

# Theoretische und Experimentelle Untersuchungen zur Struktur von Wasser in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln

Dissertation  
zur  
Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)  
des Fachbereichs für Chemie  
der Universität Dortmund



vorgelegt von  
FRANK SCHULTE, geb. am 26.05.1972 in Ibbenbüren

Dortmund, 4. April 2007

---

Diese Arbeit wurde von mir in der Zeit vom Mai 2002 bis April 2004 in der Abteilung für Physikalische Chemie 2a des Fachbereichs Chemie der Universität Dortmund und darüberhinaus auf Grund der Neuberufung vom Mai 2004 bis April 2007 in der Abteilung für Theoretische und Physikalische Chemie des Instituts für Chemie der Universität Rostock unter Anleitung von Prof. Dr. R. Ludwig angefertigt.

1. Gutachter

Prof. Dr. R. Ludwig  
(Universität Rostock)

2. Gutachter

Prof. Dr. A. Geiger  
(Universität Dortmund)

Eingereicht am:

4. April 2007

Tag der mündlichen Prüfung:

10. Juli 2007

---

## Danksagung

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Prof. Dr. R. Ludwig danke ich für die sehr interessante Themenstellung und die Betreuung während dieser Arbeit. Insbesondere weiß ich den mir gewährten Freiraum zu schätzen, der mir die Möglichkeit bot, meine Selbständigkeit unter Beweis zu stellen, aber auch meine Grenzen zu erkennen.

Herrn Prof. Dr. A. Geiger möchte ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit danken. Ich möchte mich darüberhinaus in diesem Zusammenhang auch bei Herrn Prof. Dr. A. Geiger und seinen Mitarbeitern für die enge wissenschaftliche Kooperation über den Zeitraum meiner Anwesenheit in Dortmund hinaus bedanken. Das Projekt „Aufbau Ost“ wäre ohne die fachliche und unkomplizierte Unterstützung speziell von Dipl. Chem. Andreas Appelhaugen und Dipl. Chem. Sascha Nonn nicht möglich gewesen.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, ihre Geduld, ihren Humor und ihr Verständnis vor allem in der letzten Phase der Promotion danken. Speziell Alexander Wulf danke ich für die erfolgreiche wissenschaftliche Zusammenarbeit, die im Rahmen seiner Diplomarbeit zu einigen Teilen dieser Arbeit beigetragen hat. Ein besonderer Dank gebührt allen Mitstreitern der Arbeitsgruppe, die mich auf meinem Arbeitsweg begleiteten. Die ablenkenden Diskussionen, z.B. bei einer heißen Tasse Kaffee, halfen den nötigen Abstand herzustellen und anschließend mit neuem Tatendrang frisch ans Werk zu gehen. Ich möchte mich daher in alphabetischer Reihenfolge bei folgenden Personen bedanken: Enrico Barsch, Koichi Fumino, (Hans) Jörg Holzmann, Thorsten Köddermann, Julian Riemenschneider und Kai Wittler.

Die persönlichen Beratungsgespräche verbunden mit den glühenden Telefonleitungen mit meinen „Kompetenzpartnern“ bei der transtec AG<sup>©</sup> waren der Garant für einen reibungslosen Betrieb des Rechenclusters. Sie ermöglichten mir zusätzlichen Freiraum für die wissenschaftliche Forschung. Danke Jan und Tasso!

Des Weiteren möchte ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen der Förderung durch die Forschergruppe 436 bedanken.

...wenn auch ansonsten recht ausführlich, entspricht es doch meinem Naturell, mich bei der Erwähnung besonders wichtiger Personen in meinem Leben kurz zu fassen:

Meinen Eltern danke ich für den Rückhalt und die Unterstützung auf meinem bisherigen Weg. Mein besonderer Dank gilt meiner Freundin Carolin Lau, die mich auch in schwierigen Phasen dieser Arbeit immer wieder neu inspirierte. Meinen Freunden möchte ich für die über die Jahre hinweg enge Verbundenheit mit meinen westfälischen Wurzeln danken.



---

*Substance over superlative and simplicity over sophistication marks the difference.*

Dr. Ulrich Bez, CEO Aston Martin

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungen und Formelzeichen</b>	<b>viii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Aufgabenstellung</b>	<b>3</b>
<b>3 Grundlagen: Theorie und Experiment</b>	<b>5</b>
3.1 Strukturaufklärung durch Kombinations-Analyse . . . . .	5
3.2 Die Wasserstoffbrückenbindung . . . . .	7
3.2.1 Konkurrierende Wechselwirkungen: Zwei versus Vier . . . . .	7
3.2.2 Kooperativität . . . . .	8
3.3 Quantenmechanische Berechnungen . . . . .	10
3.3.1 HARTREE-FOCK Verfahren . . . . .	10
3.3.2 Post HARTREE-FOCK-Verfahren . . . . .	12
3.3.2.1 MØLLER-PLESSET-Störungstheorie . . . . .	13
3.3.3 Dichtefunktionaltheorie . . . . .	15
3.3.4 Basissätze . . . . .	16
3.3.5 Geometrieoptimierung . . . . .	17
3.3.6 Frequenzrechnungen . . . . .	18
3.3.7 Thermochemie . . . . .	19
3.3.8 Quantenchemie in Lösung . . . . .	19
3.4 Infrarotspektroskopie . . . . .	22
3.4.1 Schwingungen mehratomiger Moleküle . . . . .	25
3.4.2 Linienverbreiterung . . . . .	27
3.5 Komponentenanalyse von Schwingungsspektren . . . . .	28
3.5.1 FOURIER Transformation und Faltungen . . . . .	28
3.5.2 Datenanalyse mit Hilfe der FOURIER Transformation . . . . .	30
3.5.3 Analyse der Struktur in flüssiger Phase . . . . .	34
<b>4 Experimentelles: Umsetzung von Theorie und Experiment</b>	<b>35</b>
4.1 Probenpräparation – Trocknen der Substanzen . . . . .	35
4.2 Konzentrations- und temperaturabhängige Messungen . . . . .	36
4.3 Spektrenaufarbeitung . . . . .	38
4.4 Entfaltungen . . . . .	40
4.5 Quantenmechanische Rechnungen . . . . .	41
<b>5 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>43</b>
5.1 Vorarbeiten . . . . .	43
5.2 Das System Wasser / Tetrachlormethan . . . . .	46
5.2.1 H <sub>2</sub> O in CCl <sub>4</sub> . . . . .	47
5.2.2 D <sub>2</sub> O in CCl <sub>4</sub> . . . . .	54
5.3 Das System Wasser / Benzol-D <sub>6</sub> . . . . .	64
5.3.1 H <sub>2</sub> O in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> . . . . .	66

5.3.2	D <sub>2</sub> O in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> . . . . .	78
5.3.3	Tröpfchendeutung für D <sub>2</sub> O in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> . . . . .	87
5.4	Das System Wasser / Aceton–D <sub>6</sub> . . . . .	93
5.4.1	Wasser in eingeschränkten Geometrien . . . . .	93
5.4.2	Die Struktur von Wasser in Aceton–D <sub>6</sub> . . . . .	94
5.5	Das System Wasser / DMSO–D <sub>6</sub> . . . . .	109
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>119</b>
<b>7</b>	<b>Ausblick</b>	<b>123</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>124</b>
<b>A</b>	<b>Anhang zu Experimentelles</b>	<b>141</b>
A.1	Das FTIR–Spektrometer . . . . .	141
A.2	Die Temperatur–Messzelle . . . . .	143
A.3	Die Drucklufttrocknung . . . . .	144
A.4	Methodenübersicht . . . . .	146
A.5	Chemikalien, Geräte und Software . . . . .	147
A.5.1	Chemikalien . . . . .	147
A.5.2	Übersicht über die Löslichkeiten von Wasser in CCl <sub>4</sub> und Benzol . . . . .	147
A.5.3	Verwendete Geräte . . . . .	148
A.5.4	Verwendete Software . . . . .	149
<b>B</b>	<b>Übersicht der Systeme</b>	<b>151</b>
B.1	Das System H <sub>2</sub> O in CCl <sub>4</sub> . . . . .	151
B.2	Das System D <sub>2</sub> O in CCl <sub>4</sub> . . . . .	155
B.3	Das System H <sub>2</sub> O in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> . . . . .	159
B.4	Das System D <sub>2</sub> O in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> . . . . .	163
B.5	Tröpfchendeutung für D <sub>2</sub> O in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> . . . . .	167
B.6	Das System Wasser in Aceton–D <sub>6</sub> . . . . .	170
B.6.1	Berechnete Wasser–Aceton–Cluster . . . . .	170
B.6.2	10 Molprozent H <sub>2</sub> O in Aceton–D <sub>6</sub> . . . . .	171
B.6.3	10 Molprozent D <sub>2</sub> O in Aceton–D <sub>6</sub> . . . . .	175
B.6.4	5 Molprozent H <sub>2</sub> O in Aceton–D <sub>6</sub> . . . . .	179
B.6.5	5 Molprozent D <sub>2</sub> O in Aceton–D <sub>6</sub> . . . . .	183
B.6.6	1 Molprozent H <sub>2</sub> O in Aceton–D <sub>6</sub> . . . . .	187
B.6.7	1 Molprozent D <sub>2</sub> O in Aceton–D <sub>6</sub> . . . . .	190
B.7	5 Molprozent Wasser in DMSO–D <sub>6</sub> . . . . .	193
B.7.1	Berechnete Wasser–DMSO–Cluster . . . . .	193
B.7.2	Die $\nu_{OH}$ –Streckschwingung . . . . .	194
B.7.3	Die $\delta_{HOH}$ –Deformationsschwingung . . . . .	196
B.7.4	Die $\nu_{OD}$ –Streckschwingung . . . . .	198
B.7.5	Die $\delta_{DOD}$ –Deformationsschwingung . . . . .	200
B.8	Die reine wässrige Phase von D <sub>2</sub> O . . . . .	202
B.8.1	Berechnete Bulk–Phasen Wasser–Cluster . . . . .	202
B.8.2	Die $\nu_{OD}$ –Streckschwingung . . . . .	203
B.9	Überblick über die Ergebnisse der SCRF–Rechnungen . . . . .	207

<b>C</b>	<b>Zusatzinformationen</b>	<b>209</b>
C.1	Qualitative Deutung der berechneten Wasser-Benzol-D <sub>6</sub> Strukturen . . .	209
C.2	Modellrechnung zur Tröpfchenbildung . . . . .	213
C.2.1	Solvens- / Solvent-Verhältnis am Beispiel von H <sub>2</sub> O in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> bei $\vartheta = 10^{\circ}\text{C}$ . . . . .	213
C.2.2	IR-Zelle und Abbildungsraum . . . . .	214



# Abkürzungen und Formelzeichen

## Abkürzungen

[a.u.]	arbitrary units Einheiten ohne relative Größenordnung
B3LYP	gradienten korrigiertes Elektronen-Dichtefunktional nach BECKE, LEE, YOUNG und PARR
BG	Background Hintergrundspektrum
BSSE	Basis Set Superposition Error Basissatzsuperpositions Fehler
CT	Charge-Transfer Komplex
D-Brücke	Wasserstoffbrücke des deuterierten Solventen
DTGS	Deuterierter Tri-Glycerin-Sulfat Detektor
FG	Foreground Probenspektrum
FT	FOURIER-Transformation
GLP	Good Laboratory Practice Gute Labor-Praxis
GTO	GAUSSIAN Type Orbital Linear Kombination der Atomorbitale nach GAUSS
H-Brücke	Wasserstoffbrücke des protonierten Solventen
IPCM	Isodensity Polarised Continuum Model verfeinertes PCM-Modell
IR	Infrarot-Spektroskopie
LCAO	Linear Combination of Atom Orbitals Linear Kombination von Atomorbitalen
Lib	Libration
MBPT	Many Body Perturbation Theory Vielteilchen Störungstheorie
MPn	MØLLER-PLESSET-Störungsrechnung n-ter Ordnung
NBO	Natural Bond Orbital Natürliche Bindungsorbital Analyse
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Kernspinresonanz
PCM	Polarised Continuum Model polarisiertes Kontinuums-Modell
QCE	Quantum Cluster Equilibrium quantenmechanisches Clustergleichgewichtsmodell
QM	Quantenmechanik
RT	Raumtemperatur
RHF	Restricted HARTREE-FOCK
SCF	Self Consistence Field, selbst konsistentes Feld

SCIPCM	Self Consistence Isodensity Polarised Continuum Model selbst konsistentes verfeinertes PCM-Modell
SCRf	Self Consistence Reaction Field selbst konsistentes Reaktionsfeld
STO	SLATER Type Orbital Beschreibung der Atomorbitale nach SLATER
VdW	VAN-DER-WAALS
ZPE	Zero Point Energy Nullpunktsschwingungsenergie

### Formelzeichen

$A_{\text{Zelle}}$	Fläche der $\text{CaF}_2$ -Fenster der Flüssigkeitsküvette
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
$\hat{F}$	FOCK-Operator
h	Stunde
$\hat{H}$	HAMILTON-Operator
K	Kelvin
L	Löslichkeit einer Substanz im angegebenen Solventen
M	molare Masse
m	Masse
min	Minute
N	Anzahl der Atome
n	Stoffmenge
R(O-O)	Bindungsabstand zwischen zwei Sauerstoffatomen
T	Temperatur
$V_{\text{soll}}$	auf 1 Liter normiertes Volumen
W, mW	Watt bzw. Milliwatt
Z	Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade
$\Delta$	Differenz zwischen zwei Größen
$\epsilon$	Dielktrizitätskonstante
$\rho$	Dichte
$\delta_{\text{D}}$	Deformationsschwingung einer doppelt eingebunden OH-/OD-Gruppe
$\delta_{\text{S}}$	Deformationsschwingung einer einfach eingebunden OH-/OD-Gruppe
$\delta_{\text{CCO}}$	Deformationsschwingung der CCO-Gruppe
$\delta_{\text{DOD}}$	Deformationsschwingung von $\text{D}_2\text{O}$
$\delta_{\text{HOH}}$	Deformationsschwingung von $\text{H}_2\text{O}$
$2\delta_{\text{DOD}}$	Oberton der Deformationsschwingung von $\text{D}_2\text{O}$
$2\delta_{\text{HOH}}$	Oberton der Deformationsschwingung von $\text{H}_2\text{O}$
$\nu_1, \nu_s$	symmetrische OH-/OD-Streckschwingung
$\nu_3, \nu_{\text{as}}$	asymmetrische OH-/OD-Streckschwingung
$\nu_b$	Streckschwingung einer einfach eingebundenen OH-/OD-Gruppe
$\nu_f$	Streckschwingung einer <i>quasi freien</i> OH-/OD-Gruppe
$\nu_{\text{OH}_n}$	intensivste OH-/OD-Streckschwingung eines n-fach assoziierten Clusters
$\vartheta$	Temperatur in Grad Celsius
$\psi$	Wellenfunktion
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl, reziproke Wellenlänge in $\text{cm}^{-1}$
$\chi^2$	Fehlerquadratsumme
$\vec{\mu}_{\text{ag}}$	Übergangsdipolmoment zwischen Angeregtem- und Grund-Zustand

# 1 Einleitung

Die wichtigste und interessanteste Verbindung auf unserem Planeten ist und bleibt Wasser [1]. Es ist einzigartig und für die Genesis des Lebens unverzichtbar. Auf der Erde ist Wasser die einzige Substanz, die in allen physikalischen Aggregatformen –fest, flüssig und gasförmig– vorliegt. In Reinsubstanz und in Lösung zeigt es eine faszinierende Reihe ungewöhnlicher Eigenschaften – die sogenannten Anomalien [2]. Das Verständnis der charakteristischen Bindungseigenschaften von Wasser kann helfen, sein abweichendes Verhalten aufzuklären. Die Basis für dieses Verständnis ist die Bildung von *Wasserstoffbrücken*. Die Wasserstoffbrücke ist eine Wechselwirkung, die viel schwächer als eine normale chemische Bindung innerhalb des Moleküls zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffatomen ist; dennoch stellt sie die dominante Wechselwirkung zwischen den Wasser-Molekülen dar.

Grundlegende Einsichten von Struktur- und Assoziationseigenschaften der Wasserstoffbrücken liefert die Bildung kleiner Wassercluster. Aus diesem Grund wurden eine Vielzahl theoretischer [3–9] und experimenteller [10–23] Untersuchungen auf diesem Gebiet durchgeführt. Enorme Fortschritte in der Spektroskopie erlauben heute sehr detaillierte Untersuchungen von Wasserclustern [10–23]. Einen wichtigen Beitrag zur Untersuchung von Struktur und Dynamik kleiner, isolierter Wassercluster lieferte die von SAYKALLY *et al.* entwickelte Schwingungs-Rotations-Tunnel-Spektroskopie (VRT) im fernen Infrarot (FIR) [10–13, 17, 24–29]. Mit Hilfe der FIR-VRT Experimente konnte für kleine, isolierte Wasserassoziate bis zur Größe des Pentamers [10, 17, 24, 25] der Nachweis nahezu planarer Ringstrukturen erbracht werden, wie er auch von der Theorie vorhergesagt wurde [17]. Da ab dem Hexamer dreidimensionale Strukturen bevorzugt werden, nimmt dieses Wasserassoziat gewissermaßen eine Schlüsselstellung ein. Die Reihenfolge der annähernd isoenergetischen Hexamerisomere wird durch die Nullpunktenergien der H-Brücken-gebundenen Cluster festgelegt [8]. Welches Isomer vorliegt, wird durch die physikalische und chemische Umgebung bestimmt [16, 20].

Ein wichtiges Ziel in dieser Arbeit ist es daher klären zu können, ob innerhalb einer schwach wechselwirkenden Lösungsumgebung apolarer Solvenzien die gebildeten Wasserassoziate den oben vorgestellten Bindungscharakteristika folgen. Ein zusätzliches Augenmerk liegt dabei auf dem Assoziationsverhalten der wasserstoffbrücken-gebundenen Hexamerisomere in den unterschiedlichen Umgebungen von  $\text{CCl}_4$  und

Benzol-D<sub>6</sub>. Für die im Weiteren untersuchten Lösungsmittel Aceton-D<sub>6</sub> und DMSO-D<sub>6</sub> resultieren für Wasser veränderte Struktur motive als man sie für die schwach polaren Solvenzien CCl<sub>4</sub> und Benzol-D<sub>6</sub> kennt. Daher sind für diese Lösungsmittel Abweichungen zu erwarten. Die oben beschriebenen cyclicschen Strukturen zeichnen sich durch eine starke lineare Wasserstoffbrückenbindung aus. Der Ringschluß erfolgt über die gegenseitige einfache Donor-Akzeptor-Wechselwirkung der involvierten Wassermoleküle. In mäßig polaren bis stark polaren Lösungsmitteln sind jedoch auf Grund der deutlich veränderten Wechselwirkungen mit der Lösungsmittelumgebung auch schwächere Wasserstoffbrücken mit Doppel-Donor-Eigenschaften möglich. Einfach beziehungsweise doppelt eingebundene Strukturen bestimmen daher das Bild für wenig wasser-angereicherte Systeme in diesen Lösungsmitteln. Wie man im Verlauf dieser Arbeit sehen wird, können die signifikanten Wechselwirkungen mit einem mäßig oder stark polaren Lösungsmittel dazu führen, daß das Bindungsvermögen des Wassers vergleichbar ist mit dem in eingeschränkten Geometrien [30–35]. Wasser in mäßig bis stark polaren Lösungsmitteln kann somit auch dazu dienen, das Verhalten und die Struktureigenschaften an dieser spezifischen molekularen Grenzfläche aufzuklären.

Eine zentrale Rolle für die Beschreibung der Struktureigenschaften von Wasser in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln spielt das verwendete Analyseverfahren. Bislang wurden die wasserstoffbrücken-gebundenen Assoziate ausschließlich mit aufwendigen Verfahren und bei tiefen Temperaturen untersucht [36]. Durch den Einsatz einer geeigneten Kombination ausgewählter theoretischer und experimenteller Verfahren ist es hier jedoch möglich, die Strukturaufklärung von Wasser auch bei Raumtemperatur durchführen zu können. Im Zentrum steht dabei die konventionelle FTIR-Schwingungsspektroskopie, die durch Entfaltungstechniken und quantenmechanische Berechnungen ergänzt wird. Auf diese Weise können Cluster und Clusterzusammensetzungen bei Raumtemperatur nachgewiesen werden, obwohl Lösungsmittelleffekte und hohe Temperaturen dazu beitragen, daß die Schwingungsbanden der Wassercluster stark überlappen und daher die Auflösung erheblich verschlechtern. Daher konnte vor Einsatz dieses kombinierten Verfahrens nur eine unbefriedigende Unterteilung des Schwingungsspektrums in Monomere und undifferenzierbare Assoziate [30,37–39] vorgenommen werden. Durch die Kombination von Entfaltungsprozessen und quantenmechanischen Berechnungen ist es im Rahmen dieser Arbeit nun möglich, für den bislang nicht aufklärbaren Bereich der Assoziate im Schwingungsspektrum eine Zuordnung von diskreten Clusterstrukturen vornehmen zu können.

## 2 Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit zur Strukturaufklärung von Wasser in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln konzentriert sich im Rahmen einer geeigneten Kombination von ausgewählten Methoden auf die Berechnung und Messung von Wasserclustern und ihren Eigenschaften. Das Zusammenspiel der Untersuchungsverfahren in Form einer Kombination von theoretischen und experimentellen Methoden wirkt synergetisch, so daß durch Anwendung dieses Verfahrens auch Daten und Eigenschaften zugänglich werden, die experimentell nur sehr schwer oder gar nicht erfaßbar sind. In diesem Zusammenhang stellen die Assoziationseigenschaften des Wassers ein System von besonderem Interesse dar. Insbesondere sollen in diesem Bereich neue Kenntnisse in Abhängigkeit der Lösungsmittel und deren Polaritäten gewonnen werden. Als Vertreter unterschiedlich polarer Solvenzien wurden Tetrachlormethan und die volldeutერიerten Lösungsmittel Benzol-D<sub>6</sub>, Aceton-D<sub>6</sub> und DMSO-D<sub>6</sub> ausgewählt. Die Lösungsmittel decken auf Grund ihrer stark unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten einen großen Bereich der Polaritäten ab, der es ermöglicht, das charakteristische Bindungsverhalten von Wasser in diesen Umgebungen zu studieren. Der Ansatz, Lösungen sowohl von Wasser (H<sub>2</sub>O) als auch von schwerem Wasser (D<sub>2</sub>O) in unterschiedlichen Lösungsmitteln zu vermessen, erlaubt Rückschlüsse auf Isotopeneffekte und deren Einfluß auf die Clusterbildung.

Zum Inhalt dieser Arbeit gehört es auch die Frage zu klären, ob sich die in der Einleitung vorgestellten Strukturprinzipien zur Bildung von Wasserassoziaten auf Wasser in Gegenwart einer Lösungsmittelumgebung übertragen lassen. Zur Klärung dieses Sachverhalts wird als neuartiges supramolekulares Verfahren die artifizielle Emulation der Lösungsmittelumgebung eingeführt. Mit Hilfe dieser quantenmechanischen Berechnungen werden die unmittelbaren Wechselwirkungen des Wassermoleküls mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen direkt berücksichtigt. Für die entsprechenden Solvens-Solvent Strukturen werden in diesem Zusammenhang die Bindungsenergien, Nullpunktsschwingungsenergien und Schwingungsfrequenzen berechnet. Zusätzlich wird für die Systeme eine CP-Korrektur zur Beseitigung des Bassissatzsuperpositionsfehlers (BSSE) durchgeführt. Gelingt es mit Hilfe der Rotverschiebungen für die wasserstoffbrücken-gebundenen Assoziate aus den quantenmechanischen Rechnungen und unter Verwendung der Zerlegung der Spektren eine Zuordnung der Clusterstrukturen treffen zu können, dann können die Assoziate auch bzgl. ihres Verhaltens in

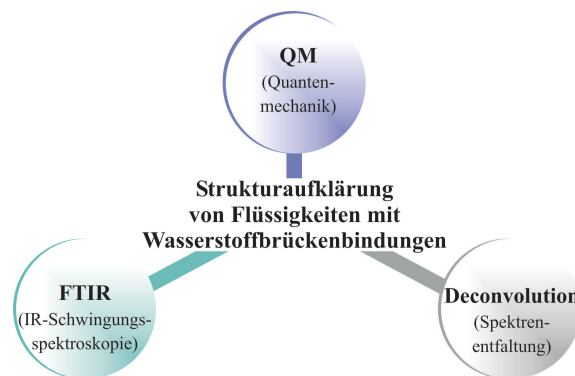
Entropie und Enthalpie und darüberhinaus in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur untersucht werden. Die Schwingungsspektroskopie kommt auf Grund des hohen zeitlichen Auflösungsvermögens zum Einsatz. Da die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung mit einer mittleren Lebensdauer von  $10^{-12}$  [2] sehr kurzlebig ist, ist die Infrarotspektroskopie die einzige Methode, die den hochfrequenten Fluktuationen des Wasserstoffbrückennetzwerks folgen kann. Darüberhinaus ist sie vergleichsweise kostengünstig. Streck- und Deformationsschwingungen wurden als spektroskopische Eigenschaften ausgewählt, weil sie empfindliche Sonden für die zu untersuchenden Wechselwirkungen darstellen und gleichermaßen sowohl auf theoretischer als auch auf experimenteller Weise zugänglich sind. Die Aufschlüsselung in Einzelbeiträge ist durch eine Zerlegung der Spektren über einen kompletten Konzentrations- oder Temperaturbereich möglich. Die Entfaltung der Spektren liefert zudem Auskünfte über die relativen Populationsänderungen der Cluster und deren dynamische Bildungs- bzw. Abbauprozesse.

