

способность молекул в рамках метода ССП МО ЛКАО связывают со значениями ВЗМО и НВМО взаимодействующих молекул, дополняя анализ величинами энергетического зазора  $\Delta = E_{\text{ВЗМО}} - E_{\text{НВМО}}$ , нами была проведена квантово-химическая оценка этих параметров, как величин, пропорциональных энергиям Ферми с точностью до множителя, для альтернативных взаимодействий:  $C_{38} \dots CO_2$  и  $C_{38} \dots VO_2^-$ , в присутствии частиц  $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(nm-2)+}$ , где  $M=Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$ .

Проведенный анализ такого моделирования показал, во-первых, что присутствие частиц  $CO_2$  и  $VO_2^-$  у поверхности кластера  $C_{38}$  не оказывает принципиального влияния на величины ВЗМО кластера  $C_{38}$ . Во-вторых, привлечение «изолированного» аниона  $[WO_4]^{2-}$  приводит к несущественному увеличению значений ВЗМО кластера, большему, естественно, в случае с  $VO_2^-$ . Наконец, привлечение к рассмотрению катионизированных анионов вида  $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(nm-2)+}$ , напротив, значительно снижает величины энергий ВЗМО (~ в 2 раза) на фоне несущественного снижения этих величин для кластеров в присутствии  $VO_2^-$ . При этом прослеживается тенденция снижения величин энергетического зазора  $\Delta$  граничных МО, естественно, значительно большая, для карбонатсодержащих расплавов.

Таким образом, проведенные исследования, на наш взгляд, объясняют возникновение поверхностной проводимости алмаза (диэлектрика), погруженного в карбонатсодержащий расплав, изменением реакционной способности поверхности алмаза, стимулированной изменением катионного состава расплава (катионный катализ). Отметим, что полученный результат не противоречит предложенной ранее модельной схеме возникновения поверхностной проводимости [3], несмотря на кажущиеся концептуальные различия в рассматриваемых методах изучения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шаповал В.И., Кушхов Х.Б., Малышев В.В. // Порошковая металлургия. – 1986. – № 7. – с. 43.
2. Кушхов Х.Б., Шаповал В.И., Барабошкин А.Н. // Докл. АН СССР. – 1990. – Т. 312. – с. 1405.
3. Соловьев В.В., Малышев В.В., Габ А.И. // Теоретические основы химической технологии. – 2004. – Т. 38. – с. 219.
4. Кришталек Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта // М.: Наука. – 1979. – 224 с.
5. <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>

#### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОННОГО ПЕРЕНОСА ЧЕРЕЗ ГЕТЕРОГЕННУЮ ГРАНИЦУ ЭЛЕКТРОД- НИОБИЙСОДЕРЖАЩЕГО РАСПЛАВА

Соловьев В.В., д.х.н., проф.; Черненко Л.А., к.х.н.; Кременецкий В.Г.\* , к.х.н.;  
Кузнецов С.А.\* , д.х.н., проф.

Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка  
\* Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, г. Апатиты, Российская федерация

В [1] на принципах квантовой химии в рамках модели катион-анионных взаимодействий была представлена микроскопическая теория межчастичных взаимодействий и процессов электровосстановления в солевых расплавах, развивающая фундаментальный принцип кислотно-основного (катионного) катализа, определяющий как приоритетное влияние катион-анионных взаимодействий на формирование электрохимически активных частиц (ЭАЧ) в