

INSTYTUT CHEMII NIEORGANICZNEJ
I METALURGII PIERWIASTKÓW RZADKICH
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Raport Serii PREPRINTY Nr 24/83

BADANIA STRUKTURY ELEKTRONOWEJ
I MOLEKULARNEJ ORAZ EFEKTU
MÖSSBAUERA KARBONYLÓW ŻELAZA,
KOBALTU I NIKLU

Piotr Dobryszczycki

Słowa kluczowe: struktura elektronowa, karbonylki,
metoda CNDO, efekt Mössbauera

Praca doktorska wykonana
w Instytucie Chemii Nieorganicznej
i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich
Politechniki Wrocławskiej
pod kierunkiem prof. dr hab.
Waltera Wojciechowskiego

Panu prof.dr hab.W.Wojciechowskiemu
oraz wszystkim, którzy pomogli mi
w trakcie przygotowywania tej pracy
serdecznie dziękuję."

SPIS TREŚCI

Cel pracy	1
Struktura i własności karbonylków metali VIII grupy układu okresowego pierwiastków	3
Zastosowanie metody CNDO do badania wielordzeniowych związków kompleksowych	28
Obliczenia struktury elektronowej jednordzeniowych karbonylków Fe, Co i Ni. Wybór zestawu parametrów	40
Struktura elektronowa wielordzeniowych karbonylków Fe i Co	54
Interpretacja parametrów widma Mossbauera w oparciu o teorię orbitali molekularnych	72
Zakończenie	86
Literatura	
Streszczenie.....	

Cel pracy

Znaczny wzrost zainteresowania karbonylkami metali przejściowych w ostatnich latach związany jest z odkryciem wielu nowych związków metaloorganicznych, w których układ metal - grupa karbonylowa stanowi integralną część struktury.

Pierwszym związkiem z tej grupy był, odkryty w 1890 roku przez Monda /1 / - czterokarbonylek niklu. W rok później doszło do równoczesnego /co do dnia/ ogłoszenia w Londynie i Paryżu przez Monda /2 / i Berthelota /3 / prac, opisujących własności pięciokarbonylku żelaza.

Kolejne lata przyniosły syntezę kilkuset karbonylków metali przejściowych: jedno- i wielordzeniowych, jak również związków kompleksowych, w których obok grup karbonylowych znajdują się inne ligandy.

Wśród nich dużą i bardzo ważną grupę, zarówno z teoretycznego, jak i praktycznego punktu widzenia, stanowią karbonylki metali VIII grupy układu okresowego pierwiastków. Karbonylki metali przejściowych doczekały się wielu opracowań, w tym również przeglądowych, jednakże pisanych pod kątem ich reaktywności i własności chemicznych /4 - 11 /.

Celem pracy było określenie struktur elektronowych i molekularnych trwałych karbonylków żelaza, kobaltu /z wyjątkiem $\text{Co}_4/\text{CO}/_{12}/$ i niklu, w oparciu o zaproponowaną własną parametryzację metody CNDO /Complet Neglect of Differential Overlap/.

Ogólny sposób ujęcia rozpatrywanych związków, przy założeniu odpowiedniego modelu, wyniki interpretacji danych eksperymental-

nych, a przede wszystkim połączenie powyższych z wynikami obliczeń teoretycznych, mogą wyjaśnić mechanizm powstawania, strukturę i własności tych ugrupowań i jednocześnie umożliwić przejście do kwantowomechanicznego opisu złożonych cząsteczek metaloorganicznych, czy wreszcie interesujących układów o znaczeniu biologicznym.

Ze względu na złożoną budowę badanych kompleksów, obliczeń nie można było przeprowadzić nieempirycznymi wariantami metody orbitali molekularnych. W literaturze opisano wiele wariantów półempirycznych metod MO; należało więc najpierw wybrać metodę, dającą optymalne możliwości dla badanej klasy związków /układy jedno-, dwu- i trójrdzeniowe/, biorąc pod uwagę z jednej strony jakość wyników, a z drugiej - czas wykorzystania maszyny cyfrowej /MC/
Riad 32.

Struktura i własności karbonylków metali VIII grupy układu okresowego pierwiastków.

Celem niniejszego krótkiego przeglądu jest podsumowanie wyników prac teoretycznych, opisujących strukturę molekularną i elektronową karbonylków metali VIII grupy i porównanie ich z dostępnymi danymi eksperymentalnymi.

Wiązania w karbonylkach

Metale grup przejściowych mają zdolność do tworzenia związków, w których zespół orbitali walencyjnych d jest tylko częściowo zapełniony. Obecność tych powłok jest główną przyczyną ich ciekawych własności fizyko-chemicznych /wartościowość, różne potencjały jonizacyjne, własności magnetyczne, zdolność kompleksowania, barwa itd./.

Zgodnie z teorią orbitali molekularnych /MO/, orbitale atomowe /AO/ mogą utworzyć efektywną kombinację liniową, gdy spełnione są warunki dotyczące ich energii, symetrii i nakładania. Posługując się tą teorią i danymi doświadczalnymi określono charakter wiązań w grupie karbonylowej i wiązanie metal - grupa karbonylowa. Ilość prac dotyczących określenia charakteru wiązań metal-metal w związkach wielordzeniowych jest niewielka i ma charakter jakościowy bądź co najwyżej półilościowy /8-10, 12, 19/.

Tworzenie liniowego kompleksu metal - grupa karbonylowa /Me - CO/ jest wynikiem oddawania wolnej pary elektronowej atomu węgla na niecałkowicie zapełnione orbitale d -metal. Analiza wiązań

σ, π, δ może dać poprawne jakościowo wyniki, jednakże dopiero rozważania ilościowe uwzględniają oddziaływania związane np.

z procesem przeniesienia ładunku, rozpatrując stany wzbudzone metalu i ligandu itp. Badania ilościowe prowadzą również do określenia wkładu wiązania podwójnego w siłę wiązania Me - C /badania rentgenograficzne wykazują znaczne zmniejszenie długości wiązań Me - C w stosunku do sumy promieni odpowiadających wiązaniu pojedynczemu/, czy też stwierdzonego doświadczalnie faktu obniżenia częstości drgań rozciągających w przypadku mostkowych grup karbonylowych w stosunku do terminalnych.

Opis struktury elektronowej karbonylków żelaza $Fe_2/CO/9$, $Fe_3/CO/12$ kobaltu $Co_2/CO/8$, $Co_4/CO/12//$, osmu $Os_3/CO/12/$, irydu $Ir_4/CO/12/$ na podstawie równoważnych zlokalizowanych orbitali molekularnych został podany przez Kettle'a /13,14/ Wiązanie pomiędzy każdą parą atomów metalu podzielił on na trzy wygięte wiązania σ , π i ζ , z których każde było ortogonalne do pozostałych.

Np. w przypadku $Fe_3/CO/12$ 24 "metaliczne" elektrony podzielił na trzy grupy: 14 - uczestniczy w stycznych wiązaniach π , 6 - w wiązaniach σ leżących w płaszczyźnie metalu i 4 - w mostkowych wiązaniach grup karbonylowych.

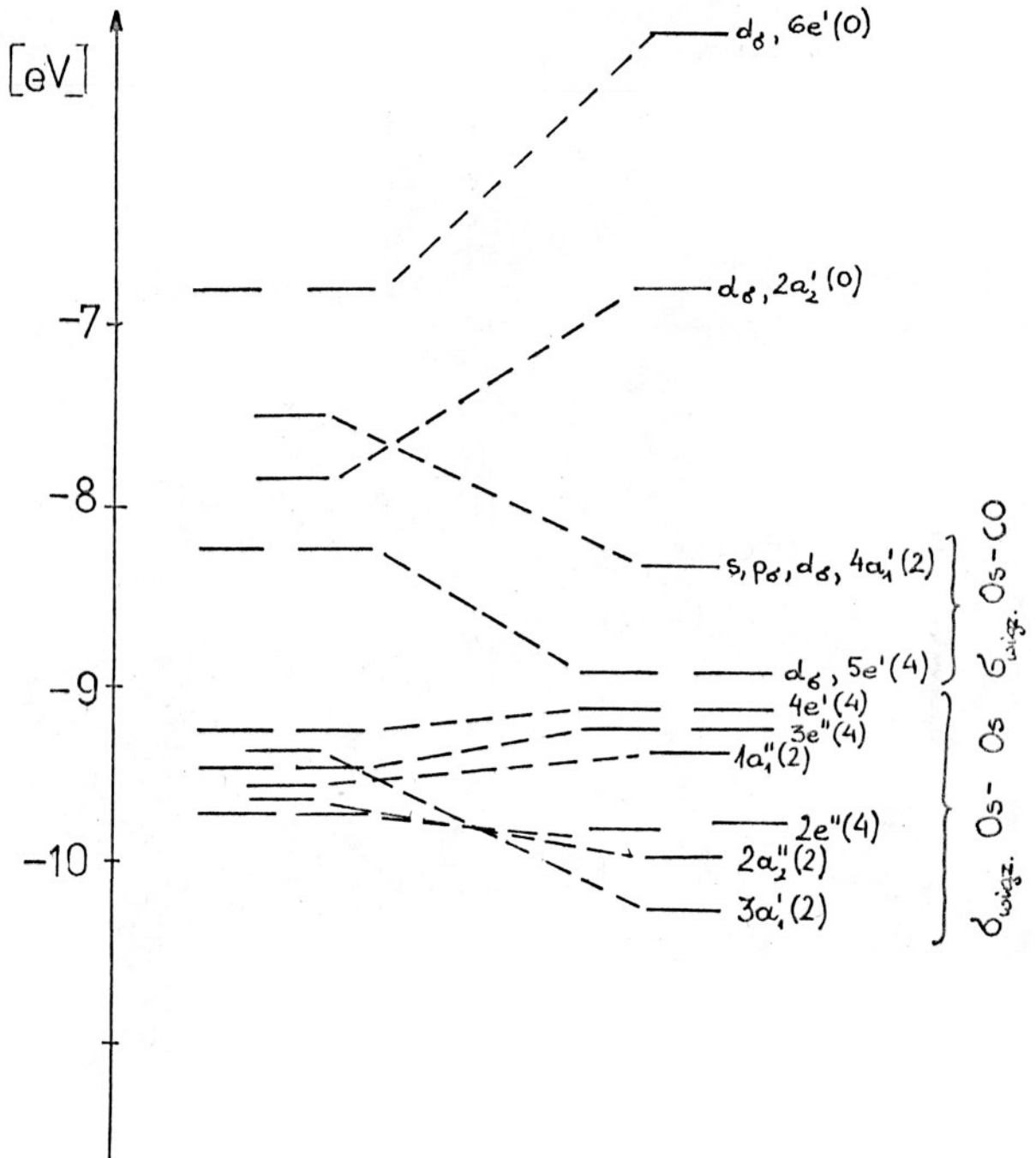
Następujące z występujących tam orbitali σ uznano za wiążące: $A_1'/3/$, $A_2''/2/$, $E'/5/$, A_1'' , $A_2''/2/$, $E''/3/$.

W przypadku $Fe_2/CO/9$ powyższy układ wyglądał odpowiednio:

8 - elektronów uczestniczących w stycznych wiązaniach π ,
6 - w wiązaniach σ leżących w płaszczyźnie metalu i 4 wiążące grupy karbonylowe, zaś dla $Co_2/CO/8$ analogicznie: 8, 4, 2 plus dodatkowo 4 elektrony nie wiążące /z orbitalami σ wiążącymi: $A_1'/3/$, $A_2''/2/$, $E'/3/$, $E''/3//$.

Opisem ilościowym wiązań w wielordzeniowych związkach triad metali przejściowych dotychczas zajmowało się kilku badaczy /10,12,15,16/.

Korolkov i współautorzy /17-18 /, posługując się rozszerzoną metodą Hückela /EHT/, obliczyli energie orbitali molekularnych m.in. w $\text{Os}_3/\text{CO}/_{12}$ /rys. 1. /.



Rys.1. Energie i charakter MO w $\text{Os}_3/\text{CO}/_{12}$ / 18 /
/bez 12MO odpowiadających wiązaniom δ atomów Os/

Tyler, Levenson i Gray /36/ stosowali tę samą metodę /ETH/ do wyjaśnienia niektórych własności widma kompleksów typu $\text{Me}_3/\text{CO}/_{12}$ /Me = Fe, Ru, Os/. Wyniki obliczeń można traktować jako jakościowe, ponieważ autorzy zastosowali "trick" dzielący cząsteczkę $\text{Me}_3/\text{CO}/_{12}$ na trzy idealne fragmenty $\text{Me}/\text{CO}/_4$.

Najciekawszymi dotychczas, ze względu na ogólny charakter, jak również zastosowaną metodę /CNDO/, wydają się być obliczenia przeprowadzone przez Freuda i Hohlneichera /12,21,22/ dla karbonylków manganu $\text{Mn}_2/\text{CO}/_{10}$ i kobaltu $\text{Co}/\text{CO}/_4$, $\text{Co}_2/\text{CO}/_8$, $\text{Co}_4/\text{CO}/_{12}$. Analizą wyników otrzymanych w tej pracy zajmę się w dalszych rozdziałach, gdyż w pracy tej przedstawiono jedyny porównywalny model teoretyczny badanej grupy związków.

Wyjaśnienie charakteru wiązań w oparciu o wyznaczoną strukturę elektronową powinno przyczynić się do zrozumienia ich własności fizyko-chemicznych, a jest to możliwe dzięki dokładnym obliczeniom metodami chemii kwantowej.

Typy karbonylków metali VIII grupy

Dotychczas stwierdzono istnienie wielu, zarówno neutralnych, jak i jonowych karbonylków metali. W tabeli 1 zebrano dane dotyczące struktury molekularnej połączeń typu $\text{Me}_m/\text{CO}/_n$ /Me = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt/.

Tabela 1. Struktura molekularna karbonylków metali VIII grupy

Związek	Rodzaj badań	Struktura	Odnosnik literaturowy
1.	2.	3.	4.
FeCO	IR	$C_{\infty v}$	7
Fe/CO/3	IR	C_{3v} ; $\angle$ C-Fe-C $\sim 108^\circ \pm 3$	7
Fe/CO/4	IR, MCD	C_{2v} ; $\angle$ C-Fe-C $\sim 120^\circ$	7, 15
$[Fe/CO/4]^-$	IR	C_{3v} ; $\angle$ C-Fe-C $\sim 100^\circ$	7
$[Fe/CO/4]^{2-}$	Mössbauer	T_d /izoelektronowy, izostrukturalny z Ni/CO/4/	23, 24
Fe/CO/5	IR, Rtg, Mössbauer, obliczenia	trwały D_{3h}	2-7, 23-27, 28-32
$[Fe/CO/6]^{2+}$			4
Fe ₂ /CO/8	IR		7
$[Fe_2/CO/8]^{2-}$		izoelektronowy z Co ₂ /CO/8; M-M=2,78 Å /dwie odmiany/	4, 32
Fe ₂ /CO/9	IR, Rtg, Mössbauer obliczenia	trwały, Co-O mostek; D_{3h} ; M-M=2,52 Å	2-7, 23, 33, 32
$[Fe_3/CO/11]^{2-}$	Rtg., Mössbauer	C-O mostek, M-M=2,685; 2,696; 2,577 Å	4, 6, 32
Fe ₃ /CO/12	IR, Rtg, Mössbauer	trwały, $C_{2v} \vee D_{3h}$; M-M=2,69; 2,65 Å	4-7, 23, 32, 34-36
$[Fe_4/CO/13]^{2-}$	Rtg.,	C-O mostek, M-M=2,58; 2,50 Å	4, 32

1.	2.	3.	4.
Ru/CO/5		D _{3h}	4
Ru ₃ /CO/12	IR, Rtg.	trwały D _{3h} M-M=2, 848 Å ^o	4-7, 32, 36, 37, 20
[Ru ₄ /CO/n] ^{x-}	Rtg.,	np. Ru ₄ /CO/13 H ₂ /C _s ; M-M=2,783 Å ^o Ru ₄ /CO/11/C ₈ H ₁₀ / /C _s ; M-M=2,755 Å ^o / Ru ₄ /CO/9/C ₁₃ H ₁₉ / /C _s ; M-M=2, 82 Å ^o /	32
Os/CO/4	IR		7
Os/CO/5	IR	D _{3h}	7
[Os/CO/6] ²⁺	IR		4
Os ₃ /CO/12	IR, Rtg.,	trwały D _{3h} M-M=2,88 Å ^o	4-7, 17, 18, 32, 38
Co/CO/	IR	C _{∞v}	7
Co/CO/2	IR	D _{∞h}	7
Co/CO/3	IR v ESR	C _{3v} v D _{3h}	7
Co/CO/4	IR, Raman	D _{2h} v C _{3v} ; * C-Co-C = 100°	7
[Co/CO/4] ⁻	IR, obliczenia	izostrukturalny, izoelektronowy z Ni/CO/4	4, 24 7
Co ₂ /CO/7	IR		
Co ₂ /CO/8	IR, Rtg, obliczenia	trwały: C _{2v} , mostek C-O; M-M=2,52 Å ^o dwa izomery	4-7, 12, 32
Co ₄ /CO/12	IR, Rtg, obliczenia	trwały; C _{3v} v T _d /izomery/; M-M=2,49 Å ^o mostek C-O M-CO _t =1, 83, M-CO _m =2,04 Å ^o	12, 16, 32, 34, 39-40, 95, 96
Co ₆ /CO/16			6

1.	2.	3.	4.
$\text{Rh}_2/\text{CO}/_8$	IR	bez grup C-O mostkowych	7
$[\text{Rh}_4/\text{CO}/_{11}]^{2-}$		C_{3v} ; M-M=2,75 Å, $\text{M}-\text{CO}_t = 1.80 \text{ Å}$; $\text{M}-\text{CO}_m = 2,11 \text{ Å}$	4, 6, 32
$\text{Rh}_4/\text{CO}/_{12}$	Rtg.,	trwały; C_{3v} ; mostek C-O; M-M=2, 73 Å	16, 34, 39, 40
$\text{Rh}_6/\text{CO}/_{16}$		mostek C-O; M-M=2, 78 Å	6, 32
$[\text{Rh}_{12}/\text{CO}/_{30}]^{2-}$		analog $\text{Rh}_6/\text{CO}/_{16}$	7
$\text{Ir}_2/\text{CO}/_8$		bez grup CO mostkowych	32, 38, 41
$\text{Ir}_4/\text{CO}/_{12}$	Rtg.,	trwały; T_d ; M-M=2, 68 Å; $\text{M}-\text{CO}=1,90 \text{ Å}$	6, 44
$\text{Ir}_6/\text{CO}/_{16}$			
$\text{Pd}/\text{CO}/$	IR	$\text{C}_{\infty v}$	7
$\text{Pd}/\text{CO}/_2$	IR	$\text{D}_{\infty h}$	7
$\text{Pd}/\text{CO}/_3$	IR	D_{3h}	7
$\text{Pd}/\text{CO}/_4$	IR Raman, obliczenia	trwały, T_d	7, 48, 49
$\text{Pt}/\text{CO}/$	IR	$\text{C}_{\infty v}$	7
$\text{Pt}/\text{CO}/_2$	IR	$\text{D}_{\infty h}$	7
$\text{Pt}/\text{CO}/_3$	IR	D_{3h}	7
$\text{Pt}/\text{CO}/_4$	IR, obliczenia	trwały, T_d	7, 49
$\text{Ni}/\text{CO}/_4$		trwały, T_d	patrz str. 18, 27

Oprócz wymienionych w tabeli 1 związków, otrzymano również szereg karbonylków mieszanych, zawierających różne ligandy /10/ /np. grupy aminowe, fosfinowe, węglowodorowe itd./, a także otrzymano wiele związków heterojądrowych, takich jak np. $\text{Me}_2\text{Me}'/\text{CO}/_{12}$ /Me, Me' = Fe, Ru, Os, Co/ /6, 50-52 /.

W pracy przedstawiono wyniki badań trwałych, neutralnych karbonylków żelaza, kobaltu i niklu, z tego względu, że istnieje stosunkowo duża liczba prac eksperymentalnych /możliwość weryfikacji wyników teoretycznych/, ponadto wiele własności tych związków można rozszerzyć na inne, poza tym miały ograniczone możliwości obliczeniowe /długie czasy obliczeń /tab. 2//.

Tabela 2. Czasy obliczeń różnych związków na MC - R - 32 programem CNDO

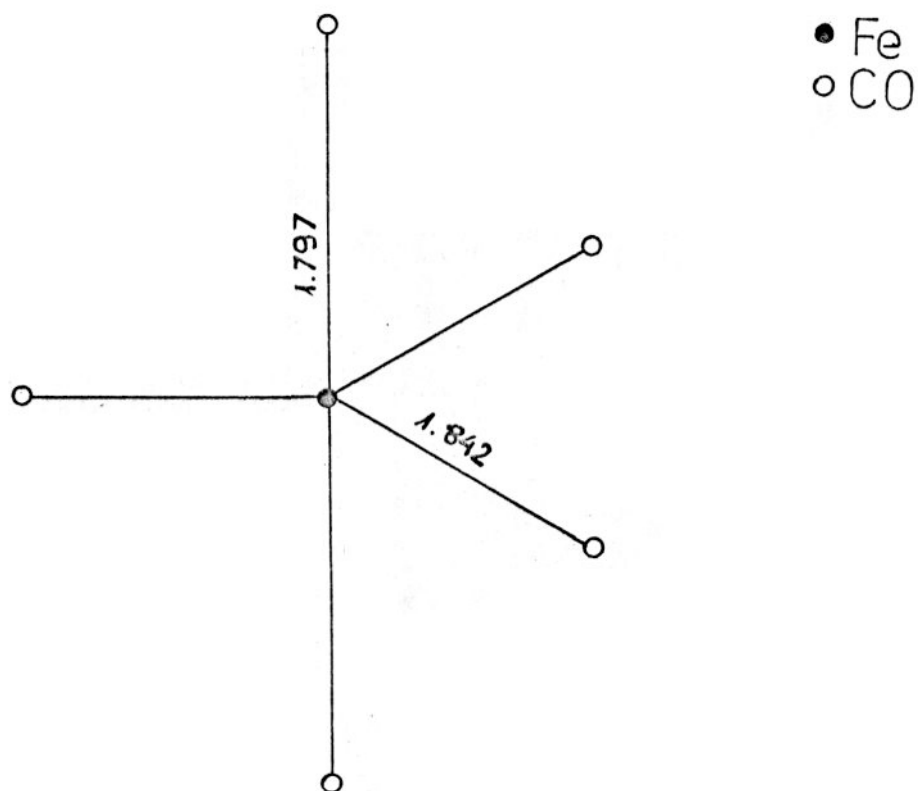
Związek	Baza [il. orbitali walenc.]	Czas jednej iteracji [sek]	Ilość iteracji do uzbliżnienia
H_2O	6	~1,5	6
$\text{Ni}/\text{CO}/_4$	41	30-40	25-30
$\text{Fe}/\text{CO}/_5$	49	50-100	30-40
$\text{Co}_2/\text{CO}/_8$	82	450-600	35-45
$\text{Fe}_2/\text{CO}/_9$	90	540-720	35-45
$\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$	123	1200-1800	35-45

Połączone wyniki badań widm IR, Ramana, NMR, spektroskopii Mössbauera itp., a przede wszystkim analizy rentgenograficznej dały w miarę pełny obraz struktur molekularnych poszczególnych związków. Potwierdziły również trwałość tylko części karbonylków

homojądrowych /7/, których budowa będzie omówiona w dalszym ciągu.

Wybrane karbonylki żelaza

Najdawniej znanym, a jednocześnie najprostszym i najdokładniej opisanym związkiem omawianej grupy jest $\text{Fe}(\text{CO})_5$ o symetrii grupy punktowej D_{3h} /rys. 2/.



Rys. 2. Struktura molekularna i odległości [Å] pięciokarbonylku żelaza.

Mimo tej "prostoty" dopiero kompleksowe badania tego związku doprowadziły do stwierdzenia, że posiada on strukturę bipiramidy trygonalnej, a nie jak początkowo przypuszczano /6/ piramidy tetragonalnej. Obliczenia kwantowomechaniczne /23-27/, będące potwierdzeniem analizy rentgenograficznej /28-30/ wykazały różny charakter wiązań z ligandami leżącymi na osi trójkrotnej w stosunku do wiązań w płaszczyźnie trzech grup karbonylowych. Dane eksperymentalne /23.34,35 / /tab. 3 / i obliczenia własne wskazują na pokrewieństwo między poszczególnymi karbonylkami żelaza. Budowę karbonylków jednordzeniowych można uzasadnić stosunkowo prosto, natomiast dużo trudniej określić czynniki decydujące o strukturze związków wielordzeniowych.

