

АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ І НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

На правах рукопису

УДК 541.57.183

ДАВИДЕНКО ЛЮДМИЛА ПАВЛІВНА

КВАНТОВОХІМІЧНА МОДЕЛЬ МІЖФАЗОВОЇ МЕЖІ

АЛМАЗ - ОКСИДНИЙ РОЗПЛАВ

С2.00.04 - фізична хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття вченого ступеню

кандидата хімічних наук

Київ - 1993

Робота виконана в Інституті загальної і неорганічної хімії
АН України і Полтавському інженерно-будівельному інституті.

Науковий керівник:

Кандидат хімічних наук, доцент В.В.Осоловійов

Науковий консультант:

Заслужений хімік УРСР, доктор хімічних наук, професор
В.І.Шаповал.

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук Засуха В.А.

доктор хімічних наук, професор Тарасенко Ю.О.

Провідна організація:

Інститут хімії поверхні АН України.

Захист відбудеться "28" жовтня 1993 р. о 10⁰⁰ год.
на засіданні спеціалізованої ради Д0 16.16.01 при Інституті
загальної і неорганічної хімії АН України за адресою:
252601, ГСП, Київ, пр. Палладіна 32/34.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці
Інституту загальної і неорганічної хімії АН України.

Автореферат розісланий "23" вересня 1993 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради,
кандидат хімічних наук



Т.С.Глушак

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00815363 (Q)

ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одним з найбільш ефективних методів підвищення зносостійкості деталей та захисту їх поверхонь від зовнішніх впливів є застосування металізованих алмазних порошоків. Покриття із вмістом алмазів дозволяють значно продовжити строк служби тертьових поверхонь деталей, мають хороші антикорозійні властивості, дають можливість використання оброблених деталей в екстремальних умовах. Широке практичне застосування розплавлених солей як реакційного середовища для одержання металізованих алмазів вимагає цілеспрямованого підходу до управління хімічними процесами, які протікають на межі розподілу алмаз-іонний розплав, що робить задачу вивчення фізичних та електрохімічних властивостей міжфазової границі особливо актуальною.

Експериментально виявлена можливість осаду на алмаз гальванічних покриттів із карбідів тугоплавких металів при контакті алмазів з іонними розплавами на основі карбонатів лужних металів без попереднього створення провідного шару не одержала належного пояснення. Разом з тим успішне застосування теоретичних методів у циклі робіт під керівництвом В.І.Шаповала, присвячених вивченню будови та властивостей іонних розплавів, показує, що критерієм оцінки можливості виникнення поверхневої провідності алмазу в іонному розплаві можуть служити дані про зміну електронної структури взаємодіючих частинок розплаву та поверхні алмазу. Тому здається доцільним проведення квантовохімічного моделювання міжфазової границі алмаз - оксидний розплав для теоретичного вивчення причин виникнення поверхневої провідності алмазу в розплаві.

За об'єкти теоретичного дослідження були вибрані вуглецеві кластери поверхні алмазу, частинки CO_2 , BO_2^- , CO_3^{2-} , BO_3^{3-} , SO_4^{2-} . Квантовохімічне вивчення взаємодій кластерів з частинками дозволить не тільки прослідкувати зміну електронної будови атомів поверхні алмазу та встановити причину виникнення поверхневої провідності алмазу в іонному розплаві, але й промодельовати окисно-відновні процеси на межі поділу алмаз-оксидний розплав.

Мета роботи. Розробка квантовохімічних модельних уявлень про особливості протікання окисно-відновних процесів на межі поділу алмаз-оксидний розплав і встановлення механізму виникнення поверхневої провідності алмазу в оксидному розплаві.

Наукова новизна. Вперше проведено квантовохімічне моделювання окисно-відновних процесів на межі поділу алмаз-розплав стосовно до розплавів із вмістом карбонатів та боратів. На основі результатів теоретичних обчислень доведено, що фізико-хімічні властивості міжфазової границі алмаз-іонний розплав визначаються електронною та геометричною будовою взаємодіючих поверхонь алмазу та частинок розплаву.

Встановлено, що поверхня алмазу виступає як відновник в розплавах із вмістом карбонатів та - окисник в розплавах із вмістом боратів. Доведено, що взаємодія кластера поверхні алмазу з CO_2 та BO_2^- відбувається за механізмом σ -, π -взаємодії в перевагою π - складової в міграції електронної густини у кластері алмазу під впливом CO_2 , та - σ - складової - під впливом BO_2^- . Запропоновано модельну схему механізму збільшення поверхневої провідності алмазу в розплавах із вмістом карбонатів, яка дозволяє пояснити відомі експериментальні

результати і прогнозувати можливість подібних ефектів при контакті алмазу з іншими оксидними розплавами.

