

# Über eine fundamentale Änderung der Art der chemischen Bindung durch Isotopensubstitution\*\*

Donald G. Fleming, Jörn Manz,\* Kazuma Sato und Toshiyuki Takayanagi\*

**Abstract:** Isotopeneffekte können die Bildung und den Bruch chemischer Bindungen im Verlauf chemischer Reaktionen maßgeblich beeinflussen. Hier berichten wir über die Entdeckung einer fundamentalen Änderung der Art der chemischen Bindung durch Isotopensubstitution. Sie beruht auf systematischen quantenchemischen Rechnungen für die Isotopomere  $\text{BrLBr}$ , wobei „L“ ein Wasserstoffisotop bezeichnet. Demnach werden alle vergleichsweise schwereren Isotopomere  $\text{BrHBr}$ ,  $\text{BrDBr}$ ,  $\text{BrTBr}$  und  $\text{Br}^4\text{HBr}$  durch Van-der-Waals-Bindung stabilisiert, wobei  $^4\text{H}$  das myonische Helium-Atom bezeichnet, also das schwerste Wasserstoffisotop. Demgegenüber ist das leichteste Isotopomer,  $\text{BrMuBr}$ , ausschließlich schwingungsgebunden, wobei „Mu“ das Myoniumatom bezeichnet; dies ist in Übereinstimmung mit seiner möglichen Beobachtung im jüngsten Experiment zur  $\text{Mu} + \text{Br}_2$ -Reaktion. Demzufolge wird  $\text{BrMuBr}$  am Sattelpunkt der Potentialenergiefläche stabilisiert, wobei der Anstieg der Potentialenergie durch Absenkung der Schwingungsnulldpunktsenergie überkompensiert wird.

Seit der Entdeckung des Deuteriums<sup>[1]</sup> spielen Effekte der Isotopensubstitution auf molekulare Eigenschaften und auf die Reaktionsdynamik eine wichtige Rolle in der Chemie.<sup>[2,3]</sup> Allerdings ist Deuterium nur doppelt so schwer wie das

Wasserstoffatom; Tritium ist dreimal so schwer wie das Wasserstoffatom, weil es aber gefährlich radioaktiv ist, wurde es nur eingeschränkt angewendet. Folglich ist es Aufgabe des Forschungsgebiets über Myonen<sup>[4–6]</sup> geworden, das Massenspektrum der Wasserstoffisotope signifikant zu erweitern, und zwar von Myonium ( $\text{Mu} = \mu^+e^-$ ) mit der Masse  $0.114 \text{ u}$ <sup>[4,5]</sup> bis zum myonischen Helium ( $^4\text{H} = [^4\text{He}^{++}\mu^-] + e^-$ ) mit der Masse  $4.116 \text{ u}$ .<sup>[7–9]</sup> Hier stellen wir einen neuen Quanten-isotopeneffekt vor, bei dem die Substitution von H durch Mu im  $\text{BrHBr}$ -Radikal eine fundamentale Änderung der Art der chemischen Bindung bewirkt.

Normalerweise ist die Bildung chemischer Bindungen mit einer Absenkung der Potentialenergie (PE) verknüpft, meist begleitet von einem unerheblichen Anstieg der Schwingungsnulldpunktsenergie („zero point energy“, ZPE). Grundsätzlich kann dieser gängige Mechanismus auch umgekehrt werden, sodass bei der Bildung einer chemischen Bindung die PE ansteigt, vorausgesetzt, dies wird durch eine Absenkung der Schwingungs-ZPE überkompensiert. Dieser alternative Bindungsmechanismus wird entsprechend als „Schwingungsbindung“ bezeichnet; derart schwingungsgebundene Moleküle werden beim Sattelpunkt der Potentialenergiefläche („potential energy surface“, PES) stabilisiert, weit entfernt von irgendwelchen Potentialminima. Obwohl diese rein quantenmechanische Art der chemischen Bindung grundsätzlich bekannt ist,<sup>[10–18]</sup> wurde die Stabilisierung schwingungsgebundener Zustände bisher noch nicht überzeugend dokumentiert.<sup>[19]</sup> Hier bringen wir den ersten klaren Nachweis für ihre Existenz, und zwar durch hochkarätige quantenmechanische Berechnungen der Eigenzustände der Produkte  $\text{BrLBr}$  der  $\text{Br} + \text{LBr}$ -Reaktion, wobei die Isotopensubstitution den bemerkenswerten Bereich des Massenverhältnisses von 36:1 aller Wasserstoffisotope (L) abdeckt: von  $^4\text{H}$ , T, D, H bis Mu.