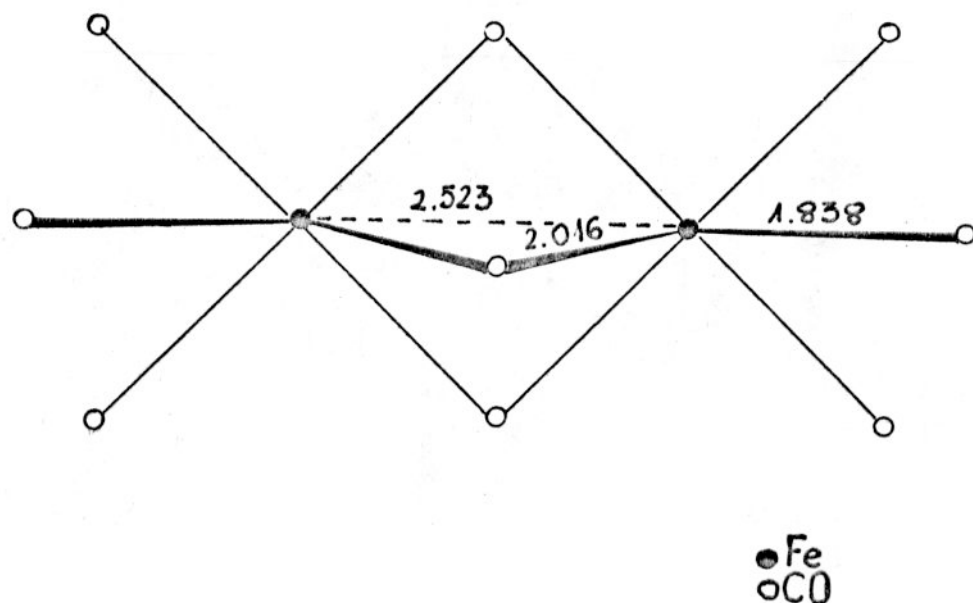
W opisie jakościowym można np. przyjąć, że w cząsteczce $\text{Fe}_2/\text{CO}/_9$ każda ze skrajnych /rys.3 / grup karbonylowych oddaje po dwa elektrony atomowi metalu, zaś grupy mostkowe po jednym. W wyniku tego, każdy atom ma 17 elektronów walencyjnych /8 własnych i 9 od ligandów/. Z drugiej strony wiadomo, że $\text{Fe}_2/\text{CO}/_9$ jest diamagnetykiem co świadczy o sparowaniu "nieparzystych" elektronów z utworzeniem wiązania Fe-Fe.

Dokładniejszy opis cząsteczki można uzyskać, korzystając z teorii pola ligandów, przyjmując oktaedryczne otoczenie każdego atomu żelaza. Będzie to jednak również tylko obraz przybliżony.

Wydaje się, że dopiero połączenia danych eksperymentalnych z obliczeniami teoretycznymi i porównanie z analogicznymi związkami może pomóc w ustaleniu prawidłowej struktury molekularnej i elektronowej związku.

Tabela 3. Wybrane odległości i kąty międzyatomowe w cząsteczkach
Fe/CO/5 , Fe₂/CO/9 i Fe₃/CO/12

WIĄZANIE	Długość wiązania [$\text{\AA}$] i wartość kąta		
	Fe/CO/5	Fe ₂ /CO/9	Fe ₃ /CO/12
Fe - C _{równik.}	1,842		
Fe - C _{osiowe}	1,797		
C - O _{równik.}	1,13		
C - O _{osiowe}	1,11		
Fe-Fe		2,523	2,558
Fe-C _{term.}		1,838	1,81
Fe-C _{mostk.}		2,016	2,11
C - O _{term.}		1,156	1,09
C - O _{mostk.}		1,176	1,13
KĄT			
C _{term.} -Fe-C _{term.}		96,1°	95,7°
Fe-C _{mostk.} -Fe		77,6°	77,2°
Fe - C - O _{term.}		177,1°	174,0°

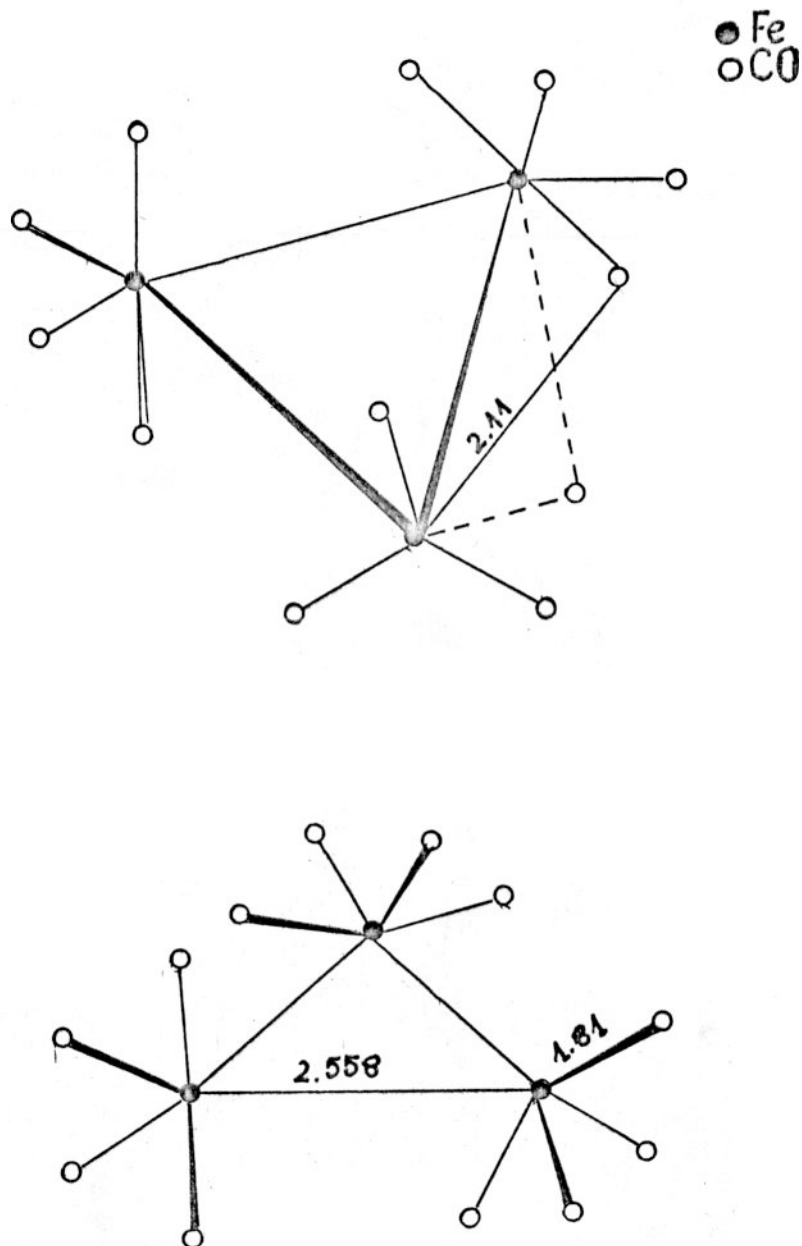


Rys. 3 Struktura dziewięciokarbonylku żelaza.

Odległości i kąty wg Cottona i wsp. /33/

Ostatnim w szeregu trwałych karbonylków żelaza jest trójrdzeniowy związek $\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$, który można uważać za pochodną $\text{Fe}_2/\text{CO}/_9$, powstałą przez zastąpienie karbonylowej grupy mostkowej - ugrupowaniem $\text{Fe}/\text{CO}/_4$. Interesujących danych o strukturze $\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$ dostarcza analiza widma IR tego związku /6/. W widmie tym występują linie odpowiadające grupom mostkowym CO, ale są one znacznie słabsze od oczekiwanych /dla założonej struktury/. Wynika stąd możliwość występowania dwóch odmian tautomerycznych będących w równowadze w roztworze /rys.4 / /w roztworze dwuchlorometanu, w temp. 200K , intensywność linii odpowiadających grupom

CO znacznie wzrasta/ /6/.



Rys. 4. Odmiany tautomeryczne $\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$

a/ C_{2v}

b/ D_{3h}

Odległości wg /33-35/

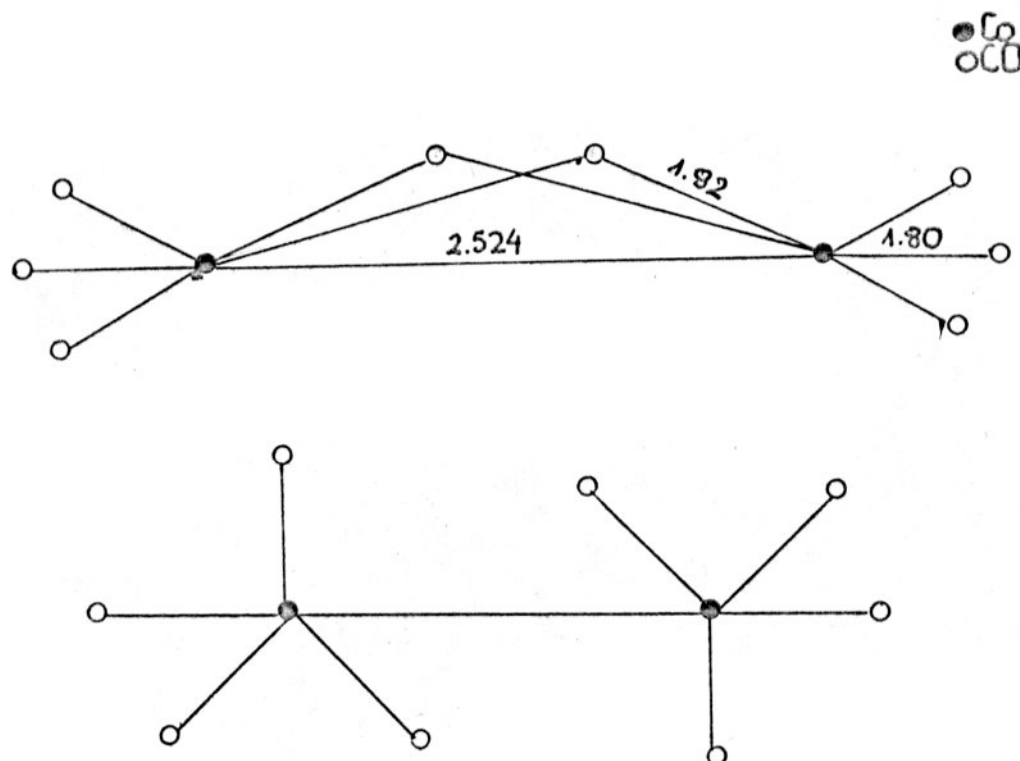
Ze względu na budowę i szczególnie interesujące własności /zdolność kompleksowania/ należy wspomnieć o kilku jonach karbonylkowych takich jak $[\text{Fe}/\text{CO}/_4]^{2-}$ /izostrukturalny i izoelektronowy

z Ni/CO/_4 /, $[\text{Fe}_2/\text{CO/}_8]^{2-}$ /izoelektronowy z $\text{Co}_2/\text{CO/}_8$, ale różniący się od niego strukturą molekularną/, oraz $[\text{Fe}_3/\text{CO/}_{11}]^{2-}$, o których bliższe dane można uzyskać z prac Abel'a i Stone'a /4,6/, Herbera i wsp. /23/, Hilliera /24/.

Wybrane karbonylki kobaltu

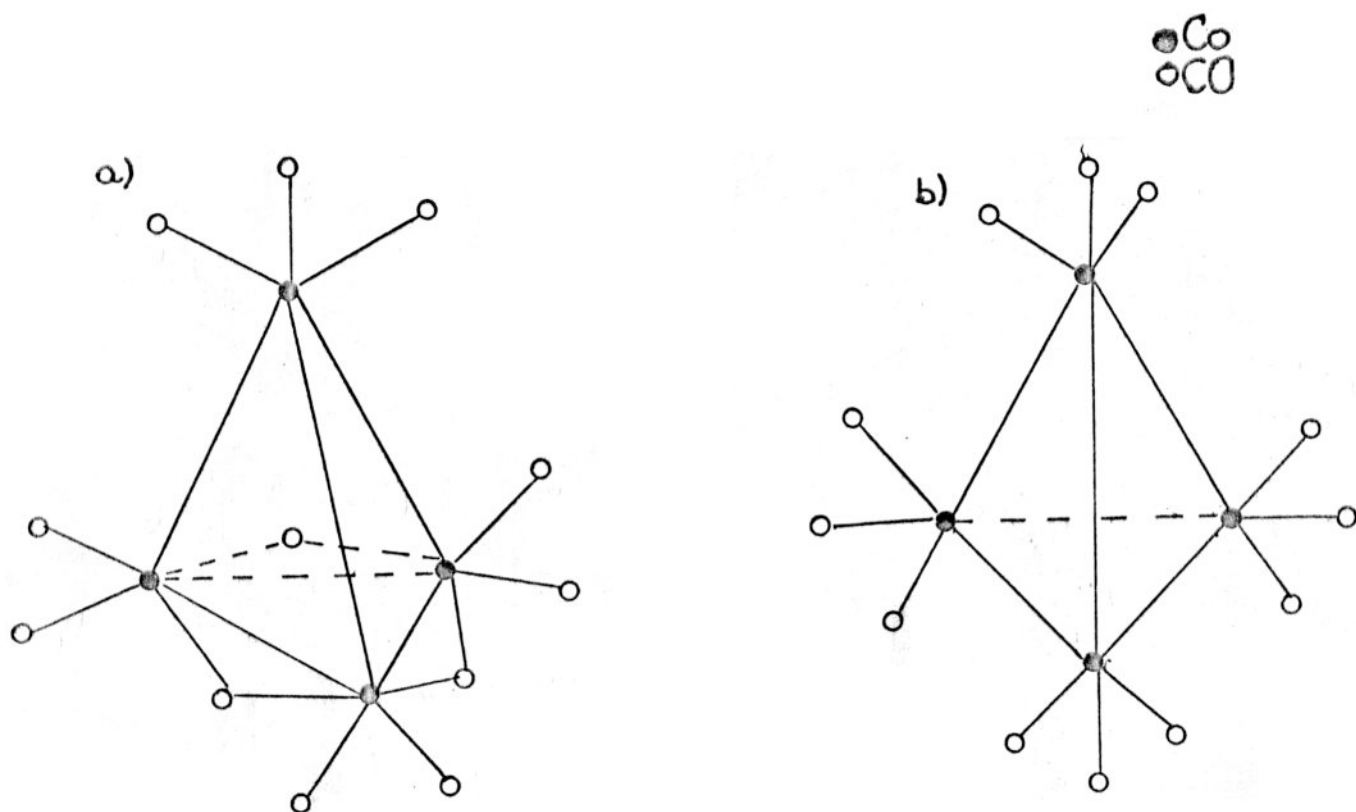
Kobalt nie tworzy trwałych, obojętnych karbonylków jednordzeniowych. Istnieje natomiast szereg pochodnych karbonylków jednordzeniowych, które dla uzyskania odpowiedniej konfiguracji pobierają dodatkowy elektron. Najprostszym z nich jest jon $[\text{Co/CO/}_4]^-$ izoelektronowy i izostrukтурalny z Ni/CO/_4 .

Analiza widma IR /6/ wykazała istnienie dwóch odmian tautomerycznych $\text{Co}_2/\text{CO/}_8$, które występują w równowadze w roztworze / w temp. pokojowej/ w stosunku 45 /odmiana "bez mostka"/: 55 /odmiana "z mostkiem"/ /rys. 5 /



Rys. 5 Odmiany tautomeryczne $\text{Co}_2/\text{CO/}_8$
a/ bez mostka b/ z mostkiem
odległości wg /4-7,12/.

Podobnie, dwie formy, naturalnie trwałe, stwierdzono dla czterordzeniowego $\text{Co}_4/\text{CO}/_{12}$ /6/ /rys. 6 /



Rys. 6 Odmiany tautomeryczne $\text{Co}_4/\text{CO}/_{12}$

a/ C_{3v}

b/ T_d

Związki kobaltu dwu- i czterordzeniowe są jak dotychczas jedynymi wielordzeniowymi karbonylkami, dla których wykonano dokładniejsze niż EHT obliczenia teoretyczne /CNDO/ /12,21,22/.

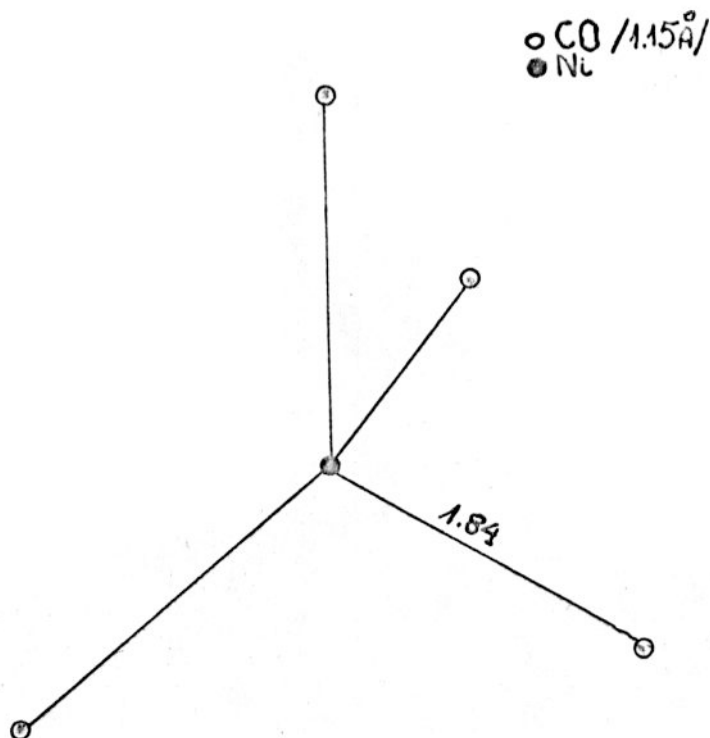
Ze względu na analogie odpowiednich związków żelazowców i platynowców otrzymane wyniki mogą stanowić materiał porównawczy /np. $\text{Fe}_2/\text{CO}/_9$ i $\text{Co}_2/\text{CO}/_8$, $\text{Co}_4/\text{CO}/_{12}$ i $\text{Rh}_4/\text{CO}/_{12}$, $\text{Ir}_4/\text{CO}/_{12}$ itp./ zarówno w ocenie struktury badanych związków, jak i ulepszenia metod obliczeniowych /parametryzacje/.

Dwurdzeniowy karbonylek kobaltu przyłącza dodatkową grupę CO, prawdopodobnie słabo związaną z oboma atomami Co, co powoduje powstanie związku o strukturze analogicznej do $\text{Fe}_2/\text{CO}/_9$ /możliwe również, że tworzy się nietrwała sól o wzorze $[\text{Co}/\text{CO}/_5]^+ [\text{Co}/\text{CO}/_4]^-$.

Podobnie jak w przypadku związków żelaza, otrzymano szereg karbonylowych związków kompleksowych kobaltu /30,53/ /np. kompleksy typu $[\text{CoB}_6]^{2+} [\text{Co}/\text{CO}/_4]^-$ lub $[\text{B Co}/\text{CO}/_4]^+ [\text{Co}/\text{CO}/_4]^-$.

Czterokarbonylki niklu, platyny i palladu

Omawiane karbonylki mają regularną strukturę tetraedryczną grupy punktowej Td /rys.7 /, w której metal związany jest z czterema równocennymi grupami karbonylowymi /7,42, 48,49/.



Rys. 7 Struktura molekularna $\text{Ni}/\text{CO}/_4$.

Odległości wg/42/.

Ze względu na znacznie wyższe wartości energii jonizacji stanów $d^{10} \rightarrow d^9$, które odpowiednio dla Ni, Pd i Pt wynoszą 4,38 eV, 8,33 eV i 8,20 eV otrzymanie Pd/CO_4 i Pt/CO_4 jest dużo trudniejsze.

Jak już wspomniano Ni/CO_4 był najwcześniej otrzymanym karbonylką /1/ i w związku z tym został najdokładniej zbadany zarówno metodami eksperymentalnymi np. rentgenograficznie /42/, dyfrakcją elektronową /54/, IR /55/, kalorymetrycznie /56/, jak i teoretycznie - różnymi metodami chemii kwantowej:

EHT /24,25, 27, 45/, INDO /46/, X_{α} /47/, ab initio /43,44,48,49 / i w związku z tym autor wybrał ten związek jako jeden z wzorców oceny jakości zastosowanej metody obliczeniowej.

Demuyne /48/ i Osman /49/ jako pierwsi /1976-1977/ przeprowadzili obliczenia struktury elektronowej Pt/CO_4 i Pd/CO_4 metodą ab initio, przy czym wyniki porównywali z obliczeniami karbonylku niklu.

Oprócz wymienionych poznano szereg kompleksów karbonylkowych Ni, Pd i Pt /4, 57, 11/.

Karbonylki rutenu, osmu, rodu i irydu

Wymienione metale tworzą wielordzeniowe karbonylki: analogi żelaza /Ru, Os/ tworzą związki trójrdeniowe typu Me_3/CO_{12} , zaś kobaltu /Rh, Ir/ - typu Me_4/CO_{12} , jednakże trudno wyjaśnić dość znaczne różnice w strukturze molekularnej między nimi /tab.4 /

Tabela 4. Symetria wielordzeniowych karbonylków VIII gr.
układu okresowego pierwiastków

Związek	$\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$	$\text{Ru}_3/\text{CO}/_{12}$	$\text{Os}_3/\text{CO}/_{12}$
Symetria grupy punktowej	$\text{C}_{2v}/\text{D}_{3h}/$	D_{3h}	D_{3h}

Związek	$\text{Co}_4/\text{CO}/_{12}$	$\text{Rh}_4/\text{CO}/_{12}$	$\text{Ir}_4/\text{CO}/_{12}$
Symetria grupy punktowej	$\text{C}_{3v}/\text{T}_d/$	C_{3v}	T_d

Różnice w budowie tych karbonylków polegają na możliwości tworzenia połączeń mostkowych Me-CO-Me, przy czym zdolność tworzenia tych wiązań maleje ze wzrostem masy atomowej /w okresie/.

Dotychczas nie otrzymano neutralnych karbonylków pięciordzeniowych tych metali, znane są zaś związki o wzorze $\text{Me}_6/\text{CO}/_{16}$ /Me = Co, Rh, Ir/ /58-60/.

Rozwój techniki komputerowej umożliwi dokładniejsze poznanie tych połączeń. Obecnie czynione są pierwsze próby obliczeń struktury elektronowej przy pomocy półempirycznych metod chemii kwantowej /EHT /36/, CNDO /12,21//, a przecież szczególnie interesującymi są pochodne tych karbonylków z różnymi ligandami.

Własności:

Widma IR, Ramana, NMR; wyniki badania teoretycznego struktury karbonylków, widma Mössbauera.

Widma IR

Od początku badań karbonylków metali przejściowych widma absorpcyjne w podczerwieni rozstrzygały o przyjęciu określonej struktury. Analiza widm IR w izolowanych matrycach, przeprowadzona szczegółowo przez Burdett'a /7/ dostarczyła wielu danych dotyczących zarówno geometrii tych związków, jak i reaktywności, trwałości, struktury elektronowej itd., a ponadto stanowiła pierwszą próbę powiązania wyników eksperymentalnych z uzasadnieniem teoretycznym. Autor wykorzystał wyniki metody EHT i modelu nakładania kąтового /AOM/.

Dla całej grupy karbonylków metali przejściowych i ich pochodnych otrzymano charakterystyczne częstości drgań rozciągających grupy karbonylowej w zakresie $2150-1650\text{ cm}^{-1}$ /61-63/.

W przypadku karbonylków wielordzeniowych występują dwa pasma, odpowiadające drganiom grup mostkowych C-O / $1900-1800\text{ cm}^{-1}$ / i terminalnych / $2050-1900\text{ cm}^{-1}$ / . Właśnie badania widm podczerwonych w różnych stanach skupienia wykazały istnienie odmian tautomerycznych $\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$ /62-63/, $\text{Co}_2/\text{CO}/_8$ /64/ i $\text{Co}_4/\text{CO}/_{12}$ /95-96/.

Uzupełnieniem badań IR są często widma Ramana. Np. w przypadku cząsteczki $\text{Fe}/\text{CO}/_5$ obserwuje się 13 linii leżących w zakresie $2114-68\text{ cm}^{-1}$ /65/, odpowiadających trzynastu głównym drganiom wynikającym z przyjęcia symetrii grupy punktowej D_{3h} tego karbonylku.

Widma NMR

Większość karbonylków metali przejściowych i ich pochodnych jest diamagnetyczna. Badania podatności magnetycznej wykazały istnienie jedynie niewielkiej grupy paramagnetycznych kompleksów /np. $[\pi - C_6H_6Co/3/CO/2]^+$, $[\pi - C_5H_5Ni/3/CO/2]$.

Widma NMR wykonano głównie dla karbonylkowych związków metali z podstawnikami organicznymi lub dla wodorokarbonylków /66/.

Dla $Fe/CO/5$ badania rezonansu ^{13}C niespodziewanie wykazują istnienie tylko jednej linii, zamiast spodziewanych - dwóch /67/ o intensywnościach w stosunku 3:2 /dla założonej symetrii D_{3h} /. Można to wyjaśnić małym przesunięciem chemicznym w stosunku do rozdzielności spektralnej.

Cotton i współautorzy /66/ badali rozdzielność jąder ^{13}C i ^{17}O w widmach $Fe/CO/5$, $Ni/CO/4$, $Fe/CO/2/NO/2$ i $Co/CO/3NO$.