Stimmen Theorie und Experiment für die hier dargelegten Fragestellungen und Inhalte überein, dann erlauben die im Rahmen dieses Verfahrens gewonnenen Informationen ein tiefes molekulares Verständnis der Eigenschaften und der Bildungsprozesse der Wasser-Assoziate in unterschiedlichen Lösungsumgebungen.

# 3 Grundlagen: Theorie und Experiment

## 3.1 Strukturaufklärung durch Kombinations–Analyse

Diese Arbeit soll eine Verknüpfung zwischen *Theorie* und *Experiment* im Bereich der Naturwissenschaft herstellen. Der spezielle Fokus richtet sich hier wiederum auf die Strukturaufklärung von Flüssigkeiten mit Wasserstoffbrücken durch eine geeignete Kombination ausgewählter Analysemethoden. Die ersten Untersuchungen zu den



**Abbildung 3.1:** Überblick über die Einzelmethoden, die im Rahmen der Kombinations–Analyse zum Einsatz kommen. Jede Methode verfügt dabei über eine oder mehrere individuelle Stärke(n), die die Interpretation der Struktur von Wasserstoffbrücken in Flüssigkeiten innerhalb eines physikalischen Gesamtbildes ermöglichen.

charakteristischen physikalischen Eigenschaften wasserstoffbrücken–gebundener Flüssigkeiten gehen dabei auf Arbeiten von JOAHNNES KEPLER [40] und WILHELM CONRAD RÖNTGEN [41] zurück. Wasser als scheinbar triviales Beispiel einer wasserstoffverbrückten Flüssigkeit erfordert diesbezüglich eine fein abgestimmte Zusammenstellung ausgewählter theoretischer und experimenteller Analyse–Verfahren, da die Beschreibung seiner Netzwerkstrukturen [1, 2, 42–46] und der daraus resultierenden Anomalien [1, 2, 47–55] einen komplexen Zusammenhang darstellen. Wie Abbildung 3.1 zu entnehmen ist, kommen dabei folgende Methoden zum Einsatz:

- Quantenmechanische Berechnungen
- FTIR–Schwingungsspektroskopie
- Entfaltungstechniken

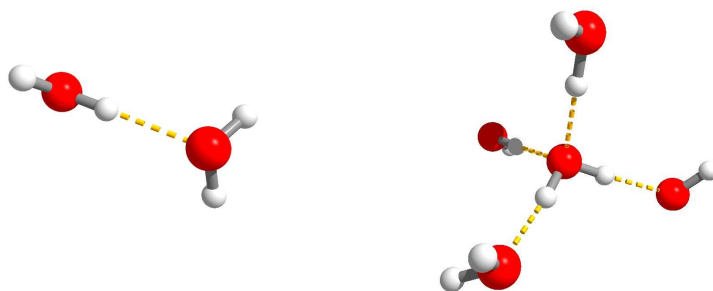
Grundsätzlich ist dabei jede Methode *unabhängig* voneinander und verfügt über eine oder mehrere individuelle Stärke(n). Da sich die Methoden untereinander komplementär ergänzen, führt die anschließende Analyse zu Synergieeffekten, die es ermöglichen die Struktur von Wasser über die Zerlegung komplexer Spektren innerhalb eines physikalischen Gesamtbildes zu interpretieren. Quantenmechanische *ab initio* Rechnungen erlauben einen Einblick in Flüssigkeiten auf molekularer Ebene, indem sie energieminierte Gleichgewichts–Geometrien und Beiträge zu den Schwingungsspektren einzelner Clusterstrukturen liefern. Als Vorteile der FTIR–Schwingungsspektroskopie lassen sich unter anderem die Aspekte erwähnen, daß es sich um ein preisgünstiges Untersuchungsverfahren mit hohem zeitlichen Auflösungsvermögen handelt, das über die Korrelation von  $r_{\text{OH}}$  und  $\nu_{\text{OH}}$  gemäß der BADGER–BAUER–Regel [56–58] als sensitive Sonde für Wasserstoffbrücken und die Kooperativität [59] dient. Die Deconvolution oder auch Entfaltung der Spektren ermöglicht eine Aufschlüsselung in deren Einzelbeiträge. Eine Zerlegung der Spektren über einen kompletten Konzentrations– oder Temperaturbereich liefert zudem Auskünfte über die relativen Populationsänderungen der Cluster und deren dynamische Bildungs– bzw. Abbauprozesse.

## 3.2 Die Wasserstoffbrückenbindung

Wasser wird in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften maßgeblich durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken beeinflusst. Obwohl es sich bei der Wasserstoffbrückenbindung im Vergleich zu anderen chemischen Bindungstypen, wie der kovalenten oder ionischen Bindung, um eine schwache Wechselwirkung [60] handelt, führt ihre Fähigkeit zur Ausbildung kompletter Netzwerkstrukturen [1, 2, 46] zu ungewöhnlichen Eigenschaften sowohl in fester, flüssiger als auch gasförmiger Phase [2]. Ein Blick auf atomarer Ebene ermöglicht am Beispiel des Wassermoleküls [61] eine anschauliche Beschreibung der Wasserstoffbrücke in Form der Verteilung der Elektronen in den Molekülorbitalen [1]. Wie man mit Hilfe der Natürlichen-Bindungsorbital-Analyse (NBO) [62] zeigen kann, ist die Ladung im Wesentlichen in vier Bereichen lokalisiert und bildet ein Tetraeder um das zentrale Sauerstoffatom. Die beiden positiven Bereiche liegen bei den Wasserstoffatomen, die Ladung an das stark elektronegative Sauerstoffatom abgeben müssen. Die stark negative Ladung um das Sauerstoffatom befindet sich in den Orbitalen der beiden freien Elektronenpaare. Diese Elektronenverteilung führt zu einer Tetraederstruktur mit dem bekannten Gleichgewichtsbindungswinkel von  $104.5^\circ$  für ein isoliertes Wassermolekül [39].

### 3.2.1 Konkurrierende Wechselwirkungen: Zwei versus Vier

Die intermolekulare Wechselwirkung zwischen einem Wasserstoffatom eines Wassermoleküls und einem freien Elektronenpaar des Sauerstoffatoms eines zweiten Wassermoleküls stellt eine Wasserstoffbrückenbindung  $O - H \cdots O$  [1] dar. Der einfachste Vertreter dieser Bindungsverhältnisse oder auch der Urtyp eines H-Brücken-gebundenen-Systems ist das **Wasser-Dimer** [63, 64]. Wie man Abbildung 3.2 links entnehmen



**Abbildung 3.2:** links: Lineare Wasserstoffbrücke am Beispiel eines Wasser-Dimers [63, 64]. rechts: Tetraedische Konfiguration eines Wassermoleküls am Beispiel des WALRAFEN-Pentamers [65–68].

kann, besitzt die energetisch bevorzugte Konfiguration eines Wasser-Dimers eine Symmetrieebene, die durch das H-Brückendonormolekül auf der rechten Seite und die Sym-

metrieachse des Moleküls auf der linken Seite gebildet wird. Dies führt zu einer linearen Anordnung der Wasserstoffbrücke [1]. Werden dem Wasser-Dimer weitere Moleküle hinzugefügt, entstehen kleine Ringstrukturen, in denen jedes Wassermolekül gleichzeitig einfacher Donor und Acceptor eines Protons ist. Quantenmechanische Rechnungen unterstützen zudem diese Anordnungsform von **zwei** Wechselwirkungspartnern bis zur Größe eines Ringpentamers [3–6].

Die tetraedische Anordnung der möglichen H-Brücken-Bildner in einem einzelnen Molekül führt dazu, daß ein Wassermolekül **vier** Wasserstoffbrücken zu den benachbarten Molekülen bilden kann. Abbildung 3.2 rechts zeigt diese Anordnung in Form des sogenannten WALRAFEN-Pentamers [65–68]. Hier fungieren die beiden Wasserstoffatome des zentralen Moleküls als Acceptoren und die beiden freien Elektronenpaare als Donoren. Solche tetraedrisch koordinierten Einheiten führen zu raumerfüllenden dreidimensionalen H-Brückennetzwerken. Erschwerend für die Modellierung einer Flüssigkeit ausschließlich unter Einbeziehung struktureller Eigenschaften kommt hinzu, daß die Übergänge zwischen den hier beschriebenen Bindungstypen einer Wasserstoffbrücke mit zweifacher oder vierfacher Koordination in Lösung fließend sind. Eine Erweiterung um die dynamischen Aspekte einer Flüssigkeit wie sie bei Molekular-Dynamischer-Simulationen in Form zufällig fluktuierender Netzwerke [45, 69] berücksichtigt werden, ist somit für die Vervollständigung des Verständnisses der Wasserstoffbrückenbindung nötig.

### 3.2.2 Kooperativität

Die Natur der physikalischen Wechselwirkungen von Wasserstoffbrückenbindungen wird in der Literatur sowohl in Form einfacher elektrostatischer Wechselwirkungen mit und ohne Polarisierbarkeit als auch als Bindungsverhalten mit teilweise kovalentem Charakter aufgefasst [1]. Ein Maß für die Bindungsfestigkeit einer H-Brücke erhält man durch die Berücksichtigung der kooperativen Effekte. Die Kooperativität [70] entspricht einer Verstärkung der H-Brücke in *nicht additiver* Weise und beruht auf einer Idee von FRANK und WEN [59]. Bei Bildung einer Wasserstoffbrücke wird dabei die Ladung in den Wassermolekülen derart verschoben, daß die Protonendonoren ihre Donoreigenschaften verstärken. Aufgrund der ersten H-Brücke ist dieses Wassermolekül in der Lage, eine stärkere zweite H-Brücke zu einem weiteren Molekül zu bilden. Wie aus *ab initio* Rechnungen bekannt ist, bedeutet dies für den Protonenacceptor für eine bereits bestehende H-Brücke analog eine erleichterte Aufnahme eines weiteren Protons.

Die Wechselwirkungsenergie des kooperativen Effekts eines Wasser-Dimers beruht dabei gemäß einer NBO-Analyse [62] auf einer Ladungsverschiebung, bei der die Donor-Acceptor-Wechselwirkung zwischen einem Orbital des freien Elektronenpaares des Sauerstoffatoms und einem antibindenden Orbital der OH-Gruppe zu einer energetischen

Stabilisierung durch Charge-Transfer-Ladungsverteilung (CT) [71, 72] führt. Diese CT-Wechselwirkungen bewirken eine Aufweitung der kovalenten OH-Bindung bei gleichzeitiger Verkürzung der intermolekularen  $\text{H} \cdots \text{O} - \text{H}$ -Brücke. Insgesamt führt dies zu kürzeren  $R(\text{O} - \text{O})$ -Abständen und zu einer Änderung der schwingungsspektroskopischen Eigenschaften. Besonders deutlich zeigt sich die Einflußnahme des kooperativen Effekts auf das Schwingungsverhalten für die intramolekulare Deformations- und Streck-schwingung der OH-Gruppe. Aus diesem Verständnis der Kooperativität resultieren Argumente für Enthalpie und Entropie, die starke, zweifach koordinierte Strukturen gegenüber vierfach koordinierten Netzwerken bevorzugen. Daß solche dreidimensionalen Strukturen dennoch auftreten können (z.B. bei tieferen Temperaturen), verdanken sie ihrer hohen Konnektivität und dem daraus resultierenden hohen Gesamtbeitrag der Wasserstoffbrückenbindungsenergie [1].

### 3.3 Quantenmechanische Berechnungen

Die **Theoretische Chemie** beinhaltet eine Vielzahl unterschiedlicher Rechen- und Simulationsverfahren. Als wichtigste Vertreter sind dabei die Monte-Carlo-Simulation, die Molekulardynamische-Simulation, die CAR-PARRINELLO-Simulation und die *ab initio* Quantenchemie zu nennen. Analog zu vielen Bereichen in der **Experimentellen Chemie** ist die Wahl der Methode oft entscheidend für die Interpretation des Modells. In Abhängigkeit der Systemgröße werden dynamische Prozesse gut durch die CAR-PARRINELLO-Simulation (kleine Systeme) bzw. durch die Molekulardynamische-Simulation (mittlere bis große Systeme) beschrieben. Für die Ermittlung der geometrischen und elektronischen Struktur von Molekülen und Molekül-Komplexen, die Analyse von Bindungsverhältnissen und die Berechnung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften wird die *ab initio* Quantenchemie [73–75] bevorzugt.

Da sich die in dieser Arbeit untersuchten Systeme als über eine Wasserstoffbrücke verbundene molekulare Assoziate (Cluster) beschreiben lassen, liefern quantenmechanische Berechnungen wichtige Einsichten in das Verhalten von Flüssigkeiten [76]. Die folgenden Abschnitte geben einen kurzen Überblick über die verwendeten Verfahren:

#### 3.3.1 Hartree-Fock Verfahren

Die zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung [77] für Mehrelektronensysteme kann nur näherungsweise gelöst werden.

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (3.1)$$

Unter Verwendung der BORN-OPPENHEIMER Näherung [78], die voraussetzt, daß sich die schweren Kerne im Vergleich zu den schnellen Elektronen so langsam bewegen, daß man sie als stationär ansehen kann, wird die SCHRÖDINGER-Gleichung auf ein rein elektronisches Problem reduziert. Für die Lösung der unbekanntenen Wellenfunktion  $\psi$  eines  $N$ -Elektronensystems formulierte HARTREE [79] folgenden Produktansatz:

$$\psi = \prod_{i=1}^N \psi_i \quad (3.2)$$

Da für diesen Produktansatz nicht das PAULI-Prinzip gültig ist, formulierte FOCK die Wellenfunktion für ein Mehrelektronensystem in Form einer SLATER-Determinante [80,81], die das Antisymmetrie-Prinzip erfüllt. Die Elektronen, die die HARTREE-FOCK-

Gleichung erfüllen können dabei nicht unterschieden werden:

$$\hat{F}_i \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (3.3)$$

Als Ergebnis einer Energieminimierung der Orbitalfunktionen unter Einhaltung der Orthonormierung kann der effektive Eielektronen-FOCK-Operator [82] wie folgt dargestellt werden:

$$\hat{F}_i(x_1) = \hat{h}(x_1) + \sum_{j=1}^N \left( \hat{J}_j(x_1) - \hat{K}_j(x_1) \right) \quad (3.4)$$

dabei sind:  $\hat{h}$  = der Eielektronen-Operator  
 $\hat{J}_j$  = der COULOMB-Operator  
 $\hat{K}_j$  = der Austausch Operator

Der Beitrag für den Eielektronen-Operator  $\hat{h}$  stellt die kinetische und potentielle Energie im Feld der Kerne für ein Elektron im Zustand  $\psi_i(x_1)$  dar. Die Wechselwirkung eines Elektrons mit dem **mittleren** Feld aller übrigen  $N-1$  Elektronen wird durch den COULOMB-Operator beschrieben. Der Austausch-Operator im Eielektronen-FOCK-Operator ist nötig, da die Orbitale  $\psi_i$  und  $\psi_j$  sowohl dem Elektron  $i$  als auch  $j$  zugeordnet werden können. Dies kommt einem Austausch der Orbitale gleich.

Das HARTREE-FOCK-Problem [77-84] ist in seiner Anwendung beschränkt, da es sich nur für Atome lösen läßt, aber bei Molekülen versagt. ROOTHAAN [83] und HALL [84] lösten dieses Problem unabhängig voneinander, indem sie jedes Spinorbital durch eine Linearkombination von endlich vielen Basisfunktionen approximieren, deren Koeffizienten in einer Variationsrechnung verändert werden.

Die resultierenden ROOTHAAN-Gleichungen:

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (3.5)$$

mit:  $\mu_i = 1, 2, 3, \dots, N$

können einfach in Matrixform dargestellt werden:

$$F C = S C \epsilon \quad (3.6)$$

dabei sind:	$\epsilon_i$	=	die Einelektronen-Energie des Molekülorbitals $\psi_i$
	$S_{\mu\nu}$	=	Elemente der $N \times N$ Überlapp-Matrix
	$F_{\mu\nu}$	=	Elemente der $N \times N$ FOCK-Matrix
	$H_{\mu\nu}^{\text{core}}$	=	die Einelektronen-Energie im Feld des „nackten“ Atomkerns (in $F_{\mu\nu}$ enthalten)

Der Ausdruck für die Gesamtenergie des Systems setzt sich dann aus dem Beitrag der Wechselwirkungsenergien zwischen den Kernen und der elektronischen Energie  $E^{\text{ee}}$  zusammen, die man aus einer Summation über alle besetzten Orbitale erhält. Eine direkte Lösung der FOCK-Matrix ist nicht möglich, da sie selbst über die Koeffizienten  $c_{\mu i}$  von der Lösungsfunktion abhängt. In einem selbstkonsistenten Verfahren (SCF-Methode) wird nun die FOCK-Matrix mit jeweils neuen Sätzen von Lösungsfunktionen iterativ gelöst, bis sich die Ergebnisse im Rahmen der Konvergenzkriterien nicht mehr ändern.

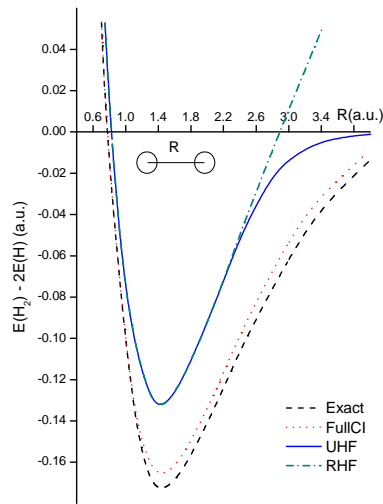
### 3.3.2 Post Hartree-Fock-Verfahren

Bereits die klassische elektrostatische Abstoßung verhindert die beliebige Annäherung zweier Elektronen. Bei einer Mehrteilchen-Wellenfunktion wird diese nicht mehr unabhängige, korrelierte Bewegung der Elektronen durch die Einführung der sogenannten Korrelationsenergie kompensiert. Als Korrelationsenergie  $E_{\text{corr}}$  wird die Differenz zwischen der exakten, nicht relativistischen Energie und dem Energiewert der Elektronen am HARTREE-FOCK-Limit bezeichnet:

$$E_e - E_{e,\text{HF}_{\text{lim}}} \approx E_{\text{corr}} \quad (3.7)$$

Da sich beim HARTREE-FOCK-Verfahren die Elektronen lediglich im **gemittelten** Feld aller übrigen Elektronen bewegen, findet die Lösung der genäherten Wellenfunktionen in Bezug auf die Korrelationsenergie keine Berücksichtigung. Die Post-HARTREE-FOCK Methoden beziehen in unterschiedlicher Weise und Ansätze die Korrelationsenergie mit ein. Als wichtige Vertreter dieser Verfahren sind u.a. die Methode der Konfigurationswechselwirkung (**C**onfiguration **I**nteraction), die gekoppelte Paartheorie (**C**oupled **C**luster) [85–87], die MØLLER-PLESSET Störungstheorie (**M**Pn) [88–93] und die Dichtefunktionaltheorie (**D**FT) [94–102] zu nennen. Auf die beiden letztgenannten Verfahren wird in den folgenden Abschnitten näher eingegangen, da nur sie im Rahmen dieser Arbeit auf Grund ihres „angemessenen“ Rechenbedarfs verwendet wurden.

Die Abbildung 3.3 zeigt zur Veranschaulichung die schematische Hyperpotenzialkurve des Wasserstoffmoleküls und seiner Dissoziation in Abhängigkeit der verwendeten Me-



**Abbildung 3.3:** Schematischer Vergleich der Energie-Potenzial-Kurve von  $H_2$  zwischen HARTREE-FOCK-, PostHARTREE-FOCK-Verfahren und der exakten Potenzialkurve.

thode. Wie man der Abbildung 3.3 auch entnehmen kann, führen selbst aufwendigste Verfahren wie die CI nur zu Annäherungen an die exakte Potenzialkurve.

### 3.3.2.1 Møller-Plesset-Störungstheorie

Bei der Many Body Perturbation Theory (MBPT) werden höhere Anregungen in der SCHRÖDINGER-Gleichung in Form einer zeitunabhängigen Störung  $\lambda\hat{V}$  berücksichtigt:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V} \quad (3.8)$$

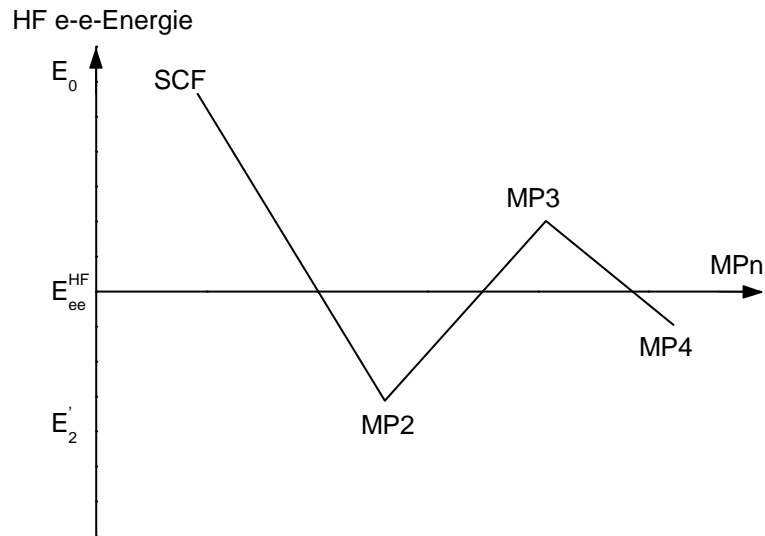
Die Annahme, daß die Störung  $\hat{V}$  klein gegenüber  $\hat{H}_0$  ist, erlaubt die Entwicklung einer TAYLOR-Reihe mit den Ordnungen  $\lambda$  in Abhängigkeit der Wellenfunktion  $\psi$  und der Energieeigenwerte  $E$ :

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \lambda^3\psi^{(3)} + \dots \quad (3.9)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (3.10)$$

Die gestörten Wellenfunktionen und Energien werden wieder in die SCHRÖDINGER-Gleichung eingesetzt und man erhält die Bestimmungsgleichungen der Energie für die entsprechenden Ordnungen. Für die Ordnung  $\lambda = 0$  geht die gestörte SCHRÖDINGER-Gleichung in die einfache SCHRÖDINGER-Gleichung über. Man spricht dann auch von den ungestörten Energien und Wellenfunktionen; daher sind Störungsrechnungen nullter Ordnung de facto einfache HARTREE-FOCK Rechnungen!

In der MØLLER-PLESSET-Störungstheorie stellt  $\hat{H}_0$  die Summe über alle Eielektronen-



**Abbildung 3.4:** Darstellung des typischen, oszillierenden Energie-Verhaltens in Abhängigkeit der Ordnung nach MØLLER-PLESSET. Die Abbildung wurde [103] entnommen.

FOCK-Operatoren dar. Des Weiteren sind die HARTREE-FOCK-Determinante und alle weiteren Determinanten Eigenfunktionen von  $\hat{H}_0$ . Dies bedeutet:

$$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{F}^i \quad (3.11)$$

und

$$\hat{H}_0 \psi_s = E_s \psi_s \quad (3.12)$$

Die Lösung der Gleichungssysteme erfolgt dabei in einem iterativen, selbstkonsistenten Verfahren (**SCF**).

Der erste Term aus einer MØLLER-PLESSET-Störungsrechnung zur Korrektur der Elektronenkorrelation der HARTREE-FOCK-Energien liefert immer negative Werte, wie sie auch seitens der Theorie in Form einer Energieabsenkung erwartet wird. Von Korrekturen höherer Ordnung wurde in dieser Arbeit Abstand genommen, da der Rechenaufwand für eine MP2-Rechnung bereits  $\propto N^5$  bzw. bei einer MP4-Rechnung  $\propto N^6$  ist. Wie des Weiteren in diesem Zusammenhang aus Abbildung 3.4 ersichtlich ist, ist der Verzicht auf Rechnungen höherer Ordnung vertretbar, da bei der Störungstheorie nach MØLLER-PLESSET die Ergebnisse um den wahren Wert oszillieren.

