

Роль точечных дефектов в фоточувствительности фосфоросиликатного стекла, насыщенного водородом

Ю.В.Ларионов

Показано, что модификация точечных дефектов насыщенного водородом фосфоросиликатного стекла (ФСС) не является определяющей причиной его фоточувствительности. Фотохимическая реакция, в которой происходит двухэтапная модификация точечных дефектов и реализуется эффект предэкспонирования, не способна объяснить наведение показателей преломления (ПП). По-видимому, важнейшая роль в наведении ПП принадлежит изменениям сетки ФСС. Приведены результаты экспериментов, подтверждающих сложную динамику перестройки сетки в ходе экспонирования ФСС.

Ключевые слова: фоточувствительность, фосфоросиликатное стекло, дефекты стекла, наведенный показатель преломления, предэкспонирование, двухэтапная фотохимическая реакция.

1. Введение

Для создания волоконных ВКР-лазеров и усилителей особый интерес представляют световоды из фосфоросиликатного стекла (ФСС), в которых стоков сдвиг частоты много больше, чем у световодов из германосиликатного стекла (ГСС) и других силикатных стекол [1].

Однако фоточувствительность ФСС, необходимая для наведения в нем показателя преломления (ПП) внутри волоконных брэгговских решеток (БР), заметно меньше, чем в других кварцевых стеклах [2]. Поэтому БР записывают при насыщении ФСС водородом, облучая волокно излучением с длиной волны λ не более 193 нм. При этом изменяются другие свойства стекла, в частности происходит наведение оптических потерь, уменьшающих эффективность работы волоконного лазера или усилителя. В насыщенном водородом ФСС заметно усложняется процесс наведения ПП, протекающий в виде двухэтапной фотохимической реакции, в которой участвуют три типа точечных дефектов. Этот процесс проявляется также в виде эффекта предэкспонирования. Механизм фоточувствительности ФСС, который предстоит создать, должен описывать все обнаруженные на сегодня явления, сопровождающие наведение ПП.

Для объяснения механизма наведения ПП в силикатных стеклах существуют два подхода [3]. В основе одного из них лежит модификация в ходе экспонирования точечных дефектов стекла (центров окраски), изменение поляризуемости которых и определяет наведение ПП. Считается, что этот механизм обеспечивает основную часть наведенного ПП (НПП) в ГСС и в некоторых других силикатных стеклах. Однако в ФСС поиск таких дефектов долгое время был безуспешным, и только недавно авторы [4] сообщили об обнаружении фосфорного кислородно-дефицитного центра (ФКДЦ) с полосой поглощения

в ВУФ диапазоне спектра, модификация которого могла бы объяснить фоточувствительность этого стекла. В другом подходе наведение ПП объясняется фотоиндуцированной перестройкой сетки стекла. Признаком перестройки сетки стекла в ФСС может быть изменение координационного числа атомов фосфора в ходе экспонирования (атом фосфора может связываться либо с четырьмя, либо с пятью атомами кислорода), и это вызывает перестройку кольцевых структур. В [5] экспериментально подтверждено изменение среднего координационного числа атомов фосфора в ходе экспонирования ФСС излучением на $\lambda = 244$ нм, но перестройка сетки и наведение ПП обнаружены не были. Авторы [6] предположили, что образование в насыщенном водородом ФСС фосфорных дефектов может привести к изменению среднего координационного числа атомов сетки, однако сам факт перестройки сетки ФСС не был подтвержден. На перестройку сетки насыщенного водородом ФСС косвенно указывают результаты нескольких исследований. Так, вариация коэффициента Селлмейера в дисперсионной функции $n(\lambda)$, зависящего, в основном, от изменения сетки, наблюдается в том же диапазоне доз, что и изменение ПП, тогда как коэффициент, зависящий от модификации точечных дефектов, остается практически неизменным [7]. Возникновение растягивающих напряжений в сердцевине волоконного световода после записи в нем БР [8] также отражает факт перестройки сетки ФСС.

