

Квантово-химическое моделирование строения и свойств гипервалентных дефектов в стеклообразных SiO_2 и GeO_2

© А.С. Зюбин, С.А. Дембовский*

Институт новых химических проблем Российской академии наук,
142432 Черногловка, Московская обл., Россия

* Институт общей и неорганической химии Российской академии наук,
117907 Москва, Россия

E-mail: sergdemb.@ionchran.msk.ru

(Поступила в окончательном виде 10 января 1999 г.)

В рамках кластерного приближения с использованием полуэмпирической схемы MNDO-PM3 исследованы строение и свойства дефектных структур, возникающих в стеклообразных SiO_2 и GeO_2 при взаимодействии найденных ранее наиболее вероятных дефектов (двучленных циклов, фрагментов с двойными связями $\text{O} = \text{A} < (\text{A} = \text{Si, Ge})$ и незамкнутых цепочек) с валентно-насыщенными участками поверхности разлома. При взаимодействии с такой поверхностью незамкнутых цепочек формируются дефекты с высоким значением дипольного момента (до 15–20D), что может создавать в стекле анизотропные высокополярные области. Связи вокруг гипервалентных центров ослаблены, причем характеристики вновь образованных и уже существовавших связей становятся близкими, т.е. в такой группировке возможны другие варианты распада, меняющие направление разлома. У структур, сформированных взаимодействием с поверхностью дефектов $\text{O} = \text{A} <$ и двучленных циклов, гипервалентные связи легко разрушаются, т.е. гипервалентная конфигурация трансформируется в обычную; при этом в ряде случаев на потенциальной поверхности имеется два или три близких по энергии минимума, разделенных невысокими или умеренными потенциальными барьерами.

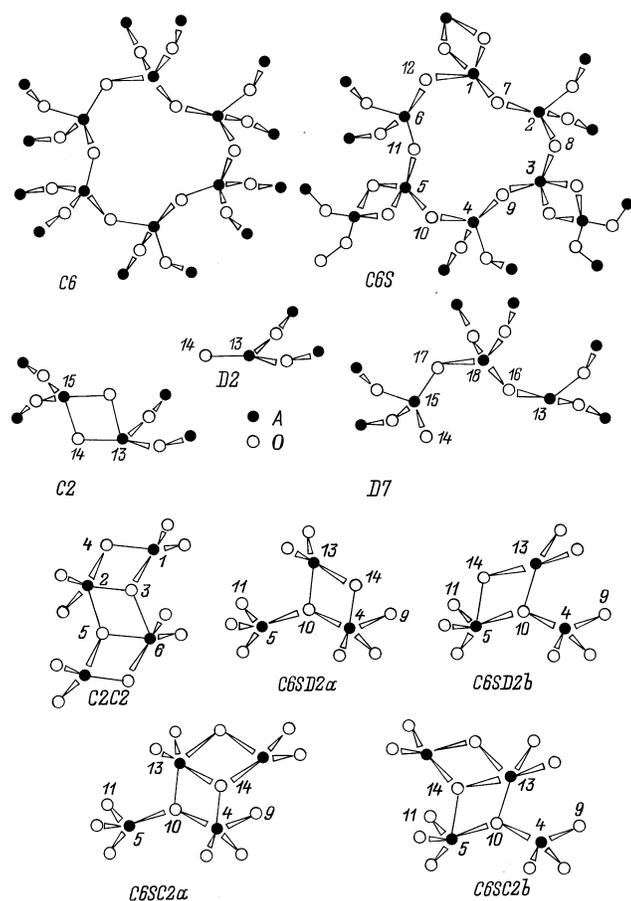
В [1,2] с помощью квантовохимических расчетов на уровне MNDO-PM3 в рамках кластерного подхода нами были исследованы свойства циклических фрагментов Sn , формирующих непрерывную неупорядоченную сетку (ННС) в стеклообразных SiO_2 и GeO_2 . Оказалось, что прочность к разрыву звеньев разных размеров может отличаться в 2–3 раза, несмотря на сравнительно близкие значения их относительной стабильности и сходство структурных характеристик формирующих их полиэдров. Наиболее "слабыми" в таких стеклах оказываются четырехчленные кольца, поскольку при их разрушении вместо разрыва возможно переключение связей, приводящее к формированию двучленных циклов. Отсюда следует, что распад ННС в процессе ее размягчения должен начинаться вдоль поверхностей с максимальной концентрацией таких "слабых" звеньев. Поскольку их количества недостаточно для образования сплошной поверхности, будут разрушаться и более прочные структурные единицы, оказавшиеся в зоне разлома. При этом, согласно [1,2], на поверхности гранул, непрерывно отщепляющихся и слипающихся в процессе размягчения стекла, в качестве наиболее вероятных дефектов должны присутствовать как двучленные циклы, так и фрагменты с двойными связями $\text{O} = \text{A} <$ и незамкнутые цепочки с оборванными связями. Взаимодействие таких дефектов друг с другом идет без барьера или с небольшими барьерами и ведет к восстановлению ячеек исходной ННС. В данной работе рассматриваются другие возможности, возникающие при взаимодействии дефектов с валентно-насыщенными фрагментами поверхности разлома ННС, в которых координационные числа (КЧ) атомов А равны 4, а атомов кислорода — 2. В подобных случаях на первоначальном этапе должны возникать гипервалент-

