

Т а б л и ц а 4

Величины рассчитанных квантово-химически полных статистических сумм частиц $\{M_n^{m+} [NbF_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ в начальном ($Q_{AB}(T) \cdot 10^{17}$) и в переходном ($Q^*(T) \cdot 10^{17}$) состояниях при присоединении $6e^-$ (выборочные данные)

n	Li ⁺		Mg ²⁺	
	$Q_{AB}(T)$	$Q^*(T)$	$Q_{AB}(T)$	$Q^*(T)$
1	0.0017	0.0019	0.0048	0.0077
2	0.0074	0.0441	0.0573	0.0132
3	0.7032	4.1989	2.0815	0.0516
4	2.1972	28.052	19.1600	1549.43

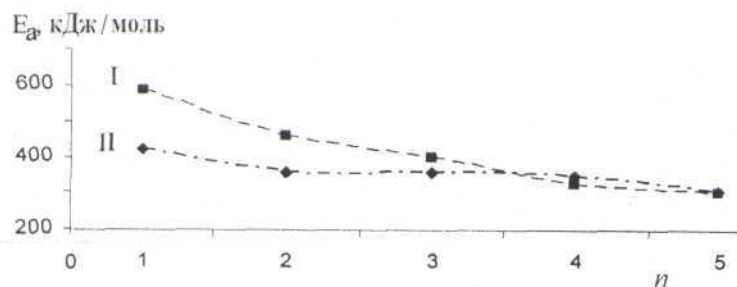


Рис. 3. Зависимость энергии активации 5-электронного переноса на частицу $\{Li_n^+ [NbF_7]^{2-}\}$: I — полученная из расчетных данных (формула (1)); II — при обработке экспериментальных данных (формула (3)).

реакционного комплекса $\{M_n^{m+} [NbF_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$, включающие внутренние степени свободы и вращение частиц.

Сравнение величин энергий активаций, рассчитанных квантово-химически по формуле (1) и найденных по формуле (3) при обработке экспериментальных данных [9, 10] с учетом статистических сумм, представленных в табл. 4, демонстрирует хорошее соответствие результатов квантово-химических расчетов с результатами экспериментальных исследований (рис. 3), а также в очередной раз подтверждает существенное влияние кислотно-основных свойств среды на реакционную способность ЭАК.

Таким образом, в работе на основе результатов анализа квантово-химических расчетов получена информация об энергетических и зарядовых характеристиках ЭАК $\{M_n^{m+} [NbF_7]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ при 5-электронном переносе заряда в реакциях

восстановления. Обнаружено, что увеличение акцепторных свойств атома ниобия и катионов ЭАК как с увеличением удельного заряда катиона, так и с ростом координационного числа коррелирует со снижением величин активационных барьеров при многоэлектронном переносе заряда. Последнее указывает на влияние катионного состава на увеличение реакционной способности иона ниобата в процессах восстановления. Соответствие величин энергий активаций, полученных на основе экспериментальных данных, и активационных барьеров, полученных квантово-химическим путем, подтверждает правильность выбора теоретического подхода в рамках модельной схемы катион-анионных взаимодействий при моделировании реакций переноса электронов для участвующих в электродных реакциях ЭАК, а также позволяет, не прибегая к проведению экспериментальных исследований, требующих значительных машинных затрат, качественно прогнозировать физико-химические свойства других расплавов на основе результатов квантово-химических методов исследований.

РЕЗЮМЕ. На основі порівняльного аналізу результатів неемпіричних розрахунків енергій НВМО і активационних бар'єрів відновлення "ізоляованого" аніона NbF_7^{2-} та його катіонізованих форм встановлено, що вплив катіонного оточення на елементарний акт переносу заряду приводить до активації фтороніобату в приелектродному шарі в реакціях електровідновлення.

SUMMARY. Based on the results of the comparative analysis of the results of ab initio calculations of the energies of LUMO and activation barriers recovery "isolated" anion NbF_7^{2-} cationic forms and found that the influence of the cationic environment on the elementary act of charge transfer leads to activation fluorine niobate in the sheath in the reactions of the electroreduction.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьева В.В., Черненко Л.А. // Укр. хим. журн. -2012. -78. № 4. -С. 99—104.
2. Шаповал В.И., Соловьев В.В., Мальшиев В.В. // Успехи химии. -2001. -№ 2. -С. 182—199.
3. <http://www.msg.ameslab.dov/GAMESS//GAMESS.html>

*Директор
кандидат
архив
деп. 11*