

УДК 548.3.001.57+550.41.001.57

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ И УСТОЙЧИВОСТИ МОДИФИКАЦИЙ Al_2SiO_5 . I. ИОННОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

© 1998 г. В. С. Урусов*, **, А. Р. Оганов*, Н. Н. Еремин*, **

* *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Геологический Факультет
119899 Москва, Воробьевы горы*** *Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
117975 Москва, ул. Косыгина, 19**Электронная почта: urusov@glas.apc.org; oganov@openmail.irex.ru; ereminn@glasnet.ru.
Поступила в редакцию 25.04.97 г.*

В статье рассмотрены основы теоретического моделирования структуры и свойств минералов методом минимизации энергии межатомного взаимодействия. В рамках ионного приближения проведено моделирование кристаллических структур, упругих, диэлектрических и термодинамических свойств модификаций Al_2SiO_5 – кванита, андалузита, силлиманита и двух возможных фаз высокого давления (со структурами типа псевдобрукита и V_3O_5). Согласно рассчитанных структур и свойства с имеющимися экспериментальными данными в целом хорошее. Так, объем элементарной ячейки воспроизводится с ошибкой не более 4%. Для упругих постоянных результаты ионной модели согласуются с экспериментом на полуквантовом уровне. Предсказаны до сих пор не измеренные упругие константы кванита. Рассчитанные фононные спектры минералов разумно согласуются с имеющимися данными и позволяют успешно рассчитывать термодинамические свойства. Однако, в ионной модели кванит оказался термодинамически неустойчивым, что противоречит действительности. Для предсказания фазовой диаграммы требуется явный учет частично ковалентного характера химической связи. Такой учет может также повысить точность предсказания структуры и упругих свойств.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в кристаллохимической и минералогической литературе резко возросло количество публикаций, относящихся к методологии и результатам теоретического моделирования структуры и свойств минералов и неорганических веществ. Это объясняется как уже достигнутыми успехами такого подхода, так и, в еще большей мере, открывающимися перед ним перспективами. Появилось много обзорных и монографических работ [1–6], в которых с той или иной полнотой излагаются принципы и детали метода. Однако, в отечественной читательской среде этот метод остается все еще относительно мало известным и его возможности не до конца раскрыты. Поэтому настоящая работа, посвященная вполне конкретной задаче предсказания структуры, свойств и устойчивости полиморфных модификаций Al_2SiO_5 – силлиманита, андалузита, кванита и вероятных фаз высокого давления, – предваряется краткими сведениями об основах метода и способах его реализации с помощью компьютерных программ и вычислительных средств.

ОБЩИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

В квазигармоническом приближении (когда равновесная атомная структура совпадает с усредненной по тепловым колебаниям) внутренняя энергия E кристалла может быть представлена в виде суммы статической (E_{st}) и колебательной энергии (E_{vib}):

$$E = E_{st} + E_{vib}. \quad (1)$$

E_{st} в выражении (1) является суммой по всем межатомным взаимодействиям:

$$E_{st} = \sum_{i \neq j} U_{ij} + \sum_{i \neq j \neq k} U_{ijk} + \dots, \quad (2)$$

где U_{ij} – парные, а U_{ijk} – трехчастичные потенциалы межатомного взаимодействия; более сложные многочастичные потенциалы, – четырех-, пятичастичные и т.д., – вносят малые вклады во внутреннюю энергию ионных кристаллов и обычно не учитываются.

Колебательная энергия E_{vib} кристалла определяется через его колебательный (фононный) спектр. В кристалле, примитивная элементарная

ячейка которого содержит n атомов, имеется $3n$ различных нормальных колебаний (мод), которые образуют спектр, простирающийся от нулевой частоты до некоторого, находящегося в ИК-диапазоне, предельного значения, определяемого наиболее жесткими химическими связями. Фононный спектр описывается функцией плотности состояний $g(\omega)$, определяющей число мод с частотами в интервале от ω до $\omega + d\omega$. В гармоническом приближении (межатомные связи рассматриваются как гармонические осцилляторы):

$$E_{vib} = \frac{1}{2} \int_0^{\tau} h\omega g(\omega) d\omega + \int_0^{\tau} \frac{h\omega}{\exp\left(\frac{h\omega}{kT}\right) - 1} g(\omega) d\omega, \quad (3)$$

где h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, T – температура. Первое слагаемое в правой части уравнения (3) представляет собой энергию нулевых колебаний кристалла (“нулевая энергия”); второе характеризует теплоемкость.

Из формулы (3) для теплоемкости C_V имеем:

$$C_V(T) = \left(\frac{dE_{vib}(T)}{dT} \right)_V = \int_0^{\tau} k \left(\frac{h\omega}{kT} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{h\omega}{kT}\right)}{\left(\exp\left(\frac{h\omega}{kT}\right) - 1 \right)^2} g(\omega) d\omega. \quad (4)$$

В гармоническом приближении теплоемкости при постоянном объеме (C_V) и при постоянном давлении (C_P) равны. Тогда для энтропии следует:

$$S(T) = \int_0^T \frac{C_P(\omega, T)}{T} dT = \int_0^{\tau} \left(-k \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{h\omega}{kT}\right) \right] + \frac{1}{T} \frac{h\omega}{\exp\left(\frac{h\omega}{kT}\right) - 1} \right) g(\omega) d\omega. \quad (5)$$

Гармоническое приближение игнорирует изменение частот колебаний в зависимости от температуры и давления. Погрешности, связанные с таким приближением, обычно незначительны примерно до 800 К; при более высоких температурах они дают заметную ошибку. Ангармонические эффекты приводят к тому, что $C_V < C_P$. Таким образом, в гармоническом приближении систематически недооцениваются теплоемкость и энтропия. Проблема учета ангармонических эффектов относительно просто и точно решается в квазигармоническом приближении путем введе-

ния некоторых поправок. Так, теплоемкость C_P связана с C_V следующим образом:

$$C_P(T) = C_V(T) + T\alpha^2(T)V(T)K_T(T), \quad (6)$$

где $V(T)$, $K_T(T)$ и $\alpha(T)$ – мольный объем, изотермический модуль сжатия и объемный коэффициент термического расширения, соответственно, при температуре T . Последний сильно зависит от температуры; в квазигармоническом приближении эта зависимость выражается следующим равенством:

$$\alpha(T) = \frac{C_V(T)}{V(T)K_T(T)} \Gamma(T), \quad (7)$$

где $\Gamma(T)$ – довольно слабо зависящий от температуры безразмерный термодинамический параметр Грюнайзена (равный в среднем 1.0–1.5). $\Gamma(T)$ можно вычислить через парциальные постоянные Грюнайзена γ_i каждого i -го колебания и связанные с этими колебаниями вклады C_i в теплоемкость C_V :

$$\Gamma(T) = \frac{\sum \gamma_i C_i}{\sum C_i}. \quad (8)$$

Безразмерные величины γ_i ($\gamma_i = -\left(\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V}\right)_T$)

уже не зависят от температуры. Обычно γ_i тем больше, чем меньше частота ω_i (в среднем от 1.3–2.0 для самых низкочастотных колебаний до 0.2–0.7 для наиболее высокочастотных).

Из сказанного очевидно, что не только статическая часть E_x внутренней энергии, но также и все колебательные и термодинамические характеристики кристалла определяются действующими в нем межатомными силами. Именно плотность состояний $g(\omega)$ есть та величина, которая непосредственно связана со структурой кристалла и характером межатомных взаимодействий в нем.

ПОТЕНЦИАЛЫ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Проблема выбора межатомных потенциалов U_{ij} , U_{ijk} , ..., которые определяют успех расчета E_x в (2), является одной из центральных в компьютерном моделировании структуры и свойств кристаллов [4]. Поскольку в этой части работы мы ограничиваемся только ионным приближением, рассмотрим лишь важнейшие моменты в выборе потенциалов взаимодействия между ионами с заполненными электронными оболочками и целочисленными зарядами в бесконечном идеальном (без дефектов) кристалле.

Главный вклад в E_{st} ионного кристалла дается парными потенциалами вида:

$$U_{ij}(R_{ij}) = \frac{z_i z_j}{R_{ij}} + b_{ij} \exp\left(-\frac{R_{ij}}{\rho_{ij}}\right), \quad (9)$$

где первый член описывает кулоновское взаимодействие i -го и j -го ионов с зарядами z_i и z_j соответственно, R_{ij} — расстояние между ними, а второй член — потенциал отталкивания Борна-Майера с параметрами ρ_{ij} и b_{ij} , постоянными для данной пары ионов. Это отталкивание возникает между ионами с заполненными электронными оболочками как следствие принципа Паули. Параметры b_{ij} и ρ_{ij} в потенциале отталкивания можно определять различными способами [4, 7, 8]: с помощью неэмпирического метода электронного газа [3, 4], при квантомеханических расчетах кристаллов [9] или имитирующих кристалл кластеров [10]; для параметра ρ_{ij} можно пользоваться также априорными приближенными оценками [4, 11]. Иногда в параметр b_{ij} вводят поправку, учитывающую изменения координационного числа (КЧ) катиона [7].

Второстепенный и не всегда учитываемый вклад в парный потенциал U_{ij} дают силы Ван-дер-Ваальса, являющиеся следствием взаимодействия мгновенных диполей (а также мультиполей более высокого порядка — квадруполь, октуполь и т.д.) на атомах и ионах. Однако, согласно [12], этот вклад присутствующий вклад может оказаться важным для правильного воспроизведения полиморфных превращений. Основной член в мультипольном разложении вандерваальсовых сил связан с диполь-дипольными взаимодействиями:

$$U_w = -\frac{C_{ij}}{R_{ij}^6}, \quad (10)$$

где C_{ij} — постоянная для данной пары ионов, которую можно определить либо подгонкой (наряду с параметрами b_{ij} и ρ_{ij}), либо по приближенным теоретическим формулам, например Лондона или Слейтера-Кирквуда [13]. Ввиду большей общности и простоты обычно употребляется формула Лондона:

$$C_{ij} = \frac{3}{2} \alpha_i \alpha_j \frac{I_i + I_j}{I_i I_j}, \quad (11)$$

где α_i и α_j — поляризуемости i -го и j -го ионов (атомов), а I_i и I_j — первые потенциалы ионизации соответствующих им атомов. Наиболее сильно вандерваальсово взаимодействие проявляется между крупными, легкополяризуемыми атомами и ионами. Результаты разных теоретических оценок C_{ij} отличаются в среднем на 20% [14].