Mały zakres przesunięć chemicznych dla tych związków wskazuje na niewielki wpływ wiązania grupy karbonylowej z metalem na wiązanie w samej grupie CO.

Johnson i wsp. /16/ wykorzystali widma NMR do analizy struktury molekularnej $Co_4/CO/12$.

Badając rezonans ^{59}Co /w rozpuszczalnikach węglowodorowych/ potwierdzili istnienie odmian tautomerycznych tego związku /dwie linie o intensywnościach w stosunku 3:1/. Przeprowadzili ponadto analizę widm molekuł typu $Me_4/CO/12$ i $Me_4/CO/12-nL_n$ / $n=2,3,4$; $Me = Co, Rh, Ir$; $L = PPh_3, PMePh_2$ /, zajmując się głównie określeniem trwałości poszczególnych związków. Korzystając z diagramów energetycznych autorzy wskazali centra aktywne w związkach i najbardziej trwałe kompleksy z ligandami organicznymi. Najciekawsze badania struktury $Fe_3/CO/12$ w różnych stanach skupienia przedstawił Dorn i wsp. /68/.

Widma Mössbauera.

Nowe światło na budowę związków kompleksowych, szczególnie żelaza, rzuciły badania widm Mössbauera.

Na podstawie ich wyników nie można wprawdzie było przesądzić o sposobie związania poszczególnych atomów metalu, ale stanowiły znakomite uzupełnienie innych badań. Pozwalają one np. wysnuć wniosek, że jeden z atomów żelaza w $\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$ jest sprzężony w tych związkach inaczej niż pozostałe.

Herber i współaut. /23/ wykonali, badając strukturę i charakter wiązań, pomiary efektu Mössbauera. Jako absorberów używano kolejno $\text{Fe}/\text{CO}/_5$, $\text{Fe}_2/\text{CO}/_9$, $\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$ i $\text{Fe}/\text{CO}/_4\text{J}_2$. Wszystkie związki wykazały absorpcję rezonansową promieniowania γ o energii przejścia 14,4 KeV w temp. 78K.

Wartości dwóch zasadniczych parametrów widm Mössbauera /przesunięcie izomeryczne i rozszczepienie kwadrupolowe/ dla $\text{Fe}/\text{CO}/_3$ i $\text{Fe}_2/\text{CO}/_9$ /tabela w dalszej części pracy/ są zgodne z założoną strukturą. Dane dla $\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$ "sugerują" liniowe ułożenie atomów żelaza !!! Autor niniejszej pracy powtórnie wykonał widmo dwunastokarbonylku żelaza /omówiono w dalszej części pracy/.

Wyznaczenie parametrów Mössbauera daje cenne informacje na temat charakteru wiązań, struktury molekularnej, rozkładu wewnętrznych pól elektrycznych i magnetycznych. Obecnie czynione są próby / 69 - 75/ teoretycznego, ilościowego wyjaśnienia obserwowanych widm metodami chemii kwantowej, co stanowi kolejny etap zastosowań tych metod, jak i rozszerza poznanie badanych związków, co było kolejnym celem autora.

Wyniki teoretycznego badania struktury karbonylków.

Szybki rozwój możliwości obliczeniowych związany z postępowaniem w technice obliczeń komputerowych spowodował, że w ostatnich latach powstaje wiele prac dotyczących struktury molekularnej i elektronowej związków wielordzeniowych, w tym karbonylków metali przejściowych. Większość wyników uzyskano na podstawie obliczeń przeprowadzonych przy pomocy rozszerzonej metody Hückel'a /EHT/ /24-27, 45/. Bardziej zaawansowane metody chemii kwantowej /INDO /46/, X_{α} /47/, ab initio /43, 44, 48, 49/ wykorzystano jedynie do badania kompleksów jednordzeniowych z powodu wymiaru niezbędnej do obliczeń bazy funkcyjnej.

Tyler i wsp. /36/ badali karbonylki trójrdeniowe o wzorze $Me_3/CO/_{12}$ / $Me = Fe, Ru, Os$ / przy pomocy metody EHT, przy czym wyniki porównywali z danymi otrzymanymi na podstawie analizy widm IR.

Większość z dotychczasowych obliczeń miała na celu optymalizację geometrii poszczególnych cząsteczek, choć nie stanowiła pełnej analizy konformacyjnej. Prace z tej dziedziny opublikowali Huber /76/, Van Liesburg /77/ i Elian /45/, którzy analizowali, stosując metodę EHT poziomy energetyczne, oddziaływanie metali z różnymi ligandami i charakter wiązań w związkach o wzorze $Me/CO/x$ / Me - metale d - elektronowe, $x = 3, 4, 5$ /.

Wyniki uzyskane przez autorów świadczą o tym, że pomimo pewnych różnic, obserwuje się dobrą zgodność teorii i eksperymentu.

Różnice mogą wynikać z niedoskonałości metody EHT, w której minimum energii, w zależności od założonej parametryzacji może być osiągnięte dla różnych konfiguracji. Należy podkreślić, że obliczenia na poziomie EHT mogą stanowić uzupełnienie eksperymentu

i ewentualnie jego potwierdzenie. Jednakże interpretację ilościową mogą dać dopiero metody bardziej zaawansowane /CNDO, INDO, ab initio/.

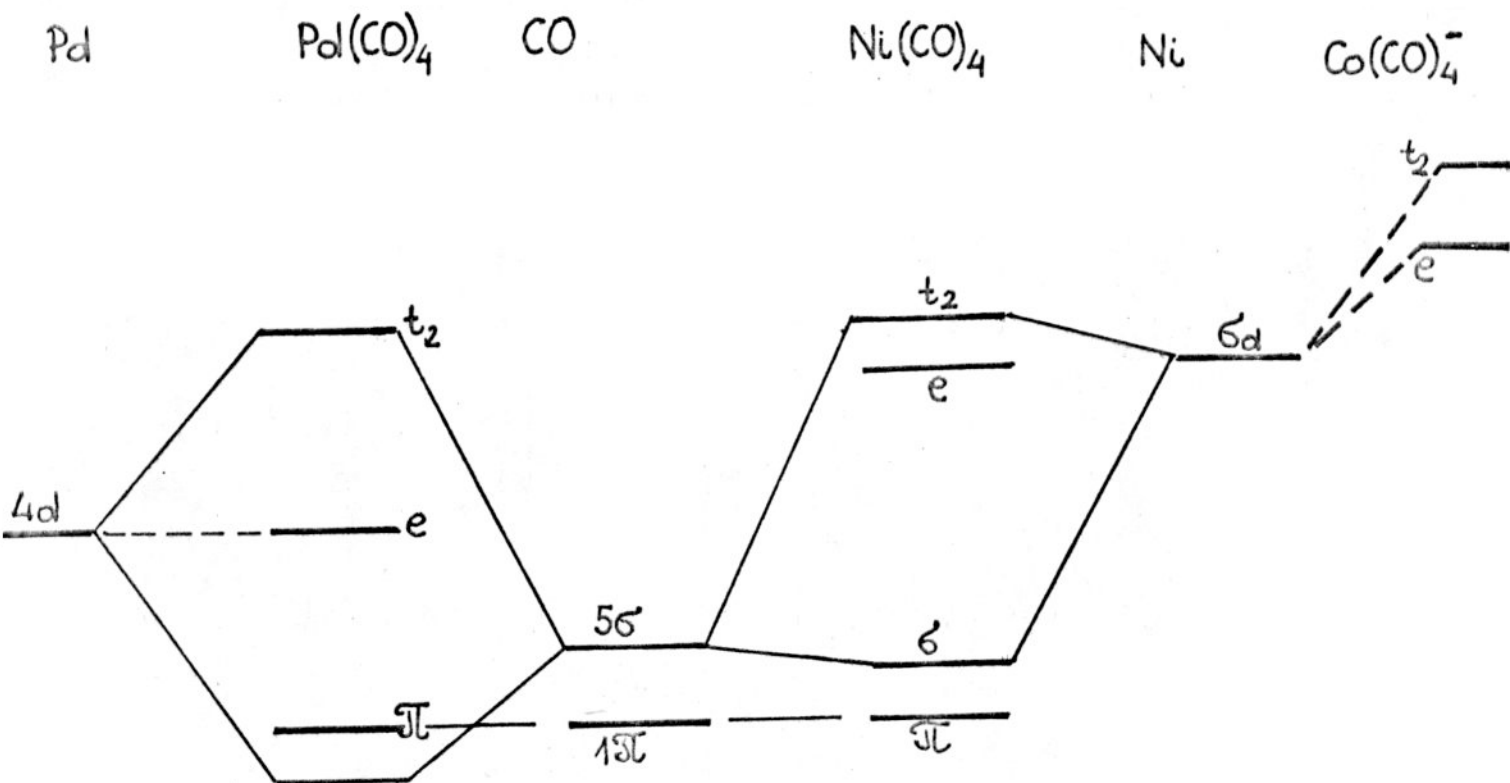
Nieco inny sposób przewidywania struktury molekularnej przyjął Burdett, który stosując tzw. model nakładania kąowego /AOM/ i własne obliczenia EHT /27/ otrzymał diagramy orbitali molekularnych, pokazujące oddziaływanie orbitali σ -ligandów i d - metalu dla różnych geometrii cząsteczek. Autor ten podał także wartości energii stabilizacji orbitalami d dla różnych struktur. Obliczenia prowadził dla związków kompleksowych o wzorze $Me/CO/x$ / $x = 2-6$, Me - metale $d^5 - d^{10}$ elektronowe/, uzyskując dobrą zgodność wyników z danymi eksperymentalnymi. Jak wcześniej wspomniano, najobszerniejszą literaturę dotyczącą obliczeń struktury elektronowej mają karbonylki jednordzeniowe. Karbonylek niklu, ze względu na to, że był obiektem obliczeń, w których wykorzystano wiele metod chemii kwantowej /EHT, INDO /46/, X_α /47/, ab initio /43-44/ w różnych bazach, ab initio z pseudopotencjałami /48-49// może być dobrym odnośnikiem do oceny przydatności innych metod czy nowych parametryzacji. W niniejszej pracy przeprowadziłem również obliczenia struktury elektronowej $Ni/CO/4$ i wyniki porównane z opublikowanymi przez Demu^ućka i wsp. /48/, Osmana i wsp. /49/, Wei i wsp. /34/, Freunda i wsp. /12/ przedstawiłem w tabeli 5.

Tabela 5.

Porównanie obsadzonych energii orbitalnych dla Ni/CO/4, Pd/CO/4 i Pt/CO/4

MO	Energia [a.u.] Ni/CO/4 /ab initio/ [43]	MO	Energia [a.u.] Ni/CO/4 /ab initio/ [49]	MO	Energia [a.u.] Ni/CO/4 /ab initio/ [44]	MO	Energia [a.u.] Ni/CO/4 /CNDO/ [42]	MO	Energia [a.u.] Pd/CO/4 /ab initio/ [48]	MO	Energia [a.u.] Pt/CO/4 /ab initio/ [48,49]	MO	Energia [a.u.] Ni/CO/4 /CNDO/ obliczenia własne	Energia [eV] Ni/CO/4 /CNDO/ obliczenia własne
5t ₂	-1,585	5t ₂	-1,533	5t ₂	-1,530	5t ₂	-1,6890	7t ₂	-1,520	10t ₂	-1,504	5t ₂	-1,5451	-42,0447
6a ₁	-1,574	6a ₁	-1,531	6a ₁	-1,530	6a ₁	-1,6754	7a ₁	-1,518	9a ₁	-1,504	6a ₁	-1,5450	-42,0420
7a ₁	-0,855	7a ₁	-0,859	7a ₁	-0,809	7a ₁	-1,1224	8a ₁	-0,926	10a ₁	-0,868	7a ₁	-0,9017	-24,5367
6t ₂	-0,830	6t ₂	-0,857	6t ₂	-0,793	6t ₂	-0,9217	8t ₂	-0,867	11t ₂	-0,841	6t ₂	-0,8888	-24,1857
8a ₁	-0,720	1e	-0,687	8a ₁	-0,693	8a ₁	-0,8284	9a ₁	-0,745	11a ₁	-0,728	8a ₁	-0,7924	-21,5625
7t ₂	-0,697	7t ₂	-0,687	1e	-0,665	1e	-0,8201	9t ₂	-0,718	12t ₂	-0,681	1e	-0,7678	-20,8931
1e	-0,697	8t ₂	-0,682	7t ₂	-0,662	7t ₂	-0,8145	2e	-0,684	3e	-0,664	7t ₂	-0,7677	-20,8904
1t ₁	-0,687	1t ₁	-0,675	1t ₁	-0,653	1t ₁	-0,7803	10t ₂	-0,693	13t ₂	-0,663	1t ₁	-0,7431	-20,2210
8t ₂	-0,679	8a ₁	-0,671	8t ₂	-0,644	8t ₂	-0,6889	1t ₁	-0,668	2t ₁	-0,653	8t ₂	-0,7311	-19,8944
2e	-0,496	2e	-0,479	2e	-0,471	2e	-0,4186	11t ₂	-0,467	14t ₂	-0,425	2e	-0,4957	-13,4888
9t ₂	-0,429	9t ₂	-0,391	9t ₂	-0,395	9t ₂	-0,3295	3e	-0,300	4e	-0,259	9t ₂	-0,4220	-11,4833
												3e	-0,4134	-11,2504
												10t ₂	-0,3825	-10,4106
												2t ₁	-0,3590	-9,7699

Jak widać energie orbitali molekularnych w jednordzeniowych karbonylkach Ni, Pd i Pt są bardzo podobne. Różnice występują dopiero w sekwencji dwóch najwyższych obsadzonych orbitali molekularnych. Dla Ni/CO/_4 i Pd/CO/_4 zmienia się kolejność orbitali ligandów σ i π . W Ni/CO/_4 orbitali wiążący σ o symetrii $8t_2$ leży wyżej niż orbitale π ligandów, podczas gdy w Pd/CO/_4 odpowiedni orbital o symetrii $9t_2$ jest poniżej orbitali π . Demuynck /48/ tłumaczy to niższą energią orbitali 4d palladu w stosunku do orbitali 3d niklu /rys. 8/. Metoda CNDO "odtworzyła" prawidłowo kolejność MO i energie trzech najwyższych orbitali, nastąpiło zaś zaniżenie pozostałych energii.



Rys. 8 Uproszczony diagram oddziaływań dla Ni/CO/_4 , Pd/CO/_4 i Co/CO/_4^- /49, obliczenia własne/

Freund i Hohlneicher/12,21/przeprowadzili obliczenia w oparciu o schemat CNDO dla szeregu karbonylków manganu i kobaltu. Autorzy zastosowali parametry CNDO/2 dla ligandów, zaś dla metalu przejściowych optymalizowali parametry dopasowując ładunki na atomach i rozszczepienia orbitalne do wyników uzyskanych metodą ab initio dla jednordzeniowych związków kompleksowych. Podobnie uzyskali wykładniki STO i parametry rezonansowe. Autorzy cytowanej pracy opublikowali / 22 / ponadto wyniki własnych prac eksperymentalnych dotyczących spektroskopii fotoelektronowej. Porównanie otrzymanych teoretycznie rozkładów ładunku i struktury elektronowej z wynikami eksperymentalnymi wykazały poprawność parametryzacji Freunda i Hohlneichera. Moje próby wykorzystania tej parametryzacji dla swych związków, a także Brągla i Czerwińskiego /81,85/ świadczą o możliwości wykorzystania tych parametrów jedynie do wąskiej grupy związków. W pracy próbowałem zastosować znane parametryzacje CNDO/2, CNDO/S, Freunda, Di Sipio/78, 79/, Kai/80/, Böhma /84 /, Clacka i wsp. /82 /, Serafiniego i wsp. /83 /, Zieglera /46 / i in. Ostatecznie zdecydowałem się na zaproponowanie własnych parametrów, których dobór opiszę w dalszej części pracy.

Zastosowanie metody CNDO do wielordzeniowych związków kompleksowych

Założenia metody CNDO

Metodę półempiryczną typu SCF LCAOMO otrzymujemy ze schematu ab initio przez zaniedbanie pewnych elementów oraz oszacowanie większości pozostałych elementów w sposób empiryczny. Podstawą metod półempirycznych jest podział elektronów molekuly

na dwa podzbiory: jeden, do którego zalicza się elektrony powłok wewnętrznych wszystkich atomów danej molekuly, oraz drugi - obejmujący elektrony walencyjne atomów. Zakłada się ponadto separowalność obu podzbiorów. Stosując przybliżenie jednoelektronowe funkcją falową molekuly można zapisać w postaci antysymetryzowanego iloczynu funkcji opisującej elektrony wewnętrzne i opisujące elektrony powłok walencyjnych.

Elektrony powłok wewnętrznych można wyeliminować /przybliżenie Goeppert-Mayer-Sklara/ zastępując ładunki jąder ładunkami odpowiednich rdzeni atomowych. Wówczas zdefiniowany następujący operator $\hat{H}^n/1/$ /część jednoelektronowa hamiltonianu molekuly/

$$\hat{H}^n = \sum_{i=1}^{2n} h(i)$$

$$h(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^n \frac{Z_A}{r_{Ai}}$$

można zastąpić operatorem rdzeniowym $\hat{H}^{core}/1/$:

$$\hat{H}^{core}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{k=1}^n \frac{Z_k}{r_{1k}} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{k=1}^n V_k$$

$\hat{H}^{core}/1/$ jest operatorem energii całkowitej pojedynczego elektronu w polu n-rdzeni, z których każdy ma ładunek Z_k , n - liczbą jąder w układzie, ∇_1 - gradientem wyznaczonym we współrzędnych elektronu 1.

Opisane podejście jest treścią tzw. przybliżenia powłok walencyjnych /AVE/. Zapis równań Hartree-Focka-Roothana dla elektronów walencyjnych wymaga dalszych uproszczeń, gdyż ilość całek molek-

larnych, które należałoby wyliczyć /szczególnie dla dużych związków kompleksowych/ jest nadal bardzo wielka.

Dla wielu metod półempirycznych kryterium podziału stanowi zakres stosowania tzw. przybliżenie zerowego przenikania różniczkowego /ZDO/, zgodnie z którym przyjmuje się, że:

$$\Psi_{\alpha A}(1) \Psi_{\beta B}(1) = 0 \quad \alpha A \neq \beta B$$

gdzie $\Psi_{\alpha A}, \Psi_{\beta B}$

Kolejne, półempiryczne schematy metody Hartree-Focka /NDDO, INDO, CNDO/ różnią się założeniami dotyczącymi całek dwuelektronowych, całek nakrywania, przy czym metoda CNDO w pełni korzysta z przybliżenia ZDO, co można przedstawić następującymi równaniami dla całek nakrywania :

$$S_{\alpha A \beta B} = S_{\alpha \beta} S_{AB}$$

oraz dla całek dwuelektronowych:

$$(\alpha A \beta B | \gamma C \delta D) = (\alpha A \alpha A | \gamma C \gamma C) \delta_{AB} \delta_{CD} \delta_{\alpha \beta} \delta_{\gamma \delta}$$

Jak widać w wymienionych powyżej metodach całkowicie eliminuje się nediagonalne całki nakrywania, co prowadzi do wniosku, że orbitale atomowe traktowane są tak jak gdyby były wzajemnie ortogonalne, ponadto wszystkie całki trój- i czterocentrowe dwuelektronowe. Z całek jedno- i dwucentrowych pozostają jedynie całki kulombowskie przy czym przyjmuje się ich całkowitą niezależność od typu orbitalu atomowego, tzn.:

$$(\alpha A \alpha A | \beta B \beta B) = \gamma_{AA}$$

$$(\alpha A \alpha A | \beta A \beta A) = \gamma_{AA}$$

Z kolei dla całek $(\mathcal{A}|V_B|\beta A)$, które występują w elementach macierзовых hamiltonianu rdzeniowego $\hat{H}_{\mathcal{A}\beta\beta}^{\text{core}}$,

gdzie:

$$\hat{H}_{\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{A}}^{\text{core}} = U_{\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{A}} - \sum_{B \neq A} (\mathcal{A}|V_B|\mathcal{A})$$

$$\hat{H}_{\mathcal{A}\beta\beta}^{\text{core}} = - \sum_{B \neq A} (\mathcal{A}|V_B|\mathcal{A})$$

gdzie wprowadzono oznaczenia:

$$U_{\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{A}} = (\mathcal{A} | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - V_A | \mathcal{A})$$

przyjmuje się przybliżenie ZDO.

Dla zachowania niezmienniczości zakładamy, że całka $(\mathcal{A}|V_B|\beta A)$ nie zależy od typu orbitalu atomowego.

Elementy hamiltonianu rdzeniowego traktuje się jako wielkości dwucentrowe, tzn. że:

$$\hat{H}_{\mathcal{A}\beta\beta}^{\text{core}} = \beta_{\mathcal{A}\beta\beta}$$

gdzie

$$\beta_{\mathcal{A}\beta\beta} = (\mathcal{A} | -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - V_A - V_B | \beta\beta)$$

Wielkość $\beta_{\mathcal{A}\beta\beta}$ jest jednym z empirycznych parametrów omawianej metody.

Uwzględniając wszystkie wymienione założenia w równaniach metody Hartree-Focka-Roothaana otrzymuje się wyrażenia na elementy macierзовe operatora HFR w przybliżeniu metody CNDO w stosunkowo prostej postaci:

$$F_{\mathcal{A}\mathcal{A}} = U_{\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{A}} + P_{AA}\chi_{AA} - \frac{1}{2} P_{\mathcal{A}\mathcal{A}\mathcal{A}}\chi_{AA} + \sum_{B \neq A} (P_{BB}\chi_{AB} - V_{AB})$$

$$F_{\alpha A \beta A} = -\frac{1}{2} P_{\alpha A \beta A} \chi_{AA} \quad \alpha A \neq \beta A$$

$$F_{\alpha A \beta B} = \beta_{\alpha A \beta B} - \frac{1}{2} P_{\alpha A \beta B} \chi_{AB} \quad \alpha A \neq \beta B$$

$$P_{\alpha A \beta B} = 2 \sum_i^{z\alpha j.} C_{\alpha A, i}^* C_{\beta B, i}$$

W praktyce obliczeniowej metody CNDO, mającej najmniej wśród proponowanych schematów, całek koniecznych do obliczenia, szacowanie empiryczne dotyczy takich parametrów jak:

$$U_{\alpha A \alpha A}, \beta_{\alpha A \beta B}, \chi_{AA}, \chi_{AB}, V_{AB}$$

W rezultacie otrzymane wyrażenia wprowadzone do równań metody HFR:

$$\sum_A \sum_{\alpha} C_{\alpha A, i} F_{\beta \beta A \alpha} = \sum_A \sum_{\alpha} C_{\alpha A, i} E_i S_{\beta \beta A \alpha}$$

pozwalają na obliczenie energii orbitalnych. Jak widać elementy macierzowe operatora $\hat{F}$ zależą od współczynników rozwinięcia w funkcje bazy, które otrzymuje się drogą samouzgodnienia, rozwiązując wielokrotnie powyższy układ równań. W stosowanych zwykle metodach obliczeniowych orbital molekularny /MO/ Ψ_i przedstawia się w postaci liniowej kombinacji atomowych orbitali walencyjnych /LCAO/ χ_p :

$$\Psi_i = \sum_A \sum_{\alpha} C_{\alpha A, i} \chi_{\alpha A}$$

przy czym sumowanie przebiega po wszystkich atomach w cząsteczce. Energiom orbitalnym zajętych MO E_i , można wg Koopmansa przypisać sens fizyczny /w układach zamkniętopowłokowych energia potrzebna do jonizacji elektronu z i -tego orbitalu molekularnego, bez zmiany geometrii cząsteczki jest równa $-E_i$ /wertykalny potencjał jonizacji/.

Parametryzacja metody CNDO.

Pomimo zastosowania kolejnych uproszczeń dotychczas opisana metoda ma charakter nieempiryczny. Na obecnym etapie następuje zastąpienie wielkości obliczanych parametrami, przy czym celem jest uzyskanie takiego zestawu danych, które zlikwidowałyby wewnętrzne błędy uproszczonego schematu.

Pod pojęciem parametryzacji rozumiemy podanie zbioru całek atomowych lub molekularnych obliczanych teoretycznie na podstawie założonej postaci orbitali atomowych /AO/, parametrów empirycznych otrzymanych bezpośrednio przez odwołanie się do danych eksperymentalnych zgodnych z ich sensem fizycznym lub ustalonych metodą eksperymentu numerycznego tzn. dopasowanie wyników metody do znanych wartości wielkości fizycznych dla danej cząsteczki. Istnieje ponadto możliwość odniesienia wyników uzyskanych z obliczeń CNDO do rezultatów obliczeń ab initio. Praktyka obliczeniowa wskazuje jednak, że lepsze rezultaty uzyskuje się dobierając parametry metody opierając się o wyniki eksperymentalne. Wynika to prawdopodobnie z konieczności ograniczenia bazy w obliczeniach ab initio, szczególnie dla dużych molekuł.

