

PACS numbers: 31.15.A-, 68.43.Bc, 73.20.Hb, 82.30.Fi, 82.45.Aa, 82.45.Jn, 82.65.+r

Квантово-механическое моделирование электронной структуры и состава металлокомплексов вольфрама, адсорбированных на поверхности электрода при высокотемпературном электрохимическом синтезе в условиях катионного катализа

В. В. Соловьёв, Л. А. Черненко

*Полтавский национальный технический университет им. Юрия Кондратюка,
просп. Первомайский, 24,
36011 Полтава, Украина*

Выполнено квантово-механическое моделирование катион-анионных взаимодействий, а также переноса заряда в вольфраматсодержащих металлокомплексах. На основании анализа результатов *ab initio*-расчёта влияния катионного состава на структурные особенности электрохимически активных металлокомплексов обнаружено различие в строении внешних координационных сфер при реализации последовательного и одновременного шестиэлектронного переноса. Обоснован приоритет одновременного переноса над последовательным для всех металлокомплексов вольфрамат-иона. На основании анализа результатов расчётов зарядов по Лёвдину впервые обнаружено, что на атомах «изолированного» вольфрамат-иона при переносе 6 электронов в электродных реакциях на «изолированный» вольфрамат-анион единственным центром электронной атаки является атом W. При электровосстановлении катионизированных металлокомплексов электронный заряд переносится как на катионы (главным образом), так и на атом W, указывая тем самым на наличие двух центров электронной атаки. Сравнительный анализ величин времени жизни металлокомплексов при релаксации из переходного состояния в равновесное в условиях неизменности числа электронов указал как на приоритет одновременного переноса заряда перед последовательным для катионизированных металлокомплексов, так и позволил ещё раз подтвердить ранее установленные оптимальные состав и форму электрохимически активных металлокомплексов: $\{Li_4^+[WO_4]^{2-}\}^{2+}$, $\{Mg_2^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$, $\{Ca_2^{2+}[WO_4]^{2-}\}^{2+}$. Полученные в целом результаты расчёта геометрических, энергетических, зарядовых характеристик электрохимически активных вольфраматсодержащих металлокомплексов и времени жизни интермедиатов дают возможность расширить существующие представления о механизме электродных процессов, позволяя сделать вывод о том, что одновременный пе-

перенос электронов может быть обычной стадией в электродных реакциях и всегда рассматриваться как альтернативный вариант при анализе механизмов таких процессов.

Quantum-chemical modelling of cation–anion interaction and transfer of charge of tungstate-containing melt is made. On the basis of *ab initio* analysis of the calculation of impact of the cation composition tungstate-containing melt on structural peculiarities of electrochemical active particles, the differences in the structure at implementation of sequential and simultaneous six-electron transfer are determined. The priority of simultaneous transfer over sequential one for all cationised forms of tungstate-ion is justified. According to the results of calculations of charge by Löwdin on the atoms of ‘isolated’ tungstate-ion during transfer of 6 electrons in the electrode reaction on ‘isolated’ tungstate-anion, the W atom is the only centre of electronic attack. At the electroreduction of cationised complexes, the electron charge is transferred to the cations (mainly) and to the W atom, indicating the existence of two centres of electronic attack. Comparative analysis of the value of the lifetimes of particles during the relaxation of the transient state into equilibrium at constant number of electrons points out to the priority of simultaneous transfer of charge over sequential one for cationised complexes and let to confirm the previously established optimal composition and the form of electrochemically active particles: $\{\text{Li}_4^+[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$, $\{\text{Mg}_2^{2+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$ and $\{\text{Ca}_2^{2+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$. The results of the calculation of geometric, energy and charge characteristics of the electrochemically active particles of tungstate-containing melts and lifetimes of intermediates make it possible to expand the current understanding of the mechanism of electrode processes, allow to conclude that simultaneous electron transfer may be a conventional step in the electrode reactions, and always be considered as an alternative variant for the analysis of the mechanisms of such processes.

