

Wasserstruktur

Berechnung clathratähnlicher Wassercluster einschließlich eines Wasser-Buckminsterfullerens^{}**

*Ralf Ludwig** und *Andreas Appelhagen**

Die Vorstellung von Strukturen vom Buckminsterfulleren-Typ ist tief in der Chemie der Wassercluster verwurzelt.^[1] Während die Kohlenstoff-Buckminsterfullerene experimentell gut charakterisiert sind, spielen die Bucky-Wassercluster zumeist nur in theoretischen Untersuchungen des reinen

[*] Prof. Dr. R. Ludwig
Universität Rostock
Institut für Chemie
Abt. Physikalische Chemie
Dr.-Lorenz-Weg 1, 18051 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-498-6524
E-mail: ralf.ludwig@chemie.uni-rostock.de
Dipl.-Chem. A. Appelhagen
Universität Dortmund
Fachbereich Chemie
Physikalische Chemie 2a
Otto-Hahn-Straße 6, 44221 Dortmund (Deutschland)
Fax: (+49) 231-755-3937
E-mail: app@pc2a.chemie.uni-dortmund.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-Forschergruppe 436) und dem Land Mecklenburg-Vorpommern (Hochschulwissenschaftsprogramm) unterstützt. Wir danken dem John von Neumann-Institut für Computing, Jülich, für die großzügig zur Verfügung gestellte Rechenzeit.



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

Wassers eine Rolle. Fullerenähnliche Topologien zeichnen sich durch pentagonale und hexagonale Strukturmotive aus, die dreifach so über Ecken verknüpft sind, dass ein konvexes Polyeder entsteht. Aus exakt 12 pentagonalen sowie n_{hex} hexagonalen Elementen wird dabei ein Polyeder mit $2n_{\text{hex}} + 20$ Ecken. Während pentagonale und hexagonale Elemente bekannte Strukturmotive der kristallinen Eisformen sind,^[2] finden sich intakte Bucky-Wassercluster in bestimmten Clathrathydraten wieder, z. B. das Dodekaeder (H_2O)₂₀ ($n_{\text{hex}} = 0$) und das Tetrakaidekaeder (H_2O)₂₄ ($n_{\text{hex}} = 2$) in Chlorhydraten.^[3]

Heute gehören die Gashydrate zu den populärsten Clathratstrukturen. Diese nichtstöchiometrischen kristallinen Verbindungen werden auf dem Meeresgrund sowie in Gasleitungen, Permafrostregionen,^[4,5] Eiskernen,^[6] Felseinschlüssen,^[7] Kometen und einigen Planeten^[8] gefunden. Drei Typen von Gashydraten sind bekannt: die beiden kubischen Strukturen I und II^[9] sowie eine hexagonale Struktur H.^[10] Der Typ I besteht aus pentagonalen Dodekaedern (H_2O)₂₀ und Tetrakaidekaedern (H_2O)₂₄. Hydrate vom Typ II setzen sich aus Hexakaidekaedern (H_2O)₂₈ und pentagonalen Dodekaedern (H_2O)₂₀ zusammen. Der ikosaedrische Cluster (H_2O)₃₆ ist der größte Käfig des Strukturtyps H.

Ende der neunziger Jahre erweiterten wir ein quantenstatistisches Modell für flüssiges Wasser um eisähnliche Cluster. Dazu gehörten tetraedrische und fullerenähnliche Cluster aus bis zu 26 Wassermolekülen.^[11] Das energetisch günstige Tetrakaidekaeder (H_2O)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 Tripelpunkt. Wir haben ihre strukturelle Zusammensetzung und ihre makroskopischen Eigenschaften als „Bucky-Eisphase“ charakterisiert. 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 5 % zu niedrig), zeigt es qualitativ die thermodynamischen Eigenschaften eines wahren Eisgitters. Dies legt eine bedeutende Rolle der voluminösen Wassercluster im Bereich des Flüssig-fest-Phasenübergangs nahe. Aus diesem Grund sind Struktur und Stabilität solcher Wassercluster von entscheidender Bedeutung für das Studium von Clathrathydraten und Hydratationsvorgängen.