Z wzorów na elementy macierzowe operatora HFR w metodzie CNDO wynika, że parametrami empirycznymi teorii są wielkości jedno-centrowe, jak całki U_{AA} i całki kulombowskie χ_{AA} , mające

charakter lokalny /nie zależą od otoczenia/, a co za tym idzie dane eksperymentalne dotyczące izolowanych atomów mogą być ich źródłem. Z kolei dwucentrowe całki kulombowskie χ_{AB} , elementy hamiltonianu rdzeniowego $\beta_{\alpha\beta}$ oraz elementy macierzowe operatora oddziaływania z rdzeniami wykorzystuje się w mniejszym stopniu. Oblicza się je częściowo na podstawie ich definicji i założonej bazy atomowej. Całki $\beta_{\alpha\beta}$ i V_{AB} wyznacza się drogą eksperymentu numerycznego.

W pracy przyjęto następujące założenia :

1. Dla atomów węgla i tlenu stosowano parametryzację CNDO/2 /86-87/
2. Dla atomów metali przejściowych parametry wyznaczono w oparciu o dane doświadczalne.

Przyjęto bazę walencyjnych orbitali atomowych w postaci tzw. orbitali Burnsa /88/.

Jednocentrowe całki rdzeniowe $U_{\alpha\alpha}$ wyznaczono posługując się wartościami eksperymentalnymi orbitalnych potencjałów jonizacji oraz orbitalnych powinowactw elektronowych, przy czym należy zauważyć, że nie są to ściśle doświadczalne wielkości, a jedynie średnie wszystkich energii termów zdefiniowane w następujący sposób np. dla elektronów s :

$$I_s = \bar{E}(s^{k-1} p^l d^m) - \bar{E}(s^k p^l d^m)$$

$$A_s = \bar{E}(s^k p^l d^m) - \bar{E}(s^{k+1} p^l d^m)$$

W metodzie CNDO :

$$\bar{E}(s^k p^l d^m) = kU_{ss} + lU_{pp} + mU_{dd} + \frac{k(k-1)}{2}\chi_{ss} + \\ + \frac{l(l-1)}{2}\chi_{pp} + \frac{m(m-1)}{2}\chi_{dd} + kl\chi_{sp} + km\chi_{sd} + lm\chi_{pd}$$

Posługując się powyższymi zależnościami wyznaczano wartości

$U_{A\&A_d}(U_{dd})$ jako:

$$U_{ss} = -\frac{1}{2}(I_s + A_s) - (k - \frac{1}{2})\chi_{ss} - l\chi_{sp} - m\chi_{sd}$$

$$U_{pp} = -\frac{1}{2}(I_p + A_p) - k\chi_{sp} - (l - \frac{1}{2})\chi_{pp} - m\chi_{pd}$$

$$U_{dd} = -\frac{1}{2}(I_d + A_d) - k\chi_{sd} - l\chi_{pd} - (m - \frac{1}{2})\chi_{dd}$$

Parametry I_d, A_d otrzymano korzystając z danych spektroskopowych zebranych w tablicach Moore /89/. Jednocentrowe całki dwuelektronowe χ_{AA} dla atomów metali przyjęto za Di Sipio i wsp. /78-79/. Autorzy ci dopasowywali te całki metodą najmniejszych kwadratów do energii konfiguracji walencyjnych atomów. W przypadku atomów węgla i tlenu stosowano konsekwentnie parametryzację CNDO/2, w której uśrednione całki jednocentrowe χ_{AA} oblicza się teoretycznie za pomocą odpowiednich wzorów analitycznych przy założeniu bazy STO ze sferyczną częścią przestrzenną /orbitale ns atomu A/.

Próbowano również stosować obliczenia χ_{AA} jako różnicy potencjału jonizacji i powinowactwa elektronowego /90/ dla atomów ligandów

Również na drodze teoretycznej wyznaczono dwucentrowe całki dwuelektronowe, które aproksymowano przy pomocy wzoru będącego kombinacją formuł Matagi-Nishimoto i Ohno-Klopmana:

$$\chi_{\alpha\alpha\beta\beta} = k \frac{1}{\frac{2}{\chi_{\alpha\alpha\alpha\alpha} + \chi_{\beta\beta\beta\beta}} + R_{AB}} + (1-k) \frac{1}{\left[\left(\frac{2}{\chi_{\alpha\alpha\alpha\alpha} + \chi_{\beta\beta\beta\beta}} \right)^2 + R_{AB}^2 \right]^{\frac{1}{2}}}$$

Najlepsze wyniki dało przyjęcie wartości $k = 0,5$ co potwierdziły również obliczenia przeprowadzone w pracy Brągla /81/.

Zasadniczym momentem proponowanej parametryzacji jest sposób wyznaczania całek rezonansowych. Dla Fe, Co i Ni po nieudanych próbach wykorzystania parametrów Clacka i wsp. /82/, Szohiriewa i wsp. /91/, Freunda i wsp. /12, 21/ zaproponowano własne wartości całek jednocentrowych β_{Ad} .

Dwucentrowe całki rezonansowe wyliczono przy pomocy formuły:

$$\beta_{\mu A \nu B} = \frac{1}{2} (\beta_{\mu A} + \beta_{\nu B}) S_{\mu A \nu B}$$

Elementy macierzy V_{AB} wyznaczono w przybliżeniu Goeppert-Mayer i Sklara, co pozwala na wyróżnienie całek $(\mu_A | V_B | \nu_A)$ / poprzez uprzednio omawiane całki dwuelektronowe. Zaniedbując człon reprezentujący oddziaływanie z obojętnym atomem B i przyjmując sferyczną symetrię orbitali atomu B /orbitale ns powłoki walencyjnej/ w przybliżeniu CNDO otrzymuje się następujące wyrażenie :

$$(\mu_A | V_B | \nu_A) = \sum_B^{\text{ef}} \bar{\gamma}_{AB}$$

Z_B^{ef} jest ładunkiem efektywnym rdzenia B, zaś $\bar{\chi}_{AB}$ średnią arytmetyczną z wszystkich całek $\chi_{\mu A \nu B}$ między atomami A i B dla wszystkich typów orbitali:

$$\bar{\chi}_{AB} = \sum_{\mu}^{(A)} \sum_{\nu}^{(B)} \chi_{\mu A \nu B} / n_A n_B$$

Posługując się przedstawionym powyżej schematem wyboru parametrów empirycznych, przy założonej postaci bazy orbitali atomowych a także omawianym sposobem wyznaczania wszystkich całek i aproksymacji postaci oddziaływania rdzeń-rdzeń realizuje się uproszczoną metodą Hartree-Focka-Roothaana. Występująca w równaniach HFR macierz gęstości jest budowana z wektorów własnych macierzy F, bądź to wczytanej do pierwszej iteracji, bądź wyznaczonej z wektorów własnych macierzy hamiltonianu rdzeniowego.

Korzystając z elementów macierzy gęstości wyznaczono ładunki na atomach oraz rzędy wiązań, posługując się wzorem Wiberga /92/.

$$\begin{aligned} \text{tr}(\underline{P}_{AB} \underline{P}_{BA}) &= \sum_{\mu}^{(A)} (\underline{P}_{AB} \underline{P}_{BA})_{\mu\mu} = \\ &= \sum_{\mu}^{(A)} \sum_{\nu}^{(B)} P_{A\mu B\nu} P_{A\nu B\mu} = \sum_{\mu}^{(A)} \sum_{\nu}^{(B)} (P_{A\mu B\nu})^2 \end{aligned}$$

Rząd wiązania /indeks Wiberga/ wyznaczony jest w programie z wzoru:

$$P_{AB} = [\text{tr}(\underline{P}_{AB} \underline{P}_{BA})]^{1/2}$$

zaś elementy macierzy gęstości jako:

$$P_{A\mu B\nu} = \sum_k n_k C_{A\mu k} C_{B\nu k}$$

Sposób prowadzenia obliczeń.

Obliczenia struktury elektronowej związków kompleksowych Fe, Co i Ni wykonano wykorzystując program CNDOCI napisany przez dra J. Wasilewskiego z UMK w Toruniu na maszynę cyfrową R-32.

Program był po raz pierwszy wykorzystany do pierwiastków

d-elektronowych, a ponadto struktura programu /wczytywanie danych w postaci list parametrów/ umożliwiło sprawdzenie kilku wariantów parametryzacji. Wielkość bazy dla związków dwu- i trójrdzeniowych /123 orbitale dla $\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$ / wymagała wielogodzinnych obliczeń przy wykorzystaniu 500KB pamięci operacyjnej komputera. Praktyka obliczeniowa wskazuje na to, że najwięcej czasu pochłaniała diagonalizacja macierzy HFR prowadzona przy zastosowaniu procedury Jacobiego. Prace prowadzone w zespole prof. H. Chojnackiego w Politechnice Wrocławskiej wskazują na to, że lepsza byłaby metoda Hausholdera [2].

W programie wykorzystywano dość rzadko stosowane wymagania dotyczące zbieżności procesu iteracyjnego, tzn. oprócz zwykłego uzbieźnienia energii elektronowej i energii orbitalnych posłużono się również następującym kryterium w stosunku do wszystkich elementów macierzy gęstości:

$$D = |\text{CONV}| \times \frac{NB(NB+1)}{2}$$

gdzie: CONV - dokładność względna uzgodnienia energii elektronowej /stosowano 6×10^{-6} /

NB - ilość funkcji bazowych /wymiar bazy/

D - dokładność bezwzględna uzgodnienia

Tak ostre kryteria dotyczące procesu iteracyjnego, wprawdzie wydłużyły całą procedurę, ale równocześnie zabezpieczyły przed ewentualnym trafieniem w lokalne minimum energii. Konieczność prowadzenia obliczeń przez wiele godzin, a także awaryjność systemu spowodowała zastosowanie specjalnej "taktyki" obliczeń, które przede wszystkim prowadzone były kilkietapowo i w związku z tym odpowiednie zbiory z każdej iteracji były przesyłane na dysk. Posługiwano się również procedurą tłumiącą oscylacje występujące w procesie. Macierz gęstości budowano w programie posługując się następującym wzorem:

$$P_n^{INP} = P_{n-1}^{INP} + \omega (P_{n-1}^{OUT} - P_{n-1}^{INP})$$

w którym ω jest współczynnikiem tłumienia zaś P^{INP} i P^{OUT} - macierzami wejściowymi i wyjściowymi w n-tej /n-1-ej/ iteracji. Obliczenia prowadzone wspólnie z Brągłem i Czerwińskim /81,85/ doprowadziły do wniosku, że dla dużych wkładów, w których wymagane jest restartowanie konieczne jest tłumienie już pierwszej iteracji /po restarcie/, co wymagało przeróbek w bloku sterującym procesem SCF. Dla skrócenia czasu obliczeń przebadano dostępny w programie algorytm prediagonalizacji macierzy HFR. Polegało to na przeprowadzeniu zblokowania macierzy przy pomocy transformacji:

$$C_{n-1}^T F_{n-1} C_{n-1} = F'_{n-1}$$

co prowadzi do tego, że w n-tej iteracji następowało rozwiązywanie zagadnienia na wartości własne w postaci:

$$F'_{n-1} C_n = C_n E_n$$

Prowadzone badania różnych związków chemicznych doprowadziły do następujących wniosków:

1. Opisana powyżej procedura wyraźnie /do 30%/ skraca czas obliczeń dla dużych, wysokosymetrycznych układów.
2. Optymalne jest stosowanie algorytmu prediagonalizacji w zakresie 50-100 funkcji bazowych /dla wkładów mniejszych oszczędność czasu jest znikoma, dla układów większych pojawiają się błędy/.
3. Dla związków o 40-70 funkcji bazowych opłaca się stosować algorytm pod koniec procesu uzbieżnienia.

Jak widać dla związków o wymiarze bazy powyżej 50 konieczna jest stała kontrola efektywności procesu iteracyjnego /uzbieźnienie uzyskiwano po około 40-stu cyklach /. Duże czasy obliczeń /czytaj: koszty/ związane z uzbieżnieniem, a także dodatkowy czas /co najmniej 1 godzina/ potrzebny do uwzględnienia oddziaływania konfiguracyjnego wykluczały zweryfikowanie uzyskanych wyników w oparciu o metodę INDO /program daje także możliwości/.

Obliczenia struktury elektronowej jednordzeniowych karbo-
nylków Fe, Co i Ni. Wybór zestawu parametrów.

Konieczność uzyskania parametryzacji w metodzie CNDO dla Fe, Co i Ni, wynikająca z nieudanych prób wykorzystania wcześniej zap

ponowanych/12,18-27/spowodowała, że przeprowadzono dla testowanych związków obliczenia struktury elektronowej, zmieniając kolejno /starano się w jak największym zakresie/ parametry metody. W tabelach przedstawiono jedynie końcowe rezultaty, pomijając nieudane próby. Praktyka obliczeń wykazała, że bardzo trudno uzyskać zestaw, którego stosowanie odtworzyłoby wszystkie własności danej molekuly /moment dipolowy, widmo elektronowe, populacje na orbitalach atomowych, ładunek na atomach, rzędy wiązań itd./. W literaturze /np. prace Dewara w metodzie MINDO/ /97,98/. Znane jest podejście do zagadnienia proponujące zastosowanie bardzo wielu parametrów, które odtwarzałyby dokładnie pojedyncze własności molekuł.

W pracy przyjęto zasadę, opisywaną w większości publikacji i zaproponowano parametryzację dobrze odtwarzającą kolejność orbitali molekularnych, rzędy wiązań i gęstości elektronowe, czyli wielkości od których zależą parametry widma Mössbauera zaś w pozostałych przypadkach starano się uzyskać wyniki prawidłowe jakościowo /zgodne z ich sensem fizycznym czy chemicznym/.

W ramach kolejnych prób stwierdzono największą czułość metody na zmiany parametrów związanych z orbitalami d metali /zmieniano

$$U_{\mu\mu}, \beta_{\mu}, \chi_{\mu} /$$

Przetestowano również sposób obliczania dwucentrowych całek kulombowskich, przy czym ostatecznie przyjęto formułę będącą kombinacją wzorów Ohno-Klopmana i Matagi-Nishimoto:

$$\chi_{A\alpha B\beta} = \frac{1}{2 \left(\frac{2}{\chi_{A\alpha A\alpha} + \chi_{B\beta B\beta}} + R_{AB} \right)} + \frac{1}{2 \left[\left(\frac{2}{\chi_{A\alpha A\alpha} + \chi_{B\beta B\beta}} \right)^2 + R_{AB}^2 \right]^{1/2}}$$

W dalszej części przedstawiono szerzej wyniki obliczeń dla Fe/CO/_5 , Co/CO/_4 i Ni/CO/_4 . Geometrie związków przyjęto zgodnie z przedstawionymi w rozdziale I pracy.

W tabelach 5 -10 i na diagramach zebrano wartości energii orbitalnych, indeksów Wiberga, potencjałów jonizacyjnych, a także porównanie otrzymanych wyników z literaturowymi danymi zarówno pochodzącymi z obliczeń jak i z eksperymentów.

Dla interpretacji widma absorpcyjnego posłużono się metodą oddziaływania konfiguracji /CI/ uwzględniając jedynie wzbudzenia jednokrotne /dodatkowy czas obliczeń/, biorąc pod uwagę 30 stanów wzbudzonych /piętnaście singletowych i piętnaście trypletowych/.

Uzyskane wyniki stanowią dla mnie wystarczający argument dla przyjęcia przedstawionej w tabeli /23/ parametryzacji.

Fe/CO/5

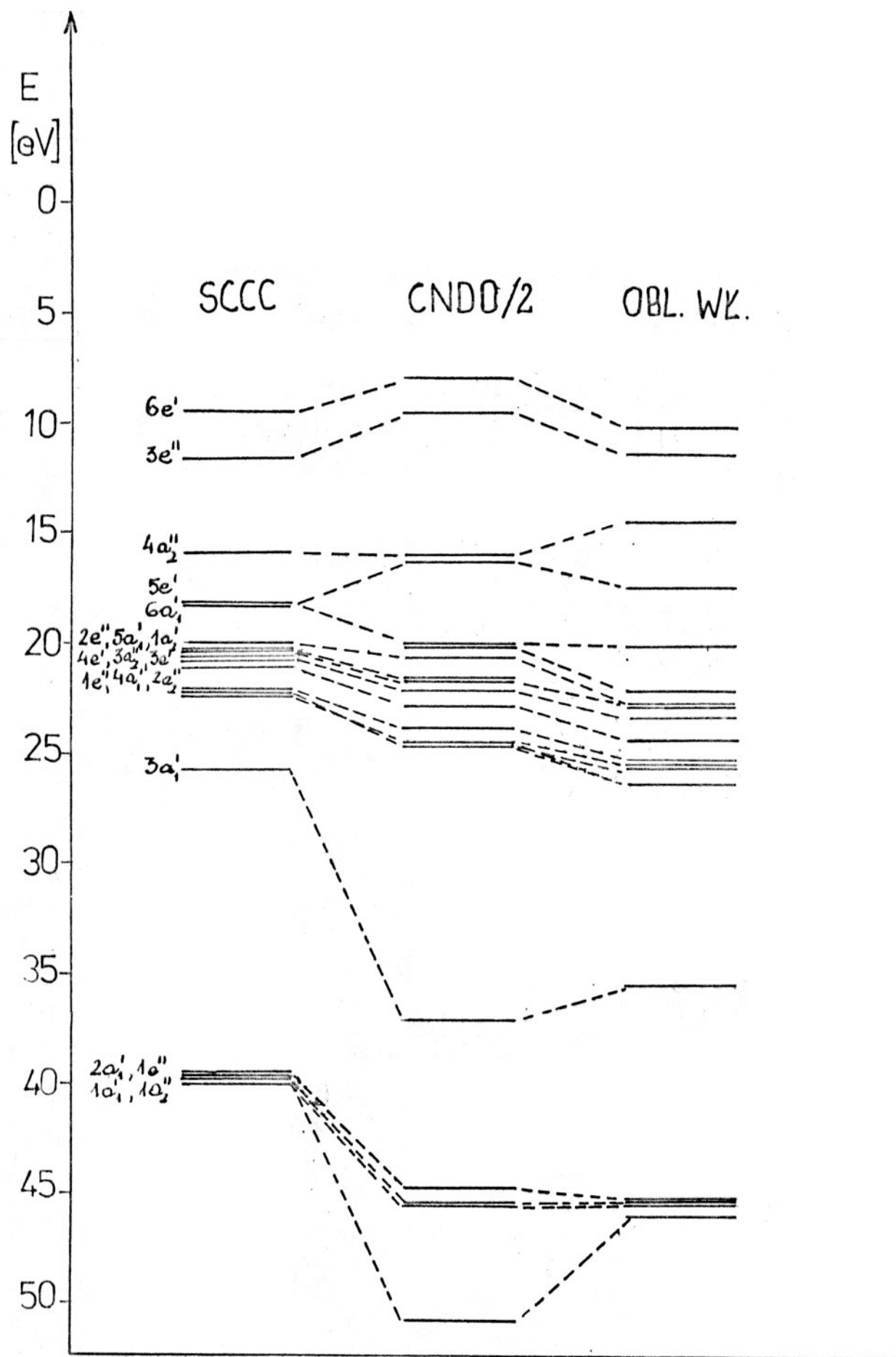
Obliczenia jakie przeprowadzono w celu interpretacji widma elektronowego karbonylku żelaza Fe/CO/5 potwierdzają znany fakt, że model wzbudzeń orbitalnych może być jedynie jakościowym przedstawieniem sytuacji rzeczywistej. Dopiero uwzględnienie funkcji falowych stanów wzbudzonych /w moim przypadku w metodzie oddziaływania konfiguracji /CI//, zresztą ograniczone ze względu na czas obliczeń do wzbudzeń jednokrotnych i 30 stanów, pozwoliło uzyskać wyniki przedstawione w tabeli 6, które korespondują w sposób zadawalający z danymi eksperymentalnymi.

Obraz uzyskany metodą CNDO, przedstawiony w tabeli 5 i na rys.9 świadczy że mimo wszelkich swych niedoskonałości związanych np. z długim poszukiwaniem dobrego zestawu parametrów, rezultaty mogą być użyteczne w badaniu związków kompleksowych i mogą stanowić podstawę do badań związków wielordzeniowych. W toku prac związanych z parametryzacją zasadniczym pytaniem jakie należy sobie postawić jest czy chcemy otrzymać zestaw danych, odtwarzających jakościowo większość własności związku /co jest w praktyce prawie niemożliwe i chyba nieczemu nie służy/, czy też "celujemy" w określone cechy cząsteczki nie przejmując się specjalnie często bezsensownymi wynikami pozostałych. Autor pracy opowiadając się zdecydowanie za drugim podejściem przedstawił jedynie te wyniki, które są weryfikacją widma elektronowego, rzędów wiązań i parametrów widma Mössbauera /w dalszej części/. Sposób dochodzenia do ostatecznej parametryzacji był podobny do przedstawionego w pracach Brągla /81/ i Czerwińskiego /85/ i w związku z tym nie przedstawiam wyników pośrednich.

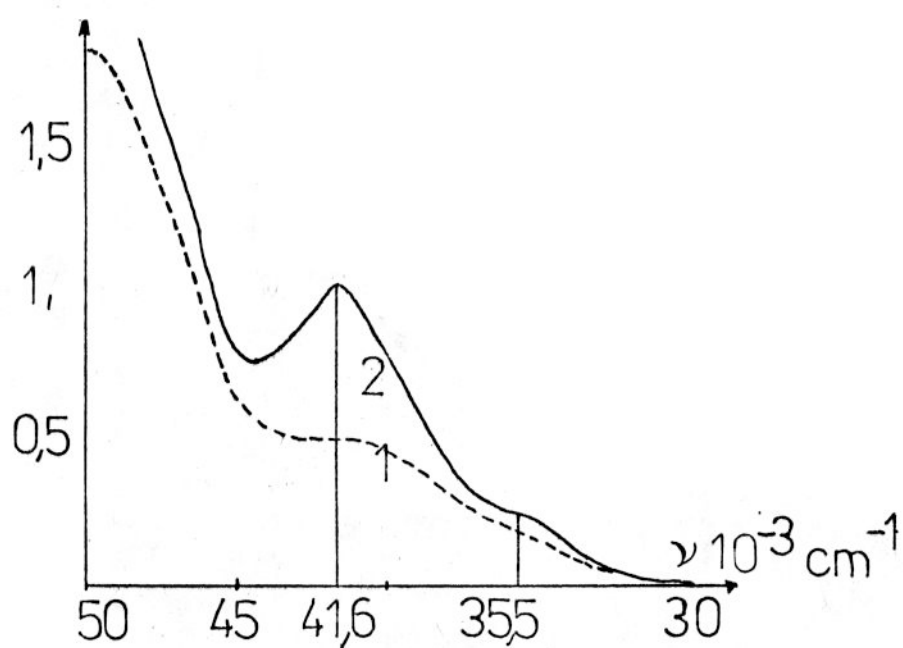
W tabeli 6 przedstawiono wyniki obliczeń energii orbitalnych dla cząsteczki Fe/CO/5 i porównanie ich z danymi literaturowymi.

Tabela 6. Struktura elektronowa cząsteczki Fe/CO/5 eV

Hillier /SCCC/		Serafini /CNDO/2//		Obliczenia własne	
1a ₂ "	- 40,0	1a ₁ '	- 50,33	1a ₁ '	- 47,3009
1a ₁ '	- 39,8	1a ₂ "	- 45,44	1a ₂ "	- 45,4814
1e'	- 39,8	1e'	- 45,17	1e'	- 45,46
2a ₁ '	- 39,7	2a ₁ '	- 44,90	2a ₁ '	- 45,4386
3a ₁ '	- 25,6	3a ₁ '	- 37,55	3a ₁ '	- 35,4197
2e'	- 22,2	2a ₂ "	- 24,76	2e'	- 26,65
2a ₂ "	- 22,2	2e'	- 24,76	2a ₂ "	- 25,8181
4a ₁ '	- 22,0	4a ₁ '	- 23,95	4a ₁ '	- 25,3340
1e"	- 21,2	1e"	- 22,86	1e"	- 25,28
3e'	- 20,8	5a ₁ '	- 22,04	3e'	- 24,38
3a ₂ "	- 20,7	3e'	- 22,04	5a ₁ '	- 24,3766
4e'	- 20,6	3a ₂ "	- 21,75	3a ₂ "	- 23,4215
1a ₂ '	- 20,4	4e'	- 21,75	4e'	- 22,78
5a ₁ '	- 20,3	1a ₁ "	- 20,53	1a ₂ '	- 22,7751
2e"	- 20,0	2e"	- 20,68	2e"	- 21,96
6a ₁ '	- 18,3	5e'	- 20,41	5e'	- 20,02
5e'	- 17,9	6a ₁ '	- 16,33	6a ₁ '	- 17,5183
4a ₁ "	- 15,8	2a ₂ "	- 16,05	4a ₂ "	- 14,5086
3e"	- 11,9	3e"	- 9,52	3e"	- 11,44
6e'	- 9,5	6e'	- 7,89	6e'	- 10,35
				7a ₁ '	- 5,3903
				7e'	- 4,54
				5a ₂ "	- 4,5450
				2a ₂ '	- 4,5426
				4e"	- 3,94



Rys. 9. Schemat poziomów energetycznych dla cząsteczki Fe/CO/5



Rys.10. Widmo elektronowe cząsteczki Fe(CO)₅ /w temperaturze
300 K ----- i 77 K----- / /26/

Tabela 7.

