

УДК 544.18.143

## ФІЗИЧНІ ОСНОВИ РЕАКЦІЙ ПЕРЕНОСУ ЕЛЕКТРОНА НА МІЖФАЗНІЙ МЕЖІ ЕЛЕКТРОД – ВОЛЬФРАМАТОВМІСНИЙ СОЛЬОВИЙ РОЗТОП

Соловійов В.В. д.х.н., проф., Черненко Л.О., к.х.н., асист.

Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка

36011 м. Полтава, пр.Першотравневий, 24

E-mail: [Schernenko@mail.ru](mailto:Schernenko@mail.ru)

Показана возможность применения методов квантовой теории молекул в исследовании физико-химических процессов на границе раздела фаз электропривод-вольфраматсодержащий солевой расплав.

**Ключевые слова:** квантово-химические расчеты, вольфраматсодержащий расплав, перенос электронов.

There is possibility of applying quantum theory molecules in the research of physicochemical processes at the interphase boundary of electric drive and salt melt contains tungstate is showed.

**Key words:** quantum-chemical calculations, the melt contains a tungstate, the transfer of electrons.

**Вступ.** Використання лише традиційних критеріїв для оцінки характеристик і параметрів процесу переносу заряду на міжфазній границі електрод-розтоп, очевидно, не може дати повну та всебічну інформацію про термодинамічні і кінетичні особливості електрохімічної поведінки електрохімічноактивних часток (ЕАЧ) на міжфазній межі, залежність роботи виходу електрона з металу від зміни складу розтопу, енергії рівня Фермі твердотілого електроду, енергії активації переносу заряду тощо. Разом із тим застосування методів квантової теорії молекул (квантово-хімічні методи, методи молекулярної динаміки, Монте-Карло і т. і.) є невід'ємною складовою дослідження фізико-хімічних характеристик міжфазної межі.

**Аналіз попередніх досліджень.** Значний внесок в дослідження реакцій переносу електрону для гомогенних реакцій зробив Р. Маркус. Згідно його класичної концепції [1, 2] природа енергії активації переносу заряду полягає в необхідності витрати енергії системи на часткову реорганізацію середовища і ядерної конфігурації реагентів у процесі переносу електрона в полярних розчинах. Подальший розвиток теорії Маркуса знайшов місце в деталізації квантово-механічної теорії для адіабатичних і неадіабатичних процесів різних типів, у тому числі для реакцій з розривом зв'язку, елементарного акта перенесення електрона тощо в роботах авторів [3-5]. У рамках квантово-механічної теорії елементарного акту В.Г. Левича, Р.Р. Догондзе [6] та А.Н. Кузнецова для полярних і неполярних середовищ було досліджено гетерогенні реакції переносу електрона, що супроводжуються суттєвою перебудовою густини заряду реагуючих часток [3-5]. Цими вченими перенос електрона був представлений як квантовий перехід між двома поверхнями потенціальної енергії з певним електронним станом, були створені концепції адіабатичних і неадіабатичних електронних переходів, виявлена роль квантових і класичних коливальних ступенів свободи та високочастотних флук-

туацій при поляризації розчинника, досліджені гетерогенні реакції та реакції в розчинах різної природи з точки зору квантового переносу заряду, в тому числі й місткового переносу електрона (рис.1). Для пояснення отриманих експериментальних результатів теорія В.Г. Левича, Р.Р. Догондзе та А.Н. Кузнецова почала широко використовуватися в 80-х роках 20-го століття, після виходу у світ монографії Кришталіка Л.І. «Електродні реакції. Механізм елементарного акту» [7], і у зв'язку з появою могутніх ЕОМ і можливістю моделювання кінетики переносу електрона, заснованого на комбінуванні квантово-механічної теорії і арсеналу методів квантової хімії і молекулярної динаміки. Таким чином, використання теорії В.Г. Левича, Р.Р. Догондзе та А.Н. Кузнецова для розрахунку гетерогенних процесів на міжфазній межі «метал - електроліт» можна вважати успішним.

