

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.02

НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ФОРМИРОВАНИЯ
НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ОКСИДОВ Ca И Mg

© 2023 г. Р. А. Сакович^а, А. Ю. Шаулов^{а, *}

^аФедеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия

*e-mail: ajushaulov@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.03.2023 г.

После доработки 25.04.2023 г.

Принята к публикации 27.04.2023 г.

С помощью квантово-химических расчетов методом DFT найдены оптимальные геометрии в вакууме кластеров $(\text{CaO})_n$ и $(\text{MgO})_n$ при $n = 2\text{--}30$ и определены энтальпии образования 1D-, 2D- и 3D-структур. Показано, что линейные цепи оксидов Ca и Mg практически не образуются, в то время как формирование двумерной (плиточной) и трехмерной (кубической) структур протекает с большим выделением энергии. Рассмотрен конкурирующий процесс образования молекулярных стержней, состоящих из плоских шестичленных циклов $(\text{MO})_3$, и показано, что процесс протекает не через стадию предварительного образования шестичленных циклов, а непосредственно из мономерных звеньев.

Ключевые слова: оксиды кальция и магния, квантово-химические расчеты, молекулярные структуры

DOI: 10.31857/S0044457X22601729, **EDN:** MKVATI

ВВЕДЕНИЕ

Оксиды кальция и магния и их производные — распространенные природные соединения, нашедшие широкое применение. Оксид кальция является компонентом производства силикатных стекол, служит основой для цементов, строительных материалов и т.д., тогда как оксид магния наряду с широким применением рассматривается для решения таких важных задач, как сокращение содержания CO_2 в атмосфере (геологическая секвестрация) [1], хранение водорода [2] и др. Широкое развитие получили исследования керамических композиций, содержащих CaO и MgO [3, 4].

Наряду с этим большое значение имеют наночастицы оксидов, размер и форма которых позволяют использовать их в качестве катализаторов, адсорбентов, химических агентов и т.д. [5–7].

Оксиды химических элементов в зависимости от природы связей являются соединениями с различным пространственным строением и энергией межмолекулярных взаимодействий, которые определяют их надмолекулярную структуру [8–13].

Одними из таких соединений являются оксиды магния и кальция, относящиеся к классу полиоксидов и обладающие близкой к ионной химической связью.

Существенным отличием неорганических полиоксидов от полиуглеводородов является высокая энергия химических и межмолекулярных связей,

определяемая большой разницей в значениях электроотрицательности элементов. Наличие сильных полярных связей предопределяет и сильные межмолекулярные взаимодействия, оказывающие существенное влияние на свойства и надмолекулярную структуру твердого тела.

Изучению строения, стабильности и определению теплот образования катионных, анионных и нейтральных кластеров оксидов $(\text{CaO})_n$ и $(\text{MgO})_n$ с $n \leq 40$, не определяющих еще термодинамические свойства твердого тела, посвящен ряд работ: $n = 1\text{--}6$ [14], $1\text{--}29$ [15], $1\text{--}5$ [16], $2\text{--}10$ [17], $1\text{--}5$ [18], $2\text{--}7$ [19], $3\text{--}16$ [20], $2\text{--}7$ [21], $1\text{--}6$ [22], $6\text{--}24$ [23], $1\text{--}40$ [24], $1\text{--}40$ [25], $1\text{--}24$ [26].

В настоящей работе рассмотрена возможность описания структуры оксидов кальция и магния на начальной стадии формирования $(\text{MO})_n$ при $n = 2\text{--}18$ с использованием квантово-химических расчетов с целью определения длин связей, теплот образования линейных (1D-) и формирования 2D- и 3D-структур, а также энергии межмолекулярных взаимодействий.

