

Не дивлячись на чисельні експериментальні та розрахункові дослідження, зацікавленість у вивченні конформаційної мобільності гетероароматичних сполук є досить актуальною, оскільки може розширити наші уявлення про природу люмінесцентних властивостей ряду аміно похідних гетероароматичних сполук.

Література:

1. C. Wulfman, G. C Hyatt – Catastrophic polarization in twisted excited states – Proc. Acad. Sci. (Chem. Sci). Vol. 107, № 6 – 1995- p. 813-823.
2. Nagwa Ghoneim, Paul Suppan - Solvation of TICT states in solvent mixtures. – Pure and Appl. Chem. Vol.66, № 8,- 1993- p. 1739-1743.
3. A.S.R. Koti, N. Periasamy – Time resolved area normalized emission spectroscopy (TRANES) of DMBA confirms emission from two states. – Res. Chem. Intermed., Vol 28, №7-9 – 2002 – p. 831-836.
4. H. Okamoto, H. Inishi, Y. Nakamura, S. Kohtani and et. – Picosecond infrared spectra of isotope-substituted 4-(Dimethylamino)benzonitriles and molecular structure of the charge-transfer singlet excited state - J. Phys. Chem. A – 2001 – V. 105, p. 4182-4188.
5. А.О. Дорошенко – Физико-химические принципы создания высокоэффективных органолюминофоров с аномально высоким стоковым сдвигом. – Теор. и эксперим. Химия – 2002 – Т. 38, № 3, с. 133-151.
6. В.М. Гранчак, Т.С. Коцюба, З.Ф. Чемерская, И.И. Дилунг – Роль кислорода в возникновении синергического действия бензофенона и кетона Михлера в иницировании радикальной фотополимеризации – Теор. и эксперим. Химия – 1995 – Т. 31, № 2, с. 105-109.
7. T. Yatsuhashi, Y. Nakajima, T. Shimada, H. Tashibana, and et – Molecular mechanism for the radiationless deactivation of the intramolecular charge-transfer excited singlet state of aminofluorenes through hydrogen bonds with alcohols – J. Phys. Chem. A – 1998 – V.102, p. 8657-8663.
8. A.K. Singh, A.C. Bhasikuttan, D.K. Palit, and et – Excited –states dynamic and photophysical properties of para-aminobenzophenone – J. Phys. Chem. A – 2000 – V. 104, p. 7002-7009.

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ОЦІНКА МЕХАНІЗМУ БАГАТО ЕЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСУ ЧЕРЕЗ ГЕТЕРОГЕННУ МЕЖУ ЕЛЕКТРОД-ВОЛЬФРАМАТОВІСНИЙ РОЗТОП

Бондус С.М., Соловійов В.В. (Полтава)

Значний внесок в дослідження реакцій переносу електронів для гомогенного середовища був зроблений Р.Маркусом (Нобелівська премія 1992р., [1,2]). Подальший розвиток теорії Маркуса знайшов місце в деталізації квантово-механічної теорії для адіабатичних і неадіабатичних процесів різних типів, у тому числі для реакції із розривом зв'язку, елементарного акту перенесення електрона тощо в роботах [3-6]. В цих роботах в рамках квантово-механічної теорії елементарного акта для полярних і неполярних середовищ не тільки були досліджені гетерогенні реакції переносу електрона, які супроводжуються суттєвою перебудовою густини заряду реагуючих часток, а саме головне – перенос електрона був представлений як квантовий перехід між двома поверхнями потенціальної енергії з певним електронним станом. Особливо треба відмітити створення концепції адіабатичних і неадіабатичних електронних переходів, дослідження red-oxi реакції в розчинах різної природи з точки зору квантового переносу заряду. Поява швидкодійних

ЕОМ надала можливість моделювання кінетики переносу електрона, заснованого на єднанні результатів квантово-механічної теорії і методів квантової хімії [7] на між фазовій межі метал-електроліт.

