

and rate constant ( $3.3 \pm 0.7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) has been determined for this chemical reaction. The limiting current is of diffusion character in solutions where  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  equilibrium concentration exceeds by 6–7 percent the  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$  concentration. The diffusion coefficient value of silver thiosulfate complexes ( $D = 5.5 \pm 0.2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) has been determined.

1. *Aylmore M.G., Muir D.M.* // Miner. Eng. -2001. -**14**, № 2. -P. 135–174.
2. *Sriveeraghavan S., Krishnan R.M., Natarajan S.R.* // Met. Finish. -1989. -**87**, № 6. -P. 115–117.
3. *Hubin A., Vereecken J.* // J. Appl. Electrochem. -1994. -**24**, № 5. -P. 396–403.

4. *Vandeputte S., Hubin A., Vereecken J.* // Electrochim. Acta. -1997. -**42**, № 23–24. -P. 3429–3441.
5. *Шваб Н.А., Гурьянова И.А., Омельчук А.А.* // Журн. прикл. химии. -2005. -**78**, № 1. -С. 86–89.
6. *Фомин А.В.* Общий курс фотографии. -М.: Легпромбытиздат, 1987.
7. *De Marco D., Bellomo A., DeRobertis A.* // J. Inorg. Nucl. Chem. -1980. -**42**, № 4. -P. 599–609.
8. *Боос Г.А., Попель А.А.* // Журн. неорган. химии. -1967. -**12**, № 8. -С. 2086–2090.
9. *Ginzburg G.* // Talanta. -1976. -**23**, № 2. -P. 149–152.
10. *Kalita G, Dass N. N., Mahiuddin S.* // Can. J. Chem. -1998. -**76**, № 12. -P. 1836–1843.
11. *Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю.* Вращающийся дисковый электрод. -М.: Наука, 1972.

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 05.06.2008

УДК 544.18.143

**В.В. Соловьев, Л.А. Черненко**

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КАТИОННОГО СОСТАВА РАСПЛАВА НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ**

На основании анализа результатов *ab initio*-расчета влияния катионного состава вольфраматсодержащего расплава на структурные особенности электрохимически активных частиц обнаружено различие в строении внешних координационных сфер при реализации последовательного и одновременного шестиэлектронного переноса. Обоснован приоритет одновременного переноса над последовательным для всех катионизированных форм вольфрамат-иона.

Теория и перспективы развития кинетики переноса электронов в окислительно-восстановительных реакциях различных типов представляют не только чисто теоретический, но и практический интерес. Так, положения теории Маркуса для гомогенных реакций, нашедшие экспериментальное подтверждение [1], позволили объяснить характерные особенности многих явлений, связанных с электронным переносом в живом организме (фотосинтез, клеточный метаболизм, тканевое дыхание и т.д.) и в различных областях прикладной физики (электропроводность полимеров, коррозия, хемилюминесценция, мембранное газоразделение и др.). Путем обобщения и перенесения результатов теории Маркуса на гетерогенные реакции Левичем, Догонадзе и Кузнецовым [1] была создана квантово-механическая теория электродных реакций для ионных расплавов, методологи-

ческие принципы которой позволяют более адекватно оценивать результаты тех или иных экспериментальных методов получения новых веществ с заданными свойствами. К числу таких методов следует отнести высокотемпературный электрохимический синтез (ВЭС), который осложняется отсутствием четких представлений о механизме многоэлектронных процессов восстановления различных ионных форм тугоплавких металлов и неметаллов в ионных расплавах, в том числе и в вольфрамат-(молибдат-)содержащих [2].

Вместе с тем при изучении электровосстановления различных ионных форм вольфрама был обнаружен шестиэлектронный обратимый перенос [3, 4], который интерпретировался авторами как протекающий в одну стадию. Данное утверждение основывалось на том, что поляризация таких систем даже со скоростями развертки потен-

© В.В. Соловьев, Л.А. Черненко, 2009

циалов вплоть до 20 В/с не позволяла обнаружить стадийность суммарного многоэлектронного процесса либо из-за его осуществления в очень узком, практически неразрешимом, интервале потенциалов и невозможности применения для этих целей современных методов хроновольтамперометрии, либо из-за того, что такие процессы, действительно, протекают в одну стадию. Вместе с тем возможность одновременного многоэлектронного переноса уже обсуждалась в литературе, в частности, для биологических систем [5—9], несмотря на общепринятые представления о том, что электроны переносятся последовательно. Поэтому оценка стадийности процессов восстановления электрохимически активных частиц (ЭАЧ) является одним из наиболее значимых вопросов при обосновании реализации проведения ВЭС.

