

- [200] M. Bock, W. Lubitz, H. Kurreck, H. Fenner, R. Grauert, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 5567, zit. Lit.
- [201] M. Wang, C. J. Fritchie, Jr., *Acta Crystallogr. B* 29 (1973) 2040.
- [202] R. Norrestam, M. von Glehn, *Acta Crystallogr. B* 28 (1972) 434.
- [203] G. Eberlein, T. C. Bruice, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1449.
- [204] J. W. Hastings, K. H. Nealsen, *Annu. Rev. Microbiol.* 31 (1977) 549.
- [205] P. E. Heelis, *Chem. Soc. Rev.* 11 (1982) 15.
- [206] A. Abramowitz, V. Massey, *J. Biol. Chem.* 251 (1976) 5321.
- [207] A. Ehrenberg, P. Hemmerich, F. Müller, W. Pfleiderer, *Eur. J. Biochem.* 16 (1970) 584; zur Bedeutung reduzierter Pterine vgl. M. Viscontini, *Fortschr. Chem. Forsch.* 9 (1968) 605.
- [208] W. Adam, *Chem. Unserer Zeit* 7 (1973) 182.
- [209] F. McCapra, *Acc. Chem. Res.* 9 (1976) 201.
- [210] T. Goto, M. Isobe, Y. Kishi, S. Inoue, S. Sugiura, *Tetrahedron* 31 (1975) 939.
- [211] U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Groth, *Angew. Chem.* 91 (1979) 922; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 863; U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Groth, K. O. Westphalen, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 696; U. Schöllkopf, U. Groth, C. Deng, *Angew. Chem.* 93 (1981) 793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 798.
- [212] Die Reaktivität der 1,4-Diazine ähnelt in vielem der des molekularen Stickstoffs; vgl. etwa I. M. Treitel, M. T. Flood, R. E. Marsh, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 6512; R. H. Magnuson, H. Taube, *ibid.* 94 (1972) 7213; N. Wiberg, *Angew. Chem.* 83 (1971) 379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 374.
- [213] J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* 78 (1978) 589; vgl. hierzu auch T. Yamabe, K. Hori, K. Fukui, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 2816.
- [214] J. H. Fuhrhop, *Angew. Chem.* 86 (1974) 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 321.
- [215] Vgl. aber CT-Komplexe des 2,3,5,6-Pyrazintetracarbonitrils: S. Fukuzumi, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 4116.
- [216] H. A. Staab, W. K. Appel, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1065.
- [217] Vgl. die Suche nach stabilisierten Radikalionen für leitfähige Polymere: G. Wegner, *Angew. Chem.* 93 (1981) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 361.

Symmetriebrechung und Nicht-Born-Oppenheimer-Effekte in Radikalkationen

Von Horst Köppel, Lorenz S. Cederbaum*, Wolfgang Domcke und Sason S. Shaik

Die verschiedenen elektronischen Zustände, in denen Moleküle existieren können, werden oft als voneinander unabhängig betrachtet. Thematik des vorliegenden Aufsatzes ist es, die Grenzen dieser Annahme zu verdeutlichen, nämlich die Wechselwirkung zwischen verschiedenen elektronischen Molekülzuständen durch die Kernbewegung. Diese Wechselwirkung kann mehrere wichtige Konsequenzen haben, von denen zwei im Detail diskutiert werden. Die erste ist eine Verzerrung des Kerngerüsts des Moleküls, was zu einer Symmetrierniedrigung in angeregten oder ionischen Zuständen gegenüber dem Grundzustand der neutralen Spezies führt. Allgemeine Merkmale dieser Symmetrierniedrigung werden anhand typischer Beispiele interpretiert. Die andere Konsequenz der Wechselwirkung ist die Möglichkeit, daß die Atomkerne während ihrer Schwingungsbewegung zwischen verschiedenen Potentialflächen des Moleküls hin- und herspringen (Nicht-Born-Oppenheimer-Effekte). Das Wesen dieses Verhaltens wird untersucht, und es wird gezeigt, daß das „Springen“ sehr schnell vor sich gehen und die Kernbewegung vollständig beherrschen kann. Zur Veranschaulichung unserer allgemeinen Ideen benutzen wir die Photoelektronen-Spektren von Ethylen und verwandten Verbindungen und weisen in ihnen das Auftreten starker Nicht-Born-Oppenheimer-Effekte nach. Es stellt sich heraus, daß hier das Franck-Condon-Prinzip bei der Analyse der Schwingungsstruktur versagt.

1. Einleitung

Die Kenntnis von Molekülstrukturen ist von grundlegender Bedeutung in der Chemie. Abgesehen vom Interesse an der Struktur als solcher ist darin wesentliche Information über Bindungseigenschaften, Reaktivität, etc. enthalten, und sie ist deshalb seit langem Gegenstand unzähliger Untersuchungen. Fast ebenso wichtig ist das Phänomen der Strukturänderung, das man an vielen Molekülen

bei Elektronenanregung oder Ionisierung beobachtet. In der Regel hat dies eine Verringerung der Molekülssymmetrie zur Folge. So ist beispielsweise bekannt, daß lineare Moleküle wie $\text{CO}_2^{[1a]}$, $\text{CS}_2^{[1b]}$, $\text{HCN}^{[1c]}$ oder $\text{C}_2\text{H}_2^{[1d]}$ bei Anregung^[1e] oder Anlagerung von Elektronen^[1f] abknicken. In symmetrischen XY_2 -Molekülen ($\text{SO}_2^{[2a]}$, $\text{NO}_2^{[2b]}$, $\text{ClO}_2^{[2c]}$) können ungleiche Bindungslängen auftreten, ebene Moleküle können nicht-planar werden ($\text{H}_2\text{CO}^{[3a]}$, $\text{HCOF}^{[3b]}$, $\text{Cl}_2\text{CS}^{[3a]}$). Hingewiesen sei auch auf asymmetrische Ring-Verzerrungen in Benzol^[4a] und in *p*-Benzochinon^[4b] sowie auf eine Verdrillung der zentralen C=C-Doppelbindung in Ethylen^[5a], Stilben^[5b] und Thioindigo^[5c]. Offensichtlich ist Symmetrierniedrigung oder Symmetriebrechung in elektronisch angeregten Molekülzuständen so weit verbreitet, daß dieses Phänomen besondere Aufmerksamkeit verdient und eine Erklärung erfordert.

* Prof. Dr. L. S. Cederbaum, Dr. H. Köppel, Prof. Dr. W. Domcke
Theoretische Chemie, Institut für Physikalische Chemie der Universität
Im Neuenheimer Feld 253, D-6900 Heidelberg 1

Dr. S. S. Shaik
Department of Chemistry, Ben Gurion University
P.O.B. 653, Beer-Sheva, 84120 Israel

Im folgenden soll ein Mechanismus vorgestellt und diskutiert werden, der ein Verständnis von Symmetriebrechungseffekten in elektronisch angeregten oder ionischen Molekülzuständen ermöglicht. Natürlich kann das Ausmaß der Verzerrung, zumindest prinzipiell, immer durch eine punktweise Berechnung von Potentialflächen (der potentiellen Energie des molekularen Systems) bestimmt werden, sei es durch ab-initio- oder durch semiempirische Rechenmethoden. Hier geht es uns jedoch vielmehr darum, die experimentellen Befunde auf einfache Weise zu erklären, die Verzerrung auf wenige, grundlegende Molekülpараметer zurückzuführen und die Trends, die man bei chemisch verwandten Molekülen beobachtet, plausibel zu machen.

Der zu erörternde Mechanismus wird in der Literatur gewöhnlich „vibronische Kopplung“ genannt. Es handelt sich dabei um die Wechselwirkung zweier (oder mehrerer) energetisch eng benachbarter elektronischer Molekülzustände durch die Kernbewegung. Diese führt zu einer gemeinsamen Vibrations- und elektronischen Bewegung im Molekül und kann auch andere interessante Beobachtungen erklären (siehe unten). Verzerrungen des Kerngerüsts werden in dieser Betrachtung durch eine gegenseitige Abstoßung der Potentialflächen der wechselwirkenden Zustände beschrieben. Unter bestimmten, wohldefinierten Bedingungen resultiert ein Doppelminimum der unteren Potentialfläche, was gerade einer Symmetrierniedrigung des betreffenden Zustandes gegenüber dem Grundzustand der neutralen Spezies entspricht.

Vibronische Kopplung ist ein geläufiges Forschungsthema in der Optischen Spektroskopie, und es gibt dazu eine Vielzahl von Publikationen^[7,8]. Wie bereits erwähnt, ist die Erklärung von Symmetriebrechungseffekten^[4] und ähnlichen „anormalen“ Potentialkurven^[8i,9] nur einer von mehreren Aspekten des Mechanismus. Er ermöglicht darüber hinaus, auch viele andere Merkmale der Schwingungsstruktur in Elektronenspektren zu interpretieren, die sich im Bild unabhängiger elektronischer Zustände nicht deuten lassen. So findet man z. B. häufig spektrale Banden, die nach den üblichen Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge^[7d] Symmetrie-verboten sind^[8e,p]. Dies wird durch eine Übertragung der Intensität von anderen elektronischen Zuständen erklärt^[7b]. Damit hängt eng das Fehlen von Spiegelsymmetrie^[8n] zwischen einer Absorptions- und der entsprechenden Emissionsbande^[7d] zusammen. Am interessantesten erscheint uns die Beobachtung, daß Banden bei hoher Energie häufig eine viel diffusere (große Moleküle) oder unregelmäßige (kleine Moleküle) Feinstruktur aufweisen als energetisch tiefliegende Banden^[8d,g]. In solchen Fällen fehlen regelmäßige Progressionen von Schwingungslinien völlig, und die Kernbewegung findet nicht mehr auf einer einzelnen Potentialfläche statt^[8d] (Nicht-Born-Oppenheimer- oder nichtadiabatische Effekte). Es scheint, daß diese letztgenannten Effekte sogar häufiger auftreten als das oben geschilderte Phänomen der Symmetriebrechung. Sie wurden an vielen aromatischen und heteroaromatischen Molekülen nachgewiesen^[8d-s]. Besonders gut untersucht wurden Benzol^[4a], Pyrazin^[8m] und Naphthalin^[8g]. Andere in diesem Zusammenhang wichtige Molekülklassen sind Verbindungen mit gemischter Valenz^[8i] und Dimere^[8a-c]. Trotz erheblicher Anstrengungen hat sich jedoch eine quantitative Auswertung der Daten

bis heute zumeist als nicht möglich erwiesen. Selbst für ein so kleines Molekül wie NO₂ ist die Klärung der Wechselwirkungsprozesse auch nach Jahrzehntelanger Arbeit immer noch eine Herausforderung für Experimentatoren und Theoretiker^[8u].

Es ist nicht das Ziel des vorliegenden Berichtes, alle diese Entwicklungen darzulegen, sondern wir wollen ein Teilgebiet hervorheben, auf dem in den letzten Jahren beträchtliche Fortschritte zu verzeichnen sind, nämlich den Bereich der Molekülionen (insbesondere Radikalkationen)^[9]. Eine solche Beschränkung wird – außer durch zunehmendes Interesse an Molekülionen selbst^[6] – durch mehrere Gründe nahegelegt. Zum einen konnte bei Ionen eine relativ genaue theoretische Beschreibung der Effekte vibronischer Kopplung erreicht werden, was ein detailliertes Verständnis der Kernbewegung in den wechselwirkenden elektronischen Zuständen ermöglicht^[9]. Dies gelang durch Beschränkung auf relativ kleine Systeme, für die genaue ab-initio-Rechenverfahren zur Verfügung stehen. Die Resultate erleichtern es, auch größere Systeme zu verstehen. Zum anderen ist die Interpretation der Effekte bei Ionen meistens einfacher als bei angeregten Zuständen der neutralen Spezies, da die Wechselwirkung zwischen den Zuständen auf eine Wechselwirkung zwischen Orbitalen zurückgeführt werden kann. Im Falle elektronisch angeregter Zustände des Neutralmoleküls stellt die Beschreibung durch Orbitale und deren Wechselwirkungen in der Regel nur eine schlechte Näherung dar und ist oft gänzlich unmöglich^[10]. Bei Ionen läßt das Bild der Molekülorbitale eine suggestive Veranschaulichung der Effekte zu und die Verwendung einfacher (semiempirischer) Rechenschemata, um deren Größe abzuschätzen. Was schließlich das Experimentelle betrifft, so gibt es bei Ionisierungsspektren weder die Dipol-Auswahlregeln noch die zur Ionisierung „inversen“ Emissionsprozesse, die für Absorptionsspektren typisch sind^[11]. Somit kommt der vorher erwähnten *Diffusheit* der Banden erhöhte Bedeutung zu, da diese nunmehr den wesentlichen dynamischen (d. h. durch die Kernbewegung induzierten) Effekt der vibronischen Kopplung repräsentiert. Neben dem Auftreten der Symmetrierniedrigung wird daher die nichtadiabatische Natur der Kernbewegung den zweiten Schwerpunkt dieses Berichtes bilden. Im Vorgriff auf folgende Abschnitte sei hier schon angemerkt, daß die nichtadiabatischen Effekte oft überraschend stark sind, was auf das Zusammenwirken mehrerer Schwingungsmoden zurückzuführen ist.

Nichtadiabatische Übergänge zwischen verschiedenen Potentialflächen sind nicht nur in der Spektroskopie, sondern auch für viele andere chemische Prozesse von Bedeutung. Beispielsweise findet in vielen Fällen Fragmentierung eines Molekülions selbst dann statt, wenn anfangs ein gebundener elektronischer Zustand besetzt wurde (Prädissoziation^[7d]). Bei typischen Photoreaktionen entstehen aus Edukten im angeregten Zustand Produkte im Grundzustand. Umgekehrt entstehen in Chemilumineszenz-Reaktionen thermisch aus Edukten im Grundzustand elektro-nisch angeregte Produkte^[7u]. Alle diese Beobachtungen werden durch nichtadiabatische Übergänge zwischen verschiedenen Potentialflächen erklärt. Gewöhnlich ist die Argumentation allerdings nur qualitativ und berücksichtigt nur eine einzelne Kernkoordinate. Unser Fortschrittsbericht möge dazu beitragen, die Nichtadiabatizität der

Kernbewegung – insbesondere den Einfluß *mehrerer* Kernfreiheitsgrade – besser als bisher zu verstehen. Dies könnte ein wichtiger Schritt zu einer zuverlässigen Berechnung der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeiten sein.

