

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ
ІМЕНІ В.І.ВЕРНАДСЬКОГО

На правах рукопису

СОЛОВ'ЯВ ВЕНІАМІН ВАСИЛЬОВИЧ
ТЕОРЕТИЧНІ ПРИНЦИПИ БАГАТОЕЛЕКТРОННИХ
ПРОЦЕСІВ ВІДНОВЛЕННЯ І ФОРМУВАННЯ БАЧ
В ІОННИХ РОЗПЛАВАХ

02.00.04 - фізична хімія

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття вченого ступеня
доктора хімічних наук

Київ - 1996

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті загальної і неорганічної хімії
Національної Академії наук України і Полтавському технічному
університеті

Науковий консультант:

член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук,
професор Шеповал В.І.

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор Нечипорук В.В.,
доктор хімічних наук, професор Тарасенко Ю.О.,
доктор хімічних наук, професор Панов Е.В.

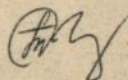
Провідна організація - Дніпропетровський державний
університет, кафедра фізичної хімії

Захист відбудеться "23" травня 1996р. о 10⁰⁰ год.
на засіданні спеціалізованої ради Д 01.87.01 при Інституті
загальної і неорганічної хімії НАН України за адресою:
252601, ГСП, Київ, пр. Палладіна 32/34

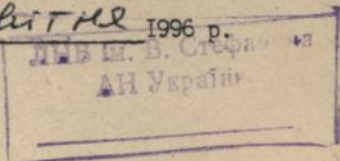
З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці
Інституту загальної і неорганічної хімії НАН України

Автореферат розісланий "16" квітня 1996 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради,
кандидат хімічних наук



Г.С.Глушак



ЛНБ України ім.В.Стефаника



00740399 (W)

ДВ - 57.463

Актуальність теми. Широке практичне застосування розплавлених солей як реакційного середовища при одержанні неорганічних і органічних речовин, нових неорганічних матеріалів методами високотемпературного електрохімічного синтезу, для реалізації процесів у високотемпературних джерелах струму, в галузі електрометалургії, гальванотехніки вимагає цілеспрямованого підходу до управління хімічними процесами в розплавах. Це робить задачу вивчення будови, хімічних та електрохімічних властивостей складних багатокомпонентних розплавлених систем, які містять іони полівалентних металів, особливо актуальною.

Існуючі в наші часи уявлення про механізм формування електрохімічних активних частинок /ЕАЧ/ в іонних розплавах, одержані на основі експериментальних досліджень термодинамічних і кінетичних параметрів розплавлених солей мають, проте, феноменологічний характер. Відсутність систематичних досліджень з визначення взаємозв'язку між хімічними реакціями утворення ЕАЧ в об'ємі розплаву і процесом їх електровідновлення, вплив адсорбційних властивостей поверхні електрода і електричного поля на кислотно-основні взаємодії в іонних розплавах не тільки обумовлюють наявність суперечливих оцінок в інтерпретації одержаних експериментально закономірностей, але і не дозволяють створити загальні принципи формування ЕАЧ і управління електроодними процесами, які мають величезне практичне значення, зокрема, при електросинтезі тугоплавких сполук.

Разом з тим успіх теоретичної систематизації кислот і основ Пірсона і Яцимирського і квантовохімічних ідей Клопмана показує, що найбільш важливим критерієм оцінки взаємодіючих частинок розплаву і процесу їх електровідновлення можуть бути дані про зміну електронної будови частинок в процесі взаємодії. Тому вважається

доцільним, застосовуючи теоретичні методи дослідження, в поєднанні із сучасними електрохімічними, встановити механізм формування ЕАЧ для широкого кола іонних розплавів і на його основі теоретичну базу в прогнозуванні принципів управління багатоелектронними процесами.

Так як в іонних розплавах в найбільш явному вигляді реалізуються кислотно-основні взаємодії, а наявність тільки ближнього порядку в іонній рідині утворює складнощі в теоретичному опису механізму взаємодіючих частинок, доцільно звернутися до модельної схеми катіон-аніонної взаємодії, яка припускає по відношенню до обраного аніону зміну кислотно-основних властивостей середовища послідовним введенням у розбавлений розплав катіонів різного типу.

За об'єкти теоретичного та експериментального вивчення у відповідності з уявленнями Пірсона-Яцимирського та модельною схемою катіон-аніонної взаємодії були вибрані характерні частинки розплавів: аніони NO_3^- , CO_3^{2-} , TiF_6^{2-} , BF_4^- , WO_4^{2-} та MoO_4^{2-} /жорсткі відновники/ та катіони Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} та Be^{2+} /жорсткі кислоти/, взаємодія між якими може бути реалізована у розплавах з вмістом нитратів, карбонатів, вольфраматів, молібдатів та фторидів бору і титану.

Мета роботи. Розробка теоретичних основ механізму формування ЕАЧ і принципів управління багатоелектронними процесами відновлення в іонних розплавах в межах моделі катіон-аніонних взаємодій із врахуванням впливу кислотно-основних властивостей середовища, адсорбційних властивостей поверхні електрода і електричного поля.

Для досягнення мети роботи потрібно розв'язати наступні основні задачі:

- розробка комплексу програм для квантовохімічних розрахунків молекул в межах методу СУП МО ЛКАО і методології, що дозволяє враховувати вплив електричного поля та кластерних форм моделей поверхні електрода на енергетичну та електронну будову іон-молекулярних систем;

- розробка і обґрунтування механізму формування ЕАЧ у вибраних для вивчення іонних розплавах шляхом квантовохімічного моделювання катіон-аніонної взаємодії частинок розплаву і процесів електровідновлення із врахуванням адсорбційних властивостей поверхні електрода і електричного поля;

- експериментальне вивчення впливу катіон-аніонних взаємодій на механізм формування ЕАЧ в розплавах із вмістом нітратів і карбонатів шляхом розробки методології з застосуванням хроновольтамперометричних вимірювань у широкому діапазоні швидкостей поляризації;

- вивчення впливу катіонного складу розплаву на зміну величин енергій внутрішньоаніонних зв'язків характерних аніонів шляхом розрахунку силових сталих оксианіонів по відомим частотам ІЧ- і КР-спектрів індивідуальних розплавів;

- квантовохімічне моделювання окисно-відновних процесів на міжфазовій межі діелектрик - іонний розплав для пояснення ефекту виникнення поверхневої провідності алмазу в розплаві із вмістом карбонатів;

- розробка методології квантовохімічної оцінки альтернативи стабільності протікання багатоелектронних процесів відновлення і визначення пріоритету одностадійного і постадійного електровідновлення ЕАЧ.

Науковий напрямок, що розвивається в роботі, - розробка наукових основ квантовохімічного моделювання взаємодіючих структур-

них частинок іонних розплавів та принципів управління багатоелектронними процесами відновлення.

Наукова новизна. Вперше проведено детальне квантовохімічне моделювання кислотно-основних взаємодій в розплавах із вмістом нітратів, карбонатів, фторидів бору та титану. Теоретично розвинуто і обгрунтовано принцип катіонного каталізу - фундаментального явища, яке визначає процеси формування ЕАЧ в розплавах. Доведено визначаючий вплив кислотно-основних властивостей середовища на механізм формування ЕАЧ, підтверджений експериментально результатами електрохімічних вимірювань для розплавів із вмістом нітратів і карбонатів і теоретично - обчисленими величинами силових сталих частинок індивідуальних розплавів із вмістом кисню.

Доведено можливість застосування кластерного наближення для моделювання поверхні електрода. Показано, що поверхня електрода та електричне поле принципово не впливають на механізм утворення ЕАЧ в розплавах, але суттєво впливають на реакційну здатність продуктів катіон-аніонної взаємодії в процесах електровідновлення.

Теоретично встановлено і обгрунтовано механізм утворення ЕАЧ в розплавах із вмістом нітратів, карбонатів, фторидів бору та титану. Встановлено оптимальну форму ЕАЧ, відновна здатність яких керується адсорбційними властивостями поверхні електрода та електричним полем.

Доведено залежність електронного спектру поверхні електрода, який визначає його макрохарактеристики, від індивідуальних особливостей і відмінностей в будові межі розподілу іонний розплав - електрод, що призвело до створення моделі міжфазової межі діелектрик-розплав, яка дозволила встановити на електронному рівні механізм виникнення поверхневої провідності алмазу в розплаві із

вмістом карбонатів і дала можливість прогнозування аналогічних ефектів в іонних розплавах.

Запропоновано методологію квантовохімічної оцінки альтернативи стабільності багатоелектронних процесів електровідновлення в іонних розплавах, яка дозволила встановити пріоритет одностадійного переносу електронів перед постадійним для катіонізованих форм ЕАЧ, викликаний ефектом зовнішньосферної катіонізації.

Розроблено комплекс програм для квантовохімічних обчислень молекул в рамках методу СУП МО ЛКАО за різними модифікаціями і методологію, яка дозволяє враховувати вплив кластерних форм моделі поверхні електроду і електричного поля на енергетичні і електронні параметри взаємодіючих структурних частинок в іонних розплавах.

Теоретична та практична цінність. Одержані результати дозволили встановити механізм формування ЕАЧ в розплавах, який можна використати для розробки загальної теорії будови іонних розплавів. Виявлена специфічність взаємодії структурних частинок розплаву з катіонами і аніонами, яка в цілому проходить за σ -, π -механізмом з перевагою однієї з компонент, розвиває існуючі сучасні уявлення про природу хімічного зв'язку взаємодіючих частинок розплаву. Встановлене існування суттєвого впливу адсорбційних властивостей поверхні електроду і електричного поля на реакційну здатність ЕАЧ доповнює існуючі уявлення про механізм елементарного акту переносу заряду.

Виявлений пріоритет одностадійного багатоелектронного переносу в процесах електровідновлення перед постадійним для катіонізованих форм ЕАЧ дає вагомий внесок в теорію багатоелектронних процесів відновлення.

Доведена залежність електронних властивостей поверхні алмазу

/діелектрика/ від індивідуальних особливостей будови межі розподілу розплав-електрод, що дозволяє пояснити виникнення поверхневої провідності алмазу в розплаві із вмістом карбонатів, робить істотний внесок в теорію окисно-відновних процесів, які протікають на міжфазовій межі розподілу електрод-іонний розплав, і дає можливість прогнозувати реалізацію аналогічних процесів.

В цілому результати проведеного квантовохімічного вивчення можуть бути використані для цілеспрямованого пошуку шляхів управління і прогнозування процесів електровідновлення в іонних розплавах та електросинтезу сполук з попередньо заданими властивостями.

