

# Nietypowe aniony molekularne

Piotr Skurski

Zakład Chemii Kwantowej

Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego

*(wykład wygłoszony 12 stycznia 2005 r. w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie, na zaproszenie skierowane przez dr J. Karpiuka i prof. J. Waluka)*

Układy jonowe czyli atomy lub cząsteczki obdarzone nadmiarowym ładunkiem są obiektami, z którymi każdy chemik ma nieustannie do czynienia. W wielu przypadkach są to jony ujemne czyli aniony, zazwyczaj molekularne, stanowiące produkty rozpatrywanych przemian chemicznych lub składające się na środowisko badanej reakcji chemicznej. Większość znanych chemikom anionów to układy związane walencyjnie. Oznacza to, iż nadmiarowy elektron jest w nich związany głównie dzięki elektrostatycznym oddziaływaniom z jądrami atomowymi i innymi elektronami. Warto zdawać sobie jednak sprawę, że oprócz tego typu, powszechnie występujących anionów związanych walencyjnie, takich jak na przykład  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , istnieje również wiele innych rodzajów anionów. Właśnie temu zagadnieniu chciałbym poświęcić dzisiejsze wystąpienie.

Na wstępie warto krótko przypomnieć, iż jedną z najważniejszych charakterystyk układu anionowego, oprócz podania wielkości nadmiarowego ładunku ujemnego, jest energia wiązania nadmiarowego elektronu. Wielkość ta, nazywana również stabilnością elektronową anionu, dostarcza informacji o zysku energetycznym wynikającym z przyłączenia nadmiarowego elektronu do macierzystego układu obojętnego. Obliczana na różnym poziomie teorii lub mierzona różnymi technikami stabilność elektronowa ( $D$ ) odnosi się zawsze do wielkości wyrażonej przez:

$$D = E_{\text{Neutral}} - E_{\text{Anion}}$$

W zależności od tego, czy porównywane energie układu obojętnego i anionu odnoszą się do zrelaksowanych geometrii obu tych indywiduów, czy też do równowagowej geometrii jednego z nich, mówimy odpowiednio o powinowactwie elektronowym cząsteczki obojętnej lub o wertykalnej energii przyłączenia (lub odrywania) elektronu. Ponieważ proces odrywania elektronu od układu anionowego jest zazwyczaj znacznie szybszy niż relaksacja

geometryczna rdzenia molekularnego, energia wiązania nadmiarowego elektronu wyrażana jest często właśnie jako wielkość wertykalna, a konkretnie VDE czyli wertykalna energia odrywania elektronu od anionu, co w praktyce obliczeniowej oznacza porównanie energii układu obojętnego i anionowego dla tej samej geometrii będącej geometrią równowagową anionu.

W literaturze dotyczącej anionów molekularnych definiuje się zazwyczaj trzy wielkości:

- (i) adyabatyczne powinowactwo elektronowe ( $EA$  – *electron affinity*)

$$EA = E_0(r_{e,0}) - E_-(r_{e,-})$$

- (ii) wertykalną energię odrywania elektronu ( $VDE$  – *vertical electron detachment energy*)

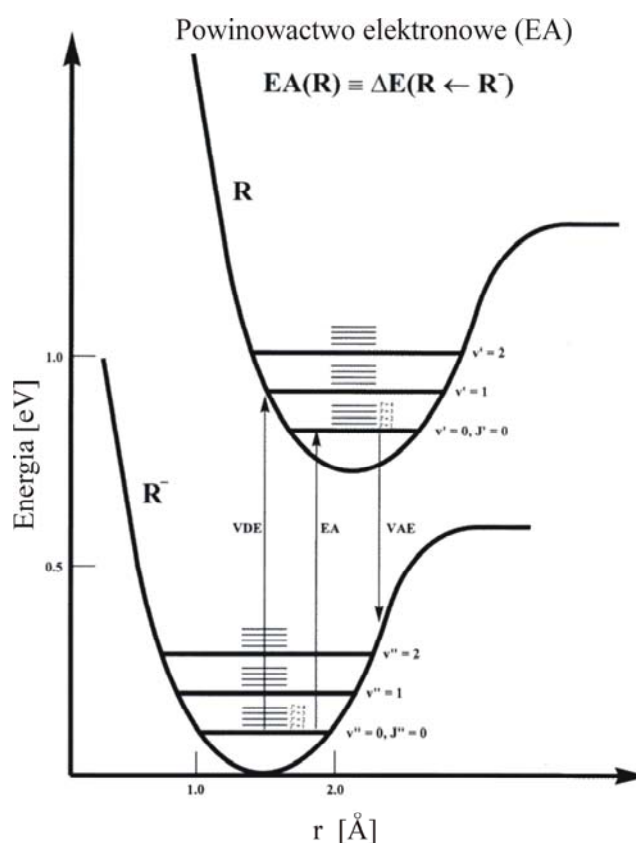
$$VDE = E_0(r_{e,-}) - E_-(r_{e,-})$$

- (iii) wertykalną energię przyłączania elektronu ( $VAE$  – *vertical electron attachment energy*)

$$VAE = E_0(r_{e,0}) - E_-(r_{e,0})$$

gdzie:  $E_-$  i  $E_0$  oznaczają odpowiednio energię anionu i energię układu obojętnego,  $r_{e,-}$  oznacza geometrię równowagową anionu, natomiast  $r_{e,0}$  geometrię równowagową cząsteczki obojętnej.

Poniższy rysunek pokazuje schematyczną interpretację graficzną tych wielkości.



Tak, jak wspomniałem, oprócz dobrze poznanych i opisanych w literaturze anionów związanych walencyjnie, istnieją również aniony molekularne innego typu, czasami określane jako „nieklasyczne stany anionowe”, co oznacza po prostu, iż nadmiarowy elektron nie jest w nich związany walencyjnie, a za stabilność obdarzonego nadmiarowym ładunkiem ujemnym układu odpowiedzialne są oddziaływania innego typu.

