



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ (Μ.Δ.Ε.)

**ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ N_2 ΑΠΟ ΚΥΚΛΙΚΑ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΑ CLUSTERS ΤΟΥ Ru ΚΑΙ ΤΟΥ Os : ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ
ΜΕΛΕΤΗ ΜΕ ΤΗ ΘΕΩΡΙΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΑΚΟΥ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ
(DFT)**

ΣΙΣΚΟΣ Μ. ΣΠΥΡΙΔΩΝ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2024

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία (Μ.Δ.Ε.) εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Διπλώματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ.) του Διατμηματικού Προγράμματος Σπουδών στην «Χημεία και Τεχνολογία των Υλικών» των Τμημάτων Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Χημείας και Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων».

Το Δίπλωμα Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Μ.Σ) απονέμεται από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ΦΕΚ 1949/01.06.2018 τ. Β’).

Εγκρίθηκε την 3-12-2024 από την εξεταστική επιτροπή:

- 1. Τσίπης Αθανάσιος,** Καθηγητής του Τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Παν/μίου Ιωαννίνων, **Επιβλέπων**
- 2. Χατζηκακού Σωτήριος,** Καθηγητής του Τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Παν/μίου Ιωαννίνων, **Μέλος**
- 3. Μάνος Εμμανουήλ,** Καθηγητής του Τμήματος Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Παν/μίου Ιωαννίνων, **Μέλος**

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."

(Υπογραφή υποψηφίου)



Σίσκος Σπυρίδων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο του Δ.Π.Μ.Σ «Χημεία και Τεχνολογία Υλικών» του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κατά το χρονικό διάστημα 2019 - 2024 υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Αθανάσιου Κ. Τσίπη. Μέλη της τριμελούς επιτροπής ορίστηκαν ο καθηγητής κ. Σωτήριος Χατζηκακού και ο καθηγητής κ. Εμμανουήλ Μάνος

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή για την συνεχή επιστημονική καθοδήγηση και στήριξη χωρίς την οποία δε θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους καθηγητές μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένεια μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

A	Περίληψη	v
B	Abstract	vi
Γ	Εισαγωγή – Σκοπός	1
Δ	Θεωρητικό Μέρος	3
Δ.1.	Το στοιχειακό Άζωτο / Δέσμευση στοιχειακού αζώτου	3
Δ.1.1.	Σύμπλοκες ενώσεις μετάλλων μετάπτωσης ως καταλυτικά υλικά δέσμευσης και ενεργοποίησης του N ₂	8
Δ.1.2.	Ενώσεις Οσμίου (Os) και Ρουθηνίου (Ru) ως καταλυτικά υλικά δέσμευσης και ενεργοποίησης του μοριακού αζώτου	14
Δ.2.	Μέθοδοι μοριακών κβαντομηχανικών υπολογισμών	17
Δ.3.	Θεωρία του Συναρτησιακού Πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT)	18
Δ.3.1.	Γενικά για τη Θεωρία του Συναρτησιακού Πυκνότητας (DFT)	18
Δ.3.2.	Τα συναρτησιακά ως βασικό εργαλείο της DFT	24
	Συναρτησιακά LDA και LSDA	24
	Συναρτησιακά GGA	26
	Υβριδικά συναρτησιακά	28
	PBE0 συναρτησιακό	29
	Η «σκάλα του Ιακώβ» (jacob's ladder)	30
Δ.3.3.	Σύνολα βάσης	31
	Σύνολα ελάχιστης βάσης (Minimal Basis Sets)	33
	Σύνολα βάσης διπλού ζήτα (Double Zeta Basis Sets)	33
	Εκτεταμένα σύνολα βάσης (Extended Basis Sets)	34
Δ.3.4.	Πληθυσμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών δεσμού (NBO)	34
E.	Πειραματικό Μέρος – Μέθοδοι	36

ΣΤ.	Αποτελέσματα	38
ΣΤ.1.	Γεωμετρίες	38
ΣΤ.1.1.	« Ελεύθερα» σύμπλοκα ('Free' Clusters)	38
ΣΤ.1.2.	'Open Face' ενώσεις συναρμογής	40
ΣΤ.1.3.	'Full Face' ενώσεις συναρμογής	43
ΣΤ.2.	Φασματοσκοπία	47
ΣΤ.2.1.	Φάσματα υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR)	47
ΣΤ.2.2.	Φασματοσκοπία Raman	57
	Συσχέτιση του μήκους των δεσμών N-N [$R_e(N-N)$] και των συμμετρικών συχνοτήτων δόνησης τάσης [$\nu_s(N-N)$]	65
ΣΤ.2.3.	Φασματοσκοπία NMR	67
ΣΤ.3.	Πληθυσμιακή ανάλυση των φυσικών τροχιακών δεσμού (NBO)	69
Ζ.	Συμπεράσματα	77
Η.	Βιβλιογραφία	78
	Παράρτημα	88

A. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η δέσμευση και η ενεργοποίηση του μοριακού αζώτου σε εξαμεταλλικές ενώσεις του γενικού τύπου $\{[(\mu^2 - L)M]_6 (\mu - \eta^1 : \eta^3 - N_2)\}^{0/+6}$ ($L = CH_2^-$, NH_2^- , PH_2^- , OH^- , SH^- , BH_2^- και NH_2^- , $M = Ru(II)$ ή $Os(II)$) μελετήθηκε χρησιμοποιώντας υπολογιστικές μέθοδοι του συναρτησιακού πυκνότητας [DFT (Density Functional Theory)]. Στα συστήματα αυτά το διατομικό άζωτο λειτουργεί ως μόριο συνδέτης των δυο τριγωνικών μεταλλικών δακτυλίων (cyclo- M_3) των $\{[(\mu^2 - L)M]_6 (\mu - \eta^1 : \eta^3 - N_2)\}^{0/+6}$ ενώσεων συναρμογής. Τα εξαμεταλλικά συστήματα, τα οποία μιμούνται την δομή του συμπλέγματος των 6 ατόμων Fe του ενεργού κέντρου της νιτρογεννάσης, βρέθηκε ότι ενεργοποιούν ισχυρά το διατομικό άζωτο, μετατρέποντας το σε μια ομάδα τύπου υδραζιδίου, N_2^{4-} . Αυτό τεκμηριώνεται από τα μήκη του δεσμού N-N τα οποία υπολογίσθηκαν [Re(N-N)] και τις συχνότητες δόνησης τάσης του δεσμού [vs(N-N)] του διατομικού αζώτου στις ενώσεις του Ru. Τα μήκη του δεσμού (N-N) που υπολογίσθηκαν κυμαίνονται μεταξύ 1.299 – 1.487 Å και οι συχνότητες δόνησης τάσης μεταξύ 780 – 1270 cm^{-1} . Βάσει των τιμών των Re (N-N) και vs (N-N), η ενεργοποίηση του διατομικού αζώτου εξαρτάται από την φύση των εξαμεταλλικών συμπλεγμάτων. Οι αντίστοιχες ενώσεις συναρμογής του Os(II) ενεργοποιούν πιο ισχυρά το διατομικό άζωτο από αυτές του Ru(II). Η φύση του υποκαταστάτη (ligand L) επίσης επηρεάζει τον βαθμό της ενεργοποίησης του αζώτου από τα εξαμεταλλικά συστήματα. Η σειρά που ακολουθείται είναι η εξής: $BH_2^- < NH_2^- < OH^- < CH_2^- < NH_2^- < PH_2^-$, SH^- για $M = Ru(II)$ και η σειρά $BH_2^- < NH_2^- < OH^- < NH_2^- < CH_2^- < PH_2^- < SH^-$ για $M = Os(II)$. Επομένως, η ισχυρότερη ενεργοποίηση μοριακού αζώτου παρατηρήθηκε στην ένωση τύπου $\{[(\mu^2 - SH)Os]_6 (\mu - \eta^1 : \eta^3 - N_2)\}^{0/+6}$ και η ασθενέστερη για την ένωση $\{[(\mu^2 - BH)Ru]_6 (\mu - \eta^1 : \eta^3 - N_2)\}^{0/+6}$. Οι ιστροπικοί τανυστές μαγνητικής προστασίας που υπολογίσθηκαν με N^{15} NMR φασματοσκοπία, $\sigma^{iso} (^{15}N)$, δείχνουν προστασία (upfield) κατά την δέσμευση μοριακού αζώτου στα μεταλλικά κέντρα των εξαμεταλλικών συστημάτων, σαν αποτέλεσμα της μεταφοράς ηλεκτρονιακής πυκνότητας προς τους συστατικούς N πυρήνες του. Επίσης, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της

πληθυσμιακής ανάλυσης των φυσικών τροχιακών δεσμού [Natural Bond Orbital, (NBO)] για την μελέτη/προσδιορισμό των ιδιοτήτων/της φύσης των δεσμών στις $\{[(\mu^2 -L)M]_6 (\mu-\eta^1 : \eta^3 -N_2)\}^{0/+6}$ ενώσεις συναρμογής. Παρατηρήθηκε ότι υπάρχει μια αλληλεπίδραση δότη/δέκτη μεταξύ του διατομικού αζώτου που συνδέει τους δυο αντιδιαμετρικούς cyclo-M₃ (κυκλικούς τριμεταλλικούς δακτυλίους) και των δακτυλίων αυτών (cyclo-M₃). Το διατομικό άζωτο ως συνδετής (υποκαταστάτης) σχηματίζει έξι δεσμούς μικτού τύπου ηλεκτροστατικού και ομοιοπολικού με τα έξι μεταλλικά κέντρα των $\{[(\mu^2 -L)M]_6 (\mu-\eta^1 : \eta^3 -N_2)\}^{0/+6}$ ενώσεων.

B. ABSTRACT

The fixation and activation of the dinitrogen molecule, N₂ by hexametallic clusters of the general formula $\{[(\mu^2 -L)M]_6 (\mu-\eta^1 : \eta^3 -N_2)\}^{0/+6}$ (L = CH₂ - , NH₂ - , PH₂ - , OH- , SH- , BH₂- and NH₂- , M = Ru(II) or Os(II)) were scrutinized by means of density functional theory calculations. In these systems, the dinitrogen molecule, acts as a ligand that bridges the two opposite facing triangular metallic rings, cyclo-M₃ of the $\{[(\mu^2 -L)M]_6 (\mu-\eta^1 : \eta^3 - N_2)\}^{0/+6}$ clusters. The hexametallic clusters, that mimic the six Fe cluster of nitrogenase, were found to strongly activate N₂, converting it into a hydrazido-like group, N₂⁴⁻. This is substantiated by the calculated N-N bond lengths, Re(N-N) and the stretching frequencies of the N-N bond of dinitrogen, vs(N-N) found in the ranges 1.299 – 1.487 Å and 780 – 1270 cm⁻¹ respectively. Based on the Re(N-N) and vs(N-N) values, the dinitrogen activation depends upon the nature of the hexametallic cluster. Accordingly, the Os(II) clusters were found to activate more strongly the dinitrogen molecule as compared to their Ru(II) counterparts. The nature of the ligand L also affects the extent of the N₂ activation by the hexametallic clusters, which follows the order BH₂- < NH₂- < OH- < CH₂ - < NH₂ - < PH₂ - , SHfor M = Ru(II) and the order BH₂- < NH₂ - < OH- < NH₂- < CH₂ - < PH₂ - < SHfor M = Os(II). Thus, the strongest N₂ activation is observed for the $\{[(\mu^2 -SH)Os]_6 (\mu-$

$\eta 1 : \eta 3 - N_2$ cluster and the weakest for the $\{[(\mu_2 - BH)Ru]_6(\mu - \eta 1 : \eta 3 - N_2)\}_0$ cluster. The calculated Nitrogen-15 NMR isotropic chemical shielding tensors, $\sigma_{iso}(^{15}N)$ exhibit shielding (upfield) upon N_2 fixation to the metal centers of the hexametallic clusters, as a results of electron density transfer towards its constituent N nuclei. A multitude of electronic charge distribution partitioning schemes were applied to assist in delineating the bonding properties of the $\{[(\mu_2 - L)M]_6(\mu - \eta 1 : \eta 3 - N_2)\}_0/+6$ clusters. Accordingly, it is found that there is a donation/backdonation interaction between the bridging N_2 ligand and the two opposing cyclo- M_3 rings located on either side. The dinitrogen ligand forms six bonds of mixed covalent/electrostatic nature with the six metal centers of the $\{[(\mu_2 - L)M]_6\}_0/+6$ clusters.

Κατάλογος Σχημάτων :

Σχήμα 1 : τρόποι σύνδεσης μεταξύ N_2 και των μεταλλικών κέντρων των ενώσεων συναρμογής των στοιχείων μετάπτωσης

Κατάλογος Πινάκων :

- 1) Πίνακας 1 :** Μήκος δεσμού $R_e(N-N)$ (Å) και $\nu_s(N-N)$ (cm^{-1}) IR και Raman συμμετρικές συχνότητες δόνησης τάσης ενώσεις συναρμογής τύπου 'full face' όπως υπολογίσθηκαν στο επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E).
- 2) Πίνακας 2 :** ^{15}N , ^{99}Ru και ^{187}Os ιστροπικοί τανυστές μαγνητικής προστασίας (σε ppm) που υπολογίσθηκαν για τις 'full face' ενώσεις συναρμογής σε επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E)
- 3) Πίνακας 3 :** Φυσικό φορτίο(Q), φυσική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση(nec), δείκτης Wiberg(WBI) των 'full face' ενώσεων όπως προσδιορίσθηκαν με NBO ανάλυση σε επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E))
- 4) Πίνακας 4 :** Ενέργεια σταθεροποίησης $\Delta E(2)$ υπερσυζιαγικών αλληλεπιδράσεων

Γ. ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΣΚΟΠΟΣ

Το πεδίο Θεωρητικής Φυσικοχημείας/ Κβαντικής Χημείας έχει γνωρίσει μεγάλη ανάπτυξη τις τελευταίες δεκαετίες λόγω της συνεχούς βελτίωσης των υπολογιστικών τεχνικών και την δημιουργία λογισμικών προγραμμάτων/πακέτων που χρησιμοποιούνται για την κβαντομηχανική περιγραφή ατομικών και μοριακών συστημάτων.

Μεγάλος αριθμός λογισμικών είναι σήμερα εμπορικά διαθέσιμα και χρησιμοποιούνται από τους επιστήμονες για να προβλέπουν τη δομή και τις ιδιότητες αυτών των συστημάτων με μεγάλη ακρίβεια και χωρίς την ύπαρξη πολλών πειραματικών δεδομένων. Η συνεχής ανάπτυξη της επιστήμης της πληροφορικής εξελίσσει τα εργαλεία αυτά συνεχώς.

Οι υψηλές ταχύτητες και η μεγάλη υπολογιστική ισχύς τους συντελούν στην περαιτέρω βελτίωση τους και μπορεί να θεωρηθεί βέβαιο ότι στο κοντινό μέλλον τα λογισμικά αυτά θα χρησιμοποιούνται για τον σχεδιασμό νέων υλικών και θα μπορούν να προβλέπουν τις ιδιότητες τους μόνο από τη χημική δομή τους.

Η πλέον χρησιμοποιούμενη μέθοδος μοριακών κβαντομηχανικών υπολογισμών που βασίζεται στην θεωρία της συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) αποτελεί χαρακτηριστικό / κορυφαίο παράδειγμα αυτού του επιστημονικού πεδίου. Έχοντας ως βάση την κβαντική θεωρία της ύλης η DFT περιγράφει τη δομή και τις ιδιότητες των μορίων και των στερεών σε ατομικό επίπεδο. Πολλές ακαδημαϊκές ομάδες έχουν αναπτύξει εφαρμογές της DFT σε υπολογιστικούς κώδικες, τις τελευταίες δεκαετίες, οι οποίες έχουν υιοθετηθεί από την επιστημονική κοινότητα και είναι εμπορικά διαθέσιμες. Επίσης, μεγάλος αριθμός επιστημονικών άρθρων δημοσιεύονται κάθε χρόνο με θέμα την χρήση των κωδίκων της DFT σε διάφορες εφαρμογές π.χ. μεταλλουργία, σχεδιασμό φαρμάκων, ανάπτυξη νέων υλικών.

Στα υλικά αυτά συμπεριλαμβάνονται και οργανομεταλλικές ενώσεις συναρμογής

που μπορούν πιθανά να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες για την δέσμευση του μοριακού αζώτου και για την ενεργοποίηση του τριπλού δεσμού του και επομένως την παρασκευή αζωτούχων ενώσεων. Τεράστια πρόοδος έχει σημειωθεί τα τελευταία χρόνια στο πεδίο έρευνας για την καταλυτική δέσμευση μοριακού αζώτου χρησιμοποιώντας ως καταλύτες μοριακά συστήματα που εμπεριέχουν στοιχεία μετάπτωσης και μοριακό άζωτο (Masero et al, 2021), (Kuriyama, Nishibayashi, 2021), (Stucke et al, 2018), (Tanabe, Nishibayashi, 2022). Οι μέθοδοι μοριακών κβαντομηχανικών υπολογισμών που βασίζονται στην θεωρία του συναρτησιακού πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT) έχουν ουσιαστική συμβολή στην μελέτη και ανάπτυξη αυτών των καταλυτικών συστημάτων (Tanaka, Yoshiaki Nishibayashi, Yoshizawa, 2016), (Shiekh, 2019).

Σκοπός /Αντικείμενο της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας αποτελεί η μελέτη της δέσμευσης και ενεργοποίησης του μοριακού αζώτου σε εξαμεταλλικές ενώσεις του γενικού τύπου $\{[(\mu^2 -L)M]_6(\mu-\eta^1 : \eta^3 -N_2)\}^{0/+6}$ ($L = CH_2^- , NH_2^- , PH_2^- , OH^- , SH^- , BH_2^-$ και NH_2^- , $M = Ru(II)$ ή $Os(II)$) χρησιμοποιώντας υπολογιστικές μεθόδους του συναρτησιακού πυκνότητας [DFT (Density Functional Theory)]. Στα συστήματα αυτά το διατομικό άζωτο λειτουργεί ως μόριο συνδέτης των δυο τριγωνικών μεταλλικών δακτυλίων (cyclo- M_3) των $\{[(\mu^2 -L)M]_6(\mu-\eta^1 : \eta^3 -N_2)\}^{0/+6}$ ενώσεων συναρμογής.

Δ. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Δ.1 ΤΟ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟ ΑΖΩΤΟ / ΔΕΣΜΕΥΣΗ ΣΤΟΙΧΕΙΑΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

Το στοιχειακό άζωτο (N_2), στη συνηθισμένη διατομική μορφή του, είναι το στοιχείο που συναντάται με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα στην ατμόσφαιρα της γης. Η παρουσία του είναι ζωτικής σημασίας για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς επειδή έχει ουσιαστικό ρόλο στην διαδικασία της φωτοσύνθεσης (Stirbet, 2020) (Eaton-Rye, Tripathy, Sharkey, 2012). Επομένως η ζωή στον πλανήτη μας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την δέσμευση του στοιχειακού αζώτου στα βιολογικά συστήματα και την μετατροπή του σε NH_4^+ , το οποίο αποτελεί το βασικό συστατικό των βιομορίων.

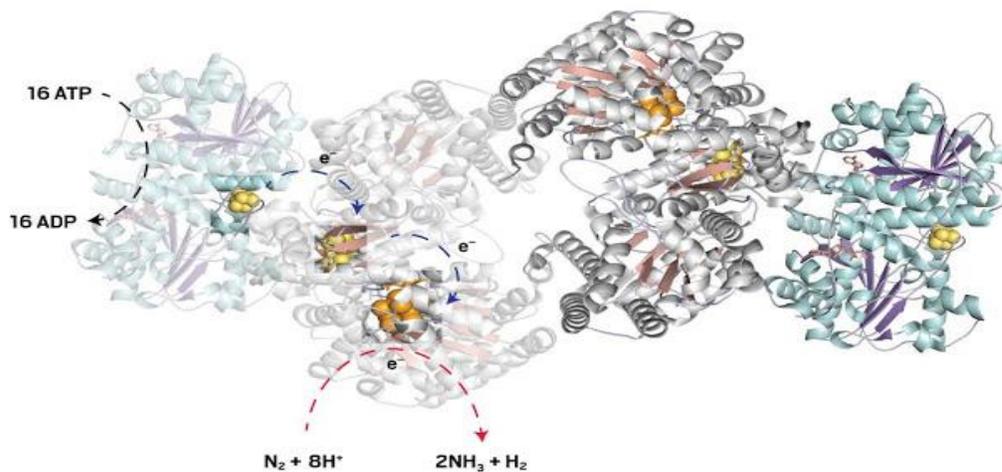
Το μοριακό άζωτο, στις κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, είναι διαφανές, άχρωμο, άοσμο και άγευστο αέριο. Τα δυο άτομα του N_2 συνδέονται μεταξύ τους με ισχυρό τριπλό δεσμό ($N\equiv N$), η ενέργεια του οποίου είναι 225 kcal/mol και επομένως δεν διασπάται εύκολα και δεν αντιδρά με άλλα στοιχεία. Για τον λόγο αυτό ο Lavoisier ονόμασε το στοιχείο αυτό «άζωτο» που σημαίνει «χωρίς ζωή» (Stryer, 1996). Η σταθερότητα του θα μπορούσε να αναφερθεί ότι οφείλεται στην έλλειψη της διπολικής ροπής, στην υψηλής ενέργειας διάστασης δεσμού (941 kJmol^{-1}), στην υψηλή ενέργεια ιονισμού ($15,58 \text{ eV}$), στην χαμηλή συγγένεια έναντι των πρωτονίων και ηλεκτρονίων ($5,1$ και $-1,9 \text{ eV}$ αντίστοιχα), καθώς και στα πολύ χαμηλής ενέργειας, κατειλημμένα σ- και π-μοριακά τροχιακά και ουσιαστικά στο μεγάλο ενεργειακό χάσμα μεταξύ του υψηλότερα κατειλημμένου ($-15,6 \text{ eV}$) και του χαμηλότερα μη κατειλημμένου μοριακού τροχιακού ($7,3 \text{ eV}$) (Chatt, J., 1969). Η ατμοσφαιρική αφθονία, η προσβασιμότητα και η μη τοξικότητα του N_2 το καθιστούν ιδιαίτερα επιθυμητό μόριο για την παρασκευή ενώσεων που περιέχουν άζωτο, όπως η τυπική συνθετική αντίδραση αμμωνίας (Smil, 2004), (Rouwenhorst, 2021), (Masero et al, 2021). Ωστόσο, η διάσπαση του ισχυρού τριπλού δεσμού του μοριακού αζώτου αποτελεί μια σημαντική πρόκληση για τους επιστήμονες.

Οι ανώτεροι οργανισμοί δεν μπορούν να μετατρέψουν το στοιχειακό άζωτο σε NH_4^+ . Στην φύση η δέσμευση του αζώτου πραγματοποιείται από μικροοργανισμούς (βακτήρια και μπλε άλγη) με την βοήθεια του ενζύμου νιτρογεννάση (Stirbet,

2020), (Eaton-Rye, Tripathy, Sharkey), (Stryer, 1996), (Burgess, Lowe, 1996), όπου σε συνθήκες περιβάλλοντος, μετατρέπεται σε αμμωνία (NH₃) σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση (αντίδραση 1):



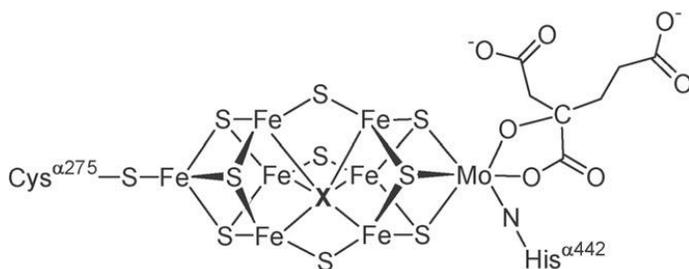
Η νιτρογεννίαση είναι ένα ιδιαίτερα πολύπλοκο μόριο (Εικόνα 1) και η απομόνωση της έγινε για πρώτη φορά το 1960 (Stryer, 1996).



Εικόνα 1 : Δομή της νιτρογεννίασης (Stryer, 1996)

Υπάρχουν τρεις τύποι νιτρογεννίασης, που διαφοροποιούνται ως προς τα μεταλλικά ιόντα που βρίσκονται στο ενεργό κέντρο τους, τα οποία είναι είτε σίδηρος (Fe) και μολυβδένιο (Mo), είτε σίδηρος(Fe) και βανάδιο (V), είτε μόνο σίδηρος (Fe). Το ένζυμο που περιέχει στο ενεργό κέντρο του σίδηρο (Fe) και μολυβδένιο (Mo) είναι το πλέον συνηθισμένο και το περισσότερο μελετημένο. Αποτελείται από δυο πρωτεϊνικά συστατικά : μια ρεδουκτάση που δίνει ηλεκτρόνια υψηλής αναγωγικής ισχύος και μια πρωτεΐνη γνωστή και ως συνένζυμο-FeMo, η οποία χρησιμοποιεί αυτά τα ηλεκτρόνια για την αναγωγή του N₂ σε NH₄⁺. Το συνένζυμο-FeMo αποτελεί το ενεργό κέντρο του ενζύμου της νιτρογεννίασης και θεωρείται ότι αποτελεί την θέση δέσμευσης και αναγωγής του στοιχειακού αζώτου (Crossland, Tyler, 2010), (Stavrev & Zerner, 1996).

Πολλές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί αναφορικά με την δομή του ενεργού κέντρου των νιτρογενασών και έχει διαπιστωθεί ότι πρόκειται για ένα οργανομεταλλικό σύστημα που αποτελείται από άτομα σιδήρου (Fe) και μολυβδενίου (Mo) που συνδέονται μεταξύ τους με γέφυρες θείου (S) (εικόνα 2) (Crossland, Tyler, 2010), (Stavrev & Zerner, 1996). Το άτομο X πιθανά να είναι άτομο άνθρακα ή αζώτου ή οξυγόνου. Πολλές σύγχρονες μελέτες (Einsle, 2002) έχουν δείξει ότι το άτομο X είναι άζωτο.



Εικόνα 2 : Δομή του συνενζύμου FeMo της νιτρογενάσης (Crossland & Tyler, 2010)

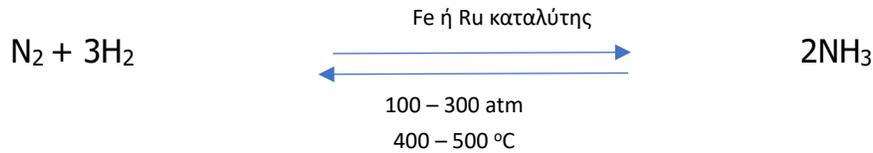
Αναλυτικότερα, η διαδικασία αναγωγής του μοριακού αζώτου (N_2) σε αμμωνία (NH_3), σύμφωνα με την αντίδραση 1, προχωρά σε οκτώ διαδοχικά στάδια/κύκλους σε καθένα από τα οποία ένα ηλεκτρόνιο και ένα πρωτόνιο παρέχονται στην ένωση/σύμπλεγμα $FeMoco-N_2$. Στο σύνολο οκτώ ηλεκτρόνια παρέχονται από την ρεδοκτάση της νιτρογενάσης η οποία περιέχει το σύμπλεγμα $[4Fe4S]$ (Burgess, Lowe, 1996). Παράλληλα, τα οκτώ πρωτόνια εκτιμάται ότι παρέχονται είτε από το υδατικό περιβάλλον είτε μέσω ομο-κιτρικού (homocitrate) ίσως με την βοήθεια του ενζύμου α -H195 (Stavrev & Zerner, 1996). Τα πρωτόνια προστίθενται μετά την προσθήκη του ηλεκτρονίου σε καθένα από τα οκτώ διαδοχικά βήματα ώστε να εξουδετερώνεται το φορτίο που δημιουργείται (Burgess & Lowe, 1996).

Σύμφωνα με τα προαναφερόμενα είναι απόλυτα κατανοητό ότι η μετατροπή του N_2 σε NH_4^+ που πραγματοποιείται από τους μικροοργανισμούς, οι οποίοι χρησιμοποιούν σαν καταλύτη το ένζυμο της νιτρογενάσης, αποτελεί μια ενεργειακά απαιτητική διαδικασία καθώς είναι απαραίτητη μια πηγή ισχυρής/υψηλής ενέργειας (ATP) και ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο. Επίσης είναι

αξιοσημείωτο να αναφερθεί ότι οι πηγές αυτές αναγεννούνται συνεχώς στα βιολογικά συστήματα.

Η μετατροπή του N_2 σε NH_3 είναι ύψιστης σημασίας όχι μόνο για τα βιοχημικές διεργασίες αλλά και για τις βιομηχανικές εφαρμογές της. Η βιομηχανική παραγωγή αμμωνίας έγινε επιτακτική ανάγκη από τον 19 αιώνα λόγω των συνεχώς αυξανόμενων αναγκών για την παραγωγή περισσότερων λιπασμάτων. Στις αρχές του 20^{ου} αιώνα ο Γερμανός χημικός Fritz Haber μαζί με τον βοηθό του Le Rossignol επινόησαν μια μέθοδο για συνθετική παραγωγή αμμωνίας σε εργαστηριακή κλίμακα (Smil, 2004). Αργότερα, ένας άλλος Γερμανός χημικός ο Carl Bosch της BASF, ανέπτυξε την μέθοδο των Haber και Rossignol ώστε έγινε εφικτή η παραγωγή αμμωνίας σε βιομηχανική κλίμακα. Η μέθοδος αυτή, η οποία είναι γνωστή ως μέθοδος Haber-Bosch αποτέλεσε σημαντικότερη καινοτομία για την παραγωγή συνθετικής αμμωνίας σε βιομηχανική κλίμακα γεγονός που οδήγησε στην ραγδαία ανάπτυξη της βιομηχανίας παραγωγής λιπασμάτων. Η οποία με την σειρά της συνετέλεσε στην ραγδαία αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού από 1.6 δισεκατομμύρια στις αρχές του 20^{ου} αιώνα στα περισσότερα από 8.1 δισεκατομμύρια κατοίκων του πλανήτη μας σήμερα. Επίσης, η βιομηχανική παραγωγή αζωτούχων ενώσεων και ιδιαίτερα της NH_3 έχει συμβάλλει ουσιαστικά και στην ραγδαία ανάπτυξη της οικονομίας και του βιοτικού επιπέδου στον ανεπτυγμένο κόσμο.

Η μέθοδος Haber-Bosch παραμένει έως σήμερα η κύρια μέθοδος βιομηχανικής παραγωγής αμμωνίας και συγκαταλέγεται στις περισσότερο επιδραστικές εφευρέσεις, καθώς θεωρείται σαν μέθοδος που «παράγει ψωμί από αέρα» (Rouwenhorst, 2021). Η μετατροπή διατομικού αζώτου σε αμμωνία με την μέθοδο Haber-Bosch περιγράφεται από την παρακάτω αντίδραση (αντίδραση 2) :



Στην αντίδραση είχαν χρησιμοποιηθεί σαν καταλύτες ενώσεις σιδήρου, η ενεργότητα των οποίων ενισχύονταν από την παρουσία οξειδίων καλίου (K₂O), πυριτίου (SiO₂), ασβεστίου (CaO) κ.λ.π.. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν ενώσεις του στοιχείου μετάπτωσης ρουθηνίου (Ru), όμως το μέταλλο αυτό είναι διαθέσιμο σε πολύ μικρές ποσότητες και έπρεπε να αντικατασταθεί με άλλο ανάλογων ιδιοτήτων. Όπως φαίνεται στην παραπάνω αντίδραση (αντίδραση 2) η παραγωγή αμμωνίας με την μέθοδο Haber–Bosch είναι μια ενεργειακά απαιτητική διαδικασία, καθώς απαιτεί συνθήκες πολύ υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης. Εκτιμάται ότι η ενέργεια που καταναλώνεται λόγω της χρήσης της μεθόδου αυτής, παγκοσμίως, αναλογεί στο 1 έως 2% της ετήσιας κατανάλωσης ενέργειας στον πλανήτη μας (Smil, 2004). Επίσης, η παραγωγή αμμωνίας με την μέθοδο Haber-Bosch έχει ως παραπροϊόν διοξείδιο του άνθρακα, και επομένως είναι ιδιαίτερα επιβαρυντική διαδικασία για το περιβάλλον. Μελέτες δείχνουν ότι το παραγόμενο CO₂ αποτελεί το 2% των συνολικών εκπομπών CO₂ παγκοσμίως (Smil, 2004), (Masero et al, 2021).

Αναγνωρίζοντας τα μειονεκτήματα της μεθόδου Haber-Bosch, η επιστημονική κοινότητα έχει ξεκινήσει, πριν αρκετές δεκαετίες, την αναζήτηση εναλλακτικών μεθόδων για την βιομηχανική μετατροπή του μοριακού N₂ σε αζωτούχες ενώσεις και κυρίως NH₃, οι οποίες θα έχουν φιλικότερο ενεργειακό και περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

Πολλές ερευνητικές προσεγγίσεις αναπτύσσονται για την επίτευξη του στόχου αυτού. Ωστόσο τρία είναι τα κύρια πεδία στα οποία επικεντρώνεται η έρευνα : η ηλεκτροκατάλυση, η βιοκατάλυση και η φωτοκατάλυση (Akter, 2023). Οι μελέτες αυτές , συνήθως , χρησιμοποιούν μέταλλα μετάπτωσης είτε με την μορφή σύμπλοκων ενώσεων τους (ομογενής κατάλυση) είτε ως νανοσωματίδια (ετερογενής κατάλυση) (Liu, 2019). Οι ηλεκτροκαταλυτικές μέθοδοι (Lee & Yan, 2021), (Huang et al, 2023) είναι πολύ δημοφιλείς επειδή παράγουν την

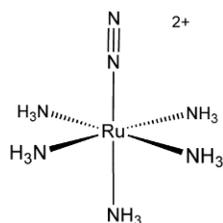
αποκαλούμενη 'πράσινη αμμωνία' (Ojelade, Zaman, Ni, 2023). Ο όρος αυτός αναφέρεται στην παραγωγή αμμωνίας με ανανεώσιμες πηγές και μεθόδους που δεν παράγουν διοξείδιο του άνθρακα. Από την άποψη αυτή η ηλεκτροχημική σύνθεση είναι η πλέον κατάλληλη, αφού το απαιτούμενο H₂ παράγεται με ηλεκτρόλυση, αποφεύγεται λοιπόν η χρήση μεθόδων με μεγάλο αποτύπωμα CO₂. Ωστόσο, οι ηλεκτροκαταλυτικές μέθοδοι δεν μπορούν να εφαρμοσθούν ακόμα για την βιομηχανική παραγωγή αμμωνίας καθώς έχουν πολύ μικρή απόδοση σε παραγωγή αμμωνίας και σε απόδοση (Cui, Tang, Zhang, 2018).

