

Spis treści

1. Podstawowe charakterystyki stanu anionowego.....	2
2. Różnorodność stanów anionowych.....	2
3. Aniony związane walencyjnie (klasyczne).....	3
4. Aniony superhalogenowe.....	4
4.1 Wprowadzenie.....	4
4.2 Teoretyczne badania anionów superhalogenowych.....	4
4.2.1 Jednocentrowe aniony superhalogenowe.....	5
4.2.1.1 Geometrie równowagowe jednocentrowych anionów superhalogenowych.....	5
4.2.1.2 Wertykalne energie odrywania elektronu jednocentrowych anionów superhalogenowych.....	6
4.2.2 Wielocentrowe aniony superhalogenowe.....	7
4.2.2.1 Geometrie równowagowe wielocentrowych anionów superhalogenowych.....	7
4.2.2.2 Wertykalne energie odrywania elektronu dla wielocentrowych anionów superhalogenowych.....	9
4.3 Nietypowe aniony superhalogenowe.....	10
4.4 Identyfikacja eksperymentalna i możliwości zastosowania anionów superhalogenowych.....	10
5. Uwagi dotyczące teoretycznego opisu anionów molekularnych.....	11

1. Podstawowe charakterystyki stanu anionowego

Jedną z podstawowych charakterystyk stanu anionowego jest wielkość nadmiarowego ładunku ujemnego, czyli nadmiar elektronów w stosunku do protonów danego układu. Większość anionów to układy z jednym nadmiarowym elektronem, ale znane są również aniony wielokrotnie naładowane.

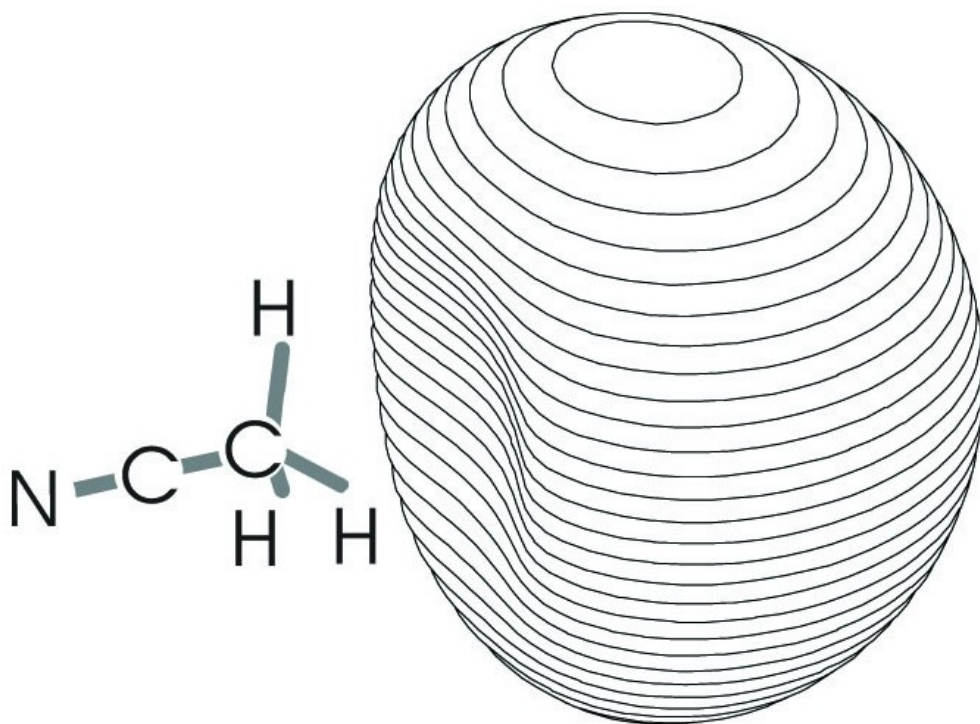
Rozważając zagadnienie trwałości anionów ważne jest dokładne określenie, co rozumiemy pod pojęciami stabilności elektronowej, geometrycznej i termodynamicznej anionu. O anionie trwałym (stabilnym) elektronowo mówimy, gdy jego energia jest niższa od energii macierzystego układu obojętnego, czyli takiego, który posiada jeden elektron mniej. W zależności od tego, czy rozpatrywane układy znajdują się w swoich minimach energetycznych, czy też ich struktura odpowiada równowagowej geometrii tylko jednego z nich, rozróżniamy odpowiednio adiabatyczną i wertykalną stabilność elektronową. Zarówno procesy odrywania, jak i przyłączania elektronu są znacznie szybsze niż relaksacja geometryczna układu¹. Z tego względu, obliczenia lub pomiary przeprowadzane są zazwyczaj dla tej samej konfiguracji jąder, co odpowiada określeniu „wertykalny”. Należy jednak pamiętać, aby podczas dyskusowania wertykalnej stabilności anionu dokładnie określić jaką geometrię równowagową zastosowano.