Теоретично доведено можливість збільшення поверхневої провідності алмазу в розплавах із вмістом сульфатів. Проведені оціночні розрахунки по вивченню впливу характерних частинок розплавів із вмістом карбонатів та боратів на фізико-хімічні властивості поверхні синтетичного алмазу – кубічного нітриду бора /боразону/, які вказують на малу імовірність металізації боразону в розплавах даного типу.

Наукова та практична цінність. Проведені розрахунки дозволили теоретично обґрунтувати спрямованість окисно-відновних реакцій на межі поділу алмаз-оксидний розплав, що може бути використано при розробці загальної теорії окисно-відновних процесів, що відбуваються на межі поділу алмаз – конденсоване середовище.

Виявлена специфічність впливу молекул діоксиду вуглецю на кластер алмазу, яка полягає в перевазі π - складової в міграції електронної густини всередині кластеру з наступною зміною фізико-хімічних властивостей поверхні алмазу в розплаві, що розвиває сучасні уявлення про причини зміни поверхневої провідності твердих тіл під зовнішнім впливом.

Запропонована схема механізму виникнення поверхневої провідності алмазу в розплавах дозволяє прогнозувати можливість металізації алмазу в інших оксидних розплавах /наприклад, із вмістом сульфатів/, що може бути використане для цілеспрямованого пошуку шляхів управління електрохімічними процесами на межі поділу алмаз-іонний розплав і створення більш прогресивних та економічних технологій одержання металізованих алмазних порошків.

Апробація роботи. Основні положення дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на XII Українській Республіканській конференції з неорганічної хімії /Симферополь, жовтень, 1989 р./, V Уральській конференції з високотемпературної фізичної хімії та електрохімії /Свердловськ, жовтень - листопад, 1989 р./, II Республіканській конференції "Фізика твердого тіла та нові області її застосування" /Караганда, травень, 1990р./, Всесоюзній нараді з квантової хімії /Казань, вересень, 1991р./, XIII Українській конференції з неорганічної хімії /Ужгород, вересень, 1992 р./, X Всесоюзній конференції з фізичної хімії та електрохімії іонних розплавів і твердих електролітів /Скатеринбург, жовтень, 1992 р./, підсумкових наукових конференціях Полтавського інженерно-будівельного інституту./1988 - 1993 р.р./, спільному засіданні відділів високотемпературного електрохімічного синтезу та високотемпературної неорганічної хімії ІЗХ АН України /1992 р./ та секторі електрохімії ІЗХ АН України /1993 р./.

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи опубліковано в 17 друкованих працях.

Об'єм роботи. Дисертаційна робота об'ємом 119 сторінок складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та включає 20 таблиць, 15 рисунків. Список цитуємої літератури становить 130 найменувань.

В першому розділі проведено огляд літературних даних з електронної та геометричної будови алмазу, проаналізовані сучасні теоретичні кластерні підходи до опису будови та властивостей твердих тіл, зокрема алмазу. Доведена можливість застосування молекулярних кластерів для вирішення поставленої задачі.

Обґрунтована необхідність застосування теоретичного підходу для виявлення механізму виникнення поверхневої провідності алмазу в оксидних розплавах. На основі сучасних уявлень про будову та властивості розплавів показано, що критерієм виявлення можливості осаду на алмаз покриттів із тугоплавких металів без попереднього створення провідного шару можуть служити дані про зміну електронної структури кластера алмазу під впливом частинок розплаву. Тому для створення квантовохімічної моделі міжфазової границі алмаз-оксидний розплав в даній роботі вибрано метод ССП МО ЛКАО, який допускає застосування кластерного підходу і дозволяє коректно оцінювати енергетичні та електронні параметри взаємодіючих кластера алмазу та частинок розплаву. На основі того, що явище поверхневої провідності спостерігається при зануренні алмазу в розплав із вмістом карбонатів, на відміну розплаву із вмістом боратів, дані розплави вибрано як альтернативні об'єкти вивчення. Проведено обґрунтування вибору характерних частинок розплавів із вмістом карбонатів.

В другому розділі викладено теоретичні та методичні основи методу ССП МО ЛКАО. Наведено параметри наближень Фішера-Кольмера для елементів першого та другого періодів та Сантрі-Попла-Сегала для елементів другого та третього періодів таблиці Менделєєва. Приведено короткі характеристики програм квантовохімічних обчислень взаємодій, які вивчалися.

В третьому розділі викладено результати квантовохімічного вивчення фізикохімічних властивостей міжфазової границі алмаз-оксидний розплав на прикладі альтернативних розплавів /із вмістом карбонатів або боратів/.

Попередньо проведена для розплавів із вмістом карбонатів

оцінка шляхів моделювання границі алмаз - розплав за результатами квантовохімічних обчислень показала як можливість застосування різноманітних кластерних форм моделей поверхні /КФМП/ алмазу, так і переважність вибору молекул діоксиду вуглецю як частинок, найбільш перспективних при дослідженні причин виникнення поверхневої провідності алмазу в розплаві із вмістом карбонатів.