Помимо мгновенных диполей в ряде случаев (особенно для слоистых структур) важным моментом может оказаться учет постоянных дипо-

лей, появляющихся как следствие статической поляризации атомов. Заметим, что статическая дипольная поляризация невозможна, если атом занимает позицию без степеней свободы. Статическая поляризация атомов (ионов) является одним из главных факторов, стабилизирующих структуры тройных, четверных и т.п. соединений по сравнению с составляющими их бинарными высокосимметричными соединениями [15]. Эффект дипольной поляризации можно представить как сдвиг некоторой части электронного облака атома в сторону от ядра. Часто это учитывается при помощи так называемой "оболочечной модели" Дика-Оверхаузера [16], где атом представляется как совокупность точечных остова с массой, равной массе атома, и невесомой "оболочки". Оболочка является центром приложения короткодействующих сил — борн-майеровского отталкивания и вандерваальсова притяжения. Кулоновское взаимодействие остова со "своей" оболочкой исключается, при этом оболочка удерживается вблизи его гармоническим потенциалом с силовой константой k_s :

$$U_s = k_s (\Delta r)^2, \quad (12)$$

где Δr — расстояние от ядра до оболочки. Заряды оболочки (q) и остова (Q) в сумме должны равняться формальному заряду иона (z): $q + Q = z$. Силовая константа "остов-оболочка" и заряд оболочки (q) связаны с поляризуемостью α_i атома (иона):

$$\alpha_i = \frac{q^2}{k_s}, \quad (13)$$

Включение эффекта электронной поляризуемости, например в оболочечной модели, совершенно необходимо для правильного воспроизведения тензоров диэлектрических констант. Так, высокочастотные диэлектрические постоянные целиком обусловлены электронной поляризуемостью ионов. Оболочечная модель дает возможность гораздо более точного, чем в простой ионной модели, расчета структуры и упругих свойств. Для таких кристаллов, как кварц, оболочка (или две одинаковые оболочки [17]) на анионе может имитировать и стереохимические эффекты неподеленных электронных пар атомов кислорода, что резко улучшает результаты моделирования.

Для соединений с тетраэдрической или треугольной координацией катионов важно учесть взаимное отталкивание валентных электронов на связях и в областях локализации неподеленных электронных пар, что приводит к их максимальному удалению друг от друга и усиливает стремление атомов к правильной координации [18]. Этот эффект удачно описывается трехчастичным

Таблица 1. Параметры потенциала для ионной модели Al_2SiO_5 ($z_{Si} = +4.00$ |e|; $z_{Al} = +3.00$ |e|; $z_O = -2.00$ |e|)

Взаимодействие	Параметр потенциала	Величина параметра	Метод извлечения	Источник
Si ^{IV} -O	ρ , Å	0.3205	Эмпирическая подгонка для α -кварца	[8]
	h , эВ	1283.9	»	»
	c , эВ*Å ⁶	10.66	»	»
O-Si ^{IV} -O	k_b (O-Si-O), эВ/рад ²	2.09724	»	»
	φ_0 , °	109.47	Априори – угол для правильного тетраэдра	
Si ^{VI} -O	h , эВ (ρ и C – как для Si ^{IV} -O)	1318.45	Подгонка по ΔH перехода кварц-стишовит	Настоящая работа
Al ^{VI} -O	ρ , Å	0.3006	Эмпирическая подгонка для корунда	[7]
	h , эВ	1474.4	»	»
	c , эВ*Å ⁶	0	»	»
Al ^{IV} -O	h , эВ (ρ и C – как для Al ^{VI} -O)	1334.3	Поправка на изменение КЧ	Настоящая работа
O-Al ^{IV} -O	k_b (O-Al-O), эВ/рад ²	2.09724	То же, что и для O-Si ^{IV} -O	»
Al ^V -O	h , эВ (ρ и C – как для Al ^{VI} -O)	1390.3	Поправка на изменение КЧ (см. текст)	Настоящая работа
O-O	ρ , Å	0.1490	Метод Хартри-Фока для системы O ⁻ -O ⁻	[10]
	h , эВ	22764.3	»	»
	c , эВ*Å ⁶	27.88	»	»
	k_x (O), эВ/Å ²	74.9204	Эмпирическая подгонка для уранинита UO ₂	»
	q (обол.), e	-2.84819	»	»
	Q (остов), e	+0.84819		

гармоническим потенциалом [13] с силовой константой k_b :

$$U_{ijk} = k_b(\varphi - \varphi_0)^2, \quad (14)$$

где φ_0 – угол между связями ij и ik в правильном полиэдре (для тетраэдра $\varphi_0 = 109.47^\circ$), а φ – реальный угол между теми же связями. Вычисления [8, 19] показывают, что при моделировании кристаллов с тетраэдрической координацией атомов добавление трехчастичного потенциала в форме (14) может существенно улучшить предсказание структуры и упругих свойств.

Включение поляризуемых оболочек валентных электронов и упругости углов связи позволяет неявным образом учесть частично ковалентный характер моделируемых кристаллов, так как эти эффекты отражают локализацию электронов на связях (или неподеленных парах).

Суммируя сказанное в этом разделе, отметим, что в нашей работе использовался потенциал, содержащий кулоновские взаимодействия и отталкивание по Борну-Майеру (9) и вандерваальсово притяжение (10), причем анионы O²⁻ рассматривались как пара "остов-оболочка" с гармоническим потенциалом (12); в случаях тетраэдрической координации учитывалось трехчастичное взаимодействие типа (14). Параметры потенциала для

ионного моделирования большей частью заимствованы из работ [7, 8, 10]. Эти параметры приведены в табл. 1.

ТЕХНИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Большинство вычислений в этой работе было проведено при помощи программы METAPOCS; для расчетов фононных спектров кристаллов использовался универсальный комплекс GULP (General Utility Lattice Program).

Программа METAPOCS (Minimization Energy Technique Applied to Prediction Of Crystal Structures) была написана в 1983 г. С. Паркером [20]. Оригинальная версия была ориентирована на суперкомпьютер CRAY; мы использовали версию, адаптированную к персональным компьютерам IBM [21]. Программа рассчитана на использование потенциала, содержащего кулоновский член, отталкивание по Борну-Майеру, вандерваальсово взаимодействие, трехчастичный и гармонический оболочечный потенциалы, а также функцию Морзе, имитирующую ковалентные взаимодействия. Для расчета энергии решетки дальнедействующие, т.е. кулоновские, взаимодействия суммируются методом Эвальда по бесконечному числу атомов структуры, а короткодействующие, т.е. все некулоновские, суммируются в пределах некоторой сферы

задаваемого радиуса. Так, трехчастичные взаимодействия задавались нами только в пределах первой координационной сферы, а отталкивание и вандерваальсово притяжение действовали в пределах сферы радиусом 1.5–2 параметра ячейки (~10 Å). Программа рассчитывает равновесную атомную конфигурацию из условия минимума статической части внутренней энергии (E_s в формулах (1) и (2)). При этом никаких сведений о симметрии программа не использует, т.е. сама симметрия также является независимым результатом расчета. Поиск равновесной конфигурации осуществляется итерационным способом, с использованием оптимального для подобных задач алгоритма Ньютона-Рафсона в модификации Флетчера. Для проверки того, что в результате итерационного процесса достигнут минимум, а не седловая точка, рассчитывается матрица вторых производных энергии по координатам, которая в окрестности минимума должна иметь положительный определитель. Неучет колебательной энергии в процессе минимизации энергии примерно на два порядка сокращает время расчета, не давая, однако, существенных погрешностей. В отношении структуры это приближение приводит к недооценке объема элементарной ячейки порядка 1%; упругие постоянные и частоты колебаний решетки при этом оказываются в целом чуть завышенными по сравнению с результатами полной минимизации внутренней энергии, даваемой выражением (1). Грубо этот эффект можно учесть, прилагая изотропное "отрицательное давление" (так называемое фононное давление, по аналогии с выражением (3) имеющее две составляющие – давление нулевых колебаний и термическое давление, связанное с температурным расширением), для рассматриваемых минералов оцененное при комнатной температуре в среднем в 15–20 кбар. Программа METAROS позволяет моделировать структуру и свойства кристаллов лишь при температуре абсолютного нуля. Результатами расчета, помимо структуры и пространственной группы, являются энергия решетки, упругие и диэлектрические (статические и высокочастотные) постоянные. METAROS имеет два режима работы – режим постоянного объема (в котором оптимизируются координаты атомов при фиксированных параметрах ячейки) и режим постоянного давления (в котором оптимизируются как атомные координаты, так и параметры решетки). Нами использовались оба режима: постоянного давления для обычного моделирования структуры и свойств, постоянного объема для расчетов поведения минералов под давлением.

Комплекс GULP был создан в 1992 г. Дж. Гэйлом [22]. Этот мощный программный пакет, написанный для суперкомпьютера CRAY, позволяет проводить расчеты структуры и свойств кристаллов при любых задаваемых температурах и

давлениях, используя минимизацию свободной энергии кристалла. Возможны изучение дефектов и поверхностей кристаллов, а также применение методов молекулярной динамики. Помимо статических свойств кристаллов при помощи этого комплекса можно моделировать и динамику их решетки – рассчитывать частоты нормальных колебаний с интенсивностями линий ИК-спектра, а также фононные спектры. Используемые в нашей работе расчеты динамики решетки проводятся с предварительно оптимизированной структурой с указанием ее пространственной группы.

РАСЧЕТЫ ФОНОННЫХ СПЕКТРОВ

Из формул (3)–(5) следует, что знание функции $g(\omega)$ дает ключ к расчетам термодинамических свойств кристалла, а значит, позволяет объяснять и предсказывать поле его устойчивости на фазовой диаграмме.

Выше уже отмечалось, что межатомные взаимодействия определяют не только статическую структуру кристалла, но и динамику его решетки. Эта связь дается при помощи динамической матрицы $D(q)$, элементы которой рассчитываются по формуле:

$$D_{\alpha\beta}^{ij}(q) = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \sum \Phi_{\alpha\beta}^{ij}(0, 1) \exp(2\pi i R_{ij} q), \quad (15a)$$

где q – волновой вектор, а

$$\Phi_{\alpha\beta}^{ij}(0, 1) = \frac{\partial^2 E_{st}}{\partial x_{\alpha i}^0 \partial x_{\beta j}^1}. \quad (15b)$$

В формулах (15a) и (15b) индексы α и β обозначают любую пару осей в выбранной декартовой системе координат (т.е. (x, x) , (y, y) , (z, z) , (x, y) , (x, z) или (y, z)), m_i и m_j – массы i -го и j -го атомов, R_{ij} – соединяющий их вектор, $x_{\alpha i}^0$ – координата i -го атома в элементарной ячейке (по оси α), а $x_{\beta j}^1$ – координата j -го атома (по оси β) в кристалле, связанного с атомом в положении $x_{\beta j}^0$ любой трансляцией решетки.

В результате приведения динамической матрицы к диагональному виду элементами главной диагонали новой матрицы будут квадраты искомого частот колебаний при рассматриваемом волновом векторе q . Размерность динамической матрицы $3n \times 3n$, и ее диагонализация дает частоты всех $3n$ колебаний – 3 акустические моды ($\omega = 0$ при $q = 0$) и $3n - 3$ оптические (среди которых $n - 1$ валентное и $2n - 2$ деформационных колебания). Для каждого q искомого частоты ω нормальных

колебаний рассчитываются из детерминантного уравнения:

$$\det[D_{\alpha\beta}^{ij}(q) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij}] = 0, \quad (16)$$

где δ – дельта-символ Кронекера. Отметим, что в рамановских и ИК-спектрах проявляются частоты лишь некоторых оптических мод при $q = 0$ (в центре зоны Бриллюэна).

