

Theoretische Botenspektroskopie von mikrosolvatisierten Hydronium- und Zundel-Kationen**

Marcel Baer, Dominik Marx und Gerald Mathias*

Solvatisierte Protonen, $\text{H}^+(\text{aq})$, gehören zu den häufigsten Ionen in wässriger Lösung und sind von grundlegender Bedeutung von der Nasschemie bis hin zu enzymatischen Reaktionen. Die beiden prototypischen protonierten Wasserkomplexe, H_3O^+ (Hydronium-Ion) und H_5O_2^+ (Zundel-Kation), sind nicht nur die Grundbausteine komplexerer transientser Netzwerke in kondensierten Phasen,^[1] sondern haben eigenständige Bedeutung in der Clusterforschung und der Atmosphärenchemie, um nur zwei Gebiete zu nennen. Daher stehen endliche $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ -Komplexe im Fokus einer Vielzahl von Publikationen.^[2–10] Neuere Entwicklungen der Schwingungsspektroskopie, insbesondere ausgefeilte Methoden der Wirkungsspektroskopie basierend auf Prädissoziations- und Multiphotonenspektroskopie, ermöglichen neue Einblicke in solche protonierten Spezies.^[11,12] Jedoch lassen sich speziell Botenspektren keinesfalls nur anhand der Vorgängerspezies interpretieren, da die Wechselwirkungen mit Botenmolekülen wie H_2 , Ar oder Ne berücksichtigt werden müssen.

In bahnbrechenden Experimenten untersuchten Y. T. Lee et al. Hydronium- und Zundel-Kationen mittels H_2 -Mikrosolvatation im Spektralbereich oberhalb von 3100 cm^{-1} .^[3,13,14] Schon diese Spektren zeigten, dass die Wechselwirkungen zwischen Kationen und Boten die Spektren signifikant modifizieren. Neuere hochauflösende Prädissoziationsmessungen erreichen mit Ar oder Ne den vollen IR-Fingerprint-Bereich bis 600 cm^{-1} .^[7,15–18] Jedoch zeigt sich, dass wichtige spektrale Merkmale, wie die charakteristische Doppelbande der Protonentransfermode oder die Zahl der Banden im O-H-Streckschwingungsbereich, sich stark unterscheiden und von der verwendeten experimentellen Methode abhängen.^[3–5,13,16]

In einer „Tour de Force“ mit volldimensionalen Quantendynamiksimulationen (MCTDH) konnten H.-D. Meyer et al. eine umfassende spektrale Interpretation des blanken

Zundel-Kations liefern, welche die obengenannte Doppelbande bei 1000 cm^{-1} als Fermi-Resonanz identifiziert.^[9] Jedoch sind solche hochgenauen Rechnungen für mikrosolvatisierte H_5O_2^+ -Addukte momentan noch außer Reichweite, sodass für diese Wirkungsspektren noch eine Vielzahl von Fragen offen ist.

Wir präsentieren hier umfangreiche Ab-initio-Moleküldynamiksimulationen (AIMD)^[19] zur Berechnung und Zuweisung der IR-Spektren von Hydronium- und Zundel-Kationen, die mit H_2 als Botenspezies mikrosolvatisiert sind. Der AIMD-Zugang zur theoretischen Schwingungsspektroskopie^[20–23] hat sich insbesondere für das blanke H_5O_2^+ ^[24–27] bereits als vorteilhaft gegenüber traditionellen Ansätzen erwiesen, wenn man qualitative Maßstäbe zugrunde legt. Darüber hinaus werden in dieser Arbeit, basierend auf den AIMD-Trajektorien, näherungsweise Normalmoden bestimmt, die einen kompletten Satz optimierter Schwingungskordinaten der Fundamentalschwingungen liefern,^[23,28] Details hierzu sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Wie wir zeigen werden, verlangt die Interpretation der komplexen Botenspektren die explizite Berücksichtigung der markierenden Spezies. Im Vorgriff auf unsere wichtigsten Ergebnisse beschreiben wir, wie die Botenspezies die IR-Spektren der Addukte qualitativ verändern und damit die intuitive Zuweisung von deren Banden in Frage stellen. Insbesondere ergibt sich für das fluktuierende Zundel-Kation $[\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}]^+$, dass die Interpretation der Botenspektren anhand einer gewichteten Mischung eines stark ($\text{H}_5\text{O}_2^+\cdots\text{H}_2$) und eines schwach gebundenen Addukts ($\text{H}_5\text{O}_2^+\cdots\text{H}_2$), im Gegensatz zu einer reinen Symmetriebrechung $[\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}_2\text{O}]^+\cdots\text{H}_2$ aufgrund der Markierung,^[3] die verschiedenen Wirkungsspektren konsistent erklärt. Diese Idee sollte auch über diesen speziellen Fall hinaus relevant sein.

