

# Tunneln von Wasserstoffatomen kann zur Bildung von H<sub>2</sub> im Weltraum beitragen\*\*

Theodorus P. M. Goumans\* und Johannes Kästner

Die Reaktion von Wasserstoffatomen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen ist von großem Forschungsinteresse, da sie so unterschiedliche Anwendungen wie Plasma-Wand-Wechselwirkung in Fusionsreaktoren,<sup>[1,2]</sup> Wasserstoffspeicherung,<sup>[3]</sup> Erdölraffination<sup>[4]</sup> sowie die Bildung von H<sub>2</sub> im Weltraum<sup>[5–10]</sup> entscheidend beeinflusst. Die H-Addition an Benzol ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der oberflächenkatalysierten Umwandlung von Benzol in Cyclohexan.<sup>[11]</sup> Wasserstoffatome können an Graphit chemisorbiert werden,<sup>[9]</sup> wobei allerdings diejenigen Kohlenstoffatome, an die die Wasserstoffatome binden, aus der Ebene herausgehoben werden, was zu einer Barriere von etwa 20 kJ mol<sup>-1</sup> führt.<sup>[12,13]</sup> Die entsprechende Barriere für die Chemisorption an den Enden polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAHs) wurde als viel niedriger vorhergesagt.<sup>[14]</sup> Für manche dieser Konfigurationen ist dann die Addition eines zweiten Wasserstoffatoms barrierefrei, was entweder zu chemisorbiertem oder gasförmigem H<sub>2</sub> führt.<sup>[7,15]</sup>

In Industrieprozessen wird Benzol bei hohen Temperaturen hydriert.<sup>[4]</sup> Zwischen 370 und 300 K wird die Reaktionsgeschwindigkeit dabei durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben,<sup>[11,16]</sup> und der Tunneleffekt spielt noch keine Rolle. Im interstellaren Medium (ISM) sind die Temperaturen jedoch deutlich niedriger, von 10 K in Molekülwolken, über etwa 100 K in diffusen Wolken bis hinauf zu einigen hundert K in photonendominierten Regionen (PDRs) in der Nähe junger Sterne. In all diesen Regionen ist H<sub>2</sub> sehr häufig, obwohl es in der Gasphase nicht effizient gebildet werden kann und durch kosmische Strahlen und Photonen zerstört wird. Astrochemische Modelle beruhen auf einer effizienten

Chemisorption von Wasserstoffatomen an kohlenstoffhaltigen Staubpartikeln bei moderaten Temperaturen, um die beobachtete Häufigkeit von interstellarem H<sub>2</sub> zu erklären.<sup>[17,18]</sup> Insbesondere in PDRs müsste die Bildungsgeschwindigkeit von H<sub>2</sub> vergleichsweise hoch sein. Es wird erwartet, dass dieser Vorgang durch Chemisorption an kleinen PAHs katalysiert wird.<sup>[19]</sup> Die näherungsweise Berücksichtigung des Tunneleffekts erklärt die beobachtete Anreicherung von Deuterium in molekularem Wasserstoff.<sup>[17]</sup> Quantitative Tunnelgeschwindigkeiten hängen jedoch direkt von der Höhe und Form der Barriere ab. Wir haben Tieftemperatur-Tunnelgeschwindigkeiten der Addition von H und D an Benzol als einfaches Modell für PAHs berechnet.

Zur Berechnung exakter Tunnelgeschwindigkeiten von Systemen mit vielen Atomen und unsymmetrischen Barrieren bei tiefen Temperaturen verwenden wir die harmonische Quantenübergangszustandstheorie (HQTST),<sup>[20,21]</sup> die auch als Instantontheorie<sup>[22,23]</sup> oder ImF<sup>[24]</sup>-Theorie bezeichnet wird. Die Geschwindigkeit wird unter Verwendung der Quantenstatistik über diskretisierte, geschlossene Feynman-Pfadintegrale (CFP) berechnet. In Analogie zur klassischen harmonischen Übergangszustandstheorie ist der Quantenübergangszustand (qTS) ein Sattelpunkt erster Ordnung im Raum der CFPs. Die Schwingungen des Reaktanten und die Schwingungsmoden orthogonal zum Tunnelpfad werden harmonisch entwickelt.<sup>[20,21]</sup>