Функцию $g(\omega)$ можно рассчитать, зная зависимости $\omega(q)$ частот всех колебаний от волнового вектора q в пределах первой зоны Бриллюэна – элементарной ячейки пространства волновых векторов (т.е. пространства обратной решетки). Вместо того, чтобы рассматривать все бесконечное множество точек зоны Бриллюэна, на практике всегда берут конечное число точек опробования, которое определяется компромиссом между точностью расчета и его длительностью. Оказалось, что для получения надежных значений термодинамических функций и параметров тепловых колебаний атомов равномерное опробование зоны Бриллюэна малоприменимо, т.к. требует довольно большого числа точек зондирования. Гораздо практичнее применять неравномерное опробование, основанное на эмпирических рекуррентных формулах [23]. Фононный спектр, построенный по выбранным этим способом 64 точкам зоны Бриллюэна, дает возможность расчета энтропии, отличающейся всего на 0.2% (при комнатной температуре) от значения, даваемого практически точно определенной (по 10^3 – 10^4 точек) функцией плотности состояний $g(\omega)$ [24]. В настоящей работе по этим формулам было выбрано 64 точки обратного пространства, координаты которых представляют собой все возможные сочетания чисел 0.02; 0.09; 0.21; 0.38 – (0.02, 0.02, 0.02), (0.02, 0.02, 0.09), ..., (0.38, 0.38, 0.38).

ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

В настоящей работе по вычисленным фононным спектрам термодинамические функции кристаллов рассчитывались в гармоническом приближении, по формулам (3)–(5). Возможность строгого учета ангармонических поправок согласно уравнениям (6)–(8) в принципе существует, но требует большой дополнительной работы. Такая работа необходима лишь тогда, когда требуется с высокой точностью определить термодинамические свойства при высоких температурах.

Расчет фононного спектра сам по себе является громоздкой вычислительной задачей, которая до недавнего времени решалась лишь для простейших случаев. Эту сложную задачу обычно старались обойти, и одним из путей такого обхода является создание разумных аппроксимаций фононного спектра по ограниченному набору экспериментальных

данных. Вкратце рассмотрим классическую модель Дебая и более поздние варианты, предложенные в работах Клиффера и Агошкова.

Модель Дебая. Достаточно полное и критическое изложение модели Дебая можно найти в работах [12, 26]. Важное достоинство этой модели – ее простота: все термодинамические функции кристалла определяются всего одним параметром – температурой Дебая, которая прямо связана с упругими свойствами кристалла. Обсудим эту связь подробнее, поскольку температура Дебая фигурирует и в других обсуждаемых нами моделях.

Температура Дебая (θ_D) пропорциональна $\langle c \rangle$ – средней скорости звука в кристалле:

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left(\frac{6\pi^2 n}{V_0} \right)^{1/3} \langle c \rangle, \quad (17)$$

Среднюю скорость звука можно точно рассчитать, зная упругие постоянные кристалла. Обычно же пользуются приближенным равенством:

$$\langle c \rangle = \left(\frac{1}{C_l} + \frac{2}{C_t} \right)^{-1/3}, \quad (18)$$

где C_l и C_t – средние скорости продольных и поперечных звуковых волн:

$$C_l = \sqrt{\frac{3K+4G}{3\rho}}, \quad C_t = \sqrt{\frac{G}{\rho}}, \quad (19)$$

где ρ – плотность кристалла, а K и G – его модуль всестороннего сжатия и модуль сдвига соответственно. Модули сдвига и сжатия для общего случая согласно Фойгту даются следующими усредненными тензора упругих постоянных $\{c_{ij}\}$:

$$K_V = \frac{1}{9} \{c_{11} + c_{22} + c_{33} + 2(c_{12} + c_{13} + c_{23})\} \quad (20)$$

$$G_V = \frac{1}{15} \{c_{11} + c_{22} + c_{33} - (c_{12} + c_{13} + c_{23}) + 3(c_{44} + c_{55} + c_{66})\}. \quad (21)$$

Усреднение Фойгта дает верхние границы K и G ; нижние границы даются усреднением Реусса, а наиболее точную оценку дает среднее арифметическое от этих двух оценок – усреднение Фойгта-Реусса-Хилла. Однако, разница между всеми этими оценками обычно невелика и на величине температуры Дебая сильно не сказывается. Громоздкие формулы Реусса, подробное обсуждение различных усреднений и прекрасное введение в теорию упругих свойств кристаллов можно найти в книге [25].

Модель Дебая оказывается очень эффективной в применении к химически и структурно простым кристаллам, однако для более сложных случаев

(в особенности для молекулярных кристаллов и сложных минералов, например, силикатов) этот подход оказывается слишком грубым и дает систематические ошибки.

Модель Киффер [26–28] является гораздо более точной и теоретически более обоснованной по сравнению с моделью Дебая. Основывается она на следующих положениях: 1) Три акустические моды имеют синусоидальную зависимость $\omega(q)$ частоты от волнового вектора (а не линейную, как допускается моделью Дебая) и описываются тремя различными функциями плотности состояний; 2) Оптические моды разбиваются на две группы: на высокочастотные (например, валентные колебания связей Si–O в силикатах) и низкочастотные, связанные, в частности, с валентными колебаниями связей катион-кислород или с деформационными колебаниями валентных углов. Низкочастотные колебания представляются “оптическим континуумом” – постоянной функцией плотности состояний, заключенной в некотором интервале от нижней частоты ω_1 до верхней ω_2 . Высокочастотные колебания описываются монохроматической плотностью состояний (“эйнштейновские моды”) с одной или несколькими частотами или же еще одним оптическим континуумом. Предсказательная ценность модели Киффер снижается тем, что границы ω_1 и ω_2 континуума низкочастотных оптических мод нельзя оценить априори; для этого необходимо либо провести эксперимент, либо рассчитать фононный спектр. В то же время частоты эйнштейновских мод обычно известны априори: например, для колебаний Si–O в ортосиликатах это в среднем 950 см^{-1} . Эти обстоятельства говорят в пользу возможного упрощения модели.

Модель Агошкова [29] стала одним из таких упрощений. На основе этой модели на языке TurboBasic В.М. Агошковым написан программный пакет SPECTRA. Вкратце, в этой модели все акустические и низкочастотные оптические колебания представляются единым распределением, диктуемым дебаевской моделью. Высокочастотные оптические моды, как и по Киффер, описываются как эйнштейновские осцилляторы. Очень точно описывая теплоемкость при комнатной и высоких температурах, такая модель систематически недооценивает теплоемкость при низких температурах, что заметно сказывается на энтропии. Кстати, этот недостаток в менее явной форме присутствует и в модели Киффер. Преимуществом же является то, что модель Агошкова гораздо удобнее для априорных оценок термодинамических свойств, ибо требует меньшего числа данных. Отметим также, что в обе модели довольно просто ввести поправки на ангармонизм, приписав каждой группе колебаний свою парциальную постоянную Грюнайтзена.

КРАТКИЙ ОБЗОР ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Кианит, андалузит и силлиманит – широко распространенные породообразующие минералы земной коры, а кианит, возможно, также и верхней мантии. Ежегодно публикуются десятки работ, посвященных изучению этих минералов, важных не только для наук о Земле, но потенциально также и для промышленности. Опубликован подробный и почти всесторонний обзор минералогии этих фаз [30], поэтому отметим далее лишь наиболее существенные для наших целей сведения.

Кристаллические структуры этих минералов (рис. 1) были расшифрованы еще в 1920-х годах и с тех пор неоднократно уточнялись, в том числе при повышенных давлениях [31] и температурах [32]. Кианит, андалузит и силлиманит содержат Al в трех разных типах координации. Во всех трех структурах половина атомов Al октаэдрически координирована атомами кислорода, другая же половина в силлиманите имеет тетраэдрическую (рис. 1а), в кианите – снова октаэдрическую (рис. 1б), а в андалузите – необычную искаженную пятёрную координацию (рис. 1в). Во всех трех структурах выделяются цепочки сочлененных по ребрам Al-октаэдров, тянущиеся по оси *c* (рис. 1). Структурам андалузита и силлиманита эти цепочки придают значительную анизотропию, что отражается и на свойствах минералов. Силлиманит можно рассматривать как ленточный алломосликат, поскольку в его структуре выделяется алломоскремнекислородный ленточный радикал $[\text{Al}_2\text{SiO}_5]^{1-}$. Компактная структура кианита построена на основе трехслойной плотнейшей упаковки атомов O (рис. 1б). Совсем недавно при помощи электронной микроскопии высокого разрешения был обнаружен природный 4-слойный политип кианита [34].

В работе [35] были измерены упругие постоянные андалузита и силлиманита; в той же работе указана связь упругих постоянных со структурой каждого из минералов. При сочетании прецизионных ИК- и рамановской спектроскопии с модельными расчетами межатомного силового поля были получены фонные спектры андалузита [36, 37] и силлиманита [37]. В работе [36] приводятся также данные по диэлектрическим свойствам андалузита.

Экспериментальные (часто с привлечением данных по природным равновесиям) исследования фазовой диаграммы Al_2SiO_5 многочисленны и противоречивы [38]; так, тройная точка сдвигается от 600 до 900 К по температуре и от 2.5 до 9 кбар по давлению. Причины этих расхождений проанализированы в работе [39]. В частности, разность свободных энергий всех трех фаз настолько мала, что даже небольшая ошибка в их

