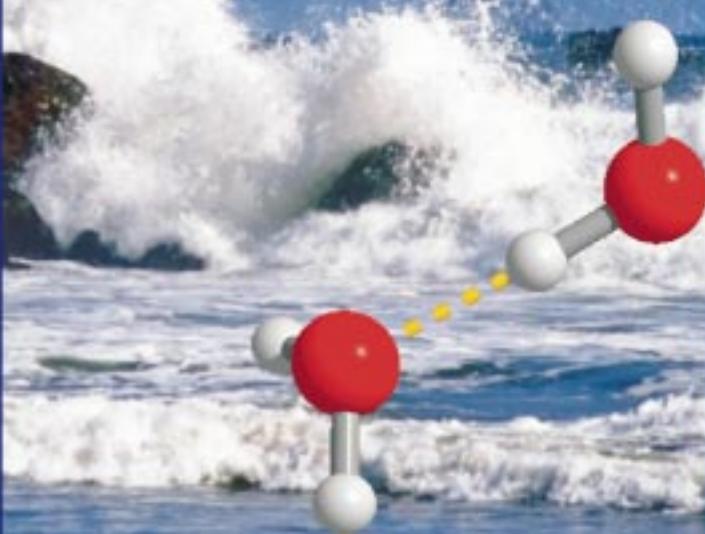
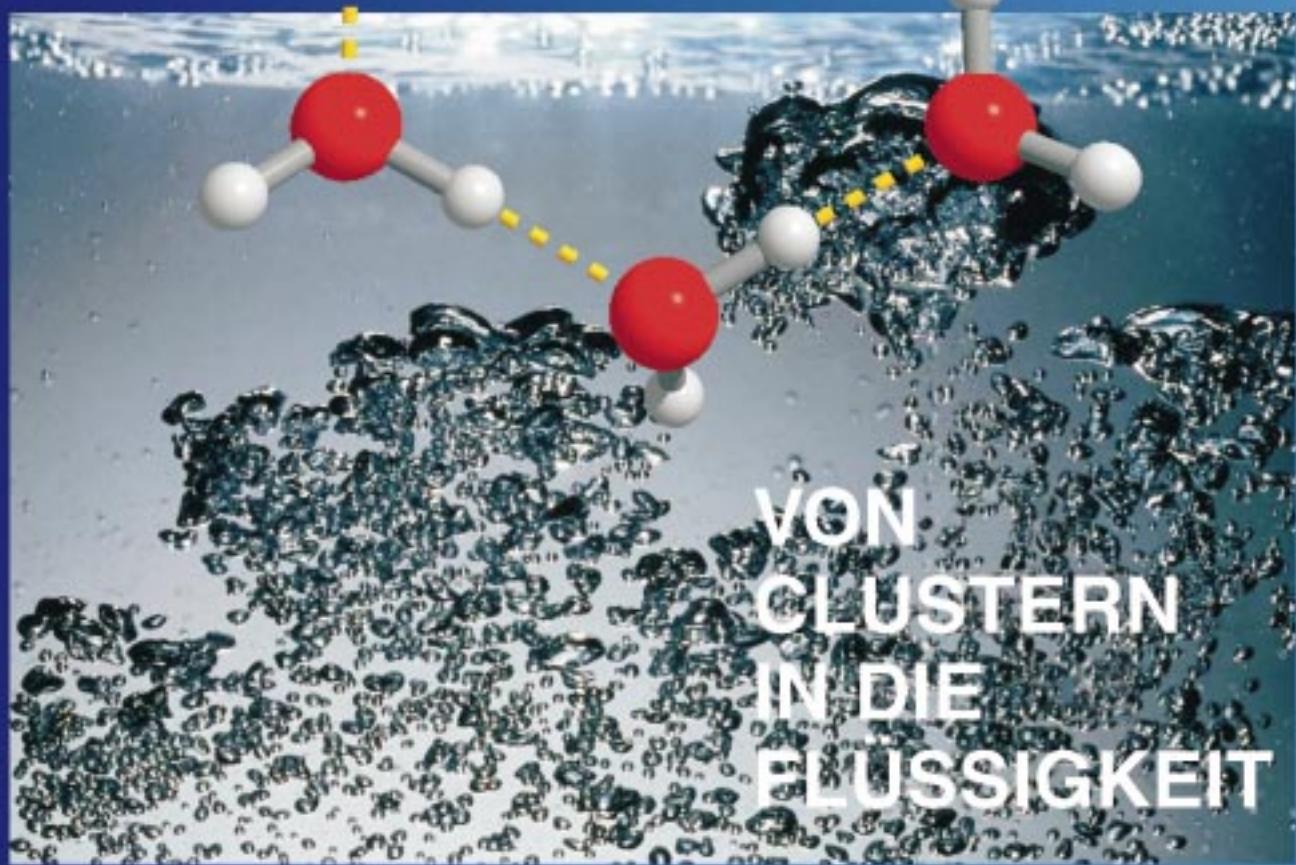


WASSER



ANGEWANDTE
CHEMIE © WILEY-VCH



Wasser: von Clustern in die Flüssigkeit

Ralf Ludwig*

Professor Manfred Zeidler zum 65. Geburtstag gewidmet

Wasser ist für jede Form des Lebens von fundamentaler Bedeutung und spielt in vielen biologischen und chemischen Prozessen eine wichtige Rolle. Obwohl Wasser zu den am häufigsten vorkommenden Substanzen zählt, ist es bei Weitem keine einfache Flüssigkeit. Wasser weist stark polare Wasserstoffbrücken auf, die für eine Reihe anomaler physikalischer und chemischer Eigenschaften verantwortlich sind. Seit mehr als einem Jahrhundert inspirieren die Bedeutung und die

Besonderheiten des Wassers Wissenschaftler zur Entwicklung von Modellen, die das beobachtete Verhalten von Wasser reproduzieren können. Die Kenntnisse über Struktur und Bindung in kleinen Wasserclustern sind ein Schlüssel für das Verständnis von Wasser in der flüssigen Phase und im Eis sowie seiner Lösungsmittelleigenschaften. Moderne quantenmechanische und hochauflösende spektroskopische Methoden konnten in jüngster Zeit große Erfolge bei der Charakterisie-

rung solcher Cluster erringen. Mit Clustermodellen versucht man, den Übergang von solchen Strukturen in die Flüssigkeit nachzuvollziehen. Die wichtige Frage lautet nun: Wie müssen solche Cluster beschaffen sein, damit sie Wasser im flüssigen Zustand beschreiben können?

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Molekulare Cluster • Schwingungsspektroskopie • Wasserchemie • Wasserstoffbrücken

1. Einleitung

Keine Substanz hat mehr wissenschaftliches und technologisches Interesse geweckt als Wasser. Dafür gibt es im Wesentlichen zwei Gründe. Erstens ist Wasser wichtiger Bestandteil der Erdoberfläche und als solcher unverzichtbar für die Genesis des Lebens, zweitens zeigt es in Reinsubstanz und in Lösung eine faszinierende Reihe ungewöhnlicher Eigenschaften. Die Bedeutung von Wasser wird beschrieben in Monographien wie „Properties of Ordinary Water Substance“ von Dorsey (1940),^[1] in dem Kompendium „Water. A Comprehensive Treatise, Vol. 1–7“, herausgegeben von Franks (1972–1982),^[2] dem Buch „Metastable Liquids“ von Debenedetti (1996)^[3] und in Balls populärem Ausflug in die „Geschichte“ des Wassers „H₂O—A Biography of Water“ (1999).^[4] Diese Standardwerke gehen einher mit Tausenden von Aufsätzen, Fortschrittsberichten und Kurzmitteilungen. Zu den Highlights dieser Beiträge gehören Bernal und Fowlers „A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions“,^[5] Narten und Levys

„Observed diffraction pattern and proposed models of liquid water“,^[6] Stillingers „Water Revisited“^[7] sowie Mishima und Stanleys Aufsatz über „The relationship between liquid, supercooled and glassy water“.^[8] Sie alle zeigen, dass Wasser eines der aufregendsten Rätsel der heutigen Wissenschaft ist.

Jüngste Fortschritte auf einigen Feldern der Wasserwissenschaft erfordern eine neue, ergiebige Zusammenfassung der wichtigen Resultate der letzten fünf Jahre. Die Themen betreffen die Entdeckung neuer Eisphasen,^[9, 10] neue Einsichten in unterkühltes und glasartiges Wasser^[8, 11, 12] sowie ein besseres Verständnis des hochmobilen Ionentransports in Wasser.^[13, 14]

Der vorliegende Aufsatz konzentriert sich auf die aktuellen Entwicklungen bei der Berechnung und der Messung von Wasserclustern und ihren Eigenschaften. Dieses Interesse führt daher, dass die Untersuchung von kleinen Wasserclustern geeignet scheint, die charakteristischen Strukturmerkmale und Bindungsmechanismen beim Übergang von Clustern in die Bulkphase zu studieren. Wir fragen uns also, ob es einen kontinuierlichen Weg von der Gasphase in die Flüssigkeit gibt. Liegen Hinweise aus Theorie und Experiment vor, die vermuten lassen, dass Gasphasencluster auch wesentliche Konstituenten der flüssigen Phase sein können?

Der Aufsatz ist folgendermaßen gegliedert: Zunächst werden einige Anomalien des Wassers beschrieben. Die meisten der ungewöhnlichen Eigenschaften des Wassers

[*] Priv.-Doz. Dr. R. Ludwig
Physikalische Chemie
Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
Otto-Hahn-Straße 6, 44221 Dortmund (Deutschland)
Fax: (+49) 231-755-3937
E-mail: ludwig@pc2a.chemie.uni-dortmund.de

lassen sich qualitativ aus seinen charakteristischen Bindungseigenschaften verstehen. Deshalb werden eingehend das Phänomen der Wasserstoffbrückenbindung (H-Brücke) und deren mögliche Anordnungen im Wasser diskutiert. Als typische dreidimensionale Netzwerke werden die Kristallstrukturen von hexagonalem Eis E_h und Clathrathydraten vorgestellt. Mehrkörperwechselwirkungen entscheiden über die Größe und Anordnung der Wasserkomplexe. Folglich werden die jüngsten theoretischen und experimentellen Hinweise auf kooperative Effekte in H-Brücken gebundenen Systemen diskutiert. Diesem Abschnitt folgt eine kurze Einführung in zwei bekannte Wasserkonzepte, das Mischungsmodell und das Kontinuummodell.

Eine Übersicht von berechneten Wasserclustern reicht von kleinen Ringstrukturen bis hin zu ikosaedrischen Netzwerken. Die wesentlichen Eigenschaften der Wasserstrukturen hinsichtlich experimenteller Befunde und ihrer möglichen Relevanz für Wassermodele werden besprochen.

Der nachfolgende Abschnitt beschreibt die aufregenden spektroskopischen Methoden, die jüngst den Nachweis von kleinen Wasserclustern erlaubt haben: kleine, quasiplanare Ringstrukturen ($n=3-5$), isomere Hexamere ($n=6$), die den Übergang von planaren cyclischen zu dreidimensionalen Strukturen markieren, sowie größere Cluster in der so genannten Käfigregion ($n=7-12$). Der Aufsatz schließt mit kürzlich eingeführten Clustermodellen für flüssiges Wasser. Alle Modelle basieren auf berechneten Wasserstrukturen. Dabei wird angenommen, dass solche Cluster Konstituenten der flüssigen Phase sein können. Am Ende steht eine kurze Diskussion darüber, inwieweit diese Modelle in der Lage sind, die Eigenschaften des flüssigen Wassers einschließlich seiner Anomalien zu erklären.

2. Anomalien des Wassers

Das Verhalten von flüssigem Wasser weicht in fast jeder Hinsicht von dem gewöhnlicher Flüssigkeiten ab. Die wohl bekannteste und am häufigsten publizierte Anomalie des Wassers ist das Dichtemaximum in der flüssigen Phase.

Bei Normaldruck steigt die Dichte des abgekühlten Wassers bis zur Temperatur von 277 K an. Dort erreicht sie mit

0.999972 g cm⁻³^[15, 16] ihr Maximum. Unterhalb von 277 K sinkt die Dichte wieder. Wie in Abbildung 1a gezeigt wird, setzt sich dieses Verhalten bis zum Gefrierpunkt bei 273 K fort und wird sogar verstärkt, wenn das Wasser weiter

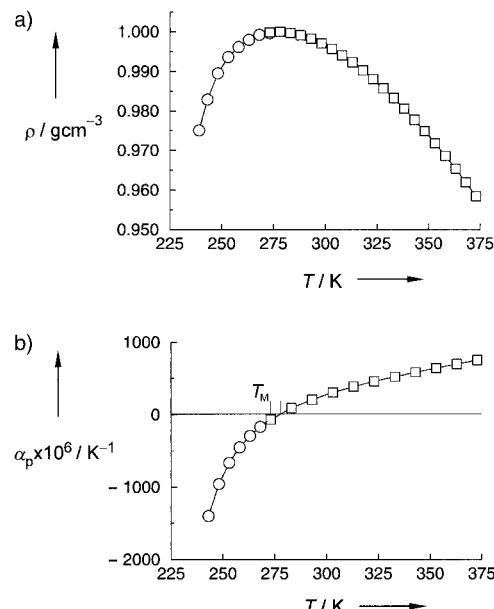


Abbildung 1. Temperaturabhängigkeit der isobaren Dichte ρ (a)^[16, 18] und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α_p (b).^[19]

unterkühlt wird.^[17-19] Neben Wasser weisen nur wenige andere Flüssigkeiten ein solches Dichtemaximum auf. Dazu gehören die Schmelzen von SiO_2 ^[20] und Ga .^[21] Zudem weist Wasser ein negatives Schmelzvolumen auf (Abbildung 1b). Die Dichte fast aller Flüssigkeiten nimmt am Gefrierpunkt zu, während sich das Volumen von Wasser um 11 % erhöht. Dank seiner geringeren Dichte vermag Eis auf Wasser zu schwimmen. Beide Effekte, das Dichtemaximum und das negative Schmelzvolumen, führen dazu, dass Flüsse und Seen von der Wasseroberfläche und nicht vom Boden her gefrieren.

Die isotherme Kompressibilität κ_T ^[22] des Wassers durchläuft bei 319 K ein Minimum. Unterhalb dieser Temperatur nimmt sie wieder zu, besonders stark im unterkühlten Bereich

Ralf Ludwig, geboren 1961 in Gladbeck, studierte Physik an der Rheinisch-westfälischen Technischen Hochschule in Aachen und schloss 1988 mit dem Diplom ab. Drei Jahre später wurde er in Physikalischer Chemie mit einer unter Anleitung von Prof. Manfred Zeidler angefertigten Arbeit promoviert. Als Stipendiat der Heinrich-Hertz-Stiftung des Landes Nordrhein-Westfalen war er Postdoktorand am Chemistry Department der University of Wisconsin in Madison, wo er sich im Arbeitskreis von Prof. Tom C. Farrar intensiv mit der Kernspinresonanz von Flüssigkeiten beschäftigte. Während seines Aufenthaltes in Madison widmete er sich auch theoretischen Methoden und begann eine erfolgreiche Zusammenarbeit mit Prof. Frank Weinhold. 1995 schloss er sich der Arbeitsgruppe von Prof. Alfons Geiger am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Dortmund an. Dort erweiterte er sein Methodenspektrum um die Moleküldynamik-Simulationsverfahren. 1999 habilitierte er sich in Physikalischer Chemie mit Untersuchungen von H-Brücken in Clustern, Flüssigkeiten und Oligopeptiden. Seine aktuelle Forschung konzentriert sich auf die Struktur und Dynamik von molekularen Clustern, Flüssigkeiten und wässrigen Lösungen von biophysikalischem Interesse.

(Abbildung 2a). Das gleiche Verhalten findet man für die Wärmekapazität C_p bei konstantem Druck.^[23, 24] Wie in Abbildung 2b gezeigt, tritt das Minimum von C_p bei 308 K auf, also etwa in der Mitte des Temperaturbereichs des flüssigen Wassers. Weiteres Unterkühlen führt zu einem starken Anstieg der Wärmekapazität. Um die Temperatur von Wasser zu erhöhen, benötigt man mehr Wärme als für die meisten anderen Substanzen. Dieses Verhalten hat großen Einfluss auf die Ozeanzirkulationen, die das lokale und globale Klima stark mitbestimmen.

