

## СТРУКТУРА БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА ПРИМЕСЕЙ ЗАМЕЩЕНИЯ В БЛАГОРОДНОЙ ШПИНЕЛИ ПО ДАННЫМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

А.В. Поротников, С.Л. Вотяков, Ю.В. Шапова, Э.И. Юрьева, А.Л. Ивановский

В последние годы в минералогической литературе проявляется повышенный интерес к теоретической кристаллохимии минералов, в том числе к квантово-химическим расчетам электронного строения и спектроскопических параметров минералов [см. например: Lougear, et al. 2000; Вотяков и др., 2002]. Однако при расчетах минералов, имеющих сложный переменный состав, обычно используются упрощенные структурные модели, не учитывающие отклонения от идеальных значений параметров ближнего порядка, которые вызваны релаксацией структуры вокруг примесей замещения или внедрения. Такие локальные нарушения порядка, в частности в оксидных минералах, могут быть весьма существенны. При релаксации кислородная подрешетка испытывает значительные искажения, приводящие к деформации и снижению симметрии координационных полиэдров; в свою очередь эти искажения оказывают влияние на характеристики оптических, рентгено-электронных и мессбауэровских спектров минералов. Так, например, в шпинелях (даже простого состава – типа благородной шпинели  $MgAl_2O_4$ ) ионы кислорода смещены из идеальных узлов ГЦК решетки, что приводит к увеличению расстояний металл-кислород в тетраэдр-

рических позициях и тригональному искажению октаэдрических. При этом положение ионов кислорода определяется так называемым кислородным параметром  $u$  [Крупичка, 1976], который является, наряду с постоянной решетки и параметром катионного распределения по тетраэдрам и октаэдрам структуры, важнейшей характеристикой минерала со структурой шпинели. Очевидно, что для шпинелей сложного состава экспериментально методами рентгенографии могут быть измерены лишь некоторые усредненные значения межатомных расстояний и кислородного параметра, в то время как величины локальных смещений кислородных атомов зависят от типа химической связи, от сорта и величины катионов в тетра- и октапозициях структуры на уровне ближнего порядка. Локальные значения параметров ближнего порядка могут быть рассчитаны теоретически путем решения задачи минимизации общей энергии структуры (в квантово-химических вычислениях – ее некоторого модельного фрагмента или кластера). В связи с этим цель настоящей работы состояла в: (1) адаптации программы GAMESS [Schmidt et al., 1993], реализующей алгоритм самосогласованных квантово-химических вычислений, к конфигурации многопроцес-

сорной вычислительной системы МВС-1000 Института математики и механики УрО РАН; (2) проведении тестовых расчетов по поиску оптимальной структуры некоторых простейших молекул типа  $Fe_2Cl_6$ , содержащих d-ионы, с использованием программы GAMESS; (3) определении структуры ближайшего окружения собственных (Al) и примесных (Fe и Cr) октаэдрически координированных катионов в благородной шпинели; (4) анализе электронного строения катионов в октапозициях шпинели с учетом искажений кислородной подрешетки минерала квантово-химическим Ха-методом дискретного варьирования по методике [Щапова и др., 2000].

Задача поиска равновесного состояния кристаллической решетки минерала с использованием квантово-химических методов «ab initio» («из первых принципов») [см. например, Кларк, 1990; Кон, 2002; Попл, 2002] обладает значительно большей вычислительной сложностью, чем расчет электронной структуры при фиксированной геометрии, поэтому при расче-

тах кластеров сложных минеральных объектов (оксидов, силикатов и других) возникает необходимость использования суперкомпьютеров и соответствующих параллелизуемых программ. В данной работе использовали программу GAMESS, включающей алгоритмы оптимизации геометрии на основе неэмпирических квантово-химических методов и имеющей возможность распараллеливания вычислений в различных суперкомпьютерных архитектурах. Программа GAMESS была адаптирована к конфигурации многопроцессорной вычислительной системы МВС-1000 Института математики и механики УрО РАН, на которой и был проведен ряд вычислительных экспериментов.

