

Untersuchung des Jahn-Teller-Effekts in molekularen Kationen mithilfe von Photoelektronenspektroskopie und Gruppentheorie

Hans Jakob Wörner und Frédéric Merkt*

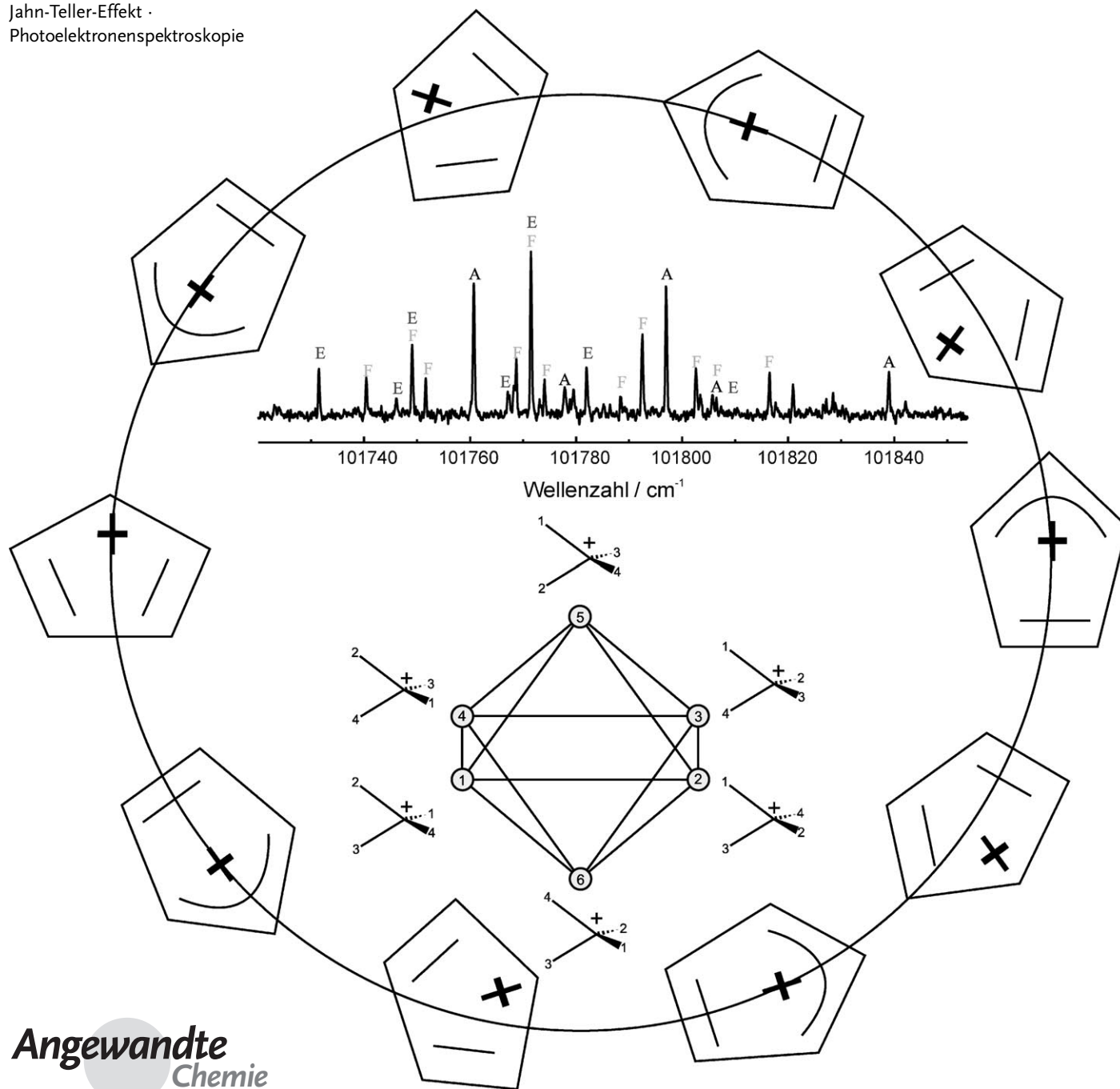
Stichwörter:

Ab-initio-Rechnungen · Isomerie ·

Jahn-Teller-Effekt ·

Photoelektronenspektroskopie

Professor Martin Quack zum
60. Geburtstag gewidmet



Das klassische Kugel-Stab-Modell molekularer Strukturen verliert seine Gültigkeit, sobald die Bewegung der Elektronen an die Bewegung der Kerne gekoppelt ist. Diese Situation tritt beim Jahn-Teller(JT)-Effekt auf, der bei offenschaligen molekularen Systemen, insbesondere Radikalen und Ionen, häufig ist. Der JT-Effekt ist jedem Chemiker als ein Mechanismus zur Verzerrung symmetrischer Systeme bekannt. Seine Auswirkung auf die Dynamik von Molekülen stellt jedoch in vielen Fällen ein ungelöstes Problem dar. Dieser Aufsatz gibt eine Übersicht über neue Erkenntnisse zur dynamischen Struktur molekularer Kationen von hoher Permutationssymmetrie, die durch rotationsauflösende Photoelektronenspektroskopie und Gruppentheorie gewonnen wurden. Unser besonderes Augenmerk gilt dem Cyclopentadienylkation, bei dem der Pseudo-Jahn-Teller-Effekt eine Lokalisierung der elektronischen und eine Delokalisierung der Kernwellenfunktion hervorruft. Dabei werden auch die grundlegenden Mechanismen erörtert, die hinter dem vage definierten Konzept der „Antiaromatizität“ stecken. Unsere Untersuchung des Methankations stellt die erste experimentelle Charakterisierung des JT-Effekts in einem dreifach entarteten elektronischen Zustand dar. Eine besondere Form von JT-induzierter Isomerie wurde entdeckt, deren Existenz in allen JT-Systemen, in denen die Minima der Potentialfläche durch hohe Barrieren getrennt sind, vorausgesagt wird.

1. Einleitung

Der Jahn-Teller(JT)-Effekt und der Pseudo-Jahn-Teller-(PJT)-Effekt entstehen aus der Kopplung der Freiheitsgrade von Elektronen und Kernen in Systemen mit entarteten bzw. nahentarteten elektronischen Zuständen, und sie beeinflussen die strukturellen und dynamischen Eigenschaften von Molekülen, Übergangsmetallkomplexen und Festkörpern. Die physikalischen und chemischen Auswirkungen des JT- und PJT-Effekts sind vielfältig.^[1,2]

Bei elektronisch entarteten Zuständen von Molekülen und Übergangsmetallkomplexen senkt der JT-Effekt die Potentialenergie von verzerrten Kernkonfigurationen ab. Wenn die entsprechende JT-Stabilisierungsenergie wesentlich größer ist als die Energieintervalle der Schwingung, so führt der JT-Effekt zu einer Verzerrung des Moleküls. Bei organischen Molekülen ist der JT-Effekt ein wesentlicher Aspekt bei der Interpretation photochemischer Prozesse und der Definition von Antiaromatizität. Bei Festkörpern wird der JT-Effekt für die Erklärung von Phänomenen wie Supraleitung und Riesenmagnetwiderstand herangezogen.^[1] Der JT-Effekt kommt in Systemen mit ungepaarten Elektronen vor, insbesondere in Radikalen und Diradikalen, die üblicherweise hochreaktiv sind und eine wichtige Rolle als reaktive Zwischenstufen in der Verbrennungchemie, der Atmosphärenchemie und der Chemie des interstellaren Raums spielen.

Die ersten Untersuchungen des JT-Effekts waren theoretischer Natur. Jahn und Teller verwendeten gruppentheoretische Ansätze, um zu beweisen, dass ein nichtlineares

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	6525
2. Theoretische Betrachtungen	6527
3. Experimentelle Methoden	6533
4. Vergleich mit experimentellen Daten	6534
5. Isomerie und Chiralität	6537
6. Ein verwandtes flexibles System ohne Jahn-Teller-Effekt: CH_5^+	6542
7. Zusammenfassung und Ausblick	6543

Molekül in einem bahntartigen Zustand einer geometrischen Verzerrung unterliegt.^[3,4] Longuet-Higgins et al.^[5,6] berechneten die Struktur der elektronischen und Schwingungsenergieniveaus, die sich aus der Wechselwirkung doppelt entarteter elektronischer Zustände (E) mit doppelt entarteten Schwingungsmoden (e) ergibt,

was als $E \otimes e$ -JT-Effekt bezeichnet wird. Sie sagten die Bandenstrukturen optischer Absorptionsspektren voraus und wiesen auf beobachtbare Signaturen des JT-Effekts in optischen Spektren hin. Ein Molekül, das einem JT-Effekt unterliegt, kann eine Verzerrung entlang verschiedener Schwingungsmoden eingehen, was zu mehreren gleichwertigen Minima auf der Potentialenergiefläche führt. Bersuker erkannte, dass diese Situation (in den meisten Fällen) zu einer Tunnelaufspaltung der tiefsten Zustände führt.^[7] Öpik und Pryce untersuchten die Wechselwirkung von dreifach entarteten elektronischen Zuständen (T) mit doppelt (e) und dreifach (t) entarteten Schwingungsmoden in den kubischen Punktgruppen, was auch als $T \otimes (e+t_2)$ -JT-Effekt bekannt ist, und behandelten erstmals die vibronische Kopplung zwischen nicht-entarteten elektronischen Zuständen, die auch als PJT-Effekt bekannt ist.^[8]

Die detaillierteste experimentelle Charakterisierung des JT-Effekts wurde in hochaufgelösten optischen und Photoelektronenspektren erreicht. Optische Spektroskopie wurde erfolgreich zur Charakterisierung des JT-Effekts in verschiedenen offenschaligen Molekülen, insbesondere Na_3 und Li_3 , eingesetzt. Der \tilde{A}^2E'' -Zustand dieser Moleküle ist ein klassisches Beispiel für den $E \otimes e$ -JT-Effekt.^[9] Der nächsthöhere

[*] Dr. H. J. Wörner, Prof. Dr. F. Merkt
 Laboratorium für Physikalische Chemie, ETH-Zürich
 8093 Zürich (Schweiz)
 E-Mail: frederic.merkt@ethz.ch

Zustand, $\tilde{B}^2A'_1$, unterliegt einem PJT-Effekt.^[10,11] Photoelektronenspektroskopie trug wesentlich zur Charakterisierung des JT-Effekts in einer Vielzahl molekularer Kationen bei. Beispielsweise hat die Analyse der rotationsaufgelösten PFI-ZEKE-Photoelektronenspektren von Benzol ergeben, dass die Minima auf der Potentialenergiefläche von $C_6H_6^+$, das einem $E \otimes e$ -JT-Effekt unterliegt, einer D_{2h} -Geometrie mit zwei spitzen C-C-C-Winkeln entsprechen, obwohl die rovibronischen Photoionisationsauswahlregeln in der $D_{6h}(M)$ -Molekülsymmetriegruppe behandelt werden können.^[12,13]

Der $E \otimes e$ -JT-Effekt ist am besten verstanden, und seine Auswirkungen sind wohlbekannt.^[1,14–18] Deutlich weniger ist über andere Fälle bekannt, insbesondere für Moleküle höherer Symmetrie, in denen die elektronischen Zustände dreifach oder mehr entartet sind.^[19] Dies liegt hauptsächlich an einem Mangel an hochaufgelösten spektroskopischen Daten, die eine Bestimmung der Struktur und Dynamik solcher Spezies erlauben würden.

Dieser Aufsatz fasst neue experimentelle und theoretische Fortschritte beim Verständnis des JT-Effekts in hochsymmetrischen Molekülen zusammen. Es wird gezeigt, wie rotationsaufgelöste Photoelektronenspektroskopie die Untersuchung von molekularen Kationen ermöglicht, die infolge eines JT- oder PJT-Effekts in ihrem elektronischen Grundzustand nicht starr sind. Wir führen außerdem einen gruppentheoretischen Formalismus ein, der die Zuordnung und Deutung der experimentellen Ergebnisse ermöglicht.

Die Experimente beruhen auf der Kombination der PFI-ZEKE-Photoelektronenspektroskopie (pulsed-field-ionization zero-kinetic-energy)^[20,21] mit Doppelresonanzanregung durch infrarote, sichtbare und ultraviolette Strahlung. Diese Kombination war für die Zuordnung der komplexen Spektren notwendig, da die theoretischen Grundlagen dafür zu Beginn dieser Arbeit nicht vorhanden waren. Im Rahmen der in diesem Aufsatz zusammengefassten Untersuchungen wurde deshalb eine Methode entwickelt, die die Voraussage der rovibronischen Symmetrien und der erlaubten Übergänge in JT-aktiven Molekülen ermöglicht. Die Methode beruht auf quantenchemischen Ab-initio-Rechnungen und den molekularen Symmetriegruppen,^[22] die zur Beschreibung nicht-starrer Systeme notwendig sind. Die Ab-initio-Rechnungen

werden zur Voraussage der Minimumenergiestruktur verwendet. Symmetriekorrelationen zwischen der molekularen Symmetriegruppe und der Punktgruppe der verzerrten Minimumenergiestruktur dienen anschließend der Vorhersage aller rovibronischen Niveaus und deren Symmetrie.

Für diesen Aufsatz haben wir das Methan- und das Cyclopentadienylkation als Beispielsysteme ausgewählt: Das Methankation, weil es das erste Beispiel für einen JT-Effekt in einem dreifach entarteten elektronischen Zustand ist, dessen Auswirkungen bis auf das Niveau der Rotationsstruktur charakterisiert wurden; das Cyclopentadienylkation, weil es ein prototypisches System zur Untersuchung des Wechselspiels zwischen dem PJT-Effekt und der Antiaromatizität ist. Das Methankation ist eines der einfachsten Systeme, die einem $T \otimes (e+t_2)$ -JT-Effekt unterliegen, und das Cyclopentadienylkation weist eine komplexe Wechselwirkung zwischen PJT- und JT-Effekten auf. Beide Radikalkationen sind von grundlegender Bedeutung für die Chemie und die Molekülphysik, jedoch wurde zuvor keines von beiden mit ausreichender Genauigkeit analysiert, um strukturelle und dynamische Information zu gewinnen. Der Grund dafür liegt hauptsächlich in der Schwierigkeit, ausreichende Konzentrationen dieser geladenen Teilchen für eine hochauflösende spektroskopische Untersuchung zu produzieren.

Abschnitt 2 fasst die theoretischen Methoden zur Beschreibung der JT- und PJT-Effekte zusammen, mit einem Schwerpunkt auf der Gruppentheorie und ihren Anwendungen auf das Methan- und Cyclopentadienylkation. Abschnitt 3 beschreibt die experimentellen Methoden, insbesondere die Doppelresonanzanregungssequenzen, die in der Zuordnung der rovibronischen Struktur der Photoelektronenspektren verwendet wurden. In Abschnitt 4 wird die Energieniveaustruktur von CH_4^+ und $C_5H_5^+$ beschrieben und interpretiert. Abschnitt 5 beschreibt zwei besondere Phänomene, die in isotopensubstituierten JT-aktiven Molekülen vorkommen: Isomerie und Chiralität. Abschnitt 6 diskutiert die Anwendung der gruppentheoretischen Methode auf andere Systeme, die keinem JT-Effekt unterliegen. Der letzte Abschnitt enthält eine kurze Zusammenfassung und einen Ausblick.



Hans Jakob Wörner, geboren 1981 in Freiburg, studierte Chemie an der ETH Lausanne und der ETH Zürich (Diplom 2003). Er promovierte 2007 bei Prof. F. Merkt über hochauflösende Photoionisations- und Photoelektronenspektroskopie mit Schwerpunkt auf Nicht-Born-Oppenheimer-Effekten in molekularen Kationen. Seine Arbeit wurde mit der ETH-Medaille für hervorragende Dissertationen ausgezeichnet. Es folgte ein Postdoktorat bei Dr. C. Jungen an der Université de Paris-Sud in Orsay (theoretische Beschreibung molekularer Rydberg-Zustände). Seit 2007 forscht er in der Arbeitsgruppe von Prof. P. Corkum am NRC in Ottawa an neuen spektroskopischen Methoden mit Attosekunden-Zeitauflösung.



Frédéric Merkt studierte Chemie an der ETH Zürich (Abschluss 1988) und promovierte 1992 an der Cambridge University, England, bei Prof. T. P. Softley über die Erzeugung und spektroskopische Anwendung von VUV-Laserstrahlung. Es folgten Postdoktorate bei Dr. P. M. Guyon an der Université de Paris-Sud in Orsay (1992) und bei Prof. R. N. Zare an der Stanford University (1993–1994). Nach einer Zwischenstation an der Oxford University, wo er als Junior Research Fellow am St. John's College arbeitete, kehrte er 1995 auf eine Assistenzprofessur an die ETH Zürich zurück, wo er seit 1999 ordentlicher Professor für Physikalische Chemie ist. Zu seinen Auszeichnungen gehören der Latsis-Preis (1999), der Alfred-Werner-Preis und der Akademiepreis der Berlin-Brandenburgischen Akademie der Wissenschaften (2004).

2. Theoretische Betrachtungen

2.1. Vibronische Kopplung und molekulare Symmetrie

Der Hamilton-Operator eines mehratomigen Moleküls unter Vernachlässigung der Spins ist durch Gleichung (1) gegeben:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{el.}}(\vec{r}) + \hat{H}_{\text{nuc.}}(\vec{Q}) + \hat{V}(\vec{r}, \vec{Q}) \quad (1)$$

$\hat{H}_{\text{el.}}(\vec{r})$ ist der elektronische Teil des Operators, der aus der kinetischen Energie der Elektronen und deren elektrostatischen Wechselwirkungen besteht, $\hat{H}_{\text{nuc.}}(\vec{Q})$ der kinetische Energieoperator der Kerne und $\hat{V}(\vec{r}, \vec{Q})$ der Potentialenergieoperator, der die Wechselwirkung der Elektronen und Kerne und die Kernabstoßung darstellt. In den üblichen Behandlungen des JT-Effekts (siehe Lit. [1, 2, 17, 23]) wird $\hat{V}(\vec{r}, \vec{Q})$ in eine Taylor-Reihe kleiner Auslenkungen der Kerne von einer Referenzgeometrie \vec{Q}_0 maximaler Symmetrie entwickelt [Gl. (2)], wobei Q_i die symmetrisierten Auslenkungs koordinaten (bzw. Schwingungsmoden) sind.

$$\hat{V}(\vec{r}, \vec{Q}) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\partial^k \hat{V}}{\partial Q_i^k} \right)_0 Q_i^k \quad (2)$$

In Gleichung (2), so wie im ganzen Aufsatz, werden alle Terme vernachlässigt, die gemischte Ableitungen in zwei oder mehr Koordinaten beinhalten (bilineare Kopplung und Kopplungen höherer Ordnungen).

