

Gasphasen-Infrarotspektroskopie und mehrdimensionale quantenmechanische Rechnungen zum protonierten Ammoniakdimer N_2H_7^+* **

Knut R. Asmis,* Yonggang Yang, Gabriele Santambrogio, Mathias Brümmer, J. Robert Roscioli, Laura R. McCunn, Mark A. Johnson* und Oliver Kühn*

Die Aufklärung molekularer Mechanismen, die für die ungewöhnlich hohe Protonenleitfähigkeit in Wasser und Eis, aber auch für die gerichtete Protonenwanderung durch Biomembranen verantwortlich sind, hat umfangreiche Untersuchungen an protonierten Wassernetzwerken nach sich geza gen.^[1,2] Wichtige Grenzstrukturen dieser stark fluktui erenden Netzwerke sind das Zundel-Kation (H_5O_2^+) und das Eigen-Kation (H_9O_4^+), die in der kondensierten Phase durch erheblich verbreiterte, dabei jedoch spezifische Infrarot(IR)-Absorptionsspektren gekennzeichnet sind.^[3] Interessanterweise wurde das IR-Spektrum des isolierten Zundel-Kations,^[4-6] bei dem sich ein Proton in einer starken Wasserstoffbrücke symmetrisch zwischen zwei Wassermolekülen befindet, erst kürzlich vollständig zugeordnet.^[7] Die Frequenz der $\text{X}\cdots\text{H}^+\cdots\text{X}$ -Protonentransferschwingung (X = geschlossensenschaliges Atom oder Molekül) in Systemen mit starken H-Brücken ist bezüglich einer freien X-H-Streckschwingung extrem rotverschoben;^[8,9] oftmals findet man sie unterhalb von 1000 cm^{-1} .^[10] Bis vor kurzem war dieser Spektralbereich für kommerzielle, durchstimmmbare Laser nicht zugänglich, da

diese nicht ausreichend intensive IR-Pulse erzeugten, um Photodissociationsspektroskopie an isolierten Systemen durchzuführen. Aus theoretischer Sicht ist die Analyse der gemessenen Bandenpositionen ebenfalls eine große Herausforderung. Grund dafür ist die sehr ausgeprägte Anharmonizität starker H-Brücken, die eine Behandlung mit hochgenauen mehrdimensionalen quantenmechanischen Verfahren erfordert. Die Erklärung dieser Schwingungsspektren führt dabei an die Grenzen heutiger Computertechnologie.^[11]

Den starken H-Brücken von Ammoniakmolekülen^[12] wurde weit weniger Aufmerksamkeit gewidmet als den entsprechenden Wasserspezies, und erst seit jüngster Zeit stehen Kristallstrukturen zur Verfügung, die auf die Rolle für den Stickstoff-Stoffwechsel wichtiger Ammoniaktransportproteine auf molekularer Ebene hindeuten.^[13] Die Gasphasen-IR-Spektroskopie an N_2H_7^+ , dem Analogon zum Zundel-Kation in protonierten Ammoniakclustern, $(\text{NH}_4^+)(\text{NH}_3)_n$, war bisher auf den Bereich oberhalb von 2600 cm^{-1} beschränkt.^[14] Für größere Cluster ($n = 3-9$) wurden Photodissociationspektren bei längeren Wellenlängen publiziert, die mit einem durchstimmmbaren CO_2 -Laser^[15] oder mit einem Freie-Elektronen-Laser^[16,17] aufgenommen wurden. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass Cluster mit $n > 1$ ein Ammoniumion bilden, das von Ammoniakmolekülen umgeben ist. Das protonierte Ammoniakdimer nimmt dabei jedoch eine Sonderstellung ein, da das Proton hier in einer D_{3d} -Geometrie symmetrisch zwischen den Ammoniakmolekülen angeordnet ist. Theoretische Untersuchungen zur Struktur und Spektroskopie von $(\text{NH}_4^+)(\text{NH}_3)_n$ -Clustern waren bisher entweder auf die harmonische Näherung beschränkt (siehe Lit. [18,19] und dort zitierte Literatur) oder beschreiben die $\text{N}\cdots\text{H}^+\cdots\text{N}$ -Streckschwingung des Protons in N_2H_7^+ in einem drastisch reduzierten eindimensionalen Modell.^[20]