Wir stellen hier die Ergebnisse unserer Untersuchung der Eigenschaften noch größerer Wassercluster mit bis zu sechzig Molekülen vor und beantworten einige Schlüsselfragen: Welche der berechneten Wassercluster sind Minimumstrukturen? Wie wichtig sind kooperative Effekte mit zunehmender Clustergröße? Können hydrophobe Gastmoleküle die Strukturbildung unterstützen? Sind größere Strukturen als die bisher bekannten Clathrathydratkäfige energetisch möglich?

Die berechneten Bucky-Cluster enthalten zwischen 20 und 60 Wassermoleküle (Abbildung 1); es handelt sich um das Dodekaeder (H_2O)₂₀ ($n_{\text{hex}} = 0$), das Tetrakaidekaeder (H_2O)₂₄ ($n_{\text{hex}} = 2$), das Hexakaidekaeder (H_2O)₂₈ ($n_{\text{hex}} = 4$), das Ikosaeder (H_2O)₃₆ ($n_{\text{hex}} = 8$) und das abgeschnittene Ikosaeder (H_2O)₆₀ ($n_{\text{hex}} = 20$). Sämtliche Cluster, außer dem größten Cluster (H_2O)₆₀, der als Buckminsterfulleren des

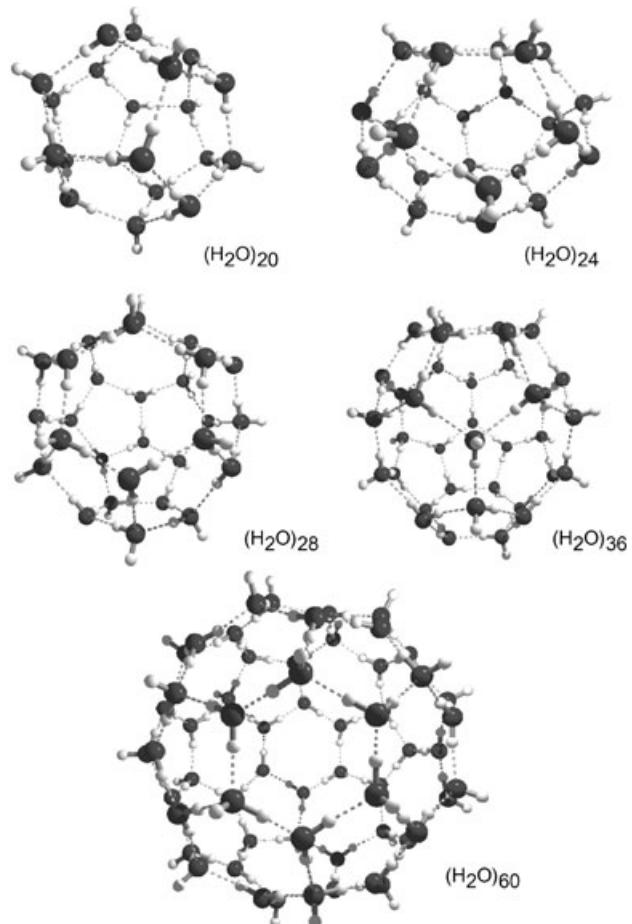


Abbildung 1. Quantenmechanisch berechnete Bucky-Wassercluster.

Wassers bezeichnet werden kann, sind als Strukturelemente von Gashydraten bekannt. Die von Ermer und Eling^[12] vor einiger Zeit vorgeschlagene (H_2O)₆₀-Struktur bildet das Wasseranalogon zum berühmten C₆₀. Auf jeder der sechzig Ecken befindet sich ein Sauerstoffatom. Die Kanten werden durch H-Brücken zwischen den Sauerstoff- und Wasserstoffatomen gebildet. Wie in allen Clathrathydrat-Strukturen sind drei Viertel der OH-Bindungen in das H-Brücken-Netzwerk eingebunden, und ein Viertel zeigt aus der Käfigstruktur heraus. Nach unserem Wissen sind die hier vorgestellten Berechnungen die ersten Hartree-Fock(HF)- und Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen für ein Wasser-Buckminsterfulleren. Vergleichbare Berechnungen wurden von Bai et al. für quasi-eindimensionale pentagonale und hexagonale Eis-Nanoröhren (H_2O)₃₀, (H_2O)₆₀ und (H_2O)₁₂₀ durchgeführt.^[13]

Die verwandten Wasserstrukturen (H_2O)₄₀, (H_2O)₈₀ und (H_2O)₁₀₀ wurden experimentell in mikroporösen Netzwerken oder supramolekularen Verbindungen gefunden.^[14,15] Diese Käfigstrukturen weisen jedoch eine andere Zahl an Ecken und Kanten auf als unsere kohlenstoffanalogen Wassercluster. Zusätzliche Wechselwirkungen mit nanostrukturierten Kavitäten führen zu Strukturmotiven wie Trimeren, die in reinen Wasserkäfigen nicht vorkommen.