Sowohl  $\text{BrHBr}$  als auch  $\text{BrDBr}$  wurden spektroskopisch mittels Photoionisierung der entsprechenden Anionen detektiert,<sup>[20–22]</sup> und beide Radikale wurden auch in Ne- und in Para- $\text{H}_2$ -Matrizen isoliert.<sup>[23,24]</sup> Kürzlich wiesen experimentelle Untersuchungen der  $\text{Mu} + \text{Br}_2$ -Reaktion auf die Möglichkeit der Bildung des Produktradikals  $\text{BrMuBr}$  hin,<sup>[25]</sup> in Übereinstimmung mit einer theoretischen Vorhersage.<sup>[26]</sup> Außerdem wurden auf einer Potentialfläche unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung (SBW) Van-der-Waals(vdW)-gebundene Eigenzustände von  $\text{BrHBr}$  mit gewinkelten sowie mit geringfügig stabileren (Wasserstoffbrücken-artigen) linearen Geometrien berechnet,<sup>[27]</sup> und zwar jeweils in der Nähe der vdW-Minima der Potentialfläche (also ohne Berechnung der Potentialbarriere). Die spektroskopischen Arbeiten zeigen eindeutig, dass die  $\text{BrHBr}$ - und  $\text{BrDBr}$ -Radikale nicht schwingungsgebunden sind.<sup>[20–22]</sup> Eine

[\*] Prof. D. G. Fleming  
TRIUMF and Department of Chemistry  
University of British Columbia, Vancouver, BC, V6T1Z1 (Kanada)  
Prof. J. Manz  
State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics  
Devices, Institute of Laser Spectroscopy  
Shanxi University, Taiyuan, 030006 (China)  
und  
Institut für Chemie und Biochemie  
Freie Universität Berlin, 14195 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: jmanz@chemie.fu-berlin.de  
K. Sato, Prof. T. Takayanagi  
Department of Chemistry, Saitama University  
Saitama City, Saitama 338-8570 (Japan)  
E-Mail: tako@mail.saitama-u.ac.jp

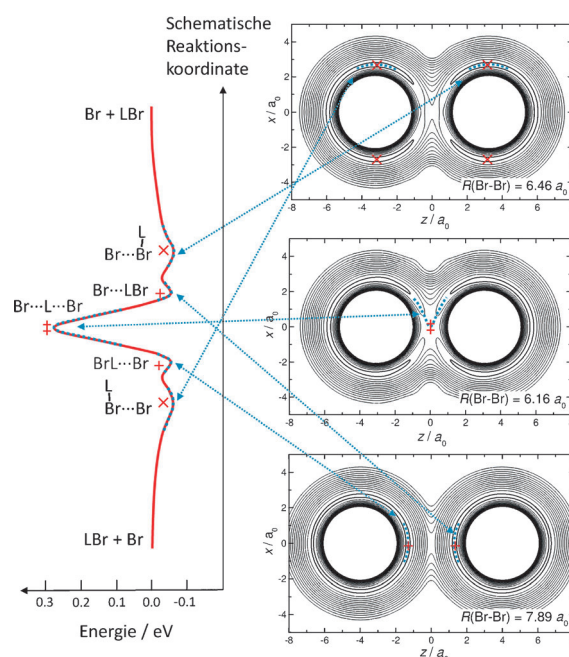
[\*\*] Wir danken Prof. Leticia González (Universität Wien) und Dr. Genadii K. Paramonov (Universität Potsdam) für Diskussionen und für orientierende Vorarbeiten zur Suche nach der Schwingungsbindung im Frühstadium dieses Projektes, sowie Prof. Dennis J. Diestler (University of Nebraska) für das sorgfältige Lesen des Manuskripts. J.M. ist den Professoren Eric J. Heller (Harvard University), Hans-Heinrich Limbach (Freie Universität Berlin) und Daniel Neumark (University of California, Berkeley) für ihre Beratung über ihre Methode (Lit. [28]) und ihre Resultate (Lit. [3, 20–22]) zu Dank verpflichtet. D.G.F. möchte der Alexander von Humboldt-Stiftung sowie der Freien Universität Berlin für die Förderung seiner Kooperation mit J.M. während der Anfangs- und Endphasen dieses Projekts nachträglich Dank sagen.

frühere Vorhersage<sup>[16]</sup> der Schwingungsbindung von BrHBr ist daher unzutreffend, und zwar infolge der seinerzeit verwendeten semiempirischen PES mit einer Potentialbarriere, die im Vergleich zu den quantenchemischen Rechnungen der Arbeit<sup>[26]</sup> sowie der hier vorgestellten Ergebnisse zu niedrig angesetzt wurde.