Erste Einblicke in die Boten-induzierten spektralen Änderungen liefert das wohlverstandene Hydronium-Kation^[2,29,30] (Abbildung 1). Das berechnete IR-Spektrum von blankem H_3O^+ (schwarzes Spektrum in Abbildung 1a) erstreckt sich über ein breites Frequenzfenster von etwa 250 cm^{-1} im O-H-Streckschwingungsbereich. Es stimmt bezüglich Lage und Form mit der Einhüllenden der experimentellen rovibronischen Absorptionen der asymmetrischen Streckschwingungsmoden (blau) sehr gut überein.^[2] Die Leistungsspektren der zwei asymmetrischen Streckschwingungsmoden ν_a und ν_a' (blau, grün) zeigen beide eine schmale Bande bei 3506 cm^{-1} , die sehr nahe an den gemessenen effektiven Streckschwingungsfrequenzen von 3519 cm^{-1} und 3536 cm^{-1} liegt.^[2] Die IR-inaktive symmetrische Streck-schwingung ν_s befindet sich bei 3418 cm^{-1} (rot). Damit führt die Kopplung an die Rotation des Moleküls zu einer merkli-

[*] M. Baer, D. Marx, G. Mathias
Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Ruhr-Universität Bochum
44780 Bochum (Deutschland)

G. Mathias
Lehrstuhl für BioMolekulare Optik
Ludwig-Maximilians-Universität München
Oettingenstraße 67, 80538 München (Deutschland)
E-Mail: gerald.mathias@physik.uni-muenchen.de

[**] Wir danken dem Research Department Interfacial Systems Chemistry (RD IFSC), der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) für finanzielle Unterstützung sowie dem BOVILAB@RUB (Bochum) und dem Ressourcenverbund NRW für Rechenkapazitäten.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201001672> zu finden.

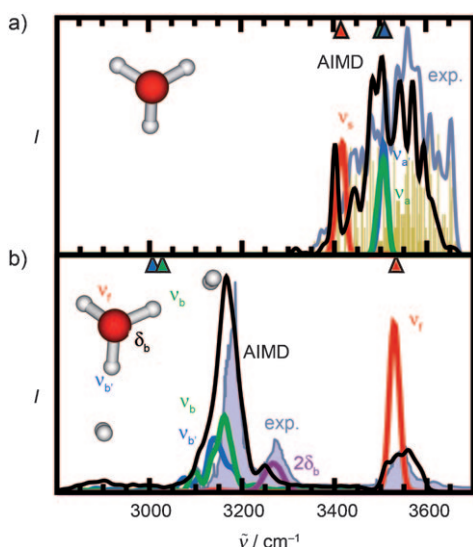


Abbildung 1. O-H-Streckschwingungsregion a) des blanken Hydronium-Ions, b) von mikrosolvatisiertem $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2)_2$. Die schwarzen Kurven geben die für $T=150\text{ K}$ berechneten IR-Spektren wieder. Die blaue Linie in (a) zeigt die Einhüllende eines Absorptionsspektrums, die durch Faltung der aufgelösten rovibronischen Resonanzen^[2] (gelb) mit schmalen Gauß-Funktionen generiert wurde; das schattierte Spektrum in (b) entspricht dem experimentellen Prädissoziationsspektrum^[13] von $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2)_2$. Die verbleibenden Kurven sind Leistungsspektren von Linearkombinationen interner Koordinaten (siehe Text und Graphik), und die farbigen Dreiecke an den oberen Achsen geben die zugehörigen harmonischen Frequenzen an.

chen Verbreiterung der Absorption der asymmetrischen Streckschwingungsmoden in Übereinstimmung mit dem experimentell beobachteten Bereich.

