

INSTYTUT CHEMII NIEORGANICZNEJ
I METALURGII PIERWIASTKÓW RZADKICH
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Raport Serii PREPRINTY Nr 4/85

ANALIZA KOMPUTEROWA I INTERPRETACJA
ELEKTRONOWYCH WIDM ABSORPCYJNYCH
MIESZANIN KOMPLEKSÓW NASTĘPCZYCH

Zbigniew Staszak

Słowa kluczowe: spektroskopia elektronowa, analiza mieszanin,
kompleksy' następcze, teoria pola krystalicznego,
komputerowy rozkład widm

Wrocław 1985

Zbigniew Staszak

ANALIZA KOMPUTEROWA I INTERPRETACJA ELEKTRONOWYCH
WIDM ABSORPCYJNYCH MIESZANIN KOMPLEKSÓW NASTĘPCZYCH

Praca wykonana w Instytucie Chemii
Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków
Rzadkich Politechniki Wrocławskiej
i przedłożona Radzie Naukowo-Dydaktycznej
Instytutu jako rozprawa doktorska.

Promotor:

Prof.dr hab.inż. Adam BARTECKI

W R O C Ł A W 1984

Panu Profesorowi Adamowi Barteckiemu
składam serdeczne podziękowanie za
wskazanie tematu pracy oraz opiekę
w czasie jej realizacji

autor

SPIS TREŚCI

	str.
SPIS CZĘŚCIEJ UŻYWANYCH SYMBOLI.....	1
I. WSTĘP	4
II. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	7
II.1. Spektroskopowe metody analizy mieszanin związków chemicznych	8
II.1.1. Założenia i główne cele w analizie miesza- nin	8
II.1.2. Problem liczby składników w mieszaninie..	11
II.1.3. Metody analizy	26
II.2. Podstawy analizy elektronowych widm absorpcyjnych mieszanin kompleksów następczych	38
II.2.1. Parametryzacja widma składnika mieszaniny - rozkład widma na pasma składowe	38
II.2.2. Empiryczne prawidłowości dotyczące przejść d-d i parametrów pola krystalicznego	47
III. TEZY I CELE PRACY	50
IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNO-OBLICZENIOWA	53
IV.1. Metoda obliczeń	54
IV.1.1. Idea i opis metody	54
IV.1.2. Wstępna transformacja widm	58
IV.1.3. Określenie liczby składników w układzie....	59
IV.1.4. Algorytm rozkładu widma	60
IV.1.5. Szacowanie parametrów wstępnych	61
IV.1.6. Metoda obliczania parametrów pola krysta- licznego	65
IV.1.7. Schemat metody wyznaczania i interpretacji widm kompleksów następczych	70

IV.2. Aparatura używana w badaniach	73
IV.3. Opis używanych programów cyfrowych	74
IV.3.1. Programy dla wstępnego przetwarzania widma	74
IV.3.2. Programy dla wyznaczania liczby składników w układzie	75
IV.3.3. Programy dla szacowania parametrów wstęp- nych do rozkładu widma	75
IV.3.4. Program dla rozkładu widma	76
IV.3.5. Programy dla obliczania parametrów metody pola krystalicznego	79
IV.4. Analiza układu teoretycznego (symulowanego)	81
IV.4.1. Wyznaczanie liczby składników w układzie symulowanym	85
IV.4.2. Wyznaczanie widm składników układu symu- lowanego oraz zadanych parametrów pola krystalicznego	87
IV.4.3. Wnioski z analizy układu symulowanego ...	107
IV.5. Badania układów rzeczywistych	110
IV.5.1. Układ kompleksujący $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$	110
IV.5.2. Układy kompleksujące $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{en}$ i $\text{Ni}^{2+} - (\text{H}_2\text{O} + \text{etanol}) - \text{en}$	134
V. STRESZCZENIE PRACY I WNIOSKI	154
VI. LITERATURA	168

SPIS CZĘŚCIEJ UŻYWANYCH SYMBOLI

- A - macierz pomiarowa złożona z widm mieszanin
- $A^{\#}$ - macierz A odtworzona na podstawie wektorów własnych macierzy $D = AA^T$
- A_j - j -ta kolumna macierzy A (widmo mieszaniny)
- $A_j^{\#}$ - j -ta kolumna macierzy $A^{\#}$
- $A_j^{\max}$ - maksymalny element wektora A_j
- $A_{1g}, A_{2g}, B_{2g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}$ - oznaczenia termów energetycznych
- a_{ij} - element macierzy A
- $a_{ij}^{\#}$ - element macierzy $A^{\#}$
- $\bar{a}_{ij}$ - teoretyczna wartość elementu a_{ij}
- B, C - parametry Racah'a
- E_0 - wartość parametru Racah'a B dla jonu izolowanego
- $\tilde{C}$ - macierz stężeń lub ułamków molowych składników mieszanin
- $\tilde{c}_{ij}$ - element macierzy $\tilde{C}$ (stężenie i -tego składnika j -tej mieszaniny)
- $\tilde{c}_{ij}'$ - wyznaczone stężenie i -tego składnika j -tej mieszaniny
- $\tilde{c}_i$ - stężenie i -tego składnika mieszaniny
- $C_{2v}, C_{4v}, D_{4h}, O_h, T_d$ - grupy symetrii
- $D, \tilde{D}$ - macierze równe odpowiednio AA^T i $A^T A$
- $D^{\#}$ - macierz D odtworzona na podstawie wektorów własnych
- D_q^0 - parametr pola krystalicznego dla symetrii O_h
- D_q^t, D_s, D_t - parametry pola krystalicznego dla symetrii D_{4h} (C_{4v})
- d^n - konfiguracja elektronowa jonu z n elektronami na orbitalach d
- $\dim X$ - wymiar macierzy X

EXT - maksymalna intensywność pasma

EXT^m - maksymalna intensywność pasma pomnożona przez wartość stężenia kompleksu

F - macierz złożona z widm składników mieszanin (molowe współczynniki absorpcji)

F_j - j-ta kolumna macierzy F (widmo składnika mieszaniny)

f_{ij} - element macierzy F (molowy współczynnik absorpcji j-tego składnika mieszaniny w i-tym punkcie pomiarowym)

f_{ij}^t - teoretyczna wartość molowego współczynnika absorpcji j-tego składnika mieszaniny w i-tym punkcie pomiarowym

f_{ij}^e - wyznaczona wartość molowego współczynnika absorpcji j-tego składnika mieszaniny w i-tym punkcie pomiarowym

ε_{ij}ⁿ - wartość absorbancji n-tego pasma j-tego składnika mieszaniny w i-tej liczbie falowej

I, L - ligandy

IE - test liczby składników w mieszaninie (Imbedded Error)

IND - test liczby składników w mieszaninie (Indicator)

M - jon centralny

NB - liczba pasm elektronowych w widmie

NB_j - liczba pasm elektronowych w widmie j-tego składnika mieszaniny

NC - całkowita liczba składników w mieszaninie

NCK - liczba składników mieszaniny, których widma są znane

NP - liczba punktów pomiarowych w widmie

NS - liczba zmierzonych widm mieszanin

p₁ - parametr funkcji opisującej teoretyczny kontur widma

R - udział funkcji Gaussa w sumie opisującej kontur pasma

RMS - procentowy błąd średniokwadratowy dopasowania teoretycznego konturu widma do widma eksperymentalnego

RSD, RSDR - obliczona i rzeczywista wartość testu liczby składników w mieszaninie

r.m.s. - średniokwadratowe odchylenie eksperymentalnych liczb falowych od teoretycznych liczb falowych

rank X - rząd macierzy X

trace X - ślad macierzy X

$t_n^{(n)}$ - parametr tłumienia w n-tym kroku procesu iteracyjnego

V - macierz wektorów własnych macierzy D

V_j - j-ta kolumna macierzy V

v_{ij} - element macierzy V

WDT - szerokość połówkowa pasma elektronowego

w_i - waga statystyczna pomiaru wielkości spektralnej w i-tej liczbie falowej

X_0 - położenie maksimum pasma

β_j - j-ta stała trwałości

$\Delta p_1^{(n)}$ - poprawka dla parametru p_1 w n-tym kroku iteracyjnym

ν_i - i-ta liczba falowa

λ_j - j-ta wartość własna macierzy D

$G(*)$ - odchylenie standardowe wielkości *

I. WSTEP

Mieszanki związków chemicznych są ważnym obiektem badań w chemii analitycznej. Przy zastosowaniu metod laboratoryjnych można w wielu przypadkach przeprowadzić ich pełną analizę. Metody te wymagają najczęściej pobrania próbki mieszaniny, co może naruszyć strukturę układu i samej próbki (mieszanki równowagowe). Otrzymane w wyniku takich badań dane jakościowe i ilościowe mogą więc być niezgodne z prawdziwymi. Powoduje to, że konieczne jest stosowanie w takiej analizie metod charakteryzujących się możliwie minimalną fizyczną ingerencją w strukturę badanego układu. Możliwości takie dla wielu przypadków stwarza połączenie spektroskopowej techniki pomiarowej z komputerową techniką analizy tych pomiarów.

Zaproponowana w dalszym ciągu tej pracy metoda dotyczy badań szczególnego przypadku mieszanin, jakimi są układy kompleksujące metale przejściowe. Polega^{ona} na komputerowej analizie elektronowych widm absorpcyjnych mieszanin kompleksów następczych. Podstawową ideą proponowanej metody jest połączenie komputerowego rozkładu widm mieszanin na pasma składowe z wykorzystaniem teorii pola krystalicznego. Głównym celem analizy jest wyznaczenie i fizykochemiczna interpretacja widm składników układu kompleksującego.

W części teoretycznej niniejszej pracy zwrócono szczególną uwagę na omówienie matematycznych podstaw spektroskopowej analizy mieszanin. Podyktowane to było brakiem w literaturze takich opracowań. Zaproponowano więc model podziału znanych w literaturze spektroskopowych metod analizy mieszanin oraz omówiono ważniejsze zdaniem autora prace dotyczące tej problematyki. Krótko omówiono

istotne dla dalszego ciągu pracy zagadnienia związane z teorią pola krystalicznego.

Przedmiotem niniejszej rozprawy jest opracowanie metody analizy elektronowych widm absorpcyjnych mieszanin kompleksów następczych, zaprojektowanie niezbędnych procedur numerycznych, uruchomienie odpowiednich programów cyfrowych na mikrokomputerze, sprawdzenie zaprogramowanych procedur dla układu widm teoretycznych (symulowanych) i zastosowanie proponowanej metody do analizy układów rzeczywistych.

II. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

II.1. Spektroskopowe metody analizy mieszanin związków chemicznych.

II.1.1. Założenia i główne cele w analizie mieszanin.

Dane spektroskopowe stanowią jedno z najważniejszych źródeł informacji o mieszaninach związków chemicznych. Ta ich szczególna przydatność wynika z następujących powodów:

1. Każdy związek posiada w badanym zakresie spektralnym charakterystyczne dla siebie widmo.
2. Na kształt widma składnika mieszaniny nie ma wpływu obecność innych składników.
3. Można tak dobrać warunki pomiaru, że spełnione jest prawo Beera tzn., że widmo mieszaniny jest sumą widm poszczególnych składników ze współczynnikami stężeń.
4. Dla większości układów można założyć, że podczas rejestrowania widma nie zachodzą w układzie żadne zmiany, tzn. nie przebiega w nim żadna reakcja lub jest ona na tyle wolna, że można zaniedbać wynikające z niej zmiany stężeń, czy też pojawianie się nowych związków.

Punkty 1-4 traktowane są zwykle jako założenia, których spełnienie jest wymagane w analizie mieszaniny. Pod pojęciem "analiza mieszaniny" rozumie się zarówno analizę ilościową jak i jakościową.

Analiza ilościowa obejmuje następujące problemy (cele): znajdowanie liczby składników w mieszaninie, wyznaczanie widm poszczególnych składników, wyznaczanie stężeń dla wszystkich składników. Przez analizę jakościową rozumie się natomiast identyfikację

składników mieszaniny np. na podstawie wyznaczonych widm tych składników. Czasami do analizy jakościowej zalicza się także znajdowanie liczby składników w mieszaninie, jednak w niniejszej pracy problem ten będzie traktowany jako jeden z etapów analizy ilościowej.

Analizę ilościową mieszaniny można podzielić na dwa następujące po sobie etapy:

- a/ znajdowanie liczby składników w mieszaninie (w przypadku gdy jej nie znamy)
- b/ znajdowanie widm składników mieszaniny oraz ich stężeń (tylko widm, gdy znamy stężenia i tylko stężeń, gdy znamy widma).

W niniejszej pracy konsekwentnie przez mieszaninę będzie rozumiany układ spełniający warunki 1 - 4, a termin "analiza mieszaniny" będzie używany tylko w znaczeniu analizy ilościowej rozszerzonej o analizę wyznaczonych widm.

Jeśli przez $f_j(\nu_i) = f_{ij}$ oznaczymy absorbcję j-tego składnika mieszaniny w i-tym punkcie pomiarowym (liczbie falowej ν_i), a przez $a(\nu_i) = a_i$ absorbcję mieszaniny w tym punkcie, to zgodnie z założeniem 2 (prawo Beera) mamy:

$$a_i = \sum_{j=1}^{NC} f_{ij} \tilde{c}_j, \quad i = 1, 2, \dots, NP \quad (II.1)$$

gdzie:

- NP - liczba punktów pomiarowych
- NC - liczba składników w mieszaninie
- $\tilde{c}_j$ - stężenie j-tego składnika

Często w związku ze zmianą warunków pomiaru, lub trwającą reakcją chemiczną następuje w układzie zmiana wartości stężeń poszczególnych składników. W skrajnym przypadku oznacza to zniknięcie niektórych składników z układu lub pojawienie się nowych składników w układzie. Możemy więc zmierzyć serię widm (różne warunki lub momenty pomiaru) odpowiadających NS różnym mieszaninom. Jeśli przez $a_k(\nu_i) = a_{ik}$ oznaczmy absorbancję k-tej mieszaniny w i-tym punkcie pomiarowym (liczbie falowej) to wtedy

$$a_{ik} = \sum_{j=1}^{NC} f_{ij} \tilde{c}_{jk}, \quad k = 1, 2, \dots, NS \quad (\text{II.2})$$

gdzie:

$\tilde{c}_{jk}$ - stężenie j-tego składnika w k-tej mieszaninie

NC oznacza wtedy całkowitą liczbę składników w badanym układzie.

Zależność powyższą możemy przedstawić w zapisie macierzowym

$$\begin{bmatrix} a_{1,1} & \dots & a_{1,NS} \\ \vdots & & \vdots \\ a_{NP,1} & \dots & a_{NP,NS} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_{1,1} & \dots & f_{1,NC} \\ \vdots & & \vdots \\ f_{NP,1} & \dots & f_{NP,NC} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{c}_{1,1} & \dots & \tilde{c}_{1,NS} \\ \vdots & & \vdots \\ \tilde{c}_{1,NC} & \dots & \tilde{c}_{NC,NS} \end{bmatrix} \quad (\text{II.3})$$

lub krótko

$$A = F \cdot \tilde{C} \quad (\text{II.4})$$

gdzie $A, \tilde{C}, F$ oznaczają odpowiednio macierze z (II.3). Problem znalezienia liczby składników w mieszaninie sprowadza się do wyznaczenia rzędu macierzy pomiarowej A (rank A), problem wyznaczania widm składników mieszaniny i ułamków molowych do znalezienia odpowiednio macierzy F i macierzy C . Należy zaznaczyć, że liczba punktów pomiarowych NP i liczba mieszanin NS musi być tak dobrana

aby było spełnione, $NP \geq NC$ i $NS \geq NC$. Warunek ten wynika z faktu, że $\text{rank } A \leq \min (NS, NP)$ [1].

II.1.2. Problem liczby składników w mieszaninie.

Widmo każdego ze składników mieszaniny można przedstawić w postaci dyskretnej jako ciąg wartości molowego współczynnika absorpcji $f_j(\nu_1), f_j(\nu_2), \dots, f_j(\nu_{NP})$ (j -indeks składnika). W zapisie macierzowym ciąg ten przedstawia się zwykle w postaci wektora kolumnowego F_j

$$F_j = \begin{bmatrix} f_j(\nu_1) \\ \vdots \\ f_j(\nu_{NP}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} f_{1j} \\ \vdots \\ f_{NP,j} \end{bmatrix} \quad (\text{II.5})$$

Zgodnie z założeniem 1 wektor F_j jest charakterystyczny dla j -tego składnika mieszaniny. Założenie to formalnie należy rozumieć w sposób następujący: dla każdego wektora F_s nie istnieją takie liczby $\omega_1^s, \omega_2^s, \dots, \omega_{NC}^s$, z których co najmniej jedna jest różna od zera, że

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq s}}^{NC} \omega_j^s F_j = F_s \quad (\text{II.6})$$

Jest to równoważne ze stwierdzeniem, że wektory F_j , $j = 1, 2, \dots, NC$ są liniowo niezależne [1]. Ponieważ przez rząd macierzy (rank) rozumiemy maksymalną liczbę liniowo niezależnych wektorów kolumnowych (wierszowych) tej macierzy, mamy

$$\text{rank } F = NC \quad (\text{II.7})$$

Rząd macierzy nie zmienia się, jeśli dokonujemy na jej kolumnach (wierszach) operacji liniowych (także jeśli dodajemy do niej nowe kolumny (wiersze) będące wynikiem takich operacji) [1]. Wyrażenie opisujące s-ty wektor kolumnowy macierzy A

$$A_s = \begin{bmatrix} \sum_{j=1}^{NC} f_{1j} \tilde{c}_{js} \\ \vdots \\ \sum_{j=1}^{NC} f_{NP,j} \tilde{c}_{js} \end{bmatrix} \quad (\text{II.8})$$

wskazuje, że macierz A powstała w wyniku takich operacji.

Mamy więc

$$\text{rank } A = NC$$

Zagadnienie znalezienia liczby składników w mieszaniu sprowadza się do wyznaczenia rzędu macierzy pomiarowej A. Ponieważ

$$\text{rank } A = \text{rank } AA^T = \text{rank } A^T A \quad (\text{II.9})$$

jest ono równoważne znalezieniu rzędu macierzy $D = AA^T$ lub $\tilde{D} = A^T A$ (odpowiednio $NS < NP$ lub $NS \geq NP$). Macierz D jest symetryczną macierzą kwadratową oraz posiada mniej elementów niż macierz A. Powoduje to, że jest ona zwykle stosowana do analizy.

W zależności od celów analizy i rodzaju danych dokonuje się wstępnej transformacji macierzy A. Może to być logarytmowanie, tworzenie funkcji liniowej, eksponencjalnej, podnoszenie do potęgi, a także łączenie tych funkcji. Spośród tych funkcji najczęściej stosowaną jest transformacja liniowa. Rozett i Petersen [2] przedyskutowali możliwość zastosowania takiej transformacji do danych spektroskopowych. Uznali oni, że najdogodniejsza

do analizy jest czysta (nietransformowana) macierz A .

Metody znajdowania liczby składników w mieszaninie (znajdowania rzędu macierzy A) można podzielić na dwie klasy:

- a) metody wymagające znajomości błędu eksperymentalnego
- b) metody nie wymagające znajomości błędu eksperymentalnego.

Pojawiający się podczas pomiaru widna błąd eksperymentalny powoduje, że różne matematycznie ścisłe procedury znajdowania rzędu macierzy dają niejednoznaczne rezultaty. Metody klasy a) badają wpływ błędu eksperymentalnego na rezultaty tych procedur. Metody klasy b) przyjmują inne rozwiązania omawianego problemu.

A. Metody znajdowania liczby składników w mieszaninie wymagające znajomości błędu eksperymentalnego.

 Matematyczne metody określania liczby składników w mieszaninie (wyznaczanie rzędu macierzy pomiarowej) zastosowano w chemii bardzo późno. Wallace [3] badając widma mieszanin czerwieni metylowej i oranżu metylowego wykorzystał fakt, że rząd macierzy pomiarowej jest równy wymiarowi ($\dim$) największego z minorów, którego wyznacznik jest różny od zera [1]. W związku z błędem pomiarowym, autor ten porównywał wyznaczniki maksymalnych minorów z wyliczonymi ich błędami. Jeśli błędy te były porównywalne z wyznacznikami, uznawał minory za osobliwe (tzn. posiadające wyznacznik równy zeru) i po odjęciu od wszystkich wierszy macierzy A wybranego wiersza ponawiał procedurę aż do znalezienia minora o wyznaczniku większym od błędu. Wymiar tego minora był równy rzędowi macierzy pomiarowej. Podobną procedurę zaproponował Ainsworth [4]. Różni się ona od poprzedniej sposobem testowania osobliwości minora. Ainsworth zastosował ją [5] do spektroskopowych badań kinetycznych. Obie procedury są jednak bardzo uciążli-

we ze względu na konieczność obliczania dużej liczby wyznaczników, zwłaszcza dla większych macierzy.

Było to powodem zastosowania w następnych pracach innej procedury, tym razem opartej na algorytmie eliminacji Gaussa [6].

Wallace i Katz [7] a następnie Katakis [8] opisali takie procedury. W obu propozycjach macierzy pomiarowej towarzyszy w procesie eliminacji macierz błędu. Proces eliminacji zaproponowany przez Wallace i Katz'a prowadzi do macierzy z zerami poniżej przekątnej. Za rząd macierzy przyjmuje się liczbę elementów diagonalnych zredukowanej macierzy pomiarowej, które są większe od odpowiednich elementów macierzy błędu. Katakis w każdym kroku procesu eliminacji zmniejsza liczbę wierszy i kolumn macierzy. Procedura ta w przeciwieństwie do poprzedniej prowadzona jest tylko do momentu, gdy wszystkie elementy zredukowanej macierzy pomiarowej staną się mniejsze od odpowiednich elementów macierzy błędu. Za rząd macierzy przyjmuje się liczbę kroków w procedurze.

Wallace i Katz [7] zastosowali swoją metodę do analizy liczby składników w roztworach czerwieni metylowej o różnym pH. Stwierdzili oni, że układ ten zawiera trzy lub cztery składniki.

W następnych latach metodę Wallace i Katz'a stosowali Coleman i współautorzy [9] (jej graficzną wersję) oraz Varga i Veatch [10] do spektroskopowych badań równowagowych. Ci ostatni zwrócili uwagę na to, że nieprecyzyjne określenie błędu nawet niewielu elementów macierzy pomiarowej powoduje błędne wyznaczenie liczby składników w mieszaninie. Ta duża niedogodność spowodowała, że zaczęto szukać innych metod wyznaczania rzędu macierzy. Metodę eliminacji Gaussa stosowano jeszcze w późniejszych latach, np. w pracy [11]. Wszystkie opisane w następnych latach

metody oparte są na szeroko pojętej analizie wektorów i wartości własnych macierzy D.

Kolumnowa macierz V wektorów własnych macierzy D sprowadza tę macierz do postaci diagonalnej [12]:

$$V^{-1}DV = K \quad (\text{II.15})$$

gdzie:

K - macierz diagonalna złożona z wartości własnych

(dla macierzy symetrycznej są one rzeczywiste [12])

λ_j , $j = 1, 2, \dots, NS$ macierzy D na przekątnej.

Ponieważ $\text{rank } D = \text{rank } K$ ((II.15) i [12]), rząd macierzy D jest równy liczbie niezerowych wartości własnych tej macierzy.

Błąd, którym obarczone są zawsze mierzone wartości absorpcji powoduje, że liczba niezerowych wartości własnych i odpowiadających im niezerowych wektorów własnych jest równa wymiarowi macierzy D.

Należy więc w oparciu o znajomość błędu eksperymentalnego skonstruować kryteria pozwalające odpowiedzieć na pytanie, które wartości własne są statystycznie równe zeru. Większość metod [13] opisanych poniżej oparta jest na takich kryteriach.

Jako pierwszy analizę wartości własnych do wyznaczania rzędu macierzy pomiarowej D zastosował Wernimont [14]. Zaproponował on, kryterium, które po przekształceniach można przedstawić w sposób następujący:

$$RSD = \left[\frac{\sum_{j=k+1}^{NS} \lambda_j}{NP(NS-k)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.16})$$

Rząd macierzy D będzie równy k , dla którego RSD (Residual Standard Deviation) będzie najbliższe rzeczywistemu błędowi pomiaru absorbancji [15]. Wernimont badał za pomocą tego kryterium możliwość stosowania do analizy rzędu macierzy pomiarowej danych z różnych spektrometrów. To samo kryterium (także po prostych przekształceniach) zastosował Kankare [16] do wyznaczania liczby kompleksów następczych w układzie kompleksującym $\text{Bi}^{3+} - \text{H}_2\text{O} - \text{Cl}^-$. Stwierdził on obecność w roztworach siedmiu składników odpowiadających akwajonowi bizmutu (III) i sześciu kolejnym kompleksom następczym. Stosowali je także inni autorzy [17-22] w spektrofotometrycznych badaniach mieszanin związków chemicznych.

Zarówno macierz A jak i macierz D można na podstawie wyliczonych wartości własnych i wektorów własnych macierzy D odtworzyć:

$$A_i^{\text{re}} = \sum_{j=1}^{\text{NS}} \xi_{ji} V_j \quad (\text{II.17})$$

$$D^{\text{re}} = \sum_{j=1}^{\text{NS}} \lambda_j V_j V_j^T \quad (\text{II.18})$$

gdzie:

V_j - j -ty kolumnowy wektor własny macierzy D

$$\xi_{ij} = V_j^T A_i$$

A_i^{re}, A_i - wektory kolumnowe macierzy A^{re} i A

Znajdowanie rzędu tych macierzy może być więc oparte na porównywaniu odtworzonych macierzy A^{re} i D^{re} z macierzami A i D. Rząd ten byłby równy liczbie pierwszych (największych) wartości własnych lub liczbie odpowiadających im wektorów własnych, dla których odtworzone macierze A^{re} i D^{re} są równe z dokładnością do błędu

eksperymentalnego macierzom A i D. Metodę odtwarzania macierzy A do spektroskopowego określania liczby składników w mieszaninie stosowali Hugus i El-Awady [23], Weiner i współautorzy [24], Bulmer [19], Jarv i współautorzy [22]. Stosowali ją także Lawton i Sylvestre [25], przy czym zaproponowali oni porównywanie wartości estymatora nieobciążonego błędu macierzy A określonego wzorem:

$$\hat{G} = \frac{1}{(NS-k)(NP-k)} \sum_{i=1}^{NS} \sum_{j=1}^{NP} (a_{ji} - a_{ji}^*(k))^2 \quad (\text{II.19})$$

$a_{ji}^*(k)$ -element macierzy A^* odtworzonej z k wektorów własnych

z błędem eksperymentalnym G . Rząd macierzy A jest równy takiemu k, dla którego błąd G jest najbliższy $\hat{G}$. Wcześniej ci sami autorzy zaproponowali [26] analogiczny test, tylko dla kolumn (widm) macierzy A. Na podobnej zasadzie oparte jest tzw. kryterium χ^2 . Kryterium to zakłada, że rząd macierzy A jest równy takiej liczbie k, dla której

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{NS} \sum_{j=1}^{NP} \frac{(a_{ji} - a_{ji}^*(k))^2}{G^2(a_{ji})} \approx (NS-k)(NP-k) \quad (\text{II.20})$$

Zastosowano je w szeregu wcześniej cytowanych prac [17-19, 21-23].

W przypadku odtwarzania macierzy D błąd $G(d_{ji})$ elementu tej macierzy należy wyznaczyć z błędów $G(a_{ji})$ elementów macierzy A. Błąd $G(d_{ji})$ można wyznaczyć zgodnie z wzorem [23]:

$$G^2(d_{ji}) = \begin{cases} \sum_{l=1}^{NP} 4a_{lj}^2 G^2(a_{lj}) & \text{dla } j=1 \\ \sum_{l=1}^{NP} (a_{lj}^2 G^2(a_{li}) + a_{li}^2 G^2(a_{lj})) & \text{dla } j \neq 1 \end{cases} \quad (\text{II.21})$$

Wzór ten został zastosowany np. przez Rittera i współautorów [27] do analizy widm spektroskopii masowej mieszanin związków organicznych. Autorzy ci założyli taką samą wartość błędu dla wszystkich elementów macierzy A upraszczając w ten sposób wzór (II.21).

Większość metod spektralnych stosowanych do wyznaczania liczby składników w mieszaninie polega na testowaniu wartości i wektorów własnych. W dotychczas opisanych procedurach testowanie wartości λ_i i wektora V_i , $i = 1, 2, \dots, NS$ przeprowadzano w sposób pośredni. Test rozstrzygający bezpośrednio, która wartość własna jest równa zero, zaproponowali Hugus i El-Awady [23]. Wyprowadzili oni wzór na dopuszczalne odchylenie $G(\lambda_s)$, $s=1, 2, \dots, NS$ wartości własnych

$$G(\lambda_s) = \left[\sum_{j=1}^{NS} \sum_{i=1}^{NS} v_{sj}^2 v_{si}^2 G^2(d_{ji}) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (II.22)$$

gdzie:

$G^2(d_{ji})$ jest dane wzorem (II.21)

$v_{m,n}$ - m-ty element n-tego wektora własnego macierzy D.

Wartość własna λ_s jest przyjmowana za równą zero, jeśli $G(\lambda_s) \geq \lambda_s$. Wzór (II.22) Hugus i El-Awady [23] zastosowali do wyznaczania liczby składników w roztworach zawierających kompleks $[en_2Co(OH)_2Co en_2]^{4+}$ i produkty jego hydrolizy (analiza 1) oraz do wyznaczania liczby składników w roztworach czerwieni metylowej (analiza 2) o różnym pH (wykorzystując spektroskopowe dane Wallace i Katz'a [7]). W tabeli 1 przedstawiono wyniki tej analizy.

Tab.1. Analiza liczby składników w roztworach zawierających kompleks $[en_2Co(OH)_2Co en_2]^{4+}$ i produkty jego hydrolizy (analiza 1) oraz roztworach czerwieni metylowej o różnym pH (analiza 2) (Z.Z.Hugus, A.A.El-Awady, J.Phys.Chem., 75 (1971) 2954).

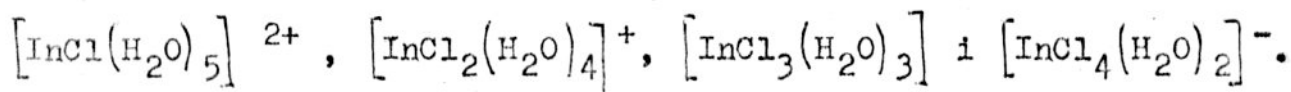
k	analiza 1		analiza 2	
	λ_k	$G(\lambda_k)$	λ_k	$G(\lambda_k)$
1	1637.301311	0,231	11.579207	0.0173
2	2.642417	0.092	1.167141	0.0013
3	0.140060	0.111	0,003276	0,0046
4	0.000091	0.057	0,000323	0.0058
5	0.000057	0.063	0.000053	0,0046
6	0.000035	0,071	0,000016	0,0054
7	0.000027	0.056	0,000005	0.0036
8	0.000022	0.073	0,000002	0,0064

Dla pierwszego układu trzy wartości własne są większe od odpowiednich błędów, więc układ zawiera trzy składniki. Dla drugiego układu dwie pierwsze wartości własne są większe od odpowiednich błędów, trzecia jest bliska błędowi, można więc przyjąć, że układ zawiera dwa lub trzy składniki. Ostatni wynik różni się od wyniku Wallace i Katz'a [7], którzy stwierdzili w układzie obecność trzech lub czterech składników.

Kryterium Hugusa i El-Awady'ego wykorzystane było później przez Bulmera i Shurvella [17,19], między innymi do analizy roztworów kwasu trójchlorooctowego w CCl_4 [19], gdzie stwierdzono obecność czterech składników (tabela 2), a także przez Jarv'a i Bulmera [22] w analizie ramanowskich widm układu kompleksującego $In^{3+} - H_2O - Cl^-$. Ci ostatni stwierdzili, że w badanym układzie pojawiają się następujące cztery kompleksy mieszane:

Tab.2. Analiza liczby składników w roztworach kwasu trójklorooctowego w CCl_4 (J.T.Bulmer, H.S.Shurvell, Can.J.Chem., 53 (1975) 1251).

k	λ_k	$G(\lambda_k)$
1	28.607133	0.007054
2	2.343600	0.005697
3	0.049244	0.005998
4	0.019383	0.005018
5	0.002055	0.004368
6	0.001038	0.004340
7	0.000422	0.005406
8	0.000298	0.010273



Odmienne podejście do rozwiązywania omawianego problemu zaproponowali Cochram i Horne [28]. Autorzy ci zaproponowali metodę eliminacji błędu eksperymentalnego dla mierzonych absorbancji poprzez zastosowanie wag statystycznych. Badali oni następnie rząd macierzy pomiarowej A pozbawionej błędu.

Oprócz wszystkich wymienionych powyżej metod wyznaczania liczby składników w mieszaninie należy jeszcze wymienić cytowane w literaturze tzw. kryterium średniego błędu [13] oraz proponowane przez Coomansa i współautorów [29] tzw. kryterium Λ Wilkin-
sa [30]. Kryteria te oparte są na analizie wartości własnych macierzy D.

B. Metody znajdowania liczby składników w mieszaninie nie wymagające znajomości błędu eksperymentalnego.

Metody wyznaczania rzędu macierzy opisane w poprzednim podrozdziale stają się bezużyteczne, gdy nie jest znany błąd eksperymentalny lub jego znajomość jest bardzo przybliżona. Ponieważ brak znajomości liczby składników w mieszaninie czyni analizę tej mieszaniny niemożliwą, konieczne stało się opracowanie metod określania liczby składników w mieszaninie nie wymagających żadnej wiedzy o błędzie eksperymentalnym. Jest to zagadnienie znacznie trudniejsze od omawianego w podrozdziale A i dotychczas zaproponowano niewiele metod służących temu celowi.

Malinowski [20] w swojej pracy zaproponował funkcję IND (Indicator) postaci:

$$IND = \frac{RE}{(NS-k)^2} \quad (II.23)$$

która osiąga minimum dla k równego rzędowi macierzy D.

RE (Real Error) oznacza we wzorze (II.23) błąd rzeczywisty, który jest przybliżony dla k równego rzędowi macierzy D przez funkcję RSD (II.16) [15]. Funkcja IND ma charakter czysto empiryczny.

Drugą zaproponowaną przez Malinowskiego [20] funkcją jest funkcja IE (Imbedded Error) postaci:

$$IE = \left[\frac{k \sum_{j=k+1}^{NS} \lambda_j}{NP \cdot NS (NS-k)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (II.24)$$

Jest ona miarą różnicy odtworzonej macierzy $A^{\#}$ z macierzą $\bar{A}$ pozbawioną błędu.

Odtwarzanie macierzy A redukuje z niej jedynie błąd zawarty w wartościach własnych i odpowiadających im wektorach własnych statystycznie równych zeru. Inne wartości i wektory własne także są obarczone błędem, stąd możliwość wyznaczania IE.

Jeśli błąd pomiarowy ma charakter losowy, wszystkie wartości własne λ_k dla $k > NC$ powinny mieć w przybliżeniu podobną wartość. Można wtedy zapisać, że

$$IE \approx (k)^{\frac{1}{2}} N \quad k > NC \quad (II.25)$$

gdzie N jest stałą postaci

$$N = \left[\frac{\lambda_k}{NP \cdot NS} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (II.26)$$

Ponieważ funkcja IE jest malejąca dla $k < NC$ (II.24), a rosnąca dla $k > NC$ (II.25), więc dla $k = NC$ powinna osiągać minimum. W praktyce^{nie} zawsze można zaobserwować minimum funkcji IE [13,20], jednak dla $k = NC$ można często stwierdzić radykalną zmianę szybkości zmniejszania się wartości tej funkcji.

Użyteczność obu wymienionych powyżej funkcji sprawdził Malinowski dla danych symulowanych, oraz dla szeregu danych literaturowych, między innymi dotyczących badań spektroskopowych mieszanin [7,17,19,23,24,27,31]. W tabeli 3 podano wyniki tej analizy dla roztworów zawierających kompleks $[en_2Co(OH)_2Co en_2]^{4+}$ i produkty jego hydrolizy (analiza 1) (wykorzystano tu wartości własne podane przez Hugusa i El-Awady'ego [23]), dla roztworów czerwieni metylowej o różnym pH (analiza 2) (wykorzystano tu dane spektralne podane przez Wallace i Katz'a [7]) i dla roztworów

kwasy tróchlorooctowego w CCl_4 (analiza 3) (wykorzystano tu wartości własne podane przez Bulmera i Shurvella [19]). W pierwszym układzie oba testy wskazują na obecność w roztworze trzech składników, co jest zgodne z wynikiem Hugusa i El-Awady'ego [23]. Dla drugiego układu można przyjąć obecność czterech składników w roztworze, co jest zgodne z wynikiem Wallace i Katz'a [7] a niezgodne z wynikiem Hugusa i El-Awady'ego [23]. Malinowski [20] przypuszcza, że ostatni autorzy przyjęli do swych badań zbyt dużą wartość błędu pomiarowego, co zaniżyło szacowaną liczbę składników w układzie. Dla trzeciego układu oba testy wskazują na obecność czterech składników w roztworze, co jest zgodne z wynikiem Bulmera i Shurvella [19].

Wszystkie przytoczone przykłady wykazują wyjątkową skuteczność funkcji IND i IE (szczególnie IND) w określaniu liczby składników w mieszaninie. Funkcję IND z dobrym skutkiem stosowali także inni autorzy, np. Knorr i Futrel [32] w badaniach widm mas, czy Arunachalam i Gangadharan [33] w badaniach widm NMR.

Zaproponowane przez Kaisera [34] kryterium średniej wartości własnej (stosowane np. przez Rozetta [2] oraz Deuwera i współautorów [35]) stwierdza, że rząd macierzy D jest równy liczbie wartości własnych większych od średniej wartości własnej

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{NS} \sum_{j=1}^{NS} \lambda_j \quad (\text{II.27})$$

Kryterium to daje wiarygodne wyniki gdy $NS \gg NC$. W przeciwnym przypadku rząd macierzy D jest zaniżany. Nadaje się ono praktycznie bardziej do przybliżonego określania liczby składników w mieszaninach wieloskładnikowych niż do dokładnego określania

Tab.3. Analiza liczby składników w roztworach zawierających kompleks $[\text{en}_2\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co.en}_2]^{4+}$ i produkty jego hydrolizy (analiza 1), roztworach czerwieni metylowej o różnym pH (analiza 2) oraz roztworach kwasu trójchlorooctowego w CCl_4 (analiza 3) (E.R.Malinowski, Anal.Chem., 49 (1977) 612).

k	analiza 1		analiza 2		analiza 3	
	IE	100•IND	IE	100•IND	IE	100•IND
1	0.03219	0.15090	0.051122	0.29509	0.00997	0.04674
2	0.01083	0.04687	0.004375	0.02431	0.00245	0.01061
3	0.00060	0.00289	0.001934	0.01263	0.00171	0.00821
4	0.00060	0.00362	0.001089	0.00962	0.00082	0.00492
5	0.00060	0.00504	0.000775	0.01089	0.00064	0.00539
6	0.00061	0.00832	0.000572	0.01430	0.00049	0.00664
7	0.00062	0.01745	0.000514	0.05500	0.00039	0.01115
8	0.00063	0.06280			0.00028	0.02940

liczby składników w mieszaninach o niewielkiej liczbie składników.

Cattel [36] zaproponował zastosowanie do wyznaczania liczby składników w mieszaninie funkcji RPV (Residual Percent Variance) postaci:

$$RPV = 100 \cdot \frac{\sum_{j=k+1}^{NS} \lambda_j}{\sum_{j=1}^{NS} \lambda_j} \quad (II.28)$$

Kryterium to oparte na założeniu, jakie poczynił Małinowski [20] dla funkcji IE stwierdza, że rząd macierzy D jest równy takiemu k, dla którego funkcja RPV staje się w przybliżeniu stała.

Oprócz wszystkich opisanych powyżej metod wyznaczania liczby składników w mieszaninie należy jeszcze wymienić cytowane w literaturze [37] kryterium stosujące funkcję Ψ Exnera [38]. Daje ono jednak bardzo niedokładne oszacowanie rzędu macierzy. Inne oparte na analizie wartości własnych kryteria [13,31,35] wymagają praktycznie ukrytej znajomości błędu eksperymentalnego.

Problem znajdowania liczby składników w mieszaninie (wyznaczania rzędu macierzy A lub D) nie jest dotychczas w pełni rozwiązany. Świadczy o tym duża liczba proponowanych metod, oraz brak zdecydowania autorów co do ich wyboru. Ze względu na jednoznaczność wyniku, oraz przydatność do zastosowania w automatycznej analizie mieszanin można spośród omówionych wyróżnić następujące metody:

a) w przypadku znajomości błędu eksperymentalnego

- metodę stosującą funkcję RSD [14-22],

- metodę stosującą estymator nieobciążony błędu macierzy A [25,26],
 - metodę stosującą funkcję χ^2 [17-19, 21-23],
 - metodę stosującą estymator błędu wartości własnej macierzy D [17,19,22,23].
- b) w przypadku nieznajomości błędu eksperymentalnego
- metodę stosującą empiryczną funkcję IND [20,32,33].

Omówione metody znajdowania rzędu macierzy pomiarowej prowadzą czasami do różniących się od siebie wyników [36]. Powoduje to, że dla konkretnych danych chemicznych wskazane jest stosowanie kilku metod i ich porównanie.

II.1.3. Metody analizy.

Wybór metody analizy mieszaniny związany jest z wiedzą eksperymentatora o badanym układzie. W związku z tym metody te można podzielić na trzy grupy:

- a) metody dotyczące przypadków, gdy znana jest macierz F lub macierz $\tilde{C}$
- b) metody dotyczące przypadków, gdy istnieje możliwość parametryzacji elementów nieznanymi macierzy
- c) metody dotyczące przypadków, gdy macierze F i $\tilde{C}$ nie są znane.

W większości tych metod nieznanne parametry dopasowywane są metodą najmniejszych kwadratów. Należy więc w przypadku najbardziej ogólnym minimalizować wyrażenie

$$H = \text{trace} (A - F\tilde{C})^T (A - F\tilde{C}) = \text{trace } E^T E = \sum_{i=1}^{NS} \sum_{j=1}^{NP} e_{ij}^2 \quad (\text{II.29})$$

gdzie:

trace - ślad macierzy

$E = A - F\tilde{C}$

e_{ij} - element macierzy E

ze względu na $NP \cdot NC$ wartości molowego współczynnika absorpcji oraz $NC \cdot NS$ wartości stężenia ($NC (NP + NS)$ parametry).

Założenie liniowej niezależności kolumn macierzy F , oraz zastosowanie metody najmniejszych kwadratów stwarza możliwość redukcji, w niektórych przypadkach, liczby parametrów oraz liczby sumowanych elementów we wzorze (II.29) [16,25,39]. Ponieważ

$$\text{rank } F = \text{rank } A = \text{rank } D \quad (\text{II.30})$$

macierze A i F można przedstawić za pomocą wektorów własnych macierzy D

$$A = VQ \quad (\text{II.31})$$

$$F = VY$$

gdzie:

Q - macierz współczynników o NC wierszach i NS kolumnach

Y - macierz współczynników o NC wierszach i NC kolumnach

V - kolumnowa macierz wektorów własnych.