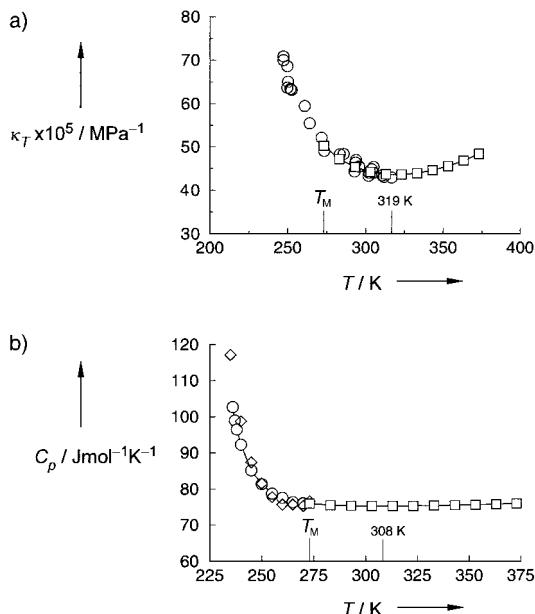


Abbildung 2. Temperaturabhängigkeit der isothermen Kompressibilität κ_T (a)^[21] und der spezifischen Wärmekapazität C_p bei konstantem Druck (b).^[22, 23]

Auch die dynamischen Eigenschaften von Wasser weichen stark von denen einfacher Flüssigkeiten ab. Normalerweise nimmt die Diffusionskonstante D bei höherem Druck und gleichbleibender Temperatur ab. Wiederum tanzt hier das Wasser aus der Reihe und zeigt ein gegensätzliches Verhalten. In Abbildung 3a ist zu sehen, dass der Diffusionskoeffizient bis zum einem Druck von 200 MPa ansteigt. Erst oberhalb dieses Drucks zeigt Wasser das übliche Flüssigkeitsverhalten.^[25] Es ist bekannt, dass unter Druck die Beweglichkeit von kaltem Wasser zunimmt, während die meisten anderen Flüssigkeiten viskoser und unbeweglicher werden. Anomal verhalten sich auch die Druck- und Temperaturabhängigkeit einer weiteren Transportgröße, der Viskosität η .^[17, 26] Abbildung 3b zeigt die Arrhenius-Abhängigkeit der Viskosität bei Atmosphärendruck. Die Abweichung vom linearen Verhalten verdeutlicht, dass die Aktivierungsenergie E_A für die molekulare Bewegung mit abnehmender Temperatur wächst. Dieses anomale Temperaturverhalten weist auf einen veränderten Bewegungsmechanismus der Wassermoleküle hin.^[27] Zahlreiche weitere dynamische Eigenschaften des Wassers wie die dielektrische Relaxationszeit^[28] und die Kernspin-Relaxationszeit^[29, 30] weisen bei niedrigen Temperaturen, die jedoch noch weit von der Glasübergangstemperatur entfernt

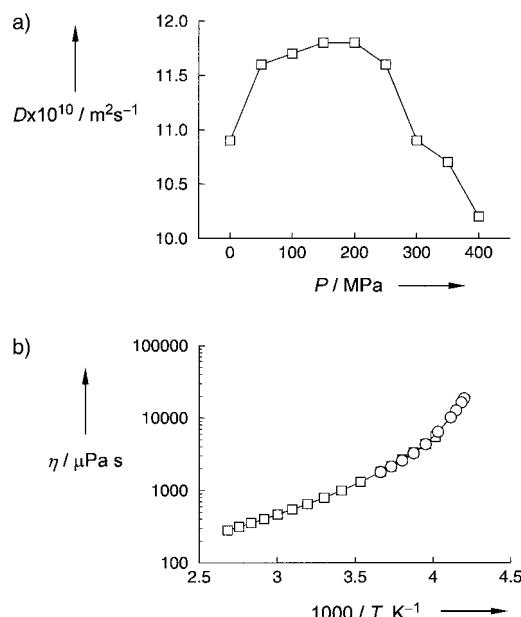


Abbildung 3. Druckabhängigkeit des isothermen Diffusionskoeffizienten D bei 273 K (a)^[24] und Temperaturabhängigkeit der isobaren Viskosität η bei Atmosphärendruck (b).^[25, 26]

sind, ein stark abweichendes Verhalten gegenüber dem einfacheren Flüssigkeiten auf.

Eine andere überraschende Eigenschaft des Wassers ist seine bevorzugte Orientierung in der Hydratschale von unpolaren Lösungsmittelmolekülen oder unpolaren Seitenketten von Biopolymeren. Die Struktur, die Wasser in großer Nähe zu einem unpolaren Lösungsmittel bildet, ist ein Charakteristikum der modernen Theorien der hydrophoben Hydratation und des hydrophoben Effekts. Beide spielen für unser Verständnis von wichtigen chemischen und biologischen Prozessen eine wesentliche Rolle.^[31]

Ein in Wasser gelöstes Molekül bewirkt eine Umstrukturierung des H-Brückennetzwerks. Das Wasser reagiert auf zweierlei Weise. Einerseits muss es für den Gast Platz schaffen, andererseits versucht es aber, sein H-Brückennetzwerk um das unpolare Lösungsmittelmolekül herum zu stärken. Dies gelingt am besten in einer gespreizten Form,^[32] wie sie in Abbildung 4 (links) zu sehen ist. Um möglichst viele H-Brücken zu erhalten, schmiegt sich das Wassermolekül in drei seiner Tetraederrichtungen tangential an die Oberfläche des besetzten Raumes. Diese Einschränkung der Orientie-

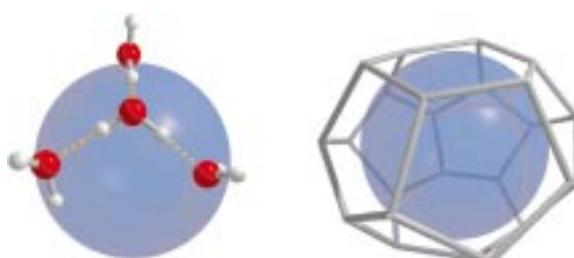


Abbildung 4. Wassermoleküle in der Nähe eines unpolaren Teilchens. Jedes Wassermolekül liegt mit seinen tetraedrisch angeordneten Bindungsstellen in gespreizter Form vor (links). Ein vollständiges H-Brückennetzwerk um ein unpolares Teilchen zeigt die Kristallstruktur eines Clathrathydratkäfigs (rechts).

rungsmöglichkeiten führt zu einem negativen Entropiebeitrag für die Lösung. Die Kristallstrukturen von so genannten Clathrathydraten mit verschiedenen unpolaren Gastmolekülen zeigen, dass solche Anordnungen von H-Brücken grundsätzlich möglich sind (Abbildung 4, rechts).

3. Wasserstoffbrückenbindungen und ihre Anordnungen

3.1. Struktur und Eigenschaften des Wassermoleküls

Qualitativ können diese ungewöhnlichen Eigenschaften bereits bei Betrachtung der Form und der Bindungscharakteristik des Wassermoleküls, wie in Abbildung 5 gezeigt, verstanden werden. Eine einfache Beschreibung der Molekülorbitale liefert ein anschauliches Bild der Elektronenverteilung im Wassermolekül. Die Ladung ist im Wesentlichen in vier Bereichen lokalisiert und bildet einen Tetraeder um das zentrale Sauerstoffatom. Die beiden positiven Bereiche liegen bei den Wasserstoffatomen und die negativen bei den Orbitalen der freien Elektronenpaare (rechts). Das rechte Bild wurde durch eine NBO-Analyse erhalten.



Abbildung 5. Das Wassermolekül (links). Die positiven Bereiche liegen bei den Wasserstoffatomen und die negativen bei den Orbitalen der freien Elektronenpaare (rechts). Das rechte Bild wurde durch eine NBO-Analyse erhalten.

Die stark negative Ladung um das Sauerstoffatom befindet sich in den Orbitalen der beiden freien Elektronenpaare, die die Tetraederstruktur der Ladungsverteilung vervollständigen. Insgesamt führt die Elektronenverteilung in einem isolierten Wassermolekül zu einem Gleichgewichtsbindungswinkel von 104.5° , einem Wert für das Dipolmoment von 1.85 D, und einer tetraedrischen Koordination der Wassermoleküle in der kondensierten Phase.^[2]

3.2. Wasserstoffbrückenbindung im Wasserdimer

Die intermolekulare Wechselwirkung zwischen einem Wasserstoffatom eines Wassermoleküls und einem freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms eines zweiten Wassermoleküls stellt eine Wasserstoffbrückenbindung dar. H-Brücken sind die dominante Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen. Aus diesem Grund wurden in Theorie und Experiment enorme Anstrengungen unternommen, den Urtyp eines H-Brücken gebundenen Systems zu untersuchen: das Wasserdimer.

Das in Abbildung 6 gezeigte Wasserdimer kommt in der Gasphase vor und wurde zum ersten Mal von Dyke und

Mitarbeitern^[33, 34] vermessen. Ihre aus der Molekularstrahlresonanz-Methode gewonnenen Resultate zeigten deutlich, dass die energetisch bevorzugte Konfiguration eine Symmetrieebene aufweist, in der das H-Brücken-Donor-Molekül auf der rechten Seite und die Symmetriearchse des Moleküls auf der linken Seite liegen. Wie die folgenden Abschnitte zeigen werden, konnten neuere Messmethoden und hochwertige quantenmechanische Rechnungen die gefundene lineare H-Brücke ausnahmslos bestätigen. Der gemessene O-O-Abstand im Wasserdimer beträgt 2.98 Å und ist damit wesentlich länger als in flüssigem Wasser und normalem Eis von 2.85 bzw. 2.74 Å.

Die Verkürzung des R(O-O)-Abstands in stark über H-Brücken gebundenen Systemen beruht auf der kooperativen Natur der H-Brücken, die eingehend im nächsten Abschnitt besprochen wird.

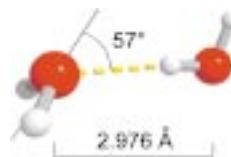


Abbildung 6. Experimentelle Struktur eines Wasserdimers, wie sie durch die Molekularstrahl-Resonanz-Untersuchungen von Dyke et al.^[33, 34] erhalten wurde. Kovalente Bindungen sind als durchgezogene Linien und H-Brücken als gestrichelte Linien gezeigt.

3.3. Tetraedrische Strukturen

Die tetraedrische Anordnung der möglichen H-Brücken-Bildner in einem einzelnen Molekül führt dazu, dass ein Wassermolekül nur vier H-Brücken zu den benachbarten Molekülen bilden kann (Abbildung 7). In einem so genannten Walrafen-Pentamer^[35–40] fungieren die beiden Wasserstoffatome des zentralen Moleküls als Akzeptoren und die beiden freien Elektronenpaare als Donoren. Solche tetraedrisch koordinierten Einheiten sind raumerfüllend. Wir finden diese Strukturen im Kristall von Eis E_h, zu dem Wasser bei Normaldruck gefriert, sowie in Clathrathydraten, die im übernächsten Abschnitt beschrieben werden. Dies verdeutlicht, dass sämtliche mikroskopische und makroskopische Eigenschaften des Wassers mit seinem tetraedrischen H-Brückennetzwerk erklärt werden können.

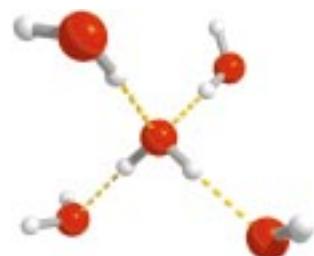


Abbildung 7. Tetraedrische Konfiguration eines Wassermoleküls, wie sie durch die kovalenten Bindungen und die freien Elektronenpaare des Zentralmoleküls aufgespannt wird.

3.4. Eis E_h und polymorphes Eis

Derzeit sind dreizehn Eisphasen bekannt: E_h (h = hexagonal), E_c (c = kubisch), Eis II – XI^[41, 42] sowie XII.^[43, 44] Zusätzlich wurde über zwei amorphe Wasserstrukturen berichtet: amorphes Eis niedriger und hoher Dichte.^[8] Diese ungewöhnlich hohe Zahl an Eisphasen resultiert aus der Struktur des Wassermoleküls. Anders als Eis E_h existieren alle anderen Eisphasen bei tieferen Temperaturen und/oder höheren

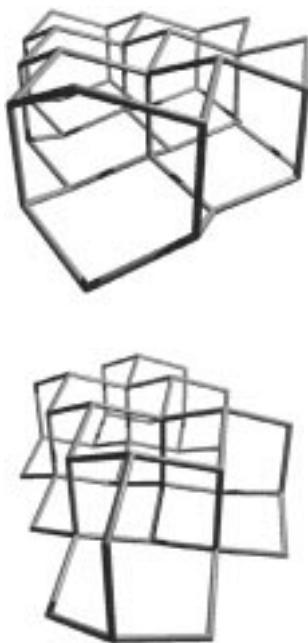


Abbildung 8. Die Struktur von hexagonalem Eis E_h (oben) und von kubischem Eis E_c (unten).

Drücken. Diese Strukturen unterscheiden sich in der Konnektivität der Ringe und in der Position der Wasserstoffatome in den H-Brücken.^[45] Wir werfen nur einen kurzen Blick auf das in Abbildung 8 zusammen mit dem kubischen Eis E_c gezeigte gewöhnliche hexagonale Eis E_h . Im Eis E_h sind die Sauerstoffatome nahezu perfekt tetraedrisch koordiniert. Jedes Wassermolekül ist in vier H-Brücken eingebunden, die beiden freien Elektronenpaare fungieren als Donoren und die beiden Wasserstoffatome als Aczeptoren. Im Vergleich zur Gasphase wird durch die im Eis vorliegenden H-Brücken der $R(O-O)$ -Abstand auf 2.74 Å verkürzt und der Abstand $R(O-H)$ auf 1.01 Å verlängert. Entsprechend wird der intramolekulare Bindungswinkel $\chi(H-O-H)$ zu dem typischen Tetraederwinkel von 109.5° aufgeweitet. Sämtliche strukturelle Änderungen beruhen auf den für H-Brücken typischen kooperativen Effekten. Die Eisphasen E_h und E_c werden hier gezeigt, weil die Sessel- und Bootformen ihrer Hexamerstrukturen eine wesentliche Rolle bei den später vorgestellten experimentellen und theoretischen Untersuchungen spielen.

Entsprechend wird der intramolekulare Bindungswinkel $\chi(H-O-H)$ zu dem typischen Tetraederwinkel von 109.5° aufgeweitet. Sämtliche strukturelle Änderungen beruhen auf den für H-Brücken typischen kooperativen Effekten. Die Eisphasen E_h und E_c werden hier gezeigt, weil die Sessel- und Bootformen ihrer Hexamerstrukturen eine wesentliche Rolle bei den später vorgestellten experimentellen und theoretischen Untersuchungen spielen.

3.5. Clathrathydrate

Clathrathydrate gehören zu den meistuntersuchten H-Brücken-gebundenen Einschlusverbindungen. Die Fähigkeit der Wassermoleküle, eine große Zahl von vierfach koordinierten Netzwerken bilden zu können, ermöglicht nicht nur die Polymorphie von Eis, sondern auch die Bildung von Einschlusverbindungen. In Clathrathydraten finden sich viel größere Hohlräume als im Eis. Das H-Brückennetzwerk ist deshalb nicht stabil, es sei denn, die Clathratkäfige werden mit Gastmolekülen besetzt. Nach der Entdeckung der kristallinen Chlorhydrate durch Davy^[46] und Faraday^[47] im Jahr 1823, dauerte es mehr als ein Jahrhundert, bis von Stackelberg^[48] und Pauling^[49] die Struktur der Chlor- und Gashydrate bestimmen konnten. Inzwischen sind die Kristallstrukturen der Gashydrate sehr gut charakterisiert. Im Allgemeinen werden Clathratkäfige der Strukturtypen I und II gebildet. Welcher Typ genau entsteht, hängt von der Größe des Gastmoleküls ab,^[50] das den Käfig durch nichtbindende abstoßende Wechselwirkung stabilisiert.^[51, 52] Diese Strukturen sind aus Käfigelementen wie dem pentagonalen Dodekaeder (5^{12}) mit einem Radius von 3.9 Å aufgebaut. Da es sich hierbei keinesfalls um eine raumerfüllende Struktur handelt,

besteht die kristalline Form der Clathrathydrate aus einem weiteren, größeren Polyeder. Dies ist ein Tetrakaidekaeder ($5^{12}6^2$) für den Strukturtyp I und ein Hekkaidekaeder ($5^{12}6^4$) für den Strukturtyp II. Sämtliche Käfigstrukturen sind in Abbildung 9 gezeigt. Ripmeester und Ratcliffe^[53] konnten

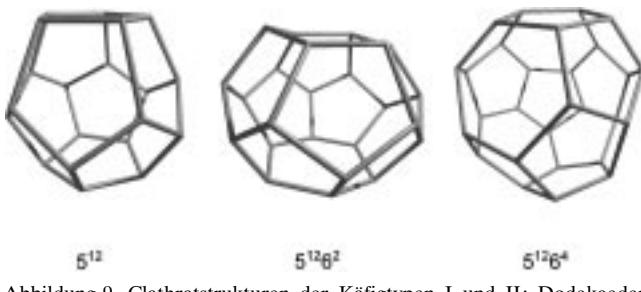


Abbildung 9. Clathratstrukturen der Käfigtypen I und II: Dodekaeder (5^{12}), Tetrakaidekaeder ($5^{12}6^2$) und Hekkaidekaeder ($5^{12}6^4$).

durch ^{129}Xe -NMR-Messungen ein neues Clathrathydrat H nachweisen. Pulver-Röntgenbeugungsspektren zeigten die gleichen Reflexe wie die wohlbekannte Clathrasilstruktur, die sich aus den Polyedern 5^{12} , $4^35^66^3$ sowie einem größeren Polyeder $5^{12}6^8$ zusammensetzt. Jüngst berichteten Ripmeester und Mitarbeiter über eine komplexe Clathrathydratstruktur mit bimodaler Gasthydratation.^[54] Formal besteht diese Struktur aus alternierenden Stapeln von Hydraten der Strukturtypen H und II. Möglicherweise treten solche Strukturen in Regionen auf, in denen Clathrathydrate natürlicherweise entstehen können. Die Allgegenwart solcher Strukturmotive veranlasste Pauling zur Formulierung einer „Clathrat-Theorie“ für Wasser.^[55] Dodekaeder und Tetrakaidekaeder bildeten die Strukturelemente der Flüssigkeit. Dieses Bild fand zunächst keine weitere Unterstützung.