Der grundsätzliche quantenmechanische Mechanismus der Schwingungsbindung wurde in einer Reihe von Arbeiten über das Modellsystem IHI entworfen,<sup>[10,12,14–18]</sup> korrespondierend zu semiklassischen Ergebnissen.<sup>[11,13]</sup> Demnach wurden symmetrische „Schwer-leicht-schwer“-Radikale XLX mit einem vergleichsweise leichten Wasserstoffisotop (L) zwischen zwei schweren Halogenatomen (X) als ideale Kandidaten für die Schwingungsbindung ausgemacht, vorausgesetzt die Potentialbarriere ist nicht zu hoch. Im Unterschied zu konventionellen Arten der chemischen Bindung nimmt bei der Schwingungsbindung die Absenkung der ZPE mit dem Massenverhältnis  $m_X/m_L$  zu.<sup>[16,17]</sup> Folglich könnte die Schwingungsbindung BrMuBr stabilisieren,<sup>[25,26]</sup> selbst wenn sie nicht zur Bindung von BrHBr<sup>[20,22]</sup> oder BrDBr<sup>[20]</sup> (oder BrTBr, Br<sup>4</sup>HBr) beiträgt – diese Aussicht motiviert die hier vorgestellte Untersuchung. Eine zuverlässige Vorhersage der Schwingungsbindung von BrMuBr erfordert allerdings entsprechend genaue Berechnungen und Interpretationen der Eigenzustände von BrLBr, einem System mit offener Elektronenschale. Dafür haben wir die globale dreidimensionale (3D) (Born-Oppenheimer-)PES auf quantenchemischem MRCI + Q/AVTZ-Niveau neu berechnet, was natürlich weit über die seinerzeit verwendeten semiempirischen PES<sup>[10–19,21]</sup> und auch über die globale PES von Lit. [26] hinausgeht, wenn auch ohne SBW.

Diese globale PES wird in Abbildung 1 mithilfe von drei charakteristischen Äquipotential-Konturdiagrammen (ECD) und mit einem schematischen 1D-Potentialenergieprofil (in Rot) dargestellt. Sie hat zwei verschiedene Arten von vdW-Minima für gewinkelte (rotes x) und lineare (rotes +) Strukturen, getrennt durch die Potentialbarriere am Übergangszustand („transition state“, TS; rotes #) mit linearer BrLBr-Struktur.

Die Eigenschaften dieser stationären Punkte sind in Tabelle 1 aufgelistet (vergleiche auch Abbildungen 2, 3 und 4). Die Ergebnisse für die vdW-Minima werden auch mit den



**Abbildung 1.** Potentialenergiefläche (PES) der Isotopomere BrLBr mit  $L = \text{Mu}, \text{H}, \text{D}, \text{T}$  oder  $^4\text{H}$ . Die dreidimensionale globale PES wird durch drei charakteristische 2D-Äquipotential-Konturdiagramme (ECD) mit der Form einer „liegenden 8“ dargestellt (rechts). Die zugehörigen Abstände  $R(\text{Br}-\text{Br})$  zwischen den Br-Atomkernen sind dafür bei den Werten 6.16, 6.46 und 7.89  $a_0$  für die Potentialbarriere (rotes #) und für die beiden Typen der Van-der-Waals-Minima (rotes x und +) fixiert. Aus diesen drei ECDs wird gemäß den blauen Pfeilen ein Energieprofil mit den verschiedenen stationären Punkten entlang einer schematischen Reaktionskoordinate konstruiert (links).

