

АТОМНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ШПИНЕЛЕЙ СОСТАВА MgAl_2O_4 - FeAl_2O_4 - MgFe_2O_4 ПО ДАННЫМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

С.Л. Вотяков, Ю.В. Шапова, А.В. Поротников

Спектроскопические методы широко используются для анализа кристаллохимии минералов $^{\text{IV}}(\text{A}_{1-r}\text{B}_r)^{\text{VI}}(\text{A}_r\text{B}_{2-r})\text{O}_4$ из группы шпинелей, где $\text{A} = \text{Fe}^{2+}$, Mg^{2+} , $\text{B} = \text{Al}^{3+}$, $r = 0 \div 1$ – доля катионов А в октаэдрических позициях структуры (степень обращения). В работах последних лет [Halenius et al., 2002; Lenaz et al., 2004] приведены детальные обзоры и результаты оригинальных исследований мессбауэровских спектров и спектров оптического поглощения шпинелей, в том числе в ряду благородная шпинель-герцит. Кристаллохимия хромовых шпинелей составляет основу для петрологических и термодинамических приложений [Sack, Ghiorso, 1991]. Однако зачастую приводимые для ультрамафитов окситермобарометрические оценки, в основе которых лежат экспериментальные данные по оливин-хромшпинелевому равновесию, противоречивы, что связано, в первую очередь, со сложным нестехиометрическим составом хромшпинели, с наличием окисной и закисной валентных форм 3d-катионов (Fe, Ti, Cr и др.), с различиями в распределении катионов по окта- и тетрапозициям структуры (вариациями степени обращения структуры). В ряде статей [Чашухин и др., 1995, 1996; Вотяков и др., 1998] на примере альпинотипных и платиноносных ультрамафитов Урала было показано, что результаты оценки температур оливин-хромшпинелевого равновесия, полученные с помощью существующих геотермометров, включая последнюю версию О'Нила-Уолла-Больхауза-Берри-Грина (O'NWBBG) [Ballhaus et al., 1991], неоднозначны. Был подтвержден вывод [O'Neill, Wall, 1987] о влиянии вхождения титана в структуру хромшпинели на коэффициент распределения железа и магния между сосуществующими хромшпинелями и оливином, была проведена эмпирическая количественная оценка этого влияния. В итоге были предложены скорректированные варианты наиболее популярных геотермометров. Однако вопросы вхождения ионов титана в структуру шпинели остаются открытыми. Кроме того, несмотря на многолетние экспериментальные исследования шпинелей, однозначных представлений о локальной структуре дефектов в распределении элементов по тетра- и октапозициям до сих пор нет.

Значительные перспективы в понимании кристаллохимии минерала связаны с использованием методов компьютерного моделирования для построения микромоделей локальных фрагментов структуры. Ранее нами [Вотяков и др., 2002; Вотяков и др., 2003; Шапова и др., 2004] были выполнены неэмпирические квантовохимические расчеты атомного и электронного строения железо-хромистых шпинелей и проанализированы особенности химической связи локальных фрагментов их структуры при вхождении ионов железа в окта- и тетраподрешетку минерала. На примере благородной шпинели показано, что обращение существенно влияет на ее атомное и электронное строение; в частности, в расчетах воспроизведен наблюдаемый экспериментально эффект уменьшения кислородного параметра и постоянной решетки шпинели с увеличением степени ее обращения; выявлены изменения эффективных зарядов, ионности и валентности химической связи катионов и кислорода при частичном обращении структуры. Наряду с неэмпирическими квантовохимическими расчетами, в настоящее время широко используются полуэмпирические методы атомных парных потенциалов, которые на основе минимизации энергии кристалла позволяют рассчитывать как параметры структуры точечных примесных дефектов, так и усредненные характеристики твердых растворов в широкой области составов, что весьма актуально для природных шпинелей сложного состава. Для минералов со структурой шпинели пример подобных расчетов можно найти в работах [Wolska et al., 2000; Ball et al., 2005], где было достигнуто удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных.

Цель настоящей работы – моделирование локальной атомной структуры твердых растворов состава MgAl_2O_4 - FeAl_2O_4 - MgFe_2O_4 с учетом эффектов их частичного обращения с использованием метода парных потенциалов, а также неэмпирическое квантовохимическое моделирование электронного строения и оптических характеристик благородной шпинели с дефектами замещения $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$.