В качестве тестового объекта рассчитывалась геометрия молекулы  $Fe_2Cl_6$ . Ее выбор обусловлен тем, что в минералогических приложениях наибольший интерес представляет изучение как идеальной матрицы минерала, так и исследование ее поведения в присутствии структурных дефектов замещения или внедрения, в качестве которых зачастую выступают

Таблица 1

Оптимизированные расчетные структурные параметры молекулы  $Fe_2Cl_6$  в сравнении с экспериментальными данными

Структурный параметр	Расчет при различных базисах* и обменно-корреляционных потенциалах**					Эксперимент
	STO-3G*	3-21G*	TZV*	STO-3G*	STO-3G*	
	-	-	-	BLYP**	SVWN*	
Расстояние Fe-Cl <sub>мост.</sub> ?	2.399	2.489	2.431	2.39	2.343	2.326
Относительная ошибка	3%	7%	5%	3%	1%	
Расстояние Fe-Cl <sub>немост.</sub> ?	2.193	2.249	2.204	2.104	2.059	2.127
Относительная ошибка	3%	6%	4%	-1%	-3%	
Расстояние Cl <sub>мост.</sub> -Cl <sub>мост.</sub> ?	3.262	3.298	3.315	3.367	3.378	3.372
Относительная ошибка	3%	-3%	-2%	-2%	0%	
Расстояние Cl <sub>немост.</sub> -Cl <sub>немост.</sub> ?	3.842	3.952	3.673	3.669	3.586	3.372
Относительная ошибка	14%	17%	9%	9%	6%	
Угол Cl <sub>немост.</sub> -Cl <sub>немост.</sub> , градусы	122.5	123	123	121	121	122.1
Относительная ошибка	0%	1%	1%	-1%	-1%	
Угол Cl <sub>мост.</sub> -Cl <sub>мост.</sub> , градусы	85.7	83	86	89.5	92.2	92.9
Относительная ошибка	-8%	-11%	-7%	-4%	-1%	
Сумма квадратов относительных ошибок	0.028	0.049	0.017	0.010	0.005	

Примечание. \* – обозначения наборов базисных ф функций (см. например [Davidson, 1986; Кон, 2002; Попл, 2002]): STO-3G – базис орбиталей слэтеровского типа, аппроксимированных тремя гауссианами; 3-21G – один из базисов с объединенными параметрами; TZV – трехэкспоненциальный валентно-расщепленный базис; \*\* – обозначения обменно-корреляционных потенциалов: SVWN – объединение обменного потенциала Слэтера с корреляцией Vosko -Wilk-Nusair; BLYP – объединение обменного потенциала Becke с корреляцией Lee -Yang-Parr.

элементы подгруппы железа.

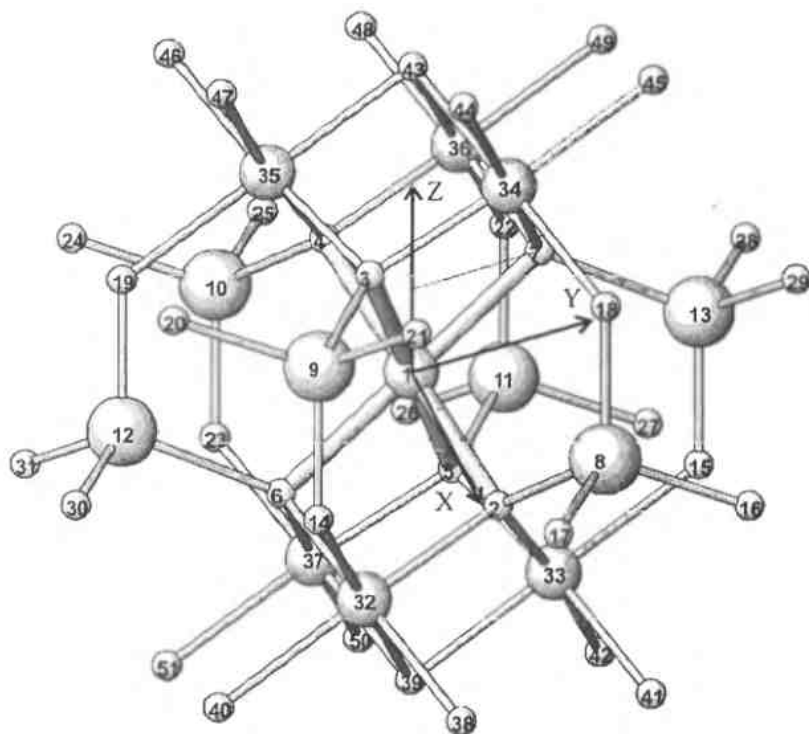
Расчеты молекулы  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  выполнялись неограниченным методом Хартри-Фока (НХФ) для ряда атомных базисов и форм обменно-корреляционных потенциалов (табл. 1), использование которых соответствует минимальным вычислительным сложностям. Полученные геометрические параметры молекулы  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , соответствующие минимуму ее полной энергии, в сравнении с экспериментальными данными [Scholz, 2000] приведены в табл. 1.