Целью настоящей работы является проведение дополнительных исследований и анализ имеющихся данных для создания непротиворечивого механизма фоточувствительности ФСС.

2. Критика модели, основанной на модификации точечных дефектов

2.1. Эффект предэкспонирования

Среди исследованных силикатных стекол эффект предэкспонирования наиболее заметно выражен в ФСС

Ю.В.Ларионов. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: luv@fo.gpi.ru

Поступила в редакцию 12 августа 2009 г., после доработки – 22 декабря 2009 г.

[9]. Он объясняется наличием в ФСС трех типов точечных дефектов и двухэтапной фотохимической реакцией. Предполагается, что в ходе экспонирования при участии атомарного водорода происходит модификация дефектов исходного типа в дефекты промежуточного типа (первая фотохимическая реакция), затем – в ходе второй фотохимической реакции, уже без участия водорода – модификация последних в дефекты конечного типа, которые и обеспечивают наведение ПП. В процессе экспонирования концентрация исходных дефектов уменьшается, промежуточных – вначале увеличивается, а затем уменьшается, конечных – возрастает с задержкой на начальном этапе, которая и объясняет характерный для ФСС S-образный вид дозной зависимости НПП [10]. Таким образом, наличие разрушающегося при экспонировании предшественника найденного в [4] ФКДЦ является необходимым условием участия последнего в наведении ПП. Естественно предположить, что дефекты-предшественники, как и ФКДЦ, также являются кислородно-дефицитными. В силикатном стекле известными дефектами этого типа могут быть кислородно-дефицитные центры КДЦ1 или КДЦ2 [11]. Выяснилось, однако, что одна из полос поглощения КДЦ2 (5.05 эВ) в исходном ФСС отсутствует [4], а полоса поглощения КДЦ1 (7.6 эВ) в ходе экспонирования ФСС с водородом не изменяется [12], т.е. эти дефекты в фотохимической реакции не участвуют. Поэтому образование ФКДЦ можно объяснить лишь разрушением сетки ФСС. Для этого необходимо прохождение трех фотохимических реакций вблизи атома фосфора: удаление атома кислорода из мостиков Si–O–P за два этапа, а также потеря атомом фосфора одной координационной связи. Такая многоэтапная реакция в одном кластере представляется маловероятной.

Свидетельством участия ФКДЦ в двухэтапной фотохимической реакции мог бы быть S-образный вид дозной зависимости наведенных потерь, определяемый изменением концентрации этого дефекта и соответствующий характерному виду дозной зависимости НПП в ФСС. На рис.1 показаны обе эти зависимости, представленные в [12] порознь (кривые приведены к масштабу, удобному для сравнения, поэтому значения функций для каждой зависимости даны в условных единицах). Дозная зависимость НПП имеет S-образный вид (кривая 2), которого нет для наведенных потерь, определяемых концентрацией ФКДЦ (кривая 1). Таким образом, ФКДЦ не образуются в результате двухэтапной фотохимической реакции и, следовательно, непосредственно не связаны с наведением ПП

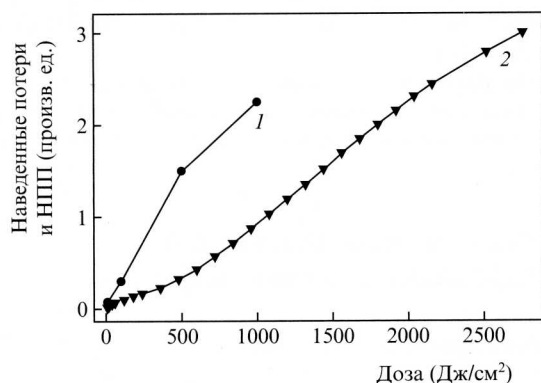


Рис.1. Дозные зависимости наведенных потерь (1) и НПП (2) [12].