Diese Herangehensweise stellte sich, besonders für tiefe Temperaturen, beim Vergleich mit analytischen Lösungen und quantendynamischen Rechnungen als verlässlich heraus. Andere halbklassische Näherungen unterschätzen bei tiefen Temperaturen die Tunnelgeschwindigkeit.<sup>[21]</sup>

Um HQTST-Berechnungen von Systemen mit vielen Atomen zu ermöglichen, berechneten wir Energien und Gradienten direkt (direkte Dynamik) mit einer Schnittstelle zwischen dem neuesten HQTST-Code<sup>[20,21]</sup> und ChemShell.<sup>[25]</sup> Das ermöglicht die Optimierung des CFP zu einem Sattelpunkt, dem qTS (oder Instanton), wobei Kräfte und Energien aus einem Quantenchemie- oder Kraftfeldprogramm oder einer QM/MM-Kombination daraus gewonnen werden. Mit sinkender Temperatur verstärkt sich der Tunneleffekt, und der qTS wird delokalizierter. Infolgedessen sind mehr Bilder notwendig, um den CFP zu diskretisieren, sodass bei Temperaturen um 10 K tausende Kraftauswertungen zur Berechnung von HQTST-Geschwindigkeiten erforderlich sind. Daher kommen für HQTST mit direkter Dynamik für vielatomige Systeme nur die effizientesten Simulationsmethoden in Frage, zum Beispiel DFT- oder semiempirische Verfahren. Diese müssen die Eigenschaften der Potentialfläche (potential energy surface, PES), insbesondere die Höhe und die Form des klassischen Übergangszustands, jedoch gut wie-

[\*] Dr. T. P. M. Goumans  
Gorlaeus Laboratories, LIC, Universität Leiden  
P.O. Box 9502, 2300 RA Leiden (Niederlande)  
Fax: (+31) 71-527-4397  
E-Mail: t.goumans@chem.leidenuniv.nl  
Homepage: <http://theor.lic.leidenuniv.nl/people/goumans>  
Prof. J. Kästner  
Computational Biochemistry Group, Universität Stuttgart  
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde finanziell unterstützt durch die Niederländische Organisation für Wissenschaftliche Forschung (NWO) durch ein VENI-Stipendium (700.58.404) für T.P.M.G., die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) durch den Exzellenzcluster SimTech (EXC 310/1) an der Universität Stuttgart für J.K. und die Europäische Kommission (Projekt 228398) durch ein HPC-Europa2-Projekt. Wir danken Prof. H. Jónsson, Prof. G.-J. Kroes, und Prof. E. F. van Dishoeck sowie Dr. S. Andersson und Dr. A. Arnaldsson für hilfreiche Diskussionen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201001311> zu finden.

dergeben, da der Tunneleffekt stark davon abhängt.<sup>[26]</sup> Wir haben übliche Funktionale mit einer 6-31G<sup>\*</sup>(\*)-Basis mit hochgenauen CCSD(T)/CBS-Rechnungen verglichen (Tabelle 1).

**Tabelle 1:** Berechnete Barrieren für  $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6$  [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ].<sup>[a]</sup>

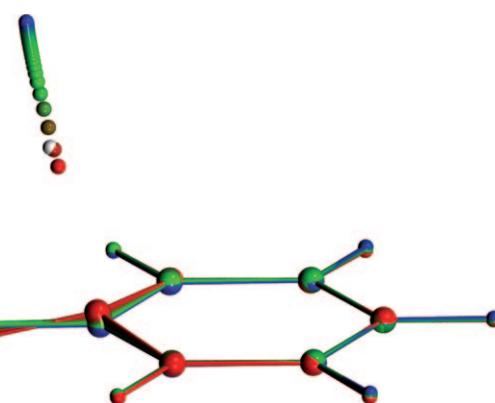
CCSD(T)	MPWB1K	B3LYP	PBE	PW91
22.9	23.7	13.6	12.9	11.6

[a] CCSD(T)/CBS-Werte enthalten Nullpunktsenergien (ZPEs) auf CCSD(T)-Niveau, alle DFT-Werte enthalten ZPEs auf DFT-Niveau.

