

## ПРИРОДА Al-Si-АНТИУПОРЯДОЧЕНИЯ В ДВУХФАЗНОМ ПОЛЕВОМ ШПАТЕ С ВУЛКАНА ПЕКТУСАН (ПРИМОРЬЕ)

© 2001 г. А. Р. Оганов\*, Н. И. Органова\*\*, В. С. Урусов\*\*\*

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
119899 Москва, Воробьевы горы

\*\*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН  
109017 Москва, Старомонетный пер., 35

\*\*\*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН  
117975 Москва, ул. Косыгина, 19.

Поступила в редакцию после доработки 20.05.2001 г.

Явление антиупорядочения, т.е. преимущественное заселение позиции  $T_{20}$  атомами Al в структуре альбитовой составляющей двухфазного полевого шпата с вулкана Пектусан (Приморье) изучено при помощи компьютерного моделирования. Расчеты, выполненные в ионном приближении, подтверждают, что при обычных условиях наиболее выгодным является нормальное упорядочение с заселением Al позиции  $T_{10}$ . Однако при фиксированных на экспериментальных значениях параметрах решетки для альбита с вулкана Пектусан антиупорядоченная структура оказывается энергетически более выгодной. На основе теоретических расчетов и анализа кристаллической структуры сделан вывод, что антиупорядочение может возникать как следствие особой деформации структуры (сжатие по оси  $c$  и/или растяжение по оси  $b$ ). Именно такая деформация (растяжение вдоль  $b$ ) и происходит в альбите на когерентных границах ( $\bar{6}01$ ) с калиевым полевым шпатом в структурах спинодального распада с вулкана Пектусан. В ламелях сосуществующего калиевого полевого шпата возникает противоположная деформация и смены типа упорядочения не происходит. Этот механизм, который мы предлагаем для объяснения явления антиупорядочения, в целом можно описать как вынужденное равновесие, вызванное упругими напряжениями на границах срастания. Расчеты также указывают, что антиупорядоченная структура может оказаться термодинамически стабильной при давлениях порядка десятков килобар, соответствующих глубинным частям литосферы. Предсказанный фазовый переход из нормально-упорядоченной в антиупорядоченную структуру является изосимметрическим. Расчеты, основанные на ионной модели, и предварительные расчеты по методу Хартри-Фока указывают на связь типа Al-Si-упорядочения с положением атома Na в структуре.

Многочисленные работы [1–3], посвященные структурам щелочных полевых шпатов, а также их поведению в течение геологической истории, достаточно полно характеризуют детали всех изменений, происходящих в их состоянии с изменением температуры. Каркасная структура минерала с формулой  $MAISi_3O_8$  содержит в пустотах крупные щелочные катионы  $M = K$  и  $Na$ . Кремний и алюминий в тетраэдрах каркаса распределены по двум кристаллографически независимым позициям ( $T_1$  и  $T_2$ ) в моноклинной неупорядоченной структуре с симметрией  $C2/m$  и четырем позициям в упорядоченной структуре с симметрией  $C\bar{1}$  и обозначениями  $T_{10}$ ,  $T_{1m}$ ,  $T_{20}$  и  $T_{2m}$ . Кислород в моноклинном щелочном шпате распределен по пяти позициям, обозначаемым как  $O_{A1}$ ,  $O_{A2}$ ,  $O_B$ ,  $O_C$  и  $O_D$ , в триклинном – по восьми позициям.

В ходе геологических процессов щелочные полевые шпаты претерпевают изменения, сопровождаемые как распадом твердых растворов на K- и Na-составляющие, так и изменениями в за-

полнении кристаллографически независимых позиций атомами алюминия и кремния, т.е. степень их упорядочения. Наиболее существенный результат разносторонних исследований полевошпатовой структуры – преимущественное заполнение алюминием позиции  $T_1$  в моноклинном случае и  $T_{10}$  в триклинном. Другой важной особенностью изменений в состоянии щелочных полевых шпатов является фазовое разделение на K- и Na-компоненты, которое может осуществляться путем распада по спинодальному или равновесному механизму. При этом даже при полностью равновесном процессе подобное разделение компонентов никогда не доходит до конца: т.е. в калиевом компоненте всегда присутствует натрий, в натриевом – калий (в равновесном состоянии полное разделение возможно только при  $T = 0$  К).

Термодинамическое и кристаллохимическое объяснение этого поведения полевых шпатов дано во многих работах, в том числе указанных выше.

**Таблица 1.** Результат уточнения координат атомов двух компонент полевого шпата из вулкана Пектусан, заселенности позиций К и Na и размеров элементарных ячеек для симметрии  $C\bar{1}$ 

Атом	К-составляющая			Na-составляющая		
	x	y	z	x	y	z
M1	0.2873(2)	0.0036(2)	0.1336(3)	0.0260(2)	0.023(2)	0.156(4)
M2	0.2801(4)	-0.0086(3)	0.1451(5)	0.2760(12)	-0.023(2)	0.131(2)
T <sub>1o</sub>	0.0096(2)	0.1834(1)	0.2237(2)	0.1743(8)	0.1743(8)	0.2269(8)
T <sub>1m</sub>	-0.0092(2)	0.1837(1)	-0.2234(2)	-0.0066(4)	0.1769(7)	-0.2248(8)
T <sub>2o</sub>	0.7064(1)	0.1179(1)	0.34339(2)	0.6880(3)	0.1182(6)	0.3412(8)
T <sub>2m</sub>	0.7064(1)	-0.1176(1)	0.3436(2)	0.6883(4)	-0.1149(8)	0.3412(9)
O <sub>A1</sub>	0.0005(5)	0.1440(5)	-0.0001(6)	0.0009(11)	0.132(2)	0.003(3)
O <sub>A2</sub>	0.6310(4)	-0.0002(4)	0.2835(6)	0.5944(9)	-0.008(2)	0.285(3)
O <sub>Bo</sub>	0.1732(5)	-0.1446(4)	-0.2255(6)	0.1843(9)	-0.138(2)	-0.213(2)
O <sub>Bm</sub>	0.1720(5)	0.1448(5)	-0.2270(7)	0.1820(10)	0.132(2)	-0.232(2)
O <sub>Co</sub>	0.0328(4)	0.3092(4)	0.2567(5)	0.0133(9)	0.300(2)	0.248(2)
O <sub>Cm</sub>	-0.0329(4)	0.3095(4)	-0.2565(5)	-0.0176(8)	0.293(2)	-0.245(2)
O <sub>Do</sub>	0.1818(4)	0.1253(4)	0.4049(5)	0.1971(9)	0.1237(5)	0.408(2)
O <sub>Dm</sub>	0.1813(4)	-0.1257(4)	0.4043(5)	0.1944(8)	-0.118(2)	0.407(2)
Параметр решетки						
a, Å	8.544(2)			8.126(1)		
b, Å	12.998(4)			12.996(3)		
c, Å	7.181(2)			7.164(2)		
β, град	116.16(2)			116.65(2)		
V, Å <sup>3</sup>	715.7(7)			676.2(5)		
Заселенности позиций M						
M1	0.490(5)			0.460(6)		
M2	0.49(1)			0.52(1)		

## РЕЗУЛЬТАТЫ СТРУКТУРНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Недавно детально изученный группой исследователей [4] двухфазный образец из Приморья (криптопертит) обнаружил структурные аномалии, до сих пор не встреченные исследователями полевых шпатов. Необходимость их объяснения привела в появлении настоящей работы.