Werden nur die zwei ersten Terme der Taylor-Reihe $\hat{V}(\vec{r}, \vec{Q}^0)$ beibehalten, kann der elektronische Teil der Schrödinger-Gleichung mit starren Kernen in der Referenzgeometrie gelöst werden [Gl. (3)], was einen Satz von Energien ε'_i und diabatischen elektronischen Wellenfunktionen $|\phi_i(\vec{r})\rangle$ ergibt.

$$\left[\hat{H}_{\text{el.}} + \hat{V}(\vec{r}, \vec{Q}^0) \right] |\phi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon'_i |\phi_i(\vec{r})\rangle \quad (3)$$

Die allgemeine Lösung der Schrödinger-Gleichung für die Bewegung der Kerne kann als Summe von elektronischen Funktionen ausgedrückt werden [Gl. (4)], wobei die Koeffizienten $\chi_i(\vec{Q})$ Funktionen der Kernkoordinaten sind.

$$\Psi(\vec{r}, \vec{Q}) = \sum_i \chi_i(\vec{Q}) |\phi_i(\vec{r})\rangle \quad (4)$$

Die Aufstellung der Schrödinger-Gleichung, die dem Hamilton-Operator von Gleichung (1) entspricht, in der Basis der diabatischen elektronischen Wellenfunktionen $|\phi_i(\vec{r})\rangle$ ergibt ein System von gekoppelten Gleichungen [Gl. (5)], wobei die Koeffizienten W_{ij} die Elemente der vibronischen Wechselwirkungsmatrix sind [Gl. (6)]^[1] und $\varepsilon_i(\vec{Q})$ die Eigenenergie der diabatischen elektronischen Funktion aus Gleichung (3) bei der Geometrie \vec{Q} ist.

$$\left[\hat{H}_{\text{nuc.}} + \varepsilon_i(\vec{Q}) + W_{ii}(\vec{Q}) \right] \chi_i(\vec{Q}) + \sum_{j \neq i} W_{ij} \chi_j(\vec{Q}) = E \chi_i(\vec{Q}) \quad (5)$$

$$W(\vec{r}, \vec{Q}) = V(\vec{r}, \vec{Q}) - V(\vec{r}, \vec{Q}^0) \quad (6)$$

Falls die vibronischen Wechselwirkungen vernachlässigt werden können, vereinfachen sich die gekoppelten Gleichungen (5) zu einem Satz unabhängiger Gleichungen für jeden elektronischen Zustand, was auch als Born-Oppenheimer(BO)-Näherung bekannt ist. Falls dies nicht der Fall ist, wird die Separation unmöglich, und die Lösung der gekoppelten Gleichungen (5) wird erforderlich.

Die Lösung eines bestimmten Problems vibronischer Kopplung wird durch die Ausnützung der molekularen Symmetrie beträchtlich vereinfacht. Der Operator in Gleichung (3) und insbesondere der Potentialenergieoperator in Gleichung (2) sind invariant unter allen Operationen der molekularen Symmetriegruppe des Moleküls.^[22] Eine Schwingungs mode der Symmetrie Γ_v kann zwei elektronische Zustände mit irreduziblen Darstellungen Γ_A und Γ_B nur dann in der Ordnung k in Gleichung (2) miteinander koppeln, wenn die Bedingung (7) erfüllt ist.

$$\Gamma_A \otimes \Gamma_B \supseteq [\Gamma_v]^k \quad (7)$$

Hierbei ist $[\Gamma_v]^k$ die symmetrische k -te Potenz der irreduziblen Darstellung der Schwingungs mode v . Die entsprechende Schwingung wird dann als „aktiv“ bezeichnet.

Eine vibronische Kopplung zwischen den verschiedenen Komponenten eines entarteten elektronischen Zustandes der irreduziblen Darstellung $\Gamma_{\text{el.ent.}}$ (entsprechend dem JT-Effekt), ist entlang einer Schwingungs mode v erlaubt, wenn die Bedingung (8) erfüllt ist:

$$[\Gamma_{\text{el.ent.}}]^2 \supseteq [\Gamma_v]^k \quad (8)$$

Andererseits ist die Kopplung zwischen einem entarteten Zustand ($\Gamma_{\text{el.ent.}}$) und einem nicht-entarteten Zustand ($\Gamma_{\text{el.n.ent.}}$) (der PJT-Effekt) entlang einer Schwingungs mode v nur erlaubt, wenn die Bedingung (9) erfüllt ist:

$$\Gamma_{\text{el.ent.}} \otimes \Gamma_{\text{el.n.ent.}} \supseteq [\Gamma_v]^k \quad (9)$$

Nach der Identifizierung der JT- und PJT-aktiven Schwingungsmoden wird der vibronische Hamilton-Operator in der Basis der diabatischen elektronischen Zustände [siehe Gl. (3)] aufgestellt. Die aktiven Moden werden durch ihre irreduzible Darstellung Γ_v und, im Falle einer entarteten Darstellung, ihre Komponenten γ dargestellt. Der Anteil der kinetischen Energie des Hamilton-Operators für die Kernbewegung ist durch Gleichung (10) gegeben, wobei μ_v die reduzierte Masse der Schwingungs mode ist.

$$\hat{H}_{\text{kin}} = \sum_v -\frac{\hbar^2}{2\mu_v} \frac{\partial^2}{\partial Q_v^2} \mathbf{1} \quad (10)$$

Der Potentialenergieterm bis zur zweiten Ordnung ist durch Gleichung (11) gegeben, wobei V_v und K_v die linearen und quadratischen Kopplungskonstanten sind und ω_v die Schwingungsfrequenz der Mode v ist. $\mathbf{C}_{v\gamma}$ ist eine Matrix von Clebsch-Gordon-Koeffizienten, die in der Literatur tabelliert sind.^[24, 25]

$$V(\vec{Q}) = \sum_{\nu_j} \left(\frac{1}{2} \mu_{\nu_j} \omega_{\nu_j}^2 Q_{\nu_j}^2 \mathbf{1} + V_{\nu_j} Q_{\nu_j} \mathbf{C}_{\nu_j} + K_{\nu_j} Q_{\nu_j}^2 \mathbf{1} \right) \quad (11)$$

Adiabatische Potentialenergieflächen $E(\vec{Q})$ und elektronische Zustandsvektoren $|a(\vec{Q})\rangle$ ergeben sich aus der Lösung von Gleichung (12).

$$V(\vec{Q})|a(\vec{Q})\rangle = E(\vec{Q})|a(\vec{Q})\rangle \quad (12)$$

Diese Größen liefern ein einfaches Bild einer vibronischen Kopplung, das die wesentlichen Aspekte von Symmetrie und Topologie beinhaltet.

Der Vergleich mit experimentell beobachteten Energieniveaus bedarf jedoch der Lösung des gekoppelten Elektronen-Schwingungs-Problems, das im Allgemeinen sehr kompliziert ist. Üblicherweise wird das Problem in einer direkten Produktbasis aus diabatischen elektronischen Funktionen und harmonischen Schwingungsfunktionen dargestellt.^[5,15,17] Die Schwingungsbasis wird so lange erweitert, bis Konvergenz erreicht ist. Die Größe der erforderlichen Matrizen nimmt mit dem Wert der JT-Stabilisierungsenergie und der Anzahl aktiver Moden sehr schnell zu. Trotz effizienter Algorithmen für die iterative Diagonalisierung (wie z.B. dem Lanczos-Algorithmus^[26]), kann nur eine kleine Zahl von Moden gleichzeitig behandelt werden, falls die Stabilisierungsenergie groß ist. Dieses Verfahren wurde in dieser Arbeit auf die Analyse der Spektren des Cyclopentadienylkations angewendet. Der tiefstliegende Singulettzustand unterliegt einer PJT-Stabilisierungsenergie von ca. 5000 cm⁻¹, die von vier doppelt entarteten Schwingungsmoden verursacht wird. Das Methankation besitzt eine Stabilisierungsenergie von ca. 12000 cm⁻¹, die von zwei dreifach entarteten und einer doppelt entarteten Mode stammt. In letzterem Fall stellt die Lösung des gekoppelten Problems eine große Herausforderung dar, weshalb eine vereinfachte Methode gewählt wurde, die auf einem effektiven Hamilton-Operator und der Ausnutzung der molekularen Symmetrie beruht.

2.2. Die Rolle von Ab-initio-Rechnungen bei der Aufklärung von JT-Problemen

Herkömmliche quantenchemische Ab-initio-Rechnungen werden, wie in Gleichung (3) beschrieben, für eine starre Konfiguration der Kerne unter Verwendung der BO-Näherung durchgeführt. Da der JT-Effekt von der Kopplung zwischen elektronischen und Kernfreiheitsgraden herrührt, ist es gerechtfertigt, den Nutzen von Ab-initio-Rechnungen gemäß Gleichung (3) für das Verständnis eines JT-Problems zu hinterfragen.

Ab-initio-Rechnungen können die Minimumenergiegeometrie eines JT-Moleküls und die Potentialenergie, um welche die Struktur stabilisiert ist (die JT-Stabilisierungsenergie), voraussagen. Diese Parameter, sowie die Durchschneidungen der Potentialenergieflächen, sind heutzutage spezialisierten Ab-initio-Methoden zugänglich, die ebenfalls die JT-Kopplungskonstanten vorhersagen können (siehe z. B.

Lit. [27]). Diese Größen sind wesentliche Parameter für das Verständnis des JT-Effekts eines Moleküls, reichen im Allgemeinen jedoch nicht aus, um die gekoppelte Kern-Elektronen-Dynamik und die Struktur der rovibronischen Niveaus eines Moleküls vorherzusagen. In Molekülen, die eine hohe Permutationssymmetrie haben, führt der JT-Effekt zur Existenz mehrerer äquivalenter Minima auf der Potentialenergiefläche. Falls diese Minima durch geringe energetische Barrieren voneinander getrennt sind, treten Bewegungen großer Amplitude auf, die zu einer komplexen Energieniveaustuktur führen. In diesem Aufsatz werden Ab-initio-Rechnungen zur Voraussage molekularer Minimumenergiegeometrien und Gruppentheorie zur Voraussage rovibronischer Quantenzustände verwendet.

Die genaueste Lösung des gekoppelten vibronischen Problems wird durch den in Abschnitt 2.1 illustrierten Formalismus erreicht. Dieser liefert eine komplette Lösung des vibronischen Problems für beliebige Energien, einschließlich der Regionen, wo sich die Energieflächen schneiden und die BO-Näherung zusammenbricht. Im Falle des Methankations, das eine JT-Stabilisierungsenergie von ca. 1.5 eV aufweist, ist diese Prozedur zu aufwendig, weshalb es einer einfacheren Lösung bedarf. Wenn die JT-Stabilisierungsenergie groß ist, dient die BO-Näherung in der Nähe der Potentialenergie-minima als gute Näherung. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass sich der Charakter der adiabatischen elektronischen Wellenfunktion von einem äquivalenten Minimum zum nächsten ändert. Diese Eigenschaft kann durch eine geometrische (oder topologische) Phase beschrieben werden,^[28] die die Energieniveaustuktur des Moleküls beeinflusst. Im Falle des E \otimes e-JT-Effekts invertiert die geometrische Phase die Reihenfolge der tiefstliegenden vibronischen Niveaus von A unterhalb E zu E unterhalb A.^[9] Im Falle des T₂(\otimes (e+t₂))-Effekts ändert die geometrische Phase nicht nur die Reihenfolge, sondern auch die Entartung der vibronischen Niveaus von A, F₂, E zu F₂, F₁.^{[*,][29]}

2.3. Jahn-Teller-Effekte in Diradikalen der Konfiguration e²

Diradikale, die zwei Elektronen in einem entarteten Orbital aufweisen, bilden eine wichtige Klasse von Molekülen, zu der unter anderem die „antiaromatischen“ Moleküle gehören. Die einfachsten Vertreter dieser Klasse sind das Cyclopropenylanion, Cyclobutadien und das Cyclopentadienylkation. Im Folgenden wird kurz auf die Theorie vibronischer Kopplungen dieser Systeme eingegangen, wobei die symmetriebedingten Vereinfachungen hervorgehoben werden. Auf der linken Seite von Abbildung 1 ist die energetische Reihenfolge der a₂'', e₁'- und e₂'-Molekülorbitale von C₅H₅⁺ in Form eines Frost-Musulin-Diagramms dargestellt. In den D_{nh}(M)-Symmetriegruppen mit ungeradem n führt die Konfiguration (a₂'')²(e₁')² zu den drei elektronischen Zuständen ³A₂', ¹E₂' und ¹A₁', die auf der rechten Seite abgebildet sind. Die

[*] Die für den JT-Effekt gebräuchlichen Symbole für dreifach entartete elektronische Zustände und Schwingungsmoden sind in der Literatur oft T bzw. t, anstelle der empfohlenen Symbole F bzw. f, die in diesem Aufsatz verwendet werden.

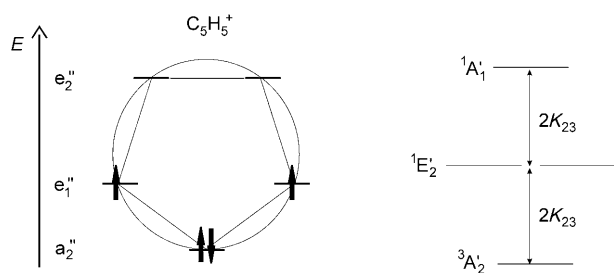


Abbildung 1. Links: Frost-Musulin-Diagramm der stabilsten elektronischen Konfiguration des Cyclopentadienylkations; rechts: energetische Reihenfolge der entsprechenden elektronischen Zustände in D_{5h} -Symmetrie. K_{23} ist das Austauschintegral (siehe Text; Wiedergabe nach Lit. [23]).

Hartree-Fock-Energien dieser Zustände sind $2h + J_{23} - K_{23}$, $2h + J_{23} + K_{23}$ bzw. $2h + J_{22} + K_{23}$, wobei h , J_{ij} und K_{ij} die Einelektronen-Orbitalenergie, das Coulombintegral bzw. das Austauschintegral darstellen. Die Indizes entsprechen den π -Molekülorbitalen in der Reihenfolge zunehmender Energien^[30] (die Symmetrie des Systems bedingt $J_{22} - J_{23} = 2K_{23}$).

Werden Spin-Bahn-Wechselwirkungen und vibronische Kopplung zu höherliegenden Triplettzuständen vernachlässigt, unterliegt der ${}^3A_2'$ -Grundzustand von $C_5H_5^+$ keiner vibronischen Kopplung. Der tiefstliegende Singulettzustand ${}^1E_2'$ ist entartet, unterliegt jedoch einem linearen JT-Effekt entlang der e_1' -Moden und einem quadratischen JT-Effekt entlang der e_2' - und e_2'' -Moden. Die e_2' -Moden induzieren auch einen linearen PJT-Effekt zwischen dem ${}^1E_2'$ - und dem ${}^1A_1'$ -Zustand. Diese Ergebnisse und solche für Kopplungen höherer Ordnung sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Symmetrien der JT-aktiven Schwingungsmoden in einem Zustand der elektronischen Symmetrie E_2' und der PJT-aktiven Schwingungsmoden, die einen Zustand der elektronischen Symmetrie E_2' mit einem Zustand der Symmetrie A_1' in einem Molekül der $D_{5h}(M)$ -Gruppe koppeln (bis zur dritten Ordnung).

JT-Aktivität in E_2'		PJT-Aktivität $E_2' \leftrightarrow A_1'$	
Ordnung	Γ_{vib}	Ordnung	Γ_{vib}
1	e_1'	1	e_2'
2	e_2', e_2''	2	e_1', e_1''
3	e_1', e_2''	3	e_1', e_2''

Der Hamilton-Operator wird am einfachsten in einer diabatischen elektronischen Basis aufgestellt. Unter Verwendung komplexer Basisfunktionen für den E-Zustand und Beschränkung auf lineare Kopplungsterme kann die Matrix H des Hamilton-Operators als Gleichung (13) aufgestellt werden:^[31]

$$H = H^{\text{PJT}} + H^{\text{JT}} \quad (13)$$

Hierbei ist

$$H^{\text{PJT}} = h_0^{\text{PJT}} \mathbf{1} + \begin{pmatrix} E_E & 0 & \sum_j \lambda_j r_j e^{i\phi_j} \\ 0 & E_E & \sum_j \lambda_j r_j e^{-i\phi_j} \\ \text{H.k.} & \text{H.k.} & E_A \end{pmatrix} \quad (14)$$

und

$$H^{\text{JT}} = h_0^{\text{JT}} \mathbf{1} + \begin{pmatrix} 0 & \sum_n g_n \rho_n e^{-i\theta_n} & 0 \\ \text{H.k.} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (15)$$

Die entarteten Schwingungsmoden werden durch zylindrische massengewichtete Normalkoordinaten r_j , ϕ_j bzw. ρ_n , θ_n beschrieben, deren Beziehung zu den kartesischen Koordinaten x_j und y_j (x_n und y_n) in den Abbildungen 2 und 3 illustriert ist. Die beiden ersten Terme in Gleichung (13) stellen die PJT- und JT-Wechselwirkungen dar (H.k. steht für „Hermitesch konjugiert“), mit linearen Kopplungskonstanten λ_j bzw. g_n . Die Indizes j und n bezeichnen die PJT- bzw. JT-aktiven Moden.

Die Operatoren h_0^{PJT} und h_0^{JT} in den Gleichungen (14) und (15) haben die Form von Gleichung (16) bzw. (17).

$$h_0^{\text{PJT}} = \sum_j \frac{\omega_j}{2} \left(-\frac{1}{r_j} \frac{\partial}{\partial r_j} r_j \frac{\partial}{\partial r_j} - \frac{1}{r_j^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi_j^2} + r_j^2 \right) \quad (16)$$

$$h_0^{\text{JT}} = \sum_n \frac{\omega_n}{2} \left(-\frac{1}{\rho_n} \frac{\partial}{\partial \rho_n} \rho_n \frac{\partial}{\partial \rho_n} - \frac{1}{\rho_n^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta_n^2} + \rho_n^2 \right) \quad (17)$$

Die adiabatischen Potentialflächen haben eine einfache Erscheinung, wenn nur entweder die JT- oder die PJT-Auslenkungen betrachtet werden. Im Falle einer einzelnen JT-aktiven Mode mit den zylindrischen Koordinaten (ρ, θ) ergibt sich ein charakteristisches Potential für den E-Zustand [Gl. (18)], das in Abbildung 2 dargestellt ist.

$$V_{E^\pm}(\rho, \theta) = V_{E^\pm}(\rho) = V_{E^\pm}(0) + \frac{\omega_{\text{JT}}}{2} \rho^2 \pm g\rho \quad (18)$$

Im Falle einer einzelnen PJT-aktiven Mode mit den zylindrischen Koordinaten (r, ϕ) stoßen sich zwei Flächen gegenseitig ab, während die dritte unverändert bleibt. Unter der Annahme identischer Schwingungsfrequenzen in den A- und

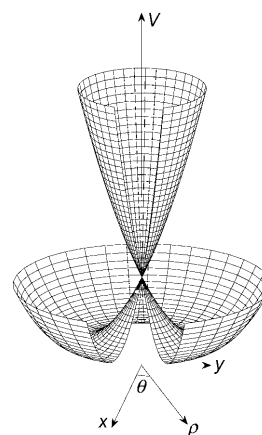


Abbildung 2. Adiabatische Potentialenergiefläche eines zweifach entarteten elektronischen Zustandes, der einem linearen JT-Effekt in einer einzigen zweifach entarteten Schwingungsmoden unterliegt [siehe Gl. (18)]. Die für die Berechnung der Potentialfläche verwendeten Parameter sind $\omega_{\text{JT}} = 800 \text{ cm}^{-1}$ und $g = 500 \text{ cm}^{-1}$.