Параметры потенциалов Букингема для межатомных взаимодействий

Взаимодействующие атомы	A , эВ	c , Å	C , эВ·Å	Источник
$Mg^{2+} - O^{2-}$	946,627	0,31813	0	(Catlow, 1992)
$Al^{3+} - O^{2-}$	1460,3	0,29912	0	(Catlow, 1992)
$O^{2-} - O^{2-}$	22764,0	0,14900	27,879	(Catlow, 1992)
$Fe^{3+} - O^{2-}$	1102,400	0,32990	0	(Catlow, 1992)
$Fe^{2+} - O^{2-}$	725,7	0,33720	0	(Lewis, Catlow, 1985)

Атомную структуру ближнего порядка в шпинели рассчитывали путем полуэмпирического структурного моделирования с помощью программы GULP – General Utility Lattice Program [Gale, 1997]. Методика расчета, реализованная в GULP, основана на представлении кристалла совокупностью точечных ионов, участвующих в дальнедействующих электростатических (кулоновских) и короткодействующих взаимодействиях. Детали расчетной процедуры и формулы записи межатомных потенциалов приведены нами в работе [Щапова и др., 2006]. Параметры потенциалов Букингема для межатомных взаимодействий приведены в табл. 1. Для имитации эффектов поляризации ионов кислорода использовали оболочечную модель, в которой принимали заряд оболочки равным $-2,86902$ ед.зар.эл., а коэффициент взаимодействия оболочка–остов $k = 74,92$ эВ·Å² [Catlow, 1992]. Для трехчастичных потенциалов взаимодействия O–Al–O использовали значения параметров $k_B = 2,097$ эВ·рад⁻², $\Theta_0 = 109.47^\circ$ [Catlow, 1992].

Структуру твердых растворов рассчитывали двумя способами. В первой модели «виртуального кристалла» или «среднего поля» [Winkler et al., 1991] потенциалы взаимодействия атома в определенной структурной позиции определяются как взвешенное среднее потенциалов взаимодействия атомов, способных занимать эту позицию в соответствии с их коэффициентами заполнения. В рамках второго подхода «вложенных сфер» Мотта-Литтлтона атом, замещающий определенную позицию, рассматривался как точечный дефект.

Электронную структуру рассчитывали неэмпирическим кластерным МО ЛКАО методом Ха-дискретного варьирования в нерелятивистском спин-поляризованном варианте [Averill, Ellis, 1977] с обменно-корреляционным потенциалом Гуннарссона-Лудквиста. В качестве базисных использовались атомные орбитали ионов; применялась процедура оптимизации базиса

[Рыжков, Губанов, 1981]. Граничные атомы кислорода в процесс самосогласования не включались, а их заряды и конфигурации имели фиксированные значения, соответствующие атомам в центре кластера. Энергии одноэлектронных оптических переходов рассчитывались в модели переходного состояния Слэтера [Slater, 1971].

Атомная структура твердых растворов $MgAl_2O_4$ - $FeAl_2O_4$ - $MgFe_2O_4$. Как известно (см. например, [Lucchesi et al., 1998]), атомная структура твердых растворов шпинели может быть однозначно задана либо усредненными значениями размеров ее тетра- и октаэдрических позиций (расстояния T–O, или $R_{тетр}$, и M–O, или $R_{окт}$), либо значениями постоянной решетки (a) и усредненного кислородного параметра (u):

$$a = \frac{8}{11\sqrt{3}} \left(5R_{тетр} + \sqrt{33R_{окт}^2 - 8R_{тетр}^2} \right),$$

$$u = \frac{0.75R - 2 + \sqrt{\left(\frac{33}{16}\right)R - 0.5}}{6(R-1)},$$

где $R = R_{тетр}^2/R_{окт}^2$ – отношение размеров тетра- и октаэдрических позиций. Нами выполнены расчеты значений постоянной решетки, кислородного параметра, а также расстояний T–O и M–O в модели виртуального кристалла для твердых растворов благородная шпинель-герцинит-магнезиоферрит с нормальным распределением катионов по позициям, а также для соответствующих миналов с вариациями степени их обращения γ от 0 до 0,3 (для благородной шпинели и герцинита) и до 0,9 (для магнезиоферрита) (табл. 2). Указанные составы и степени обращения структуры шпинелей выбраны, исходя из экспериментальных данных для природных шпинелей из ксенолитов–продуктов вулканизма Alban Hills, проанализированных в работе [Lucchesi, et.al., 1998]. Графически вариации значений постоянной решетки a и кислородного параметра u приведены на рис. 1. Видно, что при нормальном распределения катионов по по-

Структура минералов MgAl_2O_4 , FeAl_2O_4 , MgFe_2O_4 с различной степенью обращения в модели виртуального кристалла

Состав	Степень обращения r	Параметр решетки a , Å	Кислородный параметр u	Усредненные расстояния в тетраэдре Т-О, Å	Усредненные расстояния в октаэдре М-О, Å
MgAl_2O_4	0,0	8,090	0,2640	1,970	1,906
MgAl_2O_4	0,3	8,063	0,2625	1,919	1,921
FeAl_2O_4	0,0	8,118	0,2642	1,982	1,909
FeAl_2O_4	0,3	8,082	0,2624	1,927	1,924
MgFe_2O_4	0,0	8,446	0,2629	2,023	2,006
MgFe_2O_4	0,9	8,358	0,2596	1,9089	2,0340