Образец найден В.В. Наседкиным вблизи вулкана Пектусан. Его предполагаемая термическая история достаточно типична. Кристаллизация происходила на глубине 5–6 км при температуре 900–1000°C и давлении 3кбар в магматической камере в условиях недосыщенности водой. Затем материал был поднят вверх, где образовал твердую пробку в жерле вулкана, прогреваемую при температуре 400–500°C. Последующий мощный взрыв вынес его на поверхность.

Кратко изложим полученные результаты. Исследование проводилось комплексом методов: монокристалльное структурное уточнение структур

альбита и санидина, электронно-зондовый анализ, высокоразрешающая электронная микроскопия. Последний из перечисленных методов показал, что распавшийся по спиноподобному механизму образец представляет из себя чередование К- и Na-содержащих плоских образований с фазовой границей по плоскости ( $\bar{6}01$ ). Более темные области образца соответствуют К-фазе со средней толщиной 40 Å, Na компонента имеет толщину 120 Å.

Структурные уточнения показали две аномалии: полное фазовое разделение на альбит и санидин (обе фазы с моноклинной формой ячейки), что противоречит всем известным фазовым диаграммам щелочных полевых шпатов, согласно которым распавшиеся щелочные полевые шпаты всегда содержат второй компонент; а также необычное распределение Al и Si по разным позициям в альбите: большая часть Al концентрируется в T<sub>2o</sub>, а не в T<sub>1o</sub>, как во всех до того изучавшихся образцах альбита и санидина. Результаты измерений размеров элементарных ячеек и коор-

динат атомов для триклинной пространственной группы  $C\bar{1}$  каждого из компонентов приведены в табл. 1.

Причины  $T_{10}$ -упорядоченности в щелочных полевых шпатах неоднократно обсуждались в литературе. Структурное компьютерное моделирование в сопоставлении с особенностями структуры показывает энергетический выигрыш этого типа упорядочения [5, 6]. Тем более непонятен наблюдаемый случай  $T_{20}$ -упорядочения (Al-Si-антиупорядочения).

В работе [4] в качестве возможного феноменологического объяснения аномалии привлечены понятия синэргетики [7]. Основные представления этой концепции предполагают возможность бифуркации при условии развития какого-либо процесса вдали от положения равновесия, т.е. два возможных пути его протекания: или события протекают по обычному сценарию, или обнаруживают аномалию. Часть кристаллов криптоперти-та, извлеченных из пемзы, в которой “запакованы” все выделения полевого шпата и изученных в камере Гинье, испытала обычно наблюдаемые превращения – в результате распада в них образовались две моноклинные фазы с разным содержанием щелочей и близкой Al-Si упорядоченностью. Однако кристалл, исследованный монокристалльным методом и описанный выше, обнаружил указанную аномальность. Подобное различие можно, по-видимому, объяснить разным расположением участков материала относительно взрыва, в особенности их различной кристаллографической ориентировкой. Большие значения тепловых множителей для атомных позиций альбитовой фазы (табл. 3, в статье Н.И. Органовой и др.[4]) изученного монокристалльным методом образца могут объясняться возможной метастабильностью его структуры.

Вместе с тем представляло интерес, опираясь на экспериментальные структурные данные для аномального альбита и его состав, теоретически понять природу антиупорядочения с помощью компьютерного моделирования.

### ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИИ РЕШЕТОК

Известно [8], что для силикатных минералов ионная модель позволяет описать основные структурные особенности минералов. Кроме того, эта модель правильно воспроизводит как общую жесткость структур таких кристаллов, так и жесткость их элементов – межатомных связей и координационных полиэдров, что важно в рассматриваемом случае, поскольку элементарные ячейки изучаемых полевых шпатов заметно деформированы (элементарная ячейка альбита расширена

на 1.51%, калишпата – сжата на 0.95%) за счет тонкого срастания по когерентным границам в структурах спиноподобного распада. Важное преимущество ионной модели в том, что она довольно проста и включает относительно небольшое число параметров. Опубликованы многочисленные примеры успешных расчетов структуры и многих физических свойств силикатов в рамках этой модели, включая нашу недавнюю работу [9], где можно найти многие детали метода.

Простейшая постановка вопроса о природе аномального антиупорядочения в полевых шпатах позволяет ограничиться рассмотрением трех крайних моделей: 1) полностью разупорядоченной (высокий альбит и санидин,  $M(\text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_8$ ), 2) полностью упорядоченной с Al в позиции  $T_{10}$  ( $M\text{Al}^{T_{10}}\text{Si}^{T_{1m}}(\text{Si}^{T_2})_2\text{O}_8$ ) и 3) антиупорядоченной ( $M\text{Al}^{T_{20}}\text{Si}^{T_{2m}}(\text{Si}^{T_1})_2\text{O}_8$ ). Та форма, которая обладает наименьшей энергией решетки, и определяет направление процесса упорядочения. Такая формулировка задачи позволяет существенно упростить ее решение, сведя его к расчету энергий решеток трех крайних случаев упорядочения.

Во всех расчетах использовалась программа METAPOCS (Minimisation of Energy Technique Applied to the Prediction Of Crystal Structures), написанная в 1983 г. С.Паркером [10] и затем [11] адаптированная к персональным компьютерам IBM.

METAPOCS решает задачу о минимизации статической энергии решетки, где последняя записывается как сумма энергий поляризации ионов и вкладов от всех парных и трехчастичных меж-ионных взаимодействий:

$$E_{st} = \sum_i k_s(\Delta r)^2 + \sum_{i \neq j} \left( \frac{Z_i Z_j}{R_{ij}} + b_{ij} \exp\left(-\frac{R_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{c_{ij}}{R_{ij}^6} \right) + \sum_{i \neq j \neq k} k_{ijk}(\theta - \theta_0)^2. \quad (1)$$

Для описания поляризации ионов  $\text{O}^{2-}$  использовалась оболочечная модель [12], в которой поляризуемый ион  $\text{O}^{2-}$  представляется как совокупность заряженных точечных остова с массой, равной массе атома, и невесомой “оболочки”, которая может сдвигаться в сторону от остова. Вблизи остова оболочка удерживается только гармоническим потенциалом с силовой константой  $k_s$  (т.е. их кулоновское взаимодействие исключается);  $\Delta r$  есть расстояние от остова до оболочки. Эта энергия определяет первый член в (1).

Второй член в (1) описывает парные потенциалы (именно они дают преобладающий вклад в энергию решетки ионного кристалла) взаимодействия частиц с зарядами  $z_i$  и  $z_j$ , которые находятся на расстоянии  $R_{ij}$  друг от друга, а параметры  $\rho_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ,  $c_{ij}$  – постоянные для каждой данной пары ионов.

**Таблица 2.** Параметры потенциала в ионной модели. ( $Z_{\text{Si}} = +4.00 |e|$ ;  $Z_{\text{Al}} = +3.00 |e|$ ;  $Z_{\text{O}} = -2.00 |e|$ ,  $Z_{\text{K}} = Z_{\text{Na}} = +1.00 |e|$ ).