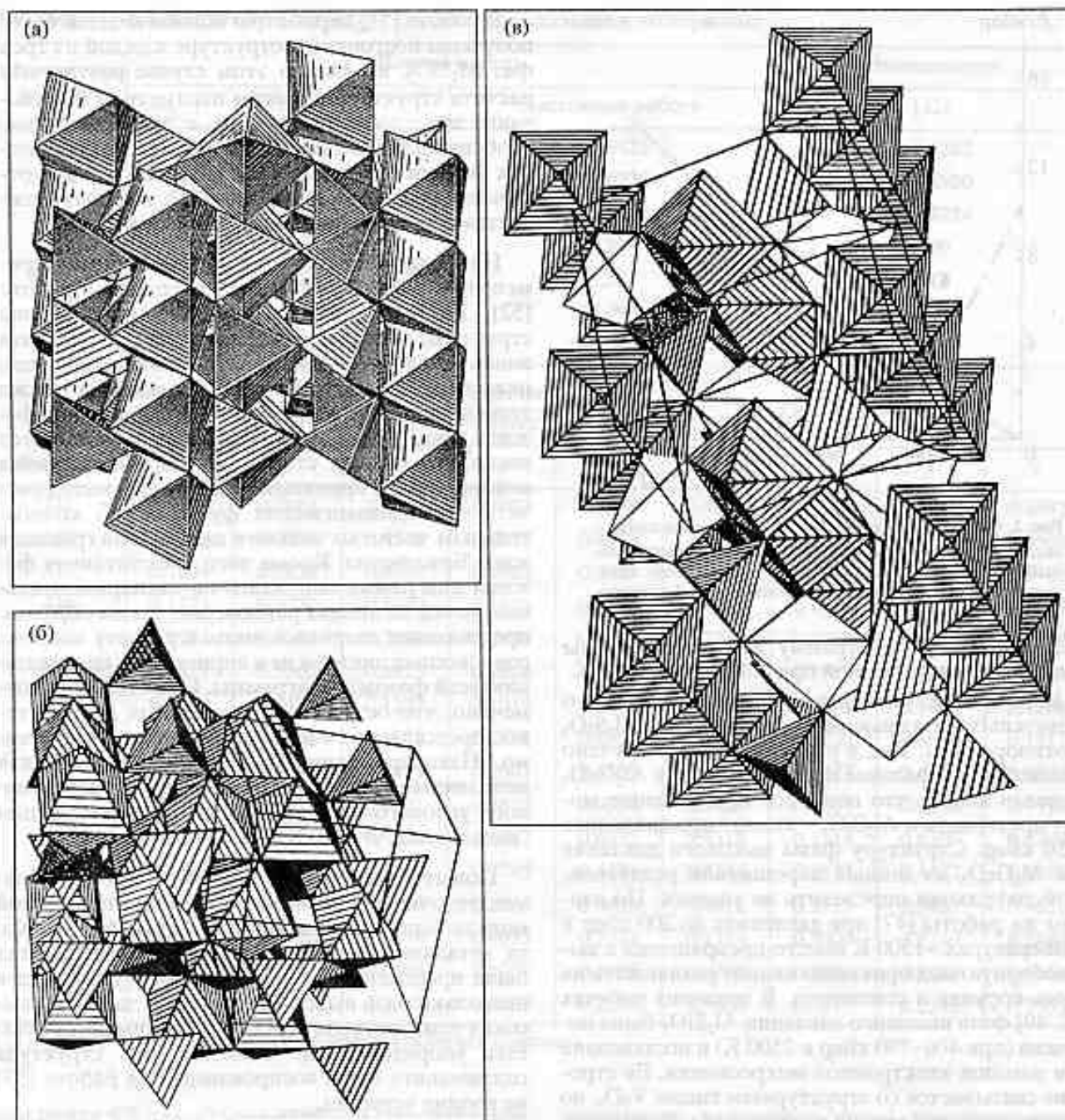


Рис. 1. Кристаллические структуры а) силлиманита (из книги [33]), б) кyanита и в) андалузита.

определении резко влияет на рассчитанную фазовую диаграмму. Поэтому необходимо иметь тщательно согласованный набор термодинамических постоянных для этих минералов. Термодинамические функции рассматриваемых минералов определялись многократно, вплоть до недавнего времени. С высокой точностью они были определены в работе [40]. Несколько отличающиеся значения можно найти в новом издании справочника [41]. В недавних работах тройная точка системы была определена в 3.87 ± 0.3 кбар и 784 ± 20 К [42]

и 4.2 ± 0.3 кбар и 803 ± 20 К [43]. Новое уточнение фазовой диаграммы и положения тройной точки (3.75 ± 0.25 кбар и 777 ± 20 К) дано в работе [44]. При помощи статистической обработки экспериментальных данных по минеральным равновесиям недавно [45] был определен самосогласованный набор термодинамических свойств (при комнатной температуре) для целого ряда минералов системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$, в том числе модификаций Al_2SiO_5 . Это позволило авторам работы [45] построить наиболее приемлемую, с их точки

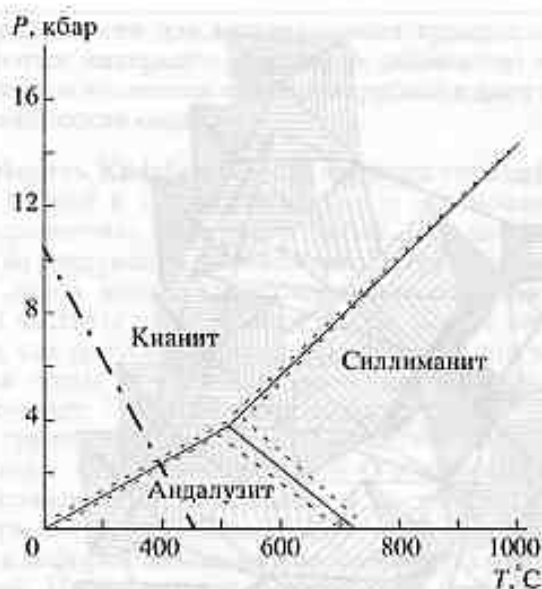


Рис. 2. Фазовая диаграмма Al_2SiO_5 . Сплошная линия – эксперимент [45] (штриховой обозначен доверительный интервал), штрихпунктирная – равновесие андалузит–силлиманит, рассчитанное по модели Агашкова.

зрения, фазовую диаграмму для этой системы (рис. 2) с тройной точкой при 3.808 кбар и 782 К.

Имеющиеся экспериментальные данные о возможных фазах высокого давления для Al_2SiO_5 противоречивы. Так, в работе [46] было изучено высокобарное фазовое превращение для Al_2GeO_5 и сделан вывод, что подобное превращение может претерпеть и Al_2SiO_5 – кианит при давлениях ~150 кбар. Структуру фазы высокого давления для Al_2GeO_5 из данных порошковой рентгеновской дифракции определить не удалось. По данным же работы [47] при давлениях до 200 кбар и температурах ~1500 К вместо превращения в высокобарную модификацию кианит разлагается на смесь корунда и стишовита. В недавних работах [48, 49] фаза высокого давления Al_2SiO_5 была получена (при 400–700 кбар и 2500 К) и исследована при помощи электронной микроскопии. Ее строение связывается со структурным типом V_2O_5 , но физические свойства не исследованы. Возможно, что эта фаза является основным концентратором Al в нижней мантии Земли; в таком случае она должна составлять ~5% от объема нижней мантии [48, 49]. В последней экспериментальной работе [50], посвященной этому вопросу, существование фазы высокого давления для Al_2SiO_5 было вновь поставлено под сомнение.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Ионная модель до сих пор широко применяется для предсказания кристаллических структур оксидов и силикатов [3].

В работе [51] параметры ионной модели были получены подгонкой к структуре каждой из трех фаз Al_2SiO_5 , но даже в этом случае результаты расчета структуры по этим параметрам показывают заметное расхождение с экспериментом, особенно для силлиманита. Расчеты же физических свойств по модели [51] неадекватны, как отмечают сами авторы работы [51]; это подтверждается и нашими пробными расчетами.

Наиболее успешно ионная модель была применена к рассматриваемым минералам в работе [52], где с хорошей точностью предсказаны структуры всех трех минералов (для силлиманита вновь результаты наименее точны, хотя и лучше, нежели в предыдущих исследованиях), а также термодинамические функции минералов и их фазовая диаграмма. Однако указанная работа имеет несколько слабых сторон. Во-первых, кажется некорректным принятый в работе [52] метод расчета термодинамических функций: по колебательным частотам только в центре и на границах зоны Бриллюэна. Кроме того, рассчитанная фазовая диаграмма опиралась на экспериментальные точки на линиях равновесия; таким образом, предсказание сводилось лишь к расчету наклона равновесных линий, а не к априорному предсказанию всей фазовой диаграммы. При этом было отмечено, что без экспериментальных данных такое предсказание в ионной модели неосуществимо. Наконец, спорным является введение для неправильных Al-пятивершинников трехчастичного углового потенциала (14) с произвольным "идеальным" углом O–Al–O в 95°.

Попытки теоретического моделирования разупорядочения силлиманита при помощи ионной модели были предложены в работах [53, 54]. Хотя энтальпия разупорядочения в обеих работах была предсказана не очень удачно (завышена в несколько раз), вывод был верным: даже при высоких температурах структура силлиманита остается упорядоченной. Отметим, что структура силлиманита была воспроизведена в работе [53] не вполне успешно.

В табл. 2–4 с экспериментом [32] сравниваются рассчитанные в нашей работе и в работе [52] кристаллические структуры кианита, андалузита и силлиманита. Теоретические расчеты точно воспроизводят пространственную группу симметрии каждого из трех минералов. Авторы [52], достигли лучшего, чем в настоящей работе, согласия параметров ячейки с экспериментом, хотя объем ячейки заметно лучше воспроизводится нашими расчетами. Для кианита и андалузита параметры ячейки воспроизводятся нашими расчетами с ошибкой не более 2.6%, а ее объем – не более 1.3%; для силлиманита же наблюдается максимальное расхождение в 4.5% для параметра

Таблица 2. Кристаллическая структура кианита: предсказание и эксперимент

Параметры решетки	Ионная модель		Эксперимент
	[52]	Настоящая работа	
$a_0, \text{Å}$	6.976	6.9425	7.1262
$b_0, \text{Å}$	7.829	7.9326	7.8520
$c_0, \text{Å}$	5.589	5.7052	5.5724
$\alpha, ^\circ$	90.55	90.89	89.99
$\beta, ^\circ$	101.37	101.58	101.11
$\gamma, ^\circ$	106.16	105.99	106.03
$V_0, \text{Å}^3$	286.5	295.06	293.60

Пространственная группа $P\bar{1}$
Координаты базисных атомов ($Z = 4$)*

Позиция	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Al1	0.3348	0.7061	0.4607	0.3463	0.7028	0.4634	0.3254	0.7040	0.4582
Al2	0.3033	0.7006	0.9518	0.2875	0.6959	0.9481	0.2974	0.6989	0.9505
Al3	0.1004	0.3825	0.6367	0.0961	0.3757	0.6278	0.0998	0.3862	0.6403
Al4	0.1174	0.9230	0.1689	0.1278	0.9318	0.1815	0.1120	0.9175	0.1649
Si1	0.2974	0.0583	0.7091	0.2959	0.0562	0.7200	0.2962	0.0649	0.7066
Si2	0.2871	0.3365	0.1828	0.2808	0.3359	0.1702	0.2910	0.3317	0.1892
O _a	0.0964	0.1482	0.1237	0.1019	0.1479	0.1134	0.1095	0.1468	0.1288
O _b	0.1234	0.6845	0.1825	0.1351	0.6991	0.1970	0.1230	0.6856	0.1812
O _c	0.2838	0.4584	0.9451	0.2641	0.4568	0.9447	0.2747	0.4545	0.9547
O _d	0.2961	0.9375	0.9491	0.2832	0.9314	0.9431	0.2831	0.9354	0.9353
O _e	0.1235	0.6325	0.6409	0.1337	0.6232	0.6318	0.1219	0.6307	0.6389
O _f	0.2911	0.4476	0.4346	0.2765	0.4421	0.4144	0.2822	0.4453	0.4288
O _g	0.3068	0.9495	0.4646	0.2948	0.9435	0.4818	0.2915	0.9467	0.4659
O _h	0.4924	0.2620	0.2376	0.4953	0.2777	0.2314	0.5008	0.2749	0.2440
O _k	0.0967	0.1435	0.6563	0.1057	0.1465	0.6744	0.1084	0.1520	0.6669
O _m	0.4937	0.2417	0.7585	0.5003	0.2278	0.7656	0.5015	0.2312	0.7553

* Z – число формульных единиц в элементарной ячейке кристалла.

a_0 и почти 4% для объема ячейки. Относительная неудача в моделировании структуры силлиманита объясняется тем, что этот минерал, вероятно, является наименее полным в рассматриваемой группе. Завышение ионной моделью атомных зарядов приводит к переоценке электростатического отталкивания "катион-катион", что приводит к растяжению структуры (почти на 2.5%) по оси c , вдоль которой в структуре силлиманита атомы Al находятся ближе всего друг к другу. По-видимому, значительная часть погрешностей структурных предсказаний ионной модели связана именно с неточным учетом такого рода взаимодействий во второй координационной сфере; детали же строения первой координационной сферы (межатомные

расстояния, валентные углы) воспроизводятся при этом достаточно верно.