Анализ относительной ошибки между расчетными и экспериментальными углами и расстояниями в молекуле  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  (табл. 1) показывает, что наиболее перспективным для подобных расчетов оптимальной геометрии является использование базиса STO-3G с потенциалом SVWN. Заметим, что согласно данным обзора [Davidson, et al., 1986] базис STO-3G также признан в качестве наиболее удачного для расчетов геометрии молекул.

С учетом тестовых расчетов программа GAMESS была использована для определения оптимальной (равновесной) структуры ближайшего окружения собственных ( $^{\text{VI}}\text{Al}$ ) и примесных ( $^{\text{VI}}\text{Fe}$  и  $^{\text{VI}}\text{Cr}$ ) октаэдрически координированных катионов в благородной шпинели в предположении нормального распределения двух и трехвалентных катионов по тетра- и октапози-

циям ее структуры. Шпинель моделировали 51-атомным кластером  $[\text{VI}\text{Me}_{\text{центр}}\text{Mg}_6\text{VIAl}_6\text{O}_{38}]^{43-}$ , содержащим центральный кислородный октаэдр  $^{\text{VI}}\text{MeO}_6$  (где  $\text{Me}_{\text{центр}} = \text{Al, Fe, Cr}$  – атом №1 на рис. 1) в окружении шести тетраэдров  $^{\text{IV}}\text{MgO}_4$  и шести октаэдров  $^{\text{VI}}\text{AlO}_6$ . Поиск минимума полной энергии кластера осуществлялся при варьировании координат шести анионов кислорода (№2-7 на рис. 1), ближайших к катиону №1; позиции всех остальных атомов кластера полагались неизменными. В качестве стартовых при расчетах использовались расстояния катион-кислород 2.02 Å в октаэдрах и 1.82 Å в тетраэдрах, что соответствует идеальной ГЦК-структуре шпинели с постоянной решетки 8.09 Å. Расчет проводился неограниченным методом Хартри-Фока с базисом STO-3G без ОКП.

Установлено, что минимум полной энергии кластера  $[\text{VI}\text{Me}_{\text{центр}}\text{Mg}_6\text{VIAl}_6\text{O}_{38}]^{43-}$  достигается при существенном сдвиге ионов кислорода первой координационной сферы центрального  $^{\text{VI}}\text{Me}$  относительно исходной идеализированной структуры. На рис. 2 приведены конфигурационные кривые полной энергии кластера, иллюстрирующие процедуру оптимизации ближнего порядка при изменении y-z-координат одного из шести атомов кислорода центрального октаэдра. В ходе оптимизации изменяются межатомные расстояния  $^{\text{VI}}\text{Me}-\text{O}$  и  $\text{O}-\text{O}$ , а центральный октаэдр испытывает тригональное искажение (табл. 2). Равновесные значения расстояний  $^{\text{VI}}\text{Me}-\text{O}$ , одинаковые для всех шести атомов кислорода октаэдра, составляют 1.93 Å для кластера с центральным ионом алюминия, 2.00 Å – для иона окис-



тельный октаэдр испытывает тригональное искажение (табл. 2). Равновесные значения расстояний  $^{\text{VI}}\text{Me}-\text{O}$ , одинаковые для всех шести атомов кислорода октаэдра, составляют 1.93 Å для кластера с центральным ионом алюминия, 2.00 Å – для иона окис-

Рис. 1. Расчетный кластер – 51-атомный фрагмент структуры шпинели  $[\text{VI}\text{Me}_{\text{центр}}\text{Mg}_6\text{VIAl}_6\text{Cr}_1\text{O}_{38}]^{43-}$ .

