

ORCID: 0000-0002-2661-9392

**Л. О. Соляник***к.х.н., доц.каф.фізики, с.н.с.**Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України**м. Київ, Україна*[Solianyk2017@gmail.com](mailto:Solianyk2017@gmail.com)

УДК 539.1

PACS:31.15.ac

DOI: 10.31651/2076-5851-2021-100-108

## РЕЗОНАНСНА ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ ВОЛЬФРАМАТОВМІСНИХ РОЗТОПІВ

*Дана стаття присвячена вивченню резонансу в вольфраматвмісних розтопах. Коротко охарактеризовано моди коливань характерних часток розтопів. Проведено квантово-хімічний та аналітичний розрахунок характеристик частинок в приелектродному шарі: енергії реорганізації в рамках моделі провідних еліпсоїдів, відношення струмів обміну «діелектрик/метал» тощо. Показано умови резонансу частот, який лежить в основі комплексоутворення, для ряду хімічних сполук, що утворюються під час резонансних коливань на прикладі характерних частинок вольфраматвмісних йонних розтопів.*

**Ключові слова.** Резонанс, частоти коливань, квантово-хімічне моделювання, розтопи, сполуки зі вмістом вольфраму, моди коливань, аналітичний розрахунок густини струмів

### 1. Вступ

*Резонанс* – це частотно-вибірковий відгук коливальної системи на періодичну зовнішню дію, яка проявляється в різкому збільшенні амплітуди стаціонарних коливань при співпадінні частоти зовнішнього впливу з певними значеннями, характерними для даної системи. Такий значний відгук виникає тільки при певних параметрах зовнішнього впливу. Резонування проявляється лише при певних умовах узгодження в просторі та часі характеристик зовнішніх збурень і внутрішніх властивостей системи. Зовнішні сили мають мати складові, що здатні збуджувати відповідні власні форми коливань. Цей принцип забезпечує можливість проходження обмінних енергетичних та інформаційних процесів. Резонансні частоти є базовими в кожній системі і забезпечують синхронізацію коливань з усіма іншими системами коливання на будь-якому ієрархічному рівні. Синхронізація коливань – механізм керування і контролю над параметрами самоорганізованих природних об'єктів. Тому резонанс є механізмом глобального зв'язку мікро- і макросистем.

Колівальні (хвильові) процеси електрохімічних і органічних систем мають близьку фізичну природу і математично ці процеси схожі з механічними, от тільки величини, що входять до них, мають різний фізичний зміст. Відмінності в цій єдності визначають прагматичний аспект зовнішнього впливу, а схожість математичних моделей можна описати такими загальними принципами: можливість уявити систему суцільним середовищем, тобто її елементи статистично однакові; рух (інформація) передається від однієї частинки до іншої; система має бути відкритою і дисипативною,

---

Висловлюю подяку к.ф.-м.н. С.С. Коваленку за обговорення отриманих результатів.

тобто такою, щоб в неї постійно чи дискретно поступали і витрачалися речовина та енергія.

Вивчення резонансу систем у розтопах є досить кропіткою роботою і має унікальний характер, а виявлення відповідності між резонансними частотами компонентів електролітів дозволяє встановити принципи комплексоутворення в досліджуваних системах. Отримання інформації про умови резонансу низки параметрів багатокомпонентних систем на сучасному теоретичному рівні дає можливість шляхом підбору складу електроліту керувати синтезом отримуваної речовини в заздалегідь наміченому напрямку без проведення попередніх експериментальних досліджень.

## 2. Методичний апарат досліджень

Розрахунки проводилися квантовохімічними методами HF, MP2, DFT за допомогою програмного пакета GAMESS/FireFly методом теорії функціоналу густини (DFT) та візуалізатора ChemCraft. Вплив середовища на характеристики міжмолекулярних взаємодій враховувався за допомогою континуальної моделі сольватації (PCM), передбаченої в програмах GAMESS/FireFly [1,2].