Ein auffällig verändertes Spektrum ergibt sich für das $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2)_2$ -Addukt. Das berechnete Spektrum in Abbildung 1b reproduziert wiederum das experimentelle Spektrum in allen Facetten sehr gut. Insbesondere verbleibt nur noch eine Bande im Streckschwingungsbereich des Muttermoleküls H_3O^+ , die man getrost der freien O-H-Streckschwingung^[13] ν_f zuweisen kann; ihr Leistungsspektrum (rot) deckt sich mit dem IR-Signal. Jedoch tauchen durch die Anlagerung der zwei H_2 -Moleküle zwei neue, rotverschobene Banden bei 3151 und 3234 cm^{-1} auf, die wiederum nahe an den experimentellen Signalen bei 3180 bzw. 3275 cm^{-1} liegen. Intuitiv würde man diese jeweils den verbleibenden zwei O-H-Streckschwingungen ν_b und $\nu_{b'}$ der H_2 -gebundenen Wasserstoffe zuweisen.^[13] Aber deren Leistungsspektren (bei 3162 cm^{-1} und 3141 cm^{-1} gelegen; grün bzw. blau) tragen ausschließlich zur markanten Bande bei 3151 cm^{-1} bei, nicht aber zur Bande bei 3234 cm^{-1} .

Die korrekte Zuweisung liefert erst die Betrachtung der frequenzverdoppelten Winkelschwingung δ_b (Grundfrequenz bei 1633 cm^{-1}) der H_2 -gebundenen Protonen des Hydronium-Ions. Ihre Position und Breite (lila Kurve) liegt nahe an der markanten Seitenbande bei 3234 cm^{-1} , die wir deshalb dem Oberton der Winkelschwingung zuordnen. All dies zeigt, dass sogar für ein kleines, quasirigides Molekül die Anlagerung der Botenmoleküle komplexe Modifikationen seines IR-Spektrums nach sich zieht.

Welche Boten-induzierten Änderungen sind für das markierte Zundel-Kation $\text{H}_5\text{O}_2^+\cdot\text{H}_2$ zu erwarten, wo das Zundel-Kation selbst schon ein fluktuierendes Molekül ist? Das AIMD-Referenzspektrum für das blanke H_5O_2^+ und die zugewiesenen Moden im O-H-Streckschwingungsbereich sind in Abbildung 2β dargestellt. Die beiden AIMD-IR-Signale zeigen die gleiche Bandenform wie im Multiphotonendissoziations-IR(IRMPD)-Spektrum^[3] von blankem H_5O_2^+ in Abbildung 2α, sind jedoch leicht rotverschoben, wohingegen das MCTDH-Spektrum^[9,31] leicht blauverschoben ist. Die AIMD-basierte Modenanalyse^[23,28] liefert direkt die Gerade- (ν_{sg}) und die Ungerade-Kombination (ν_{su}) der symmetrischen Streckschwingungen der beiden H_2O -Gruppen sowie die entarteten Kombinationen der asymmetrischen Streckschwingungen ν_a und $\nu_{a'}$, analog zur MCTDH-Zuweisung.^[31]

Gemäß Abbildung 2δ induziert die H_2 -Markierung eine generelle Rotverschiebung der $\text{H}_5\text{O}_2^+\cdot\text{H}_2$ -Streckschwingungen. Die durch die Adduktbildung induzierte Symmetriebrechung lokalisiert die symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen auf der H_2 -gebundenen (ν_{sb} , ν_{ab}) bzw. der freien H_2O -Gruppe (ν_{sf} , ν_{af}). Diese Bandenzuweisung (rote, violette, grüne und blaue Kurven) gibt die Bandenpositionen und -formen der IR-Absorptionen in Abbildung 2δ getreu wieder. Jedoch zeigt das experimentelle Botenspektrum von $\text{H}_5\text{O}_2^+\cdot\text{H}_2$ in Abbildung 2ε (blau berandete schattierte Fläche) vielfältigere Bandenformen und unterscheidet sich qualitativ vom berechneten: Nur die Banden σ_1 und σ_3 stimmen mit den symmetrischen bzw. asymmetrischen Schwingungen überein, inklusive der Bandenformen aufgrund der Unterbanden von gebundenen und freien H_2O -Gruppen; ν_{sb} und ν_{sf} verschmelzen bei höheren Simulationstemperaturen zu einer einzigen schiefe verzogenen Bande, ähnlich der der σ_1 -Schwingung. Dagegen befinden sich die Bandenpositionen der verbleibenden Schwingungen σ_2 und σ_4 auffällig nahe an denen der Streckschwingungen des blanken Zundel-Kations im AIMD- und IRMPD-Spektrum (Abbildung 2β bzw. α).^[3] Damit ließe sich das experimentelle Botenspektrum des H_2 -markierten Kations durch die Annahme einer Mischung aus einem stark gebundenen ($\text{H}_5\text{O}_2^+\cdot\text{H}_2$) und einem schwach gebundenen Addukt ($\text{H}_5\text{O}_2^+\cdots\text{H}_2$) erklären, wobei Letzteres im Wesentlichen das gleiche Signal wie blankes H_5O_2^+ beitragen würde.

