

## Nachweis von Wasserclustern

### Die Bildung von Wasserclustern in einem hydrophoben Lösungsmittel\*\*

Thorsten Köddermann, Frank Schulte,  
Markus Huelsekopf und Ralf Ludwig\*

Wasser ist für jede Form des Lebens von fundamentaler Bedeutung, es spielt in vielen biologischen und chemischen Prozessen eine wichtige Rolle.<sup>[1,2]</sup> Die Kenntnis von Struktur und Bindung in kleinen Wasserclustern ist der Schlüssel zum Verständnis der Eigenschaften von flüssigem Wasser und Eis.<sup>[3-5]</sup> Aus diesem Grund wurde theoretischen<sup>[6-11]</sup> und experimentellen<sup>[12-23]</sup> Untersuchungen kleiner Wasserassoziate beträchtliche Aufmerksamkeit gewidmet.

Moderne Laserspektroskopie-Methoden haben zu einer Fülle neuer Informationen über die Wechselwirkungsmechanismen zwischen Wassermolekülen geführt. Jüngste Experimente lieferten detaillierte Einblicke in die Struktur und die Dynamik kleiner Wassercluster.<sup>[12-23]</sup> Bis zum Pentamer treten die Cluster als nahezu planare Ringe auf,<sup>[14,18,19]</sup> mit mehr als fünf Molekülen sind dreidimensionale Käfigstrukturen energetisch bevorzugt.<sup>[17]</sup> Die energetische Reihenfolge der Hexamerisomere wird durch die Nullpunktsenergien der H-Brücken-gebundenen Cluster festgelegt.<sup>[9]</sup> Daher beobachtet man in der Gasphase ein Käfighexamer<sup>[17]</sup> und in flüssigem Helium ein annähernd planares Ringhexamer.<sup>[20]</sup> Welches Isomer vorliegt, wird durch die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Umgebung bestimmt.

[\*] Priv.-Doz. Dr. R. Ludwig, Dipl.-Chem. T. Köddermann,  
Dipl.-Chem. F. Schulte, Dipl.-Chem. M. Huelsekopf  
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

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Forschergruppe 436) und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und dem John von Neumann-Institut für Computing, Jülich, für Rechenzeit.

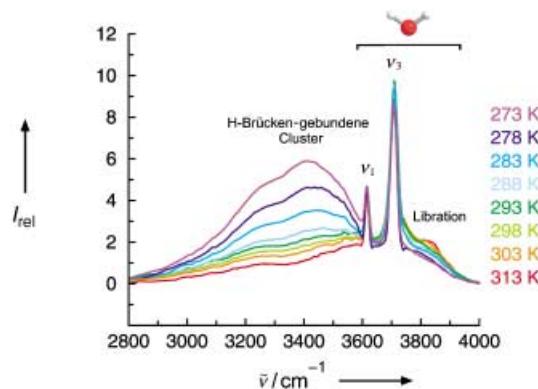


Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Die Wassercluster werden gewöhnlich bei tiefen Temperaturen mit raffinierten Apparaturen untersucht. Wir beschreiben hier, wie mithilfe einfacher FTIR-Spektroskopie die Bildung kleiner Wassercluster im hydrophoben Lösungsmittel  $\text{CCl}_4$  beobachtet werden kann. Unseres Wissens ist dies der erste Nachweis von Wasserclustern bei Raumtemperatur. Wir konnten nicht nur monomeres Wasser, sondern auch ein Dimer, ein ringförmiges Trimer, ein ringförmiges Tetramer sowie eine größere H-Brücken-gebundene Struktur nachweisen, von der wir annehmen, dass es sich um ein Käfighexamer handelt.

Die Bedeutung dieser Beobachtung kann am besten ermessen werden, wenn man bedenkt, dass solche Wassercluster bisher nur mit sehr aufwändigen Methoden detektiert werden konnten. Zudem wurde in der vorliegenden Arbeit die Bildung der Cluster in Abhängigkeit von der Temperatur beobachtet. Damit erhalten wir Informationen über die enthalpische und entropische Stabilität solcher Assoziate.