Układy anionowe powinny być nie tylko stabilne elektronowo, ale również lokalnie stabilne geometrycznie. Każdy anion, którego konfiguracja jąder odpowiada minimum energetycznemu na hiperpowierzchni energii potencjalnej, jest anionem lokalnie stabilnym geometrycznie. Innymi słowy, anion jest stabilny geometrycznie, gdy dla punktu stacjonarnego wszystkie częstości wibracyjne odpowiadające drganiom normalnym są rzeczywiste, co jest równoważne z wymaganiem, aby wszystkie stałe siłowe były dodatnie.

2. Różnorodność stanów anionowych

Ze względu na naturę wiązania nadmiarowego elektronu możemy wyróżnić między innymi układy, których stabilność jest efektem oddziaływania nadmiarowego elektronu z momentem multipolowym macierzystej cząsteczki obojętnej. W zależności od tego, czy pierwszym nieznikającym momentem multipolowym jest moment dipolowy, kwadrupolowy czy oktopolowy, mówimy odpowiednio o anionach związanych dipolowo, kwadrupolowo czy oktopolowo. Najbardziej bogatą i najlepiej opisaną grupę tego typu anionów stanowią aniony związane dipolowo (ang. dipole

bound states of anions, DBS). Zostały one po raz pierwszy zaobserwowane eksperymentalnie na drodze rejestracji widm fotoodrywania elektronu oraz zidentyfikowane w spektrometrach masowych, gdzie wykryto aniony utworzone podczas zderzeń polarnych cząsteczek obojętnych z rydbergowskimi atomami gazów szlachetnych². Istotną rolę w poznaniu natury tych stanów odegrały obliczenia teoretyczne. To właśnie dzięki nim udało się określić właściwości, jakimi stany te powinny się charakteryzować. Wykazano między innymi, iż moment dipolowy μ układów obojętnych zdolnych związać nadmiarowy elektron powinien być większy od wartości 1.625 D wynikającej z rozwiązania jednoelektronowego równania Schrödingera³. Jednak ze względu na destabilizujące efekty odpychania walencyjnego, w przypadku rzeczywistych molekuł minimalna wartość momentu dipolowego jest większa i wynosi około 2.5 D,⁴ (wartość 1.625 D wynika z rozwiązania równania Schrödingera dla jednego elektronu w potencjale dipola punktowego). W stanie anionowym związanym dipolowo nadmiarowy elektron opisywany jest silnie rozmytym (zazwyczaj pełnosymetrycznym) orbitalem molekularnym zlokalizowanym zawsze po dodatniej stronie dipola molekularnego (Rysunek 1).