Взаимодействие	Параметр потенциала	Величина параметра	Метод извлечения	Источник	
Si <sup>IV</sup> -O	$\rho$ , Å	0.3205	Эмпирическая подгонка для $\alpha$ -кварца	[24]	
	$b$ , эВ	1283.9	»	»	
	$c$ , эВ Å <sup>6</sup>	10.66	»	»	
O-Si <sup>IV</sup> -O	$k_{ijk}$ (O-Si-O), эВ/рад <sup>2</sup>	2.09724	»	»	
	$\theta_0$ , °	109.47	Угол в правильном тетраэдре	»	
Al <sup>IV</sup> -O	$\rho$ , Å	0.29912	Эмпирическая подгонка для корунда Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[25]	
	$b$ , эВ	1460.3	»	»	
	$c$ , эВ Å <sup>6</sup>	0	»	»	
O-Al <sup>IV</sup> -O	$k_{ijk}$ (O-Al-O), эВ/рад <sup>2</sup>	2.09724	Перенесено из потенциала O-Si-O	»	
Na-O	$\rho$ , Å	0.2387	Метод электронного газа	[13]	
		0.3000	Многоструктурная подгонка	[14]	
		0.3110	Априорная оценка	Эта работа	
	$b$ , эВ	5836.814	МЕГ	»	
		1271.504	ЭП	»	
		864.0	АП	»	
	$c$ , эВ Å <sup>6</sup>	0	МЕГ	»	
		0	ЭП	»	
		0	АП	»	
	K-O	$\rho$ , Å	0.2134	Метод электронного газа	[13]
			0.3000	Многоструктурная подгонка	[14]
			0.3200	Априорная оценка	Эта работа
$b$ , эВ		65269.710	МЕГ	»	
		3587.500	ЭП	»	
		1789.3	АП	»	
$c$ , эВ Å <sup>6</sup>	0	МЕГ	»		
	0	ЭП	»		
	0	АП	»		
O-Al <sup>IV</sup> -O	$k_{ijk}$ (O-Al-O), эВ/рад <sup>2</sup>	2.09724	Перенесено из потенциала O-Si-O	»	
O-O	$\rho$ , Å	0.1490	Метод Хартри-Фока для системы O <sup>-</sup> -O <sup>-</sup>	[26]	
	$b$ , эВ	22764.3	»	»	
	$c$ , эВ Å <sup>6</sup>	27.88	»	»	
Оболочечная модель для O <sup>2-</sup>	$k_s$ (O), эВ/Å <sup>2</sup>	74.9204	Эмпирическая подгонка для уранинита UO <sub>2</sub>	»	
	$z$ (обол.),  e	-2.84819	»	»	
	$z$ (остов),  e	+0.84819	»	»	

Третий член в (1) определяет трехчастичные угловые потенциалы, которые значимы в случае тетраэдрической или более низкой координации;  $\theta_0$  и  $\theta$  – идеальное и реальное значения угла между связями  $ij$  и  $ik$  в правильном полиэдре (для тетраэдра  $\theta_0 = 109.47^\circ$ ), а жесткость этого угла описывается силовой постоянной  $k_{ijk}$ .

Параметры потенциала  $k_s$ ,  $\rho$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $k_{ijk}$ , фигурирующие в формуле (1), перечислены в табл. 2. Для взаимодействий Si-O, Al-O, O-Si-O, а также

O-O и O<sup>2-</sup> (остов-оболочка) были приняты параметры, хорошо зарекомендовавшие себя при расчетах структуры, многих физических свойств (упругих, термодинамических) и колебательных спектров широкого круга оксидов и силикатов. Для взаимодействий Na-O и K-O столь общепринятого набора параметров пока что нет, поэтому использовались три сильно различающиеся набора – рассчитанный модифицированным методом электронного газа (МЕГ) в работе [13]; эмпирический (ЭП), полученный одновременной подгонкой к большому

числу структур [14], а также априорный потенциал (АП), разработанный авторами этой статьи. Потенциал, названный нами априорным, извлекался не из экспериментально определенных структурных и физических характеристик кристаллов, а из установленной ранее корреляции параметров отталкивания с табличными потенциалами ионизации (см. [15,16], а также с ионными радиусами. Параллельное применение трех сильно различающихся наборов параметров потенциала позволяет выявить среди результатов моделирования существенные – те, которые повторяются во всех моделях и не зависят от выбора конкретных параметров потенциала. Наилучшие результаты для структуры были получены с MEG-потенциалами, хотя и другие потенциалы приводят к неплохим результатам.

Для моделирования Al-Si-разупорядочения использовалось приближение виртуального кристалла путем специального усреднения потенциалов взаимодействия Al–O и Si–O по формулам Винклера и др. [17], которые в общем виде записываются так :

$$\begin{aligned}\varphi'(R_0) &= x_1\varphi'_1(R_0) + x_2\varphi'_2(R_0) \\ \varphi''(R_0) &= x_1\varphi''_1(R_0) + x_2\varphi''_2(R_0),\end{aligned}\quad (2)$$

где  $\varphi$  – потенциал взаимодействия “виртуального” атома А с каким-либо другим атомом В в кристалле,  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – аналогичные потенциалы для атомов сортов 1 и 2, которые занимают позицию виртуального атома с заселенностями  $x_1$  и  $x_2$  ( $x_1 + x_2 = 1$ ), а  $R_0$  есть ожидаемая средняя длина связи А–В. Приближение виртуального кристалла (2) хорошо описывает структуру и упругие свойства твердых растворов и разупорядоченных кристаллов, но дает для них слишком высокие энергии решетки вследствие пренебрежения локальной релаксацией (особенно в твердых растворах) и ближним порядком (особенно для разупорядоченных фаз) в структуре. Недавно [18] это приближение было успешно использовано для изучения сегнетоэластических фазовых переходов в полевых шпатах. Однако надо иметь в виду, что усреднение зарядов Al и Si, которое используется в такой модели, неизбежно вносит большую ошибку в оценку энергии кулоновских взаимодействий. Поэтому сравнение устойчивости упорядоченных и разупорядоченных фаз в рамках такой модели некорректно.

Минимизация энергии решетки проводится методом Ньютона-Рафсона в модификации Флетчера. Для проверки корректности итерационного процесса через каждые две итерации рассчитывался гессиан (матрица вторых производных энергии по координатам), который должен быть положительно определенным в точке минимума. Сведений о пространственной группе структуры программа не использует, и рассчитанная структура всегда

имеет ту симметрию, которая обеспечивает локальный минимум энергии решетки. Для высокосимметричных решений мы дополнительно проверяли борновские условия механической стабильности [19], используя рассчитанный тензор упругих постоянных. Результатами расчета, помимо структуры и пространственной группы, являются энергия решетки, упругие и диэлектрические (статические и высокочастотные) постоянные. METAPOCS имеет два режима работы – постоянного объема (в котором оптимизируются координаты атомов при фиксированных параметрах ячейки) и постоянного давления (в котором оптимизируются как атомные координаты, так и параметры решетки).