ные конфигурации. Согласно [3], они являются конкретными микроскопическими центрами, соответствующими "мягким атомным конфигурациям" в модели Клингера–Карпова [4–6]. Изучение строения и свойств таких конфигураций, а также возможностей их дальнейшей трансформации — цель данной работы.

1. Методика расчетов

Как и в [1,2], для моделирования дефектных областей ННС были использованы кластеры, в которых активная область окружена не менее чем двумя слоями связей А–О, граница кластера проходит по атомам А, которые фиксированы в ННС более жестко, чем атомы кислорода; оборванные связи на границе кластера замкнуты атомами Н. В качестве исходного элемента для моделирования валентно-насыщенных фрагментов поверхности разлома ННС был использован шестичленный цикл C_6 , поскольку он является наиболее стабильным структурным элементом стекол AO_2 -типа на масштабе среднего порядка [1,2] и имеет наиболее высокую концентрацию [7]. Следует отметить, что вследствие сходства электронных и структурных характеристик фрагментов ННС на масштабе ближнего порядка замена цикла C_6 его ближайшими соседями (C_5 или C_7) не должна приводить к существенным изменениям результатов.

В цикле C_6 , изображенном на рисунке, внутренние атомы А формируют коронобразную структуру, в которой одна тройка атомов А находится над плоскостью, а другая — под плоскостью рисунка. При этом "внешние" мостики А–О–А расположены так, что три из них направлены под эту плоскость, другие три находятся



Схематическое изображение участка поверхности разлома, исходных дефектов и фрагментов гипервалентных конфигураций в стеклообразных SiO_2 и GeO_2 .

над плоскостью, а шесть оставшихся не слишком существенно отклоняются от линий, параллельных плоскости рисунка. При моделировании фрагмента поверхности разлома "срезается" та часть ННС, которая находится над плоскостью. При этом оборванные связи, возникающие над С6 и в его ближайшем окружении, замкнуты друг на друга, что формирует вокруг С6 энергетически наиболее стабильные дефекты — циклы С2. В результате получается кластер С6S (см. рисунок), не содержащий оборванных связей — все его атомы имеют обычные КЧ: 4 для А и 2 для О. При его построении граничные атомы А фиксированы в тех же позициях, что и у исходного бездефектного кластера, а положения остальных атомов оптимизируются по минимуму полной энергии.

Количество атомов в кластерах, моделирующих взаимодействие наиболее вероятных дефектов С2, D2, D7 (см. рисунок) с таким фрагментом поверхности, оказывается значительным (~ 50 – 60), и расчеты подобных систем могут быть выполнены лишь в рамках полуэмпирических подходов. Согласно [2], для SiO_2 и GeO_2 вполне удовлетворительные результаты обеспечивает приближение MNDO-PM3 [8], по крайней мере

