

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С.КУРНАКОВА

На правах рукописи

КОНДАКОВА ОЛЬГА АНАТОЛЬЕВНА

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И
ДЕФЕКТОВ В ОКСИДНЫХ И ГАЛОГЕНИДНЫХ
СТЕКЛООБРАЗОВАТЕЛЯХ.

(00.02.04 — физическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва — 1999

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии
им.Н.С.Курнакова Российской Академии Наук

Научные руководители:

профессор, доктор химических наук
кандидат физико-математических наук

С.А.Дембовский
А.С.Зюбин

Официальные оппоненты:

профессор, доктор химических наук
профессор, доктор физико-математических наук

А.А.Левин
В.А.Ломовской

Ведущая организация:

Научный Центр Волоконной Оптики при Институте Общей Физики РАН

Защита диссертации состоится «18» ноября 1999 г. в 10 часов
на заседании Специализированного Совета К 002.37.02 в Институте общей и
неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН по адресу:
117907 Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и
неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН.

Автореферат разослан «15» октября 1999 г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета,
кандидат химических наук



/Жуков Э.Г./

Актуальность темы. Оксидные и галогенидные стекла - давно изучаемые и широко применяемые вещества, тем не менее до сих пор не существует единой теории их строения. Первоначальное представление о стекле как о полностью хаотичном твердом теле в настоящее время изменилось. Современные исследователи рассматривают стекло как структуру, имеющую несколько разновидностей порядка, причем в зависимости от масштаба, на котором происходит упорядочение, различают ближний, средний и дальний порядки (БП, СП и ДП) (см. [1-5] и библиографию в них). На масштабе ближнего порядка стекло и соответствующий кристалл построены из сходных структурных единиц, в которых координационные числа (КЧ) одинаковых атомов равны, длины и прочности однопольных связей, а также величины валентных углов между ними близки. Однако, несмотря на такое сходство, размягчение стекол и вязкое течение в них начинаются при температурах, гораздо более низких, чем температуры плавления соответствующих кристаллов (разница примерно в 1.5 раза). Весьма вероятно, что такие различия в свойствах определяются особенностями строения структурных фрагментов непрерывной неупорядоченной сетки (ННС) стекла на масштабе ближнего и среднего порядка, и некоторые из них могут трансформироваться гораздо легче, чем другие. В [6] предполагается, что существенную роль в преобразовании структуры могут играть дефекты типа гипервалентных конфигураций (ГВК) в форме трехцентровых связей, при участии которых разрыв связей заменяется переключением, что в значительной степени снижает затраты энергии, необходимые для трансформации ННС. Для решения этой задачи необходимо детальное выяснение свойств отдельных структурных фрагментов - "строительных блоков", формирующих ННС стекла. Известные на сегодняшний день экспериментальные методы исследования (дифракционные, спектроскопические) дают подробную информацию о структуре стекол в основном на масштабе ближнего порядка.

В подобной ситуации существенную помощь в понимании особенностей строения и свойств отдельных участков ННС стекол может дать компьютерное моделирование, прежде всего квантовохимическое, поскольку молекулярная динамика, также используемая в настоящее время для моделирования стеклообразных систем, применима к большим ансамблям молекул и удовлетворительно воспроизводит характеристики стекла "в среднем", но вследствие весьма упрощенного характера используемых потенциалов малоприспособна для изучения дефектных структур.

Цель работы. Квантово-химическое исследование строения и относительной стабильности структурных фрагментов непрерывной неупорядоченной сетки оксидных и галогенидных тетраэдрических стекол и стеклообразного V_2O_5 , оценка энергетических затрат, необходимых для различных вариантов их разрушения и определение наиболее вероятных типов возникающих при этом осколков. Выяснение на качественном уровне возможного

проявления таких дефектов в колебательных спектрах. Поиск механизмов переключения связей при трансформации сетки. Проверка выдвинутой С.А.Дембовским гипотезы о существовании дефектов типа гипервалентных конфигураций в стеклах, их роли в процессе трансформации сетки, их вкладов в колебательные спектры и других их проявлений. Расчет структурных изменений в сетке стекол B_2O_3 и SiO_2 при введении щелочных оксидов (модификаторов) и путей миграции катиона щелочного металла в стеклообразном B_2O_3 .

Научная новизна. Впервые проведен систематический расчет характеристик структурных фрагментов ННС на масштабе ближнего и среднего порядков в стеклообразном B_2O_3 и тетраэдрических стеклообразователях AX_2 . Показано, что несмотря на сходство геометрических и электронных характеристик формирующих ННС полиэдров, некоторые из ее фрагментов трансформируются и разрушаются гораздо легче, чем другие. Выявлены “слабые звенья” ННС для рассмотренных систем. Впервые показаны возможность существования метастабильных дефектов типа гипервалентных конфигураций в стеклообразователях B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , $ZnCl_2$ и их участие в осуществлении безразрывного переключения связей при трансформации сетки. Впервые исследованы возможные проявления подобных дефектов в ИК-спектрах стекла. На примере B_2O_3 и SiO_2 продемонстрировано принципиально разное влияние модификатора на свойства непрерывной неупорядоченной сетки в подобных стеклообразователях. Рассмотрен механизм ионной проводимости в литиево-боратных стеклах. Впервые определены наиболее вероятные каналы миграции иона щелочного металла в матрице стекла.

Практическая значимость. Найденные гипервалентные конфигурации (ГВК) дают дополнительное поглощение в ИК-спектре, что может влиять на оптические потери и приводить к увеличению поглощения. Использование подобных конфигураций в качестве переходного состояния значительно снижает затраты энергии, необходимые для перестройки сетки стекла. В результате моделирования был выявлен вероятный механизм суперионной проводимости в литиево-боратных стеклах.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на научном семинаре, посвященном памяти профессора Тарасова В.В. “Новые идеи в физике стекла”, Москва, 10 октября 1997г., международной конференции “Стекла и твердые электролиты”, С.-Петербург, 17-19 мая 1999г., международной конференции «Термодинамика и химическое строение расплавов и стекол», С.-Петербург, 7-9 сентября 1999 г., а также на четырех ежегодных конкурсах научно-исследовательских работ ИОНХ РАН им. Н.С.Курнакова и на московском семинаре по физико-химии некристаллического состояния.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 13 печатных работ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы.

Первая глава (обзор литературы) включает три раздела. В первом разделе описывается строение B_2O_3 и $g-B_2O_3$ и изменение структуры этих веществ при введении модификаторов. Рассматриваются возможные механизмы суперионной проводимости в литий-боратных стеклах. Анализируются различные методы моделирования боратных стеклообразных систем. Во втором разделе представлены литературные данные по строению тетраэдрических оксидных стекол, таких как SiO_2 и GeO_2 , в том числе по результатам моделирования их структуры, а также изменение в сетке $g-SiO_2$ при введении модификатора (Li_2O). Третий раздел посвящен строению и моделированию структуры тетраэдрических галогенидных стекол BeF_2 и $ZnCl_2$.

Во второй главе описаны используемые методы моделирования структуры и дефектов.

В третьей главе содержатся результаты квантово-химического моделирования и их обсуждение.

Работа изложена на 180 страницах машинописного текста, включая список литературы (345 наименований), 34 рисунка и 39 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Методы моделирования структуры и дефектов.

При проведении квантово-химических расчетов использовалась специальная методика применения кластерного подхода к моделированию структуры исходной ННС, путей ее трансформации и возникающих в ней дефектов. В системах, моделирующих исходные участки ННС, геометрические параметры оптимизировались полностью по минимуму полной энергии, а при изучении дефектов граничные атомы фиксировались в тех же позициях, что и в исходном кластере, и оптимизировались координаты лишь атомов внутренней его части. При этом активная область кластера окружалась не менее чем двумя слоями связей и выбиралась так, чтобы она проходила по атомам с более высокими координационными числами (B, Si, Ge, Be, Zn), позиции которых более жестко фиксированы в ННС, чем у атомов O, F, Cl. Такой подход позволяет учесть как возможность геометрической релаксации дефекта, так и его "встроенность" в жесткую ННС. На границах кластеров, моделирующих оксиды, оборванные связи замыкались атомами водорода, а у галогенидов - атомами F и Cl или двучленными циклами X_2AH или четырехчленными циклами $X_4A_3X_3$ ($X = F, Cl$; $A = Be, Zn$). Дальнейшее расширение кластера слабо влияет на его характеристики.

Построенные таким образом кластеры включают до нескольких десятков атомов, и в настоящее время их расчеты возможны лишь в рамках полуэмпирических подходов (MNDO, MNDO-PM3 [7-9]). Для выбора рабочего приближения и корректировки результатов выполнялись сравнительные расчеты небольших систем в рамках полуэмпирических и неэмпирических (*ab initio*) подходов, и в качестве рабочего выбирался тот вариант

приближения, который для данного круга систем обеспечивает наилучшее соответствие с результатами *ab initio* расчетов и имеющимися данными эксперимента. Полуэмпирические расчеты проводились с использованием программного комплекса MOPAC-7. Неэмпирические расчеты выполнялись с помощью программных комплексов GAMESS [10] и GAUSSIAN-94 [11]. При этом оптимизация геометрических параметров выполнялась на ССП - уровне с базами 3-21G*, валентно-трехэкспонентным с поляризацией TZVP [11], а также двухэкспонентным SBK или SBKP [12] в сочетании с псевдопотенциалом, в рамках которого учтены только валентные электроны. Базис SBKP включает поляризующие d-АО на атомах активной области. Рассматривалось также влияние электронной корреляции (в рамках второго порядка теории возмущений по схеме Меллера-Плессета - MP2) на величины рассчитанных энергетических характеристик.