Obwohl N_2H_7^+ (Abbildung 1a) isoelektronisch zum Zundel-Kation ist, gibt es wegen der unterschiedlichen Höhen der klassischen Energiebarrieren für den Protontransfer konzeptionelle Unterschiede. Während das Potential für die Protonbewegung im Zundel-Kation nur ein einziges Minimum aufweist (und zwar in der Mitte zwischen den Sauerstoffatomen), tritt beim N_2H_7^+ ein Doppelminimum auf (Abbildung 1b), das durch eine Barriere von nur $1-3 \text{ kcal mol}^{-1}$ getrennt ist.^[20] Dadurch liegt der Schwingungsgrundzustand energetisch oberhalb der Barriere, und eine Analyse im Sinne der lokalen Minima, an denen das Proton sich an einem der Ammoniakmoleküle befindet, entspricht nicht der quantenmechanischen Beschreibung. Hier präsentieren wir theoretische und experimentelle Resultate, die die Auswirkungen dieser quantenmechanischen Symmetrisierung^[21,22]

[*] Dr. K. R. Asmis
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 308-413-5603
E-Mail: asmis@fhi-berlin.mpg.de
Homepage: <http://www.fhi-berlin.mpg.de/~asmis/>

Y. Yang, Dr. O. Kühn
Institut für Chemie und Biochemie, Freie Universität Berlin
Takustraße 3, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 308—384-792
E-Mail: ok@chemie.fu-berlin.de

Dr. G. Santambrogio, Dipl.-Ing. M. Brümmer
Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin
Arnimallee 14, 14195 Berlin (Deutschland)

J. R. Roscioli, L. R. McCunn, Prof. M. A. Johnson
Sterling Chemistry Laboratory, Yale University
P.O. Box 208107, New Haven, CT 06520 (USA)
Fax: (+1) 203-432-6144
E-Mail: mark.johnson@yale.edu

[**] Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 546, GK 788) für die finanzielle Unterstützung, der Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM) für die Messzeit am FELIX und den Mitarbeitern am FELIX für die technische Hilfe. K.R.A. und G.S. danken G. Meijer und L. Wöste für die kontinuierliche Unterstützung und wertvolle Diskussionen. M.A.J. dankt der Experimental Physical Chemistry Division der U.S. National Science Foundation für die Unterstützung.

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

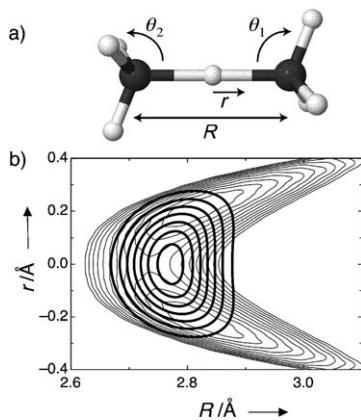


Abbildung 1. a) Optimierte Geometrie des N_2H_7^+ -Übergangszustands (TS) und Definition der verwendeten Koordinaten für die Protonbewegung r , die Bewegung des Massenmittelpunkts der Ammoniakmoleküle R sowie der Winkel θ_1 und θ_2 . b) Potentialenergiefläche (MP2/aug-cc-pVTZ, dünne Linien) entlang r und R (andere Koordinaten am TS fixiert, Konturlinien von 100 bis 1100 cm^{-1}) sowie Wahrscheinlichkeitsdichte im Schwingungsgrundzustand (dicke Linien) für Hamilton-Operator des 4D-Modells, projiziert auf r und R .

auf das IR-Spektrum im Bereich der Schwingungsübergänge des zentralen Protons beleuchten.

Experimentelle Gasphasen-IR-Spektren des protonierten Ammoniakdimers sind in Abbildung 2a und b zu sehen; die Positionen der Maxima sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Beide Spektren sind Photodissoziationspektren, bei denen die Absorption von IR-Photonen indirekt über den massenselektiven Nachweis von photofragmentierten Ionen gemessen wird (siehe Hintergrundinformationen). Die Spektren in Abbildung 2a wurden mittels IR-Mehrphotonendissoziation (IRMPD) im Bereich von 560 bis 1650 cm^{-1} aufgenommen. Diese Methode hat den Vorteil, dass nur das nackte Ion untersucht wird, jedoch müssen dazu mehrere Photonen absorbiert werden (mindestens 6 bis 16 Photonen im Bereich von 1700 bis 600 cm^{-1}), damit N_2H_7^+ zu $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$ ($D_0 = 9440 \text{ cm}^{-1}$) zerfällt.^[12] Dieser mehrphotonische Charakter erschwert eine genaue theoretische Simulation der Intensitäten. Komplementär dazu wurden IR-Spektren mittels IR-Schwingungsprädissoziation (IRVPD) im Bereich von 610 bis 2000 cm^{-1} aufgenommen. Hierzu wurde der entsprechende Ar-Komplex untersucht, dessen Dissoziationsenergie deutlich kleiner ist und insbesondere kleiner als die Photonenenergie, sodass man das lineare IR-Spektrum von $\text{N}_2\text{H}_7^+\text{-Ar}$ erhält. Dadurch sind IRVPD-Spektren zwar einfacher zu berechnen und zu interpretieren, es ist jedoch unter Umständen die Störung durch das Ar-„Botenatom“ zu berücksichtigen.^[6]