Die Berechnungen wurden mit den im Programm Gaussian 98^[16] implementierten Ab-initio- und Dichtefunktionalmethoden durchgeführt. Die Geometrien der Cluster wurden auf dem HF- und dem B3LYP-Niveau mit verschiedenen Basissätzen optimiert. Für Vergleichszwecke wurden auch das Ringpentamer ($n=5$) und das Ringhexamer ($n=6$) des Wassers berechnet. Die mit B3LYP/6-311G** berechneten Bindungsenergien und Geometrien sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Basis-Set-Superposition-Error(BSSE)-korrigierte Bindungsenergien pro Monomer, mittlere Abstände $R(O-O)$ und $R(O-H)$ sowie Winkel $\alpha(O-H-O)$ für sämtliche optimierten Wassercluster. Alle Berechnungen wurden auf dem B3LYP/6-311G**-Niveau durchgeführt.

Cluster	E/n [kJ mol ⁻¹]	$R(O-O)$ [pm]	$R(O-H)$ [pm]	$\alpha(O-H-O)$ [°]
(H ₂ O) ₅	31.19	269.46 ± 0.45	98.79 ± 0.02	3.19 ± 0.76
(H ₂ O) ₆	32.40	268.41 ± 0.02	98.78 ± 0.00	3.07 ± 0.03
(H ₂ O) ₂₀	40.86	274.27 ± 9.94	98.64 ± 1.55	2.31 ± 1.39
(H ₂ O) ₂₄	42.11	273.13 ± 9.55	98.73 ± 1.55	2.02 ± 1.04
(H ₂ O) ₂₈	41.11	273.90 ± 9.39	98.62 ± 0.15	3.83 ± 2.61
(H ₂ O) ₃₆	41.52	273.52 ± 9.34	98.63 ± 1.48	3.93 ± 2.68
(H ₂ O) ₆₀	41.73	273.14 ± 8.87	98.60 ± 1.39	5.42 ± 2.81

ben. Die B3LYP-Energien und -Geometrien werden als Funktion des Basissatzes in den Abbildungen 2 und 3 gezeigt. Sämtliche berechneten Eigenschaften sind in den Hinter-

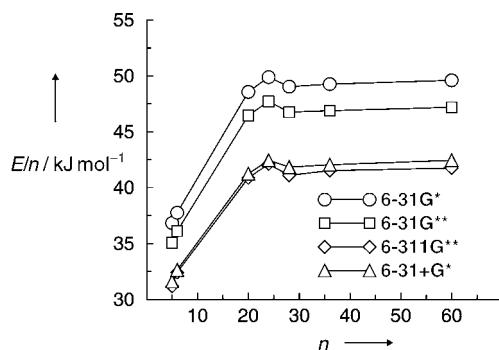


Abbildung 2: BSSE-korrigierte Bindungsenergien pro Monomer in den Clustern (H₂O)_n, E/n , berechnet auf dem B3LYP-Niveau für vier Basissätze.

grundinformationen aufgelistet. Der starke Anstieg der Energie pro Monomer von den einfachen cyclischen hin zu den Buckyball-Strukturen kann in erster Linie mit der wachsenden Zahl an H-Brücken erklärt werden. Während in den Ringclustern jedes Monomer nur zwei statt der vier möglichen H-Brücken bildet, hat in den Buckybällen jedes Wassermolekül drei über H-Brücken gebundene Nachbarn.