Метою цієї роботи і моделювання процесів переносу електронів, які відбуваються при отриманні тугоплавких металів (W, Mo, Cr та інші) при високотемпературному електрохімічному синтезі (ВЕС) на скловуглецевому електроді марки СУ-2000.

Моделювання процесів на між фазовій межі проводилося із застосуванням методу СУП МО ЛКАО за програмою GAMESS (неемпіричний варіант [10,11]). Поверхня електроду моделювалася кластером із 58 атомів (42 атома С на 16 атомів Н).

У якості об'єктів дослідження на які відбувався перенос електронів були вибрані кат іонізовані частки виду: $\{M_n^{m+} [WO_4]^{2-}\}^{(m/n/2)+}$ (n=1-6 для $M^{m+}=Li$, та n=1-4 для $M^{m+}=Ca^{2+}$ і Mg^{2+}), які сформувалися в об'ємній фазі розтоку, а потім внаслідок приєднання хемоадсорбувалися на поверхні кластеру-електроду і давали адсорбційну сміть [9]. При такому підході моделювання електроду служить каталізатором і не бере участі в сумарній електродній реакції, а є джерелом електронів.

Результати розрахунків величин атомних зарядів по Льовдіну, порядків міжатомних зв'язків, величин енергії активації при 6-електронному переносі [12] показали, по-перше, на можливість протікання електродного процесу у режимі відновлення іонів вольфраму до нейтральних металевих атомів Mz^+ /Мкрст (для об'єднання в металевий кристал). По-друге, зміна катодного складу електроліту та величини прикладеного електричного поля в розрахунках дає можливість змінювати густину електричного струму через між фазову межу.

Таким чином, моделювання red-oxi реакції при 6-ти електронному переносі заряду на між фазовій межі метал-розплав шляхом проведення квантово-хімічних розрахунків створює як передумови для цілеспрямованого підбору складу розплаву (катіонний каталіз), так і для отримання різноманітних по своїм макровластивостям (теплоємність, теплопровідність, електропровідність, пористість та інше) наноречовин із наперед заданими фізико-хімічними властивостями.

Література:

1. Marcus R.A. // J. Phys. Chem, vol.8, №24, 1954.P.966-978
2. Marcus R.A. // Pure Appl. Chem., Vol.4, №69,1997.-P.13-28.
3. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. Кинетика электрохимических процессов. Квантово-механическая теория. Я модель полярного растворителя // Электрохимия. Т.VII. Вып.6.-Москва, 1971.-С.763-770.
4. Догондзе Р.Р., Кузнецов А.М. Влияние изменений в первой координационной сфере иона на скорость реакции // Электрохимия. Т.3. Вып.11.-Москва, 1967.С.1324-1330.
5. Dogonadze R.R., Kuznetsov A.M. On the theory of nonradioactive in polar (I) // Phys.St.Sol., Vol.54, 1972/-P.125-132.
6. Dogonadze R.R., Kuznetsov A.M. On the theory of nonradioactive in polar (II) // Phys.St.Sol., Vol.54, 1972/-P.425-430.
7. Кристаллик Л.И. Электродные реакции. Механизм электронного акта.-М.: Наука, 1979.-355с.
8. Соловійов В.В., Черненко Л.О. Квантово-хімічний аналіз взаємодії $nM^{m+} \dots WO_4^{2-}$ у розплавах, що містять вольфрам // УХЖ. Т.71.№4.- Київ, 2005.-С.91-95.
9. Соловійов В.В., Черненко Л.О. Моделювання поверхні твердого тіла в рамках кластерного наближення // Фізика і хімія твердого тіла. Т.5.№3. Івано-Франківськ, 2004.-С.488-492.
10. Granovsky A. URLhttp://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html
11. Schmsdt M.W., Baldrige K.K, Batz J.A. et.al. GAMESS // Ою Comput. Chem. Vol.14 №7,1993.-P/1347-1352.