Οι φωτοκαταλυτικές μέθοδοι χρησιμοποιούν φως και φωτοκαταλύτες για την παραγωγή αμμωνίας μέσω ετερογενούς διαδικασίας και θεωρούνται καλύτερες συγκριτικά με ηλεκτρόλυση. Ωστόσο και αυτές έχουν σοβαρά μειονεκτήματα π.χ. μικρή απόδοση και χαμηλή αναγωγική ισχύ του φωτο – παραγώμενου ηλεκτρονίου (Xue et al, 2019).

Η τρίτη μέθοδος είναι η βιολογική αναγωγή του διατομικού αζώτου σε αμμωνία (Liu, 2019). Οι βιολογικοί καταλύτες είναι ένζυμα π.χ. οι νιτρογεννάσες που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτροχημική αντίδραση αναγωγής του αζώτου [Nitrogen Reduction Reaction (NRR)] (Lundquist & Hussdanell, 1991).

Δ.1.1 Σύμπλοκες ενώσεις μετάλλων μετάπτωσης ως καταλυτικά υλικά δέσμησης και ενεργοποίησης του N₂

Ένα από τα κυριότερα πεδία της έρευνας που αφορά την δέσμηση και ενεργοποίηση του αζώτου αποτελεί η χρήση ενώσεων/συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης οι οποίες μπορούν να ανάγουν / να ενεργοποιήσουν το στοιχειακό άζωτο σε μια πιο χρήσιμη / εκμεταλλεύσιμη πηγή ατόμων αζώτου (Singh et al, 2020). Η πρώτη ένωση συναρμογής μοριακού αζώτου με κεντρικό μεταλλοϊόν το Ru είναι του τύπου [(H₃N)₅Ru (N₂)]²⁺- η δομή της περιγράφεται στην εικόνα 3 -και δημιουργήθηκε από τους Allen and Senoff το 1965 (Allen & Senoff, 1965).



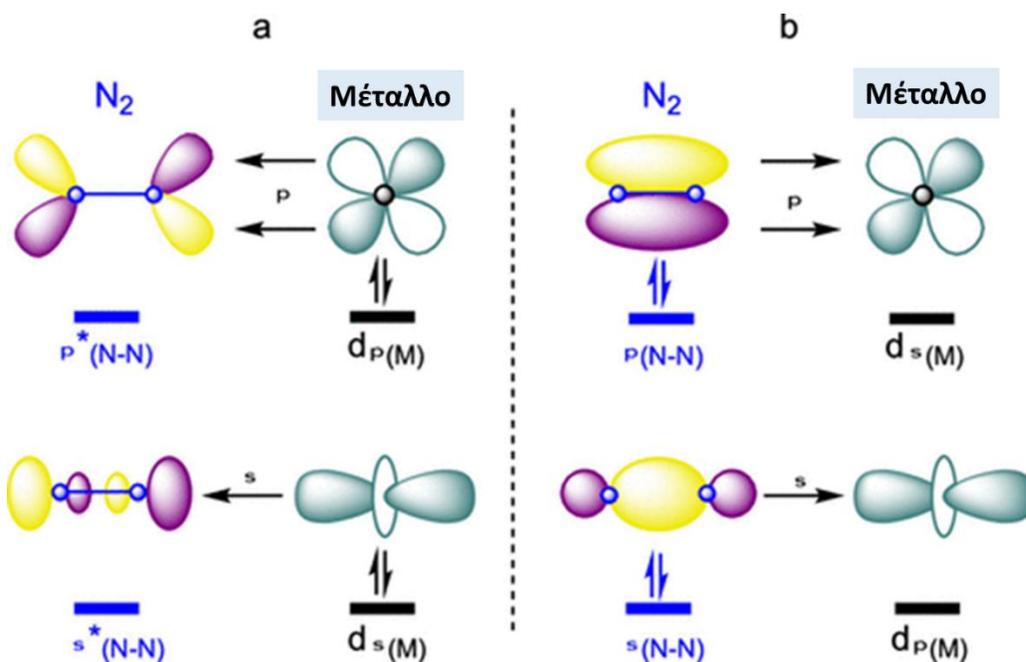
Εικόνα 3 : δομή της πρώτης ένωσης συναρμογής μοριακού αζώτου με κεντρικό μεταλλοϊόν το Ru

Από τότε πολλές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί, οι οποίες εστιάζουν κυρίως σε δυο κατευθύνσεις :

α) σύνθεση οργανομεταλλικών ενώσεων που θα μιμούνται το ενεργό κέντρο των νιτρογεννασών και επομένως θα μπορούν να δεσμεύσουν και να ενεργοποιήσουν το στοιχειακό άζωτο, *in vitro*, σε ήπιες συνθήκες π.χ. θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση (Tavella, Giusi, Ampelli, 2022). Η ανάπτυξη των προαναφερόμενων βιομιμητικών υλικών στοχεύει επίσης στην περαιτέρω διερεύνηση της διαδικασίας δέσμευσης και ενεργοποίησης του N_2 από τις νιτρογεννάσες. Η κατανόηση του συγκεκριμένου μηχανισμού θεωρείται ότι θα συμβάλει ουσιαστικά στην ανάπτυξη και τον σχεδιασμό αποτελεσματικών καταλυτών που θα παίζουν τον ρόλο της νιτρογεννάσης, *in vitro*, και επομένως θα είναι δυνατή η δέσμευση αζώτου σε ήπιες συνθήκες.

β) σύνθεση πολλών άλλων μονοπυρηνικών ή πολυπυρηνικών συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης για την δέσμευση και ενεργοποίηση του μοριακού αζώτου (Stucke, et al, 2018),(Singh, et al, 2020). Τα μέταλλα μετάπτωσης (M) θα μπορούσαν να εξασθενίσουν ή και να διασπάσουν τον ισχυρό τριπλό δεσμό ($N\equiv N$) προσφέροντας ηλεκτρόνια από τα d τροχιακά στα κενά αντιδεσμικά π^* και σ τροχιακά του N_2 (Εικόνα 4α). Σε αντιστάθμισμα, θα μπορούσαν επίσης να προσφερθούν ηλεκτρόνια από τα πλήρως κατειλημμένα π- και σ-τροχιακά του N_2 στα κενά τροχιακά του μετάλλου M (Εικόνα 4β) (Broere, et al, 2018), (Légaré, et al, 2018), (Geng, et al, 2018). Η προηγούμενη προσφορά είναι ζωτικής σημασίας ώστε να είναι δυνατή η δέσμευση και η αναγωγή του N_2 , η οποία στη συνέχεια οδηγεί στο σχηματισμό και ενίσχυση του δεσμού μετάλλου-άζωτου. Ωστόσο, η τελευταία προσφορά είναι σχετικά μικρή. Κατ' επέκταση, η πλήρης διάσπαση του

$N\equiv N$ από μεταλλικές συστάδες εξαρτάται ουσιαστικά από το ταυτόχρονο συνδυασμό των δύο προσφορών ηλεκτρονίων (Geng, et al, 2018), (Geng, et al, 2019).

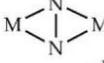
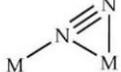
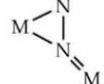
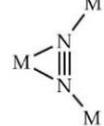
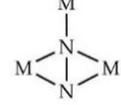
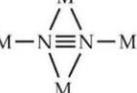
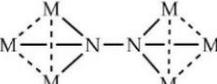


Εικόνα 4 : προσφορά ηλεκτρονίων μεταξύ τροχιακών μετάλλου - αζώτου

Πολλοί τρόποι σύνδεσης μεταξύ μοριακού αζώτου και των μεταλλικών κέντρων των ενώσεων συναρμογής των στοιχείων μετάπτωσης έχουν παρατηρηθεί έως σήμερα (σχήμα 1) (Singh, et al, 2020), (Walter, 2016), (Kim, et al, 2020). Οι διαφορετικοί τρόποι σύζευξης/σύνδεσης υποδεικνύουν ουσιαστικά τους διαφορετικούς τρόπους αλληλεπίδρασης μεταξύ των τροχιακών και τη μεταφορά φορτίου που συμβαίνει, όπως επίσης και τους διαφορετικούς τρόπους ενεργοποίησης του τριπλού δεσμού $N\equiv N$. Προσεχτική μελέτη του σχήματος 1 δείχνει ότι η δέσμευση του μοριακού αζώτου γίνεται με 16 διαφορετικούς τρόπους σύνδεσης. Μεταξύ αυτών, οι τρεις αφορούν σε μονομεταλλικά σύμπλοκα, επτά σε διμεταλλικά σύμπλοκα, τέσσερις σε τριμεταλλικά, ένας έχει παρατηρηθεί για τετραμεταλλικά και ένας για εξαμεταλλικά συστήματα. Ωστόσο σε όλες τις περιπτώσεις το μοριακό άζωτο συντονίζεται/συνδέεται στα/στο μεταλλικά/ό κέντρα/ο είτε με σύνδεση end-on (η^1-N_2 , $M-M-N\equiv N$) είτε με σύνδεση side-on (η^2-N_2 , $\mu-\eta^2-\eta^2-N_2$). Στην end-on σύνδεση (η^1-N_2 , $M-M-N\equiv N$) το N_2 ενεργοποιείται

κατά τη συμπλοκοποίηση διαμέσου του ζεύγους ηλεκτρονίων (η^1) με το πρώτο μεταλλικό κέντρο, με αποτέλεσμα η πυκνότητα ηλεκτρονίων στα αντιδεσμικά τροχιακά του N_2 να αυξάνεται, καθιστώντας το συμπλοκοποιημένο μόριο καλύτερη βάση με ένα άλλο μεταλλικό κέντρο. Η side on σύνδεση (η^2-N_2 , $\mu-\eta^2-\eta^2-N_2$) δεν είναι τόσο συνηθισμένος τρόπος σύνδεσης όπως ο end-on. Σε σύγκριση με τον τρόπο end-on, που περιλαμβάνει δύο π-δεσμούς M-N, στη side on σύνδεση υπάρχει μόνο ένας π-δεσμός, ενώ η προσφορά των σ ηλεκτρονίων και η προσφορά 'ανταπόδοσης' (backdonation) πιθανότατα δεν εμπλέκονται. Επομένως, η σύνδεση end-on συνήθως προτιμάται ενεργειακά σε σχέση με την πλευρική σύνδεση side-on (Fryzuk, et al, 1993).

Παρ' όλα αυτά η έκταση της ενεργοποίησης του δεσμευμένου N_2 , δηλαδή ο βαθμός αναγωγής του τριπλού δεσμού, υπολογίζεται βάσει του μήκους του δεσμού των δυο ατόμων του N (στα μόρια για τα οποία είναι γνωστή η κρυσταλλική δομή τους) ή βάσει της μείωσης της αντίστοιχης $\nu(N-N)$ συχνότητα δόνησης τάσης (Walter, 2016). Όπως φαίνεται στο σχήμα 1 η ενεργοποίηση του δεσμευμένου μοριακού αζώτου στις μισές περιπτώσεις είναι μικρή και στις άλλες μισές μεγάλη.

Nuclearity	Interaction	Coordination Mode	Activation Strength
Monometallic	$M-N\equiv N$	<i>end-on</i> ; $M(\eta^1-N_2)$	weak
Monometallic	$M=N=N$	<i>end-on</i> ; $M(\eta^1-N_2)$	strong
Monometallic		<i>side-on</i> ; $M(\eta^2-N_2)$	weak
Bimetallic	$M-N\equiv N-M$	<i>end-on</i> ; $M_2(\mu-\eta^1:\eta^1-N_2)$	weak
Bimetallic	$M=N=N-M$	<i>end-on</i> ; $M_2(\mu-\eta^1:\eta^1-N_2)$	strong
Bimetallic		<i>side-on</i> ; $M_2(\mu-\eta^2:\eta^2-N_2)$	weak
Bimetallic		<i>side-on</i> ; $M_2(\mu-\eta^2:\eta^2-N_2)$	strong
Bimetallic		<i>side-on</i> ; $M_2(\mu-\eta^2:\eta^2-N_2)$	strong
Bimetallic		<i>end-on, side-on</i> ; $M_2(\mu-\eta^1:\eta^2-N_2)$	weak
Bimetallic		<i>end-on, side-on</i> ; $M_2(\mu-\eta^1:\eta^2-N_2)$	strong
Trimetallic		<i>end-on, side-on, end-on</i> ; $M_3(\mu-\eta^1:\eta^2:\eta^1-N_2)$	strong
Trimetallic		<i>end-on, side-on, end-on</i> ; $M_3(\mu-\eta^1:\eta^2:\eta^1-N_2)$	weak
Trimetallic		<i>side-on, side-on, side-on</i> ; $M_3(\mu-\eta^2:\eta^2:\eta^2-N_2)$	weak
Trimetallic		<i>end-on, side-on, side-on</i> ; $M_3(\mu-\eta^1:\eta^2:\eta^2-N_2)$	strong
Tetrametallic	$M-N\equiv N-M$ 	<i>end-on, side-on, end-on, side-on</i> ; $M_4(\mu-\eta^1:\eta^2:\eta^2:\eta^1-N_2)$	weak
Hexametallc		<i>end-on</i> ; $M_6(\mu-\eta^1:\eta^3-N_2)$	strong

Σχήμα 1 : τρόποι σύνδεσης μεταξύ N_2 και των μεταλλικών κέντρων των ενώσεων συναρμογής των στοιχείων μετάπτωσης

Μελέτες της ηλεκτρονιακής δομής χρησιμοποιούνται συχνά ώστε να αποκτηθούν πολύτιμες πληροφορίες για την καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών της αντίδρασης δέσμευσης του μοριακού αζώτου. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η μελέτη δέσμευσης μοριακού αζώτου χρησιμοποιώντας διπυρηνικά σύμπλοκα μολυβδενίου που συνδέονται μεταξύ τους με γέφυρα αζώτου (- Mo-N≡N-Mo-) (Tanaka, Yoshiaki Nishibayashi, Yoshizawa, 2016). Ένας πιθανός μηχανισμός προτείνεται βάσει των πειραματικών και θεωρητικών δεδομένων. Ο μηχανισμός περιλαμβάνει τον σχηματισμό ενός ασταθούς ενδιάμεσου μονοπυρηνικού νιτριδίου του μολυβδενίου (Mo≡N), καθώς και την αναγέννηση ενδιάμεσης ένωσης διμολυβδενίου που περιέχει την ομάδα Mo-N≡N-Mo. Σύγκριση της δραστηριότητας των μονο- και δι- πυρηνικών συμπλόκων του Mo δείχνει ότι η δομή του διπυρηνικού συμπλόκου είναι απαραίτητη για την καταλυτική ενεργότητα της ένωσης. Η μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ των δυο ατόμων Mo διαμέσου των δυο ατόμων N που τα συνδέει οδηγεί στην αναγωγή και ενεργοποίηση του αζώτου. Βάσει του προτεινόμενου μηχανισμού κατάλυσης, χρησιμοποιήθηκαν υπολογιστικές μέθοδοι του συναρτησιακού πυκνότητας [DFT (Density Functional Theory)] για τον ορθολογικό σχεδιασμό συμπλόκων διμολυβδενίου που θα είναι πιο αποτελεσματικοί καταλύτες δέσμευσης του μοριακού αζώτου. Πράγματι οι νέες ενώσεις που παρασκευάστηκαν με τροποποιημένους υποκαταστάτες εμφάνισαν μεγαλύτερη ενεργότητα δέσμευσης μοριακού αζώτου από τις αρχικές (Tanaka, Yoshiaki Nishibayashi, Yoshizawa, 2016).

Πολλές μελέτες είναι γνωστές με αντικείμενο την δέσμευση και ενεργοποίηση του μοριακού αζώτου χρησιμοποιώντας σύμπλοκες ενώσεις μετάλλων μετάπτωσης, ωστόσο δεν υπάρχουν θεωρητικές μελέτες για την δέσμευση του μοριακού αζώτου χρησιμοποιώντας εξαμεταλλικά συστήματα (σχήμα 1). Αξιοσημείωτο είναι ότι αυτός ο τρόπος σύνδεσης [end on : $M_6(\mu_3-N_2)$, σχήμα 1] έχει παρατηρηθεί από τους Sharp et al., σε εξαπυρηνικά σύμπλοκα χρυσού του τύπου $[(LAu)_6(N_2)]^{2+}$ όπου το διατομικό άζωτο συνδέει τους δυο τριπυρηνικούς δακτυλίους Au (Shan et al, 1997). Ο συγκεκριμένος τρόπος σύνδεσης έχει σαν αποτέλεσμα μια από τις μεγαλύτερες επιμηκύνσεις του δεσμού μεταξύ των δυο ατόμων αζώτου που έχει

παρατηρηθεί σε μελέτες δέσμευσης μοριακού αζώτου. Το μήκος του N-N δεσμού υπολογίστηκε σε 1.475 Å, ενδεικτικό σχηματισμού υδραζιδίου (πρωτονίωσης του ατόμου του αζώτου). Μελέτη των συμπλόκων Au έδειξε ότι αυτά οδηγούν στην δέσμευση και ενεργοποίηση του μοριακού αζώτου με επακόλουθη παραγωγή αμμωνίας είτε με χαμηλή απόδοση (13%) ή ποσοτικά (100%), ανάλογα με την δομή του υποκαταστάτη (L) (Shan et al, 1997). Αξίζει επίσης να αναφερθεί η ομοιότητα της δομής των προαναφερόμενων ενώσεων του Au με την δομή των έξι μεταλλικών κέντρων ατόμων Fe στο ενεργό κέντρο της νιτρογεννάσης (εικ. 2) .

Τα δεδομένα αυτά μας οδήγησαν στην μελέτη, χρησιμοποιώντας τις μεθόδους του συναρτησιακού πυκνότητας [DFT (Density Functional Theory)], της δέσμευσης και ενεργοποίησης του μοριακού αζώτου σε εξαμεταλλικά σύμπλοκα του τύπου $\{[(\mu^2 - L)M]_6 (\mu - \eta^1 : \eta^3 - N_2)\}^{0/+6}$ (όπου L = CH₂⁻, NH₂⁻, OH⁻, PH₂⁻, SH⁻, BH₂⁻, NH₂²⁻ και M = Ru ή Os). Επίσης, μελετήθηκαν ενώσεις συναρμογής με γενικό τύπο $[(\mu^2 - L)M]^{30/+3}$ και οι αλληλεπιδράσεις τους με το διατομικό άζωτο στα σύμπλοκα τύπου $\{[(\mu^2 - L)M]_3 (\mu^3 - N_2)\}^{0/+3}$ για να προσδιορισθούν καλύτερα οι ιδιότητες δέσμευσης του μοριακού αζώτου στα εξαμεταλλικά σύμπλοκα του τύπου $\{[(\mu^2 - L)M]_6 (\mu - \eta^1 : \eta^3 - N_2)\}^{0/+6}$.

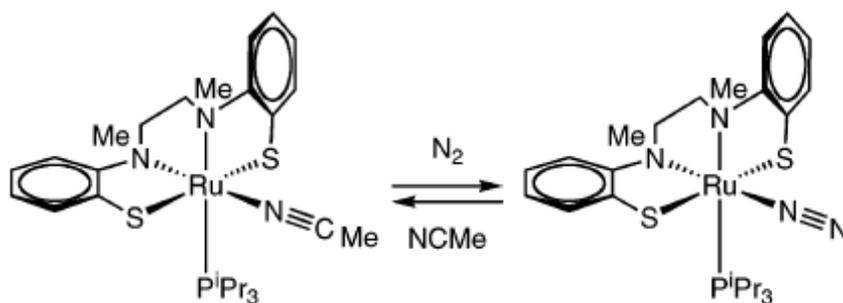
Στην συνέχεια της εργασίας τα εξαμεταλλικά σύμπλοκα του τύπου $\{[(\mu^2 - L)M]_6 (\mu - \eta^1 : \eta^3 - N_2)\}^{0/+6}$ θα αποκαλούνται «full face» ενώσεις, τα σύμπλοκα τύπου $\{[(\mu^2 - L)M]_3 (\mu^3 - N_2)\}^{0/+3}$ θα αποκαλούνται «open face» ενώσεις και οι ενώσεις γενικού τύπου $[(\mu^2 - L)M]^{30/+3}$ θα αποκαλούνται «free face».

Δ.1.2 Ενώσεις Οσμίου (Os) και Ρουθηνίου (Ru) ως καταλυτικά υλικά δέσμευσης και ενεργοποίησης του μοριακού αζώτου

Οι περισσότερες μελέτες ανάπτυξης καταλυτικών υλικών δέσμευσης και ενεργοποίησης του μοριακού αζώτου αφορούν τα στοιχεία μετάπτωσης που βρίσκονται στο ενεργό κέντρο των νιτρογεννασών (Mo, Co, Fe). Παρότι το Ρουθηνίο (Ru) δεν απαντάται σε βιολογικά συστήματα, έχει σημαντικό ρόλο στη έρευνα δημιουργίας καταλυτικών υλικών επειδή δίνει σύμπλοκα σταθερότερα σε

σχέση με τα αντίστοιχα του Fe. Το γεγονός αυτό διευκολύνει την απομόνωση ενδιάμεσων ενώσεων οι οποίες όταν το μεταλλοϊόν είναι Fe είναι πολύ ασταθείς και επομένως είναι πιο εύκολη η διερεύνηση και κατανόηση του μηχανισμού αντίδρασης.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη ένωσης Ru με θείο(S) – κατά αντιστοιχία του δεσμού Fe-S στην MoFe πρωτεΐνη των νιτρογενασών - και ογκώδεις οργανικούς υποκαταστάτες (βλ. εικ. 5). Τα αποτελέσματά της έδειξαν ότι το N₂ δεσμεύεται αντιστρεπτά, αντικαθιστώντας το ακετονιτρίλιο (NCMe.). Ο δεσμός N-N στο σύμπλοκο αυτό έχει μήκος 1.110 Å, γεγονός που δείχνει ενεργοποίηση του (MacKay & Fryzuk Chem, 2004).

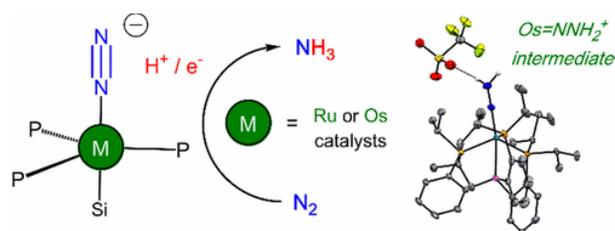


Εικόνα 5 : μελέτη ένωσης Ru με θείο(S) και ογκώδεις οργανικούς υποκαταστάτες

Σήμερα οι σύμπλοκες ενώσεις Ru με N₂ θεωρούνται πολύ αποτελεσματικά καταλυτικά συστήματα δεύτερης γενιάς - μετά από αυτά του σιδήρου- για την βιομηχανική παραγωγή αμμωνίας, κατόπιν της επιτυχημένης χρήσης τους για την βιομηχανική παραγωγή αμμωνίας με την διαδικασία Kellogg το 1992 (Czurron, Knez, Schneider,) (Zheng, We, 2001).

Επίσης, το όσμιο (Os) – στοιχείο μετάπτωσης της ίδιας ομάδας με το Ru και τον Fe- έχει μελετηθεί σε συστήματα δέσμευσης και ενεργοποίησης N₂. Στα αξιοσημείωτα επιτεύγματα των μελετών συμπεριλαμβάνεται η εργασία του Taube και των συνεργατών του οι οποίοι μελετώντας συστήματα της μορφής [Os(NH₃)₅CO] διαπίστωσαν την ικανότητα σύζευξης νιτριδίων του τύπου M≡N^{[2/3]+} με αποτέλεσμα τον σχηματισμό διμεταλλικών ενώσεων με 'γέφυρα' μοριακού αζώτου του τύπου LnM-N₂-MLn^[4/5/6+] (Buhr & Taube, 1979).

Πρόσφατες μελέτες δείχνουν ότι ενώσεις συναρμογής μοριακού αζώτου με κεντρικό μεταλλοϊόν είτε Ru είτε Os και ογκώδεις υποκαταστάτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες για την μετατροπή του N_2 σε NH_3 (N_2RR) παρουσία αναγωγικού μέσου και οξέος. Οι Fajardo J. και Peters J.C., το 2017, έδειξαν ότι οι προαναφερόμενες ενώσεις συναρμογής με ογκώδη υποκαταστάτη [τρι-φωσφινোসυλ (tris (phosphino) silyl)] καταλύουν την αντίδραση παραγωγής αμμωνίας (βλ. Εικ. 6) (Fajardo & Peters, 2017). Το σύστημα του Os είναι ιδιαίτερα ενεργό και παράγει περισσότερες από 120 μονάδες NH_3 ανά μεταλλικό κέντρο ανά πείραμα. Οι αντίστοιχες ενώσεις συναρμογής των Ru και Fe δεν φαίνεται να έχουν την ίδια δραστικότητα (Fajardo & Peters, 2017).



Εικόνα 6: ενώσεις συναρμογής με ογκώδη υποκαταστάτη που καταλύουν την αντίδραση παραγωγής αμμωνίας (Fajardo & Peters, 2017)

Εκτός από τα πειραματικά δεδομένα, σύγχρονες υπολογιστικές μέθοδοι –μεταξύ των οποίων και αυτή του συναρτησιακού πυκνότητας DFT (Density Functional Theory) – χρησιμοποιούνται για την αναζήτηση / διερεύνηση των ενδιάμεσων/ και μεταβατικών ενώσεων του μηχανισμού κατάλυσης (Lindley et al, 2017), (Tanaka et al., 2014).

Δ.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΟΡΙΑΚΩΝ ΚΒΑΝΤΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ

Η θεμελιώδης εξίσωση της κβαντομηχανικής – η εξίσωση Schrödinger – :

$$H\psi(r) = E\psi(r)$$

έχει προσφέρει πολλές δυνατότητες στις Φυσικές Επιστήμες, όπως είναι η Επιστήμη των Υλικών, η Κβαντική Χημεία και η Βιολογία, καθότι καθιστά δυνατό τον θεωρητικό υπολογισμό μεγεθών που είναι δύσκολο να προσδιορισθούν πειραματικά.

Ειδικότερα έχει συμβάλλει ουσιαστικά στην ανάπτυξη του πεδίου της Θεωρητικής Φυσικοχημείας / Κβαντικής Χημείας που έχει ως αντικείμενο την μελέτη των ιδιοτήτων, της δομής και της δραστηριότητας των χημικών ενώσεων με μαθηματικό τρόπο, αφού ένα άτομο ή ένα μόριο μπορεί να θεωρηθεί ως ένα περίπλοκο σύστημα Φυσικής με ενδιαφέρουσα, παράλληλα, χημική συμπεριφορά (χημικές αντιδράσεις).

Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι και υπολογιστικές τεχνικές, το μεγαλύτερο μέρος των οποίων βασίζεται στις αρχές της κβαντομηχανικής και στοχεύουν στην επίλυση της θεμελιώδους εξίσωσης της. Η ανάπτυξη και εφαρμογή κβαντοχημικών υπολογιστικών μεθόδων έχει προωθήσει την έρευνα σε πολλούς επιστημονικούς κλάδους, όπως τη μοριακή ηλεκτρονική, τη ραδιοαστρονομία, την αστροχημεία, τη νανοχημεία, την πυρηνική φυσική και τη φυσική στερεής κατάστασης, τη συνθετική οργανική, οργανομεταλλική και ανόργανη χημεία, τη μοριακή βιολογία.

Οι υπολογιστικές μέθοδοι μοριακών κβαντοχημικών υπολογισμών μπορούν να καταταγούν σε τρεις κατηγορίες :

1. ημιεμπειρικές μέθοδοι κβαντοχημικών υπολογισμών
2. ab initio μέθοδοι κβαντοχημικών υπολογισμών
3. DFT μέθοδοι κβαντομηχανικών υπολογισμών

Στην παρούσα εργασία οι υπολογιστικές μέθοδοι μοριακών κβαντομηχανικών υπολογισμών που εφαρμόστηκαν βασίζονται στην θεωρία της συναρτησιακής πυκνότητας (Density Functional Theory, DFT), η οποία προβλέπει τις ιδιότητες ενός μορίου βασιζόμενη στην ηλεκτρονική του πυκνότητα. Σε αντίθεση με την *κυματοσυνάρτηση* – η οποία είναι ένα μαθηματικό εργαλείο-, η ηλεκτρονική πυκνότητα αποτελεί φυσικό χαρακτηριστικό όλων των μορίων.

Τα πλέον δημοφιλή λογισμικά πακέτα / προγράμματα όπως τα Gaussian, GAMESS, HyperChem χρησιμοποιούν, μεταξύ άλλων, και τις DFT μεθόδους.

Δ.3 ΘΕΩΡΙΑ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΑΚΟΥ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ (DENSITY FUNCTIONAL THEORY)

Δ.3.1 Γενικά για τη Θεωρία του Συναρτησιακού Πυκνότητας (DFT)

Οι περισσότερες θεωρητικές μελέτες μοριακών ενώσεων/συστημάτων που περιέχουν μέταλλα εφαρμόζουν τις μεθόδους του συναρτησιακού πυκνότητας DFT (Density Functional Theory), λόγω των υπολογιστικών προβλημάτων που συνοδεύουν τις εφαρμογές των *ab initio* μεθόδων μοριακών τροχιακών στη μελέτη της δομής και της χημικής δραστηριότητας τους. Η DFT βασίζεται στο γεγονός ότι όλες οι μοριακές ηλεκτρονικές ιδιότητες μπορούν να υπολογιστούν αρκεί να γνωρίζουμε την ηλεκτρονική πυκνότητα $\rho(r)$ του μορίου. Έτσι, οι μοριακές ιδιότητες είναι συναρτησιακά της $\rho(r)$ αφού η ηλεκτρονική πυκνότητα αυτή καθαυτή είναι συνάρτηση των χωρικών συντεταγμένων r .

$$\text{Electron density} = \rho(x, y, z)$$

$$\text{Energy} = F[\rho(x, y, z)]$$

Στα πλαίσια της DFT η ηλεκτρονική ενέργεια ενός συστήματος N ηλεκτρονίων θα δίνεται από τη σχέση:

$$E_{DFT} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu\sigma\lambda} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} J_{\mu\nu\lambda\sigma} + E_X(\rho) + E_C(\rho) + V_{nuc}$$

όπου $E_X(\rho)$ το συναρτησιακό ανταλλαγής (exchange) και $E_C(\rho)$ το συναρτησιακό συσχέτισης (correlation), δύο εμπειρικά παραγόμενες συναρτήσεις που αντικαθιστούν τη μήτρα ανταλλαγής.

Το σημείο εκκίνησης βασίζεται σε μια διεργασία **self-consistent field** (SCF) κατά την οποία προσδιορίζονται ταυτόχρονα το φορτίο και οι πυκνότητες spin της βασικής κατάστασης ενός σωματιδίου λύνοντας τις εξισώσεις Kohn-Sham.

Η DFT παρέχει μια σταθερή βάση για την ανάπτυξη υπολογιστικών στρατηγικών που θα μας δώσουν πληροφορίες για τη δομή, την ενέργεια και τις ιδιότητες των μορίων σε πολύ μικρότερο κόστος από ότι οι ab initio τεχνικές. Μια πολύ ενδιαφέρουσα δημοσίευση από τους Koch και Holthausen με τίτλο «Chemist's Guide to Density Functional Theory» αποτελεί έναν χρήσιμο οδηγό για τον μη ειδικό το πώς θα εκτελέσει τους ανάλογους υπολογισμούς και αναφέρεται αναλυτικά στις δυνατότητες της DFT για την περιγραφή μιας ποικιλίας μοριακών ιδιοτήτων (Koch & Holthausen, 2003). Επίσης άλλες δημοσιεύσεις από τον Geerlings και τους συνεργάτες του (Geerlings, De Proft, Langenaeker, 2003) και από τους Ayers και τους συνεργάτες του (Anderson, Melin, Ayers, 2007) αναφέρονται λεπτομερώς στην εννοιολογική DFT. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τον ερευνητή παρουσιάζει το άρθρο επισκόπησης των Cramer και Truhlar (Cramer & Truhlar, 2009) που περιγράφει λεπτομερώς τις εφαρμογές της DFT στη Χημεία των στοιχείων μετάπτωσης. Επίσης στο άρθρο ανασκόπησης «Dinitrogen Fixation: Rationalizing Strategies Utilizing Molecular Complexes,» ο Mougel και οι συνεργάτες του παραθέτουν τους μηχανισμούς ενεργοποίησης και λειτουργικότητας (functionalization) του αζώτου χρησιμοποιώντας και μοριακές ενώσεις συναρμογής που περιέχουν και στοιχεία μετάπτωσης, και επίσης περιγράφουν την συνεισφορά της DFT στην μελέτη του μηχανισμού αυτού (Masero et al, 2020). Οι υπολογιστικές μελέτες αποτελούν ένα πολύ αποτελεσματικό εργαλείο για την οπτικοποίηση και την κατανόηση της αλληλεπίδρασης N_2 – μετάλλου, στάδιο που θεωρείται 'κλειδί'

του μηχανισμού ενεργοποίησης και λειτουργικότητας (functionalization) του στοιχειακού αζώτου.

Παρά τις απλές της αρχές η DFT δίνει πολύ καλά αποτελέσματα στις περισσότερες περιπτώσεις. Στα μαθηματικά μια συνάρτηση $f(x)$ αποτελεί έναν κανόνα που συνδέει έναν αριθμό με κάθε τιμή της μεταβλητής x για την οποία ορίζεται η συνάρτηση. Κατά ανάλογο τρόπο ένα συναρτησιακό $F(f)$ αποτελεί έναν κανόνα που συνδέει έναν αριθμό με κάθε συνάρτηση f . Οι Hohenberg και Kohn (1964) έδειξαν ότι η εξίσωση Schrödinger που είναι μια εξίσωση της κυματοσυνάρτησης N -ηλεκτρονίων, που περιέχει $3N$ μεταβλητές, τις συντεταγμένες των ηλεκτρονίων στο χώρο, ή ακόμη και τέσσερις όταν λαμβάνεται υπόψη και το σπιν των ηλεκτρονίων μπορεί να δοθεί και με τη μορφή μιας εξίσωσης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας που περιέχει μόνο τρεις μεταβλητές. Με άλλα λόγια η DFT προσπαθεί να υπολογίσει την E_0 και άλλες μοριακές ιδιότητες από την ηλεκτρονιακή πυκνότητα ρ_0 της βασικής κατάστασης, χωρίς να είναι απαραίτητο να υπολογίσει τη μοριακή κυματοσυνάρτηση.