Diese Hypothese unterscheidet sich deutlich von der früher vorgeschlagenen Interpretation, die die vier Peaks σ_1 bis σ_4 den vier Streckschwingungsmoden eines einzigen, stark gebundenen Addukts zuwies. Daraus würde eine Aufspaltung der symmetrischen Streckschwingungen, die σ_1 und σ_2 zugeordnet wurden, als Folge der H_2 -Markierung von 89 cm^{-1} folgen, wohingegen AIMD nur 40 cm^{-1} voraussagt; auch frühere Abschätzungen unter der Annahme harmonischer Schwingungen hatten einen kleineren Wert (53 cm^{-1}) ergeben.^[32] Aufgrund experimenteller Daten wurde vorgeschlagen, dass das zentrale Proton im H_2 -Addukt generell von der H_2 -gebundenen Seite weggeschoben wird, sodass die freie Wassergruppe teilweise Hydronium-Charakter annimmt: $[\text{H}_2\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{OH}_2]^+\cdot\text{H}_2$. Jedoch zeigt die freie Enthalpie des zentralen Protons in Abbildung 2e, dass dessen Minimum gemäß AIMD nur vernachlässigbar (ca. 0.01 Å) in diese Richtung verschoben ist. Ferner lässt ein solches fast sym-

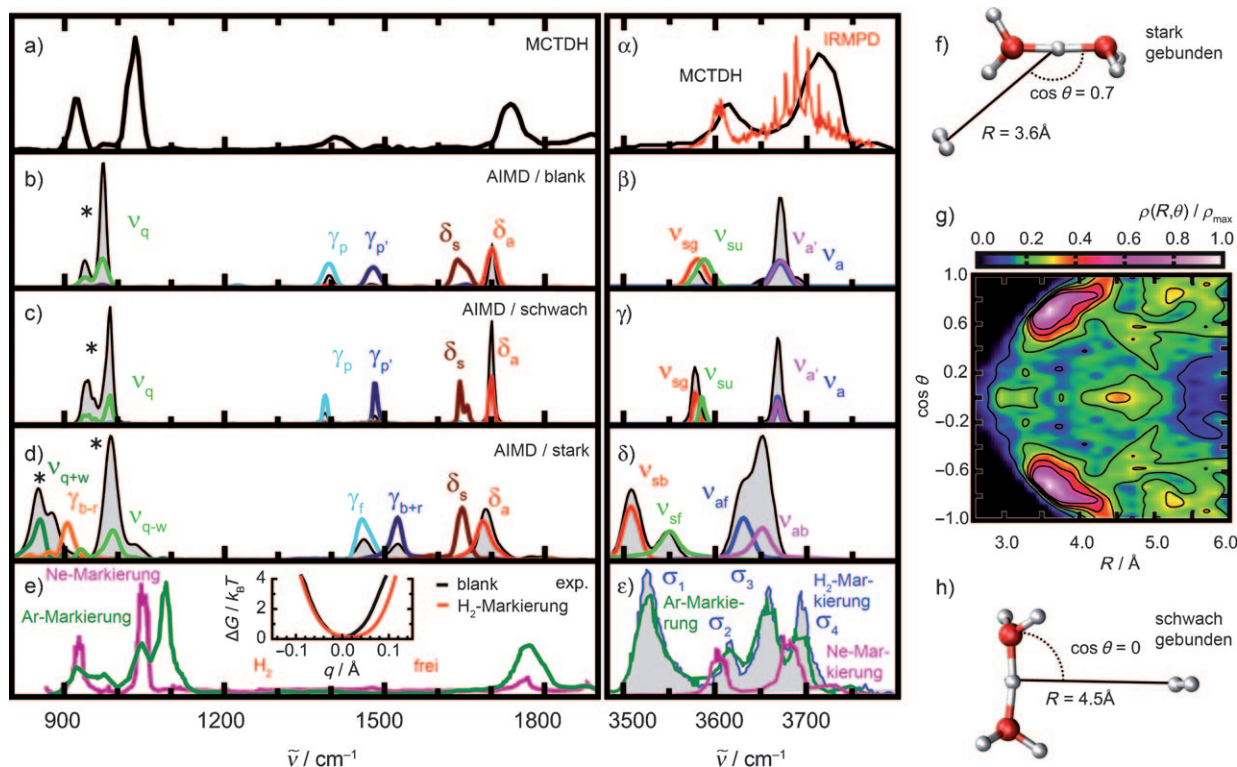


Abbildung 2. Vergleich experimenteller und berechneter Schwingungsspektren für das blanke und das mit verschiedenen Botenmolekülen markierte H_5O_2^+ -Kation. Die theoretischen AIMD-IR-Spektren bei 10 K von blankem H_5O_2^+ sowie dem schwach ($\text{H}_5\text{O}_2^+\cdots\text{H}_2$) und dem stark gebundenen Addukt ($\text{H}_5\text{O}_2^+\cdots\text{H}_2$) sind jeweils als grau schattierte Flächen in den Teilbildern b/β), c/γ) bzw. d/δ) dargestellt. Farbige Linien zeigen die Leistungsspektren der genäherten Normalkoordinaten: $\nu_{\text{si,ai}}$: symmetrische bzw. asymmetrische O-H-Streckschwingung, $\delta_{\text{g,u}}$: Gerade- bzw. Ungerade-Kombination der Winkelschwingungen der Wassergruppen, γ : Protonenschwingung senkrecht zur O-O-Achse, ν_q : Protonentransferbewegung (mit * markiert); weitere Details sind im Text und in den Hintergrundinformationen zu finden. a/α) MCTDH-Referenz-IR-Spektrum