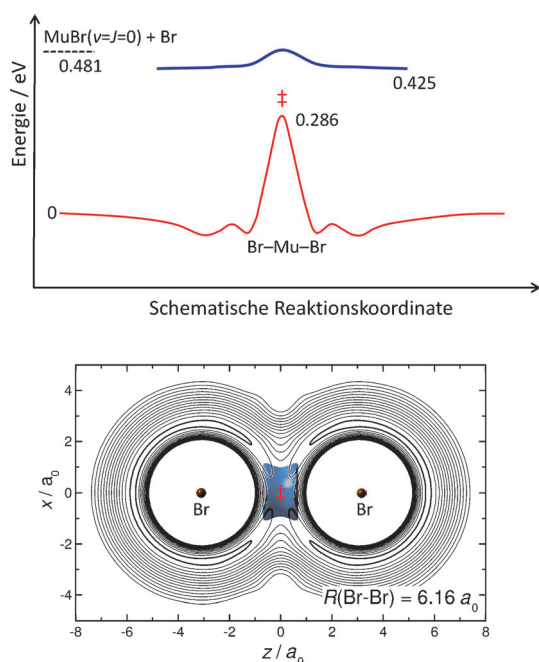
Rechnungen von Toboła et al.<sup>[27]</sup> verglichen, welche allerdings auf die Bereiche der PES in der Nähe der vdW-Minima beschränkt sind. Obwohl deren Geometrien und Energien auf sogar noch höherem quantenchemischen Niveau als unsere Ergebnisse erhalten wurden, bestätigt die in Tabelle 1 dokumentierte weitgehende Übereinstimmung die vorzügliche Qualität unserer globalen PES, welche die genaueste bisher publizierte PES im Bereich der Potentialbarriere ist.

Die Wellenfunktionen und Energien der Grundzustände aller Isotopomere BrLBr werden auf dieser neuen globalen PES mithilfe der in Lit. [28] entwickelten Methode berechnet (für Details siehe den Abschnitt „Methoden“). Die resultierenden quantenmechanischen Wahrscheinlichkeitsdichten (berechnet als Quadrate der Wellenfunktionen) und ihre Gesamtenergien (PE plus ZPE) werden in Abbildung 2 für das leichteste Isotopomer, BrMuBr und in Abbildung 3 für die schwereren Isotopomere vorgestellt, und zwar exemplarisch für BrDBr (a) und für BrHBr (b). Im Fall dieser schwereren Isotopomere sind die quantenmechanischen 3D-Wahrscheinlichkeitsdichten der leichten Atomkerne (L) nahe bei den vdW-Minima lokalisiert, mit gleicher Wahrscheinlichkeit dafür, näher bei dem einen oder bei dem anderen Br Atomkern zu sitzen. Demnach können alle schwereren Isotopomere BrHBr, BrDBr, BrTBr und Br<sup>4</sup>HBr mit zwei verschiedenen vdW-Strukturen stabilisiert werden, entweder lokalisiert bei den linearen oder bei den gewinkelten vdW-Potentialminima.

**Tabelle 1:** Vergleich ausgewählter Eigenschaften der stationären Punkte der Potentialenergiefläche für BrHBr und seine Isotopomere.

Eigenschaft	$R_{\text{HBr}} [a_0]$	$R_{\text{BrBr}} [a_0]$	$\theta [^\circ]^{[a]}$	Energie [eV] <sup>[b]</sup>
Lineares vdW-Minimum $C_{\infty v}$				
MRCI + Q/AVTZ <sup>[c]</sup>	2.69	7.98	180.0	−0.053
RCCDD(T)/AVQZ <sup>[d]</sup>	2.67	8.01	180.0	−0.055
Gewinkeltes vdW-Minimum $C_s$				
MRCI + Q/AVTZ <sup>[c]</sup>	2.69	6.46	73.4	−0.059
RCCDD(T)/AVQZ <sup>[d]</sup>	2.67	6.92	78.7	−0.042
Übergangszustand $D_{\infty h}$				
MRCI + Q/AVTZ <sup>[c]</sup>	3.08	6.16	180.0	0.286

[a] Br-H-Br-Winkel. [b] Energie relativ zum asymptotischen Br + HBr-Potentialminimum. [c] Diese Arbeit. [d] Gemäß Lit. [27].



**Abbildung 2.** Schwingungsbindung des leichtesten Isotopomers, BrMuBr. Das untere Teilbild zeigt ein 2D-Äquipotential-Konturdiagramm (ECD) der PES mit den gleichen Symbolen wie in Abbildung 1, zusammen mit der quantenmechanischen Struktur des BrMuBr-Moleküls. Die zylindrische Symmetrie der PES impliziert die entsprechende zylindrische Symmetrie der Molekülstruktur. Insbesondere sind die beiden Br-Atomkerne in den engen Bereichen der beiden braunen Kugeln in der Nähe der Zwillingssentren der jeweiligen „liegenden 8“ der ECD lokalisiert. Die 3D-Wahrscheinlichkeitsdichte des leichten Korns ( $L = \text{Mu}$ ) wird durch eine purpurfarbene Äquidichtekontur dargestellt, und zwar für den Dichtewert, der 66 % der Maximaldichte entspricht. Für BrMuBr in dieser Abbildung 2 ergibt dies einen purpurfarbenen Doppelkegel, der an der Potentialbarriere (rotes Zeichen  $\ddagger$ ) zentriert ist. Dies wird im oberen Teilbild durch die purpurfarbene Linie für die Wahrscheinlichkeitsdichte über dem schematischen Energieprofil symbolisch dargestellt, welches aus Abbildung 1 übernommen ist.

