

# Infrarotspektroskopie und Ab-initio-Theorie des isolierten $\text{H}_5\text{O}_2^+$ : vom Eimer Wasser zur Schrödinger-Gleichung und zurück

Gereon Niedner-Schatteburg\*

Ab-initio-Rechnungen · Protonen · Schwingungsspektroskopie · Theoretische Chemie · Wasser

## Das saure Proton in flüssigem Wasser

Theodor von Grothuss erkannte bereits vor über 200 Jahren<sup>[1a]</sup> – also zu einer Zeit, als die Begriffe „Atom“ und „Molekül“ noch nicht sauber definiert und der Begriff „Ion“ noch unbekannt waren –, dass die elektrische Leitfähigkeit des flüssigen Wassers (in einem galvanischen Element) auf einer Strukturdiffusion mit schrittweisem „Hüpfen“ von Ladungen entlang einer molekularen Kette beruht:

„Das Charakteristische dieser Theorie besteht darin, daß die Elemente der Wasseratome selbst entgegengesetzte elektrische Zustände annehmen, wodurch ein wechselseitiger Molekular-Austausch, ... , in der ganzen zwischen den Polen befindlichen Reihe von Wasseratomen Statt finden muß.“<sup>[1b]</sup>

Michael Faraday bestätigt die Grothuss'sche Elektrolysetheorie ausdrücklich als einen Ausgangspunkt für die Entwicklung seines eigenen Konzeptes des elektrischen Feldes<sup>[1c]</sup> und hilft, den „Grothuss-Mechanismus“ zu etablieren. Nachfolgende Forscher wie Hückel, Eyring, Bernal, Fowler und Wannier haben schrittweise das detaillierte Bild einer Protonen-Pseudodiffusion entlang von Wasserstoffbrücken etabliert und sich an weitergehenden Deutungen versucht (siehe Lit. [2]). Erst Manfred Eigen gelang eine erste strukturelle Deutung des hydratisierten Protons als hydratisiertes  $\text{H}_3\text{O}^+$ <sup>[3,4]</sup> die jedoch postwendend in Frage gestellt wurde, indem Georg Zundel ein symmetrisch doppelt-hydratisiertes Proton, also eine symmetrische  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -Struktur vorschlug.<sup>[5]</sup> Anschließende infrarotspektroskopische Untersuchungen in Lösung ergaben teilweise extrem breite, quasi-kontinuierliche Banden, die keine definitive Aussagekraft über die vermutete Protonenlokalisierung erzielten.<sup>[6]</sup> Lange Zeit konnten weder Experimente noch Ab-initio-Rechnungen zur Lösung dieses Konflikts Entscheidendes beitragen und schwankten wahlweise zwischen „Eigen-Kation“ oder „Zundel-Kation“, je nach Umgebung und Untersuchungs- bzw. Rechenmethode.<sup>[7–10]</sup>

Erst durch die Verfügbarkeit dramatisch gesteigerter Computerrechenleistung wurde die Anwendung von völlig neuen theoretischen Modellen möglich, z.B. der Car-Parinello-Moleküldynamik (CPMD), die klassische Trajektorien mittels quantenchemischer Kräfte berechnet. Die Anwendung dieser Technik auf Ensembles aus bis zu 32  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen und einem zusätzlichen Proton ermöglichte erstmals einen qualitativen Einblick in das komplexe Verhalten des hydratisierten Protons.<sup>[2,11–13]</sup> Es zeigte sich, dass das Extra-Proton zeitweise von nur einem Wassermolekül gebunden wurde (also „asymmetrisch solvatisiert“), zeitweise gemeinsam von zweien („symmetrisch solvatisiert“). Im quantenmechanischen Sinn sollte eher von einem ausgedehnten Wellenpaket gesprochen werden, das „Eigen“- und „Zundel“-Strukturen bestenfalls als Grenzfälle, aber keineswegs getrennt enthält. Insbesondere ließ sich kein Übergangszustand zwischen zwei solchen Grenzstrukturen definieren. Neuere Experimente in flüssigem Wasser deuten ebenfalls auf ein Gleichgewicht zwischen beiden Grenzfällen hin.<sup>[10]</sup> In etwa zeitgleich und weitgehend unabhängig wurden aus grundsätzlichen Überlegungen heraus als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für die Protonen-Pseudodiffusion in flüssigem Wasser thermische Fluktuationen in der zweiten Solvationsschale des jeweiligen Kations ausgemacht, die zur Umlagerung von Wasserstoffbrücken führen.<sup>[14–17]</sup> Insofern ist die Beschreibung des Grothuss-Mechanismus in flüssigem Wasser mittlerweile weitgehend unstrittig. Protonentransfer in und zwischen komplexen organischen Verbindungen mit „hohen Protonenpolarisierbarkeiten“ wird allerdings nach wie vor weitgehend qualitativ gedeutet.<sup>[6]</sup>