Розроблений комплекс програм для квантовохімічних обчислень молекул за методом СУП МО ЛКАО дає можливість без проведення експерименту моделювати фізико-хімічні властивості розплавів шляхом розрахунку енергетичних і електронних характеристик взаємодіючих структурних частинок розплаву.

Впровадження дисертаційної роботи. Результати роботи використовуються в інституті хімії та електрохімії Академії наук Грузії, Полтавському відділенні Академії наук технологічної кібернетики України, на кафедрі хімії Полтавського сільськогосподарського інституту.

Апробація роботи. Матеріали дисертаційної роботи доповідались на III Всесоюзному симпозіумі-нараді з квантової хімії неорганічних сполук /Київ-1977/, IV Всесоюзній конференції "Використання обчислювальних машин в спектроскопії молекул" /Новосибірськ - 1977/, Всесоюзній конференції з теорії атомів та молекул /Вільнюс-1979/, VI Всесоюзній конференції з електрохімії /Москва-1982/, Міжнародній школі з фізики іонної сольватації /Львів-1983/, VIII Всесоюзній конференції з фізичної хімії та електрохімії іонних роз-

плавів і твердих електролітів /Ленінград-1963/, УІІ Всесоюзній нараді з полярографії /Дніпропетровськ-1984/, У конференції соціалістичних країн з хімії розплавлених солей /Київ-1984/, ІV Українській республіканській конференції з електрохімії /Харків-1964/, XV Всесоюзній Чугаєвській нараді з хімії комплексних сполук /Київ-1985/, 37 з'їзді Міжнародного електрохімічного товариства /Вільнюс-1986/, ІХ Всесоюзній конференції з фізичної хімії та електрохімії іонних розплавів /Свердловськ-1967/, XII Українській конференції з неорганічної хімії /Симферополь-1989/, У Уральській конференції з високотемпературної фізичної хімії і електрохімії /Свердловськ-1969/, XII Всесоюзній конференції "Застосування коливальних спектрів до дослідження неорганічних і координаційних сполук" /Мінськ-1969/, II Республіканській конференції "Фізика твердого тіла та нові галузі її застосування" /Караганда-1990/, ІV Всесоюзному семінарі з проблеми "Електровідновлення полівалентних металів в іонних розплавах" /Тбілісі-1990/, Всесоюзній нараді з квантової хімії /Казань-1991/, XIII Українській конференції з неорганічної хімії /Ужгород-1992/, X конференції країн СНД з фізичної хімії та електрохімії іонних розплавів /Єкатеринбург-1992/, I Українському електрохімічному з'їзді /Київ-1995/, щорічних підсумкових конференцій Полтавського технічного університету /1977-1995/.

Публікації. За темою дисертаційної роботи опубліковано 63 друковані праці.

Об'єм та структура роботи. Дисертаційна робота об'ємом в 356 сторінок складається із вступу, семи глав, висновків і включає 97 таблиць, 28 рисунків та бібліографію з 296 найменувань. У вступі дано обґрунтування актуальності проблеми, сформульована мета дисертаційної роботи, обґрунтовано вибір об'єктів вивчен-

ня і методів дослідження, викладено основні наукові результати, науковий напрямок. В першій главі на основі аналізу існуючих літературних даних розкриті суть, стан, сучасні проблеми механізму формування ЕАЧ та процесів електровідновлення в іонних розплавах, сформульовані завдання дисертаційної роботи. Друга глава присвячена короткому викладу основ різних варіантів методу СУП МО ЛКАО /Попла-Сантрі-Сагала, Фішера-Кольмара, Клека-Хаша-Яндла/, які застосовуються в даній роботі. Описано спосіб врахування впливу електричного поля на іон-молекулярну систему, реалізований в діючих програмах застосованих модифікацій. Дано коротку характеристику методу обчислень силових сталих. В третій главі наведено результати квантовохімічного вивчення кислотно-основної взаємодії в розплавах із вмістом карбонатів та нітратів; результати хроновольтамперометричних вимірів та розрахунку силових сталих аніонів розплавів із вмістом кисню. Четверта глава присвячена вивченню механізму формування ЕАЧ та процесів електровідновлення у фторидних розплавах із вмістом титану. В п'ятій главі викладено результати встановлення механізму формування ЕАЧ у фторидних розплавах із вмістом бору. Шоста глава присвячена моделюванню фізико-хімічних процесів на міжфазовій межі іонний розплав-діелектрик. В сьомій главі проведено квантовохімічну оцінку стабільності багатоелектронних процесів електровідновлення.

Для вирішення поставлених завдань застосовувались теоретичні та експериментальні методи: метод СУП МО ЛКАО, матричний метод послідовних наближень /для розрахунку силових сталих/, хроновольтамперометрія в широкому діапазоні швидкостей поляризації.

Особистий внесок дисертанта в розробку наукових результатів, які виносяться до захисту - постановка, підготовка, проведення та аналіз теоретичних і експериментальних досліджень. Теоретичні об-

числення з моделювання міжфазової межі алмаз-розплав із вмістом карбонатів проводились за участю Л.П.Давиденко, керівником дисертаційної роботи якої був автор. В обговоренні результатів досліджень розплавів із вмістом карбонатів і нітратів брали участь Х.Б.Кушков, Е.Д.Лавриненко-Смединська, з якими автор має спільні статті, тези доповідей. Безпосередню участь у обговоренні одержаних результатів приймав науковий консультант даної роботи В.І.Шаповал. Всі узагальнюючі положення дисертації, головні фізико-хімічні закономірності розроблені і сформульовані особисто автором.

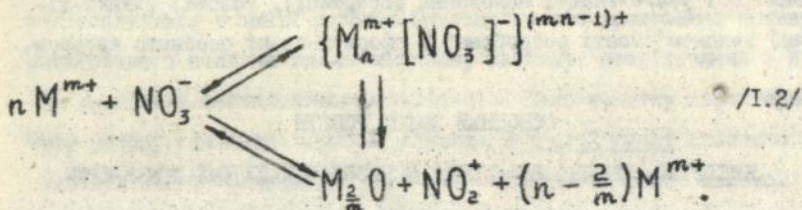
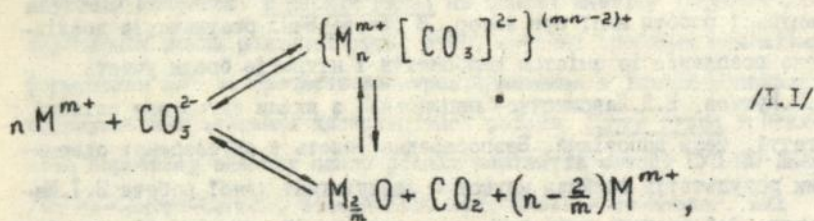
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЗАЄМОДІЇ В РОЗПЛАВАХ ІЗ ВМІСТОМ КИСНЮ

Запропонована В.І.Шаповалом для розплавів із вмістом кисню концепція кислотно-основного механізму утворення ЕАЧ, згідно з якою оксианіон металів та неметалів не приймає безпосередньої участі в електродній стадії відновлення, а ЕАЧ утворюється в результаті кислотно-основної /катион-аніонної/ взаємодії з розплавленим електролітом, не відобразила кислотної ролі катіонів розплаву, які можуть, подібно до протону, приєднуватись до аніону і тим самим прискорювати процес електровідновлення. Тому для розробки модельних уявлень про механізм взаємодії в розплавах з аніонами, що містять кисень, та принципи управління процесами відновлення аніонів було проведено теоретичне та експериментальне вивчення механізму катион-аніонної взаємодії в розплавах із вмістом карбонатів і нітратів.

Так як кислотно-основний механізм взаємодії можна представити у вигляді модельної схеми з поступовим нарощуванням катіонів першої сольватної оболонки відносно аніона із вмістом кисню, сто-

совно до розплавів із вмістом карбонатів і нітратів процес катіон-аніонної взаємодії можна представити таким чином:



де m - заряд катіону, n - порядок реакції за катіоном /координаційне число/. Таким чином, катіон-аніонна взаємодія може привести або до утворення катіонізованих аніонів /металокомплексів/, або до дисоціації аніона як безпосередньо під дією катіонів, так і через проміжну стадію утворення "короткоживучих" металокомплексів.

Порівняння повних енергій та енергій зв'язку реагентів, металокомплексів та продуктів дисоціації реакції /I.1/ дозволяє припустити можливість утворення катіонізованих частинок-металокомплексів $\{M_n^{m+} [CO_3]^{2-}\}^{(mn-2)+}$. Із розгляду величин зарядів на атомах по Маллікену і заселеностей атомних орбіталів /АО/ в аніоні CO_3^{2-} та його металокомплексів слідує, що роль катіонів металу Li^+ та Be^{2+} виявляється в поляризації аніону CO_3^{2-} в цілому за механізмом σ -, π -взаємодії з пріоритетом σ -складової в міграції електронної густини під впливом катіонного оточення, що призводить до значного послаблення зв'язків C-O. Із збільшен-

ням координаційного числа цей ефект підсилюється і при $n = 2$ відбувається дисоціація зв'язків C-O з утворенням молекули CO_2 . Аналіз гранично розташованих молекулярних орбіталей /МО/-ВЗМО та НВМО для аніона CO_3^{2-} та його металокомплексів показав, що катіонізація аніону призводить до зменшення енергії НВМО та зменшення енергетичного зазору між ВЗМО та НВМО, що свідчить про збільшення відновної здатності комплексів вигляду $\{M_n^{m+} [CO_3]^{2-}\}^{(mn-2)+}$. Виявлене зниження величин активаційних бар'єрів відновлення для аніона CO_3^{2-} в результаті катіонізації вказує на можливість впливу катіон-аніонної взаємодії на кінетику електровідновлення аніону.

Таким чином, в розплавах із вмістом карбонатів можна припустити реалізацію двох механізмів формування ЕАЧ згідно із схемою /I.I/: або утворення частинок вигляду $\{M_n^{m+} [CO_3]^{2-}\}^{(mn-2)+}$, або молекули CO_2 внаслідок руйнування аніону CO_3^{2-} .

Разом з тим в межах запропонованої моделі катіон-аніонної взаємодії, яка реалізується на фоні розбавлених розплавів, не враховувався вплив адсорбційних властивостей поверхні електроду на характер кислотно-основних взаємодій та на елементарний акт переносу заряду. Врахування дискретної структури поверхні твердого електроду та відмінностей в будові межі розподілу розплав-електрод повинні призводити лише за загальнофізичними уявленнями до зміни властивостей поверхні розподілу, викликані взаємодією атомів поверхні електроду з адсорбованими частинками розплаву.

