

УДК 548.736

**УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
As-ШВАЦИТА $\text{Cu}_6(\text{Cu}_{5,26}\text{Hg}_{0,75})(\text{As}_{2,83}\text{Sb}_{1,17})\text{S}_{13}$ (АКТАШ, ГОРНЫЙ АЛТАЙ)**© 2010 Н.В. Первухина^{1*}, С.В. Борисов¹, С.А. Магарилл¹, В.И. Васильев²,
Н.В. Куратьева¹, С.Г. Козлова¹¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск²Учреждение Российской академии наук Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 17 июня 2009 г.

Проведено уточнение кристаллической структуры As-швацита $\text{Cu}_6(\text{Cu}_{5,26}\text{Hg}_{0,75}) \times (\text{As}_{2,83}\text{Sb}_{1,17})\text{S}_{13}$ (месторождение Акташ, Горный Алтай). Темно-серые монокристаллы минерала тетраэдрического габитуса относятся к кубической сингонии: пр. гр. $I\bar{4}3m$, $a = 10,2890(1) \text{ \AA}$, $V = 1089,2(1) \text{ \AA}^3$, $d = 4,99 \text{ г/см}^3$, $Z = 2$ для состава $\text{Cu}_{11,26}\text{Hg}_{0,75}\text{As}_{2,83}\text{Sb}_{1,17} \times \text{S}_{13}$, $R = 0,0177$. В основе структуры лежит сфалеритоподобный каркас из одинаково ориентированных $(\text{Cu,Hg})\text{S}_4$ -тетраэдров ((Cu,Hg)—S 2,3452(8) Å) и (As,Sb) S_3 -пирамид ((As,Sb)—S 2,311(1) Å), связанных вершинами. Центры $[\text{Cu}_6]$ -октаэдров в положениях (000) и (1/2 1/2 1/2), совпадающие с центрами анионных "кластерных" вакансий $[\square]_4$, заняты так называемым "тринадцатым атомом" серы. Выполнен квантово-химический расчет электронной плотности в группировке $[\text{As}_4\text{S}_{13}\text{Cu}_6]^{6-}$. Результат моделирования подтвердил напряженность конфигурации $[\text{As}_4\text{S}_{13}\text{Cu}_6]^{6-}$, существование которой обеспечивается окружающим ее симметричным каркасом, в котором участвуют и ее внешние атомы серы. Показана возможность значительного вхождения ртути в каркас с подавляющим превосходством мышьяка над сурьмой. Высокая стабильность этого каркаса обеспечивает существенное "сжатие" в его порах S-центрированного $[\text{SCu}_6]$ -октаэдра, сближая атомы меди до 3,145(1) Å, а расстояния Cu—S до 2,224(1) Å.

Ключевые слова: As-швацит, сфалеритовый каркас, кластерная вакансия, Hg-теннантит, Cu_6S -октаэдр.

Блеклые руды, принадлежащие к тетраэдрическим сфалеритоподобным сульфосолям, представляют собой группу минералов с формулой $\text{M}_{12}\text{X}_4\text{S}_{13}$, где M — Cu и замещающие ее металлы (Zn, Fe, Ag, Hg), X — As, Sb. Их можно рассматривать как непрерывный изоморфный ряд, крайние члены которого представлены тетраэдритом $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{12}$ и теннантитом $\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{12}$ [1]. Обогащенные ртутью блеклые руды часто называют швацитами, их кристаллические структуры определяли неоднократно. Считается, что замещение атомов меди атомами ртути проявляется в блеклых рудах главным образом в высокосурьмяных образцах (тетраэдритах) и не характерно для теннантитов. В 1980 г. была определена кристаллическая структура Hg-содержащей блеклой руды — минерала швацита (Сахалинское месторождение) [2], а в 2003 г. определено строение швацита из Сербии, имевшего близкий состав и практически такой же параметр кубической элементарной ячейки [3]. Основное отличие этих двух структур заключалось в присутствии в последней "так называемого тринадцатого атома серы" в формуле $\text{Cu}_6(\text{Cu,Fe,Zn,Hg})_6(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$, установленного еще в ранних работах по структурам тетраэдри-