Виконано квантово-механічне моделювання катіон-аніонних взаємодій, а також переносу заряду у вольфраматвмісних металокомплексах. На основі аналізу результатів *ab initio*-розрахунку впливу катіонного складу на структурні особливості електрохімічно активних металокомплексів виявлено відмінність у будові зовнішніх координаційних сфер при реалізації послідовного й одночасного шестиелектронного переносу. Обґрунтовано пріоритет одночасного переносу над послідовним для всіх металокомплексів вольфрамат-йона. На основі аналізу результатів розрахунків зарядів за Льовдіном вперше виявлено, що на атомах «ізолюваного» вольфрамат-йона при переносі 6 електронів в електродних реакціях на «ізолюваний» вольфрамат-аніон єдиним центром електронної атаки є атом W. При електровідновленні катіонізованих металокомплексів електронний заряд переноситься як на катіони (головним чином), так і на атом W, указуючи тим самим на наявність двох центрів електронної атаки. Порівняльний аналіз величини часу життя металокомплексів при релаксації з перехідного стану в рівноважний за умов незмінності числа електронів указав як на пріоритет одночасного переносу заряду перед послідовним для катіонізованих металокомплексів, так і уможливив ще раз підтвердити раніше встановлені оптимальний склад і форму електрохімічно активних металокомплексів: $\{\text{Li}_4^+[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$, $\{\text{Mg}_2^{2+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$, $\{\text{Ca}_2^{2+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$. Одержані в

цілому результати розрахунку геометричних, енергетичних, зарядових характеристик електрохімічно активних вольфраматвмісних металокомплексів та часу життя інтермедіатів надають змогу розширити наявні уявлення про механізм електродних процесів, уможливаючи зробити висновок про те, що одночасний перенос електронів може бути звичайною стадією в електродних реакціях і завжди розглядатися як альтернативний варіант при аналізі механізмів таких процесів.

Ключевые слова: электрохимический синтез, карбиды вольфрама, катионный катализ, *ab initio*-расчёты, перенос электронов.

(Получено 18 ноября 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

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.). Путём обобщения и перенесения результатов теории Маркуса на гетерогенные реакции Левичем, Догондзе и Кузнецовым [1] была создана квантово-механическая теория электродных реакций для ионных расплавов, методологические 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), выполнение которого осложняется отсутствием чётких 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 развёртки потенциалов вплоть до 20 В/с, не позволяла обнаружить стадийность суммарного многоэлектронного процесса. Либо из-за их осуществления в очень узком, практически неразрешимом, интервале потенциалов и невозможности применения для этих целей совре-

менных методов хроновольтамперометрии. Либо действительно такие процессы протекают в одну стадию. Вместе с тем возможность одновременного многоэлектронного переноса уже была обсуждена в литературе, в частности, для биологических систем [5–9], не смотря на общепринятые представления о том, что электроны переносятся последовательно. Поэтому оценка стадийности процессов восстановления электрохимически активных металлокомплексов (ЭАМ) является одним из наиболее значимых вопросов при обосновании реализации выполнения 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 металлокомплексов, и позволяющие интерпретировать выявленные экспериментальные закономерности на электронном уровне. Поэтому, применяя только представления, получившие объяснение на основании квантово-химических расчётов, в сочетании с экспериментальными данными, можно достичь решения поставленных задач.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА

В работе [10] в рамках метода ССП МО ЛКАО путём анализа величин активационных барьеров восстановления ЭАМ вольфраматсодержащих расплавов обоснован приоритет одновременного 6-электронного переноса для катионизированных металлокомплексов вида: $\{M_n^{m+}[WO_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$. Расчёты пространственного строения и энергетических характеристик ЭАМ, а также их последовательно и одновременно восстановленных форм выполнялись в рамках программного комплекса GAMESS в базисном наборе SBK-31G [11] с учётом обменной корреляции электронов с помощью процедуры Меллера–Плессета 2-го порядка (MP2) [12].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Так как одновременный перенос электронов происходит в очень ко-

ротком временном интервале, когда ядра фактически неподвижны, в то время как при последовательном — продукт, образующийся после переноса одного электрона, имеет достаточно времени для диссоциации, прежде чем второй электрон будет перенесено. То нахождение различий энергетических, зарядовых и геометрических характеристик металлокомплексов должно иметь существенное значение для физико-химических свойств продуктов электрохимических реакций.