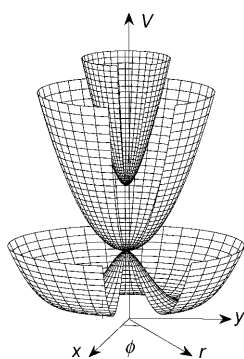


Abbildung 3. Adiabatische Potentialenergiefläche eines zweifach entarteten elektronischen Zustandes (E), der einem linearen PJT-Effekt in einer einzigen zweifach entarteten Schwingungsmode mit einem nicht-entarteten elektronischen Zustand (A) unterliegt [siehe Gl. (19a–c)]. Die für die Berechnung der Potentialflächen verwendeten Parameter sind $\omega_{\text{PJT}} = 800 \text{ cm}^{-1}$, $V_{\text{A}}(0) - V_{\text{E}}(0) = 5600 \text{ cm}^{-1}$ und $\lambda = 2400 \text{ cm}^{-1}$.

E-Zuständen ergeben sich die Potentialflächen gemäß Gleichungen (19a–c), die in Abbildung 3 dargestellt sind.

$$V_{\text{A}}(r, \phi) = V_{\text{A}}(r) = \frac{V_{\text{E}}(0) + V_{\text{A}}(0)}{2} + \frac{\omega_{\text{PJT}}}{2} r^2 + \sqrt{\left[\frac{V_{\text{A}}(0) - V_{\text{E}}(0)}{2} \right]^2 + 2\lambda^2 r^2} \quad (19a)$$

$$V_{\text{E}_y}(r, \phi) = V_{\text{E}_y}(r) = V_{\text{E}}(0) + \frac{\omega_{\text{PJT}}}{2} r^2 \quad (19b)$$

$$V_{\text{E}_x}(r, \phi) = V_{\text{E}_x}(r) = \frac{V_{\text{E}}(0) + V_{\text{A}}(0)}{2} + \frac{\omega_{\text{PJT}}}{2} r^2 - \sqrt{\left[\frac{V_{\text{A}}(0) - V_{\text{E}}(0)}{2} \right]^2 + 2\lambda^2 r^2} \quad (19c)$$

Sowohl JT- wie auch PJT-Effekte heben die elektronische Entartung im ${}^1\text{E}'_2$ -Zustand auf, jedoch unterscheidet sich die Art der Symmetriebrechung, wie aus Abbildung 4 ersichtlich ist. Sowohl e'_1 - als auch e'_2 -Moden haben zwei Komponenten e'_x und e'_y . Eine Verzerrung entlang einer e'_x -Komponente erhält die C_{2v} -Symmetrie, während eine Verzerrung entlang einer e'_y -Komponente die Symmetrie auf C_s erniedrigt. Eine Verzerrung von D_{5h} - zu C_{2v} -Symmetrie spaltet den ${}^1\text{E}'_2$ -Zu-

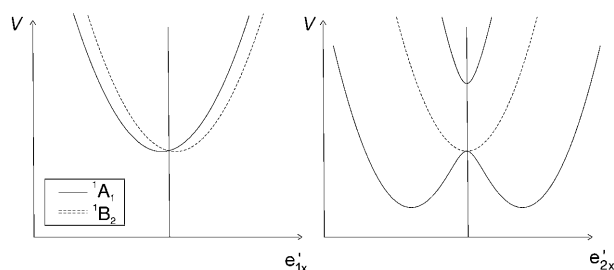


Abbildung 4. Adiabatische Potentialflächen für den JT-Effekt (links) und den PJT-Effekt in den ${}^1\text{E}'_2$ - und ${}^1\text{A}'_1$ -Zuständen (rechts) des Cyclopentadienylkations. Die gewählten Achsen sind die x-Komponenten der effektiven e'_1 - und e'_2 -Moden, die den D_{5h} -Punkt (durch die senkrechte Linie markiert) mit den entsprechenden Minima verknüpfen. Beide Moden erhalten C_{2v} -Symmetrie, was eine Zuordnung der elektronischen Symmetrien ermöglicht. Die elektronischen Symmetrien in der D_{5h} -Gruppe sind am symmetrischen Punkt angegeben.

stand in zwei Komponenten der Symmetrie ${}^1\text{A}_1$ und ${}^1\text{B}_2$ auf (durchgezogene bzw. gestrichelte Linie in Abbildung 4). Im Falle eines linearen JT-Effekts ist die Steigung der Potentialflächen am D_{5h} -symmetrischen Punkt ungleich null, und deshalb kehrt sich ihre energetische Reihenfolge um, wenn das Vorzeichen der Verzerrungskordinate geändert wird. Im Falle eines quadratischen JT- oder PJT-Effekts verschwindet die Steigung der adiabatischen elektronischen Flächen am Punkt höchster Symmetrie, und die energetische Reihenfolge der Zustände ist unabhängig vom Vorzeichen der Verzerrungskordinate. Im hier betrachteten Fall ist die tieferliegende Komponente totalsymmetrisch (${}^1\text{A}_1$ in C_{2v}), während die höherliegende Komponente ${}^1\text{B}_2$ -Symmetrie hat.

Der lineare JT-Effekt in einem elektronischen Zustand, der zwei Elektronen in zwei entarteten Orbitalen aufweist (Konfiguration e^2) verschwindet, wenn Konfigurationswechselwirkungen vernachlässigt werden.^[32] Die Kopplungskonstanten der drei e'_1 -Moden im ${}^1\text{E}'_2$ -Zustand sind in der Tat sehr klein.^[33,34] Der lineare PJT-Effekt in den vier e'_2 -symmetrischen Moden ist jedoch sehr stark und führt zu einem tiefen Graben in der tiefstliegenden adiabatischen Potentialfläche, wie aus Abbildung 3 ersichtlich ist. Die Verzerrung des Moleküls ändert sich entlang dieses Grabens oder Minimumenergiepfades kontinuierlich, wie in Abbildung 5a dargestellt ist. Abbildung 5b illustriert die geometrische und elektronische Struktur des Moleküls für die beiden möglichen Verzerrungsrichtungen entlang einer e'_{2x} -Mode, die zu den beiden Minima führt. Eine bemerkenswerte Eigenschaft ist die durch die molekulare Symmetrie erzwungene Abwesenheit von quadratischer PJT-Kopplung in den e'_2 -Moden (siehe Tabelle 1), die eine freie Pseudorotation des Moleküls entlang dem kreisrunden Minimumenergiepfad von Abbildung 3 ermöglicht (der zugleich dem Kreis in Abbildung 5a) entspricht). Die vibronische Wellenfunktion des tiefsten Singulettzustands ist demzufolge vollkommen über diesen Pseudorotationspfad delokalisiert.

2.4. Der Jahn-Teller-Effekt in einem dreifach entarteten elektronischen Zustand

Dreifach entartete elektronische Zustände kommen in hochsymmetrischen Molekülen mit ungepaarten Elektronen vor, beispielsweise in CH_4^+ , P_4^+ oder Übergangsmetallkomplexen. Der JT-Effekt, der aus der Elektronenkonfiguration t^1 (oder t^5) hervorgeht, ist sehr komplex und ist u. a. in Lit. [24] theoretisch untersucht worden. In einem dreifach entarteten elektronischen Zustand sind die doppelt und dreifach entarteten Schwingungsmode (e und f) JT-aktiv (Tabelle 2). Eine Verzerrung entlang einer Schwingungsmode der Symmetrie e führt zu einer tetragonalen Minimumenergiegeometrie, während eine Verzerrung entlang einer f-Mode zu einer trigonalen Geometrie führt. Falls die JT-Aktivität auf lineare Terme beschränkt wird, sind dies die einzigen möglichen Minima, auch wenn beide Moden gleichzeitig aktiv sind.

Nur wenn quadratische JT-Aktivität existiert, entsteht eine neue Art von Minima mit niedrigerer Symmetrie. Diese Situation, die auf das Methankation zutrifft, ist in den Abbildungen 6 und 7 illustriert. Die tetraedrische Geometrie

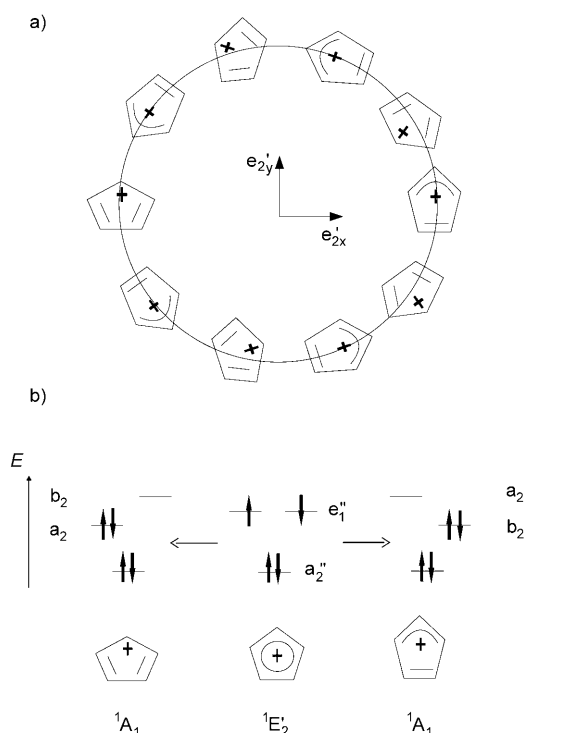


Abbildung 5. a) Minimumenergie-Pseudorotationspfad im tiefsten Singulettzustand des Cyclopentadienylkations. Eine Verzerrung entlang e_{2x}' erhält C_{2v} -Symmetrie und bringt das Molekül entweder zur Allyl- oder zur Dienstruktur. Unter Vernachlässigung vibronischer Kopplungselemente dritter und höherer Ordnungen ist der dargestellte Pfad isoenergetisch. b) Elektronische Konfigurationen des \bar{a}^+1E_2' -Zustands in der D_{5h} -Geometrie (Mitte) und der verzerrten Dien- und Allylstrukturen (links bzw. rechts). Die Reihenfolge der molekularen a_2 - und b_1 -Orbitale, die aus dem entarteten e_1'' -Orbital hervorgehen, ist in den Dien- (links) und Allylstrukturen (rechts) entgegengesetzt (Wiedergabe nach Lit. [34]).

Tabelle 2: Symmetrien der JT-aktiven Schwingungsmoden in einem Zustand der elektronischen Symmetrie F_2 für ein Molekül der $T_d(M)$ -Gruppe (bis zur dritten Ordnung).

Ordnung	JT-Aktivität in F_2	Γ_{vib}
1	f_2	e, f_2
2	f_2	e, f_2
3	e	e, f_2

entspricht einer dreifach entarteten konischen Durchschneidung. Wenn das Molekül entlang den beiden f_2 -Moden verzerrt wird, kann es entweder die Struktur $C_{3v}(\text{II})$ oder $C_{3v}(\text{I})$ erreichen, die in Abbildung 7 dargestellt sind. Die $C_{3v}(\text{II})$ -Struktur zeigt eine kurze und drei lange C-H-Bindungen und einen doppelt entarteten Grundzustand (2E in $C_{3v}(\text{M})$), der einer zweifachen konischen Durchschneidung entspricht, sowie einen nicht-entarteten ersten angeregten elektronischen Zustand (2A_1 in $C_{3v}(\text{M})$). Die $C_{3v}(\text{I})$ -Struktur zeigt eine lange und drei kurze C-H-Bindungen und einen nicht-entarteten elektronischen Grundzustand (2A_1 in $C_{3v}(\text{M})$) sowie einen doppelt entarteten ersten angeregten elektronischen

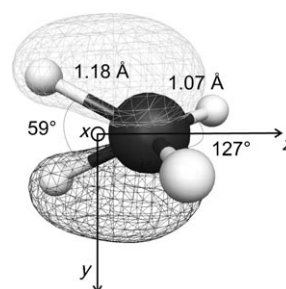


Abbildung 6. Gleichgewichtsgeometrie von CH_4^+ , Struktur des höchstliegenden einfach besetzten Molekülorbitals am globalen Minimum des Potentialfläche auf dem UMP2/cc-pVDZ-Niveau der Ab-initio-Theorie und Trägheitshauptachsen. Die Struktur weist C_{2v} -Geometrie auf, und die HCH-Bindungswinkel und C-H-Bindungslängen sind angegeben.

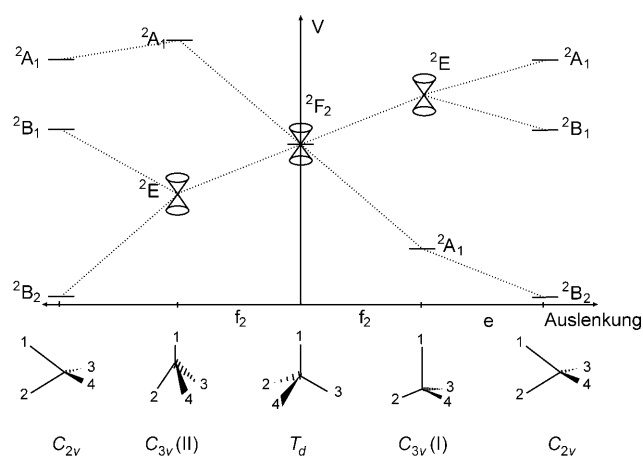


Abbildung 7. Diagramm der drei Potentialflächen des Methankations, die aus dessen 2F_2 -Grundzustand durch den JT-Effekt hervorgehen. Die vertikale Achse repräsentiert die elektronische Potentialenergie und die horizontale Achse die effektive Auslenkungscoordinate der angegebenen Symmetrie. Im unteren Teil sind die Strukturen der dargestellten stationären Punkte mit ihren Punktgruppen dargestellt.

Zustand (2E in $C_{3v}(\text{M})$). Zusätzliche Verzerrungen entlang der e -Moden führen zu der C_{2v} -Minimumenergiestruktur, die in Abbildung 6 dargestellt ist. Diese zeigt zwei lange C-H-Bindungen, die einen kleinen Winkel aufspannen (ca. 60°) und zwei kurze C-H-Bindungen, die einen großen Winkel (ca. 127°) bilden.

Die Gesamtstabilisierungsenergie beträgt ungefähr 12000 cm^{-1} .^[35–37] Die Anzahl äquivalenter Strukturen einer bestimmten Symmetrie wird durch das Verhältnis der Ordnung der kompletten Kern-Permutations-Inversionsgruppe (KKPI-Gruppe) des Moleküls zur Ordnung der Punktgruppe der Struktur bestimmt. Die KKPI-Gruppe von CH_4^+ hat die Ordnung 48, weshalb jede der beiden in Abbildung 7 dargestellten C_{3v} -Geometrien acht äquivalenten Strukturen entspricht. Für die D_{2d} -Geometrie sind es dementsprechend sechs und für die C_{2v} -Geometrie zwölf äquivalente Strukturen. Die zwölf möglichen C_{2v} -Strukturen gliedern sich in zwei Sätze von sechs paarweise spiegelbildlichen Strukturen.^[35] Einer dieser Sätze ist in Abbildung 8 dargestellt, zusammen

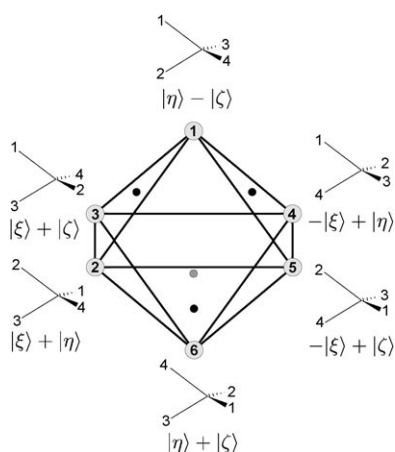


Abbildung 8. Topologische Darstellung der Verknüpfungen der sechs äquivalenten Minimumenergiestrukturen von CH_4^+ mit C_{2v} -Symmetrie. Die Eckpunkte stellen die C_{2v} -Minima dar und die Kanten die äquivalenten Pseudorotationstunnelpfade, die die Minima über tiefliegende C_s -Übergangszustände miteinander verknüpfen. Vier Flächen des Oktaeders entsprechen einer C_{3v} -Struktur mit einem entarteten Grundzustand (Struktur $C_{3v}(\text{III})$ in Abbildung 7, mit einem Punkt markiert), die anderen vier entsprechen einer C_{3v} -Geometrie mit einem nicht-entarteten Grundzustand (Struktur $C_{3v}(\text{I})$ in Abbildung 7). Die adiabatische elektronische Wellenfunktion $|n\rangle$ ist unterhalb jeder Struktur in Form einer Linearkombination dreier diabatischer Basisfunktionen angegeben ($|\xi\rangle$, $|\eta\rangle$, $|\zeta\rangle$), die in der T_d -Geometrie definiert sind.

mit den adiabatischen elektronischen Funktionen eines jeden Minimums, ausgedrückt als Linearkombination der drei diabatischen elektronischen Funktionen $|\eta\rangle$, $|\xi\rangle$, und $|\zeta\rangle$.

Die sehr große Stabilisierungsenergie und der achtdimensionale Raum der JT-aktiven Schwingungsmoden verunmöglichen gegenwärtig eine vollständige vibronische Rechnung, wie sie in Abschnitt 2.3 beschrieben wurde. Die Betrachtung der Eigenschaften der Potentialflächen führt jedoch zu bedeutenden Vereinfachungen. Äquivalente Minima sind durch relativ niedrige Barrieren voneinander getrennt, die eine Tunnelbewegung von einem Minimum zum nächsten ermöglichen. Im Folgenden wird ein Tunnelformalismus zur Beschreibung dieser Bewegung großer Amplitude hergeleitet und zur Voraussage der rovibronischen Energieniveaus und deren Symmetrie verwendet.

Die Höhe der Barriere zwischen zwei enantiomeren C_{2v} -Strukturen beträgt 5100 cm^{-1} auf dem UMP2/cc-pVDZ-Niveau einer quantenchemischen Ab-initio-Rechnung (4700 cm^{-1} mit harmonischer Nullpunktsenergiekorrektur). Die Barrierrhöhe zwischen zwei C_{2v} -Strukturen in Abbildung 8 beträgt 1010 cm^{-1} und nur 410 cm^{-1} nach Nullpunktskorrektur (obwohl eine harmonische Nullpunktskorrektur für eine flache Potentialfläche fraglich ist). Die Bewegung, die zwei enantiomere Strukturen ineinander überführt, wird auch als Stereomutation des Methankations bezeichnet.^[38,39] Die entsprechenden Aufspaltungen betragen weniger als 10^{-7} cm^{-1} und können mit unserer experimentellen Auflösung von 0.2 cm^{-1} nicht beobachtet werden. Die Bewegung, welche die Minima eines Satzes von sechs Strukturen miteinander verknüpft, entspricht einer zyklischen Permutation von drei Wasserstoffatomen, die auch als Pseudorotation bezeichnet wird. Die geringe Barriere für diese

Bewegung hat zur Folge, dass die entsprechenden Aufspaltungen beobachtbar sind. Eine Betrachtung der Abbildung 8 ergibt, dass die erlaubten PI-Operationen den Typen E, (123), (12)(34), (12)* und (1234)* entsprechen, die die $T_d(\text{M})$ -Gruppe bilden.^[22] Die in Lit. [40] verwendete Symmetriegruppe enthält Operationen der Typen E, (123), (12)(34), (12) und (1234), was inkorrekt ist, weil die letzten beiden Operationen einer ungeraden Zahl von Permutationen und deshalb einer Umwandlung von Enantiomeren entsprechen.