Rysunek 1. Pełnosymetryczny pojedynczo zajęty orbital molekularny w związanym dipolowo anionie CH_3CN^-

3. Aniony związane walencyjnie (klasyczne)

Strukturalnie najprostsze stabilne elektronowo molekularne aniony walencyjne tworzone są przez układy dwuatomowe, np. przez homojądrowe cząsteczki metali alkalicznych (Na_2 , K_2), które posiadają dodatnie wartości powinowactw elektronowych (rzędu 0.5 eV). Heterojądrowe układy dwuatomowe tworzone przez pierwiastki grupy IA układu okresowego, takie jak NaK, KRb czy KCs, również charakteryzują się dodatnimi wartościami EA, co w konsekwencji czyni je zdolnymi do tworzenia stabilnych elektronowo anionów. Liczba zbadanych i opisanych anionowych układów dwuatomowych jest ogromna, ale nie mniej znane są również aniony zbudowane z kilku czy kilkunastu atomów. Przykładem może być p-chinon ($\text{p-C}_6\text{H}_4\text{O}_2$), którego powinowactwo elektronowe (wyznaczone eksperymentalnie) wynosi 1.860 eV⁵. W literaturze znajdujemy także opisy ujemnie naładowanych układów, w których skład wchodzi nawet setki atomów, np. klasterowe układy glinu (Al_{148})⁻. Współczesne prace nad anionami walencyjnymi skierowane są przede wszystkim na wyznaczenie jak najdokładniejszych wartości energii wiązania elektronu, badanie stanów wzbudzonych układów anionowych oraz uzyskanie jak najpełniejszej informacji o hiperpowierzchniach energii potencjalnej anionów. Nie mniej istotne jest również badanie wzajemnego położenia hiperpowierzchni odpowiadających stanom podstawowym anionów i odpowiednich (macierzystych) układów obojętnych oraz odnalezienie takich geometrii, dla których powierzchnie te zbliżają się do siebie. To właśnie w takich regionach (lub ich pobliżu) może również dochodzić do przyłączania lub odrywania elektronu.

4. Aniony superhalogenowe

4.1 Wprowadzenie

W układzie okresowym pierwiastków największymi wartościami powinowactwa elektronowego charakteryzują się fluorowce, nazywane również zwyczajowo halogenami (fluor: 3.40 eV, chlor: 3.62 eV). Wiadomo jednocześnie, że istnieją wieloatomowe układy, których powinowactwo elektronowe znacznie przewyższa powinowactwo elektronowe atomu chloru. Są one nazywane superhalogenami, a silnie związane aniony powstałe w wyniku przyłączenia nadmiarowego elektronu do takich układów noszą miano anionów superhalogenowych. Pomimo, iż cząsteczki

charakteryzujące się dużym powinowactwem elektronowym cieszyły się zainteresowaniem od wczesnych lat 60. dwudziestego wieku, to termin „superhalogeny”, opisujący całą klasę tego typu połączeń, został wprowadzony przez Gutseva i Boldyreva dopiero na początku lat osiemdziesiątych ubiegłego stulecia⁶. Ponadto, wprowadzili oni ogólny wzór sumaryczny MX_{k+1} pozwalający w prosty sposób projektować takie układy. We wzorze tym M oznacza atom metalu (grupy głównej lub pobocznej), k oznacza maksymalną wartościowość tego metalu, natomiast X definiuje atom fluorowca. Pionierska praca Gutseva i Boldyreva jest jednym z najważniejszych źródeł podstawowych informacji dotyczących układów superhalogenowych. Autorzy wyjaśniają w niej między innymi dlaczego układy te wiążą nadmiarowy elektron silniej niż atomy fluorowców.