Später konnten Geiger et al.^[56] anhand von Computersimulationen zahlreiche clathratähnliche Hohlräume im H-Brückennetzwerk von flüssigem Wasser nachweisen. Ein ähnlicher Verlauf der Orientierungsverteilungsfunktion wurde für Wassermoleküle in der Hydrathülle von gelösten hydrophoben Teilchen gefunden.^[52] Da in solchen Strukturen drei der H-Brückenbindmöglichkeiten der Wassermoleküle tangential zur Oberfläche des hydrophoben Teilchens liegen und eine senkrecht darauf steht (Abbildung 4, links), wurden sie als clathratähnlich bezeichnet.

Das akademische Interesse an diesen topologisch komplexen Strukturen konzentriert sich auf die Wechselwirkungen der Wassermoleküle untereinander und die Wirt-Gast-Wechselwirkungen. Die Palette der eingesetzten Gastmoleküle reicht von Edelgasen bis hin zu polaren organischen Molekülen. Astronomen vermuten die Existenz solcher Clathrathydrate auch auf Planeten mit gemäßigten Temperaturen. Das bei weitem größte Interesse ist nicht akademischer Natur: In arktischen Regionen verschließen Clathrathydrate die Gasleitungen. Die Gas- und Ölindustrie sucht deshalb nach Möglichkeiten, die Clathratbildung zu verhindern. Neuerdings zeigt sie gesteigertes Interesse an den riesigen Methanvorkommen, die in Clathrathydraten im Ozeanboden und in Permafrostregionen schlummern.^[57, 58]

3.6. Statistische Netzwerke

Bisher haben wir einige der Strukturen charakterisiert, die in der Gasphase oder den vielfältigen Eiskonfigurationen auftreten. Die genaue Natur der H-Brückenanordnung in flüssigem Wasser ist immer noch unbekannt. Streuexperimente liefern eine genaue Beschreibung der atomaren Unordnung, jedoch kein eindeutiges Bild des H-Brückennetzwerkes. Die Moleküldynamik(MD)-Simulation und die Monte-Carlo(MC)-Simulation sind deshalb für die Erzeugung von repräsentativen Konfigurationen kleiner Festkörper- oder Flüssigkeitsbereiche von großer Hilfe. Diese Rechnungen geben das in Abbildung 10 gezeigte vollständig verknüpfte



Abbildung 10. Statistisches Netzwerk von Wasser. Schnappschuss aus einer Moleküldynamiksimulation.

statistische Netzwerk von H-Brücken. Beim Schmelzen von Eis wird eine latente Wärme von $1.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ aufgenommen. Dies entspricht etwa der Energie, die benötigt wird, um 10% der H-Brücken des Wassers aufzubrechen. Das System wird „frustriert“. Das Wasser weist zu jedem Zeitpunkt und im zeitlichen Mittel eine amorphe Struktur mit vielen ungeordneten Bindungen auf. Seine Struktur wird „zufällig“ und setzt sich aus vielen Fünf- und Siebenringen sowie aus den vom Eis bekannten Sechsringen zusammen.^[59, 60]

4. Mehrkörperwechselwirkung/Kooperativität

Die Frage, welche physikalische Wechselwirkung die Natur der H-Brücken bestimmt, ist immer noch Gegenstand heftiger Diskussionen.^[61] Auf der einen Seite werden die H-Brücken mit einfachen elektrostatischen Wechselwirkungen mit und ohne Polarisierbarkeit beschrieben, auf der anderen Seite werden zu ihrer Beschreibung kovalente Beiträge als wesentlich eingeschätzt. Mittlerweile liegen zunehmend experimentelle Belege für den zumindest teilweise kovalenten Charakter einer H-Brücke vor. Zu den jüngst bekannt gewordenen zählen die von Isaac et al. beschriebene Compton-Streuung an Eis E_h ^[62–64] und die von Grzesiek et al.^[65, 66] durchgeführten NMR-Messungen der skalaren Kopplungen $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ und $^{15}\text{N}-^{15}\text{N}$ in verschiedenen H-Brücken gebundenen biologischen Systemen. Es sollte erwähnt werden, dass die Folgerungen aus Compton-Profilen hinsichtlich eines kovalenten Beitrages zu H-Brücken äußerst umstritten sind. Parrinello et al.^[67] finden

die gleichen Merkmale der Elektronenverteilung in Eis E_h , interpretieren ihre berechneten Resultate aber anders.

Die Kooperativität von H-Brücken in Wasser war ursprünglich eine Idee von Frank und Wen.^[68] Wie in Abbildung 11 gezeigt, wird bei Bildung einer H-Brücke die Ladung in den Wassermolekülen derart verschoben, dass die Protonendonoren ihre Donoreigenschaft verstärken. Aufgrund

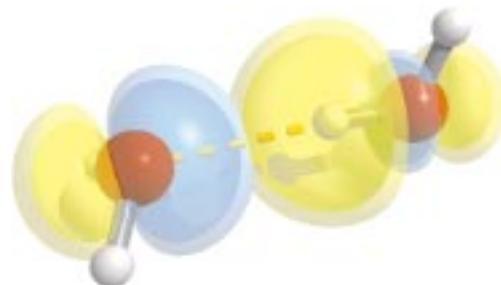


Abbildung 11. H-Brücken-gebundenes Wasserdimer im Bild einer NBO-Analyse.^[74] Gezeigt ist die Überlappung des Orbitals eines freien Elektronenpaares mit dem antibindenden OH-Orbital.

der ersten H-Brücke ist dieses Wassermolekül in der Lage, eine stärkere zweite H-Brücke zu einem weiteren Molekül zu bilden. Das gleiche gilt für den Protonenacceptor, der wegen einer bereits bestehenden H-Brücke ein weiteres Proton leichter aufnehmen kann. Diese Vorstellung wird bereits seit langer Zeit durch die Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen gestützt. Kollman et al. unterwarfen die Ab-initio-Ergebnisse einer Morokuma-Analyse,^[69, 70] um die Wechselwirkungsenergie des Wasserdimers in vier Komponenten aufzuspalten: in elektrostatische Beiträge, Polarisierung, Ladungstransfer und Dispersion. Die Autoren fanden, dass sich die Gewichte der verschiedenen Wechselwirkungsbeiträge mit dem intermolekularen Abstand ändern. Beim Gleichgewichtsabstand von 2.98 \AA konnte etwa die Hälfte der Wechselwirkung auf elektrostatische Beiträge zurückgeführt werden.

Weinhold führte eine natürliche Bindungsozialanalyse (NBO) durch, um auf diese Weise die Komponente des Ladungstransfers im Hamilton-Operator des H-Brücken-gebundenen Wasserdimers zu eliminieren.^[71] Er berichtet, dass diese Komponente den wesentlichen Energiebeitrag einer H-Brücke ausmacht, während die elektrostatische Anziehung durch die Austauschabstoßung im Wesentlichen aufgehoben wird. Demzufolge beruht die Wechselwirkungsenergie auf einer Ladungverschiebung. In diesem Lewis-ähnlichen Bild führt die Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen einem Orbital des freien Elektronenpaares des Sauerstoffatoms und einem antibindenden Orbital der OH-Gruppe zu einer energetischen Stabilisierung durch Ladungstransfer (Charge Transfer, CT).^[72, 73] Diese CT-Wechselwirkung ist sowohl für enthalpische wie auch für entropische Beiträge verantwortlich, aufgrund derer bestimmte H-Brückencluster gegenüber anderen bevorzugt sind. Beispielsweise führen kooperative Effekte in einem Ringpentamer des Wassers (Abbildung 12) zu H-Brückenergien, die nahezu doppelt so groß sind wie die in einem Wasserdimer.^[74, 75] Einige Konsequenzen dieser kooperativen Kräfte sind die folgenden: Starke CT-Wechselwirkungen bewirken eine Auf-



Abbildung 12. Überlappung der Orbitale der freien Elektronenpaare und der antibindenden OH-Orbitale in einer Gleichgewichtsstruktur des $(\text{H}_2\text{O})_5$ -Pentamers. Aufgrund kooperativer Effekte ist die mittlere H-Brückenenergie fast doppelt so groß wie in einem Wasserdimer.

weitung der kovalenten OH-Bindung bei gleichzeitiger Verkürzung der intermolekularen $\text{H} \cdots \text{O-H}$ -Brücke. Wie in Tabelle 1 aufgelistet, führt dies insgesamt zu kürzeren $R(\text{O-O})$ -Abständen. Weiterhin werden aus enthalpischen Gründen stark kooperative, zweifach koordinierte Ringstrukturen gegenüber offenen Ketten und Sternclustern bevorzugt (Abbildung 13). Aus entropischen Gründen werden die zweifach

Tabelle 1. Berechnete mittlere Abstände $R(\text{O-O})$ und $R(\text{O-H})$ [\AA], NBO-Delokalisierungsenergien $\Delta E_{n \rightarrow n+1}$ [kcal mol $^{-1}$] von Oligomer W_n zu Oligomer W_{n+1} und natürlicher Ladungstransfer q_{CT} [e] in Wasserclustern (RHF/6-31+G*).^[75]

Cluster	$R(\text{O-O})$	$R(\text{O-H})$	$\Delta E_{n \rightarrow n+1}$	q_{CT}
W_1	–	0.9476	–	–
W_2	2.964	0.9491	9.73	0.009560
W_3	2.872	0.9514	8.70	0.008917
W_4	2.847	0.9531	15.04	0.015397
W_5	2.837	0.9536	16.72	0.016404
W_6	2.833	0.9535	16.94	0.016673

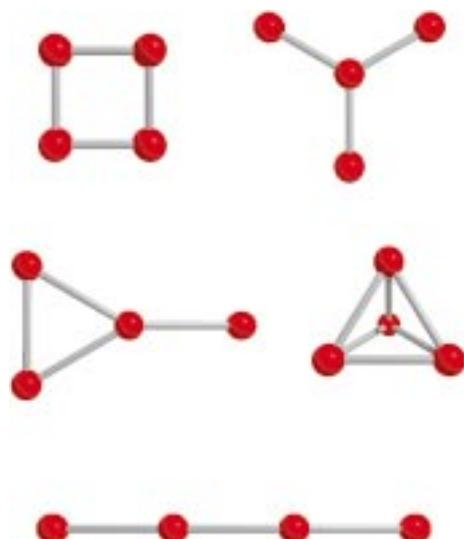


Abbildung 13. H-Brücken-Konfigurationen von Wassermolekülen: Ring, Stern, Lasso, Tetraeder und Kette.

koordinierten Ketten und Ringen den drei- oder vierfach koordinierten Netzwerken vorgezogen. Im Vergleich zu den zweifach koordinierten, ladungsgeschlossenen Ringstrukturen sind die drei- oder vierfach koordinierten Cluster besonders bei höheren Temperaturen benachteiligt. Stark beeinträchtigte intermolekulare Deformations- und Streckschwingungen senken die entropischen Beiträge, die nicht-linearen H-Brücken gehen einher mit einem Enthalpieverlust. Dass solche dreidimensionalen Strukturen bei tiefen Temperaturen dennoch auftreten können, verdanken sie ihrer hohen Konnektivität und dem daraus resultierenden hohen Gesamtbeitrag der H-Brückenenergie.

5. Wassermodelle

5.1. Mischungsmodelle

Wegen der Bedeutung und der Anomalien des Wassers versuchen Wissenschaftler seit mehr als einem Jahrhundert, Modelle zu entwickeln, die das beobachtete Verhalten dieser Flüssigkeit widerspiegeln. Den wahrscheinlich frühesten Versuch zur Aufstellung eines Modells hat im Jahr 1892 Conrad Röntgen unternommen. Er versuchte, das Dichtemaximum mit einem Gleichgewicht aus kleinen Eiskristallen und in einer Flüssigkeit dissozierten Einzelmolekülen zu erklären.^[76] Röntgens Konzept fußte auf der Idee, dass flüssiges Wasser aus einer Mischung von Strukturen mit unterschiedlicher lokaler Dichte modelliert werden kann. Dieses Modell ist das erste in der Familie der so genannten „Mischungsmodelle“ für Flüssigkeiten.^[77] Solche Modelle konzentrieren sich im Wesentlichen auf die Struktur der H-Brücken in einer Flüssigkeit und unterscheiden Populationen von „intakten“ und „gebrochenen“ H-Brücken. Infrarotstudien an flüssigem Wasser haben diese Sichtweise unterstützt.^[78] In der Region zwischen 1.4 und 1.6 μm wurde ein stark ausgeprägter Obergang der O-H-Streckschwingung mit zwei Banden gefunden. Die Absorptionsbande mit kleinerer Wellenzahl verringert sich mit abnehmender Temperatur, während die mit der größeren Wellenzahl gleichzeitig anwächst. Dieses Verhalten wurde mit der Abnahme von „gebrochenen“ H-Brücken bei Abkühlung der Flüssigkeit in Verbindung gebracht. Obwohl andere Erklärungen ohne die Vorstellung zweier Bindungszustände möglich sind, fühlten sich viele Wissenschaftler durch diesen experimentellen Befund ermutigt, die Eigenschaften des flüssigen Wassers mit einer Mischung aus gebundenen und ungebundenen Strukturen zu modellieren.^[79-81] Stanley und Teixeira^[82] stellten für diese Idee ein modernes Modell vor. Ihr statistisches Modell benötigt keine Wassermoleküle, die strikt in H-Brücken eingebunden sind; es beschreibt einfach den Grad der Konnektivität in einem Netzwerk aus Molekülen mit vier Koordinationsstellen. Dabei wird ein zufälliger Teil von nächsten Nachbarn als gebunden, der Rest als ungebunden betrachtet. Die beiden Gruppen von wechselwirkenden Wassermolekülen werden beispielsweise durch ein Energiekriterium unterschieden. Die Autoren konnten zeigen, dass Cluster mit vierfach gebundenen Molekülen dann vermehrt auftreten, wenn die Zahl der gebundenen nächsten Nachbarn ansteigt. Mit Hilfe dieser

vierfach koordinierten Cluster konnten die anomalen thermodynamischen Eigenschaften erklärt werden. Solche Strukturen weisen ein größeres Molvolumen, eine geringere Energie und einen höheren Ordnungsgrad auf. Diese Annahmen wurden durch das Studium zufälliger Konfigurationen aus Computersimulationen von flüssigem Wasser bestätigt.^[83, 84]

5.2. Kontinuummodelle

Im Gegensatz zu den Mischungsmodellen stehen die „Kontinuummodelle“. In solchen Modellen wird angenommen, dass die H-Brücken in einer Flüssigkeit niemals wirklich brechen, sondern nur in unterschiedlicher Weise von ihrer optimalen Form abweichen. Ein moderneres Beispiel ist das „continuous random network“ (CRN) Modell von Sceats und Rice.^[85] Diese Vorstellung wird durch die Beobachtung gestützt, dass H-Brücken nicht notwendigerweise gebrochen werden müssen, um die Beweglichkeit der Moleküle in einer Flüssigkeit beschreiben zu können. Dieses Modell setzt deshalb kontinuierliche Änderungen der Topologie des H-Brückennetzwerkes voraus und verzichtet auf das Aufbrechen von lokalen H-Brücken-gebundenen Assoziaten. Dieses Bild schließt „gegabelte“ H-Brücken oder zwischen zwei Atomen eines Moleküls geteilte H-Brücken mit ein.^[86]

Die Vorstellung von kontinuierlichen Änderungen des H-Brückennetzwerkes hat sich besonders bei der Beschreibung der Dynamik von Wassermolekülen in der Flüssigkeit bewährt.^[87–89]

Eine Unterscheidung zwischen Mischungs- und Kontinuummodellen kann kurz so getroffen werden: Bei ersten liegen intakte und gebrochene H-Brücken vor, bei letzteren ein vollständig gebundenes Netzwerk. Der Übergang zwischen diesen Extremen ist kontinuierlich. Das Modell von Stanley und Teixeira,^[82] das als modernes Mischungsmodell vorgestellt wurde, kann auch als Kontinuummodell betrachtet werden. Die Einführung von Energie- oder Abstandskriterien für das kontinuierliche Netzwerk schafft den Übergang von einem Kontinuum- in ein Mischungsmodell.

6. Berechnete Wassercluster im Überblick

Mittlerweile sind die quantenmechanischen Berechnungen von Wasserclustern mit semiempirischen und Ab-initio-Methoden kaum noch zu zählen.^[90–120] Diese rasche Entwicklung ging einher mit verbesserten Methoden und wachsenden Rechnerkapazitäten. In unserem Überblick konzentrieren wir uns in erster Linie auf jüngste Ab-initio-Hartree-Fock(HF)- und Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen. Für Cluster mit einer Größe von mehr als $n=30$ wurden ausschließlich semiempirische Rechnungen berücksichtigt. Die vorgestellten Wassercluster werden geordnet nach ihrer Größe und Konnektivität besprochen. Generell wurden die Cluster nach dem Kriterium ausgesucht, ob sie eine wesentliche Rolle in den später beschriebenen experimentellen und theoretischen Untersuchungen spielen.