Порівняльний аналіз величин повних енергій, величин зарядів, заселеностей АО розглядуваних об'єктів показав, що присутність атомів незарядженої поверхні електроду, модельованої кластером із трьох атомів вуглецю, стимулюючи перерозподіл електронної густини в ізолюваному аніоні CO_3^{2-} за 6-π механізмом в

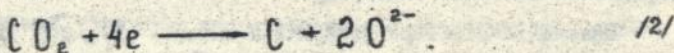
цілому, призводить до послаблення внутрішньоаніонних зв'язків. Розподіл внесків впливу поверхні електроду та катіонного поля показав, що переважною є роль катіонів у зміні величин енергій зв'язків $C-O$ в карбонат-іоні. В цілому ж відбувається послаблення внутрішньоаніонних зв'язків в CO_3^{2-} в присутності катіонів та поверхні електроду. Отже, поверхня електроду в межах обраної модельної схеми принципово не впливає на механізм утворення ЕАЧ, який визначається головним чином катіонним складом розплаву.

На процеси катіон-аніонної взаємодії суттєво впливають не тільки адсорбційні ефекти, але й електричне поле /зовнішнє та подвійного шару/. Тому був розглянутий вплив поля як одного з принципових факторів, які визначають характер процесу електровідновлення, на енергетичні параметри продуктів реакції катіон-аніонної взаємодії та їх реакційну здатність. Порівняльний розгляд енергетичних та зарядових характеристик, заселеностей АО на атомах в ізолюваному CO_3^{2-} і такому, що знаходиться біля поверхні електроду, під дією катіонного та електричного $E = 2 \cdot 10^{10} \text{ В/м}$ /полів дозволяє констатувати дисоціацію зв'язків $C-O$ з утворенням CO_2 . Вплив поверхні електроду на елементарний акт переносу заряду призводить до зниження бар'єрів 2-х та 4-х електронного відновлення розглядуваних взаємодій в порівнянні з ізолюваним CO_3^{2-} . Додатковий вплив електричного поля не тільки підсилює виявлений ефект / \sim в 2 рази/, але і вказує на перевагу безпосереднього відновлення молекули CO_2 .

Таким чином, додатковий розгляд впливу поверхні електроду та електричного поля показав, що спільна збурююча дія електричного поля та поверхні електроду призводить до дисоціації як аніону CO_3^{2-} , так і катіонізованих аніонів з утворенням ЕАЧ $-CO_2$,

а сам процес формування ЕАЧ в розплавах із вмістом карбонату відбувається через стадію утворення катіонізованих аніонів відповідно із схемою /1.1/.

Експериментальне підтвердження виявленого ефекту було одержано вивченням процесу електровідновлення аніону CO_3^{2-} в присутності катіонів Li^+ , Ca^{2+} та Mg^{2+} на фоні евтектики K , Na , Rb/Cl . Карбонат-іон на фоні розплаву K , Na , Rb/Cl не виявляє електрохімічної активності до температур 973 К. Введення в розплав катіонів показало, що незалежно від концентрації катіонів, хвилі електровідновлення знаходились в одній і тій же області потенціалів, що вказує на те, що в розплавах різного катіонного складу в електродному процесі приймає участь одна й та ж частинка CO_2 . Це і дозволило представити електродну реакцію таким чином:



Якщо в розплавах із вмістом карбонатів катіон-аніонна взаємодія призводить до міграції електронної густини в аніоні в основному за δ -механізмом, стимулюючи послаблення внутрішньоаніонних зв'язків, то в розплавах із вмістом нітратів, як показав порівняльний аналіз величин енергій зв'язку, зарядів на атомах та заселеностей АО в аніоні NO_3^- і його металокомплексах, міграція електронної густини в присутності катіонів Li^+ та Be^{2+} відбувається за π -механізмом і викликає зміцнення зв'язків N-O. Тому, на відміну від розплавів із вмістом карбонатів, для аніону NO_3^- характерна не дисоціація, а утворення металокомплексів виду $\{M_n^{m+} [\text{NO}_3]^{-}\}_{(m \cdot n - 1)^+}$ згідно зі схемою /1.2/. Аналіз ВЗМО та НВМО для металокомплексів нітрат-іону показав, що катіон-аніонна взаємодія призводить до зниження енергій НВМО та змен-

шення енергетичного зазору між граничними МО, вказуючи тим самим на збільшення відновної здатності NO_3^- внаслідок катіонізації. Виявлено зменшення величини активаційного бар'єра відновлення металокомплексів при двоелектронному відновленні, що свідчить про можливість управління процесом відновлення шляхом зміни кислотності розплаву.

Геометричні розміри металокомплексів, утворених в результаті катіон-аніонних взаємодій, перевищували розміри лінійного кластера, моделюючого поверхню електрода в розплавах із вмістом карбонатів, що ініціювало пошук нових кластерних форм моделей поверхні /КСМП/ електрода. В результаті пошуку оптимального варіанту КСМП із 4-х альтернативних моделей було обрано ароматичну систему із 12 атомів вуглецю /48 базисних орбіталей/, забезпечуючих адекватне відображення донорно-акцепторних властивостей незарядженої поверхні електроду.

Взаємодія кластера поверхні з аніоном NO_3^- ініціює перерозподіл електронної густини в NO_3^- в цілому за σ -, π -механізмом, з перевагою σ -компоненти, та призводить до послаблення внутрішньованіонних зв'язків N-O. Додатковий вплив поля катіонів Li^+ та Be^{2+} на аніон NO_3^- призводить до значного / \sim в 3-4 рази/ збільшення величин енергій зв'язків N-O. При цьому катіонне поле стимулює пріоритет π -складової в σ -, π -механізмі перерозподілу електронної густини під впливом обох факторів, викликаючи збільшення величин енергій зв'язків N-O. Із збільшенням координаційного числа тенденція зміцнення зв'язків N-O зберігається.

Отже, спільний вплив поверхні електрода та катіонів розплаву на механізм формування ЕАЧ визначається конкуренцією двох різноспрямованих тенденцій в перерозподілі електронної густини

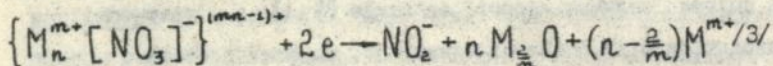
в NO_3^- , з перевагою η -складової, і дозволяє стверджувати, що в межах обраної модельної схеми поверхня електрода принципово не впливає на механізм формування ЕАЧ-металокомплексів вигляду $\{M_n^{m+} [NO_3^-]^{(m \cdot n - 1)+}\}$ в об'ємі розплаву.

Проведені розрахунки впливу електричного поля $E = 2 \cdot 10^{10}$ В/м / на енергетичні параметри катіонізованого нітратіона біля поверхні електрода показали, що електричне поле практично не змінює величин енергій зв'язків N-O в нітрат-іоні, який знаходиться біля поверхні електрода, на фоні достатньо сильної взаємодії NO_3^- з катіонами Li^+ та Be^{2+} . Розподіл внесків впливу електричного поля та поверхні електрода дозволяє стверджувати відсутність суттєвого впливу як поверхні електрода, так і електричного поля на катіон-аніонні взаємодії, механізм яких визначається, головним чином, об'ємними властивостями розплаву із вмістом нітратів.

Поверхня електрода призводить до суттєвого збільшення реакційної здатності металокомплексів при двоелектронному відновленні за даними обчислених величин активаційних бар'єрів. Цей ефект підсилюється при збільшенні питомого заряду катіона та із збільшенням координаційного числа для катіонів Li^+ та Be^{2+} . Додаткове накладання електричного поля зберігає тенденцію до зниження бар'єрів. Розподіл внесків впливу поверхні електрода, катіонного та електричного полів на елементарний акт переносу заряду показав, що адсорбційні властивості поверхні електрода грають більш значну роль в процесах відновлення в порівнянні з електричним полем. Визначено оптимальні координаційні числа: $n = 2$ - для NO_3^- в оточенні катіонів Li^+ та $n = 3$ - катіонів Be^{2+} .

Таким чином, спільний вплив поверхні електрода та електричного поля на катіон-аніонні взаємодії в розплавах із вмістом ні-

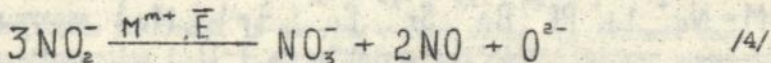
третів не є вирішальним у формуванні ЕАЧ. Разом з тим, поверхня електроду та електричне поле збільшують реакційну здатність продуктів реакції катіон-аніонної взаємодії, шляхом зменшення активіційних бар'єрів відновлення, і дозволяють встановити оптимальну форму ЕАЧ-металокомплексів, утворених в результаті катіонізації NO_3^- за схемою /1.2/. Сам процес електровідновлення може бути представлений так:



При цьому оптимальну відновну здатність, за даними обчислень, можуть мати нітрат-іон або в оточенні 2 однозарядних катіонів, або - 3 двохзарядних катіонів.

Проведене вивчення процесу електровідновлення аніона NO_3^- на фоні розплаву $\text{K}, \text{Na}, \text{Cs}/\text{Cl}$ - / $T = 793 \text{ K}$ / показало, що введення в хлоридний розплав із вмістом нітратів катіонів Li^+ , Ca^{2+} та Mg^{2+} призводить до появи додаткової хвилі електровідновлення NO_3^- в більш позитивній області потенціалів. В інтервалі концентрацій, які не перевищують, відповідно, 2-х, 4-х та 100-кратного надлишку катіонів Mg^{2+} , Ca^{2+} та Li^+ відносно аніона NO_3^- , хвилі електровідновлення зміщуються у негативну область потенціалів. Подальше збільшення концентрації катіонів призводить до зміщення потенціалу піка струму в позитивну область, що свідчить про утворення ЕАЧ при електровідновленні аніона NO_3^- в присутності катіонів Li^+ , Ca^{2+} та Mg^{2+} за механізмом катіон-аніонної взаємодії відповідно із схемою /3/. Координаційне число, визначене при досягненні значного надлишку катіонів Ca^{2+} відповідає $n - 2$, а у випадку катіона Mg^{2+} - $n - 3$, що повністю корелює з результатами квантовохімічних обчислень. Аналіз хроновольтамперограм відновлення аніона NO_3^- в присутності, на-

приклад, катіона Ca^{2+} однозначно вказує на каталітичну природу хвиль нітрата при надлишку сильнополяризуючого катіона Ca^{2+} . Введений в розплав надлишок CaCl_2 витрачається не тільки на утворення якісно нових ЕАЧ-металокомплексів, але і призводить до регенерації деполаризатора, що підтверджується розрахованими значеннями констант швидкості переносу заряду та регенерації, за слідуною схемою:



Можливість реалізації схеми /4/ була підтверджена квантовохімічними розрахунками взаємодій $M_n^{m+} \dots \text{NO}_2^-$ ($M = \text{Li}^+, \text{Be}^{2+}$) у електричному полі напруженістю $E = 0; 0,2; 2 \cdot 10^{10}$ В/м.