При порівняльному вивченні альтернативних взаємодій кластера алмазу з характерними частинками розплавів CO_2 або BO_2^- за КФМП алмазу вибрано вуглецевий кластер тетраедричної конфігурації, що дозволяє врахувати характер кристалічної решітки алмазу, тип гібридизації та валентність вуглецю /рис. 1/.

Аналіз енергетичних профілів дна долин потенціальних псверхонь взаємодій кластеру з частинками CO_2 і BO_2^- , як показали проведені розрахунки, вказує на перевагу конформації, при якій площина, що вміщує частинки CO_2 або BO_2^- , паралельна грані КФМП алмазу /рис. 2, конформація I/. Локальні мінімуми енергії спостерігаються для конформацій II і III взаємодій $C_{1-s} \dots CO_2$ та $C_{1-s} \dots BO_2^-$.

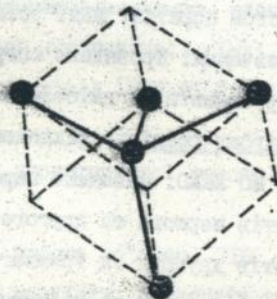
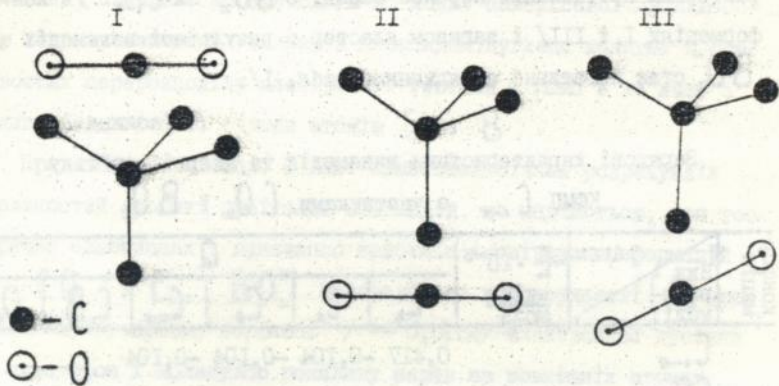


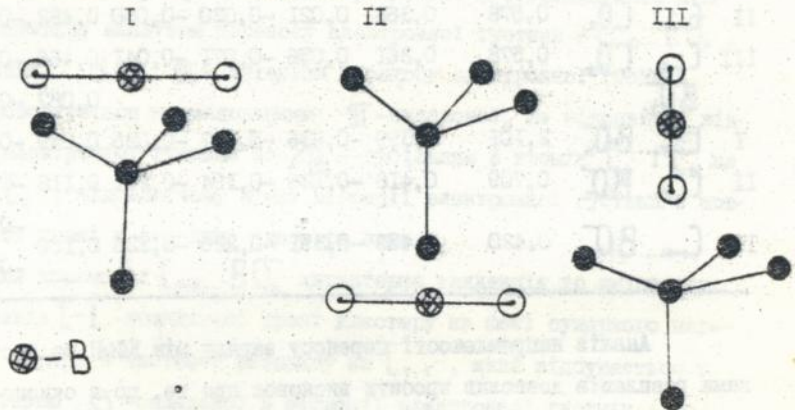
Рис. 1. Оптимізована геометрія

$$R_{C-C} = 1,299 \text{ \AA}.$$

Проведені розрахунки показали /табл. I/, що для взаємодії $C_{1-s} \dots CO_2$, яка відповідає максимальній енергії зв'язку $\Delta E = -1445$ кДж/моль, в результаті перерозподілу заряду всередині кластеру на зовнішній грані заряд змінюється від $-0,312$ е



а/ взаємодія $C_{1-s} \dots CO_2$



б/ взаємодія $C_{1-s} \dots BO_2^-$

Рис. 2. Найбільш імовірні конформації взаємодій.

до + 0,200e. В двох інших розглядуваних конформаціях взаємодії $C_{1-s} \dots CO_2$ відбувається як перенос заряду з окремих атомів КФМІ, так і надбання загального позитивного заряду кластером за рахунок переносу заряду на CO_2 . Для взаємодії $C_{1-s} \dots BO_2^-$ є характерним протилежний перенос заряду з BO_2^- на C_{1-s} /в конформаціях I і III/ і загалом кластер в результаті взаємодії з BO_2^- стає негативно зарядженим /табл. I/.

Таблиця I.

