

## КВАНТОВОХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА В РАМКАХ КЛАСТЕРНОГО НАБЛИЖЕННЯ

К.х.н., доцент Черненко Л.О., д.х.н., професор Соловійов В.В.

*Полтавський національний технічний університет*

*імені Юрія Кондратюка*

*Україна, м. Полтава, пр-т Першотравневий, 24; 36601;*

*Schernenko@mail.ru*

На даний час при вирішенні практичних задач, пов'язаних з хемосорбцією і реакціями на поверхні електроду, широке поширення отримали кластерні підходи до моделювання об'ємної структури твердого тіла. Вибір молекулярного кластера в ролі моделі твердого тіла неоднозначний і визначається постановкою конкретної задачі. Дуже важливо, щоб у моделі враховувалися особливості структури об'єкта, який моделюється, а також певні граничні умови при обриванні решітки.

Оскільки, за даними електрохімічних вимірювань та їх квантовохімічного обґрунтування [1-2], процеси відновлення ряду електрохімічно активних часток (ЕАЧ) в іонних розплавах відбуваються на межі електрод-розплав, важливу роль у таких процесах відіграє поверхня електроду, як один з головних факторів впливу. Тому доцільно в рамках неемпіричних методів розрахунку в рамках квантової теорії молекул дослідити властивості скловуглецевої поверхні (здебільшого застосовується скловуглецевий електрод), використовуючи різноманітні кластерні форми моделей поверхні (КМП) відповідних розмірів з різними граничними умовами, і, провівши порівняльний аналіз зарядових і енергетичних характеристик кластерів, вибрати найбільш придатну як для інтерпретації результатів експериментальних досліджень, так і для прогнозування ряду фізико-хімічних властивостей при отриманні нових наноречовин. Для вирішення поставленої

вище задачі використовували неемпіричний метод розв'язання стаціонарного рівняння Шредінгера в наближенні Хартрі-Фока з частковим урахуванням енергії кореляції (MP-2) в псевдоорбітальному базисі SBK, застосовуючи можливості програмного пакету GAMESS/FireFly [3].

Оскільки для структури, здебільшого використовуваного при проведенні електрохімічних вимірювань, твердого скловуглецевого електроду (марка СУ-2000), який являє собою продукт термічної обробки сітчатих полімерів, характерним є наявність зв'язків С-О, а також – великої кількості вуглецевих 6-кутних комірок, для пошуку оптимального варіанту моделі поверхні електроду в рамках кластерного підходу в роботі апробовано різні конкурентні варіанти кластерних моделей поверхні (КМП) (рис.1). При цьому дотримувалися, щоб при моделюванні взаємодій у присутності кластера, його розміри перевищували розміри усього ряду досліджуваних об'єктів, а максимум взаємодії ЕАЧ...КМП знаходився шляхом варіювання орієнтації дипольного моменту ЕАЧ по відношенню до КМП з одночасною оптимізацією геометричних характеристик ЕАЧ. Проблема крайових ефектів, пов'язана з виникненням неоднорідності розподілу електронної густини на атомах кластера  $C_{36}$  (рис.1,а) в результаті штучного розриву зв'язків граничних атомів кластера з рештою атомів кристалу, стимулювала розгляд об'ємної структури КМП (рис.1,б). Але такий прийом, як показали розрахунки енергетичних і зарядових характеристик КМП (рис.1,б), теж не усуває проблеми крайових ефектів.

Традиційний підхід «навішування» на граничних обірваних зв'язках кластера мововалентних атомів водню Н, близьких за електронегативністю до атомів С, на теперішній час є одним із зручних підходів до моделювання твердого тіла, що й підтвердили проведені розрахунки 36-атомного кластера  $C_{24}H_{12}$  (рис.1,в). Однак більш перспективним виявився, запропонований у роботі, варіант моделювання поверхні електроду кластером  $C_{26}O_{20}$  із 46 атомів (рис.1,г), оскільки насичення обірваних зв'язків кластера атомами О, більш