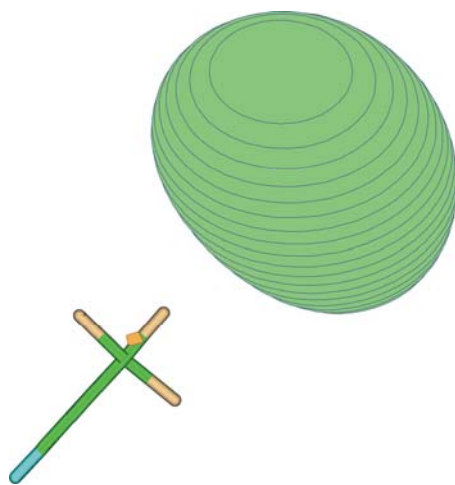
Przejdźmy zatem do omówienia najważniejszych rodzin, które można wyróżnić w nieklasycznie, czyli niewalencyjnie związanych anionach molekularnych. Tak jak w przypadku każdej klasyfikacji musimy się tutaj oprzeć na pewnym kryterium. W przypadku anionów nie istnieje jednak dobre kryterium podziału, tzn. takie, które pozwoliłoby na podzielenie wszystkich stanów anionowych na dobrze zdefiniowane i rozłączne grupy. Wydaje się jednak, że celowe jest wprowadzenie kryterium natury wiązania nadmiarowego elektronu, opierające się na określeniu potencjału odpowiedzialnego za utworzenie stanu anionowego i warunkującego jego stabilność elektronową.

Zacznijmy od anionów związanych multipolowo, a więc od układów, których stabilność wynika ze stabilizującego oddziaływania nadmiarowego elektronu z momentem multipolowym macierzystej cząsteczki obojętnej.

Od wielu lat wiadomo, iż polarna molekula obojętne, wysyciona walencyjnie, może związać nadmiarowy elektron jeśli moment dipolowy cząsteczki jest większy od około 2.5-3.0 Debaja. Rozwiązanie jednoelektrodowego równania Schrödingera dla problemu dipola punktowego i skończonego przewodzi do wniosku, iż będziemy mieli do czynienia ze stanem związanym wtedy, gdy wartość momentu dipolowego przekroczy 1.625 Debaja. W przypadku rzeczywistych molekuł wymagana wartość krytyczna jest jednak wyższa i wynosi właśnie około 3 Debajów, ze względu na destabilizujące efekty, głównie odpychanie walencyjne. Jako przykład można tutaj podać cząsteczkę formaldehydu, która charakteryzuje się momentem dipolowym rzędu 2.9 Debaja i nie tworzy stabilnego anionu związanego dipolowo. Jednak już takie molekuly jak HCN (3.1 D), CH<sub>3</sub>CN (3.9 D), czy uracyl (5.4 D) wiążą nadmiarowy elektron tworząc stabilne, chociaż słabo związane aniony w fazie gazowej.

Najważniejsze cechy anionów związanych dipolowo są następujące:

1. Macierzysta molekula obojętna jest układem wysyconym walencyjnie, polarnym, a odpowiadający jej moment dipolowy jest z reguły większy niż 3 Debaje.
2. Nadmiarowy elektron w anionie dipole-bound związany jest już na poziomie elektrostatyczno-wymiennym (oznacza to, iż w praktyce obliczeniowej musimy mieć do czynienia ze stanem związanym już przy oszacowaniu stabilności anionu na poziomie teorematu Koopmansa). Uwaga ta jest o tyle istotna, iż oczywiście jest wymagane, aby układ, którego stabilność opiera się na oddziaływaniu dipol – elektron, był związany już na poziomie uwzględniającym efekty elektrostatyczne.
3. W anionie związanym dipolowo nadmiarowy elektron zlokalizowany jest po dodatniej stronie dipola molekularnego i opisywany jest silnie rozmytym pełnosymetrycznym orbitalem. Na przedstawionym rysunku pokazano przykładowy orbital opisujący nadmiarowy elektron w anionie  $\text{CH}_3\text{CN}^-$ .



Warto zauważyć, że elektron może znajdować się w dosyć dużej odległości od rdzenia molekularnego (od kilku do kilkudziesięciu Å), przy czym średnia odległość elektronu zależy silnie od energii wiązania tego elektronu w anionie (słabiej związany elektron będzie silniej rozmyty i będzie znajdował się dalej od molekuly niż elektron związany silniej).

4. Energia wiązania nadmiarowego elektronu jest w przypadku anionów dipole-bound względnie mała (od kilku  $\text{cm}^{-1}$  do kilkuset  $\text{cm}^{-1}$ ), zależy ona jednak silnie od polarności macierzystego układu obojętnego. W przypadku połączeń o dużym udziale struktury jonowej,

takich jak halogenki metali alkalicznych czy jony obojnacze aminokwasów, wartości energii wiązania mogą osiągać duże wielkości, takie, jak w przypadku układów związanych walencyjnie.

5. Relaksacja geometryczna macierzystej molekuly obojętnej zachodząca w wyniku związania nadmiarowego elektronu i utworzenia anionu dipole-bound jest zazwyczaj niewielka. Z istotną zmianą geometrii anionu w stosunku do układu nienaładowanego mamy do czynienia tylko w sytuacji, gdy przyłączającym elektron indywidualum jest kompleks posiadający niskoenergetyczne stopnie swobody (takie jak np. wiązania wodorowe). W takich przypadkach dochodzi do poważnych zmian w geometrii, które zawsze odbywają się w kierunku umożliwiającym zwiększenie momentu dipolowego macierzystego rdzenia. W konsekwencji, nadmiarowy elektron wiązany jest silniej i zlokalizowany jest bliżej cząsteczki obojętnej, co z kolei umożliwia większą stabilizację indukcyjną i dyspersyjną.

Na rysunku przedstawiono kierunek zmiany geometrii w dimerze fluorowodoru wiążącym nadmiarowy elektron (wartość kątów  $\beta$  wynoszą 160 deg dla układu obojętnej i 144 deg dla anionu).