6.1. Kleine Ringcluster ($n=3–6$)

Die optimierten Strukturen und harmonischen Schwingungsfrequenzen von kleinen Wasserclustern mit Ringstrukturen W_n , $n=3–6$, wurden von Xantheas et al.^[121–124] mit Hartree-Fock(HF)- und Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Methoden sowie mit Störungsrechnungen zweiter Ordnung nach Møller-Plesset (MP2) berechnet (Abbildung 14). Dabei wurde für alle Methoden ein erweiterter Doppel-Zeta-Basisatz

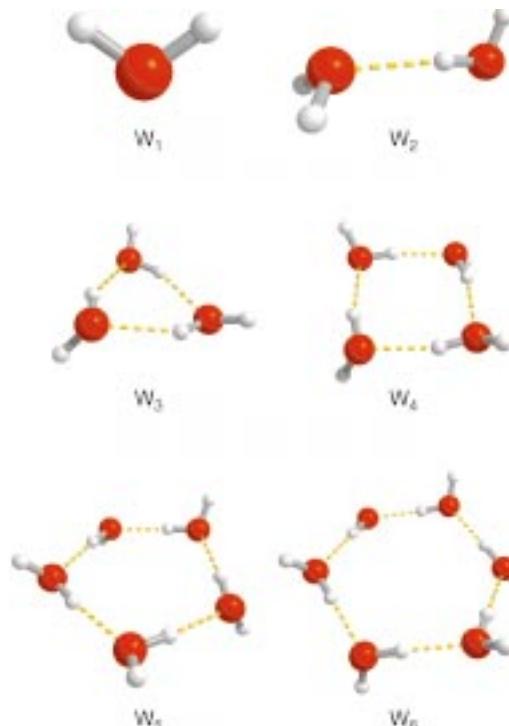


Abbildung 14. Kleine Wassercluster ($n=1–6$), berechnet mit Ab-initio- und DFT-Methoden.^[121]

gewählt. Die eingesetzten Dichtefunktionale B-LYP kombinieren Beckes gradientenkorrekte Austauschfunktionale mit den gradientenkorrigierten Korrelationsfunktionalen von Lee, Young und Parr.^[123] Eingehend untersuchten die Autoren die Größenabhängigkeit der Clustereigenschaften. Zunächst führten sie Studien am isolierten Wassermolekül und am H-Brücken-gebundenen Dimer durch. Auf diese Weise sollten geeignete Methoden und Basissätze bestimmt werden, die verlässliche Ergebnisse für größere Cluster erwarten lassen. Akkurate Strukturen, harmonische Schwingungsfrequenzen, Dipolmomente und die Polarisierbarkeitskomponenten für das Wassermolekül wurden ebenso mit experimentellen Daten verglichen wie verschiedene Eigenschaften des Wasserdimers. Dazu gehörten Geometrie und Rotationskonstanten. Die wichtigsten Ergebnisse betreffen die strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften in kleinen cyclischen Wasserclustern. Das Studium kleiner Ringcluster ($n=3–6$) liefert eine systematische Abnahme des intermolekularen Abstandes $R(O-O)$ mit wachsender Clustergröße. Dieser Befund kann mit den im vorherigen Abschnitt vorgestellten nicht paarweise additiven (kooperativen) Mehrkörperwechselwirkungen erklärt werden. Wie in

Tabelle 2 aufgelistet, nehmen die $R(\text{O-O})$ -Abstände nahezu exponentiell mit wachsender Clustergröße ab. Dabei zeigen die weniger akkurate HF-Abstände den gleichen Verlauf wie Werte aus DFT- und MP2-Rechnungen, die Korrelationseffekte berücksichtigen. Mit der Verkürzung des intermolekularen Abstandes $R(\text{O-O})$ geht gleichzeitig eine Aufweitung der in H-Brücken gebundenen O-H-Bindungen einher. Diese intramolekularen Abstände wachsen monoton mit der Clustergröße. In einem mit MP2 berechneten Tetramer ist $R(\text{O-H})$ um etwa 2 pm länger als im Wassermonomer.

Tabelle 2. Mittlere $R(\text{O-O})$ -Abstände [\AA] in den Wasserclustern W_n ($n = 2-6$), berechnet auf unterschiedlichen theoretischen Niveaus mit einem aug-cc-pVDZ-Basisatz.^[121-123]

Cluster	HF	B-LYP	MP2
W_2	3.032	2.939	2.911
W_3	2.927	2.808	2.799
W_4	2.880	2.743	2.743
W_5	2.867	2.727	—
W_6	2.855	2.714	—

Die intramolekularen Deformationsschwingungen der kleinen Wassercluster ($n=4-6$) sind in den Schwingungsspektren etwa 70 cm^{-1} gegenüber dem Wert für das Monomer blauverschoben. Gleichzeitig erfahren die O-H-Streckschwingungen im Vergleich zu denen des Monomers eine Rotverschiebung von etwa 50 cm^{-1} für die freien und 500 cm^{-1} für die in H-Brücken gebundenen Wasserstoffatome. Wie wir später sehen werden, stimmen diese Ergebnisse ausgezeichnet mit experimentellen Beobachtungen an kleinen Wasserclustern und an Wasser in der Bulkphase überein. Xantheas et al. hoben hervor, dass die berechneten Geometrien, harmonischen Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten bei experimentellen Untersuchungen kleiner Wassercluster von großer Hilfe sein können. Die Autoren konnten spektroskopische Eigenschaften der Wassercluster zueinander in Beziehung setzen. Die O-H-Streckschwingungen lassen sich gut mit den Gleichgewichtsabständen der O-H-Bindung korrelieren, so wie es die bekannte Regel von Badger besagt.^[125]

6.2. Isoenergetische Hexamercluster ($n=6$)

Eine akkurate Beschreibung des Wasserhexamers gehört zu den interessanten und fundamentalen Herausforderungen der Theorie. Wie bereits gesagt, bildet das Ringhexamer den wesentlichen Baustein verschiedener Eismodifikationen. Aber auch in flüssigem Wasser scheint dieser Cluster von Bedeutung zu sein.

Angetrieben durch die überraschenden experimentellen Resultate bei der Untersuchung von Wasserhexameren in der Gasphase, bestimmten Kim et al.^[126] mit Hilfe von Ab-initio- und DFT-Methoden die fünf energetisch günstigsten Hexamere (Abbildung 15). Die Autoren konnten zeigen, dass die Strukturen Ring, Buch, Tasche, Käfig und Prisma nahezu isoenergetisch sind. Diese Cluster weisen maximale Energieunterschiede von nur $0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf. Zusätzliche MP2-

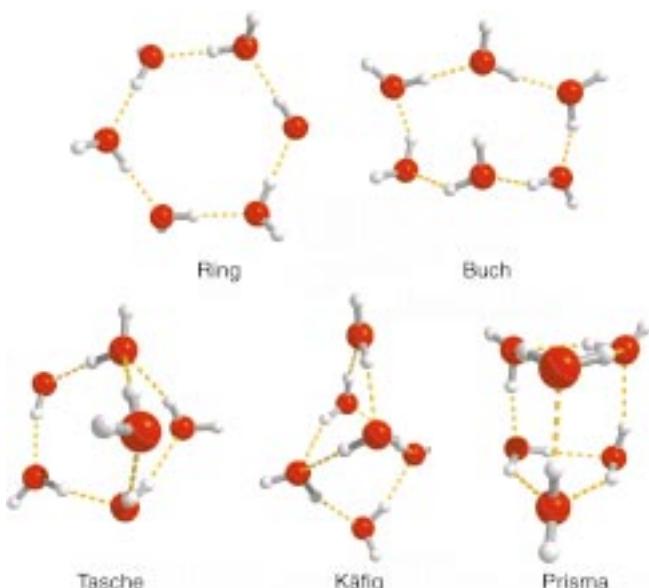


Abbildung 15. Berechnete Isomere des Wasserhexamers vom quasiplanaren bis zum käfigähnlichen Cluster.^[126]

Rechnungen ergaben, dass der Käfig das Konformer mit der niedrigsten Energie ist, gefolgt von der Buch- und der Prismastruktur mit jeweils um 0.1 bzw. 0.2 kcal mol^{-1} höheren Energien. Die Ring- und die Taschenstruktur liegen mit 0.5 bzw. 0.7 kcal mol^{-1} energetisch nur unwesentlich über dem Käfigcluster. Oberhalb einer Temperatur von 40 K löst die Buchstruktur die Käfigstruktur als energetisch günstigstes Konformer ab. Dies bedeutet, dass bei solchen Temperaturen die Freie Energie der Buchstruktur niedriger ist und dieser Cluster stärker vertreten sein sollte als die Käfigstruktur. Bei noch höheren Temperaturen gleichen sich die Energien der fünf Hexamere immer weiter an. Eine Deuterierung ändert nichts am isoenergetischen Verhalten der Wassercluster. Die Käfigstruktur bleibt bei einer Temperatur von 0 K das energetisch günstigste Konformer, gefolgt von der Buch- und der Prismastruktur, die beide nur um $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ höhere Energien aufweisen. Bei Temperaturen über 55 K gewinnt die Buchstruktur wieder die Oberhand und tritt häufiger auf als die Käfigcluster. Die gezeigten Wassercluster sind also nahezu isoenergetisch. Dieser theoretische Befund legt nahe, dass es entscheidend von den physikalischen und chemischen Bedingungen abhängt, welche Struktur im Experiment gefunden wird.

6.3. Vielfältige Wasserheptamere ($n=7$)

Trotz einer wachsenden Zahl von Experimenten an kleinen Wasserclustern liegen für die Wasserheptamere nur wenige theoretische Untersuchungen vor. Ermutigt durch gemessene Schwingungsspektren solcher Cluster berechneten Kim et al.^[127] mit Hilfe von Ab-initio- und DFT-Methoden zwölf verschiedene Konformere des Wasserheptamers. Dabei waren sie besonders an Geometrien und Schwingungsspektren interessiert. Zwei dreidimensionale Käfigstrukturen stellten sich als die energetisch günstigsten Konformere heraus. Darin

sind die sieben Wassermoleküle zu einem Ring miteinander verknüpft und weisen drei zusätzliche H-Brücken auf. Beide in Abbildung 16 gezeigten Heptamere unterscheiden sich energetisch nur um $0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Die aus den HF- und

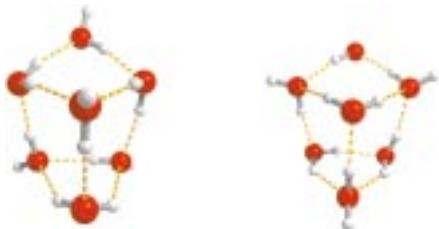


Abbildung 16. Energetisch bevorzugte Isomere berechneter Wasserheptamere.^[127]

B3LYP-Frequenzen berechneten freien Gibbs-Energien deuten darauf hin, dass beide Strukturen bis zu einer Temperatur von 100 K stabil sein sollten. Ein nahezu zweidimensionales Ringkonformer liegt bei 0 K nur 1 kcal mol^{-1} über der Energie der globalen Minimumstruktur. Oberhalb einer Temperatur von 150 K ist diese Ringstruktur entropisch gegenüber den dreidimensionalen Käfigen bevorzugt. Die Schwingungsspektren der verschiedenen Heptamere werden von den Autoren diskutiert und mit denen von ebenfalls berechneten Hexameren und Oktameren verglichen.

6.4. Wasseroktamere: Würfel oder Ringe?

Einige der bisher besprochenen Heptamere des Wassers können einfach aus den Strukturen der beiden wichtigsten Oktamere abgeleitet werden. Diese Wasserwürfel mit D_{2d} - und S_4 -Symmetrie weisen ein nahezu gleichenergetisches globales Minimum auf.^[128] Sie sind aus zwei Arten von Wassermonomeren aufgebaut: Donor-Donor-Acceptor und Acceptor-Acceptor-Donor-Molekülen. Beide kubischen Oktamere sind zusammen mit den von Weinhold^[129] berechneten cyclischen und bicyclischen Oktameren in Abbildung 17 gezeigt. Diese Ringtopologien enthalten weniger H-Brücken als die polycyclischen Wasserwürfel (8 gegenüber 12) und sind deshalb energetisch benachteiligt. Dass die Ringstruktur dennoch eine große thermodynamische Stabilität aufweist, liegt an entropischen Faktoren. In Ringoktameren sind um die H-Brücken freie Drehungen möglich, die zu Schwingungsmoden mit kleinen Wellenzahlen führen. In den kubischen Strukturen sind die Schwingungsmoden aufgrund der festen Winkelbeziehungen zu höheren Wellenzahlen und Schwingungstemperaturen verschoben.^[129]

6.5. Eis- und clathratähnliche Strukturen ($n = 12 - 26$)

Größere Cluster mit bis zu 26 Wassermolekülen wurden von Ludwig und Weinhold berechnet.^[130] Als repräsentative Cluster mit hexagonalen Einheiten sind in Abbildung 18 die

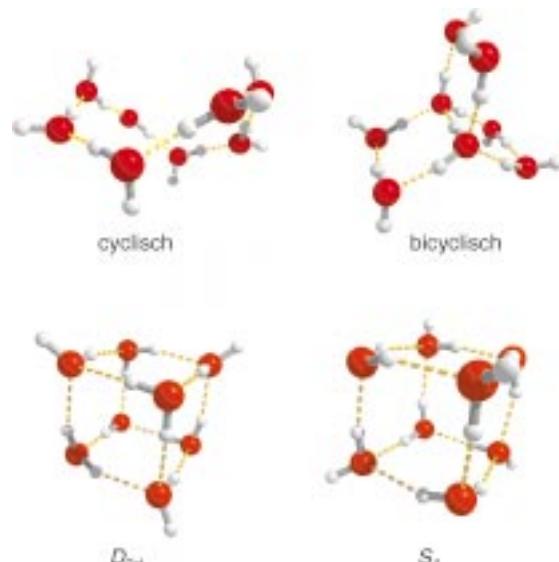


Abbildung 17. Cyclisches, bicyclisches und kubisches Oktamer des Wassers aus Ab-initio-Rechnungen.^[128, 129]

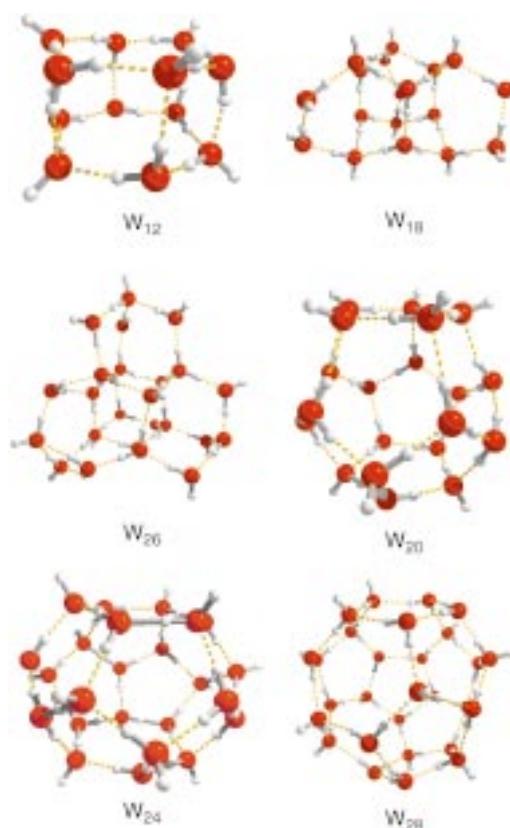


Abbildung 18. Eis- und clathratähnliche Wassercluster.^[130]

Spezies W_{12} , W_{18} und W_{26} gezeigt. Die hexagonalen Facetten sind bekannte Elemente aus Eiskristallstrukturen.^[42] Der W_{12} -Cluster besteht aus zwei W_6 -Ringen, die sich so gegenüberstehen, dass ein Ladungsgleichgewicht besteht. Dabei ist jeder Eckpunkt (Sauerstoffatom) dreifach koordiniert. Eisähnlicher ist der W_{18} -Cluster, der aus einem adamantanähnlichen Grundgerüst mit drei stützenden W_2 -Einheiten besteht. Obwohl dieser polycyclische Cluster hexagonale Elemente in

inem überwiegend tetraedrischen Gitter besitzt, weist er keine vierfach koordinierten Vertices auf, die den wirklichen Verhältnissen im Innern von Eis E_h entsprechen. Der gezeigte W_{26} -Cluster wurde ursprünglich als diamantähnlicher Mikrokristall formuliert. Darin ist das zentrale Wassermolekül konzentrisch von tetraedrisch koordinierten Molekülen umgeben, um so die Zahl der vierfach koordinierten Monomere im Innern der Struktur zu erhöhen. Letztlich besteht selbst der W_{26} -Cluster nur aus sechs vierfach koordinierten (plus acht dreifach und zwölf zweifach koordinierten) Monomeren. Die so erreichte Koordinationszahl von 2.77 liegt unter der von fullerenähnlichen Topologien wie W_{20} , W_{24} und W_{28} („Bucky-Wasser“). Während die pentagonalen und hexagonalen Facetten bekannte Strukturelemente von Eiskonfigurationen^[42] sind, können die intakten Polyeder des Bucky-Wassers als kristallographische Elemente von Clathrathydraten angesehen werden. Wie bereits beschrieben, gehören dazu die Käfigelemente Dodekaeder (5^{12}), Tetrakaidekaeder ($5^{12}6^2$) und Hekkaidekaeder ($5^{12}6^4$). Die in großer Zahl berechneten Cluster weisen die gleiche Topologie auf. Sie unterscheiden sich nur in der Anordnung der Protonen um die Sauerstoffatome. Die stabilsten Käfigtypen sind in Abbildung 18 gezeigt. Ähnliche Käfigstrukturen W_{24} , W_{25} und W_{26} wurden auch von Khan^[131] berechnet. Er benutzte semi-empirische Methoden und studierte die strukturellen und energetischen Eigenschaften dieser Cluster.

Um herauszufinden, ob die Stabilität der Cluster mit ihrer Größe weiter anwächst, untersuchte Khan Doppelkäfige.^[132] Und tatsächlich sind die aus zwei Dodekaedern verschmolzenen W_{35} -Cluster stabiler als die isolierten Käfige.