von blankem H_5O_2^+ (schwarz) und OH-Streckschwingungsbereich von blankem H_5O_2^+ aus IRMPD-Messungen^[3] (rot). e/ε) Experimentelle Botenspektren von $\text{H}_5\text{O}_2^+\cdots\text{Ar}$ (grün),^[16] $\text{H}_5\text{O}_2^+\cdots\text{Ne}$ (violett)^[16] und $\text{H}_5\text{O}_2^+\cdots\text{H}_2$ (blau berandet schattiert).^[13] Der in (e) eingefügte Graph zeigt das berechnete Profil der Gibbs-Energie ΔG entlang der Protonentransferkoordinate $q = r_{\text{OH}^+} - r_{\text{OH}^+}$ für das blanke (schwarz) und das H_2 -markierte Zundel-Kation (rot) aus (b/β) und (d/δ); für Letzteres geben die Achsenbeschriftungen „ H_2 “ und „frei“ (in Rot) an, zu welcher Wassergruppe hin das Proton verschoben wird. g) Normierte und symmetrisierte Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho(R,\theta)/\rho_{\text{max}}$ der Konformationen des H_2 -Zundel-Addukts in der in (f) definierten ($R, \cos\theta$)-Ebene, die sich durch Überlagerung von AIMD-Läufen mit vorgegebenem H_2 -Abstand ergibt (siehe die Hintergrundinformationen). f) und h) Typische Strukturen für das stark bzw. das schwach gebundene Addukt, die den wichtigsten Maxima von $\rho(R,\theta)$ entsprechen.

metrisches Protonentransferprofil auch nicht auf eine merkliche Verschiebung aufgrund von Nullpunktsbewegungen schließen.

Abbildung 2ε zeigt darüber hinaus, dass der Bereich der Streckschwingungen des Ar-markierten Komplexes auffallend gut mit dem $\text{H}_5\text{O}_2^+\cdots\text{H}_2$ -Botenspektrum übereinstimmt,^[16] wohingegen der Ne-markierte Komplex weitestgehend das IRMPD-Spektrum^[3] von blankem H_5O_2^+ liefert!^[16] AIMD-Simulationen des Ar-markierten Komplexes zeigen ebenfalls nur zwei IR-Signale im O-H-Streckschwingungsbereich.^[26] Damit schlagen unsere Ergebnisse auch für den Ar-markierten Zundel-Komplex eine ähnliche Mischung aus stark und schwach gebundenen Addukten vor, wohingegen eine Ne-Markierung das Spektrum des blanken Zundel-Kations nicht merklich verändert.^[16]