зициям расчетные значения постоянной a незначительно увеличиваются в ряду твердых растворов благородная шпинель-герцинит и более значимо в ряду благородная шпинель-магнезиоферрит. Значение кислородного параметра u выше в нормальном герцините, чем в нормальной благородной шпинели; самое низкое значение u в магнезиоферрите с нормальным распределением катионов по позициям. Моделирование эффекта обращения шпинелей предсказывает монотонное уменьшение параметров a и u для всех трех изученных минералов с ростом степени обращения их структуры r от 0 до 0,3 (для MgAl_2O_4 и FeAl_2O_4) и до 0,9 (для MgFe_2O_4). Этот результат согласуется с качественными представлениями о структуре частично-обращенных шпинелей, изложенными в работе [O'Neill, Navrotsky, 1983]. Сопоставление модельных параметров с экспериментальными

данными [Hill et al., 1979; Yamanaka et al., 1984; Figner et al., 1996; Lucchesi, et al., 1998; Redfern et al., 1999; Andreozzi et al., 2000; Nakatsuka et al., 2004] показывает их удовлетворительное количественное согласие (см. рис. 1). Несколько завышенные расчетные значения постоянной решетки a могут быть обусловлены отличной от нуля степенью обращения экспериментально исследованных шпинелей. В частности, большой диапазон разброса экспериментальных данных для благородной шпинели согласуется с возможными вариациями ее степени обращения r : известно, что природные шпинели характеризуются частично обращенной структурой с параметром r в пределах от 0,02±0,05 до 0,23; в синтетических шпинелях эта величина может достигать 0,3 [Lucchesi, et al., 1998].

На рис. 2а представлены результаты, рассчитанные в модели виртуального кристалла для усредненных расстояний

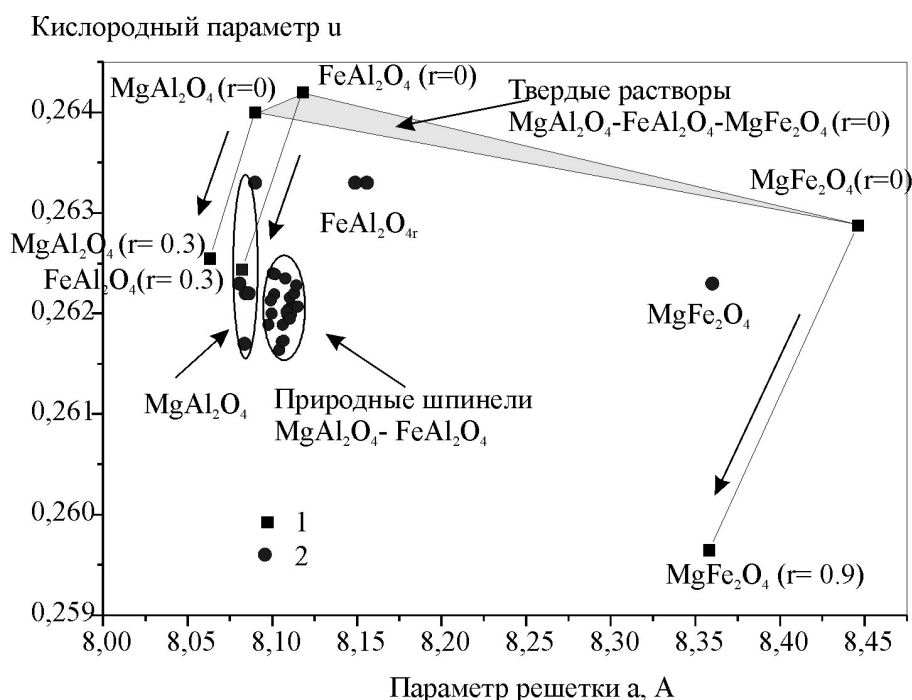


Рис.1. Расчетные (1) и экспериментальные (2) значения параметров решетки a и u твердых растворов MgAl_2O_4 - FeAl_2O_4 - MgFe_2O_4 с различной степенью обращения r . Экспериментальные результаты приведены по данным работ [Yamanaka et al., 1984; Figner et al., 1996; Redfern et al., 1999; Andreozzi et al., 2000; Nakatsuka et al., 2004; Lucchesi, et al., 1998; Hill, et al., 1979]. Стрелки на графике указывают на рост степени обращения образцов.