* E-mail: pervukh@niic.nsc.ru

тов-теннантитов [4] и отрицаемого по кристаллохимическим соображениям в работах школы Н.В. Белова [5]. Действительно, положение этого атома серы в центре правильного Cu_6 -октаэдра с шестью расстояниями $\text{Cu}^{1+}\text{—S}$, равными $\sim 2,30 \text{ \AA}$, казалось весьма необычным, и при невысокой точности ранних структурных определений могло быть оспорено. Интерес к этой проблеме не исчерпан, хотя сегодня наличие тринадцатого атома серы доказано экспериментально [3]. В настоящей работе проведено уточнение кристаллической структуры образца швацита из месторождения Акташ (Горный Алтай), в составе которого количество As существенно преобладает над Sb и, следовательно, формально его следует отнести к теннантитам, а не к тетраэдритам, как минералы из [2] и [3].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования отобран кристалл блеклой руды тетраэдрического габитуса хорошего качества из парагенетической ассоциации минералов полисульфидной стадии рудоотложения Акташского ртутного месторождения (Горный Алтай, Россия). В ассоциации известны тетраэдриты и теннантиты с колеблющейся концентрацией Hg от 0 до 19,7 мас.% и примесью Zn и Fe. Ртутью и цинком обогащены сурьмянистые разновидности, а железом — мышьяковистые [6, 7]. Приведенным в этих работах примером, очевидно, не ограничивается количество разновидностей минерала на месторождении, поскольку состав подвергнутого монокристалльной съемке индивида по соотношению пниктидов оказался промежуточным, включающим в дополнение к ртути примерно в 4 раза больше атомов мышьяка, чем атомов сурьмы. По данным микрозондового анализа (микрозонд JXA-8100 при ускоряющем напряжении 20 кВ) его средний состав (по 5 определениям): Cu 47,53, Hg 7,86, Fe 2,55, As 13,97, Sb 6,02, S 25,54, сумма 99,49 мас.%; рассчитанная формула на 13 атомов серы: $\text{Cu}_6(\text{Cu}_{5,2}, \text{Fe}_{0,75}, \text{Hg}_{0,64})_{6,59}(\text{As}_{3,05}, \text{Sb}_{0,81})_{3,86}\text{S}_{13}$.

Рентгеноструктурный анализ соединения проводили на автоматическом дифрактометре Bruker Nonius X8 Apex с 4К CCD-детектором [8] с монокристалла размером $0,04 \times 0,06 \times 0,06 \text{ мм}$. Дифракционные данные получены по стандартной методике при 293 К (MoK_α , $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор, ϕ -сканирование). Поглощение учтено полуэмпирически, опираясь на интенсивности эквивалентных рефлексов. Структура соединения расшифрована прямым методом [9] и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропном приближении с использованием комплекса программ SHELX97 [10]. Кристаллографические данные и детали дифракционного эксперимента приведены в табл. 1, окончательные значения координат и тепловых параметров атомов приведены в табл. 2, длины связей и основные углы — в табл. 3. В результате уточнения кристаллической структуры получена сбалансированная по зарядам и заполнению позиций кристаллохимическая формула: $\text{Cu}_6(\text{Cu}_{5,28}\text{Hg}_{0,72})_6(\text{As}_{3,08}\text{Sb}_{0,92})_4\text{S}_{13}$. Из-за близости рассеивающих способностей атомы Cu и Fe уточняли как Cu и можно констатировать, что экспериментальный и уточненный составы весьма близки. Экспериментальная формула соответствует также параметру нашей элементарной ячейки. Зависимость его величины от состава детально изучалась и по приведенной в [1] формуле, по которой он должен быть равен: $a_0 = 10,319 + 0,031 K(\text{Fe}) + 0,028 K(\text{Zn}) + 0,096 K(\text{Hg}) + 0,007 (M/\text{S}) - 0,040 K(\text{As}) + K(\text{Ag}) / (21,9 - 1,01K(\text{Ag})) = 10,290 \text{ \AA}$, ($K(M)$ — весовые проценты M, где M — катион).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В основе структуры, как и в структуре других тетраэдрических сфалеритоподобных сульфоселей, лежит каркас из одинаково ориентированных $(\text{Cu}, \text{Hg})\text{S}_4$ -тетраэдров ($(\text{Cu}, \text{Hg})\text{—S}$ $2,3452(8) \text{ \AA}$) и $(\text{As}, \text{Sb})\text{S}_3$ -пирамид ($(\text{As}, \text{Sb})\text{—S}$ $2,311(1) \text{ \AA}$), связанных вершинами (рис. 1). Катионных вакансий в сфалеритовой матрице у швацита нет, а центры $[\text{Cu}_6]$ -октаэдров в положениях $(0\ 0\ 0)$ и $(1/2\ 1/2\ 1/2)$, совпадающие с центрами анионных "кластерных" вакансий $[\square]_4$, заняты так называемым "тринадцатым атомом" серы (рис. 2), по поводу существования которого велись многочисленные дискуссии [5]. В исследованной структуре As-швацита существование этого атома подтверждено экспериментально, и, следовательно, шесть атомов $[\text{Cu}_6]$ -октаэдра ($\text{Cu}(2)\text{—Cu}(2)$ $3,145(1) \text{ \AA}$) оказываются в треугольной координации из атомов серы. Таким обра-