Ένα βήμα παραπέρα για την εφαρμογή της DFT σε πραγματικά συστήματα έγινε στα 1965 από τους Kohn και Sham με τη διατύπωση των φερώνυμων εξισώσεων (Kohn & Sham, 1965) (εξισώσεις KS) που προέκυψαν από το θεώρημα των Hohenberg-Kohn.

Η θεωρία KS, η οποία περιγράφει τα μαθηματικά των ηλεκτρονιακών πυκνοτήτων και των συσχετισμών τους με τις ενέργειες των μοριακών τροχιακών, στην απλούστερη της μορφή έχει ως εξής :

$$E_{DFT}[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

Όπου E είναι η ολική ενέργεια, T είναι η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων, E_{ne} είναι η ενέργεια Coulomb που οφείλεται στην έλξη πυρήνα – ηλεκτρονίων, J είναι η ενέργεια Coulomb που οφείλεται στην απώθηση μεταξύ των ηλεκτρονίων και E_{xc} είναι το συναρτησιακό ανταλλαγής ενέργειας συσχέτισης ηλεκτρονίων (electron exchange-correlation energy).

Οι εξισώσεις KS ανασχεδιάζουν το πρόβλημα της εξίσωσης Schrödinger των αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων κινούμενων σε εξωτερικό ιονικό δυναμικό (ion potential) σε πρόβλημα μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων κινούμενων σε «δρών» δυναμικό (effective potential). Οι συνεισφορές των εξισώσεων στην ολική ενέργεια διαιρούνται σε δύο κύρια μέρη. Το πρώτο μέρος που υπολογίζεται εύκολα περιέχει τις κινητικές ενέργειες, τις δυναμικές ενέργειες και τις κλασικές ενέργειες Coulomb των μη αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων. Το δεύτερο μέρος είναι αυτό που παρουσιάζει δυσκολίες στους υπολογισμούς και συνίσταται από τις υπόλοιπες ενέργειες. Οι ενέργειες αυτές ενσωματώνουν κβαντικά φαινόμενα πολλών σωμάτων. Το μέρος αυτό της εξίσωσης KS ονομάζεται συναρτησιακό ανταλλαγής-ενέργειας συσχέτισης (exchange correlation energy).

$$E_0 = \int p(r) v(r) dr + T_s[p] + \frac{1}{2} \iint \frac{p(r_1)p(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[p]$$

Το συναρτησιακό ανταλλαγής-ενέργειας συσχέτισης διαχωρίζεται συνήθως σε δύο μέρη το συναρτησιακό ανταλλαγής (exchange functional) και το συναρτησιακό ενέργειας συσχέτισης (correlation functional). Το συναρτησιακό ανταλλαγής προκύπτει από την αρχή της αντισυμμετρίας, ενώ το συναρτησιακό ενέργειας συσχέτισης περιλαμβάνει την ενέργεια συσχέτισης Coulomb, η οποία συνδέεται με τις διηλεκτρονικές απώσεις, τον όρο της κινητικής συσχέτισης και μιας αυτο-αλληλεπιδρώσας συσχέτισης (self-interaction correlation, SIC). Η SIC προκύπτει από το γεγονός ότι ένα μέρος της ηλεκτρονιακής πυκνότητας ρ συγκεκριμένου ηλεκτρονίου αλληλοεπιδρά λαθεμένα με την ηλεκτρονιακή πυκνότητα του ίδιου ηλεκτρονίου δια μέσου του χώρου. Είναι γνωστό ότι ένα ηλεκτρόνιο δεν μπορεί να αλληλοεπιδράσει με τον εαυτό του.

Το δεύτερο μέρος της εξίσωσης KS είναι το μόνο άγνωστο μέρος της εξίσωσης. Αν γνωρίζαμε το ακριβές συναρτησιακό ανταλλαγής – συσχέτισης όλες οι ιδιότητες ενός συστήματος θα μπορούσαν να υπολογιστούν με ακρίβεια κατά το ίδιο τρόπο με τον οποίο υπολογίζονται οι ιδιότητες του μοριακού υδρογόνου με βάση την

εξίσωση Schrödinger. Το συναρτησιακό αυτό είναι γνωστό ως «μαντικό» συναρτησιακό (Divine Functional).

Οι κυματοσυναρτήσεις που υπολογίζονται με την DFT αναφέρονται ως τροχιακά Kohn-Sham (KS orbitals) και διαφέρουν από τα τροχιακά SCF (**self-consistent field**) ως προς τα συναρτησιακά ανταλλαγής (XC functionals). Αν γνωρίζαμε την ακριβή μορφή των συναρτησιακών XC η μέθοδος DFT θα μας έδινε την ακριβή ενέργεια του συστήματος.

Η DFT περιγράφει τις ηλεκτρονικές καταστάσεις των ατόμων, μορίων και υλικών, από την άποψη της τρισδιάστατης ηλεκτρονιακής πυκνότητας του συστήματος. Αυτό αποτελεί μια σημαντική απλοποίηση της Θεωρίας Κυματοσυναρτήσεων (WFT, Wave Function Theory), η οποία, για σύστημα N ηλεκτρονίων, υπολογίζει μια 3N-διάστατη αντισυμμετρική κυματοσυνάρτηση (Koch & Holthausen, 2003).

Παρόλο που η DFT θεωρείται σχετικά νέα θεωρία, χρησιμοποιείται εδώ και 45 χρόνια με τη μοντέρνα της διατύπωση (Kohn, Becke, Parr, 1996) και έχει ρίζες (Thomas, 1927), (Fermi, 1928) τόσο παλιές, όσο και η εξίσωση Schrödinger. Πρακτικά, η DFT χρησιμοποιείται σχεδόν πάντα με τη μορφή που παρουσιάστηκε από τους Kohn και Sham (Kohn & Sham, 1965), συμπεριλαμβάνοντας την επέκταση πόλωσης spin (von Barth, Hedin, 1972), (Rajagopal & Callaway, 1973). Η πολυηλεκτρονική πυκνότητα spin, $\rho(r)$ είναι η βασική ποσότητα στη DFT. Η διατύπωση των Kohn και Sham με χρήση της επέκτασης πόλωσης spin (η οποία χρησιμοποιείται σε μόρια κλειστής στοιβάδας και σε μη μαγνητικά στερεά), περιλαμβάνει έναν παράγοντα που προκύπτει από ένα σύνολο N τροχιακών, τα οποία αντιστοιχούν σε ένα μη δραστικό σύστημα ηλεκτρονίων με τις ίδιες πυκνότητες spin, ρ^{α} και ρ^{β} , με το πραγματικό σύστημα. Η πυκνότητα spin ρ είναι το άθροισμα των πυκνοτήτων spin ρ^{α} και ρ^{β} , η πυκνότητα spin ρ^{α} είναι η τρισδιάστατη ηλεκτρονική πυκνότητα όλων των ηλεκτρονίων με αριστερόστροφο spin και η πυκνότητα spin ρ^{β} είναι η τρισδιάστατη πυκνότητα spin όλων των ηλεκτρονίων με δεξιόστροφο spin. Στην διατύπωση της θεωρίας των Kohn και Sham χωρίς τη χρήση της επέκτασης πόλωσης spin οι πυκνότητες spin ρ^{α} και ρ^{β} είναι ίσες μεταξύ τους. Η DFT αποτελεί σήμερα την πλέον χρησιμοποιούμενη

μέθοδο της Θεωρίας Ηλεκτρονικής Δομής. Αυτό συμβαίνει επειδή είναι αρκετά πιο εύχρηστη μέθοδος από την WFT, καθώς και από το γεγονός ότι ανταγωνίζεται πολύ καλά άλλες μεθόδους σε ότι αφορά στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων, με εξαίρεση τα πολύ μικρά συστήματα. Τα πραγματικά πλεονεκτήματα της DFT φαίνονται σε μεταλλικά συστήματα και ειδικά σε συστήματα που περιλαμβάνουν μέταλλα μετάπτωσης. Ο λόγος γι' αυτό είναι η στατική συσχέτιση ηλεκτρονίων. Για να έχουμε μεγάλη ακρίβεια στους υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής, είναι πολύ σημαντικό αυτοί να περιλαμβάνουν τη συσχέτιση ηλεκτρονίων. Υπάρχουν δύο τύποι συσχέτισης ηλεκτρονίων: ο πρώτος τύπος ονομάζεται δυναμική συσχέτιση και ο δεύτερος τύπος στατική ή μη δυναμική συσχέτιση. Η δυναμική συσχέτιση είναι ένα μικρού εύρους φαινόμενο, κατά το οποίο τα ηλεκτρόνια αποφεύγουν το ένα το άλλο, με σκοπό να ελαττώσουν τις ηλεκτρονιακές απώσεις. Το φαινόμενο αυτό είναι πολύ γενικό για πεπερασμένα συστήματα που περιέχουν δύο ή περισσότερα ηλεκτρόνια. Η δυναμική συσχέτιση σε μια κυματοσυνάρτηση αλληλεπίδρασης διαμόρφωσης απαιτεί ένα μεγάλο αριθμό διαμορφώσεων ηλεκτρονίων και καθιστά τη σύγκλιση πολύ αργή. Η στατική συσχέτιση είναι ένα μεσαίου ή μεγάλου εύρους φαινόμενο και χρησιμοποιεί ένα μικρό αριθμό (σε κάποιες περιπτώσεις δύο ή και περισσότερες) ηλεκτρονικών διαμορφώσεων, οι οποίες σχεδόν εκφυλίζονται (Hartree, Hartree, Swirles, 1939), (Sinanoglu & Tuan, 1963). Φαινόμενα στατικής συσχέτισης παρουσιάζονται στα μέταλλα μετάπτωσης, εξαιτίας των μερικώς συμπληρωμένων d υποστοιβάδων, καθώς και των σχεδόν εκφυλισμένων $(n+1) s$ και nd υποστοιβάδων. Έτσι, τα μέταλλα αυτά χαρακτηρίζονται από πληθώρα σχεδόν εκφυλισμένων καταστάσεων. Η προσθήκη φαινομένων συσχέτισης, με ισορροπημένο τρόπο, σε υπολογισμούς WFT είναι αρκετά δύσκολος. Αντίθετα, στην περίπτωση υπολογισμών DFT, η προσθήκη αυτή είναι εύκολη και μάλιστα παρέχει αποτελέσματα μεγάλης ακρίβειας στις περισσότερες περιπτώσεις. Το γεγονός αυτό αυξάνει την υπολογιστική απόδοση της DFT και καθιστά τη μέθοδο κατάλληλη για την μελέτη οργανομεταλλικών συστημάτων.

Δ.3.2 Τα συναρτησιακά ως βασικό εργαλείο της DFT

Συναρτησιακά LDA και LSDA

Το πρώτο βήμα για το «μαντικό» συναρτησιακό ήταν η προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (Local Density Approximation) με το ακρώνυμο LDA, όπου μόνο το ηλεκτρόνιο σε ένα σημείο του συστήματος χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της συνεισφοράς αυτού του σημείου στην ολική ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης του συστήματος. Οι Hohenberg και Kohn έδειξαν ότι, όταν η πυκνότητα μεταβάλλεται αργά ως προς τη θέση στο χώρο, η ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης δίνεται από τη σχέση: $E_{XC}^{LDA}[p] = \int p(r) \varepsilon_{XC}(p) dr$,

όπου $dr = dx dy dz$ και ε_{XC} είναι η ενέργεια ανταλλαγής συν την ενέργεια συσχέτισης για ηλεκτρόνιο σε jellium. Το jellium είναι ένα υποθετικό, ηλεκτρικά ουδέτερο, απείρου όγκου σύστημα που αποτελείται από άπειρο αριθμό αλληλεπιδρώντων ηλεκτρονίων, τα οποία κινούνται σε χώρο με ομοιόμορφα κατανομημένα θετικά φορτία. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου έχει μια μη μηδενική σταθερή τιμή. Αυτό σημαίνει ότι η LDA υποθέτει ένα ομοιογενές αέριο ηλεκτρονίων, ωστόσο όμως εφαρμόζεται επιτυχώς και για ανομοιογενή συστήματα. Γι' αυτόν το λόγο η LDA χρησιμοποιείται εκτεταμένα ακόμη και σήμερα. Η ιδέα στην LDA είναι η εξής: η προσέγγιση της ενέργειας πυκνότητας ανταλλαγής-συσχέτισης σε ένα σημείο ενός πραγματικού ανομοιογενούς συστήματος με βάση την αντίστοιχη έκφραση για το ομοιογενές αέριο ηλεκτρονίων. Το συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης προκύπτει από την ολοκλήρωση της παρακάτω εξίσωσης:

$$V_{XC} = p(r) \frac{de_{XC}^{hom}(p(r))}{dp(r)} + e_{XC}^{hom}(p(r))$$

Στις περισσότερες εφαρμογές της LDA, η ενέργεια συσχέτισης εκφράζεται από τις αναλυτικές παραμετροποιήσεις (Perdew & Zunger, 1981) των αποτελεσμάτων ενός ομοιογενούς αερίου ηλεκτρονίων, όπως αυτές προκύπτουν από τις προσομοιώσεις Monte-Carlo (Ceperley & Alder, 1980):

$$e_c(p(r)) = \begin{cases} -0.1423/(1 + 1.9529r_s^2 + 0.03334r_s), & r_s \geq 1 \\ -0.0480 + 0.03111\ln r_s - 0.0116r_s + 0.0020r_s \ln r_s, & r_s < 1 \end{cases}$$

Όπου $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$ είναι η ακτίνα κατά Wigner-Seitz. Για την ενέργεια ανταλλαγής η πιο διαδεδομένη έκφραση, η οποία προέρχεται από τον υπολογισμό του ολοκληρώματος Fock για την ορίζουσα Slater των τροχιακών στην περίπτωση που έχουμε ένα ομοιόμορφο αέριο, είναι η παρακάτω:

$$E_{XC}^{LDA}[p] = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int p^{\frac{4}{3}}(r) dr$$

Η LDA θα πρέπει γενικά να χρησιμοποιείται μόνο για συστήματα όπου η πυκνότητα μεταβάλλεται αργά. Ωστόσο, η LDA λειτουργεί πολύ καλά και για συστήματα που είναι πέρα από αυτό το όριο. Η μεγάλη αυτή επιτυχία μπορεί να αποδοθεί και να εξηγηθεί με βάση την ακύρωση των σφαλμάτων. Ένα μεγάλο μειονέκτημα της LDA είναι η ανεπαρκής ακύρωση συνεισφορών των αυτο-αλληλεπιδράσεων. Ως αποτέλεσμα αυτού, το δυναμικό ανταλλαγής-συσχέτισης, δεν περιγράφει σωστά την ασυμπτωτική συμπεριφορά που είναι ανάλογη του $1/r$, για συστήματα που είναι εντοπισμένα (όπως άτομα, μόρια κλπ.), αλλά αντίθετα φθίνει εκθετικά. Η πιο γνωστή και περισσότερο χρησιμοποιούμενη μέθοδος LDA είναι η μέθοδος VWN, που πήρε το ακρώνυμό της από τα αρχικά των επωνύμων των ερευνητών Vosko, Wilk και Nusair (Vosko, Wilk, Nusair, 1980). Η γενίκευση της LDA που επιτρέπει διαφορετικά χωρικά τροχιακά για ηλεκτρόνια με αντίθετο σπιν είναι γνωστή ως προσέγγιση τοπικής πυκνότητας σπιν (Local Spin Density Approximation) και φέρει το ακρώνυμο LSDA (Vosko, Wilk, Nusair, 1980). Η LSDA δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την LDA για μόρια ανοιχτής στιβάδας και για μοριακές γεωμετρίες κοντά στο σημείο διάστασης αφού χειρίζεται ξεχωριστά την ηλεκτρονιακή πυκνότητα των α σπιν $\rho^\alpha(r)$ και την ηλεκτρονιακή πυκνότητα των β σπιν $\rho^\beta(r)$. Έτσι το συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης γράφεται με τη μορφή:

$$E_{XC}^{LSDA} = E_{XC}[p^a, p^b]$$

Η LSDA κάνει την υπόθεση όπως και η LDA ότι η $\rho(r)$ είναι μια συνάρτηση της θέσης που μεταβάλλεται αργά. Παρά το γεγονός ότι αυτό δεν είναι σωστό η LSDA δουλεύει παρδόξως καλά για τον υπολογισμό μοριακών γεωμετριών, δονητικών συχνοτήτων και διπολικών ροπών ακόμη και για ενώσεις συναρμογής των μεταβατικών μετάλλων. Όμως οι ενέργειες ατομοποίησης που υπολογίζονται με την LSDA δεν είναι πολύ ακριβείς. Για πιο ακριβή αποτελέσματα χρειάζονται συναρτησιακά πέραν της LSDA. Μερικά παραδείγματα συναρτησιακών LDA αποτελούν τα συναρτησιακά: BP86, SLYP, BLYP, PW91, PBE, PBELYP, mPWPW, mPWLYP.

Συναρτησιακά GGA

Τα συναρτησιακά GGA βασίζονται στην προσέγγιση γενικευμένης κλίσης (Generalized Gradient Approximation, GGA). Τα συναρτησιακά αυτά χρησιμοποιούν όχι μόνο την πυκνότητα φορτίου $\rho(r)$ αλλά και την κλίση της $\nabla\rho(r)$.

Τα συναρτησιακά GGA προέκυψαν από μια σημαντική βελτίωση των προσεγγίσεων LDA και LSDA με την εισαγωγή ενός ακόμη όρου στην έκφραση της ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης, αυτού της πυκνότητας κλίσης:

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(r) e_{xc}(\rho(r); \nabla\rho(r)) dr$$

Η επονομαζόμενη και ως προσέγγιση γενικευμένης κλίσης (GGA, Generalized Gradient Approximation) διεύρυνε σημαντικά τις εφαρμογές των κβαντοχημικών υπολογισμών DFT. Οι παράγοντες αυτοί συνήθως χωρίζονται σε δύο μέρη, σε έναν παράγοντα ανταλλαγής και σε έναν παράγοντα συσχέτισης:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA}$$

Τα συναρτησιακά διορθωμένης κλίσης ονομάζονται συχνά και «μη τοπικά» συναρτησιακά επειδή εισάγονται κάποια μη τοπικά φαινόμενα κατά τον

προσδιορισμό της συνεισφοράς των σημείων στην ολική ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης. Η ολική ενέργεια ανταλλαγής-συσχέτισης στα συναρτησιακά GGA διαχωρίζεται σε μέρη ανταλλαγής και συσχέτισης τα οποία μοντελοποιούνται ξεχωριστά. Τα συναρτησιακά διορθωμένης κλίσης παρέχουν βελτιωμένη ακρίβεια για μοριακά συστήματα, αλλά χρειάζονται παραπέρα βήματα ώστε να δημιουργήσουμε τα «μαντικά» συναρτησιακά.

Γνωστά και ευρέως χρησιμοποιούμενο συναρτησιακά ανταλλαγής είναι αυτό του Becke (Becke, 1988), αυτό των Lee, Yang και Parr (LYP) (Lee, Yang, Parr, 1998) καθώς και ο συνδυασμός τους BLYP.

Επίσης, πολύ δημοφιλή, αλλά και ακριβή συναρτησιακά συσχέτισης διορθωμένης κλίσης είναι αυτά που αναπτυχθήκαν από τον Perdew (P86) (Perdew, 1986), τους Perdew και Wang (PW91) (Burke, Perdew, Wang, 1998), (Perdew, 1991), (Perdew et al, 1992), (Perdew et al, 1993), (Perdew, Burke, Wang, 1996), και τους Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) (Perdew, Burke, Ernzerhof, 1996) (Ernzerhof & Scuseria, 1999), (Adamo & Barone, 2000).

Ένα από τα πλέον γνωστά και ευρέως χρησιμοποιούμενο GGA συναρτησιακό είναι το PBE στο οποίο όλες οι παράμετροι [εκτός από αυτές που αφορούν το συστατικό της τοπικής πυκνότητας spin (local spin density component)] είναι θεμελιωδώς σταθερές. Δημιουργήθηκε χρησιμοποιώντας το συναρτησιακό συσχέτισης (correlation functional) Perdew–Wang (PW) και μια νέα συνεισφορά ανταλλαγής (exchange contribution) :

$$E_X^{PBE} = \frac{bx^2}{1+ax^2}$$

Με $b=0.00336$, $a=0.00449$ και $x = |\nabla\rho|/\rho^{4/3}$, όπου ρ και $\nabla\rho$ είναι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα και η κλίμακα/ βαθμίδωση (gradient) της.

Το PBE παρέχει υψηλής ποιότητας αποτελέσματα για μεγάλο εύρος χημικών συστημάτων και μεγάλος αριθμός σημαντικών δημοσιεύσεων/ μελετών υπάρχουν για το προαναφερόμενο συναρτησιακό (Vetere, Adamo, Maldivi, 2000).

Επίσης, έχουν προταθεί και πραγματοποιηθεί τροποποιήσεις αρκετών παραμέτρων του ώστε να βελτιωθεί περαιτέρω η ακρίβεια του (Adamo & Barone, 1999). Ωστόσο καλύτερη προσέγγιση για αυξημένη αξιοπιστία του PBE συναρτησιακού θεωρείται ότι αποτελεί η ανάπτυξη υβριδοποιημένου Hf/DF μοντέλου.

Αυτή η μέθοδος βασίζεται στον αδιαβατικό connection τύπο :

$$E_{XC} = \int_0^1 d\lambda E_{XC,\lambda}$$

όπου

$$E_{XC,\lambda} = \langle \Psi_\lambda | V_{ee} | \Psi_\lambda \rangle - \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{\rho(r) - \rho(r')}{|r - r'|}$$

που συνδέει το μη αλληλοεπιδρών KS σύστημα αναφοράς ($\lambda=0$) με το πλήρως αλληλοεπιδρών πραγματικό σύστημα ($\lambda=1$), μέσω μιας αλληλουχίας μερικώς αλληλοεπιδρώντων πραγματικών συστημάτων, που έχουν κοινή πυκνότητα ρ . Ξεκινώντας από αυτόν τον τύπο πολλά υβριδικά συναρτησιακά έχουν αναπτυχθεί (Adamo & Barone, 1999).

Υβριδικά συναρτησιακά

Τα υβριδικά συναρτησιακά δεν αποτελούν μια διαφορετική κατηγορία σε σχέση με τα προαναφερθέντα συναρτησιακά, αλλά θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως ένα υβρίδιο των παραπάνω αυτών. Θα πρέπει να τονισθεί ότι, επειδή το μέγεθος της ενέργειας συσχέτισης είναι κάτω από το 10% της ενέργειας ανταλλαγής, είναι επιτακτική η ανάγκη να υπολογισθεί με μεγάλη ακρίβεια η ενέργεια ανταλλαγής. Έτσι ο Becke το 1993, έχοντας κατά νου την παραπάνω παρατήρηση, προχώρησε στην δημιουργία ενός νέου υβριδικού συναρτησιακού, που έμελλε να φέρει την επανάσταση στη DFT (Becke, 1993). Ο Becke, συμπεριέλαβε στο συναρτησιακό την ενέργεια ανταλλαγής HF, και σε συνδυασμό με το διορθωμένης κλίσης συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης, διατύπωσε το υβριδικό συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης. Τα

υβριδικά συναρτησιακά δεν δίνουν μόνον καλές γεωμετρικές δομές, δονητικές συχνότητες και διπολικές ροπές, αλλά και ακριβείς ενέργειες ατομοποίησης. Ως εκ τούτου οι περισσότεροι από τους υπολογισμούς DFT που γίνονται σήμερα χρησιμοποιούν υβριδικά συναρτησιακά για τον υπολογισμό της ενέργειας ανταλλαγής-συσχέτισης.

Σήμερα υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός υβριδικών συναρτησιακών. Αυτό αποτελεί καλό σημάδι για τη χρησιμότητα της DFT, όμως υπάρχει σοβαρή ένδειξη ότι κανένα από τα υβριδικά συναρτησιακά δεν είναι κατάλληλο για όλα τα συστήματα. Ένα άλλο πρόβλημα που προκύπτει από προηγούμενες παρατηρήσεις είναι ότι αυξανόμενης της πολυπλοκότητας των συστημάτων που ερευνώνται με την DFT το ζήτημα της επιλογής του κατάλληλου συναρτησιακού καθίσταται πολύ δύσκολο. Πράγματι ο καλύτερος τρόπος για να εκτιμήσουμε κάθε νέο συναρτησιακό στην DFT είναι να εκτελέσουμε συστηματικές συγκρίσεις των αποτελεσμάτων που υπολογίζονται με διάφορα συναρτησιακά με τα καλύτερα θεωρητικά και πειραματικά αποτελέσματα.

PBEO συναρτησιακό

Το PBEO συναρτησιακό είναι ένα υβριδισμένο συναρτησιακό της Perdew-Burke-Erzenrhof (PBE) ενέργειας ανταλλαγής και της Hartree Fock ενέργειας ανταλλαγής σε αναλογία 3 : 1 και της πλήρους PBE ενέργειας συσχέτισης (Adamo & Barone, 1999), (Vetere, Adamo, Maldivi, 2000). Το συναρτησιακό ανταλλαγής-συσχέτισης που έχει προκύψει εκφράζεται ως :

$$E_{XC}^{PBEO} = \frac{1}{4}E_X^{HF} + \frac{3}{4}E_X^{PBE} + E_C^{PBE}$$

Μελέτες δείχνουν ότι το PBEO είναι ένα οικονομικό και αξιόπιστο εργαλείο για υπολογιστικές μελέτες ενώσεων μετάλλων μετάπτωσης (Adamo & Barone, 2000), και δίνει τιμές πλησιέστερες στις πειραματικές (Adamo, Scuseria, Barone, 1999).

Μερικά ακόμη παραδείγματα υβριδικών συναρτησιακών είναι: B3PW91, B3LYP, B1LYP, MPWiK, HSE.

Η «σκάλα του Ιακώβ» (jacob'sladder)

Αν και τα υβριδικά συναρτησιακά δίνουν γενικά ακριβή αποτελέσματα χρειάζονται παραπέρα βελτιώσεις της ακρίβειας των υπολογισμών DFT καθώς επίσης και την ανάπτυξη ακόμη καλύτερων συναρτησιακών. Οι δύο κύριες στρατηγικές που ακολουθούνται στην ανάπτυξη βελτιωμένων συναρτησιακών είναι η «σκάλα του Ιακώβ» (jacob'sladder) και τα υβριδικά συναρτησιακά.

Τον Ιούνιο του 2000 στο συμπόσιο DFT2000 στο Menton της Γαλλίας ο John Perdew παρουσίασε το όραμά του για πέντε γενεές συναρτησιακών με τη μορφή της σκάλας του Ιακώβ. Το σχήμα της σκάλας του Ιακώβ είναι η παραδοσιακή στρατηγική στην κοινότητα των φυσικών και είναι μια επέκταση της στρατηγικής που οδηγεί στις GGA.

Σύμφωνα με τη Βίβλο ο Ιακώβ είδε σε ένα όνειρο μια σκάλα που κατέβαινε από τον Ουρανό στη γη και άγγελοι να σκαρφαλώνουν και να κατεβαίνουν τη σκάλα. Στο όραμα του Perdew οι άγγελοι είναι οι χρήστες της DFT που ανεβαίνουν τη σκάλα για να κερδίσουν μεγαλύτερη ακρίβεια αλλά και που χρειάζεται να είναι σε θέση να κατεβούν τη σκάλα ανάλογα με τις ανάγκες τους. Η σκάλα του Perdew έχει πέντε σκαλοπάτια τα οποία οδηγούν στις «μαντικές» συναρτησιακές, τον Ουρανό που είναι ο τελικός στόχος στην ανάπτυξη των συναρτησιακών.

Το πρώτο σκαλοπάτι αποτελεί η LDA που χρησιμοποιεί μόνον την ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Το δεύτερο σκαλοπάτι αποτελεί η GGA που λαμβάνει υπόψη και την κλίση της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Τα τρίτο σκαλοπάτι περιέχει τα meta-GGA συναρτησιακά, όπου εισάγεται και η πυκνότητα κινητικής ενέργειας. Το τέταρτο σκαλοπάτι προσεγγίζει τα «μαντικά» συναρτησιακά με τη χρησιμοποίηση της ακριβούς ανταλλαγής. Αυτό πετυχαίνεται με την προσθήκη της πλήρους εξάρτησής της από τα κατεχόμενα τροχιακά. Το πέμπτο και τελικό σκαλοπάτι διατηρεί όλες τις προηγούμενες εξαρτήσεις και προσθέτει και την εξάρτηση από τα κενά τροχιακά καθιστώντας έτσι το συναρτησιακό ολοκληρωτικά μη τοπικό.

Το σχήμα της σκάλας του Ιακώβ υιοθετήθηκε από τους φυσικούς. Στην κοινότητα όμως των χημικών η κύρια στρατηγική είναι ο εξευγενισμός της χρήσης των υβριδικών συναρτησιακών. Η φιλοσοφία της στρατηγικής αυτής είναι η ανάπτυξη νέων υβριδικών συναρτησιακών και η εκτίμησή τους ώστε να έχουμε καλύτερη προσέγγιση των «μαντικών» συναρτησιακών ανταλλαγής-συσχέτισης. Είναι βέβαιο ότι το μείγμα συναρτησιακών ακριβούς ανταλλαγής και GGA συνήθως καθορίζεται από το ταίριασμα ορισμένων ιδιοτήτων των μορίων.

Δ.3.3 Σύνολα Βάσης

Σ' έναν υπολογισμό είτε αυτός είναι *ab initio* είτε είναι στο επίπεδο της DFT ο ερευνητής δεν έχει να επιλέξει μόνον το πιο κατάλληλο συναρτησιακό αλλά και το απαιτούμενο σύνολο βάσης (basis set). Το 1951 οι Hall και Roothaan εισήγαγαν την θεωρία Self-consistent field-linear combination of atomic-molecular orbital (LCAO-SCF-MO), σύμφωνα με την οποία το κάθε τροχιακό self-consistent field (SCF) μπορεί να εκφραστεί ως γραμμικός συνδυασμός κάποιων τροχιακών συναρτήσεων βάσης. Με αυτόν τον τρόπο μια κυματοσυνάρτηση ενός πολύπλοκου συστήματος ηλεκτρονίων μπορεί να γραφεί και ως γραμμικός συνδυασμός ενός συνόλου μονοηλεκτρονιακών συναρτήσεων. Το σύνολο αυτό είναι προκαθορισμένο και ονομάζεται σύνολο βάσης. Οι συναρτήσεις βάσης μοιάζουν με τα ατομικά τροχιακά, αλλά ως σύνολο βάσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε άλλο σύνολο συναρτήσεων.

Γενικότερα οι συναρτήσεις βάσης που χρησιμοποιούνται στους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς είναι δύο τύπων:

- 1 Τα τροχιακά τύπου Slater (STO)
- 2 Τα τροχιακά τύπου Gauss (GTO)

Τα τροχιακά τύπου Slater αποτελούν εκθετικές συναρτήσεις που για ένα άτομο a θα είναι της μορφής:

$$S(\zeta, r) = N_n r_a^{n-1} \exp(-\zeta r) Y_l^m(\theta_a, \phi_a)$$

όπου N_n είναι η σταθερά κανονικοποίησης, $Y_l^m(\theta, \phi)$ είναι οι σφαιρικές αρμονικές και ζ ο τροχιακός εκθέτης που η τιμή του καθορίζει την έκταση του τροχιακού στο χώρο.

Τα τροχιακά τύπου Slater προκύπτουν από ένα δυναμικό της μορφής :

$$V(r) = \frac{\zeta n}{r} + \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r^2}$$

Ο ζ μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως παράμετρος μεταβολών για τον προσδιορισμό της βέλτιστης τιμής των συντελεστών. Για $l = n-1$ το δυναμικό αυτό είναι ανάλογο του r^{-1} , οπότε τα τροχιακά είναι ίδια με τα ατομικά τροχιακά των υδρογονοειδών ατόμων. Τα τροχιακά τύπου Slater παρέχουν σωστή περιγραφή της συμπεριφοράς της κυματοσυνάρτησης τόσο κοντά όσο και μακριά από το χώρο του πυρήνα και αποτελούν τις καλύτερες συναρτήσεις βάσης για κβαντομηχανικούς υπολογισμούς σε ατομικό επίπεδο. Όμως, δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μοριακούς υπολογισμούς γιατί ο υπολογισμός είναι αρκετά χρονοβόρος και τα αποτελέσματα όχι και τόσο καλά.

Τα τροχιακά τύπου Gauss είναι και αυτά εκθετικές συναρτήσεις που διαφέρουν από τα τροχιακά τύπου Slater μόνο ως προς τον τροχιακό εκθέτη.

$$G(\zeta, r) = N_n r^{a^{n-1}} \exp(-\zeta r^2) Y_l^m(\theta, \phi)$$

όπου N_n είναι η και πάλι η σταθερά κανονικοποίησης, $Y_l^m(\theta, \phi)$ είναι οι σφαιρικές αρμονικές και ζ ο τροχιακός εκθέτης. Τα τροχιακά αυτά στους κβαντομηχανικούς υπολογισμούς χρησιμοποιούνται με την καρτεσιανή τους μορφή:

$$G(\zeta, r) = N_n x^i y^j z^k \exp(-\zeta r^2)$$

όπου i, j και k είναι μη αρνητικοί ακέραιοι αριθμοί. Όταν $i + j + k = 0$ το τροχιακό είναι s τύπου. Όταν $i + j + k = 1$ είναι p τύπου και όταν $i + j + k = 2$ το GTO είναι d τύπου. Τα τροχιακά τύπου Gauss προκύπτουν από ένα δυναμικό της μορφής:

$$V(r) = 2\zeta^2 r^2 + \frac{n(n-1) - l(l+1)}{2r^2}$$

Τέτοιες συναρτήσεις είναι εύκολα ολοκληρώσιμες, γι' αυτό και αποτελούν τις κατά κύριο λόγο χρησιμοποιούμενες συναρτήσεις στους μοριακούς κβαντικούς υπολογισμούς. Τα τροχιακά τύπου Gauss δεν παρέχουν σωστή περιγραφή της συμπεριφοράς της κυματοσυνάρτησης ούτε κοντά στον πυρήνα ούτε μακριά από αυτόν. Λόγω όμως των υπολογιστικών τους πλεονεκτημάτων αντικαθιστούν τα τροχιακά τύπου Slater στους κβαντοχημικούς υπολογισμούς. Για την περιγραφή μιας συνάρτησης STO χρησιμοποιούνται συνήθως περισσότερα από ένα τροχιακά τύπου Gauss. Όσο περισσότερα τροχιακά τύπου Gauss αντικαθιστούν ένα τροχιακό τύπου Slater τόσο το καλύτερο.

