

УДК 544.18.143

В.В. Соловьев, профессор, д-р хим. наук,

Л.А. Черненко, ассистент

Полтавский национальный технический университет имени Юрия Кондратюка

Первомайский просп., 24, г. Полтава, Украина, 36011

E-mail: Schernenko@mail.ru

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭАЧ ВОЛЬФРАМАТСОДЕРЖАЩИХ РАСПЛАВОВ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ ПЕРЕНОСЕ ЗАРЯДА

На основании анализа геометрических, зарядовых характеристик ЭАЧ вольфраматсодержащих расплавов и времен жизни интермедиатов, полученных с помощью ab initio расчетов, обнаружено различие в строении внешней координационной сферы вольфрамат-иона при реализации последовательного и одновременного шестизлектронного переноса заряда, определен приоритет одновременного переноса заряда для всех катионизированных форм ЭАЧ над последовательным.

Теория и перспективы развития кинетики процессов переноса электронов в окислительно-восстановительных реакциях различных типов представляют как чисто теоретический, так и практический интерес. Так, положения теории Маркуса для гомогенных реакций (Нобелевская премия «за вклад в теорию реакций электронного переноса в химических системах», 1992 г.), нашедшие экспериментальное подтверждение в конце прошлого столетия [1], позволили объяснить характерные особенности многих явлений, связанных с электронным переносом как в живом организме (фотосинтез, клеточный метаболизм, процесс тканевого дыхания, наличие катионов металлов в белковой оболочке и т.д.), так и в различных областях прикладной физики (электропроводность полимеров, коррозия, хемилюминесценция, мембранное газоразделение и др.). Обобщение и развитие результатов теории Маркуса [1] на гетерогенные реакции позволило Левичу, Догондзе и Кузнецову создать квантовомеханическую теорию электродных реакций для ионных расплавов, методологические принципы которой позволяют использовать методы квантовой химии и получать количественные соотношения, позволяющие более адекватно оценивать результаты тех или иных экспериментальных методов получения новых веществ с заданными свойствами [2].

К числу перспективных методов получения таких веществ, в том числе и вольфрамат- (молибдат-) содержащих соединений, следует отнести высокотемпературный электрохимический синтез (ВЭС), в основе которого лежат многоэлектронные процессы восстановления тугоплавких металлов и неметаллов в ионных расплавах. Вместе с тем при изучении процессов электровосстановления различных ионных форм вольфрама был обнаружен шестизлектронный обратимый перенос заряда [3], который интерпретировался авторами как протекающий в одну стадию. Данное утверждение основывалось на том, что поляризация таких систем даже со скоростями развертки вплоть до 20 В/с не позволяла обнаружить стадийность суммарного многоэлектронного процесса либо из-за осуществления таких процессов в очень узком, практически неразрешимом, интервале потенциалов и невозможности применения для этих целей современных методов хроновольтамперометрии, либо действительно такие процессы протекают в одну стадию. Поэтому оценка стадийности процессов восстановления, а также времен жизни электрохимически активных частиц (ЭАЧ) является одним из наиболее значимых вопросов при проведении ВЭС и до настоящего времени детально не изучалась.

В работах [4, 5] в рамках метода ССП МО ЛКАО на основании анализа величин активационных барьеров восстановления ЭАЧ вольфраматсодержащих расплавов был обоснован приоритет одновременного 6-электронного переноса заряда для катионизированных частиц вида: $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$.

Расчеты геометрических и энергетических характеристик в начальном состоянии, а также по стадийно и одновременно восстановленных ЭАЧ в данной работе выполняли в рамках программного комплекса GAMESS в базисном наборе SBK-31G [6]. Гармонический колебательный анализ в каждой стационарной точке с целью выяснения ее природы был проведен аналитически в рамках возможности программы [6].