Ähnliche Effekte beobachtet man für das Dublett bei 1000 cm^{-1} in Abbildung 2e, welches durch MCTDH am blanken Zundel-Kation einer Fermi-Resonanz zwischen der Protonentransfer-Fundamentalschwingung und einer Kom-

bination tiefer liegender Moden zugeordnet wurde^[9] (vgl. Abbildung 2e und a). Hier sieht man eine perfekte Übereinstimmung mit dem Ne-Botenspektrum. Das Spektrum des Ar-markierten Kations zeigt im Gegensatz dazu jeweils eine zusätzliche Seitenbande an beiden Dublettsignalen.^[16] Ähnlich wie beim O-H-Streckschwingungsbereich liegen zwei dieser Banden nahe an jenen des Ne-markierten Kations,^[16] was wiederum auf eine Mischung aus stark und schwach gebundenen Spezies im Ar-Zundel-Addukt hindeutet.

Weitere Erkenntnisse über den Einfluss der Boten gewinnt man aus der Analyse des markanten Dubletts in den AIMD-Spektren des blanken und des Boten-markierten Kations. Im AIMD-Referenzspektrum von blankem H_5O_2^+ in Abbildung 2b tritt dieses Dublett ebenfalls bei 1000 cm^{-1} auf; es wird der Protonentransferbewegung ν_q zugeordnet und verschmilzt bei höheren Temperaturen zu einer einzigen Bande.^[25–27] Weiterhin zeigen die anderen Fundamentalmoden im Fingerprint-Bereich einen ähnlichen Charakter wie in der MCTDH-Zuweisung.^[9,31,33,34] Der Boteneinfluss wird

jedoch besonders auffällig an der 1000-cm^{-1} -Protonentransfermode, wie in Abbildung 2d zu sehen ist. Die Aufspaltung wird merklich größer, und unsere Modenanalyse ergibt nun zwei Fundamentalmode: die phasengleiche und die gegenphasige Kopplung des Protonentransfers an die Wagging-Mode der freien H_2O -Gruppe, ν_{q+w} bzw. ν_{q-w} . Ein ähnliches Kopplungsschema ergibt sich auch aus den MCTDH-Simulationen, jedoch für die Wagging-Obertöne des blanken Zundel-Kations.^[9] Für H_5O_2^+ resultiert daraus eine Fermi-Resonanz,^[9] die jedoch jenseits unserer AIMD-basierten Methodik liegt. Schlussendlich koppelt die durch die H_2 -Markierung hervorgerufene Symmetriebrechung der niederfrequenten Wagging-Bewegung direkt an den Protonentransfer.

Wie könnten schwach gebundene Addukte schließlich strukturell aussehen? Im stark gebundenen Addukt, das die Tieftemperatursimulationen und die darauf aufbauenden Abbildungen 2d und δ eindeutig dominiert, wechselwirkt das H_2 -Molekül stark mit einem Proton einer Wassergruppe, wie in Abbildung 2f dargestellt ist. Ausgehend von dieser Struktur führten wir AIMD-Simulationen bei 150 K durch, bei denen wir den Minimalabstand von H_2 zu allen Protonen des Zundel-Kations durch ein harmonisches Potential auf einen bestimmten Wert beschränkt hielten. Dieser Wert wurde in einer Folge von Simulationen sukzessive erhöht, um auch energetisch ungünstigere Bereiche des Konformationsraums abzutasten (siehe die Hintergrundinformationen). Die sich daraus ergebende Wahrscheinlichkeit $\rho(R, \theta)$, das H_2 -Molekül in einem Abstand R von der Mitte der beiden Sauerstoffatome im Zundel-Kation und unter einem Winkel θ zur O-O-Achse zu finden, ist in Abbildung 2g dargestellt. Hier zeigt sich das stark gebundene Addukt bei $R \approx 3.6 \text{ \AA}$ und $\cos\theta \approx \pm 0.7$, was auch dem globalen Maximum entspricht. Senkrecht zur O-O-Achse bei $\cos\theta \approx 0$ finden wir jedoch zusätzlich noch ein deutliches lokales Maximum nahe $R \approx 4.5 \text{ \AA}$, für das eine repräsentative Struktur in Abbildung 2h zu sehen ist. Das zugehörige Tieftemperatur-IR-Spektrum und die Modenzuweisung sind in Abbildung 2c und γ gezeigt. Tatsächlich ist das resultierende Spektrum nahezu identisch mit jenem des blanken Zundel-Kations in Abbildung 2b und β . Damit scheint die in Abbildung 2h gezeigte Struktur ein vielversprechender Kandidat für das postulierte schwach gebundene Addukt zu sein. Diese Konformation kann durch das H_2 -Botenmolekül bei dynamischen Übergängen zwischen den beiden Wassergruppen des H_5O_2^+ -Kerns eingenommen werden, womit ein einzelnes stark gebundenes Addukt in ein entartetes überführt wird.