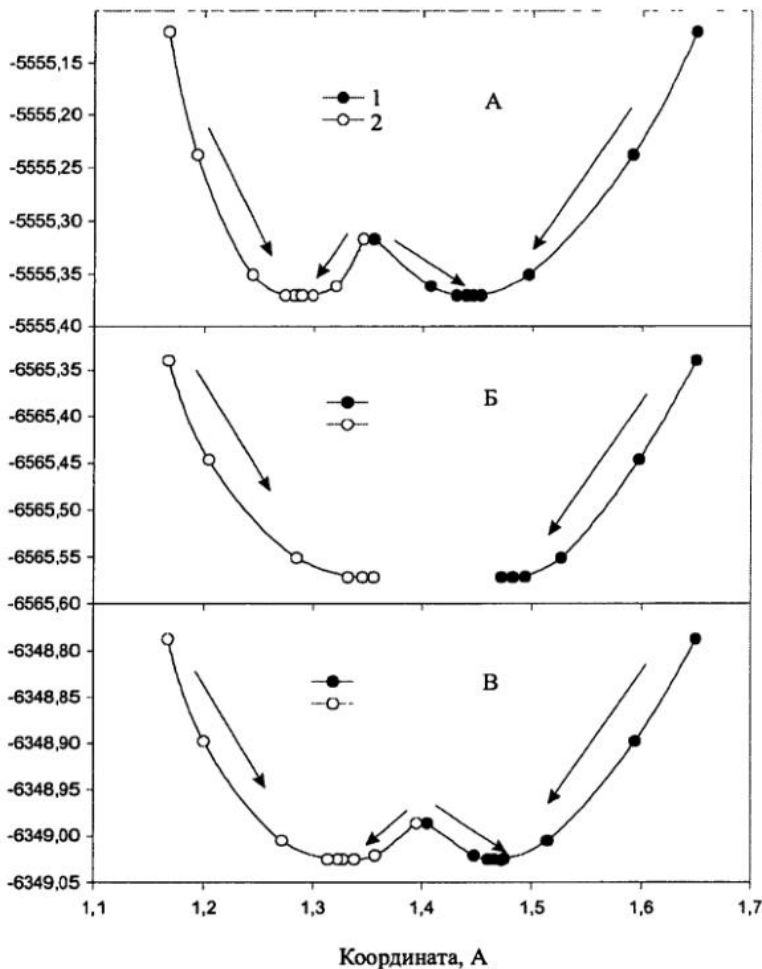
Атом №1 –  $\text{Me}_{\text{центр}} = \text{Al, Fe}$  или  $\text{Cr}$ ; атомы №8-13 –  $\text{Mg}$ ; атомы №32-37 –  $\text{Al}$ ; атомы №2-7, 14-31 и 38-51 –  $\text{O}$ . Ось Z – ось третьего порядка, атом №7 находится в плоскости YZ.

Рис.2. Конфигурационные кривые полной энергии (в ед. бор) кластеров  $[^VI\text{MeMg}_6\text{Al}_6\text{Cr}_1\text{O}_{38}]^{43-}$ , где  $\text{Me}=\text{Al}$  (а),  $\text{Fe}$  (б) и  $\text{Cr}$  (в) в процессе оптимизации их геометрии в зависимости от координат Y (1) и Z (2) атома кислорода №7 (см. рис.1).

ного железа и  $1.97\text{\AA}$  – для хрома. Сравнение приведенных значений с рентгенографическими данными для природных шпинелей различного состава указывает на их хорошее согласие [Lucchesi et al, 1998; Hasen, Jang, 1999], что свидетельствует о корректности использованной расчетной процедуры. Наиболее сильные отклонения от кубической симметрии ближайшего кислородного окружения, что можно охарактеризовать отличием от  $90^\circ$  угла  $\text{O}-^VI\text{Me}-\text{O}$  между симметричными относительно тригональной оси атомами кислорода (см.табл 2), получены для примесного иона окисного железа, наименее заметные – для собственного иона алюминия. Очевидно, что значительные искажения железо-кислородных октаэдров необходимо учитывать при моделировании спектроскопических параметров природных образцов.