ний в тетраэдре Т-О и октаэдре М-О структуры твердых растворов благородная шпинель-герцинит-магнезиоферрит. В хорошем соответствии с экспериментальными данными расчеты предсказывают незначительное увеличение размеров тетраэдров и октаэдров в ряду благородная шпинель-герцинит и более значительное в ряду благородная шпинель-магнезиоферрит. С ростом степени обращения структуры этих шпинелей происходит увеличение октаэдрических расстояний при одновременном уменьшении тетраэдрических. Последнее обусловлено увеличением как доли крупных катионов (Mg^{2+} , Fe^{2+}) в октаэдрической координации, так и доли катионов меньшего размера (Al^{3+} , Fe^{3+}) в тетраэдрической. Для нормальной благородной шпинели (с параметром $r = 0$) величина Т-О превышает величину М-О в 1,03 раза. С ростом степени обращения происходит уменьшение размеров тетраэдрических позиций за счет октаэдрических; в соответствии с классическими представлениями [Hill et al., 1979; O'Neill, Navrotsky, 1983] этот эффект связан со смещениями кислородных атомов по направлению (111) к центрам тетраэдров. При степени обращения $r = 0.28$ имеет место равенство расстояний в тетраэдрах и октаэдрах Т-О = М-О. Отметим, что для благородной шпинели аналогичные результаты были получены нами ранее [Щапова и др., 2004] с помощью неэмпирических расчетов набора неэквивалентных конфигураций ближнего порядка обращенной структуры с использованием программы GAMESS [Schmidt et al., 1993] и последующим усреднением расстояний. Таким образом, можно говорить, что полуэмпирические структурные расчеты в модели виртуального кристалла для твердых растворов

благородная шпинель-герцинит-магнезиоферрит вполне удовлетворительно моделируют интегральные (усредненные) характеристики структуры – размеры ее тетра- и октаэдрических позиций, значения постоянной решетки и усредненного кислородного параметра. Для определения локальных искажений требуются расчеты замещений в модели точечных дефектов.

Локальная структура точечных замещений в шпинели. В модели «вложенных сфер» Мотта-Литтлтона нами рассчитана локальная структура точечных (единичных) замещений (их размерные и симметричные характеристики) для следующих катионов: Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} в тетраэдрической и Fe^{3+} , Ti^{4+} в октаэдрической позиции