Σύνολα ελάχιστης βάσης (Minimal Basis Sets)

Τα σύνολα ελάχιστης βάσης ή απλού ζήτα όπως αλλιώς ονομάζονται αποτελούν τα πιο απλά σύνολα βάσης. Σε αυτά κάθε κατεχόμενο από ηλεκτρόνια τροχιακό των ατόμων που απαρτίζουν το μόριο εκφράζεται με μία μόνο συνάρτηση βάσης. Τα σύνολα ελάχιστης βάσης μπορεί να περιέχουν STO ή GTO συναρτήσεις. Όταν έχουν STO κάθε συνάρτηση βάσης εκπροσωπείται από ένα STO. Όταν είναι GTO τότε απαιτούνται περισσότερα GTO για κάθε συνάρτηση βάσης, οπότε η συνάρτηση βάσης θα εκφράζεται ως γραμμικό άθροισμα ενός αριθμού GTO. Τα σύνολα ελάχιστης βάσης ονομάζονται και σύνολα απλού ζήτα γιατί για κάθε μία από τις συναρτήσεις βάσης πρόκειται να βελτιστοποιηθεί μόνο μια παράμετρος ζ. Τα σύνολα ελάχιστης βάσης δε δίνουν ακριβή αποτελέσματα, αλλά χρησιμοποιούνται περισσότερο για ποιοτικούς υπολογισμούς σε μεγάλα συστήματα.

Σύνολα βάσης διπλού ζήτα (Double Zeta Basis Sets)

Στα σύνολα βάσης διπλού ζήτα κάθε κατεχόμενο ατομικό τροχιακό εκφράζεται με δύο συναρτήσεις βάσης που είναι συνήθως STO. Η ονομασία DZ που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τέτοια σύνολα βάσης οφείλεται στο γεγονός ότι για κάθε συνάρτηση βάσης πρόκειται να βελτιστοποιηθούν δύο παράμετροι ζ_1 και ζ_2 . Τα σύνολα βάσης διπλού ζήτα παρέχουν ικανοποιητική ακρίβεια στους

μοριακούς κβαντικούς υπολογισμούς. Η ακρίβεια αυτή μπορεί να αυξηθεί ακόμα περισσότερο αν στα σύνολα βάσης προστεθούν συναρτήσεις πόλωσης. Οι συναρτήσεις πόλωσης είναι τροχιακά με κβαντικό αριθμό l μεγαλύτερο από αυτόν των τροχιακών που περιγράφουν τη βασική κατάσταση του ατόμου. Τα τροχιακά αυτά στο ουδέτερο άτομο δεν περιέχουν ηλεκτρόνια. Οι συναρτήσεις πόλωσης χρησιμοποιούνται για την ακριβή περιγραφή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας των μορίων, λόγω της χαμηλότερης συμμετρίας τους με τα άτομα και για περιγραφή της ανταπόκρισης της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στην επίδραση κάποιου εξωτερικού πεδίου.

Εκτεταμένα σύνολα βάσης (Extended Basis Sets)

Σαν εκτεταμένα σύνολα βάσης θεωρούνται όλα τα σύνολα βάσης στα οποία το κάθε κατεχόμενο ατομικό τροχιακό εκφράζεται με περισσότερες από δύο συναρτήσεις βάσης. Όσο αυξάνεται ο αριθμός των συναρτήσεων βάσης η ολική ενέργεια SCF ελαττώνεται και η περιγραφή των ατομικών και των μοριακών τροχιακών είναι όλο και καλύτερη. Εάν το εκτεταμένο σύνολο βάσης είναι απείρων διαστάσεων, που είναι οριακή περίπτωση, τα ατομικά και μοριακά τροχιακά περιγράφονται επακριβώς και η ενέργεια SCF έχει την ελάχιστη τιμή που είναι γνωστή ως όριο Hartree – Fock.

Δ.3.4 Πληθυσμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών δεσμού (NBO)

Τα φυσικά τροχιακά δεσμού ([Natural Bond Orbital, (NBO)] είναι υπολογισμένα δεσμικά (bonding) τροχιακά με μεγάλη ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Τα τροχιακά αυτά αποτελούν μια υποκατηγορία του συνόλου των φυσικά εντοπισμένων τροχιακών, τα οποία περιλαμβάνουν επίσης τα φυσικά ατομικά τροχιακά (natural atomic orbitals) (NAO), τα φυσικά υβριδικά τροχιακά "natural hybrid orbitals" (NHO) και τα φυσικά ημι-εντοπισμένα μοριακά τροχιακά "natural (semi-) localized molecular orbitals" (NLMO). Αυτά αποτελούν τα ενδιάμεσα μεταξύ των βασικών ατομικών

τροχιακών και των μοριακών τροχιακών και χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό της κατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας στα άτομα και στους δεσμούς μεταξύ των ατόμων. Έχουν τον χαρακτήρα της μέγιστης πυκνότητας (maximum-occupancy character) σε εντοπισμένες περιοχές του μορίου ενός ή δυο κέντρων. Επίσης τα Natural bond orbitals (NBOs) περιέχουν το υψηλότερο δυνατό ποσοστό ηλεκτρονιακής πυκνότητας και δίνουν / προβλέπουν την φυσική δομή του μορίου κατά Lewis με την μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια.

Η πληθυσμιακή ανάλυση των φυσικών τροχιακών δεσμού (NBO) δημιουργήθηκε με σκοπό να δώσει μια καλύτερη ερμηνεία της ηλεκτρονιακής δομής του μορίου που μελετάται με βάση τις δομές Lewis. Οι δομές Lewis μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την ερμηνεία του χημικού δεσμού, για το λόγο αυτό η μέθοδος NBO χρησιμοποιείται και για την ερμηνεία του Χημικού Δεσμού. Πρώτος εισήγαγε την έννοια των φυσικών τροχιακών ο Löwdin το 1955 προσπαθώντας μέσω αυτών να περιγράψει ένα μοναδικό σύνολο ορθοκανονικών συναρτήσεων ενός ηλεκτρονίου, οι οποίες είναι εγγενείς στην κυματοσυνάρτηση N -ηλεκτρονίων $\psi(1,2,\dots,N)$. Με μαθηματικούς όρους οι συναρτήσεις αυτές μπορούν να θεωρηθούν ότι είναι τα ιδιοτροχιακά της ψ και άρα τα καλύτερα δυνατά για να περιγράψουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητά της.

Η πληθυσμιακή ανάλυση των φυσικών τροχιακών (Natural Population Analysis) δημιουργήθηκε και χρησιμοποιήθηκε από τον Weinhold και τους συνεργάτες του (Reed, Curtiss, Weinhold, 1988), (Weinhold, 1998) και αποτελεί ένα ενδιάμεσο σε μία αλληλουχία μετασχηματισμών, που ξεκινάει από ένα σύνολο βάσης ατομικών τροχιακών, τα οποία μετασχηματίζονται σε διάφορα εντοπισμένα σύνολα βάσης, όπως τα φυσικά ατομικά τροχιακά (Natural Atomic Orbitals) τα οποία με τη σειρά τους μετασχηματίζονται σε φυσικά υβριδισμένα τροχιακά (Natural Hybrid Orbitals), σε φυσικά τροχιακά δεσμού (Natural Bond Orbitals) και τελικά σε φυσικά ημι-εντοπισμένα μοριακά τροχιακά (NLMOs). Τα τελευταία μπορούν να μετασχηματιστούν σε φυσικά μη-εντοπισμένα τροχιακά (Natural Orbitals) ή σε κανονικά μοριακά τροχιακά (Molecular Orbitals). Παρακάτω δίνεται σχηματικά η πορεία των μετασχηματισμών:

AOs → NAOs → NHOs → NBOs → NLMOs → NOs ή Mos

Όλα αυτά τα εντοπισμένα φυσικά σύνολα είναι πλήρη και ορθοκανονικά και περιγράφουν με μεγάλη ακρίβεια κάθε ιδιότητα της κυματοσυνάρτησης ψ .

E. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ -ΜΕΘΟΔΟΙ

Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με χρήση της πλατφόρμας προγραμμάτων Gaussian 16W (Frisch et al, 2016). Οι γεωμετρίες όλων των ενώσεων που μελετήθηκαν έχουν βελτιστοποιηθεί πλήρως στην αέρια φάση, χωρίς περιορισμούς συμμετρίας χρησιμοποιώντας το συναρτησιακό PBE0.

Η πλατφόρμα Gaussian 16 είναι η τελευταία έκδοση της σειράς των προγραμμάτων υπολογισμού της ηλεκτρονιακής δομής 'Gaussian', η οποία διαθέτει μεγάλο εύρος δυνατοτήτων μοντελοποίησης, των πλέον εξελιγμένων που είναι διαθέσιμα σήμερα. Ξεκινώντας από τους βασικούς νόμους της κβαντομηχανικής η πλατφόρμα Gaussian 16 προβλέπει την μοριακή δομή, τις ενέργειες, τις συχνότητες δόνησης και μοριακές ιδιότητες ενώσεων και αντιδράσεων. Τα Gaussian 16 μοντέλα μπορούν να εφαρμοστούν σε σταθερά είδη καθώς και σε ενώσεις που είναι δύσκολο να παρατηρηθούν πειραματικά π.χ. ασταθείς ενδιάμεσες ενώσεις .

Το PBE0 συναρτησιακό είναι ένα υβριδικό συναρτησιακό της Perdew-Burke-Erzenrhof (PBE) ενέργειας ανταλλαγής και της Hartree Fock ενέργειας ανταλλαγής σε αναλογία 3 : 1 και της πλήρους PBE ενέργειας συσχέτισης (Adamo & Barone, 1999), (Vetere, Adamo, Maldivi, 2000). Μεγάλος αριθμός σημαντικών δημοσιεύσεων/ μελετών δείχνουν ότι το PBE0 είναι ένα οικονομικό και αξιόπιστο εργαλείο για υπολογιστικές μελέτες ενώσεων μετάλλων μετάπτωσης (Adamo & Barone, 2000).

Το σύνολο βάσης LANL2DZ χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη των ατόμων των μετάλλων, M ενώ το 6-31G(d,p) σύνολο βάσης χρησιμοποιήθηκε για τα άτομα

αμέταλλων, E. Το υπολογιστικό πρωτόκολλο που χρησιμοποιήθηκε αναφέρεται/σημειώνεται ως PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E). Όλα τα στάσιμα σημεία έχουν αναγνωρισθεί ως ενεργειακά ελάχιστα (αριθμός των φανταστικών συχνοτήτων NImag = 0).

Για τις 'full face' ενώσεις ελήφθησαν IR φάσματα λαμβάνοντας υπόψη ότι ο βαθμός ενεργοποίησης του μοριακού αζώτου εκτιμάται βάσει της ν_s (N-N) συμμετρικής συχνότητας δόνησης-τάσης.

Επίσης ελήφθησαν και Raman φάσματα για τις προαναφερόμενες ενώσεις συναρμογής καθώς μελέτες έχουν αποδείξει ότι σε ορισμένες περιπτώσεις τα εν λόγω φάσματα δίνουν ιδιαίτερα αξιόπιστες πληροφορίες, σε ορισμένες περιπτώσεις πιο αξιόπιστες ακόμα και από αυτές της φασματοσκοπίας ακτίνων X (Fieser et al, 2000).

Τα φάσματα NMR των 'full face' ενώσεων ελήφθησαν χρησιμοποιώντας nitrogen-15 NMR (^{15}N NMR) φασματοσκοπία. Η ^{15}N NMR φασματοσκοπία διαφέρει από τις πιο συνηθισμένες ^{13}C and ^1H NMR καθώς παραβλέπει / ξεπερνά τις δυσκολίες που σχετίζονται με την μέτρηση του τετραπολικού spin-1 του ^{14}N πυρήνα (νουκλειδίου/τύπος ατόμου)) καθώς η βασική κατάσταση spin του ^{15}N είναι ίση με $1/2$ (Donovan-Mtunzi & Richards, 1984), (Evans, Ulibarri, Ziller, 1988), (Shima et al, 2013), (Bruch et al, 2018).

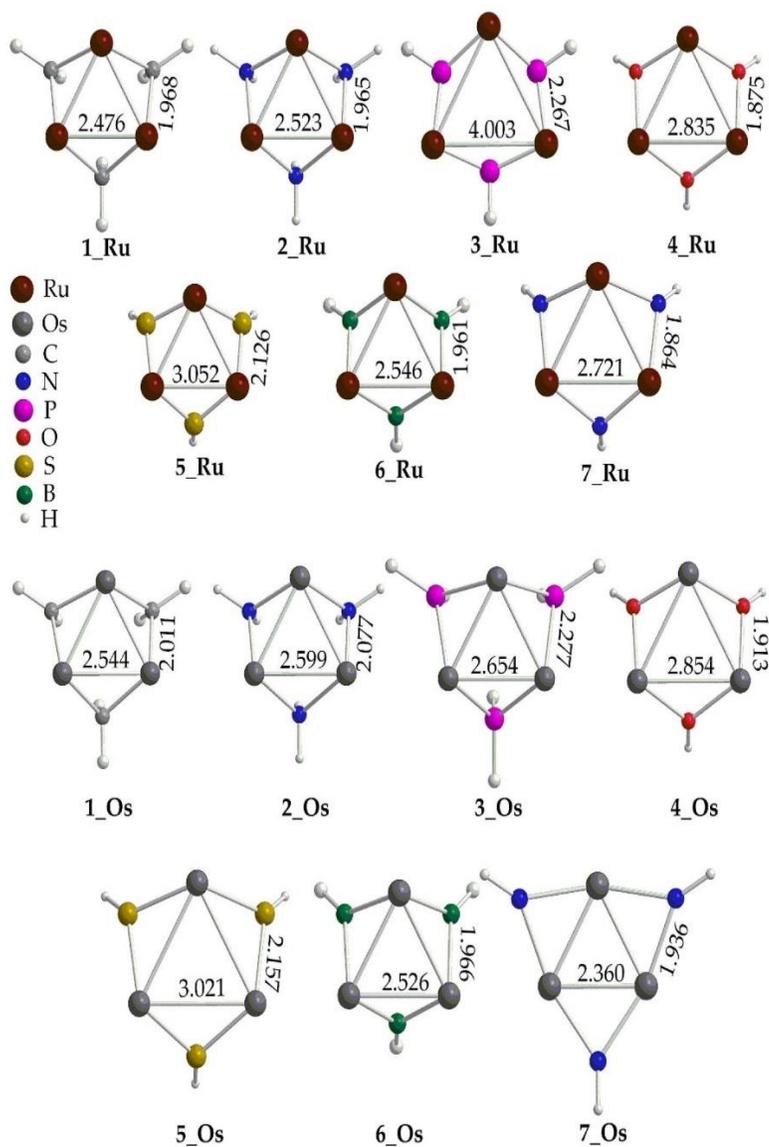
Η πληθυσμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών δεσμού [NBO (Natural Bond Orbital)] που αναπτύχθηκε από τους Weinhold et al. (Reed, Curtiss, Weinhold, 1988) εκτελέστηκε/πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα G16W (Vetere, Adamo, Maldivi, 2000), (Adamo & Barone, 2000), (Reed, Curtiss, Weinhold, 1988).

ΣΤ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

ΣΤ.1. ΓΕΩΜΕΤΡΙΕΣ

ΣΤ.1.1. « Ελεύθερα» σύμπλοκα ('Free' Clusters)

Πρώτα μελετήθηκαν οι ενώσεις τύπου $[(\mu^2 -L)M]_3^{30/+3}$, οι οποίες εφεξής θα αποκαλούνται « ελεύθερα» σύμπλοκα/ενώσεις συναρμογής, που θεωρούνται πρόδρομες ενώσεις για την δέσμευση και ενεργοποίηση του μοριακού αζώτου κατά τον σχηματισμό των εξαμεταλλικών ενώσεων συναρμογής τύπου $\{[(\mu^2 -L)M]_6 (\mu - \eta^1 : \eta^3 -N_2)\}^{0/+6}$. Οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες στο επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E) καθώς επιλεγμένες δομικές παράμετροι των ενώσεων τύπου $[(\mu^2 -L)M]_3^{30/+3}$ απεικονίζονται στην εικόνα 1.



Εικόνα 1 : Οι γεωμετρίες και επιλεγμένες δομικές παράμετροι των ενώσεων τύπου $[(\mu^2 -L)M]_3^{30/+3}$ όπως υπολογίσθηκαν στο επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E)

Μελέτη της εικόνας 1 δείχνει ότι τα μήκη των δεσμών M-M που υπολογίσθηκαν, με ελάχιστες εξαιρέσεις, είναι ενδεικτικά διαμεταλλικών αλληλεπιδράσεων (μεταφοράς ενέργειας). Ειδικότερα, στις ενώσεις τύπου $[(\mu^2 -L)Ru]_3^{30/+3}$ οι αποστάσεις Ru-Ru

κυμαίνονται μεταξύ 2.476 – 3.050 Å , τιμές μικρότερες του αθροίσματος των van der Waals ακτινών (2.05 Å) των ρουθηνίων (Batsanov, 2000).

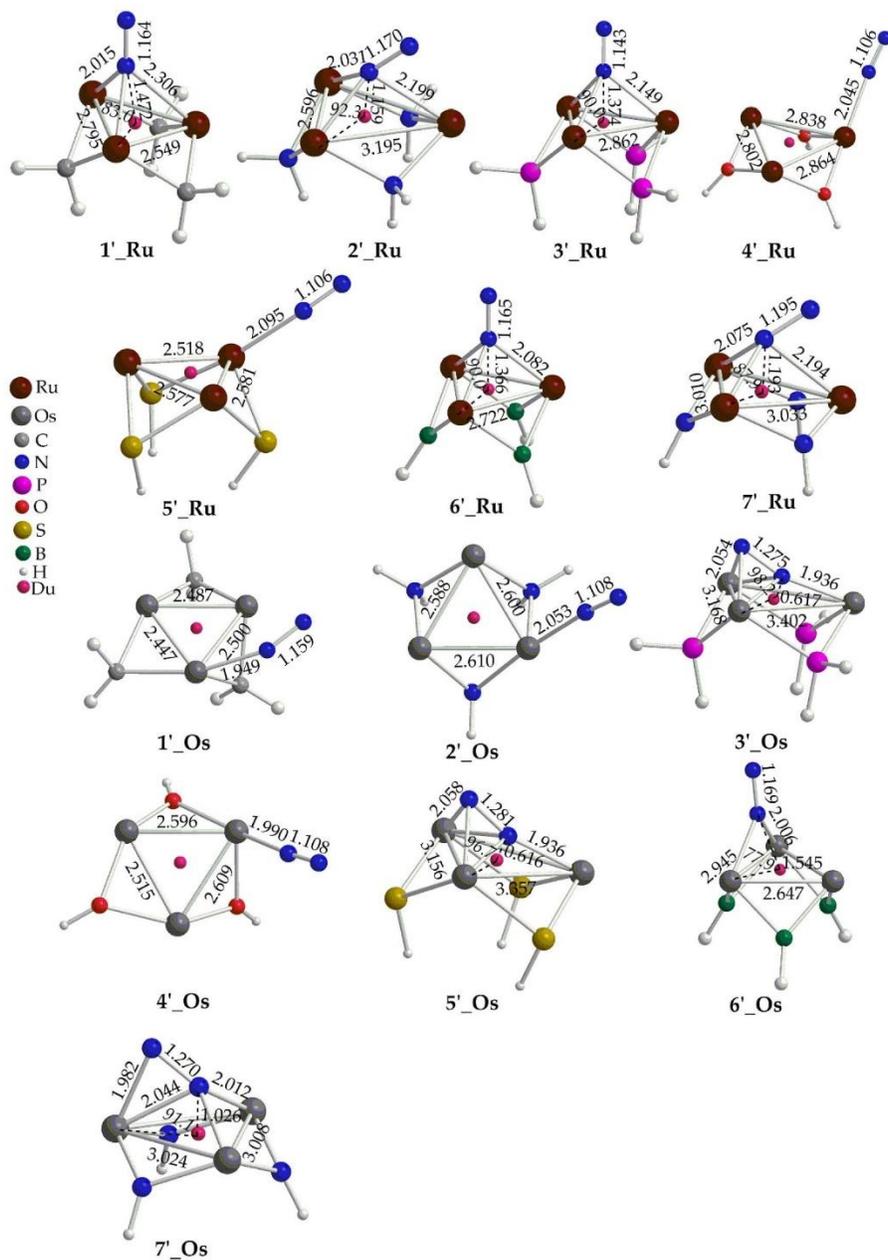
Εξαιρεση αποτελεί η ένωση $[(\mu^2 - \text{PH}_2)\text{Ru}]^{30/+3}$ στην οποία η απόσταση Ru-Ru είναι ίση με 4.003 Å, αρκετά μεγάλη.

Οι αποστάσεις Os-Os κυμαίνονται μεταξύ 2.360 – 3.021 Å, επίσης ενδεικτικές διαμεταλλικών αλληλεπιδράσεων (η ακτίνα van der Waals του οσμίου (Os) είναι 2.02 Å (Batsanov, 2000)).

Σύμφωνα με την εικόνα 1 όλα τα σύμπλοκα σχηματίζουν ισόπλευρους τριγωνικούς μεταλλικούς δακτυλίους με τους γεφυροποιούς υποκαταστάτες L τοποθετημένους εκτός του επιπέδου των δακτυλίων.

ΣΤ.1.2. 'Open Face' ενώσεις συναρμογής

Στην συνέχεια εξετάσθηκαν οι ενώσεις τύπου $\{[(\mu^2 - \text{L})\text{M}]_3 (\mu^3 - \text{N}_2)\}^{0/+3}$, οι οποίες εφεξής θα αποκαλούνται «ανοιχτού προσώπου» ('open face') ενώσεις συναρμογής. Οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες των 'open face' ενώσεων και επιλεγμένα δομικά χαρακτηριστικά τους όπως υπολογίσθηκαν στο επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E) δίνονται στην εικόνα 2.



Εικόνα 2 : Οι γεωμετρίες και επιλεγμένες δομικές παράμετροι των 'open face' ενώσεων συναρμογής όπως υπολογίσθηκαν στο επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E)]

Προσεχτική μελέτη της εικόνας 2 δείχνει ότι η δέσμευση του διατομικού αζώτου στον μεταλλικό δακτύλιο των ενώσεων αυτών γίνεται με διαφορετικούς τρόπους

σύνδεσης, οι οποίοι εξαρτώνται από την φύση του μετάλλου και των γεφυροποιών υποκαταστατών L.

Στις ενώσεις συναρμογής `ανοιχτού προσώπου /open face` ` με μεταλλικό ιόν το ρουθίνιο παρατηρούνται τρεις διαφορετικοί τρόποι σύνδεσης του διατομικού αζώτου στον πυρήνα του μεταλλικού δακτύλιου : $\mu_3 - \eta^1$ στα 1'_Ru, 3'_Ru, 6'_Ru, $\mu_2 - \eta^1$ στα 2'_Ru, 7'_Ru, και η^1 στα 4'_Ru και 5'_Ru.

Στις ενώσεις συναρμογής `open face ανοιχτού προσώπου ` με μεταλλικό ιόν το όσμιο παρατηρούνται επίσης τρεις διαφορετικοί τρόποι σύνδεσης του διατομικού αζώτου στον πυρήνα του μεταλλικού δακτύλιου : $\mu_2 - \eta^1$ στο 6'_Os, $\mu_2 - \eta^2$ στα 3'_Os και 5'_Os, και η^1 στα 1'_Os, 2'_Os και 4'_Os.

Τα μήκη του δεσμού N-N που υπολογίσθηκε στο διατομικό άζωτο γεφυροποιό συνδέτη στις ενώσεις συναρμογής `open face` κυμαίνονται από 1.106 έως 1.281 Å. Για τις περισσότερες από τις ενώσεις που μελετήθηκαν οι τιμές αυτές αντιστοιχούν σε πολύ μικρή έως μικρή ενεργοποίηση, αφού το μήκος του δεσμού N-N στο μοριακό άζωτο είναι 1.098 Å.

Εξαιρέση αποτελούν οι ενώσεις 7'_Ru, 3'_Os, 5'_Os and 7'_Os στις οποίες το μοριακό άζωτο μετά την δέσμευση του στους μεταλλικούς δακτυλίους μετατρέπεται σε διαζενιδο ομάδα N_2^{2-} , που αντιστοιχεί σε διπλό δεσμό N=N

Η δέσμευση του διατομικού αζώτου οδηγεί σε σημαντικές αλλαγές στην δομή των μεταλλικών δακτυλίων. Παρατηρήθηκε αύξηση του μήκους του δεσμού M-M στις ενώσεις που μελετήθηκαν με εξαίρεση την ένωση 3'_Ru, στην οποία παρατηρήθηκε σημαντική μείωση του μήκους του δεσμού M-M μετά από την δέσμευση του μοριακού αζώτου. Επίσης, η δέσμευση του N_2 έχει σαν αποτέλεσμα την παραμόρφωση των μεταλλικών δακτυλίων οι οποίοι για στις ενώσεις 1'_Ru, 2'_Ru, 7'_Ru, 3'_Os, 5'_Os, 6'_Os and 7'_Os μετατρέπονται σε ισοσκελή τρίγωνα και στις ενώσεις 4'_Ru, 5'_Ru, 1'_Os, 2'_Os, 4'_Os σχηματίζουν σκαληνά τρίγωνα (Εικόνα 2). Εξαιρέση αποτελούν οι ενώσεις open face' 3'_Ru, και 6'_Ru στις οποίες ο μεταλλικός δακτύλιος διατηρεί το ισόπλευρο τριγωνικό σχήμα του, όπως και στις αντίστοιχες `ελεύθερες` ενώσεις συναρμογής. Οι αποστάσεις του διατομικού

αζώτου είτε από το κέντρο του μεταλλικού δακτυλίου είτε από το κέντρο των μετάλλων δηλώνουν την έναρξη δημιουργίας δεσμών/δεσμικών αλληλεπιδράσεων (bonding interactions) κατά τον συντονισμό/δέσμευση του διατομικού αζώτου (Εικόνα 2).

ΣΤ.1.3. 'Full Face' ενώσεις συναρμογής

Στην συνέχεια εξετάστηκαν οι εξαμεταλλικές ενώσεις συναρμογής τύπου $\{[(\mu^2 - L)M]_6(\mu - \eta^1 : \eta^3 - N_2)\}^{0/+6}$ οι οποίες εφεξής θα αποκαλούνται 'full face' ενώσεις. Οι βελτιστοποιημένες γεωμετρίες των ενώσεων αυτών και επιλεγμένα δομικά στοιχεία τους όπως υπολογίσθηκαν στο επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E) απεικονίζονται στις Εικόνες 3 και 4. Σε αντίθεση με τα σύμπλοκα τύπου 'open face' στις ενώσεις 'full face' το διατομικό άζωτο συνδέεται στα μεταλλικά κέντρα μέσω ενός μόνο τρόπου σύνδεσης π.χ. $\mu - \eta^1 : \eta^3$, γεφυρώνοντας τους δυο δακτυλίους. Οι ενώσεις τύπου 'full face' σχηματίζουν δομές υψηλής συμμετρίας (κυρίως D_{3h} ή C_{2v}) σε σύγκριση με τις ομόλογες/αντίστοιχες τους τύπου 'open face'. Το μήκος του δεσμού N-N του διατομικού αζώτου που συνδέει τους δυο δακτυλίους κυμαίνεται από 1.299 έως 1.410 Å για τις ενώσεις του ρουθηνίου (Ru) ενώ για τις ενώσεις του Οσμίου (Os) υπολογίσθηκε ότι κυμαίνεται από 1.410 – 1.460 Å.

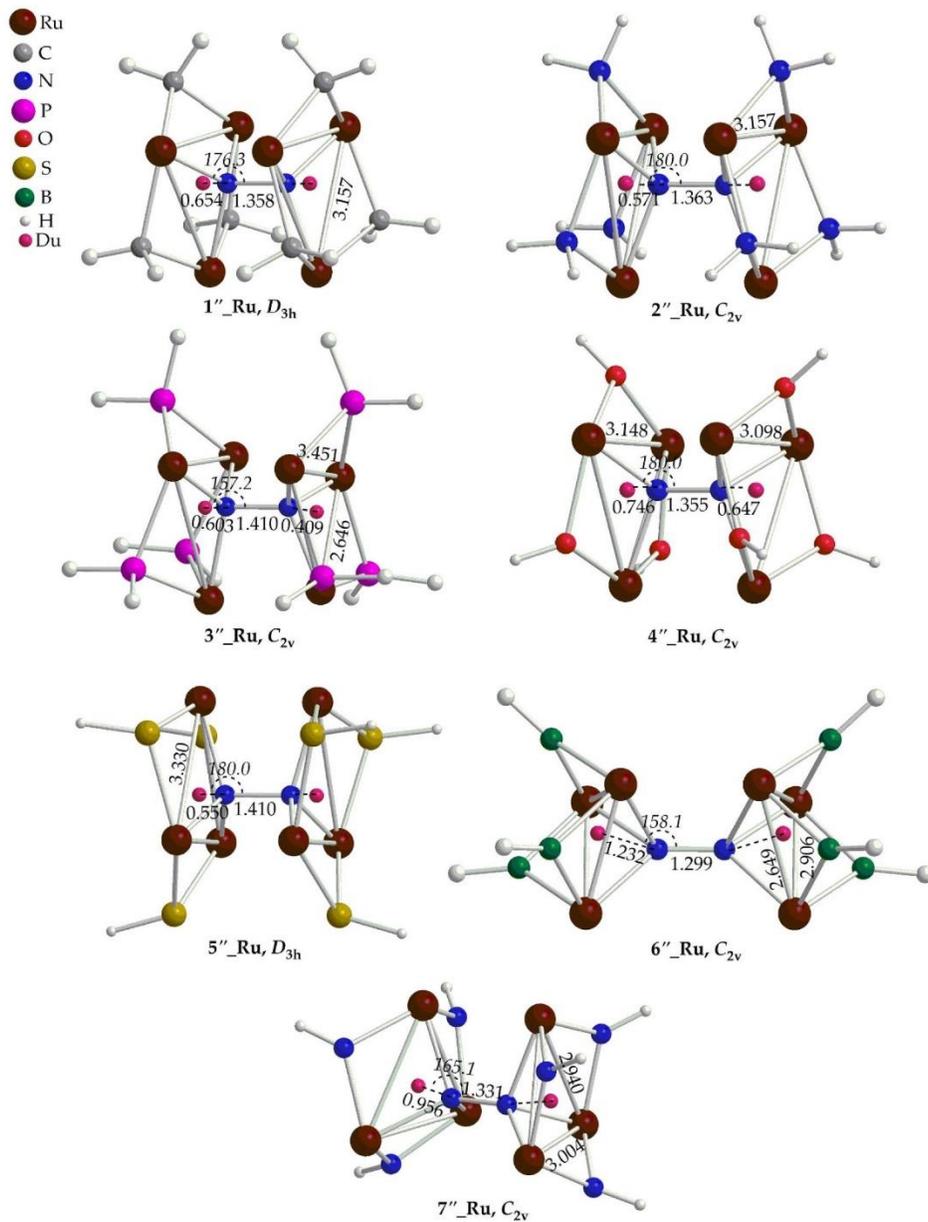
Προφανώς, η δέσμευση του μοριακού αζώτου ανάμεσα στους δυο μεταλλικούς δακτυλίους των 'Full face' ενώσεων συναρμογής έχει σαν αποτέλεσμα την πολύ ισχυρότερη ενεργοποίηση του από την αντίστοιχη που παρατηρήθηκε στα ομόλογα 'open face' σύμπλοκα. Σύμφωνα με τα μήκη των δεσμών N-N, το διατομικό άζωτο μετατρέπεται, στις ενώσεις αυτές, σε μια υδραζινο – τυπου ομάδα N_2^{4-} . Η ομάδα αυτή αντιστοιχεί σε απλό δεσμό N-N, όμοιο με αυτό που παρατηρήθηκε σε ανάλογα εξαπυρηνικά σύμπλοκα χρυσού $\{[(LAu)_6(N_2)]^{2+}\}$ όπου το διατομικό άζωτο συνδέει τους δυο τριπυρηνικούς δακτυλίους Au (Shan et al, 1997).