В расчетах получено, что формирование оптимальной структуры кластеров сопровождается искажением симметрии не только октаэдрических, но и тетраэдрических позиций (см. табл.2). Этот результат, не согласующийся с классическими представлениями о строении кислородной подрешетки шпинелей [Крупичка, 1976; O'Neill et al, 1983], обусловлен использованным нами приближением – фиксацией положения всех катионов и анионов кроме шести ближайших анионов к центральному катиону, когда при оптимизации геометрии системы менялась длина лишь одной связи тетраэдрического катиона Mg с атомом кислорода центрального октаэдра ( $\text{O}_c$ ), при сохранении величин трех остальных. При этом обнаруживается небольшой сдвиг ионов  $\text{O}_c$  с пространственной диагонали соответствующих октантов, вдоль

Полная энергия кластера, бор



которой должны смещаться кислородные атомы при симметричном увеличении тетраэдрических позиций. Оптимизированные значения расстояний  $\text{Mg}-\text{O}_c$  составляют  $1.99\text{\AA}$  для кластера с центральным ионом алюминия,  $1.97\text{\AA}$  – для иона окисного железа,  $1.98\text{\AA}$  – для хрома, что в целом удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением  $1.96\text{\AA}$  в благородной шпинели [Hasen, Jang, 1999]. При этом следует отметить, что разность оптимизированного и фиксированных межатомных расстояний  $\text{Mg}-\text{O}$  в тетраэдре достигает  $0.22-0.24\text{\AA}$  (см.табл.2). Смещения атомов кислорода с пространственной диагонали октантов можно охарактеризовать углом отклонения связи  $\text{Mg}-\text{O}_c$  после оптимизации от первоначального направления в тетраэдре; указанные смещения наиболее существенны для кластера, содержащего центральный катион окисного железа (угол отклонения составляет  $3.25^\circ$ ), наименее заметны – для кластера с алюминием (угол  $1.22^\circ$ ) (см. табл.2).

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные параметры структуры ближнего порядка собственных и примесных октаэдрически координированных катионов в благородной шпинели

Параметр структуры ближнего порядка	Октаэдрически координированный катион					
	Алюминий		Окисное железо		Хром	
	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
Расстояние $^{VI}Me-O$ в центральном октаэдре, А	1.93	1.909 [Lucchesi et al, 1998] 1.91 [Hasen, Jang, 1999]	2.00	2.020 [Lucchesi et al, 1998], 2.00 [Hasen, Jang, 1999]	1.97	-
Расстояние O-O между симметричными относительно тригональной оси атомами кислорода центрального октаэдра, А	2.50		2.57		2.54	
Угол O- $^{VI}Me-O$ между симметричными относительно тригональной оси атомами кислорода центрального октаэдра, градусы	80.5		79.8		79.9	
Расстояние $^{IV}Mg-O_{II}$ в тетраэдре, А	1.99	1.96 [Hasen, Jang, 1999]	1.97	1.96 [Hasen, Jang, 1999]	1.98	1.96 [Hasen, Jang, 1999]
Угол отклонения связи $^{IV}Mg-O_{II}$ после оптимизации от первоначального направления в тетраэдре, градусы	1.22		3.25		2.55	
Разность оптимизированного и фиксированных межатомных расстояний $^{IV}Mg-O$ в тетраэдрах, А	0.24		0.23		0.22	
Кислородный параметр $u$	0.2638	0.2624 [Hill et al, 1979]	0.2618	0.2615 [Hill et al, 1979]	0.2626	0.2612 [Hill et al, 1979]

Использованный подход позволяет провести приближенную оценку локальных значений кислородного параметра  $u$  формальной подстановкой оптимизированных значений октаэдрического и тетраэдрического межатомных расстояний  $R$  в выражение:

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

$$R = \frac{(Mg - O_c)^2}{(^{VI}Me - O)^2} \text{ [Lucchesi et al, 1998].}$$

Как видно из табл.2, для всех кластеров полученные оценочные значения  $u$  несколько превышают экспериментальные. Однако тенденция уменьшения кислородного параметра при замещениях  $Fe^{3+} \rightarrow Al^{3+}$  и  $Cr^{3+} \rightarrow Al^{3+}$  передается верно. Очевидно, что в более строгих расчетах оптимизации окружения примеси замещения (или внедрения) необходимо использовать структурные модели, позволяющие варьировать положения атомов кислорода как первой, так и второй координационной сфер центрального атома.