Применение только традиционных критериев для оценки характеристик и параметров процесса электровосстановления анионов сложного строения в солевых расплавах связано с преодолением значительных трудностей, вызванных многостадийным характером процессов, синхронным протеканием отдельных элементарных стадий и очень малым временем жизни промежуточных продуктов и поэтому, с нашей точки зрения, не может дать полную и всестороннюю информацию о термодинамических и кинетических особенностях электрохимического поведения анионов в ионных расплавах. В связи с этим большое значение приобретают методы квантовой химии, являющиеся действенным способом прямого изучения не поддающихся экспериментальной регистрации короткоживущих частиц и активированных комплексов и позволяющие интерпретировать выявленные экспериментальные закономерности на электронном уровне. Поэтому, используя только представления, получившие объяснение на основании квантово-химических расчетов, в сочетании с экспериментальными данными, можно достичь решения поставленных задач.

В работе [10] в рамках метода ССП МО ЛКАО посредством анализа величин активационных барьеров вос-

становления ЭАЧ вольфраматсодержащих расплавов обоснован приоритет одновременного шестиэлектронного переноса для катионизированных частиц вида:  $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ . Расчеты пространственного строения и энергетических характеристик ЭАЧ, а также их постадийно и одновременно восстановленных форм выполнялись в рамках программного комплекса GAMESS в базисном наборе SBK-31G [11].

Поскольку одновременный перенос электронов происходит в очень коротком временном интервале, когда ядра фактически неподвижны (при последовательном переносе продукт, образующийся после переноса одного электрона, имеет достаточно времени для диссоциации, прежде чем второй электрон будет перенесен), то нахождение различных энергетических, зарядовых и геометрических характеристик частиц должно иметь существен-

Т а б л и ц а 1

Величины зарядов на атомах ЭАЧ (а) и их восстановленных форм при одновременном (б) и последовательном (в) переносе заряда (выборочные данные)

ЭАЧ	<i>n</i>	Тип переноса	W	O <sub>(1)</sub>	O <sub>(4)</sub>	M <sub>(1)</sub>
WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0	<i>a</i>	0.378	-0.595	-0.595	—
		<i>б</i>	-5.410	-0.630	-0.690	—
{Li <sub><i>n</i></sub> <sup>+</sup> [WO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> } <sup>(<i>n</i>-2)+</sup>	1	<i>a</i>	0.600	-0.623	-0.484	0.613
		<i>б</i>	0.222	-0.551	-0.592	-4.935
		<i>в</i>	0.250	-0.610	-0.600	-4.839
	2	<i>a</i>	0.724	-0.525	-0.525	0.690
		<i>б</i>	0.529	-0.946	-0.546	-2.172
		<i>в</i>	0.656	-0.523	-0.629	-2.177
	3	<i>a</i>	0.928	-0.619	-0.380	0.768
		<i>б</i>	0.785	-0.454	-0.600	-1.181
		<i>в</i>	0.155	-0.900	-0.640	-0.766
	4	<i>a</i>	1.036	-0.560	-0.560	0.800
		<i>б</i>	0.839	-0.554	-0.554	-0.656
		<i>в</i>	0.833	-0.552	-0.551	-0.664
{Mg <sub><i>n</i></sub> <sup>2+</sup> [WO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> } <sup>(2<i>n</i>-2)+</sup>	1	<i>a</i>	0.706	-0.723	-0.366	1.472
		<i>б</i>	-0.435	-0.619	-0.554	-3.216
		<i>в</i>	-0.281	-0.581	-0.688	-3.273
	2	<i>a</i>	0.875	-0.536	-0.536	1.633
		<i>б</i>	0.531	-0.669	-0.517	-1.077
		<i>в</i>	0.517	-0.674	-0.508	-1.076

