

Введение Известная зависимость показателя светопреломления (n_D) от процентного содержания CaO в SiO₂ (η) в долях [1] (см. рис.1) представляет собой корреляционную отношение $n_D=1.457+0.339\eta$ (полученное нами) с весьма высоким коэффициентом корреляции $R_k=0.99$ двух макропараметров, которые достаточно легко измерить на практике. Рис. 1 - Зависимость показателя светопреломления (n_D) от процентного содержания CaO в SiO₂ (в долях)

Установление аналогичных зависимостей n_D от параметров полученных на наноуровне через квантово-химический расчет (например, E_0 (кДж/моль) - общей энергии системы, D (дВ)-дипольных моментов, q_A - зарядов на атомах и др.) изучаемой системы SiO₂ - CaO представляет несомненный интерес, как с практической точки зрения, например для поиска структур этого же состава, но с $n_D > 1.9$, так и для чисто фундаментальных теорий, которых должны объяснять эти полученные зависимости. Конкретно, для получения таких зависимостей необходимо выполнить квантово-химический расчет системы SiO₂ - CaO различного стехиометрического состава 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 и т.д.

Цель работы Целью настоящей работы является квантово-химический расчет системы SiO₂ - CaO (стехиометрического состава 1:1) методом РМЗ, как первого шага в решении вышеставленной задачи. До настоящего времени методом РМЗ квантовохимический расчет этой молекулярной системы не выполнялся.

Методическая часть Для квантово-химических расчетов различных конфигураций и изомеров системы SiO₂ - CaO был выбран метод РМЗ, 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 SiCaO₅H₄. Для визуального представления моделей молекул использовалась известная программа MacMolPlt [4]. Теоретическая оценка кислотной силы исследуемых молекулярных систем SiO₂ - CaO 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 РМЗ. Результаты исследований Всего различных конфигураций и изомеров системы изучено 2934. Оптимизированные и 7 наиболее энергетически выгодных из них, вычисленные методом РМЗ 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. 2 - Геометрическое и электронное строение конфигурации системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ (модель SiCaO_5H_4), обладающей максимальной общей энергией (E_0) (см. табл.1, модель №8)

Таблица 1 - Общая энергия (E_0 , кДж/моль), максимальный заряд на атоме водорода ($q_{\text{H}^+ \text{max}}$), универсальный показатель кислотности (pKa), квантово-химический метод (PM3), энергия высшей занятой молекулярной орбитали (ЕВЗМО, 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 $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ № E_0

$q_{\text{H}^+ \text{max}}$	pKa	ЕВЗМО	ЕНСМО	E_Σ
1	-157235	0.32	-10	-249
63	312	2	-157188	0.26
0	-36	273	309	3
-157298	0.23	5	-135	73
208	4	-157256	0.26	0
-58	172	230	5	-157248
0.21	8	-71	119	190
6	-157140	0.33	-12	-181
122	303	7	-157125	0.24
3	-69	110	179	8
-157353	0.23	5	-8	44
52	По формуле $\text{pKa} = 42.936 - 165.11 q_{\text{maxH}^+} + [5]$ легко определяем значения pKa для всех наиболее энергетически выгодных конформаций, изомеров (см. табл.1) и конформера (модель 8) $\text{pKa} = 5$. 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 .			

Рис. 3 - Оптимизированные конфигурации и изомеры (7 наиболее энергетически выгодных моделей) SiCaO_5H_4

Заключение Таким образом, нами впервые был выполнен квантово-химический расчет различных конфигураций и изомеров системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ методом PM3 в рамках молекулярного кластера SiCaO_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 ($q_{\text{H}^+ \text{max}}$), универсальный показатель кислотности (pKa), квантово-химический метод (PM3), энергия высшей занятой молекулярной орбитали (ЕВЗМО), энергия низшей свободной молекулярной орбитали (ЕНСМО) и энергетическая зона (щель) (E_Σ), а также 7 наиболее энергетически выгодных конфигураций и изомеров системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO}$ и теоретически оценена их кислотная сила. Показано, что pKa конформера равен 5. Установлено, что он относится к классу H-средних кислот(4.59).