

Dynamik und Infrarotspektroskopie des protonierten Wasser-Dimers**

Oriol Vendrell, Fabien Gatti und Hans-Dieter Meyer*

Akkurate Infrarot(IR)-Spektroskopie von protonierten Wasser-Clustern in der Gasphase ist in den letzten Jahren möglich geworden^[1-6] und öffnete die Tür zu einem tieferen Verständnis der Eigenschaften wässriger Systeme und des hydratisierten Protons, die von großem Interesse für Chemie und Biologie sind. Gleichzeitig wurden einige numerische Studien veröffentlicht, die die notwendigen theoretischen Grundlagen für die Identifizierung und das Verständnis der spektroskopischen Eigenschaften liefern.^[6-10] Vor kurzem wurde gezeigt, dass $H_5O_2^+$, auch Zundel-Kation genannt, in protonierten Wasser-Clustern von sechs oder mehr Wassermolekülen eine wichtige Rolle spielt. Ähnlich wie das Eigen-Kation ($H_9O_4^+$) bildet das Zundel-Kation eine Grenzstruktur des hydratisierten Protons in kondensiertem Wasser.^[4,5,11] Trotz der Bedeutung des hydratisierten Protons und ungeteilt intensiver Forschungen ist $H_5O_2^+$ – das kleinste System, in dem ein Proton von Wassermolekülen geteilt wird – noch nicht vollständig verstanden.

Hier berichten wir über die Simulation des linearen IR-Absorptionsspektrums von $H_5O_2^+$ im Bereich von 0 bis 4000 cm^{-1} mit modernen quantendynamischen Methoden. Wir diskutieren seine spektroskopischen Eigenschaften im Hinblick auf die zugrunde liegenden Kopplungen zwischen den Freiheitsgraden und vergleichen unsere Resultate mit den neuen, genauen Experimenten zu diesem System. Zum ersten Mal wird die Doppelsspitze bei 1000 cm^{-1} reproduziert, analysiert und identifiziert. Dieses Dublett erklärt sich aus einer Kopplung zwischen der Protontransfer-Mode und niedrfrequenten, großamplitudigen Kombinationsmoden beider Wassermoleküle. Vorhersagen werden auch für den

niedrfrequenten Teil des Spektrums gemacht, der noch nicht experimentell untersucht worden ist. Einige wichtige Eigenschaften des Systems werden zum ersten Mal analysiert, z. B. die Entartung einiger Schwingungsniveaus sowie die starke Anharmonizität der Wagging-Bewegung (Pyramidalisierung) und der internen Rotationen der zwei Wassermoleküle gegeneinander. Dabei greifen wir nicht auf ein niedrigdimensionales Modell des Systems zurück, sondern behandeln das Molekül in seiner vollen Dimensionalität, d. h. unter Einchluss von $3N-6=15$ internen Koordinaten (15D). Volldimensionale Rechnungen sind für die korrekte, vollständige Simulation des Absorptionsspektrums und der Dynamik unmöglich. Unsere Studie zeigt $H_5O_2^+$, das als Prototyp für größere Aggregate gelten kann, als ein stark anharmonisches, flexibles, gekoppeltes System. Vom methodischen Standpunkt aus zeigen wir, dass eine volle quantendynamische Beschreibung eines solchen komplizierten molekularen Systems möglich ist, wobei eine große Vorhersagekraft und exzellente Übereinstimmung mit experimentellen Daten erreicht werden. In dieser Hinsicht definieren die hier diskutierten Simulationen einen neuen Stand der Technik quantendynamischer Beschreibungen anharmonischer, stark gekoppelter molekularer Systeme von der Größe des Zundel-Kations. In den Simulationsrechnungen verwendeten wir die Potentialenergieoberfläche (PEO) und die Dipolmomentflächen von Bowman und Mitarbeitern.^[9] Diese Flächen sind zurzeit die genauesten Ab-initio-Flächen, die für dieses System vorhanden sind.