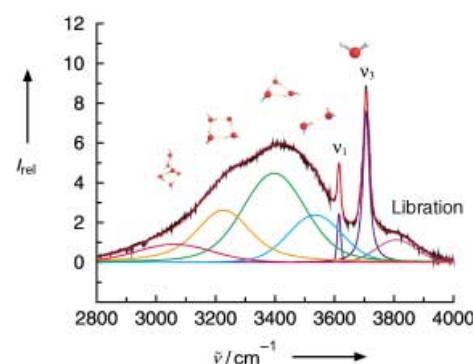
Die IR-Spektren für den Bereich der O-H-Streckschwingungen der Wassercluster in  $\text{CCl}_4$  sind in Abbildung 1 gezeigt.



**Abbildung 1.** IR-Spektren von Wasserclustern in  $\text{CCl}_4$  bei unterschiedlichen Temperaturen (Bereich der O-H-Streckschwingungen). Bei hohen Temperaturen dominieren  $\nu_1$  und  $\nu_3$  sowie der Librationsbeitrag (gehinderte Rotation durch Stoß mit Lösungsmittelmolekülen) von monomeren Wasser. Das Auftreten rotverschobener Banden bei tieferen Temperaturen zeigt die Bildung H-Brücken-gebundener Wassercluster an.

Lösungsmittelleffekte und hohe Temperaturen führen zu starken Überlappungen der Schwingungsbanden der Wassercluster und verschlechtern die Auflösung. Dennoch ermöglichen die strukturierten Banden und ihre charakteristische Temperaturabhängigkeit eine Zerlegung der Spektren in Voigt-Funktionen und damit eine Identifizierung kleiner Wassercluster. Bei der Auswertung der spektroskopischen Daten eines Systems, das einer kontinuierlichen Temperaturänderung unterworfen ist, müssen wir für die Zerlegung der Spektren keine Annahmen über die Zahl der Spezies oder die Bandenform machen. Die Spektren liefern schlüssige Informationen über die Zahl unterschiedlicher Wassercluster in  $\text{CCl}_4$  sowie Anhaltspunkte für die Clusterverteilung.

An alle Spektren konnte über den gesamten Temperaturbereich simultan ein fester Satz von Voigt-Funktionen angepasst werden. (siehe Hintergrundinformationen 1). Abbildung 2 zeigt die Zerlegung beispielhaft für das Spektrum bei



**Abbildung 2.** An das zerlegte IR-Spektrum von Wasser in  $\text{CCl}_4$  bei 273 K wurden sieben Voigt-Profilen angepasst. Die drei energiereichsten Banden werden  $\nu_1$ ,  $\nu_3$  und einem Librationsbeitrag des Wassermonomers zugeordnet.<sup>[24]</sup> Die vier rotverschobenen Banden ordnen wir einem H-Brücken-gebundenen Dimer, einem cyclischen Trimer und Tetramer sowie einem Käfighexamer zu (Tabelle 1).

273 K, der tiefsten Temperatur. An das Spektrum wurden sieben Voigt-Funktionen angepasst. Die drei Banden mit den höchsten Wellenzahlen können der symmetrischen und asymmetrischen O-H-Streckschwingung ( $\nu_1$ :  $\tilde{\nu} = 3616 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_3$ :  $\tilde{\nu} = 3707 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie einem Librationsbeitrag ( $\tilde{\nu} = 3808 \text{ cm}^{-1}$ ) des Monomers zugeordnet werden, der mit der  $\nu_3$ -Schwingungsmodus verknüpft ist. Diese Zuordnung ist bekannt aus Untersuchungen von Dantzen et al.<sup>[24]</sup> zu monomeren Wasser in  $\text{CCl}_4$ . Mit einer geeigneten Kombination aus Infrarot-Spektroskopie und Moleküldynamik(MD)-Simulationen konnten die Autoren zeigen, dass die Librationsbewegung der Wassermonomere im Wesentlichen durch Stöße mit Lösungsmittelmolekülen zustande kommt.<sup>[24]</sup> Vier weitere Voigt-Profilen in unserem Spektrum zeigen eine deutliche Rotverschiebung – ein Hinweis auf die Bildung von H-Brücken-gebundenen Wasserclustern. Wir ordnen diese Banden einem H-Brücken-gebundenen Dimer, einem cyclischen Trimer, einem cyclischen Tetramer und einem Käfighexamer zu (Tabelle 1).