Eine Tunnelbewegung zwischen den sechs Strukturen, die in Abbildung 8 dargestellt sind, wird praktischerweise durch eine Matrixdarstellung in einer direkten Produktbasis beschrieben [Gl. (20)], wobei $|n\rangle$ der adiabatische elektronische Zustandsvektor im n -ten Potentialminimum ist (wie unterhalb jeder Struktur in Abbildung 8 dargestellt) und χ_n die Funktion des Schwingungsgrundzustands, die im n -ten Potentialminimum lokalisiert ist.

$$\phi_n = |n\rangle|\chi_n\rangle \quad (20)$$

Wird der Überlapp zwischen den Schwingungs-Basisfunktionen vernachlässigt, lässt sich der Schwingungsoperator für die tiefstliegende Potentialfläche \hat{H}_{vib} im Matrixform darstellen [Gl. (21)], wobei $\sigma = 1/2\langle\chi_1|\hat{H}_{\text{vib}}|\chi_2\rangle$ und $\langle\chi_1|\hat{H}_{\text{vib}}|\chi_1\rangle = 0$.

$$\mathbf{H}_{\text{vib}} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma & -\sigma & \sigma & -\sigma & 0 \\ \sigma & 0 & \sigma & 0 & -\sigma & \sigma \\ -\sigma & \sigma & 0 & -\sigma & 0 & \sigma \\ \sigma & 0 & -\sigma & 0 & \sigma & \sigma \\ -\sigma & -\sigma & 0 & \sigma & 0 & \sigma \\ 0 & \sigma & \sigma & \sigma & \sigma & 0 \end{pmatrix} \quad (21)$$

Die Tunneleigenzustände von CH_4^+ werden durch Diagonalisierung von \mathbf{H}_{vib} erhalten und bilden zwei Sätze von dreifach entarteten Niveaus mit den Eigenwerten E_{F_1} und E_{F_2} [Gl. (22)], die durch die Tunnelaufspaltung $\delta = 4|\sigma|$ voneinander getrennt sind (σ ist negativ).

$$\begin{aligned} E_{F_2} &= +2\sigma \\ E_{F_1} &= -2\sigma \end{aligned} \quad (22)$$

Der Index bezeichnet die irreduzible Darstellung der vibronischen Wellenfunktion in der $T_d(\text{M})$ -Gruppe. Die hohe Permutationssymmetrie von CH_4^+ bedingt die Gleichheit aller Matrixelemente $\langle\chi_i|\hat{H}_{\text{vib}}|\chi_i\rangle$ und aller Tunnelemente $\langle\chi_i|\hat{H}_{\text{vib}}|\chi_j\rangle$. Jede Komponente der dreifach entarteten vibronischen Wellenfunktionen weist Amplituden in vier der sechs Minima auf.^[41]

Die vibronischen Grundzustandswellenfunktionen sowohl des Cyclopentadienylkations wie auch des Methankations sind über Bereiche der Potentialflächen delokalisiert, die unterschiedlichen, aber äquivalenten molekularen Strukturen entsprechen. Gruppentheoretische Methoden können zur Voraussage der Symmetrien der vibronischen Wellenfunktionen verwendet werden. Zuerst wird die Barriere zwischen äquivalenten Minima als unendlich hoch angenommen, und die Symmetrie der vibronischen Wellen-

funktion wird lokal bestimmt. Da das Molekül in diesem Fall starr ist und sich im Schwingungsgrundzustand befindet, muss es in der Punktgruppe der verzerrten Struktur klassifiziert werden; die vibronische Symmetrie ist der elektronischen gleich. Die vibronische Symmetrie ist daher im Falle von $\text{CH}_4^+ \text{B}_2$, wie aus der Struktur des einfach besetzten Molekülorbitals in Abbildung 6 ersichtlich ist. Zur Bestimmung der Symmetrie wurde die Charaktertafel in Lit. [42] verwendet. Die Berücksichtigung der Tunnelbewegungen verlangt, dass die vibronischen Symmetrien in der KKPI- oder MS-Gruppe klassifiziert werden. Sie können durch Korrelation der irreduziblen Darstellungen von C_{2v} zu $T_d(M)$ erhalten werden. B_2 wird dabei zu $F_2 \oplus F_1$, was im Einklang mit dem Ergebnis der Diagonalisierung der Tunnelmatrix in Gleichung (21) ist. Die vibronischen Symmetrien der partiell deuterierten Methankationen können analog hergeleitet werden, wie im Abschnitt 5.1 illustriert wird.

3. Experimentelle Methoden

Die direkte spektroskopische Untersuchung molekularer Kationen ist eine Herausforderung. Die Abstoßung molekularer Ionen in der Gasphase beschränkt ihre Konzentration auf maximal 10^{10} cm^{-3} und bewirkt eine unerwünschte Doppler-Verbreiterung der Übergänge. Zusätzlich sind die Methoden, die üblicherweise für die Erzeugung der Kationen eingesetzt werden (Elektronenstoßionisation, Entladungen usw.), weder chemisch noch zustandsselektiv, was die Isolierung der relevanten spektralen Strukturen aus den experimentellen Daten bedeutend erschwert.

In der Photoelektronenspektroskopie hingegen wird die Energieniveaustuktur des Kations ausgehend vom neutralen Grundzustand des Moleküls bestimmt. Neutrale Moleküle können effizient und chemisch selektiv erzeugt werden, und die Verwendung von Überschallexpansionen zur Abkühlung der internen Freiheitsgrade ermöglichen eine ausschließliche Besetzung der tiefsten Niveaus. Außerdem können die Photoionisationsübergänge zu spezifischen Zuständen des Ions durch Detektion der Elektronen mit fast 100-prozentiger Effizienz beobachtet werden.

In der PFI-ZEKE-Photoelektronenspektroskopie werden Elektronen, die durch die elektrische Feldionisation sehr hoher Rydberg-Zustände (Hauptquantenzahl $n \approx 300$) entstehen, als Funktion der Wellenzahl einer abstimmbaren Lichtquelle detektiert.^[20,21,43,44] Die in einem PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum beobachteten Linien liegen unmittelbar unterhalb der Ionisationsschwellen und entsprechen deshalb den relativen Positionen der ionischen Niveaus. Die feldfreien Ionisationsschwellen werden durch Anwendung einer Feldionisationskorrektur erhalten.^[45]

Der experimentelle Aufbau ist in Lit. [37] beschrieben worden. Die neutralen Moleküle in einem Überschallstrahl werden innerhalb eines zylindrischen Stapels von Metallplatten durch einen Laserstrahl angeregt. Für Photoionisationsmessungen werden die erzeugten Ionen durch Anlegen eines gepulsten elektrischen Feldes in Richtung eines aus Mikrokanalplatten bestehenden Detektors extrahiert, wo sie massenaufgelöst detektiert werden. In PFI-ZEKE-Experi-

menten wurde eine elektrische Feldpulssequenz bestehend aus einem um $3 \mu\text{s}$ gegenüber der Photoanregung verzögerten Diskriminierungspuls von $+0.05 \text{ V cm}^{-1}$ und einem Detektionspuls von -0.2 V cm^{-1} verwendet, was eine spektrale Auflösung von etwa 0.3 cm^{-1} ergibt.

Verschiedene Doppelresonanzverfahren wurden zur Vereinfachung der PFI-ZEKE-Photoelektronenspektren und zur experimentellen Zuordnung der rovibronischen Symmetrien der beobachteten kationischen Zustände eingesetzt. Die resonanzverstärkten Zweiphotonen-Anregungs- und -Ionisationsexperimente wurden mithilfe zweier abstimmbarer Laserlichtquellen durchgeführt. Die Laserstrahlen breiteten sich in entgegengesetzter Richtung aus und kreuzten den Molekülstrahl unter rechten Winkeln. Durch Abstimmung des ersten Lasers bei einer festgehaltenen Wellenzahl des zweiten Lasers konnten Spektren des Zwischenzustands aufgezeichnet werden. PFI-ZEKE-Spektren ausgehend von einem ausgewählten Rotations-Schwingungs-Niveau des Zwischenzustands wurden durch Festhalten des ersten Lasers bei der entsprechenden spektralen Position und Abstimmung des zweiten Lasers aufgenommen.

Für die experimentelle Zuordnung der Kernspin- und rovibronischen Symmetrien sind zwei experimentelle Methoden entwickelt worden. Die erste Methode, die wir ZEKE-Dip-Spektroskopie nennen (in Analogie zur Ion-Dip-Spektroskopie^[46]), wurde zur Zuordnung der Symmetrien der rovibronischen Zustände des Methankations eingesetzt. Dabei wurde die Vakuum-UV (VUV)-Frequenz auf der Position einer bestimmten Linie im Einphotonen-PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum festgehalten, während die Abnahme des Photoelektronensignals bei spezifischen Frequenzen des Infrarotlasers beobachtet wurde. Die ausgewählten Infrarotfrequenzen entsprachen Rotations-Schwingungs-Übergängen der ν_3 - bzw. $2\nu_3$ -Banden des neutralen Methans. Eine Abnahme des Photoelektronensignals bedeutete dabei, dass die Infrarot- und VUV-Photoelektronenübergänge ein gemeinsames unteres Niveau besaßen, das durch Vergleich mit dem bekannten IR-Spektrum von CH_4 ^[47] zugeordnet werden konnte. Die zweite Methode bestand darin, die IR-Frequenz auf der Position spezifischer Linien im IR-Spektrum von neutralem Methan festzuhalten und die VUV-Frequenz durch die verschiedenen Ionisationsschwellen abzustimmen. Mit diesen beiden Methoden konnten den meisten Linien im PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum Kernspinsymmetrien zugeordnet werden (wobei die Erhaltung der Kernspinsymmetrie in der Photoionisation angenommen wurde).

Die Untersuchung des Cyclopentadienylkations erforderte die Erzeugung des Cyclopentadienylradikals unter Bedingungen, die mit der PFI-ZEKE-Spektroskopie kompatibel sind. Eine solche Quelle ist kürzlich entwickelt worden.^[48] Die Cyclopentadienylradikale wurden durch Photolyse von Cyclopentadien bei 248 nm (KrF-Excimer-Laser, Lambda Physik, CompEx) innerhalb einer Quarzkapillare, die am Ende einer gepulsten Düse befestigt wurde, erzeugt^[34,48,49] und in der Überschallexpansion auf Rotationstemperaturen von ca. 8 K gekühlt. Der Überschallstrahl wurde durch einen Skimmer kollimiert und kreuzte danach den VUV-Laserstrahl in der Photoionisationsregion unter rechten Winkeln.

Das Cyclopentadien war durch Destillation von Dicyclopentadien erzeugt und bis zur Verwendung bei -78°C aufbewahrt worden. Die Durchleitung von Helium unter 5 bar Druck beförderte das Cyclopentadien in das Düsenreservoir.

4. Vergleich mit experimentellen Daten

Die in Abschnitt 2 vorgestellten theoretischen Betrachtungen zeigen, wie JT- und PJT-Effekte die Potentialenergie von Kernkonfigurationen mit verminderter Symmetrie absenken. In CH_4^+ und C_5H_5^+ sowie ihren deuterierten Isotopologen treten äquivalente Minima auf, die durch geringe bis verschwindende Barrieren voneinander getrennt sind. Hochsymmetrische Moleküle, die einem JT-Effekt unterliegen, bewegen sich daher meistens durch mehrere äquivalente verzerrte Geometrien, was zu komplexen Spektren führt. In diesem Abschnitt erläutern wir die spektroskopischen Merkmale dieser sich aus dem JT-Effekt ergebenden Bewegungen großer Amplitude. Die spektroskopischen Experimente dienen der Bestimmung der gequantelten Niveaustruktur der molekularen Kationen und der Zuordnung der zugehörigen Kernspinsymmetrien, die über die Struktur und Dynamik des Moleküls Auskunft geben.

4.1. Cyclopentadienylkation

Vor unseren Untersuchungen durch PFI-ZEKE-Photoelektronenspektroskopie^[34,49] war das Cyclopentadienylkation lediglich durch Elektronenspinresonanz in der kondensierten Phase studiert worden.^[50] Die in unseren Experimenten eingesetzten Anregungsschemata sind in Abbildung 9 dargestellt. Direkte Einphotonenanregung im VUV ausgehend vom \tilde{X}^2E_1' -Grundzustand des Cyclopentadienylradikals ermöglichte die Aufzeichnung des PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrums des Grundzustands des Cyclopentadienylkations.^[49] Das Spektrum wird vom Übergang zum Schwingungsgrundzustand des Kations dominiert. Da die JT-Verzerrung des elektronischen $^2E_1'$ -Grundzustands des Radikals relativ gering ist, weist diese Beobachtung darauf hin, dass der \tilde{X}^3A_2' -Grundzustand des Kations nicht signifikant von einer D_{5h} -symmetrischen Struktur abweicht.

Ein zweites Anregungsschema wurde für die Untersuchung der höherliegenden elektronisch angeregten Zustände verwendet. Zweiphotonenresonante ($1 + 1'$)-Anregung durch verschiedene Schwingungszustände des elektronisch angeregten \tilde{A}^2A_2'' -Zustands des Radikals führt zu einer dichten Abfolge von Schwingungszuständen des Kations, die ca. 1500 cm^{-1} oberhalb des gemessenen Ursprungs des $^3A_2'$ -Zustands beginnt.^[49] Die Abbildungen 10 a und b zeigen die PFI-ZEKE-Photoelektronenspektren von C_5H_5 bzw. C_5D_5 , die nach Anregung durch den Schwingungsgrundzustand des $^2A_2''$ -Zustands des Radikals aufgezeichnet wurden. Der senkrechte Pfeil in Abbildung 10 entspricht den Positionen, an denen die Ursprungsbande des $^3A_2'$ -Zustands in den Einphotonen-PFI-ZEKE-Experimenten beobachtet wurde.^[49] Der Ursprung des $\tilde{X}^+ \leftarrow \tilde{X}$ -Photoelektronenbandensystems wurde in den Zweiphotonenexperimenten nicht beobachtet. Hingegen

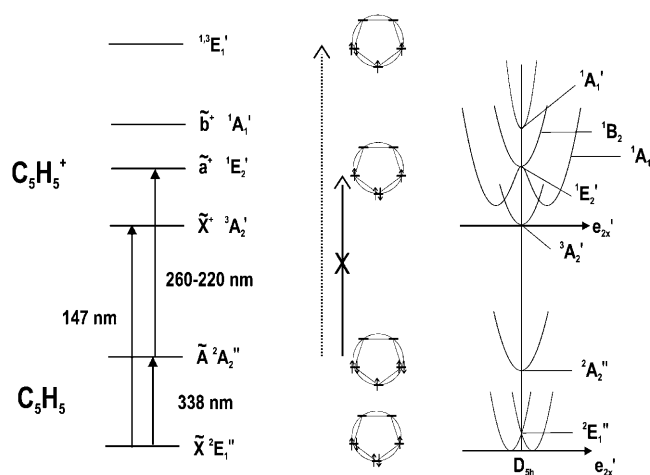


Abbildung 9. Ein- und Zweiphotonen-Anregungsschemata, die zur Aufzeichnung der Photoionisations- und PFI-ZEKE-Photoelektronenspektren des Cyclopentadienylradikals eingesetzt wurden. Die Positionen der tiefliegenden elektronischen Zustände des Cyclopentadienylradikals und des Cyclopentadienylkations sind mit den zugehörigen spektroskopischen und Symmetriesymbolen auf der linken Seite der Abbildung durch waagrechte Linien angegeben. Die dominierende Elektronenkonfiguration der π -Molekülorbitale, aus der die elektronischen Zustände hervorgehen, sind schematisch in der mittleren Spalte der Abbildung dargestellt. Die rechte Seite zeigt Schnitte durch die Potentialflächen der elektronischen Zustände entlang Schwingungsmoden der Symmetrie e_2' (Wiedergabe nach Lit. [34]).

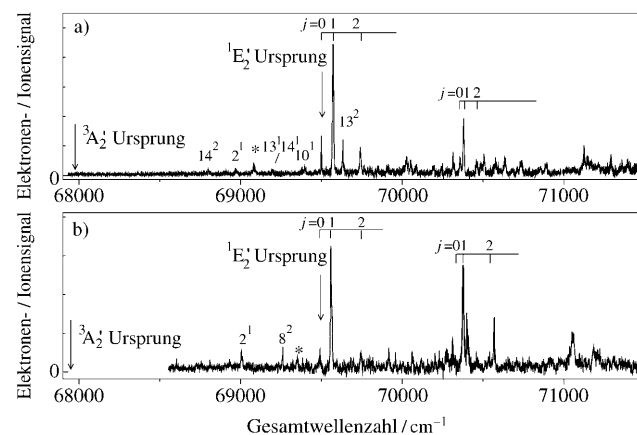


Abbildung 10. Über das schwingungslose Niveau des \tilde{A}^2A_2'' -Zustands aufgenommene, zweiphotonenresonante PFI-ZEKE-Photoelektronenspektren von a) C_5H_5 und b) C_5D_5 . Die senkrechten Pfeile markieren die Positionen der adiabatischen Ionisationsschwellen, die der Bildung des \tilde{X}^3A_2' -Zustands bzw. der tieferliegenden Komponente des \tilde{a}^+1E_2' -Zustands entsprechen. Die horizontale Achse entspricht der Summe der Wellenzahlen beider Laser. Angeregte Schwingungsniveaus des \tilde{X}^3A_2' -Zustands sind in der Notation $(\nu_i)^j$ angegeben, während die Pseudorotationsniveaus der tieferliegenden Komponenten des \tilde{a}^+1E_2' -Zustands mithilfe des vibronischen Drehimpulses j zugeordnet sind (Wiedergabe nach Lit. [34]).

wurden mehrere schwingungsangeregte Zustände beobachtet: 14^2 , 2^1 , 13^1 , 14^1 , 10^1 und 13^2 in C_5H_5^+ sowie 2^1 und 8^2 in C_5D_5^+ . Bei einer Gesamtwellenzahl von ca. 69500 cm^{-1} wird der Ursprung des $\tilde{a}^+1E_2' \leftarrow \tilde{X}$ -Bandensystems in beiden Molekülen als eine schwache (mit dem Symbol „ $j=0$ “ gekennzeichnete) Linie beobachtet, der sich unmittelbar eine we-

sentlich intensivere Linie ($j = 1$) und weitere schwache Linien anschließen. Eine zweite ähnliche Gruppe von Linien wird bei höheren Wellenzahlen um 70400 cm^{-1} beobachtet. Die Linien dieser zwei Progressionen werden mit der Quantenzahl j gekennzeichnet, die den vibronischen Drehimpuls darstellt.^[34] Die Progression bei höheren Wellenzahlen wird dem angeregten Schwingungsniveau mit einem Anregungsquant entlang des Radius des kreisförmigen Grabens zugeordnet (siehe Abbildung 3). Der Energieabstand zwischen den beiden tiefsten Linien der beiden Progressionen beträgt nur 71 cm^{-1} in C_5H_5^+ und 70 cm^{-1} in C_5D_5^+ , was auf eine sehr starke PJT-Verzerrung (siehe Abbildung 3) und die damit verbundene freie Pseudorotation des Kerngerüsts (siehe Abbildung 5) hinweist. Gemäß Abschnitt 2.3 wird in der Tat erwartet, dass die Bewegung entlang des Grabens in der tiefsten Potentialfläche in Abbildung 3 barrierefrei ist. Die experimentellen Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass die Energie der gequantelten Zustände dieser Bewegung proportional zu j^2 ist, wobei die vibronische Drehimpulsquantenzahl ganzzahlige Werte annimmt ($j = 0, 1, 2, \dots$). Im Falle einer starken JT-Verzerrung ist die Energie der Niveaus ebenfalls proportional zu j^2 , jedoch mit halbganzzahligen Werten von j ($j = 1/2, 3/2, \dots$) (siehe auch Lit. [9–11]). Die Zuordnung der in Abbildung 10 dargestellten Spektren beruhte auf quantenchemischen Ab-initio-Rechnungen, vibronischen Kopplungsrechnungen und rotationsaufgelösten Messungen.^[34]

Die unerwartete Intensitätsverteilung folgt aus der Tatsache, dass der Photoionisationsübergang vom ${}^2\text{A}_2''$ -Zustand zum ${}^1\text{E}_2'$ -Zustand des Kations verboten ist, da er formal einen Zweielektronenübergang darstellt (siehe Abbildung 9). Die erlaubten Photoionisationsübergänge ausgehend vom ${}^2\text{A}_2''$ -Zustand führen zu den ${}^1\text{E}_1'$ - und ${}^3\text{E}_1'$ -Zuständen mit der Konfiguration $((a_2'')^1(e_1')^3(e_2'')^0)$. Gemäß Gleichung (7) koppeln Schwingungsmoden der Symmetrien $e_1' \otimes e_2' = e_1' + e_2'$ den ${}^1\text{E}_1'$ -Zustand der oben genannten Konfiguration mit dem ${}^1\text{E}_2'$ -Zustand. Die e_2' -Moden, die die starke PJT-Verzerrung verursachen, führen also auch zu einer Herzberg-Teller-Intensitätsübertragung, welche die Beobachtung der Übergänge zum ${}^1\text{E}_2'$ -Zustand ermöglicht. Dieser Mechanismus verleiht vor allem den vibronischen Niveaus der Symmetrien e_1' oder e_2' mit $j > 0$ Intensität, nicht jedoch dem $j = 0$ -Niveau, das die vibronische Symmetrie a_1' aufweist.^[34]

Unsere Untersuchungen des Cyclopentadienylkations mit hochauflösender Photoelektronenspektroskopie ergeben das folgende Gesamtbild der Struktur und Dynamik dieses prototypischen Moleküls: Der Grundzustand hat die Symmetrie ${}^3\text{A}_2'$ und entspricht einer Gleichgewichtsstruktur, die D_{5h} -Symmetrie hat. Dieses Ergebnis widerspricht der naiven Erwartung, dass ein antiaromatisches Molekül in seinem elektronischen Grundzustand ungleiche C-C-Bindungslängen aufweist. Der erste angeregte elektronische Zustand hat die Symmetrie ${}^1\text{E}_2'$. Er unterliegt einer starken PJT-Wechselwirkung mit dem nächsthöheren Singulettzustand der ${}^1\text{A}_1'$ -Symmetrie, die seine tiefere Komponente um ca. 4000 cm^{-1} stabilisiert. Die adiabatische Potentialfläche der tieferliegenden Komponente des ${}^1\text{E}_2'$ -Zustands weist daher einen tiefen Graben auf (wie in Abbildung 3 dargestellt), der eine freie Pseudorotation ermöglicht. Im Cyclopentadienylkation führt

der PJT-Effekt daher zu einer vollständigen Delokalisierung der Kernwellenfunktion.