(при этом существует возможность возникновения ФКДЦ в ходе других реакций).

2.2. Различие в расчетных и экспериментальных значениях НПП в ФСС

Полученные в [12] данные о величине наведенных потерь в полосе ~180 нм дают возможность оценить влияние обнаруженных дефектов на наведение ПП в объемном образце. В результате экспонирования дозой 1 кДж/см² наведенные потери в этой полосе составили ~800 см⁻¹, что на два порядка больше, чем в любой из других полос поглощения. Используя простое и достаточно точное выражение для НПП, полученное из соотношения Крамерса–Кронига [13], $\delta n = (\lambda/2\pi^2)(\Delta/\omega)\delta\alpha_{\max}$ (где $\delta\alpha_{\max}$ – максимальное значение наведенного поглощения на частоте ω ; Δ – эффективная ширина полосы поглощения; $\lambda = 2\pi c/\omega$) можно оценить значение НПП в районе 1.5 мкм: $\delta n \sim 1 \times 10^{-4}$ (при $\hbar\Delta \sim 1$ эВ, $\delta\alpha_{\max} = 800$ см⁻¹ [12] и $\hbar\omega = 6.9$ эВ ($\lambda = 180$ нм)). Такое же значение было получено в результате расчета с использованием соотношения Крамерса–Кронига [12]. Оно на порядок меньше экспериментально измеренного значения (1×10^{-3}) для волоконного образца при той же дозе экспонирования [12]. Различие между экспериментальными и расчетными значениями НПП в [12] объясняется потенциально более высокой эффективностью наведения ПП в волоконных образцах по сравнению с объемными из-за существования в волокнах растягивающих механических напряжений. Это означает, что в соответствии с используемой в [12] моделью для объяснения НПП в ФСС механические напряжения должны увеличивать концентрацию ФКДЦ в волокне. Но поскольку различие в концентрации точечных дефектов в экспонированных волоконных и объемных образцах ГСС отсутствует [14], необходимо дополнительное экспериментальное подтверждение увеличения концентрации дефектов для волоконных образцов ФСС по сравнению с объемными.

3. Эксперимент

Объектами исследования в настоящей работе являлись такие же объемные и волоконные образцы ФСС с низкими потерями, как и в [10]. Экспонирование образцов проводилось эксимерным лазером CL5000 (длина волны 193 нм, длительность импульса 6–7 нс, плотность энергии в импульсе 25–150 мДж/см², частота следования импульсов 10 Гц, иногда – от 5 до 50 Гц). Для измерения спектров поглощения света использовался ИК фурье-спектрометр Bruker IFS-113V с микроскопной приставкой, обеспечивающей фокусировку в пятно диаметром 0.4 мм. Возбуждение комбинационного рассеяния в ФСС производилось аргоновым лазером Stabilite 2017 (Spectra-Physics) на длине волны 514.5 нм. Спектры комбинационного рассеяния измерялись с помощью тройного спектрографа T64000 (Jobin-Yvon). Спектры пропускания и рассеяния измерялись до экспонирования и после каждого акта экспонирования образцов. Насыщение волоконных световодов молекулярным водородом осуществлялось в камере при давлении 100 атм. Для ускорения диффузии водорода образцы находились при температуре 100 °С в течение 12 ч. Разрушение НПП осуществлялось с помощью термического отжига (500–600 °С) участков световодов с записанными в них БР. Автоматизированная установка

для проведения отжига и методика его проведения описаны в [15].