Расстояния М-О в октаэдре

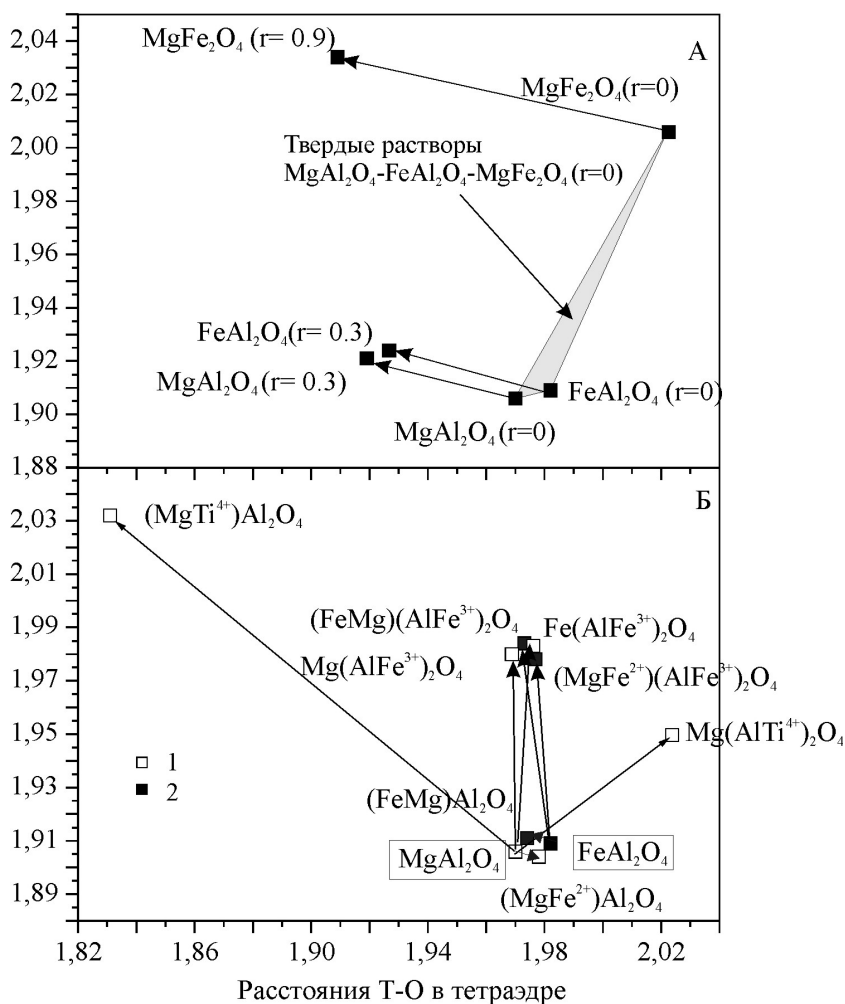


Рис.2. Значения межатомных расстояний Т-О и М-О в тетра- и октаэдрических позициях структуры шпинели, рассчитанные: (А) – для твердых растворов $MgAl_2O_4$ - $FeAl_2O_4$ - $MgFe_2O_4$ в модели виртуального кристалла; (Б) – для точечных дефектов замещения в миналах $MgAl_2O_4$ - $FeAl_2O_4$.

Стрелки на рис. 2А указывают на рост степени обращения образцов, на рис. 2Б – на замещения в структуре благородной шпинели и герцинита.

На рис 2Б пустые квадратики (1) относятся к замещениям в структуре $MgAl_2O_4$; сплошные квадратики (2) – к замещениям в структуре $FeAl_2O_4$.

Расчетные параметры локальной структуры точечных дефектов замещения в миналах MgAl_2O_4 , FeAl_2O_4 , MgFe_2O_4

Минал	Схема замещения (дефект)	Расстояния в тетраэдре ^{*)} Т-О, А	Расстояния в октаэдре ^{*)} М-О, А	Энергия образования дефекта E, эВ
MgAl_2O_4	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}$	1,978	1,904	0,77
MgAl_2O_4	$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}$	1,969	1,98	5,47
MgAl_2O_4	$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}$, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}$	1,977	1,978	6,23
MgAl_2O_4	$\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Mg}$	1,831	2,032	50,2
MgAl_2O_4	$\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Al}$	2,024	1,949	20,7
FeAl_2O_4	$\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	1,974	1,911	0,76
FeAl_2O_4	$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}$	1,970	1,983	5,43
FeAl_2O_4	$\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}$	1,973	1,984	4,67

Примечание. ^{*)}межатомные расстояния фрагментов М-О и Т-О в примесном (дефектном) и ближайшем к нему полиэдрах.

благородной шпинели и герцинита. Кроме того, для благородной шпинели были рассчитаны парные дефекты замещения в соседних тетра- и октапозициях $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}$, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}$, а для герцинита – парные замещения $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}$. Параметры локальной структуры дефектов приведены в табл. 3 и на рис. 26. Видно, что замещения $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ в шпинели приводит к незначительному увеличению, а замещения $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ в герцините – к незначительному уменьшению размеров тетраэдрической позиции при слабом изменении межатомных расстояний М-О в соседней октаэдрической позиции. Замещения в октаэдрической позиции $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ в благородной шпинели и герцините приводят к сходным структурным изменениям – увеличению расстояния М-О при слабом изменении Т-О. Обращает на себя внимание тот факт, что локальные межатомные расстояния М-О и Т-О при точечных замещениях, в отличие от усредненных расстояний, рассчитанных в модели виртуального кристалла, значимо отличаются от расстояний в кристалле-хозяине и приближаются к таковым в кристалле примесного компонента. Этот результат позволяет сделать вывод о высокой степени «податливости позиций» («site compliance» [Dollase, 1980]) и малой релаксации длины связей Fe^{2+} -О и Fe^{3+} -О в структуре шпинели. Отметим, что рассчитанные с использованием GULP длины связей примесных катионов Fe^{3+} с кислородом в октаэдрах благородной шпинели несколько ниже длин связей Fe^{3+} -О = 2,001 А, полученных нами ранее путем квантовохимического моделирования по программе GAMESS.

Изолированные замещения $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Mg}$ и $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Al}$, согласно расчетам без учета компенсации избыточного заряда, приводят к значительным деформациям структуры шпинели (табл.3, рис.26). Очевидно, что более реалистичные модели вхождения титана в структуру шпинели требуют учета его зарядовой компенсации, в частности, локальной. Формирование парных дефектов $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}$, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}$ (в благородной шпинели) и $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}$ (в герцините) приводит к заметному искажению октаэдрических позиций при небольшом влиянии на тетраэдрические.