4.2 Teoretyczne badania anionów superhalogenowych

Po zaproponowaniu przez Gutseva i Boldyreva prostej formuły pozwalającej na stosunkowo łatwe projektowanie anionów superhalogenowych, w latach 80. ubiegłego wieku powstało wiele publikacji dotyczących układów tego typu. Do jednych z najwcześniej opisanych superhalogenów należą molekuły zawierające beryl, magnez, bor, glin, krzem i fosfor w roli atomu centralnego, oraz fluor i chlor jako ligandy. Znane są również, pochodzące z lat 80. XX wieku, wyniki dla anionów z metalami przejściowymi 5d, np. HfF_6^- , TaF_6^- , WF_6^- , ReF_6^- , OsF_6^- , IrF_6^- , PtF_6^- , AuF_6^- , oraz dla połączeń MF_6^- (gdzie $M = Cr, Mo, W$), wykazujących naturę superhalogenów. Należy tutaj podkreślić, że większość opublikowanych w tym czasie wyników obarczonych jest poważnymi błędami wynikającymi z oczywistych ograniczeń sprzętowych determinujących poziom wykonywanych obliczeń. Pierwsze wyniki teoretyczne prowadziły zazwyczaj do zaniżonych wartości energii wiązania elektronu anionów superhalogenowych. Jednakże głównym celem ówczesnych obliczeń było raczej określenie czy badany układ charakteryzuje się wyjątkowo dużym powinowactwem elektronowym niż dokładne wyznaczenie wartości VDE (drugie z wymienionych zagadnień przekraczało możliwości badaczy z uwagi na ograniczoną moc dostępnych w tamtym czasie maszyn cyfrowych).

Przełomowym momentem podczas badań związków wykazujących naturę superhalogenów było zarejestrowanie w roku 1999 przez Wanga i jego współpracowników pierwszych spektroskopowych charakterystyk anionów superhalogenowych, oraz porównanie otrzymanych rezultatów z wynikami teoretycznymi (otrzymanymi w zespole Simonsa). Znakomita zgodność wyników teoretycznych i eksperymentalnych pozwoliła nie tylko na bardzo dokładne określenie

energii wiązania elektronu dla układów LiX_2^- i NaX_2^- (gdzie $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), ale przede wszystkim dostarczyła informacji o wymaganym poziomie obliczeń teoretycznych, którego zastosowanie jest niezbędne do poprawnego oszacowania tych wielkości.

4.2.1 Jednocentrowe aniony superhalogenowe

Zarówno dane eksperymentalne, jak i teoretyczne, dostępne w literaturze, dostarczają przede wszystkim informacji na temat jednocentrowych układów superhalogenowych. Termin „jednocentrowe aniony superhalogenowe” odnosi się do indywiduów o wzorze ogólnym MX_{k+1}^- , czyli posiadających tylko jeden atom centralny oraz $k+1$ ligandów.