6. Ostatnią, ale bardzo ważną cechą charakterystyczną anionów dipole-bound jest ogromny wpływ efektów korelacyjnych na stabilność tych układów. Jak wykazaliśmy w ostatnich kilku latach, pomimo, że czynnikiem odpowiedzialnym za utworzenie tego typu anionu jest oddziaływanie elektrostatyczne elektron-dipol, największy wkład do stabilności elektronowej anionów dipole-bound wnoszą efekty związane z uwzględnieniem korelacji elektronowej. Mogą być one odpowiedzialne za kilkadziesiąt procent całkowitej energii wiązania elektronu, a w przypadkach skrajnych, nawet za niemal 100% energii wiązania.

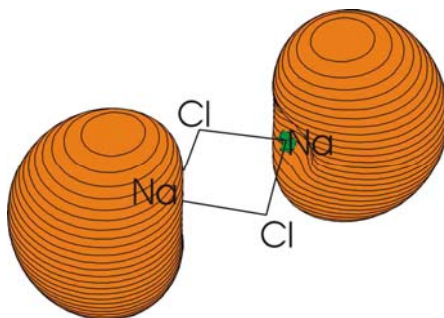
Układ	$D$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	%(elst-exch-ind)	%corr (w tym %disp)
$\text{CH}_3\text{CN}^-$	108	52%	48% (Disp. <40%)
Uracyl $^-$	506	64%	36%
$(\text{H}_2\text{O})_2^-$ (cis)	312	38%	62% (Disp. 36%)

Powstaje zatem pytanie, czy można, w takiej sytuacji, nazywać te układy anionami związanymi dipolowo? Moim zdaniem tak, gdyż kluczowym czynnikiem dla utworzenia stanu anionowego jest oddziaływanie elektronu z potencjałem dipola cząsteczkowego. Nawet

jeśli ten efekt elektrostatyczny nie jest dominujący w sensie liczbowym, umożliwia on utworzenie anionu i warunkuje jego trwałość. Dzięki niemu możliwe jest bowiem „związanie” nadmiarowego elektronu i „włączenie” stabilizujących efektów korelacyjnych. Warto przy tym dodać, że spośród nich najbardziej istotne są zazwyczaj wkłady o charakterze dyspersyjnym. Pomimo, iż stabilizacja dyspersyjna jest czynnikiem dominującym (znowu: w sensie liczbowym), anion tego rodzaju nie mógłby istnieć gdybyśmy sztucznie byli w stanie w jakiś sposób „wyłączyć” potencjał pochodzący od dipola cząsteczkowego. Dlatego utrzymanie nazwy „aniony dipole-bound” wydaje się zasadne nawet w obliczu wyników, które pojawiły się w ostatnich latach.

Okazuje się, że również momenty multipolowe wyższych rzędów mogą być odpowiedzialne za wiązanie elektronu. Najczęściej mamy do czynienia z anionami związanymi kwadрупolowo, takimi jak  $(\text{BeO})_2^-$  czy  $(\text{NaCl})_2^-$ . Geometria równowagowa dla tego typu układów obojętnych ma w obu przypadkach charakter rombowy (symetria  $D_{2h}$ ):

Pierwszym nieznikającym momentem multipolowym dla np.  $(\text{NaCl})_2$  jest kwadрупol i jak się okazuje, moment ten jest odpowiedzialny za związanie nadmiarowego elektronu i utworzenie stanu anionowego.



Anion ten możemy sklasyfikować jako związany kwadрупolowo gdyż:

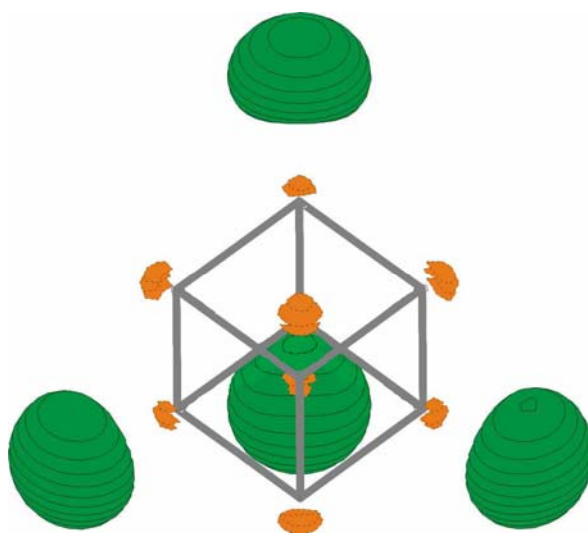
Macierzysta molekula obojętna jest zamkniętopowłokowym układem wysyconym walencyjnie.

Nadmiarowy elektron związany jest już na poziomie elektrostatyczno-wymiennym.

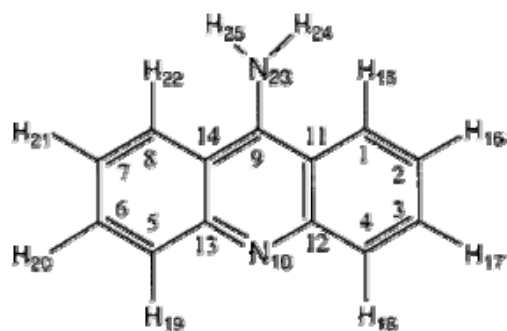
Pierwszym nieznikającym momentem multipolowym jest moment kwadрупolowy.

I co bardzo istotne: rozkład gęstości pochodzącej od nadmiarowego ładunku ujemnego jest konsystentny z potencjałem elektrostatycznym generowanym przez kwadrupol molekularny (rzeczywiście, jak widać na rysunku powyżej, nadmiarowy elektron zlokalizowany jest w rejonie atomów sodu, które stanowią dodatnie bieguny molekularnego kwadrupola).