Οι αποστάσεις των ατόμων του αζώτου -συνδέτη υποκαταστάτη L από τα κέντρα των μεταλλικών δακτυλίων, cd (τα οποία στις εικόνες 3 και 4 σημειώνονται με εικονικά άτομα) κυμαίνονται μεταξύ 0.550 – 1.232 Å για τις ενώσεις του Ru και από 0.425 – 0.886 Å για τις ενώσεις του Os. Γενικά παρατηρείται μια

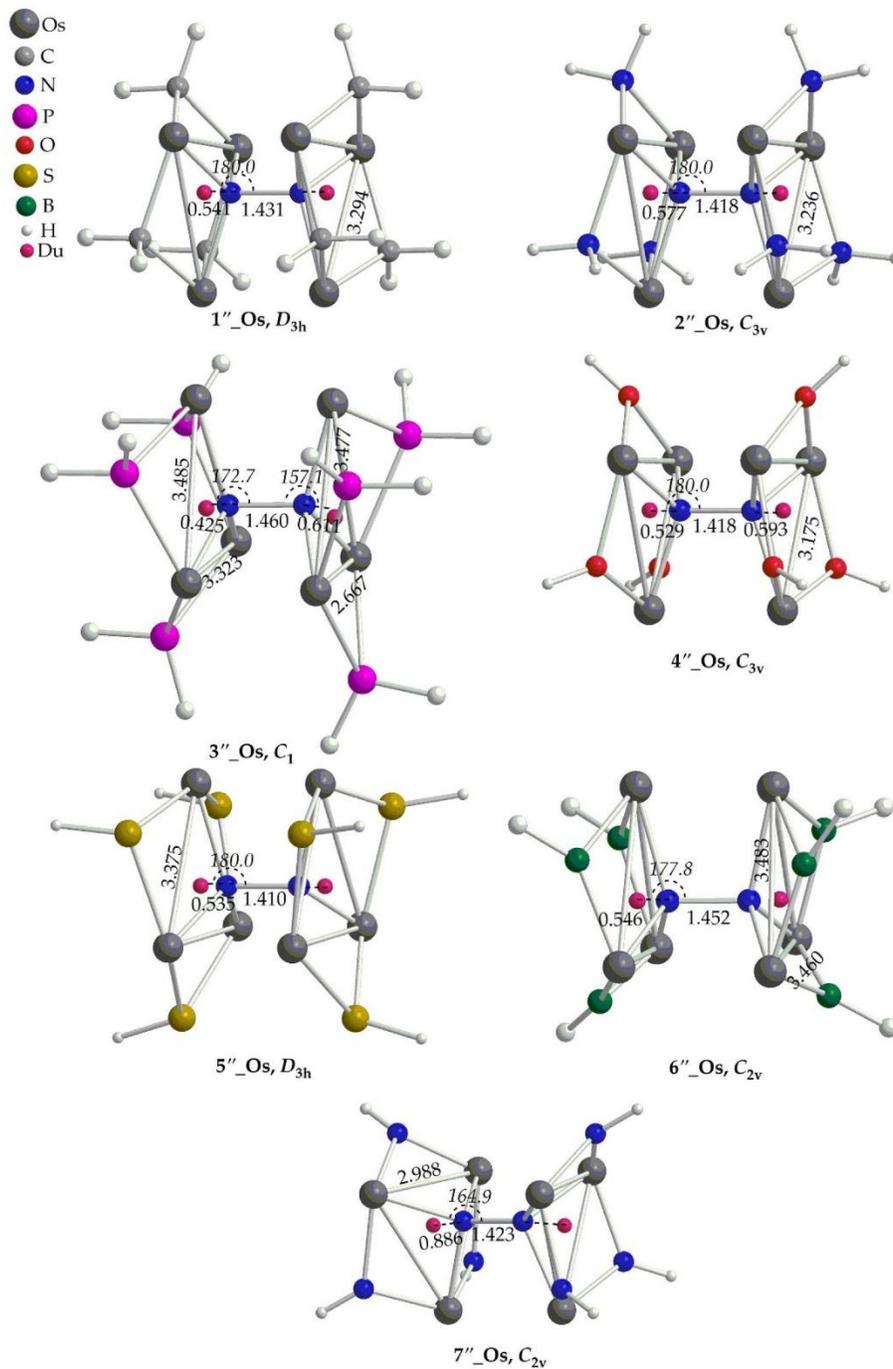
τάση/συσχέτιση μεταξύ της απόστασης N_2 -cd και του μήκους του δεσμού N-N σύμφωνα με την οποία όταν η πρώτη μειώνεται η δεύτερη αυξάνεται. **Δηλαδή, η ενεργοποίηση του διατομικού αζώτου γίνεται ισχυρότερη όταν τα άτομα του αζώτου βρίσκονται πιο κοντά στο κέντρο των μεταλλικών δακτυλίων.**

Η μικρή απόσταση N_2 – cd που παρατηρήθηκε στις 'full face' ενώσεις συναρμογής είναι ενδεικτική δεσμικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων αζώτου του N_2 υποκαταστάτη και των μεταλλικών δακτυλίων. Στις περισσότερες περιπτώσεις το διατομικό άζωτο συνδέτης- υποκαταστάτης των 'full face' ενώσεων είναι γραμμικά ή σχεδόν γραμμικά ευθυγραμμισμένο με τα κέντρα cd των δυο μεταλλικών δακτυλίων (Εικόνες 3 και 4). Εξαιρέση αποτελούν οι ενώσεις 3''_Ru, 6''_Ru, 7''_Ru, 3''_Os, 6''_Os, 7''_Os, για τις οποίες οι γωνίες του <N-N-cd δεσμού αποκλείουν από την γραμμικότητα περίπου 15 - 23 ° καθώς μετρήθηκαν από 157 - 165 °.

Η δέσμευση του διατομικού αζώτου έχει επίσης σαν αποτέλεσμα την σημαντική επιμήκυνση των δεσμών M-M των δυο μεταλλικών δακτυλίων στα 'full face' σύμπλοκα. Τα μήκη των δεσμών M-M στις 'full face' ενώσεις βρέθηκαν σχεδόν ίσα ή ακόμη και πολύ μεγαλύτερα από 3 Å. Τα μήκη των M-μ δεσμών κυμαίνονται από 3.004 έως 3.451 Å για τις ενώσεις του ρουθηνίου (Ru) και για τις ενώσεις του οσμίου (Os) υπολογίσθηκαν σε 2.998 Å. Εξαιρέση αποτελούν οι ενώσεις 6''_Ru και 6''_Os όπου παρατηρήθηκαν μήκη δεσμών M-μ μικρότερα από 3 Å. Επίσης στις περισσότερες περιπτώσεις οι ενώσεις τύπου 'full face' έχουν ισόπλευρο ή ισοσκελές τριγωνικό σχήμα.



Εικόνα 3 :Οι γεωμετρίες και επιλεγμένες δομικές παράμετροι των 'full face' Ru ενώσεων συναρμογής όπως υπολογίσθηκαν σε επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E).]



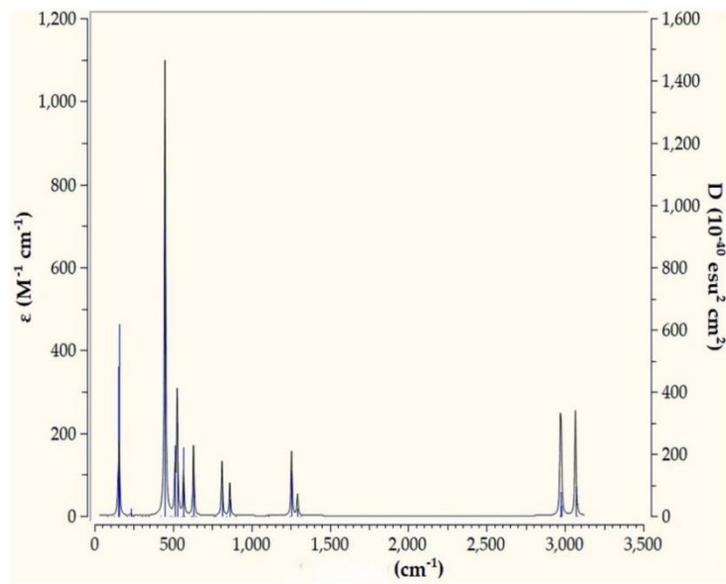
Εικόνα 4 : Οι γεωμετρίες και επιλεγμένες δομικές παράμετροι των 'full face' Os ενώσεων συναρμογής όπως υπολογίσθηκαν σε επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E).

ΣΤ.2. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ

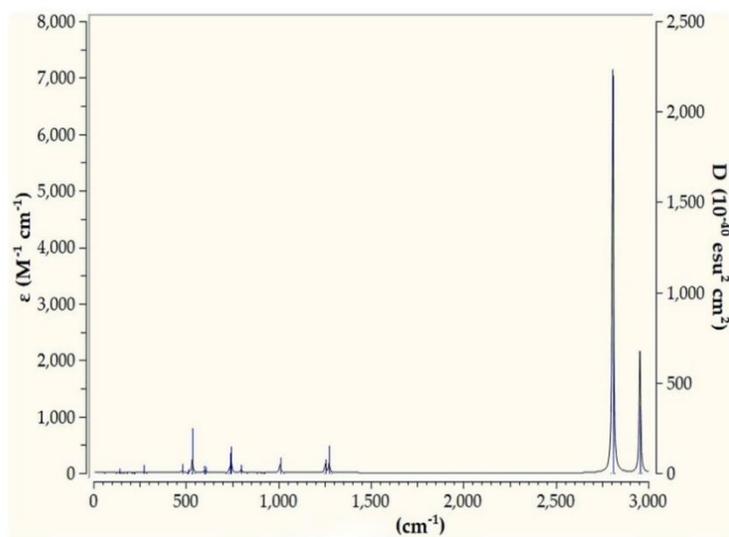
ΣΤ.2.1. Φάσματα υπέρυθρης ακτινοβολίας (IR)

Ο βαθμός ενεργοποίησης του διατομικού αζώτου υπολογίζεται επίσης βάσει της ν_s (N-N) συμμετρικής συχνότητας δόνησης-τάσης. Για τον λόγο αυτό ελήφθησαν τα φάσματα IR για τις 'full face' ενώσεις συναρμογής. Η μελέτη των φασμάτων IR συνεισφέρει στην περαιτέρω εκτίμηση του βαθμού ενεργοποίησης του μοριακού αζώτου από τα 'full face' σύμπλοκα και θα βοηθήσει σημαντικά πιθανή πειραματική μελέτη στο μέλλον.

Στην εικόνα 5 δίνονται τα φάσματα IR για το $1''_{Ru}$ και το $1''_{Os}$. Επίσης, στην εικόνα 6 απεικονίζονται οι τυπικές/συνήθεις καταστάσεις δόνησης (vibrational normal modes) για τις πιο σχετικές κορυφές που εμφανίζονται στα IR φάσματα προσομοίωσης των εξαπυρηνικών μεταλλικών ενώσεων που μελετώνται.

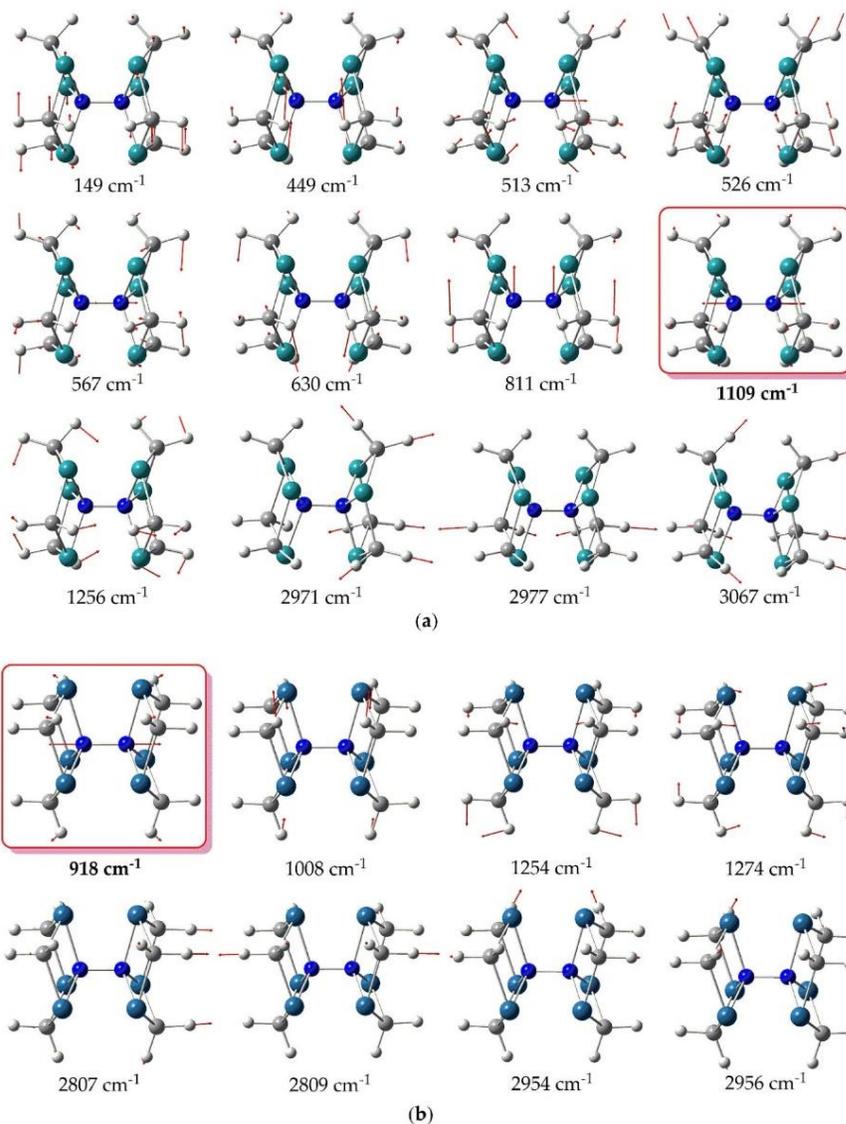


(a)



(b)

Εικόνα 5 : IR φάσματα του 1''_Ru (a) και του 1''_Os (b) υπολογισμένα σε επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E)



Εικόνα 6 : Τυπικές/συνήθεις καταστάσεις δόνησης για τις σχετικές κορυφές των IR φασμάτων προσομοίωσης για τις ενώσεις 1''_Ru (a) και 1''_Os (b) υπολογισμένα με το συναρτησιακό PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E)

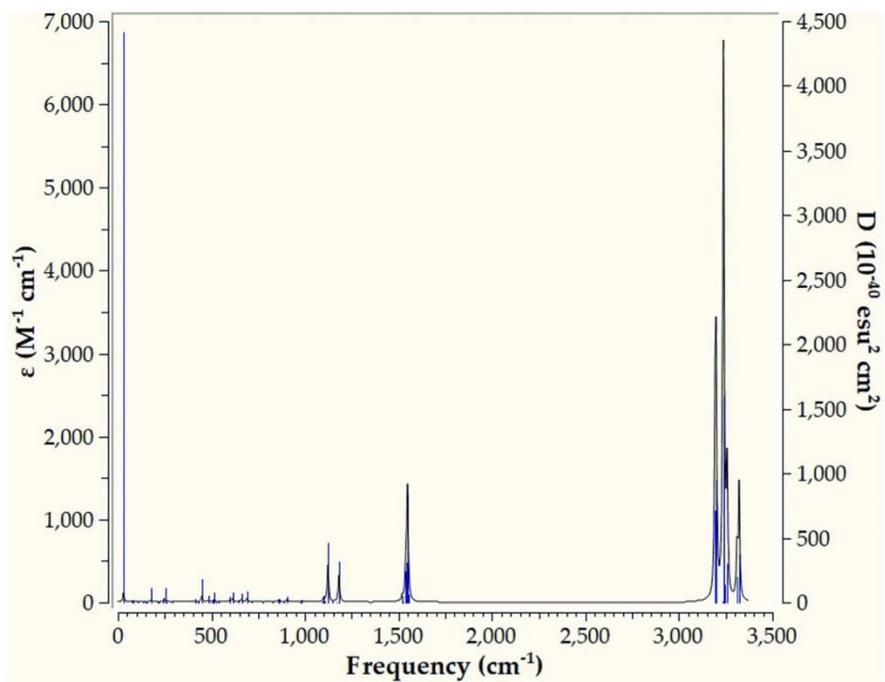
Όπως φαίνεται στην εικόνα 5, τα προσομοιωμένα IR φάσματα του 1''_Ru δίνουν πολλές κορυφές. Η πιο δυνατή από αυτές εμφανίζεται στα 449 cm^{-1} και αντιστοιχεί σε κάμψη των ατόμων υδρογόνου (εικόνα 6a). Το ίδιο ισχύει και για τις υπόλοιπες κορυφές που εμφανίζονται στο φάσμα IR του 1''_Ru. Αξίζει ωστόσο να σημειωθεί

ότι η ν_s (N-N) συμμετρική συχνότητα δόνησης-τάσης, ενδεικτική του βαθμού ενεργοποίησης του διατομικού αζώτου, είναι IR σιωπηρή για το 1''_Ru, εμφανιζόμενη στο 1109 cm^{-1} (Εικόνα 6a). Επομένως, η τιμή της ν_s (N-N) συμμετρικής συχνότητας δόνησης-τάσης δείχνει ισχυρή ενεργοποίηση του N_2 στην ένωση συναρμογής του 1''_Ru, στην οποία ο τριπλός δεσμός $\text{N}\equiv\text{N}$ μετατρέπεται σε απλό N-N δεσμό, τύπου υδραζίνης (Fryzuk & Johnson, 2000).

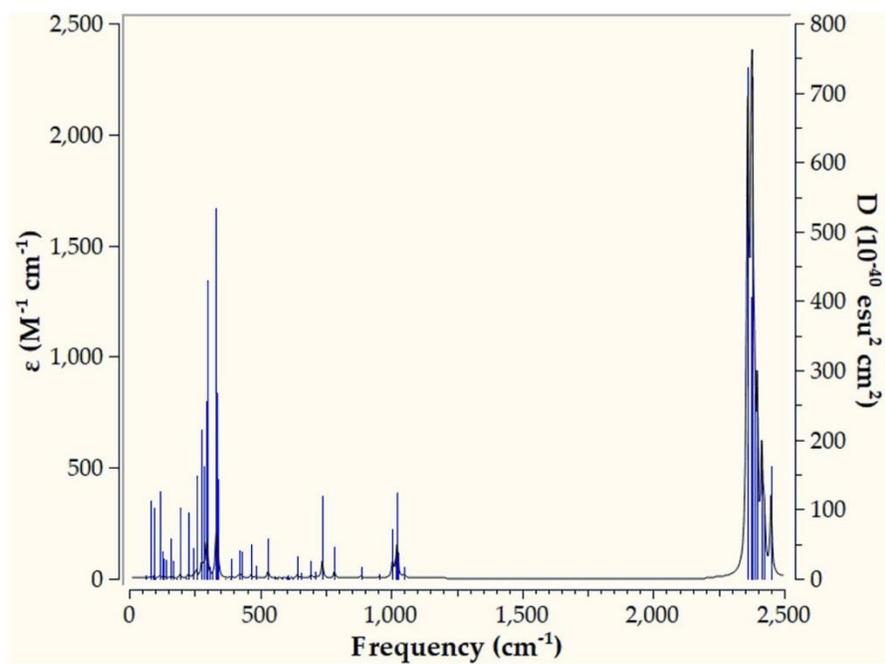
Παρατήρηση του προσομοιωμένου IR φάσματος του 1''_Os δείχνει ότι είναι πολύ διαφορετικό από το αντίστοιχο του 1''_Ru, καθώς δίνει δυο δυνατές κορυφές στα 2809 και 2954 cm^{-1} . Αυτές οι κορυφές αντιστοιχούν σε δονήσεις κάμψης των ατόμων H (Εικόνα 6b). Οι υπόλοιπες κορυφές εμφανίζονται στην περιοχή $500 - 1500\text{ cm}^{-1}$, είναι πολύ ασθενείς και αντιστοιχούν επίσης σε δονήσεις κάμψης ατόμων H. Επίσης, η συμμετρική συχνότητα δόνησης-τάσης ν_s (N-N) είναι σιωπηρή, όπως και στην ένωση 1''_Ru, ωστόσο εμφανίζεται σε χαμηλότερο μήκος κύματος – στα 918 cm^{-1} (Εικόνα 6b).

Η χαμηλότερη ν_s (N-N) συμμετρική συχνότητα δόνησης – τάσης καθώς και η αύξηση του μήκους του N-N δεσμού που παρατηρήθηκε στην ένωση συναρμογής 1''_Os σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές που παρατηρήθηκαν στο 1''_Ru σύμπλοκο (Εικόνες 3 and 4), δείχνουν ότι η ένωση 1''_Os προκαλεί ισχυρότερη ενεργοποίηση του διατομικού αζώτου από την αντίστοιχη ένωση του ρουθηνίου (1''_Ru).

Στις εικόνες 7 έως και 12 απεικονίζονται τα IR φάσματα για τις υπόλοιπες 'full face' ενώσεις συναρμογής που μελετήθηκαν.

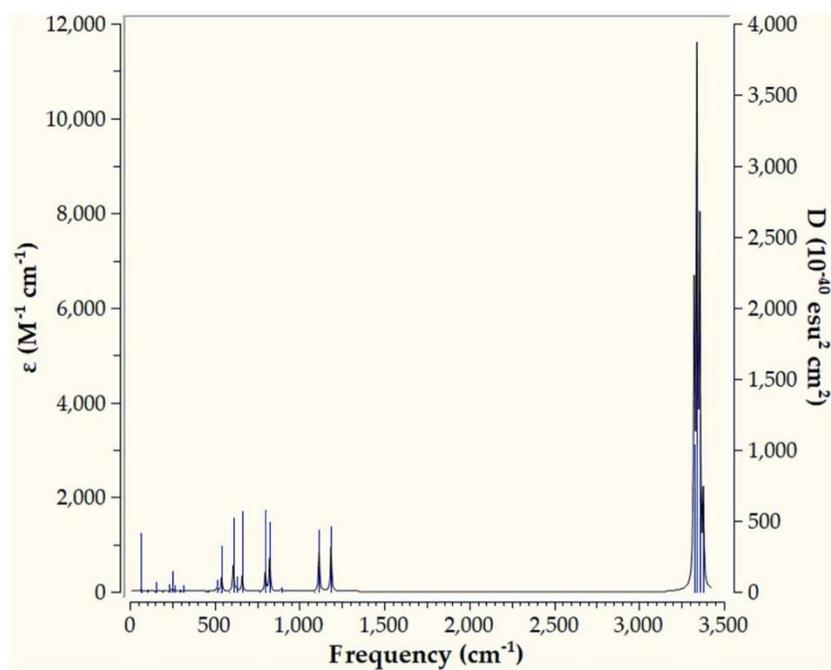


(a)

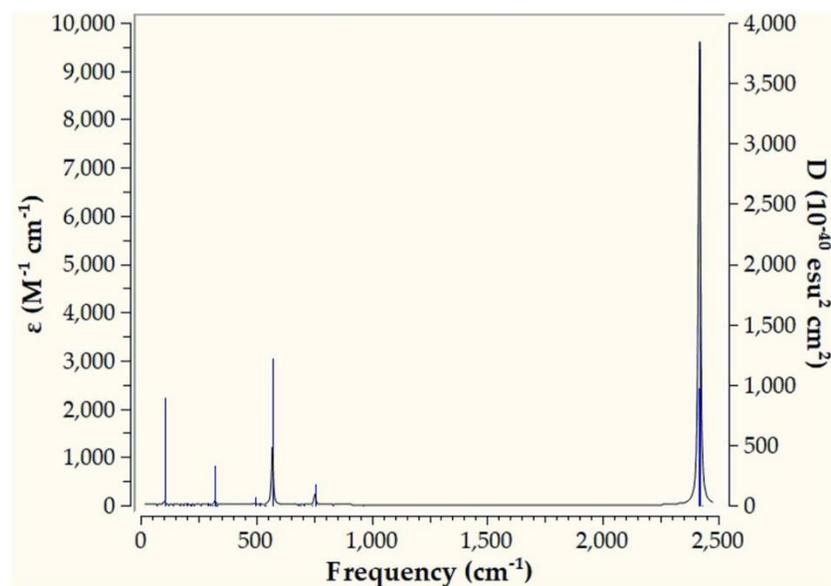


(b)

Εικόνα 7: Προσομοιωμένα IR φάσματα του 2''_Ru (a) και του 3''_Ru (b) υπολογισμένα σε επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E)

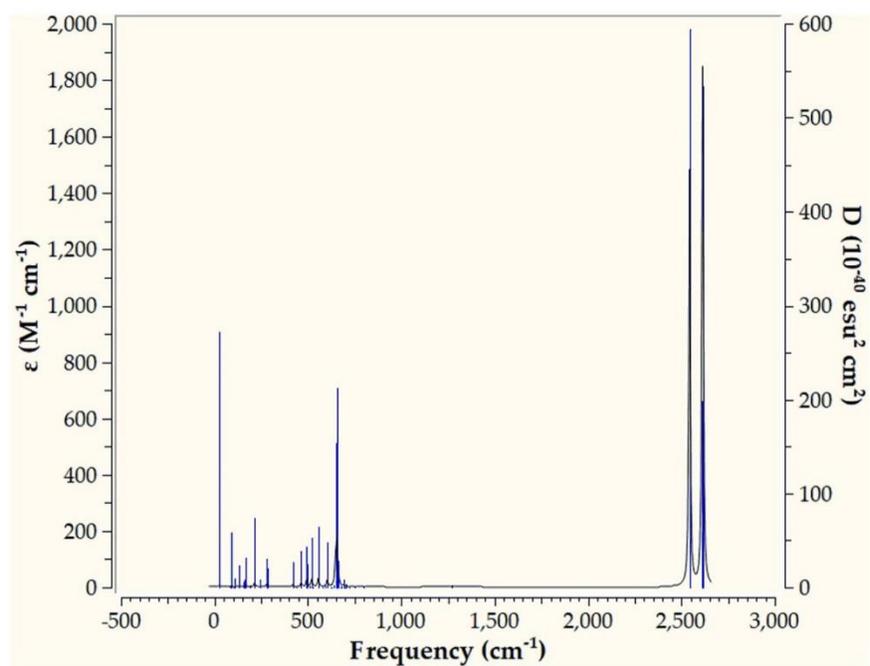


(a)

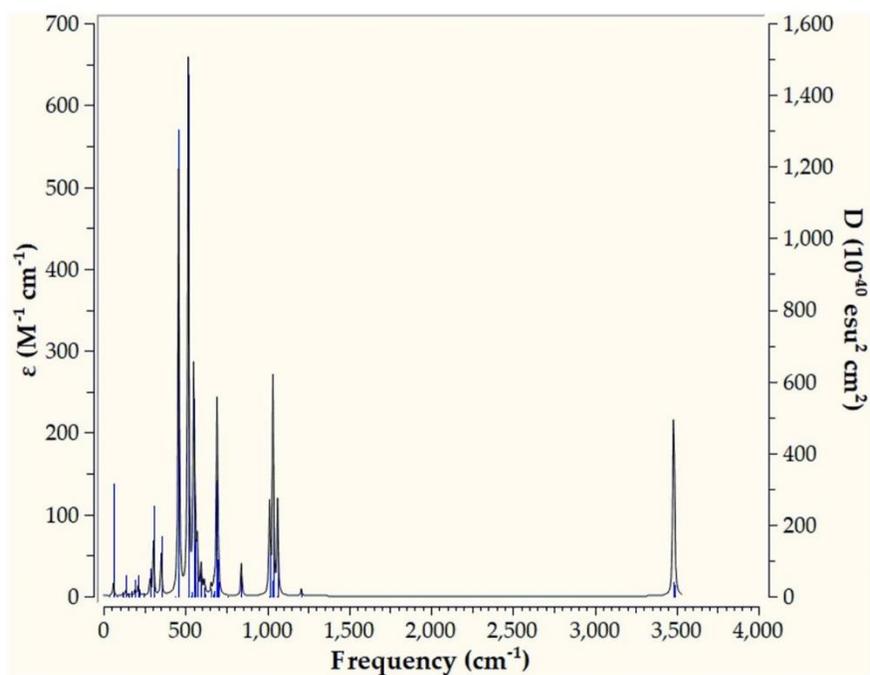


(b)

Εικόνα 8 : Προσομοιωμένα IR φάσματα του 4''_Ru (a) και του 5''_Ru (b) υπολογισμένα σε επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E)

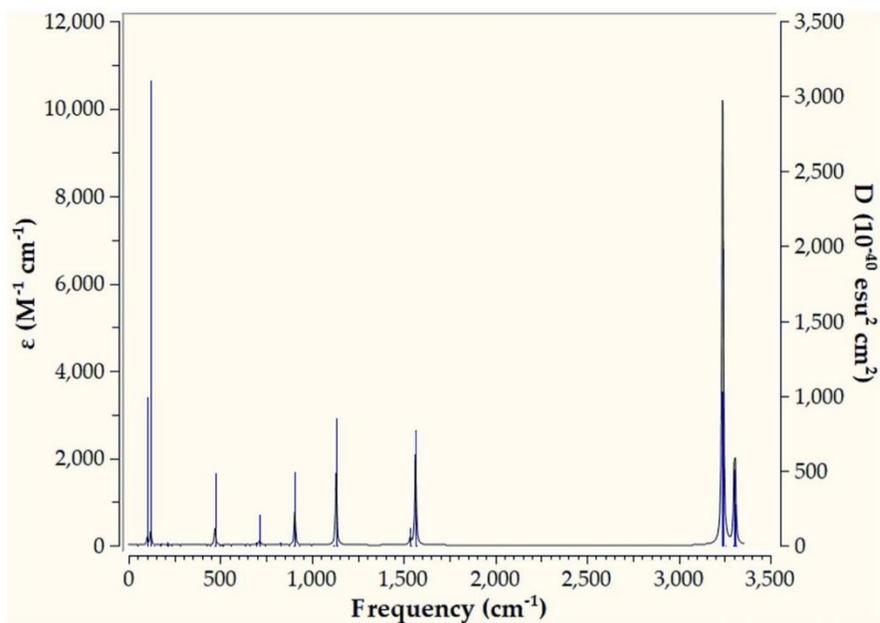


(a)

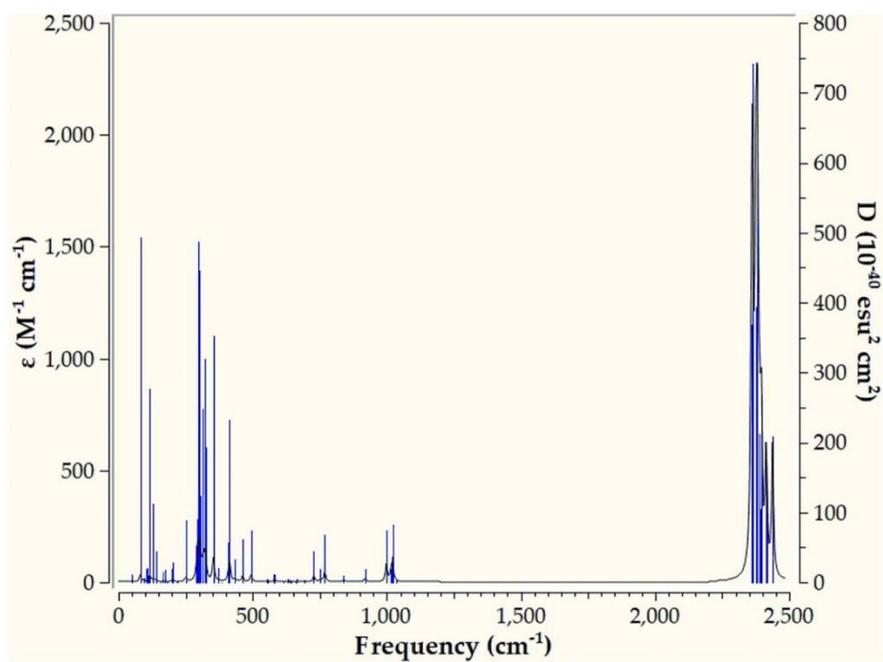


(b)

Εικόνα 9: Προσομοιωμένα IR φάσματα του 6''_Ru (a) και του 7''_Ru (b) υπολογισμένα σε επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E)

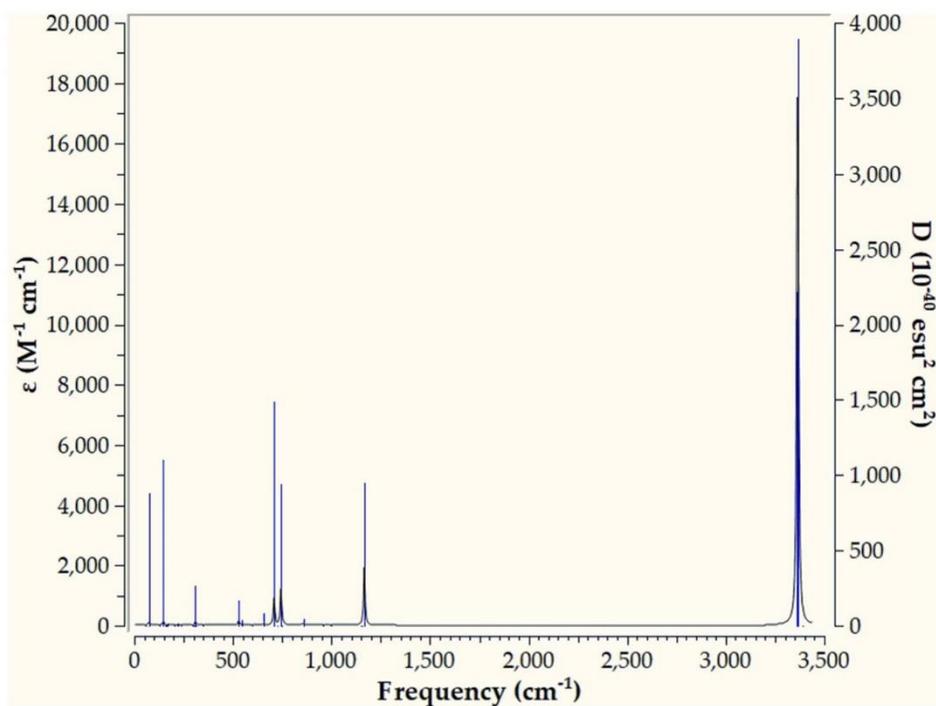


(a)

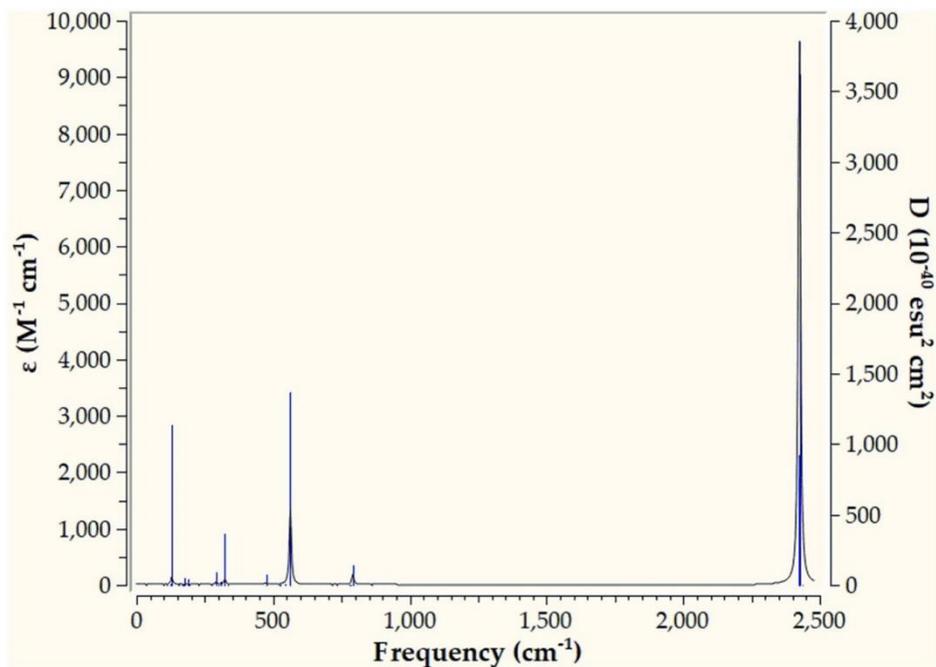


(b)

Εικόνα 10: Προσομοιωμένα IR φάσματα του 2''_Os (a) και του 3''_Os (b) υπολογισμένα σε επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E)