Die Energie pro H-Brücke hingegen ist bei den Ringstrukturen größer. Die wenig gespannte, nahezu lineare O-H-O-Anordnung erlaubt eine starke Delokalisierung der Ladung und führt zu einer kooperativen Verstärkung der H-Brücken. Der Bildung von Strukturen mit Dreifachkoordination steht eine Verringerung der mittleren H-Brückenbindungsenergie und ein Verlust an Schwingungsentropie entgegen.^[17,18] Ein Vergleich der Clathratstrukturen mit Dreifachkoordination zeigt, dass die Energie pro Monomer von (H₂O)₂₀ nach (H₂O)₆₀ leicht ansteigt. (H₂O)₂₄ bildet allerdings eine Ausnahme; es ist außergewöhnlich stabil. Dieses energetische Verhalten spiegelt sich in den B3LYP-Clustergeometrien (Abbildung 3) deutlich wider. So liefern die Ring-

strukturen die kürzesten intermolekularen Abstände $R(O-O)$ und die längsten intramolekularen Bindungen $R(O-H)$. Bei den Käfigstrukturen nimmt $R(O-O)$ infolge kooperativer Verstärkung und zunehmender H-Brückenstärke mit wachsender Clustergröße leicht ab. Wiederum unterstreicht (H₂O)₂₄ seine Sonderstellung: Es hat den kürzesten intermolekularen Abstand $R(O-O)$, die längste Bindung $R(O-H)$ und den kleinsten H-Brückenwinkel $\alpha(O-H-O)$ aller Käfigstrukturen (Abbildung 3). Offensichtlich scheint die Kooperativität in Clathratstrukturen bereits bei einem Tetrakaidekaeder maximal zu sein. Die H-Brücken im (H₂O)₂₄-Cluster sind weniger gewinkelt als in den meisten anderen Wasserclustern.

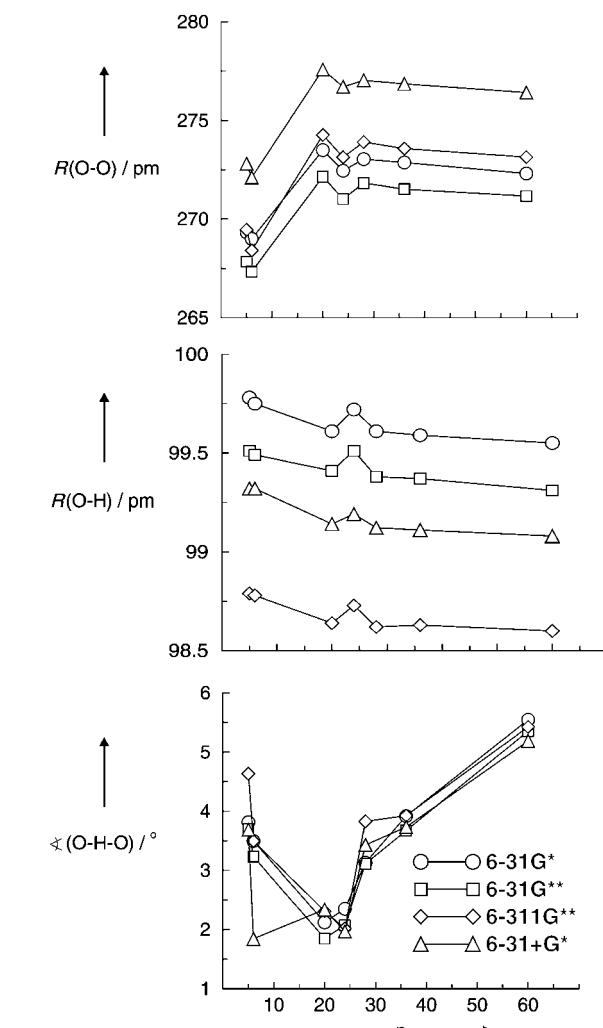


Abbildung 3: Optimierte mittlere Abstände $R(O-O)$ und $R(O-H)$ und Winkel $\alpha(O-H-O)$ für sämtliche Wassercluster, berechnet auf dem B3LYP-Niveau für vier Basissätze.

strukturen die kürzesten intermolekularen Abstände $R(O-O)$ und die längsten intramolekularen Bindungen $R(O-H)$. Bei den Käfigstrukturen nimmt $R(O-O)$ infolge kooperativer Verstärkung und zunehmender H-Brückenstärke mit wachsender Clustergröße leicht ab. Wiederum unterstreicht (H₂O)₂₄ seine Sonderstellung: Es hat den kürzesten intermolekularen Abstand $R(O-O)$, die längste Bindung $R(O-H)$ und den kleinsten H-Brückenwinkel $\alpha(O-H-O)$ aller Käfigstrukturen (Abbildung 3). Offensichtlich scheint die Kooperativität in Clathratstrukturen bereits bei einem Tetrakaidekaeder maximal zu sein. Die H-Brücken im (H₂O)₂₄-Cluster sind weniger gewinkelt als in den meisten anderen Wasserclustern.