Проведена оптимизация геометрии основных электронных состояний соединений, рассчитаны колебательные частоты и вычислены энтальпии реакции присоединения Ca—O, Mg—O и межмолекулярных взаимодействий. При расчете использован метод теории функционала плотности DFT [27] с функционалом B3LYP [28] в базисе QZVP [29] при

Таблица 1. Сравнение рассчитанных и экспериментальных стандартных энтальпий образования при 0 К для гидроксидов кальция и магния, ккал/моль

Параметр	Ca(OH) ₂		Mg(OH) ₂	
	TZVP	QZVP	TZVP	QZVP
BHLYP	–112.7	–121.8	–98.8	–105.2
PBE0	–132.0	–137.2	–113.2	–118.5
M06-2X	–133.7	–138.9	–120.4	–124.2
PW6B95	–136.3	–142.1	–118.0	–122.3
B3LYP	–134.8	–141.3	–121.5	–125.7
Эксперимент [30]	–144.2 ± 9.0		–135.0 ± 8.0	

помощи квантово-химического пакета Turbomole [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Квантово-химическое моделирование

Оксиды кальция и магния являются соединениями двухвалентных металлов и имеют кубическую решетку с химической связью, близкой к ионной, и координационным числом ионов, равным 6 [31].

Нами рассмотрены молекулярные структуры образующихся в процессе взаимодействия мономерных звеньев оксидов кальция и магния. При расчетах выполняли оптимизацию геометрии основного электронного состояния до получения на поверхности потенциальной энергии глобального минимума и проводили расчеты колебательных частот. При наличии мнимых частот весь процесс оптимизации повторялся.

Таблица 2. Удельные энтальпии образования линейных цепей HO(–M–O–)_nH

<i>n</i>	$\Delta H_p(\text{HO}(-\text{MgO}-)_n\text{H})$, ккал/моль	$\Delta H_p(\text{HO}(-\text{CaO}-)_n\text{H})$, ккал/моль
2	–0.2	12.9
3	0.0	13.2
4	0.1	13.4
5	0.1	13.6
6	0.2	13.7
7	0.2	13.8
8	0.2	13.8
9	0.3	13.9
10	0.3	13.9
11	0.3	13.9
12	0.3	13.9
15	0.3	14.0

С целью выбора основного метода расчета вычислены теплоты образования при 0 К гидроксидов кальция и магния в различных гибридных функционалах и тройном- (TZVP) и четверном (QZVP) ζ -базисах (табл. 1). Наибольшую близость к экспериментальным данным показал функционал B3LYP, при этом переход к QZVP существенно улучшал результаты, поэтому в качестве основного функционала был выбран B3LYP с базисом QZVP.

Для оценки энергетического эффекта реакций рассчитывали энтальпию реакции как разность сумм электронной и колебательной энергий нулевых колебаний продуктов и реагентов при 0 К в вакууме, отнесенную к числу атомов металла, участвующих в реакции:



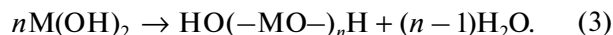
$$\Delta H_p = (E(C) + E(D) - E(A) - E(B)) / n, \quad (2)$$

где $E = E_{\text{el}} + E_{\text{vib0}}$ – сумма электронной и колебательной энергий нулевых колебаний, n – число атомов металла, участвующих в реакции.

Отрицательная энтальпия реакции соответствует энергетически выгодной реакции, протекающей с выделением тепла.

1D-линейная цепь

Образование оксидов рассматривали в соответствии с уравнением:



Рассчитаны удельные энтальпии реакций образования линейных цепей $\Delta H_p(n)$ для HO(–MgO–)_nH и HO(–CaO–)_nH при $n = 2-15$ (табл. 2).