Die Zuordnung der Wassercluster erfolgt durch einen Vergleich der gemessenen und berechneten Frequenzverschiebungen. Zunächst wurden die Schwingungsfrequenzen für Wassercluster bis zum Hexamer mit Dichtefunktional(DFT)-Rechnungen (B3LYP) sowie Störungsrechnung zweiter Ordnung nach Møller-Plesset (MP2) ermittelt. Die berechneten und gemessenen Rotverschiebungen relativ zu den gemittelten Werten für das Monomer nehmen kontinuierlich mit der Clustergröße zu (Abbildung 3). Die Frequenzen der Bandenmaxima aus den gemessenen und zerlegten Spektren stimmen für ein Dimer, ein cyclisches Trimer und ein cyclisches Tetramer ungefähr mit den Berechnungen überein. Die Existenz cyclischer Pentamere können wir nicht ganz ausschließen, da die berechneten Rotverschiebungen eines cyclischen Tetramers und eines cyclischen Pentamers nicht weit genug auseinanderliegen. Eine bessere Übereinstimmung war nicht zu erwarten, da die Frequenzen nur in harmonischer Näherung berechnet werden. Zudem finden unsere Messungen in Lösung statt.

Für alle Cluster sollten mehrere O-H-Schwingungsbanden auftreten; die jeweils intensivsten eines jeden Ringclus-

**Tabelle 1:** O-H-Streckschwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ ] von Wasserclustern ( $\text{H}_2\text{O}_n$ ) in der Gasphase, in flüssigen Heliumtropfen, festem Parawasserstoff ( $\text{PH}_2$ ) und  $\text{CCl}_4$ .

Gasphase	flüssiges Helium	festes $\text{PH}_2$	$\text{CCl}_4$ [f]	$\text{CCl}_4$ [g]	$\text{CCl}_4$ [h]	Zuordnung
3756 <sup>[a]</sup>	3754 <sup>[c]</sup>	3743	3709	3708	3706–3709	$\nu_3$
3657 <sup>[a]</sup>			3616	3616	3615–3616	$\nu_1$
3601 <sup>[a]</sup>	3597 <sup>[c,d]</sup>	3579 <sup>[e]</sup>		3553	3535–3587	$(\text{H}_2\text{O})_2$
3533 <sup>[a]</sup>	3532 <sup>[c]</sup>	3518 <sup>[e]</sup>		3409	3395–3433	$\text{cyc-}(\text{H}_2\text{O})_3$
	3528 <sup>[d]</sup>	3531 <sup>[e]</sup>				
3416 <sup>[a]</sup>	3394 <sup>[d]</sup>	3379 <sup>[e]</sup>		3229	3221–3254	$\text{cyc-}(\text{H}_2\text{O})_4$
3220 <sup>[b]</sup>	3229 <sup>[d]</sup>	3222 <sup>[e]</sup>		3046	3043–3074	$\text{Käfig-}(\text{H}_2\text{O})_6$

[a] Lit. [19]. [b] Lit. [21]. [c] Lit. [20]. [d] Lit. [18]. [e] Lit. [23]. [f] Lit. [24]. [g] Diese Arbeit: simultane Anpassung an die Spektren für alle Temperaturen. [h] Diese Arbeit: getrennte Anpassung an die Spektren für jede Temperatur.