Підтвердження суттєвого впливу катіон-аніонної взаємодії на механізм утворення ЕАЧ в розплавах із вмістом складних окси-аніонів було одержане шляхом вивчення впливу катіонного складу розплаву на зміну силових сталих зв'язків N-O, C-O, W_6O -O та M_6O -O аніонів NO_3^- , CO_3^{2-} , WO_4^{2-} та MoO_4^{2-} за відомими експериментальними частотами ІЧ- та КР-спектрів відповідних індивідуальних розплавів.

Одержані результати обчислень силових сталих систем

$[\text{MNO}_3]^\circ; [\text{M}_2\text{CO}_3]^\circ$ ($M = \text{Cs}^+, \text{Rb}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$) вказують на тенденцію збільшення як силових сталих розтягу зв'язків N-O та C-O, так і деформаційних в порівнянні з такими ж в ізолюваних аніонах NO_3^- та CO_3^{2-} із збільшенням питомого заряду катіона в ряду від Cs^+ до Li^+ . Виявлений ефект зміцнення зв'язків N-O нітрат-іона внаслідок катіонізації повністю співпадає як з результатами квантовохімічних обчислень для розплавів із вмістом нітратів, так і з результатами аналізу електронних спектрів поглинання, проведеного С.В.Волковим. Для карбонатних

розплавів із вмістом катіонів Cs^+ , Rb^+ та K^+ /в одній із розглядуваних конформацій/ спостерігається зменшення силових сталих зв'язків $C-O$, що повністю відповідає уявленню, одержаним на основі квантовохімічних обчислень, згідно з якими катіонне поле розплаву стимулює не тільки послаблення, одного із зв'язків $C-O$ карбонат-іона, але і їх дисоціацію.

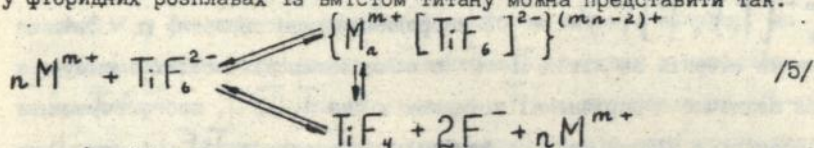
Аналіз розрахунку силових сталих систем $[M \exists O_4]^-$ ($M = Na_2^+, Li_2^+, Rb^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}$; $\exists = W, Mo$) вказує на збільшення силових сталих розтягу зв'язків $\exists-O$ і деформаційних силових сталих для WO_4^{2-} та MoO_4^{2-} із збільшенням питомого заряду катіона в полі одно- та дво зарядних катіонів. Незважаючи на відмінності в геометрії аніонів в присутності катіонів: тетраедричної - для катіонів лужних металів та шеелітової для взаємодії $\exists O_4^{2-}$ з дво зарядними катіонами, виявлений ефект зберігається, хоч і призводить до нерівноцінності зміни силових сталих зв'язків. Виявлено зростання величин силових сталих обчислених взаємодій із збільшенням питомого заряду катіона пояснюється підсиленням ступеня делокалізації валентних електронів аніона $\exists O_4^{2-}$ на орбіталі катіонів, що призводить до збільшення стабілізації рівнів енергії електронів внутрішніх оболонок в $\exists O_4^{2-}$.

Таким чином, проведений розрахунок повного набору силових сталих за відомими частотами спектрів індивідуальних розплавів із вмістом складних оксианіонів підтвердив вагомий вплив катіон-аніонних взаємодій на механізм утворення ЕАЧ в розплавах, що повністю узгоджується з результатами квантовохімічних обчислень.

МЕХАНІЗМ ФОРМУВАННЯ БАЧ У ФТОРИДНИХ

РОЗПЛАВАХ ІЗ ВМІСТОМ ТИТАНУ

Успішне застосування модельної схеми катіон-аніонної взаємодії до розплавів із вмістом карбонатів і нітратів дає передумови для проведення моделювання інших розплавів із вмістом аніонів складної будови. Тому модельну схему катіон-аніонної взаємодії у фторидних розплавах із вмістом титану можна представити так:



Із /5/ слідує, що в результаті катіон-аніонної взаємодії можливе або утворення катіонізованих аніонів /металокомплексів/ вигляду $\{M_n^{m+} [TiF_6]^{2-}\}^{(m_n-2)+}$, або дисоціація аніона TiF_6^{2-} з утворенням тетрафториду титану TiF_4 .

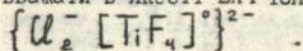
Попередньо проведені обчислення показали, що дисоціація ізольованого аніона TiF_6^{2-} неможлива з енергетичних міркувань. Аналіз енергетичних характеристик проведених розрахунків показав, що взаємодія катіонів Na^+ , Li^+ та Mg^{2+} з аніоном TiF_6^{2-} призводить до утворення металокомплексів аніона TiF_6^{2-} з катіонами Na^+ та Li^+ з координаційними числами $n = 2, 4, 6$. При цьому енергії внутрішньоаніонних зв'язків $Ti-F$ під впливом катіонів зменшуються, а енергії зв'язків катіон-аніон збільшуються із зростанням n . Взаємодія катіонів магнію з TiF_6^{2-} вже для $n = 2$ призводить до дисоціації двох зв'язків $Ti-F$, а подальше збільшення кількості катіонів Mg^{2+} в першій сольватній оболонці призводить до дисоціації аніона TiF_6^{2-} . При цьому ефект послаблення зв'язків $Ti-F$ внаслідок катіон-аніонної взаємодії викликається перерозподілом електронної густини в аніоні TiF_6^{2-} за σ -, π -механізмом з

перевагов 6-компоненти, який зростає як із збільшенням координаційного числа, так і з зростанням питомого заряду катіона і приводить до дисоціації TiF_6^{2-} з утворенням TiF_4 , залишаючи незмінним головний результат - утворення в об'ємі розплаву ЕАЧ вигляду $\{M_n^{m+} [TiF_6]^{2-}\}^{(mn-2)+}$. Взаємодія одного із продуктів реакції катіон-аніонної взаємодії молекули TiF_4 з катіонами не призводить до дисоціації зв'язків $Ti-F$, що дозволило встановити можливість існування в об'ємі розплаву асоціатів вигляду $\{M_n^{m+} [TiF_4]^0\}^{(mn)+}$ з координаційними числами $n = 2, 4$. Величини енергій зв'язків $Ti-F$ в обчислених взаємодіях зменшуються незначно в порівнянні з такими ж для TiF_4 , забезпечуючи для асоціатів міцний зв'язок катіонів з молекулою TiF_4 .

Вплив катіон-аніонної взаємодії на елементарний акт переносу заряду для розглядуваних взаємодій призводить до зниження активаційних бар'єрів 2-х та 4-х електронного відновлення металокомплексів аніона TiF_6^{2-} та молекулярних асоціатів тетрафториду титану в порівнянні з ізольованими TiF_6^{2-} та TiF_4 . За даними обчислень енергетичних бар'єрів відновлення встановлено пріоритет 4-х електронного відновлення перед 2-х електронним для частинок $\{M_n^{m+} [TiF_6]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ та $\{M_n^{m+} [TiF_4]^0\}^{(mn)+}$; для ізольованого TiF_4 потрібно віддати перевагу 2-х електронному переносу заряду в порівнянні з катіонізованим тетрафторидом титану.

На основі результатів аналізу ІЧ емісійних спектрів поглинання не можна повністю виключити вплив аніонів Cl^- електроліту на механізм утворення ЕАЧ. Проведена квантовохімічна оцінка взаємодії аніонів фонового електроліту Cl^- з молекулою TiF_4 вказала на можливість існування в об'ємі розплаву стійких іон-молекулярних асоціатів вигляду $\{Cl_2^- [TiF_4]^0\}^{2-}$. При цьому актива-

ційні бар'єри 2-х та 4-х електронного відновлення TiF_4 суттєво збільшуються в присутності аніонів хлору, вказуючи на те, що аніонне оточення, на відміну від катіонної взаємодії, не сприяє збільшенню відновної здатності молекули TiF_4 та не дозволяє вважати в якості ЕАЧ іон-молекулярний асоціат вигляду



Вивчення впливу поверхні електрода, яка моделюється ароматичною системою з 12 атомів вуглецю, на характер катіон-аніонної взаємодії у фторидних розплавах із вмістом титану, вказує, що поверхня викликає перерозподіл електронної густини в катіонізованих TiF_6^{2-} та TiF_4 та ізольованому TiF_4 переважно за σ -механізмом, підсилюючи тим самим спрямованість дії катіонного поля в $\{M_n^{m+} [TiF_6]^{2-}\}^{(m-2)+}$ та збільшуючи внесок в σ -компоненту

σ -, π -механізму міграції електронної густини для

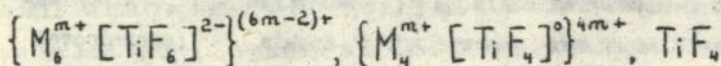
$\{M_n^{m+} [TiF_4]^0\}^{(m+n)+}$ та TiF_4 , що призводить до додаткового послаблення зв'язків $Ti-F$ для всіх трьох типів ЕАЧ. Тому спільний вплив поверхні електрода, катіонів розплаву в межах обраної модельної схеми, аналогічно розплавам із вмістом карбонатів і нітратів, принципово не впливає на механізм формування ЕАЧ в об'ємі розплаву, лише підсилюючи ефект катіон-аніонної взаємодії.

Якщо для взаємодії катіонів Li^+ та Na^+ з TiF_6^{2-} електричне поле напруженість $2 \cdot 10^{10}$ В/м, поверхня електроду призводить до підсилення ефекту зменшення величини енергій зв'язків $Ti-F$, який зростає із збільшенням числа катіонів в першій сольватній оболонці, то у випадку взаємодії Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} з TiF_4 відбувається зміцнення зв'язків $Ti-F$ молекули TiF_4 . Порівняльний аналіз зарядових характеристик атомів та заселеностей атомних орбіталей з розподілу внесків поверх-

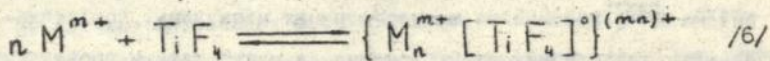
ні електроду і електричного поля показав, що електричне поле, ініціюючи перерозподіл електронної густини в аніоні TiF_6^{2-} переважно за δ -механізмом, а в TiF_4 - за \mathcal{H} -механізмом, обумовлює однакову спрямованість дії поверхні електроду, катіонного та електричного полів в міграції електронної густини в аніоні TiF_6^{2-} та протилежну в молекулі TiF_4 , що призводить до послаблення зв'язків $Ti-F$ в TiF_6^{2-} та - до зміцнення в TiF_4 .