## Mikrosolvatisierte Protonen als isolierte Gasphasencluster

Grundsätzlich anders sah es bis vor kurzem für die Protonendynamik in isolierten Nanosolvaten aus, also in Gasphasenclustern  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  mit einigen wenigen Wassermolekülen. Eine direkte Beobachtung durch Ultrakurzzeitspektroskopie ist grundsätzlich ungeeignet, weil viel zu invasiv. Die Infrarotspektroskopie der Vibrationseigenzustände etablierte sich als Methode der Wahl, seit erstmals gezeigt wurde, dass das infrarotinduzierte Abdampfen eines oder einiger Wassermoleküle von isolierten Clusterionen als indirektes

[\*] Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg  
Fachbereich Chemie, Technische Universität Kaiserslautern  
Erwin-Schrödinger-Straße, 67663 Kaiserslautern (Deutschland)  
Fax: (+49) 631-205-2750  
E-Mail: gns@chemie.uni-kl.de

Maß für die Infrarotabsorption dienen kann.<sup>[18]</sup> Diese Konsequenzspektroskopie in der Gasphase wurde bis vor kurzem nur im Bereich der freien O-H-Streckschwingungen angewendet, weil eine entsprechende Lasertechnik für den mittleren Infrarotbereich ( $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ ) fehlte. Immerhin ergab die Untersuchung von Clustern der Größen  $n=5\text{--}8$  indirekte Evidenz für symmetrische „Zundel“-Strukturen, wenn symmetrische Hydratisierung vorlag und für (überwiegend) asymmetrische „Eigen“-Strukturen, sobald asymmetrisch hydratisiert wurde.<sup>[19]</sup> Einige denkbare Isomerisierungspfade wurden postuliert, die in Analogie zu den Erkenntnissen aus der kondensierten Phase einem Wasserstoffbrücken-Bindungsbruch in der zweiten Solvathülle entsprach.<sup>[20]</sup> Ab-initio-Untersuchungen, insbesondere der Cluster  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_7$  zeigten, dass zweidimensionale Zundel- und dreidimensionale Eigen-Strukturen entartet sind. Die experimentell bestimmten Infrarotspektren lassen sich dagegen nur mit denen der theoretisch vorhergesagten Zundel-Strukturen in Übereinstimmung bringen.<sup>[19,21]</sup> Auf die experimentelle und theoretische Untersuchung „magischer“ Clustergrößen ( $n=21$ ) wollen wir an dieser Stelle nicht weiter eingehen und verweisen auf die Literatur.<sup>[22,23]</sup>

### Das „nackte“ Zundel-Kation $\text{H}_5\text{O}_2^+$

Die ersten Infrarotspektren von isoliertem  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  waren in ihrer Aussagekraft dadurch eingeschränkt, dass Cluster mit einer hohen inneren Temperatur vermessen wurden.<sup>[18,22,24]</sup> Die Erweiterung des erforschten Spektralbereichs bis unter  $1000\text{ cm}^{-1}$  erfolgte durch den Einsatz der beiden europäischen Freie-Elektronen-Infrarot-Laser (FEL) und führte dazu, dass mehrere neue – allerdings breite – Banden im mittleren IR-Bereich gefunden wurden;<sup>[25,26]</sup> die Spektren stimmen allerdings nur teilweise überein.