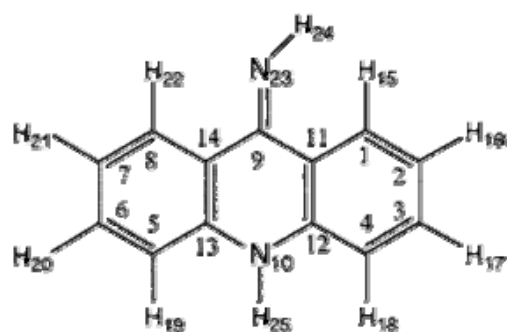
Za wiązanie elektronu może być również odpowiedzialny moment oktupolowy ale jak dotąd udało się scharakteryzować (zarówno eksperymentalnie jak i metodami ab initio) tylko jeden anion związany oktupolowo – jest nim tetrametr MgO, dla którego orbital molekularny opisujący nadmiarowy elektron został pokazany na rysunku:



Inną, ciekawą rodziną stanów anionowych są odkryte przez naszą grupę aniony związane dyspersyjnie. Podczas badania anionów związanych dipolowo zauważyliśmy, iż, jak wspomniałem przed chwilą, duże wkłady do energii wiązania nadmiarowego elektronu pochodzą od stabilizujących oddziaływań dyspersyjnych. Od pewnego czasu podejrzewaliśmy, że mogą istnieć stany anionowe, w przypadku których stabilność elektronowa wynika wyłącznie z oddziaływań dyspersyjnych. W roku 2002 udało nam się odnaleźć molekułę tworzącą tego rodzaju anion. Była to cząsteczka 9-amino-akrydyny. Jak wiadomo, związek ten występuje w postaci dwóch tautomerów (forma iminowa oraz forma aminowa, pokazane na rysunku).



9-acridinamine (amino tautomer) (A)

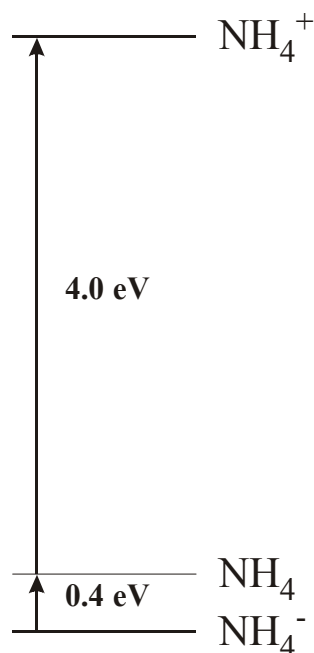


9-acridinamine (imino tautomer) (I)

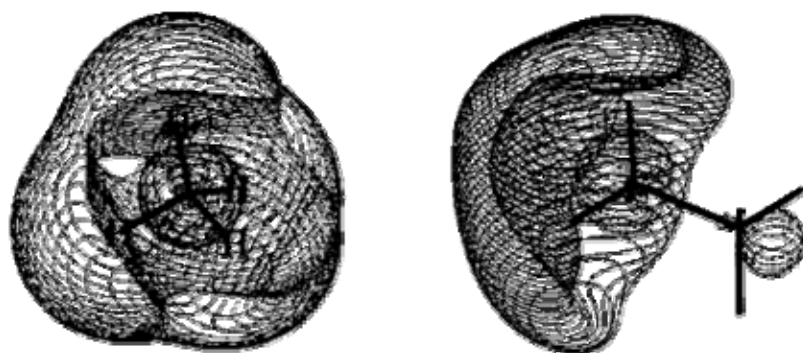
Tautomer iminowy tworzy typowy anion związany dipolowo, natomiast w przypadku tautomeru aminowego, jak wykazały nasze obliczenia, natura stanu anionowego jest zupełnie inna. Pozornie wydaje się, iż jest to anion związany dipolowo, gdyż posiada on wszystkie cechy charakterystyczne dla tego typu układów. Bardziej dokładna analiza wskazuje jednak, że jest inaczej. Mianowicie, niewielki wkład do energii wiązania nadmiarowego elektronu wynikający z uwzględnienia efektów elektrostatyczno-wymiennych i indukcyjnych jest całkowicie kasowany przez człon niedispersyjny obliczany w drugim rzędzie rachunku zaburzeń. Ponieważ człon niedispersyjny obliczany w drugim rzędzie rachunku zaburzeń jest zdominowany przez korelacyjną poprawkę do oddziaływań elektrostatycznych można wnioskować, iż w przypadku aminowej formy 9-AA za stabilność elektronową anionu odpowiada wyłącznie stabilizujący człon dyspersyjny. Oddziaływania dyspersyjne są więc w tym przypadku jedynym czynnikiem stabilizującym ten anion. Wniosek ten potwierdzony jest przez rozkład gęstości pochodzącej od nadmiarowego ładunku ujemnego wykreślany w oparciu o gęstość skorelowaną. Jak dotąd udało nam się znaleźć zaledwie dwa układy molekularne tworzące tego typu stany anionowe. Jednym z nich jest wspomniany aminowy tautomer 9-aminoakrydiny, natomiast drugim – jeden z asymetrycznych tautomerów aminofosfiny  $\text{HNPH}_3$



Kolejną grupą nietypowych anionów molekularnych są aniony podwójnie rydbergowskie (DR). Sztandarowym przykładem tego rodzaju układu jest jon  $\text{NH}_4^-$ . Chemicy są zazwyczaj przyzwyczajeni do kationów  $\text{NH}_4^+$  ale oczywiste jest, że tego typu kationy mogą silnie (o około 4 eV) obniżać energię wiążąc elektron i tworząc obojętny otwartopowłokowy układ  $\text{NH}_4$ . Jeden z elektronów w tym układzie opisywany jest tzw. orbitalem rydbergowskim. Ten molekularny orbital rydbergowski zbudowany jest głównie z orbitali atomowych atomu azotu o symetrii  $s$  (dla wyższych wartości głównej liczby kwantowej, w tym przypadku  $n > 2$ ). Orbital rydbergowski opisujący jeden elektron w  $\text{NH}_4$  może być „wykorzystany” do opisu jeszcze jednego elektronu. Rzeczywiście – przyłączenie kolejnego elektronu do  $\text{NH}_4$  i utworzenie anionu  $\text{NH}_4^-$  jest korzystne energetycznie.