Спільний вплив поверхні електроду та електричного поля суттєво знижує висоту активаційного бар'єру 4-х електронного відновлення для всього набору взаємодій /але не для TiF_6^{2-} /; зменшується також бар'єр 2-х електронного відновлення для молекули TiF_4 на фоні незмінного бар'єру її 4-х електронного відновлення. При цьому оптимальну відновну здатність має аніон TiF_6^{2-} в оточенні шести катіонів і молекула TiF_4 - в оточенні чотирьох катіонів внаслідок максимального зменшення висоти бар'єру. Одержаний результат повністю відповідає ідеї зовнішньосферної катіонізації в розплавах аніонів складної будови при досягненні надлишку катіонів, запропонований В.І.Шаповалом та підтвердженій електрохімічними дослідженнями для розплавів із вмістом вольфрамаців.

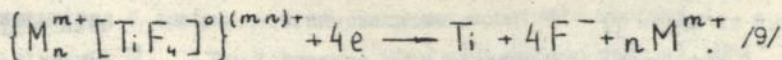
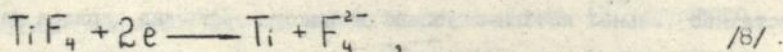
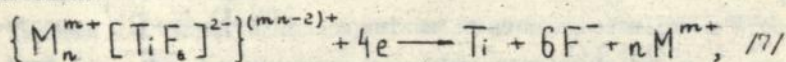
Таким чином, проведені обчислення дозволяють стверджувати, що спільна дія поверхні електроду, аніонів фонового електродіту та електричного поля принципово не впливає на механізм формування ЕАЧ в об'ємі розплаву, але поверхня електроду та електричне поле збільшують реакційну здатність продуктів реакції катіон-аніонної взаємодії шляхом зниження висоти активаційних бар'єрів відновлення і дозволяють встановити оптимальну форму ЕАЧ:



механізм утворення яких /5/ можна доповнити схемою:



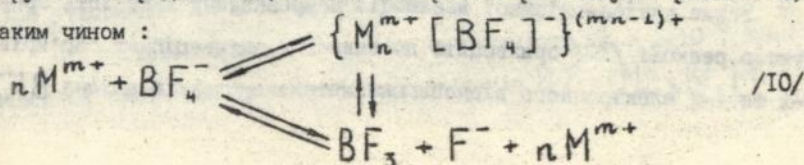
А сам процес електровідновлення TiF_6^{2-} може бути представлений таким чином:



Хроновольтамперметричні виміри експериментального вивчення електрохімічної поведінки TiF_6^{2-} на фоні розплаву $KCl-NaCl$ виявили 3 хвилі відновлення, дві з яких були ідентифіковані як відновлення комплексного аніона в катіонному оточенні і продукта реакції /5/ - TiF_4 ; пояснити третю хвилю відновлення шляхом лише обробки експериментальних даних виявлялось неможливим. Виявлення в результаті квантовохімічних обчислень трьох типів ЕАЧ дозволяє констатувати не тільки повну кореляцію експериментальних та розрахункових характеристик, але і подати достовірну інтерпретацію всіх трьох хвиль відновлення аніона TiF_6^{2-} .

МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ ЕАЧ У ФТОРИДНИХ РОЗПЛАВАХ ІЗ ВМІСТОМ БОРУ

Моделювану схему утворення ЕАЧ у фторидних розплавах із вмістом бору можна представити, аналогічно раніше розглянутим розплавам, таким чином:



Попередні розрахунки показали, що дисоціація "ізольованого" аніона BF_4^- неможлива з енергетичних міркувань. Порівняльний аналіз енергетичних характеристик за результатами проведених обчислень показав, що для взаємодії аніона з катіонами Na^+ та Mg^{2+} в цілому спостерігається тенденція до зменшення величин енергій внутрішньоаніонних зв'язків, а - з катіонами Li^+ спостерігається їх збільшення в порівнянні з такими ж в BF_4^- на фоні достатньо сильної катіон-аніонної взаємодії. Розгляд зарядів на атомах та заселеностей АО обчислених систем показав, що зміцнення зв'язків $\text{B}-\text{F}$ в металокомплексах аніона з катіонами Li^+ обумовлене пріоритетом π -складової σ -, π -механізму перерозподілу електронної густини в BF_4^- , на відміну від металокомплексів з катіонами Na^+ та Mg^{2+} . Таким чином, катіон-аніонна взаємодія у фторидних розплавах із вмістом бору призводить до утворення в об'ємі розплаву металокомплексів вигляду $\{\text{M}_n^{m+} [\text{BF}_4]^{(m-n)-}\}^{(m-n)+}$ відповідно зі схемою /10/.

Так як аналіз одержаних результатів не виключає альтернативної можливості дисоціації аніона BF_4^- в результаті катіон-аніонної взаємодії, було проведено вивчення взаємодії одного з продуктів реакції /10/ BF_3 з катіонами. Аналіз енергетичних характеристик взаємодії BF_3 з катіонами Na^+ та Li^+ для координаційних чисел $n = 1, 2, 3$ показав, що не відбувається дисоціація зв'язків $\text{B}-\text{F}$, незважаючи на їх суттєве послаблення. Разом з тим, взаємодія двох катіонів Mg^{2+} призводить до руйнування молекули BF_3 , залишаючи незмінною можливість утворення в об'ємі розплаву асоціатів вигляду $\{\text{M}_n^{m+} [\text{BF}_3]^{(m-n)-}\}^{(m-n)+}$.

Вплив катіон-аніонної взаємодії на реакційну здатність продуктів реакції /10/ призводить до зниження активаційних бар'єрів 2-х та 4-х електронного відновлення металокомплексів аніона BF_4^-

і молекули BF_3 в порівнянні з ізольованими BF_4^- та BF_3 . При цьому як для катіонізованих форм частинок, так і для BF_3 спостерігається пріоритет 2-х електронного відновлення перед 4-х електронним.

Результати спектроскопічних досліджень розплавленої потрійної системи $KCl-NaCl-KBF_4$ вказують на існування в розплаві змішаних хлоридно-фторидних комплексів іонів вигляду $[BF_{4-x}Cl_x]^-$. Проведений квантовохімічний аналіз впливу аніонів Cl^- фонового електроліту на взаємодію молекули BF_4^- з 1 та 2 катіонами літію вказав як на можливість утворення асоціатів вигляду $[BF_{4-x}Cl_x]^-$, - так і таких же в катіонному оточенні. При цьому найбільш стійкою є частинка $\{[BF_3]^\circ Cl^-\}$. Незважаючи на те, що активаційний бар'єр 2-х електронного відновлення таких асоціатів знижується в порівнянні з таким для аніона BF_4^- , максимальне зниження досягається для системи $\{Li^+[BF_3Cl]^\circ\}$. Хоча ефект зниження енергетичних бар'єрів для BF_4^- та BF_3 в катіонному оточенні більший, ніж для $\{Li^+[BF_3Cl]^\circ\}$, не можна виключати саму можливість відновлення останнього.

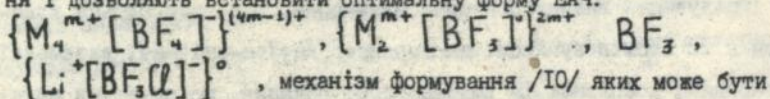
Врахування впливу поверхні електрода, яка моделюється кластером з 12 атомів вуглецю, на характер катіон-аніонної взаємодії у фторидних розплавах із вмістом бору показав, що поверхня електрода, викликаючи додаткову міграцію електронної густини за β -механізмом для всіх розглянутих типів ЕАЧ, призводить до незначного послаблення зв'язків B-F у розглянутих взаємодіях. Тому в межах обраної модельної схеми поверхня електрода, аналогічно раніше розглянутим розплавам, суттєво не впливає на механізм утворення ЕАЧ в об'ємі розплаву.

Накладання електричного поля напруженістю $E = 2 \cdot 10^{10}$ В/м підсилює тенденцію до послаблення зв'язків B-F в $\{M_n^{m+}[BF_3]^\circ\}^{(m-n)+}$

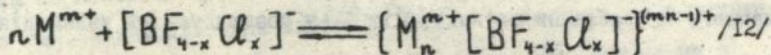
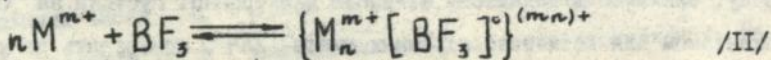
і - до незначного зміцнення в інших ЕАЧ, що підтверджується порівняльним аналізом заселеностей АО з розподілу внесків впливу поверхні і поля в розглядуваних взаємодіях, вказуючи тим самим на незначність впливу поля та поверхні електроду на механізм утворення ЕАЧ в об'ємі розплаву.

Вплив поверхні електроду та електричного поля на елементарний акт переносу заряду призводить до суттєвого зниження бар'єрів 2-х електронного відновлення для всього набору досліджуваних систем /але не для BF_4^- /, яке збільшується із зростом числа катіонів в сольватній оболонці.

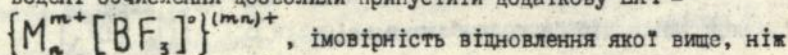
Таким чином, проведені обчислення дозволили зробити висновок, що спільна збурююча дія поверхні електроду та електричного поля на катіон-аніонну взаємодію у фторидних розплавах із вмістом бору принципово не впливає на механізм утворення ЕАЧ в об'ємі розплаву. Разом з тим, поверхня і електричне поле суттєво збільшують відновну здатність продуктів реакції катіон-аніонної взаємодії шляхом зниження висоти активаційних бар'єрів відновлення і дозволяють встановити оптимальну форму ЕАЧ:



• доповнений схемою:



Аналіз експериментальних електрохімічних досліджень процесу відновлення BF_4^- та BF_3 на фоні розплаву $KCl - NaCl$ призводить до феноменологічного пояснення хвиль відновлення 3 типів ЕАЧ. Проведені обчислення дозволили припустити додаткову ЕАЧ -



змішаного хлоридно-фторидного асоціату.

КВАНТОВОХІМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ОКИСНО-ВІДНОВНИХ
ПРОЦЕСІВ НА МІЖФАЗОВІЙ МЕЖІ ДІЕЛЕКТРИК-ОКСИДНИЙ
РОЗПЛАВ

Встановлення для широкого кола розплавів зміни електронного спектру поверхні електроду, викликаної взаємодією атомів поверхні з адсорбованими частинками розплаву, дозволяє розв'язати обернену задачу: про вплив мікроскопічних ефектів, які відбуваються на міжфазовій межі діелектрик-розплав, на різні макроскопічні фізико-хімічні характеристики поверхні електроду. Практичним втіленням такої задачі, здійсненої із застосуванням методів квантової хімії, є пояснення можливості виникнення поверхневої провідності алмаз-діелектрика, зануреного в розплав із вмістом карбонатів.

Експериментально було показано, що у алмазу, зануреного в різні оксидні розплави із вмістом карбонатів лужних металів, виникає поверхнева провідність, електронний механізм виникнення якої ніяким експериментальним методом встановити неможливо. Тому було застосовано квантовохімічний метод, який дозволяє на мікроскопічному рівні розв'язати цю задачу. Для виявлення тонких ефектів зміни електронної структури поверхні алмазу в присутності структурних частинок розплаву було обрано просторову модель кластеру алмазу з атомів вуглецю C_{1-5} тетраедричної конфігурації.

Як альтернативні частинки розплаву, які визначають можливість протікання окисно-відновних процесів на межі розплаву алмаз-розплав, було обрано окисники CO_2 та BO_2^- /в розплавах із вмістом бору поверхнева провідність не виникає/.

При взаємодії кластера C_{1-5} з молекулою CO_2 , найбільш імовірною структурною частинкою в розплавах із вмістом карбонатів і більш сильним окисником, не тільки грань алмазу, звернута до CO_2 , набуває позитивного заряду, але і в цілому весь кластер набуває позитивного заряду.

Порівняльний розгляд величин зарядів за Маллікеном та заселеностей АО на атомах в ізоелектронних CO_2 та VO_2^- показав, що відмінності в електронній будові C та V ініціюють різноспрямований вплив CO_2 та VO_2^- не тільки на зовнішні атоми кластера алмазу, але і на кластер в цілому. Якщо присутність VO_2^- біля поверхні кластера призводить до перерозподілу електронної густини в C_{1-5} переважно за σ -механізмом, викликаючи перенос заряду з VO_2^- на C_{1-5} , то для випадку з CO_2 характерним є π -механізм міграції електронної густини в C_{1-5} , який викликає обернений перенос заряду з атомів алмазу на CO_2 . Така зміна електронної структури кластера алмазу призводить до суттєвого зменшення величин енергій зв'язків $C-C$, звернених до розплаву, викликаного зменшенням ступеня делокалізації валентних електронів та супроводженого зменшенням величин їх ковалентних внесків в повну енергію взаємодії. Це однозначно вказує на перехід поверхневого шару алмазу в інший фізичний стан. Природним результатом цього, на основі зонної теорії твердих тіл, потрібно вважати зменшення ширини забороненої зони, розділяючої зони валентності і провідності, до мінімальної величини, а, можливо, і їх перекривання, що вказує на можливість збільшення провідності поверхневого шару алмазу до величин, відповідаючих напівпровіднику або, навіть, провіднику.

Для прогнозування можливості виникнення аналогічних ефектів з діелектриком, зануреним в розплави, було проведено моделювання

міфазових меж алмаз-розплав із вмістом сульфатів та боразон /кубічний нітрид бору/ - розплави із вмістом карбонатів і бору . Встановлено, що взаємодія аніона SO_4^{2-} /частинки, яка найповніше характеризує фізико-хімічні властивості розплаву із вмістом сульфатів/ з кластером алмазу призводить до більш значно виявленого, ніж в попередньому випадку, перерозподілу заряду всередині кластера. Виявлена можливість виникнення поверхневої провідності підтверджується пріоритетом π -компоненти в міграції електронної густини в кластері, взаємодіючому з SO_4^{2-} . Встановлено більш вагомий внесок π -компоненти, в порівнянні з такими ж при взаємодії кластера з молекулою CO_2 , який пояснено наявністю в аніона тетраедричної будови SO_4^{2-} 3p - та 3d - орбіталей, які є акцепторами електронної густини.

Взаємодія кластера боразону B_4N_4 з частинками CO_2 та BO_2^- виявила, навпаки, суттєвий пріоритет σ -складової в міграції електронної густини в кластері поверхні, який ініціює перебудову електронного спектру поверхні боразону, але не призводить до збільшення поверхневої провідності нітрида бору. Одержаний результат однозначно вказує на залежність зміни поверхневої провідності діелектрика не тільки від електронної будови структурних частинок розплаву, але і від електронної та геометричної структури самої поверхні електроду. Причому співпадання багатьох макроскопічних фізико-хімічних характеристик алмазу та боразону не призводить до тотожності властивостей їх міфазових меж з розплавом.

КАНТОВОХІМІЧНА ОЦІНКА СТАДІЙНОСТІ БАГАТОЕЛЕКТРОННИХ ПРОЦЕСІВ ВІДНОВЛЕННЯ В ІОННИХ РОЗПЛАВАХ

При вивченні багатоелектронних процесів відновлення в розплавах загальноприйнятим до даного часу є припущення про послі-

довне приєднання електронів до ЕАЧ. Але останні експериментальні дослідження процесу електровідновлення в розплавах із вмістом вольфраматів та молібдатів призвели до феноменологічного ствердження про можливість протікання багатоелектронного процесу в одну стадію. Оскільки поляризація досліджуваних систем із швидкостями зміни потенціалу до 10 В/с не дозволяє виявити стадійність сумарного багатоелектронного процесу, єдиним методом вирішення даної проблеми можуть бути коректно проведені квантовохімічні обчислення. За спеціально розробленою для вирішення цієї проблеми методологією було проведено порівняння активаційних бар'єрів постадійного та одностадійного відновлення ЕАЧ оптимальних складу і форми в розплавах із вмістом карбонатів, нітратів, фторидів титану та бору.

Проведені обчислення дозволили виявити перевагу процесу постадійного електровідновлення перед одностадійним в розплавах із вмістом карбонатів і нітратів. Встановлено, що активаційний бар'єр постадійного відновлення молекули CO_2 при чотирьохелектронному переносі заряду менше на 445 кДж/моль в порівнянні з таким же для одностадійного відновлення. Для металокомплексів $\{\text{Li}_2^+ [\text{NO}_3]^- \}^+$ та $\{\text{Be}_3^{2+} [\text{NO}_3]^- \}^{5+}$ при постадійному двоелектронному переносі заряду бар'єри менше таких же в порівнянні з процесом одностадійного відновлення, відповідно, на $105 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ та 746 кДж/моль. Одержаний результат пояснено проведенням порівняльного аналізу величин заселеностей АО початкових та відновлених форм ЕАЧ, який показав пріоритет 6-складової 6-, 9-механізму міграції електронної густини в досліджуваних ЕАЧ для постадійного відновлення в порівнянні з одностадійним.

Для фторидних розплавів із вмістом бору встановлено, що активаційні бар'єри при двоелектронному постадійному відновленні

для аніона BF_4^- та молекули BF_3 , менше, відповідно, на 47 кДж/моль та 53 кДж/моль в порівнянні з такими ж при одностадійному. Разом з тим, для металокомплексів $\{M_4^{m+} [\text{BF}_4]^{-}\}^{(4m-1)+}$ ця закономірність порушується. При цьому активаційні бар'єри відновлення при двоелектронному одностадійному переносі заряду нижче таких же, в порівнянні з постадійним переносом, на 18 кДж/моль, 5 кДж/моль та 20 кДж/моль для аніона BF_4^- , в оточенні чотирьох катіонів натрію, літію та магнію відповідно. Одержаний результат було пояснено проведенням порівняльного аналізу величин заселеностей АО відновлених форм ЕАЧ при постадійному та одностадійному процесах електровідновлення. Встановлено, що пріоритет постадійного електровідновлення для BF_3 та BF_4^- обумовлений перевагою б-складової в механізмі перерозподілу електронної густини в цих ЕАЧ внаслідок приєднання електронів, а пріоритет одностадійного відновлення для комплексів $\{M_4^{m+} [\text{BF}_4]^{-}\}^{(4m-1)+}$ тетраедричної будови, викликаний ефектом зовнішньосферної катіонізації аніона BF_4^- , яка стимулює перерозподіл електронної густини на катіони, в основному, за π -механізмом, внаслідок наявності вакантних 2p - та 3d-орбіталей катіонів.

У фторидних розплавах із вмістом титану об'єктами вивчення були металокомплекси тетраедричної будови $\{M_4^{m+} [\text{TiF}_4]^{-}\}^{4m+}$ та октаедричної будови $\{M_6^{m+} [\text{TiF}_6]^{2-}\}^{(6m-2)+}$ ($M = \text{Na}^+, \text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}$) - ЕАЧ, утворені в результаті катіон-аніонної взаємодії. Проведений порівняльний аналіз величин активаційних бар'єрів при чотирьохелектронному відновленні дозволив зробити висновок про пріоритет одностадійного відновлення перед постадійним. Так, для металокомплексів молекули тетрафториду титану спостерігається зменшення енергетичних бар'єрів відновлення при чотирьохелектронному одностадійному відновленні в порівнянні з постадійним на 320 кДж/моль,

60 кДж/моль та 400 кДж/моль, відповідно, для 4 катіонів Na^+ , Li^+ та Mg^{2+} . Аналогічний результат було одержано і для аніона TiF_6^{2-} в оточенні 6 катіонів Na^+ , Li^+ та Mg^{2+} /30кДж/моль, 20кДж/моль та 60кДж/моль/. Проведений порівняльний аналіз заселеностей АО різних відповідних форм ЕАЧ при постадійному та одностадійному чотирьохелектронному відновленні дозволив виявити пріоритет π -складової в міграції електронної густини на вакантні $2p$ - та $3d$ -орбітали катіонів, викликаний ефектом зовнішньосферної катіонізації. При цьому потрібно відзначити перевагу тетраедричної геометрії ЕАЧ в розплавах із вмістом фторидів титану та бору в порівнянні з октаедричною для створення більш оптимальних умов здійснення процесу відновлення в одну стадію.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Вперше розроблено методологію квантовохімічного моделювання міжчастинкових взаємодій та процесів електровідновлення із залученням визначаючих факторів впливу: кислотно-основних властивостей розплаву, адсорбційних властивостей поверхні електроду і електричного поля.

2. На основі запропонованої методології розвинуто фундаментальний принцип кислотно-основного каталізу, який доводить визначний вплив катіон-аніонних взаємодій на механізм формування ЕАЧ в іонних розплавах, підтверджений експериментально результатами хроновольтамперометричних вимірів в розплавах із вмістом карбонатів та нітратів і обчисленими величинами силових сталих оксианіонів в присутності одно- та дво зарядних катіонів.