Aggregate von protonierten Wasserclustern mit einzelnen, schwach gebundenen Argon- oder Neon-Atomen, wie sie in Düsenstrahlexpansionen erzeugt werden können, sind dagegen a priori kalt. Außerdem eignen sie sich besonders dafür, durch resonante Einphotonenabsorption das Edelgasatom abzdampfen. Die Fragmentintensitäten geben dann indirekte Auskunft über die Infrarotabsorption der eigentlichen Wasserclusterionen – sofern der Einfluss der Adatome klein oder zumindest abschätzbar bleibt. Die allerersten Spektren von isoliertem  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  wurden allerdings mit  $\text{H}_2$  als „Messenger“ aufgenommen und haben seinerzeit gezeigt, dass die  $\text{H}_2$ -Assoziation einen signifikanten, schwer zu interpretierenden Einfluss auf die Wasserstoffbrücken ausübt.<sup>[27]</sup> Erst die Erzeugung von kalten Edelgas-Addukten in gepulsten Düsenstrahlen und die Erzeugung langwelliger Infrarotstrahlung mithilfe eines lasergepumpten optischen parametrischen Oszillators (OPO) mit mehrstufiger Frequenzkonversion nach neuem Schema<sup>[28]</sup> haben zu einem experimentellen Durchbruch geführt.<sup>[29–31]</sup> Die neuen Spektren decken den gesamten Fingerprint-Bereich ab und zeigen scharfe Banden. Besonders bemerkenswert, weil nicht ad hoc interpretierbar, ist ein starkes Dublett bei  $928$  und  $1047\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>[30]</sup> also um rund  $120\text{ cm}^{-1}$  aufgespalten, das sich auch in den „heißen“ FEL-Spektren des nackten  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  wiederfindet.<sup>[25,26]</sup>

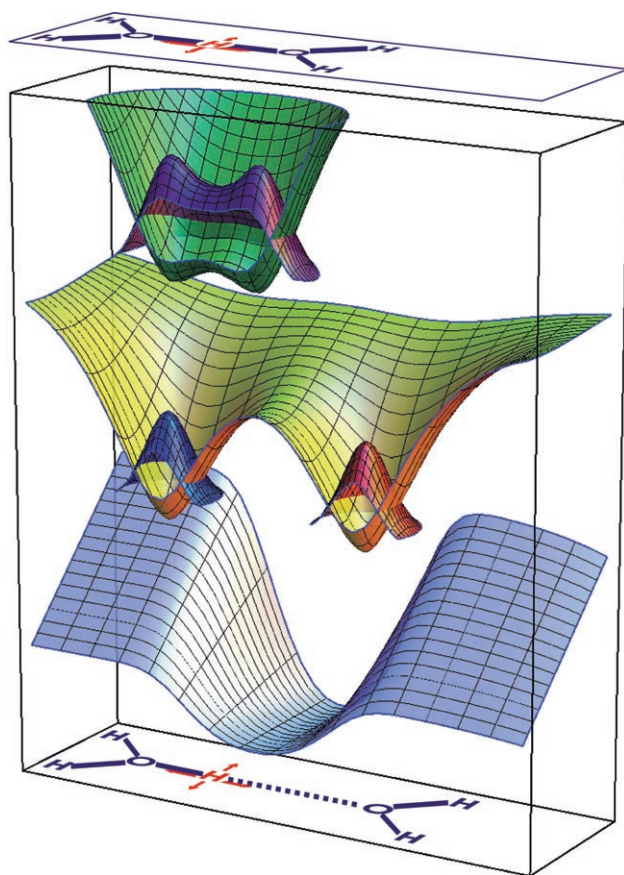
und sowohl bei Neon-Tagging als auch (wenig verschoben und gedoppelt) bei Argon-Tagging auftaucht,<sup>[29–31]</sup> also als genuines Merkmal des eigentlichen  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  angesehen werden kann. Die zusätzlich auftauchende, einzelne Bande etwas unterhalb von  $1800\text{ cm}^{-1}$  ist sofort als Biegeschwingung zu interpretieren und gibt keine weiteren Rätsel auf, sondern verleiht den Daten Konsistenz.