6.6. Größere Cluster: ikosaedrische Netzwerke ($n = 280$)

Chaplin^[133] bildete ein dreidimensionales ikosaedrisches Netzwerk aus 280 Wassermolekülen. In dieser Struktur ist jedes Wassermolekül in vier H-Brücken eingebunden, je zweimal als Donor und Acceptor. Wie in Abbildung 19 gezeigt, besteht das Netzwerk aus einer regelmäßigen Anordnung von 20 tetraedrischen Einheiten mit jeweils 14 Wassermolekülen. Innerhalb dieser Strukturelemente bilden vier Wassermoleküle die Ecken eines Tetraeders und sind gleichzeitig in Bootkonformere von Pentameren und Hexameren eingebunden. Die verbleibenden zehn Moleküle bilden eine adamantanähnliche Ringstruktur, wie sie in einem Kristall eines supermolekularen Komplexes^[134] und in einer 18 Moleküle umfassenden Zelle von kubischem Eis gefunden wurde. Vier dieser Moleküle befinden sich in Hexameren mit Boot- und Sesselkonformation, die verbleibenden sechs sind in Pentameren und Hexameren mit Sesselkonformation eingebunden.

In Wasserpentameren betragen die Bindungswinkel $\vartheta(H-O-H)$ 108° . Dieser Wert liegt mit einer Differenz von 1.47° näher an dem Tetraederwinkel von Eis (109.47°) als an dem bekannten Bindungswinkel von Wasser in der Gasphase (104.52°). Die Cluster können in drei Raumrichtungen wachsen. Jeder von ihnen weist an den Ecken des Ikosaeders

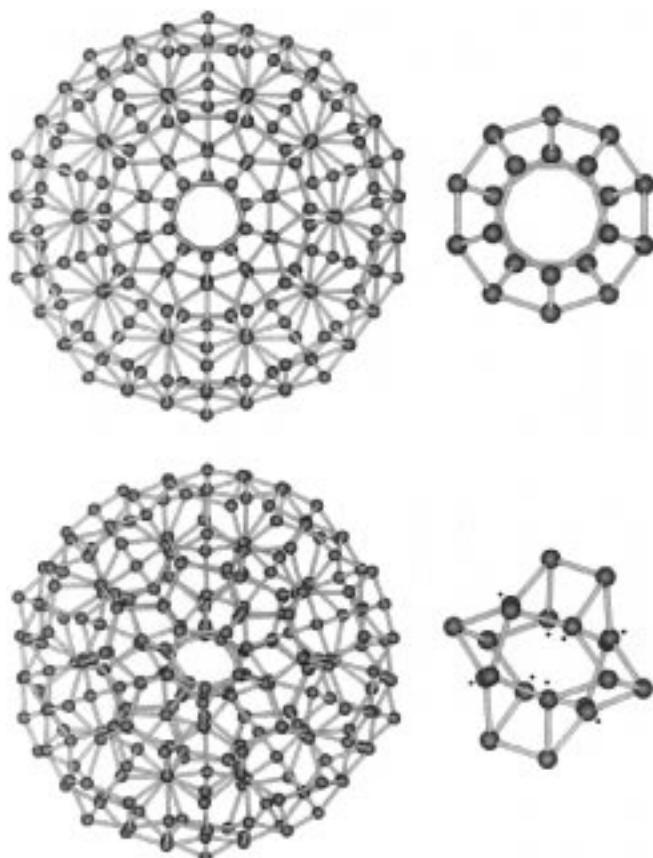


Abbildung 19. Ein aus 280 Molekülen bestehender ikosaedrischer Wassercluster mit einem zentralen Dodekaeder (oben) und die gleiche, aber kollabierte Struktur mit einem gestauchten Dodekaeder im Zentrum (unten). Nachdruck mit freundlicher Genehmigung des Elsevier Science Verlages und von M. F. Chaplin.^[133]

zwölf Bindungsmöglichkeiten für weitere Nachbarn auf. Bei Anwachsen des Netzwerkes verliert die Struktur ihre ursprüngliche Form.

7. Experimentelle Befunde zu Wasserclustern

7.1. Kleine Ringcluster ($n = 3-6$)

Enorme Fortschritte in der Laserspektroskopie erlauben heute sehr detaillierte Untersuchungen von Wasserclustern. Das Studium von Struktur und Dynamik solch kleiner, isolierter Wassercluster weist neue Wege zur Untersuchung von intermolekularen Kräften und H-Brücken-Konfigurationen, wie sie in der kondensierten Phase auftreten. Für derartige Clusteruntersuchungen wurde jüngst von Saykally und Mitarbeitern^[135-145] die Schwingungs-Rotations-Tunnel-Spektroskopie (VRT) im fernen Infrarot (FIR) entwickelt. Für die niederfrequenten van-der-Waals-Schwingungen in Clustern können heute mit einem durchstimmmbaren FIR-Laser die Rotations- und Tunneldynamik aufgelöst werden. Die resultierenden VRT-Spektren können dann mit der Permutations-Inversions(PI)-Gruppentheorie und der Streu-theorie analysiert werden. Auf diese Weise erhält man Paarpotentiale von bisher unerreichter Genauigkeit für

schwach gebundene Systeme. Die FIR-VRT-Spektroskopie ist auch eine empfindliche Sonde für die Tunneldynamik in H-Brücken-gebundenen Clustern. Mit dieser Methode sollte auch eine Untersuchung der kooperativen (nicht paarweise additiven) Effekte in H-Brücken von Wasserclustern möglich sein. In einer Serie von sehr schönen Experimenten charakterisierten Saykally et al. das Wasserdimmer^[135] sowie das cyclische Trimer,^[136] Tetramer^[137] und Pentamer.^[138] Die beobachteten Spektren lassen den unzweifelhaften Schluss zu, dass die Wassercluster in quasiplanaren Ringen auftreten, wie sie von der Theorie vorhergesagt wurden.^[139] Diese Spektren gestatten eine gute Abschätzung der intermolekularen Abstände $R(O-O)$ für jeden Cluster und liefern damit eine experimentelle Sonde für das Studium der Kooperativität in H-Brücken. Zusammen mit den berechneten Daten sind in Abbildung 20 die aus der VRT-Spektroskopie erhaltenen

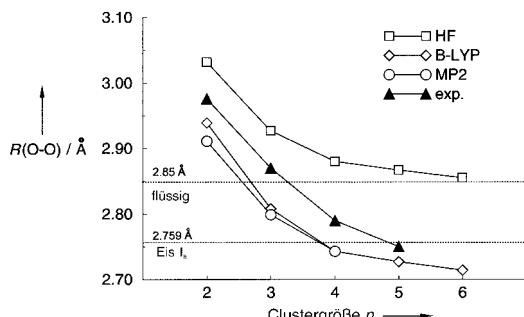


Abbildung 20. Der Abstand $R(O-O)$ als Funktion der Clustergröße n ; experimentelle Werte aus der VRT-Spektroskopie^[136–139] sowie mit den theoretischen Methoden Hartree-Fock (HF), Störungsrechnung zweiter Ordnung nach Moller-Plesset (MP2) und Dichtefunktionaltheorie (B-LYP) berechnete Werte.^[121–123] Zum Vergleich sind mit gestrichelten Linien die gemessenen $R(O-O)$ -Abstände für flüssiges Wasser bei 298 K^[155] und hexagonales Eis E_h bei 183 K^[41, 42] eingetragen.

Abstände $R(O-O)$ gezeigt. Sämtliche Methoden weisen auf eine exponentielle Abnahme des Abstandes $R(O-O)$ mit wachsender Clustergröße hin. Kooperative Effekte führen dazu, dass dieser Abstand gegen den von Eis E_h bekannten Wert von 2.74 Å konvergiert. Experiment und Theorie legen nahe, dass sich die Trimer-, Tetramer- und Pentamercluster des Wassers als quasiplanare Ringstrukturen bilden. Für größere Cluster wurden dreidimensionale Strukturen erwartet, z.B. für das Wasserhexamer, das den Übergang von der Ring in eine Käfigstruktur bilden sollte.

7.2. Wasserhexamere: Käfig, quasiplanarer Ring oder Sessel?

7.2.1. Das käfigähnliche Hexamer in der Gasphase

Wie in Abschnitt 6 diskutiert, liefern quantenmechanische Ab-initio-Rechnungen eine Reihe von nahezu isoenergetischen Minimumstrukturen für das Wasserhexamer. Als Cluster mit der niedrigsten Energie wurde der in Abbildung 21 gezeigte dreidimensionale Käfig berechnet. Diese Hexamerstruktur stimmt bestens mit den gemessenen Rotationskonstanten aus den VRT-Messungen der Saykally-Gruppe über-



Abbildung 21. Experimentell beobachtete Wasserhexamere: die in der Gasphase detektierte Käfigstruktur,^[146] die in flüssigem Helium vorliegende quasiplanare Ringstruktur^[147] und die in organischen Wirten auftretende sesselförmige Ringstruktur.^[148]

ein.^[146] Verschiedene Methoden deuten darauf hin, dass der Käfig die eindeutig stabilste Struktur unter den Hexameren ist. Dazu gehören hochwertige Ab-initio-Rechnungen und Diffusion-Quantum-Monte-Carlo(DQMC)-Resultate^[147–149] ebenso wie die VRT-Spektroskopie in düsenstrahlexpandiertem Argon. Offensichtlich finden die Wassermoleküle in der Gasphase bei 5 K genügend Zeit, die absolute Minimumstruktur zu erreichen. Ab-initio-Rechnungen ergaben, dass die Energie der Nullpunktsschwingung entscheidend für die Stabilität der Hexamere ist und deren energetische Reihenfolge neu ordnet. Es gibt also einige Hinweise darauf, dass bei wechselnder chemischer Umgebung und veränderter Temperatur möglicherweise andere Isomere des Wasserhexamers gefunden werden.

7.2.2. Quasiplanare Hexamere in flüssigem Helium

Nauta und Miller berichteten kürzlich über experimentelle Beobachtungen des Ringhexamers, das eine etwas höhere Energie aufweist als die von Saykally in der Gasphase gefundene Käfigstruktur.^[150] Das in Abbildung 21 gezeigte quasiplanare Ringhexamer wurde in flüssigen Heliumtröpfchen gebildet und IR-spektroskopisch untersucht. Drei wesentliche Ergebnisse dieser schönen Studie sind bemerkenswert. Erstens resultiert dieses Ringhexamer aus einem kontinuierlichen Wachstumsprozess in flüssigem Helium. Die experimentellen Befunde weisen darauf hin, dass dieses Hexamer durch Insertion von weiteren Wassermolekülen in kleinere Ringkomplexe wie Trimere,^[151] Tetramere und Pentamere entsteht. Buck und Mitarbeiter^[152] erhielten für den Wachstumsprozess von Methanolclustern in Helium andere Ergebnisse. Nach Bildung und Abkühlung eines Ringtrimers führte das Hinzufügen eines weiteren Methanolmoleküls nicht zu einem cyclischen Tetramer. Offensichtlich konnte – anders als beim Wasser – die zur Ringöffnung erforderliche Energie nicht aufgebracht werden. Das Ergebnis war ein Tetramer mit einem vierten, an der Peripherie eines Ringtrimers gebundenen Molekül. Den Unterschied zwischen Wasser und Methanol erklärten Nauta und Miller damit, dass in den Wasserringen eine weitere Insertion durch Tunnelprozesse der Wasserstoffatome möglich ist. Dagegen sei das Hinzufügen weiterer Methanolmoleküle wegen der schwer beweglichen Methylgruppe nicht möglich. Zweitens wurden die IR-Spektren für den Bereich der O-H-Streckschwingung

der in flüssigem Helium entstandenen Wassercluster mit denen der Komplexe aus Düsenstrahlexpansionsexperimenten verglichen. Dabei sind mögliche Frequenzverschiebungen durch die Wechselwirkung mit dem Medium Helium vernachlässigbar. Die Banden für das Dimer, Trimer, Tetramer und Pentamer sind in guter Übereinstimmung mit den an der Gasphase gemessenen Banden.^[153] Eine weitere, gegenüber der des Pentamers rotverschobene Bande wurde dem Ringhexamer zugeordnet. Die größte Unterstützung für diese Zuordnung liefert ein Vergleich der Frequenzverschiebungen aller gemessenen Ringkomplexe mit den Ab-initio- und DFT-Rechnungen dieser Cluster (Abbildung 22). Wie bereits für

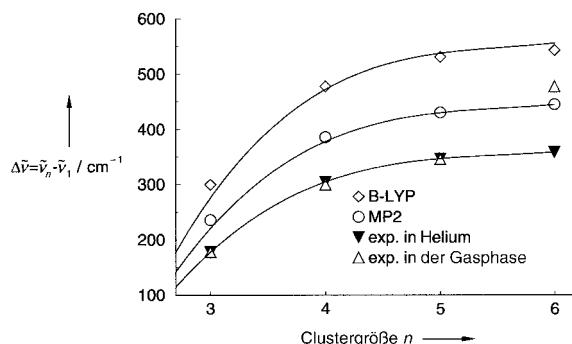


Abbildung 22. Experimentelle^[150, 153] und berechnete^[121–123] Rotverschiebungen der O-H-Streckschwingungen für Ringcluster vom Trimer bis zum Hexamer. Die Verschiebungen werden relativ zum Mittelwert der symmetrischen und asymmetrischen O-H-Streckschwingung des Monomers aufgetragen. Bis zum Wasserpentamer sind die in der Gasphase und in flüssigem Helium gemessenen Frequenzverschiebungen nahezu gleich. Die Bande des in der Gasphase beobachteten Käfighexamers ist wesentlich stärker rotverschoben als die des in flüssigem Helium nachgewiesenen Hexamers. Die gemessenen Frequenzen dieses Hexamers stimmen gut mit den für eine quasiplanare Ringstruktur berechneten überein. Die durchgezogenen Linien dienen nur als Sehhilfe; man erhält sie durch Anpassung der berechneten an die experimentellen Daten.

die intra- und die intermolekularen Geometrien gezeigt, variieren die Frequenzverschiebungen kontinuierlich mit der Clustergröße. Dabei befindet sich die zusätzlich gemessene Bande genau dort, wo die Theorie sie für ein Ringhexamer voraussagt. Die Bande für das in der Gasphase gefundene Käfighexamer liegt noch weiter rotverschoben. Eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment kann nicht erwartet werden, da die Frequenzen nur in harmonischer Näherung berechnet werden. Aus theoretischer Sicht bleibt festzuhalten, dass die berechneten Frequenzen aller Ringstrukturen mit nur einem Skalierungsfaktor an die experimentalen Daten angepasst werden können. Für unterschiedlich große Cluster werden offensichtlich keine verschiedenen Skalierungsfaktoren benötigt. Drittens setzten Nauta und Miller als Medium für das Clusterwachstum superfluides Helium ein. Damit erreichten sie andere Bereiche der Energiehyperfläche als im Gasphasenexperiment und konnten so das Ringhexamer experimentell beobachten. Das cyclische Hexamer gehört zu den bekannten Morphologien, die in Computersimulationen des flüssigen Wassers^[60] und als Strukturmotiv in Eis E_h^[41, 42] gefunden werden. Die von Saykally und Mitarbeitern^[146] beschriebene Käfigstruktur

weist eine kräftige, weiter rotverschobene O-H-Bande auf. Für diesen Käfig, aber auch für andere Hexamercluster werden niedrigere Energien berechnet als für das Ringhexamer.^[120] Offensichtlich erfordert die Umstrukturierung eines quasiplanaren Ringhexamers in ein dreidimensionales Käfighexamer eine erhebliche Umordnung der H-Brücken, die im kalten Medium des flüssigen Heliums schwierig ist.

7.2.3. Das Sesselhexamer in organischen Matrices

Inzwischen wurde auch über eine supermolekulare Assoziation von cyclischen Wasserhexameren berichtet, die eindimensionale Ketten in einer organischen Wirtstruktur bilden.^[154] Die Strukturparameter dieser Hexamere sind in Tabelle 3 aufgelistet. Der mittlere Abstand $R(O-O)$ ist mit 2.776 Å etwa genauso groß wie der in Eis E_h bei 183 K

Tabelle 3. Experimentell bestimmte Abstände [Å] und Winkel [°] der in einem organischen Wirt vorliegenden Wasserhexamere.^[154]

$R(O-H)$	$R(O \cdots O)$	$R(H \cdots O)$	$\angle(O-H \cdots O)$	$\angle(O \cdots O \cdots O)$
0.960	2.711	1.758	171.3	113.2
0.956	2.785	1.844	167.6	96.0
1.264	2.833	1.703	145.0	140.2

gefunden von 2.759 Å. Im organischen Wirt weisen die Winkel $\angle(O-O-O)$ starke Schwankungen auf. Der Mittelwert von 116.5° weicht deutlich von dem in hexagonalem Eis gemessenen Wert von 109.3° ab. Die Hexamere sind untereinander über H-Brücken O-H···O miteinander verknüpft und bilden lange Ketten durch die Kanäle des organischen Wirts. Dabei werden zwischen den Hexameren auch verzerrte Vierringe gebildet. Der beobachtete O-O-Abstand zwischen den Ringhexameren von 2.854 Å ist ähnlich dem in flüssigem Wasser gemessenen Abstand von 2.85 Å.^[155] Die Assoziation der Wassermoleküle zu Ketten wird vermutlich durch die Form der Wirtkanäle bestimmt. Deren geringer Durchmesser verhindert die Bildung von stabileren, dreidimensionalen Clustern, wie sie in der Gasphase auftreten. Zwischen den Wasserketten und dem organischen Wirt liegen keine H-Brücken O-H···N-H vor. Aus diesem Grund können die Wassercluster durch Erwärmung entfernt werden, ohne dass der Wirt Schaden nimmt. Im Unterschied zu früher beschriebenen Einschluskomplexen aus Wasserclustern, die stark mit dem Wirt wechselwirken, wechselwirken hier die Wassermoleküle stark miteinander und bilden Strukturen, wie sie von flüssigem Wasser und Eis bekannt sind. IR-Spektren zufolge ähneln die Wasserketten aus Hexameren eher der Struktur des flüssigen Wassers als der von hexagonalem Eis.