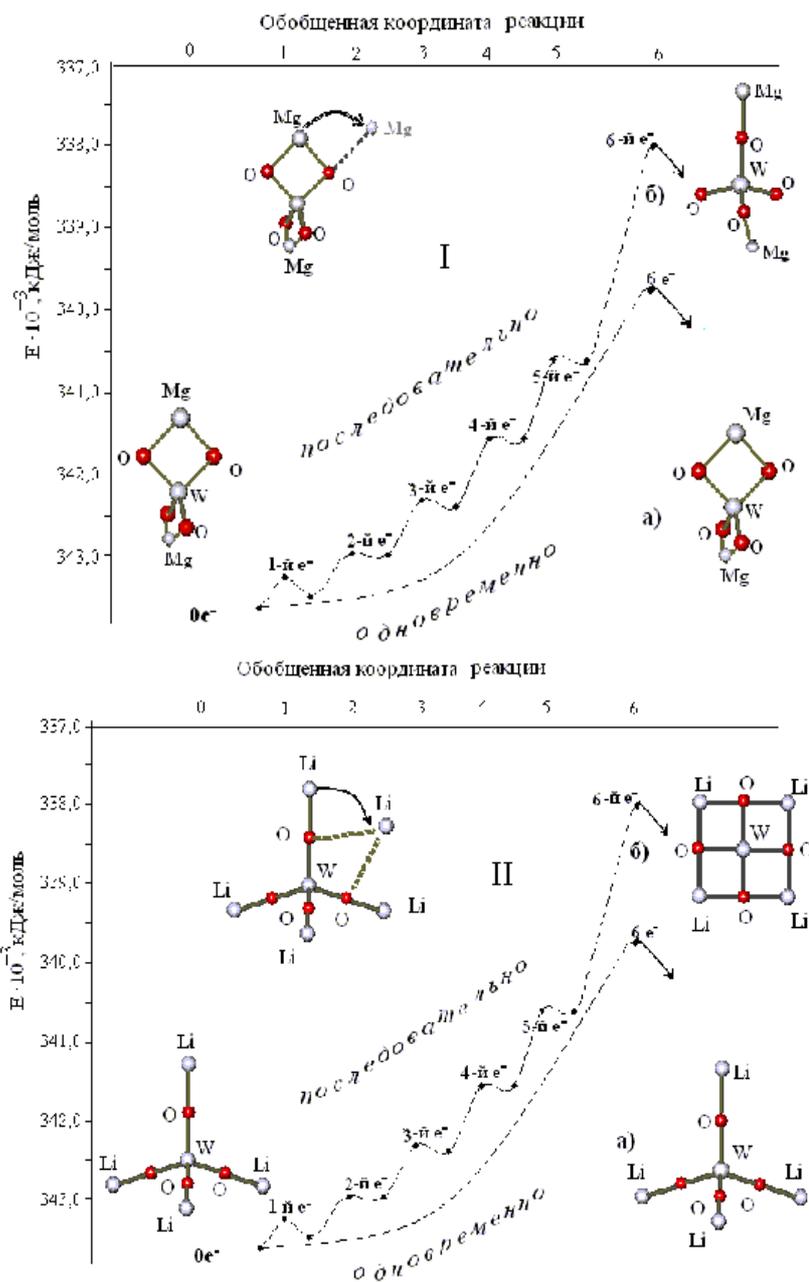
ное значение для физико-химических свойств продуктов электрохимических реакций.

Согласно результатам расчетов зарядов на атомах по Левдину, при переносе 6 электронов в электродных реакциях на “изолированный” вольфрамат-анион единственным центром электронной атаки является атом W (табл. 1).