Для моделирования колебательных спектров использовалось гармоническое приближение на поверхности потенциальной энергии, полученной в рамках схемы MNDO. Чтобы исключить влияние колебаний граничных атомов на рассчитываемый спектр кластера, массы граничных атомов приняты равными 1000 ат.ед. В таком приближении смещения этих атомов в колебаниях внутренней части кластера близки к нулю, что соответствует жестко закрепленным его границам.

Расчет структурных элементов и межслоевого взаимодействия в g - B_2O_3 .

Согласно современным данным, строение стеклообразного B_2O_3 соответствует непрерывной неупорядоченной сетке (ННС), построенной из связанных по вершинам треугольников BO_3 , примерно 3/4 которых объединены в боркосольные кольца (БК)- B_3O_6 по [13]. Поэтому для моделирования основных структурных групп слоев g - B_2O_3 использовались кластеры, приведенные на рис. 1.

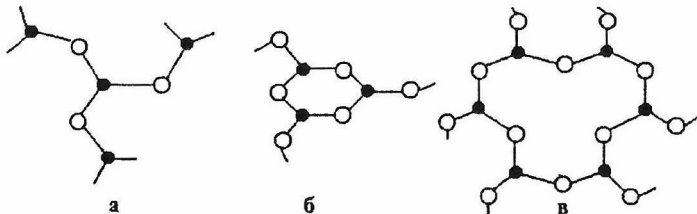


Рис. 1. Схематическое изображение кластеров, моделирующих участки ННС g - B_2O_3 .

Найдено, что структурные характеристики, распределение электронной плотности и относительные стабильности рассмотренных кластеров близки (табл. 1). При их разделении отдельные фрагменты наиболее выгоден распад на осколки $O=B-OX$ (с двойной терминальной связью $O=B$), и затраты энергии в данном случае составляют ~ 30 ккал/моль на один фрагмент,

что значительно ниже энергии разрыва связи В-О, и близки к энергии активации вязкого течения $g\text{-B}_2\text{O}_3$ равной 38 ккал/моль по [14]. Таким образом можно предполагать, что наиболее вероятный путь разрушения сетки с образованием осколков в синглетных состояниях. Если для этих осколков заданы триплетные состояния, то формирование двойных связей невозможно, и энергия отделения одного фрагмента возрастает до ~ 110 ккал/моль. Таким образом, при распаде ННС $g\text{-B}_2\text{O}_3$ образование радикалов требует более высоких затрат энергии, чем формирование фрагментов в синглетном состоянии с двойными связями $\text{O}=\text{B}$. Такие фрагменты могут взаимодействовать не только друг с другом, но и со связями В-О соседнего слоя, формируя межслоевые связи.

Табл.1. Межатомные расстояния $R(\text{AB})$, Å, порядки связей $Q(\text{AB})$ и удельные энергии разделения на фрагменты $\Delta E/\rho$, ккал/моль, для треугольников BO_3 и бороксольных колец B_3O_6 .

| Кластеры | $R(\text{B-O})$ | $Q(\text{B-O})$ | $\Delta E/\rho$ |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| Треугольники BO_3 | | | |
| $\text{B}(\text{OH})_3$ | 1.37 | 1.15 | - |
| $\text{B}(\text{OBH}_2)_3$ | 1.37 | 1.06 | - |
| $\text{B}_4\text{O}_9\text{H}_6$ | 1.36 | 1.07 | - |
| Бороксольные кольца B_3O_6 | | | |
| $(\text{BOOH})_3$ | 1.39 | 1.06 | 34.4 |
| $(\text{BOOBH}_2)_3$ | 1.39 | 1.07 | 30.1 |

При отрыве одного фрагмента $\text{O}=\text{B-OX}$ (где X - Н или BH_2) от БК возможно образование двучленного цикла $(\text{BO})_2$, при этом энергетические затраты, рассчитанные в рамках MNDO, составляют 74 ккал/моль, барьер на этом пути мал или отсутствует. При отрыве такого же фрагмента от шестичленного цикла (рис. 1в) замыкание возникшей в результате этого цепочки $(\text{BO})_3$ в новый цикл невозможно из-за необходимости существенного растяжения жестких связей окружения. При этом затраты энергии (в рамках MNDO) составляют 154 ккал/моль, а в оставшейся цепочке наблюдается четко выраженное, медленно затухающее альтернирование связей, т.е. ее можно рассматривать как сложный донорно-акцепторный комплекс, состоящий из пяти фрагментов $\text{O}=\text{B-OX}$. При увеличении размеров цикла будет ослабляться еще большее количество связей и энергия, необходимая для отрыва одного из его звеньев, может лишь возрасти. Отсюда следует, что при распаде ННС $g\text{-B}_2\text{O}_3$ в первую очередь должны исчезать бороксольные кольца, что согласуется с данными по изменению спектра КР с температурой [15].

В [6] высказывалась гипотеза о возможности межслоевого связывания в $g\text{-B}_2\text{O}_3$ с помощью образования гипервалентных конфигураций (ГВК). Для ее проверки были рассмотрены структуры, изображенные на рис.2 (вариант а - слои представлены треугольниками, вариант б - бороксольными кольцами.)

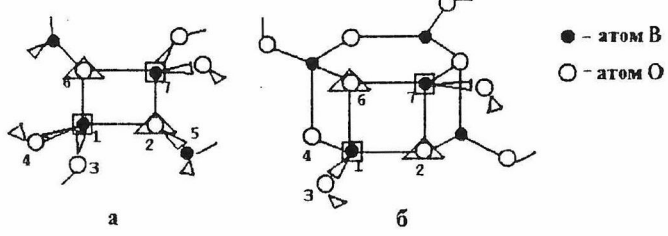


Рис.2. Схематическое изображение кластеров, моделирующих области межслоевого взаимодействия в g - V_2O_3 , посредством образования ГВК.

Найдено, что эти структуры менее стабильны (примерно на 30 ккал/моль), чем изолированные слои ННС, тем не менее они соответствуют мелким локальным минимумам потенциальной поверхности (при преодолении барьера ~ 5 ккал/моль). Связи В-О в гипервалентной области этих конфигураций существенно ослаблены вследствие разрушения π -компоненты - их порядки снижены в 1.5 раза, а длины увеличены на $\sim 0.2 \text{ \AA}$. Эти значения удовлетворительно согласуются с межатомными расстояниями V_4-O_3 (индекс внизу-координационные числа атомов) в кристаллической фазе высокого давления V_2O_3 [16].

Характеристики меж- и внутрислоевых связей в обоих вариантах оказались практически одинаковыми. Отсюда следует, во-первых, что существенных различий в ГВК, образованных при взаимодействии фрагментов ННС, построенных из треугольников VO_3 и борксольных колец, не обнаружено, и во-вторых, что в подобных структурах возможно переключение связей. Например, конфигурация типа 2а может быть сформирована сближением слоев со связями 1-2 и 6-7, а затем вновь разрушиться, но уже с сохранением связей 1-6 и 2-7. При переключении связей в конфигурации типа 2б БК сохраняются, но меняют свою ориентацию. При взаимодействии треугольников VO_3 с БК- V_3O_6 , а также отдельных связей В-О БК при несимметричном их расположении, переключение связей будет приводить к трансформации БК в треугольники VO_3 . Вероятно, возможно и обратное преобразование.

Был проведен расчет вращения мостикового атома кислорода для случаев, когда он располагается между треугольниками VO_3 , БК V_3O_6 и между треугольником и борксольным кольцом. Во всех случаях величина потенциального барьера при вращении не превышает 10 ккал/моль. Это хорошо согласуется с предположением, сделанным в [17], что вращение боркислородной связи ответственно за процесс β -релаксации, энергия активации которого ~8 ккал/моль.

Колебательные спектры фрагментов ННС g-V₂O₃ и дефектов в ней.

Для моделирования колебательного спектра g-V₂O₃ использовали кластер V₃O₈H₈, содержащий треугольник VO₃ и БК V₃O₆. В работе приводятся результаты расчета (частоты колебаний и их относительные интенсивности в ИК-спектре). Рассчитанные величины частот колебаний завышены на 10 - 15 % по сравнению с экспериментом, тем не менее колебательный спектр модельного кластера качественно согласуется с экспериментальным ИК-спектром g-V₂O₃ и передает основные его особенности. Следовательно, данное приближение можно использовать для оценок проявления дефектов ННС в колебательных спектрах g-V₂O₃.

В [6] предполагалось, что появления ГVK (рис.2) может приводить к колебаниям с аномально низкими частотами из-за резкого снижения силовых постоянных связей В-О. Действительно, такое снижение имеет место, однако вследствие увеличения числа связей и перехода от плоской конфигурации к объемной оно оказалось не слишком существенным (на 25 - 30%). Аналогичные изменения отмечаются при переходе к фазе высокого давления с-V₂O₃, однако для стекла такое снижение вряд ли будет заметным вследствие малой стабильности конфигураций типа 2а, 2б и соответственно низкой их концентрации.