### 3.3.3 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (**DFT**) [94–102] berücksichtigt die Elektronenkorrelation bei erheblich geringerem Rechenaufwand im Vergleich zu allen anderen Post–HARTREE–FOCK–Methoden. Des Weiteren liefern die DFT–Rechnungen Energien und Schwingungsfrequenzen, die wesentlich näher an die experimentellen Daten heran reichen als die entsprechenden HF–Werte. Dies macht sie zu einer sehr effizienten Methode.

Mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie wird die Energie eines Mehrelektronensystems als Funktion der Dichte beschrieben. Die DFT basiert auf den Arbeiten von HOHENBERG [94] und KOHN [95] und ihren allgemeinen Betrachtungen zu Dichte  $\rho$  und Energie  $E$ . Sie formulierten die Energie eines  $N$ –Elektronensystems als Funktion der Elektronendichte  $\rho(x_i)$  wie folgt:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.13)$$

dabei sind:

- $E^T$  = die kinetische Energie
- $E^V$  = die potenzielle Energie
- $E^J$  = die COULOMB–Energie
- $E^{XC}$  = der Austausch–Korrelationsterm

Die kinetische Energie  $E^T$  rührt von der Bewegung der Elektronen her, die potenzielle Energie  $E^V$  beinhaltet die Anziehung von Kern und Elektron sowie die Abstoßung zwischen den Kernpaaren,  $E^J$  beschreibt die COULOMB–Wechselwirkungen der Elektronendichten,  $E^{XC}$  stellt den Austausch–Korrelationsterm dar, der im Wesentlichen auf den Elektron–Elektron–Wechselwirkungen basiert. Alle Energiebeiträge bis auf die Kern–Kern–Abstoßung sind dabei Funktionen der Elektronendichte  $\rho$ .  $E^T$ ,  $E^V$  und  $E^J$  werden den klassischen Beiträgen der Energie der Ladungsverteilung  $\rho$  zugeordnet, während  $E^{XC}$  der verbleibenden Energie Rechnung trägt. Die Austausch–Korrelations–Energie  $E^{XC}$  wird üblicherweise in einen Austausch– ( $E^X$ ) und einen Korrelationsterm ( $E^C$ ) unterteilt:

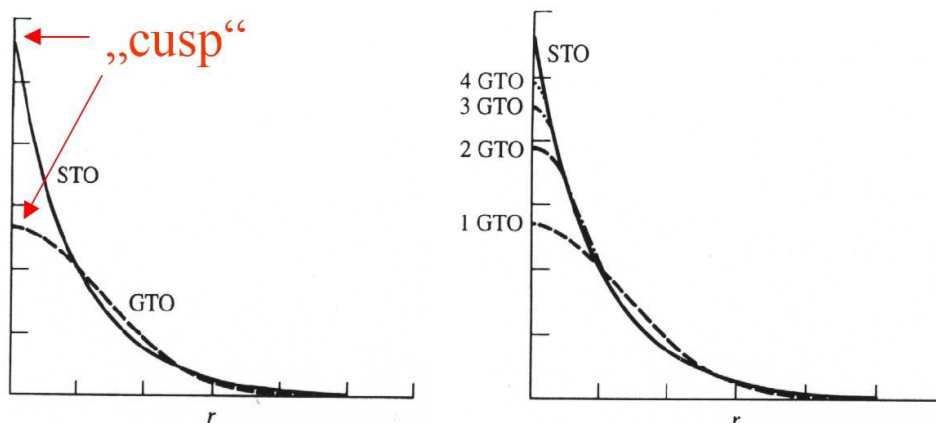
$$E_{\rho}^{XC} = E_{\rho}^X + E_{\rho}^C \quad (3.14)$$

$E^X$  und  $E^C$  können dabei entweder lokale oder gradientenkorierte Funktionale sein. Lokale Funktionale zeigen den Nachteil auf, daß die Austauschenergie speziell auf ein homogenes Elektronengas abgestimmt wurde und molekulare Systeme nicht adäquat beschreiben können. Gradientenkorierte Funktionale umgehen diese Schwäche durch die Einführung eines weiteren Parameters an die Energie eines nicht-wechselwirkenden Gasatoms. In DFT–Methoden werden die Austausch–Funktionale und die lokalen bzw.

gradientenkorrigierten Korrelations-Funktionale gepaart. Die hier verwendeten B3LYP-Funktionale vereinigen BECKE's gradientenkorrigierte Austausch-Funktionale mit den gradientenkorrigierten Korrelations-Funktionalen von LEE, YOUNG und PARR [96–101].

### 3.3.4 Basissätze

Im Rahmen der Approximation quantenmechanischer Verfahren zur Lösung der SCHRÖDINGER-Gleichung für Mehrelektronensysteme ist die Einführung von *festgelegten* Basisfunktionen erforderlich. Unter Berücksichtigung der LCAO-Methode kommen hierfür SLATER- oder GAUSS-Funktionen zum Einsatz. SLATER-Funktionen, auch SLATER Type Orbitals genannt (STO), sind den Funktionen zur Lösung des Wasserstoffatoms am Kernort ( $r = 0$ ) und für  $r \rightarrow \infty$  sehr ähnlich. Allerdings lassen sie sich nur unter hohem numerischen Aufwand lösen. Die Einführung der exponentiellen GAUSS-Funktionen (GTO's) durch BOYS [104] und MCWEENY [105] bildet dagegen eine einfachere Alternative. GAUSS-Funktionen besitzen jedoch den Nachteil, bei  $r = 0$  keine Spitze („cusp“) aufzuweisen und für  $r \rightarrow \infty$  zu schnell auf Null abzufallen. Jedoch lässt sich eine SLATER-Funktion gut durch eine Linearkombination im Form sogenannter primitiver GAUSS-Funktionen approximieren (siehe Abbildung 3.5). Die Gesamtheit aller verwendeten Basisfunktionen nennt man Basissatz.



**Abbildung 3.5:** links: Prinzipieller Unterschied zwischen GAUSS- und SLATER-Orbitalen in der Nähe des Kernorts und für unendliche Entfernung. rechts: LCAO-Approximation von mehreren GAUSS-Funktionen an ein SLATER-Orbital [104, 105].

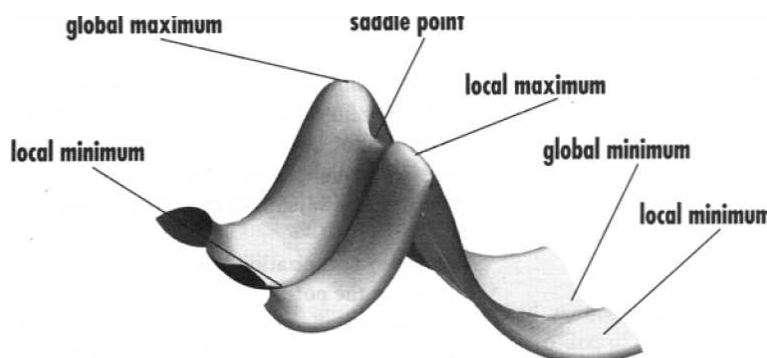
Bei den *split valence* Basissätzen, die im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich Verwendung fanden, werden die Atomorbitale gemäß ihres chemischen Charakters, z.B. für die Beschreibung von Bindungsverhältnissen, unterschiedlich gewichtet. Ihre Nomenklatur geht auf POPLE zurück. Ein typisches Beispiel hierfür ist ein 6-31+G\* Basissatz, der sich wie folgt interpretieren lässt:

Die inneren oder auch Core-Orbitale werden durch eine minimale Basis in Form von

sechs GTO's beschrieben, während die Valenzorbitale in diesem Beispiel durch eine sogenannte „Double-Zeta-Basis“ mit drei bzw. einer GAUSS-Funktion beschrieben werden. Prinzipiell sind aber auch „Triple-Zeta-“ und Basissätze höherer Ordnung denkbar. Der Stern (\*) im gewählten Beispiel bedeutet die Verwendung einer Polarisationsfunktion (entspricht einer Erweiterung der Basisfunktionen um eine höhere Drehimpulsquantenzahl) für schwere Atome, ein Doppels Stern (\*\*) die Verwendung auch für Wasserstoffatome. Die Berücksichtigung von Diffusfunktionen (+ oder ++) ermöglicht eine Beschreibung in großer Entfernung vom Kern. Die Nomenklatur (+ bzw. ++) ist dabei analog zu den Polarisationsfunktionen zu verstehen. Die Erweiterung der split valence Basissätze um die Diffus- und Polarisationsfunktionen eignet sich besonders zur Beschreibung von schwachen und langreichweitigen Wechselwirkungen, wie die hier untersuchten Wasserstoffbrückenbindungen.

### 3.3.5 Geometrieoptimierung

Die Lösung der elektronischen SCHRÖDINGER-Gleichung unter Einbeziehung aller möglichen Freiheitsgrade für die Anzahl der Koordinaten  $N$  der Atomkerne ( $3N-5$  für lineare und  $3N-6$  für gewinkelte Moleküle) führt zur Ermittlung der kompletten Energiehyperpotenzialfläche. Der Ausschnitt in Abbildung 3.6 zeigt die charakteristischen Typen unterschiedlicher Maxima und Minima. Die Energiehyperpotenzialfläche ist demnach



**Abbildung 3.6:** Ausschnitt einer Energiehyperpotenzialfläche mit Beispielen charakteristischer Maxima- und Minima-Typen.

durch globale bzw. lokale Maxima oder Minima und durch Sattelpunkte gekennzeichnet. Sattelpunkte können im Rahmen der Theorie des Übergangszustands als Übergangszustände für chemische Reaktionen verstanden werden. Die Ermittlung der Minima auf der Potenzialfläche wird als Geometrieoptimierung bezeichnet, da sie stabile Strukturen des molekularen Systems widerspiegeln. Ob die so ermittelte Struktur hierbei in einem realen Minimum vorliegt, kann man überprüfen, indem man die Vorzeichen der zweiten Ableitungen der Eigenwerte untersucht: keine negativen Werte, d.h. keine imaginären Schwingungsfrequenzen belegen dies. Eine Unterscheidung zwischen

lokalem und globalem Minimum ist jedoch nicht möglich.

### 3.3.6 Frequenzrechnungen

Die Berechnungen der Schwingungsfrequenzen eines molekularen Systems gibt Informationen über die Stärke der Bindungen und eine Charakterisierung der Geometrie des Moleküls auf der Hyperpotentialfläche. Ein lokales Minimum auf der Potentialfläche liefert dem zur Folge ausschließlich positive Frequenzen, während eine oder mehrere negative Frequenzen einen Sattelpunkt oder Übergangszustand repräsentieren. Die in dieser Arbeit berechneten Moleküle wurden ausschließlich für Strukturen eines lokalen Minimums durchgeführt. Zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen wird die potentielle Energie als TAYLOR-Reihe entwickelt, die nach dem zweiten Glied abgebrochen wird. Die Gleichungen für die klassisch-mechanische Schwingungsbewegung lauten hierfür:

$$\ddot{q}_i = \sum_{i=1}^{3N} f_{ij} q_i \quad (3.15)$$

bzw.

$$q_i = \sqrt{m_i} (x_i - x_i^0) \quad (3.16)$$

und

$$f_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right) \quad (3.17)$$

mit:  $q_i$  = massengewichtete kartesische Auslenkung  
 $m_i$  = Masse  
 $x_i$  = Position während der Auslenkung  
 $x_i^0$  = Gleichgewichtsposition  
 $f_{ij}$  = Kraftkonstante  
 $V$  = potentielle Energie

Die Intensität der Schwingung  $I_{\text{IR}}$  ist ebenfalls aus den Ableitungen der potentiellen Energie der Gleichgewichtsgeometrie im Rahmen der so genannten doppelt harmonischen Näherung [103] erhältlich und verhält sich proportional dem folgenden Ausdruck:

$$I_{\text{IR}} \propto \left( \frac{\partial \mu}{\partial q_i} \right)^2 \propto \left( \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial f_{ij}} \right)^2 \quad (3.18)$$

mit:  $I_{\text{IR}}$  = Infrarot-Intensität  
 $\mu$  = Dipolmoment

Da die doppelt harmonische Näherung als Reihenentwicklung ausschließlich die ers-

ten Glieder des elektrischen Feldes und der Geometrie berücksichtigt –was bedeutet, daß z.B. im Falle des elektrischen Feldes lediglich das permanente Dipolmoment und keine höheren Momente miteinbezogen werden– haben nur die Normalmoden, aber keine Obertöne oder FERMI–Resonanzen eine Intensität, die von Null verschieden ist [106–110]. Die berechneten Infrarotintensitäten dienen in dieser Arbeit daher nur in gewichteter Form als Anhaltspunkte bei der Interpretation der experimentellen Befunde. Des Weiteren ist es notwendig die Schwingungsfrequenzen aus *ab initio* Rechnungen für einen Vergleich mit experimentellen Daten mit einem Skalierungsfaktor zu normieren, da die Rechnungen abweichend vom Experiment nur in harmonischer Näherung und für die Gasphase vorgenommen werden können.

### 3.3.7 Thermochemie

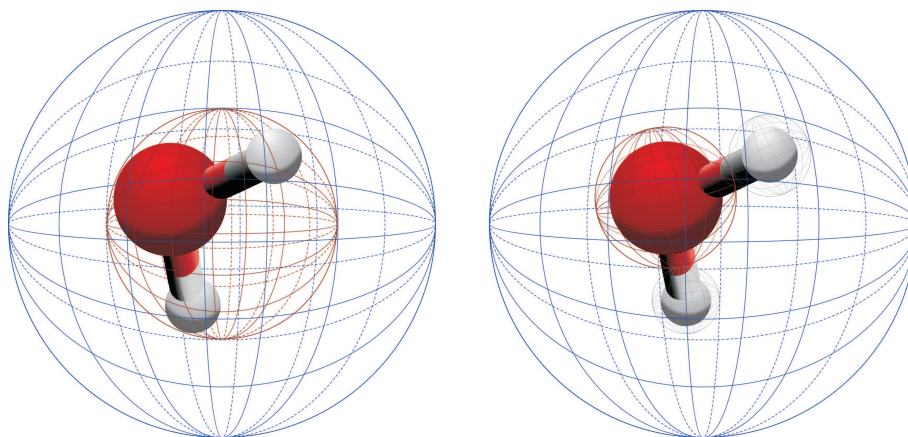
Häufig weichen die Druck– und Temperaturverhältnisse des zu untersuchenden Systems von den experimentellen Gegebenheiten stark ab. Die Thermochemie bietet im Rahmen der Quantenmechanik die Möglichkeit, unter diesen Bedingungen angepasste Rechnungen durchzuführen. Neben den Änderungen von Druck und Temperatur läßt sich auf diese Weise auch eine Isotopensubstitution (an beliebiger Stelle) innerhalb des Moleküls vornehmen. Die quantenmechanischen Rechenverfahren bieten somit einen einfachen Zugang zur Untersuchung des Isotopeneffekts [111] und den hieraus resultierenden thermodynamischen und strukturellen Eigenschaften. Der besondere Fokus innerhalb dieser Arbeit richtet sich dabei auf die Änderung der Nullpunktsschwingungsenergien für H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O in unterschiedlicher Lösungsumgebungen.

### 3.3.8 Quantenchemie in Lösung

Die Lösung der SCHRÖDINGER–Gleichung geschieht für einfache *ab initio* Verfahren explizit nur in der Gasphase. Sofern Eigenschaften der flüssigen Phase wie die Elektrostatik in Form unterschiedlicher Polarisierbarkeiten der umgebenden Lösungsmittel Einfluß auf das zu untersuchende System haben, finden sie bislang keine Berücksichtigung. Für Systeme in Lösung wurde daher das Modell des selbst–konsistenten Reaktionsfeldes (**SCRf**) [75] eingeführt, bei dem das umgebende Lösungsmittel durch ein Kontinuum seiner dielektrischen Konstante  $\epsilon$  beschrieben wird – das sogenannte *reaction field*. Das zu berechnende System wird dabei in einen Hohlraum (Kavität) inmitten des Lösungsmittels platziert. Die freie GIBBS–Energie der Solvatisierung [103] kann dann durch folgende Beiträge beschrieben werden:

$$\Delta G_{\text{solvation}} = \Delta G_{\text{cavity}} + \Delta G_{\text{dispersion}} + \Delta G_{\text{electrostatic}} \quad (3.19)$$

- dabei sind:
- $\Delta G_{\text{cavity}}$  = notwendige Energie zur Erzeugung der Kavität (instabiler Beitrag!)
  - $\Delta G_{\text{dispersion}}$  = Dispersionsenergie (hauptsächlich VdW–Beiträge) zwischen Solvent und Lösungsmittel (stabiler Beitrag!)
  - $\Delta G_{\text{electrostatic}}$  = Polarisation im Medium auf Grund der elektronischen Ladungsverteilung (stabiler Beitrag!)



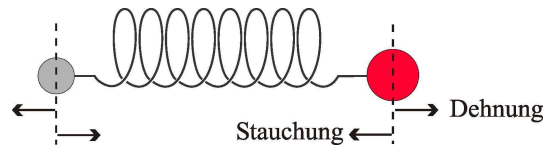
**Abbildung 3.7:** links: schematische Darstellung des Kavitationskäfigs nach ONSAGER. rechts: schematische Darstellung der erweiterten Kavitationsvolumina nach TOMASI's PCM-Modell.

SCRF Verfahren unterscheiden sich bezüglich der Art und Weise, wie sie die Kavität(en) und das Reaktionsfeld beschreiben. Das ONSAGER-Modell beschreibt die einfachste Form eines SCRF-Verfahrens. In diesem Modell besetzt –wie in Abbildung 3.7 links veranschaulicht– das Molekül eine feste sphärische Kavität mit Radius  $a_0$  in der Lösungsumgebung. Der Radius  $a_0$  ist dabei über unabhängige Berechnungen zur Bestimmung des VAN DER WAALS-Volumens zugänglich. Der Dipol im Solventen induziert nun ein Dipolmoment im Solvens, woraufhin das durch den Solvent-Dipol angeregte elektrische Feld im Lösungsmittel mit dem Dipol des Moleküls in Lösung wechselwirkt, was zu einer Stabilisierung des Gesamtsystems führt. Dieses Wechselspiel führt zu einer Veränderung der Wellenfunktionen des gelösten Moleküls und all seiner charakteristischen Eigenschaften.

Da sich das Reaktionsfeld beim ONSAGER–Ansatz nur in Anwesenheit eines permanenten Dipols seitens des Solvensmoleküls ausbilden kann, nahm TOMASI bei seinem Polarised Continuum Model (**PCM**) eine Aufteilung des Solvensmoleküls in polare Untergruppen vor, die ihrerseits wiederum mit dem Reaktionsfeld wechselwirken können. Eine schematische Darstellung dieses PCM–Ansatzes am Beispiel eines Wasser–Monomers innerhalb der Lösungsumgebung ist in Abbildung 3.7 rechts dargestellt. Aufbauend auf dem Verfahren von TOMASI wurden die polarisierten Kontinuums–Modelle weiter in Richtung des Isodensity–PCM–Modells (**IPCM**) und des Self–Consistent–Isodensity–PCM–Modells (**SCIPCM**) verfeinert.

### 3.4 Infrarotspektroskopie

Bei der *Infrarotspektroskopie* wird die zu untersuchende Probe mit infraroter Strahlung bestrahlt. Dabei absorbiert die Probe solche Photonen, deren Energie der Anregungsenergie bestimmter Molekülschwingungen entspricht [112]. Zur Beschreibung der Bewegungsvorgänge im Molekül geht man von einfachen physikalischen Modellen aus, bei denen die Atome als Massenpunkte gedacht sind, die durch masselose elastische Federn zusammengehalten werden. Der einfachste Fall ist ein zweiatomiges Molekül, für das als Modell der *harmonische Oszillator* vorgegeben wird, das physikalisch durch eine an einer elastischen Feder schwingenden Masse realisiert werden kann. Dieser Fall wird in der unteren Abbildung gezeigt [113].



**Abbildung 3.8:** Modell des zweiatomigen harmonischen Oszillators.

Das *Hookesche Gesetz* für diesen Fall lautet:

$$\text{Rückstellkraft} = -\frac{dV(x)}{dx} = -kx \quad (3.20)$$

$V$  ist hier die potentielle Energie und  $k$  die Kraftkonstante, deren Betrag ein Maß für die Bindungsstärke ist,  $x = (r - r_e)$  ist die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage  $r_e$ . Die Integration dieser Gleichung liefert einen parabolischen Zusammenhang der Form

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2 \quad (3.21)$$

Der quantenmechanische HAMILTON-Operator für einen eindimensionalen harmonischen Oszillator ist gegeben durch

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (3.22)$$

$\mu$  ist die reduzierte Masse der Kerne. Die SCHRÖDINGER-Gleichung [114] lautet damit:

$$\frac{d^2\psi_v}{dx^2} + \left( \frac{2\mu E_v}{\hbar^2} - \frac{\mu k x^2}{\hbar^2} \right) \psi_v = 0 \quad (3.23)$$

Die Lösung dieser Gleichung für den harmonischen Oszillator liefert folgende Werte für die Energieniveaus  $E_\nu$ :

$$E_\nu = h\nu \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \quad (3.24)$$

Die klassische Schwingungsfrequenz  $\nu$  ist dann

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3.25)$$

Wie Gleichung (3.24) zu entnehmen ist, sind die Energien für eine Schwingung quantelt und haben in harmonischer Näherung den konstanten Abstand  $E = h\nu$  voneinander. Die Schwingungsquantenzahl  $\nu$  ist dabei eine Zahl aus dem Bereich der *Natürlichen Zahlen*  $N_0$  (einschließlich des Wertes 0). Die Nullpunktschwingungsenergie für  $\nu = 0$  zeigt, daß die Moleküle selbst am absoluten Temperaturnullpunkt einen Energieneigenwert von  $E = \frac{1}{2}h\nu$  besitzen.

Das Modell des harmonischen Oszillators stellt jedoch nur eine einfache Näherung dar und beinhaltet **nicht** das mögliche anharmonische Verhalten von Schwingungen bzw. die Möglichkeit der Moleküldissoziation. Das sogenannte MORSE-Potenzial von 1929 sei an dieser Stelle exemplarisch für eine Vielzahl weiterer Modelle genannt. Es beschreibt das anharmonische Verhalten und die Moleküldissoziation als erstes qualitativ in richtiger Weise.

Damit es zu erlaubten Übergängen zwischen den Energieniveaus kommen kann, müssen die Auswahlregeln beachtet werden. Ein hierfür allgemein-gültiger Ansatz folgt aus der Störungstheorie (Goldene Regel von FERMI) und besagt, daß für einen erlaubten Übergang das Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}_{ag}$  von Null verschieden sein muß.

$$\vec{\mu}_{ag} \equiv \int \psi_a^* \hat{\mu}_{el} \psi_g d\tau \neq 0 \quad (3.26)$$

Hierbei bezeichnen  $\psi_a^*$  und  $\psi_g$  die Wellenfunktionen des angeregten (komplex-konjugiert) beziehungsweise des Grundzustands, während  $\hat{\mu}_{el}$  für den Dipolmomentoperator steht. Bei Anregung von Schwingungen durch Infrarotstrahlung reduziert sich der Ausdruck aus Gleichung (3.26) darauf, daß sich das elektrische Dipolmoment während der Schwingung ändern muß, damit sie IR-aktiv ist. Die Auswahlregel für eine Anregung von

Molekülen durch Schwingungen lautet damit:

$$\Delta\nu = \pm 1 \quad (3.27)$$

Für die Intensität des Übergangs läßt sich nach FERMIS Ansatz folgendes formulieren:

$$I \propto |\vec{\mu}_{\text{ag}}^2| \quad (3.28)$$

Im Experiment wird versucht, das Verhalten der Intensität der Übergänge bei Schwingungsanregung nach FERMI durch die quantitative Beschreibung gemäß LAMBERT-BEER zueinander in Beziehung zu setzen. Allerdings ist dies nur für die Intensität eines Gesamtvorgangs und nicht für deren Einzelübergänge möglich. Es ergibt sich hierfür folgender Zusammenhang [115]:

$$E = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (3.29)$$

Dabei wird  $E$  als Extinktion bezeichnet,  $\varepsilon$  ist der molare dekadische Extinktionskoeffizient.  $I_0$  bzw.  $I$  sind die gemessenen Intensitäten vor Eintritt bzw. nach Austritt aus der Probe,  $c$  steht für die Konzentration der zu vermessenden Probe und  $d$  für ihre Schichtdicke.

### 3.4.1 Schwingungen mehratomiger Moleküle

Bisher besitzt das hier eingeführte Modell nur Gültigkeit für zweiatomige Moleküle, die auf Grund ihrer geometrischen Vorgaben (lineare Anordnung) nur einen Schwingungsfreiheitsgrad miteinbeziehen müssen. Dabei handelt es sich um die *Valenz-* oder *Streckschwingung* [116].