Зарядові характеристики взаємодій та енергії зв'язку КФМІ C_{1-s} з частинками CO_2 і BO_2^-

КОНФОРМАЦІЯ	Вид взаємодії	АТОМ	E · 10 ⁻⁸ кДж МОЛЬ	Q						
				C ₁	C ₂	C _s	C _{1-s}	C,B	O _{1,2}	
	C_{1-s}		0,417	-0,104	-0,104	-0,104				
	CO_2								0,516	-0,258
I	$C_{1-s} \dots CO_2$	I,445	0,341	-0,437	-0,155	0,177	0,457	-0,218		
II	$C_{1-s} \dots CO_2$	0,578	0,368	0,021	-0,030	-0,050	0,482	-0,366		
III	$C_{1-s} \dots CO_2$	0,578	0,361	0,056	-0,071	-0,041	0,466	-0,365		
	BO_2^-								0,087	-0,543
I	$C_{1-s} \dots BO_2^-$	2,101	0,399	-0,636	-0,337	-0,025	0,249	-0,311		
II	$C_{1-s} \dots BO_2^-$	0,709	0,418	-0,136	-0,194	-0,201	0,118	-0,530		
III	$C_{1-s} \dots BO_2^-$	0,420	0,459	-0,351	-0,226	-0,226	0,100	-0,240		-0,280

Аналіз напрямленості переносу заряду між КФМІ та частинками розплавів дозволив зробити висновок про те, що в окисно-відновному процесі, протікаючому на межі поділу алмаз-оксидний розплав, в розплавах із вмістом карбонатів алмаз виступає як відновник, а в розплавах із вмістом боратів - як окисник, що

повністю узгоджується з результатами потенціометричних досліджень межі поділу алмаз-оксидний розплав.

Так як частинки CO_2 і VO_2^- є ізоелектронними і найбільш імовірні конформації взаємодії $\text{C}_{1-5} \dots \text{CO}_2$ і $\text{C}_{1-5} \dots \text{VO}_2^-$ геометрично ідентичні, причина, що приводить до появи поверхневої провідності у випадку взаємодії алмазу з діоксидом вуглецю полягає в особливостях перерозподілу електронної густини в КФМІ в зв'язку з різницею електронної будови атомів C і V .

Представлені в табл. 2 дані квантовохімічних розрахунків заселеностей атомних орбіталей взаємодій, що вивчаються, для геометрично однотипних і одночасно найбільш імовірних конформацій $\text{C}_{1-5} \dots \text{CO}_2$ і $\text{C}_{1-5} \dots \text{VO}_2^-$ показали, що в присутності CO_2 при незначному сумарному переносі $/ \sim 0,015e /$ електронної густини між кластером і молекулою розплаву заряд на зовнішніх атомах суттєво змінюється, що приводить до більш ніж двократного послаблення зв'язків $\text{C}-\text{C}$ в кластері /табл. 3/. Вищевказане підтверджується аналізом переносу електронної густини в $\text{C}_{1-5} \dots \text{CO}_2$. Змішаний σ -, π - механізм переносу електронної густини супроводжується превалюванням π -складової, що відповідає відтоку електронної густини по $2p_z$ - орбіталям з атомів C_4 і C_5 на атом C_1 , підсилюючому ефект міграції електронної густини з зовнішньої грані у середину кластера алмазу.

Для взаємодії $\text{C}_{1-5} \dots \text{VO}_2^-$ характерно тенденція до зміцнення зв'язків $\text{C}-\text{C}$ зовнішньої грані кластеру на фоні сумарного переносу заряду з частинки розплаву на C_{1-5} , який відбувається з перевагою σ -складової в міграції електронної густини / по $2s$ - орбіталям з атомів C_4 і C_5 на $2s$ -, $2p_x$ -орбіталям атому C_2 /.

Таблиця 2.

Заселеності атомних орбіталей найбільш імовірних
конформацій взаємодій

Атом	Орбіталь	Вид взаємодії				
		C_{1-5}	CO_2	$C_{1-5}...CO_2$	BO_2	$C_{1-5}...BO_2$
C_1	2S	0,840		0,798		0,763
	2P _x	0,913		0,943		0,594
	2P _y	0,913		0,890		0,943
	2P _z	0,913		1,026		0,997
C_2	2S	1,625		1,644		1,630
	2P _x	0,756		1,697		1,706
	2P _y	0,966		0,851		0,987
	2P _z	0,756		0,243		0,310
C_3	2S	1,624		1,499		1,502
	2P _x	0,756		0,635		1,722
	2P _y	0,779		0,875		0,921
	2P _z	0,943		1,148		1,140
$C_{4,5}$	2S	1,625		1,496		1,407
	2P _x	0,896		0,825		0,835
	2P _y	0,779		0,622		0,773
	2P _z	0,803		0,939		1,009
C, B	2S		1,182	1,000	1,013	0,733
	2P _x		0,927	0,853	0,805	0,649
	2P _y		0,686	0,657	0,546	0,596
	2P _z		0,686	1,031	0,546	0,774
$O_{1,2}$	2S		1,755	1,655	1,741	1,613
	2P _x		1,189	1,218	1,348	1,405
	2P _y		1,656	1,577	1,726	1,476
	2P _z		1,656	1,767	1,726	1,817