Для анализа влияния структуры ближнего порядка (смещений кислородных атомов из идеальных позиций ГЦК-структуры) на химическую связь собственных и примесных ионов в благородной шпинели  $X_{\alpha}$ -методом дискретного варьирования проведены расчеты электронного строения и эффективных зарядов атомов

(по методике [Рыжков, 1998]). Расчеты выполнялись как «идеализированных», так и кластеров оптимизированной структуры. Предварительные результаты по электронной структуре «идеализированных» кластеров обсуждены нами ранее в работе [Вотьяков и др., 2002].

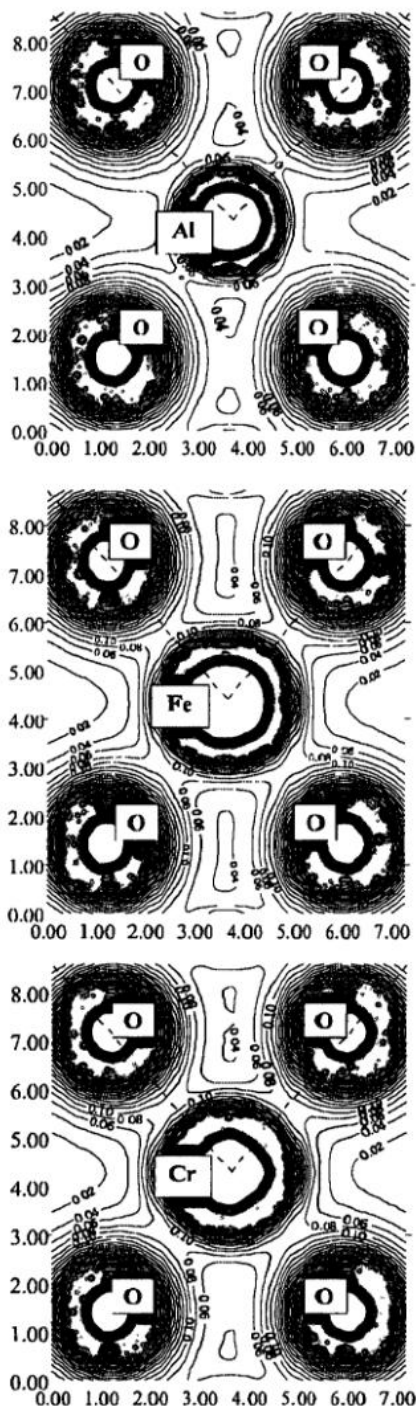
Как и следовало ожидать, наиболее заметно оптимизация геометрии кластера отражается на электронных состояниях атомов центрального октаэдра. Для кластера  $[AlMg_6Al_6O_{38}]^{43-}$  электронная конфигурация центрального катиона алюминия в результате уменьшения межатомного расстояния Al-O от 2.02 до 1.93 Å и снижения кубической симметрии кислородного окружения до тетрагональной изменяется от  $3s^0 5d^2 3p^0 6s^3$  (в идеализированном кластере) до  $3s^0 4d^1 3p^0 5s^1$  (в оптимизированном). Уменьшение заселенностей 3s и 3p орбиталей указывает на снижение их степени гибридизации с кислородом, т.е. уменьшение ковалентной составляющей химической связи. Фиксируются также небольшие изменения спектра плотности состояний кислорода – расщепление его 2s-полосы увеличивается в результате оптимизации от 1.3 эВ до 1.7 эВ. Электронная конфигурация ионов окисного железа при уменьшении межатомного расстояния Fe-O от 2.02 Å до 2.00 Å изменяется в меньшей степени, чем для ионов алюминия: заселенности орбиталей уменьшаются от  $3d^5 7d^4 s^0 29p^0 32$  (для идеализированного кластера) до  $3d^5 7d^3 4s^0 27p^0 27$  (для оптимизированного). При этом нескомпенсированный магнитный

Таблица 3

Значения эффективных зарядов ионов и степени ионности химической связи центрального катиона с кислородом в структуре шпинели, рассчитанные для различных модельных кластеров