Были рассчитаны также колебательные спектры двучленных колец и фрагментов с терминальной двойной связью O=В-OX. Значения их частот и интенсивностей приведены в работе в виде таблиц. Полученные результаты показывают, что колебания двучленных циклов в расплаве V₂O₃ могут проявляться в виде отдельных полос в ИК- и КР-спектрах расплава, однако вследствие низкой стабильности они должны быстро распадаться, и соответствующие интенсивности вряд ли будут значительными. Наиболее вероятные продукты распада ННС g-V₂O₃ - фрагменты типа O=В-OX - дают несколько групп колебаний, соответствующих заторможенному вращению фрагмента O=В-О вокруг связи O-X, деформации валентного угла VOX, изгибу фрагмента O=В-О и растяжению связи В=О. Последняя группа имеет высокую интенсивность, поэтому следует предположить, что валентные колебания двойных связей В=О около 2000 см⁻¹ лучше всего могут подойти для идентификации этих группировок в ИК-спектре.

Изменения в сетке g-V₂O₃ при введении модификатора.

Введение в стеклообразный V₂O₃ окислов щелочных металлов (модификаторов) приводит к появлению новых структурных фрагментов с четырехкоординированными атомами бора и возникновению межслоевых мостиков В-О-В, превращающих ННС стекла из слоистой в трехмерную. Чтобы лучше понять происходящие при этом превращения, необходимо рассмотреть взаимодействие молекулы Li₂O со слоями ННС g-V₂O₃, чтобы выяснить механизм изменения КЧ атомов бора и оценить возможные положения катиона Li⁺ в сетке.

В процессе расчета рассматривалось встраивание молекулы Li_2O между слоями, которые были представлены как треугольниками, так и борксольными кольцами (БК). Потенциальные кривые взаимодействия молекулы Li_2O с одним слоем сетки $g\text{-B}_2\text{O}_3$ для обоих вариантов (треугольник и БК) оказались очень похожими. На начальном этапе сближения молекулы со слоем энергия повышается; после преодоления потенциального барьера $\sim 20 - 25$ ккал/моль отталкивание сменяется притяжением, и минимальное значение энергии достигается при взаимодействии Li_2O с центром кластера, моделирующего фрагмент слоя. При этом величина энергетической стабилизации составляет ~ 40 ккал/моль. На следующем этапе расчета моделировалось присоединение к такому комплексу второго слоя ННС $g\text{-B}_2\text{O}_3$. Согласно полученным результатам, началу сближения соответствует отталкивание, после преодоления энергетического барьера ~ 30 ккал/моль энергия резко падает. Минимуму потенциальной энергии соответствует конфигурация, в которой один из атомов кислорода образует мостик между слоями, а катионы Li^+ располагаются по разные стороны слоев вблизи тетраэдров, преимущественно по ребрам, компенсируя их избыточные заряды, и образуют по две связи с атомами кислорода (рис.3.).

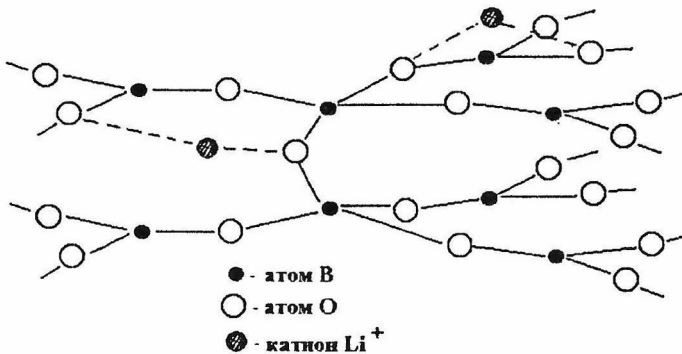


Рис.3. Схематическое изображение междоугового мостика, возникшего в результате внедрения молекулы Li_2O в сетку $g\text{-B}_2\text{O}_3$.

Длины связей В-О в получившихся искаженных тетраэдрах BO_4 составляют $1.44 - 1.52 \text{ \AA}$, а длины связей $\text{Li-O} - 2.0-2.2 \text{ \AA}$, что вполне удовлетворительно согласуется со средним расстоянием В-О и Li-O в кристаллических боратах (1.45 \AA и $1.95-2.14 \text{ \AA}$ соответственно [18,19]). Необходимо отметить, что наличие потенциальных барьеров при внедрении молекулы Li_2O в слой и при присоединении второго слоя может быть следствием погрешностей приближения MNDO.

Расчет основных структурных группировок в системе $B_2O_3-Li_2O$ и моделирование миграции ионов Li в объеме стекла.

Внедрение молекулы Li_2O в ННС $g-B_2O_3$ ведет к изменению структуры на масштабе ближнего порядка. Появляются новые фрагменты, становящиеся основным строительным элементом сетки. Для того, чтобы описать свойства сетки $g-B_2O_3$ с модификатором, необходимо промоделировать структуру и свойства таких фрагментов при разных концентрациях модификатора Li_2O , определить наиболее энергетически выгодные положения катиона в окрестностях тетраэдра BO_4 , возможные пути его перехода из одного метастабильного положения в другое в пределах одной структурной группировки, а также от одного тетраэдра к другому. Для решения этой задачи в качестве модельных кластеров были выбраны структурные элементы, существующие в кристаллических боратах - пентаборатная, триборатная и тетраборатная (состоящая из пентабората и трибората) группы (см. рис.4). С ростом концентрации модификатора наблюдается следующая последовательность смены боратных группировок: пентаборатные \rightarrow триборатные \rightarrow тетраборатные \rightarrow диборатные \rightarrow отд. тетраэдры $BO_4 \rightarrow$ метаборатные цепочки \rightarrow пиробораты и ортобораты. При этом могут сосуществовать сразу несколько видов групп с различной концентрацией.

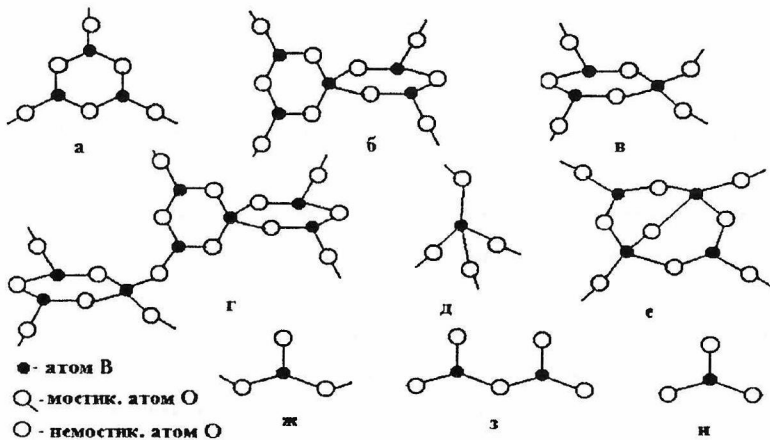


Рис.4. Схематическое изображение структурных групп, встречающихся в кристаллических боратах. а-борксольное кольцо, б-пентаборатная группа, в-триборатная группа, г-тетраборатная группа, д-отдельный тетраэдр BO_4 , е-диборатная группа, ж-элемент метабората, з-пироборат, и-ортоборат.

На первом этапе выполнялась оптимизация геометрической структуры отрицательно заряженного кластера, не содержащего катион металла. Для того, чтобы промоделировать различные варианты построения фрагментов непрерывной неупорядоченной сетки (ННС)

стекла $\text{V}_2\text{O}_{3(1-x)}\text{-Li}_2\text{O}_x$, рассматривались две модификации триборатных и тетраборатных кластеров, отличающиеся ориентировкой ближайшего окружения VO_4 - тетраэдра. В диссертации приводятся рисунки потенциальных кривых движения катиона Li вокруг анионных центров VO_4^- . Представим одну из них на примере пентаборатного кластера (рис.5).

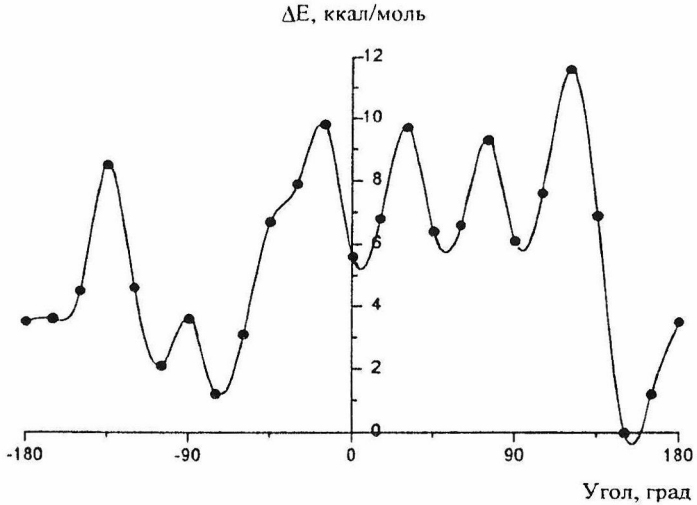


Рис. 5. Потенциальная кривая вращения катиона Li^+ вокруг тетраэдра VO_4^- пентаборатной группы.