Из проведенных расчетов следует, что небольшой выигрыш в энергии получается только для линейного димера оксида магния (–0.2 ккал/моль), для всех остальных соединений магния энтальпия образования немного выше нуля, это свидетельствует о том, что формирование линейных цепей возможно, но протекает крайне медленно. Для оксида кальция энтальпии имеют большие поло-

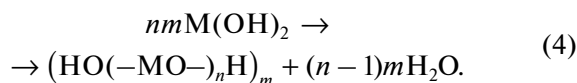
Таблица 3. Энтальпии образования планарных структур $(\text{HO}(-\text{M}-\text{O}-)_n\text{H})_m$

N	m	$\Delta H_p((\text{HO}(-\text{MgO}-)_n\text{H})_m)$, ккал/моль	$\Delta H_p((\text{HO}(-\text{CaO}-)_n\text{H})_m)$, ккал/моль
2	2	-24.1	-19.0
3	2	-22.4	-15.8
4	2	-21.6	-14.1
5	2	-21.0	-12.9
6	2	-20.7	-12.2
7	2	-20.4	-11.6
8	2	-20.2	-11.1
9	2	-20.1	-10.9
10	2	-20.1	-10.8
2	3	-30.4	-26.5
3	3	-29.2	-24.6
4	3	-28.7	-24.0
5	3	-28.5	-23.5
6	3	-28.4	-23.0
7	3	-28.3	-22.6
8	3	-28.3	-22.2
9	3	-28.2	-22.0
10	3	-28.1	-21.9

жительные значения, следовательно, линейные цепи в вакууме образовываться не могут.

2D-структуры

Рассмотрена возможность образования двумерных структур $(\text{HO}(-\text{M}-\text{O}-)_n\text{H})_m$ с плоской ячейкой размером nm из исходных гидроксидов при $n = 2-10$ и $m = 2-3$:



Рассчитанные удельные энтальпии реакций $\Delta H_p(n, m)$ приведены в табл. 3 и на рис. 1.

При переходе от $m = 2$ к $m = 3$ выигрыш в энергии возрастает, что объясняется образованием дополнительных поперечных связей М—О (рис. 2).

Представленные значения энтальпии показывают, что процесс образования 2D-структур может протекать достаточно эффективно.

Полученные структуры при $m = 2$ лежат полностью в одной плоскости, но при $m = 3$ изгибаются, при этом двугранный угол ABCD составляет 130° (рис. 3б). Длины краевых связей отличаются от длин центральных на ≤ 0.01 нм, длины связей Mg—O лежат в диапазоне 0.195–2.02 нм, тогда как длины Ca—O равны 0.224–0.234 нм. Эти значения близки к литературным данным. Так, длина связи Ca—O при $n = 1$ равна 0.1818 нм, при $n = 6$ –0.224 нм [26], а длина связи Mg—O составляет 0.175 нм [32, 33].

3D-структуры

Аналогично рассчитаны теплоты образования трехмерных структур с объемной ячейкой размером nmk , образующихся из планарных структур в соответствии с уравнением реакции:

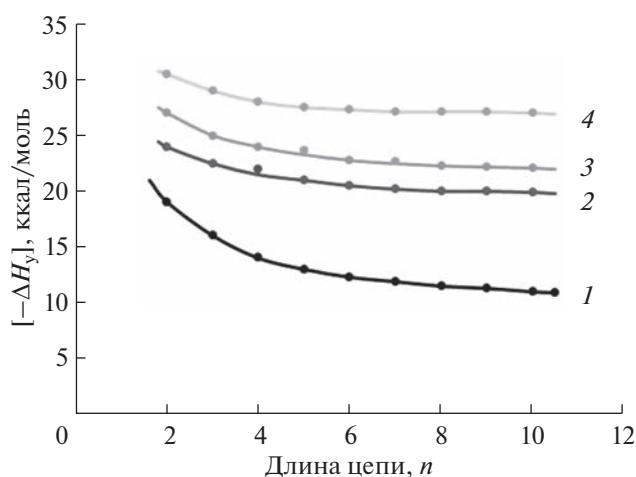
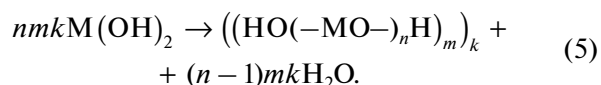


Рис. 1. Зависимости удельных энтальпий образования планарных структур с квадратной ячейкой размера $2n$ и $3n$, где $n = 2-10$. 1 – $(\text{HO}(-\text{CaO}-)_n\text{H})_2$, 2 – $(\text{HO}(-\text{MgO}-)_n\text{H})_2$, 3 – $(\text{HO}(-\text{CaO}-)_n\text{H})_3$, 4 – $(\text{HO}(-\text{MgO}-)_n\text{H})_3$.