Die Werte aus Rechnungen mit dem MPWB1K-Funktional<sup>[27]</sup> stimmen sehr gut mit den Ergebnissen der Ab-initio-Referenzmethode überein, während Funktionale mit weniger oder keinem exakten Austausch viel niedrigere Barrieren ergeben, was in früheren Arbeiten auch bei anderen für das ISM relevanten Reaktionen beobachtet wurde.<sup>[28,29]</sup>

Die Reaktionsgeschwindigkeiten berechnet mit B3LYP, PBE und PW91 und klassischer Übergangszustandstheorie (TST) sind höher als die experimentell bestimmte Geschwindigkeit,<sup>[30,31]</sup> dagegen sind die mit CCSD(T) und MPWB1K berechneten Geschwindigkeiten bei tiefen Temperaturen niedriger (siehe die Hintergrundinformationen). Die schwingungsadiabatischen Barrieren auf CCSD(T)/CBS- und MPWB1K/6-31G<sup>\*</sup>(\*)-Niveau stimmen gut überein, sie sind jedoch etwas höher als die experimentell ermittelte Aktivierungsenergie von  $18.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,<sup>[30]</sup> während die anderen Funktionale leicht niedrigere Barrieren ergeben. Die mit MPWB1K berechnete Struktur für den Übergangszustand von  $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6$  kommt der mit CCSD(cc-pVDZ) erhaltenen am nächsten, während die anderen Funktionale viel frühere Übergangszustände (mit größeren C-H-Abständen) vorhersagen. Darüber hinaus stimmen die Energien von relevanten Punkten entlang des qTS, mit CCSD(T)-F12<sup>[32]</sup> berechnet, gut mit den Ergebnissen von MPWB1K überein (siehe die Hintergrundinformationen). Deshalb wählten wir MPWB1K/6-31G<sup>\*</sup>(\*), um mit direkter Dynamik die Geschwindigkeiten für die Reaktion  $\text{H/D} + \text{C}_6\text{H}_6$  zu berechnen.

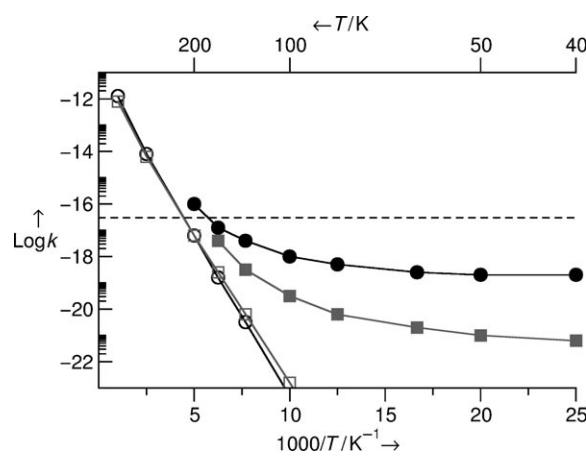
Die Übergangstemperatur  $T_c$ , unterhalb der HQTST angewendet werden kann und Tunneln zum Hauptmechanismus wird, ist 222 K für  $\text{H} + \text{Benzol}$  und 171 K für  $\text{D} + \text{Benzol}$ , was sich mit der Grundannahme deckt, dass Tunneln für die Addition des schwereren Deuteriumatoms weniger wichtig ist. Dennoch wird der Tunneleffekt die Reaktionsgeschwindigkeiten von Additionsreaktionen sowohl für H als auch für D im ISM bei Temperaturen zwischen 10 und 100 K dominieren. Die Delokalisierung entlang der Übergangskoordinate, ein Resultat von starkem Tunnelverhalten, ist für den qTS (ein CFP mit 170 Bildern) von  $\text{H} + \text{C}_6\text{H}_6$  bei 20 K in Abbildung 1 dargestellt. Obwohl die Tunnelbewegung offensichtlich größtenteils mit der Bewegung des hinzukommenden Wasserstoffatoms verbunden ist, delokalisieren auch die schwereren Kohlenstoffatome und tragen zur Tunnelgeschwindigkeit bei. Die errechneten HQTST-Reaktionsgeschwindigkeiten für H und D +  $\text{C}_6\text{H}_6$  wurden zusammen mit den klassischen TST-Reaktionsgeschwindigkeiten, mit quan-



**Abbildung 1:** Die Delokalisierung des Quantenübergangszustands (qTS) für  $\text{H} + \text{Benzol}$  bei 20 K ist ein klarer Hinweis auf einen starken quantenmechanischen Tunneleffekt, der mehr als ein Atom umfasst. Neben dem hinzukommenden Wasserstoffatom ist auch das Benzol-Grundgerüst delokalisiert. Die weiße Kugel entspricht dem Wasserstoffatom im klassischen Übergangszustand. Die ungleichmäßige Verteilung der Bilder resultiert aus einer sehr unsymmetrischen Barriere mit einem flachen Minimum auf der Seite des Reaktanten (blau) und einem tiefen auf der Produktseite (rot).

tisierten harmonischen Schwingungen, in einem Arrhenius-Graph dargestellt (Abbildung 2). Die starke Abweichung der HQTST-Geschwindigkeit von der linearen Beziehung zwischen  $\log k$  und  $1/T$  für die klassische TST-Geschwindigkeit ist ein klarer Hinweis auf starkes Tunnelverhalten.