Ион	Эффективный заряд иона (q, ед.зар.эл.) и степень ионности связи (ε) в кластере					
	$[Al_{\text{центр}}Mg_6Al_6O_{38}]^{43-}$		$[Fe_{\text{центр}}Mg_6Al_6O_{38}]^{43-}$		$[Cr_{\text{центр}}Mg_6Al_6O_{38}]^{43-}$	
	q*	q**	q*	q**	q*	q**
Al <sub>центр</sub>	1.97 ε=0.66	2.15 ε=0.72	-	-	-	-
Fe <sub>центр</sub>	-	-	1.51 ε=0.50	1.58 ε=0.53	-	-
Cr <sub>центр</sub>	-	-	-	-	1.60 ε=0.53	1.66 ε=0.55
O	-1.31	-1.40	-1.24	-1.28	-1.23	-1.29
Mg	1.32	1.32	1.32	1.35	1.32	1.36
Al <sub>периф.</sub>	2.07	2.16	2.00	2.14	2.07	2.13

Примечание. q\* – заряд, рассчитанный для кластеров, соответствующих идеальной ГЦК-структуре; q\*\* – заряд, рассчитанный для кластеров с оптимизированной структурой ближнего порядка центрального катиона.



момент иона окисного железа несколько увеличивается: от  $4.15 m_B$  (в идеализированном) до  $4.19 m_B$  (в оптимизированном фрагменте). Изменяется электронная конфигурация и ионов хрома при уменьшении межатомного расстояния Cr-O от 2.02 до 1.97 Å: от  $3d^{3.94}4s^{0.21}4p^{0.21}$  (для идеализированного кластера) до  $3d^{3.89}4s^{0.17}4p^{0.14}$  (для оптимизированного); при этом нескомпенсированный магнитный момент иона не изменяется, оставаясь равным  $2.94 m_B$ .

Рис.3. Распределение электронной плотности в плоскости, проходящей через центральный катион Me и четыре атома кислорода ближайшего октаэдрического окружения, в оптимизированных по структуре ближнего порядка катионов Me кластерах  $[^{VI}MeMg_6Al_6Cr_1O_{38}]^{43-}$ , где Me=Al (а), Fe (б) и Cr (в).

Пунктиром показаны углы O-Me-O, составляющие  $80.5^\circ$ ,  $79.8^\circ$  и  $79.9^\circ$ , соответственно, для Al (а), Fe (б) и Cr (в); расстояния приведены в ат.ед. (боровских радиусах); на контурных линиях указаны значения электронной плотности в ед.зар.эл./ат.ед.<sup>3</sup>; электронная плотность, возрастающая по направлению к центру атомов, обрезана на уровне 2 ед.зар.эл./ат.ед.<sup>3</sup>.

Оптимизация структуры ближнего порядка в кластерах вызывает изменение пространственного распределения электронной плотности и интегральных зарядов атомов (табл.3), откуда видно также, что эффективные заряды катионов возрастают с уменьшением межатомных расстояний. При этом степень ионности связи катионов с окружающими кислородами ( $\epsilon$ ) повышается (см. табл.3). Рост эффективных зарядов катионов при уменьшении расстояния катион-кислород согласуется с известным фактом уменьшения валентности связи с ростом ее длины [Вест, 1988]. Полученные корректировки для значений зарядов катионов и анионов необходимо учитывать при оценках баланса зарядов в структуре природных шпинелей [Вотяков и др., 2002].

Карты электронной плотности (рис.3) иллюстрируют факт высокой степени ионности связи центрального катиона с кислородными атомами ближайшего окружения. Наличие ковалентной составляющей проявляется в делокализации электронной плотности в области между катионом и кислородом. Дифференциальные карты электронной плотности, определенные как разность общей электронной плотности кластера и электронной плотности невзаимодействующих ионов, показали наличие «сгустков» электронной плотности между катионом и кислородом, что также указывает на частично ковалентный характер связей катион-кислород. Данный эффект более заметен для катионов окисного железа и хрома по сравне-

нию с алюминием, что свидетельствует о более высокой степени ионности связи в последнем случае