3. Методами квантової хімії стосовно до розплавів із вмістом карбонатів та нітратів обґрунтовано кислотно-основний механізм формування ЕАЧ, який зводиться до двох видів катіон-аніонної

взаємодії : або до утворення металокомплексів вигляду

$\{M_n^{m+} [NO_3]^{-}\}^{(m \cdot n - 1)+}$, або до дисоціації карбонат-іона з утворенням CO_2 . Показано, що поверхня електрода і електричне поле практично не впливають на характер катіон-аніонних взаємодій, проте знижують висоту активаційних бар'єрів відновлення продуктів катіон-аніонної взаємодії. Встановлено, що оптимальну відновну здатність мають частинки $\{Li_2^+ [NO_3]^{-}\}^+$ та $\{Be_3^{2+} [NO_3]^{-}\}^{5+}$.

4. На основі розробленої методології, оснований на застосуванні хроновольтамперометричних вимірів в широкому інтервалі швидкостей поляризації, експериментально підтверджено кислотно-основний механізм утворення ЕАЧ в розплавах із вмістом карбонатів та нітратів. Показано, що введення в розбавлений розплав сильнополяризованих катіонів призводить або до утворення металокомплексів нітрат-іона для $n = 2 + 3$, яке підтверджується зміною форми ЕАЧ, ефектом автокаталізу та зміною константи швидкості переносу заряду, або до дисоціації карбонат-іона з утворенням CO_2 в розплавах різного катіонного складу.

5. Вперше на основі квантовохімічних обчислень стосовно до фторидних розплавів із вмістом титану та бору обґрунтовано кислотно-основний механізм формування ЕАЧ, який зводиться або до утворення катіонізованих аніонів вигляду $\{M_n^m [TiF_6]^{2-}\}^{2-(m \cdot n - 2)+}$ та $\{M_n^{m+} [BF_4]^{-}\}^{(m \cdot n - 1)+}$ або до дисоціації аніонів TiF_6^{2-} та BF_4^- з утворенням нових ЕАЧ. Встановлено, що поверхня електрода та електричне поле практично не впливають на механізм формування ЕАЧ, але збільшують реакційну здатність ЕАЧ шляхом зниження висоти активаційних бар'єрів відновлення і дозволяють встановити їх оптимальний склад і форму: $\{M_6^{m+} [TiF_6]^{2-}\}^{2-(6 \cdot m - 2)+}$, $\{M_4^{m+} [TiF_4]^{0}\}^{4m+}$, TiF_4 та $\{M_4^{m+} [BF_4]^{-}\}^{(4 \cdot m - 1)+}$, $\{M_2^{m+} [BF_3]^{0}\}^{2m+}$, BF_3 , $\{Li^+ [BF_3 Cl]^{-}\}^0$.

6. Теоретично доведено залежність електронного спектра поверхні електроду від індивідуальних особливостей і відмінностей в будові міжфазової межі розподілу електрод-розплав, що дозволило вперше пояснити на електронному рівні механізм виникнення поверхневої провідності алмазу в розплаві із вмістом карбонатів завдяки запропонованій модельній схемі міграції електронної густини в кластері алмазу, яка дає можливість цілеспрямованого прогнозування аналогічних ефектів в інших розплавах, сприяючи пошуку шляхів управління електрохімічними процесами на межі розподілу електрод-розплав.

7. Вперше запропоновано методологію квантовохімічної оцінки альтернативи стаційності багатоелектронних процесів відновлення в іонних розплавах, яка дозволила виявити пріоритет одностадійного переносу електронів для катіонізованих форм ЕАЧ, викликаний зовнішньосферною катіонізацією, яка стимулює перерозподіл електронної густини на катіони переважно за \mathcal{F} -механізмом і створює оптимальні енергетичні передумови для протікання процесу відновлення в одну стадію.

8. Розроблено комплекс програм для квантовохімічних обчислень молекул, який реалізує метод СУП МО ЛКАО за різними модифікаціями, та методологію, яка дозволяє врахувати вплив електричного поля та кластерних форм моделей поверхні електрода на енергетичні та електронні характеристики іон-молекулярних систем. Створені комп'ютерні програми дозволяють продовжити вивчення і прогнозування різноманітних явищ в іонних розплавах, що значно полегшує дослідження і дає можливість, не прибігаючи до експерименту, прогнозувати реалізацію різних фізико-хімічних процесів в іонних розплавах.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО В ПУБЛІКАЦІЯХ :

1. Шаповал В.И., Лавриненко-Омединская Е.Д., Соловьев В.В. Квантовохимическое изучение влияния катионов на электронное строение и энергетические характеристики анионов CO_3^{2-} и NO_3^- . //Укр. хим. журн.- 1963.- т.49, № 7.-с. 704-709.
2. Шаповал В.И., Кушхов Х.Б., Соловьев В.В. Идеальный раствор для оценки кинетических параметров электровосстановления NO_3^- // Укр. хим. журн. - 1964 - т.50, № 5.-с.494-497.
3. Шаповал В.И., Кушхов Х.Б., Соловьев В.В. Каталитические волны электровосстановления NO_3^- в присутствии Ca^{2+} //Укр.хим. журн. - 1984.-т.50, № 10.- с. 1066-1071.
4. Шаповал В.И., Соловьев В.В., Лавриненко-Омединская Е.Д., Кушхов Х.Б. Квантовохимическое изучение особенностей распределения электронной плотности в анионах CO_3^{2-} и NO_3^- под влиянием катионного окружения // Укр.хтм.журн. - 1964.-т.50, № 9 - с. 917-921.
5. Шаповал В.И., Кушхов Х.Б., Соловьев В.В., Шевчук В.Г. Влияние сильнополяризующих катионов Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} на процесс электровосстановления NO_3^- в расплавах солей //Укр. хим. журн.-1964.-т.50, № 11.-с. 1184-1188.
6. Шаповал В.И., Соловьев В.В., Лавриненко-Омединская Е.Д., Кушхов Х.Б. Квантовохимическое изучение влияния электрического поля на процессы электровосстановления NO_3^- и CO_3^{2-} // Укр. хим.журн. - 1965.-т.51, №9.- с. 951-956.
7. Шаповал В.И., Кушхов Х.Б., Соловьев В.В. Катионный катализ электровосстановления карбонат-иона на фоне расплавленных хлоридов // Укр. хим.журн.-1965. т. 51, № 12.- с. 1263-1266.
8. Шаповал В.И., Соловьев В.В., Кушхов Х.Б., Лавриненко-Омединская Е.Д. Корреляция расчетных и экспериментальных пара -

метров электровосстановления NO_3^- и CO_3^{2-} в расплавах солей // Укр. хим. журн. - 1985. - т. 51, № 5. - с. 493-496.

9. Соловьев В.В., Кушков Х.Б., Шаповал В.И. Квантовохимическое изучение взаимодействия нитрат-иона с катионами Li^+ и Be^{2+} в расплавах во внешнем электрическом поле // Укр. хим. журн. - 1989. - т. 55, № 1. - с. 37-42.

10. Шаповал В.И., Соловьев В.В., Кушков Х.Б., Лавриненко-Омецинская Е.Д. Теоретико-экспериментальная модель кислотно-основного взаимодействия в нитрат- и карбонатсодержащих расплавах // Ионные расплавы и твердые электролиты. - Киев: Наукова думка, 1989. - вып. 4. - с. 1-13.

11. Шаповал В.И., Соловьев В.В., Коваленко Н.Ф., Кушков Х.Б. Влияние катионов щелочных металлов на силовые постоянные связи N-O нитрат-иона в ионных расплавах // Теорет. и эксперим. химия. - 1989. - т. 25, № 2. - с. 230-234.

12. Соловьев В.В., Ковалев А.Е., Шаповал В.И., Кушков Х.Б., Давиденко Л.П. Квантовохимическое изучение влияния незаряженной поверхности электрода на параметры взаимодействия карбонат-иона с катионами Li^+ и Be^{2+} в расплавах // Укр. хим. журн. - 1989. - т. 55, № 10. - с. 1017-1022.

13. Соловьев В.В., Давиденко Л.П., Шаповал В.И., Кушков Х.Б., Ковалев А.Е. Теоретическое изучение влияния электрического поля и катионов Li^+ и Be^{2+} на взаимодействие карбонат-иона с поверхностью углерода в расплавах // Укр. хим. журн. - 1990. - т. 56, № 5. - с. 466-470.

14. Циклаури О.Г., Соловьев В.В., Шаповал В.И., Абрамов А.Ю. Квантовохимическое изучение влияния катионов на энергетические характеристики и электронное строение аниона BF_4^- в ионных расплавах // Укр. хим. журн. - 1990. - т. 56, № 11. - с. 1123-1129.

15. Соловьев В.В., Шаповал В.И., Кушков Х.Б., Короткий А.Г. Влияние катионов щелочных металлов на силовые постоянные связи $C-O$ карбонат-иона в расплавах // Укр.хим.журн. - 1991. - т. 57, № 6. с.-572-576.

16. Кушков Х.Б., Соловьев В.В., Давиденко Л.П., Шаповал В.И. Квантовохимическое изучение особенностей окислительно-восстановительных процессов на границе раздела алмаз-оксидный расплав// Укр. хим. журн. - 1991. - т. 57, № 12.-с. 1235-1239.

17. Соловьев В.В., Коваленко Н.Ф., Кушков Х.Б., Шаповал В.И. Влияние катионов Na^+ , Li^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} и Ca^{2+} на силовые постоянные связей $W-O$ и $Mo-O$ анионов WO_4^{2-} и MoO_4^{2-} в расплавах // Теорет. и эксп. химия.- 1991. - т. 27, № 1. - с. 120-123.

18. Соловьев В.В., Циклаури О.Г., Шаповал В.И., Давиденко Л.П. Квантовохимическое изучение влияния катионов Na^+ , Li^+ и Mg^{2+} на энергетические характеристики и электронное строение аниона TiF_6^{2-} в расплавах // Укр. хим.журн. - 1992.- т.58, № 1.- с. 7-12.

19. Соловьев В.В., Циклаури О.Г., Шаповал В.И., Давиденко Л.П. Влияние катионов Li^+ , Na^+ и Mg^{2+} на механизм формирования э.а.ч. в титансодержащих фторидных расплавах // Укр.хим.журн. - 1992.- т. 56, № 2. - с. 131-136.

20. Соловьев В.В., Циклаури О.Г., Шаповал В.И. Квантовохимическое изучение влияния внешнего электрического поля на механизм формирования э.а.ч. в титансодержащих фторидных расплавах // Укр. хим. журн. - 1992.-т. 58, № 3.- с. 199-206.