Кристаллографические данные и условия дифракционного эксперимента для As-швацита

Формула	As _{3,08} Cu _{11,28} Hg _{0,72} S ₁₃ Sb _{0,92}
Молекулярный вес	1620,7
Сингония	Кубическая
Пространственная группа	$I\bar{4}3m$
$a, \text{Å}$	10,2890(1)
$V, \text{Å}^3$	1089,23(2)
Z	2
$d_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$	4,942
$\mu, \text{мм}^{-1}$	22,816
$F(000)$	1483
Область сбора данных по θ , град.	4,85—28,10
Интервалы h, k, l	$-10 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 13, -13 \leq l \leq 12$
Число измер./ независ. рефлексов	4492 / 278 ($R_{\text{int}} = 0,0282$)
Полнота сбора данных по $\theta = 28,10^\circ$, %	98,8
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Число рефлексов / огр. / параметров	278 / 0 / 21
S -фактор по F^2	1,123
R -фактор по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0,0180, wR_2 = 0,0417$
R -фактор по всем отражениям	$R_1 = 0,0189, wR_2 = 0,0423$
Параметр абсолютности структуры	0,04(3)
Коэффициент экстинкции	0,00017(5)
Max и min остаточной эл. плотности, $e/\text{Å}^3$	0,672 и $-0,493$

зом, окружающий тетраэдрическую "кластерную" анионную вакансию полиэдр Лавеса занят так называемой "шестикрылой вертушкой" (spinner) [11] из треугольников CuS₃ ((Cu(2)—S 2,223(1)—2,245(1) Å) с общей вершиной в "тринадцатом атоме" серы (рис. 3). Атомы (As,Sb) центрируют треугольные грани лавесовского полиэдра, имея обычную для них зонтичную координацию ((As,Sb)—S(1) 2,311(1) Å). Длины связей и валентные углы в координационных полиэдрах катионов аналогичны найденным в структурах типа теннангита и тетраэдрита [11—14].

В данном случае немаловажным фактором кристаллообразования является стремление сохранить максимальную симметрию атомной постройки при вынужденных вариациях состава,

Координаты атомов и эквивалентные тепловые параметры (Å^2) для As-швацита

Атом	x	y	z	ФЗП	$U_{\text{эКВ}}^*$
Cu(1)	0,2500	0,5000	0,0000	0,880(4)	0,0244(3)
Hg(1)	0,2500	0,5000	0,0000	0,120(4)	0,0244(3)
Cu(2)	0,2161(2)	0,0000	0,0000	1,0	0,0608(6)
As	0,26232(5)	0,26232(5)	0,26232(5)	0,734(12)	0,0190(3)
Sb	0,26232(5)	0,26232(5)	0,26232(5)	0,266(12)	0,0190(3)
S(1)	0,1181(1)	0,1181(1)	0,3564(1)	1,0	0,0190(4)
S(2)	0,0000	0,0000	0,0000	1,0	0,0205(8)

* $U_{\text{эКВ}} = 1/3(U_{11} + U_{22} + U_{33})$.