Согласно результатам расчётов зарядов на атомах по Лёвдину, при переносе 6 электронов в электродных реакциях на «изолированный» вольфрамат-анион единственным центром электронной атаки является атом W (табл. 1).

При электровосстановлении катионизированных ЭАМ вида $\{M_n^{m+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{(mn-2)+}$, 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.

Следует отметить, что дополнительный учёт корреляции электронов методом MP2 на качественном уровне позволяет получить такой же результат, как и при использовании в расчётах базиса без учёта корреляции электронов.

Полученный эффект усиливается с увеличением удельного заряда катиона, а также с ростом координационного числа по катиону, проходя через максимум при $n = 4$ в случае $M^{m+} = \text{Li}^+$ и 2 — Ca^{2+} и Mg^{2+} (табл. 1) как при одновременном, так и при последовательном переносе заряда. Так, например, при одновременном переносе 6 элек-

ТАБЛИЦА 1. Выборочные данные величин зарядов на атомах ЭАМ (а) и их восстановленных форм при одновременном (б) и последовательном (в) переносе заряда.

ЭАМ	Механизм переноса электрона	WO_4^{2-}		$\{\text{Li}_4^+[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$		$\{\text{Mg}_2^{2+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$	
		SBK-31G	MP2*	SBK-31G	MP2	SBK-31G	MP2
W	а)	0,378	0,401	1,036	1,025	0,875	0,870
	б)	-5,410	-5,409	0,833	0,830	0,531	0,530
	в)	-5,410	-5,409	0,839	0,825	0,517	0,570
$\text{O}_{(1)}$	а)	-0,595	-0,590	-0,560	-0,557	-0,536	-0,535
	б)	-0,612	-0,612	-0,554	-0,553	-0,517	-0,513
	в)	-0,630	-0,623	-0,552	-0,551	-0,508	-0,494
$M_{(1)}$	а)	—	—	0,800	0,801	1,633	1,632
	б)	—	—	-0,656	-0,660	-1,077	-0,899
	в)	—	—	-0,664	-0,656	-1,079	-1,065

* Расчёты выполнялись в том же базисе с учётом электронной корреляция в рамках процедуры Меллера–Плессета 2-го порядка.

тронов в электродных реакциях для металлокомплекса $\{\text{Li}_4^+[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$ 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 металлокомплекса $\{\text{Mg}_2^{2+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$ при одновременном присоединении 6 электронов — на 0,344 ат.ед. 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 ЭАМ, 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 электрона наблюдается изменение их геометрического строения, приводящее, в конечном итоге, к изменению дентатности катиона (рис. 1, 2). Например, при последовательном присоединении электронов для металлокомплекса $\{\text{Mg}_2^{2+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$, катионы переходят из бидентатных в монодентатные положения относительно аниона (локальный минимум на ППЭ [13–19]). При этом изменение координационных сфер про-

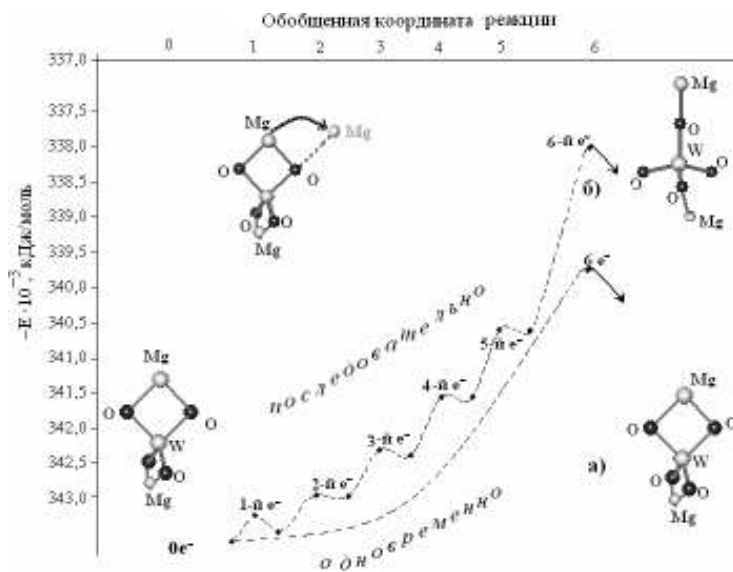


Рис. 1. Энергетический профиль ППЭ вдоль обобщённой координаты реакции а) одновременного и б) последовательного присоединения 6 электронов ЭАЧ $\{\text{Mg}_2^{2+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$.