Таблиця 3

• Енергетичні характеристики найбільш імовірних конформацій взаємодій C_{1-s} , $C_{1-s} \dots CO_2$, $C_{1-s} \dots BO_2^-$

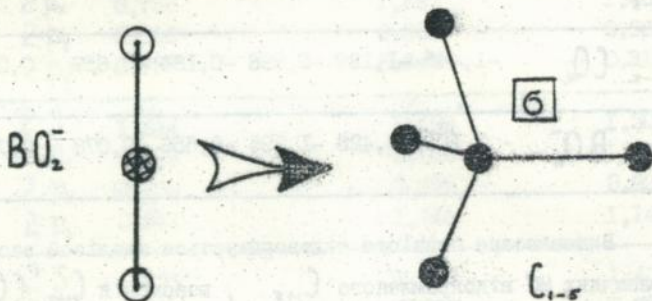
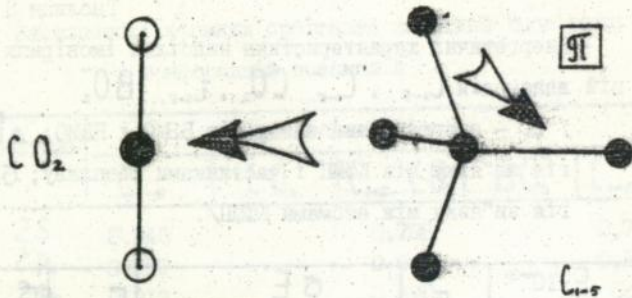
/ Δ - енергетичний зазор між ВЗМО і НВМО; ΔE - енергія зв'язку між КЗМІ і частинками розплаву; σE - енергія зв'язку між атомами КЗМІ/.

Вид взаємодії	$E \cdot 10^{-3}$ кДж/моль	ΔE	σE			$E_{ВЗМО}$	$E_{НВМО}$	Δ
			C_1-C_2	C_1-C_4	$C_{4,s}-C_5$			
C_{1-s}		-1,455	-1,455	-0,475	-0,948	0,252	1,200	
$C_{1-s} \dots CO_2$		-1,445	-1,129	-0,998	-0,184	-0,659	0,081	0,740
$C_{1-s} \dots BO_2^-$		-2,101	-0,428	-1,295	-0,556	0,078	0,972	0,893

Вищевказане повністю підтверджується аналізом заселеностей граничних МО відокремленого C_{1-s} , взаємодій $C_{1-s} \dots CO_2$ і $C_{1-s} \dots BO_2^-$: склад МО на атомах КЗМІ, звернутих до частинки розплаву змінюється в залежності від типу розплаву і у випадку взаємодії з CO_2 відповідає перевазі π -складової.

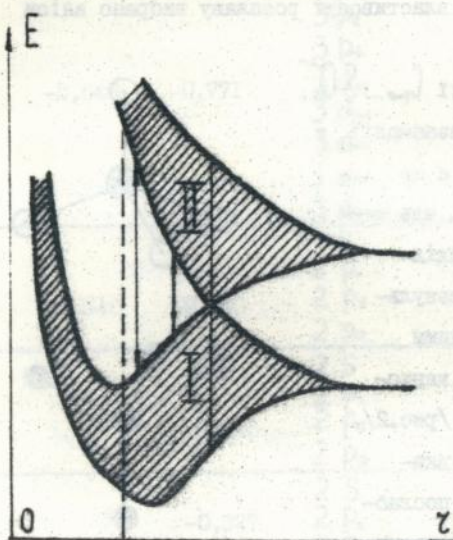
Особливості переносу електронної густини для взаємодій

$C_{1-s} \dots CO_2$ і $C_{1-s} \dots BO_2^-$ обумовлені перш за все відмінностями в електронній будові атомів В і С: пріоритет σ -механізму в перерозподілі електронної густини на атомах КЗМІ в присутності BO_2^- і, навпаки, π -механізму в присутності CO_2 .