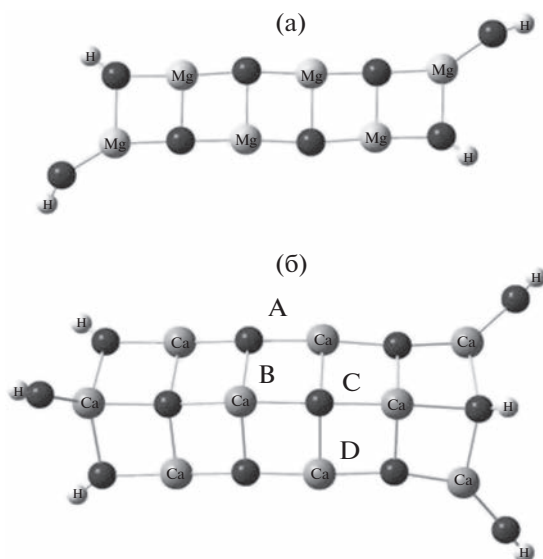


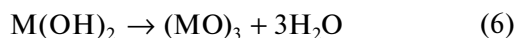
Рис. 2. Двумерные структуры полиоксидов магния $(\text{HO}(-\text{MgO}-)_3\text{H})_2$ (а) и кальция $(\text{HO}(-\text{CaO}-)_3\text{H})_3$ (б).

Оптимизация геометрии таких структур затруднена из-за большого числа степеней свободы, поэтому расчеты были ограничены одним соединением 2 2 2 (рис. 3).

В результате получены высокие абсолютные значения удельной энтальпии, составившие для оксида магния -38.6 ккал/моль, для оксида кальция -31.2 ккал/моль. Эти значения по модулю выше энергий образований 2D-структур, что свидетельствует о большей эффективности образования трехмерных структур.

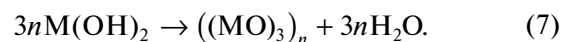
Молекулярные шестигранные стержни

При расчете удельной энтальпии образования метаструктуры шестичленного цикла $(\text{MO})_3$ в соответствии с уравнением реакции



получены положительные значения: для оксида магния 16.9 ккал/моль, для оксида кальция 18.1 ккал/моль, что свидетельствует о маловероятном образовании одиночных циклов в вакууме.

Наряду с этим рассчитаны энтальпии образования кластеров молекулярных стержней (МС), состоящих из шестичленных циклов с $n = 2-10$ и образующихся непосредственно из мономерных звеньев (рис. 4) в соответствии с реакцией:



Полученные положительные значения энтальпии, достигающие 14.8 ккал/моль у оксида магния и 18.7 ккал/моль у оксида кальция, позволяют эффективно рассматривать образование молекулярных стержней. (табл. 4). Аналогичный вывод о высокой эффективности образования гексагональной тубулярной структуры MgO представлен в работе [22].