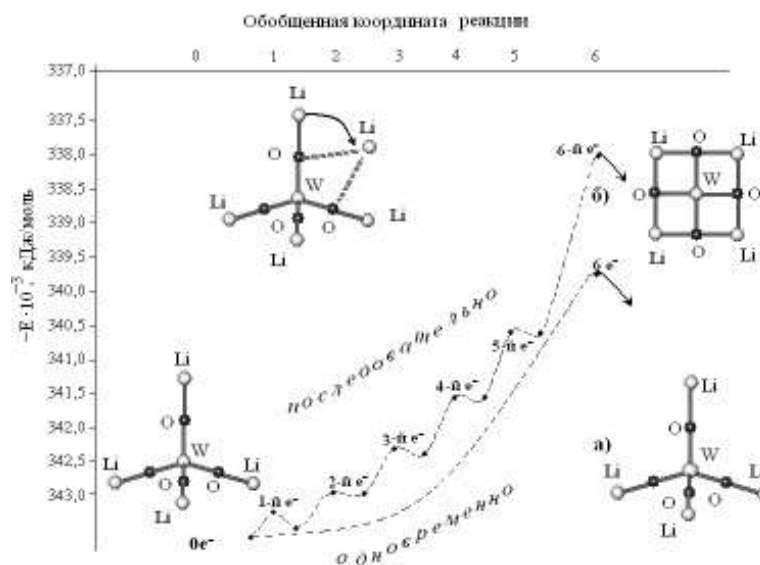


Рис. 2. Энергетический профиль ППЭ вдоль обобщённой координаты реакции *а*) одновременного и *б*) последовательного присоединения 6 электронов ЭАЧ $\{Li_4^+[WO_4]^{2-}\}^{2+}$.

исходит в несколько этапов (рис. 1). Точка 0 вдоль оси обобщённой координаты реакции отвечает геометрии металлокомплекса до момента присоединения электрона, что соответствует бидентатным расположениям катионов Mg^{2+} . Такое же расположение катионов наблюдается и в т. 1, соответствующей этому металлокомплексу уже с 1 присоединённым электроном. Точке 2 соответствует геометрическое строение металлокомплекса, где один катион Mg^{2+} находится в би-, а второй — перешёл в монодентатное положение вследствие последовательного переноса 2 электрона. Такая геометрия металлокомплекса сохраняется и для точек 3–5 (рис. 1), отвечающим последовательному присоединению соответственно 3, 4 и 5 электрона к ЭАМ. А в точке 6 геометрия металлокомплекса характеризуется монодентатным расположением уже обоих катионов вследствие последовательного переноса 6 электрона. При одновременном 6-электронном переносе катионы не меняют своего бидентатного расположения (абсолютный минимум на ППЭ [13–19]). Аналогичный анализ следует также из рис. 2.

В пользу вышесказанного свидетельствует анализ заселённости атомных орбиталей (АО), который указывает на отличие в распределении электронной плотности на атомах ЭАМ при одновременном и последовательном переносе 6 электронов. По данным анализа заселённости АО по Лёвдину, наибольшие акцепторные свойства в обоих случаях проявляют *s*-орбитали катиона (табл. 2). На атоме W

ТАБЛИЦА 2. Выборочные данные заселённости АО ЭАМ (а), а также их восстановленных форм при шестиэлектронном одновременном и последовательном (б) и (в) соответственно переносе заряда.