Wtedy wyrażenie (II.29) sprowadza się do postaci:

$$\begin{aligned}
 H &= \text{trace} (VQ - VY\tilde{C})^T (VQ - VY\tilde{C}) = \\
 &= \text{trace} (Q - Y\tilde{C})^T V^T V (Q - Y\tilde{C}) = \\
 &= \text{trace} (Q - Y\tilde{C})^T (Q - Y\tilde{C})
 \end{aligned} \quad (\text{II.32})$$

Ostatnia równość w (II.32) wynika z faktu, że V jest macierzą ortonormalną [12], więc $V^T V = I$ (I - macierz jednostkowa). Na tej samej podstawie wykorzystując (II.31) można wykazać, że

$$Q = V^T A \quad (\text{II.33})$$

więc

$$H = \text{trace} (V^T A - Y\tilde{C})^T (V^T A - Y\tilde{C}) = \text{trace} \tilde{E}^T \tilde{E} = \sum_{i=1}^{NS} \sum_{j=1}^{NC} \tilde{e}_{ij}^2 \quad (\text{II.34})$$

gdzie:

$$\tilde{E} = V^T A - Y\tilde{C}$$

$\tilde{e}_{ij}$ - element macierzy $\tilde{E}$.

W ten sposób liczba parametrów zmalała do NC ($NC + NS$), a sumowanie zamiast po $NS \cdot NP$ odbywa się po $NS \cdot NC$ elementach.

Opisaną metodę redukcji liczby parametrów można zastosować do przypadku a), gdy nieznana jest macierz F , do przypadku b), gdy istnieje możliwość parametryzacji macierzy $\tilde{C}$, a macierz F nie jest znana, oraz w całości do przypadku c).

A. Znana macierz F lub macierz $\tilde{C}$.

Zagadnienie znalezienia macierzy $\tilde{C}$ (przy znajomości macierzy F) lub znalezienia macierzy F (przy znajomości macierzy $\tilde{C}$) najczęściej rozwiązywane jest metodą najmniejszych kwadratów [40-49]. Jeśli $\det F^T F \neq 0$ i $\det \tilde{C} \tilde{C}^T \neq 0$ to

$$\tilde{C} = (F^T F)^{-1} F^T A \quad (\text{II.35})$$

$$F = A\tilde{C}^T (\tilde{C}\tilde{C}^T)^{-1} \quad (\text{II.36})$$

W przypadku, gdy znane macierze F lub $\tilde{C}$ są kwadratowe oraz $\det A \neq 0$ i $\det \tilde{C} \neq 0$, zadanie to rozwiązywane jest poprzez odwrócenie tych macierzy.

W związku z błędem pomiarowym wyniki analizy są tym mniej dokładne im większa jest liczba składników w mieszaninie. Praktycznie analiza taka przestaje być sensowna, gdy w mieszaninie obecnych jest więcej niż 4-5 składników, szczególnie gdy ich widma są podobne do siebie lub też bardzo różnią się absorbancją. Efektem związanym z błędem jest także pojawianie się w trakcie analizy ujemnych wartości molowego współczynnika absorpcji, czy ujemnych stężeń. Wielu autorów usiłuje ominąć te problemy stosując metodę najmniejszych kwadratów z wagami [50], czy też iteracyjne metody typu nieujemnych najmniejszych kwadratów [51,52] lub metodę simplex [51,53], czy nawet proste metody graficzne [54]. Inni autorzy poszukują zupełnie nowych rozwiązań. Rutan i Brown [55] proponują przykładowo użycie do znajdowania macierzy $\tilde{C}$ filtru Kalmana. C-N Ho i współautorzy [56,57] znajdują macierz $\tilde{C}$ w ten sposób odejmując widma składników od widm mieszaniny, aby zminimalizować wartości własne macierzy D . Warto zauważyć, że ostatnia metoda nadaje się do analizy układów, w których widma tylko części składników są znane. Polegałoby to na minimalizowaniu wartości własnych odpowiadających tym składnikom.

Żadna z zasygnalizowanych powyżej metod nie jest jednak rozwiązaniem ostatecznym omawianego problemu. Jak zauważa Kralj i Simeon [50] problem znajdowania macierzy F lub $\tilde{C}$ (przy znajomości odpowiednio $\tilde{C}$ lub F), wbrew opinii wielu autorów, nie jest dotychczas w pełni rozwiązany.

B. Parametryzacja elementów nieznanych macierzy.

Dużym ułatwieniem w badaniach mieszanin przy nieznajomości macierzy F i $\tilde{C}$ jest możliwość opisu elementów jednej z macierzy (lub obu) przez funkcję zależną od nieznanych parametrów, których liczba nie przekracza liczby elementów macierzy. Nieznane parametry wyznacza się najczęściej przy zastosowaniu jednego z algorytmów metody nieliniowych najmniejszych kwadratów np. klasycznego algorytmu Gaussa-Newtona lub algorytmu Marquarda [58].

Typowym przykładem zagadnień, w których stosuje się parametryzację macierzy $\tilde{C}$ są badania układów kompleksujących. W układach tych każdy element $\tilde{c}_{ji}$ (w tym wypadku ułamek molowy) macierzy $\tilde{C}$ można sparametryzować stałymi tworzenia. Przykładowo w układzie, w którym kompleksuje jon centralny M z ligandem L

$$\tilde{c}_{j+1,i} = \frac{\beta_j [L^i]^j}{1 + \sum_{n=1}^{NC-1} \beta_n [L^i]^n} \quad (\text{II.37})$$

$$\tilde{c}_{1i} = \frac{1}{1 + \sum_{n=1}^{NC-1} \beta_n [L^i]^n} \quad (\text{II.38})$$

gdzie:

β_j - j -ta stała trwałości

$[L^i]$ - stężenie wolnego liganda w i -tym roztworze

Parametryzacja ta była wielokrotnie stosowana [16,59-65] w spektrofotometrycznych metodach rozwiązywania problemu wyznaczania stałych tworzenia w procesach kompleksowania.

Parametryzacja macierzy $\tilde{C}$ znalazła również zastosowanie w spektroskopowych badaniach kinetyki reakcji [39,66-69]. W tym wypadku elementy macierzy $\tilde{C}$ parametryzowane są stałymi szybkości reakcji i czasami pomiaru. W podobny sposób, wykorzystując fakt skończonego życia składników, postępowano w kinetycznych badaniach mieszanin luminescencyjnych [70-72].

Rzadziej w analizie mieszanin stosowana jest parametryzacja macierzy F . Polega ona najczęściej na przedstawieniu widna w postaci sumy krzywych dzwonowych (gaussowskiej, lorentzowskiej, sumy tych krzywych, ich iloczynu, lub innych krzywych opisujących pasma odpowiadające przejściom energetycznym) o nieznanym parametrach. Mamy więc:

$$a_{ik} = \sum_{j=1}^{NC} f_{ij} \tilde{c}_{jk} = \sum_{j=1}^{NC} \tilde{c}_{jk} \sum_{n=1}^{NB_j} g_{ij}^n \quad (\text{II.39})$$

gdzie:

- NB_j - liczba pasm j -tego składnika w badanym zakresie
- g_{ij}^n - wartość absorpcji n -tego pasma j -tego składnika w i -tym punkcie pomiarowym.

Rzadkie stosowanie takiej parametryzacji związane jest z trudnością ustalenia liczby pasm NB_j dla poszczególnych składników oraz przyporządkowania ich odpowiednim składnikom. Szczególny przypadek omawianego problemu, dla którego badane jest pojedyncze widmo mieszaniny kilku składników, lub tylko jednego składnika nazywany jest problemem rozkładu widna na pasma składowe. Przypadek w związku z dużym znaczeniem dla niniejszej pracy będzie szerzej omówiony w dalszej jej części. W tym miejscu należy jednak zauwa-

żyć, że duże trudności związane z rozkładem pojedynczego widma zwielokrotniają się w przypadku analizy sumy wielu widm. Jest to prawdopodobnie także powodem niechęci do parametryzowania macierzy F , mimo znacznych korzyści związanych ze zmniejszeniem liczby nieznanych parametrów przy dużej liczbie punktów pomiarowych. Połączenie parametryzacji macierzy F z parametryzacją macierzy $\tilde{C}$ może stworzyć nowe możliwości przede wszystkim w badaniach kinetycznych i równowagowych.

Mimo wspomnianych trudności istnieją dla prostych mieszanin dwuskładnikowych próby parametryzacji macierzy F . Antipowa-Karataewa [73] analizowała widma wodnych roztworów mieszaniny azotanu niklu i azotanu chromu uzyskując dokładność oznaczenia stężeń 5%. Ten sam układ przy zastosowaniu modyfikacji opisanej w rozdziale IV.1.1. metody badań autor niniejszej pracy [74]. Wyniki tej analizy przedstawiono w tabeli 4. Dla wszystkich roztworów uzyskano bardzo dobre oznaczenie stężeń niklu i chromu, przy czym wartości obarczone największym błędem pochodzą od mieszanin, dla których składniki najbardziej różnią się w badanym zakresie ($12000\text{ cm}^{-1} - 30000\text{ cm}^{-1}$) maksymalną absorbancją. Bulmer [19] na podstawie rozkładu widm w podczerwieni roztworów kwasu trójchlorooctowego w CCl_4 wyznaczył dla niego stałą monomer-dimer. W pracy Rechsteinerja i współautorów [75] celem analizy widm fluorescencyjnych dwuskładnikowych mieszanin było sprawdzenie możliwości identyfikacji składników na podstawie wyznaczonych z rozkładu widma energii przejść. Wykazali oni, że rozkład nadaje się bardzo dobrze do tego celu. Wyliczone na podstawie przedstawionych w pracy danych stężenia mają często dokładność gorszą niż 10 %.

Tab.4. Spektrofotometryczna analiza wodnych roztworów mieszanin azotanu niklu i azotanu chromu (wyniki własne).

Ni^{2+} Cr^{3+}		* Wyznaczone stężenie Ni^{2+} M	* Błąd wyzna- czonego stężenia Ni^{2+} [%]	** Wyznaczone stężenie Cr^{3+} M	** Błąd wyzna- czonego stężenia Cr^{3+} [%]
Zadane stę- żenia M	Maksymalne absorban- cje				
0.097 0.003	4.87 0.50	0.097002	0.002	0.002889	3.700
0.090 0.010	4.52 1.68	0.089963	0.041	0.009926	0.740
0.080 0.020	4.02 3.56	0.080015	0.019	0.019895	0.575
0.070 0.030	3.51 5.04	0.069991	0.013	0.029976	0.080
0.050 0.050	2.51 8.40	0.049860	0.280	0.050017	0.034
0.030 0.070	1.51 11.76	0.029763	0.790	0.069972	0.040

* Obliczenia prowadzono przy założeniu znajomości widma kompleksu $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

** Obliczenia prowadzono przy założeniu znajomości widma kompleksu $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Z powyższej pracy wynika ważny wniosek a mianowicie, że rozkłady widm na pasma składowe dobrze nadają się do analizy widm składników, w której energie przejść stanowią podstawę rozważań. Taką analizą jest analiza widm kompleksów w oparciu o teorię pola krystalicznego. W zastosowaniu do mieszanin może to być analiza widm mieszanin kompleksów następczych.

C. Nieznane macierze F i $\tilde{C}$.

Przypadek, w którym nie są znane macierze F i $\tilde{C}$ (i nie można ich parametryzować) jest najbardziej ogólnym w omawianej analizie mieszanin. Rozwiązanie problemu znalezienia macierzy F i $\tilde{C}$ może być związane:

- α) z dodatkowymi założeniami o widmach czystych składników
- β) z dodatkowym eksperymentem, w którym zmiany nieznanych parametrów (przynajmniej niektórych) są kontrolowane
- γ) jedynie z naturalnymi założeniami obowiązującymi w analizie każdej mieszaniny, tzn. nieujemnością każdego elementu macierzy F i $\tilde{C}$.

Ad. α) Zakładając, że dla każdego ze składników mieszaniny istnieje przedział energii, w którym składnik ten absorbuje (emituje) jako jedyny (obszar charakterystyczny), można wyznaczyć zmodyfikowaną macierz F' równą macierzy F z dokładnością do stałych, przez które przemnożona jest każda jej kolumna [76-81]. Stałych tych nie można wyznaczyć przy założonych warunkach, w związku z czym nie można także wyznaczyć macierzy $\tilde{C}$. Do wyznaczenia macierzy F' wspomniana metoda (zwana potocznie metodą stosunków) wymaga zmierzenia co najmniej $NC+1$ widm mieszanin.

Knorr i Futrel [82] oraz Malinowski [83] korzystając z założenia o istnieniu obszarów charakterystycznych podjęli próbę (na podstawie analizy zachowania się elementów macierzy V) znalezienia takiej macierzy O [13,15], dla której

$$\tilde{C} = V^T O \quad (II.40)$$

Macierz F przy znajomości macierzy $\tilde{C}$ ((II.40)) wyznaczana jest zgodnie z wzorem (II.36).

Ad. β) Zakładając, że można tak zmieniać warunki pomiaru, żeby były znane zmiany stężeń dla poszczególnych składników w mieszaninie Saxberg i Kowalski [84] zaproponowali nową metodę (będącą rozszerzeniem znanej w chemii metody oznaczania stężenia poprzez kontrolowaną jego zmianę - Standard Addition Method) wyznaczania macierzy F i $\tilde{C}$ (Generalized Standard Addition Method). Metoda ta była udoskonalana w następnych pracach Kowalskiego i współautorów [85-87].

Ad. γ) Naturalnym założeniem w spektroskopowych metodach analizy mieszanin jest nieujemność molowych współczynników absorpcji oraz nieujemność stężeń.

W omawianym modelu (wzór (II.4)) założenie to sprowadza się do stwierdzenia, że wszystkie elementy macierzy A, F i $\tilde{C}$ są nieujemne. To naturalne założenie jest podstawą prekursorskiej pracy Lawtona i Sylvestre [26]. Autorzy ci wykorzystując ponadto dla mieszanin dwuskładnikowych zależności:

$$A_m = \sum_{j=1}^{NC} V_j a_{mj} \quad , \quad m = 1, 2, \dots, NS \quad (II.41)$$

$$F_k = \sum_{j=1}^{NC} V_j y_{kj} \quad , \quad k= 1,2,\dots,NC \quad (II.42)$$

$$A_l = \sum_{n=1}^{NC} F_l \tilde{c}_{nl} \quad , \quad l= 1,2,\dots,NS \quad (II.43)$$

gdzie:

q_{mj} - element macierzy współczynników Q (wzór (II.31))

y_{kj} - element macierzy współczynników Y (wzór (II.31))

i zakładając, że

$$\int_{L1}^{L2} F_k = 1 \quad , \quad k= 1,2,\dots,NC \quad (II.44)$$

gdzie:

$L1, L2$ - granice zakresu pomiarowego

wyznaczyli wąskie przedziały wartości współczynników

y_{kj} , dla których spełnione są wszystkie powyższe warunki, a następnie wyznaczyli na podstawie (II.42) przybliżone kształty widm obu składników mieszaniny. Niestety, w związku z założeniem normalizacji widm składników mieszaniny (wzór (II.44)), nie można wyznaczyć prawdziwych stężeń (elementów macierzy $\tilde{C}$).

Metoda Lawtona i Sylvestre została następnie rozszerzona przez Ohtę [88] na przypadek mieszanin trójskładnikowych przy zastosowaniu techniki programowania liniowego.

Inną technikę służącą do rozwiązania problemu mieszaniny bez znajomości macierzy F i $\tilde{C}$ oraz bez dodatkowych informacji o układzie zaproponowali Lin i współautorzy [89,90]. W metodzie tej także obowiązuje założenie normalizacji widm (widma w podczerwieni) przy czym normalizowane są one przez przypisanie wartości 1.

maksymalnej absorbancji. W poszukiwaniu widm składników autorzy zastosowali kryterium związane z normalizacją, że całkowita intensywność widm składników jest mniejsza od całkowitej intensywności widm mieszanin, oraz kryterium mówiące, że podprzestrzeń NP wymiarowej przestrzeni rozpięta na NC wektorach przybliżeń widm składników musi być bliska podprzestrzeni rozpiętej na wektorach rzeczywistych widm składników. Tę ostatnią z dokładnością do błędu pomiarowego rozpinają wektory własne macierzy $\tilde{D} = A^T A$. Przynależność przybliżonego widma do podprzestrzeni widm składników określa zdefiniowana przez Lin i współautorów [89,90] funkcja ryzyka:

$$RISK = \frac{(dst \cdot tth)^2}{NP} \quad (II.45)$$

gdzie: dst - odległość wektora przybliżonego widma od podprzestrzeni rozpiętej na wektorach widm składników mieszaniny

tth - długość wektora przybliżonego widma

Podobnie jak w metodzie Lawtona i Sylvestre [26], metoda Lin'a nie prowadzi do wyznaczenia rzeczywistych stężeń w mieszaninach.

Podobnie jak problem znajdowania liczby składników w mieszaninie, problem analizy tej mieszaniny (znajdowania macierzy F i $\tilde{C}$) nie jest do tej pory w pełni rozwiązany. Nawet przy dużej wiedzy o układzie (znajomość macierzy F lub $\tilde{C}$) błąd eksperymentalny powoduje, że przy większej liczbie składników w mieszaninie analiza taka przestaje być wiarygodna. Także w nieliniowym zadaniu jakim jest zwykle problem mieszanin z parametryzowanymi macierzami F lub $\tilde{C}$ trudno jest przekroczyć w badaniach granicę

układu siedmioskładnikowego. Rozwiązanie tego problemu umożliwiłoby całkowitą analizę przede wszystkim dużych układów statycznych (równowagowych) oraz dynamicznych (badania kinetyczne). Znacznie trudniejszym problemem jest analiza mieszaniny przy nieznajomości macierzy F i $\tilde{C}$. Pełne rozwiązanie tego problemu jest szczególnie ważne ze względu na ewentualne jego zastosowanie w automatycznej analizie mieszanin związków chemicznych, rozpoczynającej się od wyznaczenia liczby składników w mieszaninie (problem ten omówiono w II.1.2), a kończącej się na ich identyfikacji np. na podstawie wyznaczonych widm składników mieszaniny. Tym bardziej więc należy podkreślić znaczenie prekursorskich prac dotyczących spektroskopowych metod analizy mieszanin jaką jest metoda Lawtona i Sylvestre [26] (przypadek nieznanych macierzy F i $\tilde{C}$) i metoda Kankare [16] (przypadek parametryzacji macierzy $\tilde{C}$ dla obliczeń równowagowych).

II.2. Podstawy analizy elektronowych widm absorpcyjnych mieszanin kompleksów następczych.

II.2.1. Parametryzacja widma składnika mieszaniny - rozkład widma na pasma składowe.

Problem optymalnego opisu pojedynczego widma (kolumny macierzy F) przez sumę krzywych przybliżających pojedyncze pasma nazywany jest rozkładem widma na pasma składowe.

Analizę elektronowych widm absorpcyjnych kompleksów metali w oparciu o ich rozkład na pasma składowe można podzielić na cztery etapy:

- a) przygotowanie widma do analizy
- b) szacowanie parametrów wstępnych do rozkładu widma
- c) rozkład widma
- d) wyznaczanie parametrów fizykochemicznych.

A. Przygotowanie widma do analizy.

Uzyskane ze spektrofotometru ciągłe widmo w postaci funkcji transmitancji lub absorbancji od liczb falowych (długości fali) nie jest w pełni przydatne do analizy. Przede wszystkim, ze względu na użycie w analizie maszyny cyfrowej, konieczna jest dyskretyzacja widma. Dokonuje tego zwykle przetwornik analogowo-cyfrowy, w który wyposażony jest spektrofotometr. Dyskretne widmo jest następnie przekształcone do dogodnej do analizy postaci, np. funkcji molowego współczynnika absorpcji od liczb falowych. Przekształcenia tego dokonuje się w oparciu o prawo Bouguera-Lamberta-Beera.

Zmierzone widmo obarczone jest błędem, zarówno pochodzącym od aparatury, jak i błędem losowym. Pierwszy rodzaj błędu można teoretycznie usunąć (zmniejszyć) przy użyciu transformaty Fouriera [91] w tzw. procesie dekonwolucji (przy znajomości funkcji aparaturowej). W praktyce dekonwolucja jest realizowana przez spektrofotometr wyposażony w mikroprocesor, lub poprzez transformację cyfrową przy użyciu tzw. Szybkiej Transformaty Fouriera [92]. Błąd losowy natomiast minimalizowany jest w procesie tzw. filtracji cyfrowej (wygładzania). Zwykle do tego celu używa się wielomianów aproksymujących wartości eksperymentalne metodą najmniejszych kwadratów. Najczęściej stosowany jest zaproponowany przez Savitzky'ego i Golay'a [93] dziewięciopunktowy

wzór (II.73), w którym zastosowany jest wielomian czwartego stopnia

$$f_i^w = 2.331 \cdot 10^{-3} \left[15(f_{i-4} + f_{i+4}) - 55(f_{i-3} + f_{i+3}) + \right. \\ \left. + 30(f_{i-2} + f_{i+2}) + 135(f_{i-1} + f_{i+1}) + 179 f_i \right] \quad (\text{II.46})$$

Ważnym etapem przygotowania widma do analizy jest w związku z stosowanymi procedurami różniczkowania i rozkładu odpowiedni dobór zakresu widma, gęstości punktów pomiarowych i skali intensywności.

B. Szacowanie parametrów wstępnych do rozkładu widma.

Rozkład widma na pasma składowe jest często realizowany przez procedurę iteracyjną opartą na metodzie najmniejszych kwadratów. Każda taka procedura wymaga odpowiedniego oszacowania parametrów początkowych. Gwarantuje to zbieżność procedury, oraz zwiększa prawdopodobieństwo osiągnięcia minimum odpowiadającego rzeczywistym parametrom. W przypadku rozkładu widma konieczne jest określenie liczby pasm w badanym zakresie oraz oszacowanie parametrów opisujących te pasma (intensywność pasma, położenie maksimum pasma, szerokość połówkowa pasma). Ze względu na duże nakładanie się pasm oraz duże różnice w ich intensywnościach, wizualna analiza widma nie daje pełnej informacji o liczbie pasm w badanym zakresie pomiarowym. Dokładniejsze oszacowanie liczby pasm można uzyskać dzięki analizie różniczkowej widma.

Najprostszym algorytmem różniczkowania numerycznego widma jest procedura oparta na metodzie siecznych. Wartość pierwszej pochodnej w punkcie $\frac{v_i + v_{i+1}}{2}$ obliczana jest zgodnie z wzorem:

$$f' \left(\frac{v_i + v_{i+1}}{2} \right) = \frac{f_{i+1} - f_i}{v_{i+1} - v_i} \quad (\text{II.47})$$

Kolejne stosowanie wzoru (II.47) pozwala obliczyć następne pochodne. Bardziej skomplikowane wzory różniczkowania numerycznego uwzględniają także wygładzanie widma [94]. Ze względu jednak na wcześniejsze zastosowanie procedury wygładzającej stosowanie tych wzorów nie jest konieczne.

Jak wykazano w pracach [95,96] minimalna odległość dwóch pasm składowych (tzw. dubletu), przy której można wyróżnić składowe gaussowskie wynosi 1.256 WDT dla drugiej pochodnej (minima tej pochodnej) i 1.698 WDT dla widma oryginalnego. Dla dubletów lorentzowskich wielkości te wynoszą odpowiednio 0.650 WDT i 1.114 WDT (WDT oznacza szerokość połówkową pasma - patrz rys.1). Stosowanie drugiej pochodnej daje więc dodatkową informację o liczbie pasm (a także polepsza dokładność oszacowania ich położenia), jednak dla odległości pasm mniejszych niż podane powyżej technika ta przestaje być skuteczna. Ponadto należy zwrócić uwagę na to, że w związku z błędem pomiarowym, którego wygładzanie całkowicie nie eliminuje, mogą w drugiej pochodnej pojawić się minima nie pochodzące od pasm. Ważny jest wtedy wybór odpowiedniej odległości punktów pomiarowych w widmie przeznaczonym do różniczkowania. Druga pochodna widma o małej odległości punktów pomiarowych daje większą liczbę nieprawdziwych minimów, natomiast druga pochodna widma o zbyt dużej odległości punktów pomiarowych może nie wykazać obecności istniejącego pasma. Praktyka dowodzi [97], że optymalna (dla wzoru (II.47)) odległość punktów pomiarowych nie powinna być większa od szerokości połówkowych pasm wy-

stępujących w widmie, a co najwyżej kilkakrotnie mniejsza od nich. Podobne zastrzeżenia można poczynić do pochodnych innych rzędów (do analizy widm stosuje się różniczki do 4 rzędu dla różniczkowania numerycznego i do 7 rzędu dla różniczkowania analogowego [98]). Z powyższych powodów metoda analizy różniczkowej może mieć dla szacowania parametrów wstępnych rozkładu jedynie znaczenie pomocnicze.

Bartecki i współautorzy [94,99-101] zaproponowali oryginalną metodę analizy widm kompleksów metali przejściowych polegającą na połączeniu zagadnienia określania parametrów początkowych rozkładu z wykorzystaniem teorii pola krystalicznego [102-107]. Wykorzystali oni fakt, że liczba równań (przy zaniedbaniu oddziaływania spin-orbita) łączących parametry pola krystalicznego z energiami przejść jest większa od liczby tych parametrów [108] (symetria O_h), [109,110] (symetria D_{4h}). Zagadnienie sprowadza się więc do rozwiązania układu równań, w którym niewiadomymi są nieznane energie przejść oraz parametry pola krystalicznego. Teoretycznie, omawiana metoda pozwala analizować widma kompleksów o symetrii O_h , dla których znane są energie dwóch przejść spinowo-dozwolonych i jednego przejścia spinowo-wzbronionego (konfiguracja elektronowa d^2, d^3, d^7, d^8). W przypadku, gdy energie przejść spinowo-wzbronionych nie są znane, autorzy metody przyjmują wartość parametru C/B równą 4. Dla widm kompleksów o symetrii D_{4h} wystarczająca jest znajomość czterech energii przejść spinowo-dozwolonych i jednej energii przejścia spinowo-wzbronionego. Takie podejście umożliwia oszacowanie położenia wszystkich przewidzianych przez teorię pasm odpowiadających przejściom $d-d$, a przez to określenie liczby pasm w badanym zakresie.

Proces szacowania parametrów wstępnych można podzielić na dwa etapy. W pierwszym oszacowana liczba pasm, oraz parametry odpowiadające tym pasmom (analiza wizualna, analiza różniczkowa, przybliżanie graficzne) stanowią parametry początkowe tzw. rozkładu pierwotnego. Wartości energii przejść uzyskane na podstawie tego rozkładu są podstawą wyznaczenia wszystkich energii przejść (teoria pola krystalicznego) w badanym zakresie. W drugim etapie szacowane są parametry dla wszystkich pasm przewidzianych przez teorię. Stanowią one podstawę do rozkładu ostatecznego.

C. Rozkład widma.

Elektronowe widmo absorpcyjne można przybliżyć przez sumę krzywych dzwonowych opisujących poszczególne pasma. Zagadnienie aproksymacji pojedynczego pasma różnymi funkcjami analitycznymi było szczegółowo omówione w pracach [94,111]. Autorzy tych prac zwracają uwagę na powszechność stosowania do tego celu krzywej Gaussa. Zastosowanie funkcji Gaussa do opisu profilu pasma zaproponowane przez Kuchna i Brauna [112,113] jest uzasadnione mechanizmem absorpcji światła [111,114]. Możliwe jest także przybliżenie pasma funkcją Lorentza, lub sumą funkcji Gaussa i Lorentza. Zależność (II.48) przedstawia najogólniejsze z wymienionych przybliżenie sumą funkcji Gaussa i Lorentza

$$g(\nu_i) = g_i = \text{EXT} \left[R \cdot 2^{-Z_o Z_o} + (1-R) \frac{1}{1+Z_o Z_o} \right] \quad (\text{II.48})$$

gdzie:

$$Z_o = \frac{\nu_i - X\emptyset}{WDT} \quad (\text{II.49})$$

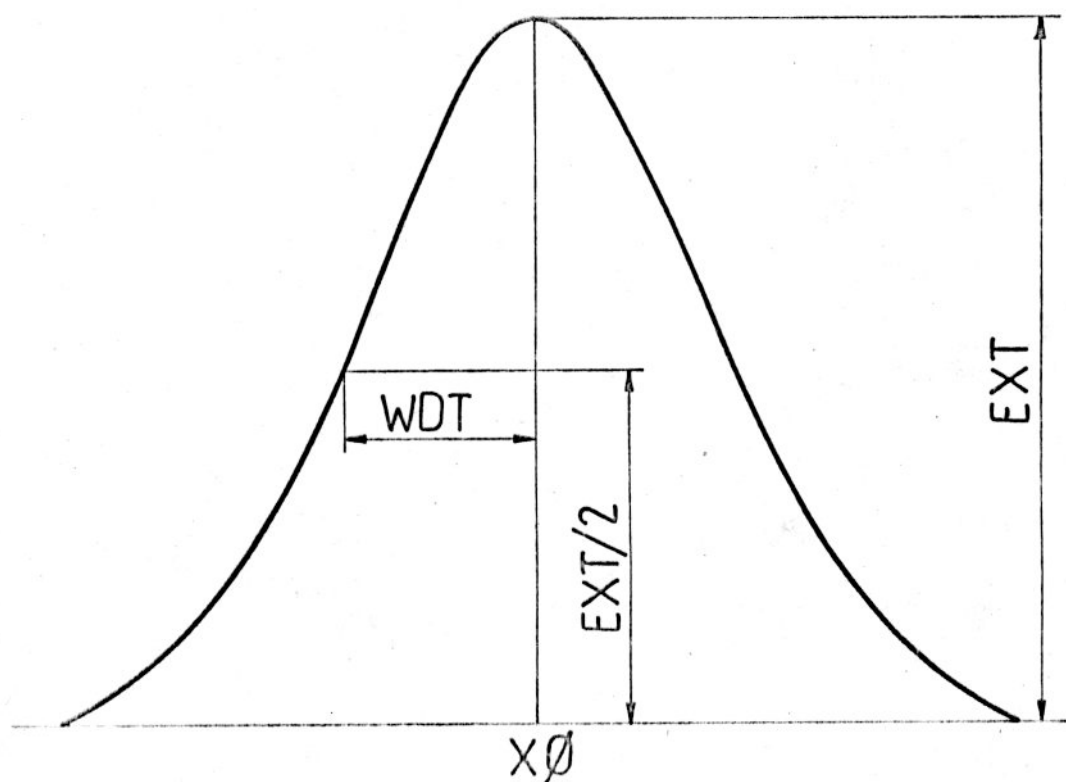
EXT - maksymalna intensywność pasma

X $\emptyset$ - położenie maksimum pasma

WDT - szerokość połówkowa pasma

R - udział funkcji Gaussa

Szczególnym przypadkiem (II.48) jest funkcja Gaussa ($R=1$) i funkcja Lorentza ($R=0$). Znaczenie parametrów EXT, X_0 , WDT ilustruje rys.1.



Rys.1. Parametry pasma symetrycznego.

Najczęściej stosowanymi do rozkładu widma na pasma składowe są algorytmy oparte na metodzie najmniejszych kwadratów. W pracach monograficznych [94,111,115] szczegółowo przedyskutowano możliwości zastosowania tych metod do rozkładu elektronowych widm absorpcyjnych.

Najbardziej użyteczną do tego celu [101,115] okazała się modyfikacja algorytmu Schwartza [116,117] zaproponowana przez Slavića [118]. Poprawkę Slavića w algorytmie najmniejszych kwadratów opisuje równanie

$$\Delta p_1^{(n)} = t_m^{(n)} \cdot \frac{\sum_{i=1}^{NP} \frac{\partial \bar{f}_i^{(n-1)}}{\partial p_1} (f_i - \bar{f}_i^{(n-1)}) w_i}{\sum_{i=1}^{NP} \left[\frac{\partial \bar{f}_i^{(n-1)}}{\partial p_1} \right]^2 w_i} \quad (\text{II.50})$$

gdzie:

n - numer aktualnej iteracji

$\bar{f}_i^{(n-1)}$ - wartość dopasowywanej funkcji opisującej teoretyczny kontur widma w $n-1$ (poprzedniej) iteracji

p_1 - l -ty parametr funkcji $\bar{f}$

$\Delta p_1^{(n)}$ - przyrost (poprawka) parametru p_1 w n -tej iteracji

$t_m^{(n)}$ - parametr tłumienia w n -tej iteracji

w_i - waga statystyczna w i -tym punkcie pomiarowym.

Dzięki temu, że algorytm Slavića nie wymaga odwracania macierzy, jest on szczególnie przydatny do obliczeń na mikrokomputerach o małej pamięci operacyjnej i małej szybkości obliczeń. Wadą procedur opartych na tym algorytmie jest ich wolna zbieżność [101].

D. Wyznaczanie parametrów fizykochemicznych.

Wyznaczone na podstawie rozkładu energii przejść są podstawą interpretacji badanego widma. Polega ona na przyporządkowaniu poszczególnych pasm odpowiednim przejściom między stanami ener-

tycznymi cząsteczki oraz na wyznaczenia charakteryzujących cząsteczkę parametrów fizykochemicznych. Widmo interpretuje się na podstawie wybranego modelu fizykochemicznego. Może nim być model pola krystalicznego lub pola ligandów [102-107] a także półempiryczne przybliżenia teorii orbitali molekularnych (model Mc Clura [119,120], model kąтового nakładania [121-123]). Najczęściej stosowana jest do tego celu teoria pola krystalicznego. Zgodnie z tą teorią dla symetrii O_h kompleks charakteryzuje parametr Dq^0 będący miarą rozszczepienia orbitali d w polu krystalicznym ($\Delta = 10Dq^0$, gdzie Δ - wielkość rozszczepienia), oraz parametry Racah'a B i C. Parametr B dla kompleksu jest zwykle mniejszy od analogicznego parametru dla izolowanego jonu centralnego (o tym samym stopniu utlenienia). Im większa jest kowalencyjność wiązania metal-ligand tym większe jest obniżenie wartości tego parametru. Dla symetrii D_{4h} (C_{4v}) rozszczepienia orbitali d w polu krystalicznym opisują trzy całki radialne Dq^t, Ds, Dt oraz parametry Racah'a B i C.

Zagadnienia przyporządkowania pasm odpowiednim przejściom oraz obliczenia parametrów fizykochemicznych są ściśle ze sobą związane i zwykle rozwiązuje się je jednocześnie. O wyborze właściwego wariantu przyporządkowania pasm przejściom energetycznym może decydować np. dopasowanie obserwowanych i teoretycznych (obliczonych na podstawie wybranego modelu fizykochemicznego) energii przejść [97,115].

Połączenie teorii fizykochemicznej z rozkładem widma na pasma składowe jest podstawą zaproponowanej przez Barteckiego i współautorów [94,99-101] metody analizy elektronowych widm absorpcyjnych kompleksów metali przejściowych (por. II.2.1.B).

Technika analizy elektronowych widm absorpcyjnych kompleksów metali przejściowych oparta na komputerowym rozkładzie widm na pasma składowe stanowi istotny postęp w tego typu badaniach [124]. Daje ona możliwość dokładnego wyznaczenia energii przejść w kompleksach o symetrii O_h i T_d [111], symetrii D_{4h} (C_{4v}) [97, 115], a także w kompleksach, których widma dodatkowo charakteryzują się obecnością w badanym zakresie struktury wibronowej [97]. Dzięki rozwiązaniom opisanym w cytowanych pracach można przeprowadzić analizę tych widm w oparciu o teorie, dla których dokładnie wyznaczone energie przejść są podstawą rozważań. Ponadto możliwe staje się zastosowanie tej techniki do identyfikacji związków kompleksowych w roztworach (np. na podstawie energii przejść). Komputerowy rozkład widma na pasma składowe może być więc metodą analizy mieszanin nawet w ogólnym przypadku, gdy macierz A składa się z wielu kolumn (widm mieszanin).

II.2.2. Empiryczne prawidłowości dotyczące przejść d-d i parametrów pola krystalicznego.

Obszerny materiał doświadczalny dotyczący widm elektronowych związków kompleksowych umożliwił wprowadzenie uogólnień i zaobserwowanie pewnych regularności.

Od dawna obserwowanym efektem była zależność parametru $10Dq^0$ charakteryzującego rozszczepienie w oktaedrycznym polu krystalicznym od ligandu. Zgodnie z propozycją Jørgensena [125] jonowi centralnemu i ligandowi można przypisać odpowiednio takie liczby

x_M i x_L , że

$$10 Dq^0 = x_M \cdot x_L \quad (II.51)$$

Pozwoliło to ustawić ligandy w tzw. szereg spektrochemiczny ligandów (wraz ze wzrostem liczby x_L) oraz jony centralne w tzw. szereg spektrochemiczny jonów centralnych (wraz ze wzrostem liczby x_M). Dzięki tym szeregom można ocenić z dobrym przybliżeniem wartość parametru rozszczepienia w polu krystalicznym dla wielu kompleksów oktaedrycznych, a pośrednio i tetraedrycznych ($\Delta_{\text{tetra}} = -\frac{4}{9} \Delta_{\text{okt}}$).

Podobną do (II.51) zależnością można opisać parametr Racah'a B. Jonowi centralnemu i ligandowi przypisuje się odpowiednio takie liczby y_M i y_L , że:

$$B = (1 - y_L \cdot y_M) B_0 \quad (\text{II.52})$$

Wartość $y_L \cdot y_M$ ($y_L \cdot y_M < 1$) jest miarą kowalencyjności wiązania metal-ligand. Tak jak i poprzednio wraz ze wzrostem liczb y_L i y_M ligandy i jony centralne można odpowiednio ustawić w tzw. szereg nefeloauksetyczny ligandów i jonów centralnych [126].

Podjęto także próby uszeregowania ligandów i jonów centralnych na podstawie natężeń odpowiednich pasm (tzw. szereg hiperchromowy) [127].

Wymienione powyżej prawidłowości dotyczą kompleksów, w których wszystkie ligandy są takie same. Gdy jednak ligandy L i I leżą blisko siebie w szeregu spektrochemicznym, wówczas rozszczepienia przejść spinowo dozwolonych związane z obniżeniem symetrii są na tyle małe, że energie przejść w kompleksach mieszanych (przy założeniu symetrii O_h) można wyznaczyć na podstawie uśrednienia odpowiednich energii przejść w kompleksach skrajnych tzn.

$$E \left(ML_m I_n \right) = \frac{n}{m+n} E \left(ML_{m+n} \right) + \frac{m}{m+n} E \left(MI_{m+n} \right) \quad (\text{II.53})$$

gdzie:

$E(*)$ - energia przejścia w kompleksie *

Regułę tą zwaną regułą średniego otoczenia sformułowano dla pierwszego przejścia spinowo-dozwolonego pola krystalicznego (lub parametru Dq) [114]. Jest ona jednak powszechnie stosowana także dla pozostałych przejść spinowo-dozwolonych oraz parametru Racah'a B.

Omówionych prawidłowości nie należy traktować jako reguł uniwersalnych. Zdarzają się istotne odstępstwa od nich. Przykładowo dla układu kompleksującego $Cu^{2+} - H_2O - NH_3$ w kompleksie $[Cu(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ pasmo odpowiadające przejściu spinowo-dozwolonemu przesuwą się w przeciwnym kierunku niż to przewiduje reguła średniego otoczenia [128]. Nie przekreśla to jednak wyjątkowej użyteczności opisanych reguł. Często są one jedynym źródłem informacji o kompleksach, których uzyskanie lub wyizolowanie napotyka trudności eksperymentalne. Takimi kompleksami są często kompleksy następcze znane tylko w mieszaninach równowagowych. Wszystkie wymienione powyżej prawidłowości stanowią cenne źródło informacji o widnachs tych kompleksów. Informacja ta może być przykładowo wykorzystana do ustalenia parametrów wstępnych w procedurach analizujących mieszaniny kompleksów następczych. Konkretnie w przypadku parametryzacji macierzy F na podstawie omówionych prawidłowości można oszacować wartości energii przejść spinowo-dozwolonych dla wszystkich kompleksów obecnych w mieszaninie.

III. TEZY I CELE PRACY.

W wielu pracach, które ukazały się w ostatnich latach [16, 54-60] badano metodami spektrofotometrycznymi mieszaniny równowagowe jonów metali i wyznaczano widma pozostających w równowadze kompleksów następnych. Nie prowadzono jednak analizy tych widm polegającej na przyporządkowaniu położenia pasm w widmie odpowiednim przejściom między stanami energetycznymi oraz na obliczaniu charakterystycznych parametrów fizykochemicznych. Wynikało to prawdopodobnie z następujących powodów:

- a) poszczególne widma były wyznaczane w procedurach, których głównym celem było obliczenie stałych tworzenia kompleksów następnych,
- b) wartości molowego współczynnika absorpcji były znajdowane dla kilku liczb falowych, co było podyktowane koniecznością minimalizacji liczby iterowanych parametrów,
- c) ze względu na obliczanie dużej liczby parametrów w procesach iteracyjnych wyznaczone wartości molowego współczynnika absorpcji były obarczone dużym błędem.

W niniejszej pracy zaproponowano metodę analizy mieszanin równowagowych przy użyciu techniki mikrokomputerowej. Opracowane procedury nastawione są na wyznaczanie nadającego się do analizy widma każdego z kompleksów następnych. Możliwości opracowania takiej metody daje połączenie teorii fizykochemicznej (w przypadku niniejszej pracy teorii pola krystalicznego) z rozkładem widm mieszanin kompleksów następnych na pasma składowe.

Tezy pracy:

1. Możliwe jest wyznaczenie widm kompleksów następczych z widm mieszanin tych kompleksów.
2. Możliwa jest fizykochemiczna interpretacja widm kompleksów następczych wyznaczonych z widm mieszanin tych kompleksów.
3. Technika rozkładu widma na pasma składowe stanowi niezbędne narzędzie do analizy widm mieszanin kompleksów następczych.
4. Analiza widm mieszanin kompleksów następczych możliwa jest przy użyciu mikrokomputera.

Cele pracy:

1. Opracowanie schematu metody wyznaczania i interpretacji widm kompleksów następczych.
2. Zaprojektowanie procedury rozkładu widma mieszaniny kompleksów następczych na widma i pasma składowe.
3. Konstrukcja i wybór algorytmów możliwych do zaprogramowania na mikrokomputerze, realizujących kolejne etapy obliczeń.
4. Uruchomienie programów realizujących kolejne etapy obliczeń.
5. Sprawdzenie metody dla danych symulowanych.
6. Wyznaczanie, analiza i interpretacja widm kompleksów następczych w układach rzeczywistych.

IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNO - OBLICZENIOWA.

IV.1. Metoda obliczeń.