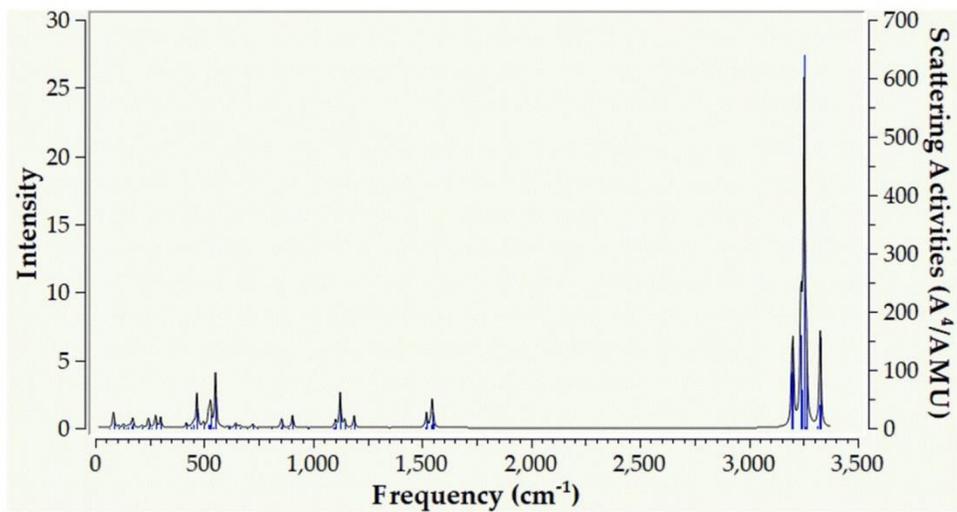


(a)

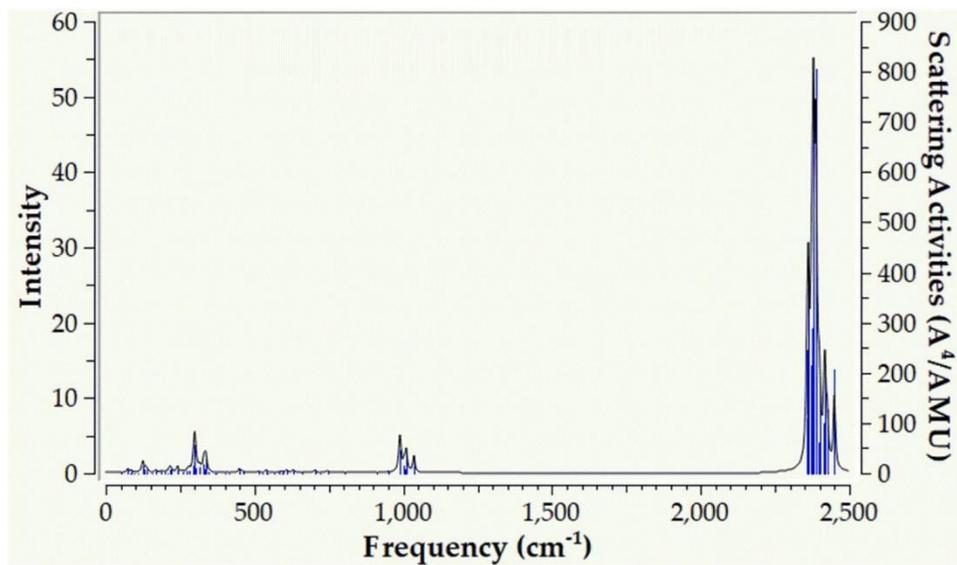


(b)

Εικόνα 11 : Προσομοιωμένα IR φάσματα του 4''_Os (a) και του 5''_Os (b) υπολογισμένα σε επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E)



(a)



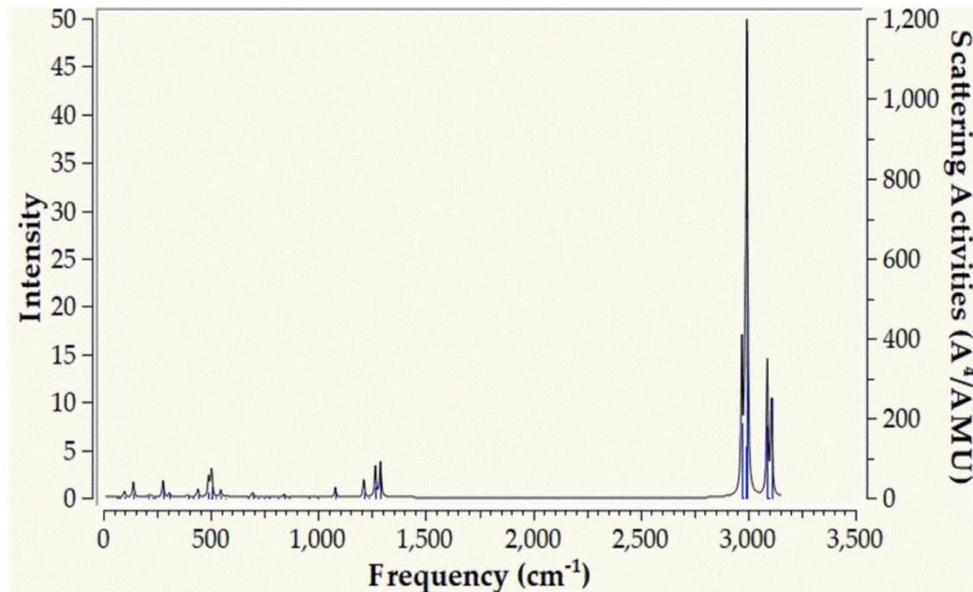
(b)

Εικόνα 12: Προσομοιωμένα IR φάσματα του 6''_Os (a) και του 7''_Os (b) υπολογισμένα σε επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E)

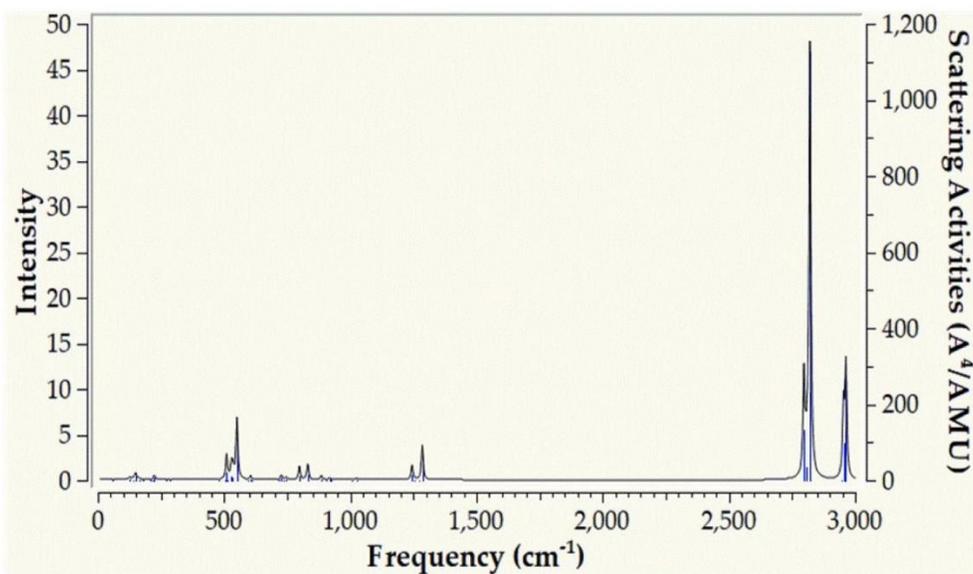
Παρατήρηση των IR φασμάτων για τις υπόλοιπες ενώσεις (εικ.7 - 12) δείχνει ότι αυτά είναι ποιοτικά παρόμοια με αντίστοιχα των 1''_Ru and 1''_Os. Οι πιο ισχυρές κορυφές τους αντιστοιχούν σε κάμψη των ατόμων H , ενώ σε όλες τις περιπτώσεις η ν s (N-N) συμμετρική συχνότητα δόνησης τάσης είναι IR σιωπηρή ή πολύ ασθενής.

ΣΤ.2.2. Φασματοσκοπία Raman

Η φασματοσκοπία Raman αποτελεί επίσης ένα ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο στην μελέτη ενεργοποίησης του μοριακού αζώτου σε σύμπλοκες ενώσεις μετάλλων και σε ορισμένες περιπτώσεις δίνει πιο αξιόπιστα αποτελέσματα ακόμα και από αυτά την φασματοσκοπίας ακτίνων X . Για τον λόγο αυτό ελήφθησαν τα φάσματα Raman για τις 'full face' ενώσεις συναρμογής που μελετώνται στην παρούσα εργασία. Στην εικόνα 14 απεικονίζονται τα προσομοιωμένα Raman φάσματα για τις 1''_Ru και 1''_Os 'full face' ενώσεις συναρμογής, τα οποία όπως δείχνει η εικόνα είναι παρόμοια καθώς δίνουν πολύ ισχυρή απορρόφηση στα 3000 και 2800 cm^{-1} αντίστοιχα. Επίσης, παρατηρείται υψηλότερη συχνότητα απορρόφησης περίπου στα 3100 και 2950 cm^{-1} αντίστοιχα , ενώ οι υπόλοιπες ζώνες που εμφανίζονται σε συχνότητες χαμηλότερα από 1500 cm^{-1} είναι πολύ ασθενείς (εικόνα 13). Αυτές οι συχνότητες αντιστοιχούν σε κάμψη ατόμων H.



(a)

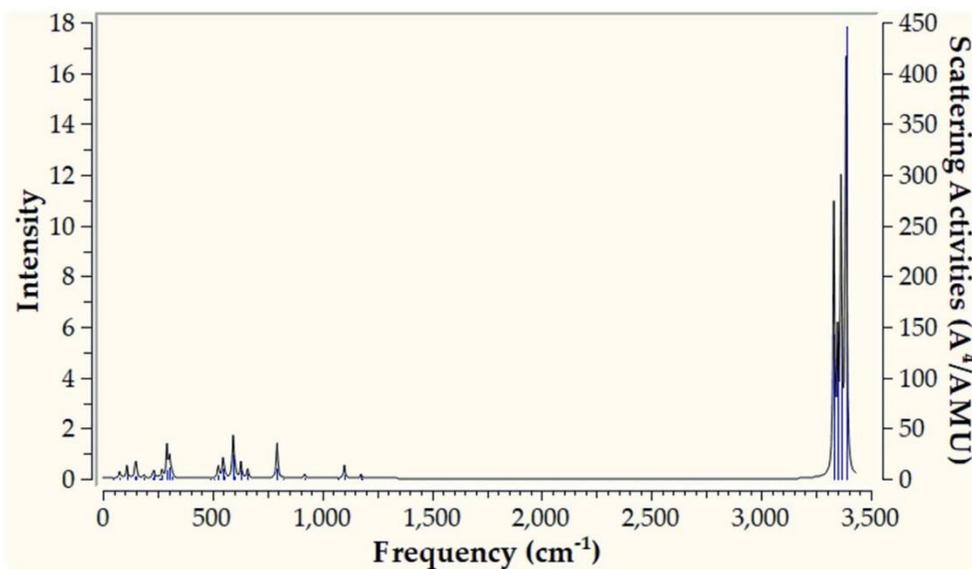


(b)

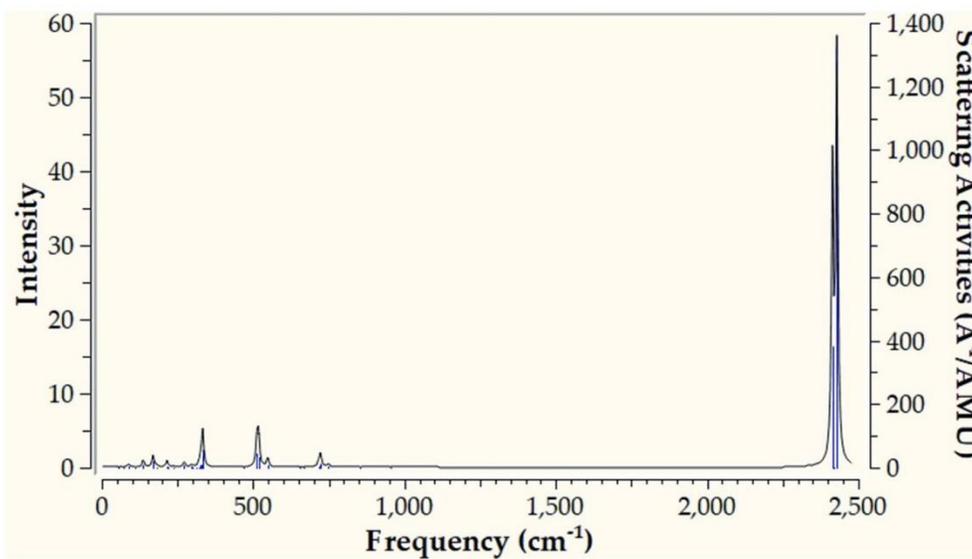
Εικόνα 13 : Προσομοιωμένα φάσματα Raman για την 1''_Ru (a) και 1''_Os (b) υπολογισμένα σε επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E)

Τα φάσματα Raman για τις υπόλοιπες ενώσεις που μελετήθηκαν απεικονίζονται στις εικόνες 14 έως 18. Σημειώνεται ότι για τις ενώσεις 2''_Ru και 3''_Ru δεν υπάρχουν δεδομένα. Μελέτη /Παρατήρηση αυτών δείχνει ότι είναι ποιοτικά παρόμοια με αυτά των 1''_Ru and 1''_Os καθώς εμφανίζουν πολύ δυνατές κορυφές, υψηλών συχνοτήτων, πάνω από 2000 cm^{-1} και κάποιες πιο ασθενείς,

χαμηλότερων συχνοτήτων μικρότερων των 1500 cm^{-1} . Όλες οι συχνότητες αντιστοιχούν σε κάμψη ατόμων Η.

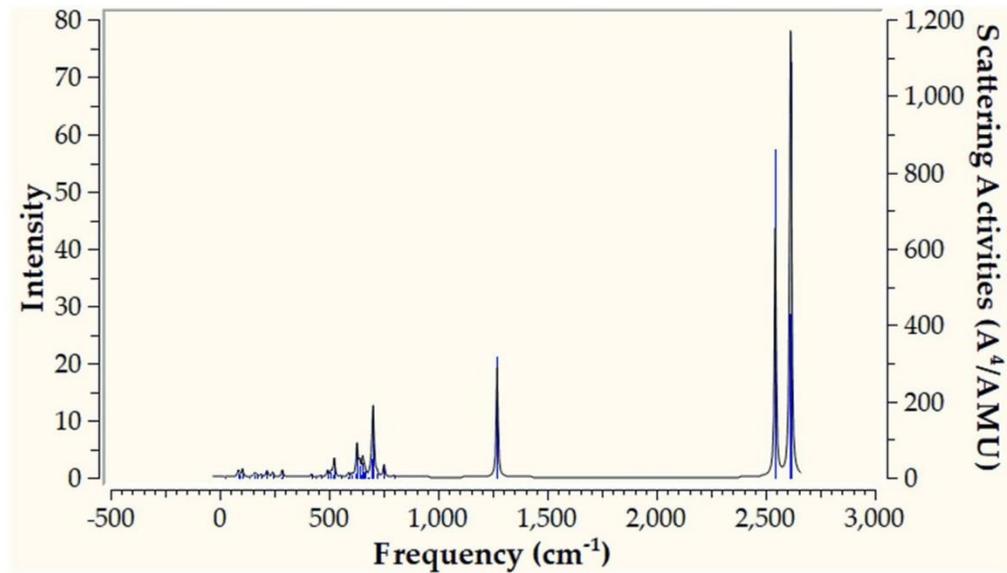


(a)

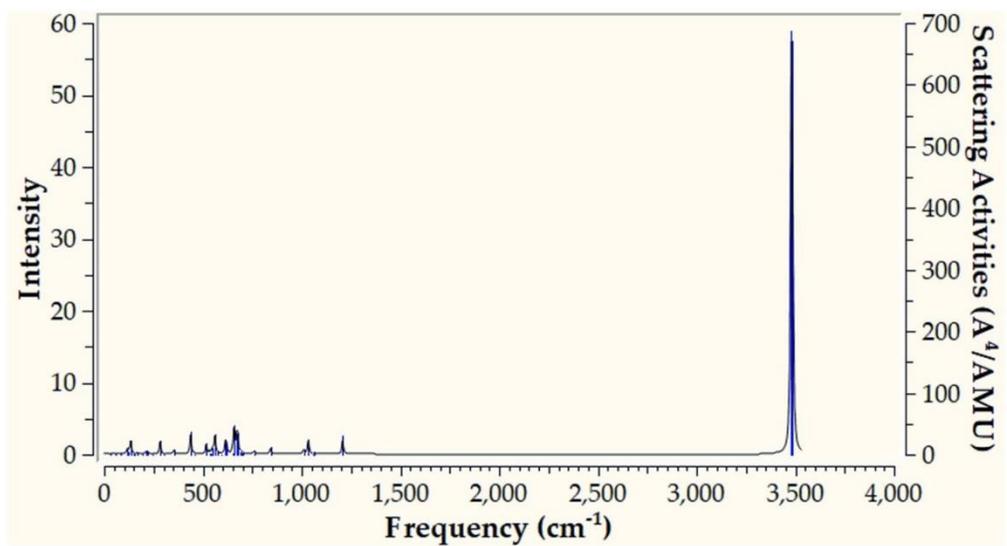


(b)

Εικόνα 14 : Προσομοιωμένα Raman φάσματα του 4''_Ru (a) και του 5''_Ru (b) υπολογισμένα σε επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E)

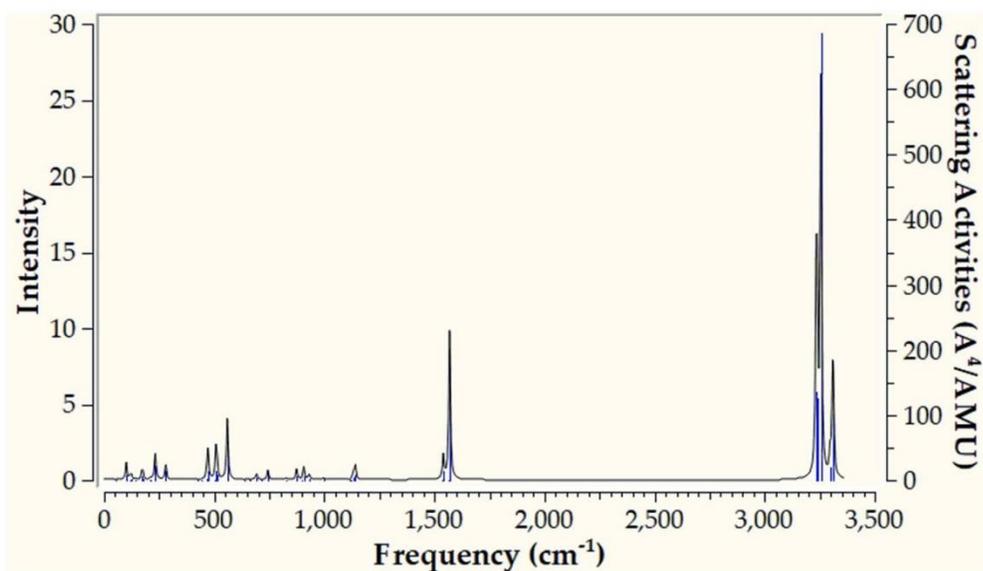


(a)

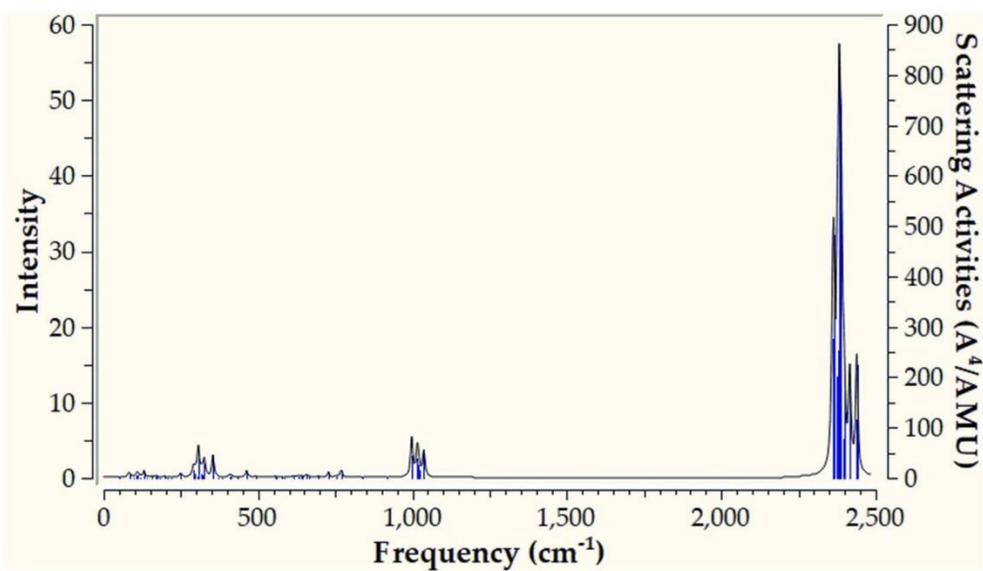


(b)

Εικόνα 15 : Προσομοιωμένα Raman φάσματα του 6''_Ru (a) και του 7''_Ru (b) υπολογισμένα σε επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E)

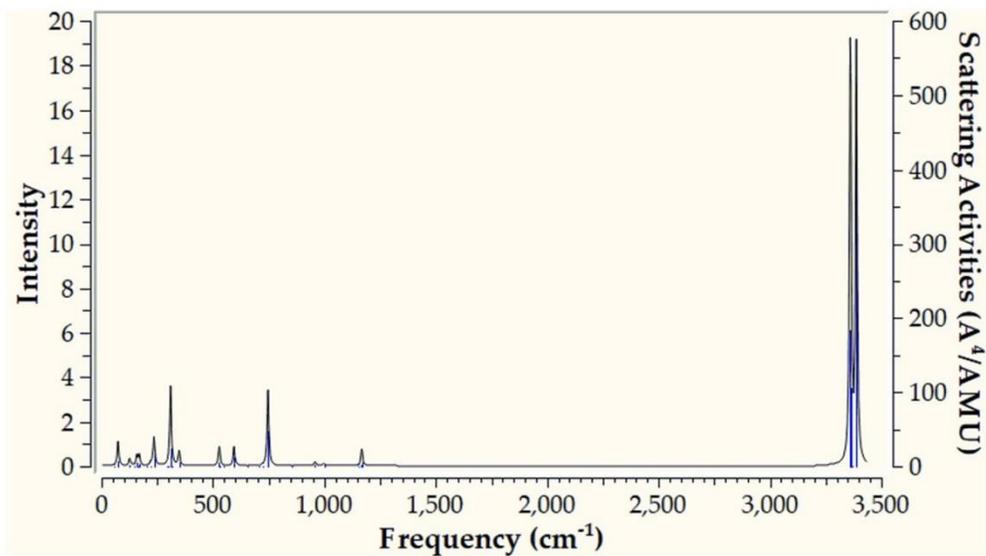


(a)

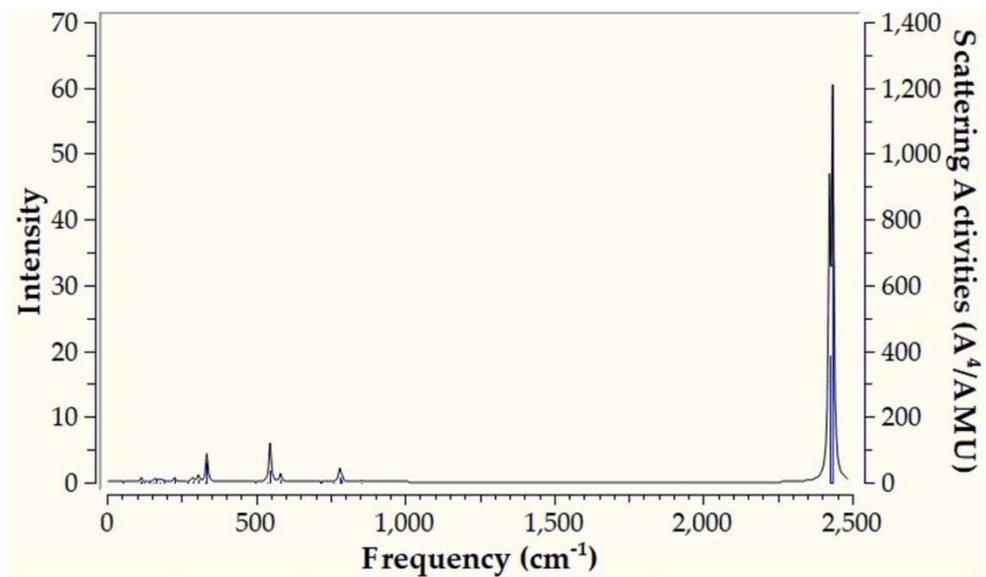


(b)

Εικόνα 16 : Προσομοιωμένα Raman φάσματα του 2''_Os (a) και του 3''_Os (a) υπολογισμένα σε επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E)

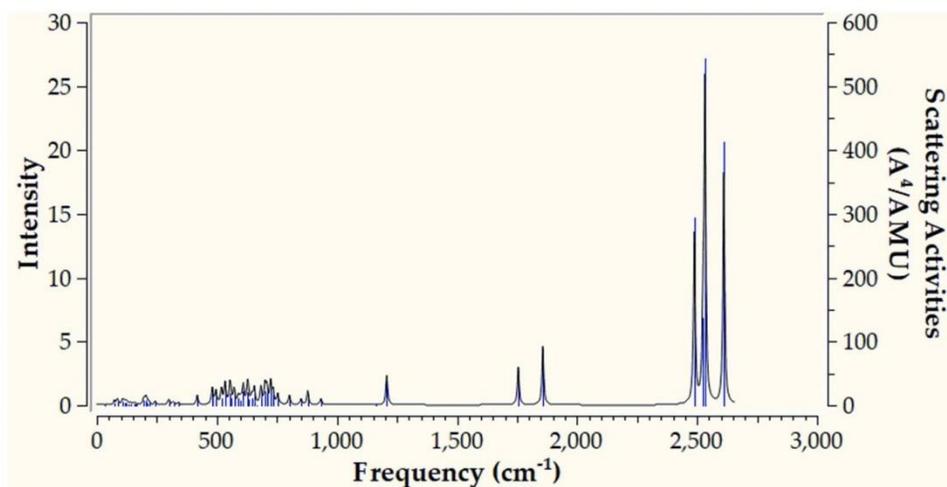


(a)

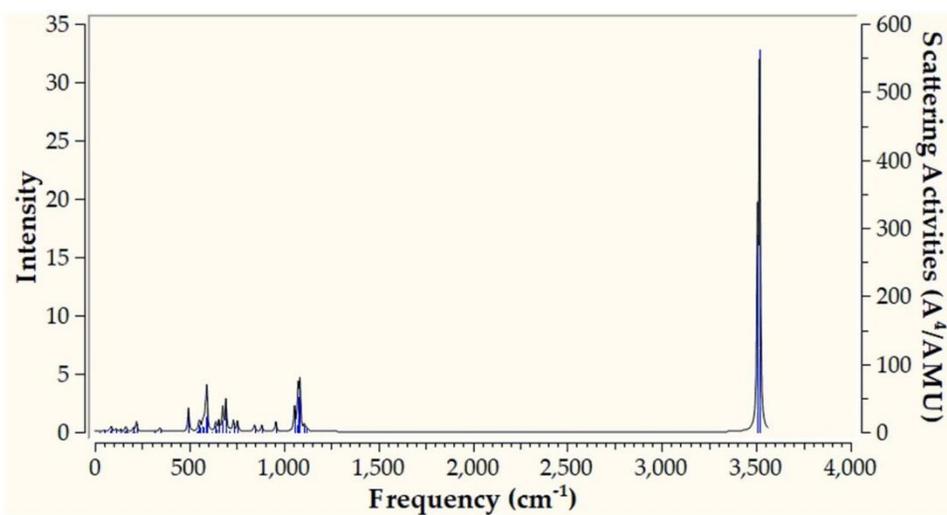


(b)

Εικόνα 17 : Προσομοιωμένα Raman φάσματα του 4''_Os (a) και του 5''_Os (b) υπολογισμένα σε επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E)



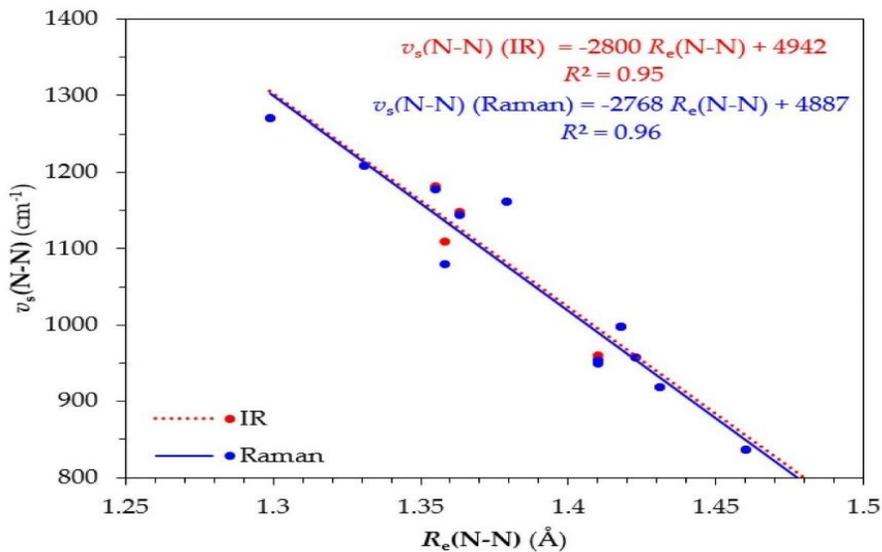
(a)



(b)

Εικόνα 18: Προσομοιωμένα Raman φάσματα του 6''_Os (a) και του 7''_Os (b) υπολογισμένα σε επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)€

Στα φάσματα Raman , η ν_s (N-N) συμμετρική συχνότητα δόνησης τάσης είναι, σε γενικές γραμμές, ισχυρότερη από την αντίστοιχη συχνότητα που εμφανίζεται στα IR φάσματα. Στις ενώσεις 1''_Ru and 1''_Os η συχνότητα δόνησης τάσης ν_s (N-N) εμφανίζεται σε μήκος κύματος 1080 και 918 cm^{-1} αντίστοιχα, αλλά είναι πολύ ασθενείς. Στον πίνακα 1 δίνονται οι ν_s (N-N) συχνότητες για τις 'full face' ενώσεις που μελετώνται . Παρατηρείται εξαιρετική γραμμική συσχέτιση μεταξύ του μήκους δεσμών [R_e (N-N)] προς την συχνότητα δόνησης τάσης [ν_s (N-N)] των ενώσεων που μελετήθηκαν (Εικόνα 19). Βάσει αυτής της συσχέτισης συμπεραίνουμε ότι όσο μικρότερη είναι η ν_s (N-N) Raman συχνότητα δόνησης τάσης τόσο ισχυρότερη είναι η ενεργοποίηση του διατομικού αζώτου από τις 'full face' ενώσεις συναρμογής.



Εικόνα 19 : Γραμμική συσχέτιση της ν_s (N-N) συχνότητας δόνησης τάσης προς την R_e (N-N) του συνδέτη- υποκαταστάτη διατομικού αζώτου στις ενώσεις συναρμογής 'full face' .

Συσχέτιση του μήκους των δεσμών N-N [R e (N-N)] και των συμμετρικών συχνότητων δόνησης τάσης [ν s (N-N)]

Στον Πίνακα 1 δίνονται οι τιμές του μήκους των δεσμών N-N [R e (N-N)] σε ισορροπία και των συμμετρικών συχνότητων δόνησης τάσης [ν s (N-N)] όπως αυτές προσδιορίστηκαν στις ενώσεις συναρμογής τύπου 'full face' οι οποίες μελετήθηκαν.

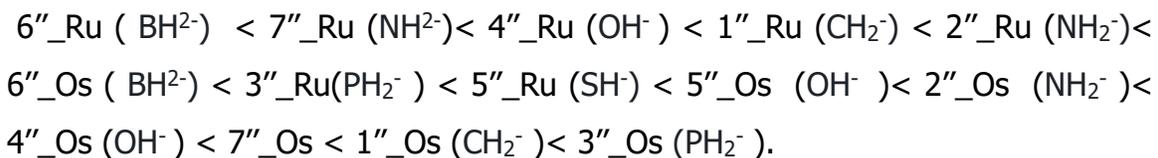
Πίνακας 1 : Μήκος δεσμού R e (N-N) (Å) και ν s (N-N) (cm⁻¹) IR και Raman συμμετρικές συχνότητες δόνησης τάσης ενώσεις συναρμογής τύπου 'full face' όπως υπολογίστηκαν στο επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E).

Ένωση συναρμογής	R e (N-N) (Å)	ν s (N-N) (IR) (cm⁻¹)	ν s (N-N) (Raman) (cm⁻¹)
1''_Ru	1.358	1109	1080
2''_Ru	1.363	1148	1144
3''_Ru	1.410	955	949
4''_Ru	1.355	1181	1177
5''_Ru	1.410	960	954
6''_Ru	1.299	1270	1270
7''_Ru	1.331	1208	1208
1''_Os	1.431	918	918
2''_Os	1.418	997	998
3''_Os	1.460	837	837
4''_Os	1.418	998	998
5''_Os	1.410	779	760
6''_Os	1.452	876	832
7''_Os	1.423	957	957

Μελέτη του Πίνακα 1 δείχνει ότι όσο μεγαλύτερο είναι το $R_e(N-N)$ μήκος δεσμού τόσο χαμηλότερη είναι η $\nu_s(N-N)$ συχνότητα δόνησης τάσης. Αυτό αντικατοπτρίζεται από την εξαιρετική γραμμική συσχέτιση των δυο αυτών παραμέτρων, όπως αυτή φαίνεται στην εικόνα 19 .

Σε γενικές γραμμές , το N-N μήκος δεσμών του διατομικού αζώτου συνδέτη-υποκαταστάτη είναι μεγαλύτερο στις ενώσεις 'full face' του οσμίου (Os) σε σύγκριση με τα αντίστοιχα μήκη που παρατηρούνται στις ομόλογες ενώσεις του ρουθηνίου (Ru). Επιπρόσθετα, οι $\nu_s(N-N)$ συμμετρικές συχνότητες δόνησης τάσης των Ru 'full face' ενώσεων συναρμογής είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες των ομόλογων ενώσεων του Os.