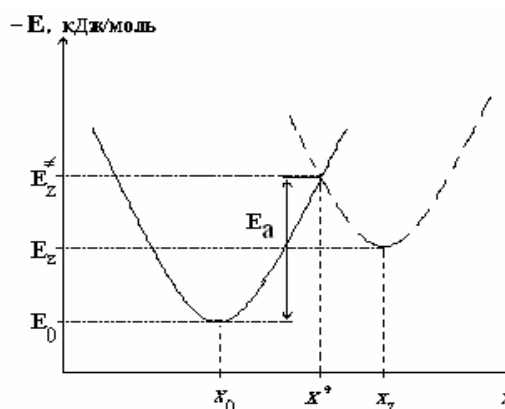


Рисунок 1 – Схема потенціальних кривих початкового і кінцевого станів системи

Моделювання властивостей міжної межі електрод-розтоп не дозволяє використання методів модельних гамільтоніанів функціоналів густини і кластерів, а також методів зонної теорії твердого тіла,

метода функцій Гріна, як і високоефективних фізико-хімічних експериментів (дифракція повільних електронів фотоелектронної спектроскопії і др.). Оскільки досі не розроблені теоретичні прийоми, які здатні повністю описати зміну властивостей твердого тіла під впливом розтопу то з урахуванням специфіки конкретної задачі порівняльного вивчення впливу ряду характерних молекул іонних розтопів на електронну будову поверхні електрода, найперспективнішим представляється квантово-хімічне моделювання міжфазової межі електрод-розтоп на основі кластерного підходу. Якщо вплив розтопу значною мірою визначається властивостями характерних молекул оксидних розтопів і не викликає особливих труднощів, то вибір кластерної моделі поверхні (КМП) електрода неоднозначний і багато в чому визначається конкретною задачею.

Моделювання процесів перенесення електрона на межі «напівпровідник - електроліт», засноване на комбінуванні квантово-механічної теорії і ряду методів квантової хімії і молекулярної динаміки, може забезпечити міцну основу для зіставлення теорії з експериментом, дозволяючи вийти далеко за рамки наближення точкових реагентів та продуктів та врахувати багато ефектів.

**Мета роботи.** Застосування методів квантової теорії молекул до реакцій переносу електрона на прикладі міжфазової межі електрод-вольфраматовмісний сольовий розтоп.

**Матеріал і результати дослідження.** Результати квантово-хімічного дослідження впливу катіонного складу розтопу на механізм утворення ЕАЧ у розтопах із умістом вольфраматів [8], дозволяють констатувати можливість утворення катіонізованих часток виду:  $\{M_n^{m+} [WO_4]^{2-}\}^{(m-2)+}$  ( $n=1-6$  для  $M^{m+}=Li^+$ , та  $n=1-4$  для  $M^{m+}=Ca^{2+}$  і  $Mg^{2+}$ ), які сформувалися в об'ємній фазі розтопу, будуть хемоадсорбуватися на поверхні електрода і давати адсорбційну псевдоємність. У такому разі електрод слугує каталізатором і не бере участі в сумарній електродній реакції, а є джерелом або акцептором електронів.

У [9] запропоновано варіант моделювання поверхні твердого тіла в рамках кластерного підходу шляхом насичення обірваних зв'язків кластера молекулами  $O_2$ . Такий підхід, поряд із підходом «навішування» на обірваних зв'язках кластера моновалентних атомів водню H, дає можливість зберігати властивості трансляційної симетрії.

Квантово-хімічне дослідження впливу поверхні електрода на механізм формування та реакційну здатність ЕАЧ проводилося шляхом порівняння, отриманих за допомогою програми GAMESS методом *ab initio* [10, 11], мінімізованих енергетичних характеристик, величин атомних зарядів і порядків зв'язків  $B_{ij}(W-O)$  в «ізолюваному» вольфрамат-іоні та в присутності катіонів  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  і 46-атомної кластерної моделі поверхні (КМП)  $C_{26}O_{20}$  (рис.2). Максимум взаємодії частка-поверхня знаходився шляхом варіювання орієнтації наведеного дипольного моменту частки відносно поверхні електрода з

одночасною зміною відстані між часткою та поверхнею електрода. Як показали проведені розрахунки, поверхня електрода, викликаючи перерозподіл заряду на ЕАЧ, не призводить до дисоціації аніона; катіон-аніонна взаємодія зводиться до пріоритетного утворення катіонізованих часток (табл. 1).