Т а б л и ц а 3

Межатомные расстояния d , Å и основные углы ω , град. для Ас-швацита

Связь	d	Угол	ω	Угол	ω
Cu(1)—S(1)#1	2,3452(8)	S(1)#1—Cu(1)—S(1)#2	109,57(3)	S(1)#2—Cu(1)—S(1)#4	109,28(7)
Cu(1)—S(1)#2	2,3452(8)	S(1)#1—Cu(1)—S(1)#3	109,28(7)	S(1)#3—Cu(1)—S(1)#4	109,57(3)
Cu(1)—S(1)#3	2,3452(8)	S(1)#2—Cu(1)—S(1)#3	109,57(3)	S(2)—Cu(2)—S(1)#5	130,04(5)
Cu(1)—S(1)#4	2,3452(8)	S(1)#1—Cu(1)—S(1)#4	109,57(3)	S(2)—Cu(2)—S(1)#6	130,04(5)
Cu(2)—S(2)	2,224(2)	S(1)#2—Cu(1)—S(1)#4	109,28(7)	S(1)#5—Cu(2)—S(1)#6	99,93(10)
Cu(2)—S(1)#5	2,244(1)	S(1)#3—Cu(1)—S(1)#4	109,57(3)	S(1)—As—S(1)#2	97,23(5)
Cu(2)—S(1)#6	2,244(1)	S(1)#1—Cu(1)—S(1)#2	109,57(3)	S(1)—As—S(1)#5	97,23(5)
As—S(1)	2,311(1)	S(1)#1—Cu(1)—S(1)#3	109,28(7)	S(1)#2—As—S(1)#5	97,23(5)
As—S(1)#2	2,311(1)	S(1)#2—Cu(1)—S(1)#3	109,57(3)		
As—S(1)#5	2,311(1)	S(1)#1—Cu(1)—S(1)#4	109,57(3)		

Примечание. Операторы симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: #1 $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$; #2 y, z, x ; #3 $-x+1/2, -y+1/2, z-1/2$; #4 $y, -z+1, -x$; #5 z, x, y ; #6 $z, -x, -y$.

заданных внешними условиями. В твердофазных реакциях внедрения и замещения должна сохраняться — хотя бы статистически — начальная симметрия, так как масштабное ее нарушение ведет к возникновению новых степеней свободы у атомов структуры и, следовательно, к возрастанию внутренней энергии. Внедряющиеся (или замещающие) атомы должны по возможности не нарушать порядок, созданный семействами пересекающихся плотно заполненных атомами плоскостей, связанных между собой симметрическими соотношениями. Для структурного типа сфалерита это, прежде всего, плоскости октаэдрического комплекса $\{222\}$ с тригонными сетками как для катионов, так и для анионов, но смещенных на половину межплоскостного расстояния относительно друг друга. Отсутствие в начале координат и центре ячейки Ас-швацита анионных тетраэдров ("кластерная" вакансия) не нарушает существенно идеальную геометрию плотнейшей анионной упаковки, но в образовавшихся достаточно обширных пустотах возникают условия для размещения "гостей" — не уложившихся в жесткие катионные и анионные позиции атомов соединения. Их расположение, как и всех остальных, определяют два независимых фактора: локальные химические взаимодействия и дальнодействующие силы упорядочения, но на фоне уже возникшей симметричной постройки — каркаса из связанных ковалентными связями (As,Sb)—S и (Cu,Hg)—S основных атомов структуры — появляется возможность реализации локальных атомных конфигураций, не вписывающихся в жесткую матрицу сфалеритового типа.

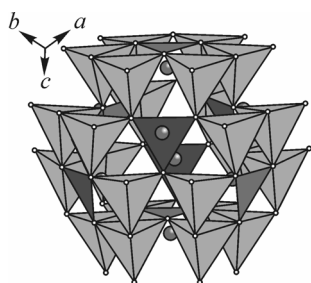


Рис. 1. Каркас из тетраэдров $[(Cu,Hg)S_4]$ и пирамид $[(As,Sb)S_3]$ в проекции вдоль $[111]$

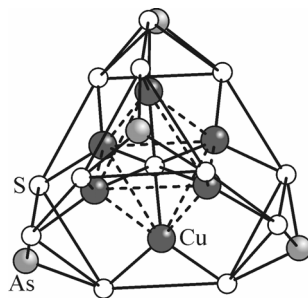


Рис. 2. Фрагмент структуры швацита $(As_4S_{13}Cu_6)$ — полиэдр Лавеса $[12S(1)]$, окружающий октаэдр $[Cu(2)]_6$ (пунктирные линии) с атомом S(2) в центре