Bei tiefen Temperaturen, wenn nur die Schwingungsgrundzustände besetzt sind, sagt die klassische TST einen inversen kinetischen Isotopeneffekt (KIE) vorher, da im Übergangszustand die Nullpunktsenergie der C-D-Bindung niedriger ist als die der C-H-Bindung (siehe die Hintergrundinformationen). Bei sehr hohen Temperaturen, wenn mehr Schwingungsniveaus besetzt sind, ist die H-Addition jedoch marginal schneller als die D-Addition, da die relative



**Abbildung 2:** Logarithmus der HQTST- und klassischen TST-Geschwindigkeitskonstanten für  $\text{H} + \text{Benzol}$  und  $\text{D} + \text{Benzol}$ , aufgetragen gegen den Kehrwert der Temperatur (schwarze Kreise: H; graue Quadrate: D; geschlossene Symbole: HQTST; offene Symbole: klassische TST). Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  hat die Einheit  $\text{cm}^3 \text{Molek}\text{ü}l^{-1} \text{s}^{-1}$ . Gestrichelte schwarze Linie:  $k = 3 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{Molek}\text{ü}l^{-1} \text{s}^{-1}$ .

Translationszustandssumme für das schwerere D-Atom größer ist. Da H viel effizienter tunneln als D, ergibt HQTST einen sehr hohen KIE bei  $T < T_c$ .

Die großen Zeitskalen im ISM (etwa  $10^5$  Jahre) führen noch zu relevanten Additions geschwindigkeiten ( $k \approx 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}l^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) für H bei 40 K und D bei 120 K. Die effektive Aktivierungsenergie für die oberflächenkatalysierte Hydrierung von Benzol liegt bei  $41 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,<sup>[16]</sup> wodurch die klassische Geschwindigkeit bei  $T_c$  (222 K) schon sehr niedrig ist, was Tunnel geschwindigkeiten im noch kälteren Bereich experimentell schwer zugänglich macht. Auch wird sich der Tunnelpfad bei Oberflächenreaktionen von dem in der Gasphase unterscheiden.

Falls sich H-Atome tatsächlich über Chemisorption an PAHs anlagern könnten, wäre dies ein effizienter Mechanismus für die Bildung von HD und  $\text{H}_2$  in wärmeren Regionen des ISM.<sup>[18]</sup> Die Addition eines zweiten H- oder D-Atoms in *para*-Stellung zu einem an ein graphitartiges System<sup>[7,15]</sup> chemisorbierten H-Atom, oder benachbart an ein H-Atom, das an eine Ecke des PAH<sup>[14]</sup> chemisorbiert ist, ist barrierefrei. Die direkte Abstraktion durch ein Wasserstoffatom aus der Gasphase (Eley-Rideal-Mechanismus zur Bildung von  $\text{H}_2$ ) ist in ähnlicher Weise (fast) barrierefrei für ein an Graphit<sup>[12,33]</sup> oder an der Ecke eines PAH<sup>[14]</sup> chemisorbiertes H-Atom. Weiterhin wurde vorgeschlagen, dass der Energieüberschuss aus der stark exothermen Addition des zweiten Wasserstoffatoms ebenso über einen indirekten, „dimer-vermittelten“ Reaktionsmechanismus zu  $\text{H}_2$  führen könnte.<sup>[10]</sup>