Beide IR-Spektren zeigen eine ausgeprägte Schwingungsstruktur im Bereich von 600 bis 1700 cm^{-1} . Ein wichtiger Punkt dabei ist, dass die Maxima bei sehr ähnlichen Wellenzahlen auftreten. Dieser Umstand lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Anlagerung eines Ar-Atoms an N_2H_7^+ zu keiner wesentlichen Polarisation der H-Brücke führt und die Geometrie sich nicht merklich von der des nackten Ions unterscheidet. Die dominierenden Banden im IRVPD-Spektrum (A und D in Abbildung 2b) findet man bei 734 und 1320 cm^{-1} , d.h. nur um 9 bzw. 5 cm^{-1} rotverschoben bezüglich

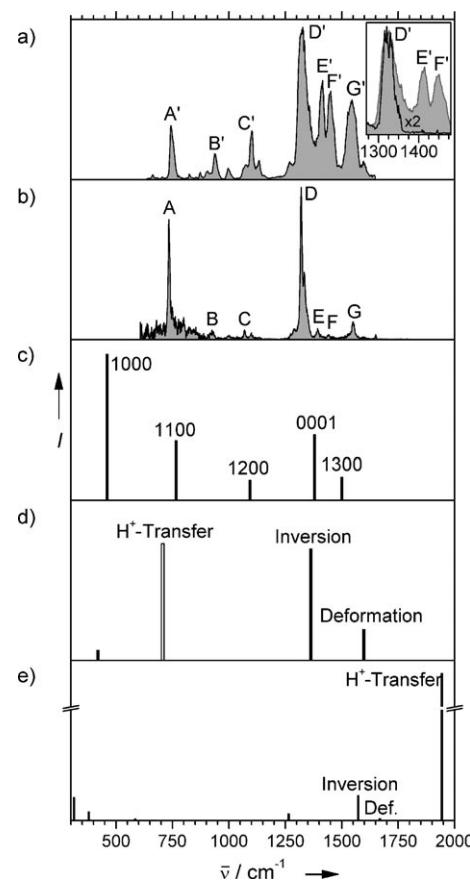


Abbildung 2. Experimentelle IR-Photodissoziationspektren (a,b) sowie berechnete lineare IR-Spektren (c-e) des N_2H_7^+ . a) IRMPD-Spektrum des N_2H_7^+ . Die Buchstaben bezeichnen Maxima, die in Tabelle 1 aufgeführt sind. Der Einschub zeigt zwei IRMPD-Spektren, die mit unterschiedlichen Pulsparametern aufgenommen wurden (siehe Text). b) experimentelles IRVPD-Spektrum des $\text{N}_2\text{H}_7^+\text{-Ar}$. c) Anharmonisches Spektrum auf der Grundlage des 4D-Modells. d) Harmonisches MP2-Spektrum am $D_{3v}\text{-TS}$ mit der Position der Protontransfermode aus einem anharmonischen 1D-Modell. e) Harmonisches MP2-Spektrum am $C_{3v}\text{-Minimum}$.

Tabelle 1: Experimentelle und berechnete Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) und Intensitäten für N_2H_7^+ .^[a]

| Freq. | Int. | IRVPD | | 4D-Simulation | | |
|-----------|------|-------------------|------|---------------|------|---------------|
| | | Freq. | Int. | Freq. | Int. | Zuordnung |
| 743 (A') | 0.35 | 734 (A) | 0.79 | 464 | 2.04 | Ψ_{1000} |
| 938 (B') | 0.17 | ≈ 930 (B) | 0.06 | 765 | 0.86 | Ψ_{1100} |
| 1097 (C') | 0.10 | 1069 (C) | 0.07 | 1091 | 0.31 | Ψ_{1200} |
| 1325 (D') | 1.00 | 1320 (D) | 1.00 | 1354 | 1.00 | Ψ_{0001} |
| 1415 (E') | 0.65 | 1392 (E) | 0.07 | | | |
| 1451 (F') | 0.58 | 1440 (F) | 0.03 | 1485 | 0.36 | Ψ_{1300} |
| 1545 (G') | 0.52 | 1550 (G) | 0.12 | | | |