IV.1.1. Idea i opis metody.

Proponowana metoda wyznaczania i analizy elektronowych widm absorpcyjnych kompleksów następczych z widm mieszanin tych kompleksów oparta jest na następujących założeniach:

- 1'. Każdy kompleks następczy posiada w badanym zakresie spektralnym charakterystyczne dla siebie widmo.
- 2'. Obecność innych składników nie ma wpływu na kształt widma składnika mieszaniny kompleksów następczych.
- 3'. Można tak dobrać warunki pomiaru, że spełnione jest prawo Beera, tzn. widmo (absorbancja) mieszaniny kompleksów następczych jest sumą widm (absorbancji) poszczególnych składników ze współczynnikami ułamków molowych.
- 4'. Podczas rejestrowania widma mieszaniny kompleksów następczych nie zachodzą w układzie żadne zmiany, tzn. równowaga między kompleksami następczymi jest już ustalona lub ustala się na tyle wolno, że można zaniedbać wynikające z tego faktu zmiany ułamków molowych, czy też pojawianie się nowych kompleksów następczych.
- 5'. Istnieją takie wartości stężenia czynnika kompleksującego dla których można przyjąć, że liczba składników mieszaniny kompleksów następczych jest równa kolejno 1,2,3 itd..
- 6'. Istnieją warunki, dla których w roztworze obecna jest tylko forma niekompleksowana oraz warunki dla których w roztworze obecna jest tylko forma całkowicie skompleksowana (widma obu tych form są znane).

- 7'. Widmo każdego ze składników mieszaniny kompleksów następczych można parametryzować poprzez parametry pasm odpowiadających odpowiednim przejściom energetycznym.
- 8'. Wszystkie kompleksy mieszane opisuje symetria $D_{4h} (C_{4v})$.
- 9'. Dla energii przejść spinowo-dozwolonych i parametru rozszczepienia w polu krystalicznym Dq^0 (przy założeniu symetrii O_h dla wszystkich kompleksów) oraz parametru Racah'a B spełniona jest w przybliżeniu reguła średniego otoczenia.

Założenia 1' - 4' są odpowiednikami (dla mieszanin kompleksów następczych) ogólnych założeń dotyczących analizy mieszanin (por. II.1.1.), przy czym warunek 3' implikuje dodatkowo założenie o znajomości całkowitego stężenia jonu centralnego oraz spełnienie warunku (IV.1.):

$$\sum_{j=1}^{NC} \tilde{c}_{jk} = 1 \quad (IV.1)$$

gdzie:

$\tilde{c}_{jk}$ - ułamek molowy j-tego składnika mieszaniny w k-tym roztworze

Założenie 5' wynika z teorii równowag stopniowych [129,130]. Dla założenia 6' warunki takie najczęściej są spełnione, gdy w roztworze brak cząsteczek czynnika kompleksującego (obecna tylko forma nieskompleksowana) oraz gdy występuje nadmiar tego czynnika (obecna tylko forma całkowicie skompleksowana). Przez formę całkowicie skompleksowaną rozumiany jest kompleks, który przy wzroście stężenia czynnika kompleksującego nie ulega już dalszemu kompleksowaniu - niekoniecznie jest to kompleks ze wszystkimi wymienionymi ligandami. Założenie 7' wynika z ogólnie przyjętego

fizykochemicznego opisu konturu spektralnego (por. II.1.2.B i II.1.2.C). Założenie 8' wynika z ograniczonej rozdzielczości pomiarów spektrofotometrycznych w roztworach (ze względu na identyfikację poszczególnych pasm). Założenie 9' związane jest z empirycznymi prawidłowościami, którym podlegają przejścia d-d i parametry pola krystalicznego (par. II.2.2).

Proponowana metoda polega na wyznaczaniu kolejno:

- a) widma formy z jednym wymienionym ligandem z widma mieszaniny dwuskładnikowej (zał. 5') tej formy z formą nieskompleksowaną (której widmo jest znane - zał. 6'),
- b) widma formy z dwoma wymienionymi ligandami z widma mieszaniny trójskładnikowej (zał. 5') tej formy z formą nieskompleksowaną i formą z jednym wymienionym ligandem (widma tych ostatnich są znane - zał. 6' i poprzedni krok metody),
- c) następne, analogiczne do poprzednich, kroki metody.

Widma te wyznaczone są kolejno z widm roztworów o rosnącym stężeniu czynnika kompleksującego. Założenia 5' i 6' dają możliwość prowadzenia analogicznej procedury od strony formy całkowicie skompleksowanej: wraz ze zmniejszaniem się stężenia czynnika kompleksującego rośnie liczba obecnych w roztworze form, przy czym zmniejsza się w nich liczba wymienionych ligandów.

Teoretyczny kontur spektralny mieszaniny NC kompleksów następnych, z których widma NC-1 = NCK składników są znane opisuje (wzór (II.2)) funkcja:

$$\bar{a}_{ik} = \sum_{j=1}^{NCK} f_{ij} \tilde{c}_{jk} + f_{i,NC} \cdot \tilde{c}_{NC,k} + \sum_{j=1}^{NCK} f_{ij} \tilde{c}_{jk} + f_{i,NC}^* \tilde{c}_{NC,k} \quad (IV.2)$$

gdzie:

$$f_{i,NC}^{**} = f_{i,NC} \cdot \tilde{c}_{NC,k}$$

$f_{i,NC}$ - nieznane widmo kolejnego kompleksu następczego.

Nieznany kontur spektralny $f_{i,NC}^{**}$ można opisać przez sumę pasm odpowiadających przejściom energetycznym w badanym zakresie (zał. 7'). Po zastosowaniu wzorów (II.39) i (II.48) wyrażenie (IV.2) przybiera postać:

$$\begin{aligned} \bar{a}_{ik} = & \sum_{j=1}^{NCK} f_{ij} \tilde{c}_{jk} + \sum_{n=1}^{NB_{NC}} EXT_{NC}^{**}(n) \left[R \cdot 2^{-Z_{i,NC}(n)} \cdot Z_{i,NC}(n) + \right. \\ & \left. + (1-R) \frac{1}{1 + Z_{i,NC}(n) \cdot Z_{i,NC}(n)} \right] \end{aligned} \quad (IV.3)$$

gdzie:

$$Z_{i,NC}(n) = \frac{\nu_i - x\phi_{NC}(n)}{WDT_{NC}(n)}$$

$$EXT_{NC}^{**}(n) = \tilde{c}_{NC,k} \cdot EXT_{NC}(n)$$

NB_{NC} - liczba pasm NC-ego składnika mieszaniny

$EXT_{NC}(n)$ - maksymalna intensywność n-tego pasma NC-ego składnika mieszaniny (rys.1)

$x\phi_{NC}(n)$ - położenie maksimum n-tego pasma NC-ego składnika mieszaniny (rys.1)

$WDT_{NC}(n)$ - szerokość połówkowa n-tego pasma NC-ego składnika mieszaniny (rys.1)

R - udział funkcji Gaussa

Wyznaczenie nieznanych parametrów we wzorze (IV.3) ($\tilde{c}_{jk}, j=1,2,\dots, NCK; EXT_{NC}^{**}(n), x\phi_{NC}(n), WDT_{NC}(n), n=1,2,\dots, NB_{NC}$) jest równoznaczne z wyznaczeniem nieznanego widma $f_{i,NC}$ (wzór (IV.4) -

na podstawie (IV.1) i (IV.2)) oraz umożliwia interpretację fizykochemiczną tego widma.

$$f_{i,NC} = \frac{a_{i,k} - \sum_{j=1}^{NCK} f_{i,j} \cdot \tilde{c}_{j,k}}{1 - \sum_{j=1}^{NCK} \tilde{c}_{j,k}} \quad (IV.4)$$

Parametry fizykochemiczne, na podstawie których nieznane widmo jest interpretowane, obliczane są na podstawie wyznaczonych wartości $X_{NC}(n)$, $n = 1, 2, \dots, NB_{NC}$, które odpowiadają energiom przejść w badanym zakresie spektralnym.

Proponowaną metodę analizy mieszanin kompleksów następnych można zaliczyć do klasy metod, w których parametryzowana jest nieznana macierz F (por. II.1.3.B). Nieznane widma (kolumny macierzy F) wszystkich kompleksów obecnych w mieszaninach znajdowane są w kolejnych krokach procedury. Podejście takie jest możliwe dzięki spełnieniu dla mieszanin równowagowych kompleksów następnych założeń 5' i 6'.

IV.1.2. Wstępna transformacja widm.

Mierzone widma mieszanin kompleksów następnych były dyskretyzowane przez sprzężony ze spektrofotometrem przetwornik analogowo-cyfrowy typu CAMAC. Dyskretne widma postaci funkcji absorbancji od długości fali (w nm) przekształcano do widma postaci funkcji sumy molowych współczynników absorpcji ze współczynnikami ułamków molowych od liczby falowej (w cm^{-1}).

W widmach przygotowanych do różniczkowania przyjmowano odległość punktów pomiarowych nie mniejszą niż 300 cm^{-1} , natomiast w widmach przygotowanych do rozkładu odległość nie mniejszą niż 150 cm^{-1} .

Po analizie liczby składników zmierzone widma wygładzano przy zastosowaniu algorytmu Savitzky'ego-Golay'a [93] (wzór (II.46)).

IV.1.3. Określanie liczby składników w układzie.

Liczbę składników w układzie kompleksującym określano na podstawie analizy serii widm mieszanin kompleksów następczych mierzonych dla różnych stężeń czynnika kompleksującego. Zastosowano do tego celu dwie metody wymagające znajomości błędu eksperymentalnego: metodę Hugusa i El-Awady'ego [23] (wzory (II.21) i (II.22)) i metodę stosującą funkcję RSD [14-25] (wzór (II.16)), oraz dwie metody nie wymagające znajomości tego błędu tzn. zaproponowane przez Malinowskiego [20] algorytmy stosujące funkcję IE (wzór (II.24)) i empiryczną funkcję IND (wzór (II.23)).

Rzeczywista wartość funkcji RSD [15] obliczana była zgodnie z wzorem (IV.5) :

$$\text{RSDR} = \frac{1}{\text{NP}(\text{NS}-k)} \left[\sum_{i=1}^{\text{NS}} \sum_{j=1}^{\text{NP}} \left(\frac{a_{ji} \cdot \text{er}}{100} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.5})$$

gdzie:

RSDR - rzeczywista wartość funkcji RSD

er - średni procentowy błąd pomiaru absorbancji.

W niniejszej pracy przyjęto zasadę, że liczba składników w mieszaninie określona przy zastosowaniu wymienionych czterech metod jest wiarygodna, gdy co najmniej trzy spośród nich wskazują ten sam wynik.

IV.1.4. Algorytm rozkładu widma.

Do wyznaczenia nieznanych parametrów funkcji danej wzorem (IV.3) (rozkład widma mieszaniny na pasma i widma) zastosowano algorytm metody nieliniowych najmniejszych kwadratów zaproponowany przez Slavič'a [118] (par.II.2.1.C, wzór (II.50)). Wybór tego algorytmu podyktowany był możliwościami stosowanego do obliczeń mikrokomputera. Ponieważ dla używanego spektrofotometru (Hitachi, model 356) procentowy błąd pomiaru absorbancji jest stały dla wszystkich punktów pomiarowych [131] przyjęto, że wagi w_i we wzorze (II.50) są równe 1. Wzór na poprawkę w zastosowanym w niniejszej pracy algorytmie rozkładu widm mieszanin na pasma i widma składowe ma ostatecznie postać:

$$\Delta p_1^{(n)} = t_m^{(n)} \frac{\sum_{i=1}^{NP} \frac{\partial \bar{a}_{ik}^{(n-1)}}{\partial p_1} (a_{ik} - \bar{a}_{ik}^{(n-1)})}{\sum_{i=1}^{NP} \left[\frac{\partial \bar{a}_{ik}^{(n-1)}}{\partial p_1} \right]^2} \quad (\text{IV.6})$$

Funkcja $\bar{a}_{ik}$ (wzór IV.3) zależy od $NCK+3 \cdot NB_{NC}$ parametrów p_1 ($\tilde{c}_{jk}$, $j=1,2,\dots,NCK$; $EXT_{NC}^{**}(n)$, $X\emptyset_{NC}(n)$, $WDT_{NC}(n)$, $n=1,2,\dots,NB_{NC}$), które są wyznaczone w procesie iteracyjnym. Przyjęto, że współczynniki tłumienia t_m są równe 1.0, 0.5, 0.25, 0.1, 0.05, 0.025, 0.01, 0.005, 0.0025, 0.001, 0.0005.

W celu poprawienia zbieżności procesu iteracyjnego wprowadzono w algorytmie możliwość zmiany współczynnika tłumienia dla niektórych parametrów ($\tilde{c}_{jk}$, $j = 1, 2, \dots, NCK$) oraz możliwość ustalenia indywidualnie każdego z nieznanych parametrów.

Za miernik zbieżności procedury przyjęto funkcję RMS [97, 111, 115] zdefiniowaną wzorem:

$$RMS = \frac{100 \left[\sum_{i=1}^{NP} (a_{ik} - \bar{a}_{ik})^2 / NP \right]^{\frac{1}{2}}}{A_k^{\max}} \quad [\%] \quad (IV.7)$$

gdzie:

$A_k^{\max}$ - maksymalna wartość molowego współczynnika absorpcji dla widma k-tej mieszaniny

W proponowanym algorytmie nie uwzględniano obliczania macierzy korelacji parametrów (ze względu na stosowanie uproszczonego algorytmu metody najmniejszych kwadratów, który zakłada pominięcie elementów $\frac{\partial \bar{a}_{ik}}{\partial p_l} \cdot \frac{\partial a_{ik}}{\partial p_m}$, $m \neq l$ macierzy pochodnych [118]) oraz obliczania z macierzy korelacji standardowych odchyleń, które dla układów nieliniowych mogą być wielokrotnie mniejsze od wartości rzeczywistych [97].

IV.1.5. Szacowanie parametrów wstępnych.

Szacowanie parametrów wstępnych stanowi bardzo ważny etap we wszystkich metodach opartych na iteracyjnych procedurach obliczeniowych. Parametry wstępne bardzo odległe od rzeczywistych mogą prowadzić do błędnego rozwiązania problemu dopasowywania krzywych teoretycznych do krzywych eksperymentalnych, a w konse-

kwencji do błędnej interpretacji wyników. Szacowanie parametrów wstępnych w proponowanej metodzie wyznaczania i interpretacji widm kompleksów następczych odbywa się w dwóch etapach:

- a) wybór widma mieszaniny oraz szacowanie ułamków molowych kompleksów, których widma są znane
- b) szacowanie parametrów pasm w nieznanym widmie.

A. Wybór widma mieszaniny i szacowanie ułamków molowych kompleksów

Z serii widm mieszanin o różnych stężeniach czynnika kompleksującego należy wybrać te widma, dla których zgodnie z założeniem 5' liczba składników jest równa kolejno 1, 2, 3 itd..

W proponowanej metodzie wybór ten dokonywany jest niezależnie w każdym kroku analizy.

W n-tym kroku analizy znanych jest $n = NCK$ widm i należy wybrać widmo odpowiadające mieszaninie $n+1 = NC$ składnikowej. Dopasowując widma znanych składników oraz symulowane widmo nowego kompleksu do widm mieszanin o stężeniach czynnika kompleksującego większych niż ten odpowiadający widmu wybranemu do analizy w $n-1$ kroku uzyskuje się przybliżone ułamki molowe tych składników. Nieznane widmo mieszanego kompleksu symulowane jest jako suma pasm opisanych wzorem (II.48), których parametry dobierane są zgodnie z regułą średniego otoczenia. Ze względu na bardzo przybliżony charakter symulowanego widma oszacowane ułamki molowe nie spełniają zwykle zależności (IV.1). Dlatego przybliżoną wartość ułamka molowego kompleksu, którego widmo nie jest znane należy wyznaczać zgodnie z wzorem:

$$\tilde{c}_{NC,k}' = 1 - \sum_{j=1}^{NCK} \tilde{c}_{jk}' \quad (IV.8)$$

gdzie:

$\tilde{c}'_{jk}$ - przybliżone ułamki molowe dla kompleksów, których widma wcześniej wyznaczono.

Wartość ta wyznaczana dla mieszanin o rosnącym stężeniu czynnika kompleksującego także rośnie, przy czym od pewnego poziomu stężenia czynnika kompleksującego przestaje być prawdziwe (pojawia się w układzie nowa forma) założenie, że w mieszaninie obecnych jest $n+1 = NC$ składników. Dla większości prostych układów kompleksujących wybór do analizy widma dla którego $\tilde{c}'_{NC,k} \in (0.05, 0.1)$ powoduje spełnienie tego założenia. W rzeczywistych przypadkach wartości te są często znacznie większe. Cennych informacji na ten temat mogą dostarczyć dane dotyczące układów równowagowych.

W celu ułatwienia decyzji o wyborze widma mieszaniny do analizy zdefiniowano trzy kryteria oceniające błąd dopasowania widm znanych składników i symulowanego widma nieznanego składnika do widma mieszaniny. Kryterium pierwsze:

$$RMSF = \left[\frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \left(a_{ik} - \sum_{j=1}^{NC} f'_{ij} \tilde{c}'_{jk} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (IV.9)$$

gdzie:

f'_{ij} - wyznaczone i zasymulowane widma poszczególnych składników mieszaniny.

Kryterium drugie: liczba NIP punktów pomiarowych, dla których

$$\left| a_{ik} - \sum_{j=1}^{NC} f'_{ij} \tilde{c}'_{jk} \right| > \frac{r \cdot a_{ik}}{100} \quad (IV.10)$$

gdzie:

r - zadana liczba mogąca odpowiadać np. błędowi procentowemu pomiaru absorbancji.

Kryterium trzecie:

$$RME = \left[\frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \left(\frac{r a_{ik}}{100} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (IV.11)$$

Wartość ostatniego kryterium może być traktowana jako maksymalna dopuszczalna wartość RMSF.

B. Szacowanie parametrów pasm w nieznanym widmie.

Przybliżone widmo $f_{i,NC}^{**}$, którego parametry są dopasowywane w procesie rozkładu (wzór (IV.3)) wyznaczane jest z zęworu:

$$f_{i,NC}^{**} = a_{ik} - \sum_{j=1}^{NCK} f'_{ij} \tilde{c}'_{jk} \quad (IV.12)$$

Liczba pasm odpowiadających przejściom energetycznym w badanym zakresie energii wyznaczana jest zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Barteckiego i współautorów [94,99-101] łączącą zagadnienie określania parametrów początkowych do rozkładu widma kompleksu z wykorzystaniem teorii pola krystalicznego (patrz par. II.2.1.B). W odróżnieniu od oryginalnej metody w niniejszej pracy rozkładane są widma mieszanin kompleksów.

Parametry początkowe poszczególnych pasm w widmie $f_{i,NC}^{**}$ szacowane były metodą wizualną oraz przy użyciu rozkładów w ograniczonym zakresie. Pierwsza metoda polega na wizualnej analizie konturów widma oryginalnego i konturu jego pochodnych (w niniejszej pracy stosowano drugą pochodną). Widma różniczkowano przy

zastosowaniu metody siecznych (wzór (II.47)). Jak już wspomniano (par. II.1.2.B) metoda analizy różniczkowej może mieć dla szacowania parametrów wstępnych jedynie znaczenie pomocnicze. Dużo lepsze rezultaty daje metoda rozkładów w ograniczonym zakresie.

W kompleksach mieszanych pasma odpowiadające przejściom spinowo-dozwolonym (dla symetrii O_h) wykazują rozszczepienia na dwa pasma składowe zwane dubletem (symetria $D_{4h} (C_{4v})$) (por. zał. 8'). Wielkości tego rozszczepienia najczęściej nie można ocenić metodą wizualną. Do oceny położenia składowych dubletu oraz pozostałych parametrów zaproponowano kryterium, które dalej będzie nazywane kryterium jakości zbieżności. Polega ono na rozkładach pomocniczych w ograniczonym zakresie (w którym występuje dublet), dla których przyjmowane są różne wartości początkowe nieznanych parametrów. Za najlepsze uznawane są parametry, które po określonej liczbie iteracji dają najmniejszą wartość miernika dopasowania RMS. W niniejszej pracy porównywano RMS po 20 iteracjach.

IV.1.6. Metoda obliczania parametrów pola krystalicznego.

W niniejszej pracy badane były mieszaniny kompleksów, których składniki opisuje symetria O_h (forma nieskompleksowana i forma ze wszystkimi wymienionymi ligandami) i symetria $D_{4h} (C_{4v})$ (kompleksy mieszane - zał. 8'). Kompleksy o symetrii O_h charakteryzują parametry D_q^0 , B i C, natomiast kompleksy o symetrii $D_{4h} (C_{4v})$ parametry D_q^t , D_s , D_t , B i C. Parametr C dla obu tych symetrii związany jest zależnością funkcyjną tylko z energiami przejść spinowo-wzbronionych [108-110]. Można więc wszystkie pozostałe parametry wyznaczyć tylko przy znajomości energii przejść spinowo-dozwolonych.

Jak zauważył Myrczek [97], uwzględnienie w rozkładach widm kompleksów mieszanych (w roztworze) mało intensywnych pasm odpowiadających przejściom spinowo-wzbronionym może pogorszyć stopień dopasowania parametrów D_q^t , D_s , D_t , B do wyznaczonych z rozkładu energii przejść spinowo-dozwolonych (r.m.s.-wzór (IV.13)). Wynika to z faktu, że stosowane procesy iteracyjne mają tendencję do nienaturalnego zwiększania intensywności pasm o małej intensywności rzeczywistej, co w konsekwencji daje zaburzenie położenia maksimów pasm odpowiadających przejściom spinowo-dozwolonym. W szczególnych jednak przypadkach, gdy pasma odpowiadające przejściom spinowo-wzbronionym są bardzo intensywne, nie uwzględnienie ich w rozkładzie powoduje pogorszenie wyników. Taka sytuacja występuje w przypadku dwóch widm rzeczywistych badanych w niniejszej pracy.

W związku z tym, że dla pozostałych badanych widm pasma odpowiadające przejściom spinowo-wzbronionym są mało intensywne postanowiono wybrać rozwiązanie kompromisowe polegające na zaniedbaniu efektu rozszczepienia tych pasm (obniżenie symetrii z O_h do D_{4h}). Wybór takiego rozwiązania podyktowany był koniecznością zachowania konsekwencji w badaniach całego układu kompleksującego. Podejście takie spowodowało jednak konieczność wstępnej analizy widma przy założeniu symetrii O_h dla kompleksów mieszanych. Pozwoliło to wyznaczyć przybliżone energie nie rozszczepionych przejść spinowo-wzbronionych. We właściwej analizie zakłada się, że kompleksy mieszane opisuje symetria D_{4h} .

Dla symetrii O_h (konfiguracja elektronowa d^2, d^3, d^7, d^8) parametry D_q^0 , B wyznaczane były analitycznie z równań wyprowadzonych na podstawie macierzy energetycznych [108, 132]. Parametr C

był dobierany metodą siatki, przy czym miernikiem dopasowania było średniokwadratowe odchylenie rzeczywistych od teoretycznych energii przejść spinowo-wzbronionych.

Dla symetrii $D_{4h}(C_{4v})$ do wyznaczenia parametrów Dq^t , Ds , Dt i B zastosowano metodę siatki. Prostota tej metody oraz mała liczba parametrów (cztery) powoduje, że jest ona efektywna po zaprogramowaniu na mikrokomputerze. W procedurze realizującej wyznaczanie nieznanych parametrów wykorzystano macierze energetyczne podane przez Perumareddiego [109,110] (konfiguracja elektronowa d^2 , d^3 , d^7 , d^8). Jako miernik dopasowania parametrów zastosowano funkcję r.m.s. [97] daną wzorem:

$$r.m.s. = \left[\frac{\sum_{i=1}^7 IW(tr_i) \cdot (\nu_{obl}(tr_i) - \nu_{obs}(tr_i))^2}{\sum_{i=1}^7 IW(tr_i)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (IV.13)$$

gdzie:

tr_i - poziomy energetyczne kolejno

E_g^a - pochodzący z termu $T_{2g}(F)$ w O_h

E_g^b - pochodzący z termu $T_{1g}(F)$ w O_h

E_g^c - pochodzący z termu $T_{1g}(P)$ w O_h

A_{2g}^a - pochodzący z termu $T_{1g}(F)$ w O_h

A_{2g}^b - pochodzący z termu $T_{1g}(P)$ w O_h

B_{1g} - pochodzący z termu $A_{2g}(F)$ w O_h

B_{2g} - pochodzący z termu $T_{2g}(F)$ w O_h

(dla kompleksów o symetrii C_{4v} z powodu braku środka symetrii należy w oznaczeniach pominąć indeks g)

$IW(tr_i)$ - wskaźnik równy 1 gdy dana jest eksperymentalna

energia przejścia na term tr_i ; równy 0 gdy brak tej energii

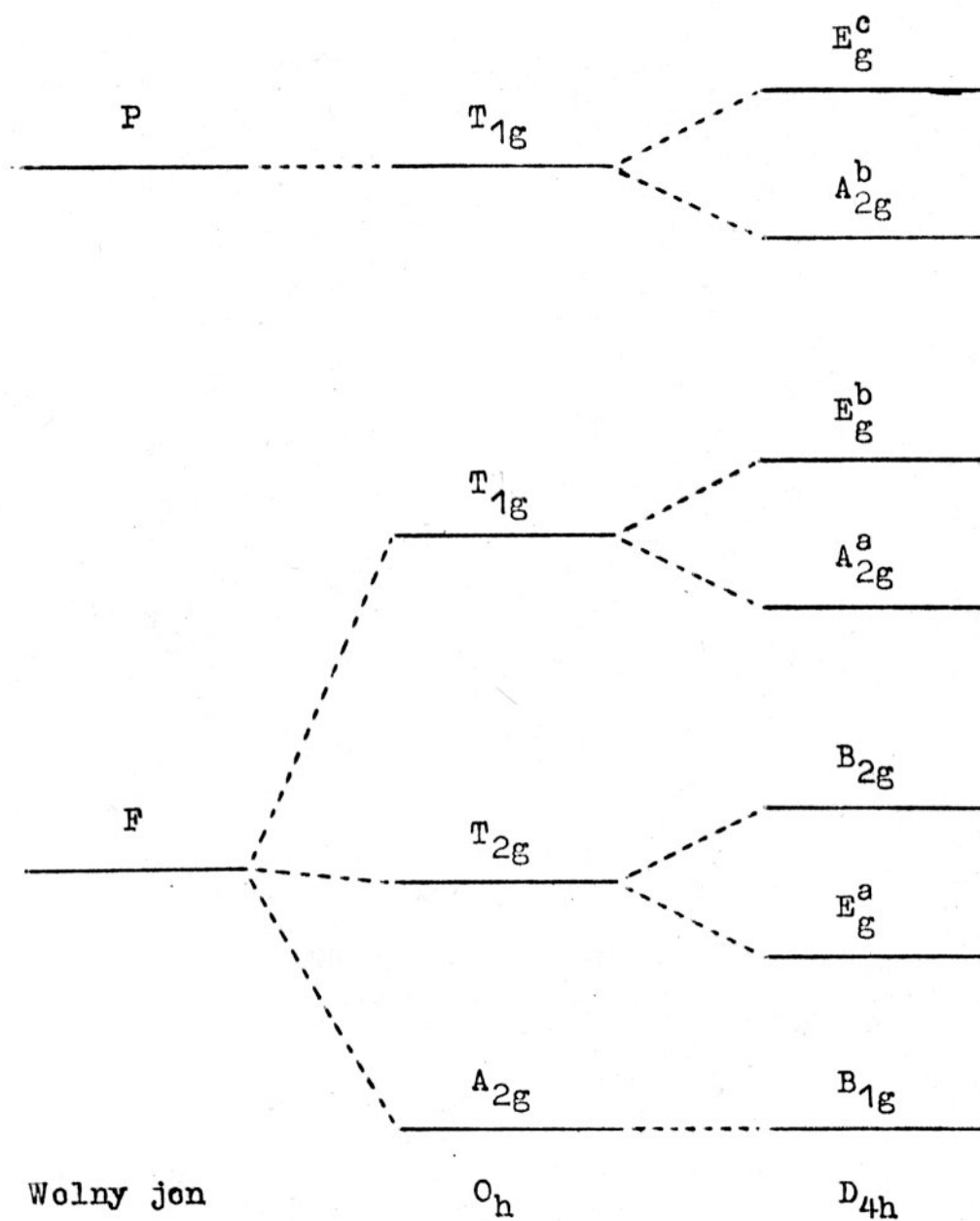
$\nu_{\text{obs}}(\text{tr}_i)$ - eksperymentalna liczba falowa przejścia z termu podstawowego na term tr_i (gdy $\text{IW}(\text{tr}_i) = 1$)

$\nu_{\text{obl}}(\text{tr}_i)$ - obliczona liczba falowa przejścia z termu podstawowego na term tr_i

Suma $\sum_{i=1}^7 \text{IW}(\text{tr}_i)$ może przyjąć maksymalną wartość 6, ponieważ jedna z wartości $\text{IW}(\text{tr}_i)$ odpowiada poziomowi podstawowemu (równa się zero).

Metoda siatki ze względu na swą prostotę oraz krótki czas obliczeń dla każdego punktu przestrzeni parametrów może być alternatywną dla bardziej skomplikowanych metod wyznaczania parametrów D_q^t , D_s , D_t i B opartych na procedurach iteracyjnych [97].

Ważnym problemem w metodach wyznaczania parametrów pola krystalicznego dla kompleksów o symetrii $D_{4h}(C_{4v})$ jest przyporządkowanie obserwowanych pasm termom energetycznym (określenie kolejności termów). Dla konfiguracji elektronowej $d^3 (d^8)$ i małych rozszczepień istnieje osiem możliwości takich przyporządkowań (rys.2). Dla konfiguracji $d^2 (d^7)$ są cztery takie możliwości, gdy termem podstawowym jest term A_{2g}^a i cztery możliwości, gdy termem podstawowym jest term E_g^b (rys.2). W celu stwierdzenia, który z diagramów jest prawidłowy dla badanego kompleksu, oblicza się zwykle [97,115] parametry pola krystalicznego dla wszystkich możliwości i wybiera ten diagram, dla którego uzyskano najlepsze dopasowanie (najmniejszą wartość r.m.s.) oraz najlepszą zgodność z własnościami fizykochemicznymi badanego związku. W przypadku badania serii podobnych związków o wyborze diagramu mogą także decydować prawidłowości zmian parametrów pola krystalicznego i odpowiednich energii przejść dla związków tej serii. Prawidłowości takie (par.II.2.2.) będą między innymi decydować o wyborze



Rys.2. Rozszczepienie termów P i F w polach o obniżającej się symetrii dla układu $d^3(d^8)$. Dla konfiguracji $d^2(d^7)$ zmienia się kolejność rozszczepienia termu F w polu o symetrii O_h (podstawowym termem jest T_{1g} , wyższym T_{2g} i A_{2g}).

diagramu energetycznego dla kolejnych kompleksów następnych. Takie kryterium wyboru ma tym większe znaczenie, gdy z różnych powodów nie są obserwowane wszystkie pasma odpowiadające przejściom spinowo-dozwolonym.

W literaturze stosuje się różne konwencje przyjmowania znaków parametrów pola krystalicznego. W niniejszej pracy znaki parametrów pola krystalicznego są zgodne ze znakami wynikającymi z macierzy energetycznych [108-110].

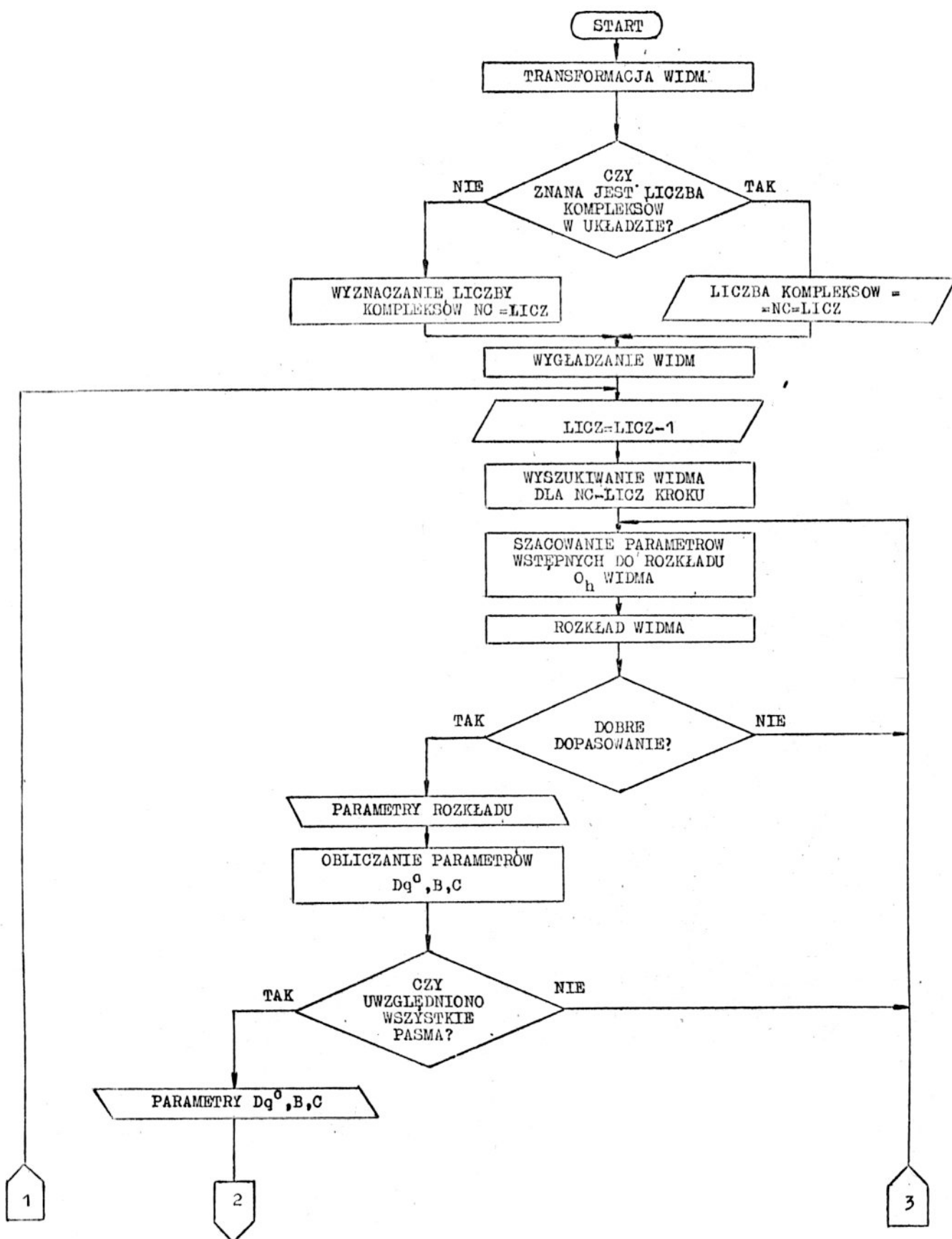
IV.1.7. Schemat metody wyznaczania i interpretacji widm kompleksów następnych.

Rysunek 3 przedstawia schemat blokowy proponowanej metody wyznaczania i interpretacji widm kompleksów następnych z widm mieszanin tych kompleksów.

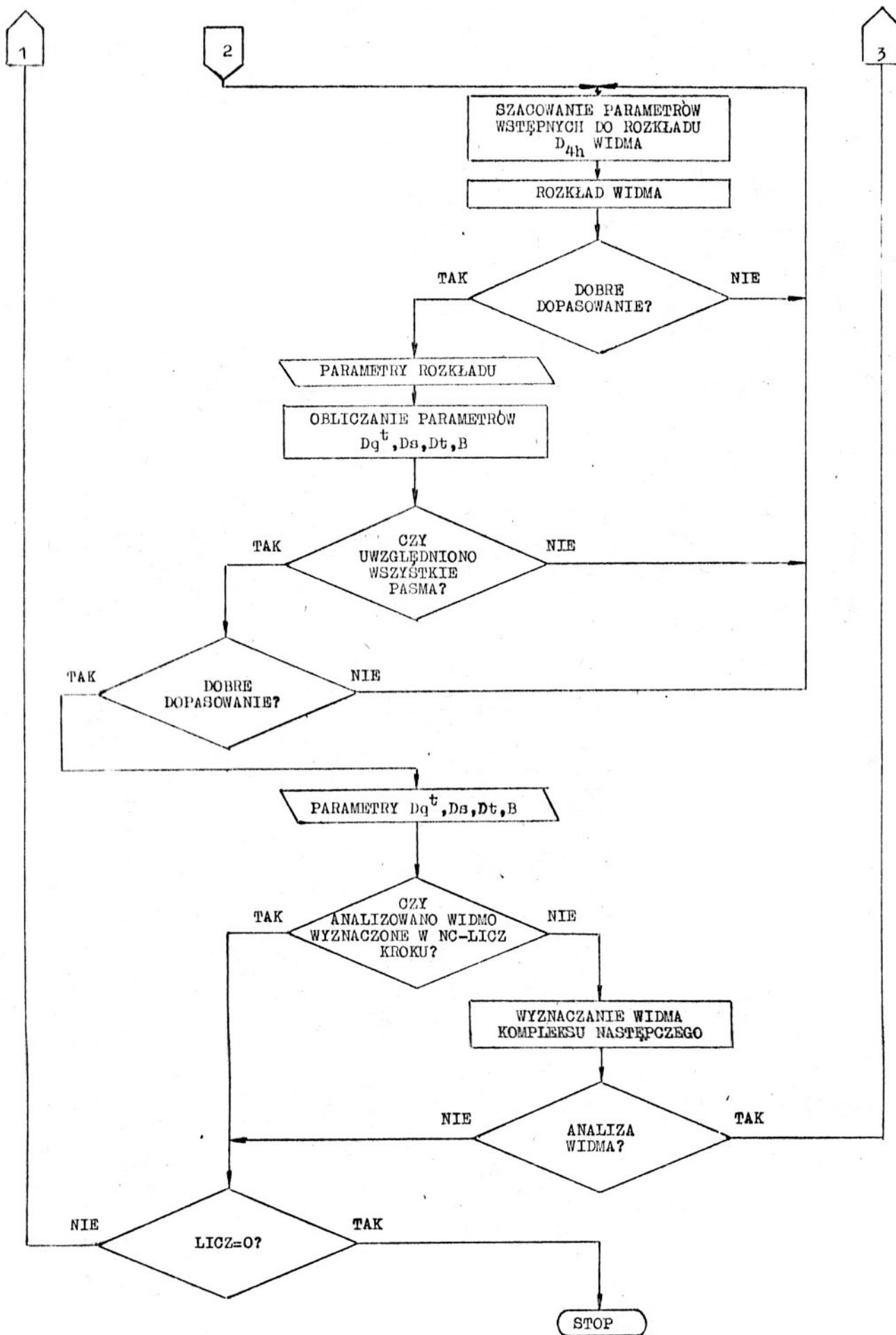
Zmierzone widma mieszanin kompleksów następnych są wstępnie transformowane z postaci analogowej do nadającej się do analizy komputerowej postaci cyfrowej z zastosowaniem algorytmów opisanych w par. IV.1.2.

W dalszym etapie następuje wyznaczanie całkowitej liczby składników w mieszaninie (gdy nie jest ona znana - algorytmy z par. IV.1.3.) po czym wszystkie zmierzone widma są wygładzane (par. IV.1.2).

Zgodnie z przyjętą w proponowanej metodzie koncepcją wyznaczania widm kompleksów następnych w kolejnych krokach (par. IV.1.1.) konieczne jest wyszukiwanie widm takich mieszanin, dla których można przyjąć obecność kolejno 1,2,3, itd. składników. Wyszukiwanie takie odbywa się zgodnie z algorytmem opisanym w par. IV.1.5.A.



Rys.3. Schemat metody wyznaczania i interpretacji elektronowych widm absorpcyjnych kompleksów następczych.



Rys.3. Ciąg dalszy.

Ponieważ do rozkładu widna mieszaniny na pasma i widna składowe zastosowano algorytm metody nieliniowych najmniejszych kwadratów (procedura iteracyjna), należy określić wartości wstępne wszystkich nieznanych parametrów funkcji opisującej teoretyczny kontur widna mieszaniny (wzór (IV.3)). Dla szacowania tych parametrów zastosowano procedury opisane w par. IV.1.5.B.

Proces rozkładu widna (algorytm z par. IV.1.4) powtarzany jest kilkakrotnie, w zależności od tego, czy w pierwszym rozkładzie uwzględniono wszystkie pasma przewidziane przez teorię pola krystalicznego oraz od tego, czy uzyskano dobre dopasowanie parametrów pasm (wartość funkcji RMS - wzór (IV.7)). Parametry pola krystalicznego wyznaczone są na podstawie wyników rozkładu przy zastosowaniu algorytmów opisanych w par. IV.1.6. W przypadku, gdy uzyskana wartość miernika dopasowania tych parametrów (funkcja r.m.s. wzór (IV.13)) jest duża dla wszystkich możliwych kolejności termów, poprzednie etapy analizy widna są powtarzane.

W związku z nieuwzględnianiem w rozkładzie rozszczepień pasm odpowiadających przejściom spinowo-wzbronionym (par. IV.1.6) rozkład i obliczanie parametrów pola krystalicznego prowadzone są dla przybliżeń zarówno symetrii O_h jak i D_{4h} kompleksów mieszanin.

Opisana analiza prowadzona jest następnie dla każdego wyznaczonego widna (wzór (IV.4)) kompleksu następczego. Analiza taka pozwala na poprawienie wyników uzyskanych poprzednio podczas rozkładu widna mieszaniny kompleksów. Jest to związane z mniejszą liczbą iterowanych parametrów (tylko parametry pasm w tym widmie).

W przypadku, gdy liczba wyznaczonych widm jest równa wyznaczonej liczbie składników w mieszaninie, analiza badanego układu kompleksującego jest zakończona.

Wszystkie zastosowane w proponowanej metodzie algorytmy były konstruowane i wybierane ze względu na dwa kryteria

- a) efektywność
- b) możliwość zaprogramowania na mikrokomputerze.

Algorytmy zaprogramowane na mikrokomputerze MERA 60D testowano na danych symulowanych (par. IV.4) i sprawdzono na układach rzeczywistych (par. IV.5).

IV.2. Aparatura używana w badaniach.

Pomiary widm badanych roztworów wykonano na dwuwiązkowym spektrofotometrze Hitachi 356 [131] o zakresie pomiarowym 185 nm - 850 nm i trzech możliwych zakresach absorbancji: 0-1, 0-0.3, 0-0.1. Dokładność ustalenia liczby falowej wynosi ± 0.5 nm a odchylenie standardowe pomiaru absorbancji w punkcie pomiarowym 1%.