Zysk energetyczny nie jest już oczywiście tak duży jak w przypadku przyłączenia elektronu do kationu, niemniej jednak wynosi on 0.4 eV. Istnienie anionów  $\text{NH}_4^-$  zostało potwierdzone eksperymentalnie, przy czym obliczenia metodami ab initio chemii kwantowej wykazały, że jest to układ zamkniętopowłokowy, w którym dwa elektrony opisywane są tym samym orbitalem rydbergowskim. Mamy więc do czynienia ze stanem singletowym w którym bardzo ważną rolę dla stabilności odgrywają efekty korelacyjne (zwłaszcza w obrębie pary elektronów rydbergowskich). Na rysunku pokazany jest orbital rydbergowski w  $\text{NH}_4^-$  opisujący dwa elektrony „rydbergowskie”, oraz analogiczny orbital w  $\text{CH}_3\text{NH}_3^-$  :



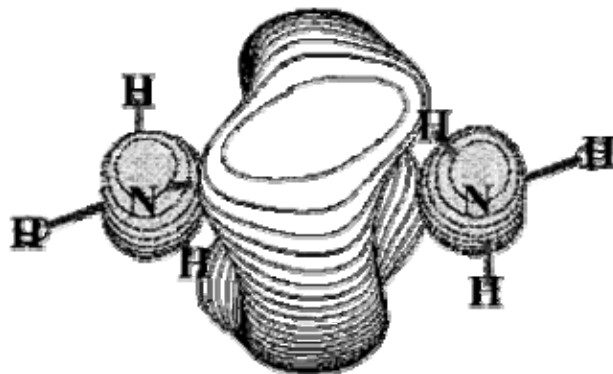
Aniony tego typu zbudowane są więc z dodatnio naładowanego rdzenia (nazywanego *macierzystym kationem*) i dwóch elektronów opisywanych orbitalem rydbergowskim – stąd nazwa – aniony podwójnie rydbergowskie.

Przykładami tego typu macierzystych kationów mogą być 10-elektronowe układy:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{CH}_5^+$  czy też dwuelektrodowy kation  $\text{Li}^+$ .

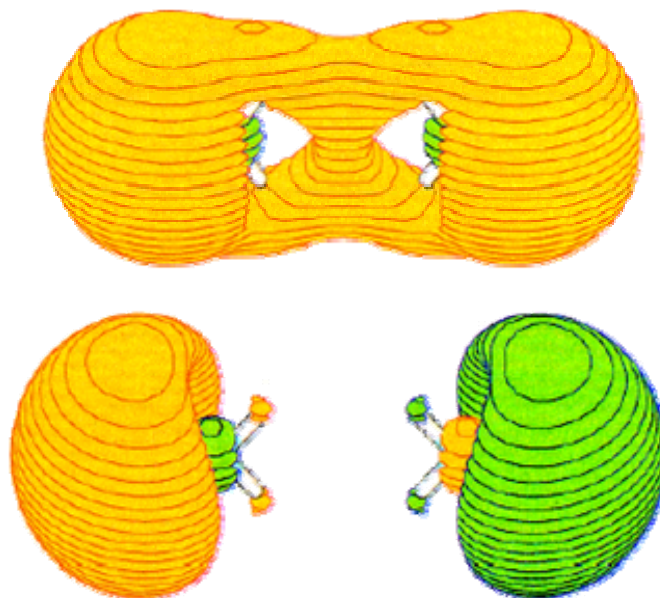
Aniony podwójnie rydbergowskie stanowią zazwyczaj lokalne minima na hiperpowierzchni energii potencjalnej i mogą przekształcać się w bardziej stabilne struktury. Warto również pamiętać, że stabilność elektronowa anionów DR jest w dużej mierze konsekwencją wysoce skorelowanych ruchów dwóch elektronów opisywanych tym samym orbitalem rydbergowskim (stąd ich struktura elektronowa nie może być postrzegana jedynie w obrębie konwencjonalnych pojęć konfiguracji elektronowej i przybliżenia orbitalnego).

Ciekawym aspektem badań nad układami podwójnie rydbergowskimi jest problem tak zwanych wiązań rydbergowskich. Nasza grupa brała udział w badaniach nad dimerem  $\text{NH}_4$ , w którym występuje właśnie tego rodzaju wiązanie. Omawiając ten problem w telegraficznym skrócie powiem jedynie, iż jeśli rozważymy macierzysty kation typu  $(\text{NH}_4)_2^+$  to można łatwo pokazać, że orbital rydbergowski o charakterze wiążącym opisuje w nim jeden elektron, natomiast w przypadku  $(\text{NH}_4)_2$  – dwa elektrony. Orbital ten zlokalizowany jest pomiędzy dwoma monomerami i ma charakter wiążący. Takie oddziaływanie można zatem interpretować jako odpowiednio jedno- i dwuelektronowe wiązanie rydbergowskie. Co więcej, układ ten jest na tyle trwały, że nawet przyłączenie kolejnego elektronu (na rydbergowski orbital o charakterze antywiązącym) i utworzenie anionu  $(\text{NH}_4)_2^-$  nie prowadzi

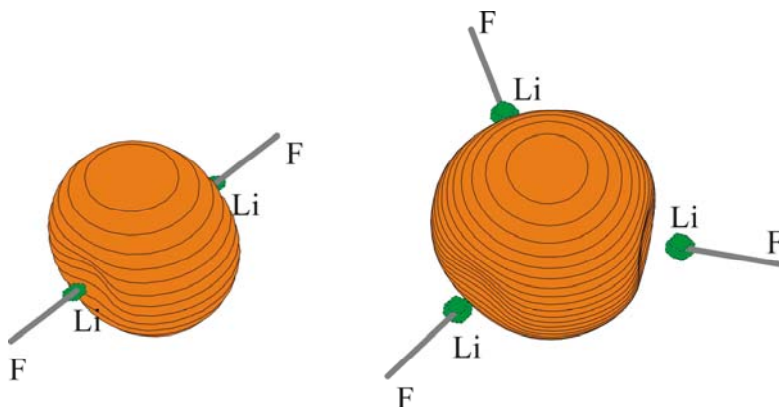
do utraty stabilności. Na poniższym rysunku pokazany jest wiążący orbital w  $(\text{NH}_4)_2^+$  (obsadzony przez jeden elektron rydbergowski):