Das IR-Prädissoziationspektrum von $H_5O_2^+$ -Edelgas wurde vor kurzem unter Argon-Solvat-^[3] sowie Neon- und Argon-Solvat-Bedingungen^[6] gemessen. Es wird erwartet, dass das Photodissoziationspektrum des $H_5O_2^+\cdot Ne_1$ -Komplexes nahe am linearen Absorptionsspektrum des freien Kations ist.^[6] Dieses Spektrum ist gekennzeichnet durch eine Dublett-Struktur bei etwa 1000 cm^{-1} , die aus zwei definierten Absorptionen bei 928 und 1047 cm^{-1} besteht. Diese Dublett-Struktur war nicht völlig verstanden; die hochenergetische Linie wurde von Bowman und Mitarbeitern der asymmetrischen Protonenstreckschwingung zugeordnet,^[6] eine Zuordnung, die auf der Grundlage klassischer Simulationsrechnungen auch von Sauer und Dobler vorgeschlagen wurde.^[10a] Niederfrequente Kombinationsmoden können durch Kopplung mit der Protonentransfer-Grundschwingung eine wichtige Rolle im Spektrum spielen. Solch eine Möglichkeit wurde bereits vorgeschlagen,^[2,8,10] aber welche Moden beteiligt sind, und wie, blieb bislang eine offene Frage.

Die Konfiguration von $H_5O_2^+$ wird von uns durch einen Satz polysphärischer Koordinaten beschrieben, die auf den Jacobi-Vektoren basieren (Abbildung 1).^[12] Erst durch die Einführung solcher krummliniger Koordinaten wurde eine

[*] Dr. O. Vendrell, Prof. Dr. H.-D. Meyer
Theoretische Chemie
Physikalisch-Chemisches Institut
Universität Heidelberg
Im Neuenheimer Feld 229, 69120 Heidelberg (Deutschland)
Fax: (+49) 6221-54-5221
E-Mail: hans-dieter.meyer@pci.uni-heidelberg.de
Homepage: <http://www.pci.uni-heidelberg.de/tc/usr/dieter>

Dr. F. Gatti
CTMM, Institut Charles Gerhardt, UMR 5253
CC 014, Université Montpellier II
34095 Montpellier, Cedex 05 (Frankreich)

[**] Wir danken Prof. J. Bowman, der uns das Potentialenergie-Programm zur Verfügung stellte, D. Lauvergnat für die TNUM-Rechnungen und dem Scientific Supercomputing Center Karlsruhe für die großzügige zur Verfügung gestellte Rechenzeit. O.V. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für finanzielle Unterstützung.

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

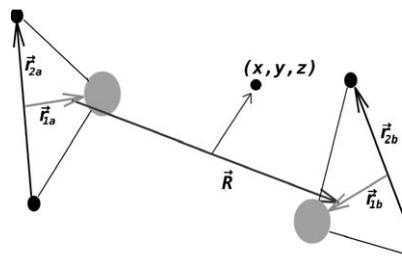


Abbildung 1. Die Geometrie von H₅O₂⁺ wird durch sechs Jacobi-Vektoren beschrieben. Die verwendeten internen Koordinaten entsprechen der Länge dieser Vektoren und ihren Winkeln. Die z-Richtung des zentralen Protons ist parallel zu \vec{R} .

ausreichend genaue Behandlung der anharmonischen Schwingungen und Torsionen des Moleküls möglich. Der Operator der kinetischen Energie für den Gesamtdrehimpuls $J=0$ ist exakt, und die Ableitung seiner komplizierten Formel (674 Terme) soll an anderer Stelle veröffentlicht werden. Die Korrektheit des implementierten Operators wurde durch Vergleich mit den Daten überprüft, die durch das TNUM-Programm erzeugt wurden.^[13] Die verwendeten internen Koordinaten sind: der Abstand zwischen den Schwerpunkten der beiden Wassermoleküle (R), die Position des zentralen Protons in Bezug auf den Schwerpunkt des Wasser-Dimers (x, y, z), die Euler-Winkel, die die relative Orientierung der beiden Wassermoleküle definieren (Wagging oder Pyramidalisierung: γ_a, γ_b ; Rocking: β_a, β_b ; interne relative Torsion: α), und die Jacobi-Koordinaten, die die Konfigurationen der beiden Wassermonomere definieren ($r_{1(a,b)}, r_{2(a,b)}, \theta_{(a,b)}$), wobei r_{1x} der Abstand zwischen dem Sauerstoffatom und dem Schwerpunkt des entsprechenden H₂-Fragments, r_{2x} der H-H-Abstand und θ_x der Winkel zwischen diesen zwei Vektoren ist ($x = a, b$). Diese internen Koordinaten sind im molekülfesten Koordinatensystem (BF) gegeben, wobei der Wasser-Wasser-Abstandsvektor \vec{R} entlang der BF-z-Richtung zeigt. Diese Koordinaten haben den Vorteil, dass sie zu einer viel schwächer gekoppelten Darstellung der PEO führen als z.B. eine Normalmoden-Darstellung des Hamilton-Operators. Das quantendynamische Problem wird im zeitabhängigen Bild mit der Multiconfiguration-Time-dependent-Hartree(MCTDH)-Methode gelöst.^[14,15] Die PEO wird durch eine hochdimensionale Modelldarstellung (cut-HDMR) dargestellt.^[16,17]