Eisähnliche Cluster mit Boot- und Sesselkonformationen wurden auch von Barbour et al.^[134, 156] im Festkörper beobachtet. Die Hohlräume eines Cobaltkomplexes werden durch eisähnliche Cluster gefüllt, die aus zehn Wassermolekülen aufgebaut sind. Die flexiblen Wassercluster können auf kleine Änderungen in der Umgebung reagieren, ohne dass die Stabilität des Gesamtkomplexes leidet.

Generell gilt, dass freie Hexamere mit Boot- und Sesselkonformationen nicht auftreten. Offensichtlich erfordert die

Bildung solcher Strukturen eine entsprechende Nachbarschaft in periodischen Systemen wie hexagonalem und kubischem Eis oder organische Wirte.

7.3. Von Heptameren zu Dekameren

Das Ziel von Buck und Mitarbeitern^[157–159] war ein besseres Verständnis der Käfigstrukturen, die größer als das Hexamer sind. Bis zu den Experimenten von Buck et al. wurden die O-H-Streckschwingungen solcher Cluster ($n=7, 8$) ohne Größenselektion^[160, 161] oder im Benzol-gebundenen Zustand gemessen.^[162–164] Nun liegen die ersten IR-Messungen der O-H-Streckschwingungen in reinen Wasserclustern der Größen $n=7–10$ vor. Bei diesem Experiment wird eine Größenselektion der Cluster (Impulsübertrag in Stößen mit Edelgasatomen) mit der IR-Technik kombiniert.^[165] In einem ersten Schritt werden die verschiedenen Cluster entsprechend ihrer Massen in verschiedene Winkel gestreut und durch ein Massenspektrometer detektiert. Anschließend werden die O-H-Streckschwingungen der Wasserassoziate mit einem IR-Laser angeregt. Durch die absorbierte Strahlung dissoziieren die Cluster. Die resultierende Strahlabschwächung lässt sich mit dem Detektor nachweisen. Die berechneten Wasserheptamere lassen sich in zwei Strukturfamilien einteilen. Die gemessenen Spektren stimmten gut mit Frequenzen von Clustern überein, wie sie von Kim et al.^[127] berechnet wurden und in Abbildung 16 gezeigt sind. Die gute Übereinstimmung konnte nur unter Berücksichtigung der Nullpunktstenergien erzielt werden. Die beiden energetisch bevorzugten Isomere erhält man durch Entfernung eines Wassermoleküls mit Doppeldonor- oder Doppelacceptorcharakter aus dem kubischen Oktamer mit S_4 -Symmetrie. Die beiden kubischen Oktamere mit D_{2d} - bzw. S_4 -Symmetrie wurden bereits früher von Buck et al.^[157] mit der gleichen Messmethode nachgewiesen. In dieser Arbeit wurden auch Strukturvorschläge für Nonamere und Dekamere gemacht. Die in Abbildung 23 gezeigten Cluster erhält man einfach aus Oktameren durch

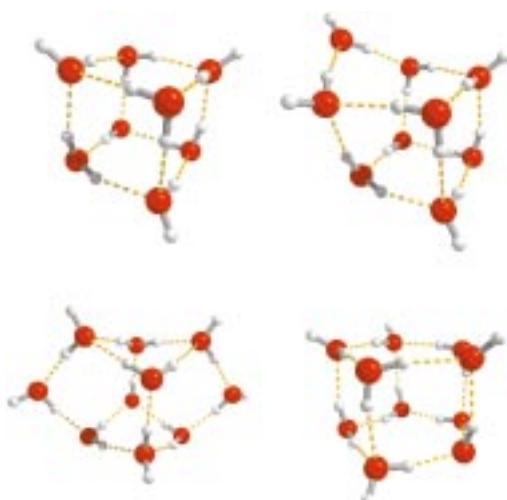


Abbildung 23. Strukturen von Wasserclustern ($n=8–10$): ein kubisches Oktamer, ein Nanomer und zwei Dekamere, wie sie mit Hilfe von IR-Methoden gemessen werden.^[157–159]

Anheften von zweifach koordinierten Molekülen an die Kanten der Würfelcluster. Die Strukturen der beiden Dekamere mit niedrigster Energie bestehen aus zwei einander gegenüber liegenden Ringpentameren mit der gleichen bzw. gegensätzlichen Orientierung der H-Brücken. Die berechneten Spektren dieser Dekamere stimmen nicht sehr gut mit den gemessenen überein. Eine bessere Übereinstimmung erzielten die Autoren für eine andere Minimumstruktur. Dieser Cluster hat die Form eines Schmetterlings und kann als D_{2d} -Oktamer gedeutet werden, an dessen gegenüber liegenden Kanten zwei weitere zweifach koordinierte Moleküle angeheftet wurden.

Den Autoren zufolge soll mit dieser Methode durch Wechsel des Trägergases und der Stoßpartner auch die Messung von Clustern der Größen $n=6–20$ möglich sein.

8. Cluster-Modelle für flüssiges Wasser

8.1. Quantum-Cluster-Equilibrium-Theorie des flüssigen Wassers

Für die Berechnung der Gleichgewichtseigenschaften von Flüssigkeiten entwickelte Weinhold^[129] die Quantum-Cluster-Equilibrium(QCE)-Theorie. Sie erweitert die bekannte statistische Thermodynamik der chemischen Gleichgewichte um die analogen Gleichgewichte zwischen molekularen Clustern. In der QCE-Theorie der Flüssigkeiten spielen molekulare Cluster, in denen Moleküle über H-Brücken miteinander verknüpft sind, eine wesentliche Rolle. Dabei werden Methoden der quantenstatistischen Thermodynamik eingesetzt, um die Gleichgewichte zwischen diesen Clustern im kanonischen Ensemble zu bestimmen. Mit Hilfe der Clusterpopulationen können dann thermodynamische und spektroskopische Eigenschaften vorhergesagt und mit experimentellen Daten verglichen werden. Mittlerweile hat sich gezeigt, dass die QCE-Theorie eine quantitative oder zumindest semi-quantitative Beschreibung von H-Brücken-gebundenen Flüssigkeiten wie Amiden^[166–169] und Alkoholen^[170–173] liefern kann. Der QCE-Formalismus wurde zunächst zur Untersuchung der wichtigsten H-Brücken-gebundenen Flüssigkeit, nämlich Wasser, eingesetzt. In den ersten Untersuchungen wurde weniger Wert auf eine sehr genaue Beschreibung des Wassers gelegt. Im Vordergrund stand eine eher qualitative Demonstration des QCE-Modells – es wurde gezeigt, wie QCE „arbeitet“. Untersucht wurden das Wechselspiel zwischen molekularen Clustern und makroskopischem Phasenverhalten, die Verlässlichkeit der QCE-Vorhersagen bei Änderungen im theoretischen Modell oder beim Austausch von Clustern und der Einfluss von nicht paarweise additiven kooperativen Effekten auf das Kondensationsverhalten. Das einfache QCE(7)/3-21G-Modell für flüssiges Wasser umfasst sieben Cluster, die vom Wassermonomer W_1 bis zu den zu Ringstrukturen W_5 , W_6 und W_8 reichen.

Es konnte gezeigt werden, dass die in Gasphasenexperimenten gefundenen Strukturen, wie das kubische Oktamer mit D_{2h} -Symmetrie, trotz ihrer geringen Energie in den QCE-Populationen nur in untergeordnetem Maße auftreten. Der Grund für den gravierenden Unterschied in der thermodyna-

mischen Stabilität liegt in den enthalpischen und entropischen Eigenschaften der verschiedenen Cluster. Die kubischen Cluster weisen an ihren Kanten Bindungswinkel von nur 90° auf, die damit wesentlich kleiner sind als der Gleichgewichts-H-O-H-Bindungswinkel. Die deshalb auftretenden Spannungen in den polycyclischen Oktameren führen zu höheren Schwingungstemperaturen für die Moden der H-Brücken. Wegen der unvorteilhaften entropischen Beiträge spielt eine solche Struktur zur Beschreibung der Gleichgewichtseigenschaften des Wassers deshalb keine Rolle.

Die QCE-Populationen des flüssigen Wassers in Abbildung 24 werden im Wesentlichen von cyclischen Oktameren W_8 dominiert. Es folgen die Ringcluster W_5 und W_6 . Die flüssige Phase des Wassers wird durch eine veränderliche

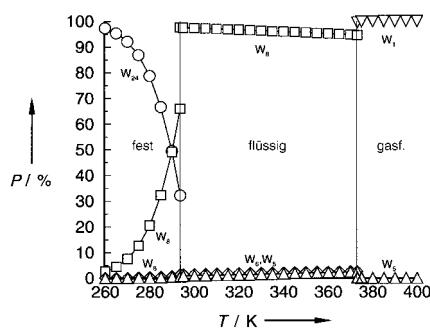


Abbildung 24. Clusterpopulationen P [Massen-%] von QCE(18)/3-21G-Modellwasser bei Normaldruck. Gezeigt werden die in jeder Phase wesentlichen Cluster: W_{24} , W_8 und W_6 im Festkörper (Eis), W_8 , W_6 und W_5 in der Flüssigkeit sowie W_1 und W_5 in der Gasphase.^[130]

Verteilung von Ringisomeren im van-der-Waals-Abstand zueinander wiedergegeben. Der charakteristische Abstand $R(O-O)$ in den Ringen beträgt 2.8 \AA zu den nächsten Nachbarn und 4.5 \AA zu den übernächsten Nachbarn. Dies stimmt grob mit den Charakteristika der gemessenen Radialverteilungsfunktion überein. Keine Übereinstimmung besteht hinsichtlich der Zahl der nächsten Nachbarn, die wesentlich geringer ausfällt als die experimentell bestimmte Zahl von 4.4 benachbarten Molekülen. Einige der thermodynamischen Eigenschaften wie die Koexistenzkurve von Flüssigkeit und Gasphase sowie die Verdampfungsenthalpien konnten mit ansprechender Genauigkeit berechnet werden. Größere Schwierigkeiten bereitete die Berechnung eines Fest-flüssig-Phasenübergangs. Dazu musste ein dreidimensionaler, vierfach koordinierter Wassercluster ähnlich den Strukturen im kristallinen Eis bereitgestellt werden. Aus diesem Grund erweiterten Ludwig und Weinhold^[130] das QCE-Modell für flüssiges Wasser um größere, eisähnliche Cluster. Dazu gehörten tetraedrische und fullerenähnliche Cluster mit bis zu 26 Wassermolekülen. Der in Abbildung 18 gezeigte Tetrakaidekaeder W_{24} wurde zum dominanten Cluster einer neuen Tieftemperaturphase. Diese Phase ist mit der Flüssigkeit und dem Gas durch einen Phasenübergang erster Ordnung verknüpft und führt zu einem wahren QCE-Tripelpunkt (Abbildung 25). Die Autoren charakterisierten die strukturelle Zusammensetzung und die makroskopischen Eigenschaften als „Bucky-Eis“-Phase. Obwohl sich das „Bucky-Eis“ signifikant von Eis E_h unterscheidet (z. B. liegt der Schmelzpunkt um 20 K zu hoch und das Molvolumen um

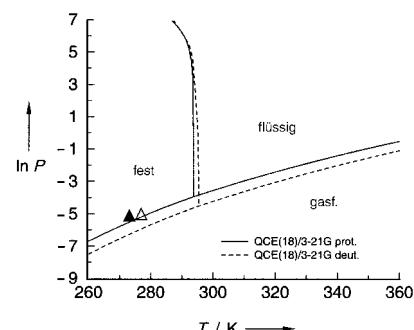


Abbildung 25. Phasendiagramm von leichtem und schwerem QCE(18)/3-21G-Modellwasser. Zum Vergleich wurden die experimentellen Tripelpunkte für leichtes (▲) und schweres (△) Wasser eingetragen.^[130]

5 % zu niedrig), weist es qualitativ die thermodynamischen Eigenschaften eines wahren Eisgitters auf. Dies legt eine bedeutende Rolle dieser voluminösen Cluster im Bereich des Flüssig-fest-Phasenübergangs nahe. In weiteren QCE-Studien setzten Ludwig und Weinhold deuterierte^[174] und kürzlich auch tritierte^[175] Wassercluster ein. Dabei verglichen sie die Clusterpopulationen und makroskopischen Eigenschaften des schweren und superschweren Wassers mit denen der protonierten Spezies. Im Vordergrund stand der Vergleich der Phasendiagramme der verschiedenen isotopensubstituierten Wassercluster. Das Ergebnis war eine Verschiebung des QCE-Tripelpunkts zu höheren Temperaturen um 2.0 K bei schwerem und um 3.0 K bei superschwerem Wasser. Experimentell wurden Temperaturunterschiede von 3.8 bzw. 4.5 K gefunden. Die Verschiebung der Schmelzpunkte zu höheren Temperaturen konnte ebenfalls korrekt modelliert werden. Die QCE-Theorie ermöglicht es zudem, die Eigenschaften von leichten, schweren und superschweren Wasserclustern individuell zu ändern. Massen, Trägheitsmomente, Nullpunktenergien und Schwingungsfrequenzen können in beliebiger Kombination ausgetauscht werden. Auf diese Weise kann der Einfluss der verschiedenen Eigenschaften auf die Clusterpopulationen untersucht werden. Als wichtiges Ergebnis stellt sich heraus, dass die Verschiebung des Tripelpunktes zu höheren Temperaturen einen Nettoeffekt widerspiegelt: Geringere Nullpunktenergien in den deuterierten und tritierten Wasserclustern führen zu einer starken Erhöhung des Schmelzpunkts, während die Erniedrigung der Schwingungsfrequenzen bei den verschiedenen isotopensubstituierten Spezies in einer Senkung des Schmelzpunkts resultiert. Wie in Abbildung 26 gezeigt, ergeben beide Effekte eine Nettoverschiebung des Schmelzpunktes zu höheren Temperaturen. Die größeren Massen und Rotationstemperaturen der schweren und superschweren Wassercluster haben dagegen kaum einen Einfluss auf den Schmelzpunkt.

Wichtig festzuhalten bleibt auch, dass eine Isotopensubstitution zu veränderten Clusterpopulationen im Bereich der Flüssigkeit führt. Die vorherrschenden Ringoktamer W_8 werden teilweise durch W_5 - und W_6 -Ringe ersetzt. Gewöhnlich wird angenommen, dass Änderungen von thermodynamischen und dynamischen Eigenschaften beim Übergang von H_2O zu T_2O ausschließlich auf eine Temperaturverschiebung durch veränderte Nullpunktenergien zurückgeführt werden können, die Strukturparameter aber gleich bleiben.

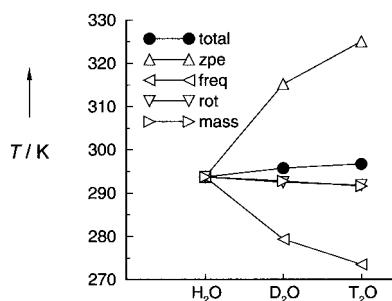


Abbildung 26. Berechnete QCE-Tripelpunkte (●, total) für leichtes, schweres und superschweres Modellwasser. Die partiellen Tripelpunkte erhält man jeweils durch Ersetzen der Nullpunktsenergien (zpe), der Schwingungsfrequenzen (freq), der Translationsmassen (mass) bzw. der Rotationstemperaturen (rot).^[175]

8.2. Ikosaedrisches Netzwerk – ein Strukturvorschlag für Wasser

Zur Erklärung der anomalen Eigenschaften des Wassers schlug Chaplin^[133] ein fluktuierendes Netzwerk mit lokaler Ikosaedersymmetrie vor. Diese aus cyclischen Hexameren und Pentameren aufgebaute Struktur birgt genügend große Hohlräume, um darin Gastmoleküle aufnehmen zu können. In diesem Modell wechseln Schichten aus Boot- und Sesselkonformeren des Wasserhexamers, wie sie von den Gittern des hexagonalen und kubischen Eises bekannt sind. Diese Struktur wurde zu einem ikosahedrischen dreidimensionalen Netzwerk ausgebaut, in dem einige Poren bei der Zerstörung und Neubildung von H-Brücken kollabieren können. Das in beiden Fällen stabile Netzwerk fluktuiert zwischen einer ausgedehnten Struktur mit niedriger Dichte von 0.94 g cm^{-3} (Abbildung 19, oben) und einer kollabierten Struktur mit einer größeren Dichte von 1.00 g cm^{-3} (Abbildung 19, unten). Dabei bleibt die Gesamtstärke der H-Brücken erhalten. Die ausgedehnte Struktur entsteht immer dann, wenn strukturierende Gastmoleküle oder Wechselwirkungen mit einer Oberfläche zu stärkeren H-Brücken führen. Die teilweise kollabierte Struktur weist wegen der gefalteten Dodekaeder schwache H-Brücken auf. Die für beide Strukturen erhaltenen Dichten lassen sich gut mit gemessenen Dichten bekannter Systeme korrelieren. Die voluminöse Struktur hat eine Dichte, die der von Wasser mit eingeschlossenen Makromolekülen (0.96 g cm^{-3}),^[176] der von unterkühltem Wasser (-45° ; 0.94 g cm^{-3}) und der von amorphem Eis niedriger Dichte (0.94 g cm^{-3})^[177, 178] ähnelt. Die hohe Dichte findet man beispielsweise in Wasser bei 273 K (1.00 g cm^{-3}). Kollabieren sämtliche Dodekaeder, steigt die Dichte auf 1.18 g cm^{-3} ähnlich der von amorphem Eis hoher Dichte mit 1.17 g cm^{-3} .^[178]

Diese Strukturen bieten eine Erklärung für die anomalen Eigenschaften des Wassers wie etwa das temperaturabhängige Dichtemaximum und das druckabhängige Viskositätsminimum. Zudem können die radiale Verteilung, das Vorliegen von Pentameren und Hexameren, ein Zwei-Zustands-Modell für unterkühltes Wasser sowie die Lösungseigenschaften von Ionen, hydrophoben Molekülen, Kohlenwasserstoffen und Makromolekülen verstanden werden.