В рассмотренных системах катион щелочного металла M^+ располагается преимущественно у ребер тетраэдра VO_4^- . При этом более стабильными (на величину до 4 - 5 ккал/моль) оказываются такие позиции катиона, в которых он может формировать дополнительные связи с атомами кислорода ближайшего окружения. Вследствие таких взаимодействий катион может удаляться от аниона на одно звено O-V-O без существенного повышения энергии. В пентаборатном кластере различные положения катиона отличаются по энергии не более чем на 10 ккал/моль, и он может достаточно легко вращаться вокруг аниона. У трибората одна из позиций заметно стабильнее остальных - на 15 - 20 ккал/моль. Наиболее вероятная причина этой разницы связана с тем, что в основной триборатной конфигурации катион располагается в плоскости грани, образованной двумя хвостовыми ребрами В-О, (перпендикулярной боркосольному кольцу) и занимает наиболее выгодное положение по отношению к обоим угловым фрагментам В-О-В - во внешней полуплоскости каждого из них. В других конфигурациях эти фрагменты взаимно перпендикулярны, и катион уже не может находиться в двух плоскостях В-О-В одновременно. В тетраборатах отталкивание катионов

(присутствие двух катионов связано с наличием двух центров VO_4^-) оказывается значительным, что приводит к дестабилизации наиболее выгодных позиций и затрудняет повороты, вызывающие их сближение и координацию к одному и тому же аниону. В то же время возможны их значительные смещения (от 1/2 до 3/4 полного оборота) вокруг “родного” центра без существенных затрат энергии. В тетраборатах катион может передвигаться от одного аниона VO_4^- к другому, если они расположены рядом и второй катион Li^+ отсутствует.

Переход в противоположную полуплоскость такого участка цепочки фактически запрещен. В узлах, соответствующих пентаборатным и тетраборатным центрам, катион может менять направление движения и переходить на другую цепочку; на триборатных центрах такой переход маловероятен.

Для изучения механизма ионной проводимости необходимо выявить пути перехода катиона от одной боратной группы к другой, т.е. возможные каналы проводимости, и оценить величины возникающих при этом барьеров. Такие пути моделировались с помощью построения цепочек из пентаборатных групп, разделенных борксольным кольцом, или связанных непосредственно друг с другом мостиковыми атомами кислорода, что соответствует разной концентрации модификатора в стекле. Рассматривалось два варианта, когда в системе присутствует только один катион и когда заряд на одном из центров VO_4^- скомпенсирован присутствием второго катиона.

Потенциальные кривые движения катиона вдоль цепи представляют собой чередование максимумов и минимумов (рис.6), причем минимумы соответствуют положениям когда Li^+ координирован к двум атомам кислорода, образуя с ними почти эквивалентные связи. Энергетические барьеры возникают при переходе Li^+ от одной пары атомов кислорода к другой, когда он огибает очередной атом O и связан преимущественно с ним. Наиболее низкоэнергетическими оказываются такие положения, когда Li^+ расположен вблизи одного из тетраэдров. При наличии второго катиона электростатическое взаимодействие между ними не позволяет им сближаться (наблюдается значительный рост энергии), поэтому процесс миграции катионов вероятнее всего реализуется в виде переноса на образовавшуюся вакансию катиона M^+ .

Если в цепочке присутствуют три центра VO_4^- (три соседние вакансии), то катион оказывается “привязанным” к центру кластера, и перевод его на концевые группировки требует значительных затрат энергии. Отсюда следует, что расположение двух вакансий на соседних центрах энергетически невыгодно. При компенсации заряда в центральной части кластера барьеры на пути миграции катиона вдоль цепочки снижаются примерно до таких же значений, что и для фрагмента с двумя центрами VO_4^- .

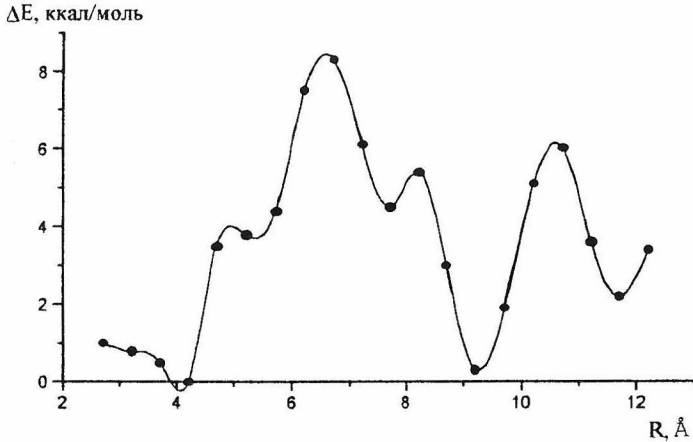
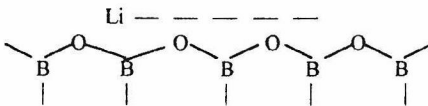


Рис.6. Потенциальная кривая движения катиона Li^+ вдоль цепочки, состоящей из двух пентаборатных группировок и боркосольного кольца между ними при наличии только одного катиона Li^+ (R -расстояние от мигрирующего лития до центра правого цикла).

Таким образом, схему движения катиона вдоль цепочек, сформированных атомами В и О можно представить как перемещение катиона вдоль внешних фрагментов $-\text{O}-\text{B}-$ (пунктиром обозначена траектория движения катиона Li^+).



Эксперименты по ионной проводимости (см. например [20]) показывают, что начиная с концентрации Li_2O примерно 15 моль%, наблюдается рост проводимости и уменьшение соответствующих энергий активации от 27.6 ккал/моль до 13.11 ккал/моль при 60 моль% Li_2O . Рассчитанные значения барьеров при вращении катиона для пентаборатных и тетраборатных кластеров не превышают величины 10-15 ккал/моль, а для триборатных - 27 ккал/моль. Максимальное значение барьера при миграции лития примерно 10 ккал/моль. Эти данные находятся в качественном согласии с экспериментом. Таким образом лимитирующим движением является переход с одной цепочки на другую, т.е. вращение катиона вокруг данного центра.

Свойства кольцевых фрагментов исходной ННС и наиболее энергетически стабильных дефектов в тетраэдрических стеклах $g\text{-SiO}_2$ и $g\text{-GeO}_2$

Согласно современным представлениям, структура "тетраэдрических" стекол AX_2 -типа ($g\text{-SiO}_2$, $g\text{-GeO}_2$, $g\text{-BeF}_2$, $g\text{-ZnCl}_2$ и т.д.) на масштабе БП лучше всего соответствует модели трехмерной ННС по Захариасену, построенной из сочлененных (преимущественно по вершинам) тетраэдров AX_4 . На масштабе среднего порядка ее можно представить как трехмерную сетку, построенную из неплоских циклов $(AX)_n$, (рис.7), сочлененных по атомам А. Для $g\text{-SiO}_2$ и $g\text{-GeO}_2$ наиболее распространенными являются шестичленные кольца, однако достаточно велика вероятность структур с $n = 3 - 8$.

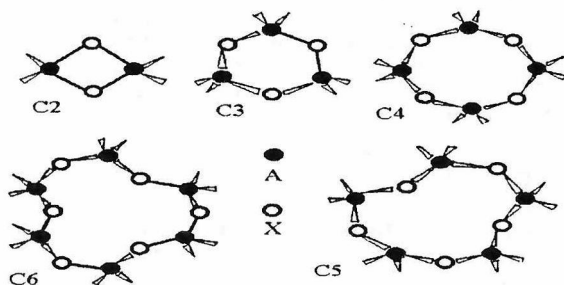


Рис.7. Схематическое изображение внутренней области циклических кластеров C_n .

Для оценки точности полуэмпирических схем и выбора наиболее подходящего варианта приближения предварительно были выполнены неэмпирические и полуэмпирические расчеты малых циклов C_2 - C_4 (рис.7). Они показали, что приближение MNDO хорошо воспроизводит длины связей, но "выпрямляет" угол при мостиковом кислороде, завышает энергию связи А-О и заметно переоценивает величину $\Delta E/n$ (на 40-45%). Поэтому для моделирования стеклообразных SiO_2 и GeO_2 использовалось приближение PM3, которое хотя и завышает межатомные расстояния на 0.03-0.04 Å, тем не менее лучше воспроизводит валентные углы при кислороде и снижает погрешности в описании энергетических характеристик. Основные параметры кольцевых структур и относительные стабильности для оксидных и галогенидных стекол, в сравнении в экспериментом, приведены в таблице 2.

Сравнение характеристик колец C_2 - C_6 (рис.7) показывает, что в обоих случаях цикл C_2 наиболее напряжен, что связано с далеким от оптимальных значениями валентных углов. По мере роста числа звеньев в кольце значения валентных углов приближаются к оптимальным и относительная стабильность циклов выравнивается (см. табл.2). Все же неплоский (гофрированный) цикл C_6 слегка стабильнее других колец. Поскольку относительная стабильность цикла C_3 для $g\text{-GeO}_2$ выше, чем у $g\text{-SiO}_2$, то следует ожидать, что их концентрация в сетке $g\text{-GeO}_2$ будет более высокой.