Интересным отличием модельной структуры андалузита от экспериментальной является аномально короткое общее O–O ребро AlO₅-пятивершинников (1.99 Å вместо 2.26 Å); это отмечалось и в работе [52]. Причина аномалии, на наш взгляд, снова кроется в переоценке ионной моделью кулоновского отталкивания атомов Al, которое приводит к чрезмерному сокращению общего для их полиэдров ребра.

Учитывая искаженный облик AlO₅-пятивершинников, имеющих в структуре андалузита три короткие и две удлиненные связи, мы опробовали

Таблица 3. Кристаллическая структура андалузита; предсказание и эксперимент

Параметры решетки	Ионная модель			Эксперимент		
	[52]	Настоящая работа		[32]		
$a_0, \text{Å}$	7.755	7.6790		7.7980		
$b_0, \text{Å}$	7.808	7.7496		7.9031		
$c_0, \text{Å}$	5.556	5.6798		5.5566		
$V_0, \text{Å}^3$	336.4	338.00		342.45		

Пространственная группа $R\bar{3}m$
Координаты базисных атомов ($Z = 4$)

Позиция	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Al1	0	0	0.2459	0	0	0.2477	0	0	0.2419
Al2	0.3680	0.1395	1/2	0.3610	0.1389	1/2	0.3705	0.1391	1/2
Si	0.2356	0.2544	0	0.2305	0.2538	0	0.2460	0.2520	0
O _a	0.4417	0.3555	1/2	0.4574	0.3508	1/2	0.4233	0.3629	1/2
O _b	0.4209	0.3639	0	0.4132	0.3706	0	0.4246	0.3629	0
O _c	0.0975	0.4104	0	0.0937	0.4109	0	0.1030	0.4003	0
O _d	0.2210	0.1438	0.2315	0.2243	0.1360	0.2413	0.2305	0.1339	0.2394

Таблица 4. Кристаллическая структура силлиманита; предсказание и эксперимент

Параметры решетки	Ионная модель			Эксперимент		
	[52]	Настоящая работа		[32]		
$a_0, \text{Å}$	7.271	7.1525		7.4883		
$b_0, \text{Å}$	7.514	7.5399		7.6808		
$c_0, \text{Å}$	5.862	5.9185		5.7774		
$V_0, \text{Å}^3$	320.3	319.18		332.29		

Пространственная группа $R\bar{3}m$
Координаты базисных атомов ($Z = 4$)

Позиция	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Al1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al2	0.1372	0.3441	1/4	0.1374	0.3421	1/4	0.1417	0.3449	1/4
Si	0.1530	0.3330	1/4	0.1512	0.3359	3/4	0.1533	0.3402	3/4
O _a	0.3663	0.4012	3/4	0.3701	0.4022	3/4	0.3605	0.4094	3/4
O _b	0.3574	0.4367	1/4	0.3572	0.4360	1/4	0.3569	0.4341	1/4
O _c	0.4726	0.9998	3/4	0.4745	0.0036	3/4	0.4763	0.0015	3/4
O _d	0.1246	0.2176	0.5129	0.1232	0.2229	0.5120	0.1252	0.2230	0.5145

3 модели для взаимодействий $\text{Al}^{\text{V}}-\text{O}$. В первой отталкивание $\text{Al}^{\text{V}}-\text{O}$ для трех длинных связей принималось равным отталкиванию для октаэдрически координированного атома Al, а на двух коротких связях — как в случае тетраэдрической координации. Во второй модели отталкивание было уже сферически усреднено по двум "октаэдрическим" и трем "тетраэдрическим" связям ($b_{\text{Al-O}} = 1390.3$ эВ). Третья модель состояла в том, что отталкивание для пятикоординационного Al является просто

средним арифметическим от соответствующих величин для тетраэдрической и октаэдрической координаций ($b_{\text{Al-O}} = 1404.4$ эВ). Интересно отметить, что в отношении структуры и свойств все три модели работают одинаково успешно, и нет никакой нужды вводить анизотропное отталкивание для воспроизведения искаженной координации. Вторая из описанных моделей была выбрана лишь потому, что она позволяет получить

наиболее точное значение разности структурных энергий андалузита и силлиманита.

Для андалузита было рассчитано уравнение состояния $V(P)$. На рис. 3 приводятся сравнение экспериментальных данных [31] с расчетами. Видно неплохое согласие предсказания с экспериментом. Оно становится более точным, если учесть фоновое давление, (рис. 3).

ЭНЕРГИЯ РЕШЕТКИ, УПРУГИЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В ионной модели минимизируется и рассчитывается энергия решетки – энергия диссоциации 1 моля вещества кристалла на бесконечно удаленные одноатомные ионы. К сожалению, энергию решетки для соединений с многозарядными анионами (в т.ч. для оксидов и силикатов) ни измерить, ни рассчитать из эксперимента нельзя [11], поскольку изолированные многозарядные анионы не существуют. В табл. 5, 6 приводятся величины энергий решетки без учета колебательной энергии. Пользуясь оценкой сродства кислорода к двум электронам (-7,622 эВ согласно [55]), мы из энергии решетки получили оценку для энергии атомизации, которая сравнивается в табл. 5, 6 с рассчитанной по экспериментальным

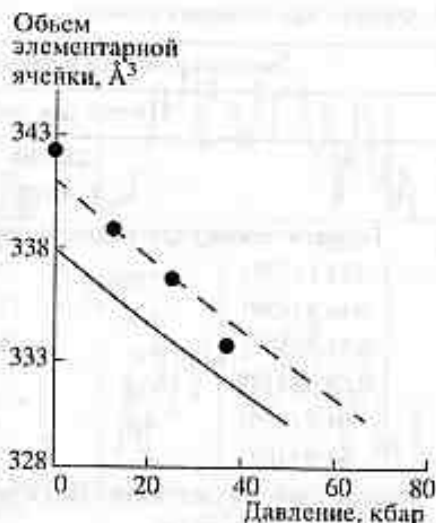


Рис. 3. Уравнение состояния для андалузита. Кружки – эксперимент [31], сплошная линия – ионная модель, штриховая линия – ионная модель (с учетом давления нулевых колебаний).

энергиями образования из элементов [45]. Видно, что ионная модель недооценивает энергию атомизации на 20%, что связано с отсутствием учета ковалентных взаимодействий.

Таблица 5. Физические свойства андалузита и силлиманита: ионная модель и эксперимент

Свойство	Силлиманит			Андалузит			Свойство	Силлиманит			Андалузит		
	[52]	Настоящая работа	Эксперимент	[52]	Настоящая работа	Эксперимент		[52]	Настоящая работа	Эксперимент	[52]	Настоящая работа	Эксперимент
Энергия решетки и энергия атомизации (в эВ) (эксперимент – [45])							Модули сжатия и сдвига по Фойгту (в ГПа) (эксперимент – [35])						
$E_{реш.}$	-	-289.27	-	-	-289.32	-	K_V	-	218.1	175.1	-	217.4	165.9
E_a	-	(-41.51)	-51.19	-	(-41.56)	-51.23	G_V	-	97.8	95.1	-	96.5	100.4
Упругие постоянные (в ГПа) (эксперимент – [35])							Температура Дебая (К), по Фойгту-Реуссу-Хиллу (эксперимент – [35])						
c_{11}	285	208.0	287.3	264	260.6	233.4	θ_D	-	793	841	-	827	812
c_{22}	277	277.7	231.9	254	361.0	289.0	Статические диэлектрические постоянные (эксперимент – [36])						
c_{33}	539	569.0	388.4	438	428.9	380.1	ϵ_{11}^0	-	6.665	-	-	7.934	10.31
c_{44}	130	134.5	122.4	85	83.2	99.5	ϵ_{22}^0	-	7.412	-	-	6.108	9.41
c_{55}	89	97.1	80.7	81	92.9	87.8	ϵ_{33}^0	-	6.856	-	-	4.840	7.97
c_{66}	85	56.9	89.3	120	107.1	112.3	Высокочастотные диэлектрические постоянные (эксперимент – [36])						
c_{12}	-	138.2	94.7	-	127.5	81.4	ϵ_{11}^∞	-	2.289	-	-	2.272	2.68
c_{13}	-	137.5	83.4	-	170.6	116.2	ϵ_{22}^∞	-	2.290	-	-	2.262	2.67
c_{23}	-	178.5	158.6	-	154.9	97.7	ϵ_{33}^∞	-	2.338	-	-	2.185	2.65

Таблица 6. Физические свойства кианита

Энергия решетки и энергия атомизации (в эВ) (эксперимент – [45])							
		Настоящая работа			Эксперимент		
$E_{\text{реш.}}$		–288,40			–		
E_a		(–40,63)			–51,27		
Теоретические упругие постоянные (в ГПа) – настоящая работа; в скобках – из [52]							
c_{11}	333,1 (379)	c_{12}	105,7 (–)	c_{24}	–35,1 (–)	c_{45}	4,0 (–)
c_{22}	446,9 (439)	c_{13}	122,3 (–)	c_{25}	–11,0 (–)	c_{46}	–17,5 (–)
c_{33}	451,4 (503)	c_{21}	163,6 (–)	c_{26}	21,5 (–)	c_{56}	–14,6 (–)
c_{44}	163,5 (211)	c_{14}	–5,6 (–)	c_{34}	–38,3 (–)		
c_{55}	91,7 (105)	c_{15}	2,8 (–)	c_{35}	–22,6 (–)		
c_{66}	61,9 (102)	c_{16}	9,8 (–)	c_{36}	13,8 (–)		
Модуль сдвига и сжатия (в ГПа) и температура Дебая (по Фойгту, в К) – настоящая работа							
	$K_V = 223,8$			$G_V = 119,4$		$\theta_D = 904$	

Упругие постоянные андалузита и силлиманита воспроизводятся нашей ионной моделью, равно как и моделью [52], с довольно неплохой точностью (табл. 5). Расчеты совершенно верно указывают на значительную упругую анизотропию обоих минералов ($c_{33} > c_{11}, c_{22}$), но модуль сжатия для обоих завышен примерно на 30%. Последнее является обычной погрешностью ионной модели.