Der stärkste Beleg für dieses Modell ist die Übereinstimmung mit der radialen Verteilung. Die Struktur hoher Dichte weist eine ähnliche radiale Verteilung auf wie die durch Röntgen-^[179] und Neutronenbeugungsexperimente^[156, 180] bestimmte von Wasser. Wie in Abbildung 27 gezeigt, findet sich

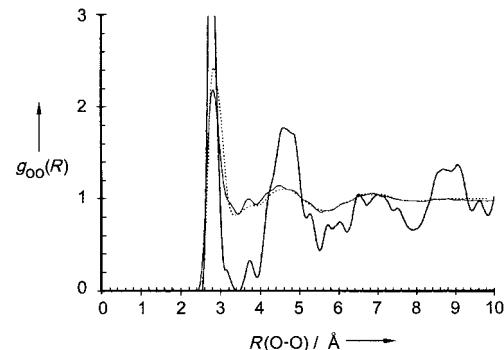


Abbildung 27. Vergleich der berechneten radialen Verteilungsfunktion $g_{oo}(R)$ der Struktur hoher Dichte (—) mit Daten aus der Röntgenstreuung an Wasser^[177] bei 277 K (—). Dabei erhält man aus der Röntgenbeugungsuntersuchung eine gewichtete Summe über alle atomaren Paarverteilungsfunktionen, die jedoch im Wesentlichen durch den O···O-Beitrag bestimmt wird. Die berechneten Maxima wurden mit Hilfe einer Normalverteilung bei einer Standardabweichung von 0.1 \AA modelliert. Die durch Neutronenbeugung^[154] erhaltene radiale Verteilung für die Sauerstoffatome ist ebenfalls gezeigt (----). Nachdruck mit freundlicher Genehmigung des Elsevier Science Verlages und von M. F. Chaplin.^[133]

ein Maximum bei 2.8 \AA . Auch die Zahl der nächsten Nachbarn von 4.34 ist in guter Übereinstimmung mit der von 4.4 aus Beugungsdaten.^[42] Die radiale Verteilung der Struktur niedriger Dichte kann mit experimentellen Daten von Lösungen, unterkühltem Wasser und amorphem Eis niedriger Dichte verglichen werden. Der Abstand zwischen den Käfigen von 5.4 \AA liegt nahe an den für unterkühltes Wasser gefundenen Maxima bei 5.5 und 6 \AA ^[56] und nahe an dem Ne-Ne-Abstand von Neon in Wasser.^[56] Die radiale Verteilung der Struktur niedriger Dichte zeigt auch Gemeinsamkeiten mit der von amorphem Eis niedriger Dichte. Die Merkmale beider Strukturen ähneln denen von kubischem und hexagonalem Eis.^[181] Neutronenbeugungsdaten legen die Existenz von Pentameren, Hexameren in Boot- und Sesselkonformation und teilweise auch Dodekaedern nahe.^[182] Werden die Abstände der Struktur hoher Dichte mit Gauß-Funktionen verbreitert, so erhält man vier Maxima bei 2.8 , 4.6 , 6.7 und 9.0 \AA , deren Lage gut mit den in Röntgenbeugungsexperimenten gemessenen Werten von 2.79 , 4.56 , 6.95 und 8.60 \AA übereinstimmen.^[183] Der Vergleich mit Neutronenbeugungsdaten^[184] fällt noch besser aus.

8.3. Ein einfaches Zwei-Strukturen-Modell für flüssiges Wasser

Ein einfaches Zwei-Strukturen-Modell für flüssiges Wasser wurde von Benson und Siebert^[185] vorgeschlagen. Die Autoren konnten aus einem Gleichgewicht zwischen zwei Clustern die anomale Wärmekapazität des Wasser vom Schmelz- bis zum Siedepunkt auf etwa zwei Prozent genau berechnen. Ein

polycyclisches, würfelförmiges Oktamer konnte in zwei Ringtetramere dissoziieren. Die in Abbildung 28 gezeigten Cluster werden durch H-Brücken zusammengehalten und scheinen diesem Modell folgend wesentliche Spezies des

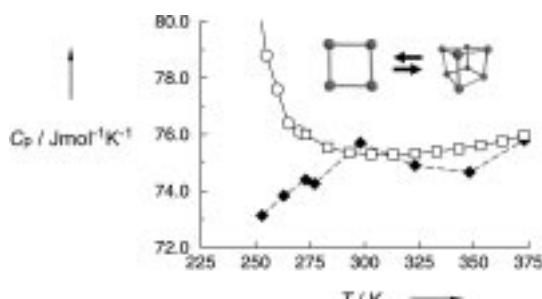


Abbildung 28. Von Benson und Siebert^[185] berechnete Wärmekapazität C_p des Wassers als Funktion der Temperatur im Vergleich zu gemessenen Werten. Das Zwei-Strukturen-Modell besteht nur aus kubischen Oktameren und cyclischen Tetrameren des Wassers.

flüssigen Wassers zu sein. Dass dieses Zwei-Strukturen-Modell vernünftige Wärmekapazitäten liefert, kann nicht überraschen. Strukturmodelle des flüssigen Wassers beruhen auf der Annahme, dass H-Brücken entweder als „intakt“ oder „gebrochen“ anzusehen sind. Benson und Siebert haben ihr Modell direkt an die gemessenen Bulkdaten angepasst. Dazu gehörten die Sublimationsenergie von Eis, die Schmelzenthalpie und eine Abschätzung über die Zahl der beim Schmelzvorgang gebrochenen H-Brücken. Mit einem Gleichgewicht von zwei Clusterspezies, die sich signifikant in ihrer Struktur und in der Zahl der H-Brücken unterscheiden, erhält man mit obiger Anpassung an experimentelle Daten grundsätzlich eine zufrieden stellende Beschreibung einer oder mehrerer Eigenschaften des Wassers über weite Temperatur- und Dichtebereiche. Deshalb betonen Benson und Siebert, dass die gemessene Wärmekapazität auch mit Gleichgewichten zwischen polycyclischen Dekameren und einfachen Ringpentameren berechnet werden kann. Zudem befinden sich die vorgeschlagenen Strukturen nicht im Einklang mit Resultaten aus Streuexperimenten.^[186] Bei Annahme eines Bindungslänge $R(O-O)$ von etwa 2.89 Å sollte man Maxima in der Paarverteilungsfunktion bei 4.09 und 5.01 Å erwarten.^[2] Experimentell findet man jedoch ein Maximum bei 4.5 Å, was für ein tetraedrisches Netzwerk spricht.

Rodriguez et al. zogen in einer theoretischen Untersuchung ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Hexameren und Oktameren in Erwägung und studierten die Isomerisierung, den Schmelzpunkt und die Polarität der Cluster des Modellwassers.^[106] Zu diesem Modell gehörten fünf nahezu isoenergetische Hexamere mit verschiedenen Geometrien und Dipolmomenten sowie zwei unpolare Oktamere mit D_{2d} -bzw. S_4 -Symmetrie. Die Schmelzpunkte wurden durch Ab-initio-Methoden und empirische Kraftfelder bestimmt. Für das Hexamer und das Oktamer werden Schmelzübergänge bei 50 bzw. 160 K gefunden. Nach Meinung der Autoren liefern diese Resultate ein umfassendes Bild der Beziehung zwischen den Fluktuationen im Raum und in der Polarisation in kleinen Wasseraggregaten.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Kleine Wassercluster und ihre Eigenschaften können heute mit Ab-initio- und DFT-Methoden unter Einsatz genügend großer Basissätze mit hoher Genauigkeit berechnet werden. Die theoretisch gemachten Vorhersagen für die Struktur und die Schwingungsfrequenzen konnten ebenso wie das Verhalten dieser Eigenschaften mit wachsender Clustergröße durch Experimente bestätigt werden. Unseres Wissens nach wurden qualitativ hochwertige Rechnungen an Clustern bis zu einer Größe von etwa acht Wassermolekülen durchgeführt. Größere Cluster wurden mit Hartree-Fock-Methoden und wesentlich kleineren Basissätzen studiert. Der Einsatz von Dichtefunktionalen ist die Methode der Wahl, wenn die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation unerlässlich ist und Post-Hartree-Fock-Methoden unmöglich oder zu teuer sind. Solche Rechnungen sind für Cluster mit bis zu 30 Wassermolekülen bekannt. Noch größere Wassercluster, wie etwa Chaplins ikosaedrisches Netzwerk aus 280 Molekülen können nur noch mit semiempirischen Methoden bearbeitet werden. Das Problem dieser Methoden besteht darin, dass sie H-Brücken und ihr kooperatives Verhalten nicht in angemessener Weise beschreiben können. Obwohl für kleine Cluster heute akkurate Strukturen und Eigenschaften berechnet werden können, bleiben Unzulänglichkeiten. Mit wachsender Clustergröße steigt die Zahl der zu berücksichtigenden Isomere so stark an, dass sie kaum noch bewältigt werden kann. Die deshalb notwendige Auswahl möglicher Minimumstrukturen bedarf einiger Erfahrung. Die Berechnung von Schwingungsfrequenzen in harmonischer Näherung ist eine weitere Einschränkung. Gewöhnlich werden die berechneten Schwingungsfrequenzen deshalb deutlich überschätzt und durch einen für die Methode und den Basissatz typischen Faktor korrigiert. Dabei stellt sich als Vorteil heraus, dass der gemessene Trend in der Rotverschiebung der O-H-Streckschwingung von Wasserclustern mit nur einem Korrekturfaktor angepasst werden kann. Dies gilt mit Sicherheit nicht für niedrigfrequente Schwingungsmoden, die besonders wichtig für die Berechnung der Schwingungszustandssumme der Wassercluster sind. Eine weitere Einschränkung besteht in der Berechnung von wahren Minimumstrukturen. Moleküldynamiksimulationen und Monte-Carlo-Rechnungen von flüssigem Wasser haben gezeigt, dass gegabelte Strukturen besonders für die Beschreibung der Dynamik eine wichtige Rolle spielen. Solche Konfigurationen wird man unter den mit Ab-initio-Methoden bei einer Temperatur von 0 K berechneten Minimumstrukturen nicht finden.

Der Vergleich von berechneten Clustern und ihren Eigenschaften mit den Resultaten aus modernen Laserspektroskopieexperimenten hat zu einer Fülle neuer Informationen über die Wechselwirkungsmechanismen von Wassermolekülen geführt. Jüngste Experimente lieferten detaillierte Einsichten in die Struktur und die Dynamik kleiner Wassercluster. Bis zur Größe eines Pentamers treten die Cluster als quasiplanare Ringe auf, während beginnend mit dem Hexamer dreidimensionale Cluster energetisch bevorzugt sind. Nun gewinnen die Nullpunktenergien der Cluster an Bedeutung und legen die energetische Reihenfolge der Hexamerisomere fest. Aus

diesem Grund tritt in der Gasphase eine Käfigstruktur und in flüssigem Helium eine quasiplanare Ringstruktur auf. Welches Isomer vorherrscht, wird durch die physikalische und chemische Umgebung bestimmt. Sowohl die Geometrien als auch die Schwingungsfrequenzen sind bis zur Clustergröße eines Hexamers experimentell charakterisiert. Die gemessenen Bindungslängen und Schwingungsfrequenzen unterstützen das Bild von der Kooperativität der H-Brücken. Bei zunehmender Clustergrößen und damit stärker werdenden H-Brücken werden die intermolekularen Abstände verkürzt und die O-H-Streckschwingungen rotverschoben, wie die Theorie vorhersagt. Diese Ergebnisse ergänzen weitere theoretische und experimentelle Befunde über den kovalenten Charakter der H-Brücken.

Es wurden drei Wassermodelle vorgestellt, die alle von der Annahme ausgehen, dass berechnete molekulare Cluster Konstituenten der flüssigen Phase sein können. Mit dem Quantum-Cluster-Equilibrium(QCE)-Modell versucht man, die „beweglichen Strukturen“ in einer Flüssigkeit mit aus Ab-initio-Methoden berechneten Wasserclustern zu beschreiben. Diese Vorstellung steht somit in der Tradition von Mischungsmodellen. Das QCE-Modell weist die Charakteristika eines wahren Flüssig-gas-Phasenübergangs (Makroclusterung, Volumenabnahme, Anstieg der spezifischen Wärme, Druckabhängigkeit nach Clausius-Clapeyron) auf. Werden größere eis- und fullerenähnliche Cluster eingeführt, so erhält man eine neue Tieftemperaturphase. Alle Bereiche des Phasendiagramms sind miteinander verknüpft und ergeben einen echten Tripelpunkt. Obwohl das „Bucky-Eis“ sich von der Struktur des Eis- I_h -Gitters unterscheidet, bildet es qualitativ die thermodynamischen Eigenschaften von Eiskonfigurationen ab, was diesen voluminösen Clustern eine wichtige Rolle für den Flüssig-Eis-Phasenübergang zuschreibt. Dennoch bleiben Unterschiede zwischen Theorie und Experiment. So kann das Dichtemaximum nicht reproduziert werden. Besonders die Abweichungen der thermodynamischen Ableitungen höherer Ordnung vom Experiment unterstreichen die Bedeutung von anharmonischen Schwingungsbeiträgen. Wünschenswert bleiben auch Ab-initio-Konzepte zur Berechnung der Cluster-Cluster-Wechselwirkung und der molekularen Volumenausschlusseffekte. Das aktuelle QCE-Modell vermag eine Reihe von interessanten Flüssigkeitseigenschaften zu beschreiben. Mit hochwertigeren quantenmechanischen Methoden und unter Berücksichtigung noch größerer Cluster könnte allerdings eine bessere Übereinstimmung mit dem realen Phasendiagramm des Wassers erreicht werden.

Für das Studium von Strukturen mit langreichweiterer Ordnung berechnete Chaplin ein ikosaedrisches Netzwerk aus insgesamt 280 Molekülen. Diese Struktur kann Konfigurationen niedriger und hoher Dichte annehmen, ohne dass dabei H-Brücken gebrochen werden. Anhand dieser Strukturen können viele anomale Eigenschaften des Wassers wie das temperaturabhängige Dichtemaximum, das druckabhängige Viskositätsverhalten, die Funktion der radialen Verteilung sowie das Verhalten im unterkühlten Bereich und in Lösungen erklärt werden. Wie beim vorhergehenden Modell erhalten wir auch hier keine Informationen über die Dynamik von Wasser. Die Berechnung der dynamischen

Eigenschaften ist nach wie vor eine Domäne der MD-Verfahren.

Benson und Siebert konnten mit einem einfachen Zwei-Strukturen-Modell den anomalen Verlauf der spezifischen Wärmekapazität zwischen dem Schmelz- und dem Siedepunkt bestimmen. Allerdings stimmen die vorgeschlagenen Strukturen eines planaren Tetramers und eines kubischen Oktamers nicht mit den Resultaten aus der Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen an flüssigem Wasser überein.

Unter den vorgeschlagenen Clustermodellen für Wasser werden beim QCE-Modell die wenigsten Annahmen gemacht. In den Modellen von Benson und Chaplin werden ausschließlich Strukturen vorgeschlagen, die bereits Bulkeigenschaften mitbringen. Dagegen erhält man mit dem QCE-Modell Clusterpopulationen als Ergebnis von quantenstatistischen Rechnungen. Obwohl die vorherrschenden Cluster kein kontinuierlich restrukturiertes zufälliges Netzwerk ergeben, liefert das Modell eine Hierarchie von Spezies und Strukturmotiven, die wesentliche Bestandteile der Flüssigkeit sein können. Durch immer präzisere Rechnungen an diesen und weiteren, insbesondere größeren Wasserclustern sollte eine noch treffendere Beschreibung der Eigenschaften der kondensierten Phase möglich werden. Zukünftige theoretische und experimentelle Untersuchungen größerer Wasserkomplexe mit neuen H-Brückenanordnungen lassen vielleicht eine nahezu quantitative Beschreibung der komplexen Flüssigkeit Wasser zu.

Der Autor dankt A. Geiger, T. Farrar und F. Weinhold für zahlreiche anregende Diskussion über das Phänomen Wasser sowie A. Geiger und A. Benbow für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts. Finanzielle Unterstützung gewährte die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie.