Es sei betont, daß unser Konzept *nicht* auf Molekülionen beschränkt ist. Nur bei den Anwendungen werden wir uns auf Ionisierung, genauer auf die Schwingungsstruktur von Photoelektronen-Banden, beziehen^[11]. Als konkreten Bezugspunkt benutzen wir die Photoelektronen-Spektren der Kohlenwasserstoffe



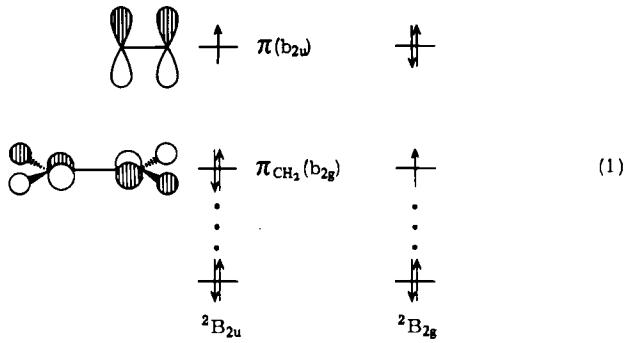
und verwandter Moleküle, beispielsweise das von Butatrien ($1, n=2$). Dieses Spektrum weist drei niederenergetische Banden auf, von denen die mittlere keinem hochliegenden bindenden Molekülorbital zugeordnet werden konnte und als „mystery“-Bande bezeichnet wurde^[12]. In den Spektren der Tetramethyl- und Tetra-*tert*-butyl-Derivate von Butatrien wurden keine derartigen Banden beobachtet^[12a]. Interessanterweise ähnelt die komplexe Bandenstruktur von Butatrien in groben Zügen der von Allen^[13a] ($1, n=1$) und von Pentatetraen^[13c] ($1, n=3$), die auf eine Jahn-Teller-Instabilität zurückgeführt wurden^[13b]. Noch beim Anfangsglied der Reihe, dem Ethylen ($1, n=0$), ist die dem π -Orbital entsprechende erste Photoelektronen-Bande ziemlich komplex und zeigt eine starke Anregung der Torsionsschwingung^[14]. Hingegen läßt die erste Bande substituierter Ethylene, z.B. Fluorethylen, hauptsächlich eine normale Progression der C=C-Streckschwingung erkennen^[15]. Offenbar handelt es sich hier um eine Molekülfamilie, deren Mitglieder – je nach Zahl der Doppelbindungen und Zahl sowie Art von Substituenten – verschiedenen starken Effekten vibronischer Kopplung zeigen. Die Spektren dieser Verbindungen deuten an, daß die Wechselwirkung immer die Torsions- und mindestens eine Streckschwingung involviert. Daher umfaßt der zu erörternde Kopplungsmechanismus mehrere aktive Moden, die alle gleichzeitig Spektrum und Geometrie des Ions bestimmen.

Zur Darlegung unserer allgemeinen Ideen beginnen wir mit dem kleinsten Molekül der Familie: Ethylen. Wir wollen zunächst versuchen, einen Einblick in die Faktoren zu gewinnen, die die Geometrie des Radikalkations festlegen, und dann einfache Regeln zum Verständnis des Zusammenhangs zwischen Struktur und Spektrum entwickeln. Die chemische Bedeutung des Mechanismus soll sodann durch eine Analyse von Struktur und Spektrum der höheren Homologen des Ethylen und einiger ihrer Derivate aufgezeigt werden.

2. Das Modell der vibronischen Kopplung und die adiabatischen Potentialflächen

Die beiden niedrigsten elektronischen Zustände des Ethylen-Kations entstehen durch Entfernung eines Elektrons aus einem der beiden energetisch höchstliegenden, im Grundzustand besetzten Molekülorbitale $\pi(b_{2u})$ und $\pi_{\text{CH}_2}(b_{2g})$. Es handelt sich – in D_{2h} -Symmetrie – um den

$^2\text{B}_{2u}$ - bzw. $^2\text{B}_{2g}$ -Zustand, die wir beide jeweils durch eine einzelne Elektronenkonfiguration charakterisieren:



Warum beschränken wir unsere Betrachtung auf diese beiden ionischen Zustände? Einfach deshalb, weil sie energetisch eng benachbart sind und der ionische Grundzustand von den anderen ionischen Zuständen im Valenzbereich weit entfernt ist.

Betrachten wir nunmehr eine Verdrillung der CH_2 -Endgruppen um die zentrale C=C-Doppelbindung. Bei endlichem Drillwinkel haben die beiden Orbitale dieselbe Symmetrie und können daher überlappen. Da beide Orbitale ähnliche Atom-Wellenfunktionen enthalten (2p-artige Funktionen senkrecht zur C=C-Richtung), sollte diese Überlappung deutlich ausgeprägt sein. Als Folge davon wird der elektronische Hamilton-Operator des Moleküls ein relativ großes Nichtdiagonalelement zwischen den beiden Konfigurationen (1) aufweisen. Die echten ionischen Zustände, definiert als Eigenvektoren des Hamilton-Operators, sind daher eine Mischung dieser Konfigurationen.

Um die Konsequenzen dieser Mischung zu untersuchen, formulieren wir einen Modell-Hamilton-Operator \mathcal{H} . Da es sich um zwei elektronische Zustände handelt, stellen wir den Hamilton-Operator als 2×2 -Matrix dar

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} \end{pmatrix} \quad (2a)$$

wobei das Element H_{11} (H_{22}) der Energie der reinen Konfiguration $^2\text{B}_{2u}$ ($^2\text{B}_{2g}$) entspricht, und das Nichtdiagonalelement H_{12} für die Mischung maßgebend ist, die bei Verdrillung auftritt^[16]. Die Größen H_{ij} ($i, j = 1, 2$) sind Funktionen der Kernkoordinaten. Im folgenden benutzen wir hierfür die Normalkoordinaten des Neutralmoleküls^[17]. Im Augenblick berücksichtigen wir nur die Torsions- oder Verdrillungskoordinate Q_u und die C=C-Streckkoordinate Q_g ($Q_g = Q_u = 0$ stellt die Gleichgewichtsgeometrie des Grundzustandes des Neutralmoleküls dar). Nahe der Gleichgewichtsgeometrie lassen sich die Matrixelemente H_{ij} ($i, j = 1, 2$) durch einfache Ausdrücke annähern:

$$H_{ii} = \frac{\omega_g}{2} Q_g^2 + \frac{\omega_u}{2} Q_u^2 + E_i + \kappa_i Q_g \quad (i = 1, 2) \quad (2b)$$

$$H_{12} = \lambda Q_u = H_{21}$$

Hier beschreiben die beiden ersten Terme in H_{11} und H_{22} die harmonische Potentialflächen des Neutralmoleküls im elektronischen Grundzustand; ω_g und ω_u sind die Schwingungsfrequenzen der C=C-Streck- bzw. -Torsionsschwin-

gung. Die folgenden Beiträge stehen für die Änderung der potentiellen Energie infolge Ionisierung. E_i ($i=1, 2$) bezeichnet die Energie des jeweiligen ionischen Zustandes für $Q_g = Q_u = 0$, bezogen auf den Grundzustand der neutralen Spezies. Die Terme $\kappa_i Q_g$ ($i=1, 2$) und λQ_u sind maßgebend für die Änderung der Form der Potentialkurven des Ions im Vergleich mit dem Neutralmolekül. Die Parameter κ_i und λ sind die sogenannten Kopplungskonstanten^[9, 18].

Um herauszufinden, welche Schwingungsmoden im Hamilton-Operator berücksichtigt werden sollten, benutzen wir Symmetrievergleichungen. Elementare Auswahlregeln ergeben, daß die Mode Q_u die Symmetrie des Produktes der elektronischen Zustände haben muß, um zu einer Mischung führen zu können. Im Fall des Ethylen-Kations gilt

$$B_{2u} \times B_{2g} = A_u \quad (3)$$

und A_u ist gerade die Symmetrie der Torsionsmode. Andererseits kann die Mode Q_g irgendeine totalsymmetrische Schwingung sein, und im Prinzip müssen alle diese Moden berücksichtigt werden. Nur aus Gründen der Vereinfachung beschränken wir uns hier auf die C=C-Streckschwingung.

Welche Bedeutung hat der angegebene Hamilton-Operator für das chemische Verhalten eines Moleküls? Um ein qualitatives Gefühl dafür zu entwickeln, wollen wir jetzt die adiabatischen Potentialflächen studieren, d.h. die Energien der echten ionischen Zustände, wie sie aus Gl. (2) folgen.

Wir beginnen ohne die totalsymmetrische Mode. Die adiabatischen Potentialkurven V_1 und V_2 sind die Eigenwerte der 2×2 -Matrix \mathcal{H} ; eine einfache Rechnung ergibt

$$V_1 = \frac{\omega_u}{2} Q_u^2 + \frac{1}{2} [E_1 + E_2 - \sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4\lambda^2 Q_u^2}] \quad (4a)$$

$$V_2 = \frac{\omega_u}{2} Q_u^2 + \frac{1}{2} [E_1 + E_2 + \sqrt{(E_1 - E_2)^2 + 4\lambda^2 Q_u^2}] \quad (4b)$$

Sie sind in Figur 1c gezeichnet für Parameterwerte von Ethylen. Die untere der beiden Kurven, die den ionischen Grundzustand darstellt, weist ein Doppelminimum auf, d.h. zwei symmetrische Minima bei von Null verschiedenen Werten der Torsionskoordinate Q_u und ein Maximum bei der planaren Geometrie $Q_u = 0$. Dies bedeutet, daß das Ion im Grundzustand nicht eben ist, wobei der Torsionswinkel im Gleichgewicht durch die Minima der unteren Kurve V_1 gegeben ist.

Das Auftreten der nichtplanaren Gleichgewichtsgeometrie könnte auf den ersten Blick überraschen. Deshalb wollen wir sie auf eher qualitative Weise interpretieren, nämlich anhand der Molekülorbitale und deren Wechselwirkungen. Es gibt zwei grundsätzlich verschiedene Beiträge zu den ionischen Potentialkurven. Einer ist der repulsive Diagonalterm $1/2 \cdot \omega_u Q_u^2$, der den Widerstand der reinen Konfigurationen (${}^2B_{2g}$ und ${}^2B_{2u}$) gegen die Verzerrung ausdrückt. Er spiegelt gerade das Verhalten des π -Orbitals wider, das im ${}^2B_{2u}$ -Zustand mit einem und im ${}^2B_{2g}$ -Zustand mit zwei Elektronen besetzt ist, und dessen Energie bei Verdrillung ansteigt (analog führt bei der neutralen Spezies die Besetzung des π -Orbitals mit zwei Elektronen zur Pla-

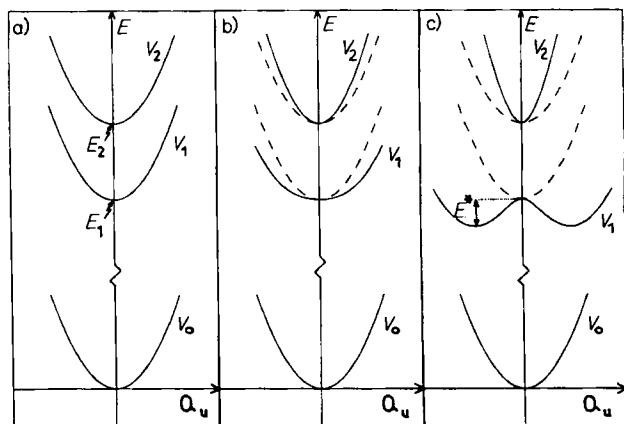


Fig. 1. Diabatische (gestrichelt) und adiabatische (ausgezogen) Torsionspotentialkurven der beiden niedrigsten kationischen Zustände von Ethylen (V_1 und V_2 nach Gl. (4), schematisch). In allen Fällen ist auch die Potentialekurve V_0 des Grundzustandes des Neutralmoleküls gezeigt, wobei die Frequenz ω_u als für alle Zustände gleich angenommen ist. E_1 und E_2 sind die vertikalen Ionisierungsenergien. Vibrionale Kopplung existiert nur in den ionischen Zuständen. - a) Der Fall verschwindender Kopplung, $\lambda = 0$. - b) Grenzfall schwacher vibrionaler Kopplung. - c) Ein Fall starker Kopplung; E^* ist die Energiebarriere zur Planarität.

narität des Moleküls). Zusätzlich muß jedoch der Effekt der Orbitalmischung in Betracht gezogen werden. Sie beeinflußt drei Elektronen, von denen im ${}^2B_{2u}$ -Grundzustand zwei das π_{CH_2} -Orbital besetzen, das durch die Wechselwirkung stabilisiert wird, und eines das π -Orbital besetzt, das durch die Wechselwirkung destabilisiert wird (vgl. Fig. 2a). Das Nettoergebnis ist die Stabilisierung eines Elektrons^[19a]. Falls dieser Gewinn an Bindungsenergie hinreichend groß ist (wie beim Ethylen), überwiegt er den vorher erwähnten Verlust an Bindungsenergie für das π -Orbital bei Verdrillung, und das Kation wird im Grundzustand nichtplanar. Im Gegensatz dazu bleibt das Kation im ersten angeregten Zustand ${}^2B_{2g}$ planar, da hier das Nettoergebnis der Orbitalwechselwirkung die Destabilisierung eines Elektrons ist (Fig. 2b).

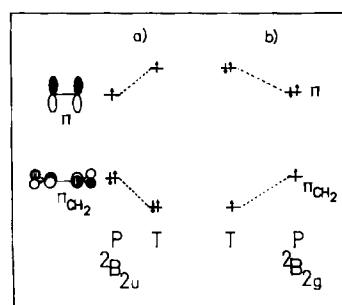


Fig. 2. Die Orbitalwechselwirkung $\pi-\pi_{CH_2}$, bei Verdrillung der CH_2 -Endgruppen im Ethylen-Kation um einen willkürlichen Winkel $0^\circ < \alpha < 90^\circ$. P bezeichnet planare und T verdrillte („twisted“) Konformation. - a) Grundzustand des Kations. - b) Erster angeregter Zustand des Kations. - Man beachte die unterschiedliche Besetzung der Orbitale in beiden Zuständen. Es sind nur die Energieänderungen infolge Orbitalwechselwirkung gezeigt.

Eine weitergehende Einsicht in die Ursachen für die Nichtplanarität des Kations im Grundzustand bieten die Bindungsverhältnisse. Das doppelt besetzte tieferliegende Orbital des verdrillten Kations ist π_{CH_2} mit einer Beimischung des C=C-bindenden π -Orbitals. Daher resultiert im Grundzustand bei Verdrillung ein Nettogewinn an

C=C-Bindungsstärke (Fig. 2a). Genau die entgegengesetzte Situation charakterisiert den oberen kationischen Zustand. Hier befinden sich zwei Elektronen im π -Orbital, das eine Beimischung des C=C-antibindenden π_{CH_2} -Orbitals hat. Daher resultiert bei Verdrillung summa summarum eine Schwächung der C=C-Bindung, und die Verteilungsgeometrie des ersten angeregten Zustands bleibt deshalb planar (Fig. 2b).

Die Bedeutung dieser Orbitalwechselwirkung für die Stabilisierung einer nichtplanaren Struktur des Radikal-Kations und der Rydberg-Zustände von Ethylen wurde schon von Mulliken erkannt^[19b,c], der ihr den Namen „isovalente Hyperkonjugation“ gab und damit die Delokalisierung von Elektronen aus einem reinen p- oder π -Orbital in ein pseudo- π -Orbital (π_{CH_2}) meinte. Das Ergebnis dieser Delokalisierung ist eine Verstärkung der C=C-Bindung, was von Mulliken in Form zusätzlicher Resonanzstrukturen beschrieben wurde, die eine volle π -Bindung enthalten^[19b].

Es ist uns somit gelungen, die Vorhersagen des Modells der vibronischen Kopplung am Beispiel des Ethylen mit einfachen Molekülorbital-Vorstellungen in Beziehung zu bringen. Daraus geht hervor, daß vibronische Kopplung einen Mechanismus darstellt, der zu einer Symmetrierniedrigung von Kationen gegenüber der neutralen Spezies führt. Dieser Effekt ist natürlich nicht auf Ethylen beschränkt. Er bestimmt das Verhalten in der gesamten Familie der Ethylen-Derivate und ermöglicht ein Verständnis der Trends, die in dieser Gruppe chemisch verwandter Moleküle zu beobachten sind^[9a-d] (vgl. Abschnitt 4). Er ist weder auf den hier erörterten Typus von Symmetrierniedrigung (planar – verdrillt) noch auf den Fall der Ionisierung beschränkt. In völlig analoger Weise wird der Mechanismus bei Anionen oder bei elektronisch angeregten Zuständen der Neutralmoleküle wirksam^[7,8]. Er ist ausschlaggebend für ganz andersartige Verzerrungen^[4], z. B. Nichtlinearität linearer Moleküle in angeregten oder ionischen Zuständen^[9e], verschiedene Bindungslängen in symmetrischen dreiatomigen Molekülen^[2b,20] oder Jahn-Teller-artige Verzerrungen in nicht entarteten elektronischen Zuständen^[9e]. Im Prinzip sind nahezu alle der in der Einleitung erwähnten Beispiele Kandidaten für vibronische Kopplung. Unser Konzept könnte daher allgemein ein wertvolles Hilfsmittel zur Klärung der Frage sein, warum viele Moleküle in angeregten oder ionischen Zuständen weniger symmetrisch sind als im neutralen Grundzustand.

