

Таблица 1

Величины активационных барьеров ( $\delta \cdot 10^{-3}$ , кДж/моль) при 5-электронном переносе

ЭАК	n						
	0	1	2	3	4	5	6
$\text{NbF}_7^{2-}$	7.120	—	—	—	—	—	—
$\{\text{K}_n^+ [\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(n-2)+}$	—	3.109	1.630	0.625	-0.585	-1.738	-2.345
$\{\text{Na}_n^+ [\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(n-2)+}$	—	3.631	1.909	0.562	-0.454	-1.696	-2.762
$\{\text{Li}_n^+ [\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(n-2)+}$	—	4.219	2.056	0.924	-0.509	-1.867	-2.773
$\{\text{Ca}_n^{2+} [\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(2n-2)+}$	—	2.673	-0.525	-3.487	—	—	—
$\{\text{Mg}_n^{2+} [\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(2n-2)+}$	—	2.494	-1.231	-4.463	—	—	—

Таблица 2

Величины энергий НВМО ( $E \cdot 10^{-3}$ , кДж/моль) для ЭАК

ЭАК	n						
	0	1	2	3	4	5	6
$\{\text{Li}_n^+ [\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(n-2)+}$	0.834	0.265	-0.001	-0.424	-0.734	-1.058	-1.271
$\{\text{Ca}_n^{2+} [\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(2n-2)+}$	0.834	-0.178	-0.714	-1.468	—	—	—
$\{\text{Mg}_n^{2+} [\text{NbF}_7]^{2-}\}^{(2n-2)+}$	0.834	-0.242	-0.901	-1.557	—	—	—

рассчитывали обычным образом, а величины  $E^\ddagger$ , отвечающие переходному состоянию системы (седловые точки на поверхности потенциальной энергии (ППЭ)), — по предусмотренной в программе GAMESS/Fire Fly процедуре.

Сравнительный анализ найденных в соответствии с формулой (1) величин  $\delta$  для “изолированного” ниобат-иона и катионизированных частиц [8] при 5-электронном переносе заряда [9, 10] указывает на увеличение восстановительной способности аниона  $\text{NbF}_7^{2-}$  в результате катион-анионного взаимодействия (табл. 1). Анионы и катионы фонового электролита (K, Na/Cl) приводят к снижению величин активационных барьеров восстановления ЭАК [8], но к более “мягкому”, по сравнению с катионами сильного поляризирующего действия (табл. 1). Обнаруженный эффект усиливается как с ростом координационного числа n для катионов одного сорта, так и

с увеличением удельного заряда катиона для одинаковых координационных чисел n (табл. 1, рис. 2).

Полученные результаты не только указывают на то, что состав фонового электролита принципиально не влияет на восстановительную способность ЭАК, но и подчеркивают справедливость выбранной концепции моделирования ЭАК в расплавах в соответствии с модельной схемой катион-анионного взаимодействия [8].

Сравнительный анализ величин энергий  $E^\ddagger$  нижних вакантных молекулярных орбиталей (НВМО) ЭАК (табл. 2) показал, что катион-анионное взаимодействие приводит к значительному снижению величин  $E^\ddagger$  для катионизированных частиц, по сравнению с “изолированным” анионом  $\text{NbF}_7^{2-}$ , которое коррелирует со снижением величин активационных барьеров под воздействием катионов в ряду  $\text{Li}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+}$  с увеличением координационного числа n для катионов одного вида. Полученный результат позволяет еще раз подтвердить влияние катионного состава электролита на восстановительную способность фторониобата.

Анализ зарядовых характеристик ЭАК по Левдину позволяет определить положение “реакционных центров” ЭАК при электровосста-

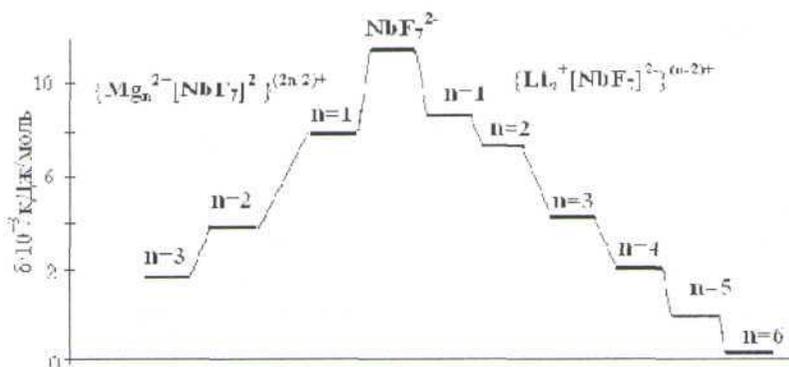


Рис. 2. Сравнительная диаграмма изменения величин активационных барьеров катионизированных форм иона ниобата при 5-электронном переносе.