In mehratomigen Molekülen beobachtet man jedoch mehrere Freiheitsgrade. Die Anzahl der möglichen Schwingungsformen läßt sich in einfacher Weise ableiten. Jedes einzelne Atom kann Bewegungen in den drei Raumrichtungen ausführen, zu deren Beschreibung  $3N$  Raumkoordinaten erforderlich sind, wenn  $N$  die Anzahl der Atome ist. Ein System von  $N$  Massenschwerpunkten verfügt dementsprechend über  $3N$  Bewegungsfreiheitsgrade.

Bei drei dieser Bewegungen verschieben sich allerdings die Atome nicht relativ zueinander, sondern sie bewegen sich alle in derselben Richtung unter Veränderung der Lage des Massenschwerpunktes. Dies entspricht keiner Schwingung, sondern einer Translation des gesamten Moleküls [117]. Ähnliche Überlegungen können auch für die rotatorischen Bewegungen des Moleküls angestellt werden. Weitere drei Bewegungskombinationen führen zu einer Rotation um den Massenschwerpunkt, sodaß die Zahl  $Z$  der eigentlichen Schwingungsfreiheitsgrade

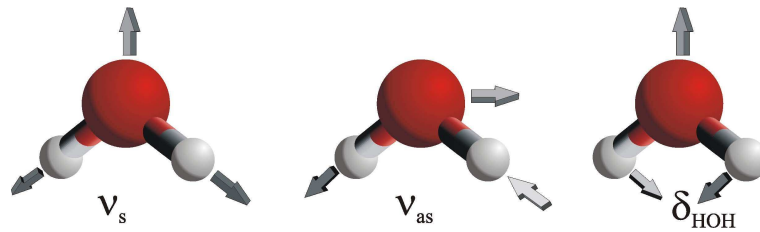
$$Z = 3N - 6 \quad (3.30)$$

beträgt. Lineare Moleküle weichen jedoch von dem vorgestellten Formalismus ab, da bei diesen Molekülen nur zwei Rotationsfreiheitsgrade einbezogen werden müssen, da die Rotation um die Molekülachse mit keiner Bewegung der Atome oder des Massenschwerpunktes verbunden ist. Daher verfügen lineare Moleküle über einen Schwingungsfreiheitsgrad mehr. Für diesen Molekültyp ergeben sich folglich

$$Z = 3N - 5 \quad (3.31)$$

Schwingungsfreiheitsgrade. Die auf diese Weise ermittelte Anzahl von Schwingungen eines Moleküls nennt man seine *Normalschwingungen*.

Die Normalschwingungen sind unabhängige, synchrone Bewegungen von Atomen oder Atomgruppen, die angeregt werden können, ohne das gleichzeitig andere Normalschwingungen angeregt werden. Somit wird die gesamte Schwingungsbewegung des Moleküls als eine Kombination von Normalschwingungen beschrieben, bei denen alle Kerne in Phase schwingen und der Schwerpunkt des Moleküls in Ruhe bleibt [118]. Jeder dieser *Normalschwingungen* läßt sich eine bestimmte Frequenz zuordnen.



**Abbildung 3.9:** Normalmoden am Beispiel des gewinkelten Wasser-Monomers. Dargestellt sind die symmetrische, asymmetrische Valenzschwingung und die Deformationsschwingung.

Abbildung 3.9 zeigt die möglichen Schwingungsbewegungen des Wasser-Monomers. Für ein dreiatomiges, gewinkeltes Molekül sind nach Gleichung (3.30)  $Z = 3 \cdot 3 - 6 = 3$  Normalmoden möglich. Dabei handelt es sich um die symmetrische OH-Streckschwingung  $\nu_s$ , die asymmetrische OH-Streckschwingung  $\nu_{as}$  und die Deformationsschwingung  $\delta_{\text{HOH}}$ . Das Schwingungsverhalten der Normalmoden ergibt sich als Auslenkung der Molekülgruppen aus der Ruhelage gemäß der Darstellung durch die Pfeile.

Abweichend von der Beschreibung durch die Normalmoden können sich jedoch Komplikationen ergeben [119]. Nicht immer muß die Anzahl der Banden im Spektrum exakt mit den vorgegebenen Normalschwingungen übereinstimmen. Zusätzliche Beiträge können im Spektrum in Gestalt von Obertönen oder FERMI-Resonanz eine Rolle spielen – auch sind Kopplungen von Normalschwingungen möglich.

### 3.4.2 Linienverbreiterung

Wie aus der **Optik** [120] bekannt ist, brauchen auch Lichtwellen, die von einem Emissionszentrum ausgehen, nicht unbedingt kohärent sein, da es praktisch unmöglich ist Licht mit einer einzigen scharfen Frequenz zu erzeugen. Dies Beispiel macht deutlich, daß bei allen spektroskopischen Experimenten die Linienverbreiterung eine zentrale Rolle spielt. Die Gründe [121] dafür sollen an dieser Stelle kurz erörtert werden.

#### 1. natürliche Linienverbreiterung

Die natürliche Linienverbreiterung geht auf die HEISENBERGSche Unschärferelation zurück.  $\delta E \cdot \tau \geq \hbar$  besagt demnach, daß sowohl Energieinhalt  $\delta E$  als auch Lebensdauer  $\tau$  nicht exakt nebeneinander zu beschreiben sind. Im Gegensatz zu weiteren Einflüssen auf die Linienbreite ist es nicht möglich die Unschärferelation im Experiment auszuschalten.

#### 2. inhomogene Linienverbreiterung

Der DOPPLER-Effekt führt bei Messungen in Gasen zu einer Verbreiterung der Linien. Man kann jedoch diese Form der Linienverbreiterung wirksam durch die so genannte LAMB-Spektroskopie oder die Zwei-Photonen-Absorption ausschalten.

#### 3. Stoßverbreiterung

Die Spektrallinien können durch häufige gegenseitige Stoßprozesse in Lösung ebenfalls verbreitert werden. Man kann jedoch dieses Problem durch Spektroskopieren bei niedrigen Drücken minimieren.

#### 4. Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel

Chromophore in Flüssigkeiten oder Festkörpern können mit dem zu untersuchenden System in Wechselwirkung treten und dadurch ebenfalls eine Linienverbreiterung hervorrufen.

#### 5. Apparative Effekte

Apparative Effekte können je nach Anwendung sehr unterschiedlich sein. So können nicht kohärentes Verhalten der Emissionsquelle (z.B. Laser) oder ein begrenztes Auflösungsvermögen des Monochromators oder Detektors zu einer Verbreiterung der Linien führen.

## 3.5 Komponentenanalyse von Schwingungsspektren

Die Anregung von Flüssigkeiten durch Infrarotstrahlung verursacht eine Aufweitung der Banden, deren Gründe bereits zuvor näher dargelegt wurden. Detaillierte Informationen, wie man sie beispielsweise aus Hyperfeinstrukturen von Gasphasenexperimenten ableiten kann, können für Flüssigkeiten auf direktem Wege nicht erhalten werden, obwohl dieses – im mathematischen Sinne – „Kontinuum“ viele diskrete Auskünfte über Struktur und Dynamik in Lösung enthält. Mit Hilfe der inversen Anwendung des Faltungstheorems aus der Mathematik kann man dieses „Kontinuum“ jedoch in Form der diskreten Einzelbeiträge [122] rekonstruieren. Dies ermöglicht einen interessanten Einblick in die Struktur einer Flüssigkeit.

### 3.5.1 Fourier Transformation und Faltungen

Faltungen und polynomiale FOURIER Transformationen werden als leicht anwendbare Werkzeuge [123] eingesetzt, um multidimensionale Probleme in eindimensionale Probleme zu überführen. Die Multiplikationen in Faltungen lassen sich, sofern sie durch Fast FOURIER Transformationen (FFT) transformierbar sind, einfach wie folgt darstellen:

$$M = N(1 + \log N) \tag{3.32}$$

Bezogen auf größere Problemanwendungen bedeutet dies eine deutliche Ersparnis der Rechenzeit gegenüber den sonst notwendigen  $N^2$  Operationen. Diese Verallgemeinerung gilt auch für den umgekehrten Weg der Deconvolution, die für unsere Komponentenanalyse herangezogen wird, so daß folgerichtig auch die allgemeinen Kriterien für eine Datenanpassung durch Faltung eingehalten werden müssen – anderenfalls wäre eine physikalische Deutung der Bandenzerlegung nicht mehr möglich. Diese Kriterien [122] werden im Folgenden kurz vorgestellt:

#### 1. Differenzierbarkeit aller verwendeten Banden

Die Differenzierbarkeit ist wichtig, da im einfachsten Fall einer Datenanpassung die Kurve in gleich große, äquidistante Teilstücke unterteilt wird. Eine für die Anpassung notwendige Ableitung an einer nicht differenzierbaren Stelle wäre folglich nicht möglich. Man könnte auch sagen, die Kurve ist zwischen diesen beiden Segmenten nicht glatt (im Englischen auch *smooth*). Die *Smoothness* oder auch *Glätte* der Kurve stellt ein direktes Maß für deren Differenzierbarkeit dar.

## 2. **Nachhaltigkeit der Daten**

Physikalische Daten weisen in der Praxis häufig einen zusätzlichen „experimentellen Fehler“ auf, der die Datenanpassung nachhaltig beeinflussen kann. Viele „Experimentelle Fehler“ auf statistischer Basis (z.B. Rauschen der Daten) können durch die Verwendung von speziellen Filtern weitestgehend ausgeschaltet werden. Dieses „Glätten“ der Daten sollte jedoch nur in einem kontrollierten Maß angewendet werden, da es ansonsten zu Informationsverlusten in der Substruktur der Kurve kommen kann.

## 3. **Signifikanz bei lokalen und globalen Methoden**

Zur Lösung vieler Probleme weisen lokale Methoden auf Grund ihrer leichteren Anwendbarkeit große Vorzüge auf. Sofern jedoch ein System von Interesse ist, bei dem die Wechselwirkungen nicht mehr ausschließlich unabhängig voneinander sind, werden globale Methoden zur Untersuchung eingesetzt, mit deren Hilfe sich zusätzliche Informationen über den **Trend** innerhalb eines Systems gewinnen lassen.

## 4. **Rechenbedarf**

Der Rechenbedarf korrespondiert natürlich in direkter Weise mit der Größe des zu untersuchenden Systems, so daß sich je nach Rechnerarchitektur unterschiedliche Limitierungen in der Anwendbarkeit ergeben. In diesem Zusammenhang haben lokale Methoden auf Grund ihrer geringeren Parameteranzahl ein höheres Limit als die globalen Methoden. Des Weiteren haben Hard- und Software, wie z.B. die Implementation oder die unterschiedliche Verwendung von Algorithmen, Einfluß auf die maximale Größe des Systems.

## 5. **Konvergenz**

Als Maß für eine erfolgreiche Datenanpassung wird häufig das Konvergenzkriterium herangezogen. Die wichtigsten Fragen, die diesem mathematischen Formalismus dabei zu Grunde liegen, kann man wie folgt formulieren:

Wie schnell wird mein Kriterium erreicht und wie gut gibt dabei meine Anpassung die Daten wieder bzw. wie weit sind die Datenpunkte von Anpassung und Original voneinander entfernt?

Die Antwort auf die Wahl eines adäquaten Konvergenzkriteriums kann dabei in entscheidender Weise von der Intuition und Erfahrung des Anwenders bezüglich seiner Einordnung in den physikalischen Kontext beeinflußt werden.

## 6. **Augenscheinliche Begutachtung**

Wie am Beispiel der Auswahl des Konvergenzkriteriums im vorangegangenen Beispiel ersichtlich ist, gibt es Bereiche, in denen die direkte Einflußnahme durch den Anwender unumgänglich ist. Ein weiteres Beispiel, bei dem die augenschein-

liche Begutachtung einen großen Einfluß spielt, ist die Wahl der Methode: so kann die Bevorzugung einer lokalen statt einer globalen Methode nur durch die Einordnung des Anwenders sinnvoll sein.

### 3.5.2 Datenanalyse mit Hilfe der Fourier Transformation

Die Datenanpassung der Schwingungsspektren, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurde, geht auf ein Gradientenverfahren nach LEVENBERG und MARQUARDT [124] zurück. Detaillierte Hintergründe zur Theorie und Implementierung [125, 126] des Algorithmus in das verwendete Softwarepaket [127] basieren auf der Arbeit von Herrn DR. MARKUS HUELSEKOPF, der diese Tools im Rahmen seiner Dissertation entwickelt hat. An dieser Stelle soll lediglich eine kleine Einführung in die Theorie geschehen, die sich hinter diesem Verfahren verbirgt.

Die Grundidee für eine Datenanpassung nach LEVENBERG–MARQUARDT ist ein kontinuierlicher Wechsel zwischen der Methode der *inversen* HESSE–Matrix und der Methode des *steilsten Abstiegs*. Als Bewertungsfunktion dient die Fehlerquadratsumme, die wie folgt definiert ist:

$$\chi^2 = \sum_{i=0}^{N-1} (y_i - mdl(\vec{a}, x_i))^2 \quad (3.33)$$

mit:	$\chi^2$	=	Fehlerquadratsumme
	$N-1$	=	Anzahl der Punkte des Datensatzes
	$i$	=	Zähler über die Punkte
	$y_i$	=	Datensatz an der Stelle $x_i$
	$mdl(\vec{a}, x_i)$	=	Modell–Datum an der Stelle $x_i$
	$\vec{a}$	=	Parametervektor

Stehen die statistischen Fehler zur Verfügung, so muß jeder Summand durch diesen Fehler dividiert werden. Im Falle der Einbindung von zusätzlichen Datensätzen (z.B.: Variation der *Konzentration* oder *Temperatur*) erhält die Fehlerquadratsumme eine weitere Dimension bzw. Summation. Sie ist dann definiert als:

$$\chi^2 = \sum_{t=0}^{T-1} \sum_{i=0}^{N_t-1} (y_{i,t} - mdl_t(\vec{a}, x_{i,t}))^2 \quad (3.34)$$

mit:	$T-1$	=	Anzahl der Datensätze
	$t$	=	Zähler über die Datensätze

Die Summierung läuft gleichzeitig über das gesamte Modell und über die Summe aller Banden (*Subbanden*). Das Modell  $mdl(\vec{a}, x_i)$  besteht dabei aus einer Summe von Banden, die entweder LORENTZ- (3.35) oder GAUSS-Gestalt (3.36) haben können:

$$y_l = \frac{y_0}{1 + \left(\frac{x - x_0}{h_l}\right)^2} \quad (3.35)$$

$$y_g = y_0 \cdot e^{-\left(\frac{x - x_0}{h_g}\right)^2} \quad (3.36)$$

mit:  $x_0$  = Frequenz im Maximum  
 $y_0$  = Intensität im Maximum  
 $h_l$  = Halbwertsbreite der LORENTZ-Funktion  
 $h_g$  = Halbwertsbreite der GAUSS-Funktion

Des Weiteren werden bei der Anwendung des Verfahrens in jedem Schritt die Ableitungen der verschiedenen Bandenformen nach ihren Parametern gelöst.

Für die LORENTZ-Kurve gelten folgende Ausdrücke:

$$\frac{\partial y_l}{\partial y_0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{x - x_0}{h_l}\right)^2} \quad (3.37)$$

$$\frac{\partial y_l}{\partial x_0} = \frac{2y_0 (x - x_0)}{h_l^2} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{x - x_0}{h_l}\right)^2} \quad (3.38)$$

$$\frac{\partial y_l}{\partial h_l} = \frac{2y_0 (x - x_0)^2}{h_l^3} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{x - x_0}{h_l}\right)^2} \quad (3.39)$$

Im Falle des GAUSS-Profiles ergeben sich die Ableitungen nach:

$$\frac{\partial y_g}{\partial y_0} = e^{-\left(\frac{x-x_0}{h_g}\right)^2} \tag{3.40}$$

$$\frac{\partial y_g}{\partial x_0} = \frac{2(x-x_0)}{h_g^2} \cdot e^{-\left(\frac{x-x_0}{h_g}\right)^2} \tag{3.41}$$

$$\frac{\partial y_g}{\partial h_g} = \frac{2(x-x_0)^2}{h_g^3} \cdot e^{-\left(\frac{x-x_0}{h_g}\right)^2} \tag{3.42}$$

Das Flußdiagramm 3.10, das der Dissertation von Herrn DR. MARKUS HUELSEKOPF [127] entnommen wurde, zeigt die Abfolgen und Variation der einzelnen Schritte und Größen gemäß des Algorithmus nach LEVENBERG-MARQUARDT bis zum Erreichen des Konvergenzkriteriums. Dieses Schema dient zur Illustration und wurde von jedem zerlegten Schwingungsspektrum in dieser Arbeit durchlaufen.

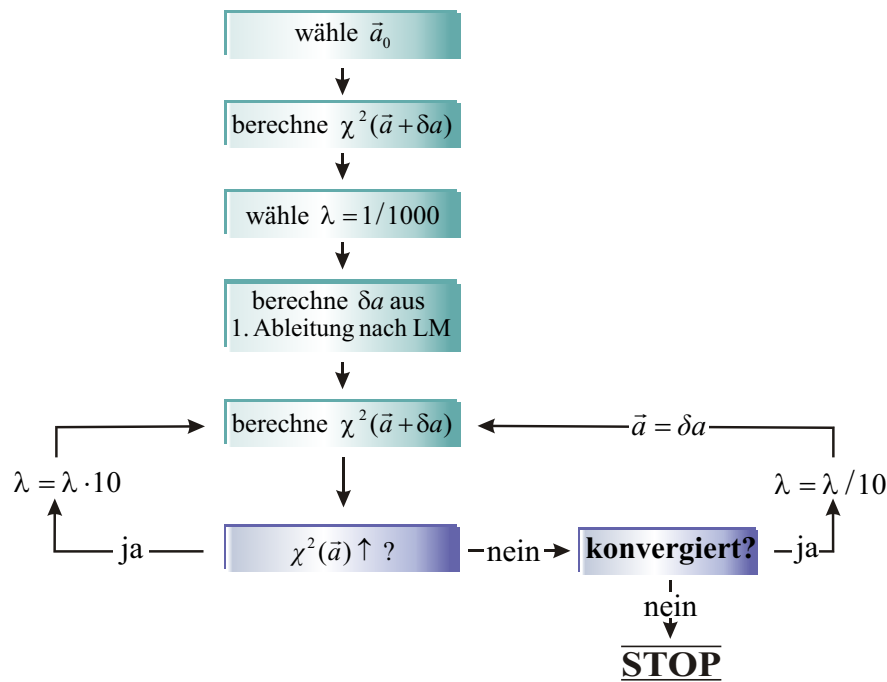
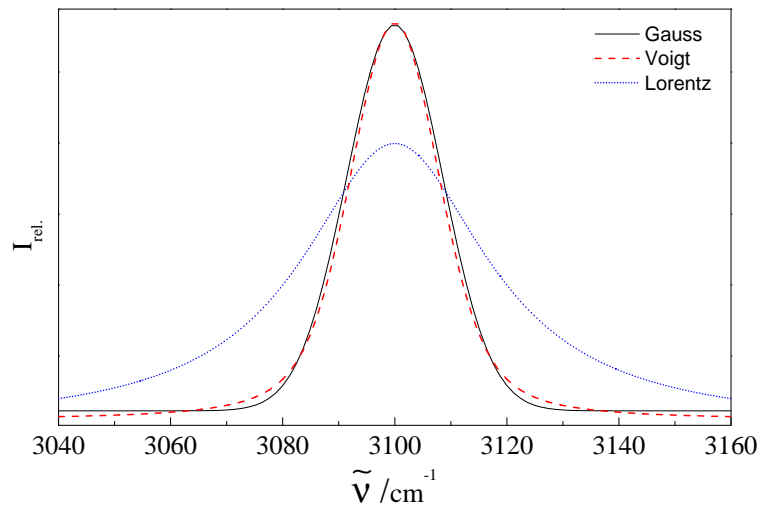


Abbildung 3.10: Flußdiagramm des Algorithmus nach LEVENBERG-MARQUARDT.

Da die vermessenen Banden sowohl LORENTZ- (durch DOPPLER- bzw. Stoß-Verbreiterung) als auch GAUSS-Charakter (apparative Einflüsse) aufweisen, kann man ihr Profil auch als Faltung aus LORENTZ- und GAUSS-Kurven beschreiben. Dieses realistischere Bild wird als VOIGT-Profil bezeichnet.

Ein analytischer Ausdruck für dieses Bandenprofil, wie man es vorher für die LORENTZ- und GAUSS-Kurven aufstellen konnte, ist nicht möglich; jedoch vereint das VOIGT-Profil beide Charaktereigenschaften durch seinen erweiterten Parametersatz. So kann das VOIGT-Profil neben der Intensität und Frequenz im Maximum auch Angaben über die LORENTZ- und GAUSS-Breite machen.

Die Form der unterschiedlichen Profile zeigt Abbildung 3.11. Man erkennt die Zwischenstellung des VOIGT-Profiles zwischen der schmaleren GAUSS-Bande und der breiteren LORENTZ-Kurve. Die weit ausladenden Flügel sind hierbei charakteristisch für das LORENTZ-Profil, während das GAUSS-Profil durch seinen schnellen Kurvenabfall gekennzeichnet ist.



**Abbildung 3.11:** schematischer Vergleich von LORENTZ-, GAUSS- und VOIGT-Profilen bei gleichbleibender Fläche unter den Banden.

### 3.5.3 Analyse der Struktur in flüssiger Phase

Um an die Informationen zu gelangen, die sich hinter den formal zerlegten Banden verbergen, bedarf es der Beschreibung durch ein geeignetes physikalisches Modell. Zur Untersuchung von Wasserstoffbrücken eignet sich die Zerlegung und Auswertung der OH–Streck– und Deformationsschwingungen im Rahmen eines **Flüssigkeitsmodells**. Die temperatur– und konzentrationsabhängigen Spektren liefern durch eine lokale Datenanpassung grundsätzlich Kenntnis über die Frequenzlagen der Subbanden und geben damit Aufschluß über die Struktur in der flüssigen Phase. In erster Näherung sind für Flüssigkeiten aus diesem statischen Modell mit Hilfe der integralen Intensitäten einfache Clusterpopulationen zugänglich. Weitere Informationen, wie Aussagen über die Dynamik des Systems in Form von Bildungs– bzw. Zerfallsprozessen, können jedoch nicht getroffen werden. Des Weiteren ist ebenso wenig ersichtlich, inwieweit die Wahl der Parametersätze das System exakt bzw. über– oder unterbestimmt.

Eine solche Konsistenzprüfung findet im Rahmen einer Beschreibung der Flüssigkeit durch die zusätzliche Anwendung auf ein globales Modell statt. Ein Globalfit gibt dabei Auskunft, ob die Anzahl von Subbanden zur Beschreibung des lokalen Systems in Abhängigkeit von Temperatur–, Zeit– und Konzentrationsänderungen erhalten bleibt, d.h. ob das System exakt beschrieben werden kann.

Die Anwendung beider Modelle liefert dann Aussagen über die Struktur und die Bildungs– bzw. Zerfallsdynamik der Clusterpopulation in der Flüssigkeit.

# 4 Experimentelles: Umsetzung von Theorie und Experiment

## 4.1 Probenpräparation – Trocknen der Substanzen

Die für die spektroskopischen Untersuchungen verwendeten Chemikalien und ihre Bezugsquellen sind im Anhang (Tabelle: A.5.1) aufgelistet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden durch zuvor aktiviertes Molekularsieb der Porengröße 3Å getrocknet. Da das Molsieb mehrfach und für jeweils unterschiedliche Lösungsmittel Verwendung fand, wurde es zuvor mehrmals mit VE-Wasser gespült, um gröbere, anhaftende Rückstände auf diese Weise zu entfernen. Die eigentliche Aktivierung des Molekularsiefs wurde dabei auf zwei unterschiedlichen Wegen durchgeführt. Zum einen an einer Vakuumtrockenlinie des Arbeitskreises der Physikalischen Chemie II von Herrn Prof. (*em.*) Dr. BODDENBERG und zum anderen durch Ausheizen im eigenen –zwischenzeitig erworbenen– Hochtemperaturofen der Arbeitsgruppe LUDWIG.

Zur Aktivierung des Molekularsiefs an der Vakuumlinie wurde das Granulat für mindestens 30 h bei einer Aktivierungstemperatur von  $\vartheta = 130^{\circ}\text{C}$  und einem Druck von ca.  $p = 0,1$  mbar eingebracht. Die Probe wurde von Raumtemperatur auf Aktivierungstemperatur in 10 K/h Schritten aufgeheizt. Nachdem das so behandelte Molekularsieb wieder auf Normaldruck und Raumtemperatur gebracht wurde, wurde es zur Trocknung der entsprechenden Substanzen eingesetzt.