Das überraschende Ergebnis ist jedoch, dass ein Buckminsterfullerone des Wassers, (H₂O)₆₀, energetisch mit den

kleineren Clathratstrukturen konkurrieren kann. Es stellt eine wahre Minimumstruktur auf der Energiehyperfläche dar, was durch eine Frequenzrechnung bestätigt wurde.

Die Bucky-Wassercluster konnten bis zu $(\text{H}_2\text{O})_{36}$ ohne Schwierigkeiten berechnet werden. Dies ist genau die Größe, bis zu der Wasserkäfige in Clathrathydraten vorkommen. Größere Cluster wie $(\text{H}_2\text{O})_{40}$, $(\text{H}_2\text{O})_{50}$ und $(\text{H}_2\text{O})_{60}$ neigen zum Kollaps. Das ist nicht verwunderlich, denn Wasser bevorzugt eine tetraedrische Koordination, wie aus Untersuchungen von $\text{E}_h^{[19]}$ und flüssigem Wasser^[20] bekannt ist. Der Kollaps hat zur Folge, dass einige Wassermoleküle vier statt drei H-Brücken bilden. Dadurch wird der H-Brückenbeitrag pro Monomer erhöht. Die Bildung des Wasser-Buckminsterfullerens kann durch ein hydrophobes Gastmolekül unterstützt werden. Dieses wirkt wie eine in einen Ball eingebrachte Blase und verhindert den Kollaps der Wirtstruktur. Hier wird die Natur nachvollzogen, in der kleine hydrophobe Gastmoleküle wie Methan für die Bildung der $(\text{H}_2\text{O})_{20}^-$, $(\text{H}_2\text{O})_{24}^-$, $(\text{H}_2\text{O})_{28}^-$ und $(\text{H}_2\text{O})_{36}^-$ -Käfige in den Gashydraten bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken benötigt werden. Die Wahl des Gastmoleküls wird durch die Größe der Wasserstruktur bestimmt. Adamantan wäre ausreichend groß, um $(\text{H}_2\text{O})_{36}$ zu unterstützen, aber zu klein, um Käfige wie $(\text{H}_2\text{O})_{40}$, $(\text{H}_2\text{O})_{50}$ und $(\text{H}_2\text{O})_{60}$ zu stärken. Für das Wasser-Buckminsterfulleren sind beispielsweise das Tetra(*tert*-butyl)phosphonium-Ion oder das Kohlenstoffanalagon C_{60} mögliche Gastmoleküle. Im Prinzip sind beide Teilchen groß genug, um den voluminösen Wasserkäfig zu stabilisieren. In erster Linie suchten wir die Gastmoleküle nach ihrer Größe und Form aus. Ihre Stabilität und Löslichkeit in Wasser spielte zunächst keine Rolle. Allerdings weiß man, dass das Tetra(*tert*-butyl)phosphonium-Ion auch in wässriger Lösung vorliegen kann und selbst C_{60} in Wasser löslich ist. Mithilfe von Ultraschall kann letzteres aus einem organischen Lösungsmittel ohne Stabilisator oder chemische Modifikation in Wasser ($> 2 \text{ mm}$)^[21] dispergiert werden.^[22] Für keines der Gastmoleküle ist bekannt, wie es hydratisiert wird.