Przetwarzanie zmierzonego widma z postaci analogowej do postaci cyfrowej realizowane jest przez zestaw typu CAMAC skonstruowanej w Zakładzie Aparatury Naukowej i Dydaktycznej Politechniki Wrocławskiej [133,134]. Sygnał cyfrowy wyprowadzany jest przez dziurkarkę na 8-ścieżkową tasiemkę papierową. Odległość punktów pomiarowych dobierana jest w granicach od $\frac{1}{12}$ nm do 30 nm. Badane w niniejszej pracy widma rejestrowano co $\frac{1}{2}$ nm.

Wszystkie konieczne w niniejszej pracy obliczenia realizowane były przy zastosowaniu mikrokomputera MERA 60D [135] o rozszerzonej

panięci operacyjnej wynoszącej 28 K słów (56 Kb) i szybkości obliczeń 100 - 250 tys. operacji na sekundę. Praca na maszynie cyfrowej odbywała się pod nadzorem Systemu Operacyjnego RT-11 dysponującego kompilatorem języka FORTRAN IV, w którym są napisane wszystkie programy używane w niniejszej pracy.

IV.3. Opis używanych programów cyfrowych.

Zasadnicze procedury w proponowanej metodzie, tj. wyznaczanie liczby składników w mieszaninie, rozkład widma mieszaniny na widna i pasma składowe oraz obliczanie parametrów pola krystalicznego dla symetrii D_{4h} (C_{4v}) realizują programy własne TST, CFPC i PKS. Wyznaczanie parametrów pola krystalicznego dla symetrii O_h realizuje opracowany wcześniej w zespole prof. Barteckiego program LFP [132]. Procedury pomocnicze realizują programy własne ANL, SUM, ATA, SML oraz wcześniej opracowane w tym zespole programy SPEC, TRANSP, WYGA, DERIV [124].

IV.3.1. Programy dla wstępnego przetwarzania widma.

Program SPEC - służy do odczytywania i przetwarzania cyfrowego sygnału ze spektrofotometru, zapisanego na taśmie perforowanej [132]. Dokonuje zamiany tego sygnału do postaci dogodnej do analizy (np. molowego współczynnika absorpcji jako funkcji liczb falowych). Zmienia zakres widma i odległość punktów pomiarowych w widmie.

Program TRANSP - służy do modyfikacji widma przetworzonego przez program SPEC. Realizuje niezależnie trzy procedury:

- zmiana zakresu widma i odległości punktów pomiarowych
- odejmowanie (dodawanie) dwóch widm
- interpolacja wartości molowego współczynnika absorpcji dla ciągu zadanych liczb falowych.

Program WYGA - służy do wygładzania widma (zgodnie ze wzorem (II.46)).

IV.3.2. Programy dla wyznaczenia liczby składników w układzie.

Program ATA - służy do wyznaczania macierzy D oraz obliczania błędów elementów tej macierzy (zgodnie ze wzorem (II.21)).

Program TST - służy do testowania liczby składników w badanym układzie. Realizuje procedury opisane wzorami (II.16), (II.22), (II.23), (II.24). Do obliczania wartości i wektorów własnych macierzy D wykorzystano standardowy podprogram JACOBI z pracy [136].

IV.3.3. Programy dla szacowania parametrów wstępnych do rozkładu widma.

Program SML - służy do symulacji widm w punktach pomiarowych o zadanym kroku na podstawie zadanych parametrów pasm. Posiada możliwość dodania do zasymulowanego widma szumu gaussowskiego o średniej zero i zadanym średnim procentowym odchyleniu. Szum gaussowski generowany jest przy użyciu generatora liczb losowych o rozkładzie jednostajnym (w który wyposażony jest system operacyjny RT-11 mikrokomputera MERA 60D) oraz zastosowaniu granicznego twierdzenia Lindeberga-Levy'ego [137].

Program ANL - służy do dopasowywania metodą najmniejszych kwadratów konturów widm składników mieszaniny do konturu eksperymentalnego widma mieszaniny. Oblicza mierniki dopasowania opisane wzorami (IV.9), (IV.10), (IV.11). Ma możliwość zadawania przedziałów liczb falowych, dla których widma są dopasowywane.

Program SUM - służy do dodawania widm z zadanymi współczynnikami.

Program DERIV - służy do różniczkowania widma przy zastosowaniu metody siecznych (wzór (II.47)).

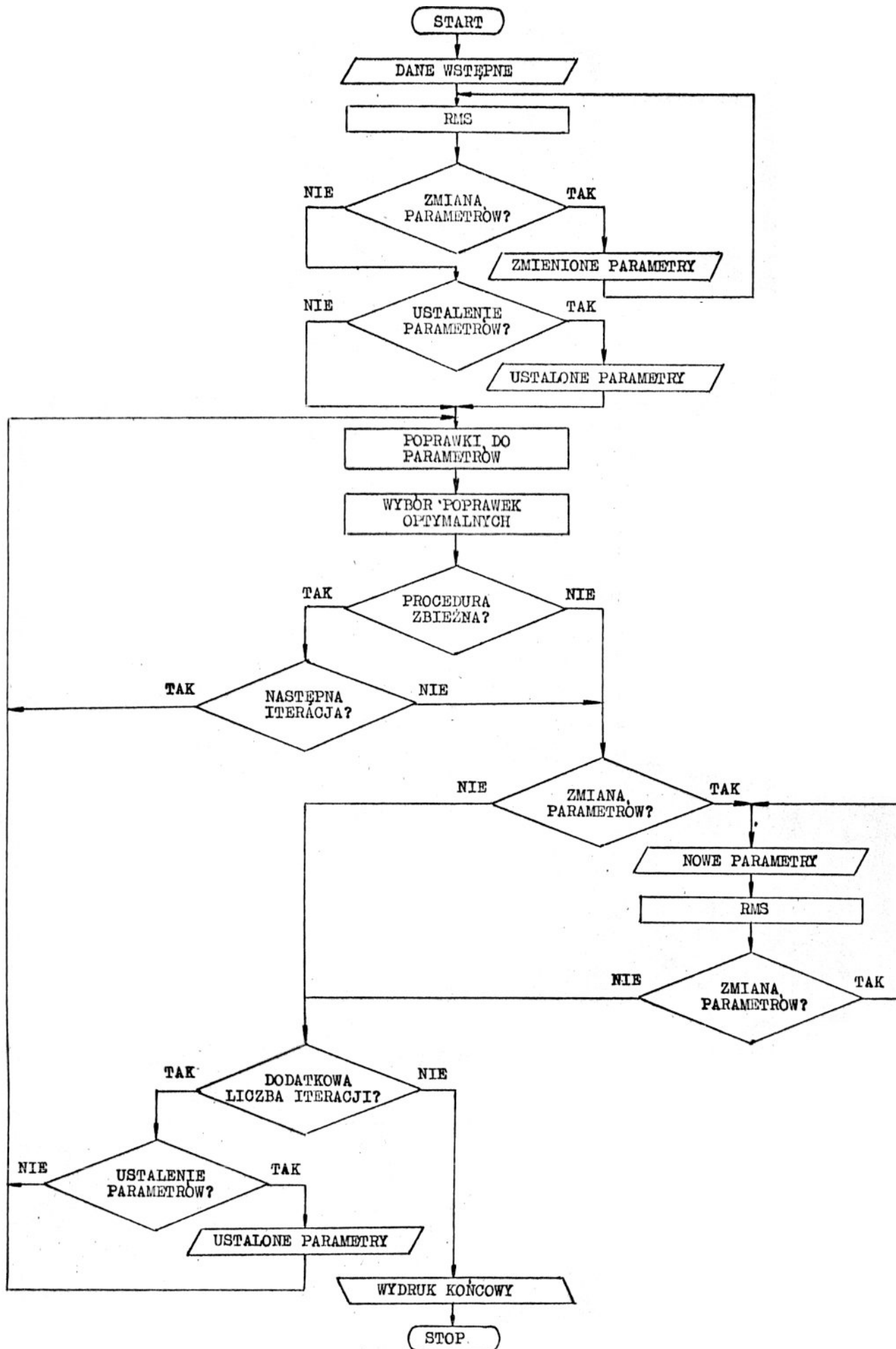
IV.3.4. Program dla rozkładu widma.

Podstawową procedurę dopasowywania parametrów teoretycznego widma mieszaniny danego wzorem (IV.3) do konturu eksperymentalnego mieszaniny realizuje program CFPC. Schemat działania tego programu przedstawia rysunek 4.

W pierwszym etapie wczytywane są dane wstępne, które:

- określają liczbę pasm i widm oraz liczbę zadanych iteracji
- sterują odczytem widm
- określają parametry wstępne
- określają indywidualne tłumienia dla niektórych parametrów
- określają przedział wartości liczb falowych, dla których widmo jest rozkładane
- sterują wydrukiem.

Następnie obliczana jest wartość miernika dopasowania RMS (wzór (IV.7)). Gdy wartość RMS jest zbyt duża, oznacza to, że parametry wstępne zostały źle dobrane i należy je zmienić. Dla poprawienia



Rys.4. Schemat działania programu CFPC.

zbieżności oraz dla zapobieżenia zbieganiu procesu iteracyjnego do fałszywego minimum korzystnie jest niektóre parametry na kilka kroków ustalić (np. parametry o których skądinąd wiadomo, że są dobrze oszacowane). Program CFPC zawiera taką możliwość.

W kolejnym etapie realizowany jest proces iteracyjny. Obliczane są poprawki do parametrów (wzór (IV.6)) oraz wybierane ich optymalne wartości. Optymalną jest taka poprawka, która po pomnożeniu przez parametr tłumienia daje obniżenie wartości funkcji RMS. Gdy nie można dobrać takiego parametru tłumienia, krok w procedurze jest rozbieżny. Można wtedy poprawić parametry i ponowić proces iteracyjny lub kontynuować rozkład przy nie zmienionych parametrach w nadziei, że w następnym kroku zostanie ominięte minimum lokalne. W przypadku, gdy procedura jest zbieżna, następuje kolejny krok w procesie iteracyjnym.

Program posiada dwa kryteria standardowego zatrzymania procesu iteracyjnego: pierwsze, gdy dwa kolejne kroki procedury

są rozbieżne, drugie, gdy pięć kolejnych kroków procedury jest wolno zbieżnych (tzn., gdy względne zmniejszenie wartości funkcji RMS jest mniejsze od 0.002). Zatrzymanie standardowe procesu może świadczyć o osiągnięciu minimum właściwego lub lokalnego. O zakończeniu obliczeń (minimum właściwe) lub o kontynuacji przy zmienionych parametrach (minimum lokalne) decyduje wartość funkcji RMS oraz sens fizykochemiczny dopasowywanych parametrów.

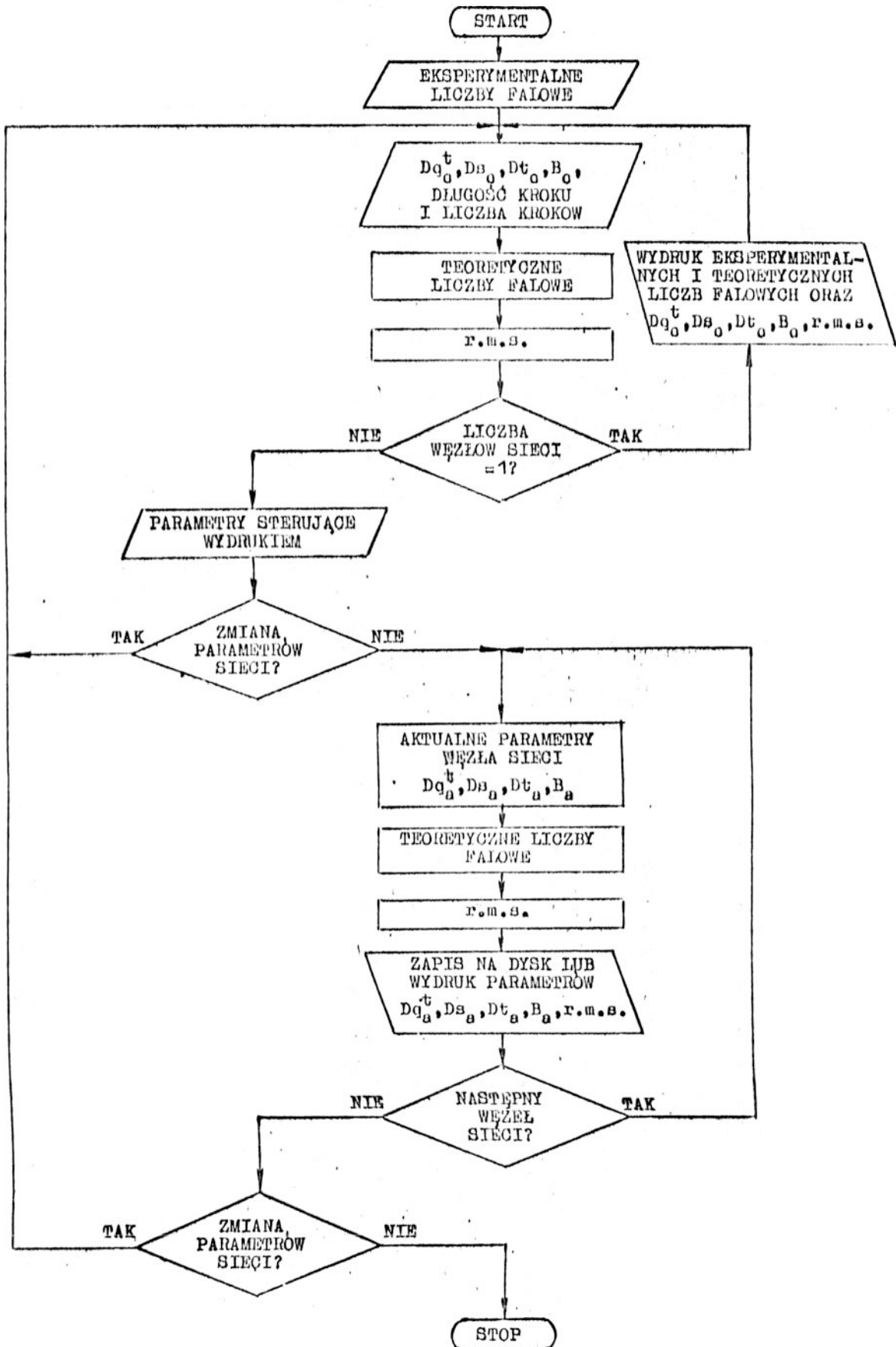
Wydruk końcowy zawiera wartości dopasowanych parametrów oraz siły oscylatora wszystkich pasm. Dodatkowo wydruk ten może zawierać widmo eksperymentalne, widmo obliczone, różnicę tych widm oraz widma odpowiadające poszczególnym pasmom.

IV.3.5. Programy dla obliczania parametrów pola krystalicznego.

Program LFP - służy do wyznaczania parametrów D_q^0 , B i C dla kompleksów o symetrii O_h i konfiguracji elektronowej d^2 , d^3 , d^7 , d^8 [132]. W pierwszym kroku wyznacza analitycznie parametry D_q^0 i B, w następnym optymalizuje metodą siatki parametr C. Parametry D_q^0 i B wyznacza przy znajomości wszystkich (trzech) lub dwóch dowolnych energii przejść spinowo-dozwolonych.

Parametry pola krystalicznego dla symetrii D_{4h} (C_{4v}) i konfiguracji elektronowej d^2 , d^3 , d^7 , d^8 wyznaczone są przez program PKS. Rysunek 5 przedstawia schemat działania tego programu.

Dla każdego węzła siatki (aktualne wartości parametrów pola krystalicznego) obliczane są teoretyczne liczby falowe oraz miernik dopasowania r.m.s. (wzór (IV.13)). Wielkości te obliczane są na podstawie macierzy energetycznych podanych przez Perumareddiego [109,110]. Konieczne w tym etapie wyznaczanie wartości własnych tych macierzy realizuje standardowy podprogram JACOBI [136]. W przypadku, gdy obliczenia wykonywane są tylko dla jednego węzła sieci, wykonywany jest wydruk eksperymentalnych (wprowadzonych wcześniej) i teoretycznych liczb falowych, zadanych parametrów węzła oraz wartości funkcji r.m.s.. Poprzez powrót do początku programu możliwe jest poszukiwanie w kolejnych krokach optymalnych parametrów metodą prób i błędów. Zadane parametry sterujące wydrukiem i zapisem pozwalają na wydruk i zapis na nośniku węzłów sieci o r.m.s. poniżej zadanych wartości granicznych. Po zbadaniu wszystkich węzłów sieci możliwy jest powrót do początku programu i kontynuacja obliczeń dla innych parametrów początkowych.



Rys.5. Schemat działania programu PKS.

Program PKS pozwala na obliczenia przy znajomości co najmniej czterech (na sześć) energii przejść spinowo-dozwolonych.

IV.4. Analiza układu teoretycznego (symulowanego).

Dla przetestowania proponowanej metody wykonano analizę siedmioskładnikowego układu symulowanego. Tabela 5 przedstawia zadane dla konfiguracji elektronowej d^8 wartości energii przejść spinowo-dozwolonych oraz parametry pola krystalicznego dla form skrajnych 0 i VI (symetria O_h) i dla form pośrednich I-V (symetria D_{4h} lub C_{4v}). Parametry przedstawione w tab.5 nie mają żadnego znaczenia fizycznego. Jedynym kryterium ich wyboru było przybliżone spełnienie reguły średniego otoczenia (wzór (II.53)) dla elementu B oraz energii przejść spinowo-dozwolonych (w przybliżeniu O_h) (zał.9').

Na podstawie energii przejść podanych w tab.5 oraz zadanych dodatkowo energii przejść spinowo-wzbronionych zasymulowano (program SML) w zakresie $12000\text{ cm}^{-1} - 30000\text{ cm}^{-1}$ siedem 121-punktowych widm o odległości kolejnych liczb falowych 150 cm^{-1} i parametrach pasm podanych w tabelach 6 i 7. Zgodnie z tym co stwierdzono w par. IV.1.6., w symulacji nie uwzględniono rozszczepień pasm odpowiadających przejściom spinowo-wzbronionym. Otrzymane widma posłużyły do symulacji serii teoretycznych widm mieszanin (program SUM) z zadaniem błędem losowym.

Tabela 5. Zadane wartości energii przejść spinowo-dozwolonych i parametrów pola krystalicznego dla składników mieszaniny teoretycznej (wartości parametrów podano w cm^{-1}).

	0	VI		I	II	III	IV	V
${}^3A_{2g}(F) \rightarrow$			${}^3E_{1g} \rightarrow$					
${}^3T_{2g}(F)$	9137.0	11164.0	${}^3E_g^a$	9176.7	10968.3	10972.3	9987.3	10351.8
			${}^3E_{2g}^b$	9700.0	7200.0	8000.0	11000.0	11500.0
${}^3T_{1g}(F)$	14970.0	17590.0	${}^3E_g^b$	15717.6	15795.0	16086.1	16054.0	17630.6
			${}^3A_{2g}^a$	14486.5	16291.3	16430.2	17375.5	16207.0
${}^3T_{1g}(P)$	25490.0	28055.0	${}^3E_g^c$	26005.7	25986.2	26271.6	27208.7	27717.6
			${}^3A_{2g}^b$	25613.5	27158.7	27209.8	27474.5	27393.0
B	870.0	810.0	B	860.0	850.0	840.0	830.0	820.0
Dq	-913.7	-1116.4	Dq^t	-970.0	-720.0	-800.0	-1100.0	-1150.0
			Ds	450.0	-50.0	-20.0	-700.0	400.0
			Dt	50.0	-450.0	-350.0	100.0	120.0

Tab.6. Zadane parametry pasm składnika I i VI mieszaniny teoretycznej.

O			VI		
$\left[\frac{\text{EXT}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$	$\left[\frac{\text{X}\phi}{\text{cm}^{-1}} \right]$	$\left[\frac{\text{WDT}}{\text{cm}^{-1}} \right]$	$\left[\frac{\text{EXT}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$	$\left[\frac{\text{X}\phi}{\text{cm}^{-1}} \right]$	$\left[\frac{\text{WDT}}{\text{cm}^{-1}} \right]$
5.0	9137.0	1300.0	8.0	11164.0	1300.0
0.6	13455.0	1000.0	0.6	12627.0	1000.0
4.0	14970.0	1400.0	7.0	17590.0	1700.0
0.2	22221.0	1500.0	0.3	21448.0	1500.0
0.3	22218.0	1500.0	0.4	23502.0	1500.0
8.0	25490.0	1500.0	14.0	28055.0	1800.0
0.5	26534.0	2000.0	0.6	27368.0	2000.0

1
3
1

I			II			III		
$\frac{\text{EXT}}{\text{dm}^3}$ mol · cm	χ_2 cm ⁻¹	WDT cm ⁻¹	$\frac{\text{EXT}}{\text{dm}^3}$ mol · cm	χ_2 cm ⁻¹	WDT cm ⁻¹	$\frac{\text{EXT}}{\text{dm}^3}$ mol · cm	χ_2 cm ⁻¹	WDT cm ⁻¹
4.0	9175.7	1400.0	3.0	7200.0	1400.0	3.0	8000.0	1400.0
2.0	9700.0	1300.0	8.0	10968.3	1300.0	6.0	10972.3	1300.0
0.8	13500.0	1200.0	0.8	13350.0	1200.0	0.7	13200.0	1200.0
1.5	14485.5	1550.0	5.0	15795.0	1200.0	4.0	16036.1	1450.0
4.0	15717.6	1400.0	3.5	16291.3	1700.0	3.5	16430.2	1450.0
0.3	22000.0	2000.0	0.6	22000.0	2000.0	0.3	22000.0	2000.0
0.3	22800.0	2000.0	0.5	23000.0	2000.0	0.4	23000.0	2000.0
4.5	25613.5	1500.0	12.0	25986.2	1450.0	10.0	26271.6	1500.0
5.5	26005.7	1400.0	6.0	27158.7	1700.0	6.0	27209.8	1650.0
0.6	27000.0	2500.0	-0.7	27300.0	2500.0	0.6	27500.0	2500.0
IV			V					
$\frac{\text{EXT}}{\text{dm}^3}$ mol · cm	χ_2 cm ⁻¹	WDT cm ⁻¹	$\frac{\text{EXT}}{\text{dm}^3}$ mol · cm	χ_2 cm ⁻¹	WDT cm ⁻¹			
6.0	9987.3	1400.0	3.0	10351.8	1400.0			
4.0	11000.0	1300.0	5.0	11500.0	1300.0			
0.7	13050.0	1200.0	0.6	12900.0	1200.0			
5.5	16054.0	1700.0	2.0	16207.0	1900.0			
4.5	17375.5	1400.0	6.0	17630.6	1500.0			
0.6	22000.0	2000.0	0.5	22000.0	2000.0			
0.7	23400.0	2000.0	0.7	23600.0	2000.0			
11.0	27208.7	1800.0	5.0	27393.0	1500.0			
10.0	27474.5	1600.0	10.0	27717.6	1800.0			
0.8	27800.0	2500.0	0.7	28000.0	2500.0			

Tabela 7. Zadane parametry pasm składników I - V mieszaniny teoretycznej.

IV.4.1. Wyznaczanie liczby składników w układzie symulowanym.

Pierwszym etapem analizy w proponowanej metodzie jest wyznaczenie całkowitej liczby składników w badanym układzie. W tym celu wybrano serię jedenastu symulowanych widm mieszanin o ułamkach molowych składników przedstawionych w tabeli 8, a następnie przy użyciu programów ATA i TST określono liczbę składników układu teoretycznego. Wyniki tej analizy przedstawiono w tabeli 9.

Druga i trzecia kolumna tab.9 przedstawiają odpowiednio wartości własne macierzy D oraz obliczone błędy tych wartości (wzór (II.22)). Począwszy od ósmej wartości własnej wyznaczony błąd znacznie przekracza odpowiednie λ_k . Oznacza to, że wszystkie te wartości należy uznać za równe zeru. Pierwszy test wykazuje więc, że w układzie znajduje się siedem składników.

Czwarta i piąta kolumna tab.9 przedstawiają odpowiednio teoretyczne i rzeczywiste wartości funkcji RSD (wzory (II.16) i (IV.5)). Dla $k = 7$ są one najbliższe sobie, co oznacza, że w układzie znajduje się siedem składników.

W szóstej kolumnie tab.9 przedstawiono wartości funkcji IE (wzór (II.24)), które także wskazują, że w układzie jest obecnych siedem składników. Dla tej liczby składników następuje wyraźne zmniejszenie szybkości zmian tej funkcji.

Ostatnim zastosowanym testem jest funkcja IND (wzór (II.23)). Wartości tej funkcji przedstawia siódma kolumna tab.9. Dla $k = 7$ funkcja IND posiada wyraźne minimum, co oznacza, że test ten potwierdza hipotezę o siedmiu składnikach w układzie.

Tabela 8. Skład ilościowy mieszanin teoretycznych, wybranych do analizy liczby składników, w badanym układzie.

Lp.	0	I	II	III	IV	V	VI
1	1.000						
2	0.850	0.145	0.005				
3	0.550	0.350	0.095	0.005			
4	0.270	0.400	0.245	0.080	0.005		
5	0.090	0.200	0.350	0.250	0.100	0.010	
6	0.050	0.100	0.150	0.400	0.150	0.100	0.050
7		0.010	0.100	0.250	0.350	0.200	0.090
8			0.005	0.080	0.245	0.400	0.270
9				0.005	0.095	0.350	0.550
10					0.005	0.145	0.850
11							1.000

Tabela 9. Wyniki analizy liczby składników dla układu teoretycznego.

k	λ_k	$G(\lambda_k)$	RSD	RSDR	IE	100 • IND
1	39870.156	0.02071	1.99923	0.00121	0.60279	1.99923
2	4618.681	0.02157	0.44700	0.00128	0.19060	0.55185
3	202.070	0.02069	0.12664	0.00136	0.06613	0.19787
4	13.801	0.01969	0.04510	0.00145	0.02720	0.09204
5	1.086	0.05292	0.02961	0.00151	0.01996	0.08225
6	0.567	0.06361	0.01071	0.00172	0.00791	0.04286
7	0.067	0.04426	0.00225	0.00192	0.00180	0.01409
8	0.002	0.08782	0.00148	0.00222	0.00126	0.01642
9	0.000	0.02904	0.00113	0.00272	0.00102	0.02816
10	0.000	0.02231	0.00078	0.00384	0.00075	0.07847

Wszystkie zastosowane testy wykazały, że liczba składników w badanym układzie symulowanym jest zgodna z zadaną wartością i równa siedem. Wynik ten stanowi podstawę do zastosowania tych testów do analizy rzeczywistych mieszanin.

IV.4.2. Wyznaczanie widm składników układu symulowanego oraz zadanych parametrów pola krystalicznego.

Następnym etapem analizy w proponowanej metodzie jest rozkład widma mieszaniny na widma i pasma składowe w celu wyznaczenia nieznanego widma jednego ze składników. Ponieważ dla każdego składnika mieszaniny procedura wyznaczania jego widma jest podobna, postanowiono dokładnie opisać wszystkie etapy tej procedury tylko dla jednego wybranego składnika badanego układu symulowanego. Dla innych składników przedstawione zostaną końcowe wyniki analizy.

Poniżej przedstawiono proces wyznaczania i analizy widma składnika IV układu teoretycznego.

W poprzednim etapie analizy wyznaczono widmo składnika V. Widmo składnika VI jest znane zgodnie z założeniem 6'. Na wstępie tego etapu analizy należy wybrać widmo takiej mieszaniny, w której skład wchodzi trzy formy, w tym składnik IV. W tym celu stosując program ANL dopasowywano widma form VI i V i zasymulowane na podstawie reguły średniego otoczenia widmo formy IV (Tabela 10) do widm kolejnych mieszanin, począwszy od widma mieszaniny wybranego do analizy w poprzednim etapie. Wyniki tej analizy przedstawia tabela 11. IV' w tej tabeli oznacza wkłady formy IV w kolejnych

mieszaninach wyznaczone ze wzoru (IV.8). Zaproponowane mierniki dopasowania (wzory (IV.9-11)) wyraźnie powiększają swoją wartość wraz ze wzrostem wkładu formy IV. Świadczy to o rozbieżności rzeczywistego kształtu widma tej formy od widma zasymulowanego na podstawie reguły średniego otoczenia. Dodatkowym źródłem błędu jest widmo pochodzące od pojawiającej się formy III (począwszy od mieszaniny nr 6).

Aby omawiana analiza układu symulowanego jak najwierniej odpowiadała analizie układu rzeczywistego postanowiono wybierać do analizy takie widma mieszanin, dla których kolejna forma ma już wyraźny wkład. Podejście takie powiększa kumulujący się w kolejnych krokach analizy błąd, co utrudnia badania. Powoduje to jednak, że ewentualne pozytywne wyniki w omawianej analizie układu symulowanego tym bardziej będą potwierdzały przydatność proponowanej metody do analizy układu rzeczywistego. Z tych powodów oraz zgodnie z tym co powiedziano par. IV.1.5.A do wyznaczania widma formy IV wybrano widmo mieszaniny nr 7 (tab.11).

Podjęcie dalszej analizy wymaga oszacowania parametrów początkowych do rozkładu wybranego widma (par. IV.1.5). Przybliżone wkłady znanych form VI i V uzyskano podczas wyboru widma mieszaniny do analizy (tab.11). Przybliżone parametry pasm widma formy IV uzyskuje się na podstawie analizy wizualnej, różniczkowej oraz rozkładów w ograniczonym zakresie pierwszego przybliżenia widma tej formy (par. IV.1.5.B).

Rysunek 6 przedstawia przybliżone widmo formy IV wyznaczone przez odjęcie od widma mieszaniny nr 7 znanych widm form VI i V (ze współczynnikami 0.5736 i 0.3482 - tab.11) oraz jego drugą po-

Tabela 10. Obliczone na podstawie reguły średniego otoczenia parametry pasm form pośrednich w układzie teoretycznym.

I			II			III		
EXT $\left[\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$	X ϕ $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	WDT $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	EXT $\left[\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$	X ϕ $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	WDT $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	EXT $\left[\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$	X ϕ $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	WDT $\left[\text{cm}^{-1} \right]$
5.5	9473.0	1300.0	6.0	9812.0	1300.0	6.5	10150.0	1300.0
0.6	13317.0	1000.0	0.6	13179.0	1000.0	0.6	13041.0	1000.0
4.5	15407.0	1450.0	5.0	15844.0	1500.0	5.5	16281.0	1550.0
0.2	22093.0	1500.0	0.2	21964.0	1500.0	0.3	21835.0	1500.0
0.3	22431.0	1500.0	0.3	22645.0	1500.0	0.4	22859.0	1500.0
9.0	25918.0	1550.0	10.0	26346.0	1600.0	11.0	26774.0	1650.0
0.5	26673.0	2000.0	0.5	26812.0	2000.0	0.6	26951.0	2000.0
IV			V					
EXT $\left[\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$	X ϕ $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	WDT $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	EXT $\left[\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$	X ϕ $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	WDT $\left[\text{cm}^{-1} \right]$			
7.0	10488.0	1300.0	7.5	10827.0	1300.0			
0.6	12903.0	1000.0	0.6	12765.0	1000.0			
6.0	16717.0	1600.0	6.5	17153.0	1650.0			
0.3	21706.0	1500.0	0.3	21577.0	1500.0			
0.4	23079.0	1500.0	0.4	23267.0	1500.0			
12.0	27201.0	1700.0	13.0	27628.0	1750.0			
0.6	27090.0	2000.0	0.6	27229.0	2000.0			

Tabela 11. Dane ilustrujące procedurę wyboru widna mieszanki wykorzystanego do wyznaczania widna formy IV.

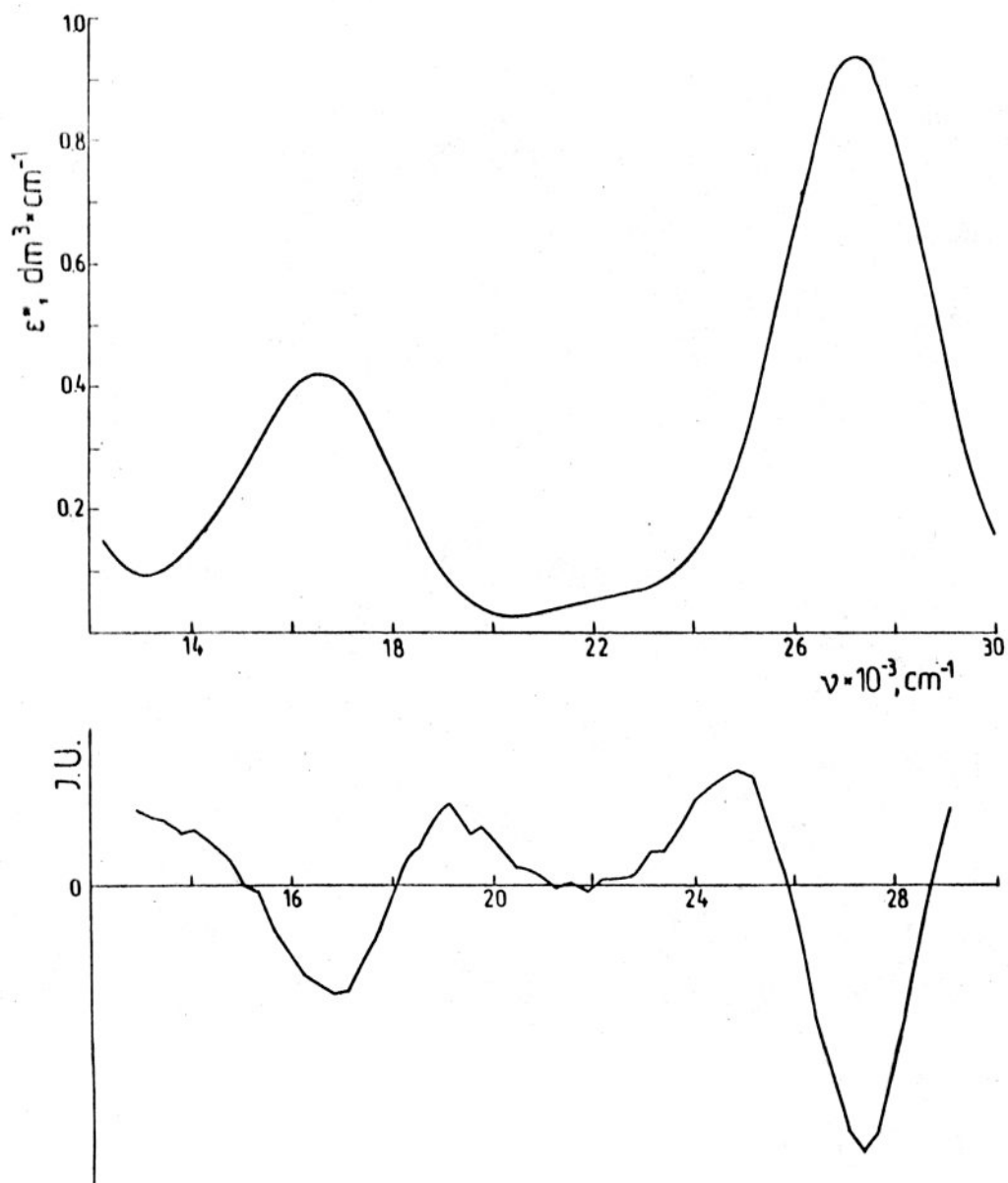
Lp.	Zadane wkłady				Wyznaczone wkłady				RMSF	RME	NIL
	VI	V	IV	III	VI	V	IV	IV'			
1	0.850	0.145	0.005	0.000	0.8539	0.1460	0.0001	0.0001	0.0000	0.0087	0
2	0.820	0.170	0.010	0.000	0.8256	0.1708	0.0066	0.0036	0.0002	0.0087	0
3	0.760	0.220	0.020	0.000	0.7684	0.2207	0.0196	0.0109	0.0005	0.0087	0
4	0.680	0.280	0.040	0.000	0.6942	0.2799	0.0481	0.0259	0.0011	0.0087	9
5	0.620	0.320	0.060	0.000	0.6394	0.3186	0.0777	0.0420	0.0018	0.0087	12
6	0.570	0.344	0.085	0.001	0.5946	0.3413	0.1177	0.0641	0.0026	0.0087	19
7	0.550	0.350	0.095	0.005	0.5736	0.3482	0.1396	0.0782	0.0029	0.0087	25
8	0.530	0.356	0.105	0.009	0.5528	0.3547	0.1617	0.0925	0.0032	0.0087	26
9	0.510	0.362	0.115	0.013	0.5318	0.3615	0.1837	0.1067	0.0036	0.0087	27
10	0.490	0.368	0.125	0.017	0.5109	0.3682	0.2058	0.1209	0.0039	0.0087	30
11	0.470	0.374	0.135	0.021	0.4899	0.3752	0.2276	0.1349	0.0043	0.0087	33

chodną. Na podstawie rys.6 można zidentyfikować dwa maksima (ok. 16500 cm^{-1} i 27300 cm^{-1}) odpowiadające przejściom spinowo-dozwolonym oraz jeden punkt przegięcia (ok. 22300 cm^{-1}) odpowiadający przejściu spinowo-wzbronionemu. Zgodnie z tym, co powiedziano w par. IV.1.6, dla przybliżonych położeń pasm odpowiadających przejściom spinowo-wzbronionym należy wykonać rozkład widna mieszaniny przy założeniu modelu O_h dla badanej formy, a następnie wyznaczyć teoretyczne energie przejść spinowo-wzbronionych. W tabeli 12 przedstawiono parametry początkowe i końcowe rozkładu mieszaniny nr 7 przy założeniu symetrii O_h dla formy IV (program CFPC). Pierwsze pasmo uwzględnione w rozkładzie pochodzi od przejścia poza badanym zakresem. Należało je jednak uwzględnić ze względu na widoczny wkład do konturu widna (rys.6).

Wyznaczone teoretyczne energie odpowiadające przejściom spinowo-wzbronionym (w badanym zakresie) z termu $^3A_{2g}(F)$ na termy $^1E_g(D)$, $^1A_{1g}(G)$, $^1T_{2g}(D)$, $^1T_{1g}(G)$ mają odpowiednio wartości (program LFP) 13387.5 cm^{-1} , 22440.4 cm^{-1} , 23233.9 cm^{-1} , 27517.2 cm^{-1} .

Następny etap analizy związany jest z szacowaniem wielkości rozszczepień pasm odpowiadających przejściom spinowo-dozwolonym dla celów rozkładu przy założeniu symetrii D_{4h} (C_{4v}) badanego kompleksu.

Pierwsze widoczne na rys.6 pasmo (ok. 16500 cm^{-1}) odpowiadające przejściu spinowo-dozwolonemu jest wyraźnie niesymetryczne. Efekt ten jest jeszcze bardziej widoczny na pochodnej tego widna. Nasuwa to przypuszczenie, że wspomniane pasmo jest rozszczepione. Na podstawie analizy przegięć konturu drugiej pochodnej widna



Rys.6. Przybliżony kształt widma formy IV oraz druga pochodna tego widma.

Tabela 12. Parametry początkowe i końcowe rozkładu mieszaniny teoretycznej przy założeniu symetrii C_h dla formy IV.

Parametry początkowe			Parametry końcowe		
$\begin{matrix} \text{EXT}^{\text{H}} \\ \left[\frac{\text{dm}^3}{\text{cm}} \right] \end{matrix}$	$\begin{matrix} X\phi \\ \left[\text{cm}^{-1} \right] \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{WDT} \\ \left[\text{cm}^{-1} \right] \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{EXT}^{\text{H}} \\ \left[\frac{\text{dm}^3}{\text{cm}} \right] \end{matrix}$	$\begin{matrix} X\phi \\ \left[\text{cm}^{-1} \right] \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{WDT} \\ \left[\text{cm}^{-1} \right] \end{matrix}$
0.390	10600.0	1400.0	0.481	10815.2	1583.8
0.780	16500.0	1800.0	0.786	16487.6	1796.8
0.080	22300.0	2500.0	0.093	22791.5	1877.1
1.750	27250.0	1750.0	1.743	27256.3	1376.9
Wkłady form VI i V 0.5736 0.3482			Wkłady form VI i V 0.5702 0.3512		
RMS = 0.2369 %			RMS = 0.0760 %		

można w sposób bardzo przybliżony oszacować wartości energii tego dubletu na 15900 cm^{-1} i 17200 cm^{-1} . W celu dokładniejszego oszacowania położenia oraz pozostałych parametrów pasm przeprowadzono szereg rozkładów widma mieszaniny w ograniczonym zakresie 12000 cm^{-1} - 18500 cm^{-1} (por. par. IV.1.5.B). Parametry początkowe tych rozkładów oraz parametry po dwudziestu iteracjach przedstawiono w tabeli 13.

Najmniejsze wartości miernika RMS osiągnięto w rozkładach 4 i 5. Ponieważ wartości te są porównywalne, za parametry początkowe do rozkładu w pełnym zakresie przyjęto średnie wartości wyznaczonych parametrów pasm.

Przed rozpoczęciem ostatecznego rozkładu widma mieszaniny przy modelu $D_{4h} (C_{4v})$ należy oszacować jeszcze wielkość rozszczepienia drugiego pasma ($\text{ok. } 27300\text{ cm}^{-1}$) odpowiadającego przejściu spinowo-dozwolonemu. Szacowanie tego można dokonać stosując metodę rozkładów w ograniczonym zakresie lub wyznaczając teoretyczne wartości energii przejść tego dubletu. Ponieważ widmo oryginalne i jego pochodna (rys.6) nie wykazują dla drugiego pasma żadnych punktów charakterystycznych, zastosowanie pierwszej metody byłoby uciążliwe (ze względu na konieczność wykonania dużej liczby rozkładów w ograniczonym zakresie). Postanowiono więc zastosować drugą metodę. Jest to tym bardziej uzasadnione, że rozszczepienie badanego pasma jest przypuszczalnie niewielkie.

W celu dokładniejszego dopasowania energii przejść pierwszego dubletu dokończono rozkład w zakresie 12000 cm^{-1} - 18500 cm^{-1} . Parametry początkowe i końcowe tego rozkładu przedstawia tabela 14.