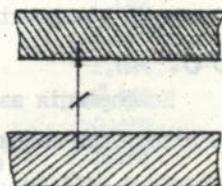


Проведене квантовохімічне моделювання міжфазової границі алмаз-іонний розплав на прикладі альтернативних ізоелектронних взаємодій $\text{C}_{1-s} \dots \text{CO}_2$ і $\text{C}_{1-s} \dots \text{BO}_2^-$ дозволило встановити домінуючий вплив електронної будови частинок розплавів на властивості міжфазової границі алмаз-іонний розплав та надати модельну схему механізму виникнення поверхневої провідності алмазу в розплаві із вмістом карбонатів: через відмінності в електронній будові атомів C і B при взаємодії алмазу з CO_2 спостерігаєть-

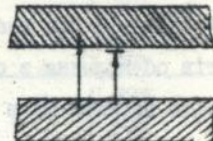
ся пріорітет π - механізму /на відміну від розплавів із вмістом боратів/, який ініціює зміну електронного спектра поверхні алмазу і призводить до різкого послаблення міжатомних зв'язків C-C, викликаному перерозподілом електронної густини в кластері і, відповідно, переходу поверхневого шару алмазу у фізично інший стан /напівпровідник або провідник/ за рахунок зменшення ширини забороненої зони, яка розділяє зони валентності і провідності, що підтверджується аналізом кореляційних діаграм взаємодій, що вивчалися.



діелектрик



напівпровідник



провідник



I - заповнена гібридна

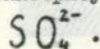
Sp^3 - зона

II - вільна гібридна

Sp^3 - зона

В четвертому розділі з метою прогнозування можливості металізації алмазу в інших оксидних розплавах і виникнення подібних ефектів з іншими діелектриками, зануреними в розплав, викладено результати квантовохімічного моделювання міжфазових границь алмаз-розплав із вмістом сульфатів і боразон /кубічний нітрид бору/ - розплави із вмістом карбонатів і боратів.

При проведенні моделювання міжфазової границі алмаз-розплав із вмістом сульфатів в якості частинки, яка найповніше характеризує фізико-хімічні властивості розплаву вибрано аніон



Конформація взаємодії $C_{1-s}...SO_4^{2-}$

яка відповідає максимуму взаємодії кластера з аніоном SO_4^{2-} , є не тільки найбільш імовірною, але і дозволяє проведення необхідної аналогії при аналізі результатів обчислення з одержаними раніше висновками в межах запропонованої модельної схеми /рис.2/.

Проведені розрахунки вказують на посилення ефекту послаблення енергій зв'язку в поверхневому шарі алмазу, зануреного в розплав із вмістом сульфатів, що обумовлено відмінностями у геометричній і електронній будові частинок SO_4^{2-} і CO_2 . Встановлено, що взаємодія аніона SO_4^{2-}

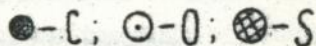
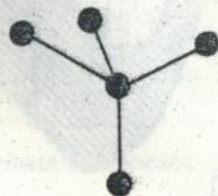
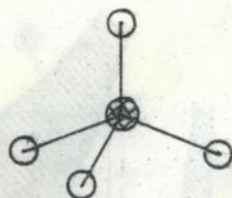


Рис. 2. Оптимізована конформація взаємодії $C_{1-s}...SO_4^{2-}$

з кластером приводить в цілому до відтоку заряду з $C_{1..5}$ на аніон розплаву і більш вираженому перерозподілу заряду у середині кластера /табл.4/.

Таблиця 4

Зарядові характеристики і заселеності атомних орбіталей взаємодій $C_{1..5} \dots SO_4^{2-}$ /вибіркові дані/

Атом	Заряди		Орбіталь	Заселеності АО	
	SO_4^{2-}	$C_{1..5}$		SO_4^{2-}	$C_{1..5}$
S	-0,640	-0,771	3 S	1,290	1,311
			3 p_x	1,018	1,024
			3 p_y	1,019	1,038
			3 p_z	1,019	1,024
			3 d_{xy}	0,524	0,442
			3 d_{yz}	0,415	0,452
			3 d_{xz}	0,415	0,491
			3 $d_{x^2-y^2}$	0,415	0,491
O ₁	-0,340	-0,340	2 S	1,669	1,693
			2 p_x	1,556	1,757
			2 p_y	1,556	1,126
			2 p_z	1,556	1,757
C ₁		0,425	2 S		0,825
			2 p_x		0,904
			2 p_y		0,904
			2 p_z		0,904
C ₂		-0,327	2 S		1,618
			2 p_x		0,852
			2 p_y		1,003
			2 p_z		1,853
C ₃		-0,008	2 S		1,588
			2 p_x		0,808
			2 p_y		0,665
			2 p_z		0,665
C _{4,5}		-0,009	2 S		1,588
			2 p_x		0,912
			2 p_y		0,665
			2 p_z		0,834

Механізм виникнення поверхневої провідності підтверджується перевагою π - складової в міграції електронної густини в кластері алмазу, взаємодіючому з SO_4^{2-} . Більш вагомий вклад π - складової в порівнянні з ініційованим присутністю CO_2 у кластера, пояснюється наявністю у центрального атома аніона тетраедричної будови SO_4^{2-} віртуальних $3s$ -, $3p$ -, $3d$ - орбіталей, які є акцепторами електронної густини, що обумовлює більш значне послаблення зв'язків C-C в цьому випадку.