Bei der Aktivierung durch Ausheizen wurde das Molsieb in einer offenen Porzellantasche bei ca.  $300^{\circ}\text{C}$  im Hochtemperaturofen der Firma NABER (Model: Nabertherm L5/11/B170) für ca. 24h ausgeheizt. Bei diesen hohen Temperaturen und der relativ langen Dauer des Aktivierungsprozesses wurden die im Inneren verbleibenden Verunreinigungen rückstandsfrei zersetzt. Um eine Anreicherung des so aktivierten Molsiefs mit Wasser aus der umgebenden Luft zu minimieren, wurde das Granulat bei einer Temperatur oberhalb des Siedepunktes von  $\text{H}_2\text{O}$  in einem Trockenschrank ( $\vartheta_{\text{Trockenschrank}} = 130^{\circ}\text{C}$ ) der Firma BINDER (Modell: APT. Line, Serie: BD mit R3 Regler) zwischengelagert. Zur Trocknung der Lösungsmittel wurde das aktivierte Molekularsieb in kleinen Schraubdeckelgläsern eingebracht. Vor der Vermessung im IR-Spektrometer wurden die Lösungsmittel für mindestens 24h über Molsieb getrocknet, da auf Grund

der zum Teil sehr geringen Löslichkeiten von Wasser in apolaren Lösungsmitteln (siehe A.4, Seite 147) eine möglichst komplette Entfernung des Restwassergehaltes im Solvens für die Messung zwingend erforderlich ist. Der geringe Porendurchmesser des Molekularsiebs von nur 3Å wirkt bei der Entfernung des Restwassergehaltes zudem stark unterstützend, da durch die Ähnlichkeit zum VAN-DER-WAALS-Durchmesser eines Wasser-Monomers bevorzugt kleine Moleküle eingeschlossen werden.

## 4.2 Konzentrations- und temperaturabhängige Messungen

Die Infrarot Messungen wurden mit dem VECTOR 22 Einkanal FTIR-Spektrometer der Firma BRUKER durchgeführt. Genaueres zu Aufbau, Messparameter und Funktionsweise der verwendeten Geräte findet sich in den Anhängen A.1, A.2, A.3 und A.4. Die Lösungen wurden am Messtag frisch hergestellt, indem die entsprechende Menge Wasser gemäß Tabelle 4.1 zu den getrockneten Lösungsmitteln zugegeben wurde. Die Einstellung der Wassergehalte erfolgte auf gravimetrischem Wege durch Einwiegen der Probe mit Hilfe einer Analysenwaage der Firma SARTORIUS AG (Modell: CP 324 S). Vollständige Durchmischung wurde dabei durch einfaches Schütteln im Proben- glas erreicht. Im Fall der hochverdünnten Lösungen in den apolaren Systemen CCl<sub>4</sub> und Benzol-D<sub>6</sub> wurde nach Zugabe von Wasser vor Überführung der Probe in die Zelle noch die Phasentrennung abgewartet. Die Überführung erfolgte dann wie im Abschnitt A.2 beschrieben mit Hilfe einer handelsüblichen gas- und luftdichten Spritze für die Gaschromatographie der Firma HAMILTON. Bei der Verwendung von preisgünstigeren Einwegspritzen mit einem Kunststoff-Körper zeigte es sich als nachteilig, daß sich Bestandteile der Weichmacher lösten, die als störende Verunreinigungen im CH-Streckschwingungsbereich sichtbar wurden. Der Glaskörper, die Metallnadel und der TEFLON<sup>®</sup>-beschichtete Kolben der GC-Spritzen erwiesen sich hier im Hinblick auf die Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Lösungsmittel als besonders inert.

Wie die nachfolgende Tabelle 4.1 verdeutlicht, wurden protonierte und deuterierte wäßrige Lösungen in unterschiedlichen Lösungsmittelumgebungen für verschiedene Temperatur- und Konzentrationsbereiche schwingungsspektroskopisch vermessen.

**Tabelle 4.1:** Übersicht über die mit FTIR-Spektroskopie vermessenen wässrigen Systeme

Substanz	Solvens	Mode	T-Bereich	Konzentrations-Bereich	d <sub>Zelle</sub>
H <sub>2</sub> O <sup>1</sup>	CCl <sub>4</sub>	$\nu_{\text{OH}}$	(0–40)°C	Sättigung bei RT <sup>4</sup>	1mm
D <sub>2</sub> O <sup>2</sup>	CCl <sub>4</sub>	$\nu_{\text{OD}}$	(0–60)°C	Sättigung bei RT <sup>4</sup>	1mm
H <sub>2</sub> O <sup>1</sup>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	$\nu_{\text{OH}}$	(10–60)°C	Sättigung bei RT <sup>4</sup>	0.05mm
D <sub>2</sub> O <sup>3</sup>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	$\nu_{\text{OD}}$	(10–60)°C	Sättigung bei RT <sup>4</sup>	0.05mm
H <sub>2</sub> O <sup>1</sup>	Aceton-D <sub>6</sub>	$\nu_{\text{OH}}$	(0–40)°C	(1, 5, 10) Mol%	0.1mm
D <sub>2</sub> O <sup>1</sup>	Aceton-D <sub>6</sub>	$\nu_{\text{OD}}$	(0–40)°C	(1, 5, 10) Mol%	0.1mm
H <sub>2</sub> O <sup>1</sup>	Aceton-D <sub>6</sub>	$\delta_{\text{HOH}}$	(0–40)°C	10 Mol%	12 $\mu\text{m}$

Die Lösungsmittel zeigen hierbei gemäß ihrer ansteigenden Dielektrizitätszahl  $\epsilon$  einen zunehmend polaren Charakter auf. Die Auswahl der Lösungsmittel richtete sich dabei vor allem daran aus, daß die für die Untersuchung der Wasserbrückenbindungen sensitiven Moden der OH-Streck- bzw. Deformationsschwingungen ( $\nu_{\text{OH}}$  und  $\delta_{\text{HOH}}$ ) nicht durch störende Eigenabsorption des Lösungsmittels überlagert werden. Daher wurden für die Messungen in Benzol, Aceton als auch DMSO [128] die volldeutierten Lösungsmittel ausgewählt, da die Isotopensubstitution die resultierenden CD-Streckschwingungen bei ca. 1000 cm<sup>-1</sup> niedrigeren Wellenzahlen im Spektrum absorbieren läßt. Die direkte Beeinflussung der  $\nu_{\text{OH}}$  entfällt somit. Bei Tetrachlormethan handelt es sich zudem um ein aprotisches, unpolares Lösungsmittel, das nicht mit dem Wasser um die Wasserstoffbrückenbindungen konkurriert. Protoniertes und deuteriertes Wasser in Lösung soll zusätzlich noch Auskunft über die Stärke der H-Brücke und ggf. unterschiedliches Bindungsverhalten in molekularen Clustern in Abhängigkeit der Isotopenmassen geben. Die vermessenen Temperatur- oder Konzentrationsbereiche orientierten sich im Wesentlichen an den physikalischen Rahmenbedingungen. So konnten auf Grund der sehr geringen Löslichkeiten für die Systeme Wasser/CCl<sub>4</sub> und Wasser/Benzol nur gesättigte Lösungen (bei 25°C) vermessen werden. Die Temperaturbereiche richteten sich dabei an die Flüssigkeitsintervalle der beiden Mischungspartner, d.h. die untere Schwelle wurde durch den Festpunkt von protoniertem Wasser (0°C) und die obere Grenze durch den Siedepunkt (siehe A.5.1) der Lösungsmittel –genauer Abriss des Flüssigkeitsfilms in der Zelle nach Temperaturerhöhung während der Messung– vorgegeben. Die Schrittweite der Temperaturmessungen variierte je nach Lösungsmittel und Änderung der Intensität im untersuchten Bereich zwischen 5°C und 10°C. Die Messungen wurden immer in Richtung vom unteren zum oberen Temperaturschwellwert und nach einer ausreichend langen Wartezeit von mindestens 45 min durchgeführt.

<sup>1</sup> gespült mit trockener Druckluft<sup>2</sup> gespült mit Stickstoff (5.0)<sup>3</sup> gespült mit Argon<sup>4</sup> siehe Abbildung A.4, Seite 147

Diese zeitliche Vorgabe ist sowohl für eine Messung im thermischen Gleichgewicht als auch für eine Spülung des Probenraums mit dem entsprechenden Spülgas absolut notwendig.

Die Messung der Spektren erfolgt als Differenzdarstellung von Hintergrund und Probenspektrum, d.h. sowohl Hintergrund als auch Probenspektrum werden einzeln temperaturabhängig vermessen. Als günstig für die spätere Korrektur der Basislinie erwies es sich hierbei, Spektren der reinen Lösungsmittel als Hintergrundspektren zu verwenden, da der aus leeren Zellen bekannte durch Interferenz hervorgerufene sinusförmige Verlauf [116] auf diese Weise ausgeschaltet werden konnte.

### 4.3 Spektrenaufarbeitung

Die Aufarbeitung der Spektren beginnt entgegen des intuitiven Verständnisses schon bei deren Aufnahme, da die Wahl der Parameter der Messroutine erheblichen Einfluß auf das Spektrum selbst hat. Eine Auflistung der Messparameter befindet sich in Tabelle A.4 auf Seite 146.

Auf die verwendete Apodisationsfunktion und auf die Verstärkung der Signale (Verstärkung der Probe, Verstärkung der Referenz und die Schaltverstärkung) soll hier jedoch ausführlicher eingegangen werden, da diese Größen maßgeblich das Interferogramm beeinflussen, aus dem sich letztlich das Spektrum ableiten läßt.

Die Apodisation *Four Point* ist unter Verwendung der eingestellten Phasenauflösung die einfachste, nutzbare Funktion. Auf diese Weise bleibt eine hohe Auflösung und eine weitestgehend originalgetreue Abbildung der untersuchten Schwingungsmoden gewährleistet. Eine Verstärkung der Signale sollte für die Aufnahme von temperatur- und/oder konzentrationsabhängigen Messreihen unterbunden werden, da eine automatische Verstärkung der Proben- und Referenzmessung dynamisch auf den optimalen Abbildungsraum zurückgreift. Die Intensitäten der Banden werden folglich innerhalb der Messreihe nicht richtig wiedergegeben.

Konsequenterweise muß man im Zusammenhang einer solchen Vorselektion hier nochmals die im vorherigen Abschnitt erwähnte Methode zur Messung der Hintergrundspektren mit gefüllter, temperierter Zelle nennen, da der sonst auftretende sinusförmige Verlauf die spätere Entfaltung der Spektren deutlich erschwert. Die Erzeugung einer geraden Grundlinie für eine Messung gegen eine leere Zelle wäre anderenfalls nur durch Subtraktion einer zellenspezifisch-ermittelten Kurve in Form einer gedämpften Schwingung vom eigentlichen Probenspektrum möglich.

Im Sinne einer eigentlichen Nachbehandlung wurden die aufgenommenen Spektren zur besseren Auswertung bzw. der besseren Erkennung eines qualitativen Zusammenhanges einigen Verfahren unterzogen, welche es dem Betrachter erleichtern sollen, die spektra-

len Daten auszuwerten. Wichtig ist es dabei zum einen, den gewünschten Zusammenhang hervorzuheben ohne den grundsätzlichen Verlauf der Kurve zu verändern und zum anderen stets im Einklang mit der GLP (Good-Laboratory-Practice) zu arbeiten. Letztere wird durch das Softwarepaket OPUS unterstützt, das jede Veränderung der Spektren in den sogenannten Reportfenstern automatisch dokumentiert.

Unter Berücksichtigung dieser Aspekte wurden die aufgenommenen Spektren folgenden Verfahren unterzogen [129, 130]:

1. **Abschneiden:** Diese Funktion verkleinert den Frequenzbereich von Spektren. Sie wurde im Hinblick auf den sensitiven Bereich der untersuchten Streck- oder Deformationsschwingungen angewendet, d.h. die Spektren wurden z.B. für die  $\nu_{\text{OH}}$ -Streckschwingung auf einen Bereich von  $(3000-4000) \text{ cm}^{-1}$  beschnitten.
2. **Glätten:** Die aufgenommenen Spektren wurden unter Verwendung des Algorithmus von SAVITZKY und GOLAY [129] geglättet. Die Glättung ist eine kosmetische Operation, welche das Rauschen abschwächt, aber auch die Intensitäten der Signale verfälscht. Somit wurde die Anzahl der Glättungspunkte unter Abwägung dieser beiden gegensätzlichen Richtungen individuell gewählt. Die in OPUS fest implementierten Glättungsfunktionen fanden jedoch ausschließlich für „hochkonzentrierte“ Systeme Anwendung. Das deutlich ausgeprägtere Rauschen der stark verdünnten Lösungen wurde später manuell mit Hilfe des Programms Spc (siehe Tabelle A.4, Seite 149) entfernt.
3. **H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> Kompensation:** Diese Kompensationsmethode stellt einen besonderen Filter bei der Spektrenaufarbeitung dar. Störende H<sub>2</sub>O- und/oder CO<sub>2</sub>-Banden können mit Hilfe dieses ebenfalls ab OPUS Version 4.2 fest implementierten Filters entfernt werden. Die Kompensation störender atmosphärischer Banden basiert auf Modellen und Annahmen zum Bestimmen atmosphärischer Gase in Einkanalspektren und kann daher die störenden Beiträge entfernen. Die H<sub>2</sub>O- und/oder CO<sub>2</sub>-Kompensation wurde jedoch nur auf Systeme mit leichtem atmosphärischem Rauschen angewandt, da sie eine erhebliche Manipulation der Originaldaten darstellt. Bei allen anderen Systemen wurde die manuelle Aufarbeitung mit dem Programm Spc bevorzugt.

4. **Grundlinienkorrektur:** Bei der Grundlinienkorrektur wurde auf eine automatische Korrekturvariante der benutzten Software zurückgegriffen, da sie als zusätzlichen Vorteil die Möglichkeit bietet, bei der Berechnung der Grundlinie den Bereich der Kohlendioxidbande zu ignorieren. Bei der verwendeten Gummibandmethode wurde die Grundlinienkorrektur durch eine interaktive Auswahl an Stützpunkten, die das Spektrum in gleichgroße Bereiche einteilt, durchgeführt. Die Grundlinienpunkte werden durch Geraden verbunden. Der hieraus resultierende Kurvenzug wird als Grundlinie definiert.
5. **Speichern:** In diesem Schritt werden die OPUS-Daten für die weitere Bearbeitung als XY-Datenpunktstabelle in Form von CSV-Files (maximale Anzahl von Nachkommastellen unter Verwendung von Komma oder Leerzeichen als Trennzeichen) exportiert. Dieses Format ist für die später genutzten Entfaltungs-Tools von Herrn DR. MARKUS HUELSEKOPF [127] lesbar.

## 4.4 Entfaltungen

Die Nachhaltigkeit und Qualität der Daten ist für die weitere Analyse der Kurven in Form der Zerlegung in Subbandenbeiträge durch Entfaltungsprozesse besonders wichtig. Aus diesem Grund wurde im vorangegangenen Abschnitt detailliert auf mögliche Fehlerquellen sowohl bei der Parameterauswahl vor Aufzeichnung der Messdaten als auch bei der Anwendung von Filtern bei der Spektrennachbearbeitung eingegangen. Nur die originalgetreue Abbildung der Daten kann den Gesamtinformationsgehalt aller einzelnen Beiträge richtig wiedergeben, was den Stellenwert einer behutsamen Datenaufarbeitung unterstreicht.

Wie in Abschnitt 3.5.2 auf Seite 33 bereits dargelegt wurde, erfordert die unterschiedliche Natur der Linienverbreiterung der Banden die Beschreibung der symmetrischen Einzelbeiträge bei der Entfaltung der Spektren in Form von VOIGT-Profilen. Jeder VOIGT-Beitrag besteht aus vier einzelnen Beiträgen (Intensität und Frequenz im Maximum sowie GAUSS- und LORENTZ-Breite), die gemäß des Algorithmus von LEVENBERG und MARQUARDT variabel angepaßt werden können. Dies geschieht mit dem Programm SpcLM [127]. Die Anzahl der Subbanden, die das Spektrum widerspiegeln, wird vorab durch den Anwender vorgegeben, dessen Auswahl maßgeblich durch sein Geschick und seine Erfahrung beeinflusst wird. Diese intuitive Auswahl kann durch die nachfolgende simultane Datenanpassung mit dem Programm SpcMLM [127] auf indirektem Wege bestätigt werden, da der globale LEVENBERG-MARQUARDT Algorithmus normalerweise scheitert, falls zu viele Einzelbeiträge eingesetzt werden. Dies liegt darin begründet, daß bei dieser Form der Datenanpassung alle Parameter mit Ausnahme

der Frequenzlage der Einzelbanden variabel sind. Die Frequenzlagen der Einzelbeiträge sind lediglich eingeschränkt und in gleichem Maße über den gesamten Temperatur- oder Konzentrationsbereich veränderbar, was somit den Algorithmus bei falscher Vorgabe der Bandenbeiträge nicht konvergieren läßt. Als zusätzlich nutzbare Information ist über die globale Datenanpassung das Verhalten der Einzelbeiträge gegen die Temperatur durch einfaches Aufrufen des Programms SpcAms2Int [127] verfügbar.

## 4.5 Quantenmechanische Rechnungen

Die Berechnungen wurden mit dem Programmpaket GAUSSIAN durchgeführt. Die Versionen GAUSSIAN 98 (Rev. A.07) [131] und GAUSSIAN 03 (Rev. B.04) [132] konnten als 32-BIT Variante auf dem Arbeitskreis-eigenen LINUX-PC Cluster genutzt werden, während GAUSSIAN 03 (Rev. C.02) [133] als 64-BIT Version auf dem ebenfalls-Arbeitskreis-eigenen AMD-OPTERON<sup>©</sup> Cluster zur Verfügung stand. Um die zwischenmolekularen Eigenschaften in adäquater Weise beschreiben zu können, werden die theoretischen Daten stufenweise durch die sukzessive Erhöhung des theoretischen Niveaus verbessert. Hierbei startet man auf moderatem Level, indem Strukturoptimierungen mit abschließenden Frequenzberechnungen auf HARTREE-FOCK-Niveau und einem double-zeta oder triple-zeta Basissatz mit Diffus- und Polarisationsfunktionen durchgeführt werden. Auf die Bedeutung der Verwendung von Diffus- und Polarisationsfunktionen zur Beschreibung der Wasserstoffbrücke wurde bereits in der Theorie auf Seite 17 eingegangen. Daran schließt sich eine weitere Geometrieoptimierung bzw. Frequenzberechnung einer anspruchsvolleren theoretischen Methode auf gleichem Basissatz an. Zum Einsatz kamen dabei im Rahmen dieser Arbeit die MØLLER-PLESSET-Störungsrechnungen zweiter Ordnung und das gradientenkorigierte Dichtefunktional von BECKE, LEE, YOUNG und PARR. Das benutzte B3LYP-Funktional ist dabei schon häufig zur Untersuchung von Wasser- und Alkohol-Clustern [134, 135] eingesetzt worden. Die Abwesenheit von negativen Schwingungsfrequenzen zeigt, daß die Berechnungen lokale Minimumstrukturen auf der Energiehyperpotenzialfläche repräsentieren. Ein Überblick über die Gestalt der wasserstoffbrücken-gebundenen Cluster in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels wird in den einleitenden Worten des jeweiligen Systems in der Diskussion gegeben. Alle optimierten Strukturen finden sich zudem im Anhang B ab Seite 151 entweder in den entfalteteten Spektren oder aber für die größeren molekularen Cluster in Gestalt einer eigenständigen Abbildung wieder. Die Bindungs- und Dissoziationsenergien wurden mittels der Counter-Poise Korrektur(CP) nach BOYS und BERNADI [136] um den Basissatzsuperpositionsfehler (BSSE) korrigiert. Hierbei handelt es sich um die konsequente Fortführung des Arbeitens auf möglichst hohem theoretischem Niveau, obwohl die Arbeiten von LOSADA und

LEUTWYLER [137] gezeigt haben, daß sich durch die Verwendung von Basissätzen mit Diffusfunktionen der BSSE so erheblich reduziert, daß auch mit CP–unkorrigierten Werten gearbeitet werden kann. Die Schwingungsfrequenzen wurden für die optimierten Strukturen in harmonischer Näherung berechnet, wobei für den Vergleich mit den experimentellen Daten lediglich die  $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$  Streckschwingungen und die  $\delta_{\text{HOH}}/\delta_{\text{DOD}}$  Deformationsschwingungen herangezogen wurden. Auf die Gewichtung der Normalmoden mit einem methoden– und basissatzabhängigen Skalierungsfaktor gegen die Gasphase konnte verzichtet werden, da die Zuordnung zwischen entfalteten Subbanden und Clusterstrukturen über den relativen Vergleich der experimentellen [18, 19, 36] und berechneten [3–5] Rotverschiebungen zueinander erfolgt.

Wie in Form des Skalierungsfaktors für die Schwingungsfrequenzen bereits angeklungen ist, beschreiben die Quantenmechanischen Rechnungen bislang nur die Eigenschaften von isolierten Molekülen und Molekülclustern. Das Verhalten der Moleküle in kondensierter Phase wurde in dieser Arbeit für die zu untersuchenden wäßrigen Systeme in unterschiedlicher Lösungsmittelmatrices auf zwei verschiedenen Wegen simuliert.

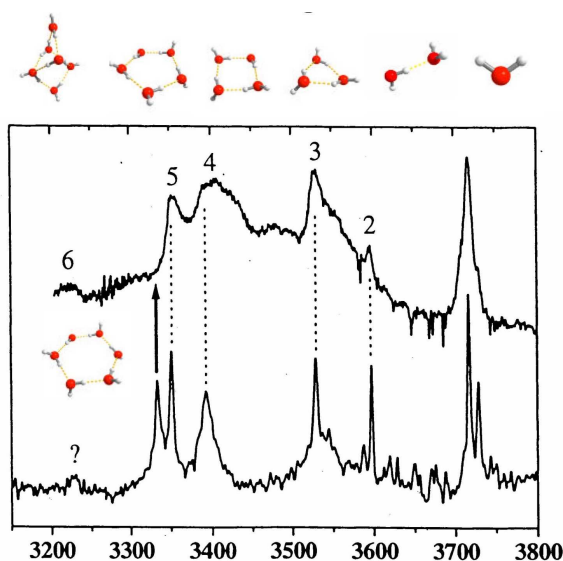
1. Bei der Einführung des so genannten Reaktionsfeldes (**Self Consistent Reaction Field**) wird das Lösungsmittel durch ein Kontinuum mit konstanter Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  beschrieben. Auf die im Rahmen der SCRF–Rechnungen verwendeten Reaktionsfeldmodelle wurde bereits in Abschnitt 3.3.8 näher eingegangen. Für die ONSAGER– und TOMASI–Modelle wurden für ein Wasser–Monomer Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen als Anhaltspunkt für den Vergleich mit dem folgenden Alternativ–Verfahren durchgeführt.
2. Die artifizielle Emulation der Lösungsumgebung beschreibt die Wechselwirkungen zwischen Wasser und seinen umgebenden Lösungsmittelmolekülen durch ausgesuchte Wasser–Solvens–Cluster, die eine repräsentative Anordnung der Lösung wiedergeben.

Die Emulation der Lösungsumgebung wurde für die wäßrigen Systeme in Benzol–D<sub>6</sub> und Aceton–D<sub>6</sub> durchgeführt. Die Lösungsumgebung von DMSO–D<sub>6</sub> wurde bereits erfolgreich in unserer Arbeitsgruppe bei Arbeiten zur Untersuchung des Bindungs– und Strukturverhaltens von Wasser [128] ermittelt. Tetrachlormethan brauchte auf Grund seiner günstigen Ligandenkonfiguration nicht berücksichtigt zu werden, da CCl<sub>4</sub> als aprotisches Lösungsmittel nicht um die Wasserstoffbrücken konkurriert. Für die so ermittelten Clusterkonfigurationen wurden die Nullpunktsschwingungsenergien (ZPE) berechnet.

# 5 Ergebnisse und Diskussion

## 5.1 Vorarbeiten

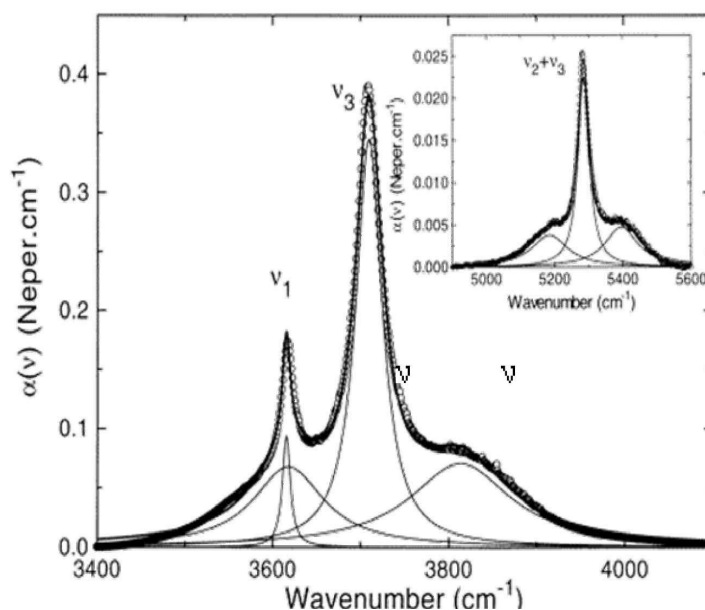
Auf Grund der wechselseitigen Beziehungen zwischen den Anomalien und Strukturelementen des Wassers, die bereits im vorhergehenden Kapitel zur Theorie ausgiebig Erwähnung fanden, gibt es ein großes Interesse, die *makro-* und *mikroskopischen* Eigenschaften [138] zu untersuchen. Der Einsatz moderner experimenteller [10–12, 15–22] und theoretischer [4–9] Methoden haben zu einer Fülle neuer Informationen über die Wechselwirkungsmechanismen zwischen Wassermolekülen geführt.