	Parametry początkowe			Parametry po 20 iteracjach		
	EXT* $\left[\frac{dn^3}{cm}\right]$	XA $[cm^{-1}]$	WDT $[cm^{-1}]$	EXT* $\left[\frac{dn^3}{cm}\right]$	XA $[cm^{-1}]$	WDT $[cm^{-1}]$
Rozkład 1	0.450	10800.0	1500.0	0.458	10746.9	1401.3
	0.120	13350.0	1500.0	0.092	13167.2	1801.4
	0.380	15900.0	1900.0	0.384	15933.9	1701.6
	0.500	17200.0	1600.0	0.505	17095.5	1512.8
	Wkłady form VI i V 0.5736 0.3482 RMS = 0.5907 %			Wkłady form VI i V 0.5592 0.3454 RMS = 0.0671 %		
Rozkład 2	0.450	10800.0	1500.0	0.463	10778.7	1446.4
	0.120	13350.0	1500.0	0.114	13459.9	1829.6
	0.420	15900.0	1500.0	0.423	15830.8	1464.9
	0.590	17200.0	1250.0	0.582	17233.8	1359.3
	Wkłady form VI i V 0.5736 0.3482 RMS = 0.4715 %			Wkłady form VI i V 0.5669 0.3442 RMS = 0.10166 %		
Rozkład 3	0.450	10800.0	1500.0	0.441	10708.9	1372.5
	0.120	13350.0	1500.0	0.090	13252.5	1839.1
	0.440	15900.0	1800.0	0.444	15966.3	1674.5
	0.440	17200.0	1300.0	0.445	17151.1	1380.4
	Wkłady form VI i V 0.5736 0.3482 RMS = 0.4534 %			Wkłady form VI i V 0.5738 0.3456 RMS = 0.0812 %		
Rozkład 4	0.450	10800.0	1500.0	0.431	10699.2	1372.6
	0.120	13350.0	1500.0	0.085	13175.4	1456.8
	0.500	15900.0	1700.0	0.496	15982.0	1620.6
	0.390	17200.0	1400.0	0.395	17221.6	1409.2
	Wkłady form VI i V 0.5736 0.3482 RMS = 0.4658 %			Wkłady form VI i V 0.5777 0.3457 RMS = 0.0505 %		
Rozkład 5	0.450	10800.0	1500.0	0.454	10741.5	1400.9
	0.120	13350.0	1500.0	0.086	13122.0	1303.7
	0.580	15900.0	1600.0	0.560	15973.0	1565.3
	0.390	17200.0	1350.0	0.390	17370.2	1328.0
	Wkłady form VI i V 0.5736 0.3482 RMS = 0.6056 %			Wkłady form VI i V 0.5761 0.3430 RMS = 0.0527 %		

Tabela 13. Parametry początkowe i parametry po dwudziestu iteracjach rozkładu widma mieszaniny teoretycznej w ograniczonym zakresie 12000 cm^{-1} - 18500 cm^{-1} .

Tabela 14. Parametry początkowe i końcowe rozkładu widma mieszaniny teoretycznej w zakresie 12000 cm^{-1} - 18500 cm^{-1}

Parametry początkowe			Parametry końcowe		
$\text{EXT}^{\#}$ $\left[\frac{\text{dm}^3}{\text{cm}} \right]$	$X\phi$ $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	WDT $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	$\text{EXT}^{\#}$ $\left[\frac{\text{dm}^3}{\text{cm}} \right]$	$X\phi$ $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	WDT $\left[\text{cm}^{-1} \right]$
0.440	10750.0	1400.0	0.489	10753.5	1343.3
0.085	13150.0	1350.0	0.071	12990.9	1740.7
0.520	15980.0	1600.0	0.519	15986.2	1593.9
0.380	17300.0	1370.0	0.381	17342.8	1399.5
Wkłady form VI i V 0.5736 0.3482 RMS = 0.0726 %			Wkłady form VI i V 0.5649 0.3563 RMS = 0.0136 %		

W tabeli 15 przedstawiono dla dwóch możliwych przyporządkowań termów (diagramów) przybliżone wartości parametrów pola krystalicznego i teoretycznych energii przejść spinowo-dozwolonych w badanym zakresie (program PKS). Poszukiwania odpowiednich parametrów były prowadzone w ten sposób, aby energią przejścia odpowiadająca drugiemu pasmu (model O_h) mieściła się w przedziale teoretycznych energii przejść drugiego dubletu (model D_{4h} (C_{4v})).

Dla obu przyporządkowań termów teoretyczne rozszczepienia przejścia ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ na przejścia ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g^c$ i ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}^b$ jest małe (około 250 cm^{-1}).

Następnym etapem analizy jest rozkład widna mieszaniny w pełnym zakresie pomiarowym z parametrami początkowymi określonymi w poprzednich jej etapach. Tabela 16 przedstawia początkowe i końcowe parametry takiego rozkładu w przypadku wyznaczania widna formy IV. Ze względu na symetrię pasma odpowiadającego drugiemu dubletowi przyjęto, że początkowe intensywności dla tego dubletu są równe sobie. W przypadku braku takiej symetrii dla wyznaczenia początkowych wartości intensywności należy zastosować metodę rozkładów w ograniczonym zakresie. Szerokości połówkowe pasm szacowane były graficznie. Na rysunku 7 przedstawiono rozłożone widno mieszaniny teoretycznej na widna i pasma składowe.

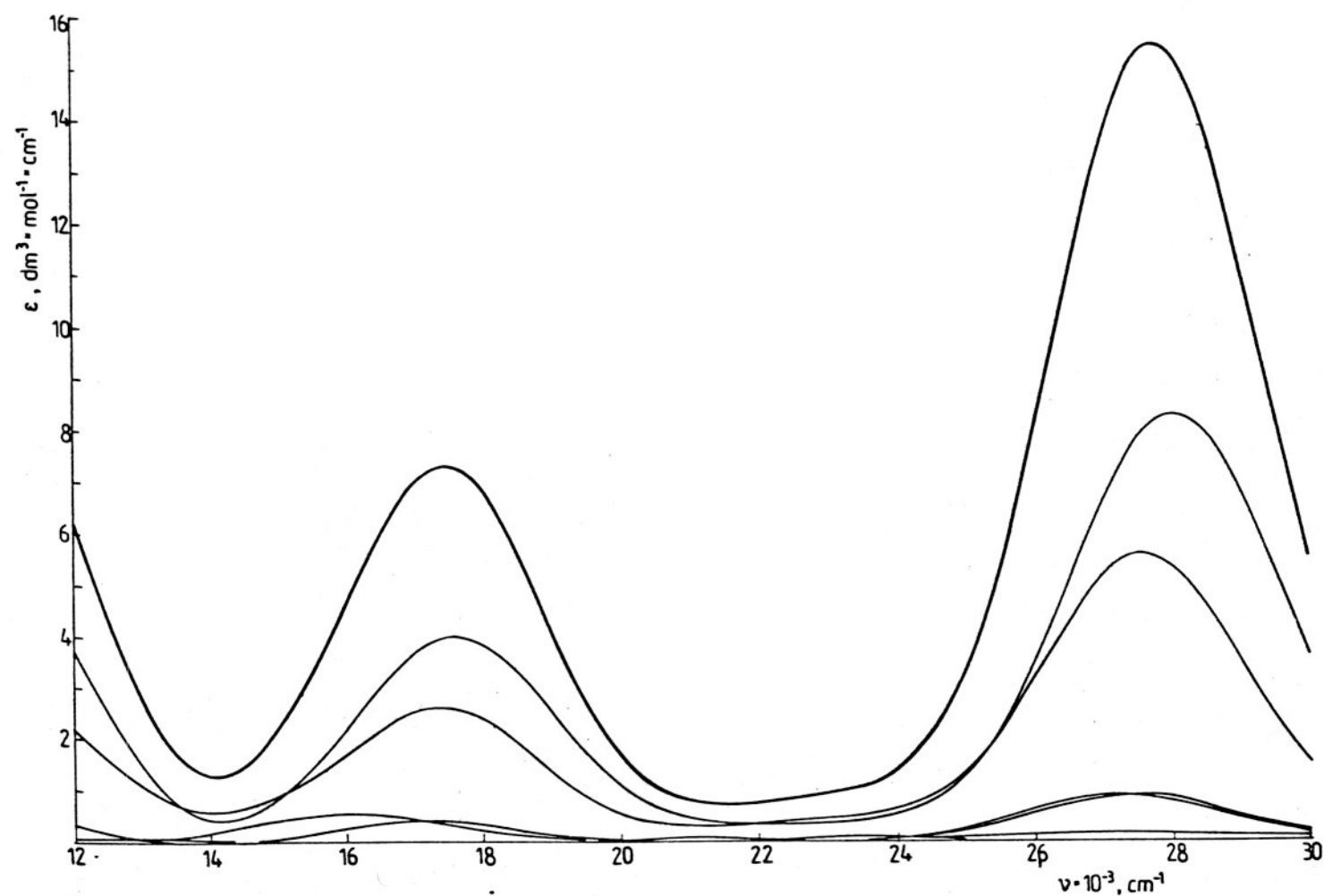
Wyznaczone w poprzednim rozkładzie energie przejść spinowo-dozwolonych mogą posłużyć do wyznaczenia ^{para}metrów pola krystalicznego formy IV. Ze względu jednak na możliwość złego dopasowania się niektórych parametrów pasm z powodu iterowanych dodatkowych zmiennych, postanowiono w proponowanej metodzie ponawiać omawianą procedurę, tym razem dla wyznaczonego zgodnie z wzorem (IV.4) widna badanej formy. Ponieważ tok postępowania jest analogiczny do opi-

Tabela 15. Przybliżone parametry fizykochemiczne dla formy IV układu teoretycznego przy uwzględnieniu rozszczepienia tylko jednego przejścia spinowo-
-dozwolonego (wartości parametrów podano w cm^{-1}).

	Diagram a		Diagram b	
	Teoretyczne	Eksperymentalne	Teoretyczne	Eksperymentalne
$^3E_{1g} \rightarrow$				
$^3E_g^a$	10142.4		10234.6	
$^3E_g^b$	10700.0		11200.0	
$^3E_g^c$	16137.0	15986.2	17342.6	17342.8
$^3A_{2g}^a$	17376.0	17342.8	15980.6	15986.2
$^3E_g^c$	27120.7	27256.3	27402.8	27256.3
$^3A_{2g}^b$	27374.0	27256.3	27119.4	27256.3
B_t	830.0		820.0	
D_q	-1070.0		-1120.0	
D_s	- 600.0		400.0	
D_t	50.0		- 100.0	
r.m.s.		118.4		100.8

Tabela 16. Początkowe i końcowe parametry rozkładu widna mieszaniny teoretycznej w pełnym zakresie pomiarowym.

Parametry początkowe			Parametry końcowe				
$\frac{EXT^{\#}}{\left[\frac{dm^3}{cm} \right]}$	$X\emptyset$ $\left[cm^{-1} \right]$	WDT $\left[cm^{-1} \right]$	$\frac{EXT^{\#}}{\left[\frac{dm^3}{cm} \right]}$	$X\emptyset$ $\left[cm^{-1} \right]$	WDT $\left[cm^{-1} \right]$		
0.440	10750.0	1400.0	0.552	10795.8	1342.8		
0.085	13150.0	1350.0	0.075	12821.8	2026.8		
0.520	15980.0	1600.0	0.533	16031.5	1641.0		
0.380	17300.0	1350.0	0.402	17337.5	1411.6		
0.070	22400.0	1500.0	0.058	21635.5	1560.3		
0.090	23200.0	1500.0	0.074	23752.4	1686.6		
0.880	27150.0	1700.0	0.866	27197.5	1692.6		
0.880	27350.0	1700.0	0.869	27401.4	1665.2		
0.130	27500.0	2500.0	0.118	27272.9	2545.2		
Wkłady form	VI	i	V	Wkłady form	VI	i	V
	0.5736		0.3482		0.5663		0.3483
RMS = 0.3794 %			RMS = 0.0118 %				



Rys.7. Widmo mieszaniny teoretycznej rozłożone na widma i pasma składowe.

sanego, przedstawiono tylko początkowe i końcowe parametry rozkładu wyznaczonego widma formy IV w pełnym zakresie pomiarowym (tabela 17).

Na podstawie energii przejść spinowo-dozwolonych z tab.17 wyznaczono parametry pola krystalicznego (program PKS). Obliczenia przeprowadzono dla czterech możliwych diagramów energetycznych (przyporządkowań odpowiednim przejściom spinowo-dozwolonym czterech wyznaczonych energii - por. par. IV.1.6). Wyniki tych obliczeń przedstawiono w tabeli 18.

Spośród alternatywnych układów parametrów rozwiązania a i b można odrzucić ze względu na parametr B, dla którego w obu przypadkach nie jest spełniona reguła średniego otoczenia (zał.9'). Rozwiązania c i d są bardzo podobne ze względu na parametry B, D_q^t i D_t . Dla rozwiązania d lepiej jest jednak spełniona reguła średniego otoczenia ze względu na parametr B (przewidywana przez tą regułę wartość wynosi 830 cm^{-1}). Należy więc zgodnie z zał.9' przyjąć rozwiązanie d jako prawdziwe. Wybrane rozwiązanie jest zgodne z zadanymi parametrami (tab.5).

Przypadek odtwarzania parametrów pola krystalicznego dla formy IV celowo wybrano jako przykład ilustrujący działanie proponowanej metody. Duże podobieństwo rozwiązań c i d wskazuje na to, że nie zawsze jest możliwa jednoznaczna interpretacja badanego widma, tzn. przyporządkowanie odpowiedniego diagramu energetycznego. Może się zdarzyć, jak w omawianym przypadku, że dla absolutnie różnych diagramów najistotniejsze parametry pola krystalicznego są prawie identyczne. Możliwość wyboru odpowiedniego diagramu stwarza w tym przypadku znajomość energii przejścia ${}^3E_{1g} \rightarrow {}^3E_g^a$ (teoretyczne wartości tej energii dla przypadku c i d różnią się mało

Tabela 17. Początkowe i końcowe parametry pasm dla rozkładu wyznaczonego widna formy IV układu teoretycznego.

Parametry początkowe			Parametry końcowe		
EXT $\left[\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$	XØ $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	WDT $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	EXT $\left[\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$	XØ $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	WDT $\left[\text{cm}^{-1} \right]$
5.000	10800.0	1600.0	6.249	10786.2	1435.3
0.800	13350.0	1500.0	0.663	13285.9	2088.4
6.300	16050.0	1600.0	6.318	16020.1	1625.4
4.700	17350.0	1400.0	4.696	17365.0	1383.4
0.700	22600.0	1500.0	0.661	21897.0	1867.8
0.900	23500.0	1500.0	0.850	23892.3	1987.5
10.300	27200.0	1700.0	10.415	27194.0	1743.5
10.100	27400.0	1600.0	10.210	27401.4	1639.5
0.900	27750.0	2000.0	0.936	27570.8	2289.6
RMS = 1.7910 %			RMS = 0.1052 %		

Tabela 18. Wyznaczone alternatywne parametry pola krystalicznego dla formy IV układu teoretycznego oraz parametry zadane (wartości parametrów podano w cm^{-1})

	Wyznaczone parametry				Zadane parametry
	Diagram a	Diagram b	Diagram c	Diagram d	
$3B_{1g} \rightarrow 3E_g$					9987.3
$3B_{2g}$					11000.0
$3E_g^b$	16020.1	17365.0	17365.0	16020.1	16054.0
$3A_{2g}^a$	17365.0	16020.1	16020.1	17365.0	17375.5
$3E_g^c$	27401.4	27194.0	27401.4	27194.0	27208.7
$3A_{2g}^b$	27194.0	27401.4	27194.0	27401.4	27474.5
E	798.0	800.0	818.0	825.0	830.0
D_q^t	-1220.0	-1049.0	-1106.0	-1113.0	-1100.0
Ds	-746.0	408.0	395.0	-712.0	-700.0
Dt	275.0	-39.0	73.0	120.0	100.0
r.m.s.	5.0	5.5	5.6	5.5	

i wynoszą odpowiednio 10343 cm^{-1} i 9948 cm^{-1}). Interpretacja widm pozostałych form nie sprawia kłopotu i jest całkowicie jednoznaczna. Należy w tym miejscu zwrócić uwagę na to, że czasami nawet przy znajomości wszystkich sześciu energii przejść spinowo-dozwolonych przyporządkowanie odpowiedniego diagramu (dla widm kompleksów w roztworach) nastrocza wiele trudności i dokonanego wyboru nie można uznać za pewny [115].

W analizie układu teoretycznego kryterium wyboru diagramu energetycznego stanowił przede wszystkim parametr B. W analizie układów rzeczywistych kryterium takim mogą być zmiany parametru Dq^t , który jest miarą siły pola ekwatorialnego ligandów w kompleksach mieszanych oraz parametr Dt , który w zależności od znaku wskazuje na wydłużenie lub skrócenie oktaedru. Analizy takiej nie stosowano dla omawianego układu symulowanego ze względu na to, że nie założono takich efektów dla zadanych parametrów pola krystalicznego. Okazało się jednak, że kryterium oparte na analizie zmian parametru B oraz częściowo Dq^t (parametr ten musi być mniejszy co do wartości bezwzględnej od 1200 cm^{-1} , ponieważ założono, że energia przejścia ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3B_{2g}$ równa $10 Dq^t$ jest mniejsza niż 12000 cm^{-1}) pozwoliło na wybór prawdziwych (zadanych) diagramów energetycznych dla wszystkich form w układzie. Możliwość zastosowania dla danych rzeczywistych dodatkowych kryteriów czyni omawianą analizę tym bardziej wiarygodną.

W tabeli 19 przedstawiono wybrane rozwiązania dla wszystkich form układu teoretycznego. W nawiasach umieszczono odchylenia wyznaczonych parametrów od parametrów rzeczywistych. Jak już wspomniano, dla wszystkich form wybrano prawidłowy diagram (por. z tab.5). Odchylenia dla parametrów wyszczególnionych w tab.19

Tabela 19. Wyznaczone parametry dla form układu teoretycznego (wartości parametrów podano w cm^{-1}).

	I	II	III	IV	V
$3B_{1g} \rightarrow$					
$3E_g^a$					
$3B_{2g}$					
$3E_g^b$	15757.9 (-40.3)	15787.3 (7.7)	16176.3 (-90.2)	16020.1 (33.9)	17655.4 (-24.8)
$3A_{2g}^a$	14582.1 (-95.6)	16183.3 (108.0)	16575.7 (-145.5)	17365.0 (10.5)	16266.4 (-59.4)
$3E_g^c$	26020.8 (-15.1)	25942.0 (44.0)	26265.0 (6.6)	27194.0 (14.7)	27705.3 (12.3)
$3A_{2g}^b$	25705.6 (-93.1)	27039.2 (119.5)	27250.5 (-40.7)	27401.4 (73.1)	27352.0 (41.0)
B	858.0 (2.0)	845.5 (4.5)	829.0 (11.0)	825.0 (5.0)	813.0 (7.0)
D_q^t	-960.5 (-9.5)	-740.0 (20.0)	802.0 (-2.0)	-1113.0 (13.0)	-1160.0 (10.0)
Ds	436.0 (14.0)	-17.0 (-34.0)	-49.0 (29.0)	-712.0 (12.0)	380.0 (20.0)
Dt	26.0 (24.0)	-415.0 (-35.0)	-362.0 (12.0)	120.0 (-20.0)	130.0 (-10.0)
r.m.s.	6.0	5.6	3.1	5.5	6.0

nie są istotne z punktu widzenia interpretacji widm poszczególnych form i porównywalne z tymi, jakie uzyskano dla analizy czystych widm symulowanych (nie wyznaczonych z widm pochodzących od mieszanin) [97,115]. Potwierdza to przydatność proponowanej metody do analizy widm kompleksów następczych z punktu widzenia teorii pola krystalicznego.

W tabeli 20 umieszczono wyznaczone z rozkładu parametry pasm oraz ich odchylenia od parametrów rzeczywistych (w nawiasach) dla odwzorzonych widm wszystkich form (por. z tab.7). Parametry te są mniej istotne z punktu widzenia omawianej analizy (oprócz położenia pasm odpowiadających przejściom spinowo-dozwolonym, które już umieszczono w tab. 19). Dobra ich zgodność z wartościami zadanymi, porównywalna z wynikami uzyskanymi dla czystych widm symulowanych [115], świadczy jednak o przydatności metody do analizy układów rzeczywistych.

Dane w tab.20 wskazują, że z największym błędem wyznaczone są parametry pasm spinowo-wzbronionych. Wynika to jednak z ich małej w porównaniu do pasm spinowo-dozwolonych intensywności, a także z tego, że są one mocno nakryte przez te pasma. Powoduje to znaczną dowolność dopasowywania charakteryzujących je parametrów. Dla pasm odpowiadających przejściom spinowo-dozwolonym najgorzej dopasowane są wartości intensywności, szczególnie dla widm, które były wyznaczone w ostatnich krokach metody. Wynika to z kumulującego się w kolejnych krokach metody błędu, co z kolei jest jedną z przyczyn niedokładności wyznaczonych wkładów poszczególnych form w badanych mieszaninach.

Wkłady te i ich odchylenia od wartości rzeczywistych (w nawiasach) przedstawiono w tabeli 21. Niedostatecznie dokładne

Tabela 20. Wyznaczone parametry pasm składników I - V mieszaniny teoretycznej.

I			II			III		
$\left[\frac{\text{EXT}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$	$\left[\frac{\text{KA}}{\text{cm}^{-1}} \right]$	$\left[\frac{\text{WDT}}{\text{cm}^{-1}} \right]$	$\left[\frac{\text{EXT}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$	$\left[\frac{\text{KA}}{\text{cm}^{-1}} \right]$	$\left[\frac{\text{WDT}}{\text{cm}^{-1}} \right]$	$\left[\frac{\text{EXT}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$	$\left[\frac{\text{KA}}{\text{cm}^{-1}} \right]$	$\left[\frac{\text{WDT}}{\text{cm}^{-1}} \right]$
5.490	9598.9	1365.1	8.490	10411.6	1530.1	5.439	10130.7	1778.6
0.680 (0.120)	13329.7 (170.3)	1128.6 (71.4)	0.706 (-0.006)	12975.7 (374.3)	1537.5 (-337.5)	0.850 (-0.150)	13543.3 (-446.3)	1780.9 (-592.3)
1.735 (-0.235)	14582.1 (-95.6)	1596.9 (-46.9)	4.550 (0.350)	15787.3 (7.7)	1265.1 (-66.1)	3.522 (0.478)	16176.3 (-90.2)	1573.7 (-123.7)
3.976 (0.024)	15757.9 (-40.3)	1402.0 (-2.0)	2.796 (0.704)	16183.3 (108.0)	1760.8 (-60.8)	2.926 (0.574)	16575.7 (-145.5)	1346.7 (101.3)
0.248 (0.052)	21778.8 (221.2)	2204.6 (-204.6)	0.377 (0.123)	21622.0 (378.0)	2035.4 (-85.4)	0.241 (0.059)	21389.2 (510.3)	1365.9 (634.2)
0.346 (-0.046)	22562.6 (247.4)	1769.7 (231.3)	0.600 (-0.100)	22641.9 (359.1)	1637.7 (362.3)	0.363 (0.037)	23145.0 (54.0)	1427.5 (572.5)
4.862 (-0.362)	25705.6 (-93.1)	1467.6 (32.4)	10.642 (1.358)	25942.0 (44.0)	1476.2 (-26.2)	8.007 (1.993)	26265.0 (6.0)	1534.0 (-34.0)
5.372 (0.128)	26020.8 (-15.1)	1449.2 (49.2)	5.504 (0.496)	27039.2 (119.5)	1752.4 (52.4)	5.018 (-0.018)	27250.5 (40.7)	1583.2 (10.3)
0.669 (-0.069)	26861.0 (139.0)	2705.3 (-205.3)	0.554 (0.146)	27168.5 (131.5)	2597.0 (-87.0)	0.699 (-0.099)	27378.4 (121.6)	3007.0 (-507.0)
RMS = 0.0614 %			RMS = 0.0747 %			RMS = 0.2516 %		
IV			V					
$\left[\frac{\text{EXT}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$	$\left[\frac{\text{KA}}{\text{cm}^{-1}} \right]$	$\left[\frac{\text{WDT}}{\text{cm}^{-1}} \right]$	$\left[\frac{\text{EXT}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$	$\left[\frac{\text{KA}}{\text{cm}^{-1}} \right]$	$\left[\frac{\text{WDT}}{\text{cm}^{-1}} \right]$			
6.249	10786.2	1435.3	6.486	11316.4	1383.2			
0.663 (0.037)	13285.9 (-235.9)	2088.4 (-888.4)	0.627 (-0.027)	12950.9 (-50.9)	1992.9 (-792.9)			
6.318 (0.182)	16020.1 (33.9)	1625.4 (74.5)	2.104 (-0.104)	16266.4 (-59.4)	1688.3 (211.7)			
4.696 (-0.196)	17365.0 (10.5)	1385.4 (16.6)	6.045 (-0.045)	17655.4 (-24.3)	1503.8 (- 3.3)			
0.661 (-0.061)	21997.0 (103.0)	1867.8 (132.2)	0.675 (-0.175)	21814.4 (185.6)	1566.4 (433.6)			
0.350 (-0.150)	23892.3 (-592.3)	1987.5 (12.5)	0.742 (-0.042)	23882.0 (-282.0)	1598.6 (301.4)			
10.415 (0.585)	27194.0 (14.7)	1743.5 (56.5)	5.167 (-0.167)	27352.0 (41.0)	1513.1 (-13.1)			
10.210 (-0.210)	27401.4 (73.1)	1639.5 (-39.5)	10.075 (-0.075)	27705.3 (12.3)	1778.3 (21.7)			
0.996 (0.196)	27570.8 (229.2)	2289.6 (210.4)	0.748 (-0.048)	27887.7 (112.2)	2790.1 (-290.1)			
RMS = 0.1052 %			RMS = 0.0494 %					

Tabela 21. Wyznaczone układy poszczególnych form w badanych mieszaninach układu teoretycznego (formy 0 i VI znane).

Nieznana forma	0	I	II	III	IV	V	VI
I	0.8582 (-0.0022)	0.1418 (0.0032)	0.0000 (0.0050)				
II	0.5529 (-0.0029)	0.3427 (0.0073)	0.1044 (-0.0094)	0.0000 (0.0050)			
III	0.2358 (0.0342)	0.3231 (0.0169)	0.3206 (-0.0756)	0.0605 (0.0205)	0.0000 (0.0050)		
IV				0.0000 (0.0050)	0.0354 (-0.0096)	0.3483 (0.0017)	0.5663 (-0.0163)
V					0.0000 (0.0050)	0.1451 (-0.0011)	0.8539 (-0.0032)

odtworzenie wkładów powoduje, że proponowana metoda, dla stosowanych algorytmów, nie nadaje się do wyznaczania stałych tworzenia. Parametry konieczne do analizy widma składnika mieszaniny, z punktu widzenia teorii fizykochemicznej, odtworzone zostały bardzo dobrze.

IV.4.3. Wnioski z analizy układu symulowanego.

Spektrofotometryczną analizę mieszanin kompleksów następnych poprzedzono badaniami symulowanych widm mieszanin. Proponowana metoda pozwoliła odtworzyć z bardzo dobrą dokładnością wszystkie istotne dla analizy fizykochemicznej parametry oraz z dobrą dokładnością pozostałe parametry symulowanych widm. Pozwoliło to na odtworzenie konturów wszystkich symulowanych widm form następnych oraz na prawidłową interpretację odtworzonych parametrów pola krystalicznego.

Wnioski z badań układu symulowanego można przedstawić w następujących punktach:

1. Zaproponowana metoda pozwala z dobrą dokładnością wyznaczyć widma kompleksów następnych z widm mieszanin tych kompleksów.
2. Możliwe jest wyznaczenie parametrów pola krystalicznego dla wszystkich kompleksów następnych (przy założeniu symetrii D_{4h} (C_{4v}) i O_h).
3. Możliwa jest prawidłowa interpretacja widm kompleksów następnych, nawet przy dużym stopniu nakładania się tych widm z widmami pozostałych składników mieszaniny.
4. Zaproponowane algorytmy są wystarczające do przeprowadzenia analizy widm mieszanin kompleksów następnych.

5. Wszystkie algorytmy zostały zaprogramowane w sposób prawidłowy.
6. Analiza widm mieszanin kompleksów następczych możliwa jest do wykonania przy użyciu mikrokomputera.

IV.5. Badania układów rzeczywistych.

Sprawdzoną na danych symulowanych metodę zastosowano do spektrofotometrycznej analizy mieszanin kompleksów następczych dla trzech układów kompleksujących: $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$, $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{en}$ i analogicznego do ostatniego układu, w którym zamiast wody rozpuszczalnikiem jest mieszanina wody i etanolu w proporcjach odpowiednio 10% i 90%. Dla wszystkich układów wyznaczono widma kolejnych form, wyznaczono i zinterpretowano charakteryzujące te formy parametry pola krystalicznego.

IV.5.1. Układ kompleksujący $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$

W celu zmierzenia widm mieszanin kompleksów następczych dla różnych stężeń czynnika kompleksującego napełniono 0.0913M i 2M roztworem odpowiednio $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ i NH_4NO_3 w wodzie 23 kolby po 25 cm^3 roztworu w każdej. Następnie do 22 kolb dodano kolejno następujące objętości wody amoniakalnej: 0.014 cm^3 , 0.022 cm^3 , 0.028 cm^3 , 0.044 cm^3 , 0.07 cm^3 , 0.12 cm^3 , 0.18 cm^3 , 0.22 cm^3 , 0.28 cm^3 , 0.39 cm^3 , 0.56 cm^3 , 0.69 cm^3 , 0.94 cm^3 , 1.25 cm^3 , 1.6 cm^3 , 2.2 cm^3 , 3.1 cm^3 , 4.5 cm^3 , 9.2 cm^3 , 14 cm^3 , 20 cm^3 , 30 cm^3 .

Roztwory odstawiono dla ustalenia się równowag. Po paru dniach zmierzono w zakresie $12000 \text{ cm}^{-1} - 30000 \text{ cm}^{-1}$ widma wszystkich roztworów termostatując je uprzednio w temperaturze 25°C .

Analizowano 111 punktowe widma tych roztworów.

A. Wyznaczanie liczby składników w układzie.

W układzie kompleksującym $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$ może powstać siedem następujących form: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Trzy środkowe formy mogą w roztworze występować także w formie izomerów.

Do analizy liczby składników w badanym układzie posłużyło jedenaście wybranych widm mieszanin kompleksów następnych. Efekty tej analizy przedstawia tabela 22.

Testy IND, IE i RSD wykazują, że w roztworach pojawia się osiem różnych kompleksów. Test oparty na analizie błędu wartości własnych macierzy D wskazuje na siedem składników. Zgodność trzech testów pozwala stwierdzić z dużym prawdopodobieństwem, że w układzie pojawia się co najmniej osiem składników. Można przypuszczać, że ósmym kompleksem jest jeden z izomerów. To, że został on wykryty w trakcie analizy liczby składników wskazuje na dosyć dużą różnicę jego widma od widma jego odpowiednika o tym samym wzorze sumarycznym. Hipotezy te zostaną potwierdzone w dalszych etapach analizy.

B. Analiza układu.

Dla układów rzeczywistych analiza rozpoczyna się od rozkładu widm form skrajnych (nieskompleksowanej i całkowicie skompleksowanej) na pasma składowe w przybliżeniu O_h . Rozkłady te są konieczne ze względu na symulację widm kompleksów następnych. Wyznaczone podczas rozkładu parametry pasm form skrajnych stanowią podstawę tej symulacji. Dla obu tych form pasmo odpowiadające przej-

Tabela 22. Wyniki analizy liczby składników dla układu $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$.

k	λ_k	$G(\lambda_k)$	RSD	RSDR	IE	100 • IND
1	9167.210	0.04329	1.22890	0.00313	0.35053	1.22890
2	1598.893	0.02139	0.27841	0.00330	0.11871	0.34371
3	72.258	0.02005	0.07633	0.00349	0.03986	0.11927
4	3.518	0.03596	0.04618	0.00374	0.02785	0.09424
5	1.233	0.04029	0.02523	0.00404	0.01701	0.07009
6	0.265	0.09778	0.01692	0.00442	0.01249	0.06767
7	0.128	0.05565	0.00833	0.00494	0.00665	0.05207
8	0.025	0.09945	0.00429	0.00571	0.00365	0.04762
9	0.004	0.07420	0.00284	0.00699	0.00257	0.07110
10	0.001	0.08562	0.00242	0.00988	0.00231	0.24235

ściu spinowo-dozwolonemu ${}^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^3T_{2g}(F)$ leży poza badanym zakresem pomiarowym.

Zmierzone widma dla roztworów o dwóch największych stężeniach NH_3 nie różnią się praktycznie między sobą, przyjęto więc, że przedostatnie zmierzone widmo pochodzi od kompleksu $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Wyznaczone na podstawie rozkładu energii przejść spinowo-dozwolonych (tabela 23) są zgodne z danymi literaturowymi [99,138-145], co potwierdza słuszność założenia. W tab. 23 podano także wyznaczone parametry pola krystalicznego dla tego kompleksu. Ponieważ pierwsze pasmo odpowiadające przejściu spinowo-dozwolonemu ${}^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^3T_{2g}(F)$ leży poza zakresem pomiarowym, parametry pola krystalicznego wyznaczono tylko z dwóch energii przejść spinowo-dozwolonych. Rysunek 8 przedstawia rozłożone na pasma składowe widmo kompleksu $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$.

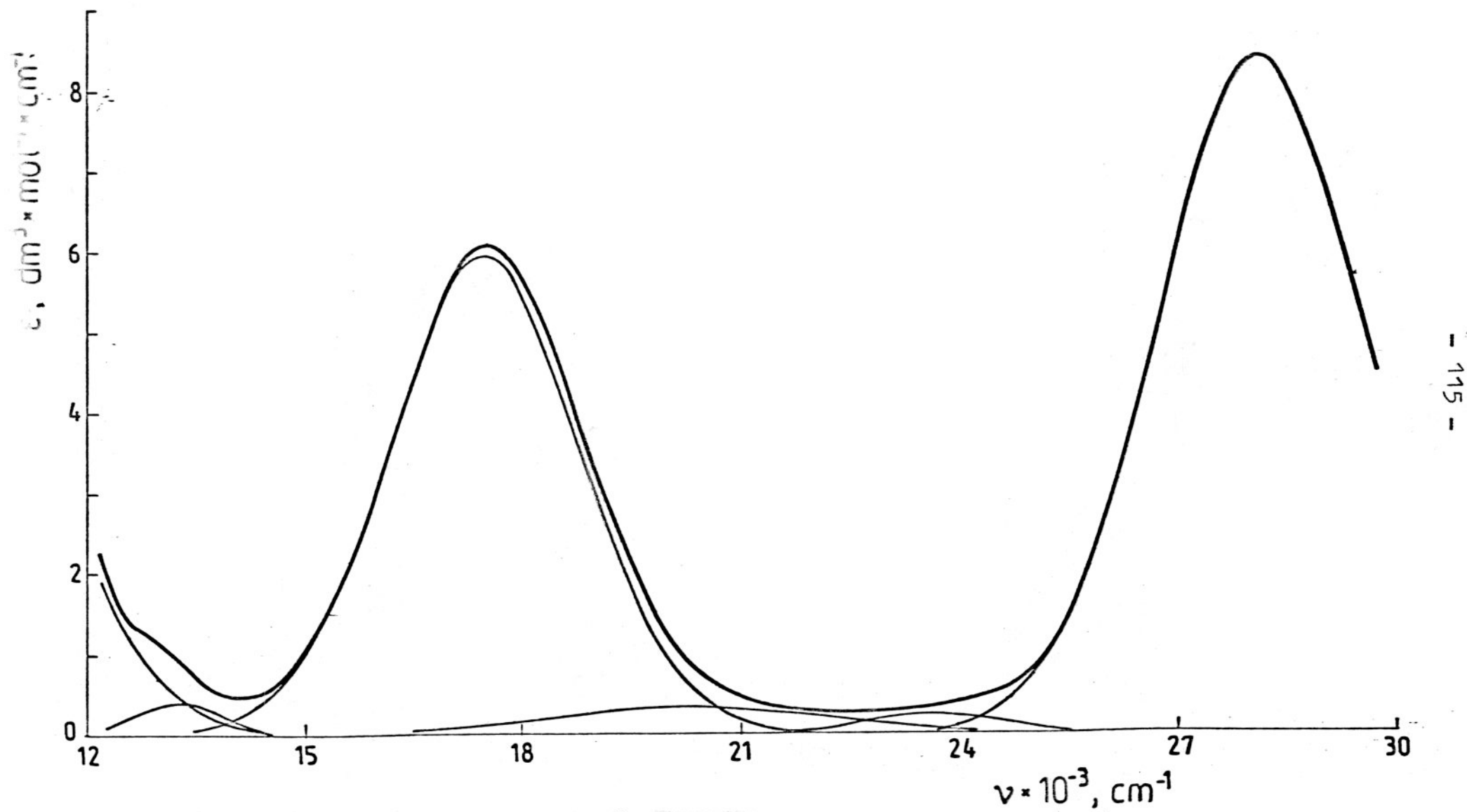
Bardziej skomplikowanym przypadkiem jest rozkład widma sześciokwajonu niklu. Konkretnie, trudności wynikają z niejednoznacznego w literaturze przyporządkowania przejść odpowiadających położeniom pasm w dublecie między 12000 cm^{-1} a 18000 cm^{-1} (patrz rys.9). Najczęściej ze względu na większą maksymalną intensywność na konturze pasmo ok. 13500 cm^{-1} przyporządkowane jest przejściu spinowo-dozwolonemu ${}^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^3T_{1g}(F)$ [100,141,147-149], a pasmo ok. 15600 cm^{-1} przejściu spinowo-wzbronionemu ${}^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^1E_g(D)$ (interpretacja I). Część autorów dokonuje jednak odwrotnego przyporządkowania [140,150,151] (interpretacja II). Niektórzy autorzy natomiast przyporządkowują dublet tylko przejściu spinowo-dozwolonemu [106,143,152]. Kontrowersje te wynikają prawdopodobnie z tego, że dla omawianego kompleksu wielkość Dq^0/B jest bliska wielkości, dla której energie termów ${}^1E_g(D)$ i ${}^3T_{1g}(F)$ są równe sobie

Tabela 23. Parametry pasm d-d oraz parametry pola krystalicznego dla $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$

	EXT $\left[\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$	XØ $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	WDT $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	Sila oscylatora
$^3\text{A}_{2g} \rightarrow$				
$^3\text{T}_{2g}(\text{F})$	3.437	10481.2	1528.0	$4.8285 \cdot 10^{-5}$
$^3\text{T}_{1g}(\text{F})$	4.427	17486.5	1552.7	$6.3210 \cdot 10^{-5}$
$^3\text{T}_{1g}(\text{P})$	6.261	28144.2	1629.5	$9.3810 \cdot 10^{-5}$
$^1\text{E}_g(\text{D})$	0.301	13243.0	688.8	$1.9072 \cdot 10^{-6}$
$^1\text{A}_{1g}(\text{G})$	0.234	20389.2	2263.8	$4.8698 \cdot 10^{-6}$
$^1\text{T}_{2g}(\text{D})$	0.170	23782.4	1051.8	$1.6438 \cdot 10^{-6}$

RMS = 0.48 %

$Dq = -1101.0 \text{ cm}^{-1}$, $B = 840.2 \text{ cm}^{-1}$, $C = 3083.5 \text{ cm}^{-1}$, $C/B = 3.67$



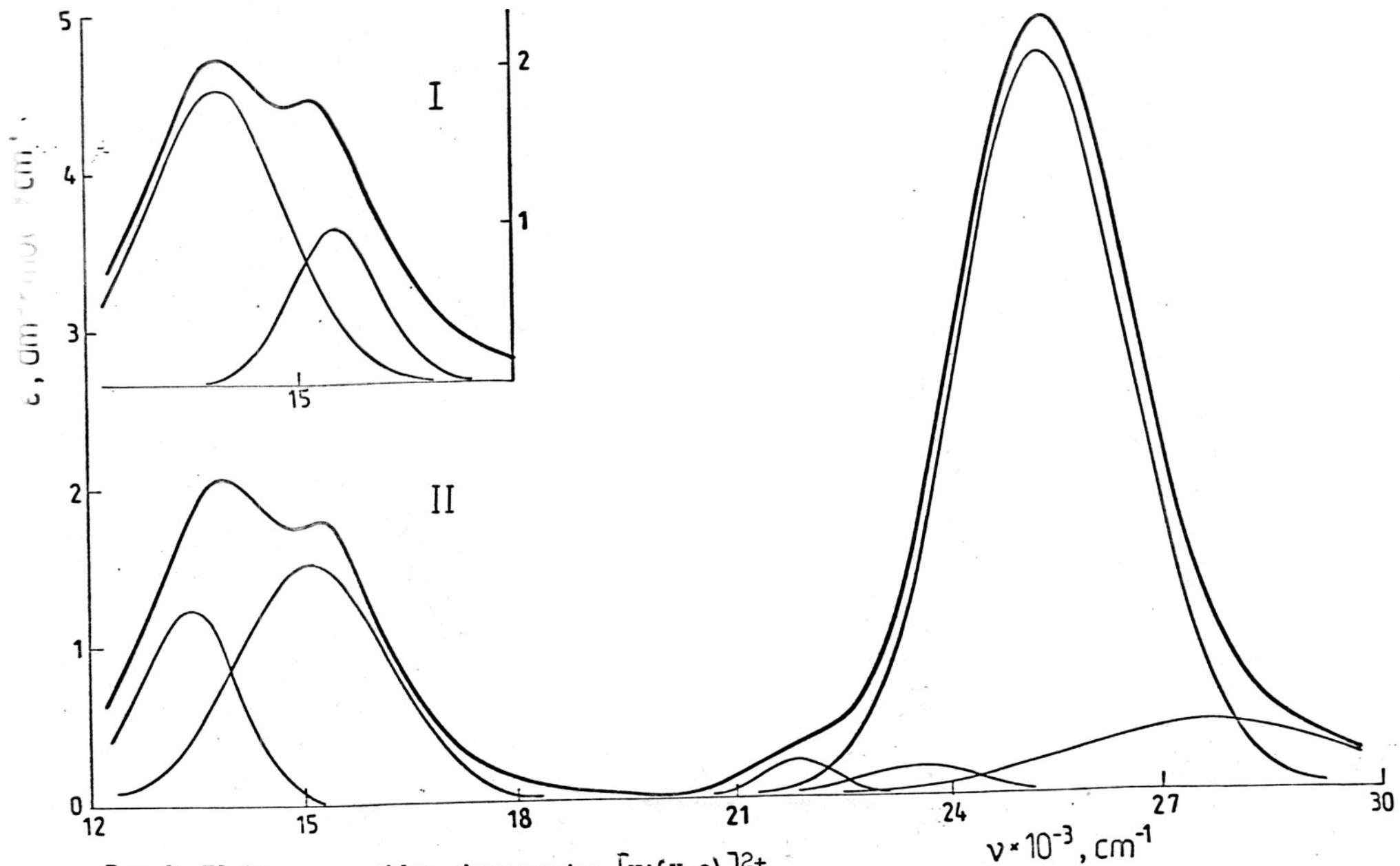
Rys.8. Elektronowe widmo absorpcyjne $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

na diagramie Tanabe-Sugano. Jak wykazał Jørgensen [140] następuje w tym wypadku „mieszanie” się tych termów, a co za tym idzie „za-pożyczanie” intensywności odpowiadających im pasm. W takim wypadku żadne z tych pasm nie jest w pełni spinowo-dozwolone ani w pełni spinowo-wzbronione. Efekt ten był omawiany dla termów ${}^3T_{2g}(F)$ i ${}^1E_g(D)$ [140, 153, 154], natomiast dla termów ${}^3T_{1g}(F)$ i ${}^1E_g(D)$ nie napotkano w literaturze prac na ten temat.