Nur wenn C_{60} als Gastmolekül eingesetzt wird, bleibt das Wasser-Buckminsterfulleren während des Optimierungsvorgangs stabil und behält seine Form (Abbildung 4). Die geringere Größe und insbesondere die leicht positiv geladene Oberfläche des Tetra(*tert*-butyl)phosphonium-Ions führen zu starken Verzerrungen der $(\text{H}_2\text{O})_{60}$ -Struktur. Die pentameren und hexameren Ringmotive bleiben zwar erhalten, doch

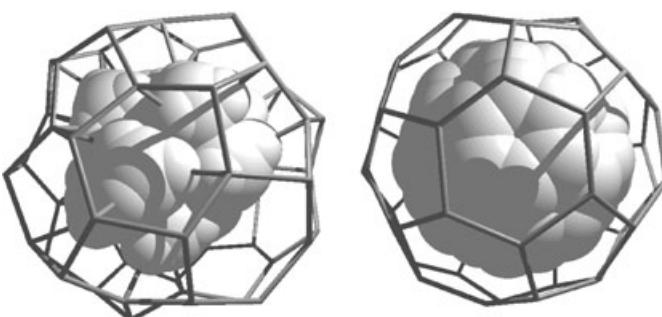


Abbildung 4. Optimierte Strukturen von Tetra(*tert*-butyl)phosphonium@ $(\text{H}_2\text{O})_{60}$ (links) und $\text{C}_{60}@\text{(H}_2\text{O})_{60}$ (rechts).

aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen den Wasser-Sauerstoffatomen und dem Kation schrumpft der Bucky-Wassercluster; die Wechselwirkungsenergie beträgt 243 (HF/6-31G*) oder 289 kJ mol^{-1} (B3LYP/6-31G*). Die Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und C_{60} ist deutlich geringer: zwischen 50 (HF/6-31G) und 71 kJ mol^{-1} (B3LYP/6-31G*); sie beträgt somit nur 20 % der Wechselwirkung in Tetra(*tert*-butyl)phosphonium@ $(\text{H}_2\text{O})_{60}$. Zum Vergleich: Die Dispersionsenergie in einem $\text{CH}_4@\text{(H}_2\text{O})_{20}$ -Cluster ist 29 kJ mol^{-1} (MP2/6-31G*/HF/6-31G*).^[23]

In der Literatur wird über eine Wechselwirkung zwischen den Wasserprotonen und dem π -System von C_{60} berichtet.^[20] In kleinen Wasserkäfigen, die Gastmoleküle mit signifikantem Dipolmoment (z.B. THF) einschließen, zeigen die Wasserprotonen nicht mehr vom Käfig weg, sondern in ihn hinein. Dieses Verhalten wird bei einer starken hydrophoben Wechselwirkung nicht gefunden. Damit in Einklang sind Moleküldynamik(MD)-Simulationen von C_{60} in Wasser,^[24,25] nach denen die Wassermoleküle ungefähr 3.2 Å vom C_{60} -Molekül entfernt sind und mit ihrer Molekülebene tangential zu dessen Oberfläche liegen. Zudem konnten die Autoren zeigen, dass die Wasserumgebung keinen Einfluss auf die Atmungsmoden von C_{60} hat. Offensichtlich besteht keine signifikante Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und C_{60} .

Unsere Berechnungen ergaben die typische bevorzugte Orientierung von Hydratwasser an unpolaren Teilchen. Ein in Wasser gelöstes Molekül bewirkt eine Umstrukturierung des H-Brückennetzwerks. Das Wasser muss Platz schaffen für den Gast und versucht zugleich, sein H-Brückennetzwerk um das unpolare Molekül herum zu stärken. Dies gelingt am besten in einer gespreizten Form.^[20] Um eine möglichst große Zahl an H-Brücken zu erhalten, schmiegt sich das Wassermolekül mit drei seiner Tetraederrichtungen tangential an die Oberfläche des besetzten Raumes. Dabei wird die Zahl der H-Brücken von idealerweise vier in der kondensierten Phase auf drei im Bucky-Wassercluster herabgesetzt, was mit den aus der MD-Simulation erhaltenen Zahlen von 3.79 und 2.75 gut übereinstimmt.^[24,25] Diese Übereinstimmung sollte einerseits wegen der bei der Simulation eingesetzten einfachen Kraftfelder nicht überbewertet werden, ist andererseits aber doch signifikant, weil in der Simulation entropische Effekte berücksichtigt sind.