[a] Grundlage der berechneten Werte ist das anharmonische 4D-Modell. Die Zustände wurden entsprechend den Quantenzahlen m , n , k und l klassifiziert, die den Koordinaten r , R , $\theta_s = (\theta_1 + \theta_2)/2$ bzw. $\theta_a = (\theta_1 - \theta_2)/2$ entsprechen. Die Intensitäten wurden auf den stärksten Übergang im Bereich zwischen 600 und 1700 cm^{-1} normiert.

der entsprechenden Positionen A' und D' (743 und 1325 cm^{-1}) im IRMPD-Spektrum. Derartige Rotverschiebungen sind typisch für Ar-Komplexe.^[6] Die relativen Intensitäten der

einzelnen Banden sind jedoch in den beiden Spektren sehr verschieden. Dies ist nicht ungewöhnlich in Anbetracht der unterschiedlichen Photodissociationsmechanismen^[23] d.h. der (einphotonischen) Schwingungsprädissoziation einerseits und der (mehrphotonischen) direkten Dissoziation andererseits. Eine detaillierte Untersuchung zeigt, dass der Dissoziationsquerschnitt im IRMPD-Spektrum nichtlinear von der Laserpulsenergie (und anderen Parametern) abhängt. Für eine Energie des Makropulses von 50 mJ (bei 8 μm) beobachtet man nur die D'-Bande im IRMPD-Spektrum (siehe Einschub in Abbildung 2a, schwarze Linie). Die Banden A' bis C' und E' bis G' beobachtet man, wenn die Makropulsenergie auf 130 mJ erhöht wird. In diesem Fall findet man das grau schattierte Spektrum im Einschub von Abbildung 2a, bei dem der Übergang D' gesättigt ist. Dieses Verhalten erschwert die Zuordnung des IRMPD-Spektrums auf der Grundlage von linearen Absorptionsquerschnitten. Aus diesem Grund diskutieren wir im Weiteren nur das IRVPD-Spektrum.

Für die Zuordnung des Spektrums wurden Berechnungen mit unterschiedlichen Modellen durchgeführt. Für gewöhnlich werden Schwingungsspektren im Rahmen der harmonischen Näherung zur Potentialenergiefläche in der Nähe eines Minimums und unter der Annahme klassischer Atomkerne bestimmt. Im vorliegenden Fall entspricht dies einer niedersymmetrischen C_{3v} -Konfiguration. Die harmonischen Frequenzen der Übergänge sind mit den jeweiligen Oszillatormärkten in Abbildung 2e dargestellt. Deutlich sichtbar ist hier ein sehr intensiver Übergang bei 1943 cm⁻¹, der zur Anregung der Protontransferkoordinate zugeordnet ist. Eine Reihe schwächerer Übergänge findet man bei 1600, 1300 und 400 cm⁻¹. Die Übereinstimmung zwischen dem harmonischen Spektrum in C_{3v} -Symmetrie und beiden experimentellen IR-Spektren ist sehr schlecht. Insbesondere wird keine der Banden im Bereich 500 bis 1500 cm⁻¹ reproduziert.

Eine Verbesserung kann erzielt werden, wenn man die experimentellen Daten mit dem harmonischen Spektrum für den klassischen D_{3d} -Übergangszustand vergleicht, bei dem das Proton sich in der Mitte zwischen den Ammoniakmolekülen befindet (Abbildung 2d). Hierbei muss allerdings beachtet werden, dass man es entlang der Protontransferkoordinate mit einem Sattelpunkt zu tun hat. Aus diesem Grund haben wir für die Position der Protontransfermode den anharmonischen Wert von Asada und Mitarbeitern verwendet,^[20] was zu einer Rotverschiebung der intensiven Bande bei 1943 cm⁻¹ im C_{3v} -Spektrum nach 707 cm⁻¹ führt. Dieser Wert für die Protontransfermode ist in der Tat in einem Bereich, der typisch für eine Reihe von Systemen mit starken H-Brücken zwischen Sauerstoffatomen ist,^[8] und das Spektrum in Abbildung 2d zeigt nun eine gewisse Übereinstimmung mit dem gemessenen IRVPD-Spektrum hinsichtlich der Position der Banden A, D und G. Diese Übereinstimmung ist jedoch irreführend, da eine detaillierte Behandlung der Anharmonizität zeigen wird, dass die Zuordnung von Bande A zur Anregung der Fundamentalen der Protontransfermode falsch ist.