Ze względu na powyższe trudności postanowiono przeprowadzić analizę badanego układu kompleksującego dla interpretacji I i II akwojonu niklu. Jak zostanie pokazane, interpretacja II tego widma jest bardziej wiarygodna (pasmo ok. 15600 cm^{-1} jest „bardziej” spinowo-dozwolone niż spinowo-wzbronione). Konieczność takiej dwutorowej analizy wynika z tego, że różne przyporządkowanie wspomnianych pasm powoduje znaczną różnicę danych początkowych dla procesu iteracyjnego (różny kształt symulowanych widm form pośrednich). Ze względu na czułość procesów rozkładu na dokładność oszacowania parametrów początkowych wybranie błędnego przyporządkowania mogło prowadzić do błędnych wyników.

Na rysunku 9 przedstawiono rozłożone na pasma składowe widmo akwojonu niklu dla dwóch wspomnianych interpretacji. W tabeli 24 przedstawiono parametry pasm i parametry pola krystalicznego dla obu tych interpretacji.

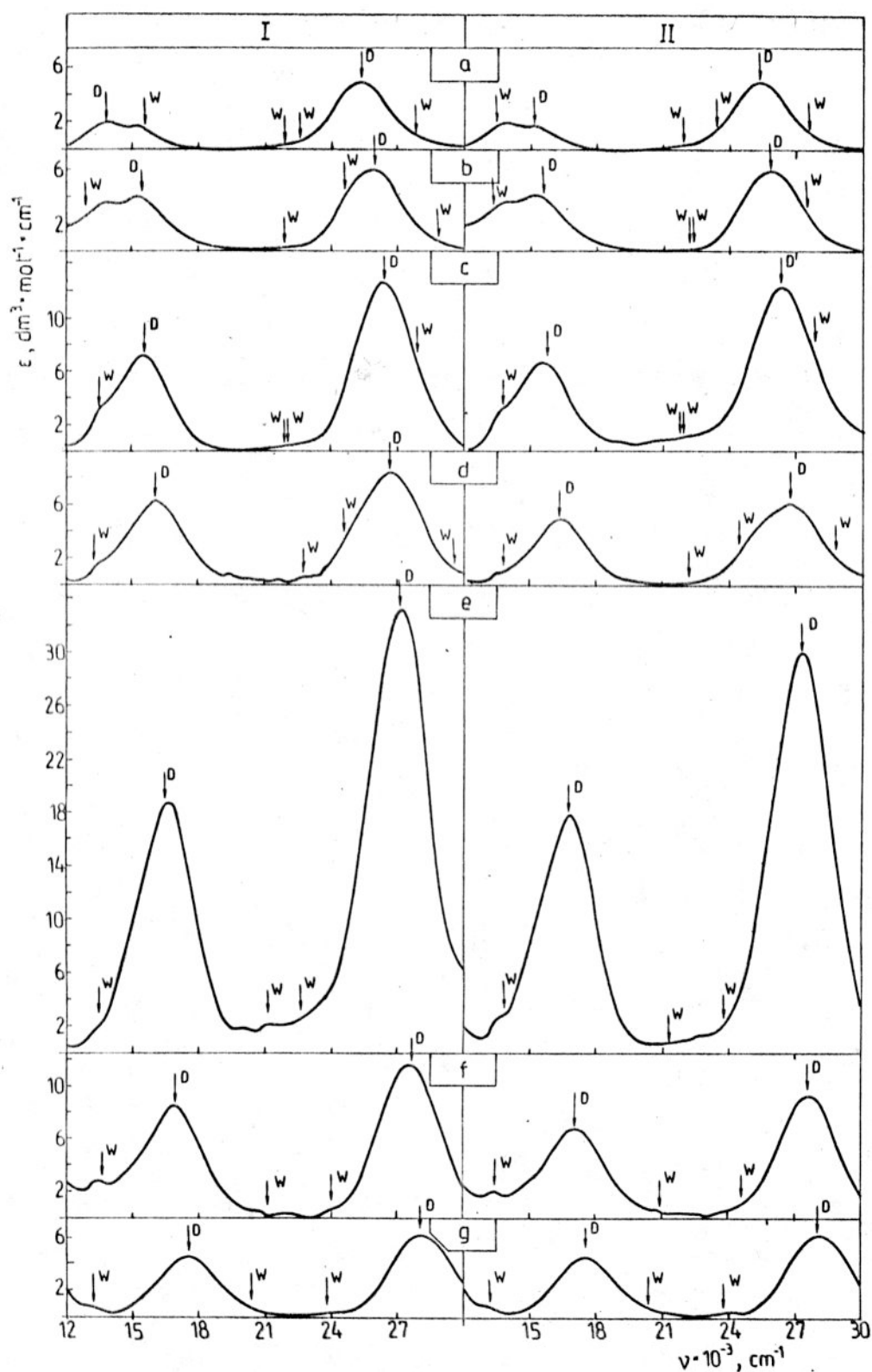
Rysunek 10I przedstawia wyznaczone przy zastosowaniu proponowanej metody widma wszystkich form w badanym układzie przy interpretacji I. Na każdym z tych widm widoczna jest obecność pasma ok. 13500 cm^{-1} . Diagramy Tanabe-Sugano [155] (d^8, O_h) dla tego zakresu energii wskazują, że jedynym takim przejściem może być przejście spinowo-wzbronione ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(D)$. To jednak wiązałoby



Rys.9. Elektronowe widmo absorpcyjne $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

Tabela 24. Parametry pasm d-d oraz parametry pola krystalicznego dla interpretacji I i II $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

	Interpretacja I				Interpretacja II			
	EXT $\left[\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$	$X\emptyset$ $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	WDT $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	Siła oscylatora	EXT $\left[\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$	$X\emptyset$ $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	WDT $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	Siła oscylatora
${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow$								
${}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$								
${}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$	1.842	13873.0	1135.3	$1.9227 \cdot 10^{-5}$	1.530	15132.0	1263.6	$1.7777 \cdot 10^{-5}$
${}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$	4.719	25382.2	1407.2	$6.1061 \cdot 10^{-5}$	4.688	25365.7	1398.8	$6.0297 \cdot 10^{-5}$
${}^1\text{E}_g(\text{D})$	0.984	15529.7	725.5	$6.5644 \cdot 10^{-6}$	1.239	13441.1	901.1	$1.0266 \cdot 10^{-5}$
${}^1\text{A}_{1g}(\text{G})$	0.229	21827.1	577.2	$1.2177 \cdot 10^{-6}$	0.229	21851.7	595.2	$1.2533 \cdot 10^{-6}$
${}^1\text{T}_{2g}(\text{D})$	0.202	23676.3	1057.1	$1.9662 \cdot 10^{-6}$	0.176	23570.6	982.0	$1.5892 \cdot 10^{-6}$
${}^1\text{T}_{1g}(\text{G})$	0.393	27788.1	2284.3	$8.2529 \cdot 10^{-6}$	0.439	27541.7	2287.4	$9.2333 \cdot 10^{-6}$
	RMS = 0.37% $\text{Dq}^0 = -828.8 \text{ cm}^{-1}$, $\text{B} = 959.2 \text{ cm}^{-1}$ $\text{C} = 3856.1 \text{ cm}^{-1}$, $\text{C/B} = 4.02$				RMS = 0.55 % $\text{Dq}^0 = -929.7 \text{ cm}^{-1}$, $\text{B} = 840.5 \text{ cm}^{-1}$, $\text{C} = 3790.7 \text{ cm}^{-1}$, $\text{C/B} = 4.51$			



Rys.10. Elektronowe widma absorpcyjne kolejnych form w układzie $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$: a) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, b) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, c) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, d) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, e) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, f) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$, g) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. D, W - przejście d-d, odpowiednio spinowo-dozwolone i spinowo-wzbronione (dla modelu O_h).

się z zanegowaniem interpretacji I i stwierdzeniem, że dla $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ przejście przy 13500 cm^{-1} jest przejściem spinowo-wzbronionym, natomiast przejście przy 15600 cm^{-1} spinowo-dozwolonym (interpretacja II). Przy takim założeniu parametr B dla tego kompleksu wynosi 840.5 cm^{-1} (tab.24) i jest praktycznie równy parametrowi B dla kompleksu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (840.2 cm^{-1} - tab.23). Przybliżone wartości tego parametru dla kompleksów następczych obliczone z reguły średniego otoczenia są więc praktycznie równe 840 cm^{-1} . Diagramy Tanabe-Sugano przedstawiają funkcję $E/B = f(Dq/B)$ (E-energia przejścia), co przy stałości B byłoby potwierdzeniem słuszności interpretacji II (E dla przejścia ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(D)$ byłoby w przybliżeniu takie same przy wzrastającym Dq , a to się daje zaobserwować na wszystkich widmach przy 13500 cm^{-1} - rys.10I).

Podczas wyznaczania widma kompleksu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ zaobserwowano zarówno dla interpretacji I jak i interpretacji II duży skok wartości maksymalnej molowego współczynnika absorpcji. Widmo to wyznaczone z widm eksperymentalnych o coraz mniejszym stężeniu czynnika kompleksującego miało coraz mniejszą wartość maksymalnego molowego współczynnika absorpcji. Możliwym wytłumaczeniem tego zjawiska jest założenie, że badane widmo pochodzi od dwóch kompleksów: cis- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ i trans- $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Kompleks cis byłby odpowiedzialny za znaczący wzrost intensywności [142] i udział jego zmniejszałby się na korzyść kompleksu trans wraz ze spadkiem stężenia czynnika kompleksującego. Fakt pojawienia się dodatkowo w roztworze izomeru cis kompleksu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ tłumaczy wynik analizy liczby składników w badanym układzie (tab. 22), według której w roztworach pojawia się osiem kompleksów.

W tabeli 25 podano uzyskane w wyniku analizy badanego układu energie przejść i parametry pola krystalicznego dla wszystkich

kompleksów następnych w modelu O_h [156], zarówno dla interpretacji I jak i II. Między gwiazdkami podano wartości energii przejść spinowo-dozwolonych i parametrów Dq^0 i B wynikające z reguły średniego otoczenia. W nawiasach podano różnice tych energii z wyznaczonymi energiami rzeczywistymi.

Ogólnie energie przejść spinowo-dozwolonych kolejnych kompleksów wzrastają, co daje charakterystyczny systematyczny wzrost parametru Dq^0 (z mniejszą systematycznością dla interpretacji I). Parametr B także zmienia się w sposób systematyczny (jednak też gorzej dla interpretacji I). Pewne zaburzenia można zaobserwować w zmianach parametrów C i C/B zależnych od energii przejść spinowo-wzbronionych. Jest to związane z większą dowolnością dopasowywania się tych pasm w procesach iteracyjnych oraz z błędem wprowadzanym przez metodę. Stosunkowo największe rozbieżności można zaobserwować dla kompleksu $[Ni(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+}$. Widmo tego kompleksu otrzymane było jednak w ostatnim kroku procedury, jest więc obarczone największym błędem.

Dla kompleksów $[Ni(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+}$ i $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ daje się zauważyć przy interpretacji II przesunięcie pasma odpowiadającego przejściu spinowo-wzbronionemu ${}^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^1E_g(D)$ o około 300 cm^{-1} w kierunku fal krótszych (rys. 10II i tab.25). Jest to związane z przybliżonym charakterem modelu symetrii O_h dla tych cząsteczek.

Mimo tego, że reguła średniego otoczenia jest zależnością przybliżoną, może jednak dać pogląd na systematyczność zmian parametrów kolejnych kompleksów następnych. Drastyczne rozbieżności od niej mogą poddawać w wątpliwość interpretację lub jakość wyników, zwłaszcza w kompleksach mieszanych, których ligandy nie są

Tabela 25. Wyznaczone energie przejść i parametry pola krystalicznego /model O_h / dla składników układu $Ni^{2+} - H_2O - NH_3$ (RMS podano w %, C/B jest bezwymiarowe, wartości pozostałych parametrów podano w cm^{-1}).

	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$		$[Ni(NH_3)(H_2O)_5]^{2+}$		$[Ni(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$		$[Ni(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+}$		$[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$		$[Ni(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$		$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	I	
${}^3E_g(F) \rightarrow$ ${}^3T_{2g}(F)$ ${}^3T_{1g}(F)$	13968.3	15132.0	15287.2 (-815.5)	15529.3 (-4.5)	15550.4 (-475.4)	15703.1 (214.4)	16119.6 (-441.2)	16352.9 (-42.5)	16514.9 (-233.1)	16671.1 (31.9)	16906.1 (-21.0)	17077.2 (23.3)	17488.5
${}^3T_{1g}(F)$	25334.1	25365.7	*14471.7*	*15524.8*	*15075.0*	*15917.5*	*15678.4*	*16310.3*	*16281.3*	*16703.0*	*16885.1*	*17095.5*	28144.2
${}^3T_{1g}(F)$			(-80.4)	(14.5)	(-100.2)	(-23.4)	(59.6)	(75.0)	(114.7)	(-73.2)	(115.9)	(58.5)	
${}^1E_g(D)$	15523.6	13441.1	*23844.1*	*25828.8*	*26304.1*	*26201.9*	*26764.1*	*26754.9*	*27224.2*	*27218.0*	*27684.2*	*27681.1*	13243.0
${}^1A_{1g}(G)$	21328.5	21351.7											20389.2
${}^1T_{2g}(D)$	23695.9	23570.6											23782.4
${}^1T_{1g}(G)$	27324.3	21541.7											
RMS	0.37	0.55	1.25	1.18	0.97	0.67	1.06	1.32	1.69	1.22	0.97	0.74	0.48
Dq^2	-828.8	-929.7	(68.7)	(0.3)	(-30.7)	(21.9)	(-31.1)	(-3.9)	(-33.6)	(6.9)	(1.4)	(4.1)	-1101.0
B	959.2	840.5	*-874.5*	*-958.2*	*-919.5*	*-936.0*	*-964.8*	*-1019.3*	*-1010.3*	*-1043.9*	*-1055.6*	*-1074.4*	340.2
C			(51.1)	(-0.1)	(22.9)	(-31.1)	(36.8)	(10.2)	(11.1)	(-16.5)	(13.4)	(1.1)	
C/B	4.02	4.51	*939.4*	*840.4*	*919.5*	*840.4*	*899.7*	*840.3*	*879.9*	*840.3*	*860.0*	*840.2*	3.67
	3856.1	3790.7											3083.5

zbyt odległe w szeregu spektrochemicznym. W tabeli 26 podano średnie bezwzględne odchylenie wyznaczonej energii przejścia spinowo-dozwolonego ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ dla wszystkich kompleksów od odpowiedniej energii obliczonej z reguły średniego otoczenia oraz odchylenia dla parametrów Dq^0 , B (dla obu interpretacji).

Tab. 26. Średnie odchylenia niektórych wyznaczonych parametrów dla wszystkich kompleksów od odpowiednich parametrów wyznaczonych z reguły średniego otoczenia przy założeniu interpretacji I i II.

	I	II
${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	397 cm^{-1}	63 cm^{-1}
Dq^0	32 cm^{-1}	7 cm^{-1}
B	29 cm^{-1}	12 cm^{-1}

Wartości w tab. 26 wskazują, że z punktu widzenia tego kryterium interpretacja II jest ewidentnie lepsza. Także wartości funkcji RMS są z reguły mniejsze dla interpretacji II. Dołączywszy do tego wcześniejsze rozważania dotyczące parametru B we wszystkich kompleksach, stwierdza się, że uzasadnione jest przyjęcie interpretacji II akwójonu niklu jako bardziej prawdopodobnej. W badaniach następnych układów przyjęto tę interpretację jako podstawę rozważań.

Podobny do powyższego przypadek opisali Hancock i McDougall [153]. Na podstawie porównania widm kompleksów $[Ni(bipy)_3]^{2+}$, $[Ni(amp)_3]^{2+}$ i $[Ni(en)_3]^{2+}$ autorzy ci zmuszeni byli dla $[Ni(bipy)_3]^{2+}$

przyporządkować pasmu ok. 11300 cm^{-1} przejście ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$, a pasmu ok. 12700 cm^{-1} przejście ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(D)$ mimo większej wartości (na widnie) lokalnego maksimum molowego współczynnika absorpcji dla drugiego pasma.

Z powyższych rozważań wynika następujący wniosek: dla blisko położonych pasm nie zawsze większa wartość lokalnego maksimum molowego współczynnika absorpcji wskazuje na obecność pasma o większej intensywności. Komputerowe rozkłady widma $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ (tab. 24) są tego przykładem.

W tabeli 27 podano parametry pasm składowych poszczególnych wyznaczonych widm kompleksów następczych w modelu $D_{4h}(C_{4v})$. Wartość parametru RMS jest dla widm wszystkich kompleksów mniejsza od odpowiednich wartości dla modelu O_h (patrz tab.25). Potwierdza to fakt, że model D_{4h} lepiej oddaje rzeczywistą symetrię badanych kompleksów. Dla kompleksów $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ i $[Ni(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ pasmo położone poniżej 12000 cm^{-1} przybliża pasma poza zakresem pomiarowym (${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g^a$ i ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3B_{2g}$). Dla pozostałych widm nie zakładano w rozkładzie tych pasm ze względu na brak ich widocznego wpływu na kształt konturu eksperymentalnego. Dla kompleksu $[Ni(NH_3)(H_2O)_5]^{2+}$ pasmo odpowiadające przejściu spinowo-wzbronionemu ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1E_g(D)$ posiada siłę oscylatora większą od sąsiednich pasm spinowo-dozwolonych. Wynika to przypuszczalnie z tego, że nie uwzględniono rozszczepienia tego pasma (par. IV.1.6). Dowodem na to są wyniki rozkładu widma kompleksu $[Ni(NH_3)(H_2O)_5]^{2+}$ dla modelu O_h . Siła oscylatora wspomnianego przejścia spinowo-wzbronionego (ok. 13300 cm^{-1} - tab. 25) wynosi $3.2814 \cdot 10^5$ a sąsiedniego przejścia spinowo-dozwolonego (ok. 15500 cm^{-1} - tab.25) $4.1983 \cdot 10^5$.

Tabela 27. Wyznaczone parametry pasm d - d poszczególnych kompleksów mieszanych w układzie $Ni^{2+} - H_2O - NH_3$ (model $D_{4h}(C_{4v})$).

$[Ni(NH_3)(H_2O)_5]^{2+}$				$[Ni(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$				$[Ni(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+}$			
EXT $\left[\frac{dm^3}{mol \cdot cm}\right]$	λ $[cm^{-1}]$	WDT $[cm^{-1}]$	Siła oscylatora	EXT $\left[\frac{dm^3}{mol \cdot cm}\right]$	λ $[cm^{-1}]$	WDT $[cm^{-1}]$	Siła oscylatora	EXT $\left[\frac{dm^3}{mol \cdot cm}\right]$	λ $[cm^{-1}]$	WDT $[cm^{-1}]$	Siła oscylatora
2.360	13346.0	1546.9	$3.3440 \cdot 10^{-5}$	1.743	13662.4	694.7	$1.1136 \cdot 10^{-5}$	0.378	13884.6	581.8	$2.0202 \cdot 10^{-6}$
1.134	14880.7	1574.8	$1.6558 \cdot 10^{-5}$	4.922	15228.8	1070.5	$4.8471 \cdot 10^{-5}$	2.220	16194.0	1614.6	$3.2958 \cdot 10^{-5}$
2.282	15743.0	1179.0	$2.4644 \cdot 10^{-5}$	3.000	16424.1	1122.4	$3.0949 \cdot 10^{-5}$	2.462	16447.1	1297.9	$3.1532 \cdot 10^{-5}$
0.033	21182.5	2619.6	$9.1183 \cdot 10^{-7}$	0.574	21812.9	1932.1	$1.0115 \cdot 10^{-5}$	0.107	23012.1	1144.3	$1.1275 \cdot 10^{-6}$
0.044	21823.5	537.6	$2.1667 \cdot 10^{-7}$	0.270	21875.0	1637.5	$4.1442 \cdot 10^{-6}$	0.456	24400.0	706.7	$2.9659 \cdot 10^{-6}$
2.424	25633.7	1372.6	$3.0476 \cdot 10^{-5}$	6.071	26327.2	1403.9	$7.8269 \cdot 10^{-5}$	2.909	26178.1	1654.1	$4.4247 \cdot 10^{-5}$
3.242	25869.2	1459.8	$4.3351 \cdot 10^{-5}$	4.887	26501.3	1665.9	$7.4734 \cdot 10^{-5}$	3.177	27001.7	1674.5	$4.8917 \cdot 10^{-5}$
0.763	27251.2	1661.3	$1.1610 \cdot 10^{-5}$	1.588	27544.6	3149.5	$4.5821 \cdot 10^{-5}$	0.367	28700.0	2961.1	$9.9957 \cdot 10^{-6}$
RMS = 1.06				RMS = 0.57				RMS = 1.42			
$[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$				$[Ni(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$							
EXT $\left[\frac{dm^3}{mol \cdot cm}\right]$	λ $[cm^{-1}]$	WDT $[cm^{-1}]$	Siła oscylatora	EXT $\left[\frac{dm^3}{mol \cdot cm}\right]$	λ $[cm^{-1}]$	WDT $[cm^{-1}]$	Siła oscylatora				
25.654	10073.0	1118.4	$2.6382 \cdot 10^{-4}$	7.322	10169.2	1194.5	$8.0114 \cdot 10^{-5}$				
0.619	13476.0	638.4	$3.6197 \cdot 10^{-6}$	1.643	13398.3	1654.5	$2.4900 \cdot 10^{-5}$				
8.401	15980.2	1649.8	$1.2444 \cdot 10^{-4}$	3.632	16951.9	1375.4	$4.5758 \cdot 10^{-5}$				
10.676	17093.7	1167.0	$1.1455 \cdot 10^{-4}$	3.151	17351.0	1713.0	$4.9442 \cdot 10^{-5}$				
0.536	21834.1	4719.3	$2.3241 \cdot 10^{-5}$	0.288	20800.0	994.4	$2.0767 \cdot 10^{-6}$				
0.701	23446.3	1718.3	$1.1080 \cdot 10^{-5}$	0.373	24209.5	1213.4	$4.1457 \cdot 10^{-6}$				
14.960	27270.8	1551.0	$2.1336 \cdot 10^{-4}$	4.686	27582.9	1469.5	$6.3076 \cdot 10^{-5}$				
14.474	27317.3	1589.2	$2.1150 \cdot 10^{-4}$	4.662	27650.4	1608.0	$6.8667 \cdot 10^{-5}$				
RMS = 0.68				RMS = 0.71							

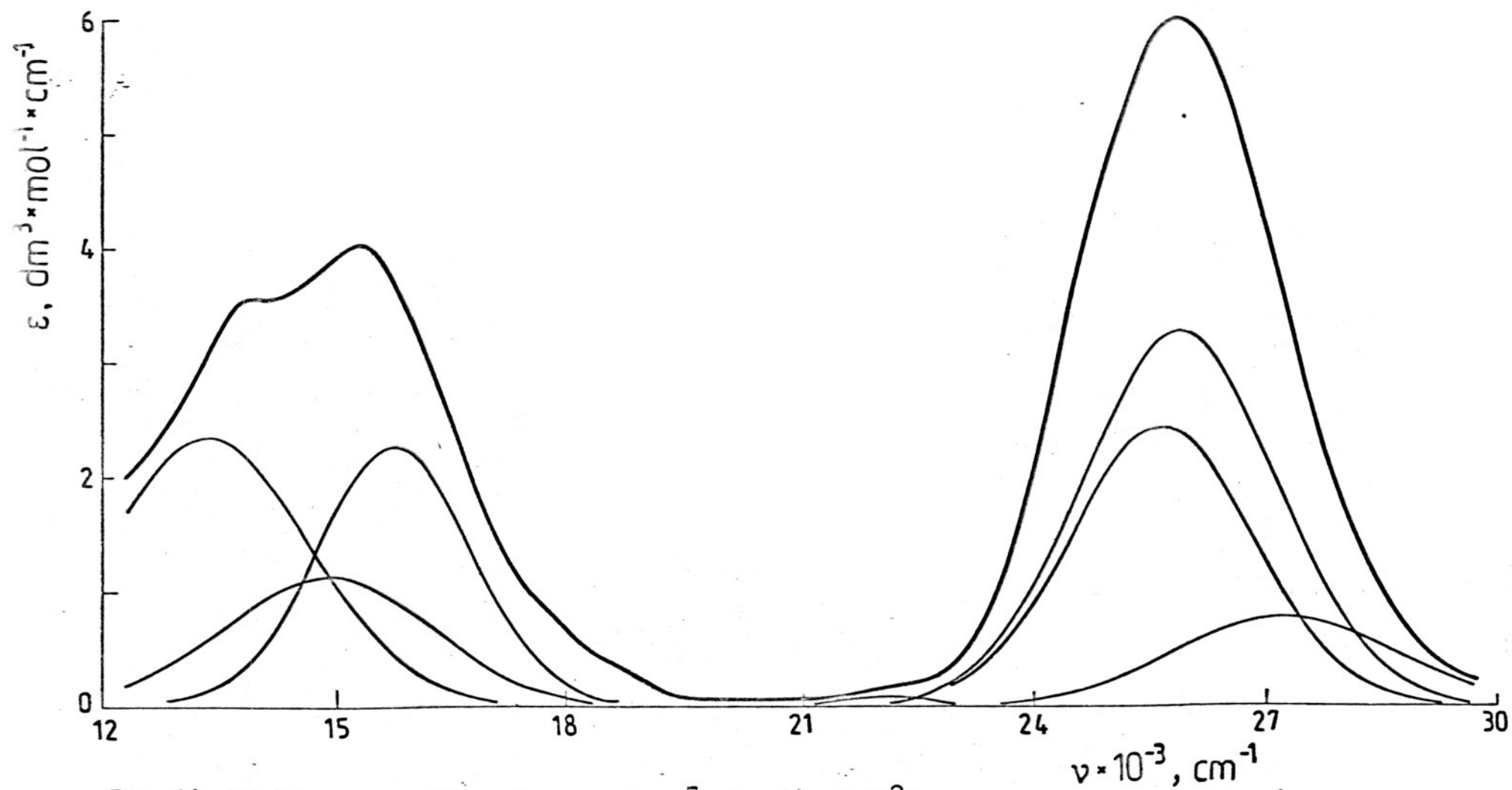
Na rysunkach 11 - 15 przedstawiono wyznaczone i rozłożone na pasma składowe widma kompleksów następczych w układzie kompleksującym $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$ (model D_{4h}). Widma pochodzące od kompleksów $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ i $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ wyznaczone w późniejszych krokach proponowanej procedury są obarczone większym błędem. Związane jest to ze specyfiką stosowanej metody, w której błąd kumuluje się z każdym krokiem.

W tabeli 28 podano przyporządkowane odpowiednim termom energii przejść spinowo-dozwolonych oraz wyznaczone parametry pola krystalicznego (model $D_{4h} (C_{4v})$) dla wszystkich kompleksów pojawiających się w badanym układzie.

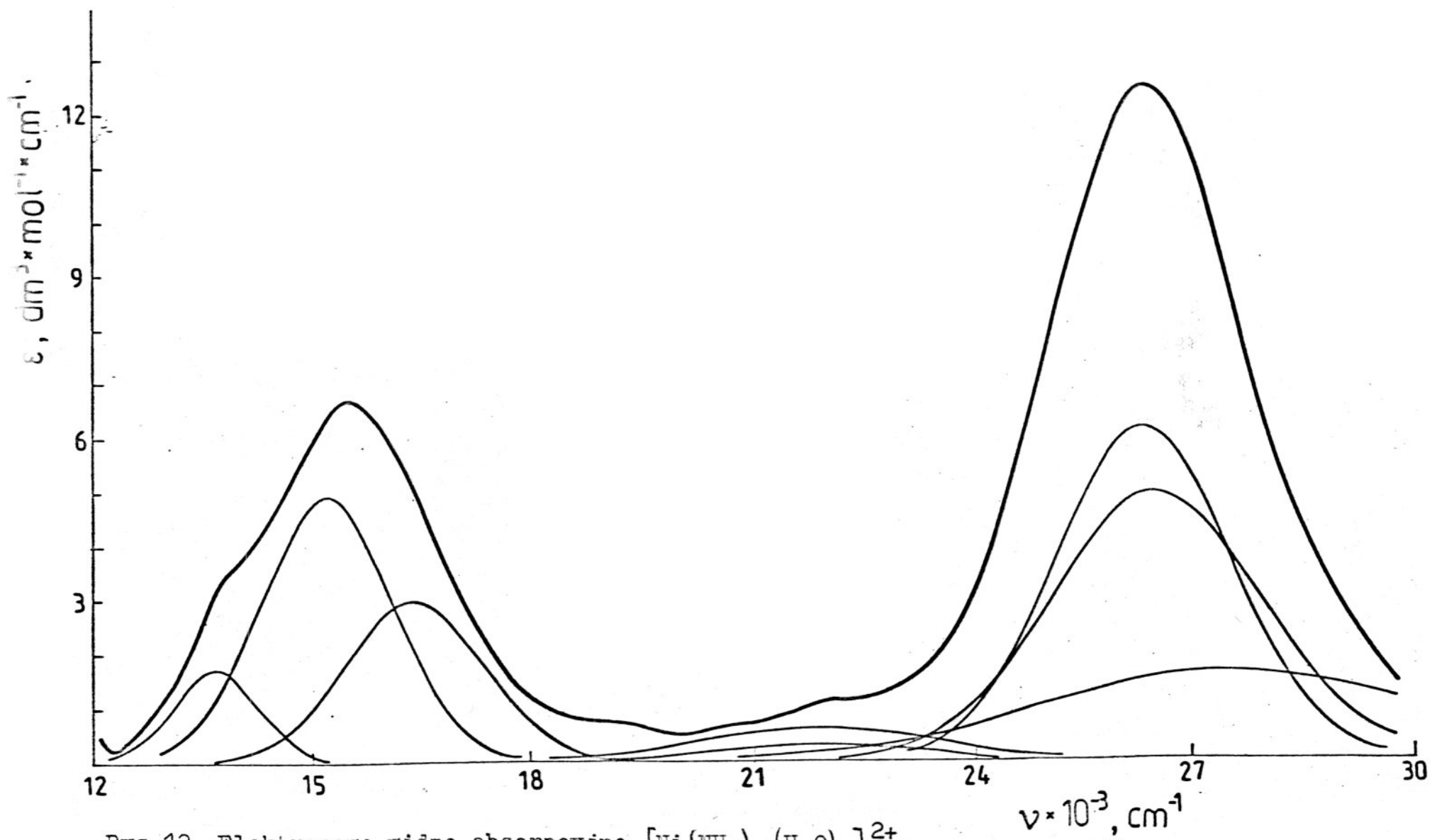
Parametr B dla wszystkich kompleksów ma wartości bliskie 840 cm^{-1} . Jest to zgodne z wartościami przewidywanymi przez regułę średniego otoczenia. W porównaniu z modelem O_h , dla modelu D_{4h} reguła ta jest lepiej spełniona (por. wartości podane w tab.25). Jest to potwierdzeniem adekwatności symetrii D_{4h} w badaniach kompleksów mieszanych.

Parametry D_q^o i D_q^t dla kompleksów $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i $[\text{Ni}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ mają zbliżone wartości. Podobną prawidłowość można zaobserwować dla kompleksów $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ i $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Wynika to przypuszczalnie z tego, że dla wspomnianych kompleksów mieszanych wymieniony ligand zajmuje pozycję aksjalną, więc w przybliżeniu nie wpływa na siłę pola ekwatorialnego. Ponieważ parametr D_q^t jest miarą ekwatorialnego pola ligandów, a parametr D_q^o liczbowo odpowiada mierze tego pola, ich wartości powinny być dla omawianych przypadków podobne, co rzeczywiście zachodzi (tab.28).

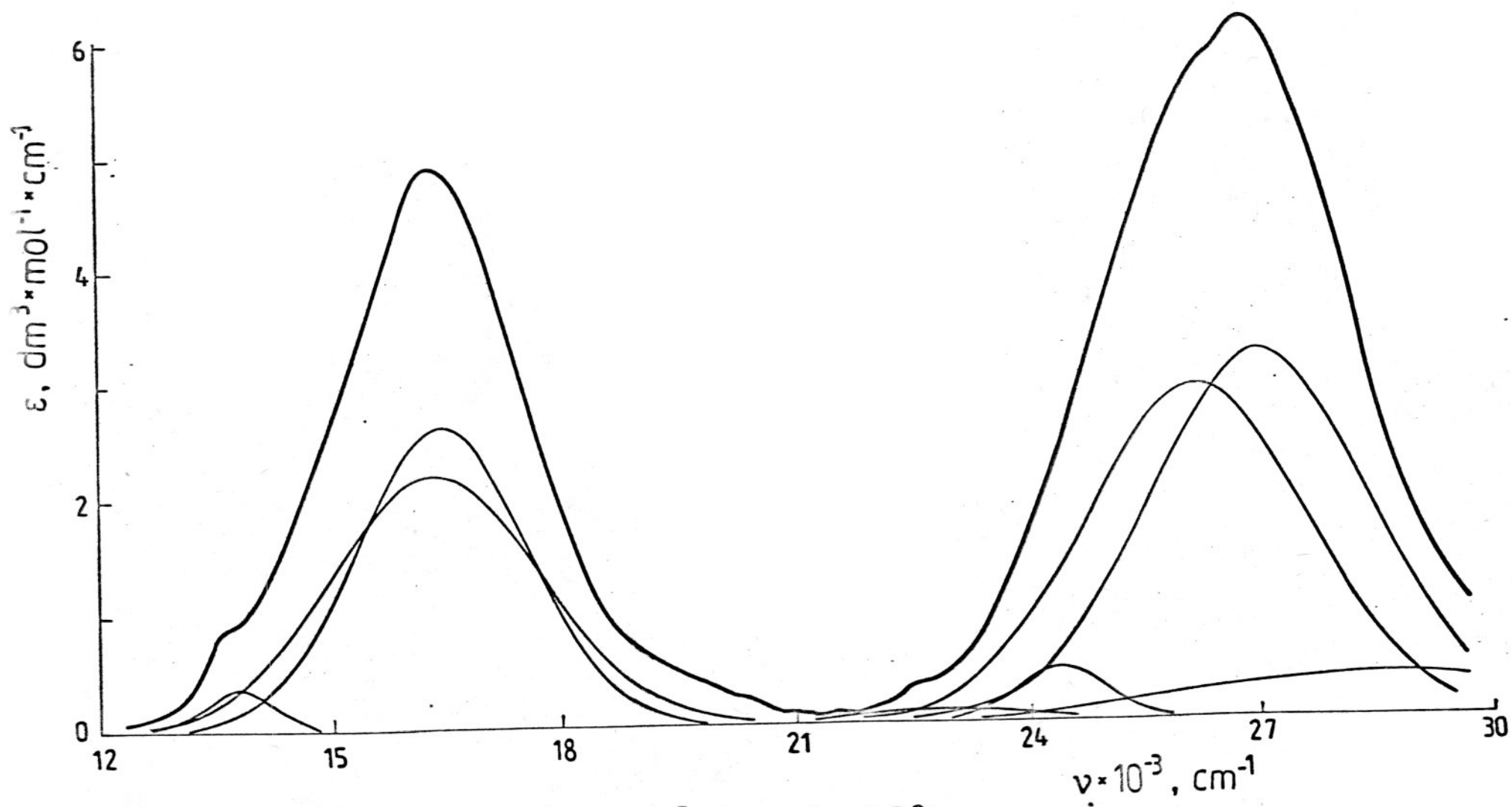
Omówiona powyżej prawidłowość powinna być także spełniona w obu przypadkach dla kompleksów odpowiednio $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ i



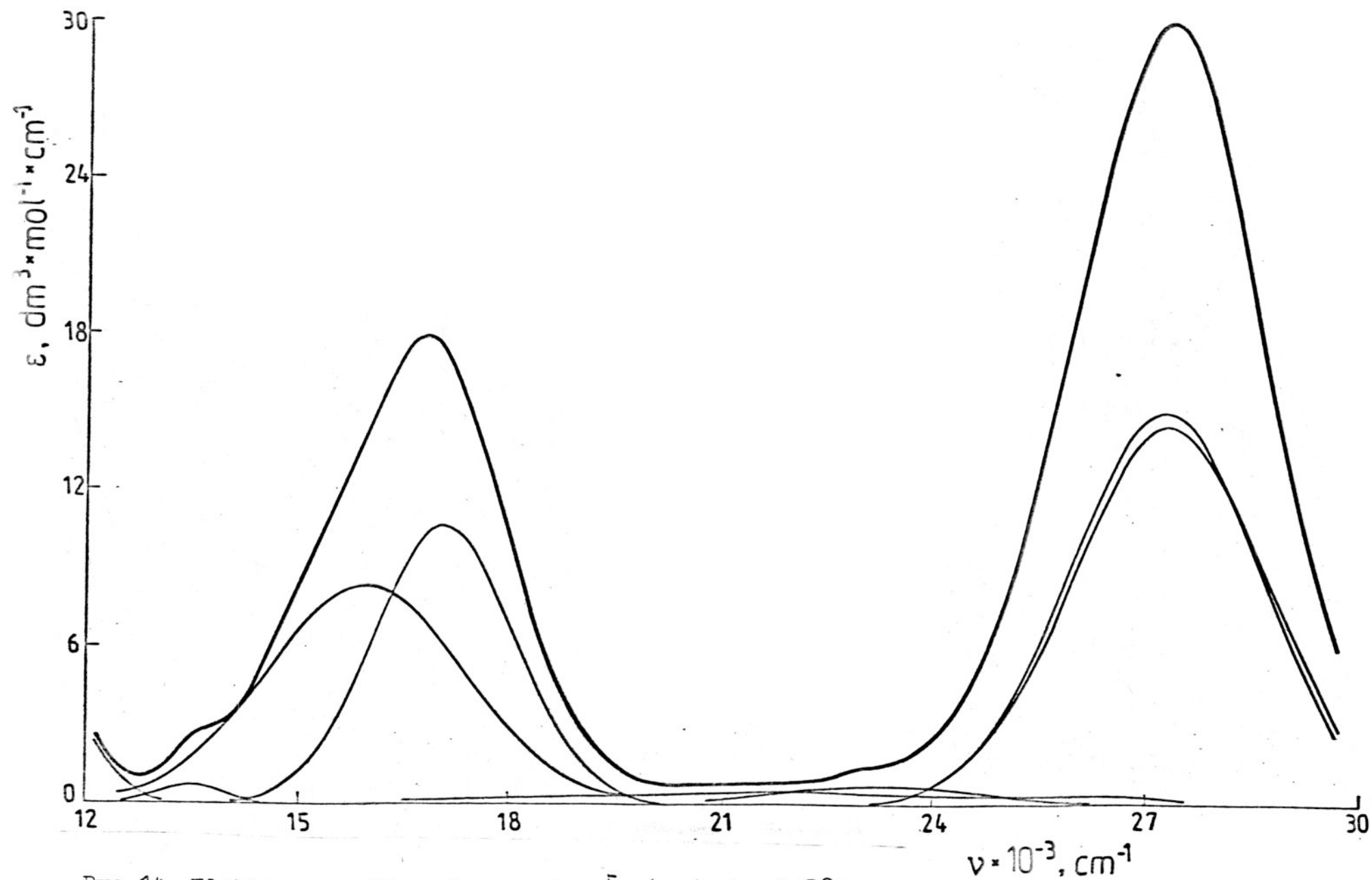
Rys.11. Elektronowe widmo absorpcyjne $[\text{Ni}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$.



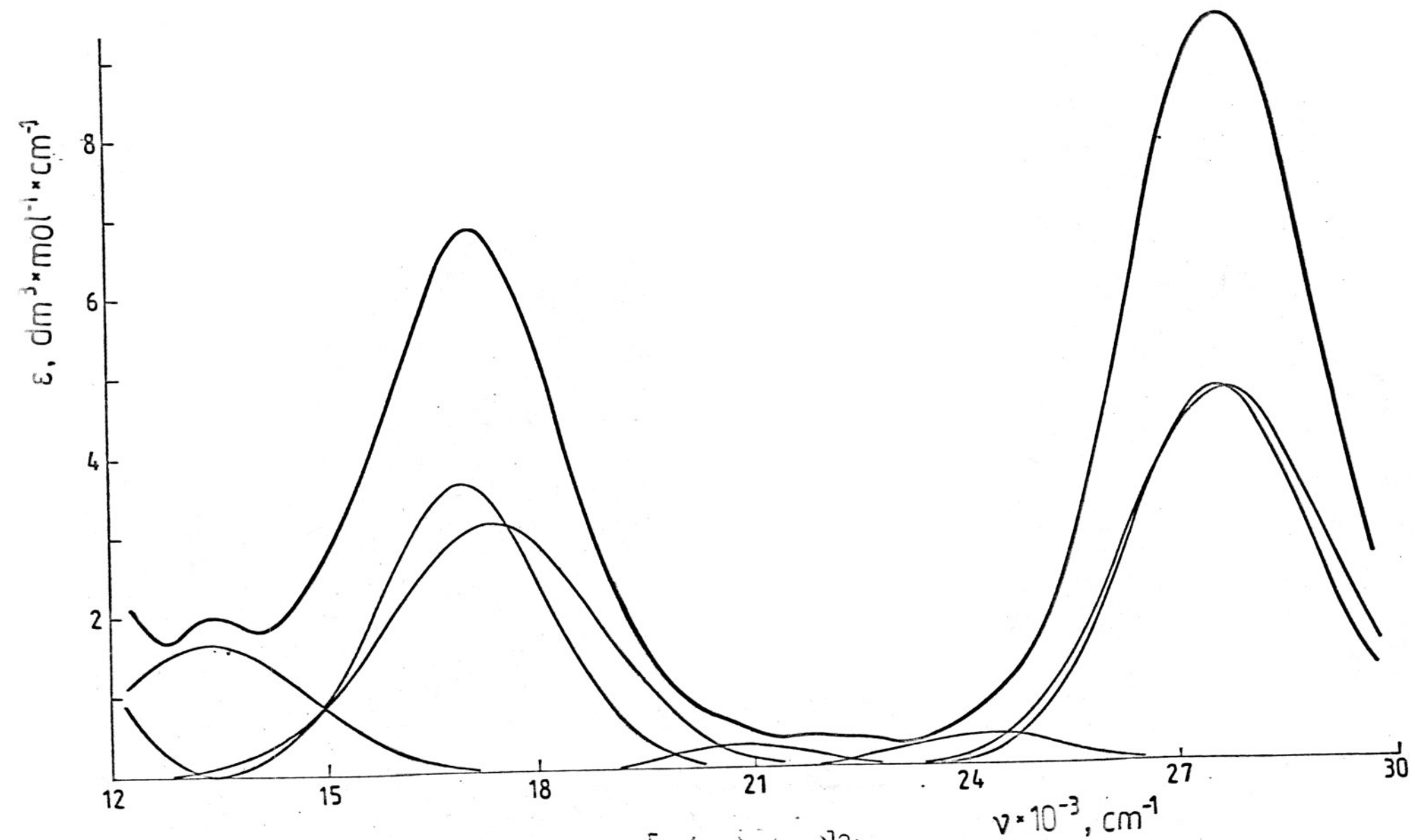
Rys.12. Elektronowe widmo absorpcyjne $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.