## 3. Аналіз результатів дослідження

### 3.1. Розрахунок частот коливань частинок вольфраматовмісного розтопу.

Аналіз розрахункових інфрачервоних (ІЧ) спектрів показав, що валентна симетрична область коливальних спектрів знаходиться в діапазоні 1000-900  $\text{cm}^{-1}$  для вольфрамат-йона та хлориду літію LiCl (рис.1). Для сполуки LiCl ця область припадає на частоти 500-600  $\text{cm}^{-1}$ . Область крутильних коливань вольфрамат-йона знаходиться в діапазоні 375-450  $\text{cm}^{-1}$  та співпадає з областю ножичних коливань хлориду літію. Для комплексної частки  $[\text{Li}_4\text{WO}_4\text{Cl}_4]^{2-}$  частота валентних симетричних коливань дещо вища, ніж для ізолизованого вольфрамат-аніона і становить 1100  $\text{cm}^{-1}$ , а частота ножичних коливань кута O-W-O для комплексної частки знижується на 17-33  $\text{cm}^{-1}$ , порівняно з такою для хлоридів літію. Це указує на резонансне утворення комплексних сполук вольфрамат-йона з катіонним складом електроліту і корелює з їх енергетичними характеристиками (табл.1) [3,4].

Отримані значення енергетичних характеристик досліджуваних об'єктів показали зростання енергій зв'язку симбатно збільшенню кількості хлоридів металів та питомому заряду металу, проходячи через певні максимуми, що свідчить про насичення координаційної сфери вольфрамат-аніона катіонами, з подальшим утворенням металокомплексів. Це підтверджується величинами повних енергій досліджуваних взаємодій (табл.1).

Частотний резонанс компонентів розтопу проявляється у внутрішньомолекулярній поляризації вольфрамат-йона під впливом катіонів електроліту, яка полягає переважно в ініціюванні перерозподілу електронної густини в досліджуваних об'єктах (табл.1).

З розрахованих даних порядків зв'язків  $B_{ij}$  (табл.1) впливає також можливість дестабілізації зв'язку W-O під впливом надлишку катіонів сильної поляризуючої дії. Це ще раз підкреслює отриманий резонансний принцип взаємодії компонентів розтопу. Прямим підтвердженням цього може слугувати той факт, що електродний процес лімітується лише дифузією частинок розтопу до поверхні електроду і швидкість їх утворення не накладає обмежень на електродний процес.