Согласно результатам расчетов зарядов на атомах по Левдину, при переносе 6 электронов в электродных реакциях на «изолированный» вольфрамат-ион атом W является единственным центром электронной атаки (таблица 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 (таблица 1), указывая тем самым на наличие двух центров электронной атаки. Полученный эффект усиливается с увеличением удельного заряда катиона, а также с ростом координационного числа, проходя через максимум при $n = 4$ в случае $M^{m+} = Li^+$ и $2 - Ca^{2+}$ и Mg^{2+} (таблица 1) как при одновременном, так и при последовательном переносе заряда. Так, например при одновременном переносе 6 электронов в электродных реакциях для частицы $\{Li_4^+[WO_4]^{2-}\}^{2+}$ заряд на атоме W уменьшается на 0,200 а.е.з., а на катионе лития – на 0,144 а.е.з; при последовательном переносе – заряд на атоме W уменьшается на 0,203 а.е.з., а на катионе лития – на 0,136 а.е.з. Для частицы $\{Mg_2^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$ при одновременном присоединении 6 электронов – на

0,344 а.е.з. и 2,710 а.е.з. – на атомах W и Mg – соответственно; в случае последовательного переноса электронов, заряд на атоме W уменьшается на 0,358 а.е.з., а на Mg – на 2,709 а.е.з. (таблица 1).

Таблица 1 – Заряд на атомах а) ЭАЧ; б) и в) ЭАЧ + 6e⁻ одновременно и последовательно, соответственно (выборочные данные)

ЭАЧ	n		W	O _(l)	O _(e)	M _(l)
WO ₄ ²⁻	0	а)	0,378	-0,595	-0,595	–
		б)	-5,410	-0,630	-0,690	–
{Li _n ⁺ [WO ₄] ²⁻⁽ⁿ⁻²⁾⁺ }	1	а)	0,600	-0,623	-0,484	0,613
		б)	0,222	-0,551	-0,592	-4,935
		в)	0,250	-0,610	-0,600	-4,839
	2	а)	0,724	-0,525	-0,525	0,690
		б)	0,529	-0,946	-0,546	-2,172
		в)	0,656	-0,523	-0,629	-2,177
	3	а)	0,928	-0,619	-0,38	0,768
		б)	0,785	-0,454	-0,600	-1,181
		в)	0,155	-0,900	-0,640	-0,766
	4	а)	1,036	-0,560	-0,560	0,800
		б)	0,839	-0,554	-0,554	-0,656
		в)	0,833	-0,552	-0,551	-0,664
{Mg _n ²⁺ [WO ₄] ²⁻⁽ⁿ⁻²⁾⁺ }	1	а)	0,706	-0,723	-0,366	1,472
		б)	-0,435	-0,619	-0,554	-3,216
		в)	-0,281	-0,581	-0,688	-3,273
	2	а)	0,875	-0,536	-0,536	1,633
		б)	0,531	-0,669	-0,517	-1,077
		в)	0,517	-0,674	-0,508	-1,076

Несмотря на незначительное различие таких эффектов, полное их игнорирование при одновременном и последовательном переносе заряда было бы ошибочным, поскольку, по самым общим соображениям, должно иметь место изменение длин химических связей во внешней координационной оболочке вольфрамат-иона. Так, дополнительный анализ геометрических характеристик интермедиатов, получаемых при последовательном переносе заряда, не исключая факта обнаруженного приоритета одновременного переноса заряда, показал, что уже на этапе присоединения 2 электрона наблюдается переход катиона в иное положение (рисунок 1, 2). Например, при последовательном присоединении электронов для частицы {Mg₂²⁺[WO₄]²⁻²⁺}, катионы переходят в монодентатные положения относительно аниона (локальный минимум на ППЭ [7]), а при одновременном – не меняют своего бидентатного расположения (абсолютный минимум на ППЭ, [7], рисунок 1). Выявленный эффект указывает на возможность изменения свойств ЭАЧ посредством изменения катионного состава электролита.