Diese Einsicht ermöglicht eine präzise Beschreibung der Auswirkungen der Antiaromatizität auf die Molekülstruktur und -dynamik. Der Triplettzustand, der aus der stabilsten elektronischen Konfiguration (e^2) hervorgeht, unterliegt keiner Verzerrung, da er nicht-entartet ist und keine weiteren Triplettzustände aus derselben Konfiguration hervorgehen. Daher sind in diesem Zustand alle C-C-Bindungen gleich lang. Die drei Singulettzustände (ein A'_1 -Zustand und die zwei Komponenten des E'_2 -Zustands) können einer durch PJT-Wechselwirkungen hervorgerufenen Verzerrung zu Geometrien mit ungleichen C-C-Bindungslängen unterliegen (siehe Abbildung 5). Die entsprechende Stabilisierung kann ausreichen, um einen Singulettzustand unter den Triplettzustand abzusenken, wie dies beim Cyclobutadien der Fall ist.^[51,52] Im Cyclopentadienylkation hingegen reicht die Stabilisierungsenergie nicht aus, um den Singulettzustand unter den Triplettzustand abzusenken, was zu einem nicht-verzerrten Triplettgrundzustand führt. Die chemische Intuition von ungleichen C-C-Bindungslängen in antiaromatischen Elektronenkonfigurationen lässt sich daher nur auf den tiefsten Singulettzustand dieser Moleküle anwenden. In diesem Zustand verzerrt C_5H_5^+ zu einer Dien- und einer Allylstruktur (siehe Abbildung 5b), woraus eine Lokalisierung der Elektronen- und eine Delokalisierung der Kernwellenfunktionen folgt. Der PJT-Effekt lässt sich deshalb als ein Mechanismus interpretieren, der das Molekül verwendet, um die ungünstige antiaromatische elektronische Struktur zu vermeiden.

4.2. Das Methankation

Das Einphotonen-PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum von Methan ist in Abbildung 11 dargestellt (oberste Spur). Trotz ihrer scheinbaren Einfachheit ist die Rotationsstruktur dieses Spektrums nach seiner ersten Beobachtung im Jahr 1999^[53] lange unzugeordnet geblieben. Eine experimentelle Zuordnung der Kernspinsymmetrien mithilfe eines IR-VUV-Doppelresonanzexperiments hat erst vor kurzem eine Zuordnung des Spektrums und die Charakterisierung der dynamischen Auswirkungen des JT-Effekts in CH_4^+ ermöglicht.^[29,41]

Die experimentelle Prozedur wurde in Abschnitt 3 beschrieben und bestand aus zwei komplementären Methoden. In der ersten Methode wurde der VUV-Laser auf einer ausgewählten Linie im PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum festgehalten, während der IR-Laser einen Rotationsübergang im Grundzustand des neutralen Methans sättigte. Eine Abnahme des PFI-ZEKE-Photoelektronensignals wies darauf hin, dass die beiden Übergänge einen gemeinsamen Ausgangszustand, nämlich den tieferen Zustand des IR-Übergangs, hatten. Diese Methode erlaubte die Zuordnung des Rotationszustands im Grundzustand von Methan (angegeben als Symmetriesymbol über den Linien im obersten Spektrum von Abbildung 11), von dem der PFI-ZEKE-Photoelektronenübergang ausging. Die zweite Methode bestand in der Anregung eines spezifischen Rotationszustands eines schwingungsangeregten Zustands des

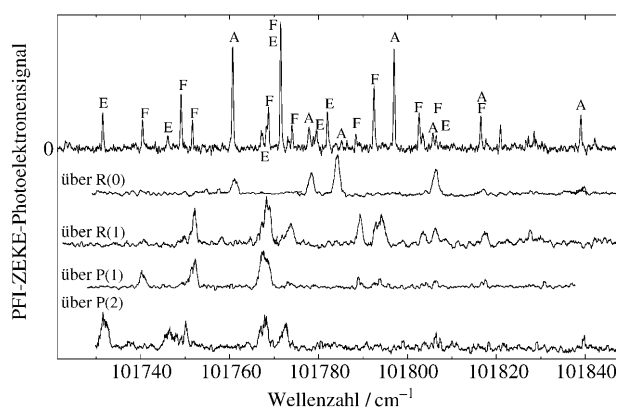


Abbildung 11. Oberste Spur: Mit elektrischen Feldpuls von $+86 \text{ mVcm}^{-1}$ und -138 mVcm^{-1} erhaltenes Einphotonen-PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum von CH_4 in der Region der adiabatischen Ionisationsschwelle. Untere Spuren: Über ausgewählte Rotationsniveaus der ν_3 -Fundamentalen mit elektrischen Feldpuls von $+17 \text{ mVcm}^{-1}$ und -860 mVcm^{-1} aufgezeichnete Zweiphotonen-IR + VUV-PFI-ZEKE-Photoelektronenspektren von CH_4 . Die verwendete Rotationslinie des Schwingungsübergangs zum Zwischenzustand ist oberhalb des Spektrums angegeben. Die Buchstaben A, E und F entsprechen den experimentell bestimmten Kernspinsymmetrien (A_1 , E oder F_2 ; Wiedergabe nach Lit. [41]).

neutralen Moleküls und der Aufzeichnung der PFI-ZEKE-Photoelektronenspektren ausgehend von diesem ausgewählten Niveau.

$^{12}\text{CH}_4$ und $^{12}\text{CH}_4^+$ haben drei Kernspinisomere mit den Symmetrien A_1 (meta, $I=2$), E (para, $I=0$) und F_2 (ortho, $I=1$) in $T_d(M)$.^[54,55] Metamethan weist Niveaus der rovibronischen Symmetrien A_1 oder A_2 auf, Paramethan Niveaus der Symmetrie E und Orthomethan Niveaus der Symmetrie F_1 oder F_2 . Bei der tiefen Temperatur der Überschallexpansion sind lediglich die drei tiefsten Rotationsniveaus des vibronischen Grundzustands des neutralen Moleküls besetzt, was den Rotationsdrehimpulsquantenzahlen bzw. Kernspinsymmetrien $J=0$ (A_1), $J=1$ (F_2) und $J=2$ (E) entspricht. Da elektrische Dipolübergänge nur Niveaus derselben Kernspinsymmetrie miteinander verknüpfen, erlaubt die Identifizierung des Anfangszustands des PFI-ZEKE-Photoelektronenübergangs die Zuordnung der Kernspinsymmetrie im Kation, die ihrerseits die rovibronische Symmetrie bis auf den Index festlegt (A_1 und A_2 sowie F_1 und F_2 werden nicht voneinander unterschieden). Im Falle einer resonanten Zweiphotonenanregung kann der erste Übergang nur Niveaus derselben Kernspinsymmetrie wie der Anfangszustand besetzen, weshalb das gleiche Prinzip zur Anwendung kommt.

Die Spektren, die durch resonante Zweiphotonenanregung erhalten wurden, sind in den vier unteren Spuren von Abbildung 11 dargestellt. Die Zuordnung des Anfangszustands ermöglicht die Konstruktion eines absoluten Energieniveauschemas des Kations (aufgeschlüsselt nach Kernspinsymmetrien) und dessen Vergleich mit Rechnungen. Das Ergebnis ist in Abbildung 12 dargestellt. Das linke Diagramm (Abbildung 12a) zeigt die experimentell bestimmten Niveaupositionen bezüglich des neutralen rovibronischen

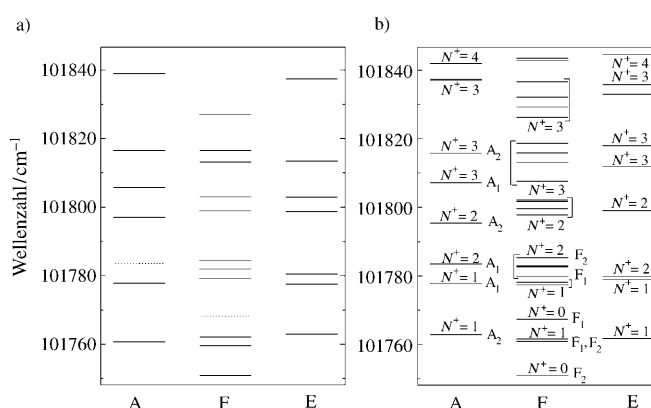


Abbildung 12. Vergleich der experimentell bestimmten Energieniveaustruktur von CH_4^+ (a) mit den Eigenwerten eines Tunnelrotations-Hamilton-Operators (b) (siehe Lit. [29]). Die Wellenzahlen sind bezüglich des Grundzustands von CH_4 definiert (Wiedergabe nach Lit. [41]).

Grundzustands und das rechte Diagramm (Abbildung 12b) die Ergebnisse einer Rechnung mit einem effektiven Tunnelrotations-Hamilton-Operator.^[29,41] Die beobachteten und berechneten Energieniveaus der Symmetrien A und E stimmen bis zu $N^+=3$ überein. Die Rechnungen sagen mehr Niveaus mit F-Symmetrie voraus als tatsächlich beobachtet wurden, jedoch entspricht die Häufung der berechneten Niveaus der beobachteten. Es ist möglich, dass wegen der Auflösungs- und Empfindlichkeitsgrenzen des Experiments nicht alle F-Niveaus beobachtet werden konnten. Die anpassbaren Parameter im Modell-Hamilton-Operator aus Lit. [29,41] sind 1) die drei Rotationskonstanten ($A = 6.40(13)$, $B = 5.55(9)$, $C = 4.03(6) \text{ cm}^{-1}$), die im Wesentlichen den Rotationskonstanten der verzerrten C_{2v} -Struktur des Potentialminimums entsprechen, 2) die Tunnelaufspaltung ($\delta = 4|\sigma| = 16.4(40) \text{ cm}^{-1}$), die in Gleichung (22) definiert wurde, und 3) die Ionisationsenergie $E_I/(hc) = 101752(15) \text{ cm}^{-1}$. Der Vergleich zwischen den experimentell bestimmten und berechneten Energien zeigt, dass der effektive Tunnelrotations-Hamilton-Operator die wesentlichen Aspekte der Moleküldynamik beschreibt und den Jahn-Teller-Effekt korrekt wiedergibt. Die Struktur und Dynamik des Grundzustands von CH_4^+ lassen sich also durch eine Tunnelbewegung großer Amplitude zwischen äquivalenten C_{2v} -symmetrischen Minima beschreiben. Der $N^+=0$ -Grundzustand von CH_4^+ ist ein Tunneldoublett dreifach entarteter Niveaus. Das tiefste Niveau hat die Kernspinsymmetrie F_2 (und auch die rovibronische Symmetrie F_2), wie aus den in Abschnitt 2.4 vorgestellten theoretischen Betrachtungen folgt.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen des Methankations mit hochauflösender Photoelektronenspektroskopie führen zum Schluss, dass das Methankation im Grundzustand eine dynamische Struktur aufweist. Der JT-Effekt verursacht eine Verzerrung des Moleküls von der tetraedrischen zu einer Struktur mit C_{2v} -Symmetrie. Anstelle eines einzelnen Minimums existieren zwei enantiomere Sätze von je sechs äquivalenten Minima. Das Molekül hat daher eine hochflexible Struktur, die aus einer auf der Pikosekundenzeitskala statt-

findenden Tunnelbewegung zwischen den Strukturen jedes Satzes hervorgeht. Die Reihenfolge der Tunnelniveaus, F_2 unter F_1 , ist für den JT-Effekt in einem dreifach entarteten elektronischen Zustand charakteristisch und folgt aus dem Effekt der geometrischen Phase.^[29] Die Niveaustuktur des Tunnelns zwischen sechs äquivalenten Minima auf einer nicht-entarteten elektronischen Fläche (wie im Falle eines PJT-Effekts mit einem nicht-entarteten tieferliegenden Zustand) wäre A_1, F_2, E .

In Abwesenheit des JT-Effekts hätte CH_4^+ eine starre tetraedrische Struktur und das Elektronenloch in der Valenzschale wäre über drei äquivalente Molekülorbitale der Symmetrie f_2 (ausgerichtet entlang der drei C_2 -Achsen des Moleküls) delokalisiert. Der JT-Effekt führt zu einer Lokalisierung des Elektronenlochs in einem einzigen Molekülorbital (siehe Abbildung 6), während die Kernwellenfunktion über zwölf äquivalente Minima mit C_{2v} -Symmetrie delokalisiert ist. Das Methankation teilt mehrere gemeinsame Eigenschaften mit dem Cyclopentadienylkation. Der JT-Effekt induziert eine hohe Fluxionalität der molekularen Struktur und verursacht gleichzeitig eine Lokalisierung der elektronischen Wellenfunktion und eine Delokalisierung der Kernwellenfunktion. In beiden Fällen können die JT- (bzw. PJT-) Verzerrungen mit chemischer Intuition nachvollzogen werden: Im Falle des ${}^1E_2'$ -Zustands des Cyclopentadienylkations vermeidet das Molekül die ungünstige delokalisierte antiaromatische Struktur durch eine Verzerrung zu Dien- und Allylstrukturen. Im Falle von CH_4^+ kann die Verzerrung zu einem $\text{CH}_2^+\text{-H}_2$ -Komplex (siehe Abbildung 6) durch die geringe Ionisationsenergie von CH_2 ^[56] verstanden werden.

5. Isomerie und Chiralität

5.1. Isomerie in CH_3D^+ und CH_2D_2^+

Eine partielle Isotopensubstitution reduziert die Symmetrie des Schwingungs-Hamilton-Operators, ohne die elektronischen Freiheitsgrade zu beeinflussen. Sie liefert zusätzliche Erkenntnisse über Probleme der vibronischen Kopplung, weil die Permutationssymmetrie erniedrigt wird und Nullpunktschwingungseffekte ansonsten äquivalente Minima unterscheidbar machen. Die partielle Isotopensubstitution hat sich in der Bestimmung der verzerrten Gleichgewichtsstrukturen von Molekülen mit einem $E \otimes e$ -JT-Effekt als nützlich erwiesen, insbesondere beim Cyclooctatetraenion,^[57] beim Benzolanion,^[58] bei Benzol^[59] und beim Cyclopentadienylradikal.^[60]

Die partielle Deuterierung von CH_4^+ hebt die Äquivalenz der in Abbildung 8 dargestellten sechs Minima auf, weil sich die Nullpunktsenergien der Strukturen voneinander unterscheiden. Wenn das Wasserstoffatom „4“ in Abbildung 8 durch ein Deuteriumatom ersetzt wird, verbleiben die Strukturen **1**, **2** und **3** sowie **4**, **5** und **6** untereinander äquivalent, jedoch unterscheiden sich die zwei Sätze voneinander. In der Herleitung, die zu Gleichung (21) geführt hat, müssen im Fall von CH_3D^+ die folgenden Tunnelmatrixelemente berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned} \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_i \rangle &= 0 \text{ für } i \in \{1,2,3\} \\ \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_i \rangle &= \Delta \text{ für } i \in \{4,5,6\} \\ 1/2 \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_j \rangle &= \sigma \text{ für } i \neq j, \{i,j\} \in \{1,2,3\} \\ 1/2 \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_j \rangle &= \sigma' \text{ für } i \neq j, \{i,j\} \in \{4,5,6\} \\ 1/2 \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_j \rangle &= \sigma'' \text{ für } i \neq j, i \in \{1,2,3\}, j \in \{4,5,6\} \text{ oder umgekehrt} \end{aligned} \quad (23)$$

Hierbei bezeichnen i und j die Strukturen in Abbildung 8, σ , σ' und σ'' haben negative Werte, und Δ ist der Nullpunktsenergieunterschied zwischen den Strukturen beider Sätze. Die Tunnelmatrix für CH_3D^+ nimmt daher die Form (24) an:^[*]

$$\mathbf{H}_{\text{vib}} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma & -\sigma & \sigma'' & -\sigma'' & 0 \\ \sigma & 0 & \sigma & 0 & -\sigma'' & \sigma'' \\ -\sigma & \sigma & 0 & -\sigma'' & 0 & \sigma'' \\ \sigma'' & 0 & -\sigma'' & \Delta & \sigma' & \sigma' \\ -\sigma'' & -\sigma'' & 0 & \sigma' & \Delta & \sigma' \\ 0 & \sigma'' & \sigma'' & \sigma' & \sigma' & \Delta \end{pmatrix} \quad (24)$$

und besitzt die Eigenwerte:

$$E_E = \frac{1}{2}(\sigma - \sigma' + \Delta - S) \quad (25a)$$

$$E_{A_2} = -2\sigma \quad (25b)$$

$$E_{A_1} = 2\sigma' + \Delta \quad (25c)$$

$$E_E = \frac{1}{2}(\sigma - \sigma' + \Delta + S) \quad (25d)$$

In den Gleichungen (25 a–d) entsprechen die Indizes den irreduziblen Darstellungen der entsprechenden vibronischen Eigenvektoren in der $C_{3v}(\text{M})$ -Gruppe und^[**]

$$S = \sqrt{(\sigma + \sigma')^2 + 12\sigma'^2 - 2(\sigma + \sigma')\Delta + \Delta^2} \quad (26)$$

Im Grenzfall ($|\sigma|, |\sigma'|, |\sigma''| \ll \Delta$) erhält man Beziehung (27)

$$S \approx \Delta - (\sigma + \sigma') + \frac{(\sigma + \sigma')^2 + 12\sigma'^2}{2\Delta} \approx \Delta - (\sigma + \sigma') \quad (27)$$

und die Eigenwerte konvergieren zu:

$$E_E = \sigma \quad (28a)$$

$$E_{A_2} = -2\sigma \quad (28b)$$

$$E_{A_1} = 2\sigma' + \Delta \quad (28c)$$

$$E_E = -\sigma' + \Delta \quad (28d)$$

[*] Gleichung (4) in Lit. [61] entspricht der Tunnelmatrix für die in Abbildung 1 jenes Beitrags gezeigten Strukturen, wobei die Strukturen 4 und 5 vertauscht werden müssen.