4. Результаты исследований и их обсуждение

4.1. Термическое разрушение НПП

Характер разрушения НПП способен помочь выяснению работы механизма фоточувствительности ФСС. Разрушение НПП в ходе отжига экспериментально оценивалось (как и в [15]) по изменению двух величин: Δn_{mod} (разность между НПП в экспонированных и неэкспонированных частях штрихов БР, которая измерялась по глубине брэгговского пика) и Δn_{av} (усредненное по периоду решетки значение НПП, определяемое по спектральному смещению этого пика). Зависимость $\Delta n_{\text{mod}}(T)$ находилась по разности глубин брэгговских пиков при выбранной и исходной температурах. Для определения $\Delta n_{\text{av}}(T)$ отжиг БР проводился два раза. В результате первого отжига решетка разрушалась не полностью, что позволяло провести ее отжиг еще раз. При втором отжиге дополнительного разрушения НПП не произошло (глубина брэгговских пиков не менялась с температурой), поэтому положение этих пиков определялось лишь изменением с температурой исходного значения ПП $n_0(T)$. Тогда по изменению длины волны брэгговского пика во втором отжиге по отношению к первому ($\Delta\lambda/\lambda$) можно определить $\Delta n_{\text{av}}(T) = n_0(T)\Delta\lambda/(\lambda\eta)$, где η – доля излучения, распространяющегося в сердцевине световода.

На рис.2 показано разрушение в ходе отжига Δn_{av} и Δn_{mod} в насыщенных водородом волокнах ФСС и ГСС. Если фоточувствительность обусловлена точечными дефектами, то в ходе отжига НПП должно уменьшаться до значений, близких к нулю (рис.2, кривые 1, 2). Но для волокон из ФСС $\Delta n_{\text{av}}(T)$ отрицательно (лишь при исходной температуре $T \approx 293$ К $\Delta n_{\text{av}} \approx 0$), что свидетельствует об увеличении НПП. Увеличению (по модулю) Δn_{av} сопутствует уменьшение Δn_{mod} (кривая 4). Таким образом, в насыщенном водородом ФСС механизм разрушения НПП отличается от такового в ГСС. Это можно объяснить тем, что возникающие в ходе отжига ФСС механические напряжения приводят к пластической деформации экспонированного участка сетки, вызывая увеличение n_0

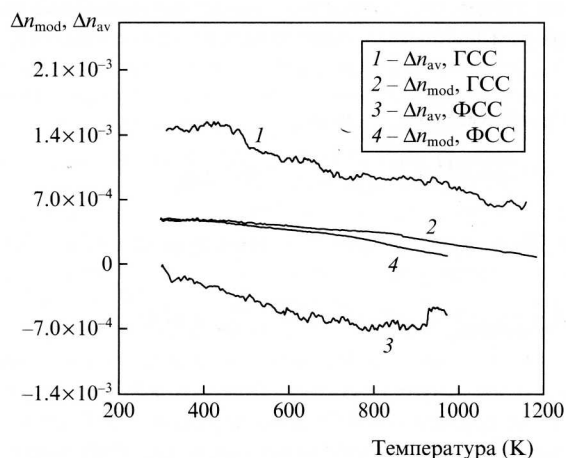


Рис.2. Разрушение в ходе отжига Δn_{av} и Δn_{mod} в насыщенных водородом волокнах из ГСС (1, 2) и ФСС (3, 4).

и/или исходного периода БР. В результате длина волны брэгговского пика возрастает и становится больше исходной при всех температурах, что вызывает отрицательные значения Δn_{av} . При начальной температуре отжига (293 К) это увеличение лишь компенсирует уменьшение длины волны брэгговского пика, вызванное разрушением НПП. Причиной пластической деформации ФСС может быть нарушение связности структуры сетки после экспонирования, которое сохраняется до отжига [16].