Табл.2. Длины связей R(AX), Å, валентные (XAX) и торсионные (AXA) углы в градусах и относительные стабильности $\Delta E/n$, ккал/моль, тетраэдрических оксидных и галогенидных стеклообразователей.

| Вещество | R(AX) | $\Theta(XAX)$ | $\Theta(AXA)$ | $\Delta E/n$ |
|---------------------------|-------------|---------------|---------------------------------------|--------------|
| g-SiO₂ | A=Si | X=O | Y=OSiH₃ | |
| C2 | 1.70 | 83 | 97 | 52 |
| C3 | 1.67 | 109-110 | 126 | 67 |
| C4 | 1.66 | 110-112 | 137-140 | 69 |
| C5 | 1.64-1.66 | 111-114 | 141-149 | 70 |
| C6 | 1.64-1.66 | 109-115 | 142-148 | 72 |
| Эксперимент | 1.61-1.63 | 109.5 | 125-147 | - |
| g-GeO₂ | A=Ge | X=O | Y=OGeH₃ | |
| C2 | 1.81 | 88 | 92 | 50 |
| C3 | 1.79 | 113 | 123 | 56 |
| C4 | 1.78 | 115 | 136 | 56 |
| C5 | 1.77-1.78 | 109-115 | 134-140 | 55 |
| C6 | 1.77-1.78 | 108-114 | 134-140 | 57 |
| Эксперимент | 1.72-1.74 | 108-111 | 129-150 | - |
| g-BeF₂ | A=Be | X=F | Y=Be₃F₇ | |
| C2 | 1.68 | 84 | 96 | 22 |
| C3 | 1.66 | 99 | 141 | 29 |
| C4 | 1.64 | 106 | 164 | 30 |
| C5 | 1.64 | 110 | 174 | 31 |
| C6 | 1.64 | 112 | 174 | 30 |
| Эксперимент | 1.53-1.57 | 107-112 | 130-155 | - |
| g-ZnCl₂ | A=Zn | X=Cl | Y=Zn₃Cl₇ | |
| C2 | 2.29 | 101 | 78 | 15 |
| C3 | 2.28 | 118 | 121 | 16 |
| C4 | 2.28-2.29 | 113-115 | 132-137 | 16 |
| C5 | 2.28-2.29 | 105-117 | 136-140 | 16 |
| C6 | 2.29 | 107-110 | 130-141 | 16 |
| Эксперимент | 2.29-2.34 | 100-120 | 120-160 | - |

Для выявления наиболее легко разрушаемых звеньев сетки стекла и выяснения механизма их распада рассматривалось разделение циклов на два фрагмента, причем на первом этапе определялась энергетическая разность между исходным кольцом и возможными осколками, а на втором - наличие потенциального барьера для наиболее выгодных вариантов распада. Различные типы осколков схематически изображены на рис. 8.

Энергетические величины формирования осколков даются в работе в виде таблиц. Среди фрагментов "бездефектной" ННС g-SiO₂, g-GeO₂ цикл C4 является наиболее слабым звеном - для его разделения необходимо затратить в два раза меньше энергии, чем для циклов как меньшего, так и большего размеров. Это связано с тем, что при разрушении C4 возможно формирование новых связей А-О с образованием двучленных циклов, не требующее значитель-

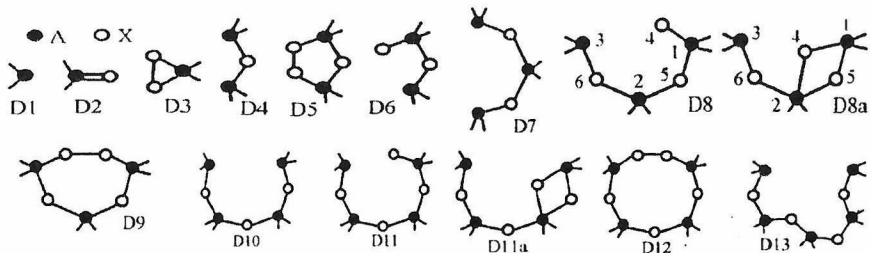


Рис. 8. Схематическое изображение осколков, возникающих при разрушении циклических кластеров.

ной деформации окружения (можно сказать, что происходит не разрыв, а переключение связей). Фрагменты C2 являются наиболее выгодными продуктами распада и для других циклов, но при этом возникают и другие дефекты типа D2, D8a (см. рис.8., табл.3.) и оборванных связей.

Табл.3. Энергии разделения циклов C_n (ккал/моль) на различные осколки для $g\text{-SiO}_2$ и $g\text{-GeO}_2$. В скобках приведены скорректированные значения; t - триплетное состояние.

| Цикл | Осколки | SiO_2 | GeO_2 | Цикл | Осколки | SiO_2 | GeO_2 |
|------|-----------|----------------|----------------|------|------------|----------------|----------------|
| C2 | 2D2 | 104 | 101 | C5 | D3 + D10 | - | 129 |
| C2 | D1 + D3 | 153 | 111 | C5 | D4t + D9t | - | 141 |
| C3 | D1 + D5 | 171 | 105 | C5 | C2 + D8 | 212 | 139 |
| C3 | D2 + C2 | 102 | 80 | C5 | C2 + D8a | 152 | 110 |
| C3 | D3 + D4 | - | 155 | C5 | C2 + D8t | 165 | 98 |
| C3 | D3 + D4t | - | 130 | C5 | D5 + D7t | 216 | 113 |
| C4 | D1 + D9 | - | 127 | C6 | D1 + D15 | - | 151 |
| C4 | D1 + D9t | - | 137 | C6 | D1 + D15t | - | 141 |
| C4 | D2 + D8 | - | 163 | C6 | D2 + D14 | - | 177 |
| C4 | D2 + D8a | 168 | 125 | C6 | D2 + D14t | - | 132 |
| C4 | D2 + D8t | 186 | 129 | C6 | D3 + D13 | - | 135 |
| C4 | D3 + D7t | - | 131 | C6 | D3 + D13t | - | - |
| C4 | 2C2 | 89 | 41 | C6 | D4t + D11t | - | 149 |
| C4 | D4 + D5 | - | 124 | C6 | D5 + D10t | - | 116 |
| C4 | D4t + D5 | 206 | 105 | C6 | C2 + D11 | 195 | 155 |
| C5 | D1 + D12 | - | 137 | C6 | C2 + D11t | 181 | 105 |
| C5 | D1 + D12t | - | 137 | C6 | C2 + D11a | 189 | 134 |
| C5 | D2 + D11 | - | 170 | C6 | 2D8 | - | 218 |
| C5 | D2 + D11a | - | 157 | C6 | 2D8a | 211 | 129 |
| C5 | D2 + D11t | - | 128 | C6 | 2D8t | 245 | 145 |
| C5 | D3 + D10t | - | - | C6 | D7t + D9t | - | 146 |

В диссертации были рассмотрены участки потенциальных поверхностей объединения наиболее вероятных осколков. Эти расчеты показали, что барьеры на пути наименее

энергоемких вариантов распада фрагментов исходной ННС малы или отсутствуют, и основным энергетическим фактором оказывается разница стабильности.

Результаты, полученные для SiO_2 и GeO_2 , имеют много общего в качественном плане и различаются в основном количественно - фрагменты ННС $g\text{-GeO}_2$ оказываются существенно менее прочными, как правило в 1.5 - 2 раза. Вероятно, эти различия обусловлены не только более низкой энергией взаимодействия фрагментов, но и меньшими значениями валентных углов при кислороде в GeO_2 , что дает более широкие возможности для релаксации ННС при формировании дефектов.

Структура гипервалентных конфигураций в $g\text{-SiO}_2$ и $g\text{-GeO}_2$.

В [6] было высказано предположение о существовании в структуре стекол дефектов типа гипервалентных конфигураций (ГВК). В состав ГВК входят не обычные ковалентные, а более растянутые и следовательно более "мягкие" связи, чья деформация проходит значительно легче. При их участии исчезновение одних конфигураций и появление других требует меньших затрат энергии, чем в перегруппировках с разрывом связи. ГВК могут возникать при взаимодействии дефектов друг с другом или с валентно-насыщенными участками поверхности разлома сетки. Чаще всего они не соответствуют особым точкам потенциальной поверхности и при оптимизации трансформируются в структуры, характерные для бездефектной ННС. Однако в некоторых случаях возможно возникновение метастабильных конфигураций, соответствующих локальным минимумам потенциальной поверхности. Впервые ГВК были получены в расчетах Дианова Е.М. и сопр. (см. напр. [21]). Рассмотрим их свойства на примере $g\text{-SiO}_2$ и $g\text{-GeO}_2$ подробнее.

В качестве исходного элемента для моделирования валентно-насыщенных фрагментов поверхности разлома ННС был использован шестичленный цикл С6, поскольку он является наиболее стабильным и распространенным структурным элементом стекол AO_2 -типа. Замена его ближайшими соседями (С5 или С7) не должна приводить к существенным изменениям результатов вследствие сходства их характеристик. При моделировании фрагмента поверхности разлома "срезается" та часть ННС, которая находится над циклом. При этом оборванные связи, возникающие над С6 и в его ближайшем окружении, замкнуты друг на друга, что формирует вокруг С6 циклы С2. В результате получается кластер С6S (рис. 9), не содержащий оборванных связей - все его атомы имеют обычные координационные числа (КЧ): 4 для А и 2 для О, т.е. A_4 и O_2 . 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 таких кластерах оказывается значительным (~50 - 60), и их расчеты могут быть выполнены лишь в рамках полуэмпирических подходов.