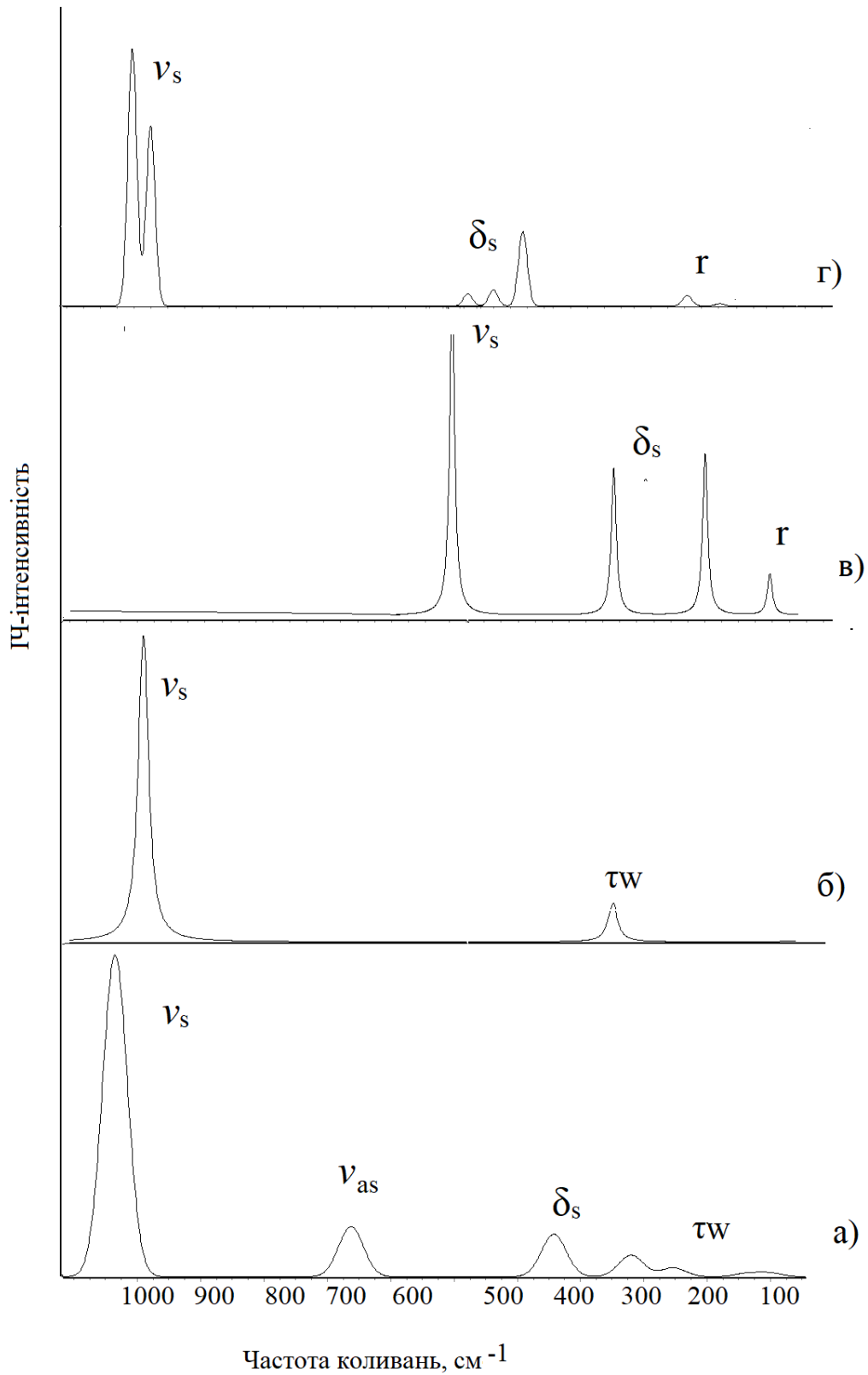


Рис.1. Розраховані ІЧ спектри: а –  $[\text{Li}_4\text{WO}_4\text{Cl}_4]^{2-}$ , б –  $\text{WO}_4^{2-}$ , в –  $\text{LiCl}$ , г –  $4\text{LiCl}$   
 Fig.1. Calculated IR spectra: a –  $[\text{Li}_4\text{WO}_4\text{Cl}_4]^{2-}$ , b –  $\text{WO}_4^{2-}$ , c –  $\text{LiCl}$ , d –  $4\text{LiCl}$

Таблиця 1

Розрахункові значення енергій зв'язку структурних частинок розтопу ( $\Delta E$ ) та величин зарядів на атомах ( $Q$ ), а.о.з. і порядків міжатомних зв'язків ( $B_{ij}$ )

Table 1

Calculated values of bond energies of structural particles of the melt ( $\Delta E$ ) and charge values on atoms ( $Q$ ), a.o.z. and orders of interatomic bonds ( $B_{ij}$ )