Einer der wichtigen Gesichtspunkte des Modells der vibronischen Kopplung besteht darin, daß damit Strukturen von Kationen, Anionen und elektronisch angeregten Molekülen allein unter Benutzung von Symmetriebetrachtungen und einfachen Molekülorbital-Vorstellungen vorherzusagen sind. Kennt man die Symmetrie der beteiligten Orbitale, so läßt sich mit einer Auswahlregel wie Gl. (3) leicht bestimmen, welche nicht-totalsymmetrische Mode im fraglichen Beispiel auftreten kann. Dies legt die mögliche Art der Verzerrung fest. Darüber hinaus gibt es einfache qualitative Kriterien, um das Ausmaß der Verzerrung abzuschätzen. Zur Erläuterung wollen wir die Höhe E^* der Energiebarriere betrachten, durch die die unsymmetrische (nichtplanare) Struktur energetisch stabilisiert ist. Sie ergibt sich nach Gl. (4) zu

$$E^* = \begin{cases} \frac{\omega_u}{8\lambda^2} \left[\frac{2\lambda^2}{\omega_u} - |E_2 - E_1| \right]^2 & ; \frac{2\lambda^2}{\omega_u} > |E_2 - E_1| \\ 0 & ; \frac{2\lambda^2}{\omega_u} < |E_2 - E_1| \end{cases} \quad (5)$$

Das Verhältnis zwischen der Barriereförderung E^* und der Energielücke $|E_2 - E_1|$ hängt also nur von der folgenden dimensionslosen Kombination x der Parameter ab

$$x = \frac{2\lambda^2}{\omega_u |E_2 - E_1|} \quad (6)$$

und zwar in einer Weise, wie es Figur 3 zeigt.

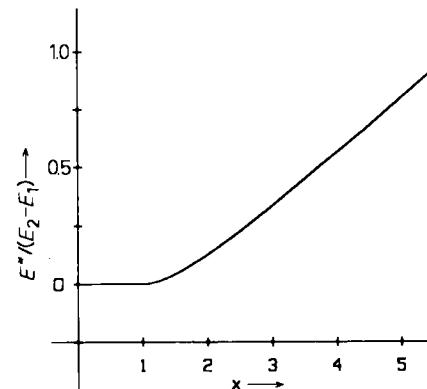


Fig. 3. Die Abhängigkeit der Barriereförderung E^* von der dimensionslosen Größe x nach Gl. (5) und (6). E^* stellt den Energiebetrag dar, um den die unsymmetrische Konformation des Moleküls stabilisiert wird. Falls x kleiner als 1 ist, tritt keine Verzerrung auf, d. h. $E^* = 0$. Im entgegengesetzten Grenzfall ($x \gg 1$) gilt eine näherungsweise lineare Abhängigkeit der Barriereförderung von x .

Die so definierte Barriereförderung wächst mit zunehmender vibronischer Kopplungskonstante λ und abnehmender Energielücke $|E_2 - E_1|$. Die Stärke der Verzerrung hängt daher von der Balance dieser beiden gegenläufig wirkenden Faktoren ab. Ist die Verhältniszahl x kleiner als 1, so verschwindet das Doppelminimum der unteren Potentialkurve V_1 , und die vibronische Kopplung kommt nur in der unterschiedlichen Krümmung der beiden Potentialkurven zum Ausdruck: Die obere Kurve V_2 ist in der Nähe ihres Minimums steiler als die für den Molekül-Grundzustand V_0 , die untere Kurve V_1 hingegen flacher^[8i,q] (vgl. Fig. 1b). Ein solches Verhalten ist plausibel, da im Grenzfall verschwindender Kopplung ($x=0$) beide Potentialkurven gleich aussehen müssen, mit Minima bei der symmetrischen Konformation $Q_u=0$ (Fig. 1a).

Um zu entscheiden, ob die Kopplung in einem bestimmten Molekül zu einer Verzerrung des Kerngerüstes führt, muß man also die vibronische Kopplungskonstante λ und die Energielücke $|E_2 - E_1|$ berechnen und prüfen, ob die Verhältniszahl x größer als 1 ist. Die Frequenz ω_u kann experimentell bestimmt werden. Am Beispiel Ethylen wurde bereits angedeutet, wie die Konstante λ zu der Mischung der Orbitale bei der geeigneten Verzerrung in Beziehung gebracht werden kann. Genauer ist sie durch die beiden folgenden äquivalenten Ausdrücke gegeben^[21]

$$\lambda = (E_2 - E_1) \int \pi^*(r) \partial/\partial Q_u \pi_{\text{CH}_2}(r) d^3 r \quad (7a)$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{8}} [\partial^2 (V_1(Q) - V_2(Q))^2 / \partial Q_u^2]^{1/2} \quad (7b)$$

(die Integration in Gl. (7a) erstreckt sich über die elektronischen Koordinaten, und beide Ausdrücke sind für die Gleichgewichtsgeometrie des Neutralmoleküls auszuwerten). In ähnlicher Weise lässt sich auch die Energielücke im Orbitalbild näherungsweise angeben. Im Fall der Ionisierung gleicht sie etwa der Energiedifferenz der wechselwirkenden Orbitale (Koopmans-Theorem^[22]). Es können also einfache Abschätzungen und wohlbekannte Approximationsschemata benutzt werden, um das Konzept der vibronischen Kopplung auf ein bestimmtes Beispiel anzuwenden.

Wir haben uns somit Klarheit verschafft über den Zusammenhang zwischen vibronischer Kopplung und Symmetrierniedrigung in angeregten oder ionischen Zuständen. Wir haben jedoch bis jetzt die totalsymmetrische Mode vernachlässigt, die im Hamilton-Operator, Gl. (2), auftritt. Um den Einfluß dieser letzten Mode auf die vibronische Kopplung zu klären, beachten wir, daß gemäß Gl. (2) die Energielücke $E_2 - E_1$ der wechselwirkenden Zustände jetzt durch die folgende Funktion der zusätzlichen Koordinate Q_g ersetzt werden muß

$$\Delta E = E_2 - E_1 + (\kappa_2 - \kappa_1) Q_g \quad (8)$$

Daher hängen (vgl. Diskussion zu Gl. (5) und (6)) die Barriehöhe E^* und die Gestalt der Torsionspotentialkurven von dieser Koordinate ab. Mit anderen Worten: Die totalsymmetrische Stretschwingerung moduliert die Energielücke und damit die Kopplungsstärke.

Die Bedeutung dieses Modulations- oder „tuning“-Efektes nach Gl. (8) hängt von der Differenz von κ_1 und κ_2 ab. Diese Konstanten sind definiert als die Ableitungen der Potentialkurven nach Q_g , und zwar an der Gleichgewichtsgeometrie des Neutralmoleküls (im folgenden durch den Index „0“ angedeutet). Um diese Ableitungen für Ethylen abzuschätzen, benutzen wir wieder Koopmans-Theorem^[22] und betrachten die negativen Ableitungen der beteiligten Orbitalenergien

$$\kappa_i = - \left(\frac{\partial \epsilon_i}{\partial Q_g} \right)_0; \quad \epsilon_i = \text{Orbitalenergie} \quad (9)$$

Aufgrund der Knoteneigenschaften beider Orbitale ist $\kappa_1 < 0$, da das $\pi(b_{2u})$ -Orbital C=C-bindend ist, aber $\kappa_2 > 0$, da das $\pi_{CH_2}(b_{2g})$ -Orbital im selben Bereich C=C-antibindend ist. Dies ist in Figur 4a zusammen mit einer Auftragung der Potentialkurven als Funktion von Q_g in Figur 4b verdeutlicht.

Man erkennt, daß die totalsymmetrische Mode aufgrund des entgegengesetzten Vorzeichens von κ_1 und κ_2 die Energielücke der beiden Zustände kräftig moduliert. Für positive Q_g -Werte, d.h. Vergrößerung des C=C-Abstandes gegenüber dem Gleichgewichtswert des Neutralmoleküls, wird die Lücke ΔE aufgeweitet. Für negative Q_g -Werte, entsprechend einer Verkürzung des C=C-Abstandes, wird sie kleiner. Für einen bestimmten negativen Wert von Q_g fallen beide Zustände zusammen und tauschen jenseits davon ihre Reihenfolge um. Diese Modulation der Energielücke beeinflußt die Stärke der Kopplung bei Verdrillung, wie in Figur 5 dargestellt ist (die Torsionspotentialkurven sind für verschiedene Werte von Q_g gezeichnet).

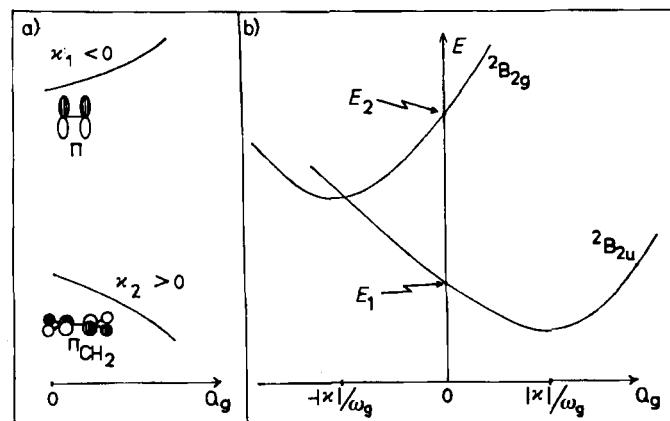


Fig. 4. a) Das Verhalten der Molekülorbitale $\pi(b_{2u})$ und $\pi_{CH_2}(b_{2g})$ bei Veränderung des C=C-Abstandes. Die Kopplungskonstanten κ_1 und κ_2 verhalten sich wie die negativen Werte der entsprechenden Kurvensteigungen. – b) Die diabatischen ${}^2B_{2u}$ - und ${}^2B_{2g}$ -Potentialkurven längs der Streckkoordinate Q_g unter der Annahme $|\kappa_1| = |\kappa_2| = |\kappa|$. Man beachte die Modulation der Energielücke durch Q_g .

Man sieht, daß für positive Werte von Q_g , für die die Lücke größer wird, die Energiebarriere gegen Planarität abnimmt (vgl. Gl. (5)) und schließlich völlig verschwindet. Nach unseren Berechnungen^[9b] tritt das absolute Minimum der unteren Potentialfläche von $C_2H_4^+$ bei positivem Q_g auf. In der Tat ist nach Figur 4 offensichtlich, daß beim Gleichgewichtswert von Q_g für das Radikalkation die Energielücke größer ist als bei $Q_g = 0$, was zu einer Verringerung der Kopplung führt. Ganz allgemein werden totalsymmetrische Moden bei starkem Modulationseffekt, d.h. verschiedenen Vorzeichen von κ_1 und κ_2 , immer zu einer Verringerung der Verzerrung führen. Falls die beiden Vorzeichen gleich sind, kann die totalsymmetrische Mode entweder zu einer Abschwächung oder zu einer Verstärkung der Verzerrung führen.

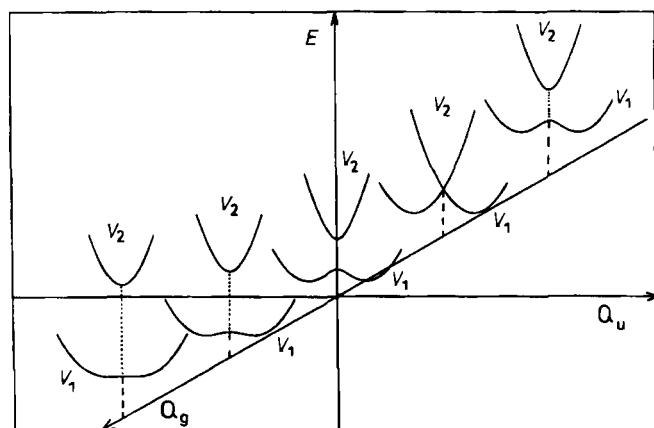


Fig. 5. Die Torsionspotentialkurven V_1 und V_2 der beiden untersten ionischen Zustände für verschiedene Werte von Q_g . Man beachte, wie sich die Tiefe der Minima mit Q_g ändert. Dies deutet die Zu- und Abnahme der vibronischen Kopplung an.

In der anderen Richtung – für negative Werte von Q_g – nähern sich die beiden Potentialkurven einander an, und die Energiebarriere der unteren Fläche wächst gemäß der zunehmenden Kopplung der beiden Zustände. Bei einem bestimmten negativen Wert von Q_g fallen beide Flächen für $Q_u = 0$ (planare Geometrie) zusammen. Diese Entartung wird in erster Ordnung aufgehoben, wenn das System

sich in beliebiger Richtung von der Geometrie der Durchschneidung entfernt. Also liegt hier die obere Fläche wie ein Konus auf der Spitze eines anderen Konus auf, was die Bezeichnung „konische Durchschneidung“ begründet^[23]. Figur 6 zeigt die Potentialflächen der beiden kationischen Zustände von Ethylen als Funktion der Verdrillungs- und der C=C-Streckkoordinate. Sie weisen eine konische Durchschneidung auf der negativen Q_s -Achse bei $Q_g = -3.3$, $Q_u = 0$ auf.

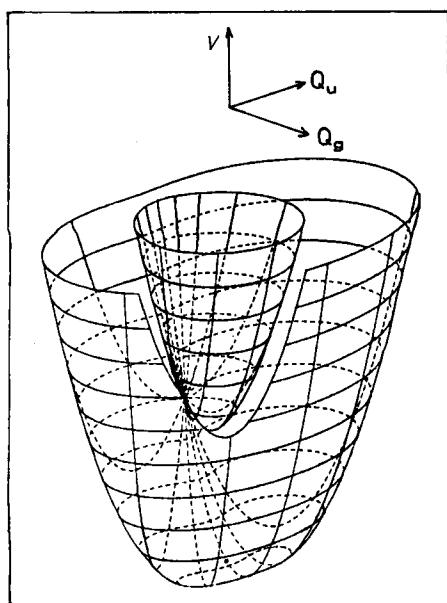


Fig. 6. Zeichnung der adiabatischen Potentialflächen V_1 und V_2 der untersten ionischen Zustände als Funktion der C=C-Streckkoordinate Q_s und der Torsionskoordinate Q_u . Die Flächen sind durch ein System von Schnitten im Koordinatenraum und durch Äquipotentiallinien dargestellt. Die Schnitte gehen von der Geometrie der Durchschneidung aus, wo sich beide Flächen berühren ($Q_s = -3.3$, $Q_u = 0$). Am Boden der unteren Potentialfläche ist das Doppelminimum der Torsionspotentialkurve erkennbar. Fast jede Schwingungsbewegung auf der oberen Fläche kann den Durchschneidungspunkt erreichen und daher auf die untere Fläche überwechseln.

Die konische Durchschneidung hat größte Bedeutung für das Verhalten der Kernbewegung, da in ihrer Nähe die Kerne leicht zwischen den verschiedenen Potentialflächen hin- und herspringen können^[9d], was zu den sogenannten nichtadiabatischen Effekten führt. Diese werden genauer im nächsten Abschnitt untersucht.