**Abbildung 5.1:** Infrarot-Spektren der OH-Streckschwingung von Wasser-Clustern: Die obere Kurve zeigt die Anwesenheit von Wasserassoziaten in der Gasphase. Wasser-Cluster in einer Matrix aus flüssigem Helium sind in der unteren Kurve abgebildet (entnommen aus [20]). Zur besseren Illustration befindet sich über der Zuordnung der Assoziate die Struktur der Wasser-Cluster aus *ab initio* Berechnungen.

Die Identifizierung kleiner Wasser-Cluster durch experimentelle Methoden benötigt jedoch einen enormen apparativen Aufwand, so daß die Assoziate in Abhängigkeiten von der gewählten Methode nur bei tiefen Temperaturen und/oder extremen Drücken

(Hochdruck- [139] oder Hochvakuum-Verfahren [20]) detektiert werden können. Abbildung 5.1 zeigt ein Infrarot-Spektrum des  $\nu_{\text{OH}}$ -Streckschwingungsbereichs in der Gasphase (obere Kurve) und in flüssigem Helium (untere Kurve). Bis zum Pentamer treten die Cluster als nahezu planare Ringe auf [17–19]. Ab dem Hexamer spielen zudem weitere Konformationskonfigurationen eine Rolle, die maßgeblich durch die Wechselwirkung mit der Umgebung beeinflusst werden. Die Reihenfolge möglicher fast isoenergetischer Konformere des Hexamers wird durch die Unterschiede in den Nullpunktsenergien der Cluster festgelegt [9]. So beobachtet man in der Gasphase ein Käfig-Hexamer [16] und in flüssigem Helium ein annähernd planares Ringhexamer [20]. Die Bildung des planaren Hexamers in flüssigem Helium, das nicht der niedrigsten Energiekonfiguration entspricht, beruht dabei auf der schlagartigen Unterkühlung durch das umgebende Helium bei Bildung der Cluster, so daß die Relaxation in die niedrig-energetische dreidimensionale Struktur nicht stattfinden kann [18]. Zur besseren Illustration befindet sich über der Zuordnung der Assoziat die Struktur der Wasser-Cluster aus repräsentativen *ab initio* Berechnungen.



**Abbildung 5.2:** Experimentelles Infrarot-Spektrum von DAN TEN *et al.* [140] der  $\nu_1$ - und  $\nu_3$ -Streckschwingungen von Wasser in Tetrachlormethan bei Raumtemperatur. Das Spektrum des OH-Streckschwingungsbereichs wurde durch LORENTZ-Banden entfaltet, die sich zur Darstellung der Einzelbeiträge im Spektrum unter der experimentellen Kurve befinden.

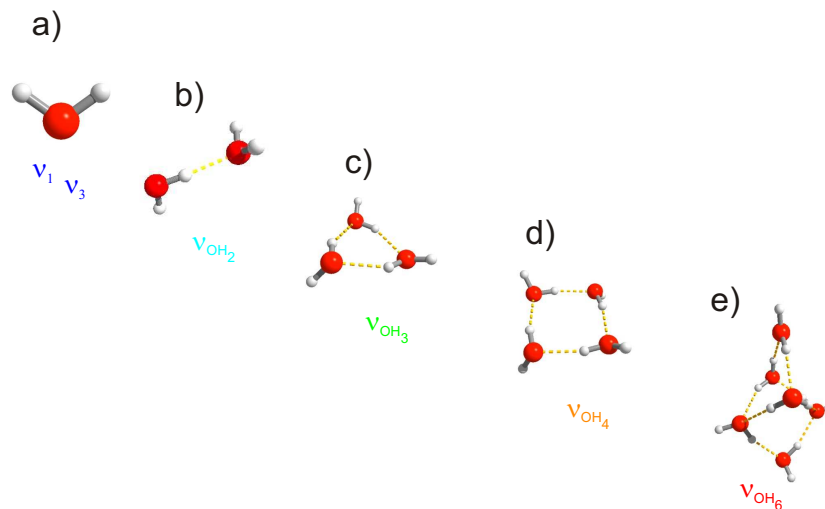
Die gezielte Verknüpfung von experimentellen und theoretischen Verfahren liefert zudem detaillierte Einblicke in die Struktur und Dynamik kleiner Wasser-Cluster. So konnten DAN TEN, TASSAING und BESNARD [140] durch eine Kopplung experimenteller Daten mit molekulardynamischen Simulationen die charakteristischen Flanken im Schwingungsspektrum des Wasser-Monomers in Tetrachlormethan auf molekula-

rer Ebene erklären. Diese im weiteren Verlauf als „Librations“-Banden bezeichneten „Moden“ [140] sind schwache Solvens–Solvent–Wechselwirkungen, die man auch als gehinderte Rotation, verursacht durch Stöße mit dem Lösungsmittel, verstehen kann. Im Rahmen dieses Bildes läßt sich das Infrarot–Spektrum des Wasser–Monomers in  $\text{CCl}_4$  durch insgesamt vier LORENTZ–Beiträge (siehe Abbildung 5.2) mit jeweils zwei Banden für die „Librations“-Moden und zwei Banden für die symmetrische und asymmetrische Streckerschwingung entfalten.

In dieser Arbeit wurden die zu untersuchenden Systeme unter Standard–ähnlichen Bedingungen im Bereich der Raumtemperatur (zwischen 273 K und 343 K) und unter Atmosphärendruck ( $p^\ominus = 1 \text{ atm}$ ) temperatur– und konzentrationsabhängig vermessen, wodurch man dem System darüberhinaus Informationen über die Stabilität bzgl. der Enthalpie und Entropie der kleinen Assoziate entnehmen kann. Lösungsmittelleffekte und die im Vergleich zu anderen Methoden relativ hohen Temperaturen führen allerdings zu starken Überlappungen der Schwingungsbanden der Wasser–Cluster und verschlechtern daher das Auflösungsvermögen bzw. die Empfindlichkeit dieses Verfahrens. Das charakteristische Profil der Temperaturabhängigkeit und die ausgeprägte Struktur der Banden erlauben jedoch eine Zerlegung des Spektrums in einzelne Subbanden, die mit Hilfe der gröÑenselektiven Rotverschiebungen aus quantenmechanischen Rechnungen eine Identifizierung der kleinen Wasser–Cluster ermöglichen.

## 5.2 Das System Wasser / Tetrachlormethan

Ziel dieser Arbeit ist es unter anderem, neue Kenntnisse über die Wechselwirkungen zwischen Wasser und den im Folgenden untersuchten Lösungsmitteln zu gewinnen. Bevor man sich jedoch an diese mitunter sehr komplexen Wechselwirkungen wagen kann, sind fundierte Kenntnisse der Wasser–Wasser–Wechselwirkungen unerlässlich. Zur Beschreibung der Wasser–Wasser–Wechselwirkungen in flüssiger Phase wurde daher auf Tetrachlormethan als Lösungsmittel zurückgegriffen.  $\text{CCl}_4$  vereint in diesem Zusammenhang gleichzeitig die Vorteile eines apolaren und aprotischen Lösungsmittels. Der aprotische Charakter hat den Vorteil, daß Tetrachlormethan als Lösungsmittel mit dem Wasser nicht um die Wasserstoffbrücken konkurriert. Die mit dem apolaren Charakter verbundene geringe Löslichkeit von Wasser in  $\text{CCl}_4$  (siehe hierzu auch Abbildung A.4 auf Seite 147) garantiert darüberhinaus ein Minimum der Wechselwirkungen der Wassermoleküle untereinander, so daß die grundlegende Bildung von Wasser–Wasser–Assoziaten in Tetrachlormethan über die Wasserstoffbrückenbindung verfolgt werden kann. Noch schwächere Solvens–Solvent–Wechselwirkungen wie die Libration sind hingegen nur schwer auszuschalten und müssen für das System in Kauf genommen werden. Für die weitere Beschreibung des Systems Wasser/ $\text{CCl}_4$  wurden auf Grund der minimalen Wechselwirkungen die isolierten wasserstoffbrücken–gebundenen Cluster verwendet, wie sie in Abbildung 5.3 dargestellt sind.

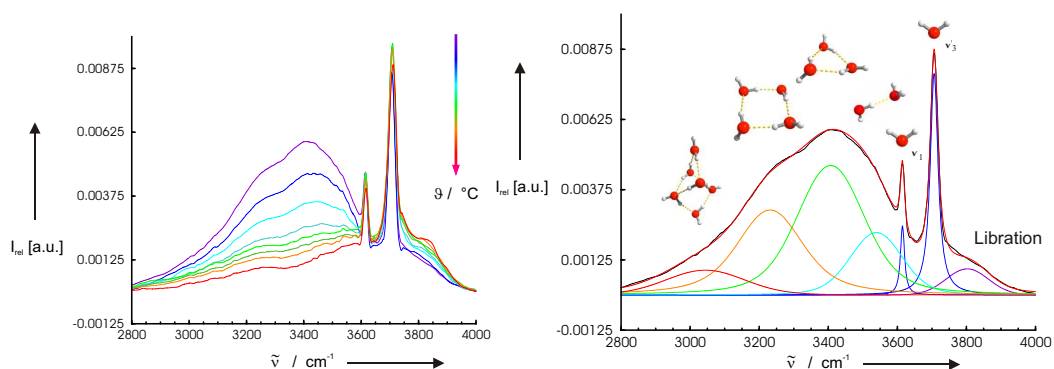


**Abbildung 5.3:** Berechnete Wasser–Cluster mit zusätzlicher Angabe der repräsentativen Schwingungsmoden, wie sie sich farblich auch in den nachfolgenden Spektren wiederfinden: **a)** Wasser–Monomer mit den zugehörigen Moden für die symmetrische ( $\nu_1$ ) und asymmetrische ( $\nu_3$ ) Streckschwingung **b)** lineares Wasser–Dimer mit  $\nu_{\text{OH}_2}$  **c)** cyclisches Trimer mit  $\nu_{\text{OH}_3}$  **d)** cyclisches Tetramer mit  $\nu_{\text{OH}_4}$  **e)** dreidimensionales Käfig–Hexamer mit  $\nu_{\text{OH}_6}$ .

### 5.2.1 H<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub>

Die Infrarotspektren wurden für eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung (siehe hierzu auch Abbildung A.4 auf Seite 147) temperaturabhängig in einem Bereich zwischen 0°C und 40°C in Schritten von 5°C beginnend mit der niedrigsten Temperatur vermessen. Für den OH–Streckschwingungsbereich ergibt sich hierfür ein Temperaturprofil wie es in Abbildung 5.4 links dargestellt ist.

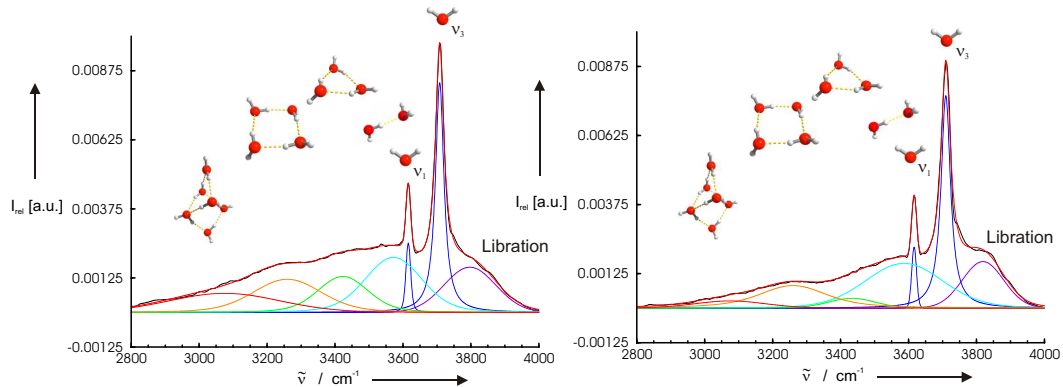
Die Spektren weisen im Bereich mit den höchsten Wellenzahlen eine deutliche Flanke für die Libration [140], zwei scharfe Banden für die asymmetrische und symmetrische OH–Streckschwingung ( $\nu_3$  und  $\nu_1$ ) und weiter rotverschoben einen stark temperaturabhängigen Bereich H–Brücken–gebundener Wasser–Cluster auf. Die Zuordnung einer Librationsbande, die bereits im vorherigen Kapitel als schwache Solvens–Solvent–Wechselwirkung Erwähnung fand, ist über die Arbeiten von DANTEN *et al.* möglich. Die rotverschobenen Banden der wasserstoffbrücken–gebundenen Cluster zeigen ein strukturiertes Verhalten und eine charakteristische Temperaturabhängigkeit, die eine Zerlegung der Spektren in definierte Subbanden und damit die Identifizierung kleiner Wasser–Cluster ermöglicht.



**Abbildung 5.4:** links: Infrarotspektren der  $\nu_{OH}$ –Streckschwingungen von H<sub>2</sub>O–Clustern in CCl<sub>4</sub> zwischen 0°C und 40°C. Bei hohen Temperaturen dominieren die Monomerbeiträge der symmetrischen, asymmetrischen OH–Streckschwingung sowie der Librationsbeitrag. Die rotverschobenen Banden bei tiefen Temperaturen zeigen die Bildung der H–Brücken–gebundenen Wasser–Cluster an. rechts: Das entfaltete Spektrum der OH–Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> bei 0°C wurde unter Verwendung von sieben VOIGT–Profilen angepasst. Die drei energiereichsten Banden werden einem Librationsbeitrag, der  $\nu_1$  und der  $\nu_3$  zugeordnet [140]. Die vier rotverschobenen Banden ordnen wir einem H–Brücken–gebundenen Dimer, einem cyclischen Trimer und Tetramer sowie einem Käfig–Hexamer zu (siehe Tabelle 5.1).

Das entfaltete Spektrum der OH–Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> bei 0°C, (siehe Abbildung 5.9 rechts) wurde unter Verwendung von sieben VOIGT–Profilen angepasst. Drei VOIGT–Profile beschreiben die Monomerbeiträge der symmetrischen, asymmetrischen OH–Streckschwingung sowie die Libration, während die verbleibenden vier Banden H–Brücken–gebundenen Assoziaten zugeordnet werden. Die Zuordnung ist Tabelle

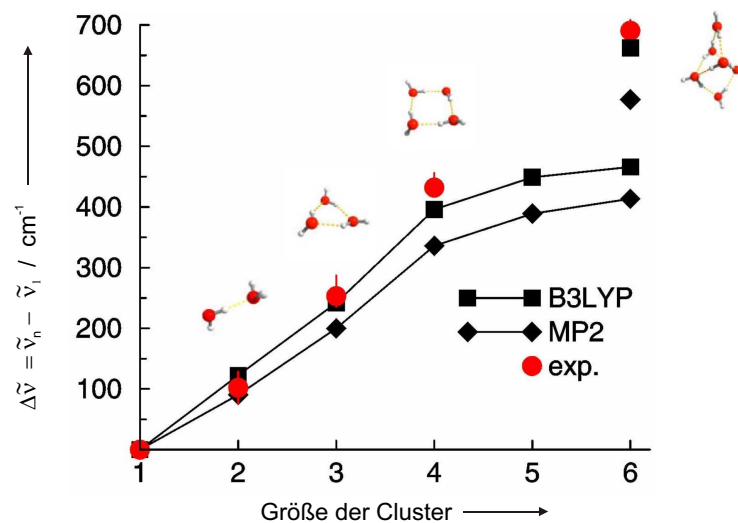
5.1 zu entnehmen und erfolgt durch einen Vergleich der gemessenen und berechneten Frequenzverschiebungen wie er in Abbildung 5.6 durchgeführt wurde.



**Abbildung 5.5: links:** Das entfaltete Spektrum der OH-Streckschwingung für  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CCl}_4$  bei  $20^\circ\text{C}$  wurde analog zum Spektrum bei  $0^\circ\text{C}$  unter Verwendung von sieben VOIGT-Profilen angepasst und liefert unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse die gleichen Beiträge für das Wasser-Monomer und die stärker rotverschobenen H-Brücken-gebundenen Assoziante. **rechts:** Der entfaltete OH-Streckschwingungsbereich für  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CCl}_4$  bei  $40^\circ\text{C}$  konnte ebenfalls unter Verwendung von sieben VOIGT-Profilen angepasst werden. Sie lieferten als konsistentes Bild innerhalb des Systems Beiträge für die Libration, die  $\nu_1$  und die  $\nu_3$  und die höheren über die Wasserstoffbrückenbindung verknüpften Assoziante.

Auf diese Weise wurden alle Spektren des OH-Streckschwingungsbereichs innerhalb der temperaturabhängigen Reihe entfaltet. Stellvertretend veranschaulichen die in Abbildung 5.5 links bzw. rechts dargestellten Spektren die Ergebnisse für  $20^\circ\text{C}$ - bzw.  $40^\circ\text{C}$ . Der OH-Streckschwingungsbereich konnte auch hier unter Zuhilfenahme von sieben VOIGT-Profilen entfaltet werden. Die vier rotverschobenen Banden werden unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse der Spektren einem H-Brücken-gebundenen Dimer, einem cyclischen Trimer und Tetramer sowie einem Käfig-Hexamere zugeordnet. Für die Zuordnung der Wasser-Cluster wurden die Schwingungsfrequenzen für das Wasser-Dimer, die Ringcluster und das dreidimensional-verbrückte Käfig-Hexamere mit B3LYP- und MP2-Rechnungen ermittelt. Die berechneten und aus den Entfaltungen ermittelten Rotverschiebungen werden relativ zu den gemittelten Werten für das Monomer in Abbildung 5.6 dargestellt und nehmen kontinuierlich mit der Clustergröße zu. Beide Kurven (Theorie und Experiment) zeigen den gleichen charakteristischen Verlauf und erlauben somit eine Zuordnung für ein Dimer, ein cyclisches Trimer und ein cyclisches Tetramer.

Die Existenz cyclischer Pentamere kann nicht ausgeschlossen werden, da die berechneten Rotverschiebungen eines cyclischen Tetramers und Pentamers sich im kooperativen Verhalten und damit bzgl. der Rotverschiebungen nicht stark genug unterscheiden als das man sie mit Hilfe der Entfaltungen im Spektrum einzeln auflösen kann. Die Berechnung in harmonischer Näherung auf theoretischer Seite und die Messung in Lösung



**Abbildung 5.6:** Vergleich der entfalteten Banden aus den experimentellen Infrarotspektren mit den berechneten Rotverschiebungen der OH-Streckschwingung. Für das Wasser-Dimer und Ringcluster vom Trimer bis zum Hexamer für  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CCl}_4$  wurden aus Dichtefunktionalen (B3LYP) und Störungstheorie 2. Ordnung (MP2) die gemessenen Rotverschiebungen (rot) den berechneten Werten für die Identifikation der Cluster in Lösung zugeordnet.  $\Delta\tilde{\nu}$  entspricht dabei dem Mittelwert der  $\nu_1$ - und  $\nu_3$ -OH-Streckschwingung. Die Frequenzen des Käfig-Hexamers sind stärker rotverschoben als die des Ringkonformers.

bei RT auf experimenteller Seite schränken in diesem Fall eine weiter differenzierte Cluster-Zuordnung ein. Für alle Cluster treten mehrere OH-Schwingungsbanden auf. Die intensivsten Moden der jeweiligen Ringcluster haben sehr ähnliche Frequenzen und ergeben zusammen eine Bande mit besonders hoher Intensität. Die Bande mit der stärksten Rotverschiebung konnte keiner Struktur eines cyclischen Ringclusters zugeordnet werden. Die gemessene Rotverschiebung stimmt jedoch gut mit dem Mittelwert der berechneten Frequenz der beiden intensivsten Banden des Käfig-Hexamers überein. Wie im vorherigen Kapitel bereits erwähnt, ist diese Struktur bereits in der Gasphase [16, 20] charakterisiert worden.

Aus der Simultananpassung der Spektren lassen sich die integralen Bandenintensitäten der OH-Streckschwingungen der Wasser-Cluster als Funktion der Temperatur gewinnen. Die Abbildung 5.7 zeigt die Temperaturabhängigkeit der monomeren Beiträge (links) und der höheren Assoziate (rechts) der OH-Streckschwingungen von  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CCl}_4$ . Während die Monomerbeiträge leicht mit steigender Temperatur wachsen, erkennt man für die integralen Intensitäten der H-Brücken-gebundenen Assoziate eine charakteristische Abnahme der Spezies.

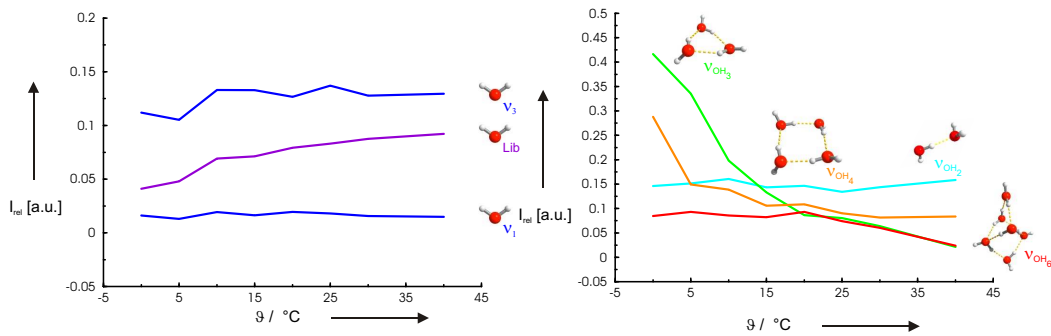
Die deutliche Abnahme der Intensitäten für die wasserstoffbrücken-gebundenen Cluster korreliert damit, daß die gebundenen Spezies offensichtlich über kleinere Assoziate bis letztendlich zum Monomer zerfallen. Am deutlichsten ist diese Intensitätsänderung für die Struktur des cyclischen Trimers zu beobachten. Man kann dieses Verhalten mit Hilfe der berechneten Bindungsenergien (siehe Tabellen 5.2 und 5.3) und Frequen-

**Tabelle 5.1:** OH-Streckschwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ ] von Wasser-Clustern  $(\text{H}_2\text{O})_n$  in der Gasphase, in flüssigem Helium (liquid), festem Parawasserstoff (para- $\text{H}_2$ , solid) und  $\text{CCl}_4$ .

Gasphase	Helium (l)	para- $\text{H}_2$ (s)	$\text{CCl}_4$	$\text{CCl}_4^a$	$\text{CCl}_4^b$	Zuordnung
3756 [10]	3754 [17]	3743 [23]	3709 [140]	3708	3706–3709	$\nu_3$
3657 [10]			3616 [140]	3616	3615–3616	$\nu_1$
3601 [10]	3597 [17, 21] 3545 [17] 3544 [21]	3579 [23]		3553	3535–3587	$(\text{H}_2\text{O})_2$
3533 [10]	3532 [17] 3528 [21]	3518 [23] 3531 [23]		3409	3395–3433	cycl.- $(\text{H}_2\text{O})_3$
3416 [10]	3394 [21]	3379 [23]		3229	3221–3254	cycl.- $(\text{H}_2\text{O})_4$
3220 [11]	3229 [21]	3222 [23]		3046	3043–3074	Käfig- $(\text{H}_2\text{O})_6$

<sup>a</sup>simultane Anpassung an die Spektren für alle Temperaturen entnommen aus [36].

<sup>b</sup>getrennte Anpassung an die Spektren für jede einzelne Temperatur entnommen aus [36].



**Abbildung 5.7:** links: Integrale Intensitäten der OH-Streckschwingungen der monomeren Beiträge von  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CCl}_4$  als Funktion der Temperatur. Die Moden der Libration, der  $\nu_1$ - und der  $\nu_3$ -Streckschwingung werden kaum durch die Änderung der Temperatur beeinflusst. rechts: Die integralen Intensitäten für die Banden der H-Brücken-gebundenen Cluster nehmen bei Temperaturerhöhung deutlich ab. Der Beitrag des cyclischen Trimers (grün) nimmt wegen der ungünstigen, gewinkelten H-Brücken am stärksten ab [141, 142].

zen der H-Brücken-gebundenen Cluster verstehen. Aus Gründen der Enthalpie und Entropie sind verzerrte Geometrien [141, 142] mit deutlich gewinkelten Wasserstoffbrücken stark benachteiligt. Besonders ungünstig wirkt sich diese Konstellation bei kleinen Ringstrukturen aus. Zwar haben die H-Brücken im cyclischen Wasser-Trimer einen günstigeren Wert für die Enthalpie als im Dimer, da die Ringkooperativität den Verlust durch eine verzerrte Anordnung wettmacht; jedoch ist die Drehbewegung im verzerrten Trimer anders als in größeren Ringclustern so weit gehindert, daß dies zu höheren Frequenzen und damit zu einer Benachteiligung in der Entropie führt [72, 143].