Σύμφωνα με τις προαναφερόμενες δομικές και φασματοσκοπικές παραμέτρους, ο βαθμός ενεργοποίησης του διατομικού αζώτου στις 'full face' ενώσεις συναρμογής που μελετήθηκαν ακολουθεί την εξής τάση/σειρά :



Με βάση αυτή την τάση, η ισχυρότερη ενεργοποίηση αναμένεται στην ένωση 3''_Os και η ασθενέστερη στην 6''_Ru. Γενικότερα οι σύμπλοκες ενώσεις του Οσμίου (Os) φαίνεται ότι έχουν την ικανότητα ισχυρότερης ενεργοποίησης του διατομικού αζώτου σε σύγκριση με τις ομόλογες ενώσεις Ru.

ΣΤ.2.3. Φασματοσκοπία NMR

Η φασματοσκοπία NMR έχει ουσιαστικό ρόλο στις μελέτες των συμπλόκων ενώσεων των μετάλλων μετάπτωσης (Xue, & Cook, 2022) Ειδικότερα , η NMR αζώτου -15 (^{15}N NMR) φασματοσκοπία έχει αποδειχθεί πολύ χρήσιμη και αξιόπιστη τεχνική για τις μελέτες δέσμησης και ενεργοποίησης του μοριακού αζώτου από τα σύμπλοκα των μετάλλων μετάπτωσης.

Για τους λόγους αυτούς μελετήθηκαν προσομοιωμένα NMR φάσματα των εξαμεταλλικών [‘full face’] ενώσεων συναρμογής που αποτελούν το αντικείμενο της παρούσας εργασίας με στόχο την υποβοήθησή πιθανής πειραματικής μελέτης στο μέλλον.

Οι τιμές των ισοτροπικών τανυστών μαγνητικής προστασίας Nitrogen-15 NMR, σ^{iso} (^{15}N) που υπολογίσθηκαν με ^{15}N NMR για τους πυρήνες αζώτου N του N_2 συνδέτη -υποκαταστάτη των ‘full face’ ενώσεων συναρμογής αναγράφονται στον πίνακα 2. Επίσης, στον πίνακα αυτό αναγράφονται και οι τιμές που υπολογίσθηκαν για τους NMR ισοτροπικούς τανυστές μαγνητικής προστασίας για το ρουθήνιο-99, σ^{iso} (^{99}Ru) και το όσμιο-187, σ^{iso} (^{187}Os), των υπό μελέτη ‘full face’ ενώσεων.

Πίνακας 2 : ^{15}N , ^{99}Ru και ^{187}Os ιστροπικοί τανυστές μαγνητικής προστασίας (σε ppm) που υπολογίσθηκαν για τις 'full face' ενώσεις συναρμογής σε επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E)

Ένωση συναρμογής	$\sigma^{iso} (^{15}\text{N})$ (ppm)	$\sigma^{iso} (^{99}\text{Ru})$ (ppm)	$\sigma^{iso} (^{187}\text{Os})$ (ppm)
1''_Ru	141.8	1293.7	
2''_Ru	168.5	2331.3/2137.3	
3''_Ru	305.7/-100.9	1522.1/1534.3	
4''_Ru	68.0	3487.7	
5''_Ru	182.8	1983.6	
6''_Ru	-24.2	-993.4/-662.1	
7''_Ru	14.0	-1574.1/-1553.7	
1''_Os	111.4		-828.8
2''_Os	147.5		-1169.7
3''_Os	117.3/166.8		-923.4/-843.0
4''_Os	124.0		-1586.8
5''_Os	131.1		-1146.0
6''_Os	227.6		-702.2/ -692.9/-491.1
7''_Os	40.7		-1480.1/-962.8

Μελέτη του Πίνακα 2 δείχνει ότι οι ιστροπικοί τανυστές μαγνητικής προστασίας τόσο του διατομικού αζώτου-συνδέτη όσο και των πυρήνων των μετάλλων εξαρτώνται σημαντικά από την φύση των 'full face' ενώσεων. Σημειώνεται ότι ο $\sigma^{iso} (^{15}\text{N})$ των πυρήνων N του ελεύθερου μορίου διατομικού αζώτου, όπως υπολογίζεται χρησιμοποιώντας το συναρτησιακό PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E), είναι ίσος με -318,4 ppm. Επομένως κατά τον συντονισμό του N₂ στα μεταλλικά κέντρα των 'full face' ενώσεων, παρατηρείται θωράκιση (upfield) των συστατικών του πυρήνων. Πιθανά, αυτό να οφείλεται σε μεταφορά

ηλεκτρονικής πυκνότητας από τα μεταλλικά κέντρα προς το διατομικό άζωτο συνδότη – υποκαταστάτη. Οι τιμές για τον σ^{iso} (^{99}Ru) και σ^{iso} (^{87}Os) είναι σύμφωνες με αυτές που έχουν υπολογισθεί σε διάφορες άλλες πειραματικές μελέτες (Xue & Cook, 2023).

ΣΤ.3. Πληθυσμιακή ανάλυση των φυσικών τροχιακών δεσμού

Για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων/της φύσης των δεσμών που αναπτύσσονται στις 'full face' ενώσεις συναρμογής κατά την δέσμευση του διατομικού αζώτου στους μεταλλικούς δακτυλίους χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της πληθυσμιακής ανάλυσης των φυσικών τροχιακών δεσμού [Natural Bond Orbital, (NBO)] . Στον Πίνακα 3 δίνονται οι τιμές για το φυσικό φορτίο (Q), τις φυσικές ηλεκτρονιακές διαμορφώσεις (nec) και τον δείκτη Wiberg (WBI) όπως αυτές προσδιορίστηκαν από την NBO ανάλυση των 'full face' ενώσεων που μελετώνται. Οι δείκτες δεσμών Wiberg (WBI) χρησιμοποιούνται για την σύγκριση πυκνότητας ηλεκτρονίων των δεσμών σε υλικά υψηλής ενεργειακής πυκνότητας [high-energy-density materials (HEDMs)] με μόρια αναφοράς ώστε να υπάρχει μια σχετική κλίμακα της έντασης των δεσμών για την εκτίμηση του βαθμού ενεργοποίησης των δεσμών που είναι περισσότερο πιθανό να σπάσουν (Harper L., K., Shoaf A., L., Bayse C. A, 2015).

Πίνακας 3 : Φυσικό φορτίο(Q), φυσική ηλεκτρονική διαμόρφωση(nec), δείκτης Wiberg(WBI) των 'full face' ενώσεων όπως προσδιορίστηκαν με NBO ανάλυση σε επίπεδο θεωρίας PBE0/LANL2DZ(M)U6-31G(d,p)(E)

Ένωση συναρμογής	Q_M	Q_{N^1}	nec(M)	nec(N) ¹	WBI ($\mu_3 - N - M_3$)	WBI (N - N)
1''_Ru	0.243	-0.076	5s ^{0.33} 4d ^{7.20} 5p ^{0.27} 5d ^{0.01}	2s ^{1.29} 2p ^{3.77} 3p ^{0.01}	2.183	1.038
2''_Ru	0.820	-0.239	5s ^{0.22} 4d ^{6.76} 5p ^{0.22} 5d ^{0.02}	2s ^{1.51} 2p ^{4.39} 3p ^{0.01}	2.037	1.097
	0.987		5s ^{0.24} 4d ^{6.65} 5p ^{0.14} 5d ^{0.02}		2.032	
3''_Ru	0.325	-0.317	5s ^{0.36} 4d ^{7.16} 5p ^{0.15} 5d ^{0.01}	2s ^{1.43} 2p ^{3.87} 3p ^{0.01}	1.986	0.988
	0.309		5s ^{0.34} 4d ^{7.12} 5p ^{0.24} 5d ^{0.02}			
	0.118	-0.249	5s ^{0.31} 4d ^{7.21} 5p ^{0.38} 5d ^{0.02}	2s ^{1.38} 2p ^{3.85} 3p ^{0.01}	2.077	
	0.340		5s ^{0.35} 4d ^{7.16} 5p ^{0.15} 5d ^{0.01}			
4''_Ru	0.320	-0.155	5s ^{0.28} 4d ^{6.97} 5p ^{0.28} 5d ^{0.02}	2s ^{1.32} 2p ^{3.81} 3p ^{0.01}	2.255	1.081
	0.465	-0.224	5s ^{0.31} 4d ^{7.08} 5p ^{0.29} 5d ^{0.02}	2s ^{1.36} 2p ^{3.84} 3p ^{0.01}	2.159	
5''_Ru	0.419	-0.266	5s ^{0.29} 4d ^{7.02} 5p ^{0.26} 5d ^{0.02}	2s ^{1.38} 2p ^{3.87} 3p ^{0.01}	2.049	1.047
6''_Ru	-0.148	-0.207	5s ^{0.29} 4d ^{7.67} 5p ^{0.24} 5d ^{0.01}	2s ^{1.30} 2p ^{3.88} 3p ^{0.01}	1.829	1.280
	-0.382		5s ^{0.33} 4d ^{7.66} 5p ^{0.45} 5d ^{0.02}			
7''_Ru	0.380	-0.174	5s ^{0.33} 4d ^{6.93} 5p ^{0.38} 5d ^{0.02}	2s ^{1.32} 2p ^{3.83} 3p ^{0.01}	2.119	1.157
	0.445		5s ^{0.33} 4d ^{7.00} 5p ^{0.38} 5d ^{0.02}			
1''_Os	1.017	-0.350	6s ^{0.39} 5d ^{6.43} 6p ^{0.20} 6d ^{0.02}	2s ^{1.38} 2p ^{3.95} 3p ^{0.01}	2.106	0.927
	0.977		6s ^{0.38} 5d ^{6.48} 6p ^{0.20} 6d ^{0.02}			
2''_Os	0.400	-0.259	6s ^{0.43} 5d ^{6.84} 6p ^{0.35} 6d ^{0.02}	2s ^{1.33} 2p ^{3.91} 3p ^{0.01}	2.313	0.939
	0.203		6s ^{0.46} 5d ^{6.93} 6p ^{0.43} 6d ^{0.02}			
3''_Os	0.389	-0.347	6s ^{0.53} 5d ^{6.92} 6p ^{0.18} 6d ^{0.01}	2s ^{1.37} 2p ^{3.92} 3p ^{0.01}	2.210	0.921
	0.362	-0.311	6s ^{0.48} 5d ^{6.90} 6p ^{0.26} 6d ^{0.01}	2s ^{1.41} 2p ^{3.92} 3p ^{0.01}	2.171	
			6s ^{0.44} 5d ^{6.95} 6p ^{0.35} 6d ^{0.01}			
4''_Os	1.264	-0.434	6s ^{0.32} 5d ^{6.24} 6p ^{0.20} 6d ^{0.02}	2s ^{1.38} 2p ^{4.03} 3p ^{0.01}	2.173	0.929
5''_Os	0.521	-0.394	6s ^{0.41} 5d ^{6.80} 6p ^{0.29} 6d ^{0.02}	2s ^{1.41} 2p ^{3.97} 3p ^{0.01}	2.173	0.921
6''_Os	-0.135	-0.266	6s ^{0.58} 5d ^{7.24} 6p ^{0.31} 6d ^{0.01}	2s ^{1.40} 2p ^{3.84} 3p ^{0.01}	2.011	0.946
	-0.112		6s ^{0.52} 5d ^{7.30} 6p ^{0.36} 6d ^{0.01}			
	-0.070		6s ^{0.63} 5d ^{7.22} 6p ^{0.32} 6d ^{0.01}		2.348	
7''_Os	0.501	-0.277	6s ^{0.61} 5d ^{6.66} 6p ^{0.25} 6d ^{0.02}	2s ^{1.33} 2p ^{3.92} 3p ^{0.01}		0.945
	0.492		6s ^{0.48} 5d ^{6.63} 6p ^{0.42} 6d ^{0.02}			

1 : το N αφορά τα 2 άτομα αζώτου του διατομικού αζώτου-γεφυροποιού-υποκαταστάτη

Μελέτη του Πίνακα 3 δείχνει ότι τα φυσικά φορτία (Q_M) των μεταλλικών κέντρων των εξαμεταλλικών ('full face') ενώσεων συναρμογής είναι θετικά σε όλες τις ενώσεις εκτός από τις $6''_{Ru}$ και $6''_{Os}$ στις οποίες το φυσικό φορτίο (Q_M) είναι αρνητικό. Αυτό δηλώνει ότι κατά τον σχηματισμό των ενώσεων συναρμογής που μελετάμε τα μεταλλικά κέντρα δέχονται ηλεκτρονιακή πυκνότητα από τους γεφυροποιούς υποκαταστάτες L λαμβάνοντας υπόψη ότι η τυπική κατάσταση οξειδωσης τους είναι +2. Επίσης, τα άτομα του διατομικού αζώτου γεφυροποιού υποκαταστάτη έχουν αρνητικό φυσικό φορτίο σε όλες τις περιπτώσεις. Το αρνητικό Q_N κάθε ατόμου αζώτου του διατομικού αζώτου κυμαίνεται από -0.076 έως $-0.434|e|$ (Πίνακας 3). Δηλαδή το ουδέτερο 'ελεύθερο' διατομικό άζωτο κατά την δέσμευση του μεταξύ των δυο μεταλλικών δακτυλίων των 'full face' ενώσεων δέχεται ηλεκτρονιακή πυκνότητα και το ολικό φυσικό φορτίο του κυμαίνεται από -0.152 – $-0.868|e|$.

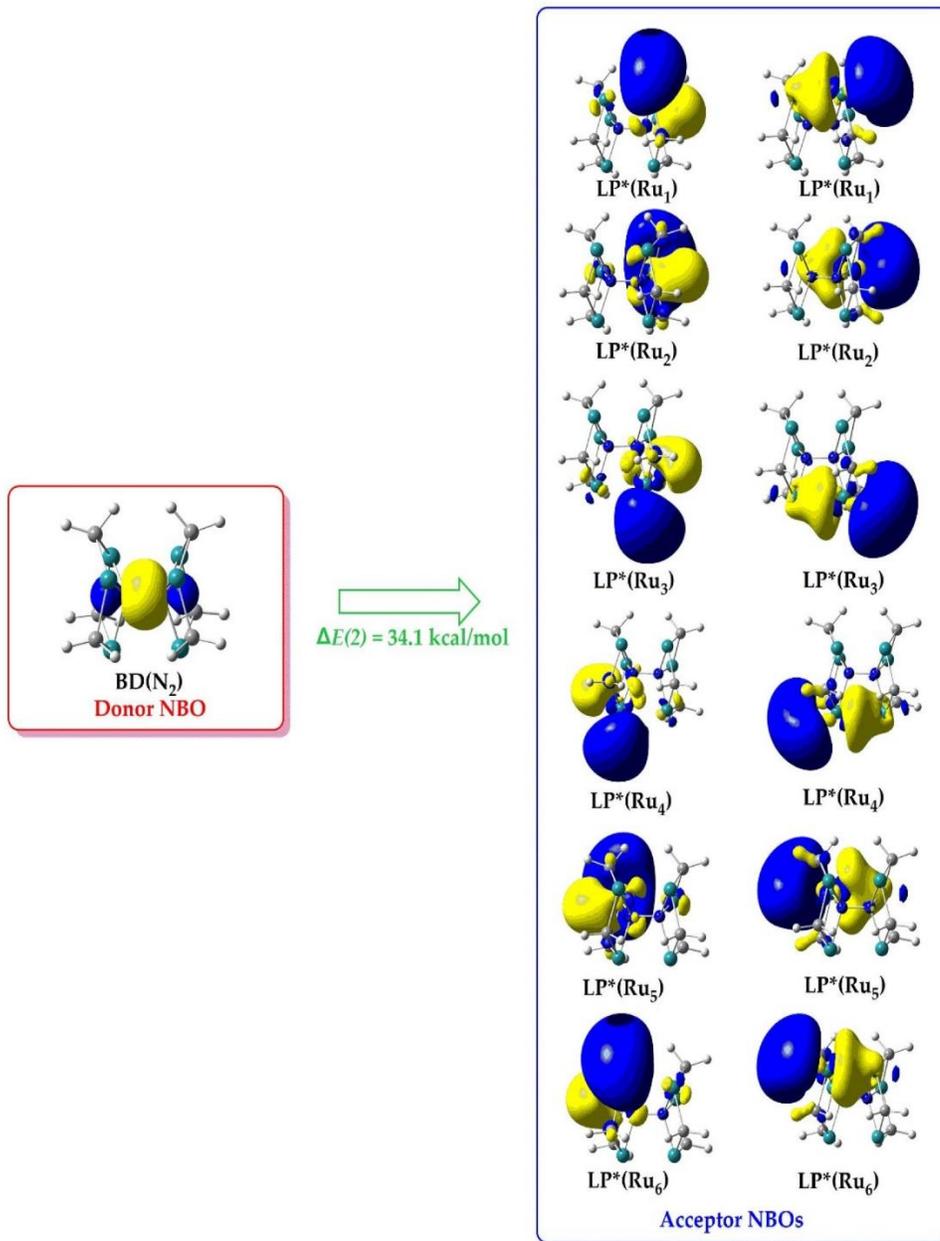
Σύμφωνα με τις τιμές των φυσικών ηλεκτρονιακών διαμορφώσεων τόσο για τα μεταλλικά κέντρα $nec(M)$ όσο και για τα άτομα αζώτου $nec(N)$ ο σχηματισμός των 'full face' ενώσεων έχει σαν αποτέλεσμα την αναδιάταξη της ηλεκτρονιακής πυκνότητας. Οι τιμές $nec(M)$ δηλώνουν ότι τα μεταλλικά κέντρα των $Ru(II)$ και $Os(II)$ αποκλίνουν από τις τυπικές τους ηλεκτρονιακές καταστάσεις σθένους και είναι $4d^6$ και $5d^6$ αντίστοιχα, καθώς δέχονται ηλεκτρονιακή πυκνότητα σε αυτά τα ατομικά τροχιακά (AOs) σε εύρος $0,24$ έως $1,67 |e|$. Επιπρόσθετα, τα ατομικά τροχιακά σθένους s και p των μεταλλικών κέντρων των $Ru(II)$ και $Os(II)$ συμπληρώνονται καθώς δέχονται 0.22 έως 0.63 και 0.14 έως $0.45 |e|$ αντίστοιχα.

Οι τιμές των φυσικών φορτίων (Q) και αυτές των ηλεκτρονιακών διαμορφώσεων (nec) για τα μεταλλικά κέντρα καθώς και για τα άτομα του αζώτου δηλώνουν ότι το διατομικό άζωτο δέχεται ηλεκτρονιακή πυκνότητα από τους μεταλλικούς δακτυλίους.

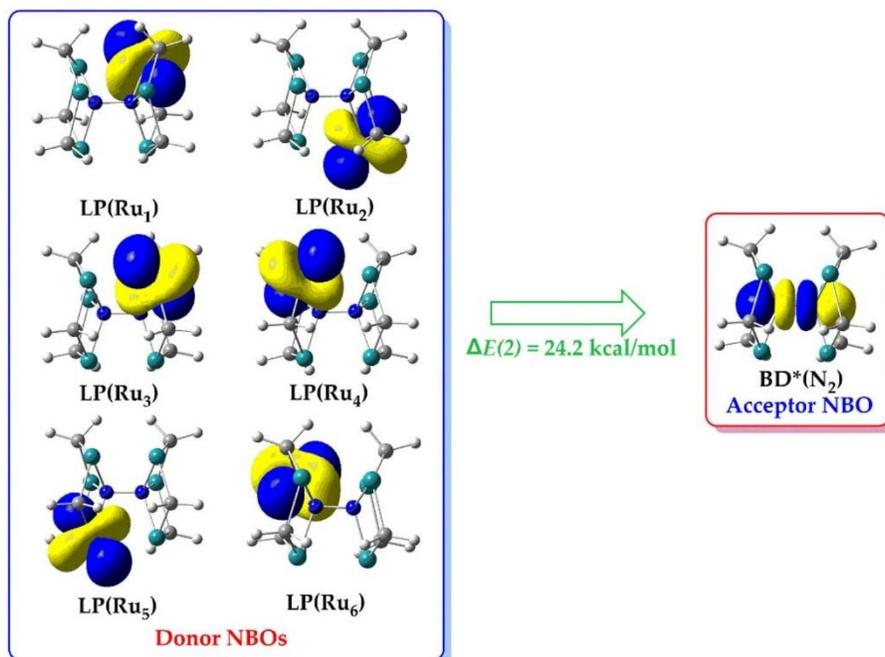
Οι τιμές του δείκτη Wiberg (WBI) (μ_3 -N-M₃) είναι κοντά στο 2, δεδομένα που δείχνουν ισχυρή ομοιοπολική αλληλεπίδραση μεταξύ των ατόμων N του διατομικού αζώτου και των μεταλλικών κέντρων ενώ οι τιμές WBI(N-N) είναι περίπου 1, δεδομένα που δείχνουν την μετατροπή του τριπλού δεσμού N≡N του διατομικού αζώτου σε απλό N-N δεσμό κατά την δέσμευση του μεταξύ των μεταλλικών δακτυλίων των ενώσεων συναρμογής που μελετάμε.

Η NBO ανάλυση δείχνει ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταφοράς φορτίου (CT) μεταξύ των σχετικών τροχιακών δότη – (απο)δέκτη έχει σαν αποτέλεσμα μείωση της ενέργειας του συστήματος, αποκλίνοντας από την αυστηρά εντοπισμένη δομή Lewis που συνιστά τις βασικές ετεροπολικές αλληλεπιδράσεις. Η μείωση ενέργειας αυτής της διαδικασίας περιγράφεται ως ενέργεια σταθεροποίησης που προσδιορίζεται από επεξεργασία διαταραχής δεύτερης τάξης ΔΕ(2), συσχετιζόμενη με τις ειδικού τύπου αλληλεπιδράσεις δότη – (απο)δέκτη.

Στην εικόνα 20 δίνονται τα τρισδιάστατα διαγράμματα των υπερσυζιαγικών αλληλεπιδράσεων 'προσφοράς' στο 1''_Ru για τα NBOs δότη / (απο)δέκτη του γεφυροποιού N₂ (μ -η¹ :η³ -N₂) προς τους μεταλλικούς δακτυλίους, κυκλο-Ru₃. Επίσης, στην εικόνα 21 δίνονται οι τρισδιάστατες απεικονίσεις των 'ανταποδοτικών' υπερσυζιαγικών αλληλεπιδράσεων στο 1''_Ru για τα NBOs δότη / (απο)δέκτη των μεταλλικών δακτυλίων κατά την δέσμευση του διατομικού αζώτου (μ -η¹ :η³ - N₂). Σημειώνεται ότι ως 'ανταποδοτική' ή 'αντίστροφης φοράς μεταφορά ηλεκτρονίων' αναφέρεται η αλληλεπίδραση κατά την οποία ένα ατομικό τροχιακό σε ένα άτομο μοιράζεται τα ηλεκτρόνια του με ένα αντιδεσμικό (κενό) τροχιακό ένα άλλου διπλανού ατόμου.



Εικόνα 20 : Τρισδιάστατα διαγράμματα των υπερσυζιγατικών αλληλεπιδράσεων 'προσφοράς' στο 1''-Ru για τα NBOs δότη / (απο)δέκτη τροχιακά του γεφυροποιού N₂ (μ-η¹ :η³ -N₂) προς τους μεταλλικούς δακτυλίους.



Εικόνα 21 : Τρισδιάστατες απεικονίσεις των 'ανταποδοτικών' υπερσυζιγατικών αλληλεπιδράσεων στο 1''_Ru για τα NBOs δότη / (απο)δέκτη τροχιακά διαγράμματα των μεταλλικών δακτυλίων κατά την δέσμευση του διατομικού αζώτου ($\mu\text{-}\eta^1 : \eta^3 \text{-N}_2$)

Προσεχτική μελέτη της εικόνας 20 δείχνει ότι στην ένωση 1''_Ru υπάρχουν 12 αλληλεπιδράσεις δότη –(απο)δέκτη όπου το φορτίο μεταφέρεται από τα δεσμικά NBO, BD(N₂) εντοπισμένα στο διατομικό άζωτο -υποκαταστάτη, προς τα δώδεκα αντιδεσμικά NBOs τύπου μονήρους ζεύγους, LP*(M), που το καθένα από αυτά είναι εντοπισμένο σε ένα μεταλλικό κέντρο Ru.

Η ενέργεια ΔE(2) που συνδέεται με τις BD (N₂) → LP*(Ru) υπερσυζιγατικές αλληλεπιδράσεις δότη – (απο)δέκτη είναι ίση με 34.1 kcal/mol.

Σημειώνεται ότι, το BD(N₂) είναι δεσμικό τροχιακό εντοπισμένο στο δεσμό N-N του διατομικού αζώτου ενώ τα LP*(Ru) NBOs είναι βασικά p – τύπου ατομικά τροχιακά (AOs) των μεταλλικών κέντρων Ru. Οι BD(N₂) → LP*(Ru) υπερσυζιγατικές αλληλεπιδράσεις δότη – (απο)δέκτη αντικατοπτρίζουν την

κλασική άποψη αλληλεπίδρασης προσφοράς από τον υποκαταστάτη προς το μέταλλο που παρατηρείται στις ενώσεις συναρμογής των μετάλλων μετάπτωσης. Ανάλογες υπερσυζιαγικές αλληλεπιδράσεις δότη- (απο)δέκτη παρατηρήθηκαν και στις υπόλοιπες εξαμεταλλικές ενώσεις συναρμογής που μελετήθηκαν.

Οι τιμές για την ενέργεια $\Delta E(2)_{don}$ που συνδέεται με αλληλεπιδράσεις δότη / (από)δέκτη 'προσφοράς' για τις εξαμεταλλικές 'full face' ενώσεις που μελετάμε κυμαίνονται από 12 έως 38 kcal/mol, όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.

Στην εικόνα 21 απεικονίζονται έξι αλληλεπιδράσεις δότη / (απο)δέκτη όπου το φορτίο μεταφέρεται από τα έξι μονήρους ζεύγους τύπου δεσμικά NBOs, LP(M), το καθένα εντοπισμένο σε ένα μεταλλικό κέντρο Ru της ένωσης $1''\text{-Ru}$, προς το αντιδεσμικό NBO, $BD^*(N_2)$ του διατομικού αζώτου – συνδέτη. Τα LP(M), NBOs ουσιαστικά είναι ατομικά τροχιακά τύπου d_{z^2} – εντοπισμένα σε κάθε μεταλλικό κέντρο Ru ενώ το $BD^*(N_2)$ είναι ένα αντιδεσμικό τροχιακό εντοπισμένο στον δεσμό N-N του γεφυροποιού αζώτου υποκαταστάτη. Η $\Delta E(2)$ που συνδέεται με τις $LP(Ru) \rightarrow BD^*(N_2)$ υπερσυζιαγικές αλληλεπιδράσεις δότη / (απο)δέκτη ίση με 24,2 kcal/mol, αντικατοπτρίζοντας την αποκαλούμενη 'ανταποδοτική' αλληλεπίδραση ή 'αντίστροφης φοράς μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας' του μετάλλου προς τον υποκαταστάτη, η οποία παρατηρείται συνήθως σε πολλές ενώσεις συναρμογής μετάλλων μετάπτωσης.

Παρόμοιες υπερσυζιαγικές αλληλεπιδράσεις δότη / (από)δέκτη παρατηρήθηκαν και για τις υπόλοιπες εξαμεταλλικές 'full face' ενώσεις που μελετήθηκαν.

Οι τιμές της $\Delta E(2)_{back}$ που συνδέονται με τις ανταποδοτικού τύπου αλληλεπιδράσεις δότη / (απο)δέκτη στις ενώσεις 'full face' που μελετήθηκαν κυμαίνονται μεταξύ 6 – 38 kcal/mol (Πίνακας 4).

Η ολική ενέργεια σταθεροποίησης $\Delta E(2)_{tot}$ των 'full face' ενώσεων λόγω των υπερσυζιαγικών αλληλεπιδράσεων 'παροχής' - 'ανταπόδοσης' ('donation' - 'backdonation') είναι το άθροισμα της $\Delta E(2)_{don} + \Delta E(2)_{back}$ και όπως φαίνεται στον Πίνακα 4 οι τιμές της κυμαίνονται μεταξύ 24 – 62 kcal/mol.

Πίνακας 4 : Ενέργεια σταθεροποίησης $\Delta E(2)$ υπερσυζιγατικών αλληλεπιδράσεων

Complex .	$\Delta E(2)_{\text{don.}}^1$ (kcal/mol)	$\Delta E(2)_{\text{back}}^2$ (kcal/mol)	$\Delta E(2)_{\text{tot.}}^3$ (kcal/mol)
1''_Ru	34.1	24.2	58.3
2''_Ru	38.3	17.9	56.2
3''_Ru	16.5	19.0	35.5
4''_Ru	28.3	22.6	50.9
5''_Ru	16.0	18.6	34.6
6''_Ru	19.0	6.1	25.1
7''_Ru	25.8	19.2	45
1''_Os	15.7	19.7	35.4
2''_Os	29.4	32.7	62.1
3''_Os	12.5	26.4	38.9
4''_Os	15.5	38.0	53.5
5''_Os	16.0	30.4	46.4
6''_Os	12.7	11.5	24.2
7''_Os	21.8	38.3	60.1

Όπου 1 : η ενέργεια $\Delta E(2)$ που προκύπτει από τις αλληλεπιδράσεις δότη / (απο)δέκτη $LP(M) \rightarrow BD^*(N_2)$, 2 : η ενέργεια $\Delta E(2)$ που προκύπτει από τις αλληλεπιδράσεις δότη / (απο)δέκτη $BD(N_2) \rightarrow LP^*(M)$ και 3 : το άθροισμα των $\Delta E(2)_{\text{don.}} + \Delta E(2)_{\text{back}}$.

Z. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ

Τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας δείχνουν ότι οι εξαμεταλλικές ενώσεις του γενικού τύπου $\{[(\mu^2-L)M]_6(\mu-\eta^1:\eta^3-N_2)\}^{0/+6}$ με $M = Ru(II)$ ή $Os(II)$ οδηγούν σε ισχυρή ενεργοποίηση του διατομικού ατόμου μετά την δέσμευση του μεταξύ των δυο τριπυρηνικών μεταλλικών δακτυλίων τριγωνικού σχήματος. Ο βαθμός ενεργοποίησης αντικατοπτρίζεται τόσο από την επιμήκυνση του δεσμού N-N όσο και από τις $\nu_s(N-N)$ συμμετρικές συχνότητες δόνησης – τάσης που παρατηρήθηκαν κατά την φασματοσκοπική μελέτη. Επίσης οι ιστροπικοί τανυστές μαγνητικής προστασίας που υπολογίσθηκαν με N^{15} NMR φασματοσκοπία, $\sigma^{iso}(^{15}N)$, δείχνουν προστασία (upfield) κατά την δέσμευση μοριακού αζώτου στα μεταλλικά κέντρα των εξαμεταλλικών συστημάτων, σαν αποτέλεσμα της μεταφοράς ηλεκτρονιακής πυκνότητας προς τους συστατικούς N πυρήνες του.

Η μέθοδος της πληθυσμιακής ανάλυσης των φυσικών τροχιακών δεσμού [Natural Bond Orbital, (NBO)] έδειξε ότι στις ενώσεις που μελετάμε αναπτύσσονται υπερσυζιαγικές αλληλεπιδράσεις 'παροχής' - 'ανταπόδοσης /αντίστροφης φοράς μεταφοράς ηλεκτρονίων' μεταξύ του συνδέτη διατομικού αζώτου και των τριμεταλλικών δακτυλίων και ότι η φύση αυτών των αλληλεπιδράσεων είναι μικτού τύπου : ομοιοπολική και ηλεκτροστατική.

Η μελέτη που πραγματοποιήθηκε προσδιορίζει με ακρίβεια τους δεσμούς/αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται κατά την δέσμευση του μοριακού αζώτου στις εξαμεταλλικές ενώσεις συναρμογής και οδηγούν στην ενεργοποίηση του. Επομένως θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν μελλοντικά τόσο σε πειραματικές μελέτες για τον σχεδιασμό αποτελεσματικών καταλυτών που θα παίζουν τον ρόλο της νιτρογενάσης, *in vitro*, καθώς σε μελέτες που αφορούν την πλήρη αποκωδικοποίηση του μηχανισμού δέσμευσης του διατομικού αζώτου στον εξαμεταλλικό δακτύλιο Fe του ενεργού κέντρου της νιτρογενάσης.

H. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Adamo, C. and Barone, V. (**2000**) Inexpensive and accurate predictions of optical excitations in transition-metal complexes: The TDDFT/PBE0 route. *Theor. Chem. Acc.*, 105, 169–172.

Adamo, C. and Barone, V. (**1999**) Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.*, 110, 6158–6170.

Adamo, C.; Scuseria, G.E.; Barone, V. (**1999**) Accurate excitation energies from time-dependent density functional theory: Assessing the PBE0 model. *J. Chem. Phys.*, 111, 2889–2899.

Akter, R.; Shah, S. S.; Ehsan, M. A.; Nasiruzzaman Shaikh, M. Md. Zahir, H.; Md. Aziz, A.; Saleh Ahammad, A. J. (**2023**) Transition-metal-based Catalysts for Electrochemical Synthesis of Ammonia by Nitrogen Reduction Reaction: Advancing the Green Ammonia Economy. *Chem Asian J.*, e202300797.

Allen, A. D. & Senoff, C. V. (**1965**) Nitrogenopentammineruthenium(II) complexes. *Chem. Commun.*, 621–622.

Anderson, J. S. M. ; Melin, J.; Ayers, P. W. (**2007**) Conceptual Density-Functional Theory for General Chemical Reactions, Including Those That Are Neither Charge- nor Frontier-Orbital-Controlled. 1. Theory and Derivation of a General-Purpose Reactivity Indicator, *J. Chem. Theor. Comput.*, 3, 358.

Anderson, J. S. M. ; Melin, J.; Ayers, P. W. (**2007**), Conceptual Density-Functional Theory for General Chemical Reactions, Including Those That Are Neither Charge- nor Frontier-Orbital-Controlled. 2. Application to Molecules Where Frontier Molecular Orbital Theory Fails *J. Chem. Theor. Comput.*, 3, 375.

Batsanov, S.S. (**2000**) Intramolecular Contact Radii Close to the van der Waals Radii. *Zh. Neorg. Khim.* 45, 992–996.

von Barth, U. & Hedin, L. (**1972**) A local exchange-correlation potential for the spin polarized case, *J Phys. C: Solid State Phys.*, 5, 1629.

Becke, A. D. (**1988**) Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A*, , 38, 3098.

Becke, A. D. (**1993**) Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.*, 98, 5648.

Broere, D. L. J. and Holland, P. L. (**2018**) Boron compounds tackled nitrogen. *Science*, 359, 871.

Bruch, Q. J., Lindley, B. M., Askevold, B., Schneider, S., Miller, A. (**2018**) A Ruthenium Hydrido Dinitrogen Core Conserved across Multielectron/Multiproton Changes to the Pincer Ligand Backbone, *J. M. Inorg. Chem.*, 57, 1964–1975.