3. Das Photoelektronen-Spektrum und die nichtadiabatischen Effekte

Bisher haben wir nur die statischen Aspekte des Mechanismus der vibronischen Kopplung betrachtet, nämlich die adiabatischen Potentialflächen und die entsprechenden Gleichgewichtsgeometrien. In den statischen Rechnungen wird der Operator T_N der kinetischen Energie der Kernbewegung und damit diese Bewegung selbst ignoriert. In diesem Abschnitt wenden wir uns dem Problem der Kernbewegung auf den Potentialflächen zu. Eine solche Studie ist aus mindestens zwei Gründen wichtig. Erstens ist sie eine Vorbedingung dafür, die Vorhersagen des Modells der vibronischen Kopplung mit dem Experiment vergleichen zu können. In der Optischen Spektroskopie enthält die Schwingungsstruktur elektronischer Banden Informa-

nen über die beim Elektronenübergang auftretenden Geometrieveränderungen der untersuchten Spezies. Bei vibronischer Kopplung ermöglicht dies, das Ausmaß der Symmetrierniedrigung aus der Anregungsstärke der jeweiligen nicht-totalsymmetrischen Schwingung im experimentellen Spektrum zu bestimmen. Dazu muß jedoch vorher das Problem der Kernbewegung gelöst sein. Zweitens ist das Studium der Kernbewegung für sich schon interessant, da es über die Bedeutung des „Springens“ zwischen den Potentialflächen Auskunft gibt. Diese nichtadiabatischen Vorgänge werden bei chemischen Prozessen gewöhnlich für vernachlässigbar gehalten. Es läßt sich zeigen, daß sie in der Nähe von konischen Durchschneidungen (vgl. Fig. 6) extrem schnell ablaufen können. Dies wirft die Frage auf, ob sie nicht von größerer Bedeutung in der Chemie sind, als üblicherweise angenommen wird.

Betrachten wir wiederum Ethylen als Beispiel. Figur 7 zeigt die gemessene erste Bande des Photoelektronen(PE)-Spektrums dieses einfachsten Alkens. Die Bande wird durch Herausschlagen eines Elektrons aus dem höchsten besetzten Orbital des Moleküls $H_2C=CH_2$ hervorgerufen, und ihre Feinstruktur spiegelt die Kernbewegung im entsprechenden ionischen Zustand (Grundzustand) wider.

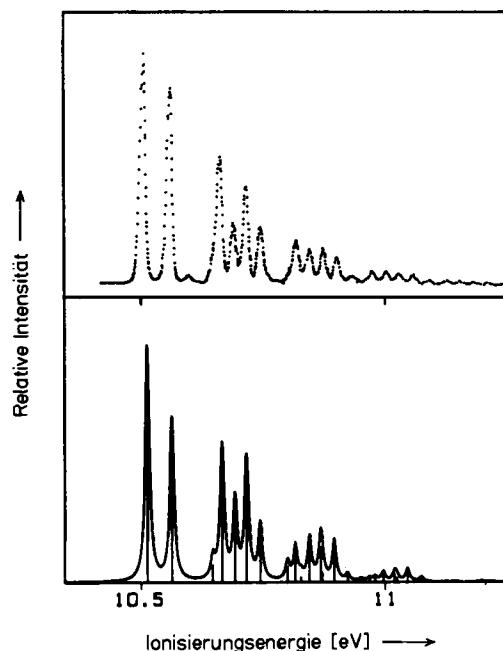


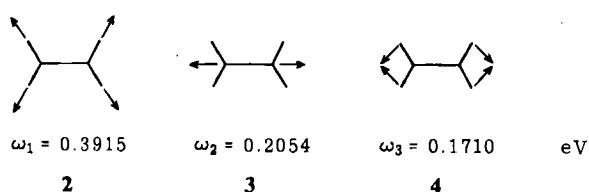
Fig. 7. Die erste Bande im Photoelektronen-Spektrum von Ethylen. Oben: Das experimentelle Spektrum [14f]. Um hohe Auflösung zu erreichen, wurde zur Messung ein Überschall-Molekularstrahl benutzt. Die Kurve stellt die Anzahl der Photoelektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie dar. Die Ionisierungsenergie ergibt sich, indem man die kinetische Energie von der Energie der einfallenden Photonen (hier 21.1 eV) subtrahiert. Unten: Das berechnete Spektrum ist durch die senkrechten Linien dargestellt (bezüglich der benutzten Parameterwerte vgl. Tabelle 1). Um es mit dem experimentellen Spektrum vergleichen zu können, wurden die Linien zusätzlich zu geeigneten Lorentz-Kurven verbreitert (Breite hier 0.01 eV). Die Summe dieser Lorentz-Kurven ist oberhalb der Linien als zusammenhängende Umhüllende gezeichnet und liefert eine recht genaue Wiedergabe des Experiments.

Drei Progressionen von Schwingungslinien lassen sich unterscheiden. Sie wurden der C=C-Streckschwingung v_2 , der C—H-Biegeschwingung v_3 und der Torsionsschwingung v_4 zugeordnet^[14]. Es wurde jedoch früher nicht versucht, die Gleichgewichtsgeometrie von $C_2H_4^+$ aus diesen Daten zu bestimmen.

Beim Versuch, die Beobachtungen anhand des Mechanismus der vibronischen Kopplung zu reproduzieren, haben wir im Hamilton-Operator die kinetische Energie T_N der Kernbewegung zu berücksichtigen

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \begin{pmatrix} T_N & 0 \\ 0 & T_N \end{pmatrix} \quad (10)$$

und die exakten quantenmechanischen Eigenzustände von \hat{H} zu berechnen. Sind letztere bekannt, so läßt sich das Spektrum unmittelbar angeben^[9]. Bevor wir das Ergebnis der Rechnung diskutieren, erscheinen zwei Bemerkungen angebracht. Erstens ist aus dem experimentellen Spektrum in Figur 7a klar ersichtlich, daß man alle drei totalsymmetrischen Moden (2-4) von Ethylen berücksichtigen solle, nicht nur die C=C-Streckschwingung (3).



Zweitens benötigt man Zahlenwerte für die Energien und Kopplungskonstanten, die in unserem Hamilton-Operator auftreten. Wir wählen zu ihrer Berechnung eine sogenannte Green-Funktionen-Methode^[24], für die sich gezeigt hat, daß sie genaue Ionisierungsenergien und daher auch Kopplungskonstanten liefert^[9]. Da das Spektrum empfindlich von diesen Parametern abhängt, wurden einige nachträglich etwas geändert, um die Übereinstimmung mit dem Experiment zu verbessern. Das Endergebnis der Rechnung ist in Figur 7 mit enthalten, die benutzten Parameterwerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Energien, Kopplungskonstanten und Frequenzen zur Berechnung der ersten Photoelektronen-Bande von Ethylen (Fig. 7). Für die zweite Bande wurden etwas modifizierte Frequenzwerte der totalsymmetrischen Schwingungen benutzt [9]. Alle Größen sind in eV angegeben.

	$^2B_{2u}$	$^2B_{2g}$	ω
E	10.750	12.650	—
$\kappa(v_1)$	0.025	-0.362	0.360
$\kappa(v_2)$	-0.178	0.249	0.155
$\kappa(v_3)$	0.155	0.107	0.180
λ		0.404	0.110

Das berechnete und das experimentelle Spektrum stimmen in allen wesentlichen Einzelheiten überein. Dies ist eine überzeugende Bestätigung dafür, daß das Konzept der vibronischen Kopplung tatsächlich auf die untersten Energiezustände des Ethylen-Kations zutrifft, und daß wir eine zuverlässige Beschreibung seiner Potentialflächen erreicht haben^[25]. Nach der Rechnung repräsentieren die drei Linien, die auf den Übergang zum Schwingungsgrundzustand folgen, in der Reihenfolge wachsender Energie die Anregung der Torsions-, C=C-Streck- und C-H-Biegeschwingung. Das Auftreten der C=C-Bindung zuzuschreiben, die aus der Ionisierung des π -Elektrons folgt (1.41 Å gegenüber 1.33 Å im Neutralmolekül). Analog bringt die Anregung der Torsionsmode den Verlust der Planarität des Ions zum

Ausdruck: Bestimmt man mit den Parameterwerten von Tabelle 1 das Energieminimum der kompletten vierdimensionalen Potentialfläche, so erhält man^[9b] einen Torsionswinkel $\approx 25^\circ$ für die Gleichgewichtsgeometrie von $C_2H_4^+$; die (optimierte) Barriere zur Planarität beträgt ≈ 0.03 eV.

Die Güte des berechneten Spektrums läßt keinen Zweifel an der Nichtplanarität des Ethylen-Kations^[25]. Es sei erwähnt, daß auch die reine ab-initio(Green-Funktionen)-Rechnung die Nichtplanarität von $C_2H_4^+$ vorhersagt, allerdings ergibt sie einen zu kleinen Torsionswinkel^[9b]. Die Frage, ob $C_2H_4^+$ planar ist oder nicht, wurde bereits früher durch punktweise Berechnung der Potentialkurven der Torsionsbewegung untersucht. Während ab-initio-Ergebnisse widersprüchlich waren, ergaben die meisten semiempirischen Rechnungen ein nichtplanares Ion^[26]. Uns ist es nun gelungen, dieses Problem zu klären und darüber hinaus den Mechanismus zu identifizieren, der für die Nichtplanarität von $C_2H_4^+$ ausschlaggebend ist.

Bei der Diskussion der Photoelektronen-Bande haben wir stillschweigend angenommen, daß das Franck-Condon-Prinzip^[28] anwendbar sei. Dies ist nicht von vornherein garantiert. Das berechnete Spektrum erhält auch den Einfluß des „Springens“ der Atomkerne zwischen den Potentialflächen, der im Franck-Condon-Prinzip vernachlässigt wird. Man kann jedoch das Spektrum zusätzlich auch mit der Maßgabe neu berechnen, daß dieses Springen, d. h. die nichtadiabatischen Effekte, unterdrückt werden^[9d]. Für die erste PE-Bande von Ethylen erhält man so praktisch das gleiche Resultat wie vorher. Dies zeigt, daß nichtadiabatische Effekte vernachlässigbar sind und die Kernbewegung nur auf der unteren der beiden Potentialflächen – entsprechend dem ionischen Grundzustand – abläuft.

Die Ursache für dieses Verhalten ist Figur 6 zu entnehmen. Wird ein Elektron aus dem $\pi(b_{2u})$ -Orbital entfernt, so bleibt das Radikalkation – konventionell ausgedrückt – auf der unteren Potentialfläche zurück, und zwar bei der Gleichgewichtsgeometrie der neutralen Spezies $Q_g = Q_u = 0$. An diesem Punkt ist seine innere Energie beträchtlich unterhalb der Minimalenergie der oberen Potentialfläche. Die Kerne werden also einfach deshalb nicht auf die andere Fläche hinüberwechseln, weil ihre Energie zu klein ist, um diese zu erreichen!

Die Situation ändert sich sofort, wenn wir die Kernbewegung betrachten, die auf der oberen Potentialfläche beginnt. Dies ist der Fall, wenn die Ionisierung aus dem $\pi_{CH_2}(b_{2g})$ -Orbital heraus erfolgt. Tatsächlich unterscheidet sich die zweite PE-Bande grundsätzlich von der ersten. Figur 8 zeigt sie zusammen mit dem Ergebnis der exakten und der Frank-Condon-Rechnung^[9f].

Bei der exakten Rechnung verwenden wir denselben Hamilton-Operator wie vorher. Bei der Franck-Condon-Rechnung wenden wir das Franck-Condon-Prinzip auf die obere Potentialfläche des Modells der vibronischen Kopplung an. Die exakte Rechnung reproduziert das Experiment recht gut: Die Umhüllende weist wie das experimentelle Spektrum drei breite Peaks und unterschiedliche Steigungen der niedrig- und hochenergetischen Flanken der Bande auf. Hingegen versagt das Franck-Condon-Prinzip bei der Wiedergabe der Beobachtungen vollständig. Der Vergleich mit der exakten Rechnung offenbart drastische nichtadiabatische Effekte, nicht nur im Hinblick auf die Intensitätsverteilung, sondern auch auf die Anzahl der

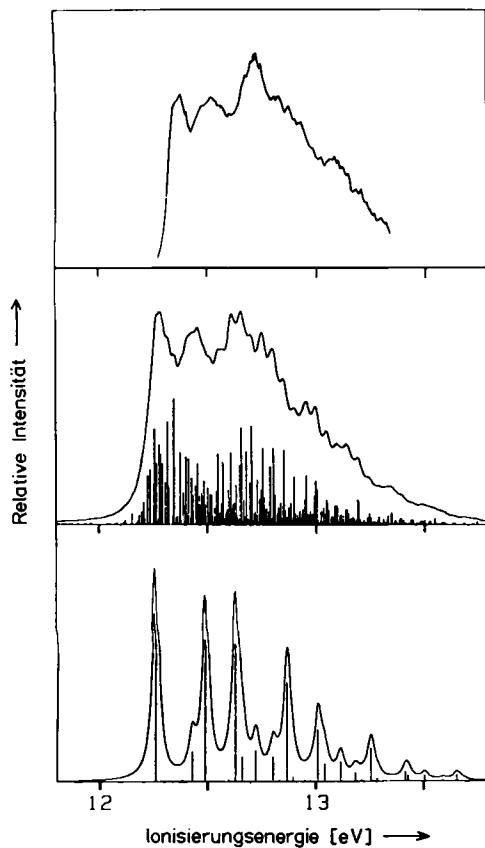


Fig. 8. Die zweite Bande im Photoelektronen-Spektrum von Ethylen. Oben: Das experimentelle Spektrum [11a]. Mitte: Das Spektrum nach der exakten (vibronischen) Rechnung. Entsprechend der geringeren experimentellen Auflösung wurde eine Linienbreite von 0.04 eV benutzt (weitere Einzelheiten vgl. Fig. 7). Unten: Das Franck-Condon-Spektrum. Während die exakte Rechnung die Beobachtungen recht gut wiedergibt, hat das Franck-Condon-Spektrum keine Ähnlichkeit mit dem experimentellen Spektrum. Dies zeigt, daß die Schwingungsbewegung nicht einmal näherungsweise auf die obere Potentialfläche beschränkt ist.

Spektrallinien (das exakte Spektrum besteht aus mehr als 1000 einzelnen Linien). Die nichtadiabatischen Effekte erfassen den gesamten Energiebereich der Bande bis hin zu den niedrigsten Schwingungsenergien des $^2\text{B}_{2g}$ -Zustands. Dies zeigt direkt, daß die Kernbewegung nicht einmal näherungsweise auf die obere Potentialfläche beschränkt ist!

Eine andere Möglichkeit, diesem Phänomen nahezukommen, besteht darin, der zeitlichen Entwicklung der Kernbewegung zu folgen. In Figur 9 ist die Besetzungswahrscheinlichkeit der oberen Potentialfläche als Funktion der Zeit t dargestellt, die seit der Ionisierung aus dem π_{CH_2} -Orbital vergangen ist. Da dieser Prozeß das Molekülion auf die obere Potentialfläche befördert, ist die Wahrscheinlichkeit bei $t=0$ gleich Eins. Bei verschwindender vibronischer Kopplung ($\lambda=0$) würden die Kerne die obere Fläche nie verlassen, und die Wahrscheinlichkeit bliebe ständig Eins.

Man ersieht aus Figur 9, daß infolge der vibronischen Kopplung die Fixierung auf die obere Potentialfläche nur eine *extrem kurze Zeit von 10^{-14} s andauert, d. h. etwa eine Schwingungsperiode*. Danach schwankt die Wahrscheinlichkeit um einen Wert, der beträchtlich kleiner ist als Eins. Er ist in unserem Modell ungefähr durch die relative Dichte der Schwingungsniveaus beider Potentialflächen angegeben. Mit anderen Worten: Nach einem schnellen an-

fänglichen Übergang bewegen sich die Kerne praktisch frei zwischen den Potentialflächen hin und her, und deren relative Besetzungswahrscheinlichkeit ist allein durch statistische Faktoren gegeben.