для структур с "нормальными" валентностями. Чтобы проверить возможность этого приближения для гипервалентных конфигураций, мы выполнили неэмпирические расчеты комплексов С2С2 (см. рисунок), образующихся при взаимодействии двух циклов С2 и рассмотренных в [2] в рамках PM3. В этих расчетах использовались кластеры с окружением активной области только одним слоем связей А–О, но с полной оптимизацией геометрических параметров. "Слипание" циклов С2 приводит к понижению полной энергии, более существенному для SiO_2 . В конфигурации С2С2 связи, образованные атомами с повышенными КЧ, являются наиболее слабыми — они имеют наибольшие длины и наименьшие порядки (см. табл. 1). В приближении PM3 такой комплекс является локальным минимумом потенциальной поверхности и может быть преобразован в четырехчленный цикл С4 после преодоления небольшого (~ 10 kcal/mol) барьера. При этом гипервалентные связи 2–3 и 5–6 разрушаются, а 2–5 и 3–6 усиливаются. Для проверки этих результатов нами были выполнены неэмпирические расчеты аналогичных систем с помощью программного комплекса GAMESS [9] на ССП-уровне с использованием псевдопотенциала SBK [10] с соответствующим двухэкспонентным базисом, дополненным поляризуемыми d -АО на атомах активной области (далее — SCF/SBKp). Энергия DE, необходимая для разделения комплекса на два цикла С2, уточнялась также с помощью учета электронной корреляции в рамках второго порядка по схеме Меллера–Плессета (MP2). Несмотря на количественные различия (до 0.07 – 0.1 Å для межатомных расстояний), качественные соотношения длин и порядков связей в рамках PM3 и неэмпирического подхода совпадают (см. табл. 1). Величина DE более чувствительна к уровню приближения — для ее корректной оценки необходим не только достаточно гибкий базис, но и учет электронной корреляции. При этом значения DE для SiO_2 и GeO_2 выравниваются, и для GeO_2 эта величина оказывается немного выше, т.е. для SiO_2 PM3 переоценивает, а для GeO_2 — недооценивает стабильность гипервалентных структур. Следует отметить, что в неэмпирических рас-

Таблица 1. Длины и порядки связей ($R(i, j)$, Å, $Q(i, j)$) в гипервалентном комплексе С2С2 и энергия DE (kcal/mol), необходимая для его разделения на два изолированных двухчленных цикла

PM3	i, j	1,3	1,4	2,3	2,4	2,5	3,6	DE
SiO_2	$R(i, j)$	1.70	1.66	1.81	1.73	1.73	1.74	48
	$Q(i, j)$	0.77	0.94	0.50	0.72	0.64	0.62	
GeO_2	$R(i, j)$	1.81	1.77	1.89	1.82	1.87	1.86	29
	$Q(i, j)$	0.77	0.98	0.54	0.77	0.54	0.54	
SCF/SBKp								SCF MP2
SiO_2	$R(i, j)$	1.70	1.62	1.79	1.75	1.84	1.84	15 31
	$Q(i, j)$	0.85	1.22	0.66	0.95	0.71	0.71	
GeO_2	$R(i, j)$	1.78	1.70	1.87	1.83	1.92	1.93	24 38
	$Q(i, j)$	0.75	1.14	0.61	0.83	0.58	0.58	

четах без учета поляризующих АО конфигурация C2C2 не является локальным минимумом и при оптимизации геометрических параметров трансформируется в C4; очевидно, в рамках неэмпирического подхода барьер на пути перехода C2C2–C4 еще меньше, чем в РМЗ. Таким образом, полужэмпирическое приближение РМЗ правильно передает возможность существования и особенности геометрического строения и электронной структуры гипервалентных конфигураций в SiO₂ и GeO₂, но искажает соотношение их энергетической стабильности.

2. Результаты и их обсуждение

В модельном кластере C6S после оптимизации координат его внутренних атомов цикл из шести атомов А становится почти плоским; атомы кислорода слегка приподняты над ним. При этом длины и порядки связей А–О остаются почти такими же, что и в исходном цикле C6: 1.63–1.66 Å, 0.84–0.90 для SiO₂ и 1.77–1.78 Å, 0.88–0.92 для GeO₂. Взаимодействия дефектов с двучленными циклами кластера, моделирующего поверхность разлома, не рассматривались, поскольку они уже изучались в [1,2]; были изучены только такие конфигурации, которые могут возникнуть при объединении дефектов с фрагментами сравнительно слабо напряженного шестичленного цикла, причем были учтены две возможности: в формировании конфигурации участвует атом А из слабо искаженного тетраэдра (вариант *a*) или атом, входящий в двучленный цикл, где искажение тетраэдра АО₄ более существенно (вариант *b*).