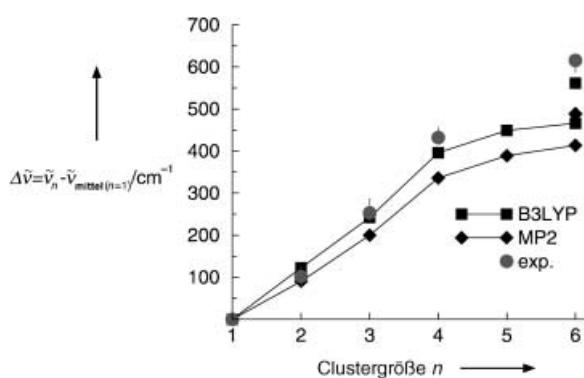
ters haben ähnliche Frequenzen und ergeben zusammen eine Bande von besonders hoher Intensität. Die Berechnungen zeigen, dass die O-H-Schwingungen der Cluster mit unterschiedlich gebundenen Molekülen deutlich geringere Intensitäten haben als die der Ringstrukturen. Die Bande mit der stärksten Rotverschiebung in unserem Spektrum konnte weder einem cyclischen Pentamer noch einem cyclischen Hexamer zugeordnet werden, die gemessene Rotverschiebung stimmt jedoch gut mit dem Mittelwert der berechneten Frequenz der beiden intensivsten Banden des Käfighexamers überein, das in der Gasphase charakterisiert wurde.<sup>[17]</sup>

Nach Abzug der Beiträge, die eindeutig dem Monomer zuzuordnen sind, ähnelt unser IR-Spektrum von Wasser in  $\text{CCl}_4$  dem Raman-Spektrum von reinem Wasser. In reinem Wasser wurde die breite Bande im Bereich der H-Brücken-gebundenen Strukturen als Überlagerung zweier Unterbändern für die Schwingungen „eisähnlicher“ und „flüssigkeitsähnlicher“ Strukturen interpretiert. Die energetisch höher liegende Bande bei etwa  $3450 \text{ cm}^{-1}$  wird der Schwingung von „flüssigkeitsähnlichem“ Wasser zugeordnet, wie es das so genannte „Walrafen-Pentamer“ skizziert,<sup>[25]</sup> in dem ein Wassermolekül tetraedrisch von vier Nachbarmolekülen umgeben ist. Eine solche Flüssigkeitsstruktur kann für sehr kleine Cluster bei geringer Wasserkonzentration in einem hydro-

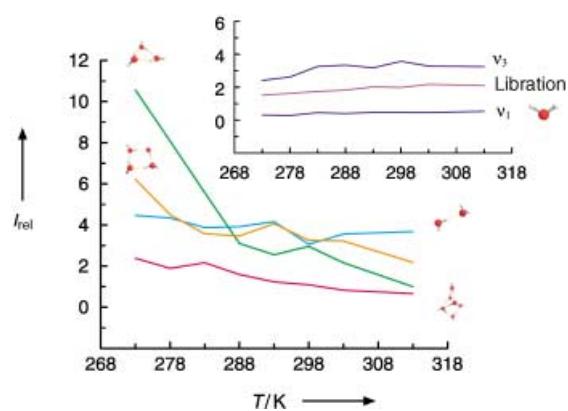
phoben Lösungsmittel wie  $\text{CCl}_4$  nicht erwartet werden, da hier alle Wassermoleküle versuchen, möglichst viele H-Brücken zu bilden.

Die Bande bei  $3200 \text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum wird mit einem tetraedrischen Netzwerk erklärt, bei dem – ähnlich wie in hexagonalem Eis – sämtliche Wassermoleküle in H-Brücken eingebaut sind.<sup>[26]</sup> In unserem System sind solche ausgedehnten Strukturen nicht zu erwarten. Dennoch ergeben sich für die größte beobachtbare Struktur, das Käfighexamer, vergleichbar stark rotverschobene Frequenzen. Dies kann damit erklärt werden, dass ein Käfighexamer eine dreidimensionale Struktur mit H-Brücken darstellt: Das Wassermolekül, dem die Schwingungen mit den niedrigsten Frequenzen zugeordnet werden, ist in ein tetraedrisches, eisähnliches Netzwerk eingebunden.