Typische experimentell bestimmte nichtadiabatische (oder nichtradiative) Zerfallszeiten reichen von 10^{-6} bis 10^{-10} s^[17p,q]. Der hier angegebene Wert ist um mehr als vier Größenordnungen kleiner. Dies bringt gerade die starken nichtadiabatischen Effekte, die zuvor im Spektrum nachgewiesen wurden, auf andere Weise zum Ausdruck. Der ultraschnelle nichtadiabatische Zerfall macht es plausibel, daß das Franck-Condon-Prinzip bei der Berechnung des Spektrums völlig versagt.

Eine genauere Untersuchung ergibt, daß die starken nichtadiabatischen Effekte eng mit dem Auftreten mehrerer Schwingungsmoden zusammenhängen^[29]. Berücksichtigt man nur eine einzelne Mode (Torsion), so verschwinden sie fast vollständig: In diesem Fall wird das Franck-Condon-Spektrum so gut wie exakt, und die Besetzungswahrscheinlichkeit der oberen Potentialfläche (Fig. 9) bleibt fast Eins. Die zusätzlichen, totalsymmetrischen Modelle bringen die Potentialflächen nahe zusammen und erhöhen somit die Wahrscheinlichkeit, daß die Kerne zwischen ihnen hin- und herspringen. Im Extremfall, wo eine konische Durchschneidung auftritt und energetisch zugänglich ist (wie beim Ethylen-Kation), erfolgt dieses Springen praktisch ungehindert, und die Kernbewegung verhält sich völlig nichtadiabatisch.

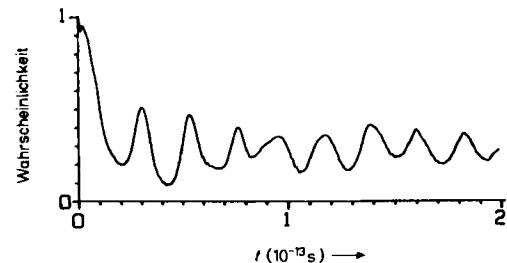


Fig. 9. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für C_2H_4^+ auf der oberen Potentialfläche als Funktion der Zeit, die seit der Ionisierung aus dem π_{CH_2} -Orbital verstrichen ist. Die Fixierung auf die obere Fläche dauert nur $\approx 10^{-14}$ s. Danach wechseln die Kerne frei zwischen den Flächen hin und her. Dieses Verhalten entspricht den starken nichtadiabatischen Effekten im Photoelektronen-Spektrum (Fig. 8).

Es wird jetzt klar, warum sich die adiabatische Näherung bei der Analyse hochaufgelöster Spektren zweiatomiger Moleküle als so erfolgreich erwiesen hat^[18v]. Viele früheren Untersuchungen zum Problem der vibronischen Kopplung in mehratomigen Molekülen beschränkten sich ebenfalls auf eine einzelne Schwingungsmodus, und dementsprechend wurden auch nur mäßige nichtadiabatische Effekte gefunden. Im Gegensatz dazu entdeckten wir an allen mehratomigen Molekülen, die wir bis heute untersuchten, daß mehrere Modelle an der Wechselwirkung beteiligt sind und zu starken nichtadiabatischen Effekten im oberen elektronischen Zustand führen. Mittlerweile werden immer mehr konische Durchschneidungen aus ab-initio-Rechnungen bekannt^[30], was ihre Häufigkeit selbst in kleinen mehratomigen Molekülen unterstreicht. Dies sollte umso mehr für größere chemisch interessante Verbindungen gelten.

Die Bedeutung nichtadiabatischer Effekte in Radikalkationen geht auch aus den vielen diffusen Photoelektronen-Spektren mehratomiger Moleküle hervor^[31]. Der hier vorgestellte Mechanismus vermag diese Diffusheit als Folge der Zerschlagung von Schwingungsprogressionen und der daraus folgenden großen Dichte vibronischer Linien zu erklären. Zusätzliche Evidenz ergibt sich aus dem Fehlen nachweisbarer Emissionsstrahlung bei den meisten organischen Radikalkationen^[31] (einschließlich des Ethylen-Kations^[31c]). Dieser Befund legt das Auftreten äußerst schneller strahlungloser Desaktivierung mit Zerfallszeiten $< 10^{-12}$ s nahe. Es wurde schon erwähnt, daß der vorgestellte Mechanismus (konische Durchschneidungen) zu Zerfallszeiten von der Größenordnung $\approx 10^{-14}$ s führt. Er repräsentiert somit einen Prototyp ultraschneller strahlungloser Desaktivierung, der die extrem kurzen Zerfallszeiten und das häufig festgestellte Fehlen nachweisbarer Emissionsstrahlung verständlich macht.

Zusammenfassend bieten die Abschnitte 2 und 3 dieses Beitrags einen Überblick über den grundlegenden Einfluß der vibronischen Kopplung auf die Molekülstruktur sowie das Verhalten der Kernbewegung. Es erscheint bemerkenswert, daß ein einziger Mechanismus so verschiedene Phänomene wie Verzerrungen des Kerngerüsts, Anregung nicht-totalsymmetrischer Moden (in der tieferliegenden elektronischen Bande), Diffusheit der höherliegenden Bande und das Fehlen nachweisbarer Emissionsstrahlung erklären kann.

4. Vibronische Kopplung bei Alkenen, Allen und Cumulen

Die allgemeinen Ideen wurden bisher immer anhand des Ethylen-Kations verdeutlicht. Es ist aufschlußreich, nunmehr auch nach den Trends in einer Reihe chemisch verwandter Verbindungen zu fragen. Auf diese Weise läßt sich eine tiefere Einsicht in die chemische Bedeutung der vibronischen Kopplung gewinnen.

4.1. Substituierte Ethylene

Betrachten wir zunächst den Einfluß von Substitution beim Ethylen. Klarerweise kann sich der elektronische Einfluß von Substituenten entweder im Wert von λ oder von $E_2 - E_1$ äußern. Die Variation von λ [Gl. (7)] läßt sich vorhersagen, wenn man die Molekülorbitale als Linearkombination von Atomorbitalen beschreibt. Dann spielen nur die Beiträge von den Kohlenstoffatomen eine Rolle, und man erhält einen Ausdruck mit Integralen über Atomorbitale, die mit Produkten ihrer Koeffizienten im π - und π_{CH_2} -Molekülorbital multipliziert sind. Da Substitution gewöhnlich zu einer „Verdünnung“ der Atomorbital-Koeffizienten am Kohlenstoffatom führt^[32], ist zu erwarten, daß λ bei Substitution in der Regel abnehmen wird.

Der andere Faktor ist $E_2 - E_1$, d. h. die Differenz der vertikalen Ionisierungsenergien. Wie schon früher anhand von Figur 2 diskutiert, kann diese Größe mit der Energiedifferenz der beteiligten Orbitale, nämlich π und π_{CH_2} , in Beziehung gebracht werden. Daher müssen wir den Einfluß der Substituenten auf deren Energien untersuchen. Eine Sonderstellung hierbei hat Fluor. Gewöhnlich läßt dieses

Atom die Energie des π -Orbitals weitgehend unberührt, verringert aber die Energie des π_{CH_2} -Orbitals durch seinen induktiven Effekt^[32]. Perfluorierung verstärkt diese Wirkung noch, was in der Photoelektronen-Spektroskopie als „Perfluor-Effekt“^[33] bekannt ist. Um den Effekt zu verstehen, hat man sich die Zusammensetzung des π - und π_{CH_2} -Orbitals in Ethylen zu verdeutlichen. Figur 10a zeigt eine Rekonstruktion dieser Orbitale aus den Orbitalen beider CH_2 -Fragmente.

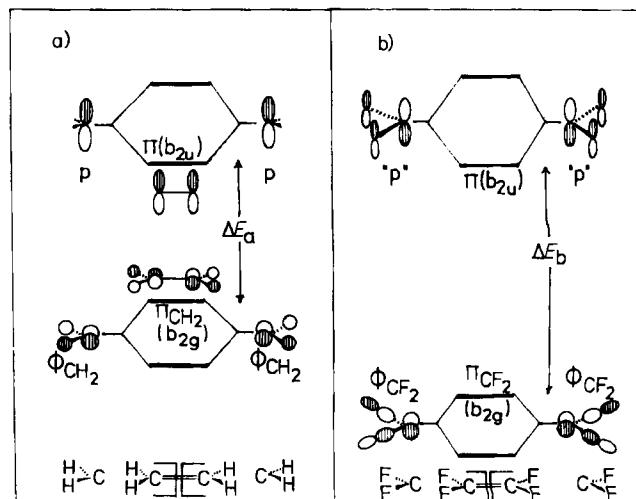


Fig. 10. Wechselwirkungsdiagramm, das die Zersetzung der π - und π_{CX_2} -Molekülorbitale ($X = H, F$) von Ethylen sowie Tetrafluorethylen in geeignete Fragmentorbitale beider CX_2 -Einheiten veranschaulicht. Die Fragmente sind durch Rahmen an den Molekülformeln angedeutet. - a) Das Diagramm für C_2H_4 . Die Fragmentorbitale sind p und ϕ_{CH_2} . ΔE_a ist die resultierende Energiedifferenz der π - und π_{CH_2} -Molekülorbitale. - b) Das Diagramm für C_2F_4 . Die Fragmentorbitale sind „ p “ und ϕ_{CF_2} . Man beachte, daß $\varepsilon(„p“) \approx \varepsilon(p)$ und $\varepsilon(\phi_{CF_2}) < \varepsilon(\phi_{CH_2})$ ist. Die resultierende Energiedifferenz $\pi - \pi_{CF_2}$ ist ΔE_b . Es gilt $\Delta E_b > \Delta E_a$ wegen der großen Energiedifferenz der Fragmentorbitale „ p “ und ϕ_{CF_2} .

Das π -Orbital entsteht als gleichphasige Kombination zweier reiner Kohlenstoff-p-Orbitale, während das π_{CH_2} -Orbital als gegenphasige Kombination der beiden C-H-bindenden und daher energetisch tiefliegenden Fragmentorbitale (ϕ_{CH_2}) gebildet wird. Die große Energiedifferenz der Fragmentorbitale p und ϕ_{CH_2} führt also zu einer relativ großen Energiedifferenz der Molekülorbitale (vgl. Tabelle 1).

ersetzen wir nun Wasserstoff durch Fluor, d. h. die beiden CH_2 -durch CF_2 -Fragmente. Jedes Fragment hat ein „ p “-Orbital in Form einer antibindenden Kombination der p-Orbitale von Kohlenstoff und Fluor. Infolge dieses antibindenden Charakters hat das „ p “-Orbital eine höhere Energie als das reine p-Orbital von Kohlenstoff. Dieser Effekt wird jedoch durch den schon erwähnten induktiven Effekt von Fluor wieder kompensiert, und das resultierende π -Orbital von C_2F_4 , das die gleichphasige Kombination beider Fragment-„ p “-Orbitale ist, hat ungefähr die gleiche Energie wie das π -Orbital von C_2H_4 .

Das andere in Frage kommende Molekülorbital ist das π_{CF_2} -Orbital, die gegenphasige Kombination beider ϕ_{CF_2} -Fragmentorbitale. Es gibt verschiedene Orbitale dieses Typs, die alle energetisch tiefer liegen als das ϕ_{CH_2} -Fragmentorbital. Figur 10b zeigt jedoch nur ein einziges ϕ_{CF_2} -Orbital pro Fragment. Dieses liegt beträchtlich unter dem ϕ_{CH_2} -Orbital, weil es im wesentlichen ein C-F-bindendes Orbital ist. Das resultierende π_{CF_2} -Orbital ist deshalb eben-

falls energetisch günstiger als das π_{CH_2} -Orbital (vgl. Fig. 10a mit 10b). Infolgedessen ist die Energielücke $\pi - \pi_{\text{CF}}$ wesentlich größer als die entsprechende Lücke $\pi - \pi_{\text{CH}_2}$. Wie gesagt, liegt die Ursache dieses Verhaltens in der größeren Energiedifferenz der Fragmentorbitale bei fluorierten Verbindungen.

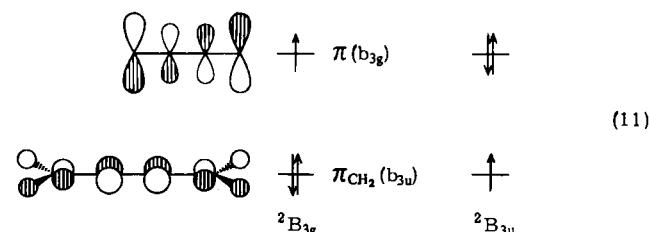
Die Folgen dieses Unterschieds für die vibronische Kopplung und die Gleichgewichtsgeometrie des Radikalkations sind anhand von Figur 2 leicht einzusehen. Da die Nichtplanarität des Kations von der Stärke der Wechselwirkung zwischen den beiden Molekülorbitalen π und π_{CX} , ($X = \text{H}, \text{F}$) abhängt und Fluorierung zu einer wesentlich schwächeren Wechselwirkung führt, werden sich die fluorierten Kationen wie typische Beispiele schwacher Kopplung verhalten und aller Wahrscheinlichkeit nach planar bleiben. Die Verringerung der Wechselwirkung wird natürlich vom Ausmaß der Substitution abhängen und wird mit wachsender Anzahl der Fluoratome deutlicher werden. Sie wird entsprechende Auswirkungen auf das PE-Spektrum haben. Dies ist tatsächlich der Eindruck, den man aus der ersten Bande (die der Ionisierung aus dem π -Orbital entspricht) in den Photoelektronenspektren von Vinylfluorid und der Difluorethylen^[34] erhält, die eine gewöhnliche Progression in der C=C-Streckschwingung aufweisen. Jedoch sind weitere hochaufgelöste PE-Spektren notwendig, um die Größe der vibronischen Kopplung in dieser Verbindungsreihe genau zu bestimmen.

Welche Situation liegt bei anderen Substituenten vor? Unsere Erfahrungen mit Substitutionseffekten zeigen^[32], daß die meisten Elektronendonoren wie CH_3 , NR_2 , OR etc. die Energie des π -Orbitals beträchtlich anheben und die des π_{CH_2} -artigen Orbitals in geringerem Ausmaß ändern. Andererseits werden Elektronenacceptoren wie CN oder CHO beide Orbitalenergien absenken, aber die des π_{CH_2} -artigen Orbitals stärker als die des π -Orbitals^[32]. Die Schlussfolgerung ist, daß in der Reihe von Ethylen und substituierten Ethylenen die elektronischen Faktoren λ und $E_2 - E_1$ starke Effekte vibronischer Kopplung am ehesten im unsubstituierten Ion C_2H_4^+ begünstigen.

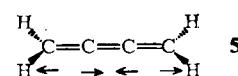
Bisher haben wir den Einfluß sterischer Faktoren^[35] ignoriert. Es wurde berichtet^[26], daß im Fall von Tetramethyl-Substitution die Abweichung von der Planarität größer sein sollte als bei Ethylen selbst, und zwar hauptsächlich wegen der gegenseitigen Behinderung der Methylgruppen. Dies sollte um so mehr für Isopropyl oder andere sperrigere Substituenten gelten^[26]. Im Modell der vibronischen Kopplung sind sterische Effekte in der Torsionsfrequenz ω_u enthalten. Tatsächlich ist die Torsionsfrequenz im Tetramethyl-Derivat um einen Faktor ≈ 1.6 kleiner als in Ethylen selbst, sogar wenn man beim Vergleich die unterschiedlichen Massen berücksichtigt^[36]. Dies begünstigt stärkere vibronische Kopplung im Derivat. Die Energielücke der wechselwirkenden Zustände beträgt 2.4 eV (Differenz der beiden niedrigsten Ionisierungsenergien^[37]). Vernachlässigt man totalsymmetrische Moden und übernimmt λ von Ethylen, so findet man mit Gl. (5) für die Energiebarriere zur Planarität einen Wert von 0.18 eV und einen Torsionswinkel von 42° im Gleichgewicht. Diese Zahlen stimmen gut mit den früher publizierten Werten 0.22 eV und 40° überein^[26, 38]. Es ist daher zu erwarten, daß sterische Effekte im allgemeinen zu einer Zunahme der vibronischen Kopplung führen werden.