При электровосстановлении катионизированных ЭАЧ вида  $\{M_n^{m+} [WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$ , напротив, электронный заряд переносится как на катионы (главным образом), так и на атом вольфрама (табл. 1), указывая тем самым на наличие двух центров электронной атаки. Полученный эффект усиливается с увеличением удельного заряда катиона, а также с ростом координационного числа по катиону, проходя через максимум при  $n=4$  в случае  $M^{m+} = Li^+$  и  $n=2$  —  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  (табл. 1) как при одновременном, так и при последовательном переносе заряда. Так, при одновременном переносе 6 электронов в электродных реакциях для частицы  $\{Li_4^+[WO_4]^{2-}\}^{2+}$  заряд на атоме W уменьшается на 0.200 ат.ед., а на каждом катионе  $Li^+$  — на 0.144 ат.ед.; при последовательном переносе заряд на атоме W уменьшается на 0.203 ат.ед., а на каждом катионе  $Li^+$  — на 0.136 ат.ед. Для частицы  $\{Mg_2^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$  при одновременном присоединении 6 электронов — на 0.344 и 2.710 ат.ед. — на атомах W и  $Mg^{2+}$  соответственно; в случае последовательного переноса электронов заряд на атоме W уменьшается на 0.358 ат.ед., а на  $Mg^{2+}$  — на 2.709 ат.ед. (табл. 1).

Несмотря на незначительное различие величин зарядов на атомах ЭАЧ, полное их игнорирование при одновременном и последовательном переносе заряда было бы ошибочным, поскольку, даже по самым общим соображениям, эффекты изменения зарядов должны приводить к изменению геометрической структуры. Так, дополнительный анализ геометрических характеристик интермедиатов,

получаемых при последовательном переносе заряда, показал, что уже на этапе присоединения 2-го электрона наблюдается изменение их геометрического строения, приводящее к изменению дентатности катиона (рисунок, I). Например, при последовательном присоединении электронов



Энергетический профиль ППЭ вдоль обобщенной координаты реакции одновременного (а) и последовательного (б) присоединения 6 электронов ЭАЧ  $\{Mg_2^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$  (I) и  $\{Li_4^+[WO_4]^{2-}\}^{2+}$  (II).

для частицы  $\{Mg_2^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$  катионы переходят из бидентатных в монодентатные положения относительно аниона (локальный минимум на ППЭ [12]). При этом изменение координационных сфер происходит в несколько этапов (рисунок, I): точка 0 вдоль оси обобщенной координаты реакции отвечает геометрии частицы до момента присоединения электрона, что соответствует бидентатным расположениям катионов  $Mg^{2+}$ , такое же расположение катионов наблюдается и в точке 1, соответствующей этой частице уже с одним присоединенным электроном; точке 2 соответствует геометрическое строение частицы, где один катион  $Mg^{2+}$  находится в бидентатном, а второй — перешел в монодентатное положение вследствие последовательного переноса 2-го электрона. Такая геометрия частицы сохраняется и для точек 3–5 (рисунок, I), отвечающим последовательному присоединению соответственно 3, 4 и 5-го электрона к ЭАЧ, а в точке 6 геометрия частицы характеризуется монодентатным расположением уже обоих катионов вследствие последовательного переноса 6-го электрона. При одновременном шестиэлектронном переносе катионы не меняют своего бидентатного расположения (абсолютный мини-

Т а б л и ц а 2

Заселенность АО ЭАЧ (а), а также их восстановленных форм при шестиэлектронном одновременном (б) и последовательном (в) переносе заряда (выборочные данные)

Атом	АО	$\{Li_4^+[WO_4]^{2-}\}^{2+}$			$\{Mg_2^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$		
		а	б	в	а	б	в
W	$5d_{x^2-y^2}$	0.062	0.044	0.004	0.071	0.066	0.036
	$5d_z^2$	0.448	0.455	0.385	0.431	0.507	0.401
	$5d_{xy}$	0.528	0.233	0.529	0.476	0.431	0.492
	$5d_{xz}$	0.526	0.230	0.540	0.465	0.445	0.492
	$5d_{yz}$	0.391	0.236	0.530	0.404	0.391	0.584
O <sub>(1)</sub>	2S	1.115	1.116	1.115	1.109	1.149	1.121
	2p <sub>x</sub>	1.124	1.119	1.121	1.102	1.079	1.117
	2p <sub>y</sub>	1.120	1.119	1.117	1.163	1.115	1.111
	2p <sub>z</sub>	1.125	1.123	1.121	1.149	1.101	1.146
M	s*	0.067	0.210	0.205	0.107	0.744	0.743

\* Орбитали внешних оболочек для катионов Li<sup>+</sup> (L-оболочка) и Mg<sup>2+</sup> (M-оболочка).