In Abbildung 2 werden Wahrscheinlichkeitsdichten gezeigt, die auf die Wagging-Koordinaten für den Schwingungsgrundzustand sowie für eine der beiden Wagging-Fundamentalschwingungen (w_{1a}, w_{1b}) projiziert sind. Diese sind entartete Schwingungszustände mit einer Energie von 106 cm⁻¹. Die Dichtevertteilung des w_3 -Zustands (Definition siehe unten) wird in Abbildung 2c dargestellt. Wie weiter unten gezeigt werden wird, spielt dieser Zustand eine wichtige Rolle wegen seiner Kopplung an die Protonentransfer-Mode.

Die Grundzustand-Wahrscheinlichkeitsdichte der Wagging-Koordinaten (Abbildung 2a) zeigt bei einem Wagging-Winkel von ungefähr 30° bezüglich der planaren Konformation vier Maxima. Die Wahrscheinlichkeit, dass eines oder beide Wassermoleküle in planarer Konformation vorgefunden werden, ist fast so hoch wie die Wahrscheinlichkeit, eine

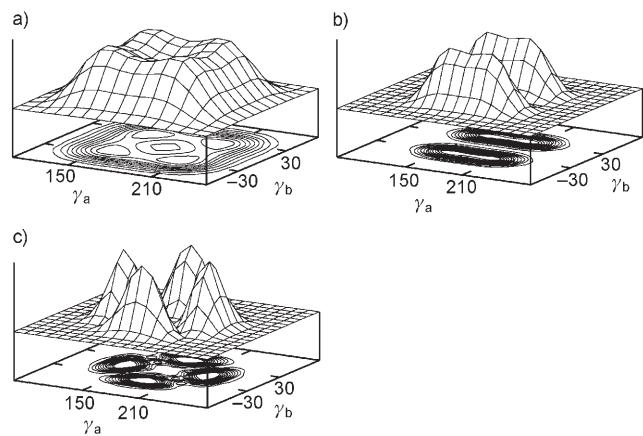


Abbildung 2. Wahrscheinlichkeitsdichte des a) Schwingungsgrundzustands sowie des b) ersten und c) dritten Zustands der Wagging-Schwingung, projiziert auf die Wagging-Koordinaten γ_a und γ_b .

pyramidenförmige Konformation vorzufinden. Dies heißt, dass H₅O₂⁺ wegen der Nullpunktsenergie bereits bei $T=0$ K zwischen äquivalenten Strukturen minimaler potentieller Energie hin- und herschwingt. Vier gleichwertige Minimalenergiestrukturen sind durch die Wagging-Bewegungen verbunden. Die Zahl zugänglicher gleichwertiger Minima verdoppelt sich auf acht, weil die relative Torsion der beiden Wassermoleküle gegeneinander (α -Koordinate) eine vergleichsweise niedrige Barriere aufweist, durch die Tunneln möglich ist.