4.2. Das Butatrien-Radikalkation

Die Prinzipien, die das Photoelektronenspektrum von Butatrien und die Struktur des Radikalkations bestimmen, sind fast die gleichen wie bei Ethylen. Die beiden benachbarten ionischen Zustände entstehen durch Ionisierung aus den $\pi(\text{b}_{3g})$ - und $\pi_{\text{CH}_2}(\text{b}_{3u})$ -Molekülorbitalen.



Die Knoteneigenschaften dieser Orbitale bezüglich der äußeren C=C-Bindungen sind genau die gleichen wie bei Ethylen. Dementsprechend haben die Kopplungskonstanten κ_1 und κ_2 für die totalsymmetrische Mode 5 verschiedenes Vorzeichen, und die beiden Zustände ${}^2\text{B}_{3g}$ und ${}^2\text{B}_{3u}$ werden sich sehr ähnlich zu den entsprechenden ionischen Zuständen von Ethylen (Fig. 2 und 4) verhalten. Zusätzlich sind beide Zustände über eine Schwingungsmodus der Sym-



metrie A_u gekoppelt, die in einer entgegengesetzten Torsion der CH_2 -Endgruppen besteht. Dies kann zu einem nichtplanaren Kation mit einer verkürzten zentralen C=C-Bindung führen. Daher gleicht das Problem beim Butatrien in seinen wesentlichen Zügen dem beim Ethylen. Wenn man sich daran erinnert, daß λ infolge der Verdünnung des Atomorbital-Koeffizienten (vgl. Abschnitt 4.1) kleiner als bei Ethylen sein sollte, so fragt man sich, warum dann das Photoelektronenspektrum von Butatrien die merkwürdige „mystery“-Bande^[12] aufweist, die von Ethylen jedoch nicht? Die Antwort auf diese Frage findet sich in der bei Butatrien viel kleineren Energielücke. Tatsächlich sagen sowohl unsere Hartree-Fock- als auch Green-Funktionen-Rechnungen voraus^[9a], daß die Differenz der vertikalen Ionisierungsenergien viel kleiner ist als in Ethylen (z. B. 0.72 eV in C_4H_4 gegenüber 2.5 eV in C_2H_4 nach der Green-Funktionen-Rechnung). Dies bedeutet, daß die vibronischen Kopplungseffekte in Butatrien stärker sind.

Die ab-initio-Rechnungen zeigen auch, daß von den vier totalsymmetrischen Schwingungen tatsächlich nur die Mode 5 berücksichtigt werden muß. Nach einer wiederum geringfügigen Anpassung der Parameter (die Zahlenwerte sind in Tabelle 2 angegeben) erhält man das theoretische Spektrum, das in Figur 11 gemeinsam mit dem experimentellen Befund wiedergegeben ist.

Es besteht beinahe perfekte Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Daher beschreibt der Mechanismus der vibronischen Kopplung auch im Butatrien-Radikalkation die Kernbewegung zuverlässig. Um den Ursprung der „mystery“-Bande zu klären, haben wir das Spektrum im Sinne des Franck-Condon-Prinzips nochmals

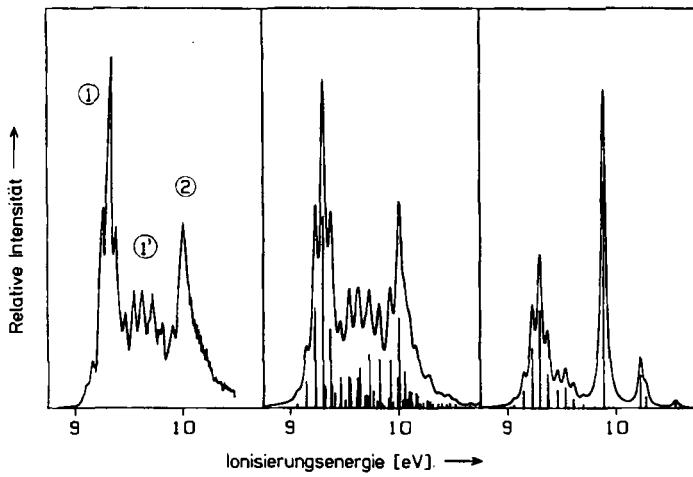


Fig. 11. Das erste Bandensystem im Photoelektronen-Spektrum von Butatrien. Links: Das experimentelle Spektrum [12a]. Die Banden ① und ② wurden der Ionisierung aus den obersten besetzten Orbitalen von Butatrien zugeordnet. Die Bande ③ wurde als „mystery“-Bande bezeichnet [12a]. Mitte: Das Spektrum nach der exakten (vibronischen) Rechnung. Bezüglich der Werte der Parameter vgl. Tabelle 2 (Linienbreite 0.04 eV). Rechts: Das Franck-Condon-Spektrum. Die Franck-Condon-Rechnung ist nur für niedrige Schwingungsenergien realistisch und versagt völlig für den hochenergetischen Teil des Bandensystems. Die „mystery“-Bande ist offensichtlich ein nichtadiabatischer Effekt.

berechnet, d.h. die Möglichkeit der Kerne, zwischen beiden Potentialflächen hin- und herzuspringen, unterdrückt. Das Ergebnis ist in Figur 11 mit enthalten. Aus dem Vergleich zwischen exakter und Franck-Condon-Rechnung geht hervor, daß die Kernbewegung bei niedriger Energie tatsächlich auf eine einzelne Potentialfläche beschränkt ist (die des ionischen Grundzustandes). Dies ist genau der Energiebereich, wo im exakten Spektrum noch Progressionen von Schwingungslinien erkennbar sind. Für Energien nahe und über dem Schwerpunkt des Bandensystems ist andererseits die exakte Linienstruktur sehr unregelmäßig und unterscheidet sich grundsätzlich von der des Franck-Condon-Spektrums. Man beachte, daß die konische Durchschneidung beider Potentialflächen bei einer Energie von ≈ 9.7 eV auftritt. Mit anderen Worten: Sobald die obere Fläche energetisch erreichbar wird, kann die Schwingungsbewegung nicht mehr einem von beiden ionischen Zuständen zugeordnet werden, sondern läuft auf beiden Potentialflächen gemeinsam ab. Dies ist das gleiche Verhalten wie im Ethylen-Kation. Der Hauptunterschied zwischen beiden Beispielen ist die kleinere Energielücke im Butatrien-Kation, die zum Überlappen der Banden und zur Bildung der „mystery“-Bande führt.

Tabelle 2. Energien, Kopplungskonstanten und Frequenzen zur Berechnung des Photoelektronen-Spektrums von Butatrien (Fig. 11). Alle Größen sind in eV angegeben.

	$^2\text{B}_{3g}$	$^2\text{B}_{3u}$	ω
E	9.450	9.850	—
κ	-0.212	0.255	0.258
λ		0.318	0.091

Mit den Parametern von Tabelle 2 findet man eine nichtplanare Gleichgewichtsgeometrie mit einem Torsionswinkel von $\alpha = 46^\circ$. Dies steht im Gegensatz zu den Ergebnissen von ab-initio-Rechnungen (STO-3G), die eine pla-

nare Geometrie vorhersagten^[12a]. Auch hier mag der Grund für den Mißerfolg der STO-3G-Rechnung in der Unterschätzung des Effektes infolge einer viel zu großen Energielücke liegen^[27].

Bevor wir unsere Studie fortsetzen, müssen wir sicherstellen, daß wir alle qualitativen Züge der Ergebnisse verstehen. Besonders aufschlußreich ist die Energielücke. Warum ist sie in Butatrien kleiner als in Ethylen? Man kann dies mit einem Diagramm verdeutlichen, in dem man das π - und das π_{CH_2} -Molekülorbital aus geeigneten Fragmentorbitalen rekonstruiert. Solch ein Diagramm wurde für Ethylen bereits in Figur 10a gezeigt. Wir hatten daraus gefolgert, daß schon allein die große Energiedifferenz der Fragmentorbitale ϕ_{CH_2} und p den Wert der Energielücke festlegt, nämlich groß macht. In Butatrien sind die Verhältnisse ganz anders, und das $\pi(b_{3g})$ - und $\pi_{\text{CH}_2}(b_{3u})$ -Orbital bleiben energetisch eng benachbart, weil sie aus Fragmentorbitalen etwa gleicher Energie resultieren. Das ist in Figur 12 illustriert, wo das π - und das π_{CH_2} -Molekülorbital durch eine Zerlegung in zwei am besten geeignete Fragmente dargestellt sind.

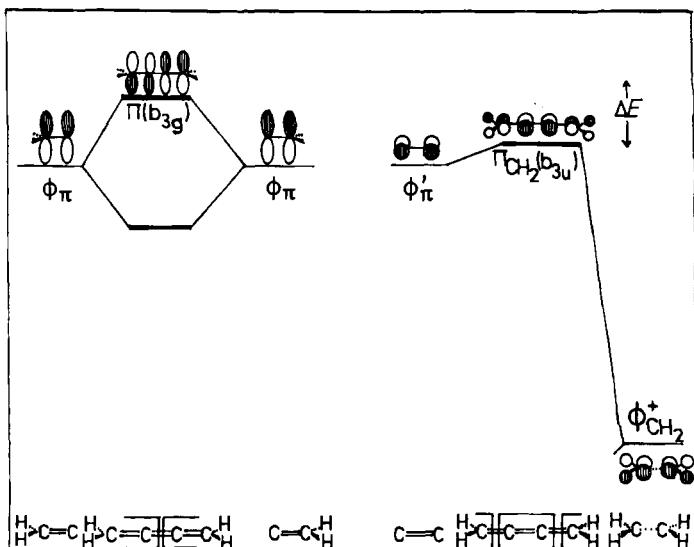


Fig. 12. Wechselwirkungsdiagramm, das die Zerlegung der π - und π_{CH_2} -Molekülorbitale von Butatrien in Fragmentorbitale veranschaulicht. Das π -Orbital erweist sich als die gegenphasige Kombination der beiden senkrecht zur Molekülebene gerichteten π -artigen Orbitale (ϕ_π) der $\text{C}=\text{CH}_2$ -Endgruppen. Das π_{CH_2} -Orbital entsteht durch Vereinigung des in der Molekülebene liegenden π -artigen Orbitals (ϕ'_{CH_2}) des zentralen $\text{C}=\text{C}$ -Fragmentes mit der positiven Kombination ($\phi_{\text{CH}_2}^+$) der in der Molekülebene liegenden Orbitale der CH_2 -Endgruppen. Die Fragmente sind durch Rahmen an den Molekülformeln angedeutet.

So entsteht das $\pi(b_{3g})$ -Orbital im linken Teil von Figur 12 durch Vereinigung zweier entarteter, senkrecht zur Molekülebene gerichteter π -artiger Orbitale, die jeweils zu einem $\text{C}=\text{CH}_2$ -Fragment gehören und mit ϕ_π bezeichnet sind. Das $\pi_{\text{CH}_2}(b_{3u})$ -Orbital andererseits ist als Vereinigung eines π -artigen Fragmentorbitals (ϕ'_{CH_2}) der zentralen $\text{C}=\text{C}$ -Einheit mit einem tiefliegenden $\phi_{\text{CH}_2}^+$ -Orbital dargestellt, das die gleichphasige Kombination zweier zum Fragment $\text{H}_2\text{C}\dots\text{CH}_2$ gehöriger ϕ_{CH_2} -Orbitale ist. Daher entstehen die beiden Molekülorbitale $\pi(b_{3g})$ und $\pi_{\text{CH}_2}(b_{3u})$ aus nahezu entarteten Fragmentorbitalen ϕ_π und ϕ'_{CH_2} , und die Molekülorbitale π und π_{CH_2} sind folglich nur durch eine kleine Energielücke voneinander getrennt.

Das Diagramm von Figur 12 hilft zu verstehen, warum Derivate wie Tetramethyl-, Tetra-*tert*-Butyl- und Tetrafluor-Butatrien keine „mystery“-Bande aufweisen^[12]. Eine teilweise Erklärung hierfür mag die zunehmende Verkleinerung von λ bei chemischer Substitution sein, die bereits diskutiert wurde. In Anbetracht der drastischen Unterschiede zwischen den Spektren^[12] kann diese aber kaum ausreichen, und wir müssen daher wieder die Energielücke $E_2 - E_1$ der wechselwirkenden Zustände einbeziehen.

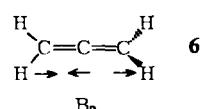
Die Argumentation ist hier sehr ähnlich derjenigen, die wir schon für Ethylen benutzt haben. Betrachten wir anhand von Figur 12 den Fall eines Donor-Substituenten wie im Tetramethyl-Derivat. Als Folge des Austausches von H durch CH₃ wird die Energie von ϕ_{π} , dem π -artigen Orbital des Fragmentes C=C(CH₃)₂, ansteigen, während ϕ'_{π} , das π -artige Orbital des zentralen Fragmentes C=C, von der Substitution an den Endgruppen unberührt bleibt. Diese Energiedifferenz zwischen den Fragmentorbitalen ϕ_{π} und ϕ'_{π} wird sich wiederum in der Größe $E_2 - E_1$ niederschlagen, d.h. $E_2 - E_1$ nimmt zu.

Ersetzt man Wasserstoff durch Fluor, so wird die Energiedifferenz $\phi_{\pi} - \phi'_{\pi}$ gleichermaßen wachsen, und zusätzlich wird $\phi_{CF_2}^+$ energetisch viel tiefer liegen als $\phi_{CH_3}^+$, so daß die resultierende Energiedifferenz noch größer wird als bei Methyl-Substitution. Ein solches Verhalten beobachtet man tatsächlich in den experimentellen Spektren, und die gemessenen Werte von $E_2 - E_1$ für die Tetramethyl-, Tetra-*tert*-butyl- und Tetrafluor-Derivate sind jeweils 1.22 eV^[12a], 1.17 eV^[12a] bzw. 2.65 eV^[12b], d.h. alle wesentlich größer als die der unsubstituierten Verbindung.

Auch hier begegnen wir demselben Trend. In einer Familie von Verbindungen, die durch Substitution eines Cumulens entstehen, werden die Effekte der vibronischen Kopplung bei Substitution schwächer. Dies spiegelt sich sowohl in den PE-Banden als auch im Ausmaß der Geometrieverzerrung des Radikalkations im Grundzustand wider (man beachte, daß wegen der größeren räumlichen Trennung der Endgruppen sterische Effekte schwächer sein werden als beim Ethylen). Die substituierten Kationen weichen von der Geometrie ihrer Neutralmoleküle weniger stark ab als das unsubstituierte Kation, und die PE-Banden erscheinen weniger komplex.

4.3. Der Jahn-Teller-Effekt in Allen und Pentatetraen

Allen und Pentatetraen bilden eine Gruppe, in der der unterste kationische Energiezustand zweifach entartet ist (²E). Die vibronische Kopplung in dieser Gruppe ist als Jahn-Teller-Effekt bekannt^[71]. Sie besteht aus einer Kopplung durch zwei Schwingungsmoden: die Torsionsmode, B₁, welche eine Verdrillung der CH₂-Endgruppen um die C=C=C-Achse darstellt, und eine Stretschwung, freilich eine nicht-totalsymmetrische, B₂ (6).