мум на ППЭ, [12]). Аналогичный вывод следует также из рисунка, II.

В пользу сказанного выше свидетельствует анализ заселенностей атомных орбиталей (АО), который указывает на отличие в распределении электронной плотности на атомах ЭАЧ при одновременном и последовательном переносе 6 электронов. По данным анализа заселенностей АО по Левдину, наибольшие акцепторные свойства в обоих случаях проявляют s-орбитали катиона (табл. 2). На атоме W при одновременном переносе заряда акцепторные свойства проявляются при активном участии  $d_{x^2-y^2}$  и  $d_z^2$ -орбиталей, тогда как при условии реализации последовательного переноса заряда — при участии  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  и  $d_{yz}$ -орбиталей атома W (табл. 2). В верхнюю заполненную молекулярную орбиталь (ВЗМО) ЭАЧ, по данным расчета, наибольший вклад вносят d-орбитали атома W и s-орбитали катиона, что свидетельствует о существовании двух центров электронной атаки в процессах восстановления ЭАЧ — атома вольфрама и катиона металла. Следует отметить, что обнаруженный эффект имеет место для всего спектра координационных чисел по катиону.

Проведенная энергетическая оценка предпочтительности реализации шестиэлектронного переноса заряда без оценки времени жизни в целом и интермедиатов на каждой из стадий присоединения соответствующего электрона не может дать полного обоснования и понимания этого вопроса.

Согласно [13], оценка времени жизни активированного комплекса при присоединении как одновременно, так и последовательно  $x$  электронов проводится в соответствии с выражениями:

$$\Delta\tau = \frac{h}{\Delta E}, \quad (1)$$

где  $\Delta E$  — энергия активации переноса заряда, определяемая как разность рассчитанных полных энергий ЭАЧ в момент присоединения  $x$  электронов в седловой точке поверхности потенциальной энергии ( $E_x$ ) и полных энергий этих ЭАЧ в начальном состоянии ( $E_0$ ):

$$\Delta E = |E_x - E_0| \quad \text{и} \quad \Delta\tau = \frac{1}{|\Delta\omega|} = \frac{1}{2\pi|\Delta\nu|}, \quad (2)$$

где  $|\Delta\nu|$  — модуль разности частот колебаний в переходном и конечном состояниях, определяемых с применением гармонического колебательного анализа в каждой стационарной точке в рамках возможности программы [11], для частиц после присоединения  $x$  электронов. При

Т а б л и ц а 3

Время жизни ЭАЧ ( $\Delta\tau \cdot 10^{15}$ , с) при постадийном (а) и одновременном (б) процессах переноса 6 электронов (выборочные данные)

ЭАЧ	n	$\Delta\tau = \frac{h}{\Delta E}$		$\Delta\tau = \frac{1}{2\pi\Delta\nu}$	
		а	б	а	б
$\{Li_n^+[WO_4]^{2-}\}^{(n-2)+}$	0	0.128	2.278	0.010	0.540
	1	109.392	2.192	0.523	0.040
	2	32.933	0.317	0.497	0.007
	3	52.062	8.039	0.314	0.011
	4	4.875	4.824	0.311	0.005
$\{Mg_n^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{(2n-2)+}$	5	3.801	1.049	0.342	0.019
	1	29.032	0.965	0.565	0.098
	2	27.864	0.254	0.238	0.209
	3	6.847	1.855	0.184	0.276

одновременном переносе заряда расчет величин времен жизни частиц в переходном состоянии по формулам (1), (2) не нуждается в дополнительном разъяснении.

При последовательном шестиэлектронном восстановлении результирующая величина времени жизни частицы в переходном состоянии определялась алгебраической суммой величин времен жизни  $\Delta\tau_i$ , рассчитанных для всех отдельных элементарных стадий последовательного присоединения частицей каждого из  $x$  электронов:

$$\Delta\tau_{\text{посл}} = \sum_{i=1}^x \Delta\tau_i. \quad (3)$$

Сравнительный анализ величин времен жизни частиц при релаксации из переходного состояния в равновесное в условиях неизменности числа электронов указал как на приоритет одновременного переноса заряда перед последовательным для катионизированных форм ЭАЧ (табл. 3), так и позволил еще раз подтвердить установленные в работе [14] оптимальные состав и форму ЭАЧ:  $\{Li_4^+[WO_4]^{2-}\}^{2+}$ ,  $\{Mg_2^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$  и  $\{Ca_2^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$ .