Згідно [12] особливої уваги заслуговує б-електронний електродний процес, оскільки дає можливість відновлення іонів вольфраму до нейтральних металевих атомів  $Mz^+ / M_{крисл}$  (для об'єднання в металевий кристал).

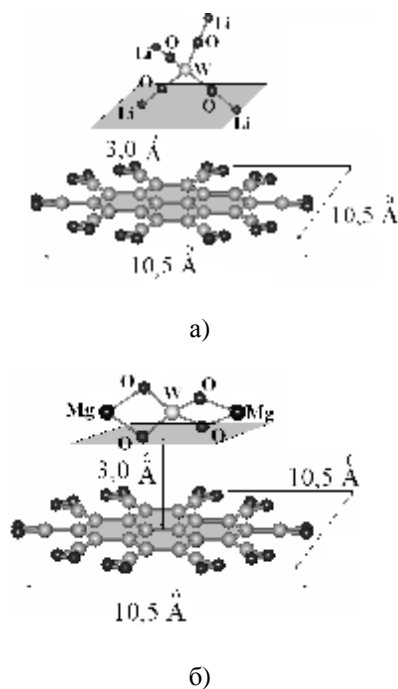


Рисунок 2 – Будова адсорбційних комплексів вольфрамат-йона  $\{M_n^{m+} [WO_4]^{2-}\}^{(m-2)+}$  на поверхні електрода; а)  $M^{m+} = Li^+$ ,  $n=4$  і б)  $M^{m+} = Mg^{2+}$ ,  $n=2$

**Таблиця 1 – Величини атомних зарядів Q та порядків міжатомних зв'язків  $B_{ij}$  для ЕАЧ  $\{Li_n^+ [WO_4]^{2-}\}^{(n-2)+}$  у присутності КМП (вибіркові дані)**

		n	0	1	2	3	4
Q	W		0,26	0,43	0,64	0,89	1,00
	O <sub>(1)</sub>		-0,60	-0,60	-0,54	-0,61	0,57
	O <sub>(2)</sub>		-0,53	-0,46	-0,49	-0,42	-0,51
	M		-	0,66	0,68	0,77	0,79
B <sub>ij</sub>	W-O <sub>(1)</sub>		1,50	1,05	1,12	0,91	1,05
	W-O <sub>(2)</sub>		1,76	1,69	1,32	1,79	1,06
	M-O		-	0,44	0,27	0,56	0,51

Для оцінки відновлювальної здатності ЕАЧ у рамках квантово-хімічного підходу використовувалися величини енергій активації б-електронного переносу заряду, які визначалися в даному підході за різницею розрахованих повних енергій ЕАЧ у момент приєднання z електронів у сідловій точці поверхні потенціальної енергії ( $E^z$ ) і повних енергій цих ЕАЧ у початковому стані ( $E_0$ ):

$$E_a = E_z^* - E_0 \quad (1)$$

Порівняльний аналіз знайдених за формулою (1) величин  $E_a$  для «ізолюваного» вольфрамат-йона і катіонізованих часток, указав на пріоритет відновлювальної здатності катіонізованих часток, порівняно з аніоном  $WO_4^{2-}$  (табл. 2).

**Таблиця 2 – Величини енергії активації,  $E_a \cdot 10^{-3}$ , кДж/моль для ЕАЧ  $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(nm-2)+}$  при 6-електронному перенесенні заряду**

M \ n	0	1	2	3	4
Li	9,93	5,85	3,65	1,70	0,31
Ca	9,93	4,11	0,51	-3,26	-6,01
Mg	9,93	4,59	0,09	-4,06	-7,22

Вплив КМП на елементарний акт переносу заряду при 6-електронному відновленні ЕАЧ, призводить до істотного збільшення реакційної здатності ЕАЧ. Цей ефект проходить через максимум при  $n=4$  для випадку катіонів  $Li^+$  і  $n=2$  – для  $Ca^{2+}$  та  $Mg^{2+}$  і посилюється під дією зовнішнього електричного поля (рис. 3).