Таблица 7. Термодинамические свойства фаз Al_2SiO_5 при 298,15 К

Метод получения	Кианит	Андалузит	Силлиманит
	Энергия решетки (расчет), кДж/моль		
	–27828,40	–27917,67	–27912,78
Нулевая энергия (расчет), кДж/моль			
По модели Агошкова	75,77	76,57	74,92
По фоновому спектру	75,30	75,44	74,80
<i>S_r</i> , Дж/моль К			
По модели Агошкова	118,95	121,65	124,45
По фоновому спектру	121,50	121,05	119,67
Эксперимент [41]	121,58	122,60	123,72
Теплосодержание, кДж/моль			
По модели Агошкова	14,625	15,789	16,558
По фоновому спектру	16,546	16,754	16,828
Эксперимент [41]	15,86	16,90	17,44
<i>S</i> , Дж/моль К			
По модели Агошкова	76,66	84,06	88,99
По фоновому спектру	89,24	91,85	91,11
Эксперимент [45]	82,338	91,398	95,493

которая представляет кристалл более жестким, чем он есть на самом деле. Модуль сдвига предсказан с гораздо лучшей точностью (до 4%), благодаря чему в хорошем согласии с экспериментом находится и рассчитанная температура Дебая. Упругие постоянные кианита до сих пор еще не были измерены: предсказанные для них величины приводятся в табл. 6.

Для диэлектрических постоянных (как статических, так и высокочастотных) надежные данные есть лишь для андалузита [36]. Сравнение (табл. 5) показывает, что наша ионная модель систематически занижает их величины примерно на 30%, но анизотропия диэлектрических свойств предсказана корректно. Занижение диэлектрических постоянных отчасти связано с учетом поляризуемостей катионов.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА

Термодинамические свойства андалузита и силлиманита с очень хорошей точностью были рассчитаны по экспериментальным фоновым спектрам в работах [36, 37]. В тех же работах определялась линия равновесия “андалузит-силлиманит” и положение тройной точки на фазовой диаграмме (693–713 К, 3,0–3,2 кбар). Для расчета линии равновесия “андалузит-силлиманит” авторам [36, 37] потребовалось зафиксировать экспериментально определенную точку равновесия двух фаз при $P = 0$.

Сходный расчет фазовой диаграммы был проведен С. Киффер [28] при помощи ее модели колебательного спектра (рассчитанная тройная точка – 3,6–4,6 кбар и 770–830 К).

Тщательный теоретический расчет фонового спектра андалузита в рамках ионной модели

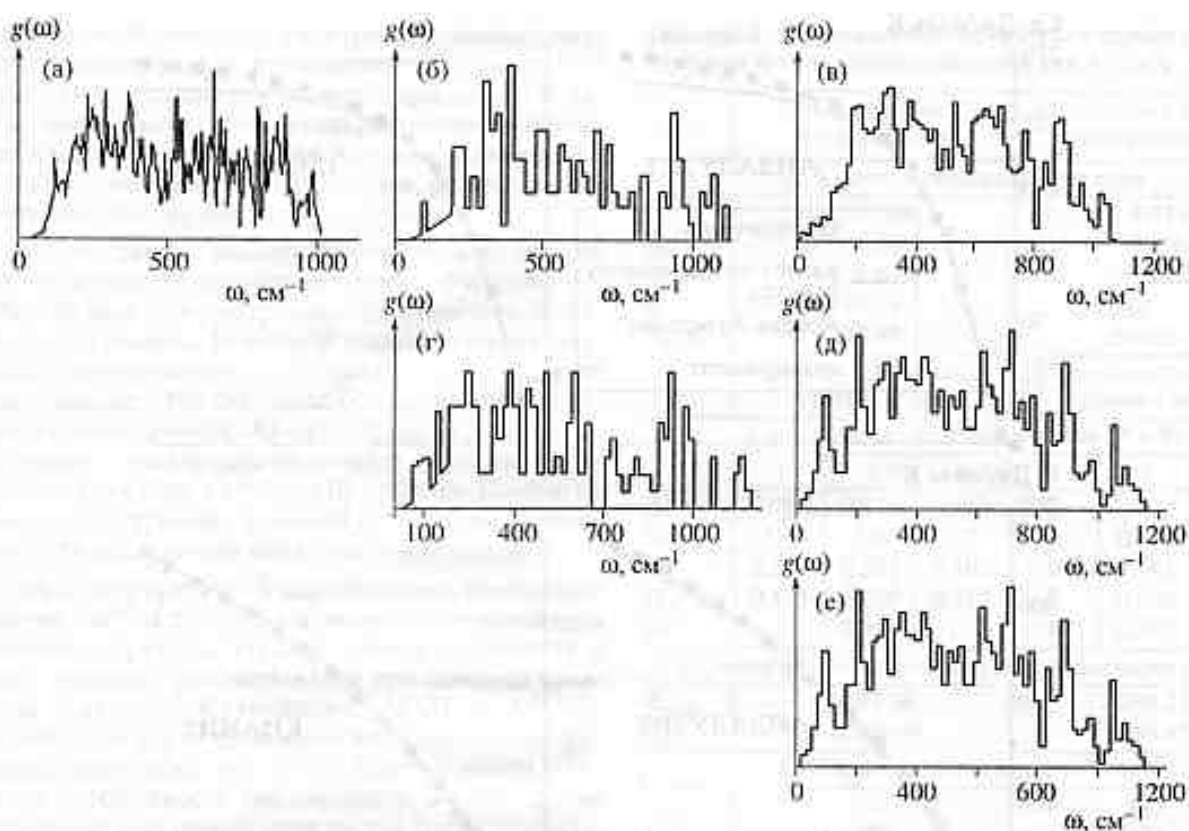


Рис. 4. Фононные спектры. а) – андалузита (расчет – [56], б) – андалузита (эксперимент [36]), в) – андалузита (расчет), с) – силлиманита (эксперимент – [37]), д) – силлиманита (расчет), е) – кванита (расчет). По оси Y масштаб произвольный.

(с потенциалами межатомного взаимодействия, близкими к используемым нами) приводится в недавнем исследовании [56]. Как фононный спектр, так и вычисленная по нему теплоемкость хорошо согласуются с экспериментом.

Расчитанные в нашей работе фононные спектры всех трех минералов представлены на рис. 4 в сравнении с данными работ [36, 37] и расчетом [56]. Можно отметить хорошее согласие теоретически полученных спектров с экспериментальными. Для кванита наш расчет предсказывает вид фононного спектра, вполне согласующийся с ожидаемым. Общим для всех трех спектров является наличие типичного для силикатов резкого минимума плотности состояний $\sim 800 \text{ см}^{-1}$, после которого находится ряд высоких пиков, отвечающих валентным колебаниям связей Si–O, а также и $\text{Al}^{\text{IV}}\text{–O}$ в силлиманите. Как и следовало ожидать, наиболее высокочастотные колебания присутствуют в спектре алюмосиликата-силлиманита.

Как можно видеть из табл. 7, из фононных спектров получены хорошие оценки всех термодинамических свойств для всех минералов. Рис. 5 показывает, что температурная зависимость термодинамических свойств воспроизводится нашими

расчетами довольно точно до 700–800 К, когда заметную роль начинают играть неучтенные ангармонические эффекты.

Как видно из табл. 5 и 6, наши расчеты близко воспроизводят температуру Дебая. Полученные температуры Дебая использовались затем для расчета по модели Агошкова. Необходимые для расчета частоты “эйнштейновских” колебаний и их число для кванита брались априори с учетом правил молекулярной спектроскопии (16 колебаний Si–O с частотой 950 см^{-1} и 20 колебаний Al–O с частотой 640 см^{-1}), а для андалузита и силлиманита определялись как грубая аппроксимация высокочастотной части фононного спектра из работы [37]. Эйнштейновские колебания (их частоты в см^{-1} , число колебаний – в скобках) для андалузита: 1113(3), 1043(1), 946(9), 895(3), 810(4), 702(7), 642(5), 595(3); для силлиманита: 1156(3), 1040(1), 961(5), 894(8), 806(4), 705(5), 606(6), 565(2). Ангармонические эффекты учитывались по формулам (9)–(12) введением парциальных постоянных Грюнайзена (1.5 для дебаевских и низкочастотных оптических и 0.5 для эйнштейновских колебаний); кроме того, мы приняли среднее для минералов значение $dK_T/dT = -0.16 \text{ кбар/К}$. Как видно

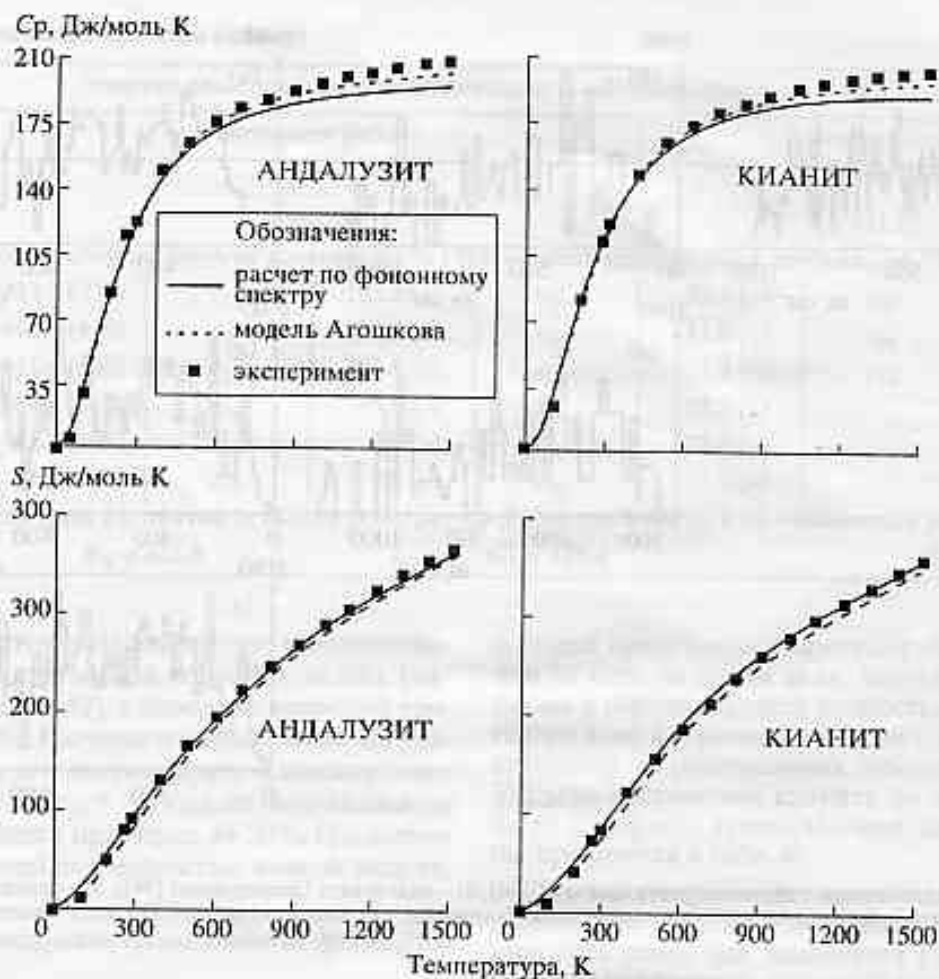


Рис. 5. Термодинамические функции кянитта и андалузита. Сплошные линии – по фоновым спектрам, штриховые – по модели Агошкова, квадраты – экспериментальные точки (до 298 К из работы [40], после 298 К – из [41]).