4.2. Квазипериодическое изменение дозной зависимости концентрации атомных связей

Возможным признаком фотоиндуцированной перестройки сетки стекла в ФСС без водорода является квазипериодическое изменение концентрации точечных дефектов и межатомных связей [16]. На рис.3 представлены дозные зависимости наведенного поглощения для объемного образца и наведенного рассеяния спектра КР для волоконного образца, определяемые изменением связи Р=О в ФСС, насыщенном водородом. Как видно из рис.3,а, квазипериодический характер изменения наведенного поглощения существует и в насыщенных водородом образцах ФСС; это было зафиксировано при различных режимах экспонирования, что свидетельствует о его воспроизводимости. Волоконный образец также демонстрирует квазипериодический характер изменений в полосе КР спектра (рис.3,б). Несовпадение доз экспонирования, при которых достигаются максимумы и минимумы кривых на рис.3,а и б, мы объясняем различием между типами образцов.

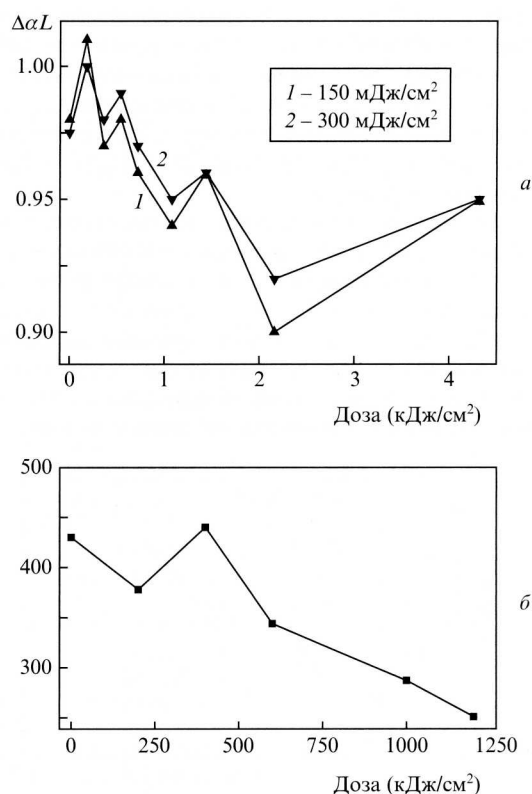


Рис.3. Дозные зависимости наведенного поглощения в полосе 2646 см^{-1} (вторая гармоника колебаний связи Р=О) для объемного образца ($\Delta\alpha$ – наведенный коэффициент поглощения, L – длина образца) (а) и интенсивность КР в полосе 1325 см^{-1} для волоконного образца (б).

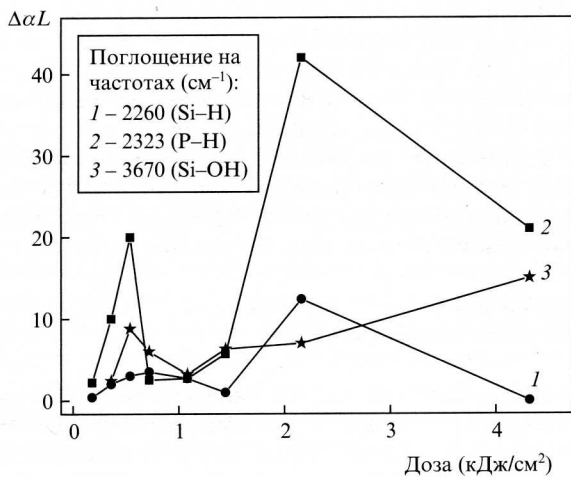


Рис.4. Дозные зависимости наведенного поглощения в полосах 2260 (Si-H) (1), 2323 (P-H) (2) и 3670 cm^{-1} (Si-OH) (3).