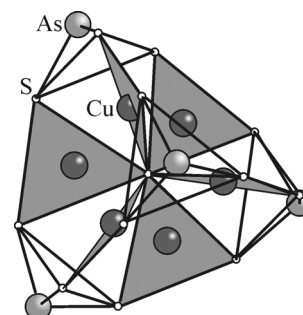


Рис. 3. "Шестикрылая вертушка" $[11]$; выделены треугольники CuS_3

Так, например, в структуре другой сульфосоли галхаита $(\text{Hg,Cu})_6(\text{Cs,Tl})(\text{As,Sb})_4\text{S}_{12}$, где эти пустоты еще больше увеличены отсутствием шести ближайших катионов, присутствует крупный катион Cs^+ , занимающий нестандартные для сфалерита позиции: $(0\ 0\ 0)$ и $(1/2\ 1/2\ 1/2)$ [15]. В As-шваците, как и в других тетраэдритах и теннантитах, на этих местах находятся анионы S(2) в центре катионного $[\text{Cu}(2)_6]$ -октаэдра. Прецизионные исследования структур тетраэдритов и теннантитов природного и искусственного происхождения часто обнаруживают избыток металлических катионов [12, 13], а наилучшие варианты их размещений в структуре свидетельствуют о фактическом искажении кубической симметрии в области кластерных анионных вакансий. Например, для теннантита состава $\text{Cu}_{12,5}\text{As}_4\text{S}_{13}$ заполнение "штатных" позиций катионов, наиболее близких к центрам пустот и атому S(2) ($\text{Cu}-\text{S}(2)$ 2,22 Å), уменьшено до 75 %, зато появляется заполненная на $\sim 1/6$ катионная позиция Cu(3) с кратностью 24 на более приемлемом расстоянии от центрального атома серы ($\text{Cu}(3)-\text{S}(2)$ 2,43 Å) [12]. Совершенно очевидно, что уточнение структуры в рамках симметрии $I\bar{4}3m$ усредняет реально существующие атомные конфигурации, подгоняя их к данной симметрии и маскируя этим самым истинное расположение атомов.

Можно полагать, что некоторый избыток катионов в экспериментальной формуле As-швацита не фиксируется при уточнении, хотя в реальной структуре присутствие дополнительных мобильных катионов меди не исключено.

Для прояснения ситуации с необычной координацией атома S(2) был выполнен квантово-химический расчет электронной плотности в группировке $[\text{As}_4\text{S}_{13}\text{Cu}_6]^{6-}$ и сделана оптимизация, т.е. сведение к стабильной конфигурации этого изолированного фрагмента.

Процедура оптимизации геометрических параметров комплекса $[\text{As}_4\text{S}_{13}\text{Cu}_6]^{6-}$ (точечная симметрия T_d) была проведена с использованием теории функционала плотности, реализованной в программном комплексе ADF2008 [16]. Базисные наборы состояли из трижды расщепленных функций слэтеровского типа, дополненных наборами поляризационных функций (TZP/ADF2008) без остоного потенциала. В качестве LDA функционала плотности использовали функционал VWN [17], в качестве GGA — функционалы [18] и [19]. Энергию связывания комплекса находили при использовании подходов [20]. Расчет зарядов на атомах был проведен с использованием метода, основанного на разбиении функции электронной плотности на области, принадлежащие атомам, для которых выполняется принцип стационарного действия Швингера [21].

Энергию образования комплекса $[\text{As}_4\text{S}_{13}\text{Cu}_6]^{6-}$ с оптимизированной структурой характеризуют отрицательным значением ($-70,6$ эВ), что указывает на некоторый минимум на потенциальной поверхности энергий и возможность существования исследуемого комплекса. Неожиданным результатом процедуры оптимизации оказалось то, что обнаружено некоторое антибатное поведение межатомных расчетных расстояний по сравнению с аналогичными расстояниями в реальной структуре швацита. Существенно увеличилось расстояние S(2)—Cu(2) и уменьшилось расстояние As—S(1) (табл. 4). Кроме этого, в оптимизированной структуре комплекса $[\text{As}_4\text{S}_{13}\text{Cu}_6]^{6-}$ разница между зарядами атомов S(2) и остальных атомов S составляет $0,11|e|$, тогда как для реальной структуры это значение примерно в 2 раза ниже и равно $0,06|e|$ (табл. 5). Таким образом, при оптимизации структурных параметров комплекса произошла концентрация электронной плотности в области атома S(2), что указывает на более ионный характер его взаимодействия по сравнению с другими атомами S.