Anders als in der Literatur diskutiert, glauben wir nicht, dass die negative Oberflächenladung von in Wasser dispergiertem C_{60} von adsorbierten Hydroxidionen herröhrt. Vielmehr legen unsere Berechnungen nahe, dass ein Ladungstransfer zwischen den Wasser-Sauerstoffatomen und C_{60} ein Grund für die negativ geladene C_{60} -Oberfläche sein könnte. Fullerene sind starke Elektronenacceptoren.^[26] Für einen γ -Cyclodextrin- C_{60} -Komplex berichteten Yoshida et al.^[27] über einen Ladungstransfer zwischen C_{60} und γ -Cyclodextrin, bei dem die Ether- und Alkohol-Sauerstoffatome als Elektronendonoren fungieren. Ähnliches ergeben unsere Berechnungen. In der $\text{C}_{60}@\text{(H}_2\text{O})_{60}$ -Struktur (Abbildung 5) ist das Fullerene leicht negativ geladen (0.54 e für HF/6-31G* und 0.21 e für B3LYP/6-31G*).

In quantenmechanischen Berechnungen erwies sich das reine Wasser-Buckminsterfulleren $(\text{H}_2\text{O})_{60}$ als Minimum-

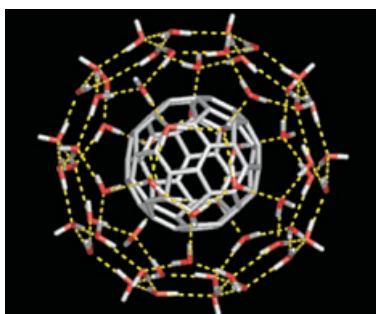


Abbildung 5. Vollständig optimierte $C_{60} @ (H_2O)_{60}$ -Struktur.

struktur. Das große Volumen und der entropische Nachteil des Wasserkäfigs werden durch kooperativ erhöhte Bindungsenergien kompensiert. Der Bucky-Wassercluster kann durch Einfügen eines hydrophoben Gastmoleküls weiter stabilisiert werden. Dabei kann man es sich als ideale Hydrathülle eines großen hydrophoben Moleküls wie C_{60} vorstellen.

Methoden

Die quantenmechanischen Berechnungen wurden auf dem Restricted-Hartree-Fock(RHF)- und dem Dichtefunktional-Niveau B3LYP mithilfe des Programm pakets Gaussian 98^[16] durchgeführt. Die eingesetzten Basissätze waren 3-21G, 6-31G*, 6-31G**, 6-311G*** und 6-31+G*. Die Bestimmung der lokalen Minima der großen Wassercluster war sehr aufwändig; sie erforderte einige Hundert Optimierungsschritte. Die BSSE-korrigierten Bindungsenergien pro Monomer und die Geometrien der Wassercluster sind vollständig in den Hintergrundinformationen enthalten. Teilweise sind sie in Tabelle 1 aufgelistet und in den Abbildungen 2 und 3 gezeigt. Frequenzen und Nullpunktsenergien konnten wegen beschränkter Rechnerausstattung nur auf dem RHF/3-21G-Niveau berechnet werden.

Uns ist bewusst, dass die Wassercluster $(H_2O)_{20}$, $(H_2O)_{24}$ und $(H_2O)_{28}$ schon früher berechnet wurden, und zwar auf dem HF-Niveau mit den Basissätzen 3-21G,^[28] 6-31G*,^[23,29] 6-31+G*^[30] und 6-31G**.^[31] Auch Korrelationseffekte wurden bereits untersucht, und zwar für das Dodekaeder $(H_2O)_{20}$ und das Tetraakaidekaeder $(H_2O)_{24}$ in drei dichtefunktionaltheoretischen Arbeiten (B3LYP/cc-pVQZ,^[32] B3LYP/6-31++G**^[33] und Ab-initio-MD-Simulation^[34]). Unsere hier vorgestellten Untersuchungen erfassen jedoch auch deutlich größere Wassercluster, und wir haben sämtliche Strukturen durchgängig auf dem HF- und dem B3LYP-Niveau berechnet. Untersuchungen auf demselben Theorieniveau sind die Voraussetzung für einen sinnvollen Vergleich sämtlicher Wassercluster, einschließlich $(H_2O)_{60}$.