Dagegen ist das lineare BrMuBr beim TS stabilisiert. Der Wechsel von der vdW-Bindung (Abbildung 3) zur Schwingungsbindung (Abbildung 2) durch Isotopensubstitution ist das entscheidende Ergebnis dieser Studie. Die breite, flache Region beim Sattelpunkt der PES führt zur Absenkung der ZPE beim leichtesten Isotopomer, BrMuBr, sodass es in einem schwingungsgebundenen Zustand „gefangen“ wird, mit einer am TS fokussierten Doppelkegel-förmigen Wahrscheinlichkeitsverteilung des Mu-Atoms zwischen den beiden Bromatomen.

Über die völlig verschiedenen Strukturen und Lokalisierungen des schwingungsgebundenen BrMuBr am TS versus der bei den Potentialminima vdW-gebundenen schwereren Isotopomere BrLBr hinaus beinhalten die Abbildungen 2 und 3 auch ganz andere Mechanismen und Energiebilanzen der verschiedenen chemischen Bindungen. Betrachten wir zunächst die Bindungsenergie der gewinkelten vdW-Struktur am Beispiel BrHBr (Abbildung 3b), also 0.051 eV ( $= 0.163 \text{ eV} - 0.112 \text{ eV}$ ). Sie enthält vor allem den traditionellen Gewinn an Potentialenergie (0.059 eV) bei der Bildung

der vdW-Bindung, verknüpft mit einem unerheblichen Verlust an ZPE ( $-0.008 \text{ eV}$ ), d.h. die Energiebilanz der Bindungsenergie mit den beiden PE- und ZPE-Anteilen lautet 0.051 eV ( $= 0.059 \text{ eV} - 0.008 \text{ eV}$ ). Als nächstes betrachten wir die lineare vdW-gebundene Struktur, exemplarisch für BrDBr, vgl. Abbildung 3a. Wieder wird die Bindungsenergie 0.044 eV ( $= 0.117 \text{ eV} - 0.073 \text{ eV}$ ) vom Gewinn an PE bei der Bildung der vdW-Bindung (0.053 eV) dominiert, verknüpft mit einem unerheblichen Verlust an ZPE ( $-0.009 \text{ eV}$ ), also mit vergleichbarer Energiebilanz, 0.044 eV ( $= 0.053 \text{ eV} - 0.009 \text{ eV}$ ). Für die beiden anderen vdW-gebundenen BrTBr- und Br<sup>4</sup>HBr-Radikale erhält man fast die gleichen Energiewerte und -bilanzen der Bindungsenergien (Abbildung 4).