Структурні частинки розтопу	$\Delta E \cdot 10^3$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	Q			B <sub>ij</sub>	
		W	O <sub>(1)</sub>	M <sub>(1)</sub>	W–O <sub>(1)</sub>	M–O <sub>(1)</sub>
WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-1,024	0,245	-0,568	–	1,555	–
nKCl...[WO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	-1,638	0,516	-0,575	0,946	1,406	0,059
nNaCl...[WO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	-1,972	0,629	-0,546	0,890	1,329	0,165
nLiCl...[WO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	-2,032	0,431	-0,591	0,591	1,022	0,441
	-1,649	0,527	-0,471	0,679	1,251	0,350
	-0,966	0,693	-0,562	0,765	1,034	0,466
	0,038	0,815	-0,503	0,803	1,189	0,360
	-1,867	0,795	-0,554	0,776	0,948	0,284
nCaCl <sub>2</sub> ...[WO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	-2,554	0,468	-0,752	1,712	0,988	0,211
	-2,215	0,629	-0,561	1,780	1,347	0,126
	-0,967	0,726	-0,718	1,865	1,117	0,111
	0,001	0,806	-0,594	1,894	1,318	0,067
	-2,195	0,899	-1,012	1,876	0,520	0,137
nMgCl <sub>2</sub> ...[WO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	-2,893	0,528	-0,700	1,437	0,837	0,504
	-2,599	0,772	-0,490	1,571	1,259	0,309
	-1,252	0,872	-0,658	1,724	1,016	0,332
	1,371	0,963	-0,538	1,797	1,251	0,203
			0,972	-0,866	1,770	0,497

### 3.2. Розрахунок енергії реорганізації

Подальші дослідження були направлені на електрохімічні реакції в приелектродному шарі. Проведено розрахунок енергії реорганізації в рамках моделі провідних еліпсоїдів, що узагальнює модель Маркуса для випадку, коли реагенти мають істотно несферичну форму. Відповідно до цієї моделі для різних орієнтацій еліпсоїдів, коли одна з півосей перпендикулярна, а інша паралельна, що відповідає перпендикулярній і паралельній орієнтації дипольного моменту металокомплексу відносно поверхні (рис.2) енергія реорганізації відповідно визначається так [5,6]:

$$E_s^{\perp} = e^2 \left( \frac{1}{\varepsilon_{opt}} - \frac{1}{\varepsilon_{st}} \right) \left\{ \frac{1}{2r_{eff}} - \frac{1}{4x} \left( 1 - \frac{a^2 + (c_{eff})^2}{12x^2} \right) \right\} \quad (1)$$

$$E_s^{\parallel} = e^2 \left( \frac{1}{\varepsilon_{opt}} - \frac{1}{\varepsilon_{st}} \right) \left\{ \frac{1}{2r_{eff}} + \frac{1}{4x} \left( 1 + \frac{a^2 + (c_{eff})^2}{24x^2} \right) \right\}, \quad (2)$$

де ефективний радіус еліпсоїдальної фігури  $r_{eff}$  визначається в такий спосіб:

$$r_{eff} = \frac{\sqrt{a^2 - c^2}}{F(\theta, \phi)}. \quad (3)$$

Тут  $F(\theta, \phi)$  – еліптичний інтеграл першого роду з параметрами  $\theta = \arcsin \sqrt{\frac{a^2 - c^2}{a^2}}$ ;  $\phi = \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{a^2 - c^2}}$ ,  $c_{eff} = \frac{b+c}{2}$ ,  $\varepsilon_{opt}, \varepsilon_{st}$  – оптична й статична діелектричні

проникності середовища,  $\epsilon$  – величина перенесеного заряду;  $a, b, c$  – півосі еліпсоїдів,  $x$  – відстань від центру реагенту до поверхні електрода (рис.14).<sup>6</sup>