Энергии образования (E) дефектов замещения $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}$ и $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ в тетраэдрических подрешетках шпинели и герцинита практически совпадают и имеют величину порядка E = 0,77-0,76 эВ (см. табл. 3). Аналогично, энергии замещений в октаэдрической подрешетке $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}$ шпинели и герцинита близки: E = 5,47 и 5,43 эВ, соответственно. Для двойного дефекта в шпинели его энергия образования 6,23 эВ близка к величине суммы энергий образования замещений $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mg}$ и $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}$ ($E_{\text{сум}} = 0,77 + 5,47 = 6,24$ эВ). Этот результат указывает на то, что следует ожидать неупорядоченного распределения указанных замещений в решетке шпинели, без их склонности к объединению. Напротив, в случае герцинита энергия образования 4,67 эВ двойного дефекта $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}$ оказывается на 1,52 эВ ниже суммарной энергии ($E_{\text{сум}} = 0,76 + 5,43 = 6,19$ эВ) единичных замещений. Этот факт свидетельствует в пользу предпочтительного образования парных дефектов. Полученные в расчете высокие значения энергий образования дефектов

$Ti^{4+} \rightarrow Mg$ и $Ti^{4+} \rightarrow Al$ указывают на малую вероятность возникновения подобных замещений.

Электронная структура точечного дефекта замещения $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ в $MgAl_2O_4$. Для точечного дефекта замещения $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ в благородной шпинели рассчитано его электронное строение. Расчеты проводились для дефектного фрагмента структуры благородной шпинели (кластера) $(^{VI}Fe_{\text{центр}}^{3+} ^{IV}Mg_6 ^{VI}Al_6 O_{38})^{43-}$; тригональное искажение октаэдрической позиции в кластере было задано на основе результатов неэмпирических квантовохимических (по программе GAMESS) расчетов релаксации структуры [Вотьяков и др., 2003]. Согласно данным расчета, электронная конфигурация ионов железа в благородной шпинели имеет вид $3d^{5.73} 4s^{0.27} 4p^{0.273}$, нескомпенсированный магнитный момент иона окисного железа равен $4,194 m_B$, интегральные эффективные заряды ионов железа и кислорода ближайшего окружения равны, соответственно, $+1,579$ и $-1,227$ ед.зар.эл. (для сравнения, эффективный заряд ионов алюминия равен $2,12-2,15$ ед.зар.эл.). Структура 2p-полосы кислорода и 3d-полосы окисного железа представлена на рис.3. Расчеты показали, что тригональное искажение октаэдрической структурной позиции приводит к уменьшению ковалентности химической связи $^{VI}Fe^{3+}-O$. Очевидно, полученный эффект необходимо учитывать при расчетах и анализе спектроскопических параметров железа (в первую очередь оптических и мессбауэровских).

Известно, что в оптических спектрах поглощения ионов железа наблюдается три основных типа электронных переходов: (1) переходы между состояниями Fe^{3+} , расщепленными кристаллическим полем, (2) переходы с переносом заряда металл-кислород и (3) переходы в комплексах магнитно-связанных ионов железа, занимающих соседние позиции. Оценочные расчеты энергий перечисленных переходов для $^{VI}Fe^{3+}$ без учета поляризующего влияния катионов второй координационной сферы (в нашем случае – матрицы благородной шпинели) и структурной релаксации ближнего порядка выполнены, например, в [Sherman, Waite, 1985] и других работах этого автора. В то же время сильное влияние ковалентности на энергии оптических переходов должно приводить к значительным различиям характеристик поглощения окисного железа в разных кристаллах. Наш расчет энергий переходов с переносом заряда для примесных ионов железа в благородной шпинели дает

значения $2,60$ и $3,00$ эВ, а также ряд более высокоэнергетических переходов. Для сравнения, в беспримесной благородной шпинели нами ранее получена величина $8,9$ эВ [Щапова и др., 2004], которая совпадает с экспериментально определенной энергией $8,9$ эВ [Bortz, 1990] второго пика в VUV-спектре отражения монокристаллов синтетической шпинели; первый пик $7,8$ эВ, согласно [Bortz, 1990], связан с экситонным поглощением. Рассчитанные энергии оптических переходов с участием ионов Fe^{3+} согласуются с экспериментальными данными по оптическому поглощению синтетических образцов твердых растворов благородная шпинель-герцинит [Andreozzi et al., 2001]. В соответствии с экспериментальными результатами, переходы с переносом заряда $Fe^{3+}-O$ формируют ультрафиолетовый край поглощения образцов. Наши расчеты позволяют выявить энергетическое положение отдельных полос в плохо разрешенных спектрах и объясняют зависимость интенсивности поглощения в данной области от содержания Fe^{3+} .