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

В табл. 3 и 4 приведены рассчитанные в режиме постоянного давления параметры и объемы ячейки, а также и энергии решетки, рассчитанные для трех крайних вариантов Al-Si-упорядочения в альбите; в табл. 4 приведены также координаты атомов, рассчитанные с MEG-потенциалом для взаимодействий Na–O. Табл. 5 и 6 приводят аналогичные характеристики для калиевого полевого шпата. Отметим, что расчеты правильно воспроизводят пространственную группу минералов –  $C\bar{1}$  для обоих упорядоченных структурных вариантов и  $C2/m$  для санидина. Для высокого альбита, в согласии с экспериментальными данными,  $C2/m$ -структура оказывается механически неустойчивой для MEG- и АП-моделей (нарушается условие  $c_{44} > 0$ ), что приводит к понижению пространственной группы до  $C\bar{1}$ . Это понижение симметрии сопровождается коллапсом алюмосиликатного каркаса вокруг недостаточно крупного иона  $Na^+$ . ЭП-потенциал, завышающий отталкивание Na–O и, как следствие, эффективный размер иона  $Na^+$ , не воспроизводит этого понижения симметрии. В случае санидина с более крупным катионом  $K^+$  моноклинная структура оказывается устойчивой, что воспроизводится во всех трех моделях потенциала.

Рассмотрим подробнее табл. 3 и 4, обсуждая лишь черты, общие для всех трех моделей потенциала. Все три модели потенциала показывают, что  $T_{20}$ -упорядочение обеспечивает структуре альбита наибольшую плотность (меньший объем). Отсюда можно сделать вывод, что при высоких давлениях  $T_{20}$ -упорядочение может стать наиболее выгодным. Оценки давления перехода  $T_{10} \rightarrow T_{20}$  по формуле  $p = \Delta E/\Delta V$  равняются 3 кбар, 50 кбар и 110 кбар для MEG-, АП- и ЭП-потенциалов соответственно. Влияние упорядочения на объем (плотность) фаз довольно мало. Во всех трех моделях потенциала параметр  $a$  элементарной ячейки

**Таблица 3.** Результаты моделирования структурных вариантов альбита. Эмпирический и априорный потенциалы для Na–O

Параметр	Модель потенциала Na–O					
	Эмпирический потенциал [14]			Априорный потенциал [эта работа]		
	Al(T <sub>10</sub> )	Al(T <sub>20</sub> )	Высокий альбит	Al(T <sub>10</sub> )	Al(T <sub>20</sub> )	Высокий альбит
<i>a</i> , Å	8.40	8.36	8.39	8.35	8.30	8.34
<i>b</i> , Å	12.89	13.06	13.01	12.85	13.04	12.97
<i>c</i> , Å	7.17	7.10	7.15	7.15	7.08	7.13
$\alpha$ , °	92.7	89.0	90	93.5	88.2	88.0
$\beta$ , °	116.2	116.3	116.4	116.3	116.4	116.5
$\gamma$ , °	87.9	90.1	90	88.0	90.0	89.8
<i>V</i> <sub>0</sub> , Å <sup>3</sup>	695.3	694.3	698.3	687.1	685.7	689.9
Пространственная группа	<i>C</i> $\bar{1}$	<i>C</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>C</i> $\bar{1}$	<i>C</i> $\bar{1}$	<i>C</i> $\bar{1}$
<i>E</i> <sub>latt.</sub> , эВ*	–481.726	–481.709	–476.446	–481.771	–481.760	–476.487
<i>E</i> <sub>el-stat.</sub> , эВ*	–610.156	–610.220	–597.283	–610.153	–610.287	–597.361
<i>E</i> <sub>short.</sub> , эВ*	128.430	128.511	120.837	128.382	128.527	120.874

\* В этой и последующих таблицах 4–6 приведены энергия решетки (первая строка) и ее электростатическая и короткодействующая компоненты (вторая и третья строки соответственно).

**Таблица 4.** Кристаллическая структура и энергия решетки альбита. МEG-потенциал для Na–O

	Al(T <sub>10</sub> )			Al(T <sub>20</sub> )			Высокий альбит		
Параметры решетки (в Å и °)									
	<i>a</i> = 8.24 $\alpha$ = 93.1	<i>b</i> = 12.82 $\beta$ = 117.2	<i>c</i> = 7.11 $\gamma$ = 92.3	<i>a</i> = 8.16 $\alpha$ = 92.4	<i>b</i> = 12.96 $\beta$ = 117.2	<i>c</i> = 7.04 $\gamma$ = 90.3	<i>a</i> = 8.22 $\alpha$ = 85.9	<i>b</i> = 12.95 $\beta$ = 117.0	<i>c</i> = 7.07 $\gamma$ = 89.9
<i>V</i> <sub>0</sub> , Å <sup>3</sup>	665.6			661.6			661.7		
Пространственная группа <i>C</i> $\bar{1}$							Пространственная группа <i>C</i> $\bar{1}$		
Координаты базисных атомов ( <i>Z</i> = 4)									
Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Na	.277	.030	.100	.268	–.003	.152	.273	–.011	.133
T <sub>10</sub>	.008	.160	.220	.013	.169	.217	.0003	.183	.226
T <sub>1m</sub>	.000	–.188	.218	.002	–.176	.225	.007	–.162	.212
T <sub>2m</sub>	.688	–.124	.339	.681	–.116	.340	.689	–.110	.313
T <sub>20</sub>	.690	.109	.322	.687	.115	.319	.684	.122	.349
O <sub>A1</sub>	.009	.130	.002	.020	.134	–.004	–.006	.129	.018
O <sub>A2</sub>	.596	–.014	.272	.583	–.009	.270	.590	.008	.275
O <sub>Bo</sub>	.197	.154	–.221	.181	.150	–.242	.183	.107	–.188
O <sub>Bm</sub>	.181	–.108	–.201	.170	–.109	–.198	.186	–.154	–.238
O <sub>Co</sub>	.024	.286	.282	.025	.293	.266	.020	.311	.206
O <sub>Cm</sub>	–.019	.324	–.206	–.014	.308	–.212	–.020	.288	–.277
O <sub>Do</sub>	.185	.112	.403	.200	.120	.400	.182	.134	.433
O <sub>Dm</sub>	.190	–.135	.435	.183	–.123	.408	.192	–.109	.389
<i>E</i> <sub>latt.</sub> , эВ	–482.269			–482.267			–477.030		
<i>E</i> <sub>el-stat.</sub> , эВ	–611.576			–611.136			–598.029		
<i>E</i> <sub>short.</sub> , эВ	129.307			128.869			120.999		

**Таблица 5.** Результаты моделирования структурных вариантов калиевого полевого шпата. Эмпирический и априорный потенциалы для К–О

Параметр	Модель потенциала К–О					
	Эмпирический потенциал [14]			Априорный потенциал [эта работа]		
	Al(T <sub>10</sub> )	Al(T <sub>20</sub> )	Высокий Ортоклаз	Al(T <sub>10</sub> )	Al(T <sub>20</sub> )	Высокий Ортоклаз
<i>a</i> , Å	9.00	8.96	8.98	8.94	8.91	8.92
<i>b</i> , Å	12.92	13.11	13.03	12.93	13.12	13.04
<i>c</i> , Å	7.26	7.18	7.23	7.25	7.17	7.22
$\alpha$ , °	90.6	89.9	90	90.7	89.8	90
$\beta$ , °	115.9	115.8	115.8	115.9	115.8	115.8
$\gamma$ , °	88.1	90.4	90	88.0	90.3	90
<i>V</i> <sub>0</sub> , Å <sup>3</sup>	758.0	759.4	760.7	753.1	754.3	755.7
Пространственная группа	<i>C</i> $\bar{1}$	<i>C</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>m</i>	<i>C</i> $\bar{1}$	<i>C</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>m</i>
<i>E</i> <sub>latt.</sub> , эВ	–480.932	–480.926	–475.675	–480.953	–480.942	–475.691
<i>E</i> <sub>el-stat.</sub> , эВ	–608.895	–608.691	–595.701	–609.015	–608.802	–595.820
<i>E</i> <sub>short.</sub> , эВ	127.963	127.765	120.026	128.062	127.860	120.129