Такие взаимодействия приводят к формированию метастабильных структур с повышенными КЧ атомов в области контакта. Связи, в которых участвуют такие атомы, существенно ослаблены — их длины увеличены на 0.10–0.12 Å, а их порядки на 20–30% ниже, чем у связей в исходных структурах; характеристики связей ближайшего окружения меняются мало. Для таких конфигураций возможна дальнейшая трансформация, преобразующая их в структуры с обычными КЧ.

Согласно [1,2], для открытой цепочки типа D7 (см. рисунок) основным является триплетное состояние, соответствующее двум разорванным связям А–О (неспаренные электроны локализованы на неполнокоординированных атомах А(13) и О(14)). Синглет лежит на 30–40 kcal/mol выше, причем для него характерно сильное альтернирование длин и порядков связей и высокая полярность (величина дипольного момента достигает 15–20D). При взаимодействии с поверхностью соотношение стабильностей синглета и триплета меняется — синглетное состояние становится основным, а триплетное лежит выше на 30–50 kcal/mol. Понижение энергии при объединении моделирующего поверхность кластера C6S и цепочки D7 в синглетном состоянии составляет ~130 kcal/mol для SiO₂ и 50–55 kcal/mol для GeO₂, однако с учетом результатов, изложенных в методической части, следует ожидать, что в первом случае эта величина

Таблица 2. Длины и порядки связей ($R(i, j)$, Å, $Q(i, j)$) в открытых цепочках при их взаимодействии с фрагментом валентно-насыщенной поверхности

i, j		13,9	13,16	16,18	18,17	17,15	15,14	14,6
<i>a</i>	$R(i, j)$	1.75	1.62	1.66	1.63	1.68	1.64	1.73
SiO ₂	$Q(i, j)$	0.64	0.94	0.75	0.97	0.73	1.01	0.62
<i>a</i>	$R(i, j)$	1.86	1.74	1.79	1.75	1.80	1.76	1.84
GeO ₂	$Q(i, j)$	0.70	1.01	0.76	1.02	0.75	1.07	0.62
i, j		13,8	13,16	16,18	18,17	17,15	15,14	14,5
<i>b</i>	$R(i, j)$	1.75	1.62	1.66	1.63	1.68	1.62	1.69
SiO ₂	$Q(i, j)$	0.63	0.93	0.77	0.94	0.76	1.04	0.67
<i>b</i>	$R(i, j)$	1.86	1.76	1.80	1.76	1.80	1.75	1.81
GeO ₂	$Q(i, j)$	0.68	1.01	0.80	1.00	0.76	1.06	0.67

Таблица 3. Длины и порядки связей ($R(i, j)$, Å, $Q(i, j)$) в циклических фрагментах поверхности, взаимодействующих с открытой цепочкой

i, j		1,12	1,7	2,7	2,8	3,8	3,9
<i>a</i>	$R(i, j)$	1.64	1.66	1.64	1.65	1.61	1.73
SiO ₂	$Q(i, j)$	0.95	0.80	0.92	0.77	0.96	0.66
<i>a</i>	$R(i, j)$	1.75	1.78	1.76	1.78	1.75	1.86
GeO ₂	$Q(i, j)$	1.05	0.84	0.95	0.81	0.92	0.68
<i>b</i>	$R(i, j)$	1.63	1.64	1.61	1.73	1.73	1.60
SiO ₂	$Q(i, j)$	0.99	0.79	0.92	0.65	0.63	1.02
<i>b</i>	$R(i, j)$	1.76	1.77	1.76	1.86	1.85	1.74
GeO ₂	$Q(i, j)$	0.85	0.75	0.94	0.68	0.65	1.09
i, j		4,9	4,10	5,10	5,11	6,11	6,12
<i>a</i>	$R(i, j)$	1.75	1.61	1.68	1.62	1.70	1.69
SiO ₂	$Q(i, j)$	0.62	0.97	0.73	1.01	0.69	0.70
<i>a</i>	$R(i, j)$	1.88	1.75	1.80	1.74	1.82	1.82
GeO ₂	$Q(i, j)$	0.62	1.02	0.76	1.08	0.69	0.71
<i>b</i>	$R(i, j)$	1.67	1.61	1.69	1.69	1.61	1.67
SiO ₂	$Q(i, j)$	0.71	1.02	0.67	0.70	1.02	0.75
<i>b</i>	$R(i, j)$	1.80	1.74	1.81	1.81	1.75	1.80
GeO ₂	$Q(i, j)$	0.72	1.07	0.69	0.73	1.03	0.77