Атом	АО	$\{\text{Li}_4^+[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$			$\{\text{Mg}_2^{2+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$		
		а)	б)	в)	а)	б)	в)
W	$5d_{x^2-y^2}$	0,004	0,062	0,054	0,036	0,071	0,066
	$5d_{z^2}$	0,389	0,389	0,367	0,41	0,452	0,384
	$5d_{xy}$	0,487	0,553	0,489	0,482	0,593	0,543
	$5d_{xz}$	0,524	0,525	0,512	0,414	0,593	0,543
	$5d_{yz}$	0,522	0,525	0,47	0,366	0,586	0,319
	$2s$	1,111	1,116	1,129	1,129	1,146	1,117
$O_{(1)}$	$2p_x$	1,121	1,119	1,115	1,081	1,089	1,116
	$2p_y$	1,123	1,119	1,093	1,169	1,174	1,111
	$2p_z$	1,123	1,123	1,111	1,091	1,075	1,159
M	s	0,047	0,216	0,295	0,097	0,471	0,714

* Орбитали внешних оболочек для катионов Li^+ (L -оболочка) и Mg^{2+} (M -оболочка).

при одновременном переносе заряда акцепторные свойства проявляются при активном участии $d_{x^2-y^2}$ - 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 атома W (табл. 2). В верхнюю заполненную молекулярную орбиталь (ВЗМО) ЭАМ, по данным расчёта, наибольший вклад вносят d -орбитали атома W и s -орбитали катиона. Это свидетельствует о существовании двух центров электронной атаки в процессах восстановления ЭАМ-атома вольфрама и катиона металла. Следует отметить, что обнаруженный эффект имеет место для всего спектра координационных чисел по катиону.

Выполненная энергетическая оценка предпочтительности реализации 6-электронного переноса заряда без оценки времени жизни в целом и интермедиатов на каждой из стадий присоединения соответствующего электрона не может дать всеобъемлющую полноту в обосновании и понимании этого вопроса.

Согласно [20], оценка времени жизни активированного металлокомплекса при присоединении как одновременно, так и последовательно x электронов выполняется в соответствии с выражениями:

$$\Delta\tau = \hbar/\Delta E, \quad (1)$$

(где ΔE — энергия активации переноса заряда, определялась как разность рассчитанных полных энергий ЭАМ в момент присоединения x электронов в седловой точке поверхности потенциальной

энергии (E_x) и полных энергий этих ЭАМ в начальном состоянии (E_0): $\Delta E = |E_x - E_0|$ и

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

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 металлокомплексов после присоединения x электронов. При одновременном переносе заряда расчёт величин времён жизни металлокомплексов в переходном состоянии по формулам (1), (2) не нуждается в дополнительном разъяснении.

При последовательном 6-электронном восстановлении результирующая величина времени жизни металлокомплексов в переходном состоянии определялась алгебраической суммой величин времён жизни $\Delta\tau_i$, рассчитанных для всех отдельных элементарных стадий последовательного присоединения металлокомплексом каждого из x электронов:

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

Сравнительный анализ величин времён жизни металлокомплексов при релаксации из переходного состояния в равновесное в условиях неизменности числа электронов указал как на приоритет одновременного переноса заряда перед последовательным для катионизированных форм ЭАМ (табл. 3), так и позволил ещё раз подтвердить установленные в [13–19] оптимальные состав и форму ЭАМ: $\{\text{Li}_4^+[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$, $\{\text{Mg}_2^{2+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$ и $\{\text{Ca}_2^{2+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{2+}$.

4. ВЫВОДЫ

Предложено моделирование реализации одной из схем получения наноразмерных высокопрочных материалов методом ВЭС. Обоснована возможность изменения состава и формы наноразмерных частиц, определяющих физико-химические свойства наноматериалов, посредством изменения катионного состава сольватных оболочек металлокомплексов и предопределяющий одновременный или последовательный перенос заряда.

Полученные в целом результаты расчёта геометрических, энергетических, зарядовых характеристик ЭАМ вольфраматсодержащих расплавов и времён жизни интермедиатов (без учёта влияния адсорбционных свойств поверхности электрода и величин перенапряжения) дают возможность расширить существующие представления о механизме электродных процессов, позволяя сделать вывод

ТАБЛИЦА 3. Время жизни ($\Delta\tau \cdot 10^{15}$, с) ЭАМ при: а) последовательном и б) одновременном процессах переноса 6 электронов (выборочные данные).