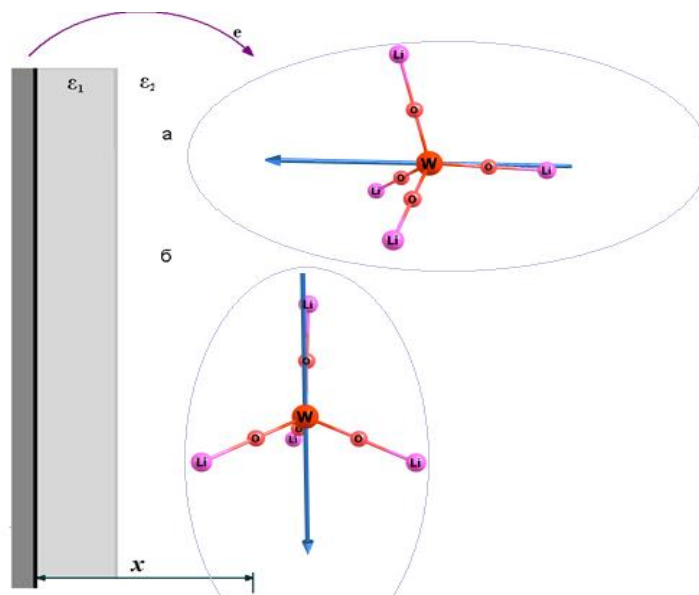


Рис. 2. Можливі орієнтації частки  $\{Li_4+[WO_4]^{2-}\}^{2+}$  та поверхні електрода  
Fig. 2. Possible orientations of the  $\{Li_4+[WO_4]^{2-}\}^{2+}$  particle and the electrode surface

На рис. 3 наведено розрахункові дані залежності енергії зовнішньосферної реорганізації від відстані ЕАК до поверхні електрода при зміні координаційного числа катіонів у сольватній оболонці аніона і зі зміною питомого заряду в ряду  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ .

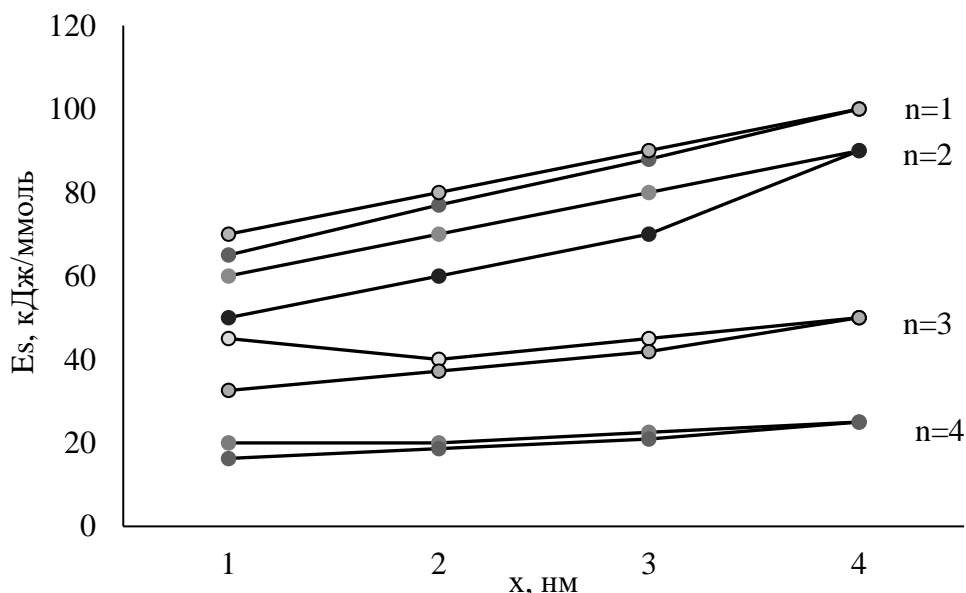


Рис.3. Залежність енергії зовнішньосферної реорганізації ( $E_s$ , кДж/моль) від відстані  $x$  (ЕАК–поверхня електрода, нм) для часток  $\{Li_n+[WO_4]^{2-}\}^{(n-2)+}$   
Fig. 3. Dependence of the outer sphere reorganization energy ( $E_s$ , kJ/mol) on the distance  $x$  (EAP–electrode surface, nm) for particles  $\{Li_n+[WO_4]^{2-}\}^{(n-2)+}$

<sup>6</sup> Тут всі величини приведені в системі атомних одиниць, при використанні системи СІ вводиться співмножник  $N_a/8\pi\epsilon_0$ .