существенно переоценена, а во втором — недооценена. Альтернирование связей внутри цепочки уменьшается, но появляется аналогичное альтернирование во фрагментах цикла C6, с которым взаимодействует осколок D7 (варианту *a* соответствует формирование связей 6–14 и 9–13, а варианту *b* — 5–14 и 8–13, см. рисунок). При этом связи вокруг гипервалентных центров 6, 9 или 5, 8 ослаблены, причем характеристики вновь образованных и уже существовавших связей становятся почти одинаковыми (см. табл. 2, 3). Это означает, что в такой группировке практически таких же затрат энергии, что и восстановление первоначального состояния, требуют другие варианты распада, меняющие направление разлома. Высокая полярность дефекта при объединении D7 и C6S сохраняется — в рассмотренных конфигурациях величина дипольного момента составляет 17–18D, т.е. подобные взаимодействия способны создавать в стекле анизотропные высокополярные области.

Таблица 4. Потенциальные кривые перегруппировок гипервалентных конфигураций C6SD2a, C6SD2b, C6SC2a, C6SC2b в обычных. E_r — относительная энергия (kcal/mol), $R(i; j)$ (Å) — варьируемое расстояние

$R(i; j)$		1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4	2.6	2.8	3.0	3.2
SiO ₂ ,	$i; j$	E_r										
C6SD2a	4;10	0.0	–	4.5	–	8.0	8.3	8.1	7.5	8.0	–	–
C6SD2b	5;10	0.0	–	2.3	3.8	4.2	3.5	–	0.6	0.3	0.9	–
C6SC2a	13;14	–	0.0	–	6.1	8.0	7.9	–	6.5	5.7	5.7	–
C6SC2a*	4;10	–	–	11.4	–	16.3	–	16.4	15.5	15.3	15.1	14.9
C6SC2b	13;14	0.0	–	7.3	–	13.0	–	13.9	13.3	13.5	–	–
C6SC2b*	5;10	–	–	19.2	–	24.4	–	24.3	21.7	21.1	20.9	21.4
$R(i; j)$		1.9	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	3.2
GeO ₂ ,	$i; j$	E_r										
C6SD2a	4;10	0.0	–	2.7	3.4	3.2	2.9	3.5	–	–	–	–
C6SD2b	5;10	0.2	0.0	1.1	1.5	1.0	–0.4	–0.5	0.4	–	–	–
C6SC2a	13;14	0.0	–	7.0	–	12.1	–	15.8	18.0	20.3	19.7	–
C6SC2a*	4;10	18.1	19.1	–	22.6	–	22.3	–	21.0	–	23.8	–
C6SC2b	13;14	0.0	–	7.6	–	13.0	–	16.1	18.1	18.5	17.0	17.0

Примечание. В конфигурациях, отмеченных звездочкой, $R(13;14)$ соответствует второму минимуму (~ 3 Å).

Фрагменты типа D2 и C2 также способны ”прилипнуть” к валентно-насыщенному фрагменту поверхности C6S, формируя дефекты C6SD2a, C6SD2b, C6SC2a, C6SC2b, гипервалентные области которых изображены на рисунке. Для осколка D2 понижение энергии при этом значительно: 59 и 71 kcal/mol (для вариантов *a* и *b*), SiO₂ и 35 и 43 kcal/mol у GeO₂ соответственно. При взаимодействии C2 и C6S стабилизация ниже: 43 и 53 kcal/mol для SiO₂, 0 и 9 kcal/mol для GeO₂. С учетом результатов, приведенных в методической части, следует ожидать, что для SiO₂ эти значения завышены, а для GeO₂ — занижены, и в рамках более точного подхода понижение энергии при формировании подобных структур у GeO₂ может оказаться сильнее, чем у SiO₂.