Die Energien der drei Zwei-Quanten-Wagging-Zustände (w_2, w_3, w_4) betragen 232, 374 bzw. 422 cm⁻¹. In harmonischer Näherung können diese Zustände durch die Kets $|11\rangle$, $(|20\rangle - |02\rangle)/\sqrt{2}$ und $(|20\rangle + |02\rangle)/\sqrt{2}$ dargestellt werden, wobei die $|ab\rangle$ -Notation die Zahl der Quanten der Wagging-Bewegungen von Wasser a und b bezeichnet. Die Entartung zwischen w_2, w_3 und w_4 wird durch die Anharmonizität aufgehoben. In harmonischer Normalmoden-Näherung wäre die Energie der zwei niedrigsten Wagging-Zustände w_{1a} und w_{1b} ungefähr 300 cm⁻¹ größer als unser Resultat und zeigte keine Entartung, denn die Normalmoden-Näherung bezieht sich auf eine der äquivalenten Minimumstrukturen als Referenz. In Wirklichkeit schwingt das System jedoch zwischen den acht gleichwertigen C₂-Minimumstrukturen, die nur durch niedrigerenergetische Barrieren (Waggings und interne Torsion) getrennt sind. Dies führt zu einer hochsymmetrischen Wellenfunktion des Grundzustands. Weitere Schwingungszustände sind berechnet worden (interne Torsion, Rockings, Wasser-Wasser-Schwingung). Sie sollen an anderer Stelle diskutiert werden.

Abbildung 3 zeigt das experimentelle IR-Prädissoziationspektrum von H₅O₂⁺·Ne^[6] und das simulierte IR-Spektrum von H₅O₂⁺ im Bereich 700–1900 cm⁻¹. Das simulierte Spektrum wird im zeitabhängigen Bild durch Fourier-Transformation der Autokorrelationsfunktion des Grundzustands, auf den der Dipoloperator angewendet wurde, erhalten [Gl (1)],^[18] wobei E_0 die Grundzustandsenergie ist und

$$I(E) = \frac{E}{3c\epsilon_0\hbar^2} \int_0^{\infty} \exp(i(E + E_0)t/\hbar) \langle \Psi_{\mu,0} | \exp(-i\hat{H}t/\hbar) | \Psi_{\mu,0} \rangle dt \quad (1)$$

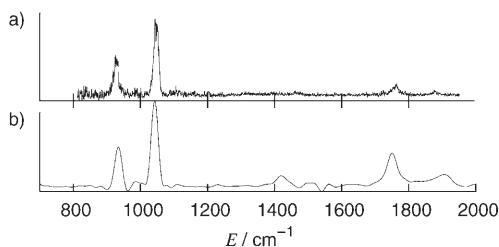


Abbildung 3. a) Prädissociationsspektrum des $\text{H}_5\text{O}_2^+ \cdot \text{Ne}$ -Komplexes;^[6] b) quantendynamische Simulation. Die spektrale Auflösung ist durch die Fourier-Transformation gegeben. Wegen der endlichen Propagationszeit erhält man eine begrenzte Auflösung von ungefähr 30 cm^{-1} .

$|\Psi_{\mu,0} \equiv \hat{\mu} |\Psi_0\rangle$ gilt. Das simulierte Spektrum zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum. Die Reproduktion der Dublett-Struktur bei 1000 cm^{-1} ist sehr gut, und auch die Position des Dubletts bei $1700\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$ ist in guter Übereinstimmung mit dem Experiment, wenngleich die relative Intensität des zweiten Dubletts in der Simulation größer ist.

Das vollständige simulierte Spektrum zwischen 0 und 4000 cm^{-1} ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Region unterhalb 700 cm^{-1} ist bisher noch nicht experimentell untersucht

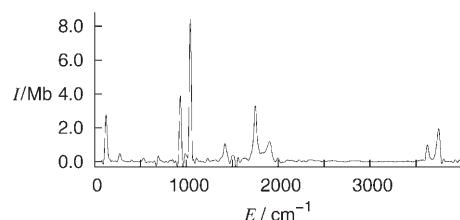


Abbildung 4. Quantendynamisch berechnetes Spektrum im Bereich 0 bis 4000 cm^{-1} . Die Absorptionsstärke ist in Megabarns (Mb) angegeben.

worden. Die direkte Absorption der Wagging-Schwingung, die durch die zur z -Richtung senkrechten Feldkomponenten angeregt wird, erscheint zwischen 100 und 200 cm^{-1} . Das Dublett oberhalb 1700 cm^{-1} wird durch die internen Biegeschwingungen der Wasser-Monomere hervorgerufen. Die Absorptionen oberhalb 3600 cm^{-1} stammen von den OH-Streckschwingungen der Wasser-Monomere.