Kolejny rysunek ilustruje ten sam orbital ale zajęty przez dwa elektrony w  $(\text{NH}_4)_2$  (górną część rysunku), oraz antywiązący orbital rydbergowski, który jest pojedynczo zajęty w układzie  $(\text{NH}_4)_2^-$  (dolną część rysunku):



Kolejnymi nietypowymi układami anionowymi są układy solwatuujące elektron. Nadmiarowy elektron może być uwięziony wewnątrz klastra pomiędzy dwiema (lub więcej) polarnymi molekułami, przy czym dodatnie bieguny wszystkich polarnych cząsteczek są wówczas skierowane do nadmiarowego elektronu. Przykładami takich struktur są anionowy dimer i trymer fluorku litu, przedstawione na poniższym rysunku:



Układy solwatuujące elektron (SE) znane są od roku 1864, kiedy to po raz pierwszy zaobserwowano je w ciekłym amoniaku. Znanych jest bardzo wiele struktur solwatuujących nadmiarowy ładunek ujemny, wystarczy w tym miejscu wymienić wysokosymetryczne oligomery NaCl, HF, czy też dimer mocznika. Wszystkie te układy odpowiadają określonym orientacjom przestrzennym monomerów, przy czym, jak już wspomniałem, nadmiarowy elektron zlokalizowany jest wewnątrz klastra a molekuly pierwszej strefy koordynacyjnej skierowane są do niego dodatnimi biegunami swoich dipoli molekularnych.

Układy solwatuujące elektron stanowią zazwyczaj lokalne minima na hiperpowierzchni energii potencjalnej i są termodynamicznie niestabilne. Charakteryzują się one dużymi wartościami wertykalnych energii wiązania elektronu (od 1 do 3 eV), co związane jest z faktem, iż po usunięciu nadmiarowego elektronu generowana jest struktura niekorzystna energetycznie (dipole molekularne w układzie obojętnym zwrócone są „głowa do głowy”).

Warto w tym miejscu zauważyć, że układ SE może być alternatywnie widziany jako zespół kilku polarnych cząsteczek ułożonych właśnie „głowa-do-głowy” i połączonych jednoelektronowym wiązaniem sigma, co stanowi pewną analogię do jednoelektronowego wiązania występującego w jonie molekularnym  $H_2^+$ .

Warto również wspomnieć o bardzo zróżnicowanej wewnętrznie grupie anionów metastabilnych, które charakteryzują się niezwykle krótkimi czasami życia (rzędu  $10^{-12}$ - $10^{-14}$  s). Jak wiadomo, rezonansowe stany anionowe posiadają energię wyższą niż energia stanu podstawowego macierzystego układu obojętnego, a więc odpowiadają im formalnie ujemne wartości energii wiązania elektronu. Anionowe stany rezonansowe, charakteryzowane przez pozycję i szerokość rezonansu, dzielimy najczęściej na stany rezonansowe kształtu (shape resonance states) oraz stany rezonansowe typu Feshbacha. Istnienie stanów shape-resonance wynika z tego, iż nadmiarowy elektron jest uwięziony w studni potencjału wytworzonej na skutek przyciągającego oddziaływania z trwałymi i indukowanymi momentami multipolowymi cząsteczki obojętnej, a także w wyniku odpychającego efektu związanego z niezerowym momentem pędu elektronu (siła odśrodkowa). Układ znajduje się w minimum tworząc stan chwilowo związany, ponieważ wydostanie się z tego minimum (związane z oderwaniem elektronu) wymaga pokonania niewielkiej bariery energetycznej i może być zrealizowane na drodze tunelowania.

Stany rezonansowe typu Feshbacha mają natomiast energię nieznacznie niższą od energii stanu wzbudzonego cząsteczki obojętnej i charakteryzują się znacznie dłuższym czasem życia ( $10^{-12}$ - $10^{-14}$  s). Wiąże się to z tym, że proces przejścia do macierzystego układu obojętnego jest procesem dwuelektronowym i wiąże się z oderwaniem jednego elektronu oraz utratą energii wzbudzenia przez elektron drugi.

Na zakończenie chciałbym powiedzieć kilka słów o badanych przez nas anionach superhalogenowych. Formalnie są to silnie związane stany walencyjne ale ich nietypowość wynika z faktu, iż charakteryzują się one ekstremalnie dużymi energiami wiązania elektronu (w zakresie od 3.6 do 12-13 eV).

W układzie okresowym pierwiastków największe powinowactwo elektronowe (EA) wykazują pierwiastki grupy VII, czyli fluorowce (fluor – 3.40 eV, chlor – 3.62 eV). Wiadomo jednak, że można projektować związki chemiczne, które posiadają znacznie większe wartości EA niż atom chloru, nazywane w literaturze „superhalogenami” (nazwa zaproponowana przez Gutseva i Boldyreva). Należą do nich między innymi połączenia o ogólnym wzorze sumarycznym  $MX_{k+1}$ , gdzie M jest dowolnym metalem (grupy głównej lub pobocznej),  $k$  oznacza maksymalną wartościowość tego metalu, natomiast X oznacza atom fluorowca (F, Cl, Br, I).

Zapoczątkowane w latach osiemdziesiątych XX wieku przez Gutseva i Boldyreva badania układów superhalogenowych były kontynuowane również przez inne grupy

badawcze w latach dziewięćdziesiątych, co doprowadziło do oszacowania (na drodze obliczeń kwantowochemicznych) wartości VDE dla różnych anionów superhalogenowych.

