

МОДЕЛЮВАННЯ КЛАСТЕРІВ З ПОДВІЙНИМИ ЗВ'ЯЗКАМИ В СКЛАХ As-S

В.Т. Бойко, О.Й. Шпотюк
*Науково-виробниче підприємство „Карат”,
вул. Стрийська, 202, Львів, Україна*

Розроблено підхід для опису структурних особливостей халькогенідних стекл, що базується на оцінці енергетичної вигідності склоформуючих структурних одиниць. В рамках цього підходу два (або три) катіона формують кластери. При їх поєднанні вони відображають весь каркас склоподібної матриці. Порожнинні структури складаються з самозамкнуті кластерів, що утворюють так звані порожнинні (cage) кластери. Ймовірності утворення можливих кластерів оцінюються відносно середньої енергії кластерів по відношенню до числа атомів, з яких він складається, та середньої координації.

Цей підхід випробуваний на прикладі пірамідальних та тетраедричних кластерах системи As-S. Для отримання загальної енергії кластерів були проведені квантово-механічні обрахунки в базисі RHF/6-311G* за допомогою програми HyperChem Professional 8.0.

В халькогенідних склах системи As-S дефекти пов'язані з можливими відхиленнями від повного насичення ковалентних зв'язків в сітці. Ці дефекти можуть виникнути, якщо замість ковалентного зв'язку утворюється подвійний зв'язок, призводячи до появи аномально координованих квазі-тетраедричних одиниць $S=AsS_{3/2}$. Проведені обчислення свідчать, що квазі-тетраедрична структура з середнім координаційним числом 2.286 є менш енергетично вигідною в сітці As-S, ніж звичайний склоформуючий кластер. Таким чином, існування дефектів на основі подвійних ковалентні зв'язків є малоімовірним в склоподібній системі As-S.