Rys.13. Elektronowe widmo absorpcyjne $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$.



Rys.14. Elektronowe widmo absorpcyjne $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.



Rys.15. Elektronowe widmo absorpcyjne $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$.

Tabela 28. Wyznaczone energie przejść spinowo-dozwolonych i parametry pola krystalicznego (model D_{4h} (C_{4v})) dla składników układu $Ni^{2+} - H_2O - NH_3$ (wartości parametrów podano w cm^{-1}).

	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$		$[Ni(NH_3)(H_2O)_5]^{2+}$	$[Ni(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$	$[Ni(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+}$	$[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$	$[Ni(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$
$3A_{2g}(F) \rightarrow$			$3B_{1g} \rightarrow$					
$3T_{2g}(F)$			$3E_g$					
			$3B_{2g}$					
$3T_{1g}(F)$	15132.0	17488.5	$3E_g^b$	15743.0	16424.1	16447.1	17093.7	17351.0
			$3A_{2g}^a$	14880.7	15228.8	16194.0	15980.2	16951.9
$3T_{1g}(P)$	25365.7	28144.2	$3E_g^c$	25869.2	26501.3	27001.7	27317.3	27650.4
			$3A_{2g}^b$	25638.7	26327.2	26178.1	27270.8	27582.9
B	840.5	840.2	B	843.0	837.0	833.0	839.0	833.0
Dq	- 929.7	- 1101.0	Dq	-939.0	-981.0	-1175.0	-1077.0	-1095.0
			Ds	325.0	410.0	- 20.0	361.0	110.0
			Dt	-20.0	-23.0	270.0	49.0	30.0
			r.m.s.	57.3	58.7	52.0	55.0	54.3

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, gdyby w układzie pojawiały się tylko izomery trans tych kompleksów. Wartość parametru Dq^t (tab.28) znacznie jednak wzrasta (co do wartości bezwzględnej) dla kompleksu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ i znacznie maleje (co do wartości bezwzględnej) dla kompleksu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Świadczy to odpowiednio o wzroście i zmniejszeniu siły ekwatorialnego pola ligandów. Jest to przypuszczalnie związane z pojawieniem się izomeru cis dla obu kompleksów.

Odpowiedni wzrost i zmniejszenie siły ekwatorialnego pola ligandów dla kompleksów cis jest zgodne z przewidywaniami poczynionymi na podstawie szeregu spektrochemicznego (H_2O leży „bliżej” w szeregu niż NH_3). Stosując regułę średniego otoczenia dla ekwatorialnego pola można oszacować przybliżoną wartość parametru Dq^t dla kompleksów $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ i $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ w przypadku, gdyby w roztworze pojawiały się tylko formy cis obu kompleksów. Wartości te wynoszą odpowiednio -972 cm^{-1} i -1058 cm^{-1} . Wyznaczona wartość Dq^t dla pierwszego kompleksu (-981 cm^{-1} - tab.28) jest niewiele większa (co do wartości bezwzględnej) od oszacowanej z reguły średniego otoczenia. Biorąc pod uwagę błąd, którym obarczone jest widmo oraz przybliżony charakter reguły średniego otoczenia, można przyjąć, że w roztworze praktycznie pojawia się tylko izomer cis kompleksu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.

Dla kompleksu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ wyznaczony parametr Dq^t (-1077 cm^{-1} - tab.28) jest większy (co do wartości bezwzględnej) od oszacowanego z reguły średniego otoczenia. Oznacza to wzmocnienie siły pola ekwatorialnego w stosunku do przewidywanej dla izomeru cis. Wynika to przypuszczalnie z obecności w roztworze izomeru

trans tego kompleksu. Potwierdzałoby to wcześniej wysuniętą hipotezę dotyczącą obecności w roztworach równowagowych badanego układu formy cis i trans kompleksu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

Dla kompleksu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ wyznaczona wartość parametru D_q^t znacznie przekracza granice przedziału wartości parametru D_q^0 dla form skrajnych $(-1101.0\text{cm}^{-1}, -929.7\text{cm}^{-1})$. Może to świadczyć o tym, że założona symetria D_{4h} niewystarczająco dokładnie opisuje ten kompleks. Założenie jednak właściwej dla kompleksu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ symetrii C_{2v} związane by było z uwzględnieniem w rozkładach dodatkowych rozszczepień pasm. Dla widm w roztworach podejście takie jest niemożliwe ze względu na trudności w oszacowaniu parametrów początkowych trzech bardzo mocno nakładających się pasm. Dodatkową trudnością jest duży błąd, którym obarczone jest widmo. W takim wypadku dużo lepsze rezultaty powinno dać zastosowanie do interpretacji modelu O_h , gdzie trzy mocno nakładające się pasma przybliżane są jednym pasmem, niż modelu D_{4h} , gdzie trzy mocno nakładające się pasma przybliżane są dwoma pasmami.

Porównanie wyników w tab. 25 i tab. 28 potwierdza tę hipotezę: parametr D_q^0 (model O_h) ma wartość zgodną z przewidzianą przez regułę średniego otoczenia. Parametry pola krystalicznego dla tego kompleksu przy modelu D_{4h} należy więc traktować jako bardzo przybliżone. To, że zastosowanie modelu D_{4h} dla kompleksów cis - $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ i cis - $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ dało bardzo dobre rezultaty może być związane z nieznacznym odkształceniem od symetrii tetragonalnej dla tych kompleksów.

W teorii pola krystalicznego parametry D_q^t , D_s , D_t zależą od wyboru osi kwantyzacji [138]. W symetrii tetragonalnej osią kwan-

tyzacji jest oś czterokrotna (o najwyższej krotności). Z tego powodu oś ta dla kompleksu ML_5I może być obrócona o 90° w stosunku do osi kwantyzacji dla kompleksu MLI_5 . Analogiczna sytuacja występuje dla kompleksów $trans-ML_4I_2$ i $trans-ML_2I_4$, a także dla ich odpowiedników *cis*, ze względu na przyjęty model D_{4h} (C_{4v}) kompleksów mieszanych. Ta niedogodność teorii pola krystalicznego powoduje, że odpowiednie parametry D_q^t , D_s , D_t dla kompleksów bliskich formie nieskompleksowanej są nieporównywalne z parametrami dla kompleksów bliskich formie całkowicie skompleksowanej. Przykładowo, gdyby przyjąć, że pierwsza wymieniona cząsteczka amoniaku leży na osi kwantyzacji stałej dla wszystkich badanych kompleksów, parametr D_q^t dla kompleksu $[Ni(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ powinien wynosić w przybliżeniu -1058 cm^{-1} (reguła średniego otoczenia). W rzeczywistości wynosi on około -1100 cm^{-1} .

Zmiana znaku z ujemnego na dodatni parametru D_t dla kolejnych kompleksów świadczy o przejściu od skróconego oktaedru do oktaedru wydłużonego. Efekt ten jest zgodny z przewidywaniami poczynionymi na podstawie szeregu spektrochemicznego ligandów.

IV.5.2. Układy kompleksujące $Ni^{2+} - H_2O - en$ i $Ni^{2+} - (H_2O + etanol) - en$.

W celu zmierzenia widm mieszanin kompleksów następczych dla różnych stężeń czynnika kompleksującego napełniono 0.05M roztworem $Ni(NO_3)_2$ w wodzie 11 kolb po 50 cm^3 roztworu w każdej. Następnie do 10 kolb dodano kolejno następujące objętości etylenodwuaminy (układ $Ni^{2+} - H_2O - en$): 0.018 cm^3 , 0.026 cm^3 , 0.038 cm^3 , 0.07 cm^3 , 0.12 cm^3 , 0.24 cm^3 , 0.38 cm^3 , 0.5 cm^3 , 0.8 cm^3 , 1.0 cm^3 .

W ten sam sposób przygotowano roztwory, w których rozpuszczalnikiem była mieszanina wody i etanolu w proporcjach odpowiednio 10% i 90% (układ $\text{Ni}^{2+} - (\text{H}_2\text{O} + \text{etanol}) - \text{en}$).

Przygotowane roztwory odstawiono dla ustalenia się równowag.

Po paru dniach zmierzono w zakresie $12000 \text{ cm}^{-1} - 30000 \text{ cm}^{-1}$ widma wszystkich roztworów termostatując uprzednio roztwory w temperaturze 25°C . Analizowano 111-punktowe widma.

A. Wyznaczanie liczby składników w układach.

Ponieważ widma odpowiednich roztworów w dwóch omawianych układach nie różniły się praktycznie od siebie przeprowadzono przykładowo analizę liczby składników dla układu $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{en}$. Wyniki tej analizy przedstawiono w tabeli. 29.

Trzy spośród czterech testów wskazują na obecność w roztworach czterech form. Można więc przyjąć, że w układzie pojawiają się cztery składniki, które przypuszczalnie odpowiadają kompleksom $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni} \cdot \text{en}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Ni} \cdot \text{en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, $[\text{Ni} \cdot \text{en}_3]^{2+}$.

B. Analiza układów.

W celu uzyskania danych do symulacji przybliżonych kształtów widm form pośrednich w badanych układach rozłożono na pasma składowe widma form skrajnych. Ponieważ widmo kompleksu $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ w wodzie zostało rozłożone w trakcie badania układu kompleksującego $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$, wyniki tego rozkładu wykorzystano w obecnej analizie. W badaniach omawianych układów przyjęto za właściwą interpretację II akwojonu niklu (par. IV.5.1.B).

Tabela 29. Wyniki analizy liczby składników w układzie Ni^{2+} - H_2O - en.

k	λ_k	$G(\lambda_k)$	RSD	RSDR	IE	100 • IND
1	4704.820	0.15982	1.21495	0.00916	0.45921	3.37487
2	763.699	0.33237	0.49389	0.01003	0.26400	1.97557
3	117.200	0.30201	0.10915	0.01122	0.07146	0.68220
4	4.644	0.40875	0.02015	0.01295	0.01523	0.22392
5	0.093	0.23122	0.01196	0.01586	0.01011	0.29906
6	0.021	0.45134	0.00866	0.02263	0.00820	0.88604

Zmierzone widma dla roztworów o dwóch największych stężeniach etylenodwuaminy nie różnią się praktycznie między sobą, przyjęto więc, że przedostatnie widmo pochodzi od kompleksu $[\text{Ni en}_3]^{2+}$. Wyznaczone na podstawie rozkładu energie przejść spinowo-dozwolonych dla tego kompleksu (tab.30,32) są zgodne z danymi literaturowymi [139,140,143,153,157,158], co potwierdza słuszność założenia. W tabelach 30,31,32 podano wyniki rozkładu widm kompleksów $[\text{Ni en}_3]^{2+}$ w wodzie oraz $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ i $[\text{Ni en}_3]^{2+}$ w mieszaninie wody i etanolu. Pasmo położone poniżej 12000 cm^{-1} przybliża pasmo poza zakresem pomiarowym. W tab. 30,31,32 podano także parametry pola krystalicznego dla tych kompleksów (wyznaczone na podstawie dwóch energii przejść spinowo-dozwolonych). Na rysunku 16 pokazano przykładowo rozłożone na pasma składowe widmo kompleksu $[\text{Ni en}_3]^{2+}$.

Rysunek 17 przedstawia wyznaczone widma wszystkich form w układzie $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{en}$. Ponieważ widma w układzie $\text{Ni}^{2+} - (\text{H}_2\text{O} + \text{etanol}) - \text{en}$ różnią się nieznacznie od widm w układzie $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{en}$, nie przedstawiono ich na osobnym rysunku.

W tabelach 33,34 podano wyznaczone energie przejść oraz parametry pola krystalicznego (model O_h) dla poszczególnych kompleksów dwóch badanych układów. Wartości energii przejść spinowo-dozwolonych są zgodne z podanymi dla $[\text{Ni en}(\text{H}_2\text{O})_4] [\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3)_2]^{2+} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3)_2^{2-}$ - reszta kwasu naftalenodwusulfonowego) przez Ballhausena [159] (15625 cm^{-1} , 27027 cm^{-1}) i dla $[\text{Ni en}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ przez Shamsuddina i Wilkina [160] (16000 cm^{-1} , 26882 cm^{-1}) oraz wartościami dla roztworu $[\text{Ni en}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ w wodzie podanymi przez Farago i James'a [158] (17400 cm^{-1} , 28100 cm^{-1}). Interesują-

Tabela 30. Parametry pasm d-d oraz parametry pola krystalicznego dla $[\text{Ni en}_3]^{2+}$ w wodzie.

	$\left[\frac{\text{EXT}}{\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}}} \right]$	$\left[\frac{\text{X}\phi}{\text{cm}^{-1}} \right]$	$\left[\frac{\text{WDT}}{\text{cm}^{-1}} \right]$	Siła oscylatora
${}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$				
${}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$	5.045	11920.8	1286.5	$5.9676 \cdot 10^{-5}$
${}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$	6.270	18421.6	1615.5	$9.3132 \cdot 10^{-5}$
${}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$	7.716	28996.7	1718.9	$1.2196 \cdot 10^{-4}$
${}^1\text{E}_g(\text{D})$	0.531	12870.7	2265.1	$1.1070 \cdot 10^{-5}$
${}^1\text{A}_{1g}(\text{G})$	0.338	21716.8	970.2	$3.0157 \cdot 10^{-6}$
${}^1\text{T}_{2g}(\text{D})$	0.547	24386.7	1767.7	$8.8907 \cdot 10^{-6}$
${}^1\text{T}_{1g}(\text{G})$	0.488	29125.0	1365.0	$6.1208 \cdot 10^{-6}$

RMS = 0.34 %

$\text{D}_q^0 = -1188.7 \text{ cm}^{-1}$, $\text{B} = 783.9 \text{ cm}^{-1}$, $\text{C} = 3527.6 \text{ cm}^{-1}$, $\text{C/B} = 4.50$

Tabela 31. Parametry pasm d-d oraz parametry pola krystalicznego dla $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ w mieszaninie wody i etanolu.

	EXT $\left[\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$	X ϕ $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	WDT $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	Siła oscylatora
${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \rightarrow$				
${}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$				
${}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$	1.763	14969.7	1255.2	$2.0347 \cdot 10^{-5}$
${}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$	5.167	25174.0	1402.3	$6.6625 \cdot 10^{-5}$
${}^1\text{E}_g(\text{D})$	1.531	13254.5	956.7	$1.3470 \cdot 10^{-5}$
${}^1\text{A}_{1g}(\text{G})$	0.230	21666.1	756.9	$1.6042 \cdot 10^{-6}$
${}^1\text{T}_{2g}(\text{D})$	0.046	22822.5	1111.6	$4.7049 \cdot 10^{-7}$
${}^1\text{T}_{1g}(\text{G})$	0.618	26822.3	3075.8	$1.7464 \cdot 10^{-5}$

RMS = 0.66 %

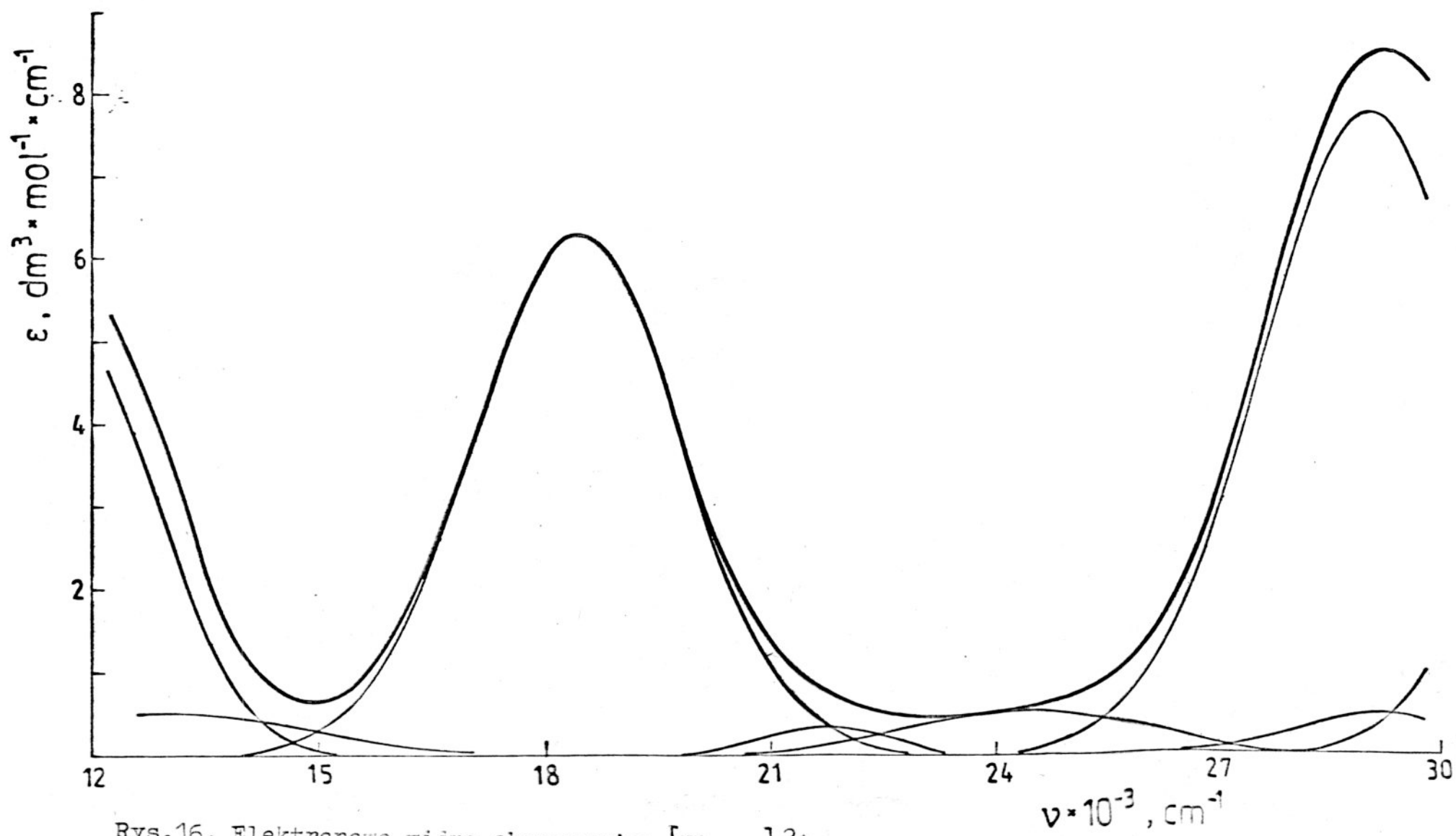
$\text{D}_q^0 = -918.4 \text{ cm}^{-1}$, $\text{B} = 839.5 \text{ cm}^{-1}$, $\text{C} = 3609.7 \text{ cm}^{-1}$, $\text{C/B} = 4.30$

Tabela 32. Parametry pasm d-d oraz parametry pola krystalicznego dla $[\text{Ni en}_3]^{2+}$ w mieszaninie wody i etanolu.

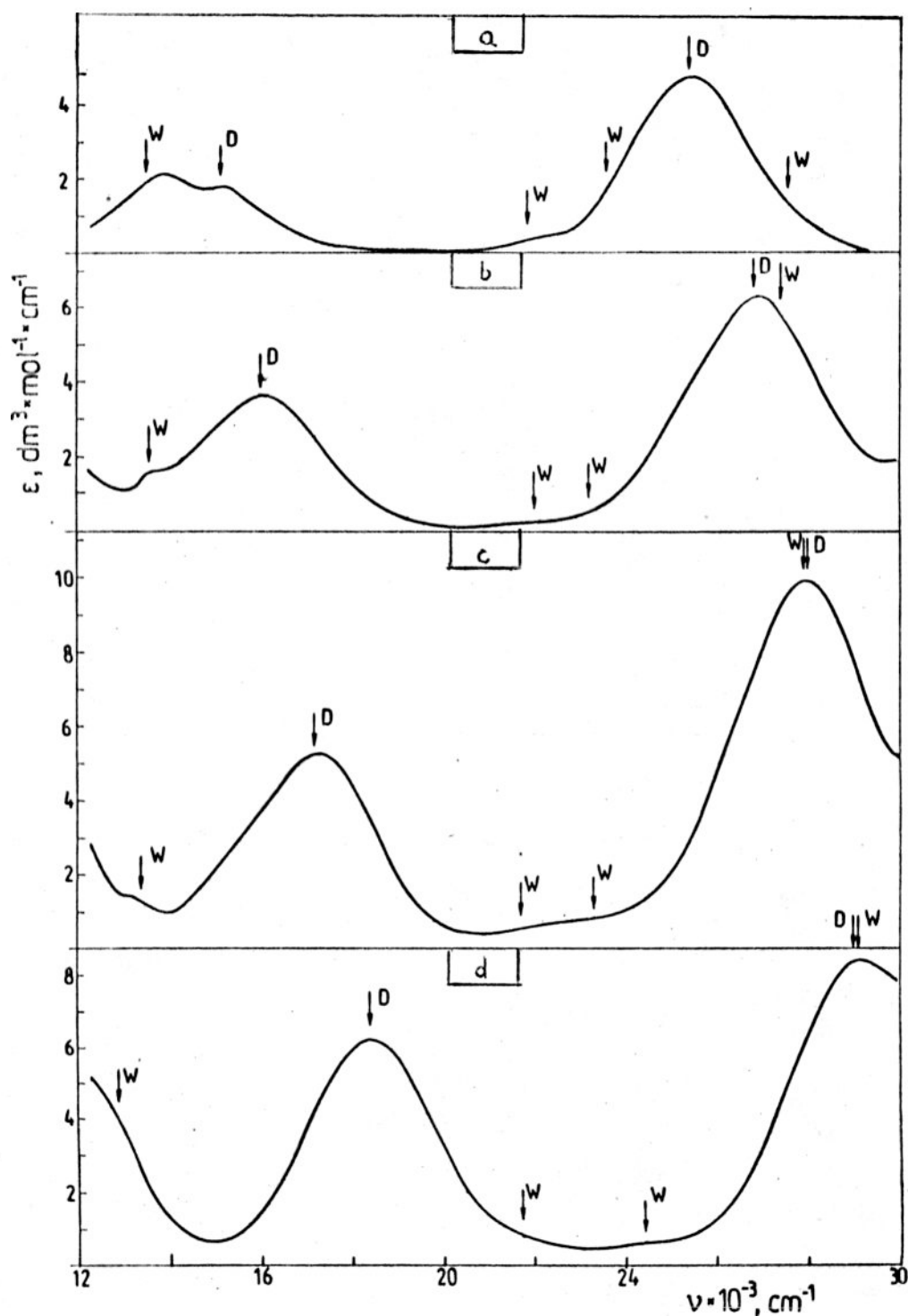
	EXT [$\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$]	$X\phi$ [cm^{-1}]	WDT [cm^{-1}]	Sila oscylatora
${}^3\text{A}_{2g}(\text{F}) \longrightarrow$				
${}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$	5.284	11908.1	1285.2	$6.2448 \cdot 10^{-5}$
${}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$	6.419	18397.6	1630.3	$9.6226 \cdot 10^{-5}$
${}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$	8.260	28975.5	1684.3	$1.2792 \cdot 10^{-4}$
${}^1\text{E}_g(\text{D})$	0.515	13039.4	2137.3	$1.0116 \cdot 10^{-5}$
${}^1\text{A}_{1g}(\text{G})$	0.351	21690.6	979.4	$3.1651 \cdot 10^{-6}$
${}^1\text{T}_{2g}(\text{D})$	0.643	24336.9	1922.5	$1.1366 \cdot 10^{-5}$
${}^1\text{T}_{1g}(\text{G})$	0.410	28292.7	2673.3	$1.0077 \cdot 10^{-5}$

RMS = 0.34 %

$Dq^0 = -1186.0 \text{ cm}^{-1}$, $B = 786.1 \text{ cm}^{-1}$, $C = 3443.3 \text{ cm}^{-1}$, $C/B \ 4.38$



Rys.16. Elektronowe widmo absorpcyjne $[\text{Ni en}_3]^{2+}$.



Rys.17. Elektronowe widma absorpcyjne kolejnych form w układzie $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{en}$: a) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, b) $[\text{Ni en}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, c) $[\text{Ni en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, d) $[\text{Ni en}_3]^{2+}$. D, W - przejście d-d, odpowiednio spinowo-dozwolone i spinowo-wzbronione (dla modelu O_h).

Tabela 33. Wyznaczone energie przejść oraz parametry pola krystalicznego (model O_h) dla składników układu $Ni^{2+} - H_2O - en$ (RMS podano w %, C/B jest bezwymiarowe, wartości pozostałych parametrów podano w cm^{-1}).

	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	$[Ni en(H_2O)_4]^{2+}$	$[Ni en_2(H_2O)_2]^{2+}$	$[Ni en_3]^{2+}$
$3A_{2g}(F) \rightarrow 3T_{2g}(F)$				
$3T_{1g}(F)$	15132.0	16039.9	17186.7	18421.6
$3T_{1g}(P)$	25365.7	26807.1	27968.3	28996.7
$1E_g(D)$	13441.1	13611.9	13373.7	12870.7
$1A_{1g}(G)$	21851.7	22013.1	21684.2	21716.8
$1T_{2g}(D)$	23570.6	23179.2	23439.9	24386.7
$1T_{1g}(G)$	27541.7	27458.4	27938.8	29125.0
RMS	0.55	0.75	0.86	0.34
Dq^0	- 929.7	- 986.8	-1073.1	-1188.7
B	840.5	882.8	864.1	783.9
C	3790.7	3416.6	3274.8	3527.6
C/B	4.51	3.87	3.79	4.50

Tabela 34. Wyznaczone energie przejść oraz parametry pola krystalicznego (model O_h) dla składników układu $Ni^{2+}-(H_2O + etanol) -en$ (RMS podano w %, C/B jest bezwymiarowe, wartości pozostałych parametrów podano w cm^{-1}).

	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	$[Ni en(H_2O)_4]^{2+}$	$[Ni en_2(H_2O)_2]^{2+}$	$[Ni en_3]^{2+}$
$^3A_{2g}(F) \longrightarrow$				
$^3T_{2g}(F)$				
$^3T_{1g}(F)$	14969.7	16004.6	17119.3	18397.6
$^3T_{1g}(P)$	25174.0	26755.9	27928.6	28975.5
$^1T_g(D)$	13254.5	13115.4	13427.1	13039.4
$^1A_{1g}(G)$	21666.1	21551.9	22082.2	21690.6
$^1T_{2g}(D)$	22822.5	23464.9	23523.1	24336.9
$^1T_{1g}(G)$	26822.3	27718.2	27558.7	28292.7
RMS	0.66	0.69	1.03	0.34
Dq^0	-918.4	-984.5	-1067.2	-1186.0
B	839.5	881.7	868.9	786.1
C	3609.7	3421.0	3301.7	3443.3
C/B	4.30	3.88	3.80	4.38

cym jest fakt, że dla kryształu $[\text{Ni en}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ cząsteczki wody znajdują się w pozycji trans [158], dopiero w roztworze wodnym zajmują bardziej stabilną dla jonu $[\text{Ni en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ pozycją cis [140]. Podobnie zachowuje się kompleks $[\text{Ni en}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$ [158, 161]. Dalsza analiza badanych układów potwierdzi pozycję cis cząsteczek H_2O dla kompleksu $[\text{Ni en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ w wodzie.

Energie przejść spinowo-dozwolonych oraz parametr Dq^0 (tab. 33, 34) zmieniają się dla obu układów w przybliżeniu tak jak odpowiednie wartości przewidziane przez regułę średniego otoczenia. Zmiany parametru B są natomiast niezgodne z tą regułą. Jest to przypuszczalnie związane z nieadekwatnością modelu O_h dla kompleksów następczych w badanych układach. Hipoteza ta zostanie potwierdzona w trakcie dalszej analizy.

Porównując energie przejść spinowo-dozwolonych oraz parametr Dq^0 odpowiednich kompleksów w dwóch badanych układach można stwierdzić wyraźne zmiany tych parametrów tylko dla akwojonu niklu. Zmiany te są zgodne z przewidywaniami Barteckiego i Stelmaszka [162] na podstawie których parametr Dq^0 powinien się zmniejszać (co do wartości bezwzględnej) wraz ze zmniejszaniem się stałej dielektrycznej rozpuszczalnika; dla wody wynosi ona 79.6, dla zadanej mieszaniny etanolu i wody 37.8. Dla pozostałych kompleksów parametr Dq^0 zmienia się w odpowiednim kierunku, jednak dzieje się to w granicy błędu metody. Brak istotnej zmiany parametru Dq^0 dla tych kompleksów może być związany z obecnością w roztworach wolnej etylenodwuaminy (w roztworze, w którym jest obecny tylko akwojon niklu, nie ma etylenodwuaminy), która ze względu na swe silne własności kompleksotwórcze może się gromadzić wokół omawianych

kompleksów osłabiając w ten sposób wpływ rozpuszczalnika.

W tabelach 35 i 36 podano parametry pasm dla wyznaczonych widm kompleksów następczych w układach kompleksujących $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O-en}$ i $\text{Ni}^{2+}\text{-(H}_2\text{O+etanol)-en}$ (przy założeniu modelu $D_{4h}(C_{4v})$). Pasma położone poniżej 12000 cm^{-1} przybliża pasma poza zakresem pomiarowym (odpowiadające przejściom ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g^a$, ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3B_{2g}$). Wartość parametru dopasowania RMS jest dla wszystkich przypadków niższa od tej samej wartości przy modelu O_h (tab. 33 i 34). Świadczy to o większej przydatności modelu $D_{4h}(C_{4v})$ dla opisu badanych kompleksów mieszanych.

Na rysunkach 18 i 19 przedstawiono rozłożone na pasma składowe (symetria $D_{4h}(C_{4v})$) wyznaczone widma kompleksów $[\text{Ni en}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ i $[\text{Ni en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ w wodzie. Ze względu na podobieństwo widm z rys. 18 i 19 do widm odpowiednich kompleksów w mieszaninie etanolu i wody nie przedstawiono tych ostatnich na osobnych rysunkach.

W tabelach 37 i 38 podano przyporządkowane odpowiednim termom energie przejść spinowo-dozwolonych oraz wyznaczone parametry pola krystalicznego (model $D_{4h}(C_{4v})$) dla wszystkich kompleksów pojawiających się w badanych układach kompleksujących.

Parametr B dla kompleksów w obu układach ma wartości (tab. 37 i 38) bliskie przewidzianym przez regułę średniego otoczenia: 815 cm^{-1} dla $[\text{Ni en}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ i 800 cm^{-1} dla $[\text{Ni en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Jest to wynik znacznie lepszy od uzyskanego przy założeniu modelu O_h dla odpowiednich kompleksów w badanych układach (tab. 33 i 34), co potwierdza adekwatność symetrii D_{4h} dla badanych kompleksów.

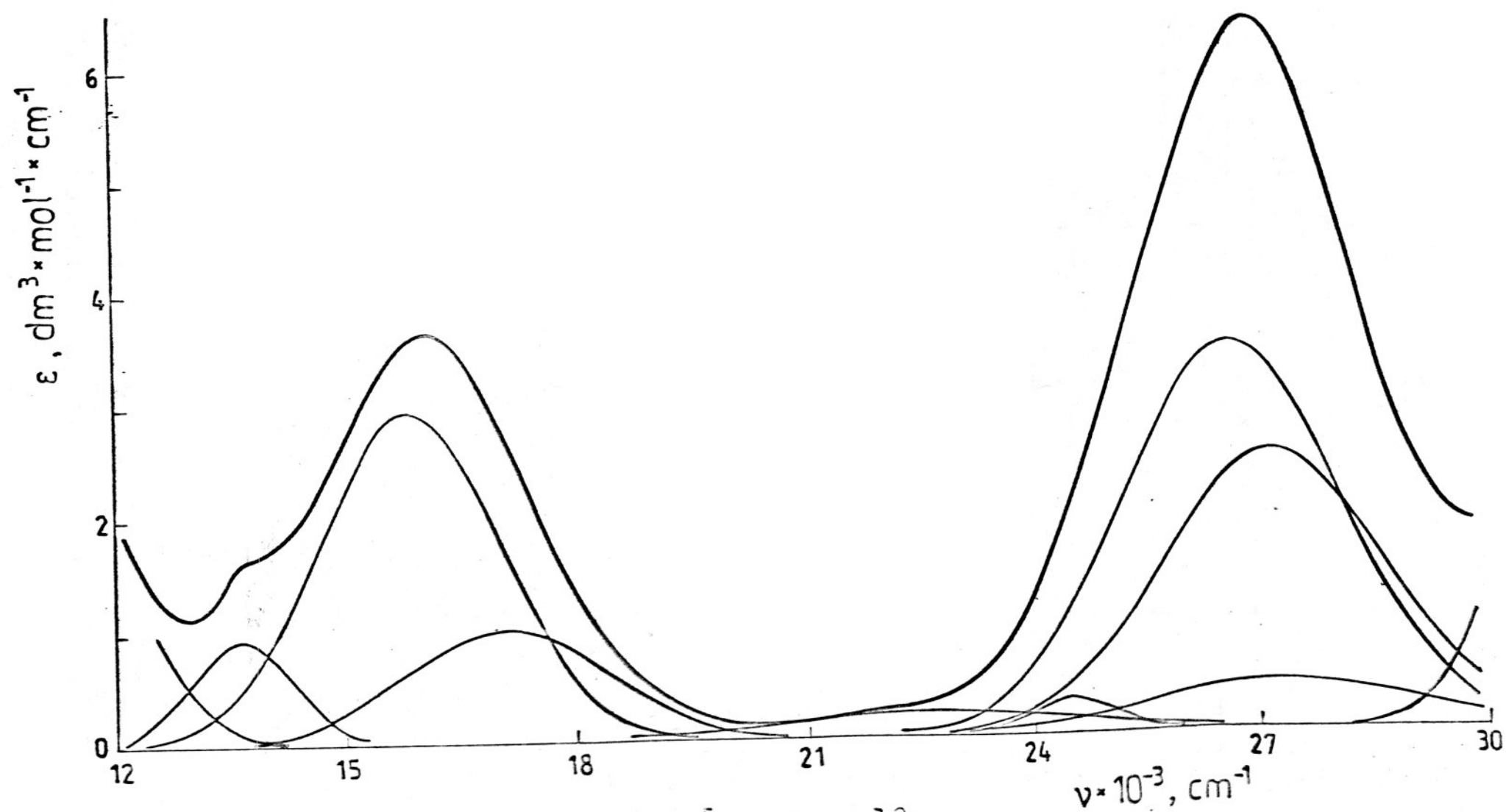
Porównanie wartości parametrów Dq_t dla odpowiednich kompleksów (tab. 37, 38) z wartościami przewidzianymi na podstawie reguły średniego otoczenia (przy założeniu obecności w roztworach tylko

Tabela 35. Wyznaczone z rozkładu parametry pasm d-d poszczególnych kompleksów mieszanych w układzie $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{en}$ (model $D_{4h} (C_{4v})$).

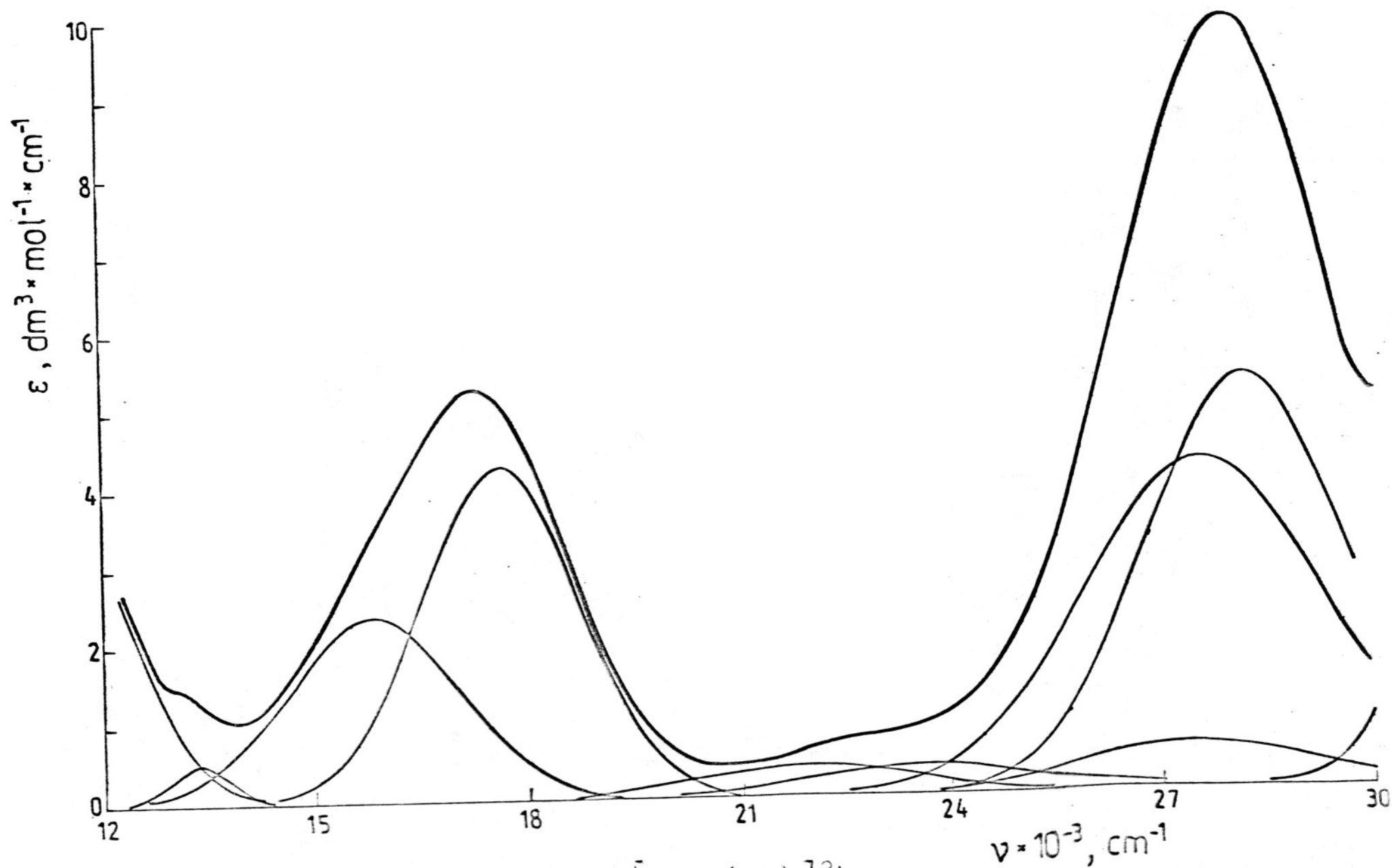
$[\text{Ni en}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$				$[\text{Ni en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$			
$\left[\frac{\text{EXT}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$	$\left[\frac{\text{X}\phi}{\text{cm}^{-1}} \right]$	$\left[\frac{\text{WDT}}{\text{cm}^{-1}} \right]$	Siła oscylatora	$\left[\frac{\text{EXT}}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$	$\left[\frac{\text{X}\phi}{\text{cm}^{-1}} \right]$	$\left[\frac{\text{WDT}}{\text{cm}^{-1}} \right]$	Siła oscylatora
8.080	10053.0	1455.8	$1.0667 \cdot 10^{-4}$	6.487	10802.4	1340.8	$7.9671 \cdot 10^{-5}$
0.938	13673.2	784.5	$6.7686 \cdot 10^{-6}$	0.500	13381.4	492.2	$2.2542 \cdot 10^{-6}$
2.957	15856.4	1363.4	$3.7098 \cdot 10^{-5}$	2.358	15835.2	1417.3	$3.0612 \cdot 10^{-5}$
1.005	17099.9	1527.1	$1.4105 \cdot 10^{-5}$	4.242	17619.1	1272.1	$4.9429 \cdot 10^{-5}$
0.231	22748.5	2158.5	$4.5930 \cdot 10^{-6}$	0.398	21999.6	1887.3	$6.8804 \cdot 10^{-6}$
0.290	24533.8	725.0	$1.9300 \cdot 10^{-6}$	0.378	23740.3	1873.7	$6.4876 \cdot 10^{-6}$
3.437	26640.4	1661.5	$5.2514 \cdot 10^{-5}$	4.221	27580.4	1937.9	$7.4927 \cdot 10^{-5}$
2.474	27186.5	1674.5	$3.8090 \cdot 10^{-5}$	5.288	28201.5	1612.6	$7.8111 \cdot 10^{-5}$
0.424	27320.6	2073.4	$8.0783 \cdot 10^{-6}$	0.562	27584.4	1948.4	$1.0030 \cdot 10^{-5}$
RMS = 0.55 %				RMS = 0.36 %			

Tabela 36. Wyznaczone z rozkładu parametry pasm d-d poszczególnych kompleksów mieszanych w układzie $\text{Ni}^{2+} - (\text{H}_2\text{O} + \text{etanol}) - \text{en}$ (model $D_{4h} (C_{4v})$).

$[\text{Ni en}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$				$[\text{Ni en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$			
EXT $\left[\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$	XØ $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	WDT $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	Siła oscylatora	EXT $\left[\frac{\text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \right]$	XØ $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	WDT $\left[\text{cm}^{-1} \right]$	Siła oscylatora
7.678	10099.0	1507.8	$1.0645 \cdot 10^{-4}$	6.137	10794.9	1340.7	$7.5656 \cdot 10^{-5}$
1.104	13601.4	800.7	$8.1290 \cdot 10^{-6}$	0.508	13364.7	454.9	$2.1247 \cdot 10^{-6}$
3.149	15751.2	1369.5	$3.9656 \cdot 10^{-5}$	2.388	15751.0	1456.3	$3.1983 \cdot 10^{-5}$
1.144	16934.2	1537.7	$2.0412 \cdot 10^{-5}$	4.139	17554.8	1241.3	$4.7245 \cdot 10^{-5}$
0.190	21929.3	3358.0	$6.1835 \cdot 10^{-6}$	0.329	21977.2	1568.8	$4.7436 \cdot 10^{-6}$
0.169	22250.2	3679.8	$5.7216 \cdot 10^{-6}$	0.188	23246.7	932.7	$1.6083 \cdot 10^{-6}$
3.450	26503.2	1657.7	$5.2652 \cdot 10^{-5}$	4.147	27475.5	1955.9	$7.4582 \cdot 10^{-5}$
2.943	27104.7	1598.3	$4.3251 \cdot 10^{-5}$	5.099	28166.8	1677.5	$7.8656 \cdot 10^{-5}$
0.443	27209.6	2959.8	$1.2054 \cdot 10^{-5}$	0.471	27810.8	2563.8	$1.1096 \cdot 10^{-5}$
RMS = 0.58 %				RMS = 0.28 %			



Rys.18. Elektronowe widmo absorpcyjne $[\text{Ni en}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.



Rys.19. Elektronowe widmo absorpcyjne $[\text{Ni}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$.