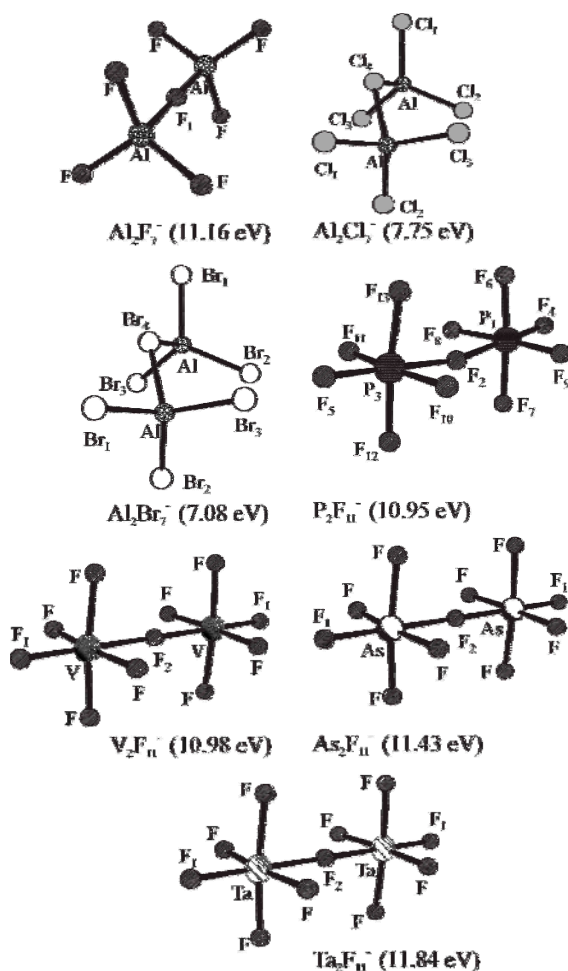
Identyfikacja eksperymentalna anionów superhalogenowych była możliwa początkowo wyłącznie w fazie skondensowanej, natomiast trudności pojawiające się w odniesieniu do fazy gazowej wynikały między innymi właśnie z bardzo dużych energii, których należy dostarczyć w celu oderwania nadmiarowego elektronu. Prowadziło to do problemów przy próbach rejestracji widm fotoelektronowych, gdyż oczywiste jest, iż energia użytych fotonów musi być wyższa niż mierzona energia wiązania elektronu w badanym anionie.

W 1999 roku podjęto udaną próbę porównania wyników teoretycznych dla anionów superhalogenowych (otrzymanych przez grupę Simonsa) z danymi eksperymentalnymi (uzyskanymi w zespole kierowanym przez Wanga). Należy zaznaczyć, że widma fotoelektronowe układów superhalogenowych zarejestrowane przez Wanga i jego współpracowników były pierwszymi spektroskopowymi charakterystykami superhalogenów opublikowanymi w literaturze naukowej. Przedmiotem wspomnianego eksperymentalno-teoretycznego projektu badawczego były aniony typu  $MX_2^-$  ( $M = Li, Na; X = Cl, Br, I$ ), w przypadku których energia wiązania elektronu przekracza wartość 3.62 eV. Znakomita zgodność wyników teoretycznych i eksperymentalnych, zaprezentowana przez dwie grupy badawcze pozwoliła nie tylko na dokładne określenie energii wiązania elektronu dla układów  $LiX_2^-$  i  $NaX_2^-$  ( $X = Cl, Br, I$ ), ale dostarczyła również informacji o wymaganym poziomie obliczeń teoretycznych, którego zastosowanie jest niezbędne do poprawnego oszacowania tych wielkości.

Warto także odnotować wyniki teoretyczne uzyskane w roku 2003 przez grupę Schaefera, która badała powinowactwa elektronowe związków  $AsF_n$  ( $n=1-6$ ) metodami DFT. Spośród przebadanych połączeń arsenu, układ  $AsF_6^-$ , dla którego VDE oszacowano w zakresie 7.95–10.54 eV (w zależności od użytego funkcjonału), można niewątpliwie sklasyfikować jako anion superhalogenowy.

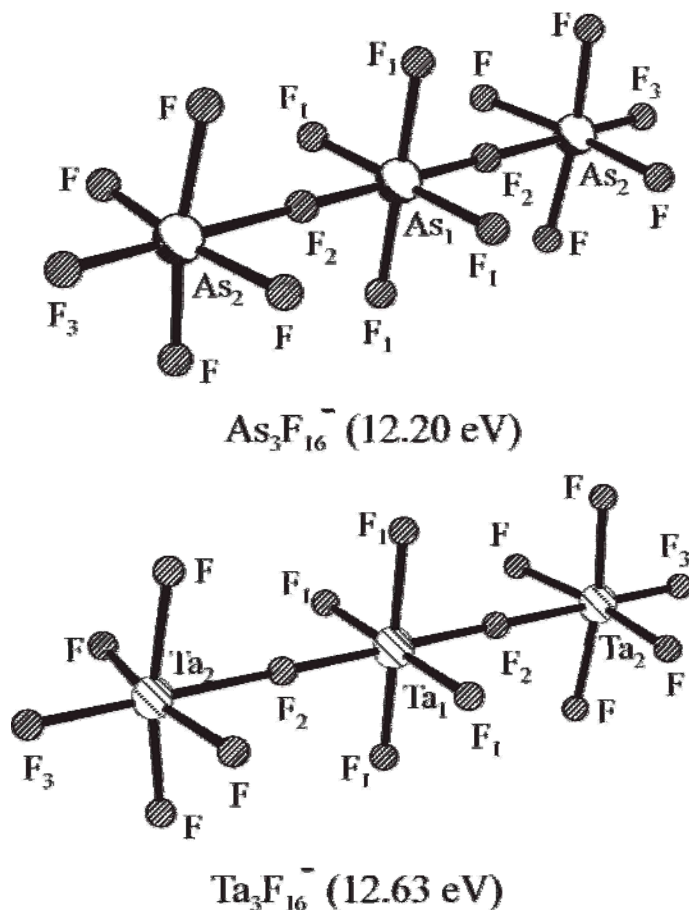
W literaturze zaproponowano prostą formułę chemiczną,  $MX_{k+1}$ , opisującą jedną z klas superhalogenów (czyli obojętnych układów molekularnych tworzących silnie związane aniony). We wzorze tym M jest metalem (grupy głównej lub pobocznej), X – fluorowcem, natomiast  $k$  oznacza maksymalną wartościowość atomu M. Na podstawie powyższego wzoru sumarycznego można z łatwością konstruować układy superhalogenowe, z których wiele zostało zidentyfikowanych w fazie skondensowanej i gazowej, np.  $BF_4^-$ ,  $AlCl_4^-$ ,  $SiCl_5^-$  czy  $AsF_6^-$ . Aniony te charakteryzują się bardzo dużymi wartościami energii odrywania elektronu