ЭАМ	n	$\Delta\tau = \frac{h}{\Delta E}$		$\Delta\tau = \frac{1}{2\pi\Delta\nu}$	
		а)	б)	а)	б)
$\{\text{Li}_n^+[\text{WO}_4]^{2-}\}^{(n-2)+}$	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
$\{\text{Mg}_n^{2+}[\text{WO}_4]^{2-}\}^{(2n-2)+}$	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

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*-расчёта влияния катионного состава вольфраматсодержащего расплава на структурные особенности ЭАМ обнаружено различие в строении внешних координационных сфер при реализации последовательного и одновременного шестизлектронного 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 счёт изменения вида и формы ЭАМ, 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.).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. L. I. Krishtalik, *Ehlektroodnyye Reaktsii. Mekhanizm Elementarnogo Akta* (Electrode Reactions. The Mechanism of the Elementary Act) (Moscow: Nauka: 1979) (in Russian).
2. A. V. Gorodyskij, V. G. Dvali, R. R. Dogonadze, and T. A. Marsagashvili, *Ukr. Khim. J.*, **45**, No 8: 45 (1979) (in Russian).

3. V. I. Shapoval and X. B. Kushxov, *Termodinamika i Ehlektrokhiimiya Rasplavlennykh Soley* (Thermodynamics and Electrochemistry of Molten Salts) (Kyiv: 1982), p. 35 (in Russian).
4. V. I. Shapoval and V. I. Baraboshkin, *Ehlektrokhiimiya*, **33**, No. 7: 33 (1987) (in Russian).
5. B. E. Conway and J. O. Bockris, *Electrochim. Acta*, No. 7: (1961).
6. L. D. Zusman and D. N. Beratan, *J. Phys. Chem.*, No. 101: (1997).
7. L. D. Zusman and D. N. Beratan, *J. Chem. Phys.*, No. 105: (1996).
8. H. Tribusch, *Electrochim. Acta*, No. 39: (1994).
9. H. Tribusch, *J. Electroanal. Chem.*, No. 331: (1992).
10. V. V. Solovjov and L. O. Chernenko, *Vopr. Khim. i Khim. Tekhnol.*, No. 6: (2005) (in Russian).
11. <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>
12. A. V. Nemukhin, B. L. Grigorenko, and A. A. Granovsky, *Moscow University Chemistry Bulletin*, **45**, No. 2: 45 (2004) (in Russian).
13. V. V. Solovjov and L. O. Chernenko, *Ukr. Khim. J.*, **71**, No. 4: 71 (2005) (in Ukrainian).
14. V. V. Solovjov and L. O. Chernenko, *Visnyk Kharkiv Nat'l Univ.*, No. 648 (2005) (in Ukrainian).
15. V. V. Solovjov and L. O. Chernenko, *Ehlektrokhimichno Aktyvni Chastky ta Bagatoehlektronnyy Perenos Zaryadu u Volframatovmishnikh Roztopakh: Monografiya* (Poltava: PoltNTU: 2009) (in Ukrainian).
16. S. V. Volkov, I. A. Novoselova, V. V. Solovjev, and L. A. Chernenko, *Book of Abstracts, List of Participants and Exhibitions: European Conference on Combinatorial Catalysis Research and High-Thought-Put Technologies (April 24–28, 2009, Valencia)*, p. 127.
17. V. V. Solovjov and L. O. Chernenko, *Ukr. Khim. J.*, **5**, No. 1: 5 (2009) (in Ukrainian).
18. V. V. Solovjov and L. O. Chernenko, *Scientific Proceedins of the 2nd International Scientific and Practical Conference 'Theory and Practice of Modern Electrochemical Production' (November 7–9, 2012, Saint Petersburg)*, p. 129.
19. V. V. Solovjov and L. O. Chernenko, *Volframatsoederzhashchie Rasplavy. Modelirovanie Napravlenosti Mnogoehlektronnogo Perenosa v Usloviyakh Kationnogo Kataliza: Monografiya* (Tungstate Containing Melts. Modelling of Directional Many-Electron Transfer in Conditions of Cationic Catalysis: Monografiya) (Palmarium, Germany: Academic Publishing: 2013).
20. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Teoreticheskaya Fizika. Tom 3. Kvantovaya Mekhanika: Nerelyativistskaya Teoriya* (Theoretical Physics. Vol. 3. Quantum Mechanics: Nonrelativistic Theory) (Moscow: Nauka: 1979) (in Russian).