

новлении. Так, при 5-электронном переносе в электродных реакциях на "изолированный" ниобат-ион на атоме ниобия происходит изменение заряда от 0.931 до -3.273 ат.ед., указывая на то, что при восстановлении "изолированного" иона ниобата атом Nb выступает главным центром "электронной атаки" (табл. 3).

При "наращивании" катионов в координационной оболочке аниона наблюдаются два главных центра электронной атаки — атом Nb и катион  $M^{m+}$  с доминантой на катионе, на фоне незначительных изменений зарядов на атомах фтора аниона  $NbF_7^{2-}$  (табл. 3). Полученный эффект усиливается как с увеличением удельного заряда катиона, так и с ростом координационного числа, проходя через максимум при  $n = 3$

в случае  $M^{m+} = Li^+$  и  $n=2$  — для  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  (табл. 3). Так, для частицы  $\{Li_3^+[NbF_7]^{2-}\}^+$ , участвующей в 5-электронном переносе в электродных реакциях, заряд на атоме Nb изменяется на 0.20, а на катионе лития — на 1.46 ат.ед. Для частиц  $\{Ca_2^{2+}[NbF_7]^{2-}\}^{2+}$  заряд на атоме Nb изменяется на 0.33, а для  $\{Mg_2^{2+}[NbF_7]^{2-}\}^{2+}$  — на 0.52 ат.ед.; заряд на одном катионе кальция изменяется на 2.85, а на катионе магния — на 1.80 ат.ед. (табл. 3). Следовательно, анализ зарядовых характеристик ЭАК позволил обнаружить два главных центра электронной атаки — атом ниобия и, главным образом, катионы.

Для обеспечения надежности и достоверности полученных результатов в обосновании механизма электродных реакций целесообразным является сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными. Для этого нами дополнительно проведен расчет энергий активаций (активационного барьера) в рамках теории абсолютных скоростей реакций (теория Эйринга, Эванса и Поляни) для частиц ниобийсодержащих расплавов  $\{M_n^{m+}[NbF_7]^{2-}\}^{(nm-2)+}$ .

Согласно теории абсолютных скоростей реакций, аналогично теории Аррениуса для температурной зависимости константы скорости  $k(T)$ , величина гетерогенной константы скорости реакции определяется уравнением:

$$k(T) = \chi \frac{k_B T Q^*(T)}{h Q_{AB}(T)} e^{-E_a/RT}, \quad (2)$$

откуда энергия активации

$$E_a = \ln \left[ \frac{k(T) h Q_{AB}(T)}{\chi k_B T Q^*(T)} \right] RT, \quad (3)$$

где  $\chi$  — трансмиссионный коэффициент ( $\chi = 1$ );  $h$  — постоянная Планка;  $k_B$  — постоянная Больцмана;  $E_a$  — энергия активации;  $Q^*(T)$  и  $Q_{AB}(T)$  — найденные квантово-химическими методами статистические суммы частиц ЭАК в переходном состоянии при присоединении  $be^-$  и пред-

Т а б л и ц а 3

Заряд на атомах ЭАК\* и ЭАК+5e<sup>-</sup> (выборочные данные)

ЭАК	n	Nb	F <sub>(1)</sub>	F <sub>(4)</sub>	M <sub>(1)</sub>	M <sub>(2)</sub>
NbF <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	0	0.931	-0.415	-0.415	—	—
		-3.273	-0.524	-0.524		
{Li <sub>n</sub> <sup>+</sup> [NbF <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup> } <sup>(n-2)+</sup>	1	1.153	-0.379	-0.460	0.637	—
		0.740	-0.569	-0.494	-3.180	
	2	1.287	-0.344	-0.439	0.736	0.736
		1.739	-0.447	-0.359	-2.007	-2.007
	3	1.251	-0.334	-0.365	0.796	0.750
		0.799	-0.528	-0.572	-0.331	-0.672
4	1.289	-0.253	-0.477	0.801	0.882	
	0.811	-0.497	-0.522	-0.217	0.404	
5	1.392	-0.346	-0.464	0.824	0.895	
	0.540	-0.462	-0.522	-0.101	0.507	
6	1.397	-0.389	-0.414	0.882	0.902	
	1.248	-0.389	-0.420	0.217	-0.125	
{Ca <sub>n</sub> <sup>2+</sup> [NbF <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup> } <sup>(2n-2)+</sup>	1	1.193	-0.296	-0.562	1.719	—
		0.837	-0.475	-0.574	-2.134	
2	1.307	-0.303	-0.524	1.824	1.824	
	0.896	-0.479	-0.560	-1.109	-1.109	
3	1.303	-0.409	-0.416	1.871	1.857	
	0.929	-0.459	-0.479	0.037	0.801	
{Mg <sub>n</sub> <sup>2+</sup> [NbF <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup> } <sup>(2n-2)+</sup>	1	1.184	-0.293	-0.528	1.509	—
		-0.203	-0.580	-0.781	-0.552	
2	1.319	-0.279	-0.474	1.678	1.678	
	0.766	-0.487	-0.510	-0.132	-0.132	
3	1.451	-0.159	-0.661	1.720	1.851	
	0.705	-0.514	-0.688	0.706	0.663	

\* В числителе — ЭАК, в знаменателе — ЭАК+5e<sup>-</sup>.