21. Соловьев В.В., Кушков Х.Б., Шаповал В.И. Теоретическое изучение влияния незаряженной поверхности электрода на взаимодействие аниона NO_3^- с катионами Li^+ и Be^{2+} в расплавах // Укр.хим. журн. - 1993. - т. 59, № 8. - с. 828 - 833.

22. Соловьев В.В., Кушхов Х.Б., Шаповал В.И. Теоретическое изучение влияния электрического поля и катионов Li^+ и Be^{2+} на взаимодействие нитрат-иона с поверхностью электрода в расплавах // Укр.хим.журн. - 1993.-т. 59, № 9.- с.903-907.
23. Шаповал В.И., Мальшев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б., Соловьев В.В. Многоэлектронные равновесия и процессы электровосстановления оксианионов тугоплавких металлов VI-A группы и неметаллов в ионных расплавах //Укр.хим.журн. - 1994.- т.60, № 7.- с. 483-493.
24. Соловьев В.В., Коломиец В.Н. Программа для полуэмпирических расчетов молекул с открытой оболочкой // Изв.Вуз. Физика. Рукопись деп. в ВИНИТИ 10.07.80. № 2929-80.
25. Соловьев В.В., Лавриненко-Омецинская Е.Д. Полуэмпирический расчет ион-молекулярных взаимодействий во внешнем электрическом поле // Полтава, 1986. Рук. деп. в Укр. НИИТИ 04.07.1986, № 1586 - Укр. Деп.
26. Соловьев В.В. Программа для полуэмпирических расчетов молекул с открытой оболочкой в электрическом поле // Полтава, 1988. Рук. деп. в Укр. НИИТИ 30.08, № 2135 - Укр. 88.
27. Соловьев В.В. Программа для полуэмпирических расчетов молекул, содержащих атомы переходных элементов, в электрическом поле //Полтава, 1993. Рук. деп. в Укр. НИИТИ 11.01.93 г., № 34 - Укр. 93.
28. Соловьев В.В. Программа для полуэмпирических квантово-химических расчетов молекул с закрытой оболочкой // Сб. тезисов докладов IV Всесоюзной конференции "Использование вычислительных машин в спектроскопии молекул". - 1977. - Новосибирск. - с. 197.
29. Шаповал В.И., Лавриненко-Омецинская Е.Д., Соловьев В.В., Кушхов Х.Б. Квантовохимическое изучение механизма катион-анион-

ного взаимодействия в нитрат- и карбонатсодержащих расплавах

// Сб. тезисов докладов Международной школы по физике ионной сольватизации. К.: Из-во ИТФ АН УССР. - 1983. - с. 69.

30. Шаповал В.И., Кушхов Х.Б., Соловьев В.В. Каталитические волны нитрата в расплавленных солях // Сб. тезисов У конференции социалистических стран по химии расплавленных солей /Киев, 1984/, - К.: Наукова думка.- 1984 - с. 48-49.

31. Шаповал В.И., Соловьев В.В., Кушхов Х.Б., Лавриненко-Омецинская Е.Д. Влияние катионов на реакционную способность металлокомплексов нитрат- и карбонат-ионов в ионных расплавах // Сб. тезисов докладов XV Всесоюзного совещания по химии комплексных соединений.-Киев,- 1985 г. - ч. I.- с.276.

32. Sharoval V. I., Kushkhov K. B., Solovjov V. V. Quantum chemical and experimental model of anion electrode reduction of ionic melts // Abstracts of 37 Meeting ISE (Vilnius, USSR, August, 1986). - Vilnius. - 1986. - Vol 3. - p. 53-55

33. Соловьев В.В., Тишкин В.А., Кушхов Х.Б., Шаповал В.И. Квантовохимическое изучение регенерации нитрат-иона в расплавах во внешнем электрическом поле // Сб. тезисов докладов III Всесоюзной конференции по физ. химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролизов. - Свердловск.-1987. - т. 2. - с. 203.

34. Шаповал В.И., Циклаури С.Г., Соловьев В.В., Абрамов А.Д. Квантовохимическое изучение влияния катионов Na^+ , Li^+ и Mg^{2+} на процессы электровосстановления бора в галогенидных расплавах // Тез докладов У Уральской конференции по высокотемпературной физической химии и электрохимии.- Свердловск.- 1989.- т. I.- с. 270.

35. Давиденко Л.П., Соловьев В.В., Кушхов Х.Б., Шаповал В.И.

Влияние кластеров поверхности углерода на электронное строение и энергетические параметры молекул // Сб. тезисов докладов II Республиканской конференции "Физика твердого тела и новые области ее применения." - 1990.-Караганда.-с.126.

36. Соловьев В.В., Давиденко Л.П., Шаповал В.И., Кушхов Х.Б. Влияние поверхности электрода и электрического поля на реакционную способность карбонат-иона в расплавах //Сб. тезисов докладов IV Всесоюзного семинара по проблеме "Электровосстановление поливалентных металлов в ионных расплавах".-1990.- Тбилиси.-с.37.

37. Циклаури О.Г., Соловьев В.В., Шаповал В.И., Абрамов А.Ю. Квантовохимическое изучение влияния катионов Na^+ , Li^+ и Mg^{2+} и электрического поля на механизм образования э.а.ч. в бор-одежащих галогенидных расплавах // Сб. тезисов докладов IV Всесоюзного семинара по проблеме "Электровосстановление поливалентных металлов в ионных расплавах".- 1990.- Тбилиси.- с. 40.

38. Циклаури О.Г., Соловьев В.В., Шаповал В.И., Давиденко Л.П., Абрамов А.Ю. Квантовохимическая оценка процессов электровосстановления титана на фоне хлоридных расплавов // Сб.тезисов докладов IV Всесоюзного семинара по проблеме "Электровосстановление поливалентных металлов в ионных расплавах".-1990.- Тбилиси.- с. 41.

39. Соловьев В.В., Кушхов Х.Б., Давиденко Л.П., Шаповал В.И. Квантовохимическое моделирование взаимодействия поверхности алмаза с молекулами кислородсодержащих расплавов //Сб. тезисов докладов X Всесоюзного совещания по квантовой химии. - 1991г. - Казань. - с. 49.

40. Давиденко Л.П., Соловьев В.В., Шаповал В.И., Кушхов Х.Б. Физические и электрохимические свойства межфазовой границы алмаз-оксидный расплав //Сб. тезисов докладов XIII Украинской конферен-

ции по неорганической химии.- 1992.- Ужгород. - ч. П, с. 214.

41. Давиденко Л.П., Соловьев В.В., Шаповал В.И., Кушхов Х.В. Электронный механизм возникновения поверхностной проводимости алмаза в ионных расплавах //Тезисы X /Всесоюзной/ конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов /Екатеринбург, октябрь, 1992/. - Екатеринбург.- 1992.- с. 45-46.

42. Соловьев В.В. Методология и принципы квантовохимической оценки альтернативы протекания многоэлектронных процессов в ионных расплавах//Об. тезисов 45 конференции профессоров, преподавателей, научных сотрудников института /Полтава, 1993/.-Полтава.- 1993.- с. 242.

43. Соловьев В.В., Давиденко Л.П., Шаповал В.И. Теоретическое моделирование окислительно-восстановительных процессов в контактном слое диэлектрик-оксидный расплав//36. тез доповідей I Українського електрохімічного з'їзду.- 1995.- Київ.- с. 194.

44. Соловьев В.В., Кузьмич О.В., Давиденко Л.П., Малышев В.В. Шаповал В.И. Квантовохимическая оценка стадийности многоэлектронных процессов электровосстановления в ионных расплавах//36. тез доповідей I Українського електрохімічного з'їзду.- 1995.- Київ.- с. 195.

Soloviov V.V. Theoretical Principles of multielectronic Processes of Reduction and Formation EAP in Ionic Meltings.

Thesis for Doctor's Degree of Chemical Sciences, speciality 02.00.04-Physical Chemistry, the Ukraina National Academy of Sciences, the Institute of General and Inorganic Chemistry, Kiev, 1996.

63 research works in which the complex of theoretical and experimental researches including the detail quantum chemical modelling of forming EAP and multielectronic processes of reduction in Ionic Melting has been fulfilled. The mechanism of forming EAP in meltings containing nitrate, carbonate and in fluoric meltings containing baron and titanium has been theoretically established and substantiated. The determining influence of acid-based properties of welding on mechanism of forming EAP confirmed by the results of electrochemical measurements for meltings containing nitrate and carbonate and theoretically by calculated quantities of power constant oxianions has been proved. There has been established the optimum form EAP the reduction ability of which is run by adsorption properties of electrode surface and electric field. The dependence of electronic spectrum of electrode surface on individual peculiarities and difference in making limits of division welding-electrode which allowed to establish on the electronic level the mechanism of origin of surface diamond conductivity in carbonate containing welding has been proved. Methodology of quantum chemical valuation of alternative of stages of multielectronic processes of reduction in ionic weldings allowing to establish the priority of onestaged electron transferring for outersphere cationized forms EAP has been suggested in the work.

Соловьев В.В. Теоретические принципы многоэлектронных процессов восстановления и формирования ЭАЧ в ионных расплавах.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия, Национальная Академия наук Украины, Институт общей и неорганической химии, Киев, 1996.

Защитаются 63 научные работы, в которых выполнен комплекс теоретических и экспериментальных исследований, включающих детальное квантовохимическое моделирование механизма формирования ЭАЧ и многоэлектронных процессов восстановления в ионных расплавах. Теоретически установлен и обоснован механизм образования ЭАЧ в нитрат-, карбонатсодержащих и бор-, титансодержащих фторидных расплавах. Доказано определяющее влияние кислотно-основных свойств расплава на механизм формирования ЭАЧ, подтвержденный результатами электрохимических измерений для нитрат- и карбонатсодержащих расплавов и теоретически - расчетными величинами силовых постоянных оксидионов. Установлена оптимальная форма ЭАЧ, восстановительная способность которых управляется адсорбционными свойствами поверхности электрода и электрическим полем. Доказана зависимость электронного спектра поверхности электрода от индивидуальных особенностей и различия в строении границы раздела расплав-электрод, позволившая установить на электронном уровне механизм возникновения поверхностной проводимости электрода в карбонатсодержащем расплаве. Предложена методология квантовохимической оценки альтернативы стадийности многоэлектронных процессов восстановления в ионных расплавах, позволившая установить приоритет одностадийного переноса электронов для внешнесферно катионизированных форм ЭАЧ.

К л ю ч о в і с л о в а

Катіон, аніон, кислотно-основні властивості, ЕАЧ, кластер, поверхня електроду, електричне поле.

11115220

AB 34.465