

Введение Установление аналогичных зависимостей nD от параметров, полученных на наноуровне через квантово-химический расчет (например, E_0 (кДж/моль) - общей энергии системы, D (дБ)-дипольных моментов, q_A -зарядов на атомах и др.) изучаемой системы $SiO_2 - MgO$, представляет несомненный интерес, как с практической точки зрения, например для поиска структур этого же состава, но с $nD > 1.9$, так и для чисто фундаментальных теорий, которых должны объяснять эти полученные зависимости. Конкретно, для получения таких зависимостей необходимо выполнить квантовохимический расчет системы $SiO_2 - MgO$ различного стехиометрического состава 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 и т.д. Целью настоящей работы является квантовохимический расчет системы $SiO_2 - MgO$ (стехиометрического состава 1:1) методом PM3, как первого шага в решении вышепоставленной задачи. До настоящего времени методом PM3 квантовохимический расчет этой молекулярной системы не выполнялся.

Методическая часть Для квантово-химических расчета различных конфигураций и изомеров системы $SiO_2 - MgO$ был выбран метод PM3, встроенный в PC GAMESS[2], как специально параметризованный для расчета гипервалентных соединений. Он хорошо воспроизводит геометрию молекул, водородную связь и теплоты образования[3]. Расчет изучаемых систем выполнялся в рамках молекулярной модели с оптимизацией геометрии по всем параметрам стандартным градиентным методом, также встроенным в PC GAMESS[2] в приближении изолированной молекулы в газовой фазе в основном состоянии. Общий заряд для всех моделей в соответствии с этим всегда равен 0, а мультиплетность (M) единице, так как все электроны в моделях спарены и в связи с этим суммарный спин равен $S=0$ (поэтому $M=2S+1=1$). Модели изучаемой системы представлялись в рамках молекулярного кластера $SiMgO_5H_4$. Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [4]. Теоретическая оценка кислотной силы исследуемых молекулярных систем $SiO_2 - MgO$ выполнялась по формуле $pK_a = 42.936 - 165.11q_{max}H^+$ (где, $q_{max}H^+$ - максимальный заряд на атоме водорода, pK_a - универсальный показатель кислотности), полученной авторами по методике, предложенной в [5], и с успехом используемую, например, в [6], но для метода PM3. Результаты исследований Всего различных конфигураций и изомеров системы изучено 2934. Оптимизированные и 7 наиболее энергетически выгодных из них, вычисленные методом PM3 квантовохимические параметры представлены на рис.2 и в табл.1., а 8 модель (конформер), обладающая максимальной общей энергией (E_0) (см. табл.1, модель №8) на рис.2. Рис. 1 - Геометрическое и электронное строение конфигурации системы $SiO_2 - MgO$ (модель $SiMgO_5H_4$), обладающей максимальной общей энергией (E_0) (см.табл.1, модель №10) Таблица 1 - Общая энергия (E_0 , кДж/моль), максимальный заряд на атоме водорода (q_{H^+max}), универсальный показатель кислотности (pK_a), энергия высшей занятой молекулярной орбитали ($EB_{ЗМО}$,

кДж/моль), энергия низшей свободной молекулярной орбитали (ЕНСМО, кДж/моль) и энергетическая зона (щель)(E_{Σ} , кДж/моль) наиболее энергетически выгодных конфигураций и изомеров системы $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ № E_0 $q_{H+\max}$ pK_a

ЕВЗМО ЕНСМО E_{Σ} 1 -157490 0,23 5 -44 49 93 2 -157644 0,23 5 -33 43 76 3 -157574 0,21 8 -194 45 239 4 -157636 0,23 5 -119 38 157 5 -157705 0,21 8 -1 109 110 6 -157631 0,23 5 -116 41 157 7 -157518 0,24 3 -45 17 62 8 -157490 0,24 3 -754 4 758 9 -157739 0,21 8 -32 38 70 10 -157773 0,21 8 -922 23 945

Рис. 2 - Оптимизированные конфигурации и изомеры (9 наиболее энергетически выгодных моделей)

SiMgO_5H_4 По формуле $pK_a = 42.936 - 165.11q_{\max}H + [5]$ легко определяем значения pK_a для всех наиболее энергетически выгодных конформаций, изомеров (см. табл.1) и конформера (модель 10) $pK_a = 8$. Кроме того, в табл.1. представлены значения ЕВЗМО и ЕНСМО, также представляющие интерес для поиска зависимости макропараметров от квантово-химических параметров на наноуровне. При этом необходимо отметить, что конформер обладает минимальными (по модулю) значениями ЕВЗМО, ЕНСМО и E_{Σ} . Заключение Таким образом, нами впервые был выполнен квантовохимический расчет различных конфигураций и изомеров системы $\text{SiO}_2 - \text{MgO}$ методом РМЗ в рамках молекулярного кластера SiMgO_5H_4 . Из 2934 всевозможных конформаций и изомеров найден конформер - изомер, обладающий максимальной общей энергией. Получены его основные квантово-химические параметры: общая энергия (E_0), максимальный заряд на атоме водорода ($q_{H+\max}$), универсальный показатель кислотности (pK_a), энергия высшей занятой молекулярной орбитали (ЕВЗМО), энергия низшей свободной молекулярной орбитали (ЕНСМО) и энергетическая зона (щель) (E_{Σ}), а также 9 наиболее энергетически выгодных конфигураций и изомеров системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ и теоретически оценена их кислотная сила. Показано, что pK_a конформера равен 8. Установлено, что он относится к классу Н-средних кислот(4.59).