Bereits auf der Basis der „heißen“ Spektren wurde die Suche der Theoretiker nach einer Deutung der langwelligeren Absorptionsbanden begonnen und durch die Veröffentlichung der neuen, scharfen Banden weiter intensiviert. Selbstkonsistente Schwingungsquantendynamik (vibrational self consistent field, VSCF) auf punktweise gerechneten Ab-initio-Potentialhyperflächen wurde mehrfach auf  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  angewendet, wobei jeweils nur paarweise Normalmodenkopplung Berücksichtigung fand. Die dann gefundene Protonentransferschwingung lag als isolierte Bande bei  $1209\text{ cm}^{-1}$ <sup>[32]</sup> bzw.  $1223\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>[29]</sup> also ohne die experimentell gefundene Dublett-Struktur reproduzieren zu können. Ähnliche Ergebnisse ergab eine Ab-initio-Moleküldynamik-Simulation, die ebenfalls nur eine einzelne Bande im Bereich von  $1000\text{ cm}^{-1}$  vorhersagte,<sup>[33a]</sup> aber erstmals die sehr starke Temperaturverbreiterung der IR-Spektren lieferte, ähnlich wie beobachtet.

Die gleiche Studie<sup>[33a]</sup> ging erstmals explizit auf das Problem der elektrischen und mechanischen Anharmonizität in der Infrarotspektroskopie ein (Abbildung 1). Insgesamt vier wichtig erscheinende Streck- und Biegeschwingungsmoden des  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  wurden explizit behandelt (mechanische Anharmonizität). Außerdem wurde erstmals über die lineare Dipolnäherung hinaus die tatsächliche Abhängigkeit des molekularen Dipolmoments von diesen Schwingungen berechnet, also eine mehrdimensionale Dipolmomenthyperfläche erstellt (elektrische Anharmonizität). Beides zusammen ging dann in die Berechnung von Übergangsfrequenzen und Intensitäten ein. Die dadurch vorhergesagten drei Banden bei  $968$ ,  $1026$  und  $1158\text{ cm}^{-1}$  stimmten offensichtlich immer noch nicht mit den Dublett des Experiments überein. Was war schief gelaufen? Fermi-Resonanzen mit Obertönen einiger weiterer, bisher nicht berücksichtigter Biegeschwingungen wurden postuliert, aber blieben spekulativ. Außerdem ergäbe das bestenfalls weitere Banden. Was fehlte, war der vollständige Verlauf der elektronischen Potentiale und des Dipolmoments als Funktion aller  $3N-6$  inneren Freiheitsgrade. Das seinerzeit noch begrenzte quantenchemische Niveau dieser Arbeit begründete die zu erklärende Diskrepanz jedenfalls nicht alleine.<sup>[33b]</sup>

### Schwingungsdynamik in 15 Dimensionen

Die beiden 15-dimensionalen Hyperflächen für Potential und Dipolmoment wurden tatsächlich durch Bowman und Mitarbeiter mittels knapp 50000 (!) einzelner Ab-initio-Rechnungen auf CCSD(T)-Niveau mit großem Basissatz (aug-cc-pVTZ) punktweise bestimmt und durch analytische Polynom-Angleiche mit knapp 8000 Koeffizienten handhabbar gemacht.<sup>[34]</sup> Schon durch dieses sehr aufwendige Projekt ist das  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  als isoliertes Ion außerordentlich gut charak-