ze względu na delokalizację nadmiarowego ładunku ujemnego pomiędzy elektroujemne atomy fluorowców w zamkniętopowłokowym, naładowanym ujemnie indywiduum. Stwierdzono również, iż dystrybucja nadmiarowego ładunku ujemnego pomiędzy możliwie największą liczbę atomów X zwiększa stabilność elektronową superhalogenów. Jednocześnie jest oczywiste, iż maksymalizacja liczby ligandów halogenowych przestaje być korzystna, gdy zaczynają się pojawiać czynniki destabilizujące, takie jak silne odpychanie ligand–ligand. Pewnym wyjściem z tej sytuacji jest konstrukcja superhalogenów wielocentrowych, tzn. zawierających więcej niż jeden atom centralny. Do chwili obecnej, w literaturze opisano zaledwie kilkanaście wielocentrowych anionów superhalogenowych, opartych między innymi o cząsteczki  $P_2F_{11}$ ,  $As_2F_{11}$ ,  $V_2F_{11}$ ,  $Ta_2F_{11}$  (pokazane na poniższym rysunku):



Odrębnym zagadnieniem jest problem maksymalnej możliwej energii wiązania nadmiarowego elektronu w układzie anionowym, którą można uzyskać dla układu molekularnego. Przez wiele lat wydawało się, iż limit ten wynosi 12 eV. Wyniki uzyskane przez naszą grupę badawczą wykazały jednak, że można projektować wielocentrowe aniony

superhalogenowe o wartościach VDE przekraczających 12 eV. Układem o największej (spośród dotychczas scharakteryzowanych) energii wiązania nadmiarowego elektronu jest trójcentrowy anion superhalogenowy  $\text{Ta}_3\text{F}_{16}^-$ , dla którego oszacowana energia wiązania elektronu wynosi 12.63 eV (struktura pokazana na rysunku).



Istotnym problemem, który warto w tym miejscu wyjaśnić, jest przyczyna, dla której superhalogen  $\text{MX}_{k+1}$  wiąże nadmiarowy elektron mocniej niż odpowiedni atom fluorowca (X). W skrócie można to tłumaczyć poprzez:

- (i) możliwość delokalizacji nadmiarowego elektronu w układzie superhalogenowym pomiędzy  $k+1$  atomów X;
- (ii) stabilizujący efekt elektrostatyczny – anion  $\text{X}^-$  jest przyłączony do dodatniego jonu  $\text{M}^{k+}$  (z uwagi na jonowy charakter wiązań M-X);
- (iii) niewiążący charakter podwójnie zajętego orbitala HOMO w anionie  $\text{MX}_{k+1}^-$ ;
- (iv) stabilizujące efekty relaksacyjne i korelacyjne.



Chciałbym jeszcze zilustrować użyteczność metod ab initio do badania anionów superhalogenowych. W poniższej tabeli przedstawiam wartości VDE obliczone przy użyciu różnych metod obliczeniowych i baz funkcyjnych:

	VDE [eV] LiCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>		VDE [eV] NaCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	
	6-311++G(d)	6-311++G(3df)	6-311++G(d)	6-311++G(3df)
MP2	5.568	5.858	5.455	5.753
MP3	5.559	5.856	5.459	5.766
MP4	5.763	5.866	5.440	5.765
CCSD	5.586	5.879	5.485	5.792
CCSD(T)	5.527	5.837	5.423	5.744
OVGF	5.666	5.979	5.564	5.892
EXP.	5.92±0.04		5.86±0.06	

Jak widać VDE tego typu układów można skutecznie oceniać metodą OVGF przy użyciu baz Pople'a jakości triple-zeta. Zaletą metody OVGF jest w tym przypadku jej bezpośredni charakter.

Superhalogeny po związaniu nadmiarowego elektronu, a zatem jako aniony MX<sub>k+1</sub><sup>-</sup> mogą tworzyć sole typu LMX<sub>k+1</sub>, np. NaAlF<sub>4</sub> (gdzie rolę superhalogenu pełni AlF<sub>4</sub>). Stwarza to możliwość uzyskania niskotemperaturowej („zimnej”) plazmy, gdyż sole tego typu łatwo dysocjują w fazie gazowej z utworzeniem „mieszaniny jonowej” składającej się z jonów L<sup>+</sup> i MX<sub>k+1</sub><sup>-</sup> (pomimo, iż termodynamicznie korzystniejszym kanałem jest droga prowadząca do LX i MX<sub>k</sub>). Eksperymentalne próby uzyskania zimnej plazmy (np. poprzez ogrzewanie soli CsAlF<sub>4</sub> prowadzące do dysocjacji heterolitycznej na Cs<sup>+</sup> i AlF<sub>4</sub><sup>-</sup>) wskazują, iż rzeczywiście tego typu mieszaniny jonowe wykazują wysokie (jak na fazę gazową) przewodnictwo elektryczne i to już w temperaturach poniżej 1000 K (warto zauważyć, że w fizyce plazmy określenie „zimna plazma” dotyczy temperatur rzędu 10 000 K).

Dzięki dużym wartościom EA superhalogeny mogą być również używane do otrzymywania soli w połączeniu z nietypowymi kationami. Na przykład takie układy jak O<sub>2</sub> czy XeF<sub>5</sub> mają bardzo wysokie potencjały jonizacji i konstrukcja soli (np. O<sub>2</sub><sup>+</sup>[PtF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>, XeF<sub>5</sub><sup>+</sup>[PtF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>), w których układy te pełnią rolę kationów, wymaga zastosowania superhalogenów jako utleniaczy. Superhalogeny, jako związki o dużym powinowactwie elektronowym, odgrywają ważną rolę w rozwijaniu chemii gazów szlachetnych. Dodatkowo, układy tego typu są szeroko stosowane w produkcji organicznych nadprzewodników.

**Podziękowania:**

*Dr Monika Sobczyk*

*Dr Iwona Anusiewicz*

*Mgr Joanna Berdys-Kochańska*

*Mgr Agnieszka Sawicka*