

Mg^{2+} ; $n=1-6$).

Сравнительный анализ зарядовых характеристик на атомах, по Левдину, в “изолированном” анионе NbF_7^{2-} и катионизированных частицах $M_n^{m+}[NbF_7]^{2-}$ $\{(mn-2)^+\}$ показал, что в процессе катионизации происходит перенос заряда с аниона на катионы (рис.1), а степень переноса заряда усиливается как с увеличением удельного заряда катиона, так и с ростом концентрации катионов.

Особенно следует подчеркнуть, что катион-анионное взаимодействие стимулирует проявление донорских свойств центрального атома Nb аниона NbF_7^{2-} (большее, чем у атомов фтора) и поэтому делает его вероятным центром «электронной атаки» наряду с катионами в последующих red-oxi реакциях ЭАЧ вида $M_n^{m+}[NbF_7]^{2-}$ $\{(mn-2)^+\}$.

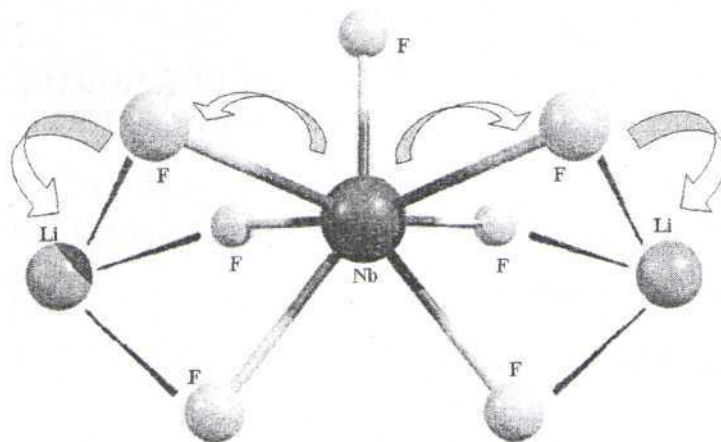


Рисунок 1 – Концептуальная схема перераспределения электронной плотности в анионе NbF_7^{2-} под воздействием одного катиона

Таким образом, в результате квантовохимического моделирования установлено влияние катионного состава расплава на перенос заряда в ЭАЧ в объемной фазе расплава. Обнаруженная специфичность катион-анионных взаимодействий аниона NbF_7^{2-} с катионами расплава, доказывающая, что внешнесферная катионизация аниона NbF_7^{2-} дополнительно стимулирует проявление донорных свойств центрального атома аниона (атома Nb); а основную «нагрузку» в этом процессе принимают на себя d-орбитали атома Nb, что делает его, наряду с катионами, центром «электронной атаки» в последующих реакциях электровосстановления ЭАЧ.

Полученная информация относительно механизма переноса заряда на ЭАЧ позволяет сформировать концепцию конструирования различных форм и типа ЭАЧ в ниобийсодержащих расплавах, создавая, тем самым, пути целенаправленного управления катодным процессом, что и определяет, в конечном итоге, связь между наноструктурой и макрохарактеристиками нановещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шаповал В.И. Электрохимически активные частицы и многоэлектронные процессы в ионных расплавах / В.И.Шаповал, В.В.Соловьев, В.В. Малышев // Успехи химии. — 2001. — №2. — с. 182 – 199.
2. <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>.
3. Popova A.V. Influence of Second Coordination Sphere on the Standard Rate Constants of Charge Transfer for the Nb(V)/Nb(IV) Redox Couple in Chloride-Fluoride Melts / A.V. Popova, V.G. Kremenetsky, L.A. Chernenko, V.V. Soloviev, S.A. Kuznetsov // EUCHEM 2008. Confer-