4.2.1.1 Geometrie równowagowe jednocentrowych anionów superhalogenowych

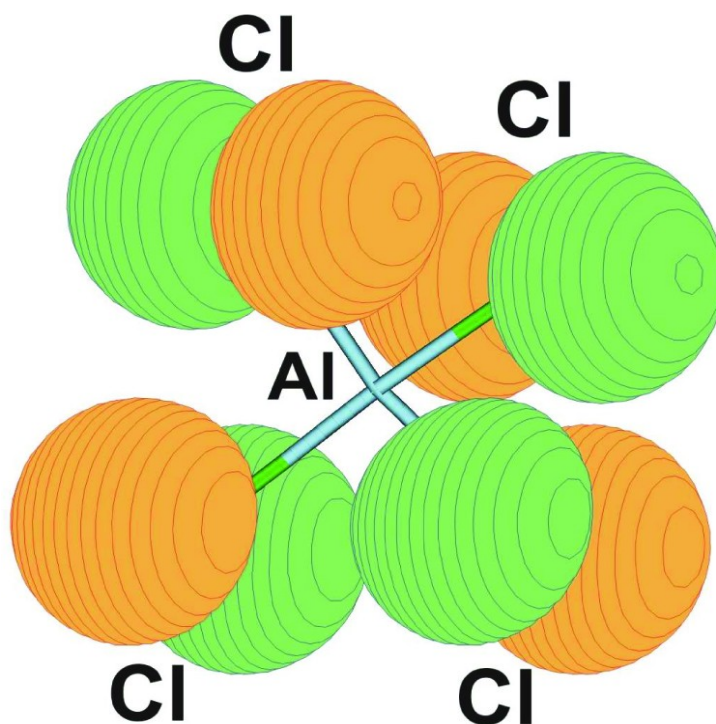
Struktury geometryczne jednocentrowych anionów superhalogenowych są zazwyczaj bardzo proste, gdyż charakteryzują się wysoką symetrią. Układy MX_2^- są zawsze liniowe i wykazują symetrię $D_{\infty h}$, co gwarantuje maksymalne rozseparowanie ligandów. Geometriom równowagowym anionów superhalogenowych MX_3^- odpowiadają symetrie: D_{3h} – gdy wszystkie trzy ligandy są identyczne (np. MgCl_3^-), C_{2v} – gdy jeden z ligandów jest inny niż dwa pozostałe (np. BeF_2Br^-) oraz C_s – gdy wszystkie podstawniki są różne (np. CaFClBr^-). Struktury równowagowe odpowiadające minimum energetycznym na hiperpowierzchni energii potencjalnej anionów BX_4^- i AlX_4^- są tetraedryczne (lub quasi-tetraedryczne) i odpowiadają im symetrie: T_d – gdy wszystkie cztery ligandy są takie same (np. BF_4^-) C_{3v} – gdy tylko jeden podstawnik X różni się od pozostałych trzech (np. BF_3Cl^-) C_{2v} – gdy układ zawiera dwie różne pary ligandów (np. $\text{AlCl}_2\text{Br}_2^-$) oraz C_s – gdy w układzie występują trzy różne podstawniki (np. BF_2ClBr^-). Aniony superhalogenowe posiadające więcej niż cztery ligandy są również wysokosymetryczne.

4.2.1.2 Wertykalne energie odrywania elektronu jednocentrowych anionów superhalogenowych

Analizując dostępne w literaturze wyznaczone teoretycznie wartości VDE jednocentrowych anionów superhalogenowych, wyodrębnić można pewne zależności energii wiązania elektronu od budowy chemicznej danego układu. W szeregu $\text{MF}_{k+1}^-/\text{MCl}_{k+1}^-/\text{MBr}_{k+1}^-$ (gdzie M oznacza atomy $\text{Li}, \text{Na}, \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{B}, \text{Al}, \text{Te}$) wartość VDE maleje zawsze wraz ze zwiększaniem się liczby atomowej halogenu. Największe wartości VDE posiadają w danym szeregu układy, w których rolę ligandów pełnią atomy fluoru (na przykład, w szeregu $\text{BeF}_3^-/\text{BeF}_2\text{Cl}^-/\text{BeF}_2\text{Br}^-$ wartości VDE wynoszą odpowiednio 7.630 eV, 6.171 eV, 5.647 eV). Zauważono również, że w tym samym

szeregu wartość VDE maleje wraz ze zmniejszaniem się ładunku cząstkowego zlokalizowanego na atomie centralnym (qM). Ponadto, analiza wartości VDE dla mieszanych układów, np. MF_4^- , MF_3Cl^- , MF_3Br^- wskazuje, że zastąpienie jednego atomu fluoru przez mniej elektroujemny chlor czy brom skutkuje zmniejszeniem wartości VDE, czemu towarzyszy również skrócenie wiązania M–F. Na przykład, w szeregu $\text{BF}_4^-/\text{BF}_3\text{Cl}^-/\text{BF}_3\text{Br}^-$ wartości VDE wynoszą odpowiednio 8.975 eV, 6.428 eV i 5.729 eV, a długości wiązania B–F 1.415 Å, 1.403 Å oraz 1.398 Å. Identyczne zależności występują podczas zastępowania pozostałych (dwóch lub trzech) atomów fluoru atomami chloru bądź bromu.