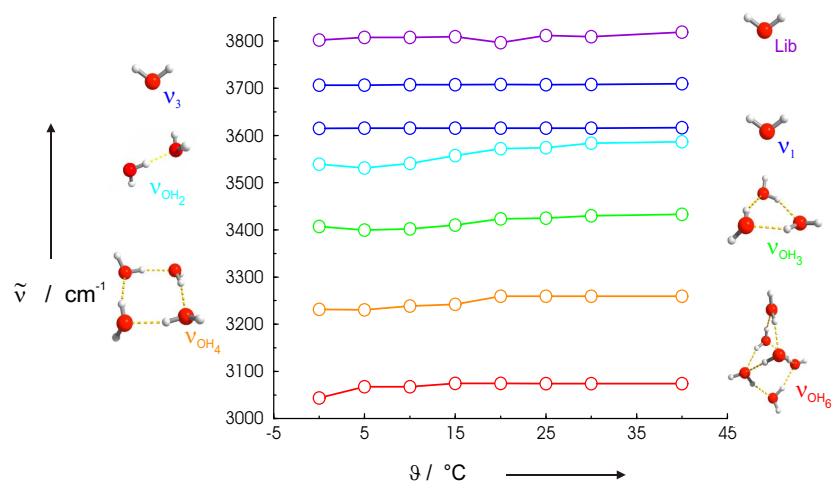
Durch die STATISCHE THERMODYNAMIK weiß man, daß von dieser Benachteiligung besonders die unteren Niveaus der Schwingungszustände beeinflusst werden; daher sind als Indiz für diese Interpretation in den Tabellen 5.2 und 5.3 die niedrigsten berechne-

**Tabelle 5.2:** BSSE-korrigierte Bindungsenergien pro Molekül ( $\Delta E$ ) in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Nullpunktschwingungsenergien (ZPE), deren relativen Unterschiede  $\Delta ZPE$  in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und die niedrigsten Frequenzen der jeweiligen Wasser-Cluster, berechnet auf B3LYP/6-311++G\*\*-Niveau.

Cluster	$\text{H}_2\text{O}$			
	$\Delta E$ [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	ZPE [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\Delta ZPE$ [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Dimer	-10.48	121.38	9.59	136.2
				164.1
				171.7
cycl.-Trimer	-21.52	191.80	24.03	184.4
				189.4
				198.5
cycl.-Tetramer	-28.58	259.87	36.22	56.6
				92.2
				212.3
cycl.-Pentamer	-30.13	324.85	45.30	22.8
				46.0
				71.9
cycl.-Hexamer	-31.26	389.87	54.38	29.7
				29.7
				54.0
cage-Hexamer	-30.44	395.19	59.75	50.1
				61.8
				84.6

ten Frequenzen der Wasser-Cluster, sowie deren BSSE-korrigierte Bindungsenergien pro Molekül und Nullpunktschwingungsenergien (ZPE) aufgeführt worden.

Aus den Einzel-Entfaltungen der Spektren kann man des Weiteren eine Temperaturabhängigkeit der jeweiligen Frequenzlagen der H-Brücken-gebundenen Cluster erkennen, die in Abbildung 5.8 zu sehen ist. Während die Frequenzen für die Monomerbeiträge der Libration und der asymmetrischen ( $\nu_3$ ) bzw. symmetrischen ( $\nu_1$ ) OH-Streckschwingung annähernd konstant bleiben, nehmen die Frequenzen der H-Brücken-gebundenen Cluster mit zunehmender Temperatur ab. Abkühlung führt zu stabileren Clustern mit stärkeren Wasserstoffbrücken und damit zu einer Rotverschiebung. Der zuvor erwähnte instabile Charakter für verzerrte Geometrien findet sich auch hier wieder, da die Temperaturabhängigkeit der Rotverschiebungen mit zunehmender Clustergröße abnimmt. Clusterstrukturen, die eine freie OH-Gruppe aufweisen, müßten im Rahmen dieser Betrachtung eigentlich mit berücksichtigt werden. Einerseits sind freie OH-Gruppen auch in vollständig assoziierten Ringclustern immer vertreten, andererseits kann der Zerfall der cyclischen Assoziante durch Temperaturerhöhung zum vermehrten Auftreten von Strukturen mit einer freien OH-Gruppe führen. Dennoch ist die Konzentration solcher H-Brücken-gebundenen Cluster, die dann eine asymmetrische ( $\nu_3$ ) bzw. symmetrische



**Abbildung 5.8:** Temperaturabhängige Verschiebungen der Schwingungsbanden: Während die Frequenzen der Monomerschwingungen nahezu unverändert bleiben, werden die Frequenzen der Clusterbanden bei Abnahme der Temperatur weiter rotverschoben, da die Wasserstoffbrücken stärker und die OH-Bindungen schwächer werden.

( $\nu_1$ ) OH-Streckschwingung ausführen können, wesentlich geringer als die der Monomere. Die OH-Gruppen der Monomerbanden können daher in Form und Frequenz als unbeeinflusst betrachtet werden. Abschließend ergibt sich die Frage: *Wie findet das Clusterwachstum in  $\text{CCl}_4$  statt?*

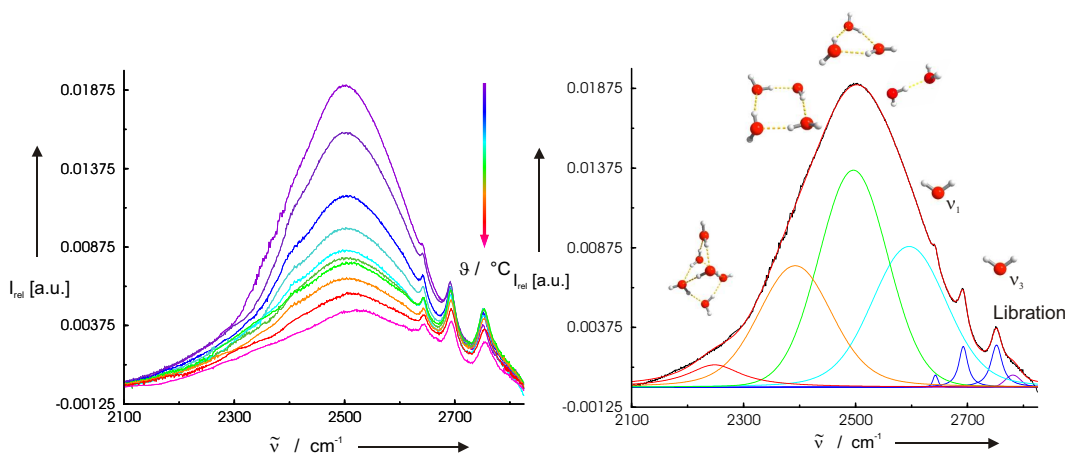
Bei der höchsten Temperatur ( $40^\circ\text{C}$ ) ist das Monomer die dominierende Spezies. Durch die Kenntnis, daß die hier gefundenen Ringcluster deutlich größere Intensitäten (bis zu 100fach oder mehr) haben als das Wasser-Monomer, ist es offensichtlich, daß die H-Brücken-gebundenen Assoziate nur in Spuren auftreten können. Wie Abbildung 5.7 zu entnehmen ist, nimmt die Intensität im Bereich der höheren Cluster beim Abkühlen zu. Daher kann man annehmen, daß sich ein Monomer und ein Dimer zu einem cyclischen Trimer vereinigen. Auf diese Weise bilden sich größere Cluster. Wenn darüberhinaus ein Monomer auf ein cyclisches Trimer trifft, so muß für weiteres Clusterwachstum der Ring geöffnet werden. In flüssigem Helium kann die Insertion eines Wasser-Monomers in ein Ringtrimer nach Überwindung einer niedrigen Energiebarriere erfolgen. Andererseits kann die Energie zur Ringöffnung im Fall des Clusterwachstums von Methanol in flüssigem Helium [144] nicht aufgebracht werden, so daß die Ausbildung von cyclischen Tetrameren für Methanol nicht stattfindet. Da das Spektrum jedoch eine deutliche Absorption für cyclische Trimere und Tetramere zeigt, scheint ein ähnlicher Bildungsweg wie im flüssigem Helium offensichtlich auch für  $\text{H}_2\text{O}$  in Tetrachlormethan möglich zu sein. Die Bildung des größten zugeordneten Clusters (Käfig-Hexamer) ist möglich, indem –aufbauend auf dem größten Ringcluster– zwei Wassermoleküle ein Ringtetramer zu einer Käfigstruktur überbrücken.

**Tabelle 5.3:** BSSE-korrigierte Bindungsenergien pro Molekül ( $\Delta E$ ) in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Nullpunktschwingungsenergien (ZPE), deren relative Unterschiede  $\Delta ZPE$  in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und die niedrigsten Frequenzen der jeweiligen Wasser-Cluster, berechnet auf MP2/6-311++G\*\*-Niveau.

Cluster	<b>H<sub>2</sub>O</b>			
	$\Delta E$ [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	ZPE [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\Delta ZPE$ [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Dimer	-9.32	123.85	9.96	135.2
				171.1
				176.5
cycl.-Trimer	-18.91	194.81	23.99	177.5
				184.5
				198.3
cycl.-Tetramer	-24.6	264.86	37.10	52.2
				85.2
				202.9
cycl.-Pentamer	-25.86	332.14	47.44	21.7
				46.2
				71.5
cycl.-Hexamer	-26.88	398.92	57.28	32.3
				32.3
				53.2
cage-Hexamer	-26.49	401.97	60.33	48.1
				56.6
				81.6

5.2.2 D<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub>

Da die kombinierte Anwendung bestehend aus der Messung von temperaturabhängigen FTIR-Spektren und deren Entfaltung gestützt durch quantenmechanischen Berechnungen für das protonierte System H<sub>2</sub>O/CCl<sub>4</sub> erfolgreich Einblicke in die Bildung H-Brücken-gebundener Systeme liefern konnte, ist es folgerichtig wichtig an Informationen bzgl. des Verhaltens der Cluster durch Substitution der Isotope zu gelangen. Hierfür wurden für eine ebenfalls bei RT gesättigte Lösung ( $c_{\text{D}_2\text{O}} / \text{CCl}_4 \sim 7.23 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , siehe hierzu auch Abbildung A.4 auf Seite 147) temperaturabhängige Infrarotspektren vermessen. Die quantenmechanischen Rechnungen wurden aus Gründen der Vergleichbarkeit für das deuterierte System auf dem gleichen Niveau wie die für das protonierte System durchgeführt.

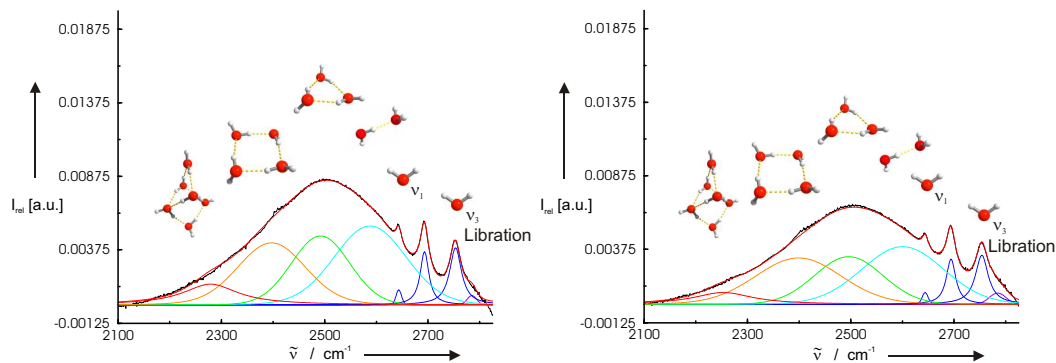


**Abbildung 5.9: links:** Temperaturabhängigkeit der Infrarotspektren im Bereich der  $\nu_{\text{OD}}$ -Streckschwingungen von D<sub>2</sub>O-Clustern in CCl<sub>4</sub> zwischen 0°C und 40°C. Die Monomerbeiträge der symmetrischen, asymmetrischen OD-Streckschwingung sowie der Librationsbeitrag zeigen die geringste Rotverschiebung, während die große Intensität für die kleineren Wellenzahlen die Bildung der H-Brücken-gebundenen Cluster anzeigt. **rechts:** Das entfaltete Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> bei 0°C wurde unter Verwendung von acht VOIGT-Profilen angepasst. Die drei energiereichsten Banden werden in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den H<sub>2</sub>O-Experimenten einem Librationsbeitrag, der  $\nu_1$  und der  $\nu_3$  zugeordnet. Zusätzlich taucht zudem ein Beitrag für die entkoppelte OD-Streckschwingung für HDO auf, welcher auf Grund des nicht vollständigen Deuterierungsgrads der Probe berücksichtigt werden muß. Die vier rotverschobenen Banden repräsentieren ein D-Brücken-gebundenes Dimer, ein cyclisches Trimer und Tetramer sowie ein Käfig-Hexamere (siehe Tabelle 5.4).

Grundlegende Fragen bzgl. der Struktur und Stabilität der Systeme in Lösung sollten durch den Wechsel des Solventen von H<sub>2</sub>O zu D<sub>2</sub>O und des resultierenden Isotopeneffekts geklärt werden können. Prinzipiell stellt sich in diesem Zusammenhang die Frage, ob die Substitution der Isotope die Bildung der wasserstoffbrücken-gebundenen Assoziate beeinflusst oder ob sich unabhängig davon die gleichen Strukturen ausbilden? Ein weiterer Aspekt in diesem Kontext ergibt sich bzgl. der Auswertung der Infrarot-Intensitäten: Lassen sich mit Hilfe der experimentellen und quantenmechani-

sehen Ergebnisse Rückschlüsse über die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung für die protonierten und deuterierten Strukturen erzielen?

Zur Klärung dieser Fragestellungen ist eine eindeutige Zuordnung der Strukturen innerhalb eines schlüssigen Gesamtbildes für  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  notwendig, aus denen sich tiefere Einsichten des Ursprungs in Enthalpie und Entropie der Clustereigenschaften und des Isotopeneffekts gewinnen lassen.



**Abbildung 5.10:** links: Das entfaltete Spektrum der OD-Streckschwingung für  $\text{D}_2\text{O}$  in  $\text{CCl}_4$  bei  $20^\circ\text{C}$  wurde analog zum Spektrum bei  $0^\circ\text{C}$  unter Verwendung von acht VOIGT-Profilen angepasst und liefert unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Intensitätsverhältnisse die gleichen Beiträge für das Wasser-Monomer und die stärker rotverschobenen D-Brücken-gebundenen Assoziat. rechts: Der entfaltete OD-Streckschwingungsbereich für  $\text{D}_2\text{O}$  in  $\text{CCl}_4$  bei  $40^\circ\text{C}$  konnte ebenfalls unter Verwendung von acht VOIGT-Profilen angepasst werden. Sie lieferten als konsistentes Bild innerhalb des Systems Beiträge für die Libration, die  $\nu_1$  und die  $\nu_3$  und die höheren über die Wasserstoffbrückenbindung verknüpften Assoziat.

Für die Temperaturabhängigkeit des OD-Streckschwingungsbereichs ergibt sich ein Profil, wie es in Abbildung 5.9 links zu sehen ist. Der OD-Bereich wird analog zum  $\text{H}_2\text{O}$ -Spektrum für die höchsten Wellenzahlen durch die Monomerbeiträge charakterisiert. Auch hier zeichnen sich die Spektren durch eine deutliche Flanke für die Libration [140], zwei scharfe Banden für die asymmetrische und symmetrische OD-Streckschwingung ( $\nu_3$  und  $\nu_1$ ) aus. Weiter rotverschoben zeigt sich ein stark temperaturabhängiger Bereich D-Brücken-gebundener Wasser-Cluster. Zusätzlich taucht zwischen der asymmetrischen und symmetrischen OD-Streckschwingung ein Beitrag für die entkoppelte OD-Streckschwingung von HDO auf, der auf Grund des nicht vollständigen Deuterierungsgrades der Probe für eine Absorption im Spektrum sorgt. Im Bereich der D-Brücken-gebundenen Cluster zeigen die Banden ebenfalls ein ausreichend strukturiertes und temperaturabhängiges Profil, das eine Zerlegung der Spektren und Identifizierung kleiner Wasser-Cluster ermöglicht. Die Spektren konnten unter Einbeziehung der Ergebnisse des Systems  $\text{H}_2\text{O}/\text{CCl}_4$  mit Hilfe von acht VOIGT-Profilen entfaltet werden. Die entfaltenen Spektren für  $0^\circ\text{C}$ ,  $20^\circ\text{C}$  und  $40^\circ\text{C}$  sind in den Abbildungen 5.9 und 5.10 dargestellt. Die Monomerbeiträge der asymmetrischen und

symmetrischen OD–Streckschwingung sowie der Librationsbeitrag zeigen die geringste Rotverschiebung. Wie in Tabelle 5.4 vermerkt ist, kann man der Bande für die  $\nu_1$ – bzw. der  $\nu_3$ –OD–Streckschwingung einen Wert von  $2643\text{ cm}^{-1}$  respektive  $2752\text{ cm}^{-1}$  und für die Librationsmode  $2781\text{ cm}^{-1}$  zuordnen. Die Entkopplung der  $\nu_{\text{HOD}}$  auf Grund der unterschiedlichen Massen der Isotope führt –wie den Abbildungen B.8 bis B.12 ab Seite 155 zu entnehmen ist– dazu, daß der Beitrag für die HOD–Schwingung unabhängig von den temperaturabhängigen Rotverschiebungen von  $\nu_3$  und  $\nu_1$  immer exakt zwischen den Banden für die asymmetrische und symmetrische OD–Streckschwingung auftritt. Die weiteren vier rotverschobenen VOIGT–Profile repräsentieren Banden für

**Tabelle 5.4:** OD–Streckschwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ ] der  $(\text{D}_2\text{O})_n$ –Cluster aus dem Experiment (gelöst in  $\text{CCl}_4$ ) und aus quantenmechanischen Rechnungen auf B3LYP/6–311++G\*\* bzw. MP2/6–311++G\*\*–Niveau. Für das Dimer und das Hexamer wurden die beiden intensivsten Beiträge in der Tabelle erfaßt.

$\text{CCl}_4^a$	$\text{CCl}_4^b$	B3LYP	MP2	Zuordnung
2752	2752–2755	2874	2931	$\nu_3$
2643	2642–2646	2751	2801	$\nu_1$
2594	2595–2621	2686	2753	$(\text{H}_2\text{O})_2$
		2731	2796	
2497	2496–2512	2627	2690	cycl.– $(\text{H}_2\text{O})_3$
2400	2392–2388	2520	2618	cycl.– $(\text{H}_2\text{O})_4$
2268	2248–2303	2405	2449	Käfig– $(\text{H}_2\text{O})_6$
		2439	2589	

<sup>a</sup>simultane Anpassung an die Spektren für alle Temperaturen.

<sup>b</sup>getrennte Anpassung an die Spektren für jede Temperatur.

D–Brücken–gebundene Wasser–Cluster. Mit steigenden Wellenzahlen lassen sich die spektralen Banden einem wasserstoffbrücken–gebundenen Dimer ( $2594\text{ cm}^{-1}$ ), einem cyclischen Trimer ( $2497\text{ cm}^{-1}$ ), einem cyclischen Tetramer ( $2400\text{ cm}^{-1}$ ) und einem Käfig–Hexamer ( $2268\text{ cm}^{-1}$ ) zuordnen (vgl. auch Tabelle 5.4). Die Verknüpfung der Banden mit den Clusterstrukturen erfolgt auch hier durch den zuordnenden Vergleich der gemessenen und berechneten Frequenzverschiebungen wie er in Abbildung 5.13 links dargestellt ist. Eine Differenzierung auf Grund der Rotverschiebungen für große Ringcluster (Tetramer vs. Pentamer) ist für das deuterierte System aus den bekannten Gründen [36] ebenfalls nicht möglich. Die Bindungsverhältnisse für die Ringsysteme mit Wasserstoffbrückenbindung(en) lassen die Beiträge der Schwingungsmoden für die  $\text{D}_2\text{O}$ –Cluster zu einer Bande mit hoher Intensität zusammenfallen. Die Bande mit der größten Rotverschiebung kann in dem System  $\text{D}_2\text{O}/\text{CCl}_4$  weder einer pentameren noch einer hexameren Ringstruktur zugeordnet werden, wohl aber dem aus der Bildung in der Gasphase bekannten Käfig–Hexamer [16, 20].

**Tabelle 5.5:** Überblick über Frequenzen und Intensitäten des Streckschwingungsbereichs des Monomers und des cyclischen Tetramers für H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O und HDO auf B3LYP/6-311++G\*\*–Niveau.

Spezies						
H <sub>2</sub> O	IR–Int.	D <sub>2</sub> O	IR–Int.	HDO	IR–Int.	Zuordnung
3921	56.8	2874	34.8	3871	36.4	$\nu_3$
3817	9.2	2751	6.5	2811	17.2	$\nu_1$
3374	0					cycl.–(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
3469	1472					
3469	1472					
3506	16					
		2454	0			cycl.–(D <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
		2520	754			
		2520	754			
		2546	5			
				2463	0	cycl.–(HDO) <sub>4</sub>
				2529	795	4 D, 4 H, keine H–Brücke
				2529	795	
				2554	10	
				2471	133	cycl.–(HDO) <sub>4</sub>
				2520	755	7 D, 1 H, eine H–Brücke
				2537	237	
				2497	3	cycl.–(HDO) <sub>4</sub>
				2521	758	6 D, 2 H, zwei H–Brücken

Da im Spektrum die Anwesenheit von HOD–Beiträgen durch die entkoppelte  $\nu_{\text{HOD}}$  offensichtlich ist, gilt es die Frage zu klären, ob die Zuordnung im Bereich der D–Brücken–gebundenen Cluster unter korrekten Annahmen getroffen wurde oder ob auch gemischte H/D–Beiträge in der Entfaltung hätten berücksichtigt werden müssen? Für eine umfangreiche Beantwortung dieser Frage müssen folgende Sachverhalte berücksichtigt werden:

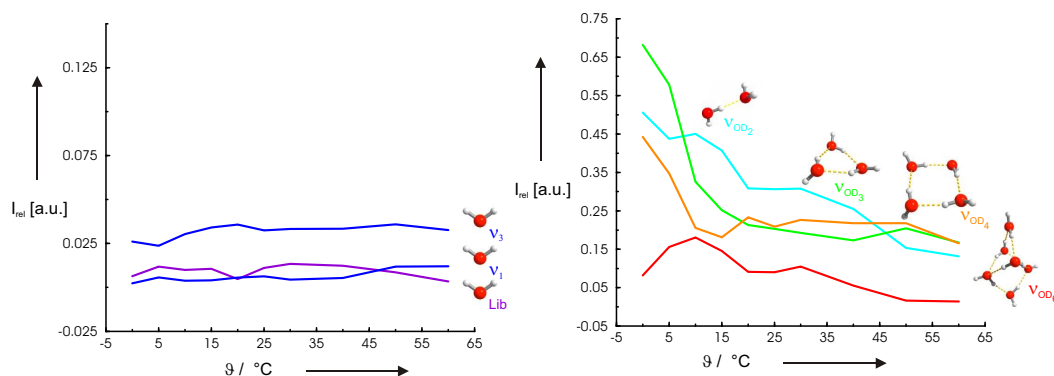
Wie aus Tabelle 5.5 ersichtlich, ist die Intensität der entkoppelten  $\nu_{\text{HOD}}$ –Schwingung normiert auf das Monomer nur halb so intensiv wie die  $\nu_{\text{DOD}}$ –Beiträge (asymmetrische und symmetrische Streckschwingung). Wenngleich die Intensitäten aus quantenmechanischen Rechnungen nur vorsichtig zu verwenden sind, kann man sie doch in diesem Fall als relatives Maß zur Argumentation heranziehen. Des Weiteren ist zu beachten, daß die Protonenkonzentration bei einem Deuterierungsgrad von 99.95% (siehe Tabelle A.2 auf Seite 147) ausgesprochen gering ist. Da –wie für das protonierte System bereits erwähnt– der Großteil der Wassermoleküle monomer vorliegt bzw. die Cluster nur in Spuren gebildet werden, können auf Grund der sehr ungüns-

tigen Statistik nur vergleichsweise selten H/D-Misch-Cluster gebildet werden. Am Beispiel der unterschiedlich deuterierten cyclischen Tetramere in Tabelle 5.5 wird der Einfluß von Protonenspuren in D-Assoziaten auf die Rotverschiebung als Maß zur Clusteridentifizierung deutlich. Sofern das Tetramer voll deuteriert vorliegt, liefern B3LYP-Rechnungen einen Wert von  $2520\text{ cm}^{-1}$  für die Rotverschiebung. Die stufenweise Erhöhung des Protonenanteils (vgl. Tabelle 5.5) führt jedoch in Abhängigkeit der Bindungsverhältnisse nur zu einer veränderten Rotverschiebung von  $9\text{ cm}^{-1}$ . Wie bereits am Beispiel des cyclischen Pentamers deutlich wurde, sind solch geringe Abweichungen methodenbedingt nicht auflösbar. Für die Berücksichtigung von HOD-Beiträgen gilt somit abschließend: *Auch wenn es teilprotonierte Cluster im Umfeld D-Brücken-gebundener Assoziate gibt, haben sie nur geringfügig veränderte Rotverschiebungen und folglich keinen Einfluß auf die Identifikation der Cluster.*

Die Zuordnung der D-Brücken-gebundenen Cluster in  $\text{CCl}_4$  führt mit Hilfe der Rotverschiebungen (siehe Abbildung 5.13 links) zur Identifizierung der gleichen Strukturen wie für das protonierte System, so daß man von der Annahme ähnlicher Bildungsmechanismen in Lösung ausgehen kann. Erhärten läßt sich diese Annahme, indem man einen Blick auf die Verhältnisse der charakteristischen Schwingungsfrequenzen der  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  Assoziate wirft. Im Fall eines Austausches aller Protonen durch Deuteronen führt die Änderung der reduzierten Massen unter Annahme unveränderter Kraftkonstanten zu einer Abnahme um einen Faktor von 1.374 für die  $\nu_{\text{OD}}$ - gegenüber der  $\nu_{\text{OH}}$ -Streckschwingung<sup>1</sup>. Sofern also ähnliche Bildungsmechanismen für die unterschiedlich substituierten Systeme gültig sind, sollten auch die Schwingungsmoden der berechneten Strukturen mit diesem Skalierungsfaktor übereinstimmen. Einfache Quotientenbildung der Ergebnisse aus den Tabellen 5.1 und 5.4 führen für die Ringcluster zu einem Verhältnis von 1.3701 für die Berechnungen auf B3LYP/6-311++G\*\*<sup>-</sup> und 1.3786 auf MP2/6-311++G\*\*<sup>-</sup>-Niveau. Unter Berücksichtigung der harmonischen Näherung für die berechneten Strukturen kann man dies als gute Übereinstimmung betrachten. Für das Käfig-Hexamere treten Abweichungen für die experimentellen und theoretischen Verhältnisse der Schwingungsfrequenzen auf, da die dreidimensionale Anordnung der Wasserstoffbrücken im Hexamer auf Grund seiner verbrückten Bindungsverhältnisse einer eisähnlichen Struktur entspricht. Die Quotienten der Isotopenfrequenzen sind im Rahmen dieses Modells mit den Frequenzverhältnissen verschiedener polymorpher Eisphasen [72, 142] vergleichbar.