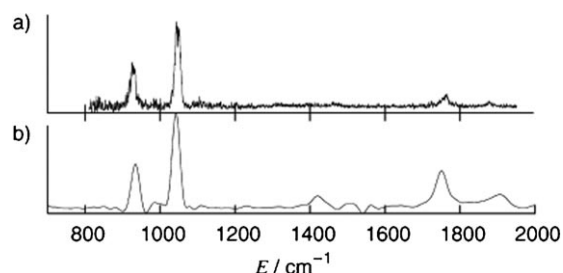


**Abbildung 1.** Die Potentialtöpfe für die Schwingung eines Protons (unten in Rot) parallel oder senkrecht zur Achse zwischen zwei Wassermolekülen ändern sich von „großem“ zu „kleinem“ O-O-Abstand (gelbe und grüne Flächen, vertikal versetzt). Das Proton kann bevorzugt an einem der beiden Wassermoleküle (siehe unten, tatsächlich gegeneinander verdreht und gekippt) bleiben, wie die eingezeichneten Wellenfunktionen auf der gelben Fläche andeuten (Eigen-Kation  $\text{H}_3\text{O}^+$ ), oder aber zwischen zwei Wassermolekülen delokalisieren, wie oben auf der grünen Fläche angedeutet (Zundel-Kation, siehe oben, kleinerer O-O-Abstand). Die gezeigten Töpfe sind zweidimensionale Schnitte durch eine 15-dimensionale ( $3N-6$ ) Potentialhyperfläche, die je nach O-O-Abstand erhebliche (mechanische) Anharmonizitäten aufweist und nur aus umfangreichen Ab-initio-Rechnungen bestimmt werden konnte.<sup>[34]</sup> Angeregte Zustände sind nicht gezeigt. Um daraus zuverlässige Infrarotintensitäten abzuleiten, muss das Dipolmoment ebenfalls als 15-dimensionale Dipolmomenthyperfläche aufgefasst werden,<sup>[34]</sup> die hier als zweidimensionaler Schnitt (blaue Fläche, nur qualitativ) dargestellt ist und erhebliche (elektrische) Anharmonizitäten mit sich bringt.

terisiert. Infrarotbanden und Schwingungsspektren ergeben sich daraus jedoch zunächst nicht, da alle bisher genannten Methoden auf diese Flächen nicht direkt anwendbar sind.

An dieser Stelle haben sich H.-D. Meyer und Mitarbeiter des Problems angenommen und die beiden 15-dimensionalen Flächen genutzt, um Infrarotspektren des  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  vorherzusagen.<sup>[37–39]</sup> Diese Arbeitsgruppe hatte in den zurückliegenden zwei Jahrzehnten, anfangs zusammen mit Cederbaum und Mitarbeitern, eine neue Methode entwickelt<sup>[35,36a]</sup> und diese auf zunehmend größere molekulare Systeme angewendet,<sup>[36b]</sup> die mit zunehmender Rechenleistung schrittweise bewältigt werden konnten. Der Ansatz ist radikal neu und nennt sich zeitabhängiges Multikonfiguration-Hartree-Verfahren (mul-

ticonfigurational-time dependent Hartree, MCTDH). Dabei wird die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für die Kernbewegung in allen 15 Dimensionen aufgestellt und die zu berechnenden Wellenfunktionen als Linearkombination aus Produkten geeigneter Einteilchenfunktionen dargestellt. Die Expansionskoeffizienten und die Einteilchenfunktionen werden gleichzeitig variationell optimiert, was die Darstellung der Gesamtwellenfunktion erheblich effizienter gestaltet. Nach hinreichend langer Propagation lassen sich schließlich stationäre Schwingungseigenzustände und deren Energien herausprojizieren. Wichtig ist hierbei, dass die volle Dimensionalität des Problems ohne Einschränkung behandelt wird, keine wesentlichen Einschränkungen in Bezug auf Modenkopplung eingehen und beliebig große Anharmonizitäten behandelt werden können, weil keine harmonische Näherung verwendet wird. Weil für die Bestimmung der Infrarotintensitäten möglicher Übergänge zwischen diesen „exakt“ berechneten Schwingungsniveaus zudem Übergangsdipolmomente benutzt wurden, in denen ebenfalls die „exakte“ Dipolmomenthyperfläche mit allen 15 Dimensionen eingeht, war ein aussagekräftiges Ergebnis zu erwarten: Wie in Abbildung 2 zu erkennen ist,<sup>[37]</sup> ist das berechnete IR-Spektrum des  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  mit dem gemessenen weitgehend identisch. Insbesondere wird das „mysteriöse“ Dublett bei



**Abbildung 2.** a) Experimentelles IR-Spektrum von  $\text{H}_5\text{O}_2^+\cdot\text{Ne}$ ; b) Simulation. Wiedergabe nach Lit. [37].