Zusätzlich zu unseren Simultan-anpassungen haben wir die Spektren für jede Temperatur getrennt zerlegt (siehe Hintergrundinformationen 2). Während die Monomerbeiträge leicht mit steigender Temperatur wachsen, nehmen die integralen Intensitäten der Banden für H-Brücken-gebundene Spezies charakteristisch ab (Abbildung 4). Offensichtlich zerfallen die größeren H-Brücken-gebundenen Cluster stufenweise in kleinere Spezies und schließlich in Mono-



**Abbildung 3.** B3LYP (■)- und MP2 (◆)-berechnete Rotverschiebungen der O-H-Streckschwingungen für das Wasserdimer und Ringcluster vom Trimer bis zum Hexamer; ● = gemessene Rotverschiebungen;  $v_{\text{mittel}(n=1)}$  = Mittelwert der symmetrischen und asymmetrischen O-H-Streckschwingung des Monomers. Die Frequenzen des Käfighexamers sind stärker rotverschoben als die der Ringstruktur.



**Abbildung 4.** Integrale Bandenintensitäten der O-H-Streckschwingungen der Wassercluster als Funktion der Temperatur. Die Monomerbeiträge ändern sich kaum (oben), die Intensität der Banden für H-Brücken-gebundene Cluster wird bei Temperaturerhöhung kleiner. Der Beitrag des cyclischen Trimmers (grün) nimmt wegen der ungünstigen, gewinkelten H-Brücken am stärksten ab.<sup>[25,26]</sup>

mere. Die stärkste Intensitätsänderung wird für die Struktur beobachtet, die wir dem cyclischen Trimer zuordnen. Dieses Temperaturverhalten kann mithilfe berechneter Bindungsenergien und Frequenzen der H-Brücken-gebundenen Cluster verstanden werden. Aus entropischen und enthalpischen Gründen sind verzerrte Geometrien mit deutlich gewinkelten H-Brücken stark benachteiligt. Solche Entropieeffekte sind besonders in kleinen Ringstrukturen von Bedeutung. Die H-Brücken im cyclischen Wassertrimer sind enthalpisch etwas günstiger als im Dimer, da die Ringkooperativität den Verlust durch die Verzerrung wettmacht; deshalb sollte die Temperaturbeständigkeit des Trimers durchaus mit derjenigen des Dimers konkurrieren können. Dennoch nimmt die Konzentration des Trimers deutlich stärker ab. Die Drehbewegung um die H-Brücken ist in größeren Ringstrukturen nahezu frei, im verzerrten Trimer jedoch gehindert; dies führt zu höheren Frequenzen und damit zu entropischer Benachteiligung (Hintergrundinformationen 3).<sup>[27,28]</sup> In Tabelle 2 sind die drei niedrigsten berechneten Frequenzen der Wassercluster aufgeführt.

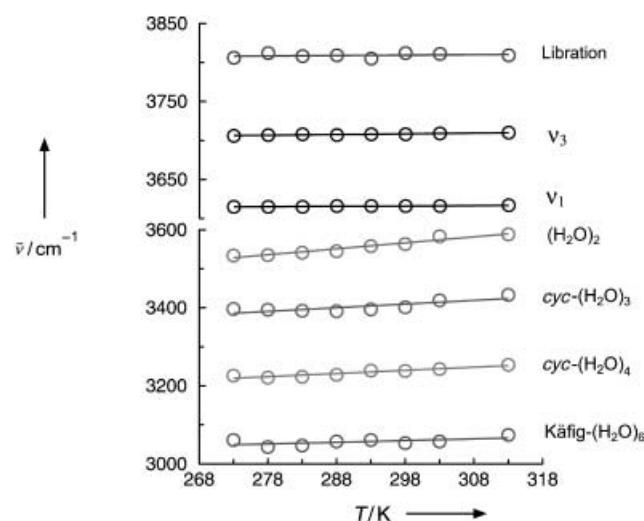
**Tabelle 2:** BSSE-korrigierte Bindungsenergien pro Molekül ( $\Delta E_b^{\text{corr}}$ ) und niedrigste Frequenzen der jeweiligen Wassercluster, berechnet auf B3LYP6-311++G\*\*- und MP2/6-311++G\*\*-Niveau.