Die Doppellinie bei etwa 1000 cm^{-1} und die damit in Verbindung stehende Dynamik bedürfen einer tiefergehenden Analyse. Wegen der hohen Zustandsdichte bei 1000 cm^{-1} war es nicht möglich, die Wellenfunktionen der beiden Zustände zu konvergieren. Es konnten allerdings verwertbare Näherungslösungen für den niedrigerenergetischen ($|\Psi_l^d\rangle$, 930 cm^{-1}) und höherenergetischen ($|\Psi_h^d\rangle$, 1021 cm^{-1}) Eigenzustand des Dubletts berechnet werden. Eine Wellenfunktion enthält zwar alle Informationen über den von ihr beschriebenen Zustand, aber die Analyse ist wegen der hohen Dimensionalität dieser Objekte sehr komplex. Um ein grundlegendes Verständnis der beobachteten Absorptionen zu erlangen, wurden Referenzzustände $|\Phi_z\rangle$ und $|\Phi_{R,w_3}\rangle$ erzeugt, wobei $|\Phi_z\rangle$ durch eine einfache Anregung des Grundzu-

stands entlang der Protontransfer-Koordinate gekennzeichnet ist, während $|\Phi_{R,w_3}\rangle$ durch eine einfache Anregung auf dem konvergierten w_3 -Zustand entlang des Wasser-Wasser-Abstands gekennzeichnet ist. Diese Zustände wurden konstruiert durch Anwendung des \hat{z} -Operators auf den Grundzustand: $|\Phi_z\rangle = \hat{z} |\Psi_0\rangle N$, wobei N eine Normierungskonstante ist, oder durch Anwendung des $(\hat{R} - R_0)$ -Operators auf den dritten Wagging-Zustand w_3 : $|\Phi_{R,w_3}\rangle = (\hat{R} - R_0) |\Psi_{w_3}\rangle N$. Die zwei approximativen Eigenzustände des Dubletts wurden anschließend auf diese Referenzzustände projiziert. Die entsprechenden Überlappungen lauten $|\langle \Phi_z | \Psi_l^d \rangle|^2 = 0.20$, $|\langle \Phi_{R,w_3} | \Psi_l^d \rangle|^2 = 0.53$ und $|\langle \Phi_z | \Psi_h^d \rangle|^2 = 0.48$, $|\langle \Phi_{R,w_3} | \Psi_h^d \rangle|^2 = 0.12$.

Man muss berücksichtigen, dass diese Zahlen von der etwas willkürlichen Definition der Referenzzustände abhängen, allerdings geben sie eine klare Deutung der Natur des Dubletts: Die niedrigerenergetische Bande besteht hauptsächlich aus der Kombination der Wasser-Wasser-Schwingung und der w_3 -Wagging-Schwingung (siehe Abbildung 2c). Der zweitgrößte Beitrag kommt von der Protonentransfer-Schwingung. Bei der höherenergetischen Bande ist die Bedeutung dieser beiden Beiträge vertauscht. Das Dublett kann also als eine Fermi-Resonanz zwischen zwei Referenzzuständen angesehen werden, die durch (R, w_3) - und (z) -Anregungen gekennzeichnet sind. Der Grund, warum die w_3 -Wagging-Anregung eine so wichtige Rolle im Protonentransfer-Dublett spielt, erschließt sich bei Betrachtung der Abbildungen 2c und 5. Die Wahrscheinlichkeitsdichte des w_3 -Zustands zeigt vier Maxima; jedes dieser Maxima entspricht

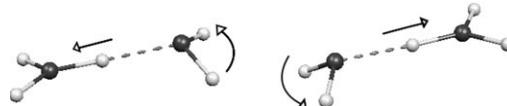


Abbildung 5. Skizze der gekoppelten Bewegung (Wagging und Protonentransfer), die die Dublett-Struktur bei 1000 cm^{-1} erzeugt.

einer planaren Konformation von $\text{H}_2\text{O}-\text{H}^+$ (H_3O^+ -Charakter) des einen Wasser-Monomers und einer gewinkelten Konformation (H_2O -Charakter) des anderen Monomers, wobei ein H_2O -Orbital eines freien Elektronenpaares eine Wasserstoffbrücke mit dem zentralen Proton bildet. Wenn das Proton zwischen den beiden Wasser-Monomeren oszilliert, tauschen die beiden Konformationen ihren Charakter. Eine der Wagging-Moden (w_3 , 374 cm^{-1}) kombiniert mit der Wasser-Wasser-Schwingung (R , 550 cm^{-1}) und erhält so eine Energie nahe der natürlichen Absorptionsfrequenz der Protonenschwingung. Durch Kopplung mit der Protonentransfer-Bewegung erhält diese Kombinationsschwingung eine hohe Absorptionsstärke. Dies erklärt die Doppelpitze bei etwa 1000 cm^{-1} im IR-Spektrum.