Eingegangen am 19. März 2010,
veränderte Fassung am 6. Juni 2010
Online veröffentlicht am 23. August 2010

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Kationen · Mikrosolvatation · Schwingungsspektroskopie · Zundel-Kation

- [2] M. H. Begemann, R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 3570–3579.
- [3] L. I. Yeh, M. Okumura, J. D. Myers, J. M. Price, Y. T. Lee, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 7319–7330.
- [4] K. R. Asmis, N. L. Pivonka, G. Santambrogio, M. Brummer, C. Kaposta, D. M. Neumark, L. Woste, *Science* **2003**, *299*, 1375–1377.
- [5] T. D. Fridgen, T. B. McMahon, L. MacAleese, J. Lemaire, P. Maitre, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 9008–9010.
- [6] M. Miyazaki, A. Fujii, T. Ebata, N. Mikami, *Science* **2004**, *304*, 1134–1137.
- [7] J. M. Headrick et al., *Science* **2005**, *308*, 1765–1769.
- [8] G. Niedner-Schatteburg, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1024–1027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1008–1011.
- [9] O. Vendrell, F. Gatti, H.-D. Meyer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7043–7046; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6918–6921.
- [10] O. Vendrell, F. Gatti, H.-D. Meyer, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 358–361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 352–355.
- [11] E. J. Bieske, O. Dopfer, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3963–3998.
- [12] N. C. Polfer, J. Oomens, *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, *28*, 468–494.
- [13] M. Okumura, L. I. Yeh, J. D. Myers, Y. T. Lee, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3416–3427.
- [14] L. I. Yeh, Y. T. Lee, J. T. Hougen, *J. Mol. Spectrosc.* **1994**, *164*, 473–488.
- [15] J. M. Headrick, J. C. Bopp, M. A. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 11523–11526.
- [16] N. I. Hammer et al., *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 244301.
- [17] E. G. Diken, J. M. Headrick, J. R. Roscioli, J. C. Bopp, M. A. Johnson, A. B. McCoy, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 1487–1490.
- [18] L. R. McCunn, J. R. Roscioli, M. A. Johnson, A. B. McCoy, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 321–327.
- [19] D. Marx, J. Hutter, *Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*, Cambridge University Press, Cambridge, **2009**.
- [20] R. Rousseau, V. Kleinschmidt, U. W. Schmitt, D. Marx, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4908–4911; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4804–4807.
- [21] O. Asvany, P. P. Kumar, B. Redlich, I. Hegemann, S. Schlemmer, D. Marx, *Science* **2005**, *309*, 1219–1222.
- [22] G. Mathias, D. Marx, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 6980–6985.
- [23] S. D. Ivanov, O. Asvany, A. Witt, E. Hugo, G. Mathias, B. Redlich, D. Marx, S. Schlemmer, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 298–302.
- [24] M. V. Vener, O. Kühn, J. Sauer, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 240–249.
- [25] J. Sauer, J. Dobler, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 1706–1710.
- [26] M. Park, I. Shin, N. J. Singh, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10692–10702.
- [27] M. Kaledin, A. L. Kaledin, J. M. Bowman, J. Ding, K. D. Jordan, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7671–7677.
- [28] G. Mathias, M. Baer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [29] X. C. Huang, S. Carter, J. Bowman, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 5431–5441.
- [30] F. Dong, D. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 144311.
- [31] O. Vendrell, F. Gatti, H.-D. Meyer, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 184303.
- [32] E. Bosch, M. Moreno, J. M. Lluch, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 6469–6471.
- [33] O. Vendrell, M. Brill, F. Gatti, D. Lauvergnat, H. D. Meyer, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 234305.
- [34] O. Vendrell, F. Gatti, H. D. Meyer, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 034308.

[1] D. Marx, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 1848–1870, Addendum: *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 209–210.