Interpretacja widma absorbsyjnego cząsteczki Fe/CO/5

Eksperyment 300K cm ⁻¹	Eksperyment 77K cm ⁻¹	Przejście	Teoretyczne en.przejścia SCCC	Przejście	Teoretyczne en.przejścia CNDO-CI*
35500	35450	5e' → 5a ₁ ' d	34000	6e' → 7a ₂ '	35459
/3800/	/3900/	3e'' → 5a ₁ ' n	39200	3e'' → 7a ₁	40530
41500	41670	5e' → 6e' d	41300	6e' → 7e'	41703
/10200/	/15700/	5e' → 2a ₂ ' d	41400	6e' → 2a ₂ '	
		5e' → 4a ₂ ' n	41000	6e' → 5a ₂	
50000	-	5e' → 4e'' d	45800	6e' → 4e''	
/37000/		3e'' → 4e' d	46500	3e'' → 7e'	49774
		3e'' → 4a ₂ ' d	46200	3e'' → 5a ₂ '	
		3e'' → 2a ₂ ' z	46600	3e'' → 2a ₂ '	
		5e' → 7e' d	48500	6e' → 7e'	49615
		3e'' → 4e'' d	51000	3e'' → 4e''	
		5e' → 5e'' d	52600		
		3e'' → 7e' d	53700		

n - niedozwolone

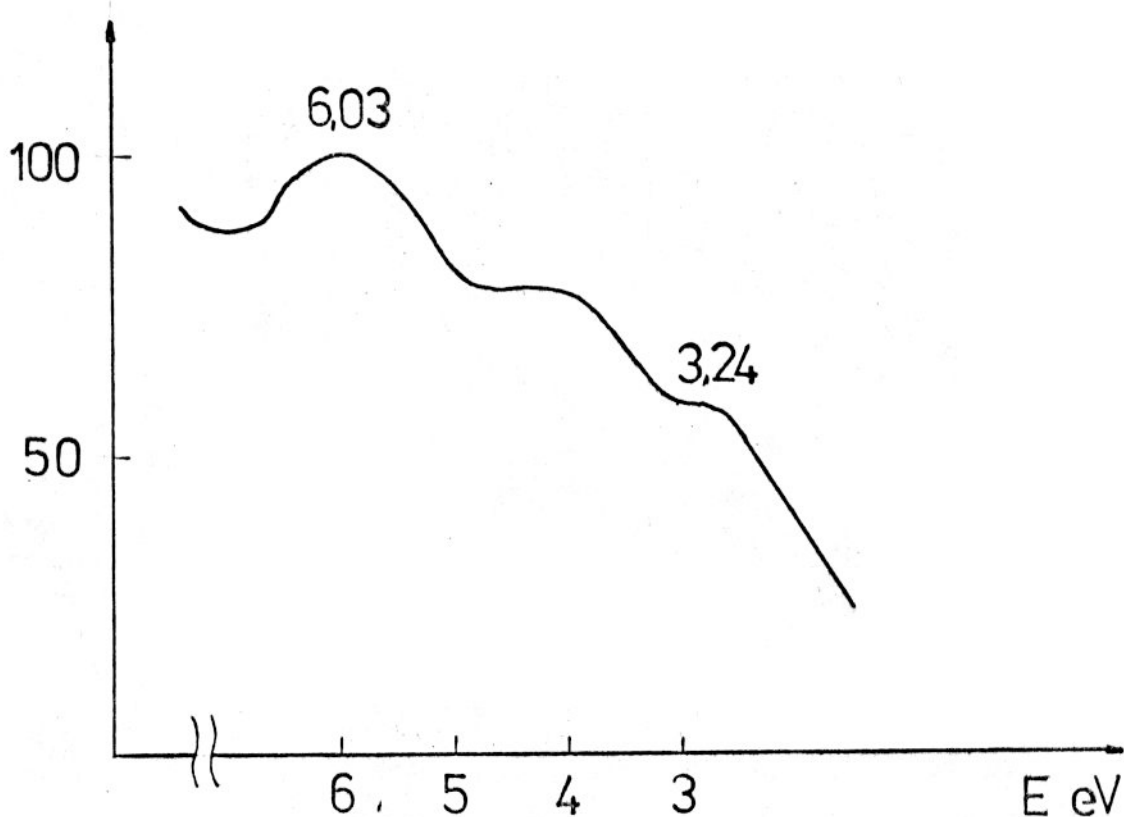
d - dozwolone /ε/ - * - uwzględniono po 15 stanów singletowych i trypletowych

Tab.8 Populacje elektronowe i ładunki atomowe dla Fe/CO/5

Atom	Orbital	Fe/CO/5		
		CNDO/2	SCCC	CNDO własne
Fe	4s	0,62	0,62	0,17
	4p	0,20	1,47	1,02
	3d	0,39 3,01 3,35	6,81	6,44
		+ 0,43	- 0,90	+ 0,42
C	2s	1,50	1,12	1,36
	2p	2,46	2,46	2,41
		+ 0,04	+ 0,42	+ 0,23
O	2s	1,69	1,58	1,81
	2p	4,43	4,65	4,50
		- 0,12	- 0,23	- 0,31

Ni/CO/4

Karbynyl niklu jest niewątpliwie najlepiej poznany z badanych związków, na co wskazuje chociażby bogactwo literatury dotyczącej tego związku. W czasie przygotowywania parametrów dla Ni otrzymywane z obliczeń wyniki konfrontowałem z danymi eksperymentalnymi i teoretycznymi.



Rys.11. Widmo elektronowe cząsteczki Ni/CO/4 /25/

Tab.9.

Obliczone i eksperymentalne wartości przejść elektronowych
dla Ni/CO/_4

MAX energii	przejście	SCCC	CNDO	CNDO - CI
/48557/ 6,02 cm ⁻¹ eV	$4t_2 \rightarrow 6t_2$	6,15	0,48	6,25
	$4t_2 \rightarrow 3e$	5,79	8,64	6,15
/44524/ 5,52 eV	$2e \rightarrow 2t_1$	3,69	3,72	-
	$5t_2 \rightarrow 2t_1$	3,64	1,71	-
/26134/ 3,24 eV	$2e \rightarrow 6t_2$	3,09	3,07	3,60
	$5t_2 \rightarrow 6t_2$	3,04	1,07	3,32
	$5t_2 \rightarrow 3e$	2,68	0,23	3,01

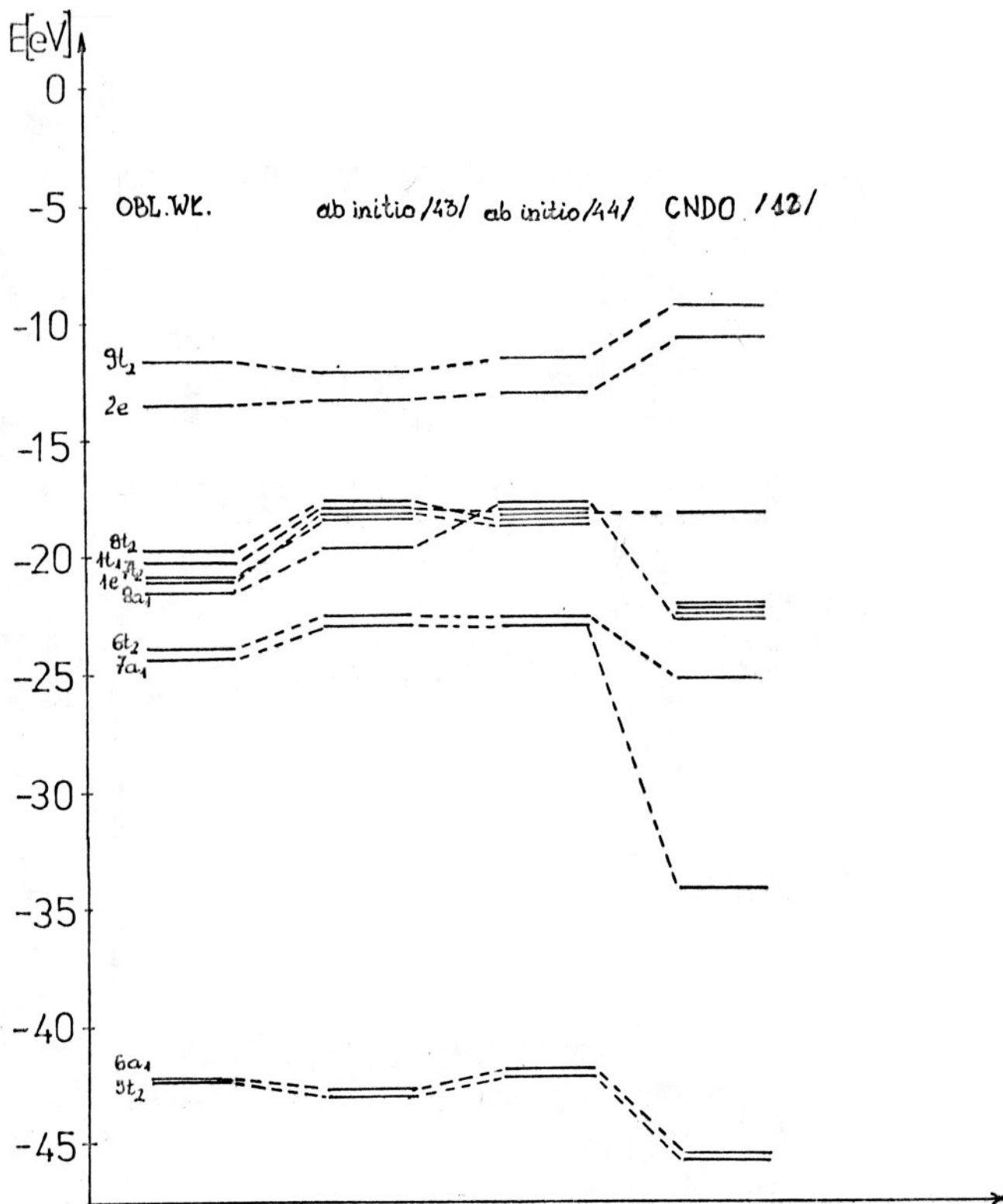
Tab.10. Populacje elektronowe i ładunki na atomach w Ni/CO/_4

Atom	ab initio	Wyniki własne
Ni	4s - 0,02	+ 0,31
	4p 0,57	+ 1,22
	3d 0,23	+ 9,41
	+ 0,24	+ 0,06
C	2s 1,53	+ 1,47
	2p 2,17	+ 2,19
	+ 0,29	+ 0,34
O	2s 1,79	+ 1,76
	2p 4,39	+ 4,61
	- 0,35	- 0,37

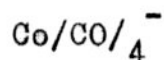
Tab.11. Indeksy Wiberga

Indeksy Wiberga/ mdyn/Å^0 / 83 / obliczenia własne		
Fe - C	0,63	0,79
C - O	2,36	2,21

W tabeli 5 i na rysunku 12 przedstawiono zestawienie energii orbitalnych $Ni/CO/4$ otrzymanych różnymi metodami :
 $/43//44/$
 ab initio w bazie Gaussa $/12, 8, 5 | 8, 4 | 8, 4/$ skonstruktowanej
 do $/5, 4, 2 | 3, 2 | 2, 1/$, CNDO $/12/$ własnych.



Rys. 12. Porównanie poziomów obsadzonych MO dla cząsteczki $Ni/CO/4$



W przypadku anionu $\text{Co/CO/}_4^- /T_d/$, który może być traktowany jak podjednostka struktury wielordzeniowych karbonylków kobaltu $\text{Co}_2\text{/CO/}_8$, $\text{Co}_4\text{/CO/}_{12}$ / autor pracy dysponował mniejszym materia-
łem eksperymentalnym, ale z kolei znane są wyniki obliczeń CNDO
/12,21/ ugrupowania, ponadto jak wspomniano wcześniej otrzymane
parametry były konfrontowane /są bardzo zbliżone/ z wartościami
otrzymanymi dla kobaltu w parametryzacji Bręgla /84/, który wyko-
rzystał $[\text{Co/NH}_3]_5^{3+}$ jako układ modelowy. Dodatkowym sprawdzianem
było porównanie otrzymanych wyników z danymi dla Ni/CO/_4 /podobne
widmo wartości własnych;/ związki izostrukтурalne i izoelektro-
nowe/.

Tak jak przewidywano w przypadku Co/CO/_4^- obserwuje się podobny
układ orbitali molekularnych z tym, że dla anionu są one odpowied-
nio wyższe.

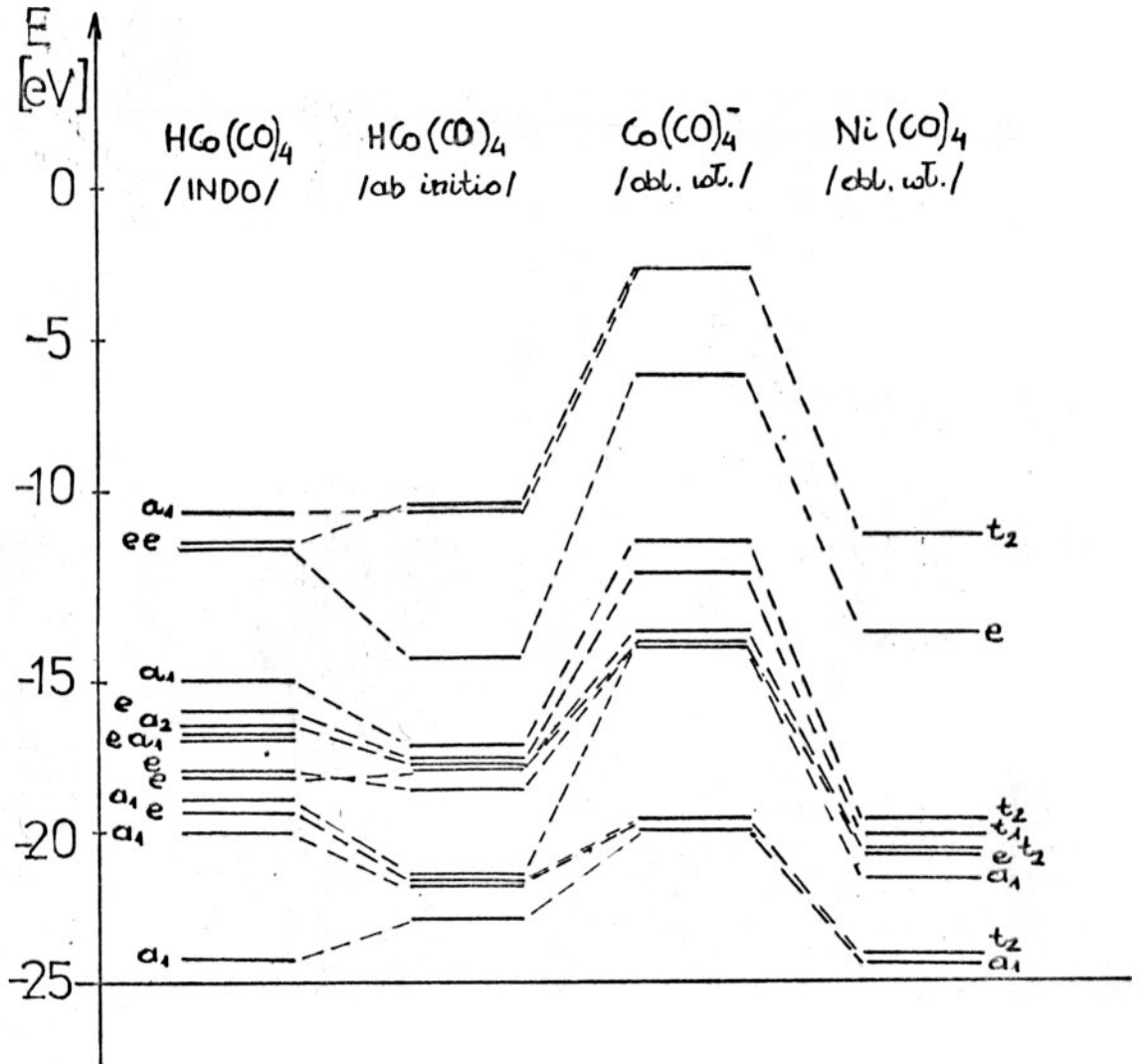
Tab.12 Populacje elektronowe i ładunki na atomach w Co/CO/_4^-

Atom	Orbital	Co/CO/_4^-	
		CNDO	Obliczenia własne
Co	4s	0,5	0,49
	4p	0,8	0,83
	3d	8,0	7,94
		- 0,3	- 0,26
C	2s	3,9825	1,17
	2p		2,69
		+ 0,0175	+ 0,14
O	2s	6,1987	1,63
	2p		4,69
		- 0,2	- 0,32

Tab.13.

Wyniki obliczeń energii obsadzonych orbitali anionu $\text{Co/CO/}_4/\text{T}_d/$ i porównanie z wynikami dla $\text{Ni/CO/}_4/\text{T}_d/$ i $\text{HCo/CO/}_4/\text{C}_{3v}/94/$

CNDO - własne			ab initio		
MO	Co/CO/_4^-	Ni/CO/_4	HCo/CO/_4	$\text{HCo/CO/}_4/\text{INDO/}$	
7a ₁	- 20,1999	- 24,5367	12a ₁	- 22,795	- 24,509
6t ₂	- 19,8645	- 24,1857	13a ₁	- 21,908	- 20,041
8a ₁	- 13,9324	- 21,5625	6e	- 21,625	- 19,666
1e	- 13,4698	- 20,8931	14a ₁	- 21,825	- 19,293
7t ₂	- 13,1977	- 20,8904	7e	- 18,855	- 17,952
1t ₁	- 12,7895	- 20,2210	8e	- 18,093	- 17,005
8t ₂	- 11,7008	- 19,8944	15a ₁	- 18,050	- 18,234
2e	- 6,2587	- 13,4888	9e	- 17,829	- 16,507
9t ₂	- 2,7040	- 11,4833	1a ₂	- 17,707	- 16,409
			10e	- 17,533	- 15,777
			16a ₁	- 17,206	- 15,089
			11e	- 14,384	- 11,867
			12e	- 10,686	- 10,847
			17a ₁	- 10,615	- 11,445



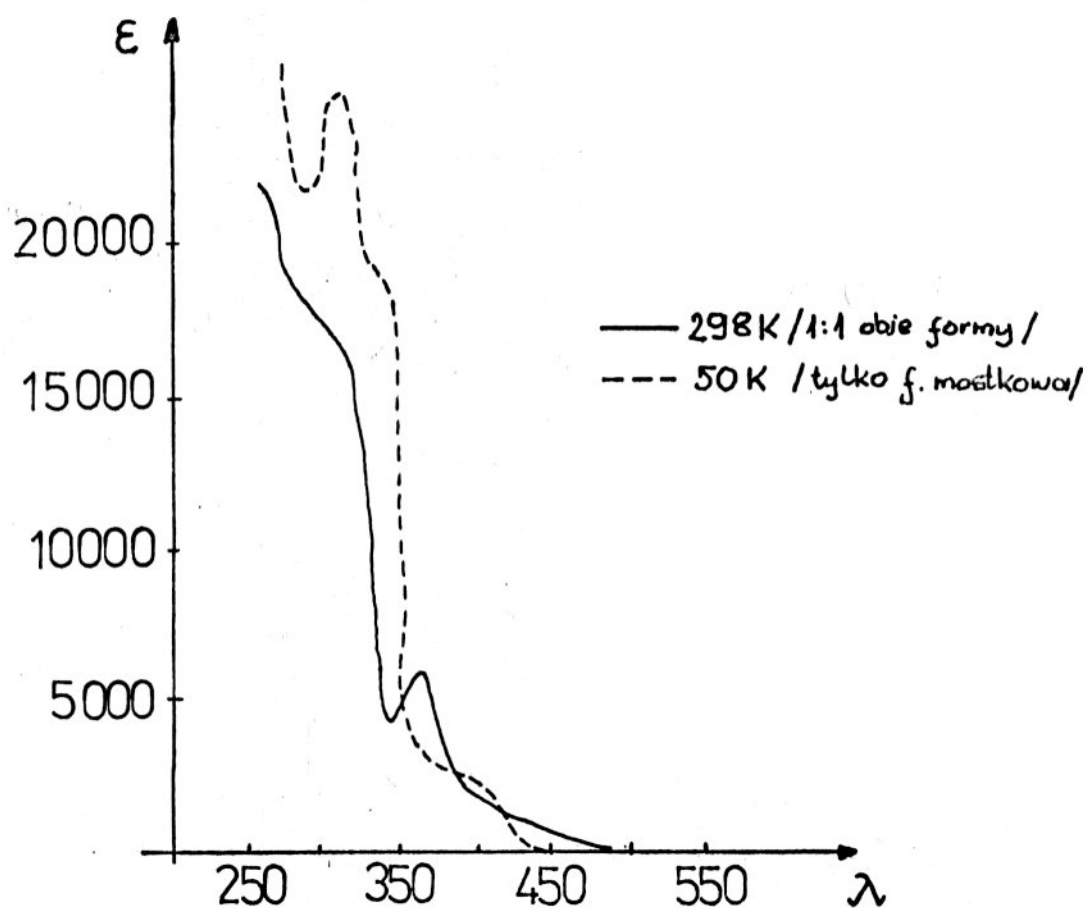
Rys.12. Porównanie diagramów energetycznych obliczonych różnymi metodami dla cząsteczek HCo/CO/_4 /94/, Ni/CO/_4 i jonu Co/CO/_4^- .

2. Struktura elektronowa wielordzeniowych karbonylków żelaza i kobaltu.

Przedstawiona praca jest trzecią z cyklu /81,85/ mającego na celu teoretyczne ^{badanie} własności wielordzeniowych związków kompleksowych. Nagromadzony materiał eksperymentalny narzucił niejako potrzebę jego interpretacji, w której pomocą mogą być obliczenia teoretyczne. Wykorzystując, przedstawiony dla związków jednordzeniowych model półempiryczny, przeprowadzono obliczenia dla następujących molekuł dwu i trójrdzeniowych: $\text{Fe}_2/\text{CO}/_9$, $\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$ i $\text{Co}_2/\text{CO}/_8$. Wobec możliwości istnienia różnych odmian konformacyjnych tych ostatnich badania przeprowadzono dla obu form /"mostkowych i "bezmostkowych"/. Obliczenia wykonano dla geometrii przedstawionych w rozdziale I pracy, przy czym posługiwano się współrzędnymi kartezjańskimi wyliczonymi z opublikowanych/33, 34,93/ współrzędnych komórkowych.

Charakter wzajemnego oddziaływania metal-metal wynika, co znajduje potwierdzenie w literaturze /12 /, głównie ze struktury d-elektronowej metali, a także rodzaju ligandów /ich koordynacji wokół atomu metalu/. Wśród znanych wielordzeniowych związków kompleksowych metali przejściowych obserwuje się ich dwa rodzaje. Pierwszymi zajął się w swojej pracy Czerwiński /85/ i w wyniku otrzymał potwierdzenie znacznych różnic w krotności wiązania metal-metal /od wiązań "pojedynczych" do "poczwórnych"/.

Karbonylki żelaza i kobaltu należą do drugiej grupy, w której obserwuje się duże rozszczepienie orbitali d metalu co powoduje niekorzystne energetycznie warunki tworzenia się wiązań Me-Me, a tym samym niskie rzędy ich wiązań, czego potwierdzenia szukałem



Rys.13. Widmo elektronowe cząsteczki $\text{Co}_2/\text{CO}/8$.

w swoich obliczeniach. Jak widać w tab.16 indeksy Wiberga potwierdzają przewidywania /jak również poprawność przyjętego modelu/. Potwierdza się również większa energia przejścia dla formy mostkowej, co jest związane z krótszym wiązaniem Co-Co dla tego kompleksu.