Jak wskazują doniesienia literaturowe, jednym z czynników umożliwiających uzyskanie względnie wysokich wartości energii wiązania elektronu anionów superhalogenowych w porównaniu z innymi anionami jest niewiążący charakter orbitala HOMO opisującego nadmiarowy elektron. Orbital ten zlokalizowany jest zawsze w rejonie ligandów i wykazuje charakter niewiążący (względem atomu centralnego). Przykładowe orbitale HOMO prezentuję na rysunku 2 (odstępstwa od tej reguły będą przeze mnie omówione w dalszej części niniejszej dysertacji).



Rysunek 2. Orbital HOMO anionów superhalogenowego AlCl_4^-

4.2.2 Wielocentrowe aniony superhalogenowe

Dystrybucja nadmiarowego ładunku ujemnego pomiędzy możliwie największą liczbę elektroujemnych atomów X zwiększa stabilność elektronową anionów superhalogenowych MX_{k+1}^- , a konstruowanie tego typu układów jest jednym ze sposobów poszukiwania związków o ekstremalnych energiach wiązania elektronu. Oczywiście jest jednak, że maksymalizacja liczby ligandów halogenowych przestaje być korzystna, gdy zaczynają pojawiać się czynniki destabilizujące, takie jak opisane w poprzednim rozdziale silne odpychanie ligand–ligand. Pewnym sposobem uniknięcia takiej sytuacji jest, zgodnie z sugestią Gutseva i Boldyreva, konstrukcja superhalogenów wielocentrowych, tzn. zawierających więcej niż jeden atom centralny (MnXnk+1). Zastąpienie indywiduów jednocentrowych układami wielocentrowymi stwarza naturalną szansę koordynowania większej liczby ligandów bez destabilizowania układu. Z kolei możliwie duża liczba atomów fluorowców pozwala na bardziej efektywną dystrybucję gęstości ładunku nadmiarowego elektronu, co pociąga za sobą wzrost wartości VDE.

4.2.2.1 Geometrie równowagowe wielocentrowych anionów superhalogenowych

Najmniejszymi możliwymi wielocentrowymi superhalogenami są układy dwucentrowe. Struktury równowagowe takich indywiduów są bardzo zróżnicowane, przy czym w większości przypadków atomy centralne (M) połączone są ze sobą poprzez atom fluorowca X. Utworzone w ten sposób wiązanie M-X-M może być liniowe (jak ma to miejsce w przypadku anionów Al_2F_7^- , $\text{V}_2\text{F}_{11}^-$, $\text{As}_2\text{F}_{11}^-$ i $\text{Ta}_2\text{F}_{11}^-$), lub zgięte ($\text{P}_2\text{F}_{11}^-$, Al_2Cl_7^- , Al_2Br_7^-), a długość wiązania M-X w tym fragmencie jest zawsze większa niż długość pozostałych wiązań atom centralny–ligand w cząsteczce.

Obliczenia przeprowadzone dla anionów Mg_2X_5^- wskazują na istnienie kilku (trzech w przypadku układu Mg_2F_5^- i dwóch dla Mg_2Cl_5^-) stabilnych geometrycznie i elektronowo struktur stanowiących minima na hiperpowierzchni energii potencjalnej tych układów. Wbrew oczekiwaniom, minimum globalne anionów Mg_2X_5^- (X= F, Cl) nie posiada „mostka” Mg-X-Mg lecz jest strukturą o symetrii D_{3h} , w której dwa atomy magnezu łączą się poprzez trzy atomy fluorowca.