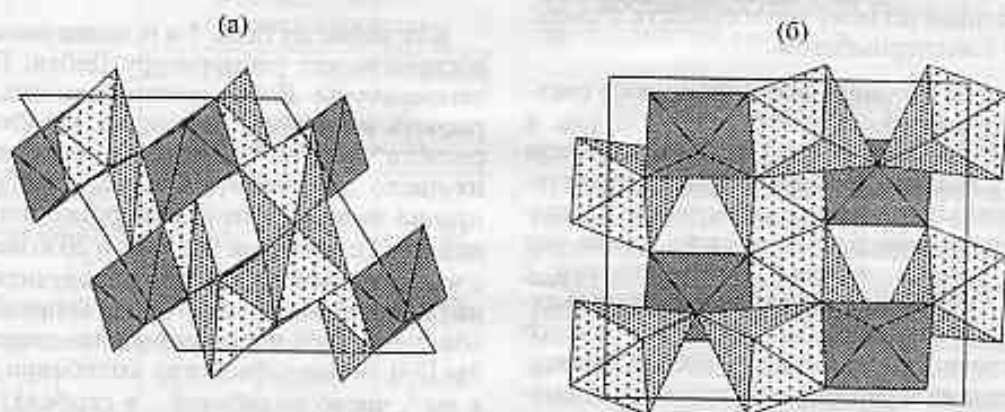


Рис. 6. Кристаллические структуры а) V_3O_5 и б) псевдобрукита Fe_2TiO_5 .

из рис. 5 на примере андалузита и кянитта, модель очень хорошо воспроизводит теплоемкость минералов примерно от 200 до 1300 К; выше этой температуры заметный вклад в теплоемкость вносят тепловые дефекты. Очень точно (с ошибкой, со-

поставимой с экспериментальной) рассчитано теплосодержание. Для энтропии заметна недооценка на постоянную величину, связанную с погрешностями в расчете низкотемпературной теплоемкости. В целом энтропия лучше воспроизводится в

расчетах по фононному спектру. Численные значения рассчитанных и экспериментальных [41] термодинамических постоянных при 298.15 К даны в табл. 7. Можно отметить, что модель Агошкова дает значения энергии нулевых колебаний в близком совпадении с величинами, рассчитанными по фононному спектру.

Полученные по модели Агошкова и из фононных спектров термодинамические функции использовались для построения теоретической фазовой диаграммы. В ионной модели кианит оказался заметно менее устойчивым, чем андалузит и силлиманит. Это связано с большим числом реберных сочленений Al-октаэдров, а значит, и большого электростатического отталкивания Al-Al в структуре кианита (III правило Полинга). Поэтому построение фазовой диаграммы свелось к расчету равновесия андалузит-силлиманит.

Для этого при $P = 0$ определялись свободные энергии Гиббса для фаз и находилась температура фазового перехода. Наклон линии равновесия в точке перехода рассчитывался при помощи уравнения Клаузиуса-Клапейрона: $dP/dT = \Delta S/\Delta V_m$. Рассчитывая термодинамические свойства из фононных спектров, оказалось невозможным объяснить устойчивость силлиманита; в этом случае на фазовой диаграмме появляется только андалузит. Расчет, основанный на модели Агошкова, дает заметно лучший результат. Однако согласие с экспериментом [45] достижимо лишь на качественном уровне (рис. 2).

Поскольку разность свободных энергий андалузита и силлиманита – величина малая практически при всех изучаемых условиях, то даже такой второстепенный эффект, как нулевая энергия, может существенно влиять на линию их равновесия. Так, в модели Агошкова учет разности нулевых энергий (1.64 кДж/моль) дает при $P = 0$ температуру перехода $T^* = 720$ К, а если этой разностью пренебречь, то $T^* = 970$ К.

Резюмируя, приходится согласиться с мнением авторов работы [52] о том, что ионная модель слишком груба для предсказания фазовой диаграммы Al_2SiO_5 . Можно надеяться, что улучшение модели приблизит теоретические выводы к экспериментальным данным.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ Al_2SiO_5

В завершение этой работы рассмотрим вопрос о возможных фазах высокого давления. Наиболее вероятными структурами для высокобарных модификаций являются уже упомянутая структура типа V_3O_5 и структура типа псевдобрукита Fe_2TiO_5 (рис. 6). Обе структуры содержат как Al, так и Si в октаэдрической координации. Структура типа V_3O_5 более компактна, так как построена

Таблица 8. Предсказание структуры и свойства гипотетических фаз высокого давления для Al_2SiO_5

	" V_3O_5 -подобная" модификация	Псевдобрукитовая модификация				
А. Кристаллическая структура						
$a_0, \text{Å}$	9.764	3.419				
$b_0, \text{Å}$	4.508	9.390				
$c_0, \text{Å}$	9.671	9.222				
$\beta, ^\circ$	142.19	(90)				
$V_0, \text{Å}^3$	260.97	296.05				
	Пространственная группа $C 2/c$	Пространственная группа $Cmcm$				
Координаты базисных атомов ($Z = 4$)						
	x	y	z	x	y	z
Al	0.089	0.725	0.166	0	0.139	0.570
Si	1/4	1/4	1/2	0	0.167	1/4
O1	0.200	0.501	0.109	0	0.741	1/4
O2	0.133	0.000	0.513	0	0.046	0.116
O3	0	0.447	1/4	0	0.288	0.090
Б. Энергия решетки и энергия атомизации (в эВ)						
$E_{\text{реш}}$	-287.38	-288.21				
E_a	(-40.18)	(-40.45)				
В. Упругие постоянные (в ГПа)						
c_{11}	562	412				
c_{22}	687	621				
c_{33}	461	576				
c_{44}	131	121				
c_{55}	158	158				
c_{66}	132	47				
c_{12}	183	222				
c_{13}	267	219				
c_{23}	239	203				
c_{15}	16	-				
c_{25}	15	-				
c_{35}	6	-				
c_{46}	12	-				
Модули сжатия и сдвига по Фойгту (в ГПа)						
K_V	343	322				
G_V	152	129				
Г. Статические диэлектрические постоянные						
ϵ_{11}^0	18.11	4.84				
ϵ_{22}^0	13.80	7.93				
ϵ_{33}^0	14.41	6.11				
ϵ_{13}^0	0.27	-				
Д. Высоочастотные диэлектрические постоянные						
ϵ_{11}^∞	2.74	2.19				
ϵ_{22}^∞	2.75	2.27				
ϵ_{33}^∞	2.78	2.26				
ϵ_{13}^∞	0.01	-				

на основе двуслойной плотнейшей упаковки атомов O, которой псевдобрукитовая структура лишена. Кроме того, псевдобрукитовую структуру можно построить лишь из сильно искаженных октаэдров. Однако, она заслуживает рассмотрения уже потому, что в структурном типе псевдобрукита кристаллизуется довольно много минералов и синтетических соединений, тогда как структура V_3O_5 редка и среди изученных минералов не встречается. Кроме того, для высокобарной фазы Al_2GeO_5 [46] более половины линий дифракционного спектра удается объяснить, исходя из псевдобрукитовой структурной модели (с параметрами ячейки $a_0 = 3.50$, $b_0 = 9.46$, $c_0 = 9.70$ Å).

В табл. 8 приведены полученные из ионной модели данные по структуре и физическим свойствам обеих гипотетических фаз. Обе фазы, судя по модулям сжатия, гораздо жестче реальных модификаций Al_2SiO_5 . Будучи предпочтительной по величине энергии решетки, псевдобрукитовая фаза тем не менее маловероятна при высоких давлениях, потому что оказывается даже менее плотной, чем кванит. Кроме того, проведенные расчеты под давлением показывают, что для псевдобрукитовой модификации с ростом давления заметно падает упругая постоянная c_{44} , что является признаком механической неустойчивости фазы при высоких давлениях.

Структура V_3O_5 — подобной фазы сильно искажается в ионной модели. Точнее говоря, она переходит в другой структурный тип, где искаженные полиэдры несколько по-иному заполняют пространство. Высокие значения статических диэлектрических постоянных этой фазы свидетельствуют либо об ее антисегнетоэлектрических свойствах, либо о близости к (анти)сегнетоэлектрическому фазовому превращению. Скорее всего, это является ошибкой ионной модели: в следующей работе будет показано, что при учете частичной ковалентности химических связей появляются другие результаты. Подобная ошибка ионной модели представляется неслучайной: известно, что ионная связь способствует сегнето- и антисегнетоэлектрическим свойствам и связанным с ними искажениям структуры.

Следовательно, лишь учитывая частичную ковалентность связей, можно достаточно корректно решить вопрос о структуре и свойствах возможных модификаций данного вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере полиморфных модификаций Al_2SiO_5 (кванита, андалузита, силлиманита и двух возможных фаз высокого давления) в настоящей работе показано, как с помощью ионной модели можно довольно успешно предсказывать структуру и упругие свойства минералов. Расчеты

уравнения состояния, фононных спектров и термодинамических свойств кристаллических веществ также входят в круг решаемых этой моделью задач. Однако, ионной модели присущ целый ряд систематических ошибок, связанных с завышением атомных зарядов. В частности, переоценка кулоновских взаимодействий может приводить к слишком сильным искажениям структуры, как это продемонстрировано на примере силлиманита и гипотетической фазы высокого давления со структурой V_3O_5 .

Для упругих постоянных получены хорошие полуколичественные оценки, хотя в целом они завышены. Предсказаны до сих пор не измеренные упругие постоянные кванита. Для диэлектрических свойств получены качественные оценки.

С неплохой точностью рассчитаны фононные спектры минералов, предсказан фононный спектр кванита. Вычисленные термодинамические функции в целом хорошо согласуются с экспериментом.

Вместе с тем, однако, попытка воспроизведения фазовой диаграммы Al_2SiO_5 в ионной модели оказалась неудачной. Отчасти это связано со сложностью самой задачи, но прежде всего — с недостатками ионного приближения. Наиболее крупной неудачей расчета является ошибочное предсказание неустойчивости кванита. Эта, а возможно, и другие ошибки могут быть исправлены в модели, более адекватно описывающей химическую связь в кристаллах. Для этого необходимо, в частности, отказаться от ионного приближения и явно учесть ковалентность химических связей. Применительно такой модели будет посвящена следующая часть этой работы.