Cluster	B3LYP		MP2	
	$\Delta E_b^{\text{corr}}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta E_b^{\text{corr}}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ]
$(\text{H}_2\text{O})_2$	-10.48	136.2	-9.32	135.2
		164.1		171.1
		171.7		176.5
<i>cyc</i> -( $\text{H}_2\text{O})_3$	-21.52	184.4	-18.91	177.5
		189.4		184.5
		198.5		198.3
<i>cyc</i> -( $\text{H}_2\text{O})_4$	-28.58	56.6	-24.60	52.2
		92.2		85.2
		212.3		202.9
<i>cyc</i> -( $\text{H}_2\text{O})_5$	-30.13	22.8	-25.86	21.7
		46.0		46.2
		71.9		71.5
<i>cyc</i> -( $\text{H}_2\text{O})_6$	-31.26	26.7	-26.88	32.3
		26.7		32.3
		52.7		53.2
Käfig-( $\text{H}_2\text{O})_6$	-30.44	22.76	-26.49	48.1
		46.00		56.6
		71.94		81.6

Wie findet das Clusterwachstum in  $\text{CCl}_4$  statt? Bei der höchsten Temperatur (313 K) ist das Monomer die dominierende Spezies. Wenn wir berücksichtigen, dass die Banden für H-Brücken-gebundene Cluster bis zu 100-mal intensiver sein können wie für das Wassermonomer, dann treten die Cluster nur in Spuren auf. Beim Abkühlen nimmt die Intensität der H-Brücken-gebundenen Cluster allmählich zu. Wir nehmen an, dass sich ein Monomer und ein Dimer zu einem cyclischen Trimer vereinigen; größere Cluster bilden sich entsprechend. Wenn ein weiteres Monomer auf ein cyclisches Trimer trifft, muss sich zunächst dessen Ring öffnen. In flüssigem Helium kann die Insertion eines Wassermoleküls in ein Ringtrimer nach einem Reaktionspfad mit niedriger Energiebarriere erfolgen. Buck und Mitarbeiter<sup>[29]</sup> haben gezeigt, dass in

flüssigem Helium kein weiteres Molekül in den cyclischen trimeren Methanolcluster eingefügt werden kann, da die Energie für das Aufbrechen der Ringstruktur fehlt. In unserer Untersuchung werden cyclische Trimere und Tetramere gebildet, größere Ringstrukturen können wir nicht detektieren. Hingegen finden wir eine erhebliche Absorption bei der Frequenz, die für die beiden intensivsten Banden des Käfighexamers berechnet wurde. Die Bildung eines Käfighexamers aus einem cyclischen Tetramer ist möglich: Da die zur Ringöffnung nötige Energie für das Einfügen eines Moleküls in das Ringtetramer fehlt, bildet sich stattdessen ein Käfighexamer, indem zwei Wassermoleküle ein Ringtetramer überbrücken.<sup>[17]</sup>

Werden die gemessenen Spektren einzeln zerlegt, so zeigen die einzelnen Frequenzen der H-Brücken-gebundenen Cluster wie erwartet eine leichte Temperaturabhängigkeit. (Abbildung 5, Tabelle 1). Während die Frequenzen für die asymmetrische und symmetrische Strettschwingung des Monomers sowie für den Librationsbeitrag konstant bleiben, nehmen die Frequenzen der H-Brücken-gebundenen Cluster



**Abbildung 5:** Temperaturabhängige Verschiebungen der Schwingungsbanden. Während die Frequenzen von Monomerschwingungen konstant bleiben (oben), werden die Frequenzen der Clusterbanden bei Temperaturabnahme weiter rotverschoben, da die H-Brücken stärker und die O-H-Bindungen schwächer werden.