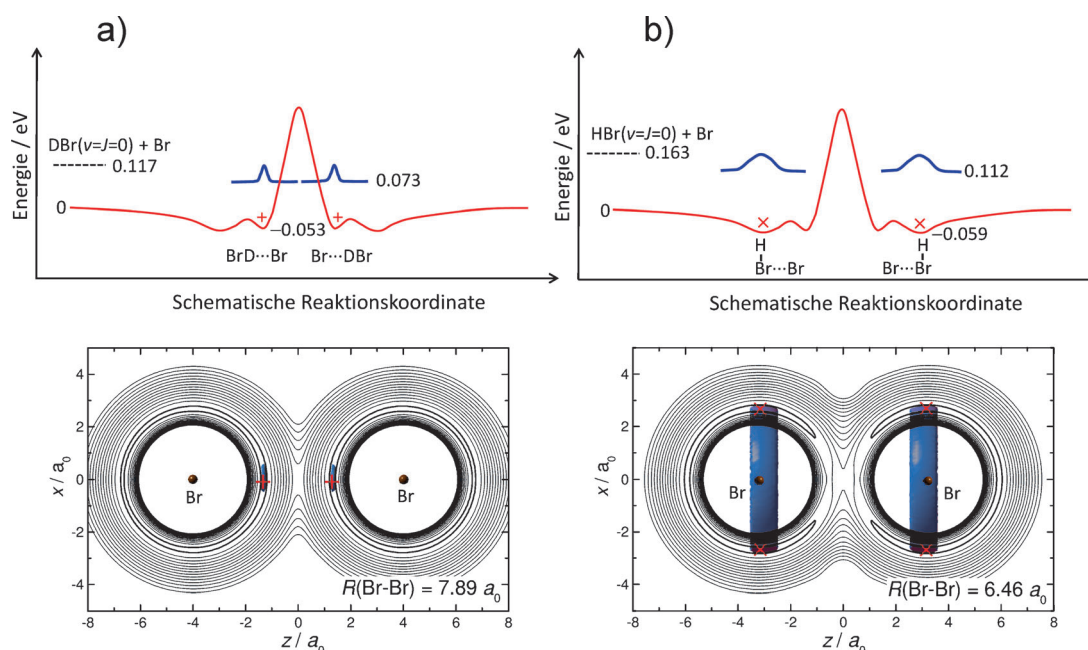
Die Energiebilanz für das schwingungsgebundene BrMuBr ist völlig verschieden (Abbildung 2): Hier setzt sich die Bindungsenergie 0.056 eV ( $= 0.481 \text{ eV} - 0.425 \text{ eV}$ ) vorzugsweise aus dem Gewinn an ZPE ( $= +0.342 \text{ eV}$ ) auf Kosten der Potentialenergie ( $-0.286$ ) zusammen. Dieser komplette Tausch der Rollen von PE und ZPE bedeutet eine fundamentale Änderung des Mechanismus der chemischen Bindung durch Isotopensubstitution, die einprägsam in Abbildung 4 zusammengefasst wird. Das wesentliche Resultat dieser Mitteilung lässt sich komprimiert durch den Vergleich der beiden letzten Teilbilder dieser Abbildung 4 erfassen. Während die Potentialenergie bei der Bildung des vdW-gebundenen BrHBr (und aller schwereren Isotopomere) von den Reaktanten ( $V_R$ ) zu den Potentialminima der Produkte ( $V_P$ ) absinkt, steigt sie für das schwingungsgebundene BrMuBr bis zum Sattelpunkt stark an – aber trotzdem führt dies zur chemischen Bindung, nämlich zur Schwingungsbindung mit 0.056 eV Bindungsenergie, und zwar dank dem Gewinn von Schwingungs-ZPE auf dem Weg von den Reaktanten zu den Produkten.

Diese Studie gipfelt also im ersten Nachweis dafür, dass Isotopensubstitution die Art der chemischen Bindung fundamental ändern kann – hier von der vdW-Bindung zur Schwingungsbindung. Diese Entdeckung beinhaltet völlig verschiedene Strukturen, Symmetrien und vor allem verschiedene Energiebilanzen und Bildungsmechanismen der chemischen Bindungen verschiedener Isotopomere des untersuchten „Schwer-leicht-schwer“-Radikals. Diese Schlussfolgerung wird durch ein Mosaik komplementärer experimenteller Ergebnisse untermauert.<sup>[20–25]</sup> Sie soll Untersuchungen solcher Phänomene in anderen Molekülen stimulieren, eingeschlossen ähnlich schwach gebundene Moleküle mit vdW-Bindung oder Wasserstoffbrücken.

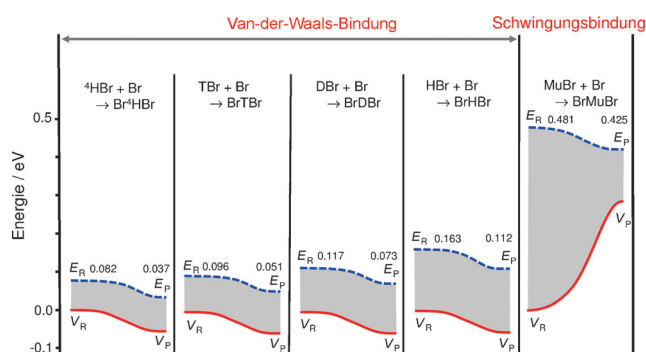
## Methoden

Die Potentialenergiefläche (PES) von BrHBr im elektronischen Grundzustand wurde mit einem quantenchemischen Ab-initio-Verfahren für die Elektronenstruktur auf MRCI + Q/AVTZ-Niveau mit dem aug-cc-pVTZ-Basisatz berechnet, also unter Berücksichtigung der Multireferenz-Konfigurationswechselwirkung mit erweiterter Korrelation konsistent mit einem Tripel-Zeta-Basisatz; dazu diente das MOLPRO-Programmpaket,<sup>[29]</sup> allerdings ohne Spin-Bahn-Wechselwirkung (SBW). Der Vergleich mit noch genaueren Verfahren im Bereich von van-der-Waals-gebundenen Zuständen mit Berücksichtigung der SBW<sup>[27]</sup> zeigt, dass die Vernachlässigung der SBW die Bindungsenergie des schwingungsgebundenen BrMuBr und