Квазипериодическое изменение наведенного поглощения существует и в других полосах спектра образцов ФСС (рис.4). Широкая полоса вблизи 2300 cm^{-1} предположительно имеет две составляющие с максимумами на частотах 2260 и 2320 cm^{-1} , отвечающие колебаниям связей Si-H и P-H. Разложив контур этой полосы на две гауссовы составляющие с указанными максимумами и определив интенсивность в каждой из них для всех доз экспонирования, мы выявили характер изменения поглощения в каждой из них, который оказался прямо связанным с характером изменения концентрации указанных связей. Максимальная концентрация связей P-H и Si-H достигается при дозе ~ 2 кДж/см^2 . Атомы фосфора более активно реагируют с водородом, при этом с ростом дозы происходит относительное увеличение концентрации связей P-H по сравнению с Si-H. На рис.4 показана также дозная зависимость наведенного поглощения, определяемая колебаниями связи Si-OH. При дозе 1.2–1.4 кДж/см^2 все кривые достигают минимума.

Выход связанного водорода из сетки стекла в ходе его экспонирования представляется необычным явлением, однако это подтверждается увеличением концентрации силанольных групп Si-OH в ходе повторного экспонирования образца с заведомо отсутствующим молекулярным водородом. На рис.5 показан рост наведенного поглощения в полосе 1.39 μm , который может быть объяснен выходом атомарного водорода из сетки и его взаимодей-

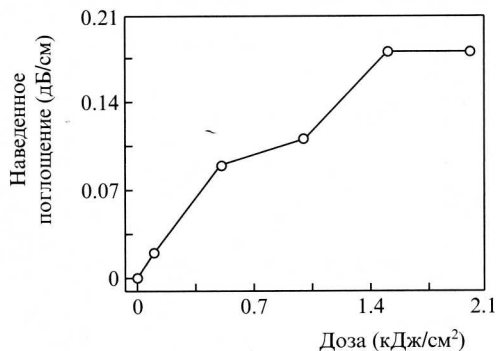


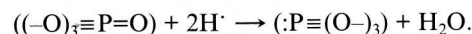
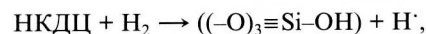
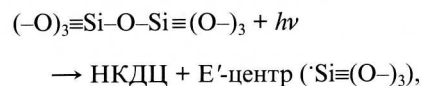
Рис.5. Дозная зависимость наведенного поглощения в полосе 1.39 μm (вторая гармоника колебаний Si-OH) в предэкспонированном волоконном образце в отсутствие в нем молекулярного водорода.

ствием с немостиковыми кислородно-дырочными центрами (НКДЦ, $(\text{O})_3\equiv\text{Si}-\text{O}$), возникающими при облучении ФСС ультрафиолетовым излучением: $\text{НКДЦ} + \text{H}^{\cdot} \rightarrow (-\text{O})_3\equiv\text{Si}-\text{OH}$. По-видимому, в ходе экспонирования происходит преимущественное разрушение связей Si-H (по отношению к связям P-H), выход атомарного водорода из сетки в межузловое пространство и участие его в указанной фотохимической реакции. Обнаруженное встраивание водорода в сетку и выход из нее должны изменять жесткость сетки, что способно повлиять и на ход фотохимической реакции, и на наведение ПП [16].

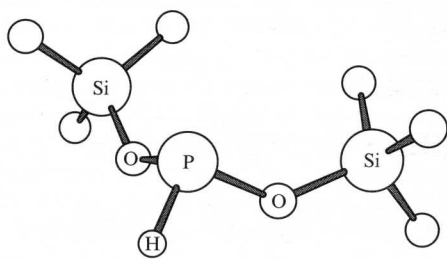
5. Модель двухэтапной реакции точечных дефектов в ФСС, насыщенном водородом

Свидетельства активного участия сетки стекла в фотохимической реакции, вызываемой экспонированием образца, вынуждают пересмотреть роль точечных фосфорных дефектов как единственных источников наведения ПП. Однако они (возможно, вместе с изменениями сетки) могут быть участниками двухэтапной реакции, объясняющей эффект предэкспонирования.