Аналіз вказаних закономірностей показує, що величина енергії реорганізації розчинника несуттєво збільшується з ростом  $x$ , досягаючи стану «насичення» при максимальному віддаленні від поверхні електрода незалежно від паралельної або перпендикулярної орієнтації часток, вказуючи на інваріантність отриманого результату щодо взаємної орієнтації часток і поверхні електрода, і збільшується з віддаленням від поверхні. З ростом координаційного числа  $n$  для всіх розглянутих взаємодій відбувається різке, в 2–3 рази, зниження величин енергії реорганізації, що підкреслює резонансний принцип формування ЕАК. Збільшення питомого заряду катіона також приводить до зниження енергії реорганізації розчинника, хоча й менш значному, чим у випадку збільшення  $n$ . Отримані зміни величин  $E_s$  показують сутність електронного резонансу, що виникає при наближенні металокомплексу до поверхні електрода.

### 3.3. Аналіз розрахунку відношення струмів обміну

Проведено розрахунок катодного струму  $j_d$  при одноелектронному переносі заряду через зону провідності діелектрика з застосуванням вибраної нами моделі залежності густини електронних рівнів від енергії  $g(E) = 4\pi (2m/h^2)^{3/2}$  за формулою:

$$\frac{j_d}{j_m} = \text{const} \frac{1}{2} \left( \frac{h^2}{2\pi m_n} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{\lambda - \Delta G}{2kT \cdot \lambda}} \quad (3),$$

де  $j_m$  – густина струму у моделі  $g(E) = \text{const}$ ,  $\lambda$  – загальна енергія реорганізації,  $\Delta G$  – енергія Гіббса реакції переносу електрона.

Результати розрахунку відношення струмів обміну «діелектрик/метал» відповідно до (3) для альтернативних взаємодій:  $C_{38} \dots CO_2$  і  $C_{38} \dots BO_2^-$ , у присутності часток  $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(nm-2)+}$ , де  $M = Li^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}$ , при  $n=0, n=4$  – для випадку катіонів  $Li^+, n=2$  –  $Ca^{2+}, Mg^{2+}$  на основі даних квантовохімічних розрахунків наведені в табл.2.

Таблиця 2  
Величини відношення катодних струмів діелектрик/метал  
Table 2  
Values of the dielectric/metal cathode current ratio

Струми обміну	$j_d/j_m$	
Вид взаємодії	$Y=CO_2$	$Y=BO_2^-$
$C_{32}H_{21} \dots Y$	0,0427	0,0044
$C_{32}H_{21} \dots Y \dots WO_4^{2-}$	0,0452	0,0048
$C_{32}H_{21} \dots Y \dots \{Li^+[WO_4^{2-}]\}^{2+}$	0,0781	0,0054
$C_{32}H_{21} \dots Y \dots \{Ca^{2+}WO_4^{2-}\}^{2+}$	0,0803	0,0056
$C_{32}H_{21} \dots Y \dots \{Mg^{2+}WO_4^{2-}\}^{2+}$	0,0779	0,0057

Аналіз даних, наведених в таблиці 2, показує наявність відмінних від нуля струмів обміну на поверхні діелектрика (алмазу), що взаємодіє зі структурними частками розплаву. Так при взаємодії кластера алмазу з частками  $CO_2$  струм обміну майже на порядок більше, ніж при взаємодії з  $BO_2^-$ . Це взаємовідношення зберігається і при додатковому залученні до розгляду катіонізованих металокомплексів виду  $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(nm-2)+}$ , при цьому при взаємодії з частками вольфраматвмісного розплаву величина  $j_d/j_m$  збільшується приблизно в 2 рази. Для всього ряду взаємодій кластеру у присутності  $BO_2^-$  величина  $j_d/j_m$  залишається практично незмінною, а за

величиною не дозволяє стверджувати про наявність протікання гетерогенних реакцій електронного обміну на поверхні алмаза (діелектрика) для борвмісних розтопів, навіть при якісному порівнянні величин струмів обміну у карбонатвмісному розтопі.