Моделювання міжфазової границі синтетичний алмаз /кубічний нітрид бору, боразон/ - розплави із вмістом карбонатів або боратів, за результатами квантовохімічних розрахунків взаємодій $B_4N_4 \dots CO_2$ і $B_4N_4 \dots BO_2$, виявило суттєвий пріоритет B - компоненти в міграції електронної густини в кластері поверхні, ініційуючий перебудову електронного спектру поверхні боразону, але не ведучий до збільшення поверхневої провідності нітриду бору у відповідності з запропонованою модельною схемою.

Одержані результати вказують також на те, що можливість зміни поверхневої провідності діелектрика залежить не тільки від електронної будови частинок розплаву, але і від електронної і геометричної структури самої поверхні електроду, причому співпадання багатьох фізико-хімічних макрохарактеристик алмазу і кубічного нітриду бору не приводить до тотожності властивостей їх міжфазової границі з розплавом.

Аналіз проведених квантовохімічних розрахунків вказує як на можливість виникнення поверхневої провідності алмазу в розплавах, що містять сульфати, без проведення попередніх експериментів, так і на придатність запропонованого механізму при прогнозуванні можливості зміни провідності поверхні електроду

взаємодії з структурними частинками розплавів.

ОСНОВНІ ВИВОДИ

1. Вперше методами квантової хімії для розплавів, що містять карбонати або борати, проведено моделювання окисно-відновних процесів на границі поділу алмаз - розплав. Доведена визначальна роль електронної і геометричної будови поверхні алмазу і частинок розплаву у вивченні фізико-хімічних властивостей міжфазової границі.

2. На основі аналізу розрахункових характеристик взаємодій кластеру поверхні алмазу з характерними частинками розплавів, що містять карбонати або борати, встановлено, що поверхня алмазу в розплавах, що містять карбонати, виступає як відновник, а в розплавах, що містять борати, як окислювач.

3. Встановлено, що взаємодія кластеру поверхні алмазу з частинками CO_2 і BO_2^- відбувається за механізмом σ -, π -взаємодії. При цьому виявлено перевагу π -механізму в міграції електронної густини в кластері алмазу при взаємодії з молекулою CO_2 і σ -механізмом - частинкою BO_2^- , викликане відмінністю електронної будови атомів C і B.

4. Вперше запропонована модельна схема механізму виникнення поверхневої провідності алмазу в розплавах, що містять карбонати, яка пояснює перехід поверхневого шару алмазу /діелектрика/ в інший фізичний стан /напівпровідник, провідник/ пріоритетом π -складової в міграції електронної густини в кластері поверхні алмазу, ініціуючим перебудову електронного спектру поверхні діелектрика.

5. Проведено моделювання міжфазової границі розплавів з вмістом сульфатів з алмазом і з вмістом карбонатів або боратів - з кубічним нітридом бора /боразном/. Доведено, на основі за-

пропонованої модельної схеми, можливість прогнозування збільшення провідності алмазу в розплаві з вмістом сульфатів в протитягу бразону, зануреному в розплав з вмістом карбонатів або боратів.

Запропоновано квантовохімічну модель міжфазової межі алмаз-оксидний розплав, що дозволяє доказно і обґрунтовано визначити направленість окисно-відновних процесів на границі розділу та механізм виникнення поверхневої провідності алмазу в іонних розплавах шляхом запропонованої схеми міграції електронної густини в кластері алмазу, яка дає можливість прогнозувати металізацію алмазу в інших розплавах та сприяти цілеспрямованому пошуку шляхів керування електрохімічними процесами на границі розділу алмаз-розплав.

Основний зміст дисертації викладено в наступних працях:

1. Соловйов В.В., Ковальов А.Є., Шаповал В.І., Кушков Х.Б., Давиденко Л.П. Квантовохімічне вивчення впливу незарядженої поверхні електроду на параметри взаємодії карбонат-іону з катіонами Li^+ і Be^{2+} в розплавах // Укр.хім.ж. - 1989. - 55, № 10. - С. 1017-1022.

2. Соловйов В.В., Давиденко Л.П., Шаповал В.І., Кушков Х.Б. Електронна будова і енергетичні параметри кластерів $\{M^{n+} [CO_3^{2-}]^{n-2}\}$ біля поверхні електроду в електричному полі // Тези допов. на XII Української Республіканської конференції з неорганічної хімії / Сімферополь, жовтень, 1989 / - Сімферополь. - 1989. - Т. I. - С. 15.

3. Соловйов В.В., Давиденко Л.П., Кушков Х.Б., Шаповал В.І. Квантовохімічна оцінка впливу поверхні вуглецю і електричного

поля на механізм утворення е.а.ч. в розплавах із вмістом карбонату // Тези допов. на V Уральської конференції з високотемпературної фізичної хімії і спектроскопії розплавлених солей /Свердловськ, жовтень - листопад, 1989/. - Свердловськ. - 1989. - Т.І. - С.227.