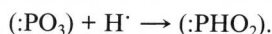
В соответствии с существующей моделью [10] условия для наведения ПП на втором этапе возникают в ходе разрушения предполагаемого промежуточного дефекта, сформированного на первом этапе в присутствии водорода. Известно [10], что концентрация этого дефекта в ФСС в ходе экспонирования вначале увеличивается, а затем уменьшается (максимум вблизи дозы 2 кДж/см^2), однако его структура в [10] не была установлена. Исследования же в [12] выявили, что для насыщенного водородом ФСС дозные зависимости НП изменяются монотонно во всех обнаруженных полосах поглощения в спектральном диапазоне 0.18–3 μm . Однако для полосы поглощения 2646 cm^{-1} , определяемой колебанием связи P=O и не исследованной в [12], наблюдается немонотонный характер зависимости (рис.3,а). Возможно, именно этот центр участвует в двухэтапной реакции в ФСС. Рассмотрим гипотетическую фотохимическую реакцию с его участием. На первом ее этапе образуется атомарный водород. Его источником могут быть НКДЦ, вызывающие разложение молекулярного водорода [11]. НКДЦ возникают в результате разрыва мостиков Si-O-Si при поглощении квантов излучения $h\nu$. Затем в присутствии атомарного водорода происходит разрыв связей P=O и образование фосфорных центров в виде трехкоординированного атома фосфора, на котором находится неподеленная пара электронов ($:\text{P}=(\text{O}-)_3$):



Видно, что в этих реакциях образуются E'-центры, силанольные группы $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ и молекулы воды. Рост концентрации E'-центров зафиксирован в [12]. Рост концентрации силанольных групп, который выявляется по увеличению наведенного поглощения в ФСС на частоте 3670 cm^{-1} ,

Рис.6. Модель точечного центра (:PNO₂).

показан на рис.5. Поскольку изменение концентрации P=O достигает минимума при дозе ~ 2 кДж/см² (рис.3,а), то концентрация центров (:P≡(O)₃) должна иметь максимум при той же дозе экспонирования. Таким образом, динамика дозной зависимости концентрации этих фосфорных центров подобна динамике для предполагаемых в [10] промежуточных дефектов. Затем предположительно происходит следующая реакция:



В результате проведения квантово-химических расчетов выяснилось, что центр (:PNO₂) вызывает поглощение в полосе вблизи 176 нм, что почти совпадает с обнаруженной в эксперименте полосой ~ 180 нм [12]. Расчеты энергии электронных возбужденных состояний (как и в [4]) проводились с помощью программы GAMESS(US) [17], при этом оборванные связи на поверхности указанного кластера насыщались водородом. Оптимизация геометрии кластера, для которого производились расчеты, осуществлялась методом Хартри-Фока. Точность расчета энергии возбужденных состояний составляет 15%–20%. На рис.6 показана структура этого кластера.

Фосфорный центр (:PNO₂) обладает всеми признаками дефекта, с помощью которого можно объяснить наведение ПП в модели модификации точечных дефектов: он образуется из промежуточного центра с характерной немонотонной дозной зависимостью концентрации, возникает в результате взаимодействия с водородом на втором этапе реакции, имеет полосу поглощения вблизи 180 нм (т.е. около единственной полосы наведенного поглощения, с которой связывается возможность объяснить наведение ПП). Кроме того, возникновение этого центра сопровождается появлением других центров, наблюдаемых экспериментально в ходе экспонирования: E'-центров и ≡Si-OH. Поскольку реакция, в которую вовлечен центр (:PNO₂), является двухэтапной, то связанная с ним полоса поглощения должна иметь S-образную дозную зависимость. Однако это не так (см. рис.1), и потому рассмотренный центр не способен заметно изменить ПП. По-видимому, двухэтапная реакция в ФСС реализуется не точечными дефектами нескольких типов, а последовательно изменяемыми структурами сетки, переход между которыми и вызывает наведение ПП. Данные, представленные на рис.4, свидетельствуют о возможности динамического изменения структуры сетки в ходе встраивания и выхода из нее водорода.