**Abbildung 3.** Van-der-Waals-Bindung mit linearen (a) und gewinkelten (b) Strukturen der schwereren Isotomere BrLBr mit  $L = \text{H, D, T, } ^4\text{H}$ . Die Bezeichnungen sind analog zu denen der Abbildungen 1 und 2. Die quantenmechanischen 3D-Wahrscheinlichkeitsdichten der Kerne der L-Atome sind in der Nähe der vdW-Minima der PES „gefangen“, mit gleicher Wahrscheinlichkeit dafür, in der Nähe des einen oder des anderen Br-Atomkerns zu sitzen. Die zylindrische Symmetrie der Molekülstruktur impliziert, dass die Wahrscheinlichkeitsdichten von L für das gewinkelte Molekül (b) als zwei äquivalente toroidale Ringe erscheinen, die um den einen oder den anderen Br-Atomkern kreisen. Alle schwereren Isotopomere liegen als lineare (a) oder als gewinkelte (b) vdW-Strukturen vor. Hier werden sie exemplarisch für BrDBr (a) und für BrHBr (b) dargestellt.



**Abbildung 4.** Van-der-Waals-Bindung von  $\text{Br}^4\text{HBr}$ ,  $\text{BrTBr}$ ,  $\text{BrDBr}$ ,  $\text{BrHBr}$  im Vergleich zur Schwingungsbindung von  $\text{BrMuBr}$ . Jedes der 4 + 1 Teilbilder zeigt die aus den Abbildungen 2 und 3 übernommenen Werte der Potentiale  $V_R$  und  $V_P$  sowie die Grundzustandsenergien  $E_R$  und  $E_P$  für die Reaktanten (R)  $\text{LBr} + \text{Br}$  und für die Produkte (P)  $\text{BrLBr}$ . Die durchgezogenen roten und die gestrichelten purpurfarbenen Linien verbinden die Werte für R und P. Die grauen Bereiche zwischen diesen beiden Linien veranschaulichen die jeweiligen Änderungen der Schwingungsnullpunktenergien (ZPE), von R bis P. Die vdW-Bindung der schwereren Isotomere beruht auf der Absenkung der PE (vergleiche die ersten vier Teilbilder). Dagegen beruht die Schwingungsbindung von  $\text{BrMuBr}$  auf der Absenkung der ZPE beim Sattelpunkt der PES, welche den Anstieg der PE überkompensiert (letztes Teilbild).

damit das zentrale Ergebnis dieser Mitteilung nicht signifikant beeinflusst. Ebenso sind die Ergebnisse robust gegenüber Nicht-Born-Oppenheimer-Korrekturen; die Berechnung des Diagonalterms mithilfe der Näherung finiter Differenzen ergab z. B. eine Absenkung der Energiebarriere, die im Prinzip die Schwingungsbindung fördert, al-

lerdings nur im Bereich von 0.01 eV, d. h. vernachlässigbar. Die oben angegebenen Elektronenstrukturechnungen wurden für mehr als 8000 Geometrien durchgeführt; eine dreidimensionale kubische Spline-Interpolation lieferte schließlich die globale PES für das System. Diese neue PES diente zur Berechnung der Wellenfunktionen und Energien der Grundzustände aller Isotomere des „Schwerleicht-schwer“-Radikals  $\text{BrLBr}$  mit allen Wasserstoffisotopen L, vom leichtesten (Mu, Myonium) bis zum schwersten ( $^4\text{H}$ , myonisches Helium). Dafür haben wir die Methode aus Lit. [28] eingesetzt, und zwar mit den bereits in Lit. [21] eingeführten Zylinderkoordinaten ( $R, \rho, z$ ), wobei  $R$  den Br-Br-Abstand bezeichnet, während  $\rho$  und  $z$  die Position des zentralen Wasserstoffatoms/-isotops relativ zum Schwerpunkt der Br-Atomkerne markieren. Die 3D-Wellenfunktionen wurden schließlich mithilfe der Diskrete-Variablen-Darstellung („discrete variable representation“, DVR) berechnet. Für die  $R$ - und  $z$ -Koordinaten wurden dabei die elementaren Basissätze des Teilchens im Kasten verwendet, für die  $\rho$ -Koordinate wurden die radialen Wellenfunktionen des zweidimensionalen harmonischen Oszillators genutzt.