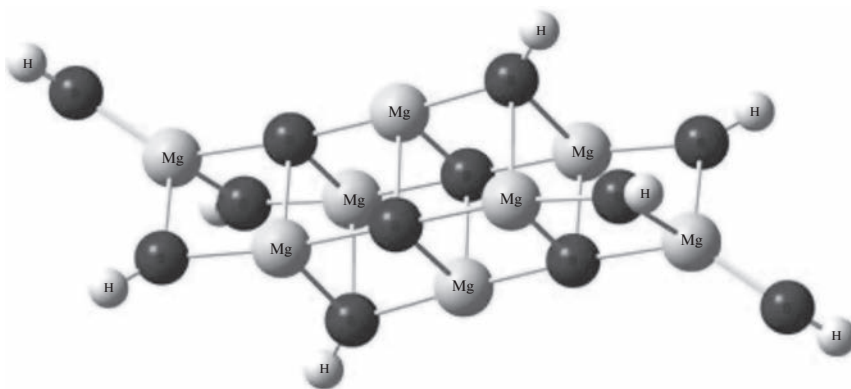
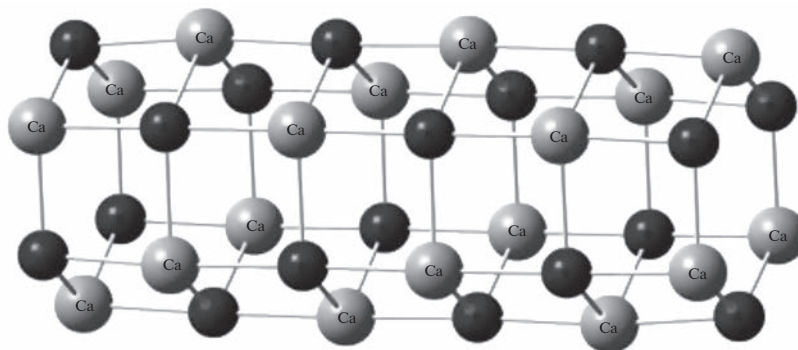


Рис. 3. Трехмерная структура полиоксида магния $((\text{HO}(-\text{MgO}-)_2\text{H})_2)_2$.

Рис. 4. Молекулярный стержень кальция $((\text{CaO})_3)_6$.

В данном случае, аналогично планарным структурам, наблюдается резкий скачок энергии при переходе от $n = 2$ к $n = 3$ из-за образования дополнительных связей М–О, направленных вдоль стержня.

Для сравнения эффективности протекания рассмотренных процессов на оксидах магния и кальция приведены тепловые эффекты образования различных структур на базе димеров (табл. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая полученные данные и сравнивая энthalпии образования 1D-, 2D- и 3D-структур, можно определить следующие тенденции в процессе формирования базовых структур:

– образование 1D-структуры и шестичленных циклов сильно затруднено из-за отрицательного энергетического эффекта реакции,

– эффективное образование из мономерных звеньев коротких 2D-структур с большим выделением энергии,

– эффективное образование трехмерных структур за счет межмолекулярных взаимодействий мономерных звеньев и 2D-структур,

– эффективное образование молекулярных шестигранных стержней.

Из полученных данных следует, что для CaO и MgO с высокой вероятностью характерно образование плиточной 2D- и кубической 3D-структур и с меньшей вероятностью параллельное формирование молекулярных шестигранных стержней.

Таблица 4. Удельные энthalпии образования молекулярных стержней $((\text{MO})_3)_n$

n	$\Delta H_p(((\text{MgO})_3)_n)$	$\Delta H_p(((\text{CaO})_3)_n)$
	ккал/моль	
2	–9.3	–7.2
3	–21.1	–17.3
4	–22.2	–18.4
5	–22.9	–19.2
7	–23.3	–19.6
8	–23.6	–19.7
9	–23.8	–19.9
10	–23.9	–20.0

Таблица 5. Удельные энthalпии образования 1D-, 2D- и 3D-структур на базе димеров, ккал/моль

Структура	MgO	CaO
1D	–0.2	12.9
2D	–24.1	–19.0
3D-кубическая ячейка	–38.6	–31.2
Молекулярный стержень ($n = 3$)	–21.1	–17.3