[**] Die Gleichungen (6) und (7) in Lit. [61] enthalten einen Tippfehler.

Diese Energieniveaus entsprechen zwei Tunnelpaaren ((E,A₂) bzw. (A₁,E)) mit den Aufspaltungen $\delta=3|\sigma|$ bzw. $\delta'=3|\sigma'|$. Die Tunnelzustände sind in Abbildung 13 dargestellt. Wenn $|\Delta|$ im Vergleich mit den Tunnelmatrixelementen groß ist, wie dies in CH₃D⁺ der Fall ist, ist die Um-

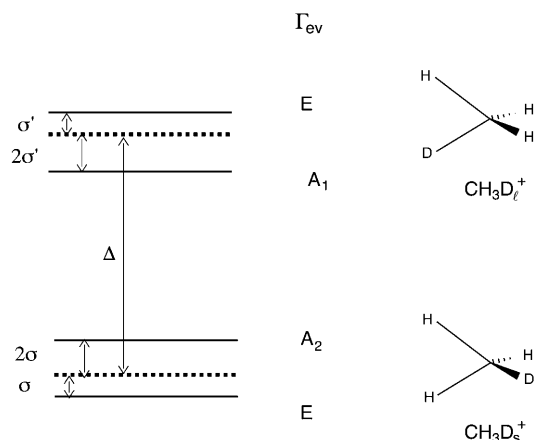


Abbildung 13. Tunnelzustände von CH₃D⁺ mit verschwindendem Gesamtdrehimpuls (durchgezogene Linien). Die Größen σ und σ' stellen die Tunnelintegrale für die Isomere CH₃D_s⁺ bzw. CH₃D_l⁺ dar, ZPED steht für den Nullpunktsenergieunterschied zwischen den beiden Isomeren, und Δ beschreibt den Nullpunktsenergieunterschied in der Abwesenheit von Tunneln (Wiedergabe nach Lit. [61]).

wandlung von einer der Gleichgewichtsstrukturen **1**, **2** oder **3** in eine der Strukturen **4**, **5** oder **6** unterdrückt, was zur Existenz zweier Isomere führt. Die Minima **1**, **2** und **3** haben eine kurze C-D-Bindung und werden im folgenden als CH₃D_s⁺ bezeichnet, während die Minima **4**, **5** und **6** eine lange C-D-Bindung haben und deshalb das Symbol CH₃D_l⁺ erhalten.

Die vibronischen Symmetrien können, wie in Abschnitt 2 beschrieben, auch gruppentheoretisch vorausgesagt werden. Die Reihenfolge der Orbitale und die Form des einfach besetzten Molekülorbitals von CH₄⁺ wird durch die Deuterierung nur unwesentlich verändert. Die Klassifizierung der elektronischen Symmetrie dieses Orbitals in der C_s-Punktgruppe von CH₃D⁺ in der Minimumenergiegeometrie ergibt A'' für CH₃D_s⁺, wobei die Symmetrieebene die beiden kurzen Bindungen enthält, und A' für CH₃D_l⁺, wobei die Symmetrieebene die beiden langen Bindungen enthält. Die Korrelation dieser Symmetrien in die molekulare Symmetriegruppe der möglichen Permutationen dreier Wasserstoffatome (C_{3v}(M)) ergibt die Tunnelaufspaltungen A₂ + E für CH₃D_s⁺ und A₁ + E für CH₃D_l⁺, in Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Tunnelrechnungen.

Das PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum von CH₃D ist in Abbildung 14 dargestellt. Die Banden A und B wurden aufgrund ihrer Tunnelrotationsstrukturen den beiden Isomeren CH₃D_s⁺ bzw. CH₃D_l⁺ zugeordnet. Die Bande bei geringeren Wellenzahlen besteht aus Übergängen zu einem Tunneldoublet mit den vibronischen Niveaus E und A₂, während die Bande bei höheren Wellenzahlen von Übergängen zu den Niveaus A₁ und E stammt. Die experimentell bestimmte

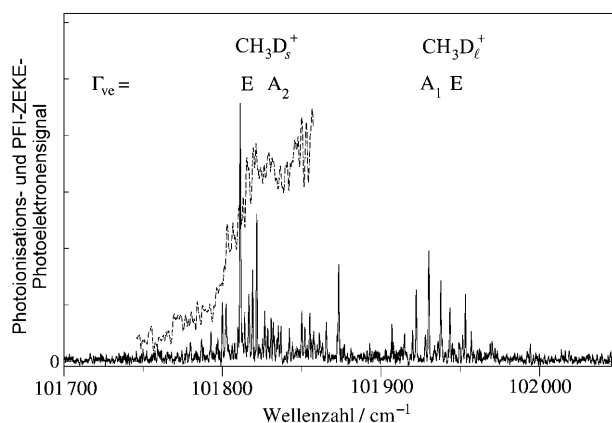


Abbildung 14. PFI-ZEKE-Photoelektronenspektren (durchgezogene Linie) und Photoionisationsspektrum (gestrichelte Linie) von CH₃D. Das PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum wurde mit einer Sequenz von elektrischen Feldpulsen von +35 mVcm⁻¹ und -130 mVcm⁻¹ aufgezeichnet. Die zwei Banden werden den Isomeren CH₃D_l⁺ und CH₃D_s⁺ zugeordnet.

Nullpunktsenergie差 beträgt 121(1) cm⁻¹, in guter Übereinstimmung mit dem in einer quantenchemischen Ab-initio-Rechnung auf dem CCSD(T)/cc-pVTZ-Niveau berechneten Wert von 114 cm⁻¹. Die Tunnelaufspaltungen ($=|3\sigma^{(l)}|$) sind wesentlich kleiner und wurden aus den experimentellen Spektren zu 9.6 bzw. 6.6 cm⁻¹ bestimmt. In jedem der beiden Isomere tauschen die Wasserstoffatome auf der Pikosekundenskala aus und sind daher auf der Zeitskala unserer Experimente äquivalent. Daher besitzt CH₃D⁺ tatsächlich zwei unterscheidbare Isomere, die auch unterschiedliche chemische Eigenschaften haben müssen.

Die Substitution von zwei Wasserstoff- durch Deuteriumatome erniedrigt die Symmetrie noch weiter. In CH₂D₂⁺ müssen daher in der Aufstellung der Tunnelmatrix folgende Elemente berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned}
 \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_i \rangle &= 0 \text{ für } i = \mathbf{1} \\
 \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_i \rangle &= \Delta \text{ für } i \in \{\mathbf{2,3,4,5}\} \\
 \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_i \rangle &= \Delta' \text{ für } i = \mathbf{6} \\
 1/2 \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_j \rangle &= \sigma \text{ für } i \neq j, \{i,j\} \in \{\mathbf{2,3,4,5}\} \\
 1/2 \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_j \rangle &= \sigma' \text{ für } i \neq j, i = \mathbf{1}, j \in \{\mathbf{2,3,4,5}\} \text{ oder umgekehrt} \\
 1/2 \langle \chi_i | \hat{H} | \chi_j \rangle &= \sigma'' \text{ für } i \neq j, i = \mathbf{6}, j \in \{\mathbf{2,3,4,5}\} \text{ oder umgekehrt}
 \end{aligned} \tag{29}$$

Hierbei bezeichnen i und j die Strukturen in Abbildung 8, σ , σ' und σ'' haben negative Werte, und Δ und Δ' entsprechen den Nullpunktsenergie差 zwischen den Strukturen **1** und **2–5**, bzw. **1** und **6**. Die Tunnelmatrix für CH₂D₂⁺ nimmt deshalb die Form (30) an:

$$\mathbf{H}_{\text{tun}} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma' & -\sigma' & \sigma' & -\sigma' & 0 \\ \sigma' & \Delta & \sigma & 0 & -\sigma & \sigma'' \\ -\sigma' & \sigma & \Delta & -\sigma & 0 & \sigma'' \\ \sigma' & 0 & -\sigma & \Delta & \sigma & \sigma'' \\ -\sigma' & -\sigma & 0 & \sigma & \Delta & \sigma'' \\ 0 & \sigma'' & \sigma'' & \sigma'' & \sigma'' & \Delta' \end{pmatrix} \tag{30}$$

und besitzt die Eigenwerte (und genäherten Eigenwerte im Grenzfall ($|\sigma'|$, $|\sigma''| \ll (\Delta, \Delta')$):

$$E_{B_2} = \frac{1}{2}(\Delta - S_1) \approx -\frac{4\sigma'^2}{\Delta} \quad (31a)$$

$$E_{A_1} = 2\sigma + \Delta \quad (31b)$$

$$E_{B_1} = \frac{1}{2}(\Delta + \Delta' - S_2) \approx \Delta - \frac{4\sigma''^2}{\Delta' - \Delta} \quad (31c)$$

$$E_{B_2} = \frac{1}{2}(\Delta + S_1) \approx \Delta + \frac{4\sigma'^2}{\Delta} \quad (31d)$$

$$E_{A_2} = -2\sigma + \Delta \quad (31e)$$

$$E_{B_1} = \frac{1}{2}(\Delta + \Delta' + S_2) \approx \Delta' + \frac{4\sigma''^2}{\Delta' - \Delta} \quad (31f)$$

mit

$$S_1 = \sqrt{(\Delta^2 + 16\sigma'^2)} \quad (32)$$

$$S_2 = \sqrt{(\Delta^2 - 2\Delta\Delta' + \Delta'^2 + 16\sigma''^2)}.$$

Im Grenzfall ($|\sigma'|$, $|\sigma''| \ll (\Delta, \Delta')$) konvergieren die Eigenwerte zu

$$E_{B_2} = 0 \quad (33a)$$

$$E_{A_1} = 2\sigma + \Delta \quad (33b)$$

$$E_{B_1} = \Delta \quad (33c)$$

$$E_{B_2} = \Delta \quad (33d)$$

$$E_{A_2} = -2\sigma + \Delta \quad (33e)$$

$$E_{B_1} = \Delta' \quad (33f)$$

mit den entsprechenden Eigenvektoren

$$\mathbf{U} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \quad (34)$$

Die Spalten in der Matrix (34) stellen die Eigenvektoren in der gleichen Reihenfolge wie die Eigenwerte in Gleichung (33) dar. Der erste und letzte Eigenwert entsprechen Eigenvektoren, die in den Minima **1** bzw. **6** lokalisiert sind und zu den Isomeren $\text{CH}_\ell\text{H}_\ell\text{D}_s\text{D}_s^+$ bzw. $\text{CH}_s\text{H}_s\text{D}_\ell\text{D}_\ell^+$ gehören. Die vier mittleren Eigenwerte entsprechen dem Isomer $\text{CH}_\ell\text{H}_s\text{D}_\ell\text{D}_s^+$, wie in Abbildung 15 dargestellt ist.

Abbildung 16 zeigt das PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum von CH_2D_2 im Bereich der adiabatischen Ionisationsschwelle. Drei Banden (A, B und C) mit sehr unterschiedlicher (Tunnel-)Rotationsstruktur können eindeutig unterschieden werden. Der Abstand zwischen den Zentren der Banden A und B beträgt ca. 130 cm^{-1} , während der Ab-

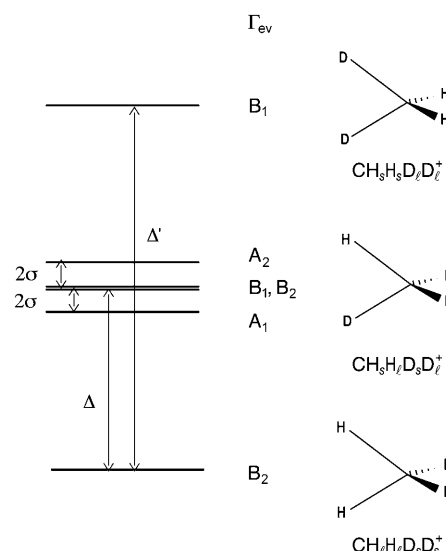


Abbildung 15. Tunnelniveaus von CH_2D_2^+ mit verschwindendem Gesamtdrehimpuls (durchgezogene Linien). Die Größe σ stellt das Tunnelintegral für das Isomer $\text{CH}_\ell\text{H}_s\text{D}_\ell\text{D}_s^+$ dar, Δ und Δ' sind die Nullpunktsenergieunterschiede in der Abwesenheit von Tunnelvorgängen.

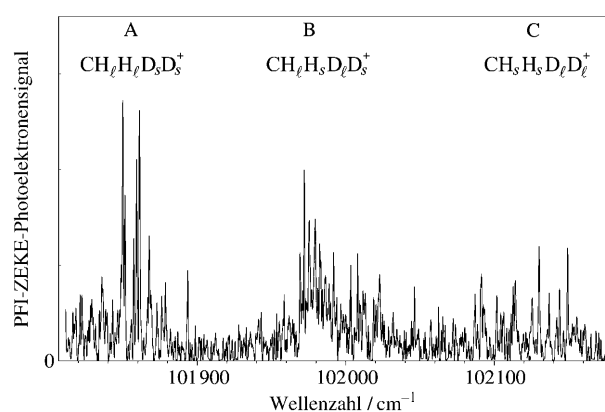


Abbildung 16. PFI-ZEKE-Photoelektronenspektren von CH_2D_2 . Das PFI-ZEKE-Photoelektronenspektrum wurde nach einer Sequenz von elektrischen Feldpulsen von $+35 \text{ mVcm}^{-1}$ und -160 mVcm^{-1} aufgezeichnet. Die drei Banden werden den Isomeren $\text{CH}_\ell\text{H}_\ell\text{D}_s\text{D}_s^+$, $\text{CH}_\ell\text{H}_s\text{D}_\ell\text{D}_s^+$ und $\text{CH}_s\text{H}_s\text{D}_\ell\text{D}_\ell^+$ zugeordnet.

stand zwischen den Banden A und C ca. 240 cm^{-1} beträgt. Der berechnete Nullpunktsenergieunterschied (UMP2/cc-pVDZ) zwischen den Isomeren $\text{CH}_\ell\text{H}_\ell\text{D}_s\text{D}_s^+$ und $\text{CH}_\ell\text{H}_s\text{D}_\ell\text{D}_s^+$ beträgt 115 cm^{-1} , und derjenige zwischen $\text{CH}_\ell\text{H}_\ell\text{D}_s\text{D}_s^+$ und $\text{CH}_s\text{H}_s\text{D}_\ell\text{D}_\ell^+$ 220 cm^{-1} , in ausgezeichneter Übereinstimmung mit einer Zuordnung der Banden auf drei Isomere.

Die Isomere $\text{CH}_\ell\text{H}_\ell\text{D}_s\text{D}_s^+$ und $\text{CH}_s\text{H}_s\text{D}_\ell\text{D}_\ell^+$ haben C_{2v} -Symmetrie, und ihr elektronischer Grundzustand hat 2B_2 - bzw. 2B_1 -Symmetrie. Da diese Isomere auf der Zeitskala unserer Messungen starr sind,^[62] hat auch ihr vibronischer Grundzustand die Symmetrie B_2 (B_1), in Übereinstimmung mit den Tunnelrechnungen. Die Struktur des Isomers $\text{CH}_\ell\text{H}_s\text{D}_\ell\text{D}_s^+$ hat keine Symmetrieelemente und gehört deshalb zur C_1 -Punktgruppe. Da die Tunnelbewegung zwischen

den vier äquivalenten Minima machbar („feasible“) ist (Minima 2, 3, 4 und 5 in Abbildung 8), ist die molekulare Symmetriegruppe $C_{2v}(M)$. C_1 besitzt eine einzige irreduzible Darstellung, die mit $A_1 \oplus A_2 \oplus B_1 \oplus B_2$ in $C_{2v}(M)$ korreliert. Diese vier irreduziblen Darstellungen geben die vibronischen Symmetrien der Tunnelzustände an, wie sie in der Tunnelrechnung erhalten wurden.

5.2. Der Jahn-Teller-Effekt und Chiralität in $C_2H_4^+$ und $CH_2D_2^+$

Die paritätsverletzende Natur der elektroschwachen Wechselwirkung ist für einen geringen Energieunterschied zwischen zwei enantiomeren Strukturen verantwortlich.^[38,39,63,64] Der Einfluss dieses Effekts auf die Dynamik eines chiralen Moleküls hängt von der relativen Größe des paritätsverletzenden Effekts und der mit der Stereomutation verbundenen Tunnelaufspaltung ab.

In vielen chiralen Molekülen, z.B. substituierten Methanmolekülen mit vier unterschiedlichen Substituenten oder schweren Analogon von Wasserstoffperoxid, kann die Tunnelaufspaltung sehr gering sein, was zur Unterscheidung von zwei Fällen führt:^[39,63] 1) Falls die paritätsverletzende Energiedifferenz zwischen den beiden Enantiomeren wesentlich kleiner ist als die Tunnelaufspaltung, dominiert letztere die Dynamik des Moleküls in seinem Grundzustand. Die zugehörige vibronische Wellenfunktion ist über beide Minima der Potentialenergiefläche delokalisiert. 2) Falls die Tunnelaufspaltung viel geringer als die paritätsverletzende Energiedifferenz ist, verursacht letztere eine Lokalisierung der vibronischen Wellenfunktion im Minimum, das dem stabileren Enantiomer entspricht. Der nächsthöhere vibronische Zustand ist dann im Minimum lokalisiert, das dem anderen Enantiomer entspricht. In diesem Fall bricht die paritätsverletzende Wechselwirkung die Symmetrie des Moleküls. Der Energieunterschied zwischen den beiden enantiomeren Strukturen unterbindet das Tunneln in derselben Weise wie die Nullpunktsenergiedifferenz das Tunneln zwischen verschiedenen Isomeren von CH_3D^+ unterdrückt.