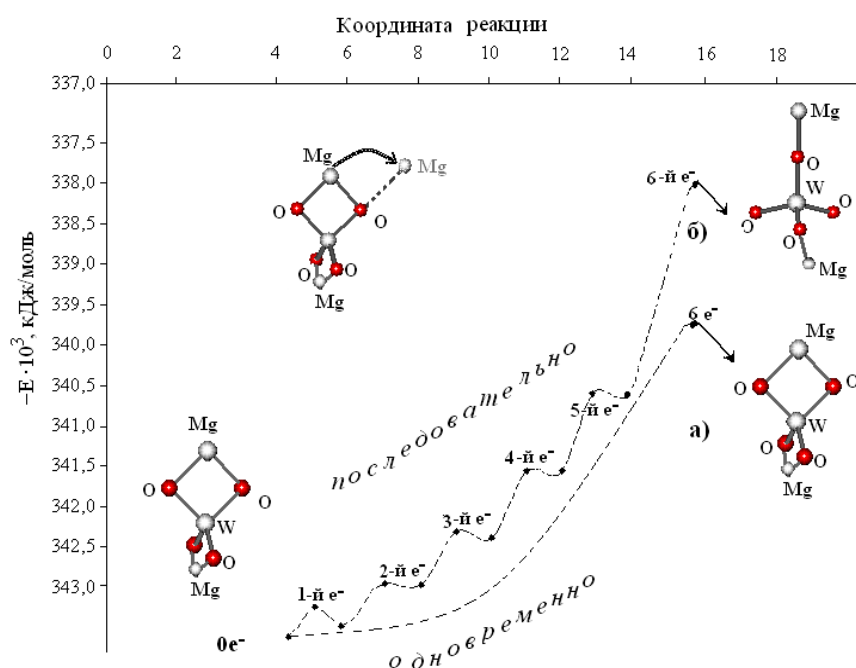


Рисунок 1 – Энергетический профиль ППЭ вдоль координаты реакции

а) одновременного и б) последовательного присоединения 6 электронов ЭАЧ $\{Mg_2^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$

В пользу вышесказанного свидетельствует анализ заселенностей атомных орбиталей (АО), который указал 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 (таблица 2). На атоме W при одновременном переносе заряда акцепторные свойства проявляются при активном участии d_x^2 , d_y^2 и d_z^2 – орбиталей, в то время, когда при условии реализации последовательного переноса заряда – при участии d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} – орбиталей тома W (таблица 2). Указанные АО, по данным расчета, вносят наибольший вклад в верхнюю заполненную молекулярную орбиталь (ВЗМО) ЭАЧ, 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.

Только энергетическая оценка реализации 6-электронного переноса заряда без оценки времени жизни в целом и интермедиатов на каждой из стадий присоединения соответствующего электрона не может дать всеобъемную полноту в обосновании и понимании этого вопроса. Согласно [8, 9], оценка времени жизни активированного комплекса при присоединении как одновременно, так и последовательно x электронов проводилась в соответствии с выражениями:

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

где $\Delta E = |E_x - E_0|$,

$$\Delta \tau = \frac{1}{|\Delta \omega|} = \frac{1}{2\pi |\Delta \nu|}, \quad (2)$$

где $|\Delta \nu|$ – модуль разницы частот в переходном и конечном состояниях частицы после присоединения x электронов.