Крім того, з рівняння (3) видно, що в загальному випадку відношення струмів залежить як від особливостей зонної структури твердого тіла, так і від фізико-хімічних характеристик структурних часток полярної рідини. Для значень вільної енергії Гіббса  $\Delta G$ , які задовольняють умові  $\lambda \gg \Delta G$ , безпосередньо отримуємо що  $j_{\partial} = j_m$ , при цьому  $\text{const} = (4\pi m_n / h^2)^{3/2} \cdot (kT)^{1/2}$ .

#### 4. Висновки

Таким чином, аналіз отриманих результатів, дає підстави для обґрунтування можливості спільного електровідновлення часток розтопу на поверхні діелектрика (алмазу), яке досягається при наявності, по-перше, часток карбонатвмісного розтопу –  $\text{CO}_2$ . По друге, однієї наявності в вольфраматвмісному розтопі часток  $\text{CO}_2$  недостатньо для осадження вольфраму. Для реалізації спільного електровідновлення карбону і вольфраму при високотемпературному електрохімічному синтезі карбідів вольфраму необхідна наявність сильно поляризованих катіонів  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , тобто протікання гетерогенних redox реакцій можливе лише для часток виду  $\{\text{M}_n^{m+}[\text{WO}_4]^{2-}\}_{(nm-2)+}$  в присутності  $\text{CO}_2$ , що на практиці дозволяє здійснювати спільне електровідновлення шляхом суміщення потенціалів виділення карбону і вольфраму, змінюючи кислотність розтопу (катіонний катализ), і водночас змінювати фазовий склад продуктів електролізу та їх наноструктуру.

#### Список використаної літератури:

1. Firefly and PC GAMESS /Firefly version 8.0.1. Access mode. [Electronic resource]. Alex A. Granovsky. Режим доступу: <http://classic.chem.msu.su/gran/games/forum/discussion.html> (дата звернення: 18.05.2021). Назва з екрану.
2. In memory of Alex A. Granovsky. [Electronic resource]. Режим доступу: <http://classic.chem.msu.su/gran/games/index.html> (дата звернення: 18.05.2021). Назва з екрану.
3. Goncharuk V., Goncharuk D., Solianyk L. The Resonant Principle of Nanomaterial Synthesis from Aqueous Solutions and Molten Electrolytes. *J. Water Chem. and Technol.* 2020. 42(3). P. 143–149. <https://doi.org/10.3103/S1063455X20030054>.
4. Malyshev V.V., Gab A.I., Pisanenko A.D., Soloviev V.V., Chernenko L.A. Electrodeposition of tungsten and molybdenum carbide onto the surfaces of disperse dielectric and semiconductor materials. *Mat.–wiss. u. Werkstofftech.* 2014. 45(1). P. 51–56. <https://doi.org/10.1002/mawe.201400189>.
5. Kovalenko S., Soloviev V. Zeitschrift fuer Naturforschung, A: *Physical Sciences*. 69a. 654. (2014). <http://doi: 10.5560/ZNA.2014-0063>
6. Соловьёв В. В., Черненко Л. А. Квантово–механическое моделирование электронной структуры и состава металлокомплексов вольфрама, адсорбированных на поверхности электрода при высокотемпературном электрохимическом синтезе в условиях катионного катализа. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2014. 12(1). С. 45–55. <http://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578494>

#### References:

1. Firefly and PC GAMESS /Firefly version 8.0.1. Access mode. [Electronic resource]. Alex A. Granovsky. Retrieved from

//<http://classic.chem.msu.su/gran/games/forum/discussion.html> (date of application: 18.05.2021). Name from the screen.