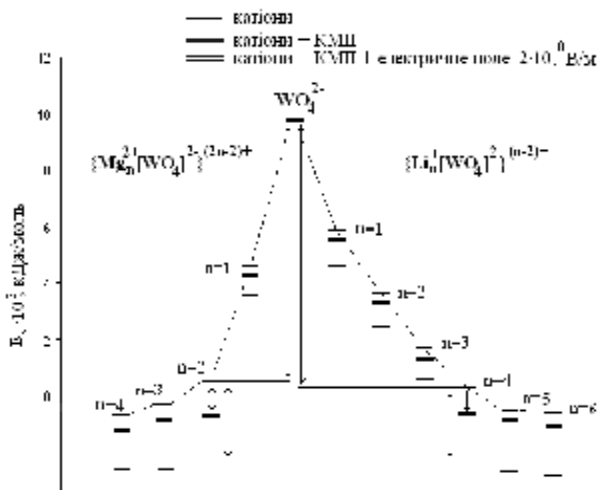


Рисунок 3 – Зниження величин енергії активації при 6-електронному відновленні ЕАЧ під дією всіх факторів впливу

**Висновки.** Таким чином, на основі результатів неемпіричних квантово-хімічних розрахунків виявлено кількісні характеристики процесу переносу заряду на міжфазній межі електрод-вольфраматовмісний сольовий розтоп. Отримані результати дають можливість, не змінюючи реальної картини катіон-аніонних взаємодій, найбільш тонко відтворювати закономірності у зміні енергетичних і зарядових характеристик при теоретичному описі впливу КМП

як на механізм формування, так і на реакційну здатність ЕАЧ у процесах відновлення.

На основі отриманих результатів показана можливість застосування методів квантової теорії молекул для дослідження фізико-хімічних процесів на міжфазній межі електрод-вольфраматовмісний сольовий розтоп.

ЛІТЕРАТУРА

- Marcus R.A. // J. Phys. -1956.- Chem. Vol. 8, № 24. – P. 966–978.
- Marcus R.A. // Pure Appl. Chem. -1997. - Vol. 4, № 69. –P. 13–28.
- Догонадзе Р.Р., Кузнецов А.М. Влияние изменений в первой координационной сфере иона на скорость реакции // Электрохимия. Т.3. Вып.11. – Москва, 1967. – С.1324–1330.
- Dogonadze R.R., Kuznetsov A. M., Vorotyntsev M.A. On the theory of nonradiative transitions in polar media (I) // Phys. St. Sol., Vol. 54, №6, 1972. – P.125–132.
- Dogonadze R.R., Kuznetsov A. M., Vorotyntsev M.A. On the theory of nonradiative transitions in polar media (II) // Phys. St. Sol., Vol. 54, №6, 1972. – P.425–430.
- Догонадзе Р.Р., Кузнецов А.М. Кинетика электрохимических процессов. Квантово-механическая теория. Модель полярного растворителя // Электрохимия. Т.VII. Вып.6. – Москва, 1971. – С. 763–770.
- Кристаллик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. – М.: Наука, 1979. –355 с.
- Соловйов В.В., Черненко Л.О. Квантово-хімічний аналіз взаємодій  $nM^{m+} \dots WO_4^{2-}$  у розплавах, що містять вольфрамати // УХЖ. Т.71. №4. – Київ, 2005. – С. 91–95.
- Соловйов В.В., Черненко Л.О. Моделирование поверхности твердого тела в рамках кластерного приближения // Фізика і хімія твердого тіла. Т.5. №3. - Івано-Франківськ, 2004. – С. 488–492.
- Granovsky A.A. URL [http:// classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html)
- Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et.al. GAMESS // J. Comput. Chem. Vol. 14. №7, 1993. – P. 1347–1352.
- Шаповал В.И., Соловьев В.В., Малышев В.В. Электрохимически активные частицы и много-электронные процессы в ионных расплавах // Успехи химии. Т.№70. №2. – Москва, 2001.– С. 182–199.

Стаття надійшла 07.07.2008 р.  
Рекомендовано до друку д.ф.-м.н., проф.  
Слізаровим О.І.