

Уравнение состояния CaCO_3 при высоких давлениях и температурах

А.А. Рыкунов

Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт
технической физики им. академ. Е.И. Забабахина, Снежинск, Россия

С точки зрения полиморфных превращений карбонат кальция является достаточно сложным соединением: число фаз, наблюдаемых экспериментально и предсказанных теоретически, приближается к десяти. Дополнительные осложнения связаны с тем, что кальцит-I – термодинамически устойчивая фаза CaCO_3 при нормальных условиях – склонен к образованию метастабильных модификаций. По этой причине затруднительно однозначно определить границы устойчивости различных фаз CaCO_3 , и дискуссии по этому вопросу в научной литературе продолжают по сей день.

В настоящей работе в рамках теории функционала плотности с использованием псевдопотенциального приближения исследованы границы термодинамической устойчивости трех стабильных (кальцит-I, арагонит, пост-аргонит) и двух метастабильных (кальцит-III и кальцит-VI) полиморфных модификаций CaCO_3 . Показано, что современные обменно-корреляционные функционалы PBEsol и AM05 предсказывают структурные параметры элементарных ячеек, нулевые изотермы и некоторые механические свойства указанных фаз лучше, чем обычно используемые функционалы PBE и LDA.

Методы квантовой молекулярной динамики были применены для получения уравнения состояния CaCO_3 в диапазоне температур $0,3 \div 63$ К и плотностей $1,585 \div 7,943$ г/см³. В качестве модельных систем использовались супер-ячейки кальцита-I и арагонита, а также супер-ячейка, содержащая 25 молекул CaCO_3 , для получения параметров жидкой фазы и аморфных состояний. Основная ударная адиабата, построенная на основе полученного уравнения состояния (до давления 1,17 ТПа при плотности 7,54 г/см³), хорошо согласуется с результатами ударно-волновых экспериментов [1,2].

[1] N.G. Kalashnikov, M.N. Pavlovskiy, G.V. Simakov, R.F. Trunin, *Izv. Acad. Sci. USSR Phys. Solid Earth* 2, 23 (1973)

[2] S.G. Love, T.J. Ahrens, *LPSC XXIX*, 1206 (1998)