mit zunehmender Temperatur ab. Abkühlung führt zu stabileren Clustern mit stärkeren H-Brücken und damit zu einer Rotverschiebung. Es ist interessant, dass die Temperaturabhängigkeit der Rotverschiebung mit zunehmender Clustergröße abnimmt. Natürlich tragen auch die Strettschwingungen der freien O-H-Bindungen der Cluster zur Verbreiterung der  $\nu_3$ -Bande der Monomere bei. Die Konzentration der H-Brücken-gebundenen Cluster ist allerdings so viel geringer als die der Monomere, dass die Strettschwingungen ihrer freien O-H-Gruppen Form und Frequenz der Monomerbanden nur wenig beeinflussen.

Die vorliegende Untersuchung legt eine Reihe von Experimenten nahe, die in Verbindung mit Berechnungen Einblick in den Bildung H-Brücken-gebundener Systeme in

Lösung liefern können. So könnte die Frage beantwortet werden, ob Ketten- oder Ringstrukturen bevorzugt sind. Auch die Bildung von Clustern mit unterschiedlicher Isotopensubstitution sollte wichtige Informationen beitragen können.

## Experimentelles

Hochreines Wasser wurde mit  $\text{CCl}_4$  (Aldrich, +99%) gemischt, das einige Tage über dem Molekularsieb getrocknet worden war. Um sicherzustellen, dass die Lösungen im Gleichgewicht sind, wurden die Messungen wiederholt, bis sich die Spektren nicht mehr änderten. Die Reproduzierbarkeit der Messungen weist darauf hin, dass die Lösungen mit Wasser gesättigt waren (Stoffmengenbruch bei ca. 298 K:  $8.4 \times 10^{-4}$ <sup>[30]</sup>).

Die IR-Spektren wurden mit einem Bruker-Vector-22-FTIR-Spektrometer aufgenommen. Temperaturabhängige Messungen wurden mit einer Temperatur-Messzelle der Firma L.O.T.-Oriel durchgeführt. Die Schichtdicke der Probe zwischen  $\text{CaF}_2$ -Fenstern betrug 1.0 mm. Der Probenraum wurde während der Datenaufnahme mit trockenem Stickstoff gespült. Die Temperaturen wurden mithilfe eines Kryostats C25P (Firma Hake) eingestellt und durch ein Thermoelement kontrolliert. Für jedes Spektrum wurden 256 Scans aufgenommen (Auflösung:  $1 \text{ cm}^{-1}$ ). Alle Spektren wurden durch Subtraktion entsprechender Lösungsmittelspektren korrigiert.

Die Spektren wurden nach der Methode von Levenberg-Marquardt<sup>[31]</sup> simultan oder getrennt in Voigt-Profile (Faltung aus Lorentz- und Gauß-Funktionen) zerlegt. Ein Voigt-Profil hat vier Parameter: Die Intensität, die Frequenz, die Halbwertsbreite der Lorentz-Kurve und die Halbwertsbreite der Gauß-Kurve, die normiert wird. Bei Zerlegung der Spektren in sieben Banden ergibt dies 28 Parameter, da die drei Beiträge des Monomers ( $v_1$ ,  $v_3$ , Vibrationsbeitrag) eindeutig zugeordnet werden können, verringert sich die Zahl kritischer Parameter auf 16. Weitere Informationen liefert die simultane Zerlegung der temperaturabhängigen Spektren. Trotz der verringerten Parameterzahl muss die Zerlegung nicht eindeutig sein. Daher haben wir unterschiedliche Konfigurationen ausprobiert, ohne aber die Fehlerquadratsumme minimieren zu können oder ein plausibles Temperaturverhalten für die integrierten Intensitäten zu finden. Wir weisen darauf hin, dass für eine simultane Zerlegung mindestens sieben Funktionen pro Spektrum benötigt werden und der Levenberg-Marquardt-Algorithmus fehlschlägt, sobald zu viele Funktionen eingesetzt werden.