Co₂/CO/₈

1e ₂	- 47,92
1e ₁	- 44,72
2e ₂	- 43,36
1a ₁	- 42,0155
3e ₂	- 42,01
1b ₂	- 41,4442
4e ₂	- 37,73
5e ₂	- 36,70
2a ₁	- 35,1223
6e ₂	- 35,09
1b ₁	- 34,1720
1e ₃	- 33,01
2e ₁	- 31,87
2b ₂	- 30,9810
2e ₃	- 30,98
3e ₃	- 28,13
3a ₁	- 27,7899
7e ₂	- 25,99
8e ₂	- 24,53
1a ₂	- 24,1029
9e ₂	- 23,53
3b ₂	- 23,5318
4a ₁	- 21,9007
4e ₃	- 20,90
10e ₂	- 19,44
2a ₂	- 17,3908
3e ₁	- 10,87
5e ₃	- 10,17
11e ₂	- 9,93
5a ₁	- 7,6340
4e ₁	- 7,52
4b ₂	- 4,073

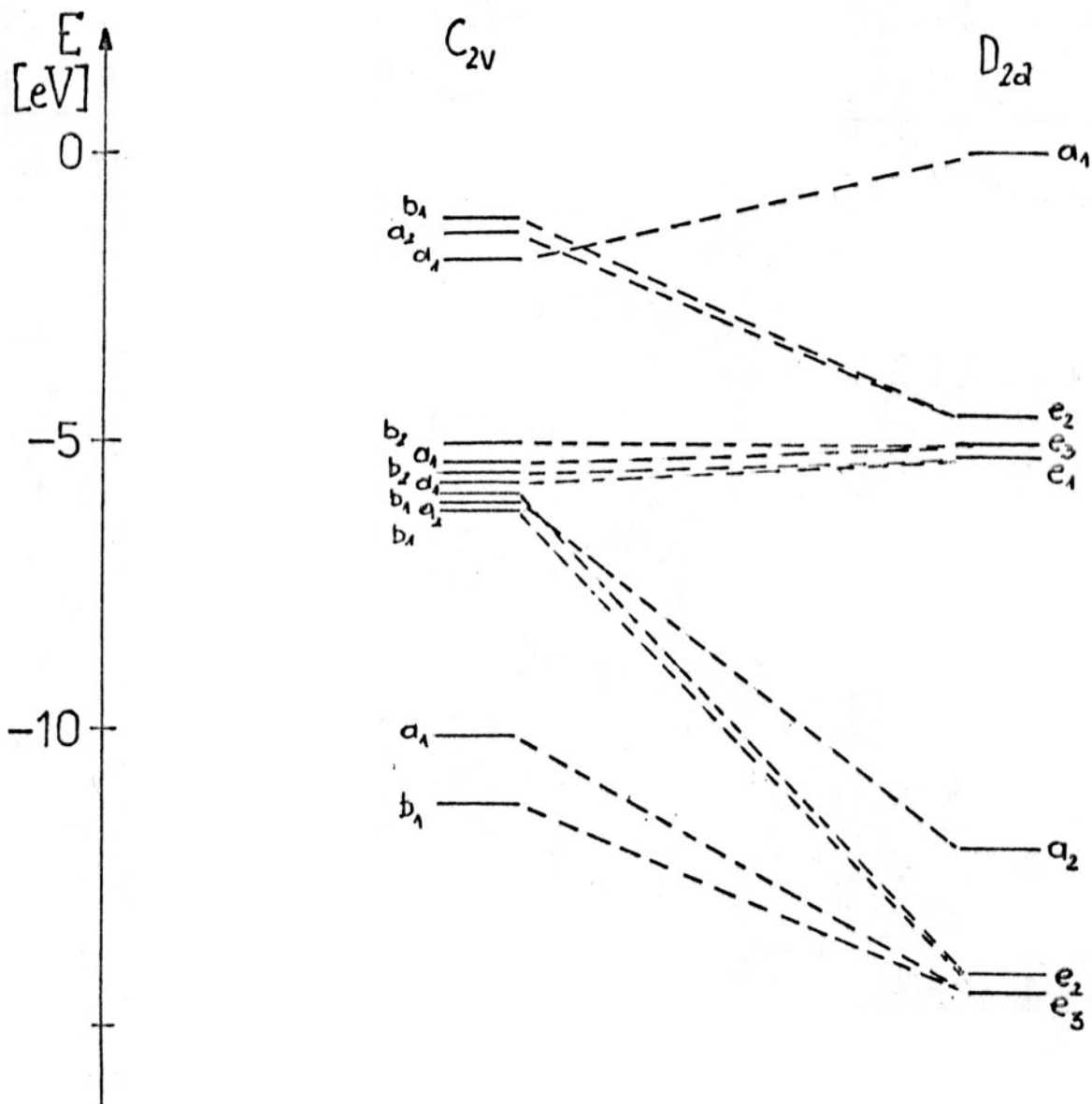
Tab.14 Energia obsadzonych orbitali cząsteczki Co₂/CO/₈
/odmiana bezmostkowa/

$\text{Co}_2/\text{CO}/_8$

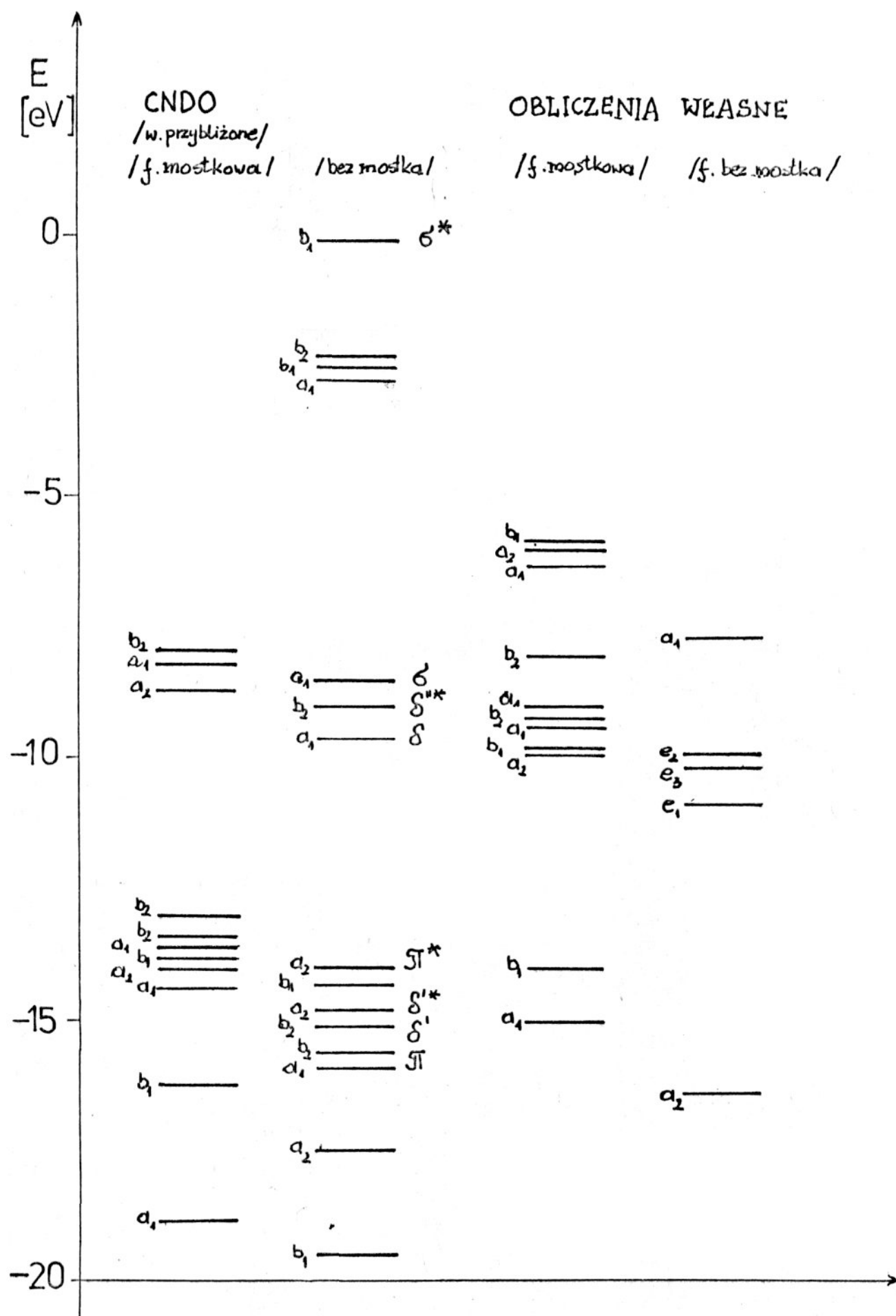
1a ₁	- 47,1844	10b ₁	- 16,4684
2a ₁	- 46,2727	7a ₂	- 15,8249
1b ₁	- 45,9414	8b ₂	- 15,7854
1b ₂	- 45,0003	11b ₁	- 15,6110
2b ₂	- 44,9049	12a ₁	- 15,0380
3a ₁	- 44,4016	12b ₁	- 13,9936
1a ₂	- 44,3201	8a ₂	- 9,8421
4a ₁	- 43,4526	13b ₁	- 9,8360
5a ₁	- 39,0531	13a ₁	- 9,3511
2a ₂	- 39,5951	9a ₂	- 9,2689
2b ₁	- 38,4786	14a ₁	- 9,0567
2a ₂	- 37,4086	10b ₂	- 8,013
3b ₁	- 36,9043	15a ₁	- 6,2976
4b ₁	- 36,8119	9a ₂	- 5,9932
3b ₂	- 36,5543	14b ₁	- 5,8414
5b ₁	- 36,0857	15b ₁	- 4,8459
6a ₁	- 35,1043	10a ₂	- 4,8216
3a ₂	- 33,0187		
6b ₁	- 30,9170		
7a ₁	- 26,5821		
4b ₂	- 25,4032		
8a ₁	- 25,3809		
5b ₂	- 24,9001		
7b ₁	- 23,8224		
8b ₁	- 22,2994		
4a ₂	- 21,2357		
9a ₁	- 20,7922		
5a ₂	- 20,1296		
6b ₂	- 20,0962		
9b ₁	- 19,0189		
10a ₁	- 18,3066		
6a ₂	- 18,0384		
7b ₂	- 17,6605		
11a ₁	- 16,8927		

Tab.15 Energia obsadzonych orbitali cząsteczki $\text{Co}_2/\text{CO}/_8$
/odmiana mostkowa/

Rys.14. Diagram korelacyjny przejścia $\text{Co}_2/\text{CO}/_8$ od formy mostkowej/ C_{2v} / do bezmostkowej/ D_{2d} /



W przypadku $\text{Co}_2/\text{CO}/_8$ obserwuje się wyraźną zmianę w układzie poziomów energetycznych przy przejściu od formy mostkowej do bezmostkowej, przy czym można się dopatrzeć pewnych analogii między "mostkowym" związkiem kobaltu i $\text{Fe}_2/\text{CO}/_9$.



Rys.15. Fragment diagramu orbitalnego cząsteczki Co₂/CO/8 /12,21/

Jak widać izomer z mostkiem jest energetycznie preferowany co potwierdzają wyniki eksperymentalne, a także fakt, że układ bez mostka jest bardziej zbliżony do kompleksów dwurdzeniowych badanych w pracy Czerwińskiego typu $\text{Me}_2/\text{CO}/_{10}$ / $\text{Me}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{Tc}, \text{Re}/$. W obu wypadkach widmo energii MO rozpada się na dwie grupy, pierwszej - orbitali odpowiadającym orbitalom typu σ z obszaru wiązania Me - CO /podstawowy wkład wnoszą orbitale ligandów/ i drugiej - na którą składają się głównie AO metali - odpowiedzialnej za siłę wiązania Me-Me.

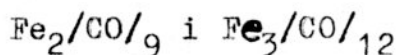
W obu trwałszych formach najwyższe obsadzone orbitale mają duży wkład orbitali d metali, a ponadto obserwuje się obniżenie indeksów Wiberga wiązań Me-CO w stosunku do związków bez mostków CO. /tab.16 /

Tab.16. Indeksy Wiberga dla obu form cząsteczki $\text{Co}_2/\text{CO}/_8$.

W	$\text{Co}_2/\text{CO}/_8$ z mostkiem	$\text{Co}_2/\text{CO}/_8$ bez mostka
Co - Co	0,41	0,31
C - O _{term.}	2,38	2,04
C - O _{most.}	1,82	
Co - C _{term.}	1,12	1,40
Co - C _{most.}	0,88	

Tab.17 Interpretacja widna absorpcyjnego cząsteczki $\text{Co}_2/\text{CO}/_8$.

Związek	Energia przejścia/eksperyment/ eV	$/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}/$	Obliczenia własne /model wzbudzeń orbitalnych/
$\text{Co}_2/\text{CO}/_8$ /forma mostkowa/	4,396 /35460 cm^{-1} / 3,280/26460 cm^{-1} /	14400 2200	4,423/35680/ $9b_2 \rightarrow 15b_1$ / $\sigma \rightarrow \sigma^*$ / 3,167/25548/ $10b_2 \rightarrow 15b_1$ / $d_{\pi} \rightarrow \sigma^*$ /
$\text{Co}_2/\text{CO}/_8$ /bez mostka/	2,909 /23470 cm^{-1} / 3,542 /28570 cm^{-1} /	980 6500	3,35/27024/ $3e_1 \rightarrow 4e_1$ / $d_{\pi} \rightarrow \sigma^*$ / 3,561/28726/ $5a_1 \rightarrow 4b_2$ / $\sigma \rightarrow \sigma^*$ /



Znanymi dwurdzeniowymi karbonylkami pierwszego szeregu przejściowego są $\text{Co}_2/\text{CO}/_8$, $\text{Fe}_2/\text{CO}/_9$ i $\text{Mn}_2/\text{CO}/_{10}$. W drugim związku metale związane są ze sobą za pośrednictwem mostków z grup karbonylowych, w ostatnim występuje bezpośrednie wiązanie metal - metal, zaś w przypadku kobaltu istnieją dwie odmiany izomeryczne/mostkowa i bezmostkowa/. Z kolei można przyjąć, że $\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$ "pochodzi" od karbonylku dwurdzeniowego, w którym jedną z grup mostkowych zastąpiono jonem $[\text{FeCO}_4]^-$.

W $\text{Fe}_2/\text{CO}/_9$ najniższymi są orbitale odpowiadające wiązaniom σ atomów Fe ze wszystkimi dziewięcioma grupami ligandów. Z kolei "metaliczne" orbitale molekularne można podzielić na dwie grupy: pierwszą stanowią nisko leżące MO, odpowiadające za wiązania π pomiędzy atomami Fe i jednocześnie za donorowe wiązanie Me-ligand, powstające między orbitalami 3d a niewiążącymi orbitalami π^* grup karbonylowych. Drugą są leżące wyżej orbitale $10e'$, $7a'_1$ / odpowiedzialne za tworzenie bezpośrednich wiązań metal-metal. / tab. 18 /.

$\text{Fe}_2/\text{CO}/_9$	D_{3h}
1e'	- 50,42
1a ₁ '	- 47,8496
2a ₁ '	- 46,3714
2e	- 46,36
1e''	- 45,14
1a ₂ '	- 42,4527
1a ₁ ''	- 42,3462
3e'	- 38,85
4e'	- 38,85
2a ₂ '	- 37,6307
2a''	- 35,72
1a ₂ ''	- 28,8065
3a ₁ '	- 26,2063
3e''	- 26,20
4a ₁ '	- 25,0861
2a ₂ ''	- 25,0855
5e'	- 24,40
4e''	- 20,85
6e'	- 18,74
3a ₂ ''	- 18,7303
3a ₂ '	- 18,7242
2a ₁ ''	- 18,5157
5e''	- 18,51
7e'	- 17,44
5a ₁ '	- 15,3085
8e'	- 15,30
4a ₂ ''	- 14,1657
6e''	- 14,16
7e''	- 14,08
6a ₁ '	- 11,1036
8e''	- 11,03
9e'	- 10,62
5a ₂ ''	- 9,4711
10e'	- 9,36
7a ₁ '	- 7,5371

Tabela 18. Energje obsadzonych orbitali cząsteczki $\text{Fe}_2/\text{CO}/_9$

Wyniki wykazują homologię między $\text{Fe}_2/\text{CO}/_9$ a mostkową formą $\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$. W tym przypadku najniżej leżą orbitale /12/ odpowiadające wiązaniom σ atomów żelaza ze wszystkimi grupami ligandów. "Metaliczne" orbitale molekularne ponownie dzielą się na dwie grupy: orbitali odpowiadających wiązaniom π Fe - Fe i równocześnie donorowe wiązanie π Fe - CO, powstające między orbitalami 3d żelaza a niewiążącymi orbitalami π^* grup karbonylowych. Drugą grupę stanowią MO leżące wyżej, odpowiedzialne za tworzenie bezpośrednich wiązań Fe - Fe. Odpowiadają one również za wiązanie σ Fe - CO ^{equat.}

Izomer $\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$ bez mostków ma układ orbitali o innej kolejności. Najniżej leżą "metaliczne" MO /orbitale wiążące atomy żelaza /. Indeksy Wiberga wykazują analogiczne zmiany jak w wyżej omówionych przypadkach, m.in. potwierdza się obserwowany doświadczalnie fakt / widma IR - mniejsza częstość drgań/ obniżenia rzędu wiązania mostkowego ugrupowania karbonylowego.

$\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$

1a ₁	-66,9301	16a ₁	-24,1889
1b ₁	-66,5276	8b ₁	-24,0549
2a ₁	-57,8059	9b ₁	-23,8101
3a ₁	-55,2198	10b ₁	-23,1747
1a ₂	-55,0118	17a ₁	-22,9559
1b ₂	-54,9758	10a ₂	-22,9235
2b ₁	-54,2535	18a ₁	-22,8200
4a ₁	-53,8347	11a ₂	-22,3968
5a ₁	-52,8020	12a ₂	-21,5231
6a ₁	-52,6596	19a ₁	-21,1965
2a ₂	-51,3673	20a ₁	-20,6493
2b ₂	-51,3069	21a ₁	-19,7024
7a ₁	-48,7637	11b ₁	-18,5800
3b ₁	-45,2991	7b ₂	-17,8745
8a ₁	-45,0726	22a ₁	-16,6849
3a ₂	-36,9318	13a ₂	-16,6364
9a ₁	-36,7091	14a ₂	-16,2738
4b ₁	-34,6211	12b ₁	-15,6005
4a ₂	-33,4716	13b ₁	-15,4864
10a ₁	-32,6503	15a ₂	-15,4831
5a ₂	-32,3002	23a ₁	-14,7126
3b ₂	-32,2826	16a ₂	-14,1629
11a ₁	-31,8800	14b ₁	-12,8298
6a ₂	-29,7581	24a ₁	-12,2076
12a ₁	-29,7049	8b ₂	-11,4877
5b ₁	-28,7457	17a ₂	-11,3737
7a ₂	-28,2189	25a ₁	-11,0840
8a ₂	-27,4409	15b ₁	- 9,3969
4b ₂	-27,2783	26a ₁	- 9,3434
13a ₁	-26,8616	27a ₁	- 8,8619
14a ₁	-26,1019	18a ₂	- 8,4198
6b ₁	-26,0965	9b ₂	- 6,1856
5b ₂	-25,7669	28a ₁	- 6,0079
15a ₁	-25,4150	29a ₁	- 5,6740
9a ₂	-25,2937		
6b ₂	-25,2194		
7b ₁	-24,9893		

TAB. 19 Energia obsadzonych orbitali cząsteczki $\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$
/C_{2v} - odmiana mostkowa/

$\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$ D_{3h} /bez mostków/

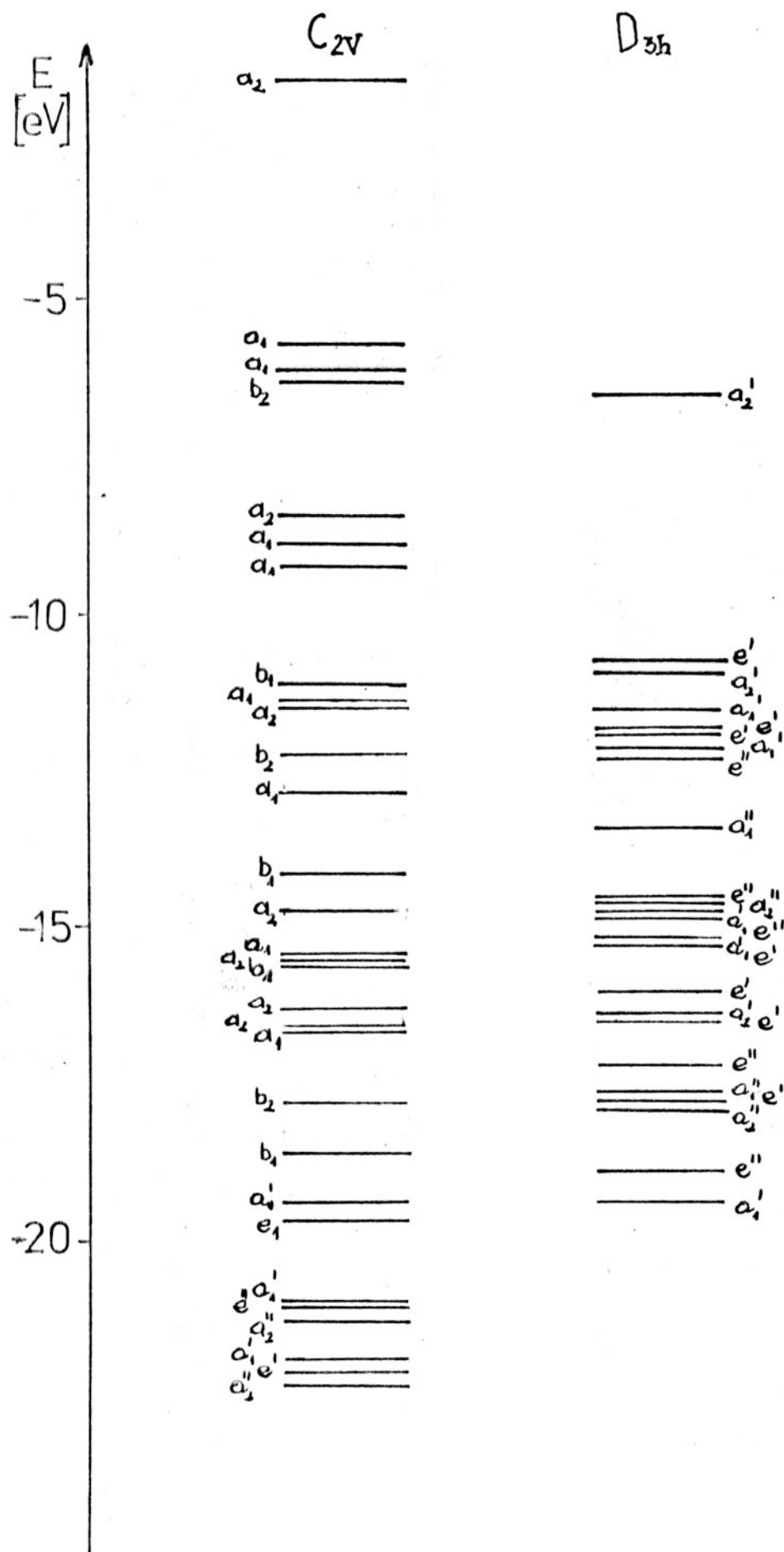
1a ₁ '	- 58,9661	8a ₁ '	- 14,7788
1a ₂ "	- 58,5734	6a ₂ "	- 14,5157
1e'	- 48,1527	9e"	- 14,4944
2e'	- 47,4960	3a ₁ "	- 13,3914
1e"	- 46,6971	10e"	- 12,2067
2e"	- 46,5760	9a ₁ '	- 12,1264
1a"	- 45,5401	13e'	- 11,9082
2a ₂ "	- 44,5785	14e'	- 11,8586
2a ₁ '	- 44,3386	10a ₁ '	- 11,5220
1a ₂ '	- 42,9497	4a ₂ '	- 10,8983
3e ₁ '	- 42,2635	15e'	- 10,7523
4e'	- 40,4688		
2a ₂ '	- 37,6733		
5e'	- 33,8884		
6e'	- 29,1106		
3e"	- 28,7596		
4e"	- 26,3597		
3a ₁ '	- 24,7218		
3a ₂ "	- 22,3526		
7e'	- 22,1116		
4a ₁ '	- 21,9134		
4a ₂ "	- 21,2747		
5e"	- 21,0837		
5a ₁ '	- 21,0300		
8e'	- 19,7097		
6a ₁ '	- 19,4565		
6e"	- 18,9752		
5a ₂ "	- 17,9044		
9e'	- 17,6440		
2a ₁ "	- 17,5487		
7e"	- 17,2441		
10e'	- 16,4515		
3a ₂ '	- 16,3378		
11e'	- 16,0214		
12e'	- 15,2666		
7a ₁ '	- 15,2259		
8e"			

Tabela 20 Energia obsadzonych orbitali cząsteczki $\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$ / D_{3h} bez mostków/

Tabela 24. Indeksy Wiberga $\text{Fe}_2/\text{CO}/_9$ i obu odmian $\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$

W	$\text{Fe}_2/\text{CO}/_9$	$\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$ /z mostkami/	$\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$ /bez mostków/
Fe-Fe	0,29	0,34	0,39
Fe-C _{term.}	0,65	0,63	0,52
Fe-C _{most.}	0,53	0,49	
C -O _{term.}	2,37	2,48	2,71
C -O _{most.}	2,02	2,07	
Fe _{term} -Fe _{most.}		0,31	

Przeprowadzone obliczenia dwóch struktur dwunastokarbonylku żelaza ponownie potwierdzają większą trwałość izomerycznej formy bez mostków karbonylowych. Na schemacie przedstawiono częściowy diagram energetyczny dla obu struktur:



Rys. 116 Diagram przejścia cząsteczki $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ od struktury mostkowej $/C_{2v}/$ do bezmostkowej $/D_{3h}/$ /fragment/ - obl. własne

W końcowej części tego rozdziału zebrano w tabelkach ładunki na atomach oraz populacje na orbitalach atomowych wyznaczone przy pomocy przedstawionego w kolejnej tabeli zestawu parametrów.

W nawiasach podano wartości alternatywne, które niekiedy dawały poprawniejsze rezultaty, nie przebadane jednak na tyle by traktować je jako ostateczne.