Eine Symmetrieanalyse des Hamilton-Operators ergibt, daß er praktisch identisch mit Gl. (2) ist, außer daß gewisse Parameterwerte zusammenfallen^[9c]. Als Folge davon

liegt die konische Durchschneidung der adiabatischen Potentialflächen hier genau im Zentrum der Franck-Condon-Zone oder der PE-Bande. Das Spektrum wird also immer starke nichtadiabatische Effekte aufweisen. Dies bestätigt auch die Rechnung^[9c] (vgl. Fig. 13), die regelmäßige Progressionen (Torsionsschwingung) nur für niedrige Energien und eine irreguläre Struktur für hohe Energien liefert. Das Verhalten ist dem des Butatriens sehr ähnlich.

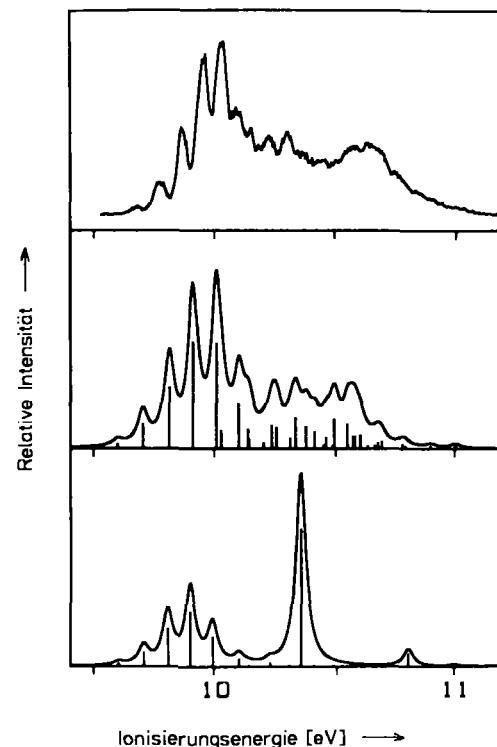


Fig. 13. Die erste Bande im Photoelektronenspektrum von Allen entsprechend der Ionisierung aus einem entarteten Orbital (Symmetrie e). Oben: Das experimentelle Spektrum [13a]. Mitte: Das Spektrum nach der exakten (vibronischen, Jahn-Teller-)Rechnung [9c]. Unten: Das Franck-Condon-Spektrum. Wie bei Butatrien versagt die Franck-Condon-Rechnung völlig für den hochenergetischen Teil der Bande. Für niedrige Energien sind im exakten Spektrum noch Schwingungs-(Torsions-)Progressionen erkennbar. Die Ähnlichkeit beider Beispiele zeigt, daß Jahn-Teller-artige Effekte nicht auf entartete Zustände beschränkt sind, sondern gleichermaßen bei eng benachbarten elektronischen Zuständen auftreten (starke vibronische Kopplung).

Was die kationische Struktur betrifft, so kann sich im Jahn-Teller-Fall nur entweder die B₁- oder die B₂-Koordinate ändern. Sowohl bei Allen als auch bei Pentatetraen tritt die Änderung im Torsionswinkel auf^[9c], und die erhaltenen Gleichgewichtswerte sind 51.6° bzw. 38°. Offenbar tritt hier ein einheitliches Verhalten in der gesamten „Cumulen-Reihe“ zutage.

Die enge Analogie zwischen dem Jahn-Teller-Effekt und der vibronischen Kopplung in den anderen Mitgliedern der „Cumulen-Reihe“ verdient Aufmerksamkeit. Der Einfluß des Jahn-Teller-Effektes auf Symmetriebrechung und nichtadiabatisches Verhalten der Kernbewegung ist in der Literatur wohlbekannt. Man ersieht aus unserem Vergleich, daß diese Jahn-Teller-artigen Phänomene ebenso auftreten, wenn die elektronischen Zustände nicht entartet, sondern nur energetisch hinreichend eng benachbart sind. Der Mechanismus der vibronischen Kopplung läßt sich daher als eine Verallgemeinerung des Jahn-Teller-Effektes auf nichtentartete elektronische Zustände auffassen. Mit anderen Worten: Alle für den Jahn-Teller-Effekt typischen

Phänomene sind nicht auf hochsymmetrische Moleküle mit entarteten Elektronenzuständen beschränkt, sondern treten auch in vielen anderen Molekülen auf, die weniger symmetrisch sind und nur nichtentartete Elektronenzustände besitzen.

Der Einfluß von Substituenten in den „Cumulen“ mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen ist ebenfalls ähnlich dem in solchen mit gerader Anzahl. Substitution wird gewöhnlich die Entartung des kationischen 2E -Zustandes aufheben und zu einer nicht verschwindenden Energielücke führen. Daher ist zu erwarten, daß sie – analog zu den Derivaten der anderen „Cumulene“ – die Kopplungsstärke verringert.

4.4. Substitutionseffekte in der „Cumulen-Familie“ – ein Überblick

Wir haben nun einen gewissen Überblick über die Struktur der „Cumulen“-Kationen und das Aussehen ihrer PE-Banden erreicht. Das sich abzeichnende Bild ist stimulierend und verdient besondere Aufmerksamkeit.

Das Ausmaß der vibronischen Kopplung ist hauptsächlich durch die Energielücke der beiden obersten besetzten Orbitale des Neutralmoleküls bestimmt. Wenn diese Lücke klein ist, zeigt das Ion eine deutliche Verzerrung des Kerngerüsts gegenüber der neutralen Spezies, und das Photoelektronenspektrum wird durch nichtadiabatische Effekte kompliziert. Ist die Lücke groß, so werden die Verzerrung des Kations und die nichtadiabatischen Effekte in der ersten PE-Bande kleiner.

Da wir nun das Muster der Substituenteneinflüsse auf die Energielücke kennen, können wir die Effekte der vibronischen Kopplung auf zwei „Dimensionen“ abbilden. Die erste Dimension ist die Anzahl der Kohlenstoffatome. Wenn wir die Anzahl der Kohlenstoffatome variieren, so oszilliert die Energielücke: Sie ist von Null verschieden bei gerader Zahl von Kohlenstoffatomen und verschwindet bei ungerader Zahl. Mit wachsender Anzahl der Atome werden die Oszillationen kleiner und konvergieren gegen Null. Diese Konvergenz ist recht schnell, da die Lücke schon für Butatrien nur noch 0.4 eV beträgt.

Betrachten wir zunächst die Moleküle mit gerader Zahl von C-Atomen. In dieser Untermenge hat Ethylen die größte Energielücke (1.9 eV), und diese nimmt mit zunehmender Anzahl von Kohlenstoffatomen ab. Daher nehmen innerhalb dieser Gruppe die Effekte der vibronischen Kopplung zu, wie wir bereits beim Vergleich von Ethylen und Butatrien erörterten. Beide weisen starke nichtadiabatische Effekte auf, aber das Butatrien-Kation weicht stärker von der Planarität ab ($\alpha = 46^\circ$ gegenüber 25°).

In der zweiten Untermenge, derjenigen mit einer ungeraden Zahl von C-Atomen, ist die Energielücke durchweg Null, und die Effekte der vibronischen Kopplung sind immer stark. Das Ausmaß der Symmetrierniedrigung des Kations hängt hier von der Balance zweier entgegengesetzt wirkender Faktoren ab. Die Torsionsfrequenz ω , die den Energieanstieg bei Verdrillung bestimmt, nimmt mit wachsender Anzahl von Kohlenstoffatomen ab. Der zweite Faktor λ nimmt in gleicher Richtung ebenfalls ab, und zwar wegen der „Verdünnung“ der Atomorbital-Koeffizienten in den zunehmend delokalisierten Molekülorbitalen. Unsere besten Anpassungen an experimentelle Spektren erge-

ben, daß die Werte von ω für Allen und Pentatetraen 0.107 bzw. 0.08 eV betragen, während die jeweiligen Werte von λ 0.24 bzw. 0.21 eV sind. Daraus geht hervor, daß der Einfluß von λ nicht groß ist, sondern daß die Änderung von ω die Verzerrung bei ungerader Zahl von C-Atomen dominieren wird. Letzteres wird bestätigt, wenn man die Geometrie der Neutralmoleküle ($\alpha = 90^\circ$) mit der des Radikalations von Allen ($\alpha = 51.6^\circ$) und von Pentatetraen ($\alpha = 38^\circ$) vergleicht.

Die zweite „Dimension“ ist die Dimension der chemischen Substitution. In der Untermenge mit gerader Zahl von C-Atomen verursacht zunehmende Substitution eine Vergrößerung der Energielücke und daher oft eine Verringerung der Kopplungseffekte. In der Untermenge mit ungerader Zahl von C-Atomen heben Einfach- und Doppelsubstitution an einer Endgruppe die Entartung des 2E -Zustandes auf und führen zu einer Abnahme der vibronischen Kopplung. Ein höherer Substitutionsgrad hat genau die umgekehrte Wirkung, und das tetrasubstituierte Derivat besitzt wieder einen entarteten ionischen 2E -Zustand.

5. Ausblick

Im vorliegenden Bericht wurde ein Mechanismus (vibronische Kopplung) vorgestellt, der ein Verständnis zweier ganz verschiedener chemischer Phänomene ermöglicht: die Erniedrigung der Molekülsymmetrie in angeregten oder ionischen Zuständen und das nichtadiabatische Verhalten der Kernbewegung, d.h. die Fähigkeit der Atomkerne, zwischen den verschiedenen Potentialflächen hin- und herzuspringen. Eine vereinheitlichte Beschreibung erscheint uns methodisch vielversprechend. Natürlich hängt der Wert des Zugangs davon ab, wie gut er das Verhalten realer Moleküle beschreibt. Dies wurde hier für die Reihe der „Cumulen“-Kationen demonstriert. In allen Fällen konnte die Schwingungsstruktur der Photoelektronenspektren detailliert wiedergegeben und daraus Information über die Struktur des Kations im Grundzustand abgeleitet werden.

Welche Perspektiven könnten sich für zukünftige Arbeiten ergeben? Detaillierte Anwendungen der Art, wie sie hier vorgestellt wurden, waren bisher auf relativ kleine mehratomige Moleküle beschränkt. Dies war durch die Verfügbarkeit genauer Rechenverfahren und gut aufgelöster experimenteller Spektren für diese Moleküle begründet. Beides ist erforderlich, um die Auswirkungen des Mechanismus im einzelnen nachzuweisen. Oft wird man freilich an größeren Molekülen und damit eher an qualitativen Trends als an exakten Rechnungen interessiert sein. Die bisher erhaltenen Ergebnisse sollten eine ausreichende Grundlage darstellen, von der aus man darangehen kann, auch größere chemisch wichtige Systeme zu untersuchen. Zum Beispiel können die im Hamilton-Operator auftretenden Größen im Molekülorbital-Bild formuliert und übliche semiempirische Methoden^[4] benutzt werden, um diese zu berechnen. Oft sollten noch einfache Argumente anwendbar sein, um etwa chemisch verwandte Moleküle zu vergleichen. Auf diese Weise kann der Zugang auch auf größere Moleküle ausgedehnt werden und ihre Wechselwirkungen verstehen helfen.

Was die Kernbewegung betrifft, haben wir erstaunlich starke nichtadiabatische Effekte beobachtet, d.h. äußerst

wirkungsvolles „Springen“ der Atomkerne zwischen den verschiedenen Potentialflächen. Dies ist eng verbunden mit konischen Durchschneidungen dieser Flächen, die wiederum ihre Existenz dem Wechselspiel mehrerer Schwingungsmoden verdanken. **Die Bedeutung dieser Vielmoden-Effekte für die Kernbewegung kann kaum überschätzt werden.** Sie sollten für größere Moleküle mit mehr inneren Freiheitsgraden noch stärker ausgeprägt sein, als hier dargelegt wurde. Viele Anregungsspektren aromatischer Moleküle weisen tatsächlich eine irreguläre oder diffuse Feinstruktur auf, die nichtadiabatischen Effekten zugeschrieben wurde^[8d-s]. Es liegt nahe, diese anhand eines vibronischen Kopplungsmechanismus mit mehreren Schwingungsmoden zu analysieren.

Allgemein sollten starke nichtadiabatische Effekte auch außerhalb der Spektroskopie, etwa bei strahlungsloser Desaktivierung oder in chemischen Reaktionen, von Bedeutung sein. Viele strahlunglose Prozesse bestehen in einem Übergang zwischen verschiedenen Potentialflächen und verringern damit die Ausbeute an Fluoreszenzstrahlung. Wenn der Zerfall in weniger als 10^{-12} s abläuft, kann man keine Fluoreszenz beobachten. Tatsächlich findet man keine solche Strahlung bei den meisten der bis heute untersuchten organischen Radikalkationen^[31]. Dasselbe gilt für höher angeregte Zustände einer bestimmten Multiplizität in den Neutralmolekülen (Kasha-Regel^[39]). Konische Durchschneidungen von Potentialflächen und die damit verbundene Kerndynamik können diese Beobachtungen auf natürliche Weise erklären, und es ist zu erwarten, daß der Mechanismus tatsächlich in einer großen Klasse von Molekülen und -ionen identifiziert werden wird.

Was chemische Reaktionen angeht, so sind diese immer mit Geometrieänderungen längs mehr als einer einzelnen Normalkoordinate verbunden. Es erhebt sich die Frage, ob man chemische Reaktivität in Form eines vibronischen Kopplungsmechanismus mit vielen Schwingungsmoden formulieren kann^[7r-1, 40]. Bei den meisten Behandlungen des Problems wird eine Reaktionskoordinate eingeführt, die als eine geeignete mittlere Trajektorie der Kernbewegung auf den Potentialflächen zu verstehen ist. Die gegenwärtige Untersuchung zeigt jedoch, daß nahe einer Durchschneidung von Potentialflächen die verschiedenen Moden der Kernbewegung in keiner Weise mehr voneinander entkoppelt werden können und damit die Idee einer Reaktionskoordinate als fragwürdig erscheint. Konische Durchschneidungen von Potentialflächen dürften insbesondere in vielen photochemischen Prozessen eine Rolle spielen. Es sei daran erinnert, daß dieser Typ chemischer Reaktionen immer in (mindestens) einem nichtadiabatischen Übergang zwischen verschiedenen Potentialflächen besteht^[7u]. Die vorliegenden Ergebnisse legen es nahe, die Mehrdimensionalität der Kernbewegung zu berücksichtigen, um zu einem besseren Verständnis photochemischer Reaktionsdynamik zu gelangen.

Die eigenen Arbeiten dieses Beitrags wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Deutschen Akademischen Austausch-Dienst (S. S. S.) finanziell unterstützt.