Wie auch immer der genaue Mechanismus der  $\text{H}_2$ -Bildung im ISM über chemisorbierte Atome aussieht, die Chemisorption des ersten Wasserstoffatoms an ein kohlenstoffhaltiges Staubpartikel ist der geschwindigkeitsbeschränkende Prozess. Um die beobachtete Häufigkeit von  $\text{H}_2$  in diffusen Wolken und PDRs zu reproduzieren, wurde angenommen,<sup>[19]</sup> dass die  $\text{H}_2$ -Bildungsgeschwindigkeit  $3 \times 10^{-17}$  bzw.  $2 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ Molek}\text{ü}l^{-1} \text{ s}^{-1}$  übersteigt. Unsere Berechnungen weisen darauf hin, dass die H-Addition an Benzol  $3 \times 10^{-17} \text{ Molek}\text{ü}l^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei ungefähr 180 K erreichen kann (Abbildung 2), während die Chemisorption von D um eine Größenordnung langsamer ablaufen wird. Da das von uns eingesetzte Funktional die klassische Barriere überschätzt, sind die realen Geschwindigkeiten höher als die von uns berechneten. Die klassische Barriere für die H-Addition an PAHs ist an endständigen Positionen niedriger als an den inneren Positionen.<sup>[14]</sup> Die niedrigeren klassischen Barrieren führen auch zu höheren HQTST-Geschwindigkeiten für die Wasserstoff-Chemisorption an endständigen Positionen vieler PAHs, welche die hohen  $\text{H}_2$ -Bildungsgeschwindigkeiten in diffusen Wolken und PDRs erklären können, die aufgrund von Beobachtungen vorgeschlagen wurden. Die schnelle Chemisorption und Abstraktion von H an amorphem Kohlenstoff könnte in ähnlicher Weise einen signifikanten Beitrag leisten.<sup>[34]</sup> Die relative Bedeutung dieser beiden Typen von kohlenstoffhaltigen Staubpartikeln als Katalysatoren der  $\text{H}_2$ -Bildung wird von den Tunnel geschwindigkeiten im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (Addition oder Abstraktion) sowie von der relativen Konzentration der aktiven Zentren, endständige Stellen an PAHs oder exponierte aktive C-Atome, abhängen.

Wir haben eine auf direkter Dynamik basierende Implementierung von HQTST vorgestellt, welche die genaue Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten in Temperaturbereichen ermöglicht, für die der Tunneleffekt eine wichtige Rolle spielt. HQTST-Berechnungen für H + Benzol legen nahe, dass Wasserstoffatome in den mäßig warmen Regionen des ISM (100–200 K) an PAHs chemisorbieren könnten, um so zu einer katalytischen Bildung von  $\text{H}_2$  beizutragen.

## Methoden

Die DFT-Rechnungen aus Tabelle 1 wurden mit Gaussian 03<sup>[35]</sup> mit der gleichen 6-31G<sup>\*</sup>(\*)-Basis, die auch für den qTS eingesetzt wurde, ausgeführt: 6-31G\* für Benzol und 6-31G\*\* für das hinzukommende H Atom. Die CCSD(T)/CBS-Rechnungen wurden mit Molpro<sup>[36]</sup> durchgeführt. Die HF- ( $n = 2, 3, 4$ ) und Korrelationsenergien ( $n = 3, 4$ ) sind mit der korrelationskonsistenten Basissätzen cc-pVnZ<sup>[38]</sup> mit den CCSD/cc-pVDZ-optimierten Strukturen extrapoliert.<sup>[37]</sup> CCDS(T)-F12/cc-pVTZ-Energien stimmen gut mit diesen CCSD(T)/CBS-Energien überein. Unskalierte ZPEs wurden auf dem Niveau addiert, auf dem die Strukturen optimiert wurden (DFT, CCSD/cc-pVDZ).

Die HQTST-Methode wird in Lit. [20–24] beschrieben und kurz in den Hintergrundinformationen vorgestellt. Der qTS ist ein Sattelpunkt erster Ordnung auf dem Pfad kleinsten Wirkung in den  $N \times P$  Dimensionen, die durch CFPs aufgespannt werden ( $N = 3 \times$  Zahl der Atome und  $P =$  Zahl der Bilder des CFP). Der qTS wurde durch einen Modus-folgenden Algorithmus optimiert, wobei der Lanczos-Algorithmus<sup>[39]</sup> zur Bestimmung des Übergangsmodus eingesetzt wurde. Die gesamte Optimierung erfolgte mit der „Limited-memory“-Formulierung des Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno-Verfahrens (L-BFGS).<sup>[40]</sup> Kräfte und Energien aus NWChem<sup>[41]</sup> wurden genutzt, mit dem MPWB1K-Funktional auf einem feinen Integrationsgitter. Um die harmonischen Moden des qTS zu berechnen, wurde Gaussian 03<sup>[35]</sup> mit einem ultrafeinen Gitter eingesetzt, um an jedem Bild des CFP die analytische Hesse-Matrix zu berechnen. NWChem- und Gaussian 03-Energien stimmten innerhalb von  $15 \mu\text{H}$  überein.