Verzerrungen der molekularen Geometrie durch den JT-Effekt können Chiralität induzieren, wie in diesem Abschnitt anhand von $C_2H_4^+$ und $CH_2D_2^+$ diskutiert wird. Das Ethylenkation hat eine nicht-planare Gleichgewichtsstruktur.^[65,66] Die tiefsten Potentialenergieflächen sind in Abbildung 17 dargestellt. Unter Verwendung der planaren D_{2h} -Geometrie als Referenzsystem ist die Nichtplanarität eine Folge der vibronischen Kopplung zwischen dem \tilde{X}^2B_{3u} - und dem \tilde{A}^2B_{3g} -Zustand durch die Torsionsschwingung der Symmetrie A_u . Alternativ kann die Verzerrung auch als eine Konsequenz des JT-Effekts betrachtet werden, der den \tilde{X}^2E -Zustand in D_{2d} -Geometrie in die zwei Komponenten 2B_3 und 2B_2 in D_2 -Geometrie aufspaltet. Die 2B_3 -Komponente wird zum \tilde{X}^2B_{3u} -Zustand in der planaren Geometrie, während die 2B_2 -Komponente zum \tilde{C}^2B_{2u} -Zustand wird (nicht gezeichnet).

Unter der Annahme, dass die Barrieren bei sowohl der D_{2h} - als auch der D_{2d} -Geometrie undurchdringlich sind, ist D_2 die korrekte Symmetriegruppe. Der elektronische Grundzustand hat demzufolge 2B_3 -Symmetrie. Unter der Annahme, dass Tunneln durch die Barriere bei der planaren Geometrie

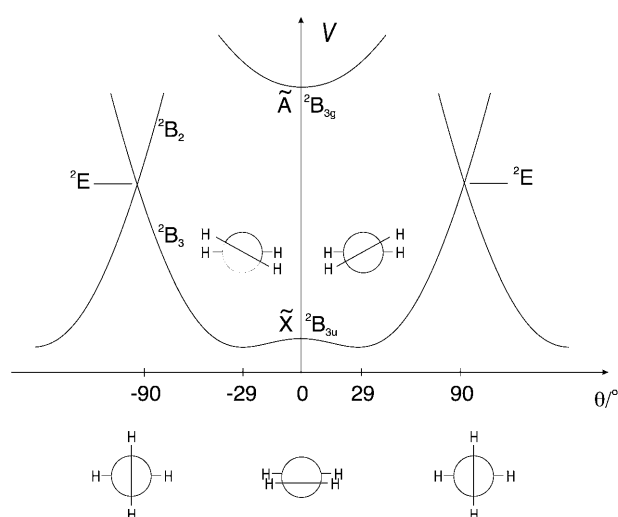


Abbildung 17. Darstellung der tiefstliegenden Potentialflächen des Ethylenkations ($C_2H_4^+$). Die senkrechte Achse stellt die elektronische Potentialenergie und die waagrechte Achse den Winkel θ zwischen den beiden CH_2 -Ebenen dar.

(D_{2h}) machbar ist, wird hingegen $D_{2h}(M)$ zur korrekten molekularen Symmetriegruppe. Dies führt zu einer Aufspaltung in ein $B_{3u} \oplus B_{3g}$ -Tunneldublett, das auch experimentell beobachtet wurde.^[66] Wenn das Tunneln jedoch nur durch die Barriere bei der D_{2d} -Geometrie möglich ist, wird die molekulare Symmetriegruppe $D_{2d}(M)$, was zu einer E-Symmetrie des vibronischen Grundzustands führt. Auch wenn die Barriere bei der D_{2d} -Geometrie sehr gering wäre, wäre keine Signatur von Tunneln beobachtbar. Diese Situation tritt im Allenkation auf.^[67]

Da es kein Tunneln durch die Barriere bei der D_{2d} -Geometrie gibt, kann die Dynamik von $C_2H_4^+$ qualitativ mit einem Doppelminimumpotential beschrieben werden (siehe Abbildung 17). Die Minimumenergiestruktur hat D_2 -Symmetrie und ist chiral, wie auch H_2O_2 , H_2S_2 , Cl_2S_2 usw. es sind.^[68-70] Die Strukturen der beiden benachbarten Minima sind Enantiomere voneinander. Die Erniedrigung der Symmetrie aufgrund der vibronischen Kopplung induziert also Chiralität in einem System, das ansonsten achiral wäre. Im Ethylenkation beträgt die Tunnelaufspaltung $83.7(5) \text{ cm}^{-1}$, was einer Stereomutationszeit von ca. 200 fs entspricht. Diese Bewegung dominiert eindeutig die Dynamik im Grundzustand von $C_2H_4^+$ und verunmöglicht eine Trennung der Enantiomere. $C_2H_4^+$ gehört daher eindeutig zur ersten der oben genannten Kategorien chiraler Moleküle. Die paritätsverletzende Energiedifferenz zwischen den enantiomeren Strukturen von $C_2H_4^+$ wird auf die Größenordnung von 10^{-13} cm^{-1} geschätzt (ein Wert, der für Allen berechnet wurde^[71]). Die Substitution der Wasserstoffatome in $C_2H_4^+$ durch schwerere Atome könnte hingegen weitere Beispiele von Molekülen in der zweiten oben genannten Kategorie chiraler Moleküle liefern.

Die substituierten Methanderivate sind eine wichtige Kategorie chiraler Moleküle.^[38] Methan ist in seinem vibronischen Grundzustand nicht chiral, jedoch ist das Verständnis der Stereomutation, des Prozesses also, der eine Struktur mit

vier nummerierten Wasserstoffatomen in ihr Enantiomer umwandelt, für das Verständnis der Dynamik dieser Klasse von Molekülen wichtig. Im Grundzustand von CH_4 wird erwartet, dass die Aufspaltung, die aus dieser Bewegung folgt, äußerst gering ist, weil die Barrieren für die Stereomutation sehr hoch sind ($\geq 35000 \text{ cm}^{-1}$).^[72] In CH_4^+ ist die Barriere viel geringer.^[35] Hier haben wir die Potentialenergiefläche von CH_4^+ entlang des Reaktionspfads, der von einer C_{2v} -Minimumenergiestruktur zu ihrem Enantiomer führt, berechnet. In der vorgenommenen Ab-initio-Rechnung wurden der in Gaussian03 implementierte Algorithmus^[73] und das UMP2/cc-pVDZ-Niveau der Theorie verwendet. Der Punkt mit der höchsten Potentialenergie entspricht einer C_s -symmetrischen Struktur, die der in Lit. [35] beschriebenen sehr ähnlich ist. Die rein elektronische Barrierenhöhe beträgt 5100 cm^{-1} (4700 cm^{-1} nach harmonischer Nullpunktkorrektur). Die Abschätzung der damit verbundenen Tunnelaufspaltung wurde mit der WKB-Methode durchgeführt^[74] und ergab die Größenordnung von 10^{-7} cm^{-1} .

Wie äußert sich die Stereomutation spektroskopisch bei CH_4^+ ? Die Behandlung dieser Frage erfordert die Erweiterung der bisher verwendeten molekularen Symmetriegruppe, $T_d(M)$, um Operationen, die enantiomere Strukturen ineinander umwandeln. Die vollständige molekulare Symmetriegruppe enthält alle Permutations-Inversionsoperationen vier identischer Teilchen und wird als S_4^* bezeichnet^[38] (Lit. [75] verwendet eine andere Bezeichnung). Die Korrelationen der irreduziblen Darstellungen einschließlich der spinstatistischen Gewichte für CH_4^+ und CD_4^+ sind in den Tabellen 3 und 4 angegeben. Aus den Tabellen geht hervor, dass in CH_4^+ nur die Niveaus der rovibronischen Symmetrie E durch Stereomutation aufgespalten werden, in CD_4^+ jedoch alle rovibronischen Niveaus der Symmetrien E, F_1 und F_2 . Die statistischen Gewichte der Niveaus mit (+)- und (-)-Paritäten ist für E-Zustände gleich, für F_1 - und F_2 -Zustände jedoch unterschiedlich.

Tabelle 3: Korrelationstabelle der rovibronischen Symmetrien von der $T_d(M)$ - in die S_4^* -Gruppe, einschließlich kernspinstatistischer Gewichte für $^{12}\text{CH}_4^+$.

$T_d(M)$	S_4^*
$A_1(5)$	$A_1^+(0) \oplus A_2^-(5)$
$A_2(5)$	$A_2^+(5) \oplus A_1^-(0)$
$E(2)$	$E^+(1) \oplus E^-(1)$
$F_1(3)$	$F_1^+(3) \oplus F_2^-(0)$
$F_2(3)$	$F_2^+(0) \oplus F_1^-(3)$

Tabelle 4: Korrelationstabelle einschließlich kernspinstatistischer Gewichte für $^{12}\text{CD}_4^+$.

$T_d(M)$	S_4^*
$A_1(15)$	$A_1^+(15) \oplus A_2^-(0)$
$A_2(15)$	$A_2^+(0) \oplus A_1^-(15)$
$E(12)$	$E^+(6) \oplus E^-(6)$
$F_1(18)$	$F_1^+(3) \oplus F_2^-(15)$
$F_2(18)$	$F_2^+(15) \oplus F_1^-(3)$

Die bisher beschriebene Klassifizierung der Chiralität ist ausreichend, um die Dynamik im Grundzustand von Molekülen zu verstehen, die durch Tunneln zwischen zwei Minima mit enantiomeren Strukturen beschrieben werden können. Das Isomer $\text{CH}_t\text{H}_s\text{D}_t\text{D}_s^+$ von CH_2D_2^+ stellt einen speziellen Fall von Chiralität dar, in dem acht Minima entartet sind, falls sowohl die Tunnelbewegung als auch die elektroschwache Wechselwirkung vernachlässigt werden.

Wie in Abschnitt 4 für den Fall von CH_4^+ erläutert, kann erwartet werden, dass die Barrierenhöhe zwischen den vier Strukturen, die in Abbildung 18 dargestellt sind, viel geringer

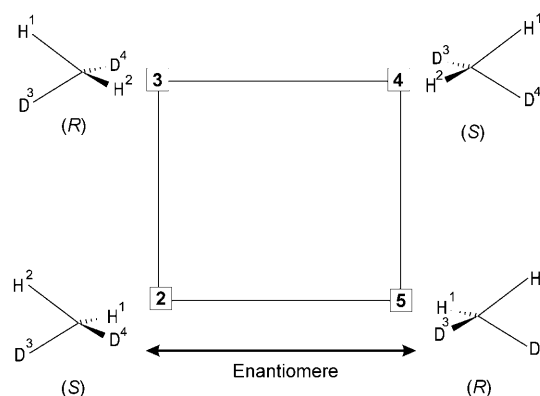


Abbildung 18. Topologie der vier äquivalenten Minima des Isomers $\text{CH}_t\text{H}_s\text{D}_t\text{D}_s^+$ von CH_2D_2^+ . Die Ecken entsprechen den C_1 -symmetrischen Minimumenergiestrukturen und die Kanten den äquivalenten Pseudorotationstunnelpfaden, die die Minima miteinander verbinden. Benachbarte Strukturen sind Enantiomere voneinander (ohne Berücksichtigung der Nummerierung), während diametral entgegengesetzte Strukturen identisch sind. Die Nomenklatur axial-chiraler Moleküle wurde verwendet.

ist als die Barriere für die Stereomutation. Daher beschränken wir unsere Diskussion auf diese vier Minima. Wie in Abschnitt 5.1 gezeigt wurde, hebt die Tunnelbewegung zwischen den vier Minima die Entartung auf und spaltet die entarteten Zustände in ein $(1+2+1)$ -Muster mit den Symmetrien A_1 , B_1 , B_2 und A_2 auf. Die Betrachtung der in Abbildung 18 dargestellten Strukturen zeigt, dass unmittelbar benachbarte Strukturen Enantiomere voneinander sind. Strukturen an den entgegengesetzten Ecken des Diagramms sind identisch bis auf die Nummerierung ihrer Substituenten. Die Enantiomere können anhand der Nomenklatur axial-chiraler Moleküle (z. B. asymmetrisch substituierte Allenderivate) klassifiziert werden, da die Positionen der Substituenten paarweise äquivalent sind. Die Struktur 2 wird deshalb als $(S)\text{-CH}_t\text{H}_s\text{D}_t\text{D}_s^+$ bezeichnet, während die Struktur 5 $(R)\text{-CH}_t\text{H}_s\text{D}_t\text{D}_s^+$ ist. Die schnelle Pseudorotationsbewegung, die benachbarte Minima miteinander verbindet, wandelt daher enantiomere Strukturen ineinander um. Im Folgenden wird untersucht, wie diese Tunnelbewegung die vom JT-Effekt induzierte Chiralität in $\text{CH}_t\text{H}_s\text{D}_t\text{D}_s^+$ beeinflusst.

Eine nähere Betrachtung der mit den B_1 - und B_2 -Niveaus assoziierten vibronischen Eigenfunktionen [siehe Gl. (34)] zeigt, dass diese linearen Kombinationen der Strukturen 2, 3, 4 und 5 entsprechen. Die symmetrische Linearkombination

der B_1 - und B_2 -Vektoren ist $\frac{1}{\sqrt{2}}(0,1,0,1)$, und die antisymmetrische Kombination ist $\frac{1}{\sqrt{2}}(1,0,1,0)$ (wobei die Zahlen in Klammern die Koeffizienten der Wellenfunktionen in der Basis $\{\phi_2, \phi_3, \phi_4, \phi_5\}$ lokalisierter vibronischer Funktionen, analog zu Gleichung (20) für CH_4^+ , darstellen). Die erste der beiden Wellenfunktionen entspricht einem reinen *R*-Enantiomer und die zweite einem reinen *S*-Enantiomer. Eine kohärente Überlagerung mit der korrekten relativen Phase der vibronischen B_2 - und B_1 -Zustände würde daher einem einzelnen Enantiomer entsprechen.

Wir betrachten zunächst den Fall, wenn das Tunneln zwischen inäquivalenten Minima vernachlässigt werden kann [$\sigma' = \sigma'' = 0$ in Gl. (30)]. In diesem Fall sind die B_1 - und B_2 -Niveaus exakt entartet, und deshalb kann die zugehörige Wellenfunktion beliebig gewählt werden. Jedes der beiden Enantiomere von $\text{CH}_2\text{H}_3\text{D}_2\text{D}_s^+$ hätte eine sehr lange Stereomutationszeit und könnte im Prinzip isoliert werden. Die Tunnelbewegung zwischen inäquivalenten Minima hebt jedoch diese Entartung auf und verursacht eine Aufspaltung $E(B_2) - E(B_1) \approx 4(\sigma'^2/\Delta + \sigma''^2/(\Delta' - \Delta))$. Die Tunnelmatrixelemente sind in der Größenordnung von 1 cm^{-1} , während die Nullpunktsenergieunterschiede ca. 100 cm^{-1} betragen. Die Aufspaltung der nahezu entarteten B_2 - und B_1 -Niveaus wird daher in der Größenordnung von 0.1 cm^{-1} liegen. Eine hochauflösende Untersuchung der Tunnelrotationsstruktur der Bande B in Abbildung 16 würde daher interessante Einblicke in die ungewöhnliche Dynamik der Chiralität in $\text{CH}_2\text{H}_3\text{D}_2\text{D}_s^+$ ermöglichen.

6. Ein verwandtes flexibles System ohne Jahn-Teller-Effekt: CH_5^+

Die gruppentheoretischen Methoden, die in den vorigen Abschnitten zur Voraussage der Tunnelniveaus in vibronisch gekoppelten Systemen eingesetzt wurden, sind im Prinzip breiter anwendbar. Das Verfahren kann auf rovibronische Niveaus erweitert werden, ist hilfreich in der Konstruktion von Korrelationsdiagrammen^[41,61] und kann auch zur Behandlung von flexiblen Molekülen, die keinem JT-Effekt unterliegen, eingesetzt werden. Protoniertes Methan (CH_5^+) ist ein wichtiges Molekül, das ähnlich wie das Methankation ebenfalls einem raschen Austausch der Wasserstoffatome auf der (Sub-)Pikosekundenzeitskala unterliegt. Der elektronische Grundzustand dieses Moleküls besitzt jedoch die Konfiguration einer geschlossenen Elektronenschale, weshalb CH_5^+ keinem JT-Effekt unterliegt. CH_5^+ ist in der Chemie von großer Bedeutung, weil es der Prototyp der hyperkoordinierten Carbokationen ist^[76] und in der Chemie des interstellaren Raums eine wichtige Rolle spielt.^[77] Das Infrarotspektrum von CH_5^+ ist in Labormessungen aufgezeichnet worden,^[78–80] ließ sich jedoch bis zum heutigen Tag nicht abschließend zuordnen, obwohl kürzlich bedeutende theoretische Fortschritte in der Beschreibung der Schwingungsstruktur dieses Moleküls erreicht wurden.^[81]

Die tiefste Potentialfläche von CH_5^+ ist sehr flach und weist mehrere stationäre Punkte auf, die energetisch nahe beieinander liegen (siehe z. B. Lit. [82–87]) und in Abbildung 19 dargestellt sind. Diese Rechnungen sagen voraus,

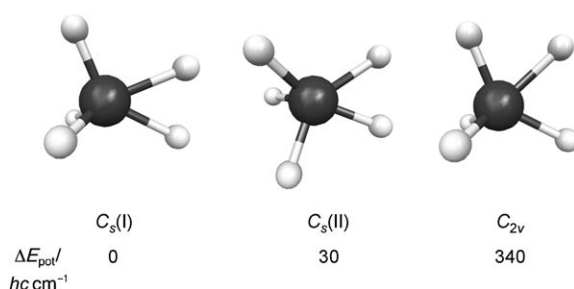


Abbildung 19. Stationäre Punkte auf der tiefsten Potentialfläche von CH_5^+ . Die Struktur $C_s(\text{I})$ entspricht einem globalen Potentialminimum, während die Strukturen $C_s(\text{II})$ und C_{2v} tiefliegenden Sattelpunkten entsprechen. Die angegebenen Unterschiede in der elektronischen Potentialenergie sind Lit. [86] entnommen.

dass die globale Minimumenergiestruktur C_s -Symmetrie aufweist und dass Sattelpunkte erster Ordnung der Symmetrien C_s und C_{2v} existieren (die drei Strukturen sind in Abbildung 19 als $C_s(\text{I})$, $C_s(\text{II})$ und C_{2v} bezeichnet, und ihre relativen Potentialenergien sind angegeben), wobei die energetische Reihenfolge von der verwendeten Nullpunktskorrektur abhängt. Eine Beschreibung des elektronischen Grundzustands von CH_5^+ in einem Tunnelformalismus ist daher nicht vollständig korrekt. Jedoch wird erwartet, dass die oben beschriebenen Prozeduren, insbesondere die gruppentheoretischen Methoden, die Bestimmung der Kernspinsymmetrien und die partielle Isotopensubstitution zusätzliche Erkenntnisse in der Zuordnung der komplexen Spektren von CH_5^+ und seiner deuterierten Isotopologen liefern wird.