Eingegangen am 7. Juni 2004,
veränderte Fassung am 18. Oktober 2004
Online veröffentlicht am 23. Dezember 2004

Stichwörter: Clathrathydrate · Dichtefunktionalrechnungen · Wassercluster · Wasserstoffbrücken

- [1] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, 1997, Kap. 8, 9.
- [2] Lit. [1], S. 143. Pentagonale Strukturelemente finden sich in Eis III, V, IX. Eis V ähnelt am meisten den hier untersuchten Hydratstrukturen.

- [3] L. Pauling, R. E. Marsh, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1952**, 49, 112–118; Lit. [1], Kap. 9.
- [4] R. K. McMullan, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 2725–2732; F. Hollander, G. A. Jeffrey, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 4699–4705.
- [5] J. M. Brooks, H. B. Cos, W. R. Bryant, M. C. Kennicut, R. G. Mann, T. S. McDonald, *Org. Geochem.* **1986**, 20, 221–234.
- [6] T. Hondoh, H. Anzail, A. Goto, S. Mae, A. Higashi, C. C. Langway, Jr., *J. Inclusion Phenom.* **1990**, 8, 17–24.
- [7] J. C. Seitz, J. D. Pasteris, B. Wopenka, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1987**, 51, 1651–1664.
- [8] J. I. Lunine, D. J. Stevenson, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **1985**, 58, 493–531.
- [9] J. A. Ripmeester, J. S. Tse, C. I. Ratcliffe, B. M. Powell, *Nature* **1987**, 325, 135–136.
- [10] D. W. Davidson, S. K. Garg, S. R. Gough, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, J. S. Tse, W. F. Lawson, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1986**, 50, 619–623.
- [11] R. Ludwig, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 508–515.
- [12] O. Ermer, A. Eling, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, 925–944.
- [13] J. Bai, C.-R. Su, R. D. Parra, X. C. Zang, H. Tanaka, K. Koya, J.-M. Li, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 3913–3916.
- [14] A. Müller, E. Kricke Meyer, H. Bögge, M. Schmidtmann, B. Botar, M. O. Talismanova, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2085–2090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2131–2136.
- [15] A. Müller, M. Henry, C. R. Chim. **2003**, 6, 1201–1208.
- [16] Gaussian98 (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..
- [17] F. Weinhold, *J. Mol. Struct.* **1997**, 398–399, 181–197.
- [18] F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 367–372; F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 373–384.
- [19] D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Oxford University Press, New York, 1969.
- [20] F. H. Stillinger, *Science* **1980**, 209, 451–457.
- [21] G. V. Andrievsky, V. K. Klochkov, A. Bordyn, G. I. Dovbeshko, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 364, 8–17.
- [22] G. V. Andrievsky, V. K. Klochkov, E. L. Karyakina, N. O. Mcchedlov-Petrosyan, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 300, 392–396.
- [23] A. Khan, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 11884–11889.
- [24] E. M. Kotsalis, R. L. Jaffe, J. H. Walther, T. Werder, P. Koumoutsakos (Center for Turbulence Research), *Ann. Res. Briefs* **2001**, 283–291.
- [25] J. H. Walther, T. Halicioglu, R. Jaffe, P. Koumoutsakos, *J. Chem. Phys. B* **2001**, 105, 9980–9987.
- [26] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996.
- [27] Z. Yoshida, H. Takekuma, S. Takekuma, Y. Matsubara, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1658–1660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1597–1599.
- [28] I. Ida, K. Endo, *J. Comput. Chem.* **2002**, 23, 1071–1075.
- [29] A. Khan, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 7429–7434.
- [30] R. V. Bolosludov, Y. Kawazoa, V. R. Bolosludov, F. A. Kuznetsov in *Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates*, Yokohama, 2002, S. 683.

- [31] S. Maheshwary, N. Patel, N. Sathymurthy, A. D. Kulkarni, S. R. Gadre, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10525–10537.
- [32] J. L. Kuo, C. V. Ciobanu, L. Ojamämae, I. Shavitt, S. J. Singer, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3583–3588.
- [33] K. Laasonen, M. L. Klein, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10079–10083.
- [34] V. Chihaiia, S. Adams, W. Kuhs, *Chem. Phys.* **2004**, *297*, 271–287.