$1000\text{ cm}^{-1}$  erstmals erfolgreich simuliert, und die Biegeschwingung bei  $1800\text{ cm}^{-1}$  sowieso. Dieser konzeptionelle Durchbruch in der Modellierung des IR-Spektrums eines beinahe pathologischen Systems wird noch bedeutsamer, wenn die beteiligten Schwingungsmoden betrachtet werden. Tatsächlich beruht das Dublett auf einer Fermi-Resonanz der Protonentransfer-Schwingung mit einer Kombinationsbande aus einem Quant der symmetrischen O-O-Streckschwingung und drei Quanten der H-O-H-Kippschwingung. Es handelt sich mithin um eine Kopplung von fünf Quanten in drei verschiedenen Moden in Obertönen bis zur vierten Ordnung. Im Nachhinein ist es offensichtlich, warum alle vereinfachenden Ansätze diese Antwort verpasst haben. Auch die Ab-initio-MD- und -CPMD-Simulationen können dies nicht vorhersagen, weil sie – anders als MCTDH – die erhebliche Ausdehnung des Schwingungswellenpakets (mit Eigen-Kation- und Zundel-Kation-Anteilen zum gleichen Zeitpunkt) nicht exakt behandeln, sondern als klassischen Punkt annähern. Selbst VSCF muss versagen, solange nur Modenkopplung bis zur 1. Ordnung (paarweise) betrachtet wird, während hier doch fünf Quanten koppeln, also 4. Ordnung!



Bleibt die Frage zu beantworten, ob sich der gigantische Aufwand „gelohnt“ hat. Und da gibt es tatsächlich eine Überraschung. Das nackte  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  transferiert sein „hydratisiertes Proton“ von einem Wassermolekül zum anderen nämlich genau so, wie man es für ein voll hydratisiertes (und dann asymmetrisches)  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -Ion vorhergesagt hat:  $\text{H}_3\text{O}^+$  ist nämlich nahezu planar und koordiniert folglich drei Wassermoleküle trigonal planar. Deren Molekülebenen sind gegenüber der Wasserstoffbrücke leicht verkippt, sodass sich für jedes  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül, zusammen mit den weiteren Molekülen der zweiten Solvathülle, eine eher pyramidale Anordnung ergibt. Wandert das extra Proton vom einen Wassermolekül zum anderen, so müssen das abgebende  $\text{H}_2\text{O}$  und das akzeptierende  $\text{H}_2\text{O}$  ihre Rollen vertauschen und ergo gegeneinander verkippen – deswegen drei Quanten der weichen und niederenergetischen Kippschwingung. Weil beim Protonentransfer die Potentialbarriere zudem sinkt, wenn zwischenzeitlich der O-O-Abstand relaxiert, hilft die entsprechende Schwingung ebenfalls. Somit bezeichnet die gefundene Kombination aus fünf Quanten in drei verschiedenen Moden ziemlich genau die Reaktionskoordinate des Protonentransfers in einem „nackten“ wie in einem voll hydratisierten  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ -Ion, das ab jetzt vielleicht am besten als Eigen-Zundel-Kation bezeichnet werden sollte. In der vor etwas mehr als 200 Jahren begonnenen Aufklärung der Protonendiffusion in sauren wässrigen Medien ist jedenfalls eine weitere, entscheidende Lücke auf dem Weg von der Schrödinger-Gleichung zum mess- und sichtbaren Phänomen „im Eimer Wasser“ geschlossen worden, indem innovative Instrumente der experimentellen physikalischen Chemie und der theoretischen Chemie wohlkoordiniert und systematisch aufeinander abgestimmt eingesetzt wurden, und zwar in vorbildlicher internationaler Kooperation.