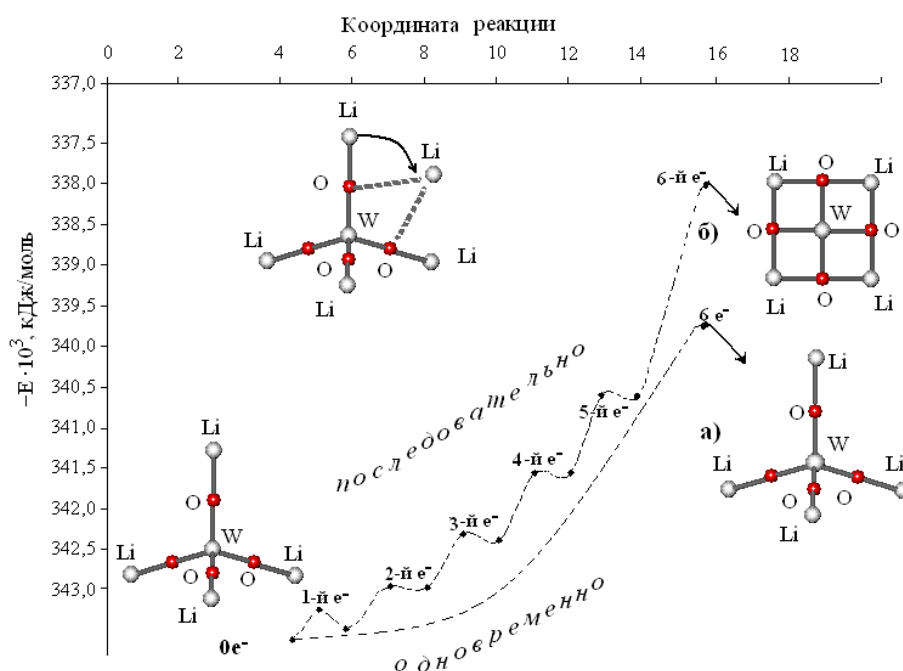


Рисунок 2 – Энергетический профиль ППЭ вдоль координаты реакции

а) одновременного и б) последовательного присоединения 6 электронов ЭАЧ $\{Li_4^+[WO_4]^{2-}\}^{2+}$

Таблица 2 – Заселенности АО а) ЭАЧ; б) и в) ЭАЧ + 6e⁻ одновременно и последовательно, соответственно (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 _{xx}	0,385	0,406	0,384	0,423	0,450	0,421
	5d _{yy}	0,447	0,450	0,380	0,494	0,516	0,385
	5d _{zz}	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

Атом	АО	$\{Li^+[WO_4]^{2-}\}^{2+}$			$\{Mg^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$		
	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

Продолжение таблицы 2

Атом	АО	$\{Li^+[WO_4]^{2-}\}^{2+}$			$\{Mg^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$		
		a)	б)	в)	a)	б)	в)
O ₍₁₎	2S	1,115	1,116	1,115	1,109	1,149	1,121
	2p _x	1,124	1,119	1,121	1,102	1,079	1,117
	2p _y	1,120	1,119	1,117	1,163	1,115	1,111
	2p _z	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

Примечание: s – орбитали внешних оболочек для катионов Li⁺ (L-оболочка) и Mg²⁺ (M-оболочка).

При одновременном переносе заряда расчет величин времен жизни частиц в переходном состоянии по формулам (1), (2) не нуждается в дополнительном разъяснении. При последовательном восстановлении результирующая величина времени жизни частицы в переходном состоянии определялась алгебраической суммой величин $\Delta\tau_i$, рассчитанных для всех отдельных элементарных стадий последовательного присоединения частиц каждого из x электронов:

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

Сравнительный анализ величин времен жизни частиц при релаксации из переходного состояния в равновесное при условии неизменности числа электронов указал как на приоритет одновременного переноса заряда перед последовательным для катионизированных форм ЭАЧ (таблица 3), так и позволил еще раз подтвердить установленные в [10] оптимальные состав и форму ЭАЧ: $\{Li^+[WO_4]^{2-}\}^{2+}$, $\{Mg^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$ и $\{Ca^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$.