4.2.2.2 Wertykalne energie odrywania elektronu dla wielocentrowych anionów superhalogenowych

Wśród poznanych dwucentrowych układów superhalogenowych obdarzonych nadmiarowym ładunkiem ujemnym, największą wartość VDE posiada anion $\text{Ta}_2\text{F}_{11}^-$ (11.84 eV), która to wartość jest bliska granicznej wartości VDE przewidywanej kiedyś

dla układów tego typu. Wątpliwa w tym momencie stała się zatem poprawność zaproponowanej wartości granicznej energii wiązania nadmiarowego elektronu, wynosząca 12 eV, gdyż jak się okazuje, można ją osiągnąć już dla układów dwucentrowych. Ze względu na fakt, iż nadmiarowy elektron przyłączony do trójcentrowych układów superhalogenowych ma możliwość delokalizacji pomiędzy większą liczbę elektroujemnych ligandów w porównaniu z układami dwucentrowymi, można oczekiwać, że będą one posiadały większe wartości VDE niż analogiczne układy o mniejszej liczbie atomów centralnych. Otrzymane przy zastosowaniu metody OVGF wartości VDE anionów $\text{As}_3\text{F}_{16}^-$ i $\text{Ta}_3\text{F}_{16}^-$ potwierdzają te przewidywania – obie wyznaczone energie wiązania elektronu przekraczają 12 eV i wynoszą odpowiednio 12.20 eV i 12.63 eV. Tym samym, układ $\text{Ta}_3\text{F}_{16}^-$ został kilka lat temu sklasyfikowany jako anion wykazujący najwyższą wśród wszystkich opisanych dotychczas w literaturze wartość energii wiązania nadmiarowego elektronu.

Według wcześniejszych przewidywań, geometriami wielocentrowych anionów superhalogenowych zapewniającymi maksymalizację wartości VDE będą struktury posiadające „mostek” M-X-M. Potwierdzają to wyniki uzyskane dla układu Mg_2F_5^- , w przypadku którego scharakteryzowano trzy stabilne struktury odpowiadające minimom energetycznym, a największa wartość VDE (9.590 eV) odpowiada geometrii posiadającej właśnie liniowy fragment Mg-F-Mg.

Pomimo, iż do chwili obecnej baza danych dotycząca wielocentrowych anionów superhalogenowych jest bardzo niewielka, możliwe jest wskazanie pewnych reguł, którymi należy się kierować projektując układy charakteryzujące się wysokimi energiami wiązania elektronu. Największą szansę uzyskania dużych wartości VDE stwarzają superhalogeny wielocentrowe, w których rolę ligandów pełnią atomy fluoru, a charakterystycznym elementem ich struktury jest obecność „mostów” typu M-X-M. Ponadto, należy zauważyć, iż superhalogeny z większą liczbą atomów centralnych wykazują wyższe VDE. W szeregu $\text{NaCl}_2^-/\text{Na}_2\text{Cl}_3^-/\text{Na}_3\text{Cl}_4^-/\text{Na}_4\text{Cl}_5^-$ uzyskane na drodze obliczeń metodą OVGF wartości VDE wynoszą odpowiednio 5.75 eV/ 6.39 eV/ 6.65 eV/ 7.30 eV.

4.3 Nietypowe aniony superhalogenowe

Analiza wertykalnych energii odrywania elektronu pozwala stwierdzić, iż niektóre z badanych grup elektrofilowych z powodzeniem mogą zastępować atomy fluorowców i pełnić rolę ligandów w jednocentrowych anionach superhalogenowych. Na przykład, zastosowanie grup NO_2 jako ligandów w układach $\text{Na}(\text{NO}_2)_2^-$ i $\text{Mg}(\text{NO}_2)_3^-$ pozwala uzyskać VDE w przedziale 5.03-6.50 eV. Podobnie wysokie

wartości energii wiązania elektronu uzyskujemy stosując bogate w halogeny grupy – CF₃ oraz CCl₃ (4.69-6.59 eV). Najwyższe wartości VDE posiadają natomiast aniony, w których rolę ligandów pełnią grupy sulfonowe SHO₃ (6.05-8.15 eV). Zastosowanie grup –COOH lub –COOCH₃ w konstrukcji anionów superhalogenowych z sodem i magnezem skutkuje niższymi energiami wiązania elektronu (4.07-5.50 eV) lub jak w przypadku Na(COOCH₃)₂[–], prowadzi do układów niestabilnych geometrycznie i termodynamicznie. Natomiast elektrofilowe grupy –CHO i –CONH₂ nie prowadzą do anionów tak silnie związanych (wartości VDE układów Na(CHO)₂[–] oraz Na(CONH₂)₂[–] wynoszą odpowiednio 2.793 eV i 3.154 eV).