Fassen wir nun unsere Ergebnisse zusammen. Wir berichten über eine Simulation der Dynamik und des IR-Absorptionsspektrums von H_5O_2^+ mithilfe quantendynamischer Methoden im vollen Spektralbereich von $0\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$. Das Spektrum lässt sich direkt mit vorhandenen wie auch zukünftigen Experimenten zu diesem System vergleichen. Wir diskutieren einige wichtige Eigenschaften des protonierten

Wasser-Dimers, die bislang ungeklärt waren. Die stark anharmonische, flexible Struktur des Clusters wird dargestellt und analysiert, und die Dublett-Absorption bei 1000 cm^{-1} wird durch die Kopplung der Protonentransfer-Schwingung mit einer Kombination aus Wagging- (w_3) und Wasser-Wasser-Schwingung (R) erklärt. Diese Rechnungen belegen, dass ausführliche quantendynamische Simulationen größerer Cluster möglich sind, und liefern grundlegende Informationen zur Spektroskopie und Dynamik protonierter wässriger Systeme.

Eingegangen am 18. Mai 2007
Online veröffentlicht am 3. August 2007

Stichwörter: IR-Spektroskopie · Moleküldynamik · Protonentransport · Quantendynamik · Wassercluster

-
- [1] K. R. Asmis, N. L. Pivonka, G. Santambrogio, M. Brummer, C. Kaposta, D. M. Neumark, L. Woste, *Science* **2003**, *299*, 1375–1377.
 - [2] T. D. Fridgen, T. B. McMahon, L. MacAleese, J. Lemaire, P. Maitre, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9008–9010.
 - [3] J. M. Headrick, J. C. Bopp, M. A. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11523–11526.
 - [4] J.-C. Jiang, Y.-S. Wang, H.-C. Chang, S. H. Lin, Y. T. Lee, G. Niedner-Schatteburg, H.-C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1398–1410.
 - [5] J. M. Headrick, E. G. Diken, R. S. Walters, N. I. Hammer, R. A. Christie, J. Cui, E. M. Myshakin, M. A. Duncan, M. A. Johnson, K. D. Jordan, *Science* **2005**, *308*, 1765–1769.
 - [6] N. I. Hammer, E. G. Diken, J. R. Roscioli, M. A. Johnson, E. M. Myshakin, K. D. Jordan, A. B. McCoy, J. M. Bowman, S. Carter, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 244301.
 - [7] M. V. Vener, O. Kühn, J. Sauer, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 240–249.
 - [8] J. Dai, Z. Bacic, X. C. Huang, S. Carter, J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 6571–6580.
 - [9] X. Huang, B. J. Braams, J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 044308.
 - [10] a) J. Sauer, J. Dobler, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1706–1710; b) M. Kaledin, A. L. Kaledin, J. M. Bowman, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2933–2939.
 - [11] a) D. Marx, M. Tuckerman, J. Hutter, M. Parrinello, *Nature* **1999**, *397*, 601–604; b) N. Agmon, *Isr. J. Chem.* **1999**, *39*, 493–502.
 - [12] F. Gatti, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7225–7235.
 - [13] D. Lauvergnat, A. Nauts, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 8560–8570.
 - [14] a) U. Manthe, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 3199–3213; b) M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, H.-D. Meyer, *Phys. Rep.* **2000**, *324*, 1–105.
 - [15] Eine kurze Beschreibung der MCTDH-Methode findet sich in den Hintergrundinformationen.
 - [16] a) J. M. Bowman, S. Carter, X. Huang, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *22*, 533–549; b) G. Y. Li, C. Rosenthal, H. Rabitz, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7765–7777.
 - [17] Eine kurze Diskussion der Potentialenergie-Darstellung für die quantendynamischen Simulationen findet sich in den Hintergrundinformationen. Eine ausführlichere Diskussion soll an anderer Stelle veröffentlicht werden.
 - [18] G. G. Balint-Kurti, R. N. Dixon, C. C. Marston, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 1741–1749.