Tab. 22 Ładunki na atomach oraz populacje na orbitalach atomowych
wyznaczone metodą CNDO

Związek	Atom	Ładunek	P o p u l a c j a		
			S	P	D
Ni/CO/4	Ni	+ 0,06	0,31	1,22	9,41
	C	+ 0,34	1,47	2,19	
	O	- 0,37	1,76	4,61	
Co/CO/4 ⁻	Co	- 0,26	0,49	0,83	7,94
	C	+ 0,14	1,17	2,69	
	O	- 0,32	1,63	4,69	
Co ₂ /CO/8 /bez mostków/	Co	+ 0,13	0,64	0,71	7,52
	C	+ 0,14	1,49	2,37	
	O	- 0,07	1,89	4,18	
Co ₂ /CO/8 /z mostkami/	Co	+ 0,28	0,56	0,73	7,43
	C _{most.}	+ 0,15	1,54	2,31	
	O _{most.}	- 0,06	1,90	4,16	
	C _{term.}	+ 0,04	1,59	2,37	
	O _{term.}	- 0,11	1,82	4,89	
Fe/CO/5	Fe	+ 0,42	0,17	1,02	6,44
	C	+ 0,23	1,36	2,41	
	O	- 0,31	1,81	4,50	
Fe ₂ /CO/9	Fe	+ 0,56	0,29	0,44	6,71
	C _{most.}	+ 0,15	1,57	2,28	
	O _{most.}	- 0,13	1,80	4,33	
	C _{term.}	+ 0,20	1,48	2,32	
	O _{term.}	- 0,40	1,61	4,79	
Fe ₃ /CO/12 /bez mostków/	Fe	- 0,76	0,57	1,57	6,62
	C	+ 0,31	1,13	2,56	
	O	- 0,12	1,40	4,72	
Fe ₃ /CO/12 /z mostkami/	Fe _{most.}	+ 0,18	0,12	1,52	6,18
	C _{most.}	+ 0,25	1,35	2,40	
	O _{most.}	- 0,15	1,85	4,30	
	C _{term.}	+ 0,32	1,20	2,48	
	O _{term.}	- 0,41	1,60	4,81	
	Fe _{term.}	+ 0,31	0,19	1,21	6,29

Tab. 23 Parametry atomowe stosowane w obliczeniach

Parametr	Fe	Co	Ni	C	O
U_s	72,60	84,50	43,06	70,26	149,05
U_p	58,54	68,27	12,60	58,79	126,86
U_d	101,92	121,10	61,84	-	-
χ_s	7,33	7,67	8,11	/14,051/ 16,06	/25,39/ 22,46
χ_p	6,10	6,25	7,00	16,06	22,46
χ_d	15,37	16,04	18,12	/5,572/ -	/9,111/ -
β_s	-1,0	-1,0	-2,0	-21,0	-31,0
β_p	-1,0	-1,0	-2,0	-21,0	-31,0
β_D	-25,0	-28,0	-35,0		

Ponadto stosowano funkcje typu Statara z wykładnikami Burnsa/28/

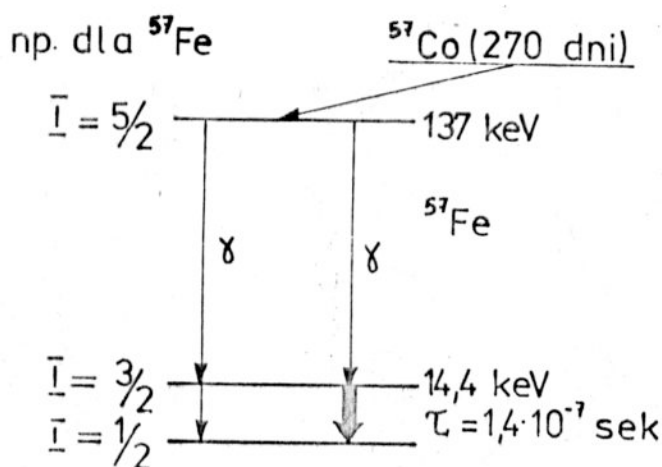
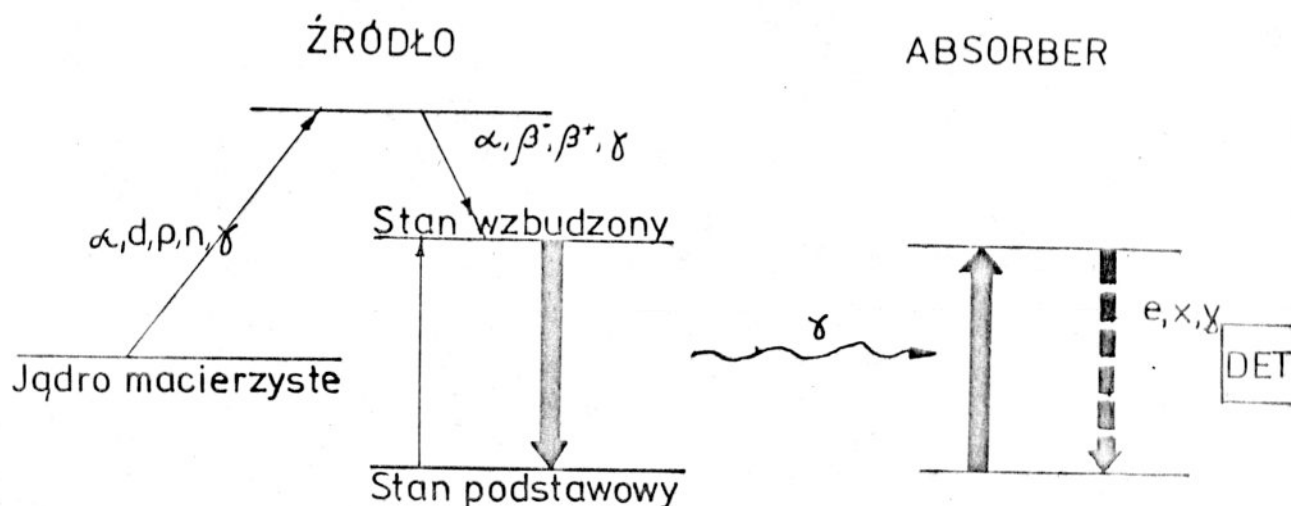
Interpretacja parametrów widma Mössbauera w oparciu o teorię orbitali molekularnych.

Efekt Mössbauera jest zjawiskiem polegającym na rezonansowej fluorescencji /wysyłanie, pochłanianie i rozpraszanie/ kwantów gamma γ /, zachodzącej bez "odrzutu" tzn., bez przekazywania części energii w formie odrzutu jądra emitującego lub pochłaniającego kwant γ .

Jądrowe przejścia rezonansowe charakteryzują się wysoką czułością na minimalne nawet odchylenia energii rezonansowej, dlatego też przemiana części energii kwantu γ w energię odrzutu jądra, zachodząca zgodnie z zasadą zachowania pędu, uniemożliwia rezonans. Gdy jądro atomowe, emitujące promieniowanie γ wbudowane jest w sieć krystaliczną, powstaje możliwość przejścia energii odrzutu przez siatkę, jako całość.

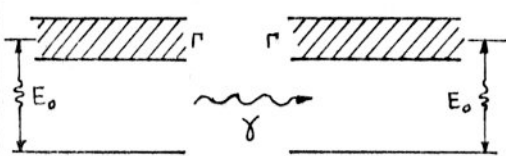
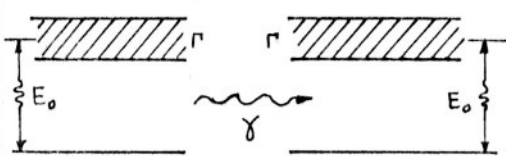
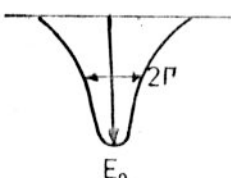
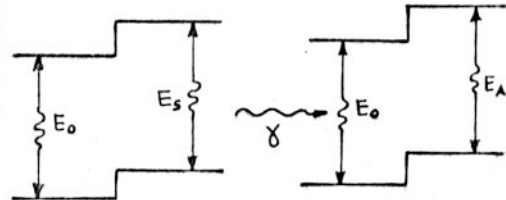
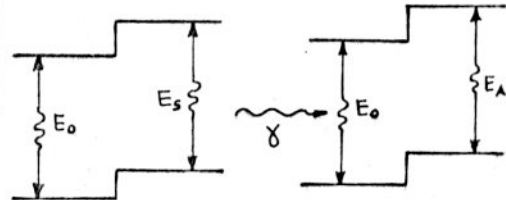
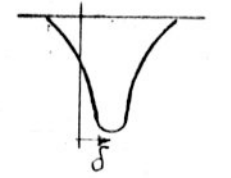
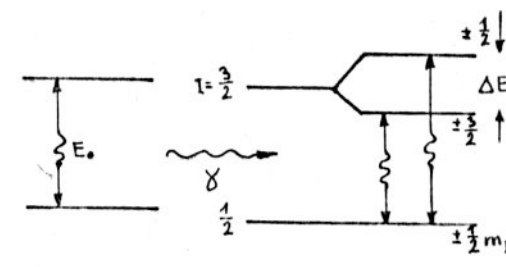
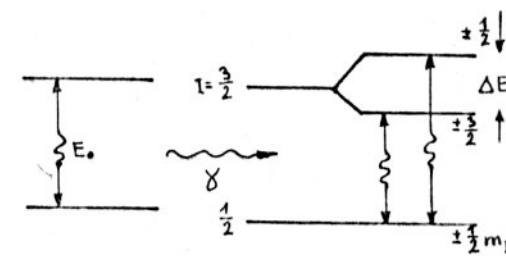
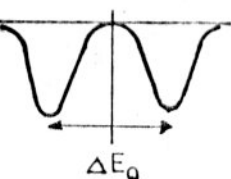
Prawdopodobieństwo zaobserwowania tego zjawiska maleje wykładniczo ze wzrostem energii odrzutu, która z kolei jest proporcjonalna do energii przejścia γ i odwrotnie proporcjonalna do masy emitera.

Energia przejść Mössbauerowskich /kilka do kilkuset keV/, a także czas życia stanów wzbudzonych wpływają na fakt, że tylko u części pierwiastków zaobserwowano /lub przewiduje się możliwość wystąpienia/ omawiany efekt. Z VIII grupy układu okresowego pierwiastków możliwości takie wykazują Fe, Ni, Ru, Os, Ir i Pt. Na rys. 18 przedstawiono schemat układu stosowanego w spektroskopii Mössbauera.



Rys. 118. Schemat obrazujący zasadę pomiaru efektu Mössbauera

Widma mössbauerowskie charakteryzuje szereg parametrów, których część próbowano opisać teoretycznie w pracy. Obserwuje się analogiczne do izotopowego, przesunięcie izomeryczne /czasem zwane chemicznym/, które zależy od "rozciągnięcia" ładunku elektrostatycznego jądra. W przypadku gdy jądro atomowe ma moment kwadrupolowy otrzymuje się rozszczepienie poziomu jądrowego zwane rozszczepieniem kwadrupolowym. Ponadto widma te charakteryzują typowe wielkości jak intensywność, szerokość połówkowa itp. Na rys. 19 zebrano najważniejsze.

Nazwa	Wzór	Źródło	Absorber	Absorpcja rezonans. wzgl. prędkości
Intensywność linii	$f = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle)$			
Przesunięcie izomeryczne	$\delta = C \frac{\delta R}{R} [\psi_A(0) ^2 - \psi_S(0) ^2]$			
Rozszczepienie kwadrupolowe	$E_Q = \pm \frac{1}{4} e Q V_{zz} \cdot (1 + \frac{1}{3} \eta^2)^{\frac{1}{2}}$			

Rys. 19. Podstawowe parametry widma Mössbauera

W pracy nie zajmowano się subtelnymi oddziaływaniami magnetycznymi, które również można opisywać przy pomocy widm Mössbauerowskich.

Przesunięcie izomeryczne /isomer shift IS/ i rozszczepienie kwadrupolowe /quadrupole splitting ΔE_Q / są podstawowymi parametrami omawianych widm, zależnymi od budowy elektronowych powłok walencyjnych atomów. Wszelkie próby interpretacji obserwowanych zjawisk wiążą się z koniecznością wykonania obliczeń gęstości elektronowej $|\Psi(0)|^2$ i gradientu pola elektrostatycznego q w obszarze zajmowanym przez jądro.

Przesunięcie izomeryczne

Charakter wiązań, koordynacja czy też wartościowość, a także temperatury absorbenta i emitera mogą spowodować przesunięcie energetyczne linii rezonansowej w stosunku do miejsca odpowiadającego zerowej prędkości względnej. Różnice gęstości elektronowej w miejscu jądra, wynikające z różnego otoczenia krystalochemicznego jąder w źródle i absorbencie powodują tzw. przesunięcie izomeryczne IS.

Obliczenie gęstości elektronów w jądrze wymaga znajomości funkcji falowej $\Psi(0)$.

Niezerową gęstość dla $r = 0$ /zaniedbywalnie małe rozmiary jądra w stosunku do rozmiarów atomu/ mają tylko elektrony s , wobec czego na omawiany efekt bezpośredni wpływ ma tylko rozkład tych elektronów. Efekt działania elektronów p i d wyraża się w postaci ekranowania gęstości elektronów s i jest uwzględniony w postaci stałej Sternheimera.

Przesunięcie izomeryczne wyraża się, w nierelatywistycznym przybliżeniu, wzorem

$$IS = C \frac{\delta R}{R} (|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2)$$

gdzie: C - jest stałą zawierającą parametry jądrowe określonego izotopu

$\frac{\delta R}{R}$ - jest względną zmianą promienia jądra w stanie wzbudzonym i podstawowym

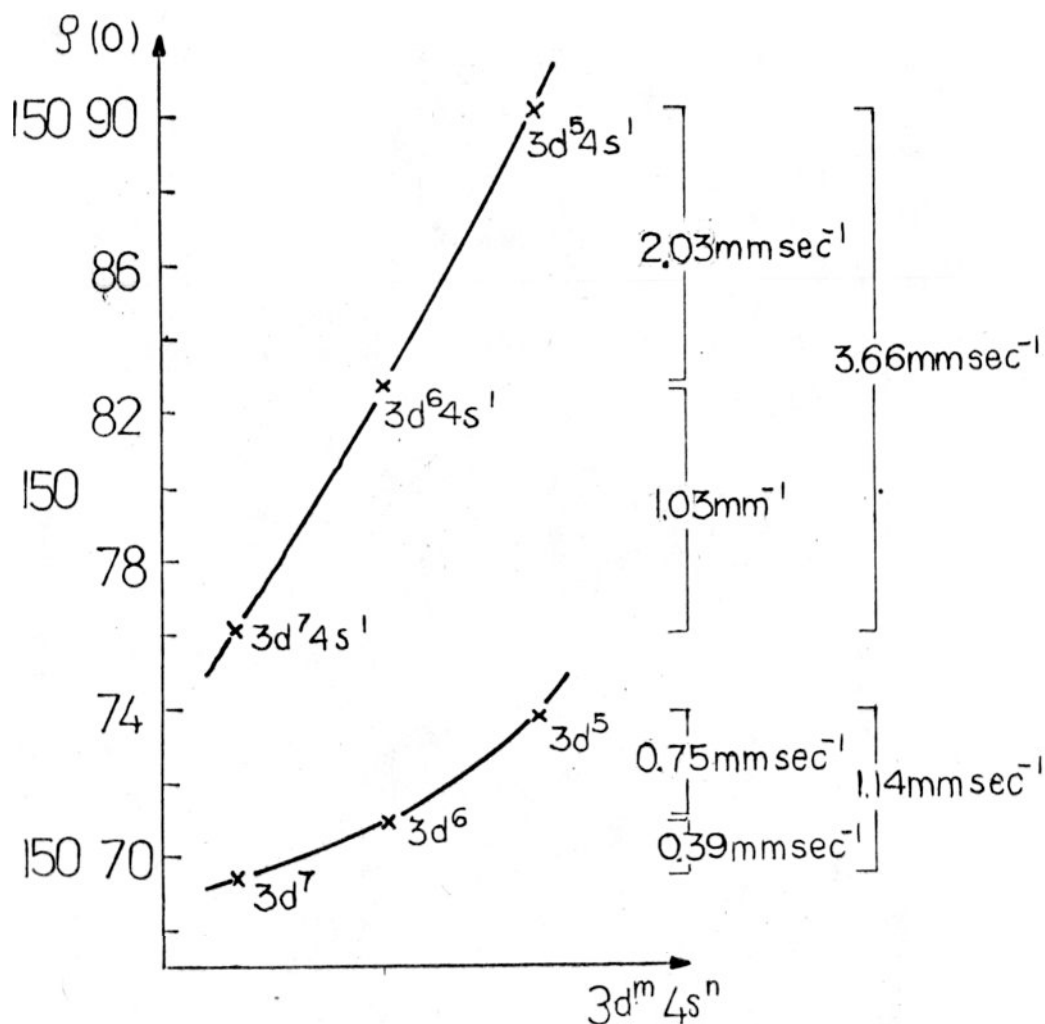
$|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2$ - odpowiada różnicy w całkowitej gęstości elektronowej w obszarze jądra pomiędzy absorbentem i źródłem

Wartość przesunięcia izomerycznego otrzymaną w eksperymencie dla danego związku jest podawana w odniesieniu do substancji przyjętej za wzorzec. W pracy stosowano jako wzorzec nitroprusydek sodowy.

Na rysunku 20 przedstawiono relatywistyczne wartości gęstości elektronowej $g(0)$ w obszarze jądra /wyznaczone z pełnego równania Diraca-Focka dla wolnego jonu/ dla różnych populacji 3d i 4s atomu żelaza / 69 /. Przyjmując za Trautweinem /69 / stałą kalibracji przesunięcia izomerycznego $\mathcal{L}$ w wyrażeniu:

$$\Delta IS = \mathcal{L} \Delta g(0)$$

gdzie: $\mathcal{L} = - 0,25a_0^3$ mm/sek, autorzy stwierdzili zmiany przesunięcia izomerycznego dla różnych konfiguracji elektronowych:



Rys. 20. Gęstości elektronowe $/a_0^{-3}/$ dla żelaza i zmiany przesunięcia izomerycznego $/\Delta IS = \alpha \Delta g(0)/$ przy $\alpha = 0.25 \frac{\text{mm}^3}{\text{sec}}$

Powyższy wykres nie tłumaczy całkowitego gwałtownego wzrostu przesunięcia izomerycznego przy przejściu od związków żelazawych niskospinowych $/\text{Fe}/\text{II}/$, $S=0/$ do - żelazawych wysokospinowych $/\text{Fe}/\text{II}/$, $S=2/$.

Wyjaśnienie tych interesujących wyników na gruncie teorii orbitali molekularnych przedstawił Trautwein $/69/$. Omawiane wyniki

zainspirowały autora niniejszej pracy do zbadania możliwości wykorzystania półempirycznej metody chemii kwantowej w obliczaniu niektórych parametrów widma Mössbauerowskiego.

Dokładność wyznaczenia wartości numerycznych $\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$ zależy w przypadku metody ab initio od wielkości bazy atomowej użytej w obliczeniach. Dotychczas zastosowano takie podejście dla obliczenia gęstości elektronowej w oktaedrycznych kompleksach żelaza FeF_6^- i Fe/CN/_6^- [975] stosując ponadto poprawkę relatywistyczną za Shirley'em [99] /

$$g(0) = 1.3 g_{\text{nierelat.}}(0)$$

Dla związków większych niż wymienione trzeba się ograniczyć do atomowej bazy orbitali walencyjnych co daje:

$$g_{\text{walenc.}}(0) = \sum_{\mu\nu} c_{\mu\nu} \Phi_{\mu}(0) \Phi_{\nu}(0)$$

Z powodów omawianych wcześniej uwzględniono bezpośrednio wkład elektronów s atomów żelaza do $g(0)$.

Całkowita gęstość elektronowa $g(0)$ składa się więc z wkładu walencyjnego /elektrony 4s żelaza i wkład AO ligandów/ i udziału rdzenia Fe:

$$g(0) = g_{\text{walenc.}}(0) + g_c(0)$$

gdzie

$$g_c(0) = 2 \sum_{n=1}^3 |\Psi_{ns}(0)|^2$$

Ψ_{ns} są zortogonalizowanymi do orbitali molekularnych Ψ_i , orbitalami atomowymi Φ_{μ} rdzenia Fe w następujący sposób:

$$\Psi_{1s}(0) = N_{1s}(\Phi_{1s}(0) - \sum_{i=1}^m \langle \Psi_i | \Phi_{1s} \rangle \Psi_i(0) - \langle \Psi_{3s} | \Phi_{1s} \rangle \Psi_{3s}(0) - \langle \Psi_{2s} | \Phi_{1s} \rangle \Psi_{2s}(0))$$

$$\Psi_{2s}(0) = N_{2s}(\Phi_{2s}(0) - \sum_{i=1}^m \langle \Psi_i | \Phi_{2s} \rangle \Psi_i(0) - \langle \Psi_{3s} | \Phi_{2s} \rangle \Psi_{3s}(0))$$

$$\Psi_{3s}(0) = N_{3s}(\Phi_{3s}(0) - \sum_{i=1}^m \langle \Psi_i | \Phi_{3s} \rangle \Psi_i(0))$$

N_{ns} są stałymi normalizacji.

Korzystając ze znanych gęstości elektronowych obliczonych dla różnych konfiguracji $3d^n 4s^m$ dla wolnego jonu żelazowego można, posługując się metodą interpolacji liniowej, wyznaczyć tzw. wkład nakładania /overlap contribution/:

$$S_{ov}(0) = S_c(0) - S_p(0)$$

gdzie

$$S_p(0) = 2 \sum_{n=1}^3 |\Phi_{ns}(0)|_{3d \times 4s}^2$$

Jak widać największy udział w S_{ov} mają nediagonalne elementy macierzy rzędów wiązań $P_{Fe4s, lig.ns}$ i $P_{Fe4s, lig.np}$

i całki nakładania $S_{Fe-ns, lig.-np}$

i $S_{Fe-ns, lig.-np}$. Badając stałą kalibracji przesunięcia izomerycznego δ dla serii homologicznych związków często pomija się w obliczeniach elektrony 1s i 2s żelaza jako stałe dla danej serii.

Rozszczepienie kwadrupolowe.

Kwadrupolowe rozszczepienie linii widma mössbauerowskiego jest wynikiem oddziaływania momentu kwadrupolowego jądra z gradientem pola elektrycznego. Jeżeli jak w przypadku ^{57}Fe , spin jądra jest większy od $1/2$ /stanie wzbudzone $3/2$ / to jądro może mieć elektryczny moment kwadrupolowy wskutek niesferycznej symetrii rozkładu ładunku.

Rozszczepienie to dostarcza informacji o konfiguracji elektronowej w atomie i pochodzi głównie od elektronów walencyjnych.