Т а б л и ц а 4

Оптимизированные и экспериментальные геометрические параметры комплекса $[\text{As}_4\text{S}_{13}\text{Cu}_6]^{6-}$ (точечная симметрия T_d)

Параметр	Расстояние, Å			Угол, град.			
	S ^{cent} —Cu	S—Cu	As—S	S—As—S	S—Cu—S	S ^{cent} —Cu—S	Cu—S ^{cent} —Cu
Оптимизированный	2,4667	2,3190	2,2845	106,37	104,64	127,68	90
Экспериментальный	2,2237	2,2444	2,3112	97,23	99,93	130,04	90

Результат моделирования подтвердил напряженность конфигурации $[\text{As}_4\text{S}_{13}\text{Cu}_6]^{6-}$, существование которой в структуре обеспечивается окружающим ее симметричным каркасом, в котором участвуют и ее внешние атомы серы S(1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сделанное на современном уровне уточнение кристаллической структуры природного соединения необычного состава внесло коррективы в кристаллохимию весьма подробно исследованных природных и искусственных теннантитов-тетраэдритов, показав возможность значительного вхождения ртути в каркас с подавляющим превосходством мышьяка над сурьмой. Высокая стабильность этого каркаса обеспечивает существенное "сжатие" в его порах S-центрированного октаэдра $[\text{SCu}_6]$, сближая атомы меди до 3,145(1) Å, а расстояния Cu—S 2,224(1) Å. Специфичность такой ситуации объясняет существовавшее ранее недоверие ряда исследователей к такой структуре.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант 08-05-00087.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мозгова Н.Н., Цетин А.И. Блеклые руды (Особенности химического состава и свойств). – М.: Наука, 1983.
2. Каплунник Л.Н., Победимская Е.А., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. – 1980. – **253**, № 1. – С. 105 – 107.
3. Karanović L., Svetković L., Poletić D. et al. // N. Jb. Miner. Mh. – 2003. – **11**. – P. 503 – 520.
4. Pauling L., Neuman E.W. // Z. Kristallogr. – 1934. – **B88**. – S. 54 – 62.
5. Победимская Е.А., Каплунник Л.И., Петрова И.В. // Итоги науки и техники. Кристаллохимия. – 1991. – **25**. – С. 119 – 214.
6. Васильев В.И., Лаврентьев Ю.Г. // Геология и геофизика. – 1977. – № 3. – С. 56 – 63.
7. Кузнецов В.А., Васильев В.И., Оболенский А.А., Щербань И.П. Геология и генезис ртутных месторождений на Алтае-Саянской области. – Новосибирск: Наука, 1978.
8. Bruker AXS Inc. (2004). APEX2 (Version 1.08), SAINT (Version 7.03), and SADABS (Version 2.11). Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA.
9. Burla M.C., Caliandro R., Camalli M. et al. // J. Appl. Crystallogr. – 2005. – **38**. – P. 381 – 388.
10. Sheldrick G.M. SHELXS97 and SHELXL97. Programs for the Refinement of Crystal Structures. – University of Göttingen, Germany, 1998.
11. Wuensch B.J. // Z. Kristallogr. – 1964. – **B119**. – S. 437 – 453.
12. Makovicky E., Karanović L., Poletić D., Balić-Zunić T. // Canad. Mineral. – 2005. – **43**. – P. 679 – 688.
13. Makovicky E., Skinner B.J. // Canad. Mineral. – 1979. – **17**. – P. 619 – 634.
14. Foit F.F., Huges J.M. // Amer. Mineral. – 2004. – **89**. – P. 159 – 163.
15. Васильев В.И., Первухина Н.В., Борисов С.В., Магарилл С.А. // Зап. Минерал. об-ва. – 2009. – Ч. 138, № 2. – С. 115 – 121.
16. Amsterdam Density Functional (ADF) program, Release 2008.02; Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, 2008.
17. Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // Canad. J. Phys. – 1980. – **58**. – P. 1200 – 1211.
18. Becke A.D. // Phys. Rev. A. – 1988. – **38**. – P. 3098 – 3100.
19. Perdew J.P. // Phys. Rev. B. – 1986. – **33**, N 12. – P. 8822 – 8824.
20. Bickelhaupt F.M., Baerends E.J. // Rev. Comput. Chem. – 2000. – **15**. – P. 1 – 86.
21. Bader R.F. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. – N. Y.: Clarendon, 1990.

Т а б л и ц а 5

Рассчитанные значения зарядов на атомах в экспериментальной и оптимизированной структурах комплекса $[\text{As}_4\text{S}_{13}\text{Cu}_6]^{6-}$ (заряды указаны в единицах заряда электрона)

Структура	Атом			
	Cu	As	S	S ^{cent}
Оптимизированная	0,535	0,438	–0,835	–0,945
Экспериментальная	0,514	0,381	–0,811	–0,872