Авторы благодарны В.М. Агошникову (ГЕОХИ РАН) за предоставление пакета программ SPECTRA, А. Пателу и профессору Д. Прайсу (University College London) за помощь в освоении комплекса GULP, а за финансирование работы — РФФИ (грант № 96-05-64567), Фонду Сороса (гранты № 596-1158 и № 96-349) и ФЦП "Интеграция", а также Государственной программе поддержки ведущих научных школ (грант № 96-15-98315).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Computer simulation of solids. Edited by Catlow C.R.A. and Mackrodt W.C // Lecture Notes in Physics, V. 166. Berlin. Springer-Verlag. 1982. 320 p.
2. Catti M. Theoretical computation of physical properties of mantle minerals // In: Advances in Physical Geochemistry, V. 6: Geochemistry and physics of terrestrial planets. Ed. S. Saxena. N.Y., 1986. P. 224-250.
3. Burnham C.W. The ionic model: perceptions and realities in mineralogy // Amer. Miner. 1990. V. 75. № 5/6/ P. 443-463.

4. Урусов В.С., Дубровинский Л.С. ЭВМ-моделирование структуры и свойств минералов // М.: МГУ, 1989. 200 с.
5. Catlow C.R.A., Price G.D. Computer modelling of solid-state inorganic materials // Nature. 1990. V. 347. № 6290. P. 243–248.
6. Catlow C.R.A., Bell R.G., Gale J.D. Computer modelling as a technique in materials chemistry // Journ. of Materials Chem. 1994. V. 4. № 6. P. 781–792.
7. Lewis G.V., Catlow C.R.A. Potential models for ionic oxides // J. Phys. C.: Solid State Phys. 1985. V. 18. P. 1149–1161.
8. Sanders M.J., Leslie M., Catlow C.R.A. Interatomic potentials for SiO₂ // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984. P. 1271–1273.
9. Gale J.D., Catlow C.R.A., Mackrodt W.C. Periodic ab-initio determination of interatomic potentials for alumina // Modell. and Simul. in Mater. Sci. and Engin. 1992. V. 1. № 1. P. 73–81.
10. Catlow C.R.A. Point defect and electronic properties of uranium dioxide // Proc. Roy. Soc. Lond. 1977. V. A353. P. 533–561.
11. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия // М.: Наука, 1975. 335 с.
12. Зейтц Ф. Современная теория твердого тела // М., Л.: ГИТТИ, 1949. 736 с.
13. Кутайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. // М.: Наука, 1971. 424 с.
14. Борн М., Хуан К. Динамическая теория кристаллической решетки. / М.: ИЛ, 1958. 488 с.
15. Урусов В.С. Кристаллохимическая природа стабильности сложных минералов, в частности, двойных оксидов и двойных солей // Геология и геофизика. 1993. Т. 34. № 12. С. 92–99.
16. Dick B.G., Overhauser A.W. Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals // Phys. Rev. 1958. V. 112. P. 90–113.
17. Jackson M.D., Hemley R.J., Gordon R.G. Recent advances in electron gas theory for minerals // Trans. Amer. Geophys. Union. 1985. V. 68. P. 357–363.
18. Гиллести Р., Харгиттан И. Модель отталкивания электронных пар валентной оболочки и строение молекул // М.: Мир, 1992. 296 с.
19. Price G.D., Parker S.C. Computer simulations of the structural and physical properties of the olivine and spinel polymorphs of Mg₂SiO₄ // Phys. Chem. Miner. 1984. V. 10. P. 209–216.
20. Parker S.C. Prediction of mineral crystal structure // Solid State Ionics, 1983. V. 8. P. 179–186.
21. Урусов В.С., Дубровинский Л.С., Вассерман Е.А., Еремин Н.Н. Моделирование структуры и упругих свойств оксидов типа рутила методом минимизации энергии межатоминого взаимодействия // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 3. С. 446–456.
22. Gale J.D. General Utility Lattice Program (GULP) // London: Royal Institution and Imperial College. 1992–1994.
23. Pilati T., Bianchi R., Gramaccioli C.M. Evaluation of atomic displacement parameters by lattice-dynamical calculations. Efficiency in Brillouin-zone sampling // Acta Cryst. 1990. V. A46. P. 485–489.
24. Pilati T., Bianchi R., Gramaccioli C.M. Lattice-dynamical estimation of atomic thermal parameters for silicates: forsterite α -Mg₂SiO₄ // Acta Cryst. 1990. V. B46. P. 301–311.
25. Беликов Б.П., Александров К.С., Рыжкова Т.В. Упругие свойства породообразующих минералов и горных пород // С.: Наука, 1970. 276 с.
26. Kieffer S.W. Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 1–3 // Rev. Geophys. Space Phys. 1979. V. 17. № 1. P. 1–19, 20–34, 35–39.
27. Kieffer S.W. Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 4 // Rev. Geophys. Space Phys. 1980. V. 18. № 4. P. 862–886.
28. Kieffer S.W. Thermodynamics and lattice vibrations of minerals: 5 // Rev. Geophys. Space Phys. 1982. V. 20. № 4. P. 827–849.
29. Агошков В.М. Расчет термодинамических свойств минералов по модели колебательного спектра кристаллической решетки силикатов и оксидов // Геохимия. 1985. № 10. С. 1141–1454.
30. Kerrick D.M. The Al₂SiO₅ polymorphs // Reviews in mineralogy. 1990. V. 22. 406 p.
31. Ralph R.L., Finger L.W., Hasen R.M., Ghose S. Compressibility and crystal structure of andalusite at high pressures // Amer. Mineral. 1984. V. 69. № 5/6. P. 513–519.
32. Winter J.K., Ghose S. Thermal expansion and high-temperature crystal chemistry of the Al₂SiO₅ polymorphs // Amer. Mineral. 1979. V. 64. № 5/6. P. 573–586.
33. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз // М.: Изд. АН СССР. 1947. 237 с.
34. Grobety B.H., Vehlen D. HRTEM-study of stacking-faults and polytypism in kyanite // Europ. Journ. of Mineralogy. 1995. V. 7. № 4. P. 807–818.
35. Vaughan M.T., Weidner D.J. The relationship of elasticity and crystal structure of andalusite and sillimanite // Phys. Chem. Minre. 1978. V. 3. P. 133–144.
36. Iishi K., Salje E., Werneke C. Phonon spectra and rigid-ion model calculations of andalusite // Phys. Chem. Miner. 1979. V. 4. P. 173–188.
37. Salje E., Werneke Ch. The phase equilibrium between sillimanite and andalusite as determined from lattice vibrations // Contrib. Miner. and Petrol. 1982. V. 79. P. 56–67.
38. Zen E-an. The stability relations of the polymorphs of aluminium silicate: a survey and some comments // Amer. Journ. of science. 1969. V. 267. P. 297–309.
39. Ньютон Р.К. Термодинамический анализ фазовых равновесий в простых минеральных системах. // В кн.: Термодинамическое моделирование в геологии. С. 12–47. М.: Мир, 1992.
40. Robie R.A., Hemingway B.S. Entropies of kyanite, andalusite and sillimanite: additional constraints on the pressure and temperature of the Al₂SiO₅ triple point // Amer. Miner. 1984. V. 69. № 3/4. P. 298–306.
41. Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 289.15 K and 1 bar (10⁵ Pascals) pressure and at higher temperatures // U.S. Geological Survey Bulletin 2131. Washington, 1995. 461 p.

42. Hemingway B.S., Robie R.A., Evans H.T.Jr., Kerrick D.M. Heat capacities and entropies of sillimanite, fibrolite, andalusite, kyanite, and quartz and the Al_2SiO_5 phase diagram // Amer. Mineral. 1991. V. 76. № 9/10. P. 1597–1613.
43. Bohlen S.R., Montano A., Kerrick D.M. Precise determinations of the equilibria kyanite-sillimanite and kyanite-andalusite and a revised triple point for Al_2SiO_5 polymorphs // Amer. Mineral. 1991. V. 76. № 3/4. P. 677–680.
44. Holdaway M.J., Mukhopadhyaya B. A reevaluation of the stability relations of andalusite-thermochemical data and phase-diagram for the aluminum silicates // Amer. Mineral. 1993. V. 78. № 3/4. P. 298–315.
45. Olbricht W., Chatterjee N.D., Miller K. Bayes estimation - a novel approach to derivation of internally consistent thermodynamic data for minerals, their uncertainties, and correlations. 1. Theory // Phys. Chem. Miner. 1994. V. 21. № 1/2. P. 36–49.
46. Birtle J.D., Ehlers E.G. High-pressure phase of Al_2SiO_5 // Journ. of Amer. Ceram. Soc. 1969. V. 52. № 5. P. 287–288.
47. Liu L.-G. Disproportionation of kyanite to corundum plus stishovite at high pressure and temperature // Earth Planet. Sci. Lett. 1974. V. 24. № 2. P. 224–228.
48. Ahmed-Zaid I., Madon M. A high-pressure form of Al_2SiO_5 as a possible host of aluminium in the lower mantle // Nature. 1991. V. 353. № 6343. P. 426–428.
49. Ahmed-Zaid I., Madon M. Electron microscopy of high-pressure phases synthesized from natural targets in a diamond anvil cell: Implications for the mineralogy of the lower mantle // Earth Planet. Sci. Lett. 1995. V. 129. № 1–4. P. 233–247.
50. Gautron L., Kesson S.E., Shelley J.M.G. Mineralogy of Al_2SiO_5 under the (P, T) conditions of the lower mantle. // European Union of Geoscience conference (EUG9), 23–27 March 1997, Strasbourg (France). Abstracts, 45/IP13.
51. Kunz M., Armbruster T. Applications and limitations of the ionic potential model with empirically derived ion-specific repulsion parameters // Acta Crystallographica. 1992. B48. P. 609–622.
52. Winkler B., Dove M.T., Leslie M. Static lattice energy minimization and lattice dynamics calculations on aluminosilicate minerals // Amer. Mineral. 1991. V. 76. № 3/4. P. 313–331.
53. Jones I.L., Heine V., Leslie M., Price G.D. A new approach to simulating disorder in crystals // Phys. Chem. Miner. 1990. V. 17. P. 238–245.
54. Bertram U.C., Heine V., Jones I.L., Price G.D. A new approach to simulating disorder in crystals // Phys. Chem. Miner. 1990. V. 17. № 4. P. 326–333.
55. Еремш Н.Н. Теоретическое моделирование и прецизионные экспериментальные исследования оксидов и силикатов олова и титана // Дисс. канд. хим. наук. М.: ГЕОХИ им. В.И. Вернадского, 1996.
56. Winkler B., Buehre W. Lattice dynamics of andalusite: prediction and experiment // Phys. Chem. Miner. 1990. V. 17. № 5. P. 453–461.