**Таблица 6.** Кристаллическая структура и энергия решетки калиевого полевого шпата. MEG-потенциал для К–О

	Al(T <sub>10</sub> )			Al(T <sub>20</sub> )			Разупорядоченная структура		
Параметры решетки (в Å и °)									
	<i>a</i> = 8.59 $\alpha$ = 90.7	<i>b</i> = 12.93 $\beta$ = 116.1	<i>c</i> = 7.18 $\gamma$ = 87.8	<i>a</i> = 8.57 $\alpha$ = 89.8	<i>b</i> = 13.09 $\beta$ = 116.1	<i>c</i> = 7.11 $\gamma$ = 90.5	<i>a</i> = 8.58 $\alpha$ = 90	<i>b</i> = 13.03 $\beta$ = 116.1	<i>c</i> = 7.15 $\gamma$ = 90
<i>V</i> <sub>0</sub> , Å <sup>3</sup>	715.53			716.66			718.35		
Координаты базисных атомов ( <i>Z</i> = 4)									
Атом	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
К	.282	–.008	.142	.283	–.002	.139	.282	0	.140
T <sub>10</sub>	.008	.186	.215	.013	.181	.224	.008	.183	.222
T <sub>1m</sub>	.007	–.179	.231	.006	–.185	.221	(.008)	(–.183)	(.222)
T <sub>2m</sub>	.705	–.116	.350	.708	–.118	.340	.709	–.118	.342
T <sub>2o</sub>	.713	.119	.337	.709	.117	.342	(.709)	(.118)	(.342)
O <sub>A1</sub>	.002	.142	–.018	.016	.145	.008	0	.143	0
O <sub>A2</sub>	.636	.005	.284	.632	–.007	.281	.633	0	.283
O <sub>Bo</sub>	.172	.145	–.236	.172	.146	–.226	.172	.145	–.223
O <sub>Bm</sub>	.179	–.145	–.214	.163	–.145	–.217	(.172)	(–.145)	(–.223)
O <sub>Co</sub>	.036	.318	.252	.044	.304	.260	.037	.308	.256
O <sub>Cm</sub>	–.044	.304	–.269	–.027	.306	–.246	(–.037)	(.308)	(–.256)
O <sub>Do</sub>	.189	.124	.406	.180	.127	.408	.178	.126	.405
O <sub>Dm</sub>	.170	–.124	.414	.171	–.127	.390	(.178)	(–.126)	(.405)
<i>E</i> <sub>latt.</sub> , эВ	–481.744			–481.714			–476.467		
<i>E</i> <sub>el-stat.</sub> , эВ	–610.266			–610.131			–597.140		
<i>E</i> <sub>short.</sub> , эВ	128.522			128.417			120.673		

**Таблица 7.** Энергия предпочтения  $T_{10}$ -позиции (в пересчете на 1 атом Al), в кДж/моль

Потенциал	Альбит		Микроклин	
	( $p = \text{const}$ )	( $V = \text{const}$ )	( $p = \text{const}$ )	( $V = \text{const}$ )
MEG	0.2	-3.0	2.9	0.6
ЭП	1.7	-0.8	0.7	1.8
АП	1.1	-1.8	1.1	1.2

ки возрастает на 0.7% в ряду  $T_{20} \rightarrow$  высокий альбит  $\rightarrow T_{10}$ . Параметр  $b$  ячейки возрастает примерно на 1% в обратной последовательности  $T_{10} \rightarrow$  высокий альбит  $\rightarrow T_{20}$ . Параметр  $c$  увеличивается на 0.8% в направлении:  $T_{20} \rightarrow$  высокий альбит  $\rightarrow T_{10}$ .

Четкая зависимость параметров  $b$  и  $c$  элементарной ячейки полевого шпата от степени упорядоченности при относительной индифферентности параметра  $a$  хорошо известна из эксперимента и была положена Стюартом и Райтом [20] в основу рентгенографического определения степени упорядочения полевых шпатов.

Рассмотрение энергий решеток и вкладов в них от электростатических и короткодействующих взаимодействий (табл. 3 и 4) показывает, что  $T_{20}$ -вариант всегда несколько менее выгоден, хотя причину этого выявить трудно: в расчетах с MEG-потенциалом (табл. 4)  $T_{10}$ -вариант стабилизируется за счет кулоновских взаимодействий, в то время как в других моделях кулоновские вклады стабилизируют уже  $T_{20}$ -структуру, которая вновь проигрывает  $T_{10}$ -варианту, но уже за счет короткодействующих энергетических вкладов. Из табл. 3–6 можно видеть, что полностью разупорядоченные структуры альбита и калиевого полевого шпата крайне невыгодны с точки зрения энергии решетки, хотя, как уже было сказано, использованное нами для разупорядоченных кристаллов приближение виртуального кристалла, принятое для разупорядоченных фаз, сильно недооценивает их термодинамическую устойчивость.

Попутно интересно отметить в табл. 3 значительную разницу в координатах атома Na в  $T_{10}$ - и в  $T_{20}$ -структурах (например, разница в координате  $z$  достигает 0.052 долей ячейки). Это вполне соответствует “расщеплению” позиции Na, фиксируемому в рентгеноструктурных исследованиях частично упорядоченных альбитов. При этом аналогичная разница в координатах других атомов структуры много меньше.

Обратимся к результатам для калиевого полевого шпата (табл. 5 и 6). Интересно отметить, что для калишпата результаты во многом отличны от результатов, полученных для альбита. Так же, как и для альбита, наиболее выгоден  $T_{10}$ -вариант упорядочения, но уже можно предполагать, что этот вариант стабилизируется кулоновскими вза-

имодействиями. Далее, все три модели потенциала показывают, что максимальная плотность структуры достигается на этот раз в  $T_{10}$ -варианте, поэтому и при высоких давлениях наиболее выгодным будет именно этот вариант упорядочения. Наименее плотной оказывается разупорядоченная структура. Параметр  $a$  элементарной ячейки вновь сильно зависит от модели потенциала, но практически не меняется в зависимости от типа упорядочения (эти изменения не превышают 0.03 Å). Как и для альбита, все три модели потенциала приводят к возрастанию параметра  $b$  ячейки на 1.4% в ряду  $T_{10} \rightarrow$  ортоклаз (полностью разупорядоченный)  $\rightarrow T_{20}$  и убыванию параметра  $c$  на 1.1% в той же последовательности.