6. Выводы

Для насыщенного водородом ФСС отсутствуют признаки существования каких-либо точечных дефектов, приводящих к наведению ПП в соответствии с моделью, представленной в [10].

Нами предложен вид фосфорных точечных центров, способных реализовать двухэтапную фотохимическую реакцию, показана их модификация в ходе экспонирования, которая, к сожалению, не способна объяснить наведение ПП в рамках механизма точечных дефектов. Поэтому можно предположить, что НПП и двухэтапная реакция в ФСС вызываются модификацией сетки стекла.

Результаты ряда экспериментов (обнаружение различий между амплитудным и средним значениями НПП в ходе отжига брэгговских решеток, а также квазипериодической дозной зависимости концентрации связей атомов фосфора с окружающими атомами при экспонировании) косвенно свидетельствуют о модификации сетки ФСС. Выявлено, что атомарный водород в ходе экспонирования может и встраиваться в сетку, и выходить из нее. Это способно привести к ее динамичной перестройке и, возможно, объяснить характерный S-образный вид дозной зависимости НПП в ФСС. Полученные результаты развивают представление о возможности фотоиндуцированного изменения сетки ФСС в [6] при двухэтапной фотохимической реакции.

Автор благодарит В.Г.Плотниченко и В.О.Соколова за полезное обсуждение результатов экспериментов. Он особо признателен В.О.Соколову за выполнение теоретических расчетов по моделированию предлагаемого точечного дефекта, Е.Б.Крюковой и В.В.Колташеву за проведение экспериментов на спектрометрах, А.А.Рыбалтовскому за подготовку объемных образцов ФСС. Работа частично поддержана РФФИ (грант № 05-02-16207-а).

1. Dianov E.M. et al. *Electron. Lett.*, **33**, 1542 (1997).
2. Canning J. *Opt. Fiber Technol.*, **6**, 275 (2000).
3. Othonos A., Kalli K. *Fiber Bragg Gratings* (Boston–London: Artech House, 1999, p. 422).
4. Рыбалтовский А.А., Соколов В.О., Плотниченко В.Г. и др. *Квантовая электроника*, **37** (4), 388 (2007).
5. Dianov E.M., Koltashev V.V., Plotnichenko V.G., et al. *J. Non-Cryst. Sol.*, **249**, 29 (1999).
6. Hosono H., Kajihara K., Hirano M. *J. Appl. Phys.*, **91** (7), 4121 (2002).
7. Butov O.V., Golant K.M., Tomashuk A.L. *Proc. 19th Int. Congr. on Glass* (Edinburgh, Great Britain, 2001, v. 2, p. 53).
8. Limberger H., Fonjallaz P., Salathe R., et al. *Appl. Phys. Lett.*, **68** (5), 3069 (1996).
9. Ларионов Ю.В., Рыбалтовский А.А., Семенов С.Л. и др. *Квантовая электроника*, **33** (10), 919 (2003).
10. Ларионов Ю.В., Рыбалтовский А.А., Семенов С.Л. и др. *Квантовая электроника*, **34** (2), 175 (2004).
11. Skuja L. *J. Non-Cryst. Sol.*, **239**, 16 (1998).
12. Рыбалтовский А.А. *Канд. дис.* (М., ИОФАН, 2007).
13. Соколов В.О., Сулимов В.Б. *Волоконно-оптические технологии, материалы и устройства*, №3, 35 (2000).
14. Atkins R.M. *Opt. Lett.*, **17** (7), 469 (1992).
15. Божков А.С., Васильев С.А., Медведков О.И. и др. *ПТЭ*, **48** (4), 76 (2005).
16. Ларионов Ю.В., Соколов В.О., Плотниченко В.Г. *Квантовая электроника*, **38** (10), 945 (2008).
17. Schmidt M., Baldrige K., Boatz J., et al. *J. Comput. Chem.*, **14**, 1347 (1993).