Eingegangen am 16. Februar 1981,
in veränderter Fassung am 9. Juli 1982 [A 447]

- [1] a) W. B. England, W. C. Ermler, *J. Chem. Phys.* **70** (1979) 1711; b) B. Kleman, *Can. J. Phys.* **41** (1963) 2034; c) G. M. Schwenzer, S. V. O’Neil, H. F. Schaefer III, C. P. Baskin, C. F. Bender, *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 2787; d) O. Nomura, S. Iwata, *ibid.* **74** (1981) 6830; e) J. W. Rabalais, J. M. McDonald, V. Scicior, S. P. McGlynn, *Chem. Rev.* **71** (1971) 73; f) W. B. England, *Chem. Phys. Lett.* **78** (1981) 607.
- [2] a) A. R. Hoy, J. C. D. Brand, *Mol. Phys.* **36** (1978) 1409; b) C. F. Jackels, E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 2908; c) Y. Hamada, A. J. Merer, S. Michelsen, S. A. Rice, *J. Mol. Spectrosc.* **86** (1981) 499.
- [3] a) J. B. Coon, N. W. Naugle, R. D. McKenzie, *J. Mol. Spectrosc.* **20** (1966) 107; b) G. Fischer, Y. Sorek, *ibid.* **74** (1979) 136.
- [4] a) J. H. van der Waals, A. M. D. Berhuis, M. S. de Groot, *Mol. Phys.* **13** (1967) 301; G. C. Nieman, *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 1674; b) M. F. Mérienne-Lafore, H. P. Trommsdorff, *ibid.* **64** (1976) 3791.
- [5] a) A. H. Merer, R. S. Mulliken, *Chem. Rev.* **69** (1969) 639; b) G. Olbrich, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **86** (1982) 209; c) E. A. Gastilovich, K. V. Tskhai, D. N. Strigorin, *Opt. Spectrosc.* **41** (1976) 332.
- [6] P. Ausloos: *Kinetics of Ion-Molecule Reactions*, Plenum Press, New York 1979; M. T. Bowers: *Gas Phase Ion Chemistry*, Vol. I und II, Academic Press, New York 1979.
- [7] Die folgende Liste ist nicht vollständig; während wir hier einige Arbeiten unter systematischen Gesichtspunkten auswählen, klassifizieren wir andere in [8] nach den untersuchten Beispielen. – Allgemeine Untersuchungen: a) G. Herzberg, E. Teller, *Z. Phys. Chem. B* **21** (1933) 410; b) A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.* **33** (1960) 156, 169; c) H. C. Longuet-Higgins, *Adv. Spectrosc.* **2** (1961) 249; d) G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure, III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, Princeton, NJ 1967. – Jahn-Teller- und Renner-Teller-Effekte: e) vgl. [7c, d]; f) W. Moffit, A. D. Liehr, *Phys. Rev.* **106** (1957) 1195; g) H. C. Longuet-Higgins, U. Öpik, M. H. L. Pryce, R. A. Sack, *Proc. R. Soc. London A* **244** (1958) 1; h) C. Junge, A. J. Merer, *Mol. Phys.* **40** (1980) 1; i) Übersicht in R. Englman: *The Jahn-Teller Effect*, Wiley, London 1973. – Pseudo-Jahn-Teller-Effekt: j) R. L. Fulton, M. Gouterman, *J. Chem. Phys.* **35** (1961) 1059; **41** (1964) 2280; k) R. L. Fulton, *ibid.* **56** (1972) 1210; l) M. H. Perrin, M. Gouterman, *ibid.* **46** (1967) 1019; m) M. Garcia Sucré, G. Geny, R. Lefebvre, *ibid.* **49** (1968) 458; n) W. Hennecker, A. P. Penner, W. Siebrand, M. Z. Zgierski, *ibid.* **69** (1978) 1884; o) A. R. Gregory, R. Silbey, *ibid.* **65** (1976) 4141 und zit. Lit. – Strahlungloser Zerfall: p) K. F. Freed, *Top. Appl. Phys.* **15** (1976) 23; q) P. Avouris, W. M. Gelbart, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **77** (1977) 793. – Chemische Reaktionen: r) R. F. W. Bader, *Can. J. Chem.* **40** (1962) 1164; s) L. Salem, *Chem. Phys. Lett.* **3** (1966) 99; t) R. G. Pearson, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 1952; u) N. J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin, Menlo Park 1978.
- [8] Spektroskopische Anwendungen der vibronischen Kopplung. – Dimermoleküle: a) A. Witkowski, W. Moffit, *J. Chem. Phys.* **33** (1960) 872; b) E. Chandross, J. Ferguson, E. G. McRae, *ibid.* **45** (1966) 3547, 3554, 3564; c) M. Pawlikowski, M. Z. Zgierski, *ibid.* **76** (1982) 4789. – Arene: d) R. M. Hochstrasser, C. Marzzacco, *ibid.* **49** (1968) 971; e) M. H. Perrin, M. Gouterman, C. L. Perrin, *ibid.* **50** (1969) 4137; f) vgl. [4a]; g) J. Wessel, D. S. McClure, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **58** (1980) 121; h) M. Z. Zgierski, *Chem. Phys. Lett.* **47** (1977) 499; **69** (1980) 608; i) W. D. Hobey, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 2187. – N-Heterocyclen: j) vgl. [8d]; k) E. C. Lim, R. Li, Y. H. Li, *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 4925; l) P. J. Chappell, I. G. Ross, *Chem. Phys. Lett.* **43** (1976) 440; m) D. B. McDonald, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 4893; n) J. Brickmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **80** (1976) 917; o) J. D. Webb, K. M. Swift, E. R. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 4891; p) G. Fischer, G. J. Small, *ibid.* **56** (1972) 5934; q) K. K. Innes, *ibid.* **76** (1982) 2100. – Aromatische Aldehyde und Ketone: r) vgl. [8d, k]; s) I. Özkan, L. Goodman, *Chem. Rev.* **79** (1979) 275 und zit. Lit. – Bindungen mit gemischter Valenz: t) S. B. Piepho, E. R. Krausz, P. N. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2996. – NO₂: u) Übersicht in D. K. Hsu, D. L. Monts, R. N. Zare: *Spectral Atlas for Nitrogen Dioxide*, Academic Press, New York 1978. – Zweiatomige Moleküle: v) G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York 1950; w) A. Loftus, P. H. Krupenie, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6** (1977) 113; x) R. Gallusser, K. Dressler, *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 4311.
- [9] a) L. S. Cederbaum, W. Domcke, H. Köppel, W. von Niessen, *Chem. Phys.* **26** (1977) 169; b) H. Köppel, W. Domcke, L. S. Cederbaum, W. von Niessen, *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 4252; c) L. S. Cederbaum, W. Domcke, H. Köppel, *Chem. Phys.* **33** (1978) 319; d) W. Domcke, H. Köppel, L. S. Cederbaum, Mol. Phys. **43** (1981) 851; e) H. Köppel, L. S. Cederbaum, W. Domcke, W. von Niessen, *Chem. Phys.* **37** (1979) 303; f) H. Köppel, L. S. Cederbaum, W. Domcke, W. von Niessen, *J. Chem. Phys.* **77** (1982) 2014; g) E. Haller, H. Köppel, L. S. Cederbaum, W. von Niessen, G. Bieri, *ibid.*, im Druck.
- [10] Ganz allgemein stellt das Modell unabhängiger Elektronen für (niederenergetische) ionische Zustände eine bessere Näherung dar als für angeregte Zustände des Neutralmoleküls (Koopmans-Theorem [22]). Darüber hinaus unterscheiden sich die wechselwirkenden angeregten Zustände neutraler Spezies oft in der Quantenzahl mehr als eines einzelnen Elektrons. Da der Operator der vibronischen Kopplung ein Energieoperator ist [7k, 8e], verschwindet somit die Wechselwirkung im Rahmen des Bildes unabhängiger Elektronen und tritt nur infolge von

- Elektronenkorrelation auf. Im Fall von Ionen (genauer: offenschaligen Systemen) unterscheiden sich die wechselwirkenden Zustände gewöhnlich in der Quantenzahl eines einzigen Elektrons, und die vibronische Kopplung existiert bereits bei unabhängiger Elektronenbewegung. Dieser Umstand scheint auch der Grund dafür zu sein, daß die Effekte vibronischer Kopplung in Ionen oftmals stärker sind als in Neutralmolekülen.
- [11] Zusammenfassungen und viele Beispiele in a) D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle: *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, New York 1970; b) J. H. D. Eland: *Photoelectron Spectroscopy*, Butterworths, London 1974; c) W. C. Price, *Adv. At. Mol. Phys.* 10 (1974) 131; d) E. Heilbronner „Organic Chemical Photoelectron Spectroscopy“ in A. R. West: *Molecular Spectroscopy*, Heyden, London 1977. – Übersicht über die Beziehung zwischen Molekülorbitalen und Photoelektron-Banden in e) H. Bock, *Angew. Chem.* 89 (1977) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 613.
- [12] a) F. Brogli, E. Heilbronner, E. Kloster-Jensen, A. Schmelzer, A. S. Manocha, J. A. Pople, *Chem. Phys.* 4 (1974) 107; b) H. Basch, G. Bieri, E. Heilbronner, T. B. Jones, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 46.
- [13] a) C. Baker, D. W. Turner, *Chem. Commun.* 1969, 480; b) E. Haselbach, *Chem. Phys. Lett.* 7 (1970) 428; c) G. Bieri, J. D. Dill, E. Heilbronner, J. P. Maier, J. L. Ripoll, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 629.
- [14] A. D. Baker, C. Baker, C. R. Brundle, D. W. Turner, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 1 (1968) 285; C. R. Brundle, M. B. Robin, H. Basch, M. Pinsky, A. Bond, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 3863; G. R. Branton, D. C. Frost, T. Makita, C. A. McDowell, I. A. Stenhouse, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 802; C. R. Brundle, D. B. Brown, *Spectrochim. Acta A* 27 (1971) 2491; R. Stockbauer, M. G. Inghram, *J. Electron Spectrosc.* 7 (1975) 492; J. E. Pollard, D. J. Trevor, Y. T. Lee, D. A. Shirley, *Rev. Sci. Instrum.* 52 (1981) 1837.
- [15] Vgl. [11a], S. 245 ff.
- [16] Elektronische Zustände wie die reinen Konfigurationen (1), die den elektronischen Anteil des molekularen Hamilton-Operators nur für bestimmte Geometrien diagonalisieren, werden als diabatische Zustände bezeichnet. Eine Diskussion ihrer Eigenschaften findet man in [7c].
- [17] Normalkoordinaten werden aus gewöhnlichen Koordinaten durch eine Transformation abgeleitet (vgl. E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross: *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York 1955); durch Multiplikation mit $(\omega/\hbar)^{1/2}$ werden daraus dimensionslose Normalkoordinaten erhalten, wie wir sie in diesem Beitrag verwenden. Im eindimensionalen Fall ergeben sich die dimensionslosen Normalkoordinaten aus den gewöhnlichen Koordinaten durch Multiplikation mit $(\mu\omega/\hbar)^{1/2}$, wobei μ die reduzierte Masse der schwingenden Atome und ω die Frequenz ist.
- [18] In der ursprünglichen Formulierung in [9a, b] wurden statt der Normalkoordinaten die sogenannten Boson-Operatoren b und b^+ verwendet, wobei gilt $Q = (b + b^+)/\sqrt{2}$. Beim Vergleich mit den früheren Arbeiten sind deshalb alle Kopplungskonstanten durch den Faktor $\sqrt{2}$ zu dividieren.
- [19] a) F. Bernardi, W. Cherry, S. Shaik, N. D. Epotis, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1352; N. D. Epotis, R. L. Yates, S. Shaik, W. Cherry, F. Bernardi, *Top. Curr. Chem.* 70 (1977) Kapitel 1; b) R. S. Mulliken, *Tetrahedron* 5 (1959) 253; c) A. J. Merer, R. S. Mulliken, *Chem. Rev.* 69 (1969) 639.
- [20] Zum Beispiel in O₃: H. Köppel, unveröffentlicht.
- [21] Die erste Form, Gl. (7a), ermöglicht eine einfache Abschätzung der Kopplungskonstante aus der Überlappung des π -Orbitals mit dem leicht gedrehten π_{CH_2} -Orbital. Die zweite Form, Gl. (7b), ist vorteilhaft für numerische Rechnungen, da nur Energien und keine Wellenfunktionen gebraucht werden.
- [22] Nach dem Koopmans-Theorem sind die Ionisierungsenergien bis zur ersten Ordnung in der Elektron-Wechselwirkung durch die negativen Energien der Orbitale gegeben, aus denen die Ionisierung erfolgt (vgl. T. Koopmans, *Physica* 1 (1933) 104).
- [23] H. C. Longuet-Higgins, *Proc. R. Soc. London A* 344 (1975) 147.
- [24] L. S. Cederbaum, W. Domcke, *Adv. Chem. Phys.* 36 (1977) 205.
- [25] In allen Phasen der Untersuchung wurde das Spektrum von C₂D₄ mitberechnet, und das Ergebnis stimmt mit den Beobachtungen gut überein.
- [26] Vgl. D. J. Bellville, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 294 und zit. Lit.
- [27] Man mag fragen, warum ausgedehnte ab-initio-Rechnungen nicht imstande waren, die Nichtplanarität des Kations zu reproduzieren. Unseres Erachtens liegt ein Grund dafür im Variationsverfahren, bei dem die Energie des unteren kationischen Zustandes (${}^2B_{1u}$) minimiert wird, aber zugleich die Energie des oberen Zustandes (${}^2B_{3u}$) viel zu hoch wird. Da die Geometrie des Kations von der Kopplung beider Zustände abhängt, unterschätzt das ab-initio-Verfahren vermutlich deren Mischung, was zu einem planaren Kation führt.
- [28] Die Schwingungsstruktur von Banden wird in der Optischen Spektroskopie üblicherweise anhand des Franck-Condon-Prinzips zugeordnet [7d]. Es setzt voraus, daß die Kernbewegung vor und nach dem elektronischen Übergang auf jeweils einer einzigen Potentialfläche abläuft. Die relativen Intensitäten der Schwingungslinien werden durch die Quadrate der Überlappungs-Matrixelemente der Schwingungswellenfunktionen dieser Energieflächen angenähert. Zu Einzelheiten und vielen Beispielen vgl. [7d].
- [29] H. Köppel, *Chem. Phys.*, im Druck.
- [30] Vgl. z. B. [2b] und E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 397; G. G. Balint-Kurti, R. N. Yardley, *Chem. Phys. Lett.* 36 (1975) 342; C. F. Jackels, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 4873; M. Descouter-Lecomte, C. Galloy, J. C. Lorquet, M. Vaz Pirez, *ibid.* 71 (1979) 3661.
- [31] a) J. P. Maier, *Angew. Chem.* 93 (1981) 649; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 638; b) *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 18; c) J. P. Maier, O. Marthaler, G. Bieri, *Chem. Phys.* 44 (1979) 131; d) M. Allan, E. Kloster-Jensen, J. P. Maier, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 73 (1977) 1406.
- [32] Zur Diskussion von Substitutionseffekten vgl. N. D. Epotis, R. L. Yates, S. Shaik, W. Cherry, F. Bernardi, *Top. Curr. Chem.* 70 (1977). Man beachte auch die Korrelationsdiagramme von Energieniveaus in [11a], S. 244 ff und 261 ff.
- [33] M. B. Robin: *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*, Academic Press, New York 1974; siehe auch [11b]; C. R. Brundle, M. B. Robin, N. A. Kuebler, H. Basch, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 1466; M. B. Robin, N. A. Kuebler, C. R. Brundle in D. A. Shirley: *Electron Spectroscopy*, North Holland, Amsterdam 1972, S. 357; vgl. auch [11d].
- [34] J. A. Sell, A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4703.
- [35] a) D. A. Demeo, M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 2622; b) P. Masclat, D. Grosjean, G. Mouvier, J. Dubois, *J. Electron Spectrosc.* 2 (1973) 225; c) P. D. Mollere, K. N. Houk, D. S. Bomse, T. H. Morton, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4732; d) F. Gerson, J. Lopez, A. Krebs, W. Rüger, *Angew. Chem.* 93 (1981) 106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 95.
- [36] D. W. Scott, H. L. Finke, J. P. McCullough, M. E. Gross, J. F. Messerly, R. E. Pennington, G. Waddington, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 4993.
- [37] D. M. Mintz, A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 3499.
- [38] Das experimentelle Spektrum [35c] ermöglicht keine endgültige Klärung des Problems, da eine Torsionsprogression mit einem Linienabstand von nur $\approx 165 \text{ cm}^{-1}$ vom verwendeten Spektrometer nicht aufgelöst würde.
- [39] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* 9 (1950) 14.
- [40] Zu ersten Versuchen in dieser Richtung vgl. S. S. Shaik: The role of geometric distortions along the reaction coordinate. Transition State Structure in S_N2 Reactions, noch unveröffentlicht.