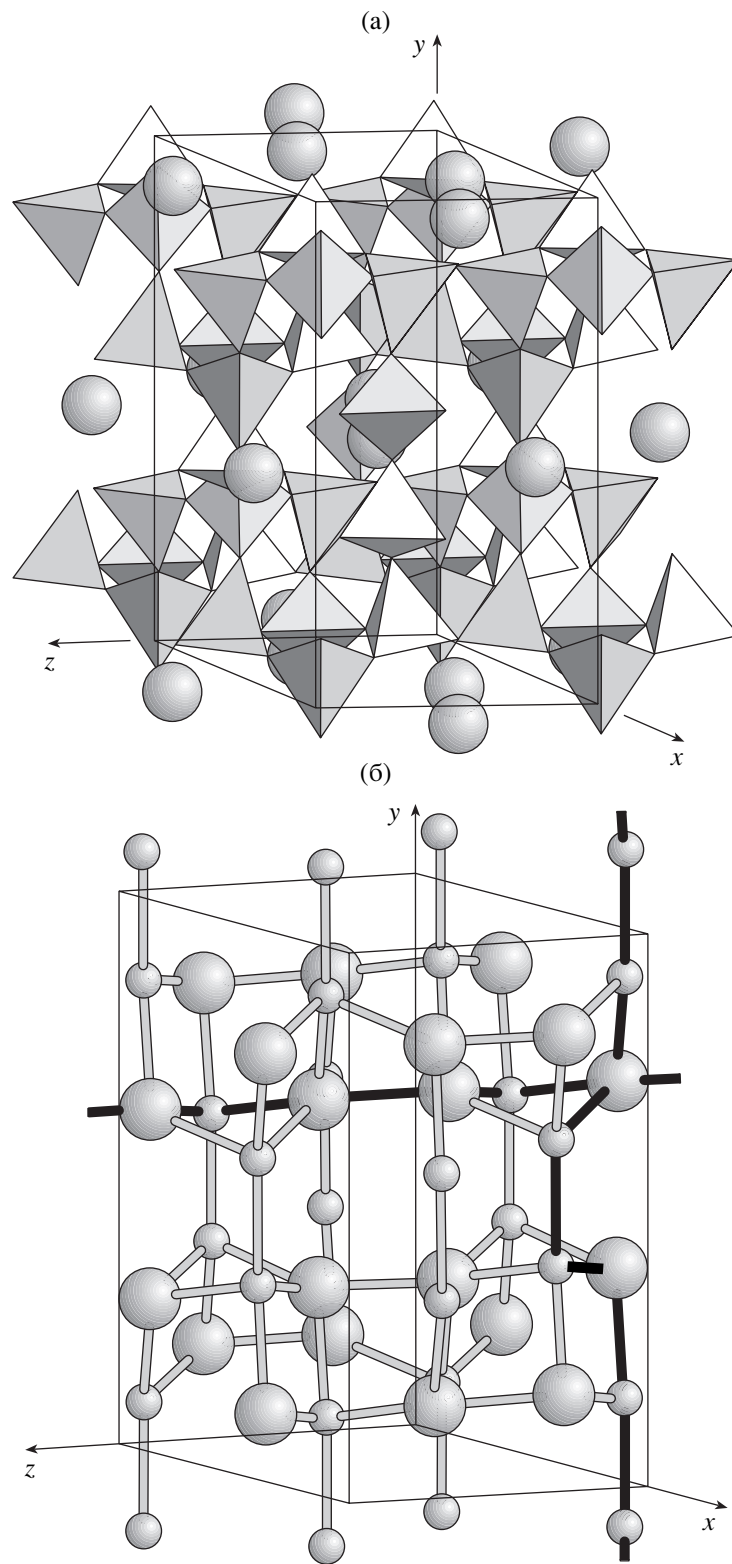
В случае К-полевого шпата мы уже не находим столь большого расщепления позиции крупного катиона (К), как то наблюдалось нами для альбита. Отклонения углов  $\alpha$  и  $\beta$  от  $90^\circ$  также гораздо меньше, чем в альбитах. Все это превосходно согласуется с известными экспериментальными данными.

### ПРИЧИНЫ АНТИУПОРЯДОЧЕНИЯ

Результаты расчетов в режиме постоянного давления, описанные выше, показывают, что для обоих полевых шпатов обычное  $T_{10}$ -упорядочение является наиболее выгодным с точки зрения энергии решетки. К такому же выводу пришли авторы работы [13]. В этой связи были проведены расчеты в режиме постоянного объема при параметрах решетки, фиксированных на экспериментальных значениях для образца из вулкана Пектусан. Численные значения энергии предпочтения  $T_{10}$ -упорядочения, полученные в расчетах обоих типов, приведены в табл. 7. В этих расчетах ситуация совершенно меняется: для альбита самым выгодным становится антиупорядоченный вариант структуры ( $T_{20}$ -упорядочение); на что указывает отрицательный знак энергии предпочтения. Для микроклина же этого не происходит: знак энергии для него не меняется. Этот результат, воспроизведенный во всех трех моделях потенциала, полностью соответствует эксперименту. Он не только подтверждает данные опыта, но и показывает, что антиупорядочение в альбите является равновесным эффектом, связанным с деформацией структуры.

Как было показано выше, для возникновения антиупорядочения достаточно сравнительно небольшой деформации элементарной ячейки. В случае альбита это может быть связано с гидростатическим давлением (вероятно, порядка десятков кбар), поскольку плотность антиупорядоченной структуры слегка выше, чем плотность нормально-упорядоченной. В нашем случае более вероятен другой механизм деформации.

Возвращаясь к структуре щелочного полевого шпата (рисунок), можно вспомнить об анизотропии



Кристаллическая структура щелочных полевых шпатов. а) в полиэдрическом изображении. Сферы – атомы щелочных металлов в крупных пустотах каркаса. б) схема строения алюмосиликатного каркаса. Сферы обозначают центры алюмокремнекислородных тетраэдров. Крупные и мелкие сферы стоят на месте  $T_1$ - и  $T_2$ -позиций соответственно. Цепочки тетраэдров, тянущиеся вдоль осей  $b$  (1 период =  $4T_2 + 2T_1$ ) и  $c$  (1 период =  $2T_1 + 1T_2$ ), выделены жирными линиями.

**Таблица 8.** Малликовские заряды на атомах и полная энергия альбита, полученные методом Хартри-Фока (базис STO-3G)

Позиция	Na1	Na2
Na	+0.75	+0.74
T <sub>1o</sub> (Si)	+1.28	+1.29
T <sub>1m</sub> (Si)	+1.28	+1.28
T <sub>2m</sub> (Si)	+1.17	+1.18
T <sub>2o</sub> (Al)	+1.34	+1.34
O <sub>A1</sub>	-0.70	-0.70
O <sub>A2</sub>	-0.74	-0.74
O <sub>Bo</sub>	-0.74	-0.74
O <sub>Bm</sub>	-0.74	-0.75
O <sub>Co</sub>	-0.67	-0.69
O <sub>Сm</sub>	-0.77	-0.76
O <sub>Do</sub>	-0.72	-0.72
O <sub>Dm</sub>	-0.74	-0.74
E <sub>total</sub> , эВ*	-50266.3717	-50266.5733

\* Полная энергия есть энергия электронно-ядерной системы; она отличается от энергии решетки. Как и в предыдущих таблицах, энергия приводится в пересчете на 1 формульную единицу.

