

УДК 544.18.143

В.В.Соловьев, Л.А.Черненко

ВЛИЯНИЕ КАТИОННОГО ОКРУЖЕНИЯ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПЛЕКСОВ В НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВАХ

На основании сравнительного анализа результатов неэмпирических расчетов энергий НВМО и активационных барьеров восстановления "изолированного" аниона NbF7^2- и его катионизированных форм установлено, что влияние катионного окружения на элементарный акт переноса заряда приводит к активации фторониобата в приэлектродном слое в реакциях электровосстановления.

ВВЕДЕНИЕ. В работе [1] на основании анализа результатов неэмпирических квантово-химических расчетов в рамках модельной схемы катион-анионных взаимодействий [2] установлено влияние катионного состава расплава на поляризацию аниона NbF7^2- в объемной фазе ниобийсодержащих расплавов. Результаты квантово-химической оценки альтернативных путей взаимодействия аниона NbF7^2- с катионами Li+, Ca2+ и Mg2+ показали [1], что катион-анионное взаимодействие может приводить либо к образованию катионизированных металлокомплексов вида {Mn^m+ NbF7^2-}^(nm-2)+, либо к диссоциации аниона под воздействием катионного поля. Обнаруженная при этом специфичность катион-анионных взаимодействий аниона NbF7^2- с катионами расплава свидетельствует о том, что внешнесферная катионизация аниона NbF7^2- стимулирует проявление дополнительных донорных свойств центрального атома Nb аниона, а главную "нагрузку" в этом процессе принимают на себя d-орбитали атома Nb.

Поскольку катионный состав расплава является определяющим в механизме образования катионизированных металлокомплексов [1], целесообразно дать квантово-химическую оценку воздействия катионного состава расплава на изменение реакционной способности катионизированных металлокомплексов расплава.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. Квантово-химические ab initio расчеты проведены нами в рамках программного пакета GAMESS/Firefly (база SBK и MINI+nd-func) [3, 4]. В качестве объектов исследования выбраны катионизированные металлокомплексы {Mn^m+ [NbF7^2-]}^(nm-2)+, образование которых возможно вследствие катион-анионных взаимодействий nM^+ ... NbF7^2-

(M^+ = Na^+, K^+), а в качестве катионов наиболее эффективного действия — Li^+, Ca^2+ и Mg^2+ в объемной фазе ниобийсодержащих расплавов. Выбор катионов обоснован в работе [1].

Для оценки реакционной (восстановительной) способности электрохимически активных комплексов (ЭАК) в рамках квантово-химического подхода применяли величины активационных барьеров восстановления ЭАК (δ), которые, согласно теории элементарного акта электродных реакций [5—7], определяли как разность рассчитанных полных энергий ЭАК в момент присоединения z-электронов в седловой точке поверхности потенциальной энергии (E^‡ при равновесном значении координаты реакции X_z и полных энергий этих же ЭАК в начальном состоянии (E_0) при равновесном значении координаты реакции X_0 (рис. 1):

δ = E^‡z - E_0 (1)

Величины энергий E_0 для каждой из ЭАК

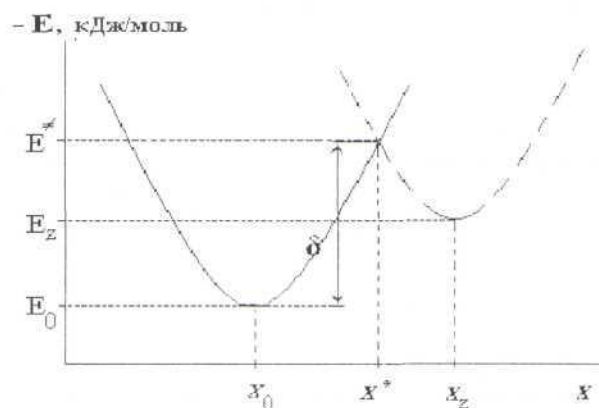


Рис. 1. Потенциальные кривые начального и конечного состояний системы.