Zur Verdeutlichung wird zunächst angenommen, dass die Struktur $C_s(\text{I})$ in Abbildung 19 die globale Minimumenergiestruktur nach Nullpunktskorrektur ist. Diese Struktur gehört zur C_s -Punktgruppe. Da das Molekül eine geschlossenschalige elektronische Struktur hat, kann die irreduzible Darstellung des rovibronischen Grundzustandes nur A' sein. Die KKPI-Gruppe von CH_5^+ ist $G_{240} = S_5 \otimes \{E, E^*\}$. Die Korrelation der korrekten C_s -Punktgruppe zu G_{240} ergibt, dass Tunneln zwischen allen äquivalenten Minima den Grundzustand in zehn Subniveaus mit den Entartungsfaktoren 1, 4 und 5 aufspaltet (kernspinstatistisches Gewicht in Klammern): $A_2^-(6) \oplus G_2^+(4) \oplus 3G_2^-(4) \oplus 2H_2^+(2) \oplus 3H_2^-(2)$. Das tiefstliegende rotationsangeregte Niveau (1_{01} in der Notation asymmetrischer Kreisel mit der rovibronischen Symmetrie A'' in der C_s -Punktgruppe) spaltet in $A_2^+(6) \oplus 3G_2^+(4) \oplus G_2^-(4) \oplus 3H_2^+(2) \oplus 2H_2^-(2)$ auf (siehe auch Lit. [88]). Wenn jedoch die Struktur mit C_{2v} -Symmetrie das globale Minimum darstellt, führt die Tunnelbewegung zwischen den äquivalenten Minima zu einer qualitativ unterschiedlichen Aufspaltung. In der C_{2v} -Punktgruppe ist die Symmetrie des rovibronischen Grundzustands A_1 , und die Korrelation zu G_{240} ergibt $A_2^-(6) \oplus 2G_2^-(4) \oplus H_2^+(2) \oplus 2H_2^-(2)$. Die Bestimmung der Kernspinsymmetrien, wie in CH_4^+ beschrieben, und die Identifizierung der rovibronischen Symmetrien der Tunnelniveaus würden daher die Zuordnung des hochaufgelösten Infrarotspektrums vereinfachen.^[78,80]

Im Falle des Methankations haben wir gezeigt, dass partielle Isotopensubstitution das Tunneln zwischen inäquivalenten Minima unterdrückt, was zur Existenz von Isomeren

führt: zwei im Falle von CH_3D^+ und CD_3H^+ und drei im Falle von CH_2D_2^+ . Im Falle von CH_5^+ kann unter der Annahme, dass die C_s -Struktur (I) die globale Minimumenergiegeometrie ist (siehe Abbildung 19), die Anzahl von Isomeren vorausgesagt werden. Diese Struktur besitzt nur zwei äquivalente Wasserstoffatome, die sich unterhalb und oberhalb der Ebene von Abbildung 19 befinden. CH_4D^+ und CHD_4^+ könnten daher vier Isomere aufweisen. Wenn das einzige H-Atom (oder D-Atom) eine der beiden äquivalenten Positionen besetzt, entsteht eine chirale Struktur. CH_3D_2^+ und CH_2D_3^+ könnten sieben Isomere aufweisen. Wenn die beiden äquivalenten Positionen von zwei verschiedenen Isotopen besetzt sind, entsteht ebenfalls eine chirale Struktur. Daher könnten sowohl von CH_3D_2^+ wie auch von CH_2D_3^+ je drei verschiedene chirale Strukturen existieren (ohne die Enantiomere zu zählen).

Ob die partielle Deuterierung von CH_5^+ Isomerie induziert oder nicht, hängt von der Höhe der Barrieren und den Unterschieden in den Schwingungsnulldpunktkorrekturen ab. Die rein elektronischen Barrierenhöhen sind aus Ab-initio-Rechnungen bekannt^[86] und sind in Abbildung 19 angegeben. Die Barrierenhöhen sind im Vergleich zu CH_4^+ gering, weshalb die Nullpunktkorrekturen vermutlich dominieren. Die in Lit. [89–91] beschriebenen Rechnungen weisen darauf hin, dass die Deuterierung das Tunneln teilweise unterdrückt, der Effekt jedoch zu gering ist, um eine Isomerie wie im Falle des Methankations zu induzieren. Die Schwingungswellenfunktion könnte in der Tat gleichzeitig Amplitude in Minima aufweisen, die zu unterschiedlichen isomeren Strukturen gehören.

Eine partielle Deuterierung könnte trotzdem die Zuordnung des Infrarotspektrums vereinfachen. Erstens würden die unterschiedlichen Streckfrequenzen der C-H- und C-D-Chromophore die spektrale Häufung verringern. Zweitens führt der durch verschiedene Nullpunktkorrekturen induzierte Unterschied zwischen verschiedenen Minima zu einer partiellen Lokalisierung der Kernwellenfunktion und daher zu einer erhöhten Starrheit des Moleküls. Im Fall des Methankations führt die Betrachtung der PFI-ZEKE-Photoelektronenspektren von CH_2D_2^+ und CH_3D^+ unmittelbar zum Schluss, dass diese Moleküle drei bzw. zwei Isomere aufweisen und dass die Minimumenergiestruktur C_{2v} -Symmetrie hat.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Das von Jahn und Teller^[3] formulierte Theorem, nämlich dass „alle nichtlinearen Kernkonfigurationen in einem orbital-entarteten elektronischen Zustand instabil sind“ [unsere Übersetzung] oder, wie von Jahn^[4] neu formuliert, dass „die Konfiguration eines mehratomigen Moleküls in einem orbital-entarteten elektronischen Zustand nicht gegenüber allen Kernausslenkungen stabil sein kann, es sei denn alle Atome liegen auf einer Geraden“ [unsere Übersetzung], enthält keine expliziten Hinweise weder auf die (Gleichgewichts)-Kernkonfigurationen, noch auf die chemischen Gründe oder den Mechanismus für die spontane Verzerrung des Kerngerüsts. Die Auswirkungen des Theorems sind wesentlich viel-

seitiger, als die einfache Formulierung vermuten lässt. In Wahrheit stellt jedes Molekül einen Spezialfall dar, wie dies in der Molekülphysik oft der Fall ist.

In Molekülen hoher Permutationssymmetrie (wie den hier betrachteten) führt der JT-Effekt zu mehreren äquivalenten verzerrten Minimumenergiestrukturen, die untereinander durch ein komplexes Netzwerk von Tunnelpfaden verknüpft sind. Wenn die energetischen Barrieren zwischen den Minima gering sind, bewirkt der JT-Effekt eine hohe Fluxionalität des Moleküls. Die zugehörige Niveaustruktur ist komplex und kann mit den herkömmlichen Methoden für starre Moleküle weder bestimmt noch analysiert oder gar vorausgesagt werden. Auf der experimentellen Seite ermöglicht die Verwendung von Doppelresonanzmethoden eine Gruppierung der beobachteten Übergänge nach Kernspinsymmetrien, was die Zuordnung erheblich vereinfacht.

Die Photoelektronenspektroskopie weist gegenüber anderen spektroskopischen Methoden zur Untersuchung des JT-Effekts in molekularen Kationen erhebliche Vorteile auf. Viele Schwingungszustände sind zugänglich, insbesondere die Zustände der JT-aktiven Moden, und hochauflösende Methoden wie die PFI-ZEKE-Photoelektronenspektroskopie ermöglichen die Bestimmung der Rotationsstruktur. Auf der theoretischen Seite können die für starre Moleküle nützlichen Punktgruppen nicht mehr für die Klassifizierung der Energieniveaus eingesetzt werden, sondern müssen durch die molekulare Symmetriegruppen ersetzt werden.^[22] Die Tunnelniveaustruktur kann qualitativ durch die Korrelation der Punktgruppe der verzerrten Struktur zur molekularen Symmetriegruppe des flexiblen Moleküls vorausgesagt werden. In Kombination mit quantenchemischen Ab-initio-Rechnungen ermöglicht diese Methode die Voraussage und Klassifizierung der kompletten rovibronischen Niveaustruktur.

Die Isotopensubstitution ist eine wichtige Methode zur Untersuchung der Tunnelndynamik hochsymmetrischer Moleküle. Sie ermöglicht eine Reduktion der Permutationssymmetrie und eine Aufhebung der energetischen Entartung der Minima auf der Potentialfläche, ohne die elektronische Natur der letzteren zu beeinflussen. Durch eine Isotopensubstitution können die Nullpunktsenergien ansonsten äquivalenter Strukturen verändert und die Auswirkungen dieser reduzierten Entartung auf die Dynamik des Moleküls untersucht werden. Insbesondere wurde gezeigt, dass die Isotopensubstitution gewisse Tunnelpfade bei geringen Anregungsenergien unterdrücken kann, was zu einer erhöhten Starrheit des Kerngerüsts und ungewöhnlichen Formen von Isomerie und Chiralität führen kann.

Dieser Aufsatz konzentrierte sich auf zwei fundamentale Kationen, das Methankation und das Cyclopentadienylkation, die repräsentative Beispiele der spektralen, strukturellen und dynamischen Auswirkungen des JT-Effekts in hochsymmetrischen Molekülen bieten. Gemeinsame Merkmale des JT-Effekts in den beiden Kationen sind die partielle Lokalisierung der elektronischen Wellenfunktion und die Delokalisierung der Kernwellenfunktion über verschiedene äquivalente Konfigurationen. Das Methankation verzerrt zu einer Struktur, die einem Van-der-Waals-Komplex von CH_2^+ und H_2 ähnelt, was auf die geringe Ionisationsenergie von CH_2 und die starke Bindung von H_2 zurückgeführt werden

kann. Das Cyclopentadienylkation verzerrt in seinem Singulett-Grundzustand zu Dien- und Allylstrukturen, die eine Lokalisierung der Elektronen und somit die Vermeidung einer ungünstigen antiaromatischen Struktur erlauben.

In Zukunft wird die Verbesserung der theoretischen und rechnerischen Methoden die Behandlung einer zunehmenden Zahl von Freiheitsgraden durch hochgenaue quantenchemische Rechnungen und numerisch exakte Berechnung der Schwingungsniveaus ermöglichen. Auf der experimentellen Seite wären Messungen von höher aufgelösten Spektren wünschenswert, insbesondere um Spin-Bahn- und Spin-Rotations-Aufspaltungen sowie bisher unbeobachtete Tunnelaufspaltungen aufzulösen, die eine noch präzisere Charakterisierung der Struktur und Dynamik dieser Moleküle ermöglichen würden. Insbesondere würden direkte spektroskopische Messungen im Mikrowellen- und Infrarotbereich die Informationen aus den Photoelektronenspektren in idealer Weise ergänzen.

Der JT-Effekt und seine Auswirkungen auf die rovibronische Niveaustuktur und Dynamik größerer hochsymmetrischer Moleküle, wie z.B. symmetrisch substituierte Übergangsmetallkomplexe oder C_{60}^+ , verbleiben weitgehend unbekannt. Die Gewinnung dieser Informationen stellt sowohl theoretisch als auch experimentell eine große Herausforderung dar, die hoffentlich weitere experimentelle und theoretische Fortschritte stimulieren wird.

Wir danken Prof. R. Signorell, Dr. M. Sommovilla, R. van der Veen, Dr. X. Qian, Dr. A. M. Schulenburg, Prof. S. Willitsch und M. Grütter für ihre Beiträge zu den hier zusammengefassten Arbeiten. Besonders danken wir Prof. Dr. M. Quack für die jahrelange Unterstützung. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds und der ETH Zürich finanziell unterstützt.

Eingegangen am 28. Januar 2009

-
- [1] I. B. Bersuker, *The Jahn–Teller Effect*, Cambridge University Press, Cambridge, **2006**.
- [2] *Conical Intersections: Electronic Structure, Dynamics and Spectroscopy* (Hrsg.: W. Domcke, D. R. Yarkony, H. Köppel), World Scientific, Singapur, **2004** (*Adv. Ser. Phys. Chem.*, Vol. 15).
- [3] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1937**, *161*, 220.
- [4] H. A. Jahn, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1938**, *164*, 117.
- [5] H. C. Longuet-Higgins, U. Öpik, M. H. L. Pryce, R. A. Sack, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1958**, *244*, 1.
- [6] H. C. Longuet-Higgins, *Advances in Spectroscopy*, Vol. 2, Interscience, New York, **1961**.
- [7] I. B. Bersuker, *Sov. Phys. JETP* **1963**, *16*, 933.
- [8] U. Öpik, M. H. L. Pryce, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1957**, *238*, 425.
- [9] H. von Busch, V. Dev, H.-A. Eckel, S. Kasahara, J. Wang, W. Demtröder, P. Sebald, W. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 4584; Erratum: H. von Busch, V. Dev, H.-A. Eckel, S. Kasahara, J. Wang, W. Demtröder, P. Sebald, W. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3560.
- [10] R. Meiswinkel, H. Köppel, *Chem. Phys.* **1990**, *144*, 117.
- [11] W. E. Ernst, S. Rakowsky, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 58.
- [12] R. Lindner, K. Müller-Dethlefs, E. Wedum, K. Haber, E. R. Grant, *Science* **1996**, *271*, 1698.
- [13] M. Ford, R. Lindner, K. Müller-Dethlefs, *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 705.
- [14] H. Köppel, L. S. Cederbaum, W. Domcke, S. S. Shaik, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 210.
- [15] H. Köppel, W. Domcke, L. S. Cederbaum, *Adv. Chem. Phys.* **1984**, *57*, 59.
- [16] J. W. Zwanziger, E. R. Grant, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2954.
- [17] T. A. Barckholtz, T. A. Miller, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *17*, 435.
- [18] B. E. Applegate, T. A. Barckholtz, T. A. Miller, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 38.
- [19] C. C. Chancey, M. C. M. O'Brien, *The Jahn–Teller Effect in C_{60} and Other Icosahedral Complexes*, Princeton University Press, Princeton, **1997**.
- [20] K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1991**, *42*, 109.
- [21] K. Müller-Dethlefs, E. W. Schlag, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1414; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1346.
- [22] P. R. Bunker, P. Jensen, *Molecular Symmetry and Spectroscopy*, 2. Aufl., NRC Research Press, Ottawa, **1998**.
- [23] H. Köppel, L. S. Cederbaum, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *110*, 469.
- [24] I. B. Bersuker, V. Z. Polinger, *Sov. Phys. JETP* **1974**, *39*, 1023.
- [25] A. Bohm, A. Mostafazadeh, H. Koizumi, Q. Niu, J. Zwanziger, *The Geometric Phase in Quantum Systems: Foundations, Mathematical Concepts and Applications in Molecular and Condensed Matter Physic*, Springer, Heidelberg, **2003**.
- [26] J. K. Cullum, R. A. Willoughby, *Lanczos Algorithms for Large Symmetric Eigenvalue Computations*, Birkhauser, Boston, **1985**.
- [27] M. J. Paterson, M. J. Bearpark, M. A. Robb, L. Blancafort, G. A. Worth, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2100.
- [28] G. Herzberg, H. C. Longuet-Higgins, *Discuss. Faraday Soc.* **1963**, *35*, 77.
- [29] H. J. Wörner, R. van der Veen, F. Merkt, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 173003.
- [30] W. T. Borden, *Diradicals*, Wiley, New York, **1982**.
- [31] H. Köppel, L. S. Cederbaum, W. Domcke, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2023.
- [32] J. K. G. Watson, *Mol. Phys.* **1999**, *96*, 1721.
- [33] W. T. Borden, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3771.
- [34] H. J. Wörner, F. Merkt, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 034303.
- [35] M. N. Paddon-Row, D. J. Fox, J. A. Pople, K. N. Houk, D. W. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7696.
- [36] R. F. Frey, E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 1775.
- [37] R. Signorell, F. Merkt, *Faraday Discuss.* **2000**, *115*, 205.
- [38] M. Quack, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 571.
- [39] M. Quack, J. Stohner, M. Willeke, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *59*, 741.
- [40] M. S. Reeves, E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 6551.
- [41] H. J. Wörner, X. Qian, F. Merkt, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 144305.
- [42] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II*, Krieger, Malabar, **1991**.
- [43] F. Merkt, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, *48*, 675.
- [44] E. W. Schlag, *ZEKE Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, **1998**.
- [45] U. Hollenstein, R. Seiler, H. Schmutz, M. Andrist, F. Merkt, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 5461.
- [46] D. E. Cooper, C. M. Klimack, J. E. Wessels, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *46*, 324.
- [47] B. Bobin, *J. Phys.* **1972**, *33*, 345.
- [48] S. Willitsch, J. M. Dyke, F. Merkt, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 1152.
- [49] H. J. Wörner, F. Merkt, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 299; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 293.

- [50] M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J. M. Hoffmann, C. Perchonock, E. Wassermann, R. S. Hutton, V. J. Kuck, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3017.
- [51] T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 343.
- [52] G. Maier, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 309.
- [53] R. Signorell, F. Merkt, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 2309.
- [54] M. Quack, *Mol. Phys.* **1977**, *34*, 477.
- [55] M. Hippler, M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 273.
- [56] S. Willitsch, L. L. Imbach, F. Merkt, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 1939.
- [57] A. Carrington, H. Longuet-Higgins, R. Moss, P. Todd, *Mol. Phys.* **1965**, *9*, 187.
- [58] R. G. Lawler, J. R. Bolton, G. K. Fraenkel, T. H. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 520.
- [59] B. Scharf, R. Vitenberg, B. Katz, Y. B. Band, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 2226.
- [60] L. Yu, D. W. Cullin, J. M. Williamson, T. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 2682.
- [61] H. J. Wörner, F. Merkt, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 154304.
- [62] R. Signorell, M. Sommariva, F. Merkt, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *312*, 139.
- [63] M. Quack, *Nova Acta Leopold.* **1999**, *81*, 1.
- [64] R. Berger, G. Laubender, M. Quack, A. Sieben, J. Stohner, M. Willeke, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3689; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3623.
- [65] L. Wang, J. E. Pollard, Y. T. Lee, D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 3216.
- [66] S. Willitsch, U. Hollenstein, F. Merkt, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 1761.
- [67] A. M. Schulenburg, Diss. ETH Nr. 18024, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule ETH Zürich, **2008**.
- [68] B. Fehrensens, D. Luckhaus, M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300*, 312.
- [69] M. Gottselig, D. Luckhaus, M. Quack, J. Stohner, M. Willeke, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 1846.
- [70] R. Berger, M. Gottselig, M. Quack, M. Willeke, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4195.
- [71] M. Gottselig, M. Quack, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 084305.
- [72] M. J. M. Pepper, I. Shavitt, P. v. R. Schleyer, M. N. Glukhovtsev, R. Janoschek, M. Quack, *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 207.
- [73] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople. Gaussian 03, Revision C.02. Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [74] A. Garg, *Am. J. Phys.* **2000**, *68*, 430.
- [75] J. T. Hougen in *Methane Symmetry Operation, MTP International Reviews of Science Physical Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: D. A. Ramsay), Butterworth, London, **1976**.
- [76] A. Olah, G. Rasul, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 245.
- [77] E. Herbst, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 4017.
- [78] E. T. White, J. Tang, T. Oka, *Science* **1999**, *284*, 135.
- [79] O. Asvany, P. Kumar, B. Redlich, I. Hegemann, S. Schlemmer, D. Marx, *Science* **2005**, *309*, 1219.
- [80] X. Huang, A. B. McCoy, J. M. Bowman, L. M. Johnson, C. Savage, F. Dong, D. J. Nesbitt, *Science* **2006**, *311*, 60.
- [81] X.-G. Wang, T. Carrington, Jr., *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 234102.
- [82] A. Komornicki, D. A. Dixon, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 5625.
- [83] W. Klopper, W. Kutzelnigg, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5625.
- [84] P. R. Schreiner, S.-J. Kim, H. F. Schafer III, P. v. R. Schleyer, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3716.
- [85] P. R. Schreiner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3239.
- [86] A. Brown, A. B. McCoy, B. J. Braams, Z. Jin, J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 4105.
- [87] Z. Jin, B. J. Braams, J. M. Bowman, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 1569.
- [88] P. R. Bunker, B. Ostojić, S. Yurchenko, *J. Mol. Struct.* **2004**, *695–696*, 253.
- [89] A. B. McCoy, B. J. Braams, A. Brown, X. Huang, Z. Jin, J. M. Bowman, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4991.
- [90] L. M. Johnson, A. B. McCoy, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8213.
- [91] X. Huang, L. M. Johnson, J. M. Bowman, A. B. McCoy, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3478.