Die Berechnungen wurden mit dem im Programm GAUSSIAN 98<sup>[32]</sup> implementierten B3LYP-Funktional und durch Störungsrechnung zweiter Ordnung nach Møller-Plesset durchgeführt (MP2; Basissatz: 6-311++G(d,p)). Die für Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE) korrigierten Bindungsenergien und die drei niedrigsten Schwingungsfrequenzen der Wassercluster sind in Tabelle 2 angegeben (siehe auch Hintergrundinformationen 3). Uns ist bewusst, dass in der Literatur bereits zahlreiche Berechnungen von Wasserclustern vorliegen.<sup>[6–11]</sup> Um einen Vergleich der Wassercluster zu ermöglichen, haben wir alle Strukturen auf dem gleichen theoretischen Niveau berechnet.

Eingegangen am 18. März 2003,  
veränderte Fassung am 30. April 2003 [Z51438]

**Stichwörter:** Clusterverbindungen · IR-Spektroskopie · Wasserchemie · Wasserstoffbrücken

- [3] U. Buck, F. Huisken, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3863–3890.
- [4] F. N. Keutsch, R. Saykally, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 10533–10540.
- [5] R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1856–1876; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1808–1827.
- [6] S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7523–7534.
- [7] S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4505–4517.
- [8] S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 8821–8824.
- [9] J. Kim, K. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5886–5895.
- [10] J. Kim, D. Majumbar, H. M. Lee, K. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9128–9134.
- [11] K. Kim, K. D. Jordan, T. S. Zwier, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11568–11569.
- [12] N. Pugliano, R. J. Saykally, *Science* **1992**, *257*, 1937–1940.
- [13] J. D. Cruzan, L. B. Braly, K. Liu, M. G. Brown, J. G. Loeser, R. J. Saykally, *Science* **1996**, *271*, 59–62.
- [14] K. Liu, M. G. Brown, J. D. Cruzan, R. J. Saykally, *Science* **1996**, *271*, 62–64.
- [15] K. Lui, J. D. Cruzan, R. J. Saykally, *Science* **1996**, *271*, 929–933.
- [16] J. K. Gregory, D. C. Clary, K. Liu, M. G. Brown, R. J. Saykally, *Science* **1997**, *275*, 814–817.
- [17] K. Liu, M. G. Brown, C. Carter, R. J. Saykally, J. K. Gregory, D. C. Clary, *Nature* **1996**, *381*, 501–503.
- [18] K. Nauta, R. E. Miller, *Science* **2000**, *287*, 293–295.
- [19] F. Huisken, M. Kaloudis, A. Kulcke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 17–25.
- [20] R. Fröchtenicht, M. Kaloudis, M. Koch, F. Huisken, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6128–6140.
- [21] J. B. Paul, C. P. Collier, R. J. Saykally, J. J. Scherer, A. O. O'Keefe, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5211–5214.
- [22] J. B. Paul, R. A. Provencal, C. Chapo, K. Roth, R. Casaeas, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 2972–2974.
- [23] M. E. Fajardo, S. Tam, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 6807–6810.
- [24] Y. Danten, T. Tassaing, M. Besnard, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9415–9427.
- [25] G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 114–126.
- [26] D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press, New York, **1969**.
- [27] F. Weinhold, *THEOCHEM* **1997**, *399*, 181–197.
- [28] F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 367–372; F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 373–384.
- [29] M. Behrens, R. Fröchtenicht, M. Hartmann, J.-G. Siebers, U. Buck, F. C. Hagemeyer, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2436–2443.
- [30] S. Goldman, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1668–1680; S. Goldman, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2975–2979.
- [31] *Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing*, 2nd ed. (Hrsg.: W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery), Cambridge University Press, Cambridge, **1994**.
- [32] Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.

- [1] *Water—A Comprehensive Treatise*, Vol. 1–7 (Hrsg.: F. Franks), Plenum, New York, **1972–1982**.
- [2] F. H. Stillinger, *Science* **1980**, *209*, 451–457.