Таблица 3 – Время жизни ($\Delta\tau \cdot 10^{15}$, с) ЭАЧ при: а) постадийном и б) одновременном процессах переноса 6 электронов (выборочные данные)

ЭАЧ	n	$\Delta\tau = \frac{\hbar}{\Delta E}$		$\Delta\tau = \frac{1}{2\pi\Delta\nu}$	
		a)	б)	a)	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
	5	3,801	1,049	0,342	0,019
$\{Mg_n^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{(2n-2)+}$	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

Полученные в целом результаты расчета геометрических, энергетических, зарядовых характеристик ЭАЧ вольфраматсодержащих расплавов и времен жизни интермедиагов дают возможность расширить существующие представления о механизме электродных процессов (например [11]). Обнаруженные приоритет одновременного переноса заряда для всех катионизированных форм ЭАЧ над последовательным, а также различие в строении внешней координационной сферы вольфрамат-иона при реализации последовательного и одновременного шестиэлектронного переноса заряда выполняют прогностическую функцию в определении связи между наноструктурой и макрохарактеристиками продуктов реакции, указывая как на возможность целенаправленно изменять кинетические характеристики гетерогенных реакций, тип и форму ЭАЧ, так и на перспективы создания необходимых условий для управления процессами переноса заряда при получении методами ВЭС веществ с заданными свойствами.

Рис.5.2.4. Приклади ймовірних геометричних конфігурацій $\{Li_4[WO_4]^{2-}\}^{2+}$,
603/

отриманих при реалізації послідовного та одночасного «приєднання»

6 електронів

Бібліографічний список

1. Кришталік Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта / Л.И. Кришталік. — М.: Наука, 1979. — 224 с.
2. Городыский А.В. О некоторых особенностях кинетики переноса электрона в расплавленных солях / А.В. Городыский, В.Г. Двали, Р.Р. Догондзе, Т.А. Марсагашвили // Укр. химич. журн. — 1979. — Т. 45, № 8. — С. 691 – 695.
3. Шаповал В.И. Влияние различных кислот на термодинамические и кинетические параметры электровосстановления WO_4^{2-} в расплаве KCl/NaCl. Термодинамика и электрохимия расплавленных солей / В.И. Шаповал, Х.Б. Кушхов // Сборник научных трудов. — К.: Наукова думка, 1982. — 255 с.
4. Соловйов В.В. Квантовохімічна оцінка стадійності багатоелектронних процесів відновлення ЕАЧ в розплавах зі вмістом вольфраматів / В.В. Соловйов, Л.О. Черненко // Вопр. хим. и хим. технол. — 2005. — № 6. — С. 157 – 160.
5. Соловйов В.В. Вивчення альтернативи стадійності багатоелектронного переносу в електродних реакціях для вольфраматовмісних розплавів / В.В. Соловйов, Л.О. Черненко // Збірник тез доповідей II Міжнародної науково-технічної конференції “Хімія і сучасні технології”, Дніпропетровськ, 2005. — С. 97.
6. [http // www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html](http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html).
7. Соловйов В.В. Квантово-хімічний аналіз взаємодій $nM^{m+}...WO_4^{2-}$ у розплавах зі вмістом вольфраматів. / В.В. Соловйов, Л.О. Черненко // Укр. хім. журн. — 2005. — Т. 71, № 4. — С. 91 – 95.
8. Ландау Л.Д. Теоретическая физика в десяти томах. Квантовая механика. Нерелятивистская теория / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. — М.: Наука, Т.3, 1989. — 767 с.
9. Ландау Л.Д. Теоретическая физика в десяти томах. Механика. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. — М.:Наука, Т.3, 1988. — 215 с.
10. Соловйов В.В. Моделювання спільного впливу поверхні електроду та катіонного і електричного полів на процеси електровідновлення вольфрамат-іона / В.В. Соловйов, Л.О. Черненко // Вісник ХНУ. — 2005. — № 648. — С. 210 – 213.
11. Gileadi E. Simultaneous two-electron transfer in electrode kinetics / E. Gileadi // J. Electroanalyt. Chem. — 2002. — Vol. 532. — P. 181 – 189.

Поступила в редакцию 10.07.2007 г.