каркаса структуры. Величина параметра  $b$  ячейки определяется в наибольшей степени размером  $T_2$ -тетраэдров (на один период  $b$  приходится  $4T_2$ - и  $2T_1$ - тетраэдра); обратное справедливо для периода  $c$  (на один  $c$ -период  $2T_1$ - и  $1T_2$ - тетраэдр). Легко понять, что сжатие ячейки вдоль оси  $c$  приведет к концентрированию более компактных атомов Si в позиции  $T_1$  и оттоку Al в позицию  $T_2$ , что и даст эффект антиупорядочения. К тому же эффекту приведет растяжение ячейки вдоль оси  $b$ . Противоположный результат (усиление тенденции к нормальному упорядочению) получится при сжатии вдоль  $b$  и (или) растяжении вдоль оси  $c$ . На когерентной границе срастания фаз происходит частичное выравнивание параметров решетки срастающихся фаз. Поэтому структура альбита оказывается расширенной, а структура микроклина – сжатой в сравнении с ненапряженными образцами. Как видно из табл.1, наибольшее растяжение структура альбита испытывает вдоль оси  $b$  и значительно меньшее – вдоль  $c$ . Это легко понять, если вспомнить, что исследуемый образец представляет собой структуру спинодального распада с тонким срастанием фаз по плоскости  $(\bar{6}01)$ ; это создает растягивающие деформации в структуре альбита и сжатие в структуре К-полевого шпата, причем максимальной должна быть деформация именно вдоль оси  $b$ , потому что только эта ось лежит в плоскости  $(\bar{6}01)$ . Растяжение вдоль  $b$  (бо-

лее значительное, чем растяжение вдоль  $c$ ), как мы видели, приводит к антиупорядочению, что и наблюдается для альбита. В К-полевым шпате должен наблюдаться прямо противоположный эффект, и смены типа упорядочения не происходит.

#### СВЯЗЬ ПОЛОЖЕНИЯ АТОМОВ НА С ТИПОМ Al-Si УПОРЯДОЧЕНИЯ В АЛЬБИТЕ (ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ)

Из существующих в настоящее время методов теоретического моделирования структуры и свойств кристаллов наиболее надежными являются методы *ab initio* – квантовохимические методы, основанные либо на методе Хартри-Фока, либо на теории функционала плотности. К сожалению, применимость этих методов все еще сильно ограничена вычислительными трудностями. Для расчета таких сложных систем, как полевые шпаты, требуются суперкомпьютер или мощная рабочая станция; в противном случае приходится ограничиваться в требованиях к точности расчетов.

В настоящей работе мы использовали метод Хартри-Фока для периодических структур (кристаллов, слоев, полимеров), положенный в основу программы CRYSTAL95 [21]. Для расчетов пришлось ограничиться минимальным базисом STO-3G и отказаться от оптимизации структурных параметров (даже в минимальном базисе вычислительные затраты оказались значительными: на расчет всего одной точки на потенциальной поверхности требовалось более 1 ч. работы процессора типа Pentium II со 128 Мбайт оперативной памяти и частотой 233 МГц; для хранения временных файлов потребовалось 1,5 Гбайт дискового пространства). Для проведения квантовохимических расчетов от C-центрированной элементарной ячейки с  $Z = 4$  мы перешли к примитивной  $P$ -ячейке с  $Z = 2$ . Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась  $2 \times 2 \times 2$ -сетка [22], дающая 4 специальные точки. Критерием учета двухэлектронных интегралов в расчете являлись пороговые величины ITOL1, ITOL2, ITOL3, ITOL4 и ITOL5 [21], приравненные  $10^{-6}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-6}$ ,  $10^{-6}$  и  $10^{-12}$  соответственно. В расчетах использовалась экспериментальная геометрия структуры [4] с полным заселением атомами Al позиций  $T_{2o}$ ; атомы Na помещались либо в позицию Na1 (колонка “Na1” в табл. 8), либо в позицию Na2 (колонка “Na2”).

В табл. 8 сведены рассчитанные атомные заряды (по Малликову) и полные энергии. Видно следующее. Во-первых, при  $T_{2o}$  – упорядочении атомы Na проявляют резкое предпочтение позиции Na2 (0.202 эВ/атом Na или 19.4 кДж/моль). Это прекрасно согласуется с результатами ионной модели (табл. 4), которая, в сравнении с табл. 7 показывает, что при  $T_{1o}$ -упорядочении атом Na заселяет позицию Na1, а при  $T_{2o}$ -упорядочении –

позицию Na2. Таким образом, отношение заселенностей позиций Na2/Na1 в альбите говорит о том, какой тип упорядочения реализуется и в какой степени. Действительно, согласно проведенному измерению, Na заселял в большей степени позицию Na2 в образце с антиупорядочением [4].

Во-вторых, изменение положения атома Na в структуре практически не влияет на  $e$  заряды всех атомов, включая Na. Это выявляет ведущую роль внутривалентных взаимодействий Si-O и Al-O, причем влияние иона  $\text{Na}^+$  на каркас  $\{\text{AlSi}_3\text{O}_8\}^{-1}$  можно свести к сильному кулоновскому взаимодействию и сравнительно небольшому возмущению за счет перекрывания электронных оболочек. Далее, найденные атомные заряды довольно велики, хотя они и гораздо меньше формальных ионных зарядов. Учитывая, что в минимальном базисе всегда происходит сильное занижение атомных зарядов (например, для корунда и кварца базис STO-3G дает заряды примерно в полтора раза меньше тех, что получаются в расширенных базисах типа 6-21 G\* и более полных), можно судить о значительной ионности химических связей. Наши предварительные расчеты в базисе STO-3G для модификаций  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (кианита, андалузита и силлиманита) дали слегка меньшие заряды на атомах Al, Si и O. Поскольку для фаз  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , как было нами показано ранее [9], ионная модель описывает структурные характеристики и свойства хорошо, то и в рассматриваемом случае полевых шпатов ее применение можно считать обоснованным.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаруженный ранее [4] совершенно необычный случай распада вулканического K-Na-полевого шпата на чистые альбитовую и ортоклазовую компоненту с антиупорядочением в альбитовой фазе настоятельно требовал своего объяснения. С этой целью и была предпринята попытка компьютерного моделирования, результаты которого изложены в этой работе.

Основная часть наших расчетов была выполнена при помощи ионной оболочечной модели, которая хорошо зарекомендовала себя в многочисленных расчетах структуры и свойств силикатных минералов. Межатомные потенциалы, использованные в этой работе, хорошо передают особенности структуры щелочных полевых шпатов, включая различие в симметрии разупорядоченных K- и Na-фаз.

Согласно нашим расчетам, при обычных условиях наиболее выгодным является преимущественное заселение позиции  $T_{10}$  атомами Al. Смена типа упорядочения с оттоком Al в позицию  $T_{20}$  ("антиупорядочение") предсказаны для альбита ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) при гидростатическом давлении по-

рядка десятков кбар. Более точные оценки представляют значительный интерес, т.к. может оказаться, что давление, при котором происходит смена типа упорядочения в Na-полевых шпатах, приходится на глубинные зоны земной коры, где Na-полевые шпаты распространены.