Eingegangen am 13. August 2014  
Online veröffentlicht am 10. Oktober 2014

**Stichwörter:**  $\text{BrHBr}$  · Isotopeneffekte · Myoniumchemie · Schwingungsbindung · Van-der-Waals-Bindung

- [1] H. C. Urey, F. G. Brickwedde, G. M. Murphy, *Phys. Rev.* **1932**, *39*, 164–165.
- [2] J. A. Kaye, *Isotope Effects in Chemical Reactions and Photodissociation Processes*, ACS Symposium Series 502, American Chemical Society, Washington D.C., **1992**.
- [3] A. Kohen, H.-H. Limbach, *Isotope Effects in Chemistry and Biology*, CRC, Boca Raton, **2006**.

- [4] S. Baer, D. Fleming, D. Arseneau, M. Senba, A. Gonzalez in *Isotope Effects in Chemical Reactions and Photodissociation Processes*, ACS Symposium Series 502, American Chemical Society, Washington D.C., **1992** S. 111–137.
- [5] D. G. Fleming, M. Senba, *Perspectives in Meson Science*, North Holland, Amsterdam, **1992**, S. 219–260.
- [6] E. Roduner, *Appl. Magn. Reson.* **1997**, *13*, 1–14.
- [7] D. G. Fleming, D. J. Arseneau, O. Sukhorukov, J. H. Brewer, S. L. Mielke, G. C. Schatz, B. C. Garrett, K. A. Peterson, D. G. Truhlar, *Science* **2011**, *331*, 448–450.
- [8] D. G. Fleming, D. J. Arseneau, O. Sukhorukov, J. H. Brewer, S. L. Mielke, D. G. Truhlar, G. C. Schatz, B. C. Garrett, K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 184310–184318.
- [9] P. G. Jambrina, E. García, V. J. Herrero, V. Sáez-Rábanos, F. J. Aoiz, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 034310–16.
- [10] J. Manz, R. Meyer, E. Pollak, J. Römelt, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *93*, 184–187.
- [11] E. Pollak, *Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry: Intramolecular Dynamics* (Hrsg.: B. Pullman, J. Jortner), Reidel, Dordrecht, **1982**, S. 1–16.
- [12] D. C. Clary, J. N. L. Connor, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *94*, 81–84.
- [13] E. Pollak, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *94*, 85–89.
- [14] J. Manz, R. Meyer, J. Römelt, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *96*, 607–612.
- [15] J. Manz, R. Meyer, E. Pollak, J. Römelt, H. H. R. Schor, *Chem. Phys.* **1984**, *83*, 333–343.
- [16] D. C. Clary, J. N. L. Connor, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2758–2764.
- [17] J. Manz, R. Meyer, H. H. R. Schor, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1562–1568.
- [18] C. Kubach, G. Nguyen Vien, M. Richard-Viard, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1929–1938.
- [19] G. C. Schatz, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6157–6164.
- [20] R. B. Metz, A. Weaver, S. E. Bradforth, T. N. Kitsopoulos, D. M. Neumark, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1377–1388.
- [21] R. B. Metz, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 962–977.
- [22] H. Gómez, G. Meloni, J. Madrid, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 872–879.
- [23] M. Lorenz, D. Kraus, M. Räsänen, V. E. Bondybey, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 3803–3810.
- [24] S. C. Kettwich, L. F. Pinelo, D. T. Anderson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 5564–5573.
- [25] D. G. Fleming, S. P. Cottrell, I. McKenzie, R. M. Macrae, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 10953–10966.
- [26] T. Takayanagi, *Chem. Phys.* **2007**, *334*, 109–116.
- [27] R. Toboła, G. Chałasiński, J. Kłos, M. M. Szczęśniak, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 184304–184308.
- [28] J. H. Frederick, E. J. Heller, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6592–6608.
- [29] H. J. Werner, et al., *MOLPRO package of ab initio programs, version 2010.1*: <http://www.molpro.net>.