### Выводы

Выполнена адаптация программы GAMESS к конфигурации многопроцессорной вычислительной системы МВС-1000 Института математики и механики УрО РАН и проведены тестовые расчеты структуры молекулы  $Fe_2Cl_6$ , оказавшиеся в хорошем соответствии с имеющимися экспериментальными данными. В рамках кластерной модели определена структура ближайшего окружения собственных (Al) и примесных (Fe и Cr) октаэдрически координированных катионов в благородной шпинели; показано, что минимум полной энергии кластеров  $[{}^VI Me_{\text{центр}} {}^IV Mg_6 {}^VI Al_6 O_{38}]^{43-}$  (где  $Me_{\text{центр}} = Al, Fe, Cr$ ) достигается при существенном сдвиге ионов кислорода первой координационной сферы центрального катиона  ${}^VI Me$  относительно исходной идеализированной структуры, причем этот сдвиг различен для разных катионов. Проведены оценки локальных значений кислородного параметра шпинели с учетом релаксации ближайшего окружения катионов Al, Fe, Cr; установлено их удовлетворительное согласие с экспериментальными данными. Выполнен анализ электронного строения катионов алюминия, окисного железа и хрома в октапозициях шпинели как без учета, так и с учетом искажений кислородной подрешетки минерала; проведены оценки значений эффективных зарядов ионов.

Авторы благодарны С.В. Шарфу (ИММ УрО РАН) за помощь при адаптации программы GAMESS к конфигурации многопроцессорной вычислительной системы МВС-1000.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 01-05-65214.*

### Список литературы

Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Ч.1, 2. М.: Мир, 1988. 558 с.

Вотяков С.Л., Щапова Ю.В., Чащухин И.С. и др. Степень ионности связи металл-кислород в хромшпинелидах по данным квантово-химических расчетов // Докл. РАН. 2002. Т. 383. №2. С.236-240.

Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. 383 с.

Кон В. Электронная структура вещества - волновые функции и функционалы плотности // УФН, 2002. Т. 172. № 3. С. 337-348.

Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. Т. 1. М.: Мир, 1976. 355с.

Попл Д. Квантово-химические модели // УФН, 2002. Т. 172. № 3. С. 349-356.

Рыжков М.В. Новый метод вычисления эффективных зарядов на атомах в молекулах, кластерах и твердых телах // Ж. структ. хим. 1998. Т. 39. N 6. С. 1134-1140.

Щапова Ю.В., Юрьева Э.И., Рыжков М.В. и др. Квантовохимические расчеты в минералогии: моделирование электронного строения и параметров мессбауэровских спектров // Миасс: Изд-во Института минералогии, 2000. 100 с.

Davidson E.R., Feller D. Basis set selection for molecular calculations // Chem.Rev. 1986. V.86. P. 681-696.

Grodzicki M., Heuss-Assbichler S., Amthauer G. Mossbauer investigations and molecular orbital calculations in epidote // Phys.Chem.Min., 28 (2001), 9, 675-681.

Hasen R.M., H.Jang. Effects of cation substitution and order-disorder on P-V-T equations of state of cubic spinels // Amer.Mineral. 1999. V. 84. P. 1956-1960.

Hill R.J., J.R.Craig, G.V.Gibbs Systematics of spinel structure type // Phys. and Chem. of Minerals 1979. V.4. P.317-340.

Lougear A., Grodzicki M., Bertoldi C. et al Mossbauer and molecular orbital study of chlorites // Phys.Chem.Min., 27 (2000), 4, 258-269.

Lucchesi S, M.Amoriello, A.Della Giusta. Cristal chemistry of spinels from xenoliths of the Alban Hills volcanic region. Eur.J.Mineral. 1998. V.10. P.473-482.

O'Neill H.St, A.Navrotsky. Simple spinels: crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution // Amer.Mineral. 1983. V.68. P.181-194.

Schmidt M.W., K.K.Baldrige, J.A.Boatz et al General Atomic and Molecular Electronic Structure System // J.Comput.Chem. 1993. V.14. P.1347-1363.

Scholz G., Curtiss L.A. Ab initio molecular orbital study of  $Fe_2Cl_6$  and  $FeAlCl_6$  // Jornal of Molecular Structure. 2000. V.507. P.245-251.