Объяснение Al-Si-антиупорядочения в альбите, которое мы предлагаем, опирается на экспериментально отмеченный факт значительных упругих деформаций элементарных ячеек на когерентных границах сростаний  $(\bar{6}01)$  чистых K и Na-фаз в двухфазных структурах распада. Это может быть описано как "вынужденное" равновесие, т.е. равновесие в присутствии дополнительных факторов равновесия, в качестве которых выступают упругие напряжения на межфазовых границах. Недавно была разработана [23] концепция вынужденных равновесий. Расчеты, проведенные при экспериментальных параметрах решетки, воспроизводят эффект антиупорядочения в альбите. Анализ структуры полевых шпатов позволил выявить механизм стабилизации неупорядоченного варианта при анизотропной деформации образца. Расчеты, выполненные в ионной модели и в приближении Хартра-Фока, указывают на связь позиции атома Na (и ее расщепления) с типом Al-Si упорядочения.

Пока нет ответа на вопрос о причинах полного разделения K- и Na-компонент. Вопрос этот весьма непростой, и пока что совершенно неясно, как это явление может быть объяснено в рамках равновесной термодинамики. Взрывное происхождение и быстрый вынос на поверхность свидетельствуют о его существенно неравновесной истории. Удивительным фактом является то, что из серии исследованных образцов с вулкана Пектусан лишь один образец оказался необычным, демонстрируя полное фазовое разделение и антиупорядочение в альбитовой фазе. Это еще одно свидетельство неравновесных условий формирования уникального полевошпатового образца. Полный распад создает максимальные напряжения на границах сростания фаз и определяет таким образом тенденцию к антиупорядочению.

В недавней статье (Alavi A., Lozovoi A., and Finnis M.W. Pressure-induced isostructural phase transition in Al-rich NiAl. Phys. Rev. Lett., 1999, 83, 979–982) была предсказана возможность изосимметрических фазовых переходов под давлением, связанных со сменой типа упорядочения атомов или дефектов. На основе наших расчетов мы ожидаем подобного фазового перехода в альбите. Этот переход должен быть изосимметрическим, т.к. нормально- и антиупорядоченные альбиты характеризуются одной и той же пространственной группой симметрии. Как и всякий изосимметрический фазовый переход (Christy A.G. Isosymmetric structural phase transitions: phenomenology and examples.

Acta Crystallographica, 1995, B51, 753–757), это должен быть переход первого рода, исчезающий при температурах выше критической точки с наступлением полного Al-Si разупорядочения в обеих фазах.

Во время рецензирования этой статьи вышла в свет работа (Kenny S.D., McConnell J.D.C., Refson K. The ab initio study of the stability of low temperature Al/Si ordered albite,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ . Amer. Miner., 2000, 84, 1681–1685), посвященная квантовомеханическим расчетам структуры и энергетики фаз альбита с различным характером Al-Si упорядочения. Эти расчеты, выполненные в приближении локальной плотности теории функционала плотности, показали, что разница структурных энергий нормально- и антиупорядоченного альбитов исключительно мала, около 3 кДж/моль. Этот вывод находится в согласии с нашими результатами.

*А.Р. Оганов благодарен Фонду Сороса за финансирование работы по гранту а99-44. Авторы благодарят Федеральную программу “Интеграция”, которая стимулировала сотрудничество Московского университета и академического института (ИГЕМ РАН).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feldspars and their Reactions/ ed. Parsons L. Dortrecht. NATO ASI Series. Series C. V. 421. 1994. P. 650.
2. Каменцев И.Е., Сметанникова О.Г. Полевые шпаты. – в кн. Рентгенография породообразующих минералов. Л.: Недра, 1983. С. 245–347.
3. Хисина Н.Р. Субсолидусные превращения твердых растворов породообразующих минералов. М.: Наука, 1987. С. 207.
4. Органова Н.И., Марсий И.М., Рождественская И.В., Иванова Т.И. Структура К-На-полевого шпата из Приморья // Кристаллография. 1999. Вып. 5. С. 829–834.
5. Post J.E., Burnham C.W. Structure-energy calculation on low and high flbite // Amer. Miner. 1987. V. 72. С. 507–514.
6. Purton J., Catlow C.R. Computer simulation of feldspar structures // Amer. Miner. 1990. V. 75. № 11/12. P. 1268–1273.
7. Пригожин И. Введение в термодинамику процессов. М.: ИЛ, 1960. С. 127.
8. Burnham C.W. The ionic model: perceptions and realities in mineralogy // Amer. Miner. 1990. V. 75. № 5/6. P. 443–463.
9. Урусов В.С., Оганов А.Р., Еремин Н.Н. Компьютерное моделирование структуры, свойств и устойчивости модификаций  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ . I. Ионное приближение // Геохимия. 1998. Т. 36. № 5. С. 456–474.
10. Parker S.C. Prediction of mineral crystal structure // Solid State Ionics. 1983. V. 8. P. 179–186.
11. Урусов В.С., Дубровинский Л.С., Вассерман Е.А., Еремин Н.Н. Моделирование структуры и упругих свойств оксидов типа рутила методом минимизации энергии межатомного взаимодействия // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 3. С. 446–456.
12. Dick B.G., Overhauser A.W. Theory of the dielectric constants of alkali halide crystals // Phys. Rev. 1958. V. 112. P. 90–113.
13. Post J., Burnham C.W. Ionic modeling of mineral structures and energies in the electron gas approximation:  $\text{TiO}_2$  polymorphs, quartz, forsterite, diopside // Amer. Miner. 1986. V. 71. P. 142–150.
14. Bush T.S., Gale J.D., Catlow C.R.A., Battle P.D. Self-consistent interatomic potentials for the simulation of binary and ternary oxides // J. Mater. Chem. 1994. V. 4. № 6. P. 831–837.
15. Урусов В.С. Энергетическая кристаллохимия. М.: Наука, 1975. 335 с.
16. Урусов В.С., Дубровинский Л.С. ЭВМ-моделирование структуры и свойств минералов. М.: МГУ, 1989. 200с.
17. 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.
18. Dove M.T., Redfern S.A.T. Lattice simulation studies of the ferroelastic phase- transitions in  $(\text{Na,K})\text{AlSi}_3\text{O}_8$  and  $(\text{Sr,Ca})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  feldspar solid solutions // Amer. Mineral. 1997. V. 82. № 1–2. P. 8–15.
19. Борн М., Хуан К. Динамическая теория кристаллической решетки. М.: ИЛ, 1958. 488 с.
20. Stewart D.B., Wright T.L. Al/Si order order and symmetry of natural potassic feldspars, and relationship of strained cell parameters to bulk composition // Bull. Soc. Franc. Miner. Crist. 1974. V. 97. № 2–5. P. 356–377.
21. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Causa M. et al. CRYSTAL95 User’s Manual. University of Torino. Torino. 1996.
22. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys. Rev. B, 1976. V. 13. P. 5188–5192.
23. Урусов В.С., Таусон В.Л., Акимов В.В. Геохимия твердого тела. М.ГЕОС. 1997. С. 500.
24. Sanders M.J., Leslie M., Catlow C.R.A. Interatomic potentials for  $\text{SiO}_2$  // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984. P. 1271–1273.
25. James R. Disorder and non-stoichiometry in rutile and corundum structured metal oxides. // UK Atomic Energy Authority Report. 1979. AERE-TP814.
26. Catlow C.R.A. Point defect and electronic properties of uranium dioxide // Proc. Roy. Soc. Lond. 1977. V. A353. P. 533–561.