Eingegangen am 4. August 2000 [A 425]

-
- [1] N. E. Dorsey, *Properties of Ordinary Water Substance*, American Chemical Society Monograph, **1968** (Faksimile von 1940 veröffentlicht von Reindold Publ. Co).
 - [2] *Water—A Comprehensive Treatise*, Vol. 1–7 (Hrsg.: F. Franks), Plenum, New York, **1972–1982**.
 - [3] P. G. Debenedetti, *Metastable Liquids*, Princeton University Press, Princeton, **1996**.
 - [4] P. Ball, *H₂O: a Biography of Water*, Weidenfeld & Nicolson, London, **1999**.
 - [5] J. D. Bernal, R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1933**, 1, 515–548.
 - [6] A. H. Narten, H. A. Levy, *Science* **1969**, 165, 447–454.
 - [7] F. H. Stillinger, *Science* **1980**, 209, 451–457.
 - [8] O. Mishima, H. E. Stanley, *Nature* **1998**, 396, 329–335.
 - [9] J. P. Cowin, A. A. Tsekoras, M. J. Iedema, K. Wu, G. B. Ellison, *Nature* **1999**, 398, 405–407.
 - [10] J. M. Ugalde, I. Alkorta, J. Elguero, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 733–737; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 717–721.
 - [11] R. S. Smith, B. D. Kay, *Nature* **1999**, 398, 788–791.
 - [12] F. W. Starr, M.-C. Bellissent-Funel, H. E. Stanley, *Phys. Rev. E* **1999**, 60, 1084–1087.
 - [13] M. E. Tuckerman, D. Marx, M. L. Klein, M. Parrinello, *Science* **1997**, 275, 817–820.
 - [14] D. Marx, M. E. Tuckerman, M. Parrinello, *Nature* **1999**, 397, 601–604.

- [15] G. Kell in *Water: A Comprehensive Treatise*, Vol. 1 (Hrsg.: F. Franks), Plenum, New York, **1972**.
- [16] R. A. Fine, F. J. Millero, *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 5529–5536.
- [17] C. A. Angell in *Water: A Comprehensive Treatise*, Vol. 7 (Hrsg.: F. Franks), Plenum, New York, **1972**.
- [18] B. V. Zheleznyi, *Russ. J. Phys. Chem.* **1969**, *43*, 1311.
- [19] B. V. Zheleznyi, *Russ. J. Phys. Chem.* **1968**, *42*, 950–952.
- [20] C. A. Angell, H. Kanno, *Science* **1976**, *193*, 1121.
- [21] K. K. Mon, N. W. Ashcroft, G. V. Chester, *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 5103–5122.
- [22] R. J. Speedy, C. A. Angell, *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 851–858.
- [23] C. A. Angell, J. Shuppert, J. C. Tucker, *J. Chem. Phys.* **1973**, *77*, 3092–3099.
- [24] C. A. Angell, M. Oguni, W. J. Sichina, *J. Chem. Phys.* **1982**, *86*, 998–1002.
- [25] F. X. Prielmeier, E. W. Lang, R. J. Speedy, H.-D. Lüdemann, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1111–1117.
- [26] Y. A. Osipov, B. V. Zheleznyi, N. F. Bondarenko, *Zh. Fiz. Khim.* **1977**, *51*, 1264.
- [27] D. Paschek, A. Geiger, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4139–4146.
- [28] D. Bertolini, M. Cassettari, G. Salvetti, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 3285–3290.
- [29] E. Lang, H. D. Lüdemann, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 603–611.
- [30] R. Ludwig, F. Weinhold, T. Farrar, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6941–6950.
- [31] W. Blokzijl, J. B. E. N. Engberts, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1610–1648; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1545–1573.
- [32] A. Geiger, A. Rahman, F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 263–276.
- [33] T. R. Dyke, K. M. Mack, J. S. Muenter, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 498–510.
- [34] J. A. Odutola, T. R. Dyke, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5062–5070.
- [35] G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.* **1964**, *40*, 3249–3256.
- [36] G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 114–126.
- [37] W. B. Monosmith, G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 669–674.
- [38] G. E. Walrafen, M. S. Hokmabadi, W.-H. Yang, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 6964–6969.
- [39] G. E. Walrafen, M. R. Fisher, M. S. Hokmabadi, W.-H. Yang, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 6970–6982.
- [40] G. E. Walrafen, W.-H. Yang, Y. C. Chu, M. S. Hokmabadi, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1381–1391.
- [41] N. H. Fletcher, *The Chemical Physics of Ice*, Cambridge University Press, Cambridge, **1970**.
- [42] D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press, Oxford, **1969**.
- [43] C. Loban, J. J. Finney, W. F. Kuhs, *Nature* **1998**, *391*, 268–270.
- [44] M. Koza, H. Schober, A. Tölle, F. Fujara, T. Hansen, *Nature* **1999**, *397*, 660–661.
- [45] P. Loubeyre, R. LeToullec, E. Wolanin, M. Hanfland, D. Hausermann, *Nature* **1999**, *397*, 503–506.
- [46] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**, S. 160.
- [47] M. Faraday, *J. Sci. Liter. Arts* **1823**, *15*, 71–90.
- [48] M. von Stackelberg, H. R. Müller, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 1319–1320.
- [49] L. Pauling, R. E. Mash, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1952**, *38*, 112–118.
- [50] D. W. Davidson in *Water—A comprehensive Treatise*, Vol. 2 (Hrsg.: F. Franks), Plenum, New York, **1973**, S. 115.
- [51] P. M. Rodger, *Mol. Simul.* **1990**, *5*, 315–328.
- [52] H. Tanaka, K. Kiyohara, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4098–4109.
- [53] J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *94*, 8773–8776.
- [54] K. A. Udashin, J. A. Ripmeester, *Nature* **1999**, *397*, 420–423.
- [55] L. Pauling, *Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, **1960**, S. 473.
- [56] A. Geiger, P. Mausbach, J. Schnitker, *Water and Aqueous Solutions*, Hilger, Bristol, **1986**, S. 15.
- [57] E. D. Sloan, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Marcel Dekker, New York, **1990**.
- [58] G. R. Dickens, C. K. Paull, P. Wallace, *Nature* **1997**, *385*, 426–428.
- [59] A. Rahman, F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 3336–3359.
- [60] A. Rahman, F. H. Stillinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7943–7948.
- [61] J. J. Dannenberg, L. Haskamp, A. Masunov, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7083–7086.
- [62] E. D. Isaacs, A. Shukla, P. M. Platzman, R. D. Hamann, B. Barbiellini, C. A. Tulk, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 600–603.
- [63] E. D. Isaacs, A. Shukla, P. M. Platzman, R. D. Hamann, B. Barbiellini, C. A. Tulk, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 4445.
- [64] T. W. Martin, Z. S. Derewenka, *Nat. Struct. Biol.* **1999**, *6*, 403–406.
- [65] A. J. Dingley, S. Grzesiek, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8293–8297.
- [66] F. Cordier, S. Grzesiek, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1601–1602.
- [67] A. H. Romero, P. L. Silvestri, M. Parrinello, *Phys. Status Solidi B* **2000**, *220*, 703–708.
- [68] H. S. Frank, W. Y. Wen, *Discuss. Faraday Soc.* **1957**, *24*, 133–140.
- [69] U. C. Singh, P. A. Kollman, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 4033–4040.
- [70] K. Morokuma, K. Kitaura, *Molecular Interactions* (Hrsg.: H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas), Wiley, New York, **1980**, S. 21–87.
- [71] A. E. Reed, A. E. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [72] B. F. King, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 333–347.
- [73] F. Weinhold, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1997**, *399*, 181–197.
- [74] NBO 4.0 Program Manual, University of Wisconsin Theoretical Chemistry Institute Technical Report WISC-TCI-756, University of Wisconsin.
- [75] R. Ludwig, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [76] W. K. Röntgen, *Ann. Phys.* **1892**, *45*, 91–97.
- [77] R. O. Watts, I. J. McGee, *Liquid State Chemical Physics*, Wiley, New York, **1976**.
- [78] C. A. Angell, V. Rodgers, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 6245–6252.
- [79] G. H. Haggis, J. B. Hasted, T. J. Buchanan, *J. Chem. Phys.* **1952**, *20*, 1452–1465.
- [80] G. Nemethy, H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 3382–3400.
- [81] G. E. Walrafen in *Hydrogen-Bonded Solvent Systems* (Hrsg.: A. K. Covington, P. Jones), Taylor and Francis, London, **1968**.
- [82] H. E. Stanley, J. Teixeira, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 3404–3423.
- [83] A. Geiger, H. E. Stanley, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 1749–1752.
- [84] R. L. Blumberg, H. E. Stanley, A. Geiger, P. Mausbach, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 5230–5241.
- [85] M. G. Sceats, R. A. Rice in *Water: A Comprehensive Treatise*, Vol. 7 (Hrsg.: F. Franks), Plenum, New York, **1972**.
- [86] P. A. Giguere, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 4835–4839.
- [87] F. Sciortino, P. H. Poole, H. E. Stanley, S. Havlin, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 1686–1689.
- [88] F. Sciortino, A. Geiger, H. E. Stanley, *Nature* **1991**, *354*, 218–221.
- [89] F. Sciortino, A. Geiger, H. E. Stanley, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 3857–3865.
- [90] D. J. Swanton, G. B. Bacska, N. S. Hush, *Chem. Phys.* **1983**, *82*, 303–315.
- [91] B. A. Zilles, W. B. Person, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 65–77.
- [92] R. D. Amos, *Chem. Phys.* **1986**, *104*, 145–151.
- [93] D. J. Swanton, G. B. Bacska, N. S. Hush, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 5715–5727.
- [94] B. J. Smith, D. J. Swanton, J. A. Pople, H. S. Schaefer III, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 1240–1247.
- [95] S. C. Althorpe, D. C. Clary, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 3603–3609.
- [96] J. K. Gregory, D. C. Clary, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *228*, 547–554.
- [97] J. K. Gregory, D. C. Clary, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 7817–7829.
- [98] J. K. Gregory, D. C. Clary, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 8924–8930.
- [99] J. K. Gregory, D. C. Clary, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6626–6633.
- [100] J. K. Gregory, D. C. Clary, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18014–18022.
- [101] J. K. Gregory, D. C. Clary, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 6813–6819.
- [102] J. O. Jensen, P. N. Krishnan, L. A. Burke, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *246*, 13–19.
- [103] J. O. Jensen, P. N. Krishnan, L. A. Burke, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *260*, 499–506.
- [104] R. Knochenmuss, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 5233–5244.
- [105] D. A. Estrin, L. Paglieri, G. Corongiu, E. Clementi, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8701–8711.
- [106] J. Rodriguez, D. Laria, E. J. Marcea, D. A. Estrin, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9039–9047.
- [107] K. Kim, K. D. Jordan, T. S. Zwier, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11568–11569.
- [108] D. J. Wales, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11180–11190.

- [109] D. J. Wales, I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7245–7256; D. J. Wales, I. Ohmine, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7257–7268.
- [110] D. J. Wales, *Science* **1996**, *271*, 925–929.
- [111] D. J. Wales, T. R. Walsh, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6957–6971.
- [112] T. R. Walsh, D. J. Wales, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 2505–2517.
- [113] D. J. Wales, T. R. Walsh, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 7193–7207.
- [114] D. J. Wales, M. P. Hedges, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 65–72.
- [115] C. J. Tsai, K. D. Jordan, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5208–5210.
- [116] C. J. Tsai, K. D. Jordan, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *213*, 181–188.
- [117] J. C. Li, D. K. Ross, M. I. Hayes, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1994**, *322*, 131–139.
- [118] L. Morrison, J.-C. Li, S. Jenkins, S. S. Xantheas, M. C. Payne, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *32*, 6146–6150.
- [119] M. N. Beverly, U. M. Nield, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *32*, 6188–6191.
- [120] L. S. Sremaniac, L. Perera, M. L. Berkowitz, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 3715–3721.
- [121] S. S. Xantheas, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 8774–8792.
- [122] S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7523–7534.
- [123] S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4505–4517.
- [124] S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 8821–8824.
- [125] R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **1934**, *2*, 128–131; R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 710–714.
- [126] J. Kim, K. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5886–5895.
- [127] J. Kim, D. Majumbur, H. M. Lee, K. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9128–9134.
- [128] K. Kim, K. D. Jordan, T. S. Zwier, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11568–11569.
- [129] F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 367–372; F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 373–384.
- [130] R. Ludwig, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 508–515.
- [131] A. Khan, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *253*, 299–304.
- [132] A. Khan, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 1260–1264.
- [133] M. F. Chaplin, *Biophys. Chem.* **1999**, *83*, 211–221.
- [134] L. J. Barbour, G. W. Orr, J. L. Atwood, *Nature* **1998**, *393*, 671–673.
- [135] N. Pugliano, R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1832–1839.
- [136] N. Pugliano, R. J. Saykally, *Science* **1992**, *257*, 1937–1940.
- [137] J. D. Cruzan, L. B. Braly, K. Liu, M. G. Brown, J. G. Loeser, R. J. Saykally, *Science* **1996**, *271*, 59–62.
- [138] K. Liu, M. G. Brown, J. D. Cruzan, R. J. Saykally, *Science* **1996**, *271*, 62–64.
- [139] K. Liu, J. D. Cruzan, R. J. Saykally, *Science* **1996**, *271*, 929–933.
- [140] J. K. Gregory, D. C. Clary, K. Liu, M. G. Brown, R. J. Saykally, *Science* **1997**, *275*, 814–817.
- [141] J. D. Cruzan, M. G. Brown, K. Liu, L. B. Braly, R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6634–6644.
- [142] K. Liu, M. G. Brown, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8995–9010.
- [143] M. G. Brown, F. N. Keutsch, R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 9645–9647.
- [144] R. S. Fellers, C. Leforestier, L. B. Braly, M. G. Brown, R. J. Saykally, *Science* **1999**, *284*, 945–948.
- [145] M. R. Viant, M. G. Brown, J. D. Cruzan, R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4369–4381.
- [146] K. Liu, M. G. Brown, C. Carter, R. J. Saykally, J. K. Gregory, D. C. Clary, *Nature* **1996**, *381*, 501–503.
- [147] J. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* **1986**, *63*, 1499–1503.
- [148] D. F. Cooker, R. O. Watts, *Mol. Phys.* **1986**, *58*, 1113–1129.
- [149] V. Buch, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 726–729.
- [150] K. Nauta, R. E. Miller, *Science* **2000**, *287*, 293–295.
- [151] M. Hartmann, R. E. Miller, J. P. Toennies, A. F. Vilessov, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 1566–1569.
- [152] M. Behrens, R. Frochtenicht, M. Hartmann, S. Jorg-Gerald, U. Buck, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2436–2443.
- [153] F. Huiskens, M. Kaloudis, A. Kulcke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 17–25.
- [154] R. Custalcean, C. Afloreaie, M. Vlassa, M. Polverejan, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3224–3226; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3094–3096.
- [155] A. H. Narten, W. E. Thissen, L. Blum, *Science* **1982**, *217*, 1033–1034.
- [156] L. J. Barbour, G. W. Orr, J. L. Atwood, *Chem. Commun.* **2000**, 859–860.
- [157] U. Buck, I. Ettischer, M. Melzer, V. Buch, J. Sadlej, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 2578–2581.
- [158] J. Brudermann, M. Melzer, U. Buck, J. K. Kazmirski, J. Sadlej, V. Buch, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 10649–10652.
- [159] J. Brudermann, P. Lohbrandt, U. Buck, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 2821–2824.
- [160] R. H. Page, M. F. Vernon, Y. R. Shen, Y. T. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *141*, 1–6.
- [161] D. F. Coker, R. E. Miller, R. O. Watts, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3554–3562.
- [162] R. N. Pribble, T. S. Zwier, *Science* **1994**, *265*, 75–79.
- [163] C. J. Gruenloh, J. R. Carney, C. A. Arrington, T. S. Zwier, S. Y. Fredericks, K. D. Jordan, *Science* **1997**, *276*, 1678–1691.
- [164] C. J. Gruenloh, J. R. Carney, F. C. Hagemeister, C. A. Arrington, T. S. Zwier, S. Y. Fredericks, J. T. Woods, K. D. Jordan, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 6601–6614.
- [165] U. Buck, *J. Chem. Phys.* **1994**, *98*, 5190–5200.
- [166] R. Ludwig, T. C. Farrar, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 5118–5125; R. Ludwig, T. C. Farrar, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 3636–3642.
- [167] R. Ludwig, T. C. Farrar, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 499–507.
- [168] R. Ludwig, O. Reis, R. Winter, T. C. Farrar, F. Weinhold, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 8861–8870.
- [169] R. Ludwig, T. C. Farrar, F. Weinhold, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *102*, 9312–9318.
- [170] M. Wendt, T. C. Farrar, *Mol. Phys.* **1998**, *95*, 1077–1081.
- [171] R. Ludwig, T. C. Farrar, F. Weinhold, *Mol. Phys.* **1999**, *97*, 465–477; R. Ludwig, T. C. Farrar, F. Weinhold, *Mol. Phys.* **1999**, *97*, 479–486.
- [172] H. Huelsekopf, R. Ludwig, *J. Mol. Liq.* **2000**, *85*, 105–125.
- [173] R. Laenen, K. Simeonidis, R. Ludwig, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5897–5904.
- [174] R. Ludwig, F. Weinhold, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 1613–1619.
- [175] R. Ludwig, F. Weinhold, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [176] P. M. Wiggins, *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 1121–1163.
- [177] S. R. Elliot, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 2758–2761.
- [178] O. Mishima, L. D. Calvert, E. Whalley, *Nature* **1985**, *314*, 76–78.
- [179] A. H. Narten, M. D. Danford, H. A. Levy, *Discuss. Faraday Soc.* **1967**, *43*, 97–107.
- [180] A. A. Chialvo, P. T. Cummings, J. M. Simonson, R. E. Mesmer, H. D. Cochran, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 3021–3025.
- [181] J. C. Li, P. Jenniskens, *Planet. Space Sci.* **1997**, *45*, 469–473.
- [182] M. R. Chowdhury, J. C. Dore, D. G. Montague, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 4037–4039.
- [183] A. Bizid, L. Bosio, L. Defrain, M. Oumezzine, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 2225–2230.
- [184] J. C. Dore, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1990**, *237*, 221–232.
- [185] S. W. Benson, E. D. Siebert, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4269–4276.
- [186] H. Bertagnolli, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1615; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1577.