий и упругих свойств использовались как атомистические полуэмпирические расчеты (программный комплекс GULP-3.4.9 [3]), так и квантовохимический подход (программный пакет *Quantum Espresso* [4]). Для атомистических расчетов в качестве стартового был использован частично ионный набор потенциалов межатомного взаимодействия, оптимизированный ранее в работах [1, 2] на кристаллических структурах оксидов и гранатов. Атомистические полуэмпирические расчеты были проведены в диапазоне давлений от 0 до 200 ГПа и температур от 0 до 1500 К для возможных  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  высокобарных модификаций. Были смоделированы их кристаллические структуры при различных давлениях, рассчитаны значения их структурных энергий, плотности, упругих свойств и межатомных расстояний в Al- и Ca-полиэдрах. Дополнительно к атомистическим расчетам было проведено моделирование  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  кристаллических структур методом *ab-initio*. Оптимизация структур, включая расчет полной энергии  $E_{\text{tot}}$  с последующим расчетом плотности модельных модификаций и межатомных расстояний в октаэдрах  $\text{AlO}_6$  и полиэдрах  $\text{CaO}_n$  для конечной геометрии, осуществлялась по программе QE в диапазоне давлений от 0 до 200 ГПа. В результате серии расчетов была воспроизведена фазовая диаграмма  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  вплоть до 200 ГПа (рис. 1). Данные полуэмпирических и квантовохимических расчетов неплохо коррелируют между собой, но несколько различаются в деталях. Дополнительно к этой системе был проведен расчет энергий полиморфных модификаций простых оксидных фаз состава  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Сравнение энергий модификаций алюмината кальция и оксидов показало, что при низких температурах (до 300К) во всем диапазоне давлений наблюдается поле устойчивости оксидов.

### Источники и литература

- 1) Eremin NN, Talis RA, Urusov VS (2008) Computer modeling of the local structure, mixing properties, and stability of binary oxide solid solutions with corundum structure. *Crystallography Reports* 53, 5: 755-763.
- 2) Eremin NN, Talis RA, Grechanovsky AE, Urusov VS (2013) Atomistic computer modeling of the local structure and mixing properties of a grossular–uvarovite solid solution. *Moscow University Geology Bulletin* 68, 2: 72-78.
- 3) Gale JD (1997) GULP: a computer program for the symmetry adapted simulation. *Journal of the Chemical Society, Faraday Trans.* 93: 629-637.

- 4) Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M (2009) QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. Journal of Physics: Condensed Matter 21, 39.
- 5) Irifune T, Tsuchiya T (2007) Mineralogy of the Earth – Phase Transitions and Mineralogy of the Lower Mantle. In Treatise on Geophysics, Elsevier 2: 33-62.

#### Слова благодарности

Работа выполнена совместно с Ереминым Н.Н., Урусовым В.С. (Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва), 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 расчёты проведены на суперкомпьютере СКИФ МГУ «ЧЕБЫШЕВ».

#### Иллюстрации

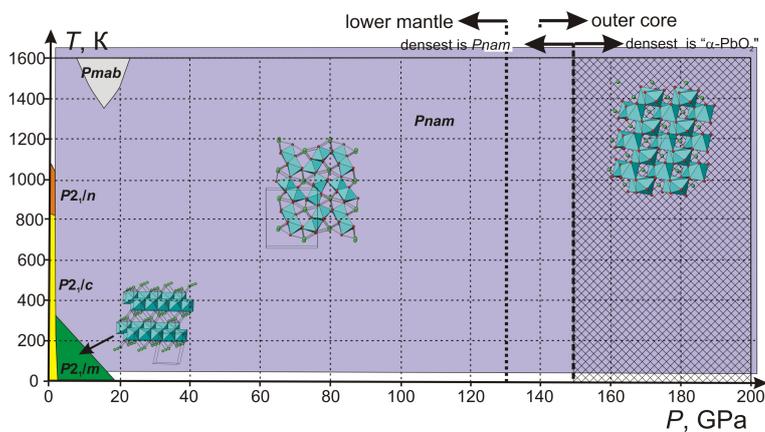


Рис. 1. Фазовая диаграмма CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> по результатам атомистических расчетов