4.4 Identyfikacja eksperymentalna i możliwości zastosowania anionów superhalogenowych

Identyfikacja eksperymentalna anionów superhalogenowych była możliwa początkowo tylko w fazie skondensowanej. Od lat wiadomo bowiem, że aniony takie jak BF₄[–], AlF₄[–] czy AlCl₄[–] tworzą sole typu [K]⁺[A][–] (gdzie [K]⁺ oznacza kation, np. Na⁺ lub NF₄⁺), w przypadku których znane są struktury krystalograficzne⁷. Trudności pojawiające się w odniesieniu do fazy gazowej wynikały przede wszystkim z bardzo dużych energii wiązania nadmiarowego elektronu w anionach tego typu, co prowadziło do problemów przy próbach rejestracji widm fotoelektronowych. W eksperymentach wykorzystujących metody spektroskopii fotoelektronowej (ang. photoelectron spectroscopy) mierzona jest energia elektronów uwalnianych przez aniony w procesie $A^- + h\nu \rightarrow A + e^-$. Energia używanych w eksperymencie fotonów powinna zatem być co najmniej równa sumie energii wiązania elektronu w anionie (E_{bind}) oraz energii kinetycznej uwalnianego elektronu (E_{kin})⁸. Ponieważ energia używanych fotonów jest zawsze znana, a energia kinetyczna uwolnionego elektronu określana eksperymentalnie, to w prosty sposób można wyznaczyć wartość energii wiązania nadmiarowego elektronu w badanym anionie.

5. Uwagi dotyczące teoretycznego opisu anionów molekularnych

Teoretyczne badania struktury elektronowej anionów molekularnych wymagają stosowania bardziej dokładnych metod, niż ma to miejsce w przypadku obliczeń związanych z układami obojętnymi czy też kationami. Główną przyczyną konieczności stosowania dokładniejszych technik podczas badania cząsteczek naładowanych ujemnie jest to, że nadmiarowy elektron jest z reguły słabiej związany z układem niż pozostałe elektrony oraz znajduje się w większej odległości od rdzenia molekularnego. Ponadto,

nadmiarowy elektron charakteryzuje się względnie niską średnią energią kinetyczną, co powoduje, iż transfer energii z rotacyjnych i oscylacyjnych do elektronowych stopni swobody może być łatwiejszy niż w przypadku układów nienaładowanych czy kationów. W przypadku anionów, prowadzenie obliczeń metodami opartymi na przybliżeniu Borna-Oppenheimera może zatem prowadzić do większych błędów niż podczas badania cząsteczek obojętnych i kationów.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ J. Simons, K. D. Jordan, *Chem. Rev.* **87**, 535 (1987).
- ² R. N. Compton, P.W. Reinhardt, C. D. Cooper, *J. Chem. Phys.* **68**, 4360 (1978).
- ³ A. S. Wightman, *Phys. Rev.* **77**, 521 (1950).
- ⁴ P. Skurski, praca doktorska, Uniwersytet Gdański, Gdańsk (1997).
- ⁵ J. Schiedt, R. Wienkauf, *J. Chem. Phys.* **110**, 304 (1999).
- ⁶ G. L. Gutsev, A. I. Boldyrev, *Chem. Phys.* **56**, 277 (1981).
- ⁷ K. O. Christe, M. D. Lind, N. Thorup, D. R. Russell, J. Fawcett, R. Bau, *Inorg. Chem.* **27**, 2450 (1988).
- ⁸ K. M. Erwin, *Chem. Rev.* **101**, 391 (2001).