Сравнительные расчеты малых кластеров показали, что в этих системах полуэмпирическое приближение РМЗ правильно передает возможность существования и особенности геометрического строения гипervalентных конфигураций, но для $g\text{-SiO}_2$ переоценивает, а для $g\text{-GeO}_2$ - недооценивает их энергетическую стабильность.

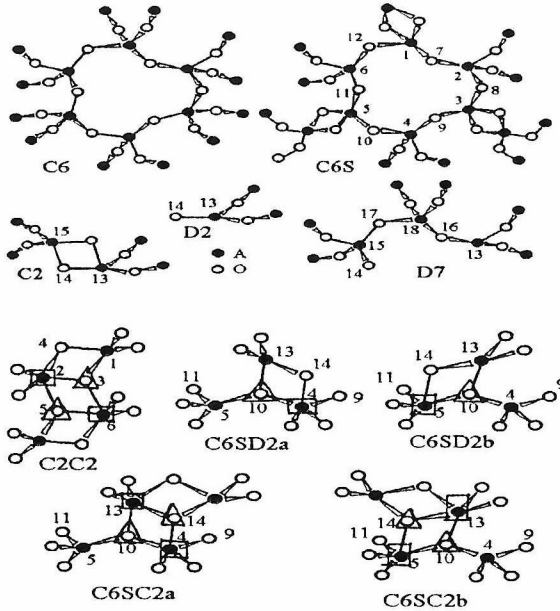


Рис.9. Схематическое изображение участка поверхности разлома и исходных дефектов типа оборванных связей и ГВК.

Объединение моделирующего поверхность кластера C6S и цепочки D7 приводит к формированию метастабильных структур с повышенным КЧ атомов в области контакта и сохраняет высокую полярность дефекта D7. Величина дипольного момента подобной конфигурации составляет 17-18D. Ее энергия существенно ниже суммы энергий отдельных кластеров - на величину, близкую к энергии разрыва связи. Стабилизация, хотя и более слабая, происходит и при "слипании" фрагмента поверхности C6S с дефектами типа D2 и C2 с образованием гипervalентных областей (рис.9 - C6SC2a, C6SD2a). Понижение энергии оказывается тем сильнее, чем больше валентно-ненасыщенных атомов содержит дефект.

В конфигурации, возникающей при объединении D2 и C6S (C6SD2a, C6SD2b), характеристики вновь образованных и уже существовавших связей становятся почти одинаковыми. Это означает, что в такой группировке практически таких же затрат энергии, что

и восстановление первоначального состояния, требуют другие варианты распада, меняющие направление разлома. Для гипервалентных дефектов C6SD2a, C6SD2b возможна трансформация ГВК в структуры с обычными КЧ атомов А и О. С целью ее изучения проводилось сканирование потенциальной поверхности, соответствующей растяжению гипервалентных связей 4-10 и 5-10 (рис. 9. C6SD2a, C6SD2b). Результаты моделирования даны в работе в виде таблиц. При трансформации ГВК в основную структуру на потенциальной поверхности присутствует два близких по энергии минимума, разделенных невысоким потенциальным барьером (рис. 10).

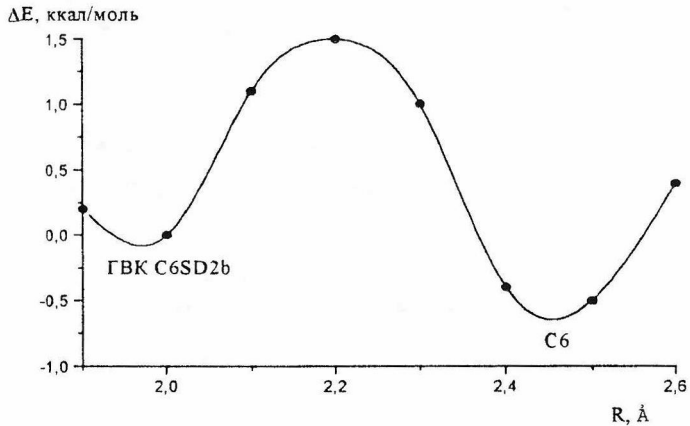
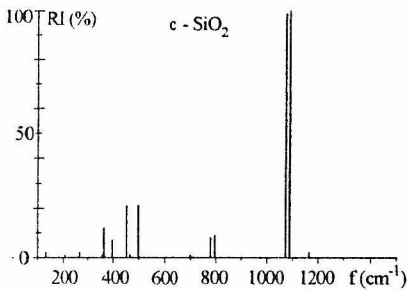


Рис. 10. Потенциальная кривая трансформации ГВК C6SD2b в обычную конфигурацию для g-GeO₂.

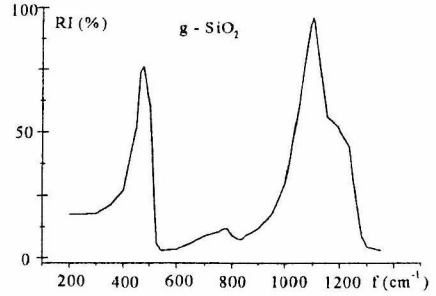
Такой нежесткий, двухъямный потенциал соответствует свойствам “мягких атомных конфигураций”, необходимых для объяснения низкоэнергетических, низкотемпературных возбуждений в стеклах в теории Клингера и Карпова [22,23]. В случае ГВК, построенных с участием двучленного цикла C2 на потенциальной поверхности наблюдаются два или три минимума, менее стабильные, чем исходная конфигурация. В структурах типа C6SC2 переход от ГВК к обычным делает возможным смещение границ кластера на расстояние порядка трех - четырех длин связей О-А за счет выпрямления петель 10-13-15-14-4 без больших затрат энергии (~20 ккал/моль). Таким образом, одна из наиболее вероятных ролей таких дефектов - переключение связей в процессе трансформации ННС, обеспечивающее значительное изменение локальной структуры без больших затрат энергии, а другая - низкоэнергетические возбуждения.

Колебательные спектры структурных фрагментов и дефектов типа ГВК в $g\text{-SiO}_2$ и $g\text{-GeO}_2$

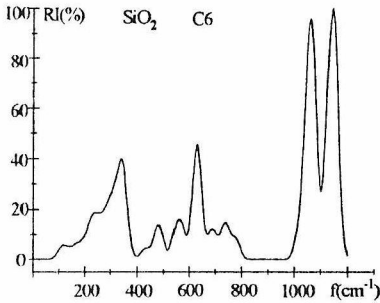
Для оценки возможности проявления ГВК в ИК-спектрах стекол в рамках MNDO-PM3 были рассчитаны колебательные спектры исходных фрагментов непрерывной неупорядоченной сетки и наиболее вероятных дефектных структур, возникающих в стеклообразных SiO_2 и GeO_2 (см. рис.11).



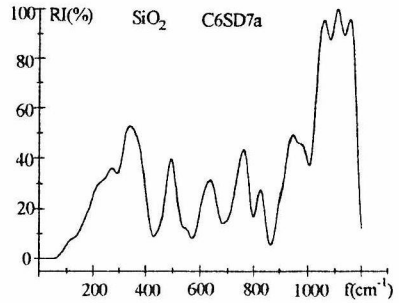
а



б



в



г

Рис.11. Экспериментальные (а,б) по [24] и расчетные (в,г) частоты колебаний и относительные интенсивности ИК - спектра (кольца С6 на рис.7) (в) и метастабильной ГВК (С6SD7а на рис.9) (г) в $g\text{-SiO}_2$.

Найдено, что колебания циклических фрагментов С3 - С6 дают картину, близкую в качественном плане к колебательным спектрам кристаллических модификаций с четырехкратно

координированными атомами Si и Ge, для которых характерно наличие трех полос с широкими промежутками между ними. У двучленного цикла C2 возникает еще одна интенсивная полоса между группами колебаний в области высоких и средних частот. Для гипервалентных дефектных структур характерен еще больший разброс частот (рис.11), причем промежутки между основными полосами оказываются заполненными, что делает рассчитанный спектр более сходным со спектром стекла.

Отличительными особенностями спектра КР $g\text{-SiO}_2$ являются узкие и высокоинтенсивные пики D_1 (495 см^{-1}) и D_2 (606 см^{-1}), природа которых дискутируется в литературе до сих пор. В работе проводился неэмпирический расчет колебательных спектров структурных фрагментов, колебания которых могут приводить к появлению этих линий. Полученные результаты показали, что наиболее вероятный источник формирования линий D_1 и D_2 - симметричные колебания атомов кислорода в циклах C4 и C3, что подтверждает точку зрения [25,26]. Что касается колебаний других обсуждавшихся дефектов, то ни по величинам частот, ни по их интенсивности в спектре КР они не согласуются с линиями D_1 и D_2 .

Изменения в структуре $g\text{-SiO}_2$ при введении модификатора.

Расчет взаимодействия молекулы Li_2O с мостиком Si-O-Si показал, что образование немостикового кислорода при введении в стекло модификатора, проходит через переходное состояние, когда формируется ГВК с пятикоординированным атомом Si (существование которой предполагалось в [6]). Данной конфигурации соответствует локальный минимум. Дальнейшая трансформация мостиковой структуры приводит к распаду кластера на два отдельных фрагмента, в которых немостиковые атомы кислорода замыкаются катионами Li^+ [27]. При участии гипервалентной конфигурации для создания немостикового кислорода затрачивается меньше энергии, чем при прямом разрыве связи Si-O. В отличие от стеклообразного V_2O_3 , в данном случае введение модификатора приводит к ослаблению ННС.