Online veröffentlicht am 27. Dezember 2007

- [1] a) C. J. T. de Grotthuss, *Ann. Chim.* **1806**, 63, 54; b) C. J. T. de Grotthuss, *Ann. Phys.* **1819**, 61, 50. Die Begriffe „Atom“ und „Molekül“ werden gegenüber dem heutigen Verständnis vertauscht benutzt. c) M. Faraday, *Experimental Researches in Electricity*, Quaritch, London, **1839**.
- [2] a) D. Marx, M. E. Tuckerman, J. Hutter, M. Parrinello, *Nature* **1999**, 397, 601; b) D. Marx, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 1848, zit. Lit.
- [3] E. Wicke, M. Eigen, T. Ackermann, *Z. Phys. Chem.* **1954**, 1, 340.
- [4] M. Eigen, *Angew. Chem.* **1963**, 75, 489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 1.
- [5] G. Zundel, H. Metzger, *Z. Phys. Chem.* **1968**, 58, 222.
- [6] G. Zundel, *Adv. Chem. Phys.* **2000**, 111, 1.
- [7] N. B. Librovich, V. P. Sakun, N. D. Sokolov, *Chem. Phys.* **1979**, 44, 429.
- [8] N. B. Librovich, V. P. Sakun, N. D. Sokolov, *Chem. Phys.* **1979**, 39, 351.
- [9] N. B. Librovich, V. P. Sakun, N. D. Sokolov, *Chem. Phys.* **1981**, 60, 425.
- [10] J. Kim, U. W. Schmitt, J. A. Gruetzmacher, G. A. Voth, N. E. Scherer, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 737.
- [11] M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 150.
- [12] M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, M. Parrinello, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5749.
- [13] J. T. Hynes, *Nature* **1999**, 397, 565.
- [14] N. Agmon, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **1996**, 93, 1714.
- [15] N. Agmon, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 244, 456.
- [16] H. Lapid, N. Agmon, M. K. Petersen, G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 014506.
- [17] O. Markovitch, N. Agmon, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 2253.
- [18] L. I. Yeh, M. Okumura, J. D. Myers, J. M. Price, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 7319.
- [19] 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.
- [20] G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 4059.
- [21] I. Shin, M. Park, S. K. Min, E. C. Lee, S. B. Suh, K. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 234305.
- [22] M. Miyazaki, A. Fujii, T. Ebata, N. Mikami, *Science* **2004**, 304, 1134.
- [23] N. J. Singh, M. Park, S. K. Min, S. B. Suh, K. S. Kim, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3879; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3795.
- [24] L. I. Yeh, Y. T. Lee, J. T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* **1994**, 164, 473.
- [25] K. R. Asmis, N. L. Pivonka, G. Santambrogio, M. Brummer, C. Kaposta, D. M. Neumark, L. Woste, *Science* **2003**, 299, 1375.
- [26] T. D. Fridgen, T. B. McMahon, L. MacAleese, J. Lemaire, P. Maitre, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 9008.
- [27] M. Okumura, L. I. Yeh, J. D. Myers, Y. T. Lee, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 3416.
- [28] M. Gerhards, C. Unterberg, A. Gerlach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 5563.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] J. R. Roscioli, L. R. McCunn, M. A. Johnson, *Science* **2007**, 316, 249.
- [32] G. M. Chaban, J. O. Jung, R. B. Gerber, *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 2772.
- [33] a) M. V. Vener, O. Kuhn, J. Sauer, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 240; b) J. Sauer, J. Döbler, *ChemPhysChem* **2005**, 6, 1706.
- [34] X. C. Huang, B. J. Braams, J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 044308.
- [35] U. Manthe, H. D. Meyer, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 3199.
- [36] a) M. H. Beck, A. Jackle, G. A. Worth, H. D. Meyer, *Phys. Rep.* **2000**, 324, 1; b) K. Giese, M. Petkovic, H. Naundorf, O. Kühn, *Phys. Rep.* **2006**, 430, 211.
- [37] O. Vendrell, F. Gatti, H.-D. Meyer, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7043; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6918.
- [38] O. Vendrell, F. Gatti, D. Lauvergnat, H.-D. Meyer, *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 184302.
- [39] O. Vendrell, F. Gatti, H.-D. Meyer, *J. Chem. Phys.* **2007**, 127, 184303.