В качественном плане при формировании гипервалентных структур легко выявить следующую закономерность: понижение энергии тем сильнее, чем больше валентно-ненасыщенных атомов содержит дефект. Для одинаковых дефектов более стабильны те конфигурации, где в качестве гипервалентного центра выступает атом А, включенный в двучленный цикл, что является следствием более сильного искажения тетраэдра АО₄ в исходной структуре. Очевидно, на валентно-насыщенных участках поверхности разлома подобные центры должны играть наиболее активную роль в процессе трансформации ННС оксидных стекол АО₂.

Взаимодействие дефекта типа D2 с одинарной связью А–О при условии полной оптимизации геометрических параметров системы приводит к безбарьерному внедрению этого дефекта в связь и трансформации гипервалентной конфигурации в обычную как в рамках неэмпирического подхода, так и в приближении РМЗ. У гипервалентных дефектов C6SD2a, C6SD2b жесткое окружение препятствует их самопроизвольной трансформации в структуры с обычными КЧ атомов А и О. Чтобы

выяснить возможность осуществления такого перехода, в модельных кластерах проводилось сканирование потенциальной поверхности по отношению к растяжению гипервалентных связей. Согласно полученным результатам, увеличение длины гипервалентной связи приводит к монотонному уменьшению ее порядка. Например, порядок ”двойной” связи 13–14 снижается, а ее длина растет, тогда как у связей, примыкающих к гипервалентному дефекту, характеристики меняются противоположным образом, т.е. гипервалентная структура трансформируется в обычную; на потенциальной поверхности имеется два близких по энергии минимума, разделенных невысоким (менее 10 kcal/mol) потенциальным барьером (см. табл. 4), т.е. такая структура является нежесткой и имеет двухъямный потенциал. Характеристики потенциальных поверхностей подобных дефектов соответствуют свойствам ”мягких атомных конфигураций”, постулированных Клингером и Карповым [4–6] для объяснения многих особенностей стеклообразных систем. Вполне вероятно, что подобные структуры являются одним из возможных прототипов этих гипотетических объектов, что было ранее предложено в [3]. Согласно [11], сходными свойствами обладают и сильно растянутые (почти до полного разрыва) трехцентровые мостики Si–O–Si, но концентрация таких дефектов должна быть очень низкой.

Для дефектов C6SC2a, C6SC2b, построенных с участием двучленного цикла, картина получается более сложной. Растяжение связи 4–10 или 5–10 (см. рисунок) приводит к монотонному повышению энергии, т.е. второй минимум не формируется. При увеличении длины связи 13–14 появляется очень мелкий локальный минимум, лежащий на энергетической шкале выше исходной структуры как для SiO₂, так и для GeO₂ (см. табл. 4). Возникающая при этом конфигурация имеет гипервалентную связь, следовательно, возможно ее даль-

нейшее преобразование. Растяжение этой связи приводит к появлению дополнительного минимума, еще менее выгодного, чем предыдущий, за исключением C6SC2b (GeO₂), где он не формируется. Следует отметить, что у GeO₂ относительная стабильность гипервалентной конфигурации по сравнению с обычной оказывается выше, чем у SiO₂. Как и для конфигураций C6SD2a, C6SD2b, разрушение гипервалентных взаимодействий приводит к тому, что характеристики связей в ближайшем окружении выравниваются и становятся почти такими же, как и у одинарных связей в бездефектных структурах, т.е. гипервалентные конфигурации трансформируются в обычные. Энергетическая разница между ними достигает 15–20 kcal/mol, поэтому, хотя потенциальные поверхности этих структур имеют два или три локальных минимума, сопоставлять их с "мягкими атомными конфигурациями" Клингера–Карпова вряд ли правомерно. Наиболее вероятная роль таких дефектов — переключение связей в процессе трансформации ННС: в структурах типа C6SC2 переход от гипервалентных конфигураций к обычным делает возможным смещение границ кластера на расстояние порядка трех–четырёх длин связей O–A за счет выпрямления петель 10–13–15–14–4 или 5–14–15–13–10 (см. рисунок) без больших затрат энергии и облегчает преобразование ННС в этой области.