Выводы. На основе структурного моделирования методом парных потенциалов исследована атомная структура твердых растворов

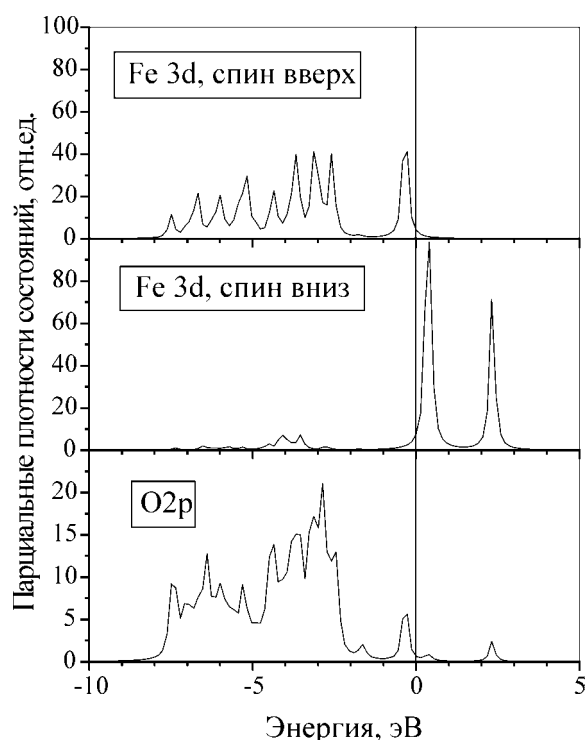


Рис.3. Парциальные спектры плотности O2p – и Fe3d – электронных состояний для точечного дефекта замещения $Fe^{3+} \rightarrow Al$ в $MgAl_2O_4$.

состава MgAl_2O_4 - FeAl_2O_4 - MgFe_2O_4 с учетом эффектов их частичного обращения, а также локальная структура точечных дефектов замещения (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+}) в миналах. Рассчитана электронная структура точечного дефекта замещения Fe^{3+} и характеристики его оптических переходов в шпинели; получено удовлетворительное согласие с экспериментальными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 04-05-64346), программы Отделения наук о Земле РАН «Экспериментальные исследования эндогенных процессов», гранта Президента РФ «Поддержка ведущих научных школ» НШ-4210.2006.5 и гранта Минобразования РНП.2.1.1.1840.

Список литературы

- Вотяков С.Л., Поротников А.В., Щапова Ю.В., Юрьева Э.И., Ивановский А.Л. Атомная и электронная структура ближнего порядка примесей замещения в благородной шпинели по данным квантово-химических расчетов // Докл. АН. 2003. Т. 393. № 3. С. 382-387.
- Вотяков С.Л., Чащухин И.С., Уймин С.Г., Быков В.Н. Окситермобарометрия хромитовых ультрамафитов (на примере Урала). I. ЯГР-спектроскопия хромшпинелидов и проблемы оливин-хромшпинелевой геотермометрии // Геохимия. 1998. № 8. С. 791-802.
- Вотяков С.Л., Щапова Ю.В., Чащухин И.С., Юрьева Э.И., Ивановский А.Л. Степень ионности связи металл-кислород в хромшпинелидах по данным квантово-химических расчетов. Докл. АН. 2002. Т. 383. № 2. С. 236-240.
- Рыжков М.В., Губанов В.А. Расчеты электронного строения NiO и CoO Ха методом дискретного варьирования // Ж. неорг. химии. 1981. Т. 26. № 5. С. 1202-1209.
- Чащухин И.С., Вотяков С.Л., Быков В.Н. О корректности некоторых оливин-хромшпинелевых геотермометров // Ежегодник-1994. Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 1995. С. 125-129.
- Чащухин И.С., Вотяков С.Л., Уймин С.Г. ЯГР-спектроскопия хромшпинелидов и проблемы окситермобарометрии хромитовых ультрамафитов Урала. Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 1996. 136 с.
- Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Поротников А.В. Локальная структура примесных центров редкоземельных и радиоактивных элементов в цирконе по данным компьютерного моделирования // Ежегодник-2005. Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 2006. Настоящий выпуск.
- Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Поротников А.В., Юрьева Э.И., Ивановский А.Л. Электронная структура и химическая связь в частично обращенной благородной шпинели // Ежегодник -2003. Екатеринбург: ИГТ УрО РАН, 2004. С. 252-265.
- Andreozzi G.B., Halenius U., Skogby H. Spectroscopic active $^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ - $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ clusters in spinel-magnesioferrite solid solution crystals: a potential monitor for ordering in oxide spinels // Phys. Chem. Minerals. 2001. V. 28. P. 435-444.
- Andreozzi G.B., Princivalle F., Skogby H., Della Giusta A. Cation ordering and structural variations with temperature in MgAl_2O_4 spinel: an X-ray single crystal study // Amer. Min. 2000. V. 85. P. 1164-1171.
- Averill F.V., Ellis D.E. An efficient numerical multicenter basis set for molecular orbital calculations: Applications to FeCl_4 // J. Chem. Phys. 1977. V. 59. P. 6412-6418.
- Ball J. A., Pirzada M., Grimes R.W., et al. Predicting lattice parameter as a function of cation disorder in MgAl_2O_4 spinel // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. P. 7621-7631.
- Ballhaus C., Berry R., Green D. High pressure experimental calibration of the olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer: implication for the oxidation state of the upper mantle // Contrib. Mineral. Petrol. 1991. V. 107. N 1. P. 27-40.
- Bortz M.L., French R.H., Jones D.J., Kasowski R.V., Ohuchi F.S. Temperature dependence of the electronic structure of oxides: MgO , MgAl_2O_4 and Al_2O_3 // Physica Scripta. 1990. V. 41. P. 537-541.
- Catlow C.R.A. Collection of potentials based around the Catlow oxygen-oxygen potential. http://www.ri.ac.uk/DFRL/research_pages/resources/Potential_database/O/index.html
- Dollase W.A. Optimum distance model of relaxation around substitutional defects // Phys. Chem. Miner. 1980. V. 6. P. 295-304.
- Figner L.W., Hazen R.M., Hofmeister A.M. High-Pressure crystal chemistry of spinel (MgAl_2O_4) and magnetite (Fe_3O_4): Comparisons with silicate spinels // J. Phys. Chem. Minerals. 1996. V. 13. P. 215-220.
- Gale J.D. GULP: a computer program for the symmetry-adapted simulation of solids // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1997. V. 93(4). P. 629-37.
- Halenius U., Skogby H., Andreozzi G.B. Influence of cation distribution on the optical absorption spectra of Fe^{3+} -bearing spinel s.s.-hercynite crystals: evidence for electron transitions in $^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$ - $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ clusters // Phys. Chem. Minerals. 2002. V. 29. P. 319-330.
- Hill R.J., Craig J.R., Gibbs G.V. Systematics of the spinel structure type // Phys. Chem. Minerals. 1979. V. 4. P. 317-339.
- Lenaz D., Andreozzi G. B., Mitra S., Bideyananda M., Princivalle F. Crystal chemical and ^{57}Fe Mossbauer study of chromite from the Nuggihalli schist belt (India) // Min. Petrol. 2004. V. 80. P. 45-57.
- Lewis G.V., Catlow C.R.A. Potential models for ionic oxides // J. Phys. C: Solid State Phys. 1985. V. 18. P. 1149-1161.