Eingegangen am 4. März 2010,  
veränderte Fassung am 21. Mai 2010  
Online veröffentlicht am 2. August 2010

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Astrochemie · Kinetik · Tunneleffekt · Wasserstoff

- [1] S. Morisset, A. Allouche, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 024509.
- [2] W. Jacob, C. Hopf, M. Schlüter, *Phys. Scr. T* **2006**, *124*, 32–36.
- [3] W. C. Xu, K. Takahashi, Y. Matsuo, Y. Hattori, M. Kumagai, S. Ishiyama, K. Kaneko, S. Iijima, *Int. J. Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 2504–2512.
- [4] B. H. Cooper, B. B. L. Donnis, *Appl. Catal. A* **1996**, *137*, 203–223.
- [5] J. Kerwin, B. Jackson, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084702.
- [6] R. Papoular, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2005**, *359*, 683–687.
- [7] L. Hornekaer, E. Rauls, W. Xu, Z. Sljivancanin, R. Otero, I. Stensgaard, E. Laegsgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 186102.
- [8] S. Casolo, O. M. Lovvik, R. Martinazzo, G. F. Tantardini, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 054704.
- [9] T. Zecho, A. Guttler, X. W. Sha, B. Jackson, J. Kuppers, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 8486–8492.
- [10] H. M. Cuppen, L. Hornekaer, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 174707.
- [11] K. M. Bratlie, C. J. Kliewer, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17925–17930.

- [12] X. W. Sha, B. Jackson, *Surf. Sci.* **2002**, *496*, 318–330.
- [13] L. Jeloaica, V. Sidis, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300*, 157–162.
- [14] E. Rauls, L. Hornekaer, *Astrophys. J.* **2008**, *679*, 531–536.
- [15] N. Rougeau, D. Teillet-Billy, V. Sidis, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *431*, 135–138.
- [16] K. M. Bratlie, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6837–6845.
- [17] S. Cazaux, P. Caselli, V. Cobut, J. Le Bourlot, *Astron. Astrophys.* **2008**, *483*, 495–508.
- [18] S. Cazaux, A. G. G. M. Tielens, *Astrophys. J.* **2004**, *604*, 222–237.
- [19] E. Habart, F. Boulanger, L. Verstraete, C. M. Walmsley, G. P. des Forets, *Astron. Astrophys.* **2004**, *414*, 531–544.
- [20] S. Andersson, G. Nyman, A. Arnaldsson, U. Manthe, H. Jónsson, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 4468–4478.
- [21] A. Arnaldsson, Dissertation, University of Washington, **2007**.
- [22] C. G. Callan, S. Coleman, *Phys. Rev. D* **1977**, *16*, 1762–1768.
- [23] W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 1899–1906.
- [24] I. Affleck, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *46*, 388–391.
- [25] P. Sherwood et al., *J. Mol. Struct.* **2003**, *632*, 1–28.
- [26] L. B. Harding, S. J. Klippenstein, A. W. Jasper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 4055–4070.
- [27] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 6908–6918.
- [28] T. P. M. Goumans, W. A. Brown, C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 15419–15422.
- [29] T. P. M. Goumans, M. A. Uppal, W. A. Brown, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2008**, *384*, 1158–1164.
- [30] J. M. Nicovich, A. R. Ravishankara, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2534–2541.
- [31] Y. Gao, N. J. DeYonker, E. C. Garrett, A. K. Wilson, T. R. Cundari, P. Marshall, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6955–6963.
- [32] T. B. Adler, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 241101–241105.
- [33] R. Martinazzo, G. F. Tantardini, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 124702.
- [34] V. Mennella, *Astrophys. Lett. Commun.* **2008**, *684*, L25–L28.
- [35] Gaussian03 (Revision D.01), M. J. Frisch et al., **2003**.
- [36] MOLPRO (Version 2008.1), H. J. Werner et al.
- [37] T. Helgaker, W. Klopper, H. Koch, J. Noga, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9639–9646.
- [38] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007–1023.
- [39] R. A. Olsen, G. J. Kroes, G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 9776–9792.
- [40] D. C. Liu, J. Nocedal, *Math. Program.* **1989**, *45*, 503–528.
- [41] NWChem (Version 5.1.1), T. P. Straatsma, et al.