Сравнение параметров кольцевых структур и наиболее энергетически стабильных дефектов в тетраэдрических $g\text{-BeF}_2$ и $g\text{-ZnCl}_2$.

Для галогенидных стекол методика моделирования их структуры была аналогична случаю оксидных стекол. Сравнение результатов расчетов малых калибровочных кластеров неэмпирическим и полуэмпирическим методами показало, что для $g\text{-BeF}_2$ более удачным оказывается приближение MNDO, а для $g\text{-ZnCl}_2$ - PM3, тем не менее они дают систематические погрешности, которые необходимо учитывать при анализе полученных с их помощью результатов. С этой целью была выработана схема корректировки результатов, полученных в

рамках полуэмпирических подходов. Следует отметить, что она не меняет полученной в расчетах качественной картины.

Характеристики циклических кластеров C_n приведены в диссертации в виде таблиц. Для $g\text{-BeF}_2$ картина очень похожа на оксидные стекла: характеристики циклов с количеством звеньев более трех почти одинаковы, трехзвенный цикл C_3 является чуть более напряженным и имеет немного меньшую величину $\Delta E/n$, двучленный цикл C_2 является наиболее напряженным и наименее стабилен (табл.2). По аналогии с оксидными стеклами можно ожидать, что кольца $C_3\text{-}C_7$ присутствуют в ННС $g\text{-BeF}_2$ в значительных концентрациях. Параметры кластеров C_n , моделирующих исходную ННС $g\text{-ZnCl}_2$ почти одинаковы для всех рассмотренных колец. Вероятность появления различных циклов в ННС $g\text{-ZnCl}_2$ должна определяться главным образом удобством объединения отдельных фрагментов в непрерывную трехмерную структуру. Тем не менее вследствие меньшей разницы величин относительной стабильности двучленных и более крупных циклов у $g\text{-ZnCl}_2$ по сравнению с $g\text{-BeF}_2$ можно ожидать, что вероятность реберного сочленения тетраэдров у $g\text{-ZnCl}_2$ выше, чем у $g\text{-BeF}_2$.

При моделировании разрушения циклов было найдено, что формирование заряженных и ЭПР-активных дефектов невыгодно (табл.4). Более низкоэнергетическими оказываются такие варианты распада, при которых мостиковые связи А-Х-А трансформируются в обычные с образованием осколков типа D_2, C_2, D_6, D_8 и т.д. (рис.8.) в синглетных состояниях. У $g\text{-BeF}_2$ наиболее стабилен осколок D_2 , но с ним конкурирует C_2 , хотя его напряженность растет

Табл. 4. Энергии разделения циклов C_n (ккал/моль) на различные осколки для $g\text{-BeF}_2$ и $g\text{-ZnCl}_2$. В скобках приведены скорректированные значения; d - дублетное состояние.

| Цикл | Фрагменты | BeF_2 | | ZnCl_2 | | Цикл | Фрагменты | BeF_2 | | ZnCl_2 | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|----------------------------------|----------------|-----|-----------------|--------|---------|-----------|----------------|---------|-----------------|---------|----|----|-------|-----|----|----|--------|----|----|----|
| | | MNDO | PM3 | MNDO | PM3 | | | MNDO | PM3 | MNDO | PM3 | | | | | | | | | | |
| C2 | 2D2 | 38 | 11 | 25 | C5 | D2+D11 | 76 | 18 | 34 | C6 | D2+D14 | 76 | 20 | 34 | | | | | | | |
| | D1d+D3d | 215 | 52 | 106 | | D2+D11a | 95 | 22 | 34 | | D2+D14a | 99 | 25 | 35 | | | | | | | |
| | D1 ⁺ +D3 ⁻ | 232 | 106 | 181 | | C2+D8 | 81 | 11 | 20 | | C2+D11 | 85 | 10 | 25 | | | | | | | |
| C3 | D1d+D5d | 254 | 43 | 89 | C2+D8a | 95 | - | 18 | C2+D11a | 105 | - | 24 | C4 | D2+D8 | 73 | 21 | 34 | D6+D11 | 91 | 24 | 40 |
| | D1 ⁺ +D5 ⁻ | 245 | 94 | 161 | D6+D8 | 88 | 21 | 37 | D2+D8a | 87 | - | 32 | | D2D8 | 92 | 28 | 42 | | | | |
| | D2+C2 | 50 | 5 | 22 | D6+D8a | 103 | - | 34 | 2C2 | 61 | 5 | 8 | | 2D8a | 124 | - | 35 | | | | |
| | D2+D6 | 62 | 18 | 35 | D2+D8 | 73 | 21 | 34 | 2C6 | 82 | 28 | 38 | | | | | | | | | |
| | D3d+D4d | 260 | 77 | 109 | D2+D8a | 87 | - | 32 | | | | | | | | | | | | | |
| D3 ⁺ +D4 ⁻ | 216 | 92 | 154 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

при увеличении размеров исходного цикла. При разрушении ННС $g\text{-ZnCl}_2$ возникают дефекты того же типа, что и для $g\text{-BeF}_2$: фрагменты D_2 , деформированные циклы C_2 и незамкнутые

цепочки, обладающие высокими значениями дипольных моментов до 20 Д (рис.8.). Электронная структура таких цепочек лучше всего соответствует сложному донорно-акцепторному комплексу фрагментов D2. Трансформация “открытых” структур D8, D11 и т.д. в гипервалентные D8a, D11a (рис.8.) для g-BeF₂ и g-ZnCl₂ далеко не столь выгодна, как у оксидов, и требует дополнительных затрат энергии; гипервалентные конфигурации соответствуют очень мелким (в несколько ккал/моль) локальным минимумам.

Чтобы определить наличие барьера на пути трансформации исходных циклов в изолированные фрагменты, рассматривались участки потенциальных поверхностей, соответствующие постепенному сближению наиболее вероятных осколков. В g-BeF₂ в рамках приближения MNDO на пути трансформации D₂+C₂⇒C₃, D₂+C₃⇒C₄, C₂+C₂⇒C₄ существуют барьеры от 7 до 25-30 ккал/моль, но в рамках неэмпирического подхода эти барьеры исчезают. У g-ZnCl₂ в рамках приближения PM3 взаимодействие D₂+C₂ или D₂+C₃ ведет к формированию ГВК, которая трансформируется в соответствующий цикл после преодоления небольшого (~10 ккал/моль) барьера. Однако в рамках неэмпирического подхода такая структура не образуется - фрагмент D₂ без барьера внедряется в C₂ или C₃ с формированием цикла большего размера. Отсюда следует, что трансформация C₃⇒C₂+D₂ или C₄⇒C₃+D₂ должна идти без барьера. В неэмпирическом расчете комплекс из двух циклов C₂ не образуется, следовательно в g-ZnCl₂ барьер на пути трансформации C₄⇒2C₂ сохраняется.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ.

1. Найдено, что во всех рассмотренных оксидных и галогенидных системах длины и порядки связей, валентные и торсионные углы, относительные стабильности основных структурных фрагментов сетки для данного класса соединений почти не зависят от количества полиэдров в рассмотренном кластере. Так, для «тетраэдрических» стеклообразователей (SiO₂, GeO₂, BeF₂, ZnCl₂) эти характеристики практически одинаковы для циклов с количеством звеньев три и выше. Аналогичное сходство наблюдается для фрагментов ННС стеклообразного В₂О₃, построенных из треугольников и боркосольных колец.
2. Тем не менее разрушение основных структурных фрагментов происходит разными способами, и некоторые из них удается разделить на отдельные осколки с гораздо меньшими затратами энергии, чем остальные. Например, для g-SiO₂, и g-GeO₂ такими «слабыми звеньями» являются четырехчленные циклы, а для g-B₂O₃ - боркосольные кольца. Эта специфика определяется возможностью формирования в возникающих при распаде осколков новых связей взамен разрушаемых без существенной деформации сохранившейся части сетки. Такая трансформация реализуется с помощью промежуточных ГВК, в которых координационные числа атомов, участвующих в переключении связей, повышены.