- Lucchesi S., Amoriello M., Della Giusta A.* Crystal chemistry of spinels from xenoliths of the Alban Hills volcanic region // *Eur. J. Mineral.* 1998. N 10. P. 473-482.
- Nakatsuka A., Ueno H., Nakayama N., Mizota T., Maekawa H.* Single-crystal X-ray diffraction study of cation distribution in MgAl_2O_4 - MgFe_2O_4 spinel solid solution // *Phys. Chem. Minerals.* 2004. V. 31. P. 278-287.
- O'Neill H.St., A.Navrotsky.* Simple spinels: crystal-lographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution // *Amer.Miner.* 1983. V. 68. P. 181-194.
- O'Neill H., Wall V.* The olivine-orthopyroxene-spinel oxygen geobarometer, the nickel precipitation curve, and the oxygen fugacity of the Earth's upper mantle // *J. Petrol.* 1987. V. 28. N 6. P. 1169-1191.
- Redfern S.A.T., Harrison R.J., O'Neill H.St.C., Wood D.R.R.* Thermodynamics and kinetics of cation ordering in MgAl_2O_4 spinel up to 1600 °C from in situ neutron diffraction // *Amer. Min.* 1999. V. 84. P. 299-310.
- Sack R., Ghiorso M.* Chromian spinels as petrogenetic indicators: Thermodynamics and petrological applications // *Am.Miner.* 1991. V. 76. P. 827-847.
- Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., et al.* General Atomic and Molecular Electronic Structure System // *J.Comput.Chem.* 1993. V. 14. P. 1347-1363.
- Sherman D.M., Waite T.D.* Electronic spectra of Fe^{3+} oxides and hydroxides in the near IR to near UV // *Amer. Miner.* 1985. V. 70. P. 1262-1269.
- Slater J.S.* The self-consistent-field method in band theory. // *Computational methods in band theory* / Eds. P.M.Marcus, J.F.Janak, A.P.Williams. NY: Plenum Press, 1971. P. 447-457.
- Winkler B., Dove M.T., Leslie M.* Static lattice energy minimization and lattice dynamics calculations on minerals using three-body potentials // *Amer. Min.* 1991. V. 76. P. 313-331.
- Wolska E., Catlow C.R.A., Piszora P., Woodley S.M.* Structure refinement of quaternary spinel oxides – experiments and modelling // *Computers and Chemistry.* 2000. V. 24. P. 603-607.
- Yamanaka T., Takeuchi Y., Tokonami M.* Zircon structure // *Acta Cryst.* 1984. B40. P. 96-102.