Полученные в целом результаты расчета геометрических, энергетических, зарядовых характеристик ЭАЧ вольфраматсодержащих расплавов и времен жизни интермедиатов (без учета влияния адсорбционных свойств поверхности элект-

рода и величин перенапряжения) дают возможность расширить существующие представления о механизме электродных процессов, позволяя сделать вывод о том, что одновременный перенос электронов может быть обычной стадией в электродных реакциях и всегда рассматриваться как альтернативный вариант при анализе механизмов таких процессов.

Таким образом, на основании анализа результатов *ab initio*-расчета влияния катионного состава вольфраматсодержащего расплава на структурные особенности ЭАЧ обнаружено различие в строении внешних координационных сфер при реализации последовательного и одновременного шестиэлектронного переноса, а также обоснован приоритет одновременного переноса над последовательным для всех катионизированных форм вольфрамат-иона. Полученные результаты, по нашему мнению, открывают перспективы целенаправленного создания необходимых условий для управления процессами переноса заряда при получении методами ВЭС веществ с заданными свойствами за счет изменения вида и формы ЭАЧ, при условии, что сумма обнаруженных микроэффектов (изменение строения продуктов реакции при постоянном составе исходных соединений) будет достаточна для обеспечения качественно новых макрохарактеристик (тепло- и электропроводности, прочности получаемых покрытий и т.п.).

**РЕЗЮМЕ.** На основі аналізу результатів *ab initio*-розрахунку вплива катіонного складу вольфраматвмісного розплаву на структурні особливості електрохімічно активних частинок виявлено різницю в будові зовнішніх координаційних сфер при реалізації послідовного і одночасного шестиелектронного переносу. Обґрунтовано пріоритет одночасного переносу над послідовним для всіх катіонізованих форм вольфрамат-йона.

**SUMMARY.** By means of nonobservational *ab initio*-calculations of influence cation resumption inside tungstate melts on the structural features of the electrochemical reactivity of particles distinction in a structure of the external coordination spheres is revealed at realization of consecutive and simultaneous six-electronic carry. The priority of simultaneous carry above consecutive for all cations forms the tungstate-ion is proved.

1. Кришталик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. -М.: Наука, 1979.
2. Городыский А.В., Двали В.Г., Догондзе Р.Р., Марсагаивили Т.А. // Укр. хим. журн. -1979. -**45**, № 8. -С. 691—695.
3. Шаповал В.И., Кушхов Х.Б. // Термодинамика и электрохимия расплавленных солей. Сб. науч. тр. -Киев: Наук. думка, 1982. -С. 35—55.
4. Шаповал В.И., Барабошкин В.И. // Электрохимия. -1987. -**33**, № 7. -С. 942—946.
5. Conway B.E., Vockris J.O. // Electrochim. Acta. -1961. -№ 3. -Р. 340—352.
6. Zusman L.D., Beratan D.N. // J. Phys. Chem. -1997. -№ 101. -Р. 4136—4142.
7. Zusman L.D., Beratan D.N. // J. Chem. Phys. -1996. -№ 105. -Р. 165—174.
8. Tribusch H. // Electrochim. Acta. -1994. -№ 39. -Р. 1495—1500.
9. Tribusch H. // J. Electroanal. Chem. -1992. -№ 331. -Р. 783—791.
10. Соловйов В.В., Черненко Л.О. // Вопр. хим. и хим. технол. -2005. -№ 6. -С. 157—160.
11. <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
12. Соловйов В.В., Черненко Л.О. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 4. -С. 91—95.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика в десяти томах. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. -М.: Наука, 1989. -Т. 3.
14. Соловйов В.В., Черненко Л.О. // Вісн. ХНУ. -2005. -№ 648. -С. 210—213.

Полтавский национальный технический университет им. Ю. Кондратюка

Поступила 25.06.2008