3. Наиболее вероятными продуктами распада ННС рассмотренных систем являются двучленные циклы в сочетании с фрагментами типа $-O=V-O-$, $O=A<$, $X-A<$ ($X-F, Cl$, $A-Be, Zn$) и незамкнутыми цепочками. Потенциальные барьеры на пути их формирования малы или отсутствуют.
4. Показана возможность существования метастабильных дефектов типа гипервалентных конфигураций (ГВК), участвующих в процессе перестройки сетки. В стеклообразном V_2O_3 такие конфигурации образуются в результате межслоевого взаимодействия или при внедрении осколка $O=V-O-$ в соседний слой. С их помощью внутрислоевые связи трансформируются в межслоевые, что приводит к превращению слоисто-двумерной ННС в трехмерную. В стеклообразных SiO_2 и GeO_2 ГВК могут формироваться при взаимодействии осколков ННС как друг с другом, так и с валентно-насыщенными фрагментами ННС. В ряде случаев преобразование ГВК в обычную структуру связано с преодолением небольшого (менее 10 ккал/моль) барьера, при этом возникает нежесткая система с двухъямным мягким атомным потенциалом. Если ГВК сформирована с участием незамкнутой цепочки, то такой дефект оказывается высокополярным. Гипервалентные конфигурации в $g-BeF_2$ не образуются, а в случае $g-ZnCl_2$ их образование возможно лишь при внешнем воздействии, удерживающем такие структуры от распада.
5. Расчет ИК-спектров различных структурных фрагментов оксидных стекол показал, что колебания малонапряженных циклов C3-C6 формируют три интенсивные полосы, разделенные промежутками $200-250\text{ см}^{-1}$, что в качественном плане соответствуют спектрам кристаллических модификаций. Учет колебаний двучленных циклов и метастабильных дефектов типа ГВК приводит к заполнению промежутков между полосами и приближает модельный спектр к спектру стекла. Подтверждено, что вероятными источниками формирования острых интенсивных пиков D_1 и D_2 в спектрах КР $g-SiO_2$ и $g-GeO_2$ являются симметричные колебания атомов кислорода в циклах C4 и C3. У $g-V_2O_3$ переход от обычных структур к ГВК приводит к снижению частот колебаний примерно в той же степени, что и в эксперименте при переходе к фазе высокого давления. Расчет показал, что появление в высокотемпературных расплавах осколков $O=V-O-$ должно проявляться в виде полосы в области $\sim 2000\text{ см}^{-1}$.
6. Подтверждено, что введение модификатора по-разному влияет на изменения в сетке стеклообразных V_2O_3 и SiO_2 . В $g-SiO_2$ образуются немостиковые атомы кислорода, что приводит к деполимеризации сетки. В $g-V_2O_3$ при введении Li_2O формируются искаженные тетраэдры с внешней стороны угловых фрагментов $-O-V-O-$, образуя связи с двумя атомами кислорода. Возможна миграция катиона щелочного металла M^+ вдоль цепочек $-O-V-O-$ к другому тетраэдру, если в его окрестностях катион отсутствует. В узлах, соответствующих

пентаборатным и тетраборатным центрам, катион может менять направление движения и переходить на другую цепочку; на триборатных центрах такой переход маловероятен.

Список цитированной литературы.

1. А.К.Райт. //Физ.Хим.Стекла т24.1998.№3.с.218-265.
2. Ф.Х.Гаскелл. // Физ.Хим.Стекла т24.1998.№3.с.266-277.
3. G.Lucovsky. //J.Non-Cryst. Sol. v106.1988.№1-3.
4. S.R.Elliott. //J.Non-Cryst. Sol. v106.1988.№1-3.
5. L.Cervinka. // J.Non-Cryst.Sol. v106.1988.№1-3.
6. С.А.Дембовский, Е.А.Чечеткина «Стеклообразование» М. Наука 1990. 278 с.
7. M.J.S.Dewar, W.Thiel. //J.Amer.Chem.Soc. v99.1977.№15.p.4899-4907.
8. M.J.S.Dewar, M.K.Holloway, G.L.Grady, J.J.P.Stewart. //Organomet. V5.1986.№7.p.375.
9. J.J.P.Stewart. //J.Comput.Chem. v10.1989.p.209-264.
10. M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz et al. //J.Comput.Chem. v14.1993.p.1347.
11. M.J.Frish, G.W.Trucks, H.B.Schlegel et al. //Gaussian (Revision D.1), Gaussian Inc., Pittsburg PA, 1995.
12. W.J.Stewens, H.Basch, M.Krauss. //J.Chem.Phys. v81.1984.p.6026.
13. A.C.Hannon, D.I.Griemly, R.A.Hulme, A.C.Wright, R.N.Sinclair //J.Non-Cryst. Sol. v177. 1994.p.299
14. С.В.Немилов. //ФТТ т6.№5.1964.с.1375-1379.
15. G.E.Walrafen, M.S.Hokmabadi, P.N.Krishnan, S.Guha, R.G.Munro. //J.Chem.Phys. v79.1983.p.3609-3620.
16. С.Т.Prewit, R.D.Shannon. //Acta Cryst. B24.1968.p.869-874.
17. В.А.Ломовской, Г.М.Бартенев //Физ.Хим.Стекла. т18.1992.№4.с.1-10.
18. J.Krogh-Moe. //Acta Cryst. B15.1962.p.190-194.
19. J.Krogh-Moe. //Acta Cryst. B24.1968.p.179-181.
20. H.L.Tuller, D.P.Button. Proc. Int. Conf. On Transport-structure relations in fast ion and mixed conductors //ed. Poulsen F.W., Anderson N.H., Clause K., Skaarup S., Sorensen O.T. //Riso Nat. Lab. Denmark. 1985. p.119
21. В.Б.Сулимов, В.О.Соколов, Е.М.Дианов, Б.Пумеллек //Квант.Электр. т.23.1996.№11. с.1013-1019.
22. M.I.Klinger. //Phys.Rep. v165.1988.№2.p.275-397.
23. М.И.Клингер. //Физ.Хим.Стекла. т18.1992.№5.с.25-42.
24. R.A.Barrio, F.L.Galeener, E.Martinez, R.J.Elliott. //Phys.Rev.B v48.1993.p.15672-16588.
25. F.L.Galeener. //Sol.St.Comm. v44.1982.p.1037.
26. Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатьев И.С. Колебательные спектры сложных окислов. Л.: Наука. 1975. 296 с.
27. Hannon A.C., Vessal B., Parker J.M. //J.Non-Cryst.Solids. 1992. V.150 P.97-102.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях.

1. А.С.Зюбин, С.А.Дембовский, О.А.Кондакова. Квантово-химическое исследование разрушения непрерывной неупорядоченной сетки в стеклообразном V_2O_3 . //Журнал неорганич. химии 1996. Т.21, №5. С.804-812.

2. А.С.Зюбин, О.А.Кондакова, С.А.Дембовский. Квантово-химическое моделирование трансформации непрерывной неупорядоченной сетки в стеклообразном GeO_2 //Физика и химия стекла, 1997. Т.23. №1. С.85-97.
3. А.С.Зюбин, С.А.Дембовский, О.А.Кондакова, С.А.Козюхин. Квантово-химическое исследование свойств непрерывной неупорядоченной сетки в «тетраэдрических» стеклах AX_2 -типа. //Тезисы докл. Научного семинара, посв. памяти проф. Тарасова В.В. «Новые идеи в физике стекла». Москва. 1997. с.21-22.
4. А.С.Зюбин, О.А.Кондакова, С.А.Дембовский. Квантово-химическое моделирование разрушения непрерывной неупорядоченной сетки в стеклообразных BeF_2 и ZnCl_2 . // Тезисы докл. Научного семинара, посв. памяти проф. Тарасова В.В. «Новые идеи в физике стекла». Москва. 1997. с.22-23.
5. А.С.Зюбин, О.А.Кондакова, С.А.Дембовский. Квантово-химическое моделирование разрушения непрерывной неупорядоченной сетки в стеклообразном BeF_2 . //Журнал неорганич. Химии 1998. Т.43. №6. с.1025-1030.
6. A.S.Zyubin, S.A.Dembovsky, O.A.Kondakova. Quantum chemical study of the network modification in vitreous B_2O_3 . //J.Non-Cryst.Sol. 1998. V.224. P.291-298.
7. A.S.Zyubin, S.A.Dembovsky, O.A.Kondakova, S.A.Kozyuchin. Quantum chemical investigation of network properties in «tetrahedral» AX_2 Glasses. //Electr. Proceed. of 18th Congress of the Amer. Ceramic Soc., San Francisco, Calif., USA, July 5-10, 1998.
8. О.А.Кондакова, А.С.Зюбин, С.А.Дембовский. Quantum chemistry study of the mechanism of ionic conductivity in alkali borate glasses //Тезисы межд. конф. «Стекла и твердые электролиты». С.-Петербург. 17-19 мая 1999г. с.133.
9. А.С.Зюбин, О.А.Кондакова, С.А.Дембовский. Квантово-химическое моделирование свойств непрерывной неупорядоченной сетки в стеклообразном ZnCl_2 . //Журнал неорганич. Химии 1999. Т.44. №6. с.977-983.
10. А.С.Зюбин, С.А.Дембовский, О.А.Кондакова. Квантово-химическое исследование колебательных спектров структурных фрагментов в стеклообразных SiO_2 и GeO_2 . //Физика и химия стекла. 1999. Т.25. №4. с.435-444.
11. О.А.Кондакова, С.А.Дембовский, А.С.Зюбин. Квантово-химическое моделирование внедрения молекулы Li_2O в стеклообразные B_2O_3 и SiO_2 . // Физика и химия стекла. 1999. Т.25. №5. с.583-593.
12. А.С.Зюбин, О.А.Кондакова, С.А.Дембовский. Квантово-химическое исследование подвижности ионов щелочных металлов в щелочноборатных стеклах. //Электрохимия. 1999. Т. 35 №9. С.104-117.
13. С.А.Дембовский, А.С.Зюбин, О.А.Кондакова. Дефекты типа гипервалентных конфигураций в стеклах и их проявление в свойствах. //Тез.межд.конф. «Термодинамика и химическое строение стекол и расплавов» С.-Петербург 7-9 сентября. 1999г. с.82.