Burgess, B. K., Lowe, D. J. (**1996**) Mechanism of Molybdenum Nitrogenase. *Chem. Rev.*, 96, 2983-3011.

Burke, K., Perdew, J. P., Wang, Y. (**1998**) *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Ed. J. F. Dobson, G. Vignale, M. P. Das, Plenum

Buhr J.D., Taube H., (**1979**) Oxidation of pentaamminecarbonyl osmium(2+) to .mu.-dinitrogen-bis(cis-tetraamminecarbonyl osmium)(4+), 2208, *Inorganic Chemistry*, Vol 18, No. 8

Ceperley, D. M. & Alder, B. I. (**1980**) Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.*, 45, 466.

Chatt, J. (**1969**) Molecular nitrogen as a ligand, International Conference on Coordination Chemistry, XIIth International Conference on Coordination Chemistry, ICCO, Coordination Chemistry, Sydney, Australia.

Colle, R. & Salvetti, D. (**1975**) Approximate calculation of the correlation energy for the closed shells, *Theor. Chim. Acta*, 37, 329.

Cramer, C. J. & Truhlar, D. G. (**2009**) Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 10757.

Crossland, J.L. Tyler, D.R. **(2010)** Iron–dinitrogen coordination chemistry: Dinitrogen activation and reactivity *Coordination Chemistry Reviews* *254* 1883–1894

Czuppon, T.A, Knez, S.A., Schneider, R. V., M. W., Kellogg Company, Houston, TX 77210, Glen Worobets Methanex Corporation, Kitimat, BC, Canada, First Commercial Application of the Kellogg Advanced Ammonia Process

Cui. X.; Tang, C.; Zhang, Q. A **(2018)** Review of Electrocatalytic Reduction of Dinitrogen to Ammonia under Ambient Conditions. *Adv. Energy Mater.*, *8*, 1800369.

Devender Singh, William R. Buratto, Juan F. Torres , Leslie J. Murray **(2020)** Activation of Dinitrogen by Polynuclear Metal Complexes *Chem. Rev.* *120* 12, 5517–5581

Donovan-Mtunzi, S.& Richards, R. L. **(1984)** Spectroscopy of Terminal Dinitrogen Complexes: Nitrogen-15 and Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 469-474.

Eaton-Rye, J. J.; Tripathy, B. C.; Sharkey, T. D. **(2012)** Photosynthesis: plastid biology, energy conversion and carbon assimilation. Springer: Dordrecht

Einsle, O., Tezcan, A. F., Akif, F., Andrade S. L. A., Schmid, B., Yoshida, M., Howard, J. B., Rees, D.C., **(2002)** Nitrogenase MoFe-protein at 1.16 Å resolution: a central ligand in the FeMo-cofactor, *Science*, *297*, 5587. 1696-1700

Evans, W. J.; Ulibarri, T. A.; Ziller, J. W. **(1988)** Isolation and X-ray Crystal Structure of the First Dinitrogen Complex of an f-Element Metal, [(C₅Me₅)₂Sm] ₂N₂. *J. Am. Chem. Soc.*, *110*, 6879-6880.

Ernzerhof, M.; Scuseria, G.E. **(1999)** Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation functional. *J. Chem. Phys.*, *110*, 5029–5036.

Fajardo, J Jr. & Peters J. C., (2017) *J. Am. Chem. Soc.*, DOI: 10.1021/jacs.7b10204 Publication Date (Web): 26 Oct Catalytic Nitrogen-to-Ammonia Conversion by Osmium and Ruthenium Complexes

Fermi, E. Z. (1928), Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z. Physik* 48, 73–79

Fieser, M. E.; Woen, D. H.; Corbey, J. F.; Mueller, T. J.; Ziller, J. W.; Evans, W. J. (2016) Raman spectroscopy of the N–N bond in rare earth dinitrogen complexes, *Dalton Trans.*, 45, 14634-14644.

Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. (2016) *Gaussian 16*, Revision C.01 Gaussian, Inc., Wallingford CT,.

Fryzuk, M. D.; Haddad, T. S.; Mylvaganam, M.; McConville, D.H.; Rettig, S. J. (1993) End-on versus side-on bonding of dinitrogen to dinuclear early transition-metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 115, 2782 – 2792.

Fryzuk, M. D. & Johnson S. A. (2000) The continuing story of dinitrogen activation. *Coord. Chem. Rev.*, 200-202, 379–409.

Geerlings, P., De Proft, F., Langenaeker, W. (**2003**) Conceptual Density Functional Theory. *Chemical Reviews*, 103, 1793-1873

Geng, C.; Li, J.; Weiske, T.; Schwarz, H. (**2018**) Ta 2-mediated ammonia synthesis from N₂ and H₂ at ambient temperature. *Proc. Natl. Acad. Sci.U.S.A.*, 115, 11680 – 11687.

Geng, C.; Li, J.; Weiske, T.; Schwarz, H. (**2019**) Complete cleavage of the N ≡ N triple bond by Ta₂N₄ via degenerate ligand exchange at ambient temperature: A perfect catalytic cycle. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 116, 21416.

[Harper L., K.](#), [Shoaf A., L.](#), [Dr. Bayse C. A](#) (**2015**) Predicting Trigger Bonds in Explosive Materials through Wiberg Bond Index Analysis. [Chem Phys Chem. Vol.16, Issue 18](#) p. 3886-3892

Hartree, D. R.; Hartree, W.; Swirles, B. (**1939**) Self-consistent field, including exchange and superposition of configurations, with some results for oxygen, *Philos Trans A Math Phys Eng Sci* (1939) 238 (790): 229–247

Hohenberg, P. & Kohn, W. (**1964**) Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev. B*, 136, B864.

Huang, Z.; Rafiq, M.; Woldu, A. R.; Tong, Q-X.; Astruc, D.; Hu, L. (**2023**) Recent progress in electrocatalytic nitrogen reduction to ammonia (NRR). *Coord. Chem. Rev.*, 478, 214981.

Kim, S.; Loose, F.; Chirik, P. J. (**2020**) Beyond Ammonia: Nitrogen – Element Bond Forming Reactions with Coordinated Dinitrogen. *Chem. Rev.*, 120, 5637–5681.

Koch W. & Holthausen, M. C. (**2000**) *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH : Weinheim

Kohn, W.; Sham, L. J. (**1965**) Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.*, 140, A1133.

Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G. J. (**1996**) Density Functional Theory of Electronic Structure, *Phys. Chem.*, 100, 12974.

Kuriyama, S., Nishibayashi, Y. (**2021**) Development of catalytic nitrogen fixation using transition metal complexes not relevant to nitrogenases. *Tetrahedron*, 83, 131986.

Lee, C. & Yan, Q. (**2021**) Electrochemical reduction of nitrogen to ammonia: Progress, challenges and future outlook. *Curr. Opin. in Electrochem.*, 29, 100808-100814.

Lee, C. Yang, W., Parr, R. G. (**1998**) Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Phys. Rev. B*, 37, 785

Légaré, M.-A.; Bélanger-Chabot, G.; Dewhurst, R. D.; Welz, E.; Krummenacher, I.; Engels, B.; Braunschweig, H. (**2018**) Nitrogen fixation and reduction at boron. *Science*, 359, 896.

Lindley, B. M., Bruch, Q.J., White P.S., Hasanayn F., Miller A. J. M., J. (**2017**) Ammonia Synthesis from a Pincer Ruthenium Nitride via Metal-Ligand Cooperative Proton-Coupled Electron Transfer, *Amer. Chem. Society*, 139 (15), 5305-5308.

Liu, H.; Wei, L.; Liu, F.; Pei, Z.; Shi, J.; Wang, Z.; He, D.; Chen, Y. (**2019**) Homogeneous, Heterogeneous, and Biological Catalysts for Electrochemical N₂ Reduction toward NH₃ under Ambient Conditions. *ACS Catal.*, 9, 5245–5267.

Lundquist, P. O.; Hussdanell, K. (**1991**) Nitrogenase Activity and Amounts of Nitrogenase Proteins in a *Frankia alnus* Symbiosis Subjected to Darkness. *Plant Physiol.*, 95, 808–813.

Mackay, B. A., Fryzuk M., D. (**2004**) Dinitrogen Coordination Chemistry: The Biomimetic Borderlands, *Chem. Rev.*, 104, 385 – 401

Masero, F., Perrin, M., Dey, S.; Mougel, V. (2021) Dinitrogen Fixation: Rationalizing Strategies Utilizing Molecular Complexes. *Chem. Eur. J.*, 27, 3892 – 3928.

Ojelade, O. A., Zaman, S. F., Ni, B.-J. (2023) Green ammonia production technologies: A review of practical progress. *J. Environ. Manag.*, 342, 118348.

Rajagopal, A. K. & Callaway, J. (1973) Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* B, 7, 1912.

Reed, A.E.; Curtiss, L.A.; Weinhold, F. (1988) Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint. *Chem. Rev.*, 88, 899–926.

Rouwenhorst, K. H. R.; Elishav, O.; Mosevitzky Lis, B.; Grader, G. S.; Mounaïm-Rousselle, C.; Roldan, A.; Valera-Medina, A. (2021) Future Trends. In *Techno-Economic Challenges of Green Ammonia as an Energy Vector*; Valera-Medina, A.; Banares-Alcantara, R., Eds.; Academic Press, Elsevier: Amsterdam, Netherlands, pp. 303-319.

Shan, H.; Yang, Y.; James, A. J.; Sharp, P. R. (1997) Dinitrogen Bridged Gold Clusters. *Science*, 275, 1460-1462.

Shiekh, B., A. (2019) Hierarchy of Commonly Used DFT Methods for Predicting the Thermochemistry of Rh-Mediated Chemical Transformations, *American Chemical Society*. Sep 13;4 (13):15435-15443. doi: 10.1021/acsomega.9b01563. e Collection 2019 Sep 24.

Shima, T.; Hu, S.; Luo, G.; Kang, X.; Luo, Y.; Hou, Z. (2013) Dinitrogen Cleavage and Hydrogenation by a Trinuclear Titanium Polyhydride Complex. *Science*, 340, 1549-1552.

Smil V. (2004) *Enriching the earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the transformation of world food production*. Cambridge (MA), USA.

Sinanoglu, O. & Tuan, D. F. **(1963)** Many-Electron Theory of Atoms and Molecules. III Effect of correlation on Orbitals, *J. Chemical Physics*, 38, 1740.

Singh, D.; Buratto, W. R.; Torres, J. F.; Murray, L. J. **(2020)** Activation of Dinitrogen by Polynuclear Metal Complexes. *Chem. Rev.*, 120, 5517–5581.

Stavrev, K. K.; Zerner, M. C. **(1996)** A Theoretical Model for the Active Site of Nitrogenase. *Chem. Eur. J.*, 2, 83-87.

Stirbet, A., Lazár, D., Guo, Y., Govindjee, G. **(2020)** Photosynthesis: basics, history and modelling. *Annals of Botany*, 126, 511-537.

Stucke, N., Floser, B. M., Weyrich, T., Tuczek, F. **(2018)** Nitrogen Fixation Catalyzed by Transition Metal Complexes: Recent Developments. *Eur. J. Inorg. Chem.* 20, p: 1337–1355

Stryer L., **(1996)** *Biochemistry*

Tanabe, Y., Nishibayashi, Y. **(2022)** Recent advances in catalytic nitrogen fixation using transition metal dinitrogen complexes under mild reaction conditions. *Coord. Chem. Rev.*, 472, 214783.

Tanaka, H.; Yoshiaki Nishibayashi, Y.; Yoshizawa, K. **(2016)** Interplay between Theory and Experiment for Ammonia Synthesis Catalyzed by Transition Metal Complexes. *Acc. Chem. Res.*, 49, 987–995.

Tanaka, H., Arashiba, K., Kuriyama S., Sasada, A., Nakajima, K., Yoshizawa, K., Nishibayashi, Y., **(2014)** *Nature Communications*, DOI: 10.1038/ncomms47
Unique behaviour of dinitrogen-bridged dimolybdenum complexes bearing pincer ligand towards catalytic formation of ammonia

Tavella, F.; Giusi, D.; Ampelli, C. **(2022)** Nitrogen reduction reaction to ammonia at ambient conditions: A short review analysis of the critical factors limiting electrocatalytic performance. *Curr. Opin. Green and Sustain. Chem.*, 35, 100604.

Thomas, L. H. (**1927**) The calculation of atomic fields, Math. Proc. Cambridge Philos. Soc., Vol 23, Is: 5, pp 542-

Vetere, V.; Adamo, C.; Maldivi, P. (**2000**) Performance of the 'parameter free' PBE0 functional for the modeling of molecular properties of heavy metals. Chem. Phys. Lett., 325, 99–105.

Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. (**1980**) Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis Can. J. Phys., 58, 1200.

Walter, M. D. (**2016**) Recent Advances in Transition Metal-Catalyzed Dinitrogen Activation. In Advances in Organometallic Chemistry; Pérez, P. J., Eds.; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, Volume 3, pp. 261-377.

Weinhold, F. (**1998**) In The Encyclopedia of Computational Chemistry, Schleyer, P.v.R. Ed., John Wiley & Sons: Chichester 1792.

Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. (**1996**) Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett., 77, 3865.

Perdew, J. P. & Zunger, A. (**1981**) Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phys. Rev. B, 23, 5048.

Perdew, J. P. (**1986**) Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, Phys. Rev. B, 33, 8822.

Perdew, J. P. (**1991**) Electronic Structure of Solids, Ed. P. Ziesche, H. Eschrig, Akademie Verlag, Berlin, 11

Perdew, J. P.; Chevary, J. A.; Vosko, S. H.; Jackson, K. A.; Pederson, M. R.; Singh, D. J., Fiolhais, C. (**1992**) Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation, Phys. Rev. B, 46, 6671.

Perdew, J. P.; Burke, K.; Wang, Y. (**1996**) Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, Phys. Rev. B., 54, 16533.

Perdew, J. P., Burke, K., Ernzerhof, M. (**1997**) Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.*, 78, 1396.

Xue, X.; Chen, R.; Yan, C.; Zhao, P.; Hu, Y.; Zhang, W.; Yang, S.; Jin, Z. (**2019**) Review on photocatalytic and electrocatalytic artificial nitrogen fixation for ammonia synthesis at mild conditions: Advances, challenges and perspectives. *Nano Res.*, 12, 1229–1249.

Xue, Z.-L. & Cook, T. M. (**2023**) Solution NMR of transition metal complexes. In *Comprehensive Inorganic Chemistry III*; Reedijk, J.; Poeppelmeier, K. R. Eds.; 3rd ed. Elsevier: Amsterdam, Netherlands, Vol.9, pp. 660-744.

Zheng, X.L. & We, K.M., (**2001**) *Progress in Chemistry -Beijing*, 13(6):472-480
The Second Generation Catalysis System for Ammonia Synthesis - Ruthenium-based Ammonia Synthesis Catalyst and Its Industrial Application

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στην συνέχεια παρατίθενται οι Καρτεσιανές συντεταγμένες και τα ενεργειακά δεδομένα των βελτιστοποιημένων γεωμετριών όλων των ενώσεων που μελετήθηκαν, υπολογισμένα σε επίπεδο θεωρίας PBE0-GD3-BJ/Def2-TZVP.

	1_Ru		
Ru	1.574347000	0.908949000	1.251175000
Ru	0.000000000	-1.817899000	1.251175000
Ru	-1.574347000	0.908949000	1.251175000
Ru	-1.574347000	0.908949000	-1.251175000
Ru	0.000000000	-1.817899000	-1.251175000
Ru	1.574347000	0.908949000	-1.251175000
N	0.000000000	0.000000000	-0.675283000
N	0.000000000	0.000000000	0.675283000
H	0.000000000	2.897427000	1.030355000
H	0.000000000	2.403206000	2.808039000
H	2.081238000	-1.201603000	2.808039000
H	2.509245000	-1.448714000	1.030355000
H	-2.081238000	-1.201603000	2.808039000
H	-2.509245000	-1.448714000	1.030355000
H	0.000000000	2.897427000	-1.030355000
H	0.000000000	2.403206000	-2.808039000
H	-2.081238000	-1.201603000	-2.808039000
H	-2.509245000	-1.448714000	-1.030355000
H	2.081238000	-1.201603000	-2.808039000
H	2.509245000	-1.448714000	-1.030355000
C	1.791813000	-1.034504000	1.758741000
C	1.791813000	-1.034504000	-1.758741000
C	-1.791813000	-1.034504000	-1.758741000

C	0.000000000	2.069007000	-1.758741000
C	0.000000000	2.069007000	1.758741000
C	-1.791813000	-1.034504000	1.758741000

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και ενέργειας μηδενικού σημείου = -914.129148

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενέργειας = -914.109763

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενθαλπίας = -914.108819

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ελεύθερης ενέργειας = -914.173518

2_Ru

Ru	1.201273000	0.000000000	1.786694000
Ru	1.374314000	1.623533000	-0.915399000
Ru	1.374315000	-1.623532000	-0.915399000
N	1.798405000	-1.834300000	1.047219000
N	1.798403000	1.834302000	1.047220000
N	2.113015000	0.000001000	-1.864996000
Ru	-1.375407000	-1.621857000	-0.913937000
Ru	-1.375409000	1.621856000	-0.913937000
Ru	-1.191319000	0.000000000	1.793162000
N	-1.814336000	-1.818881000	1.046123000
N	-2.119079000	-0.000001000	-1.859193000
N	-1.814338000	1.818880000	1.046122000
N	-0.669383000	0.000000000	-0.048280000
N	0.676212000	0.000000000	-0.049492000
H	1.330606000	-2.689226000	1.404165000
H	2.810526000	-2.035231000	1.189658000
H	2.810524000	2.035233000	1.189658000
H	1.330604000	2.689227000	1.404165000
H	3.156928000	0.000001000	-1.867600000
H	1.860495000	0.000001000	-2.877272000
H	-1.362662000	-2.677495000	1.415569000

H	-2.830202000	-2.003460000	1.184529000
H	-3.163011000	-0.000001000	-1.854593000
H	-1.874965000	-0.000001000	-2.873584000
H	-2.830204000	2.003458000	1.184528000
H	-1.362665000	2.677494000	1.415569000

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και ενέργειας μηδενικού σημείου = -1010.780839

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενέργειας = -1010.763410

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενθαλπίας = -1010.762465

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ελεύθερης ενέργειας = -1010.826423

3_Ru

Ru	2.444795000	-0.363532000	-0.000096000
Ru	-0.424549000	-1.404766000	-1.672881000
Ru	-0.424332000	-1.404192000	1.673419000
Ru	-1.487683000	0.755061000	1.318604000
Ru	-1.487854000	0.754607000	-1.318671000
Ru	1.423266000	2.042352000	-0.000443000
N	-0.096983000	0.739747000	-0.000121000
N	0.399480000	-0.565084000	0.000071000
H	2.454482000	-0.820053000	3.055926000
H	2.401658000	-2.834538000	1.963786000
H	2.401407000	-2.835205000	-1.963136000
H	2.454082000	-0.821088000	-3.055964000
H	-0.301624000	-4.100294000	0.000722000
H	-2.425292000	-3.290720000	0.000722000
H	1.226227000	2.264398000	3.033302000
H	-0.224965000	3.696619000	2.049054000
H	-4.286546000	1.325759000	0.000051000
H	-4.243516000	-0.950734000	0.000439000
H	-0.225232000	3.695914000	-2.050287000
H	1.225832000	2.263359000	-3.034240000

P	1.873423000	-1.505653000	-1.943810000
P	0.209598000	2.334033000	-2.035958000
P	-3.407863000	0.197998000	0.000188000
P	0.209862000	2.334732000	2.035130000
P	1.873675000	-1.504992000	1.944080000
P	-1.058315000	-2.890470000	0.000565000

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και ενέργειας μηδενικού σημείου = -2730.120171

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενέργειας = -2730.096085

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενθαλπίας = -2730.095141

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ελεύθερης ενέργειας = -2730.172449

4_Ru

Ru	1.545108000	-0.892069000	1.383591000
Ru	-1.545108000	-0.892069000	1.383591000
Ru	0.000000000	1.784137000	1.383591000
Ru	0.000000000	1.812141000	-1.341647000
Ru	-1.569360000	-0.906070000	-1.341647000
Ru	1.569360000	-0.906070000	-1.341647000
N	0.000000000	0.000000000	-0.601607000
N	0.000000000	0.000000000	0.739966000
H	2.414629000	1.394086000	2.422863000
H	0.000000000	-2.788173000	2.422863000
H	-2.414629000	1.394086000	2.422863000
H	2.204575000	1.272812000	-2.692512000
H	-2.204575000	1.272812000	-2.692512000
H	0.000000000	-2.545624000	-2.692512000
O	1.848703000	1.067349000	1.666446000
O	0.000000000	-2.134699000	1.666446000
O	0.000000000	-1.928607000	-1.903789000
O	1.670223000	0.964304000	-1.903789000
O	-1.848703000	1.067349000	1.666446000

O -1.670223000 0.964304000 -1.903789000

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και ενέργειας μηδενικού σημείου = -1129.813817

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενέργειας = -1129.795865

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενθαλπίας = -1129.794920

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ελεύθερης ενέργειας = -1129.859552

5_Ru

Ru	0.000000000	1.918358000	1.257278000
Ru	0.000000000	1.918358000	-1.257278000
Ru	1.661363000	-0.959170000	1.257269000
Ru	1.661363000	-0.959170000	-1.257269000
Ru	-1.661363000	-0.959170000	-1.257269000
Ru	-1.661363000	-0.959170000	1.257269000
N	0.000000000	0.000007000	0.695902000
N	0.000000000	0.000007000	-0.695902000
H	-2.423168000	1.399006000	3.100099000
H	0.000000000	-2.798423000	3.099727000
H	0.000000000	-2.798423000	-3.099727000
H	2.423169000	1.399006000	-3.100099000
H	-2.423168000	1.399006000	-3.100099000
H	2.423169000	1.399006000	3.100099000
S	-2.111460000	1.219049000	1.760045000
S	-2.111460000	1.219049000	-1.760045000
S	2.111460000	1.219049000	1.760045000
S	2.111460000	1.219049000	-1.760045000
S	0.000000000	-2.438126000	1.759766000
S	0.000000000	-2.438126000	-1.759766000

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και ενέργειας μηδενικού σημείου = -3067.588577

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενέργειας = -3067.567343

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενθαλπίας = -3067.566399

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ελεύθερης ενέργειας = -3067.638308

6_Ru

Ru	0.000000000	-1.821632000	1.310814000
Ru	-1.577579000	0.910816000	1.310814000
Ru	1.577579000	0.910816000	1.310814000
Ru	1.679971000	0.969931000	-1.312143000
Ru	-1.679971000	0.969931000	-1.312143000
Ru	0.000000000	-1.939863000	-1.312143000
N	0.000000000	0.000000000	-0.728152000
N	0.000000000	0.000000000	0.638985000
H	2.754354000	-1.590227000	1.476615000
H	-2.754354000	-1.590227000	1.476615000
H	0.000000000	3.180454000	1.476615000
H	2.674990000	-1.544406000	-1.848363000
H	0.000000000	3.088813000	-1.848363000
H	-2.674990000	-1.544406000	-1.848363000
B	1.720926000	-0.993577000	1.708395000
B	-1.720926000	-0.993577000	1.708395000
B	0.000000000	1.987154000	1.708395000
B	1.646154000	-0.950407000	-1.580735000
B	-1.646154000	-0.950407000	-1.580735000
B	0.000000000	1.900815000	-1.580735000

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και ενέργειας μηδενικού σημείου = -831.128430

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενέργειας = -831.108459

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενθαλπίας = -831.107515

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ελεύθερης ενέργειας = -831.178571

7_Ru

Ru	1.503110000	-0.867821000	1.311666000
Ru	-1.503110000	-0.867821000	1.311666000

Ru	0.000000000	1.735642000	1.311666000
Ru	0.000000000	1.735669000	-1.311507000
Ru	-1.503134000	-0.867835000	-1.311507000
Ru	1.503134000	-0.867835000	-1.311507000
N	0.000000000	0.000000000	-0.656666000
N	0.000000000	0.000000000	0.656861000
H	2.262952000	1.306516000	2.588479000
H	0.000000000	-2.613032000	2.588479000
H	-2.262952000	1.306516000	2.588479000
H	2.262127000	1.306039000	-2.589523000
H	-2.262127000	1.306039000	-2.589523000
H	0.000000000	-2.612079000	-2.589523000
N	1.758433000	1.015232000	1.749641000
N	-1.758433000	1.015232000	1.749641000
N	0.000000000	-2.030464000	1.749641000
N	1.757792000	1.014862000	-1.750558000
N	0.000000000	-2.029723000	-1.750558000
N	-1.757792000	1.014862000	-1.750558000

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και ενέργειας μηδενικού σημείου = -1010.562672

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενέργειας = -1010.545950

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενθαλπίας = -1010.545006

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ελεύθερης ενέργειας = -1010.606200

1_Os

Os	1.598846000	0.923094000	1.258218000
Os	0.000000000	-1.846188000	1.258218000
Os	-1.598846000	0.923094000	1.258218000
Os	-1.598846000	0.923094000	-1.258218000
Os	0.000000000	-1.846188000	-1.258218000
Os	1.598846000	0.923094000	-1.258218000
N	0.000000000	0.000000000	-0.704889000

N	0.000000000	0.000000000	0.704889000
H	0.000000000	2.956464000	1.107032000
H	0.000000000	2.419372000	2.852909000
H	2.095237000	-1.209686000	2.852909000
H	2.560373000	-1.478232000	1.107032000
H	-2.095237000	-1.209686000	2.852909000
H	-2.560373000	-1.478232000	1.107032000
H	0.000000000	2.956464000	-1.107032000
H	0.000000000	2.419372000	-2.852909000
H	-2.095237000	-1.209686000	-2.852909000
H	-2.560373000	-1.478232000	-1.107032000
H	2.095237000	-1.209686000	-2.852909000
H	2.560373000	-1.478232000	-1.107032000
C	1.814152000	-1.047401000	1.800102000
C	1.814152000	-1.047401000	-1.800102000
C	-1.814152000	-1.047401000	-1.800102000
C	0.000000000	2.094802000	-1.800102000
C	0.000000000	2.094802000	1.800102000
C	-1.814152000	-1.047401000	1.800102000

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και ενέργειας μηδενικού σημείου = -888.852358

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενέργειας = -888.832696

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενθαλπίας = -888.831752

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ελεύθερης ενέργειας = -888.899850

2_Os

Os	0.000000000	1.863584000	-1.284755000
Os	-1.613911000	-0.931792000	-1.284755000
Os	1.613911000	-0.931792000	-1.284755000
Os	1.613930000	-0.931803000	1.284825000

Os	-1.613930000	-0.931803000	1.284825000
Os	0.000000000	1.863605000	1.284825000
N	0.000000000	0.000000000	0.704108000
N	0.000000000	0.000000000	-0.703870000
N	0.000000000	-2.078506000	-1.862132000
N	1.800039000	1.039253000	-1.862132000
N	-1.800379000	1.039449000	1.861582000
N	0.000000000	-2.078898000	1.861582000
N	1.800379000	1.039449000	1.861582000
N	-1.800039000	1.039253000	-1.862132000
H	0.000000000	-2.290984000	-2.881501000
H	0.000000000	-3.019248000	-1.419758000
H	2.614745000	1.509624000	-1.419758000
H	1.984050000	1.145492000	-2.881501000
H	-1.984984000	1.146031000	2.880802000
H	-2.614759000	1.509632000	1.418442000
H	0.000000000	-2.292062000	2.880802000
H	0.000000000	-3.019263000	1.418442000
H	2.614759000	1.509632000	1.418442000
H	1.984984000	1.146031000	2.880802000
H	-1.984050000	1.145492000	-2.881501000
H	-2.614745000	1.509624000	-1.419758000

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και ενέργειας μηδενικού σημείου = -985.513103

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενέργειας = -985.494684

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενθαλπίας = -985.493740

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ελεύθερης ενέργειας = -985.560875

3_Os

Os	2.362628000	-0.783776000	-0.000098000
----	-------------	--------------	--------------

Os	-0.645815000	-1.337213000	-1.663234000
Os	-0.645509000	-1.336699000	1.663766000
Os	-1.350614000	0.942064000	1.329580000
Os	-1.350864000	0.941650000	-1.329617000
Os	1.754679000	1.748168000	-0.000436000
N	0.031237000	0.702424000	-0.000111000
N	0.320799000	-0.714279000	0.000080000
H	2.368633000	-1.192773000	3.096823000
H	1.953505000	-3.179313000	2.037926000
H	1.953118000	-3.179962000	-2.037284000
H	2.368067000	-1.193762000	-3.096889000
H	-1.358998000	-3.969380000	0.000738000
H	-3.179966000	-2.617075000	0.000697000
H	1.442471000	2.089049000	3.092381000
H	0.269937000	3.681102000	1.980265000
H	-3.965417000	2.142845000	0.000043000
H	-4.409476000	-0.113258000	0.000448000
H	0.269571000	3.680482000	-1.981472000
H	1.441885000	2.088068000	-3.093305000
P	1.642417000	-1.784255000	-2.017630000
P	0.549634000	2.280170000	-1.999247000
P	-3.363979000	0.847412000	0.000186000
P	0.550008000	2.280796000	1.998435000
P	1.642791000	-1.783615000	2.017884000
P	-1.759534000	-2.599956000	0.000565000

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και ενέργειας μηδενικού σημείου = -2704.966873

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενέργειας = -2704.942523

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενθαλπίας = -2704.941579

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ελεύθερης ενέργειας = -2705.021628

4_Os

Os	0.000000000	-1.828011000	1.300405000
Os	-1.583104000	0.914006000	1.300405000
Os	1.583104000	0.914006000	1.300405000
Os	1.583247000	0.914088000	-1.300487000
Os	-1.583247000	0.914088000	-1.300487000
Os	0.000000000	-1.828176000	-1.300487000
N	0.000000000	0.000000000	-0.703274000
N	0.000000000	0.000000000	0.702780000
H	2.380649000	-1.374468000	2.472031000
H	-2.380649000	-1.374468000	2.472031000
H	0.000000000	2.748936000	2.472031000
H	2.380746000	-1.374524000	-2.471597000
H	0.000000000	2.749048000	-2.471597000
H	-2.380746000	-1.374524000	-2.471597000
O	1.814510000	-1.047608000	1.716747000
O	-1.814510000	-1.047608000	1.716747000
O	-1.815070000	-1.047931000	-1.715876000
O	1.815070000	-1.047931000	-1.715876000
O	0.000000000	2.095215000	1.716747000
O	0.000000000	2.095862000	-1.715876000

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και ενέργειας μηδενικού σημείου = -1104.528724

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενέργειας = -1104.510292

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενθαλπίας = -1104.509348

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ελεύθερης ενέργειας = -1104.576744

5_Os

Os	0.000000000	1.935844000	1.265523000
Os	1.676490000	-0.967922000	1.265523000
Os	-1.676490000	-0.967922000	1.265523000
Os	-1.676490000	-0.967922000	-1.265523000
Os	1.676490000	-0.967922000	-1.265523000
Os	0.000000000	1.935844000	-1.265523000
N	0.000000000	0.000000000	-0.735135000
N	0.000000000	0.000000000	0.735135000
H	0.000000000	-2.858294000	-3.103734000
H	-2.475355000	1.429147000	-3.103734000
H	-2.475355000	1.429147000	3.103734000
H	2.475355000	1.429147000	3.103734000
H	0.000000000	-2.858294000	3.103734000
H	2.475355000	1.429147000	-3.103734000
S	0.000000000	-2.454266000	-1.776967000
S	0.000000000	-2.454266000	1.776967000
S	2.125457000	1.227133000	-1.776967000
S	2.125457000	1.227133000	1.776967000
S	-2.125457000	1.227133000	-1.776967000
S	-2.125457000	1.227133000	1.776967000

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και ενέργειας μηδενικού σημείου = -3042.319734

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενέργειας = -3042.298048

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενθαλπίας = -3042.297104

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ελεύθερης ενέργειας = -3042.370340

6_Os

Os	0.002447000	-2.323073000	-0.192055000
Os	1.701184000	0.195354000	-1.574999000
Os	-1.709995000	0.190852000	-1.566529000
Os	-1.599983000	1.473921000	0.635821000
Os	1.598667000	1.478974000	0.627223000
Os	0.007422000	-0.957913000	2.059015000
N	0.001002000	0.347339000	0.602366000
N	-0.001311000	-0.366431000	-0.645750000
H	-2.740762000	-2.219138000	-0.286230000
H	2.746564000	-2.210644000	-0.301034000
H	-0.006990000	-0.424068000	-3.720862000
H	-2.820625000	-0.366519000	2.202808000
H	-0.004435000	3.574899000	-0.476615000
H	2.834789000	-0.358873000	2.188461000
B	-1.808396000	-1.616862000	-0.769341000
B	-0.006550000	0.001916000	-2.582022000
B	-1.692002000	0.069885000	2.086306000
B	1.704576000	0.074240000	2.076149000
B	-0.003694000	2.627355000	0.281753000
B	1.808702000	-1.612288000	-0.778244000

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και ενέργειας μηδενικού σημείου = -805.854011

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενέργειας = -805.834598

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενθαλπίας = -805.833654

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ελεύθερης ενέργειας = -805.904201

7_Os

Os	1.535371000	-0.886447000	1.303653000
Os	-1.535371000	-0.886447000	1.303653000
Os	0.000000000	1.772894000	1.303653000

Os	0.000000000	1.773081000	-1.303643000
Os	-1.535533000	-0.886540000	-1.303643000
Os	1.535533000	-0.886540000	-1.303643000
N	0.000000000	0.000000000	-0.683485000
N	0.000000000	0.000000000	0.683530000
H	2.308210000	1.332645000	2.577637000
H	0.000000000	-2.665291000	2.577637000
H	-2.308210000	1.332645000	2.577637000
H	2.307807000	1.332413000	-2.578041000
H	-2.307807000	1.332413000	-2.578041000
H	0.000000000	-2.664826000	-2.578041000
N	1.768171000	1.020854000	1.772978000
N	-1.768171000	1.020854000	1.772978000
N	0.000000000	-2.041708000	1.772978000
N	1.768077000	1.020800000	-1.773040000
N	0.000000000	-2.041600000	-1.773040000
N	-1.768077000	1.020800000	-1.773040000

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και ενέργειας μηδενικού σημείου = -985.291902

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενέργειας = -985.274628

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ενθαλπίας = -985.273684

Άθροισμα ηλεκτρονιακής και θερμικής ελεύθερης ενέργειας = -985.338123