Elektrony powłok wewnętrznych /symetria sferyczna/ atomu ekranują jądro i współuczestniczą pośrednio w tworzeniu gradientu pola, które charakteryzuje się jako tensor:

$$V_{pq} = \langle \Psi | \psi_{pq} | \Psi \rangle$$

który jest związany z rozszczepieniem kwadrupolowym w następujący sposób:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{2} e Q V_{zz} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}$$

gdzie V_{zz} jest główną składową tensora V_{pq} , zaś η jest tzw. parametrem asymetrii:

$$\eta = \frac{|V_{xx} - V_{yy}|}{|V_{zz}|}$$

Analizę rozszczepienie kwadropulowego w świetle teorii orbitali molekularnych podał Trautwein /69 /, za którym przyjęto:

$$V_{zz} = e[(1-R)_{3d} \langle r^{-3} \rangle_{3d} \sum_{3d} P_{3d,3d} f_{3d} + (1-R)_{4p} \langle r^{-3} \rangle_{4p} \sum_{4p} P_{4p,4p} f_{4p} + (1-\chi_{\infty}) \sum_a \frac{1}{e} q_a (3z_a^2 - r_a^2) / r_a^5]$$

i odpowiednio:

$$\eta = \frac{e}{V_{zz}} [(1-R)_{3d} \langle r^{-3} \rangle_{3d} (P_{3d_{yz}, 3d_{yz}} - P_{3d_{xz}, 3d_{xz}}) \frac{6}{7} + (1-R)_{4p} \langle r^{-3} \rangle_{4p} (P_{4p_y, 4p_y} - P_{4p_x, 4p_x}) \frac{6}{5} + (1-\chi_{\infty}) \sum_a \frac{3}{e} q_a (x_a^2 - y_a^2) / r_a^5]$$

gdzie P_m - są elementami macierzy rzędów wiązań

q_a, z_a, r_a - są ładunkiem netto, liczbą koordynacji i odległością atomu a od atomu Fe

Ostatecznie otrzymano:

$$\Delta E_a = \frac{1}{2} e^2 Q \left\{ (1-R)_{3d} \langle r^{-3} \rangle_{3d} \sum_{3d} P_{3d,3d} f_{3d} + (1-R)_{4p} \langle r^{-3} \rangle_{4p} \sum_{4p} P_{4p,4p} f_{4p} + (1-\chi_{\infty}) \sum_a q_a (3z_a^2 - r_a^2) / r_a^5 \right\}$$

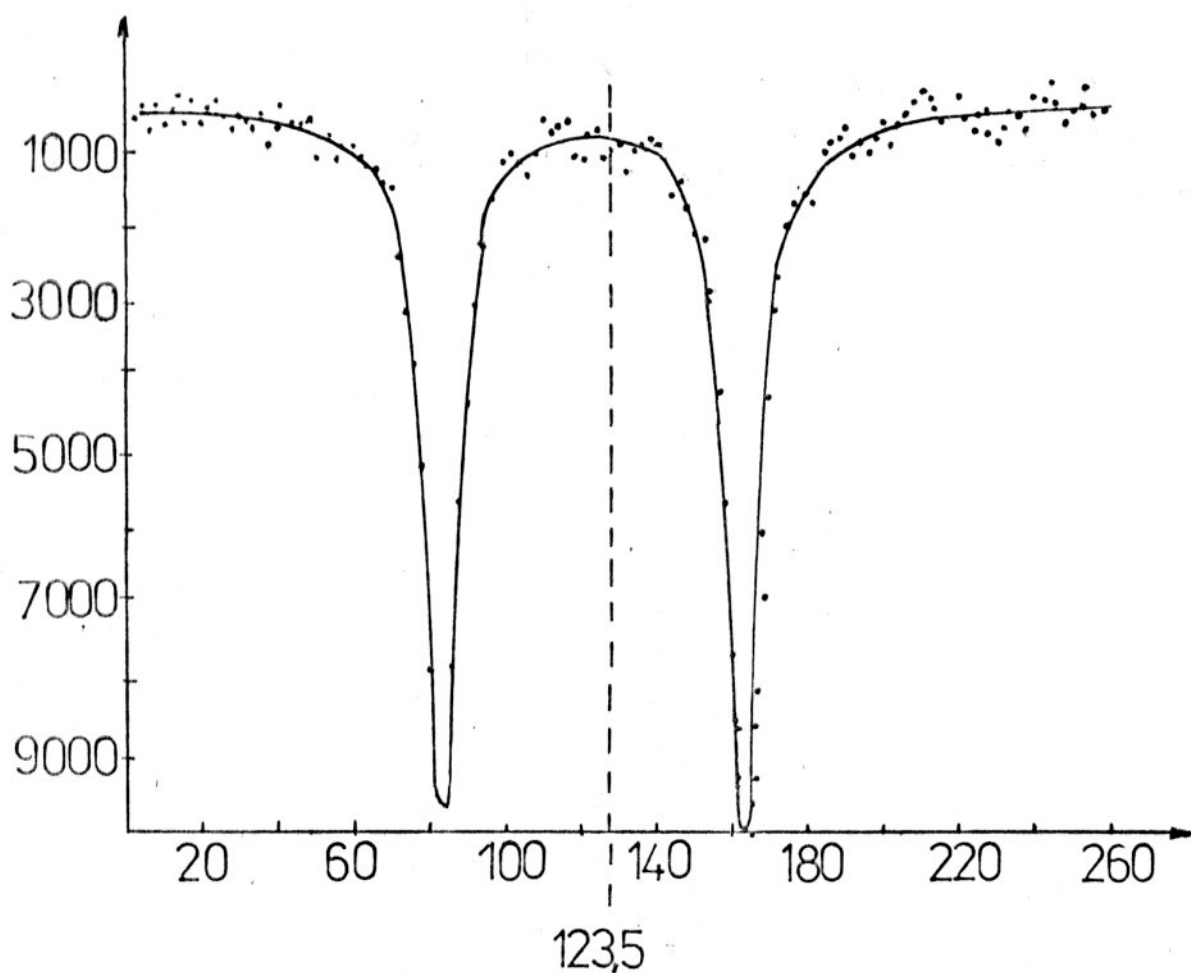
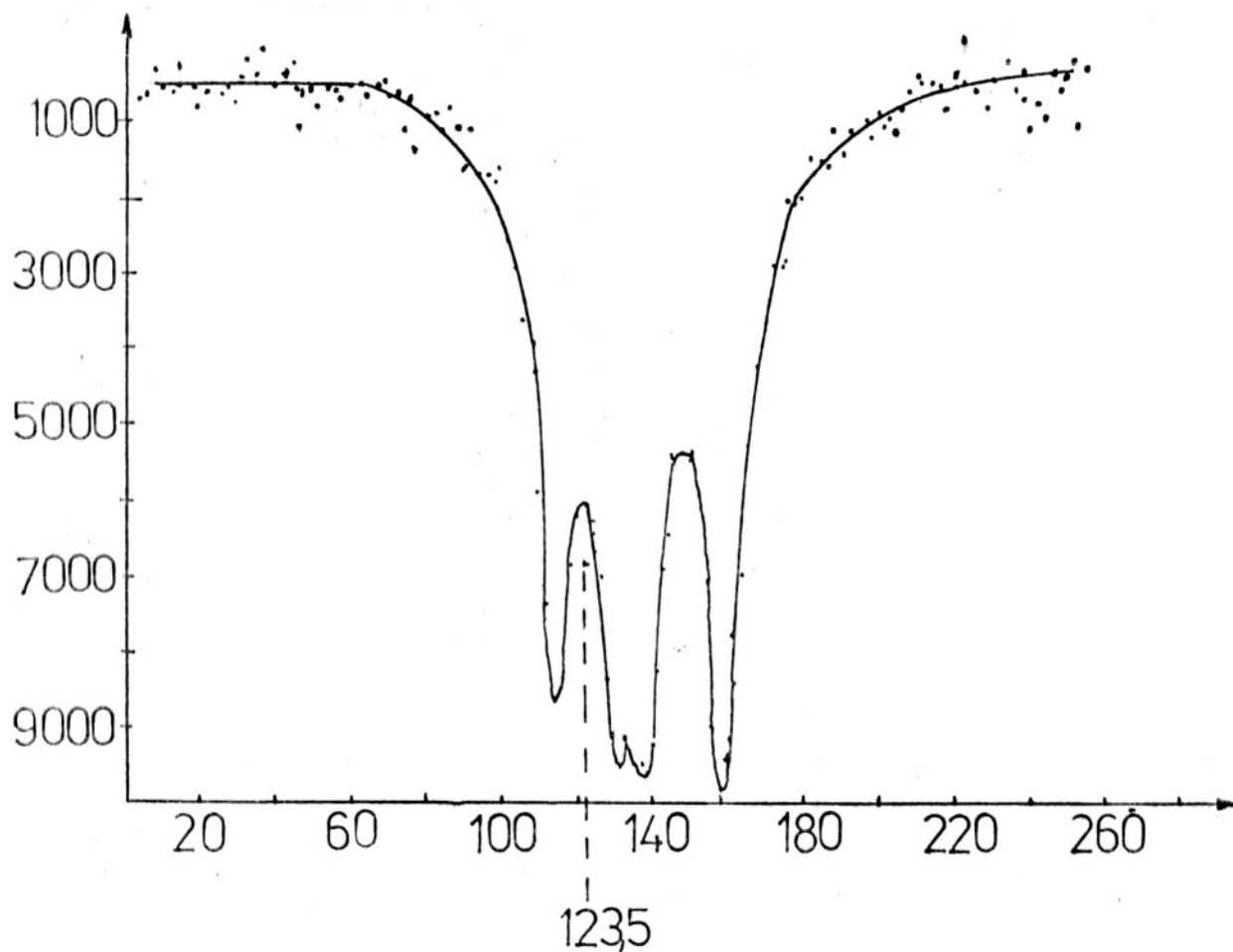
Wyniki i dyskusja wyników

Karbonylki żelaza należą do najprostszych związków wielordzeniowych, a mimo tego interpretacja widma rentgenowskiego i co się z tym wiąże jednoznaczne określenie struktury krystalograficznej nastręczało przez wiele lat wielu trudności, o czym świadczą proponowane różne struktury $\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$ /np. liniowe tzw. /4,2,2,4/- D_{3d} czy /3,3,3,3/- D_{2d} /.

Spektroskopia mössbauerowska dała możliwości, w przypadku gdy atomy **centralne** spełniają odpowiednie warunki, oceny ich podobieństwa w sensie otoczenia, charakteru wiązań itp. i w ten sposób obie metody uzupełniają się, będąc szczególnie cennym narzędziem w przypadku badań nad makrocząsteczkami /np. białka zawierające żelazo/.

Pracę niniejszą potraktowałem jako przyczynek do badań nad związkami między parametrami Mössbauera a strukturą elektronową i molekularną związków żelaza.

Dzięki uprzejmości pana doktora Drabenta z Uniwersytetu Wrocławskiego wykonałem widma Mössbauera badanych związków /rys.21/



Rys. 21. Przykład widma Mössbauera cząsteczki $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ /góra/
 i nitroprusydku sodowego $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ /dół/

W tabeli 24 przedstawiono parametry widma Mössbauera badanych związków: /wzorcem był nitroprusydek sodowy/

Tab. 24. Parametry widma Mossbauera badanych związków

Związek	Przesunięcie izomeryczne /mm/s/	Rozszczepienie kwadropulowe /mm/s/
	Eksperyment	Eksperyment
Fe/CO/5	0,17*	2,57
Fe ₂ /CO/9	0,40	0,42
Fe ₃ /CO/12	0,36	1,13
	0,29	0,08

* /72/

Pierwsze badania korelacji między strukturą elektronową i parametrami widm Mössbauera wybranych związków kompleksowych żelaza autor przeprowadził na halogenkach typu FeX_4 /X = F, Cl, Br/ stosując LCAO MO SCCC /samouzgodnionego ładunku i konfiguracji/ /73 /. W pracy tej konfiguracje elektronowe i ładunki na atomach wyznaczono przy pomocy różnych analiz populacyjnych.

Otrzymano wyniki, które można było uznać jako poprawne jakościowo, stwierdzając liniowe zależności przesunięcia izomerycznego od elektronegatywności Paulinga i przesunięcia izomerycznego od gęstości elektronowej $\rho(0)$, co było potwierdzeniem spostrzeżeń innych autorów. Wyznaczono ponadto stałą kalibracji przesunięcia izomerycznego $\mathcal{L}$ równą $-0,14 \text{ a}^3_{\text{mm}}/\text{sek}$. Przejście od hamiltonianu empirycznego /SCCC/ do hamiltonianu Hertree-Focka /CNDO/, a także dość duże możliwości "sterowania" wynikami poprzez odpowiedni dobór parametrów dał wyniki, które możnaby uznać za niezależne ilościowe, co oczywiście jeszcze nie świadczy o użyteczności przyjętego modelu. Wymagany, w celu weryfikacji modelu, czas

pracy maszyny cyfrowej przekraczał możliwości uzyskania go przez autora i dopiero badania np. serii jonów karbonylkowych żelaza $[\text{Fe}/\text{CO}/_4\text{H}]^-$, $[\text{Fe}/\text{CO}/_4]^{2-}$, $[\text{Fe}_2/\text{CO}/_8\text{H}]^-$, $[\text{Fe}_2/\text{CO}/_8]^{2-}$, $[\text{Fe}_3/\text{CO}/_{11}]^-$, $[\text{Fe}_3/\text{CO}/_{11}]^{2-}$, $[\text{Fe}_4/\text{CO}/_{13}]^{2-}$ itp./ mogłoby przesądzić o przydatności metody/. W przypadkach zbadanych przez autora potwierdza się teza, że ze wzrostem liczby koordynacyjnej żelaza wzrasta wielkość przesunięcia izomerycznego. Rozszczepienie kwadropulowe ulega zmianom z różnicowaniem się otoczenia atomu żelaza i w przypadku bipiramidy trygonalnej $[\text{Fe}/\text{CO}/_5]$ osiąga największą wartość. W tabeli przedstawiono wyniki teoretyczne badania parametrów widm Mössbauera:

Tab. 25. Wyniki teoretycznego badania efektu Mössbauera

Związek	$\text{Fe}/\text{CO}/_5$			$\text{Fe}_2/\text{CO}/_9$			$\text{Fe}_3/\text{CO}/_{12}$		
$\text{IS}_{\text{exp}} [\text{mm}/\text{sek}]$	0,17			0,40			0,36		
Konfiguracja	6,44	0,17	1,02	6,71	0,29	0,44	6,29	0,19	0,21
	3d	4s	4p	3d	4s	4p	3d	4s	4p
$\Delta E_a [\text{mm}/\text{sek}]$	2,60			0,51			1,20		

Poprawne jakościowo wyniki prac autora nad jonami halogenkowymi, a także obiecujące wyniki dotyczące karbonylków żelaza świadczą o tym, że bezpośrednie stosowanie metody teoretycznej nie prowadzi z reguły do poprawnych wyników, a dopiero zabiegi dodatkowe /analiza populacyjna, parametryzacja, uwzględnienie mieszania konfiguracji itp./ mogą dać pozytywne efekty.

Zakończenie

Wielordzeniowe związki kompleksowe są przedmiotem licznych badań szczególnie pod kątem charakteru wiązań w nich występujących, zdolności do przyłączania różnych lipandów, własności spektroskopowych itp.

Jak przedstawiono wcześniej od pewnego czasu stały się przedmiotem zainteresowania chemii kwantowej i wszystko wskazuje, że dzięki postępom techniki cyfrowej badania te będą rozwijane w kierunku zwiększenia dokładności już opublikowanych wyników, aż do analizy teoretycznej jeszcze prawie niedostępnych cząsteczek czynnych biologicznie /rozwój biochemii kwantowej/.

Uzyskane wyniki wskazują na możliwość otrzymania zgodnych z doświadczeniem rezultatów, jednakże na poziomie CNDO wymaga to długotrwałych eksperymentów numerycznych związanych z parametryzacją /w pracy przedstawiono jedynie wyniki ostateczne/.

Stosowany w pracy zestaw parametrów umożliwił w miarę prawidłowo odtworzyć rozkład ładunków i rzędów wiązań, zaś dodatkowe uwzględnienie już kilkudziesięciu stanów wzbudzonych /ograniczone ze względu na czasowych do związków jednordzeniowych/ pozwoliło na sensowną interpretację widma elektronowego.

Niewątpliwie uproszczenia związane z samą metodą uwzględniają jedynie pośrednio półempiryczne reguły wyboru parametrów i dlatego końcowych wyników nie należy traktować jako ostatecznych.

LITERATURA

1. Mond L., Langer C., Quincke F., J. Chem. Soc., 749/1890/
2. Mond L., Langer C., J. Chem. Soc., 1090/1891/
3. Berthelot M., Comp. Rend., 112, 1343/1891/
4. Abel E.W., Quart. Rev., 2, 133 /1963/
5. Abel E.W., Stone F.G.A., Quart. Rev., 4, 498/1970/
6. Abel E.W., Stone F.G.A., Quart. Rev., 3, 325/1969/
7. Burdett J.K., Coord. Chem. Rev., 27, 1/1978/
8. Fawcett J.P., Poe A., J. Chem. Soc. Dalton, 9, 838/1977/
9. Eady R., Johnson B.F.G., Lewis J., J. Chem. Soc. Dalton, 9, 838/1977/
10. Harris P.J., Knox S., McKinney J., Stone F.G.A., J. Chem. Soc., Dalton, 9, 1009/1978/
11. Chini P., Heaton B.T., Connor J.A., Kettle S.F.A., Jolly W.L., Topics in Current Chemistry, Inorg. Chem., "Metal Carbonyl Chemistry", 74, 1-182/1977/
12. Freund H.J., Hohlneicher G., Theor. Chim. Acta, 51, 145/1979/
13. Kettle S.F.A., Theor. Chim. Acta, 3, 282/1965/
14. Kettle S.F.A., J. Chem. Soc. /A/, 1013/1966/
15. Davis B., McNeish A., Poliakoff M., Turner J.J., J. Am. Chem. Soc., 99, 7573/1977/
16. Johnson B.F.G., Benfield B.E., J. Chem. Soc. Dalton, 11, 1554/1978/
17. Korolkov D.V., Ż. Wsies. Chim. Obszczestwa, 17, 316/1972/
18. Korolkov D.V., Miessner H., Viestnik Leningradzkowo Uniwersiteta, 10, 74/1974/
19. Ieszczyński J., Praca doktorska /1975/
20. Mason R., Rae A.M., J. Chem. Soc., 4, 778/1969/
21. Freund H.J., Dick B., Hohlneicher G., Theor. Chim. Acta, 57, 181/1980/
22. Saddei D., Freund H.J., Hohlneicher G., J. Organomet. Chem., 186, 63/1980/
23. Herber R.H., Kingston W.R., Wertheim G.K., Inorg. Chem., 2, 153/1963/

24. Hillier I.H., J.Chem.Phys., 4, 1948/1970/
25. Schreiner A.F., Brown T.L., J. Am. Chem. Soc., 139, 3366/1968/,
21, 5974/1968/
26. Dartiguenave M., Dartiguenave Y., Gray H.B., Bull. Soc. Chem. France,
12, 4223/1969/
27. Burdett J.K., J. Chem. Soc., Faraday II, 70, 1599/1974/
28. Davis M.I., Hanson A.W., J. Phys. Chem., 71, 775/1967/
29. Sutton L.E., "Interatomic Distances", spec. publ., 11,
The Chem. Soc., London/1958/
30. Hieber W., Beck W., Zeitter G., Angew. Chem., 73, 364/1961/
31. Hanson M., Acta Cryst., 15, 930/1962/
32. Nicholls D., Pergamon Texts in Inorg. Chem., 24, 1975/
33. Cotton F.A., Troup J.M., J. Chem. Soc. Dalton, 8, 800/1974/
34. Wei Ch.H., Dahl L.F., J. Am. Chem. Soc., 91, 1351/1969/
35. Cotton F.A., Troup J.M., J. Am. Chem. Soc., 96, 4155/1974/
36. Tyler D.R., Levenson R.A., Gray H.B., J. Am. Chem. Soc. 100, 7888/1978/
37. Churchill M.R., Hollander F.J., Hutchinson J.P., Inorg. Chem.,
16, 2493/1977/
38. Churchill M.R., De Boer B.G., Inorg. Chem., 16, 878/1977/
39. Carré F.H., Cotton F.A., Frenz B.A., Inorg. Chem., 15, 380/1976/
40. Wei Ch.H., Inorg. Chem., 8, 2384/1969/
41. Churchill M.R., Hutchinson J.P., Inorg. Chem., 17, 3528/1978/
42. Ladell J., Post B., Fankuchen I., Acta Crystal., 5, 795/1952/
43. Demuyneck J., Veillard A., Theor. Chim. Acta, 28, 241/1973/
44. Hillier I.H., Saunders V.R., J. Chem. Soc., S. D. Chem. Comm.,
12, 642/1971/
45. Elian M., Hoffman R., Inorg. Chem., 14, 1058/1975/
46. Ziegler T., Acta Chem. Scand., A, 28, 29/1974/
47. Johnson K.H., Walgren V., Int. J. Quant. Chem., 65, 250/1971/
48. Demuyneck J., Chem. Phys. Lett., 1, 74/1976/
49. Osman R., Ewig C.S., Van Wazer J.R., Chem. Phys. Lett., 1, 27/1976/

50. Yawney D.B.W., Stone F.G.A., J.Chem.Soc.A., 3, 619/1968/
51. Johnson B.F.G., Johnston R.D., Lewis J., Williams I.G., Kitty P.A.,
Chem.Comm., 5, 861/1968/
52. Chini P., Martinengo S., Albano V., Inorg.Chim.Acta, First
International Symp.on Metal Carbonyls - A3
53. Wender I., Sternberg H.W., Orchin M., J. Am. Chem. Soc., 74, 1216/1952/
54. Brookway L.O., Cross P.C., J. Chem. Phys., 3, 828/1935/
55. Jones L.H., Spectrochim. Acta, 19, 1899/1963/
56. Cotton F.A., Fischer A.K., Wilkinson G., J. Am. Chem. Soc., 81, 800/1959/
57. Hieber W., Kroder W., Zahn E., Z. Naturforsch., 156, 325/1960/
58. Corey E.R., Dahl L.F., Beck W., J. Am. Chem. Soc., 85, 1202/1963/
59. Beck W., Lottes K., Chem. Ber., 94, 2578/1961/
60. Chini P., Inorg. Chem., 8, 1206/1969/
61. Edgell W.F., Huff J., Thomas J., Lehmann H., Angel C., Asato G.,
J. Am. Chem. Soc., 82, 1254/1960/
62. Dahl L.F., Rundle R.E., J. Chem. Phys., 27, 323/1957/
63. Sheline R.K., J. Am. Chem. Soc., 73, 1615/1951/
64. Bor G., Spectrochim. Acta, 19, 2065/1963/
65. Stammreich H., Sala O., Tavares Y., J. Chem. Phys., 30, 856/1959/
66. Cotton F.A., Denti M., Waugh J.S., Fessenden R.W., J. Chem. Phys.,
29, 1428/1958/
67. Bigorgne M., Chelkowski A., Compt. rend., 251, 538/1960/
68. Dorn H., Hanson B.E., Motell E., Inorg. Chim. Acta, 54, 2/1981/
69. Trautwein A., "Interpretation of Mössbauer Parameters on the
Basis of MO Theory" - Kyoto/1975/ Kurri-TR-141
70. Dézsi I., Pardavi I., Horvath M., Molnar B., Chem. Phys. Lett.,
22, 386/1973/
71. Lang G.J., Robinson W.T., Tappmeyer W.P., Bridges D.J., J. Chem. Soc.,
Dalton, 573-579/1973/

72. Vértés A., Korecz L., Burger K., "Mössbauer Spectroscopy",
1-432, Akadémiai Kiadó, Budapest/1979/
73. Dobryszycski P., Leszczyński J., Mat. Science V, 3, 121/1979/
74. Gütlich P., Link R., Trautwein A., Inorg. Chem. Concepts, 3, 1/1978/
75. Gonser U., Topics in Appl. Phys., 5, 1-237/1975/
76. Ozin G. A., J. Am. Chem. Soc., 95, 332/1973/
77. Van Liersburg D. A., Dekock C. W., J. Phys. Chem., 78, 134/1974/
78. Di Sipio L., Tondello E., De Michelis G., Oleari L., Chem. Phys.
Lett., 11, 287/1971/
79. Di Sipio L., Tondello E., De Michelis G., Oleari L., Inorg. Chem.,
9, 927/1970/
80. Kai E., Nishimoto K., Johansen H., Int. J. Quantum Chem., 12, Suppl.,
2, 95/1977/
81. Brągiel P., Praca doktorska, Polit. Wr./1982/
82. Clack D. W., Hush N. S., Yandle J. R., J. Chem. Phys., 57, 3503/1972/
83. Sérafini A., Péliissier M., Savariault J. M., Cassoux P., Labarre J. P.
Theor. Chim. Acta, 39, 229/1975/
Theor. Chim. Acta, 36, 241/1975/
84. Böh̄m M. C., Gleiter B., Theor. Chim. Acta, 59, 127/1981/
85. Czerwiński M., Praca doktorska, Polit. Wr./1982/
86. Pople J. A., Segal G. A., J. Chem. Phys. 43, 5136/1965/
87. Pople J. A., Segal G. A., J. Chem. Phys. 44, 3289/1966/
88. Burns G., J. Chem. Phys., 41, 1521/1964/
89. Moor C. E., Atomic Energy Levels, vol. 1-3, NBS, Washington/1949/
90. Del Bene J., Jaffe H. H., J. Chem. Phys., 43, 49/1963/
91. Szochiriew N. W., Sczastiew P. W., Żur. Str. Chim., 19. 2. 211/1978/
92. Wiberg K. B., J. Am. Chem. Soc., 90, 59/1968/
93. Sumner G., Klug H. P., Alexander L. E., Acta Cryst., 17, 732/1964/
94. Fonnesbech N., Hjertkjaer J., Johansen H., Int. J. Quantum Chem.,
12, Suppl., 2, 95/1977/

95. Smith D.L., J. Chem. Phys., 42, 1460/1965/
96. Corradini P.J., J. Chem. Phys., 31, 1676/1959/
97. Dewar M.J.S., Haselbach E., J. Am. Chem. Soc., 92, 590/1970/
98. Baird W.C., Dewar M.J.S., J. Chem. Phys., 50, 1262, 1275/1969/,
J. Am. Chem. Soc., 91, 352/1969/
99. Shirley D.A., Rev. Mod. Phys. 36, 339 /1964/

Streszczenie¹

W pracy przedstawiono wyniki teoretycznego badania struktury elektronowej i parametrów widma Mössbauera wybranych karbonylków żelaza, kobaltu i niklu¹. Przedyskutowano zarówno wyniki dotychczas opublikowanych prac w tym kierunku , jak również możliwości wykorzystania różnych metod obliczeniowych¹. Zreferowano założenia metody CNDO pod kątem jej zastosowań do dużych związków kompleksowych. Zaproponowano własną parametryzację metody¹.

W części drugiej przedstawiono próby zastosowania teorii orbitali molekularnych do interpretacji niektórych parametrów widma Mössbauera karbonylków żelaza¹.

Całość wyników teoretycznych starano się odnieść do danych eksperymentalnych / częściowo własnych / i innych teoretycznych , chociaż tych ostatnich , szczególnie dla związków wielordzeniowych było bardzo mało¹.