Необходимо отметить, что относительные стабильности гипервалентных и обычных конфигураций в структурах типа C6SD2, C6SC2 должны существенно меняться в зависимости от положения граничных атомов кластера: растяжение цикла C6S, приводящее к увеличению расстояния 4–5, будет способствовать стабилизации обычной конфигурации, а сжатие — гипервалентной. Поскольку структура стекла является нерегулярной и в значительной степени определяется случайными факторами, следует ожидать, что должен существовать достаточно широкий спектр энергий таких дефектов, причем в одной их части основной может оказаться гипервалентная, а в другой — обычная конфигурация. Однако все это не меняет основного результата, заключающегося в том, что в рассмотренных в данном разделе дефектах при участии гипервалентных конфигураций легко осуществляется переключение связей, обеспечивающее значительные изменения локальной структуры ННС без больших затрат энергии.

Полученные результаты свидетельствуют, что рассмотренные в данной работе гипервалентные структуры с повышенной плотностью упаковки могут формироваться из обычных, если по какой-либо причине часть связей в ННС оказалась разрушенной и вследствие того ее отдельные участки приобрели подвижность. Весьма вероятно, что подобный механизм структурных превращений интенсифицируется при действии на стекло УФ-излучения, приводя к увеличению его показателя преломления (см. [12] и библиографию в ней). Поскольку при участии Ge относительная стабильность гипервалентных структур повышается, следует ожидать, что легирование кварцевого стекла германием будет приводить к усилению этого эффекта.

Итак, при взаимодействии наиболее вероятных дефектов, возникающих при разрушении стеклообразных SiO₂ и GeO₂, с валентно-насыщенными фрагментами поверхности разлома возможно формирование метастабильных гипервалентных структур, способных участвовать в дальнейшей трансформации ННС. В отдельных случаях преобразование гипервалентной конфигурации в обычную связано с преодолением небольшого (менее 10 kcal/mol) барьера, т.е. возникает не жесткая система с двухъямным потенциалом типа "мягкой атомной конфигурации" Клингера–Карпова. Для дефектов, сформированных незамкнутыми цепочками, стабилизируется синглетное электронное состояние, обладающее высоким значением дипольного момента (до 15–20D); при формировании гипервалентной конфигурации высокая полярность дефекта сохраняется, что может создавать в стекле анизотропные высокополярные области.

Данная работа была выполнена благодаря финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 97-03-33188а и 96-02-17575).

Список литературы

- [1] А.С. Зюбин, С.А. Дембовский. *ЖНХ* **41**, 4, 679 (1996).
- [2] А.С. Зюбин, О.А. Кондакова, С.А. Дембовский. *Физика и химия стекла* **23**, 1, 85 (1997).
- [3] С.А. Дембовский, Е.А. Четчикина. *Стеклообразование*. Наука, М. (1990). 279 с.
- [4] М.И. Клигер, В.Г. Карпов. *ЖЭТФ* **82**, 5, 1687 (1982).
- [5] M.I. Klinger. *Phys. Reports*. **165**, 1809 (1988).
- [6] Д.А. Паршин. *ФТТ* **36**, 7, 1809 (1994).
- [7] В.Р. Feuston, S.H. Garofalini. *J. Chem. Phys.* **89**, 8, 5818 (1988).
- [8] J.J.P. Stewart. *J. Comput. Chem.* **10**, 2, 209 (1989).
- [9] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz et al. *General Atomic and Molecular Electronic Structure System. J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- [10] W.J. Stewens, H. Basch, M. Krauss. *J. Chem. Phys.* **81**, 6026 (1984).
- [11] Е.М. Дианов, В.О. Соколов, В.В. Сулимов. *J. Non-Cryst. Solids*. **211**, 197 (1997).
- [12] В.Б. Сулимов, В.О. Соколов, Е.М. Дианов, Б. Пумеллек. *Квантовая электроника* **23**, 11, 1013 (1996).