2. In memory of Alex A. Granovsky. [Electronic resource]. Retrieved from <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html> (date of application: 18.05.2021). Name from the screen.

3. Goncharuk V., Goncharuk D., Solianyuk L. The Resonant Principle of Nanomaterial Synthesis from Aqueous Solutions and Molten Electrolytes. *J. Water Chem. and Technol.* 2020. 42(3). P. 143–149. <https://doi.org/10.3103/S1063455X20030054>.

4. Malyshev V.V., Gab A.I., Pisanenko A.D., Soloviev V.V., Chernenko L.A. Electrodeposition of tungsten and molybdenum carbide onto the surfaces of disperse dielectric and semiconductor materials. *Mat.–wiss. u. Werkstofftech.* 2014. 45(1). P. 51–56. <https://doi.org/10.1002/mawe.201400189>.

5. Kovalenko S., Soloviev V. Zeitschrift fuer Naturforschung, A: *Physical Sciences*. 69a. 654. (2014). <http://doi: 10.5560/ZNA.2014-0063>

6. Solovyov V.V., Chernenko L.A. Quantum-mechanical modeling of the electronic structure and composition of tungsten metal complexes adsorbed on the electrode surface during high-temperature electrochemical synthesis under the conditions of cationic catalysis. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2014. 12(1). P. 45–55. <http://doi.org/10.1080/15421406.2019.1578494>

**L. O. Solianyuk**

*Phd, Assistant Professor*

*Research associate A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry  
Kiev, Ukraine*

[solianyak2017@gmail.com](mailto:solianyak2017@gmail.com)

## **RESONANT INTERACTION OF COMPONENTS CONTAINING TUNGSTEN MELTED**

*This article is devoted to the study of resonance in tungsten-containing melts. Modes of oscillations of characteristic particles of melts are briefly characterized. The analysis of IR spectra for tungstate anion and EAR made it possible to establish a change in vibration frequencies (mainly valence symmetric) and an increase in vibration amplitude by approximately 1.5 times, proving the role of cationic catalysis in complexation processes. The conditions of frequency resonance, which is the basis of complexation, are shown for a number of chemical compounds formed during resonant oscillations using the example of characteristic particles of tungstate-containing ionic melts. A quantum-chemical and analytical calculation of the characteristics of particles in the near-electrode layer was carried out: reorganization energy within the framework of the model of conducting ellipsoids, the ratio of "dielectric/metal" exchange currents, etc.*

*In general, the ratio of currents depends not only on the features of the zonal structure of the solid body, but also on the physical and chemical characteristics of the structural particles of the polar liquid.*

*Thus, the analysis of the obtained results, in our opinion, provides grounds for substantiating the possibility of joint electroreduction of melt particles on the diamond surface, which is achieved in the presence, firstly, of carbonate-containing melt particles - CO<sub>2</sub>. Secondly, the mere presence of CO<sub>2</sub> particles in a tungsten-containing melt is not enough for tungsten deposition. To implement the joint electroreduction of carbon and tungsten during the high-temperature electrochemical synthesis of tungsten carbides, the presence of strongly polarizing cations is necessary, i.e., the course of heterogeneous red/ox*



*reactions is possible only for particles of the type  $M_n^{m+}[WO_4]^{2-}$   $\}^{(nm-2)+}$  in the presence of  $CO_2$ , which in practice allows joint electroreduction by combining the potentials of carbon and tungsten release, changing the acidity of the melt (cationic catalysis), and at the same time changing the phase composition of electrolysis products and their nanostructure.*

**Keywords:** resonance, oscillation frequencies, quantum-chemical modeling, melts, tungsten-containing compounds, oscillation modes, analytical calculation of current densities

*Одержано редакцією 04.10.2021*

*Прийнято до друку 06.11.2021*