Ein tieferes Verständnis des IR-Spektrums kann nur durch ein erweitertes Modell erlangt werden, das die anharmonische Kopplung zwischen den verschiedenen Moden be-

rücksichtigt. Da eine Berücksichtigung aller Schwingungsfreiheitsgrade gegenwärtig nicht möglich ist, wurden die folgenden Rechnungen in reduzierter Dimensionalität durchgeführt (siehe Hintergrundinformationen). Dazu wurden die vier in Abbildung 1a gezeigten Koordinaten herangezogen, für die vierdimensionale (4D) Potentialenergie- und Dipolmomentflächen berechnet wurden. In einem nächsten Schritt wurde eine Reihe von energetisch tiefliegenden Schwingungseigenzuständen bestimmt. Ein zweidimensionaler Schnitt durch die Grundzustandswellenfunktion ist in Abbildung 1b dargestellt. Er zeigt deutlich, dass die H-Brücke symmetrisch ist – ganz im Unterschied zur Vorhersage auf der Grundlage klassischer Atomkerne. Die Grundzustandsdichte hat ihr Maximum bei einer Konfiguration, in der das Proton sich in der Mitte zwischen den Ammoniakmolekülen befindet, was unter anderem darauf zurückzuführen ist, dass die Nullpunktsenergie oberhalb der Barriere liegt.

Ausgehend von der Grundzustandswellenfunktion wurden Matrixelemente des Dipoloperators berechnet, aus denen die IR-Intensitäten der Übergänge folgen. In Tabelle 1 sind die Frequenzen für Übergänge mit nichtverschwindender Intensität aufgeführt. Für das in Abbildung 2c gezeigte Spektrum findet man eine relativ gute Übereinstimmung mit den Positionen der IRVPD-Banden. Die intensivste Bande im IRVPD-Spektrum (D, 1320 cm⁻¹) kann demzufolge der antisymmetrischen (d.h. gegenphasigen) Kombination der NH₃-Inversionsbewegungen (1354 cm⁻¹) zugeordnet werden. Aus den 4D-Rechnungen folgt weiterhin, dass die Fundamentalanregung der Protontransfermode nicht, wie aus dem eindimensionalen anharmonischen Modell^[20] gefolgert wurde, bei etwa 700 cm⁻¹ liegt, sondern deutlich rotverschoben bei 464 cm⁻¹. Dieser Bereich ist experimentell nicht untersucht worden, sodass dieser Übergang nicht in den experimentellen Spektren in Abbildung 2a und b enthalten ist. Bande A, die die intensivste Bande im IRVPD-Spektrum ist, kann einem 1+1-Kombinationsübergang der Protontransfermode und der symmetrischen Stretschwingerung der H-Brücke (R in Abbildung 1a) zugeordnet werden. Die entsprechende 1+2-Kombinationsbande wird bei 1091 cm⁻¹ berechnet und ist somit der Bande C (1069 cm⁻¹) im IRVPD-Spektrum zuzuordnen. Eine derartig starke Kopplung zwischen antisymmetrischen und symmetrischen Stretschwingerungen ist typisch für starke H-Brücken und wurde zuvor z.B. in Lit. [24] gefunden.

Die anderen Banden können gegenwärtig nicht mit Gewissheit zugeordnet werden. Aus den harmonischen Berechnungen am Übergangszustand folgt, dass die Deformationsschwingerung des zentralen Protons bei 1598 cm⁻¹ liegt und damit der Bande G (1550 cm⁻¹ im IRVPD-Spektrum) zugeordnet werden könnte. Diese Zuordnung wird durch die Tatsache gestützt, dass der Übergang 236 cm⁻¹ über dem der antisymmetrischen Inversionsmode liegt, was in etwa dem Abstand von 230 cm⁻¹ zwischen den Banden D und G entspricht. Man beachte, dass die Deformationsschwingerung nicht Teil des 4D-Modells ist und somit nicht im berechneten IR-Spektrum enthalten ist. Schließlich könnte es sich bei der weniger intensiven Bande F (1440 cm⁻¹) um die 1+3-Kombination der Stretschwingerungen handeln, die bei 1485 cm⁻¹ berechnet wird.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Vorhersagen des anharmonischen 4D-Modells in relativ guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten sind, was eine erste Zuordnung der wesentlichen Banden A, C, D und G in Abbildung 2 gestattet, bis eine volldimensionale Behandlung dieses Systems möglich ist. Das 4D-Modell sagt des Weiteren voraus, dass der Fundamentalübergang der Protontransfermode bei 464 cm^{-1} liegt. Dieser Bereich kann zwar nicht mit kommerziell erhältlichen Lasern untersucht werden, ist aber mit einem IR-Freie-Elektronen-Laser zugänglich. Die hier gemachte Voraussage sollte somit weiterführende Untersuchungen an diesem Prototypsystem für starke H-Brücken mit niedriger Barriere auslösen.