4. Давиденко Л.П., Соловйов В.В., Кушков Х.Б., Шаповал В.І. Вплив кластеру поверхні вуглецю на електронну будову і енергетичні параметри молекул // Тези допов. на II Республіканської конференції "Фізика твердого тіла і нові області її застосування" /Караганда, травень, 1990/. - Караганда. - 1990. - С.126.

5. Соловйов В.В., Давиденко Л.П., Кушков Х.Б., Шаповал В.І. Вплив поверхні електроду і електричного поля на реакційну здатність карбонат-іона в розплавах // Тези допов. на IV Всесоюзному семінарі з проблем "Електровідновлення поліваментних металів в іонних розплавах" /Тбілісі, 1990/. - Тбілісі. - 1990. - С.41.

6. Соловйов В.В., Давиденко Л.П., Шаповал В.І., Кушков Х.Б., Ковальов А.Є. Теоретичне вивчення впливу електричного поля і катіонів Li^+ і Be^{2+} на взаємодію карбонат-іону з поверхнею вуглецю в розплавах // Укр.хім.ж. - 1990. - 56, № 5. - С.466-470.

7. Давиденко Л.П., Соловйов В.В., Короткий А.Г. Квантовохімічна інтерпретація причин виникнення поверхневої провідності алмазу по оцінці складу граничних МО // Тези наукової конференції професорів, наукових співробітників, аспірантів інституту /Полтава, квітень, 1991/. - Полтава. - 1991. - С.307.

8. Давиденко Л.П. Квантовохімічні розрахунки взаємодії КФМ з молекулами CO_2 , BO_2^- , CO_3^{2-} , BO_3^{3-} // - там же. - С.306.

9. Соловйов В.В., Кушков Х.Б., Давиденко Л.П., Шаповал В.І. Квантовохімічне моделювання взаємодії поверхні алмазу з молеку-

лами розплавів з вмістом кисню // Тези допов. на X всесоюзної наради з квантової хімії /Казань, вересень, 1991/. - Казань. - 1991. - С.49.

10. Кушхов Х.Б., Соловйов В.В., Давиденко Л.П., Шаповал В.І. Квантовохімічне вивчення особливостей окисно-відновних процесів на границі розділу алмаз-оксидний розплав // Укр.хім.ж. - 1991. - 58, № 12. - С.1235-1239.

11. Соловйов В.В., Давиденко Л.П., Бахтибеков К.С., Байніязов Д.Р. Вплив різних кластерних форм модслей поверхні і електричного поля на механізм утворення е.а.ч. в розплавах з вмістом карбонатів і нітратів // Тези 44 наукової конференції професорів, наукових співробітників, аспірантів інституту /Полтава, квітень, 1992/. - Полтава. - 1992. - С.306.

12. Давиденко Л.П., Соловйов В.В., Короткий А.Г. Кореляційний аналіз взаємодій $C_{1-s}...CO_2$, $C_{1-s}...BO_2^-$ // - там же. - С.307.

13. Давиденко Л.П., Соловйов В.В. Теоретичне вивчення взаємодій синтетичного алмазу з молекулами CO_2 і BO_2^- // - там же. - С.308.

14. Давиденко Л.П., Соловйов В.В., Шаповал В.І., Кушхов Х.Б. Фізичні і електрохімічні властивості міжфазової границі алмаз-оксидний розплав // Тези XIII Української конференції з неорганічної хімії /Ужгород, вересень, 1992/. - Ужгород. - 1992. - С.214.

15. Давиденко Л.П., Соловйов В.В., Шаповал В.І., Кушхов Х.Б. Електронний механізм виникнення поверхневої провідності алмазу в іонних розплавах // Тези X Всесоюзної конференції з фізичної хімії і електрохімії іонних розплавів і твердих електролітів.

/Єкатеринбург, жовтень, 1992/. - Єкатеринбург. - 1992. - Т.І.
- С.45-46.

16. Давиденко Л.П., Соловйов В.В., Шаповал Б.І. Характеристика кластеру поверхні алмазу з залученням псевдоатомів // Тези допов. на 45 наукової конференції професорів, викладачів, наукових працівників, аспірантів інституту /Полтава, 1993/. - Полтава. - 1993. - С.245.

17. Давиденко Л.П., Соловйов В.В. Квантовохімічне моделювання міжфазової межі алмаз-розплав із вмістом сульфатів // - там же. - С. 244.

М.Д.С.

Підписано по друку 19.05.93р. Формат 60x84 1/16. Папір друкарський.
Друк плоский. Умовн. друк. арк. 1. Замовлення №669, Тираж 102прим.
Дільниця оперативного друку статистичного управління Полтавської обласної
державної адміністрації. м. Полтава, вул. Пушкіна, 103.

AB 27.975

AB 27.975