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства науки и образования России (тема FFZE-2022-0010. ГЗ № 122040400099-5, AAAA-A20-120030590042-8).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Конфликт интересов отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Edmonds J.A., Freund P., Dooley J.J. // Greenhouse Gas Control Technologies. 2001. P. 46.
2. Juan Pablo Mojica-Sánchez, Tania Isabel Zarate-López, José Manuel Flores-Álvarez et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 23102. <https://doi.org/10.1039/c9cp05075b>
3. Гаркушин И.К., Лаврентьева О.В., Штеренберг А.М. // Физика и химия стекла. 2023. Т. 49. № 2. С. 148. <https://doi.org/10.31857/S0132665122100109>
4. Gu Guoxuan, Li Sheng, Liu Xin et al. // Ceramics-Silikáty. 2022. V. 66. P. 480. <https://doi.org/10.13168/cs.2022.0044480>
5. Utamapanya S., Klabunde K.J., Schlup J.R. // Chem. Materials. 1991. V. 3. P. 175.

6. *Сергеев Г.Б.* Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2003. 288 с.
7. *Суздаев И.П.* Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов М.: КомКнига, 2006. 592 с.
8. *Ray N.H.* // *Inorganic Polymers*. London: Acad. Press, 1978. 172 p.
9. *Сандитов Д.С., Бартенев Г.М.* Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 256 с.
10. *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 326 с.
11. *Ropp R.C.* *Inorganic Polymer Glasses*. Amsterdam: Elsevier, 1992. 201 p.
12. *Сироткин О.С.* Безуглеродные полимерные элементооксаны, Дис. ... докт. техн. наук. Казань, 1992. 364 с.
13. *Шаулов А.Ю., Владимиров Л.В., Грачев А.В. и др.* // *Химическая физика*. 2020. Т. 14. С. 183. <https://doi.org/10.1134/S1990793120010157>
14. *Malliavin M.-J., Coudray C.* // *J. Chem. Phys.* 1997. V. 106. P. 2323.
15. *Aguado A., López-Gejo F., López J.M.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. P. 4788.
16. *Gutowski M., Skurski P., Li X. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. P. 3145.
17. *Dong R., Chen X., Wang X. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 129. P. 044705.
18. *Vasili M.L.S., Felle D. et al.* // *J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 114. P. 9349.
19. *Kwapien K., Sierka M., Döbler J. et al.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 1716.
20. *Haertelt M., Fielicke A., Meijer G. et al.* // *Phys. Chem. Phys.* 2012. V. 14. P. 2849.
21. *Hong L., Wang H., Cheng J. et al.* // *Comput. Theor. Chem.* 2012. V. 980. P. 62.
22. *Priynka Batra, Ritu Gaba, Upasana Issar et al.* // *J. Theor. Chem.* 2013. P. 720794. <https://doi.org/10.1155/2013/720794>
23. *Zhang Y., Chen H.S., Yin Y.H. et al.* // *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* 2014. V. 47. P. 025102.
24. *Chen Mingyang, Felmy A.R., Dixon D.A.* // *J. Phys. Chem. A*. 2014. V. 118. P. 3136. <https://doi.org/10.1021/jp412820z>
25. *Mingyang Chen, Kanchana Sahan Thanthiriwatte, David A.* // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. P. 23025. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09062>
26. *Motoyoshi Nakano, Daiki Hebiguchi, Shohei Azuma et al.* // *J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 124. P. 101.
27. *Gross E.K.U., Kohn W.* // *Adv. Quantum Chem.* 1990. V. 21. P. 255.
28. *Becke A.D.* // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 5648.
29. *Schaffer A., Horn H., Ahlrichs R.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. P. 2571.
30. *Furche F., Ahlrichs R., Hattig C. et al.* // *Comput. Mol. Sci.* 2014. V. 4. P. 91.
31. *Уэллс А.Ф.* Строение неорганических веществ. М.: Изд-во иностр. литер., 1948. 690 с.
32. *Vasiliu M., Feller D., Gole J.L., Dixon D.A.* // *J. Phys. Chem. A*. 2010. V. 114. P. 9349.
33. *Bawa F., Panas I.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002. V. 4. P. 103.