Eingegangen am 14. Juni 2007,
veränderte Fassung am 7. August 2007
Online veröffentlicht am 5. Oktober 2007

Stichwörter: Ammoniak · Infrarot-Spektroskopie · Photodissoziation · Quantendynamik · Wasserstoffbrücken

-
- [1] R. Rammelsberg, G. Huhn, M. Lübben, K. Gerwert, *Biochemistry* **1998**, *37*, 5001–5009.
 - [2] G. Mathias, D. Marx, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 6980–6985.
 - [3] J. Kim, U. W. Schmitt, J. A. Gruetzmacher, G. A. Voth, N. E. Scherer, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 737–46.
 - [4] L. I. Yeh, J. D. Myers, J. M. Price, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7319–7330.
 - [5] K. R. Asmis, N. L. Pivonka, G. Santambrogio, M. Brümmer, C. Kaposta, D. M. Neumark, L. Wöste, *Science* **2003**, *299*, 1375–1377.
 - [6] N. I. Hammer, E. G. Diken, J. R. Roscioli, M. A. Johnson, E. M. Myshakin, K. D. Jordan, A. B. McCoy, X. Huang, J. M. Bowman, S. Carter, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 244301.
 - [7] O. Vendrell, F. Gatti, H.-D. Meyer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7043–7046; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6918–6921.
 - [8] J. R. Roscioli, L. R. McCunn, M. A. Johnson, *Science* **2007**, *316*, 249–254.
 - [9] K. R. Asmis, D. M. Neumark, J. M. Bowman in *Hydrogen-Transfer Reactions, Vol. 1* (Hrsg.: J. T. Hynes, J. P. Klinman, H.-H. Limbach, R. L. Schowen), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 53–78.
 - [10] E. S. Stoyanov, C. A. Reed, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12992–13002.
 - [11] K. Giese, M. Petković, H. Naundorf, O. Kühn, *Phys. Rep.* **2006**, *430*, 211–276.
 - [12] S. K. Searles, P. Kebarle, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 742–743.
 - [13] S. Khademi, J. O'Connell III, J. Remis, Y. Robles-Colmenars, L. J. W. Miercke, R. M. Stroud, *Science* **2004**, *305*, 1587.
 - [14] J. M. Price, M. W. Crofton, Y. T. Lee, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 2182–2195.
 - [15] M. Ichihashi, J. Yamabe, K. Murai, S. Nonose, K. Hirao, T. Kondow, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10050–10054.
 - [16] K. Tono, K. Bitto, H. Kondoh, T. Ohta, K. Tsukiyama, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 224305.
 - [17] K. Tono, K. Fukazawa, M. Tada, N. Fukushima, K. Tsukiyama, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *442*, 206–211.
 - [18] A. Fouqueau, M. Meuwly, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 244308.
 - [19] B. C. Wang, J. C. Chang, J. C. Jiang, S. H. Lin, *Chem. Phys.* **2002**, *276*, 93–106.
 - [20] T. Asada, H. Haraguchi, K. Kitaura, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7423–7428.
 - [21] M. E. Tuckerman, D. Marx, M. L. Klein, M. Parrinello, *Science* **1997**, *275*, 817–820.
 - [22] J. R. Roscioli, E. G. Diken, M. A. Johnson, S. Horvath, A. B. McCoy, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4943–4952.
 - [23] J. Oomens, A. G. G. M. Tielen, B. G. Sartakov, G. von Helden, G. Meijer, *Astrophys. J.* **2003**, *591*, 968–985.
 - [24] N. L. Pivonka, C. Kaposta, M. Brümmer, G. von Helden, G. Meijer, L. Wöste, D. M. Neumark, K. R. Asmis, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 5275–5278.
-