Tabela 37. Wyznaczone energie przejść spinowo-dozwolonych i parametry pola krystalicznego (model D_{4h} (C_{4v})) dla składników układu $Ni^{2+} - H_2O - en$ (wartości parametrów podano w cm^{-1}).

	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	$[Ni en_3]^{2+}$		$[Ni en(H_2O)_4]^{2+}$	$[Ni en_2(H_2O)_2]^{2+}$
$3A_{2g}(F) \rightarrow 3T_{2g}(F)$			$3E_g \rightarrow$		
			$3E_g$		
			$3E_{2g}$		
$3T_{1g}(F)$	15132.0	18421.6	$3E_g$	15856.4	15835.2
			$3A_{2g}$	17099.9	17619.1
$3T_{1g}(P)$	25365.7	28996.7	$3E_g$	26640.4	27580.4
			$3A_{2g}$	27186.5	28201.5
B	840.5	783.9	B	827.0	812.0
D_q^0	-929.7	-1188.7	D_q^t	-996.0	-1130.0
			Ds	-665.0	-1148.0
			Dt	- 40.0	125.0
			r.m.s.	58.8	58.4

Tabela 38. Wyznaczone energie przejść spinowo-dozwolonych i parametry pola krystalicznego (model D_{4h} (C_{4v})) dla składników układu $Ni^{2+} - (H_2O + etanol) - en$ (wartości parametrów podano w cm^{-1}).

	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	$[Ni en_3]^{2+}$		$[Ni en(H_2O)_4]^{2+}$	$[Ni en_2(H_2O)_2]^{2+}$
${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$			${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g^a$		
			${}^3B_{2g}$		
${}^3T_{1g}(P)$	14969.7	18397.6	${}^3E_g^b$	15751.2	15751.0
			${}^3A_{2g}^a$	16934.2	17554.8
${}^3T_{1g}(P)$	25174.0	28975.5	${}^3E_g^c$	26503.2	27475.5
			${}^3A_{2g}^b$	27104.7	28166.8
B	839.5	786.1	B	830.0	813.0
Dq	-918.4	-1186.0	Dq^t	-988.0	-1121.0
			Ds	-648.0	-1144.0
			Dt	-35.0	118.0
			r.m.s.	56.3	57.9

izomerów *cis*) dla ekwatorialnego pola ligandów (ok. -994 cm^{-1} i -1124 cm^{-1} dla układu $\text{Ni}^{2+}\text{-H}_2\text{O-en}$ oraz ok. -985 cm^{-1} i -1119 cm^{-1} dla układu $\text{Ni}^{2+}\text{-(H}_2\text{O + etanol)-en}$) świadczy o obecności w roztworach tylko izomerów *cis* badanych kompleksów mieszanych. Dla kompleksu $[\text{Ni en (H}_2\text{O)}_4]^{2+}$ jest to oczywiste ze względu na wybór osi kwantyzacji (model D_{4h}), natomiast dla kompleksu $[\text{Ni en}_2(\text{H}_2\text{O)}_2]^{2+}$ potwierdza przewidywania Jørgensena [140] i obserwacje Parago i James'a [158].

Zmiana znaku z ujemnego na dodatni parametru D_t dla kolejnych kompleksów w obu układach (tab. 37,38) świadczy o przejściu od skróconego oktaedru do oktaedru wydłużonego. Jest to zgodne z przewidywaniami poczynionymi na podstawie szeregu spektrochemicznego ligandów.

Ponieważ zastosowanie modelu D_{4h} dla kompleksów $[\text{Ni en(H}_2\text{O)}_4]^{2+}$ i $[\text{Ni en}_2(\text{H}_2\text{O)}_2]^{2+}$ dało bardzo dobre wyniki (mimo rzeczywistej symetrii C_{2v}) można przypuszczać, że odkształcenie związane z obniżeniem symetrii jest niewielkie i nie wpływa w istotny sposób na kształty obserwowanych pasm.

Porównując parametry D_q^t , D_s , D_t odpowiednich kompleksów w badanych układach można stwierdzić zgodność z kierunkiem zmian tych parametrów przewidzianym przez Barteckiego i Stelmaszka [162] dla rozpuszczalników o różnej stałej dielektrycznej. Podobnie jak dla interpretacji O_h badanych kompleksów, efekt ten jest na tyle mały, że można go przypisać także błędowi. Brak istotnych zmian parametrów D_q^t , D_s , D_t może być związany (jak już wcześniej wspomniano) z obecnością w roztworach ^{wolnej} etylenodwuaminy, która ze względu na swe własności kompleksotwórcze może się gromadzić wokół badanych kompleksów osłabiając w ten sposób wpływ rozpuszczalnika.

V. STRESZCZENIE PRACY I WNIOSKI

W pracy zaproponowano metodę analizy mieszanin kompleksów następnych łączącą teorię fizykochemiczną (teorię pola krystalicznego) z rozkładem widm mieszanin na pasma składowe. Opracowano procedury nastawione na wyznaczenie nadającego się do analizy widma każdego z kompleksów następnych. Obliczenia dla układu teoretycznego (symulowanego) oraz dla układów rzeczywistych prowadzono na mikrokomputerze MERA 60D. Wszystkie niezbędne w analizie procedury zaprogramowano w języku FORTRAN IV.

1) W części teoretycznej pracy dokonano przeglądu danych literaturowych dotyczących spektroskopowych metod analizy mieszanin związków chemicznych. Sformułowano następujące założenia obowiązujące w tej analizie:

- każdy związek posiada w badanym zakresie spektralnym charakterystyczne dla siebie widno,
- na kształt widma mieszaniny nie ma wpływu obecność innych składników,
- można tak dobrać warunki pomiaru, że spełnione jest prawo Beera, tzn. że widno mieszaniny jest sumą widm poszczególnych składników ze współczynnikami stężeń,
- dla większości układów można założyć, że podczas rejestrowania widma nie zachodzą w układzie żadne zmiany, tzn. nie przebiega w nim żadna reakcja lub jest ona na tyle wolna, że można zaniedbać wynikające z niej zmiany stężeń, czy też pojawianie się nowych związków.

Badanie widm mieszanin podzielono na dwa etapy:

- wyznaczanie liczby składników w mieszaninie,
- właściwa analiza mieszaniny.

2) Metody wyznaczania liczby składników w mieszaninie podzielono na dwie klasy:

- metody wymagające znajomości błędu eksperymentalnego ,
- metody nie wymagające znajomości błędu eksperymentalnego.

Stwierdzono, że problem znajdowania liczby składników w mieszaninie nie jest dotychczas w pełni rozwiązany. Świadczy o tym duża liczba proponowanych metod oraz brak zdecydowania autorów co do ich wyboru. Ze względu na jednoznaczność wyników oraz przydatność do zastosowania w automatycznej analizie mieszanin, spośród metod wymagających znajomości błędu eksperymentalnego wyróżniono (par. II.1.2):

- metodę stosującą funkcję RSD (Residual Standard Deviation),
- metodę stosującą nieobciążony estymator błędu macierzy pomiarowej A ,
- metodę stosującą funkcję χ^2 ,
- metodę stosującą estymator błędu wartości własnej macierzy $D = AA^T$,

a spośród metod nie wymagających znajomości błędu eksperymentalnego

- metodę stosującą empiryczną funkcję IND (Indicator),

Podkreślono, że ze względu na zdarzające się różnice wyników dla omówionych metod wskazane jest dla konkretnych danych chemicznych stosowanie kilku metod równocześnie.

3) Dla metod właściwej analizy mieszanin zaproponowano podział związany z wiedzą eksperymentatora o badanym układzie. W związku z tym wyróżniono trzy grupy metod:

- metody dotyczące przypadków, gdy znana jest macierz F widm składników mieszaniny lub macierz $\tilde{C}$ stężeń składników mieszaniny,

- metody dotyczące przypadków, gdy istnieje możliwość parametryzacji elementów nieznanych macierzy,
- metody dotyczące przypadków, gdy macierze F i $\tilde{C}$ nie są znane.

Stwierdzono, że podobnie jak problem znajdowania liczby składników w mieszaninie, problem analizy tej mieszaniny (znajdowanie macierzy F i $\tilde{C}$) nie jest do tej pory w pełni rozwiązany. Nawet przy dużej wiedzy o układzie (znajomość macierzy F lub $\tilde{C}$) błąd eksperymentalny powoduje, że przy większej liczbie składników w mieszaninie analiza taka przestaje być ^{uży}wygodna. Także w nieliniowym zadaniu, jakim jest zwykle problem mieszanin z parametryzowanymi macierzami F lub $\tilde{C}$, możliwa jest analiza mieszanin złożonych tylko z kilku składników. Znacznie trudniejszym problemem jest analiza mieszaniny przy nieznajomości macierzy F i $\tilde{C}$. Pełne rozwiązanie tego problemu jest szczególnie ważne ze względu na zastosowanie w automatycznej analizie mieszanin związków chemicznych, rozpoczynającej się od wyznaczania liczby składników w mieszaninie, a kończącej na ich identyfikacji (np. na podstawie wyznaczonych widm składników mieszaniny). Należy więc podkreślić znaczenie prekursorskich prac dotyczących spektroskopowych metod analizy mieszanin jaką jest metoda Lawtona i Sylvestre [26] (przypadek nieznanych macierzy F i $\tilde{C}$) i metoda Kankare [16] (przypadek parametryzacji macierzy $\tilde{C}$ dla obliczeń równowagowych).

4) Rozważono problem parametryzacji widma składnika mieszaniny kompleksów, nazywany także problemem rozkładu widma na pasma składowe. Wyróżniono następujące podstawowe procedury analizy widma:

- przygotowanie widma do analizy,
- szacowanie parametrów wstępnych do rozkładu widma,

- rozkład widma,
- wyznaczanie parametrów fizykochemicznych.

Przygotowanie widma do analizy obejmuje dyskretyzację, przekształcanie do dogodnej dla analizy postaci oraz filtrację (wygładzanie cyfrowe) widma. Stwierdzono, że do wygładzania widma szczególnie często stosowany jest algorytm Savitzky'ego i Golay'a [93], który daje dobre rezultaty w szerokim zakresie spektralnym.

Przedstawiono krótko zagadnienia związane z szacowaniem parametrów wstępnych do rozkładu widma. Omówiono możliwość zastosowania różniczkowania dla szacowania parametrów wstępnych. Stwierdzono, że metoda analizy różniczkowej może mieć dla tych celów jedynie znaczenie pomocnicze. Podkreślono znaczenie metody analizy widm kompleksów metali przejściowych polegającej na połączeniu zagadnienia określania parametrów początkowych rozkładu z wykorzystaniem teorii pola krystalicznego [94,99-101].

Rozważono problem opisu pojedynczego pasma oraz problem wyboru algorytmu realizującego rozkład widma na pasma składowe. Podkreślono zalety metody najmniejszych kwadratów bez odwracania macierzy, w postaci podanej przez Slavič'a [118].

Omówiono krótko zagadnienia wyznaczania parametrów fizykochemicznych, a szczególnie parametrów pola krystalicznego.

Stwierdzono, że technika analizy elektronowych widm absorpcyjnych kompleksów metali przejściowych oparta na komputerowym rozkładzie widm na pasma składowe stanowi istotny postęp w tego typu badaniach. Daje ona możliwość dokładnego wyznaczenia energii przejść w kompleksach o symetrii O_h i T_d [111], symetrii D_{4h} (C_{4v}) [97,115], a także w kompleksach, których widma dodatkowo charakte-

ryzuja się obecnością w badanym zakresie struktury wibronowej [97]. Dzięki rozwiązaniom opisanym w cytowanych pracach można przeprowadzić analizę tych widm w oparciu o teorie, dla których dokładnie wyznaczone energie przejść są podstawą rozważań. Ponadto możliwe staje się zastosowanie tej techniki do identyfikacji związków kompleksowych w roztworach (np. na podstawie energii przejść). Komputerowy rozkład widma na pasma składowe może być więc metodą analizy mieszanin.

- 5) Omówiono krótko empiryczne prawidłowości dotyczące przejść d-d i parametrów pola krystalicznego, sformułowane na przykład w postaci szeregów ligandów i jonów centralnych czy też reguły średniego otoczenia. Stwierdzono, że mimo przybliżonego charakteru tych prawidłowości mogą być one bardzo pomocne w analizie związków kompleksowych.
- 6) Sformułowano następujące założenia obowiązujące dla proponowanej metody analizy mieszanin kompleksów następczych (pierwsze cztery założenia są odpowiednikami ogólnych założeń obowiązujących dla analizy mieszanin związków chemicznych):
 - każdy kompleks następczy posiada w badanym zakresie spektralnym charakterystyczne dla siebie widmo,
 - obecność innych składników nie ma wpływu na kształt widma składnika mieszaniny kompleksów następczych,
 - można tak dobrać warunki pomiaru, że spełnione jest prawo Beera, tzn. widmo mieszaniny kompleksów następczych jest sumą widm poszczególnych składników ze współczynnikami ułamków molowych,

- podczas rejestrowania widma mieszaniny kompleksów następnych nie zachodzą w układzie żadne zmiany, tzn. równowaga między kompleksami następczymi jest już ustalona, lub ustala się na tyle wolno, że można zaniedbać wynikające z tego faktu zmiany ułamków molowych, czy też pojawianie się nowych kompleksów następnych,
- istnieją takie wartości stężenia czynnika kompleksującego, dla których można przyjąć, że liczba składników mieszaniny kompleksów następnych jest równa kolejno 1,2,3, itd.,
- istnieją warunki, dla których w roztworze obecna jest tylko forma nieskompleksowana oraz warunki, dla których w roztworze obecna jest tylko forma całkowicie skompleksowana (widma obu tych form są znane),
- widmo każdego ze składników mieszaniny kompleksów następnych można parametryzować poprzez parametry pasm odpowiadających odpowiednim przejściom,
- wszystkie kompleksy mieszane opisuje symetria $D_{4h} (C_{4v})$,
- dla energii przejść spinowo-dozwolonych i parametru rozszczepienia w polu krystalicznym Dq^0 (przy założeniu symetrii O_h dla wszystkich kompleksów) oraz parametru Racah'a B spełniona jest w przybliżeniu reguła średniego otoczenia.

Proponowana metoda polega na wyznaczaniu kolejno:

- widma formy ML_5I z widma mieszaniny dwuskładnikowej tej formy z formą nieskompleksowaną (której widmo jest $\bar{z}$ ane),
- widma formy ML_4I_2 z widma mieszaniny trójskładnikowej tej formy z formą nieskompleksowaną i formą ML_5I (widma tych ostatnich są znane),
- następne, analogiczne do poprzednich, kroki metody.

Teoretyczny kontur spektralny mieszaniny kompleksów przedstawiono za pomocą funkcji składającej się z dwóch części. Pierwsza z nich dotyczy znanych lub wyznaczonych widm, druga opisuje nieznane widmo (widna) w postaci sumy krzywych przybliżających poszczególne pasma.

- 6) Zmierzone widna mieszanin dyskretyzowano, przekształcano do postaci dogodnej do analizy, wygładzano (algorytm Savitzky'ego i Golay'a [93]).
- 7) Do określania liczby składników w badanych układach zastosowano następujące algorytmy (par. II.1.2):
 - algorytm stosujący estymator błędu wartości własnej macierzy $D = AA^T$,
 - algorytm stosujący funkcję RSD (Residual Standard Deviation),
 - algorytm stosujący funkcję IE (Imbedded Error),
 - algorytm stosując empiryczną funkcję IND (Indicator).
- 8) Do rozkładu widna mieszaniny zastosowano algorytm metody najmniejszych kwadratów bez odwracania macierzy w postaci podanej przez Slavič'a [118].
- 9) Istotnym problemem rozkładu widna mieszaniny jest szacowanie parametrów wstępnych. W prezentowanej metodzie zastosowano wstępne dopasowywanie widm składników mieszaniny do konturu eksperymentalnego, analizę różniczkową oraz rozkłady w ograniczonym zakresie spektralnym. Pierwsza metoda posłużyła do oszacowania wkładów składników, druga i trzecia do oszacowania parametrów silnie nakładających się pasm. Dla ostatniego celu szczególnie korzystne okazało się stosowanie rozkładów w ograniczonym zakresie.

- 10) Parametry D_q^0 i B pola krystalicznego składników badanych mieszanin (przy założeniu symetrii O_h) wyznaczano analitycznie z równań wyprowadzonych na podstawie macierzy energetycznych [108,132]. Parametr C dobierano metodą siatki.

Parametry B, D_q^t , D_s , D_t (przy założeniu symetrii D_{4h} (C_{4v}) badanych kompleksów) wyznaczano metodą siatki przy zastosowaniu macierzy energetycznych podanych przez Parumareddi'ego [109,110]. Stwierdzono, że metoda ta, ze względu na swą prostotę oraz krótki czas obliczeń dla każdego punktu przestrzeni parametrów, może być alternatywną dla bardziej skomplikowanych metod opartych na procedurach iteracyjnych.

Parametry pola krystalicznego wyznaczano na podstawie energii przejść uzyskanych z rozkładu widma.

- 11) Schemat proponowanej metody wyznaczania i interpretacji widm kompleksów następnych obejmuje: transformację widm, wyznaczanie liczby składników w układzie, wygładzanie widm, szacowanie parametrów wstępnych do analizy, rozkłady widm, wyznaczanie parametrów pola krystalicznego, wyznaczanie widm kompleksów następnych. Wymienione etapy analizy są ze sobą wzajemnie powiązane. Jeśli rozkład nie jest odpowiednio zbliżony, to następuje powrót do szacowania parametrów wstępnych. W przypadku dobrego dopasowania parametrów widma następuje wyznaczanie parametrów pola krystalicznego. Dobre dopasowanie parametrów pola krystalicznego jest dodatkowym kryterium poprawności obliczeń. Jeżeli uzyskane wartości parametrów widma lub parametrów pola krystalicznego są źle dopasowane, lub pozbawione sensu fizykochemicznego, to następuje powrót do wcze-

śniejszych faz obliczeń. Każde wyznaczone widmo kompleksu następczego jest osobno analizowane. Gdy zostaną wyznaczone i zinterpretowane widma wszystkich składników mieszaniny, analiza jest zakończona.

Zastosowane do kolejnych etapów analizy algorytmy wybrano ze względu na dwa kryteria:

- efektywność algorytmów,
- możliwość zaprogramowania algorytmów na mikrokomputerze.

12) Wybrane algorytmy zaprogramowano w języku FORTRAN IV do obliczeń w systemie mikrokomputerowym MERA 60D w trybie konwersacyjnym.

13) W celu przetestowania proponowanej metody zastosowano ją do analizy układu symulowanego. Badania te potwierdziły przydatność algorytmów i programów cyfrowych oraz dały podstawę do zastosowania metody dla analizy układów rzeczywistych. Sformułowano następujące wnioski z badań układu symulowanego:

- zaproponowana metoda pozwala z dobrą dokładnością wyznaczyć widma kompleksów następczych z widm mieszanin tych kompleksów,
- możliwe jest wyznaczenie parametrów pola krystalicznego dla wszystkich kompleksów następczych (przy założeniu symetrii D_{4h} (C_{4v}) i wyższej),
- możliwa jest prawidłowa interpretacja widm kompleksów następczych, nawet przy dużym stopniu nakładania się tych widm z widmami pozostałych składników mieszaniny,
- zaproponowane algorytmy są wystarczające do przeprowadzenia analizy widm mieszanin kompleksów następczych,
- wszystkie algorytmy zostały zaprogramowane w sposób prawidłowy

- analiza widm mieszanin kompleksów następnych możliwa jest do wykonania przy użyciu mikrokomputera.

- 1) Przeprowadzono analizę elektronowych widm absorpcyjnych w zakresie 12000 cm^{-1} - 30000 cm^{-1} mieszanin kompleksów następnych w układzie $\text{Ni}^{2+} - \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3$.

Na podstawie analizy liczby składników stwierdzono w układzie obecność ośmiu różnych form. Postawiono hipotezę, że ósmą formą jest jeden z izomerów kompleksów następnych.

Na podstawie analizy widm mieszanin stwierdzono obecność w układzie kompleksu o znacznej maksymalnej wartości molowego współczynnika absorpcji. Postawiono hipotezę, że widmo to pochodzi od kompleksu $\text{cis-}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, który jest ósmym składnikiem układu.

Wyznaczono widma kolejnych kompleksów następnych w badanym układzie. Na podstawie analizy wyznaczonych z rozkładu energii poszczególnych przejść oraz obliczonych parametrów pola krystalicznego (dla modelu O_h) wykazano, że dla akwojonu niklu poprawniejsza jest interpretacja polegająca na przyporządkowaniu pasmu ok. 13500 cm^{-1} przejścia spinowo-wzbronionego ${}^3A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^1E_g(\text{D})$, natomiast pasmu ok. 15600 cm^{-1} przejścia spinowo-dozwolonego ${}^3A_{2g}(\text{F}) \rightarrow {}^3T_{1g}(\text{F})$ (w literaturze najczęściej dokonywano przyporządkowania odwrotnego [100,141,147-149], ze względu na większą wartość lokalnego maksimum molowego współczynnika absorpcji dla pasma przy 13500 cm^{-1}). Stwierdzono, że dla blisko położonych pasm nie zawsze większa wartość lokalnego maksimum molowego współczynnika absorpcji wskazuje na obecność pasma o większej intensywności. Komputerowe rozkłady widma $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ są tego przykładem.

Wyznaczone parametry Dq^0 i B zmieniają się dla poszczególnych kompleksów systematycznie zgodnie z przewidywaniami poczynionymi na podstawie reguły średniego otoczenia.

W następnym etapie analizy założono, że kompleksy mieszane opisuje symetria D_{4h} (C_{4v}) i wyznaczono odpowiednie dla tej symetrii parametry pola krystalicznego Dq^t , Ds , Dt , B. Użytkano przy tym założeniu znacznie lepszą niż dla symetrii O_h zgodność zmian parametru B z przewidywaniami poczynionymi na podstawie reguły średniego otoczenia. Stwierdzono, że wynika to z większej poprawności modelu D_{4h} (C_{4v}) dla kompleksów mieszanych. Na podstawie analizy parametru Dq^t pokazano, że w układzie pojawia się przypuszczalnie tylko izomer cis kompleksu $[Ni(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$ oraz izomery cis i trans kompleksu $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$. Ten ostatni wynik potwierdził hipotezy wysunięte w poprzednich etapach analizy. Zmiana znaku z ujemnego na dodatni parametru Dt dla kolejnych kompleksów wskazuje na przejście w układzie od skróconego do wydłużonego oktaedru. Wynik ten jest zgodny z przewidywaniami poczynionymi na podstawie szeregu spektrochemicznego ligandów.

Stwierdzono, że ze względu na różne osi kwantyzacji dla skrajnych kompleksów, wyznaczone parametry Dq^t , Dt , Ds nie są dla tych kompleksów porównywalne ilościowo (w teorii pola krystalicznego parametry te zależą od wyboru osi kwantyzacji [138]).

- 15) Przeprowadzono analizę elektronowych widm absorpcyjnych w zakresie 12000 cm^{-1} - 30000 cm^{-1} mieszanin kompleksów następujących w układach $Ni^{2+} - H_2O - en$ i $Ni^{2+} - (H_2O + etanol) - en$. W ostatnim układzie wodę i etanol zadano w proporcjach odpowiednio 10% i 90%.

Analiza liczby składników wykazała obecność w układach czterech form, które przyporządkowano kompleksom $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Ni en}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Ni en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, $[\text{Ni en}_3]^{2+}$. Wyznaczono widma tych kompleksów.

Analiza obliczonych parametrów pola krystalicznego, przy założeniu symetrii O_h dla wszystkich kompleksów, wykazała zgodność zmian parametru D_q^0 z regułą średniego otoczenia oraz brak tej zgodności dla parametru B , co wskazywało na niepoprawność modelu O_h dla badanych kompleksów mieszanych.

Dla akwojonu niklu zaobserwowano wyraźne zmniejszenie się parametru D_q^0 (co do wartości bezwzględnej) przy przejściu od układu, w którym rozpuszczalnikiem była woda do układu, w którym rozpuszczalnikiem była mieszanina wody i etanolu. Efekt ten jest zgodny z przewidywaniami Barteckiego i Stelmaszka [162] wiążącymi zmiany parametru D_q^0 ze zmianami stałej dielektrycznej rozpuszczalnika. Brak podobnego dostrzegalnego efektu dla pozostałych kompleksów wytłumaczono obecnością w roztworach wolnej etylenodwuaminy, która ze względu na swe własności kompleksotwórcze gromadzi się przypuszczalnie wokół badanych kompleksów osłabiając w ten sposób wspomniany wpływ rozpuszczalnika.

Przy założeniu symetrii D_{4h} (C_{4v}) wyznaczono dla wszystkich kompleksów mieszanych w badanym układzie parametry pola krystalicznego B , D_q^t , D_s , D_t . Uzyskano tym razem bardzo dobrą zgodność zmian parametru B z regułą średniego otoczenia, co potwierdza hipotezę o nieprzydatności przyjęcia symetrii O_h dla badanych kompleksów mieszanych. Na podstawie analizy parametru D_q^t wykazano, że w roztworach obecny jest tylko izomer cis kompleksu $[\text{Ni en}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, co jest zgodne z przewidywaniami Jørgensena [140] i obserwacjami

Farago i James'a [158].

Zmiana znaku z ujemnego na dodatni parametru D_t dla kolejnych kompleksów mieszanych świadczy o przejściu od skróconego do wydłużonego oktaedru, co jest zgodne z przewidywaniami poczynionymi na podstawie szeregu spektrochemicznego ligandów.

Stwierdzono, że dobre wyniki jakie uzyskano przy założeniu symetrii D_{4h} badanych kompleksów, mimo rzeczywistej symetrii C_{2v} , mogą świadczyć, że odkształcenie związane z obniżeniem symetrii jest małe.

Podobnie jak dla parametru D_q^O w modelu O_h , nie zaobserwowano dla odpowiednich kompleksów mieszanych w różnych rozpuszczalnikach istotnych zmian parametrów D_q^t , D_s , D_t związanych z efektem rozpuszczalnikowym [162]. Można to wyjaśnić wspomnianym wpływem wolnej etylenodwuaminy.

VI. LITERATURA

- [1] K.Rektorys, Survey of Applicable Mathematics, Iliffe, London 1969.
- [2] R.W.Rozett, E.M.Petersen, Anal.Chem., 47, (1975) 1301.
- [3] R.M.Wallace, J.Phys.Chem., 64 (1960) 899.
- [4] S.Ainsworth, J.Phys.Chem., 65 (1961) 1968.
- [5] S.Ainsworth, J.Phys.Chem., 67 (1963) 1613.
- [6] S.Perlis, Theory of Matrices, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1952.
- [7] R.M.Wallace, S.M.Katz, J.Phys.Chem., 68 (1964) 3890.
- [8] D.Kitakis, Anal.Chem., 37 (1965) 876.
- [9] J.S.Coleman, L.P.Varga, S.H.Martin, Inorg.Chem., 9 (1970) 1015.
- [10] L.P.Varga, F.C.Veatch, Anal.Chem. 39 (1967) 1191.
- [11] M.Meador, H.Grampp, Anal.Chim.Acta, 122 (1980) 303.
- [12] T.Trajdos, Matematyka dla inżynierów, WNT, Warszawa 1974.
- [13] E.R.Malinowski, D.G.Howery, Factor Analysis in Chemistry, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1980.
- [14] G.Wernimont, Anal.Chem., 39 (1967) 554.
- [15] E.R.Malinowski, Anal.Chem., 49 (1977) 606.
- [16] J.J.Kankare, Anal.Chem., 42 (1970) 1322.
- [17] J.T.Bulmer, H.F.Shurvell, J.Phys.Chem., 77 (1973) 256.
- [18] J.T.Bulmer, H.F.Shurvell, J.Phys.Chem., 77 (1973) 2085.
- [19] J.T.Bulmer, H.F.Shurvell, Can.J.Chem., 53 (1975) 1251.
- [20] E.R.Malinowski, Anal.Chem., 49 (1977) 612.
- [21] J.Korppi-Tommola, H.F.Shurvell, Can.J.Chem., 56 (1978) 1959.
- [22] T.Jarv, J.T.Bulmer, D.E.Irish, J.Phys.Chem., 81 (1977) 649.
- [23] Z.Z.Hugus, A.A.El-Awady, J.Phys.Chem., 75 (1971) 2954.

- [24] P.H.Weiner, E.R.Malinowski, A.R.Levinstone, J.Phys.Chem., 74 (1970) 4537.
- [25] E.A.Sylvestre, W.H.Lawton, M.S.Maggio, Technometrics, 16 (1974) 353.
- [26] W.H.Lawton, E.A.Sylvestre, Technometrics, 13 (1971) 617.
- [27] G.R.Ritter, S.R.Lowry, T.L.Isenhour, G.L.Wilkins, Anal.Chem., 48 (1976) 591.
- [28] R.N.Cochram, F.H.Horne, Anal.Chem., 51 (1977) 846.
- [29] D.Coomans, D.L.Massart, L.Kaufman, Anal.Chim.Acta, 112 (1979) 97.
- [30] M.M.Tetsuoka, Multivariate Analysis Techniques for Educational and Psychological Research, Wiley, New York, 1971.
- [31] G.L.Wilkins, Anal. Chem., 48 (1976) 591.
- [32] F.J.Knorr, J.H.Futrel, Anal.Chem., 51 (1979) 1236.
- [33] J.Arunachalam, S.Gangadharan, Anal.Chim.Acta, 157 (1984) 245.
- [34] H.F.Kaiser, Educ.Psych.Meas., 18 (1960) 791.
- [35] D.L.Duewer, B.R.Kowalski, J.L.Fasching, Anal.Chem., 48 (1976) 2002.
- [36] R.B.Cattel, Multivariate Behav.Res., 1 (1966) 245.
- [37] J.H.Kindsvater, P.H.Weiner, T.J.Klingen, Anal.Chem., 46 (1974) 982.
- [38] O.Exner, Collect.Czech.Chem.Comm., 31 (1966) 3222.
- [39] M.Meador, H.Grampp, Anal.Chim.Acta, 122 (1980) 303.
- [40] H.S.Stillo, Anal.Chem., 32 (1960) 84.
- [41] J.M.Arends, H.Cerfontain, I.S.Herschberg, A.J.Prinsen, A.C.Wanders, Anal.Chem., 36 (1964) 1802.
- [42] J.A.Blackburn, Anal.Chem., 37 (1965) 1000.
- [43] M.J.Milano, Kwang-Yil Kim, Anal.Chem., 49 (1977) 555.

- [44] M.K.Antoon, J.H.Kwenig, J.L.Koenig, Appl.Spectr., 31 (1977) 513.
- [45] D.W.Fausett, J.H.Weber, Anal.Chem., 50 (1978) 722.
- [46] T.A.Brubaker, R.Tracy, Anal.Chem., 50 (1978) 1017A.
- [47] J.B.Gayle, H.D.Bennet, Anal.Chem., 50 (1978) 2085.
- [48] M.A.Maris, C.W.Brown, Anal.Chem., 55 (1983) 1694.
- [49] H.J.Kisner, C.W.Brown, Anal.Chem., 55 (1983) 1703.
- [50] Z.Kralj, Vi Simeon, Anal.Chim.Acta, 138 (1982) 191.
- [51] D.J.Legget, Anal.Chem., 49 (1977) 276.
- [52] P.Jochum, E.L.Schrott, Anal.Chim.Acta, 157 (1984) 211.
- [53] M.Warner, E.R.Davidson, G.D.Christian, Anal.Chem., 49 (1977) 2155.
- [54] K.A.Connors, C.J.Eboka, Anal.Chem., 51 (1979) 1262.
- [55] S.Rutan, S.D.Brown, Anal.Chem., 55 (1983) 1707.
- [56] C-N Ho, G.D.Christian, E.R.Davidson, Anal.Chem., 50 (1978) 1108.
- [57] C-N Ho, G.D.Christian, E.R.Davidson, Anal.Chem., 53 (1981) 92.
- [58] D.W.Marquard, J.Soc.Ind.Appl.Math., 11 (1963) 431.
- [59] T.O.Maier, R.S.Drago, Inorg.Chem., 11 (1972) 1861.
- [60] S.Feldberg, P.Klotz, L.Newman, Inorg.Chem., 11 (1972) 2860.
- [61] D.J.Legget, Anal.Chem., 47 (1975) 1065.
- [62] R.M.Alcock, F.R.Hartley, D.E.Rogers, J.C.S.Dalton, (1978) 115.
- [63] M.Eleb, J.Meullemestre, M.J.Shwing- Weill, F.Vurling, Inorg. Chem., 19 (1980) 2699.
- [64] H.Grampp, M.Meader, A.D.Zuberbüchler, Talanta, 27 (1980) 1037.
- [65] F.Gaizer, M.Mate, Acta Chim.Acad.Sci.Hang., 103(4)(1980) 355.
- [66] D.W.Margerum, J.B.Pausch, G.A.Nyssen, G.F.Smith, Anal.Chem., 41 (1969) 233.
- [67] B.G.Willis, W.H.Woodruff, J.R.Frysinger, D.W.Margerum, Anal. Chem., 42 (1970) 1350.

- [68] G.M.Ridder, D.W.Margerum, Anal.Chem., 49 (1977) 2098.
- [69] G.B.Melling, H.L.Pardue, ^{Anal.Chem.,} 50 (1978) 1611.
- [70] R.M.Wilson, T.L.Miller, Anal.Chem., 47 (1975) 256.
- [71] D.E.Goeringer, H.L.Pardue, Anal.Chem., 51 (1979) 1054.
- [72] F.J.Knorr, J.M.Harris, Anal.Chem., 53 (1981) 272.
- [73] I.I.Antipowa-Karataewa, N.N.Kazanowa, Z.Anal.Chim., (1971) 448.
- [74] Z.Staszak, wyniki niepublikowane.
- [75] C.E.Rechsteiner Jr, H.S.Gold, R.P.Buck, Anal.Chim.Acta, 95 (1977) 51.
- [76] S.Ainsworth, J.Phys.Chem., 67 (1963) 1613.
- [77] M.W.Fok, Z.Prikl.Spectr., 11 (1969) 926.
- [78] M.W.Fok, Trudy Ordera Lenina Fiz.Inst.im.Lebedeva, 59 (1972) 3.
- [79] T.Hirschfeld, Anal.Chem., 48 (1976) 721.
- [80] I.I.Antipowa-Karataewa, N.N.Kazanowa, Z.Anal.Chim., (1976) 1244.
- [81] M.P.Fogarty, I.M.Warner, Anal.Chem., 53 (1981) 259.
- [82] F.J.Knorr, J.H.Futrel, Anal.Chem., 51 (1979) 1236.
- [83] E.R.Malinowski, Anal.Chim.Acta, 134 (1982) 129.
- [84] E.H.Saxberg, B.R.Kowalski, Anal.Chem., 51 (1979) 1031.
- [85] C.Jochum, P.Jochum, B.R.Kowalski, Anal.Chem., 53 (1981) 85.
- [86] J.H.Kalivas, B.R.Kowalski, Anal.Chem., 55 (1983) 532.
- [87] I.E.Frank, J.H.Kalivas, B.R.Kowalski, Anal.Chem., 55 (1983) 1300.
- [88] N.Ohta, Anal.Chem., 45 (1973) 553.
- [89] C.H.Lin, S.C.Liu, J.Chinese Chem.Soc. 25 (1978) 167.
- [90] C.H.Lin, L.C.Lin, Proc.Natl.Sci.Counc.ROC, 2 (1979) 1.
- [91] R.Bracewell, Przekształcenie Fouriera i jego zastosowania, WNT, Warszawa 1965.

- [92] R.A.G.Carrington, Computers for Spectroscopists, Hilger, London 1974.
- [93] A.Savitzky, M.Golay, Anal.Chem., 36 (1964) 1627.
- [94] A.Bartecki, A.Sztejnberg, Prace Naukowe Politechniki Wrocławskiej Nr 46, Seria Monografie nr 20.
- [95] R.C.Smith, Rev.Sci.Instrum., 34 (1963) 296.
- [96] G.C.Allen, R.F.Mc Meeking, Anal.Chim.Acta., 103 (1978) 73.
- [97] J.Myrczek, Praca doktorska, Politechnika Wrocławska 1984.
- [98] G.Talsky, L.Mayring, H.Kreuzer, Angew.Chem., 90 (1978) 840.
- [99] A.Bartecki, A.Sztejnberg, Bull.Ac.Pol.: Chim., 26 (1978) 377.
- [100] A.Bartecki, A.Sztejnberg, Bull.Ac.Pol.:Chim., 27 (1979) 281.
- [101] A.Bartecki, J.Sołtowski, K.Kurzak, CES, 1 (1983) 31.
- [102] J.S.Griffith, The theory of transition-metal ions, Cambridge University Press, 1961.
- [103] C.J.Ballhausen, Introduction to ligand field theory, Mc Graw-Hill, New York 1962.
- [104] C.K.Jørgensen, Absorption spectra and chemical bonding in complexes, Pergamon Press, Oxford 1962.
- [105] E.U.Condon, G.H.Shortley, The theory of atomic spectra, Cambridge University Press, 1964.
- [106] B.N.Figgis, Introduction to ligand field, Wiley, New York 1966.
- [107] C.K.Jørgensen, Modern aspects of ligand field theory, North Holland Amsterdam, 1971.
- [108] R.S.Stevenson, Multiplet structure of atoms and molecules, W.B.Saunders Company, London 1965.
- [109] J.R.Perumareddi, Coord.Chem.Rev., 4 (1969) 73.
- [110] J.R.Perumareddi, J.Phys.Chem., 76 (1972) 3401.

- [111] A.Sztejnberg, Praca doktorska, Politechnika Wrocławska 1978.
- [112] W.Kuchn, E.Braun, J.Phys.Chem., Abt.B, 8 (1930) 281.
- [113] W.Kuchn, E.Braun, J.Phys.Chem., Abt.B, 9 (1930) 426.
- [114] A.Bartecki, Spektroskopia elektronowa związków nieorganicznych i kompleksowych, PWN, Warszawa 1971.
- [115] K.Kurzak, Praca doktorska, Politechnika Wrocławska 1983.
- [116] L.M.Schwartz, Anal.Chem., 43 (1971) 1336.
- [117] L.M.Schwartz, Computer Programs in Biomedicine, 2 (1972) 257.
- [118] I.A.Slavič, Nucl.Instr. and Meth. 134 (1976) 285.
- [119] H.Yamatera, Bull.Chem.Soc. Japan, 31 (1958) 95.
- [120] D.S.Mc Clure, Advances in the chemistry of coordination compounds, S.Kirschner, Ed., Macmillian, New York 1961.
- [121] C.E.Schäffer, C.K.Jørgensen, Mol.Phys., 9 (1965) 401.
- [122] C.E.Schäffer, Structure and Bonding, 5 (1968) 68.
- [123] C.E.Schäffer, Structure and Bonding, 14 (1973) 69.
- [124] A.Bartecki, J.Myrczek, Z.Staszak, Materiały Konferencji "Mikrokomputery w automatyce i technice systemów", tom II, str. 29, Wrocław 1984.
- [125] C.K.Jørgensen, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon Press, Oxford 1962.
- [126] C.K.Jørgensen, CERI-TIC-P125, 1966 .
- [127] S.Yamada, R.Tsuchida, Bull.Chem.Soc.Japan, 26 (1953) 15.
- [128] J.Bjerrum, C.J.Ballhausen, C.K.Jørgensen, Acta Chem.Scand., 8 (1954) 1275.
- [129] J.Bjerrum, Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, Copenhagen, P.Hasse and Son, Copenhagen 1941.
- [130] I.Leden, Z.Phys.Chem., 188A (1941) 160.

- [131] Instruction Manual for the Hitachi Model 356 twowavelength double-beam Spectrophotometer, Tokyo 1974.
- [132] Praca zbiorowa pod reg. A.Barteckiego, Raport Serii Sprawozdania nr 18/80, Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1980.
- [133] A.Goik, J.Hakemer, Raport ZANiD nr 20/78, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1978.
- [134] A.Goik, J.Hakemer, Z.Gardoń, Raport ZANiD nr 46/78, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1978.
- [135] System mikrokomputerowy MERA 60D, Dokumentacja techniczno-ruchowa, Katowice 1979.
- [136] J.Szmelter, Metody komputerowe w mechanice, PWN, Warszawa 1980.
- [137] M.Fisz, Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna, PWN, Warszawa 1969.
- [138] C.Donini~~ni~~, B.R.Hollebone, A.B.P.Lever, Progres in Inorganic Chemistry, 22 (1977) 225.
- [139] G.R.Roberts, F.H.Field, J.Am.Chem.Soc., 72 (1950) 4232.
- [140] C.K.Jørgensen, Acta Chem.Scand., 10 (1956) 877.
- [141] C.Furlani, Z.Phys.Chem., Neue Folge, 10 (1957) 291.
- [142] R.S.Drago, D.W.Meek, Inorg.Chem., 2 (1963) 1056.
- [143] B.J.Hathaway, C.E.Levis, J.Chem.Soc. (A), (1963) 1176.
- [144] I.Reedijk, P.W.Van Leuven, W.L.Groenveld, Recueil, 87 (1968) 129.
- [145] A.F.Schreiner, D.J.Hamn, Inorg.Chem., 12 (1973) 2037.
- [146] D.J.Hamn, A.F.Schreiner, Inorg.Chem., 14 (1975) 519.
- [147] C.K.Jørgensen, Acta Chem.Scand., 9 (1955) 1955.
- [148] L.E.Orgel, J.Phys.Chem., 23 (1955) 1004.

- [149] A.Bose, R.Chatterje, Proc.Phys.Soc., 82 (1963) 23.
- [150] I.M.Dunn, Modern Coordination Chemistry, J.Lewis and R.G. Wilkins Interscience, New York 1960.
- [151] R.Drago, Physical Methods in Chemistry, W.B.Saunders Company, Philadelphia, London, Toronto, 1977.
- [152] O.G.Holmes, D.S.Mc Clure, J.Chem.Phys., 26 (1957) 1686.
- [153] R.D.Hancock, G.J.Mc Dougall, J.C.S.Dalton, (1977) 67.
- [154] S.M.Hart, J.CA Boeyens, R.D.Hancock, Inorg.Chem., 22 (1983) 982.
- [155] Y.Tanabe, S.J.Sugano, J.Phys.Soc.Japan, 2 (1954) 753,766.
- [156] A.Bartecki, Z.Staszak, przyjęto do druku w Materials Science
- [157] S.F.Porkovic, D.W.Meek, Inorg.Chem., 4 (1965) 20.
- [158] M.F.Farago, J.M.James, Chem.Comm., 19 (1965) 470.
- [159] C.J.Ballhausen, Dansk.Mat.Fys.Medd., 8 (1955) 29.
- [160] A.K.Shamsuddin Ahmed, R.G.Wilkins, J.Chem.Soc., (1959) 3700.
- [161] N.F.Curtis, Y.M.Curtis, Inorg.Chem., 4 (1965) 804.
- [162] A.Bartecki, L.Stelmaszek, Bull.Ac.Pol.: Chim., 29 (1981) 307.