Die Temperaturabhängigkeit der integralen Intensitäten der OD-Streckschwingungen liefern über die Entfaltung der Spektren Einblicke bzgl. der Stabilität der zugeord-

<sup>1</sup>Dieser Zusammenhang gilt streng genommen für alle Schwingungsmoden, jedoch kann die abgeleitete Argumentation nur auf die in Abbildung 5.13 zugeordneten Schwingungsmoden angewendet werden.



**Abbildung 5.11: links:** Integrale Intensitäten der OD–Streckschwingungen der monomeren Beiträge von  $D_2O$  in  $CCl_4$  als Funktion der Temperatur. Die Moden der Libration, der  $\nu_1$ – und der  $\nu_3$ –Streckschwingung werden kaum durch die Änderung der Temperatur beeinflusst. **rechts:** Die integralen Intensitäten für die Banden der D–Brücken–gebundenen Cluster nehmen bei Temperaturerhöhung deutlich ab. Der Beitrag des cyclischen Trimers (grün) nimmt wegen der ungünstigen, gewinkelten Wasserstoffbrücken am stärksten ab. Wie WEINHOLD [72, 143, 145] in seinen Arbeiten zeigen konnte, führen die nicht–linearen Wasserstoffbrückenbindungen des kleinen Ringclusters zu einem Entropie–Nachteil.

neten Cluster. In Abbildung 5.11 links sind die Temperaturabhängigkeiten für die monomeren Beiträge und rechts die Abhängigkeiten der höheren Assoziante der OD–Streckschwingungen von  $D_2O$  in  $CCl_4$  dargestellt. Prinzipiell erkennt man auch für das deuterierte System, daß die Monomerbeiträge leicht mit der Temperatur steigen und die Intensitäten der D–Brücken–gebundenen Cluster abnehmen. Die gebundenen Spezies werden auch hier offensichtlich durch Temperaturerhöhung stufenweise über kleinere Assoziante bis zum Monomer ersetzt. Die verzerrte Geometrie des Ringtrimers zeigt sich aus den bereits erwähnten Gründen ebenfalls besonders instabil gegenüber der Temperaturerhöhung. In den Tabellen 5.6 und 5.7 kann man erkennen, daß der Nachteil in der Entropie [72, 143] außerdem in den Rechnungen für das deuterierte System zu Frequenzen der Schwingungen für das cyclische Trimer führt, die ein höheres Niveau als das konkurrierende Dimer oder Tetramer haben. Die Temperaturabhängigkeit der integralen Bandenintensitäten für  $D_2O$  zeigen jedoch –verglichen mit den  $H_2O$ –Spektren– einige Besonderheiten auf. Auf Grund der geringeren Löslichkeit von  $D_2O$  gegenüber  $H_2O$  in  $CCl_4$  sollten als direkte Folge auch die Beiträge der integralen Intensitäten für das deuterierte System geringer ausfallen. Da die Intensität einer Bande einerseits von der Konzentration der Spezies in Lösung und andererseits von der Änderung des Übergangsdipolmoments als direktes Maß für die Ausbildung und Stabilität einer Wasserstoffbrücke abhängt, kann man für das deuterierte System direkt schlussfolgern, daß bei niedrigerer Löslichkeit einerseits und einer größeren Absorption im Spektrum andererseits  $D_2O$  verglichen mit  $H_2O$  stärkere Wasserstoffbrücken ausgebildet werden. Dies wird besonders für die integralen Intensitäten der monomeren Beiträge deutlich, da für hohe Temperaturen die Intensität der  $\nu_1$ –Streckschwingung in

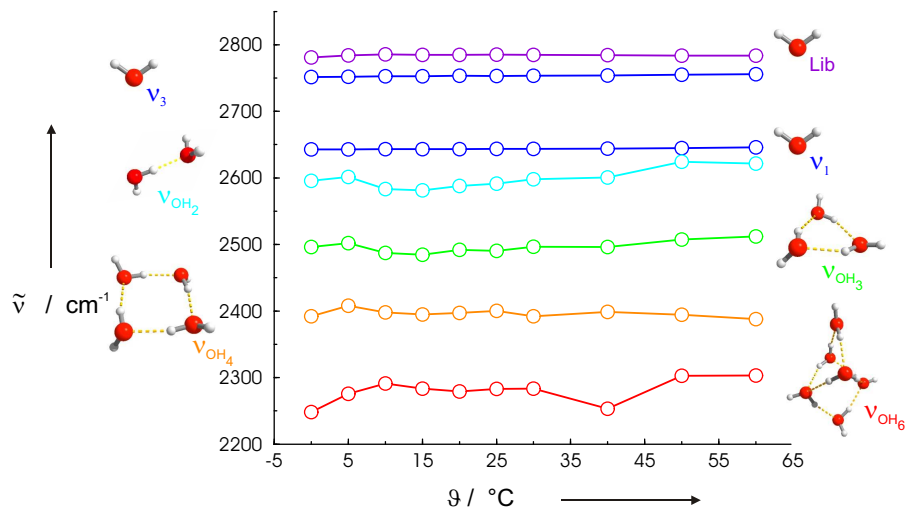
ihrer Abfolge mit der Librationsbande vertauscht ist. In diesem Zusammenhang muß zudem beachtet werden, daß die Monomere zum einen die dominante Spezies in Lösung sind und der Librationsbeitrag zum anderen durch die Isotopensubstitution [140] kaum beeinflußt wird.

**Tabelle 5.6:** BSSE-korrigierte Bindungsenergien pro Molekül ( $\Delta E$ ) in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Nullpunktschwingungsenergien (ZPE), deren relative Unterschiede  $\Delta ZPE$  in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und die niedrigsten Frequenzen der jeweiligen Wasser-Cluster, berechnet auf B3LYP/6-311++G\*\*<sup>\*</sup>-Niveau.

Cluster	$\Delta E$ [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\text{D}_2\text{O}$		$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
		ZPE [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\Delta ZPE$ [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	
Dimer	-10.48	88.59	7.20	96.1
				121.4
				123.6
cycl.-Trimer	-21.52	140.38	18.34	140.9
				151.2
				180.4
cycl.-Tetramer	-28.58	190.63	27.84	52.2
				89.8
				156.6
cycl.-Pentamer	-30.13	238.40	34.96	20.6
				42.7
				69.8
cycl.-Hexamer	-31.26	286.42	42.24	27.7
				27.7
				50.9
cage-Hexamer	-30.44	290.10	45.93	48.1
				56.6
				81.6

Die Rotverschiebungen der jeweiligen Frequenzlagen der D-Brücken-gebundenen Cluster mit steigender Temperatur sind in Abbildung 5.12 dargestellt.

Während die Frequenzen für die Monomerbeiträge der Libration und der asymmetrischen ( $\nu_3$ ) bzw. symmetrischen ( $\nu_1$ ) OD-Streckschwingung annähernd konstant bleiben, nehmen die Frequenzen der D-Brücken-gebundenen Cluster mit zunehmender Temperatur ab. Abkühlung führt zu stabileren Clustern mit stärkeren Wasserstoffbrücken und damit zu einer Rotverschiebung. Die zunehmende Clustergröße führt zu einer Abnahme des Grades der Verzerrungen innerhalb des Assoziats. Als Folge hiervon nimmt die Temperaturabhängigkeit der Rotverschiebungen mit zunehmender Clustergröße auch für das deuterierte System ab. Die im Vergleich zu  $\text{H}_2\text{O}$  größere Stabilität



**Abbildung 5.12:** Temperaturabhängige Verschiebungen der Schwingungsbanden: Auch für die  $D_2O$ -Spektren bleiben die Frequenzen der Monomerschwingungen nahezu unverändert, während die Frequenzen der Clusterbanden bei Abnahme der Temperatur weiter rotverschoben werden, da die Wasserstoffbrücken stärker und die OD-Bindungen schwächer werden. Die Isotopsubstitution führt zu einem gestärkten Bindungscharakter der deuterierten Wasserstoffbrücke und einem abgeschwächten Einfluß der Temperatur.

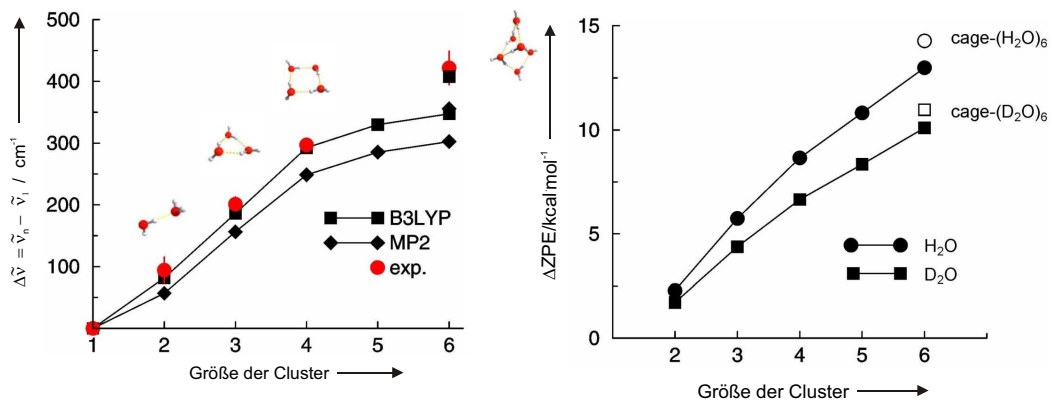
der Wasserstoffbrücke in  $D_2O$ -Clustern sollte eigentlich zu geringeren Temperaturabhängigkeiten der Rotverschiebungen führen. Dies ist im Vergleich zwischen Abbildung 5.8 und 5.12 zumindest für die Ringcluster ersichtlich. Der Berücksichtigung freier OD-Gruppen wurde inhaltlich bereits für das protonierte System erörtert und ist damit an dieser Stelle nicht mehr erforderlich.

Die unterschiedliche Stabilität von  $H_2O$ - und  $D_2O$ -Clustern läßt sich mit Hilfe der Eigenschaften in Enthalpie und Entropie der beiden Moleküle erklären. In Folge der niedrigeren Nullpunktsschwingungsenergien (ZPE) können  $D_2O$ -Cluster mehr Energie in Form thermischer Anregung aufnehmen als  $H_2O$ -Cluster, bevor sie in kleinere Assoziate und letztlich in Monomere zerfallen. Wirft man einen Blick auf die Änderungen der Nullpunktsschwingungsenergien ( $\Delta ZPE$ ) in Abhängigkeit von der Clusterbildung, so erkennt man in den Tabellen 5.2, 5.3, 5.6 und 5.7 anhand der ausschließlich positiven Werte einen destabilisierenden Einfluß mit wachsender Anzahl der Wasserstoffbrücken.

**Tabelle 5.7:** BSSE-korrigierte Bindungsenergien pro Molekül ( $\Delta E$ ) in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , Nullpunktschwingungsenergien (ZPE), deren relativen Unterschiede  $\Delta ZPE$  in  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und die niedrigsten Frequenzen der jeweiligen Wasser-Cluster, berechnet auf MP2/6-311++G\*\*-Niveau.

Cluster	<b>D<sub>2</sub>O</b>			
	$\Delta E$ [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	ZPE [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\Delta ZPE$ [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Dimer	-9.32	90.35	7.45	98.24
				127.0
				138.7
cycl.-Trimer	-18.91	142.52	18.17	143.1
				151.9
				170.9
cycl.-Tetramer	-24.6	194.14	28.34	48.2
				82.4
				163.7
cycl.-Pentamer	-25.86	243.59	36.34	19.5
				42.8
				68.9
cycl.-Hexamer	-26.88	292.66	43.96	29.9
				29.9
				50.7
cage-Hexamers	-26.49	295.00	46.31	44.8
				52.6
				78.0

In Abbildung 5.13 rechts sind die berechneten Unterschiede in den  $\Delta ZPE$ -Energien für die protonierten und deuterierten Wasser-Cluster in Abhängigkeit der Cluster-Größe vom Dimer bis zum hexameren Ringcluster und dessen Käfigkonformers dargestellt. Man kann erkennen, daß der Anstieg der Kurve für die  $\text{H}_2\text{O}$ -Cluster größer ist als für die deuterierten Assoziate. Dies bedeutet, daß die Nullpunktsschwingungsenergien für die H-Brücken-gebundenen Cluster größer als die der  $\text{D}_2\text{O}$ -Cluster sind. Die höheren Nullpunktsschwingungsenergien der H-Brücken-gebundenen Cluster führen zu niedrigeren Dissoziationsenergien. Folglich können die resultierenden niedrigeren Schwingungsniveaus der  $\text{D}_2\text{O}$ -Cluster die stärkere Population und die größere Stabilität für die deuterierten Spezies erklären.



**Abbildung 5.13: links:** Die berechneten Rotverschiebungen der OD-Streckschwingung für das Wasser-Dimer und Ringcluster vom Trimer bis zum Hexamer für  $\text{D}_2\text{O}$  in  $\text{CCl}_4$  wurden auf Basis von Dichtefunktional-Rechnungen (B3LYP) und Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2) durchgeführt. Die gemessenen Rotverschiebungen (rot) werden den berechneten Werten für die Identifikation der Cluster in Lösung zugeordnet.  $\Delta\tilde{\nu}$  entspricht dem Mittelwert der  $\nu_1$ - und  $\nu_3$ -OD-Streckschwingung. **rechts:** Berechnete Nullpunktsschwingungsenergien auf B3LYP/6-311++G\*\*-Niveau. Die Unterschiede in den  $\Delta\text{ZPE}$ -Energien für die protonierten und deuterierten Wasser-Cluster sind in Abhängigkeit der Cluster-Größe vom Dimer bis zum hexameren Ringcluster und dessen Käfigkonformers dargestellt.

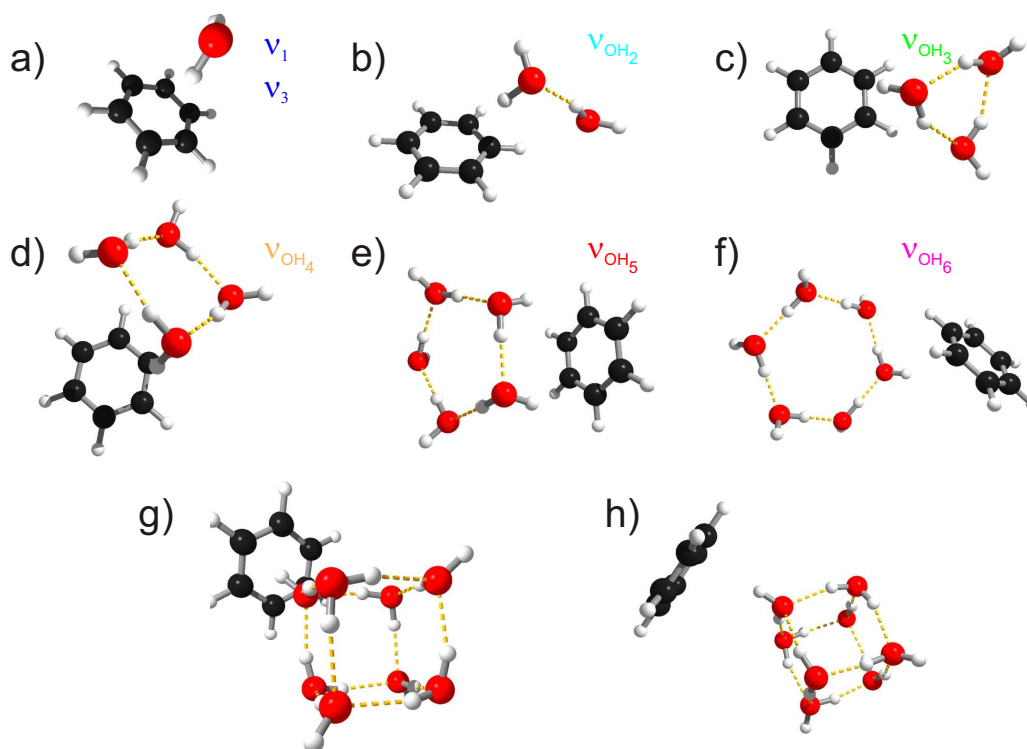
### 5.3 Das System Wasser / Benzol-D<sub>6</sub>

Wasser-Benzol-Mischungen zeigen auf Grund vergleichbarer physikalischer Eigenschaften viele Parallelen zum System Wasser/CCl<sub>4</sub>, das bereits im vorherigen Kapitel beschrieben wurde. Insbesondere die sehr geringen Löslichkeiten (siehe hierzu auch Abbildung A.4 auf Seite 147) legen die Vermutung nahe, daß sich das Verhalten von Wasser in Benzol gegenüber Tetrachlormethan kaum unterscheidet. Sofern also die Infrarotspektren für den Streckschwingungsbereich einen vergleichbaren Charakter für das Strukturverhalten und den Temperaturverlauf aufweisen, können die Erfahrungen, die der Experimentator beim vorherigen System gesammelt hat, direkt als Vorinformationen zur Unterstützung bei der Zerlegung der Spektren in definierte Subbanden genutzt werden. Dieses Prinzip wird im folgenden Verlauf nicht nur auf das System Wasser/Benzol-D<sub>6</sub> begrenzt, sondern auch für Wasser-Aceton-Mischungen Verwendung finden. Dieses Beispiel demonstriert in eindrucksvoller Weise die Notwendigkeit, daß die Verwendung von Informationen aus ähnlich strukturierten Problemen für eine physikalisch sinnvolle Vorauswahl bei den numerischen Entfaltungen unerlässlich ist. Die Verwendung der eigenen und/oder externer Vorarbeiten macht die Analyse von Clusterstrukturen in Lösung unter Verwendung von numerischen Entfaltungen somit zu einem evolutionären Instrument und erklärt darüberhinaus die Sonderstellung der Vorarbeiten in Form eines einleitenden Abschnitts in der Diskussion.

Für die experimentellen Untersuchungen [19, 146–161] der Wasser-Benzol-Mischungen wurden die Systeme entweder stark unterkühlt (Edelgasmatrices, Jet-Beam-Experimente) oder die spektroskopischen Untersuchungen wurden unter sehr hohen Drücken und Temperaturen durchgeführt (beispielsweise in den Arbeitsgruppen von FURUTAKA *et al.* bzw. WAKAI *et al.*). Auf Grund dieser stark abweichenden Bedingungen sind die Ergebnisse nur bedingt auf die Infrarotspektren bei Raumtemperatur übertragbar, so daß Vorinformationen aus den Wasser/CCl<sub>4</sub> Mischungen besonders wichtig werden.

In der Literatur finden sich für Wasser/Benzol-Mischungen eine Vielzahl theoretischer und experimenteller Untersuchungen, die sich vor allem mit den Bindungsverhältnissen beschäftigen. Das System Wasser/Benzol wird häufig als Prototyp für biologische Systeme [151] herangezogen, da hier durch die Reduktion der Wechselwirkungen von H<sub>2</sub>O mit CH prinzipielle Einsichten auch für die Bildung größerer biologischer Systeme gewonnen werden können. Die Frage nach der Existenz einer Wasserstoffbrücke zwischen H<sub>2</sub>O und CH-Gruppen beschäftigte somit besonders die Theorie [162–171] intensiv. Für die Beantwortung dieser Frage wurde auf ein breites Spektrum verschiedenster Methoden von der MONTE-CARLO-Simulation über die Molekulardynamische-Simulation bis zur Quantenmechanik zurückgegriffen. Die Bildung stabiler Wasser-Cluster über die  $\pi$ -Bindung als Quintessenz dieser theoretischen Arbeiten wurde im Folgenden in Form entsprechender Clusterstrukturen, die in direkter Weise mit der Lösungsmitte-

lungebung wechselwirken können, berücksichtigt. Abbildung 5.14 gibt einen Überblick über die berechneten Clusterstrukturen. Somit ist das System Wasser/Benzol-D<sub>6</sub> das



**Abbildung 5.14:** Berechnete Wasser-Cluster unter Berücksichtigung einer zusätzlichen Wechselwirkung der endständigen Protonen mit den  $\pi$ -Elektronen des Lösungsmittels. Die zugehörigen Schwingungsmoden der Cluster finden sich farblich zugeordnet in den Spektren wieder: **a)** Wasser-Monomer mit den zugehörigen Moden für die symmetrische ( $\nu_1$ ) und asymmetrische ( $\nu_3$ ) Streckschwingung **b)** lineares Wasser-Dimer mit  $\nu_{\text{OH}_2}$  **c)** cyclisches Trimer mit  $\nu_{\text{OH}_3}$  **d)** cyclisches Tetramer mit  $\nu_{\text{OH}_4}$  **e)** cyclisches Pentamer mit  $\nu_{\text{OH}_5}$  **f)** cyclisches Hexamer mit  $\nu_{\text{OH}_6}$  **g)** Benzol-Wasseroktamer mit  $S_4$ -Symmetrie als Benchmarksystem zur Validierung der theoretischen Befunde **h)** weiteres Benzol-Wasseroktamer (mit  $D_{2d}$ -Symmetrie) als Theorie-Benchmarksystem. Die beiden Strukturen in **g)** und **h)** unterscheiden sich durch die Orientierung der Wasserstoffe innerhalb des Würfels.

erste Beispiel in dieser Arbeit, indem eine Emulation der Lösungsmittelumgebung für die Wasser-Cluster vorgenommen wurde. Man erkennt über die gegenseitige Ausrichtung von Aromat und Wasser-Cluster in Abbildung 5.14 deutlich, wie ein freies Proton der Wassermoleküle als Donor mit den  $\pi$ -Elektronen des Aromaten wechselwirkt. Da diese Wechselwirkung stark von der gegenseitigen Ausrichtung zwischen Solvens und Solvent abhängt, ist eine Validierung der berechneten Wasser-Aromaten-Strukturen über die Korrelation mit bekannten Systemen notwendig. Die in Abbildung 5.14 in **g)** und **h)** dargestellten Würfel-Strukturen des Benzol-Wasser-Oktamers wurden als Benchmarksysteme zur Beschreibung der Wechselwirkungen der  $\pi$ -Elektronen mit dem Aromaten durchgeführt. Die Strukturen der Benchmarksysteme waren als Vertreter größerer Assoziante über die Literatur [169] zugänglich. Als zusätzliches Kriterium zur Beurteilung der Qualität der Ergebnisse aus den Berechnungen darf für die Va-

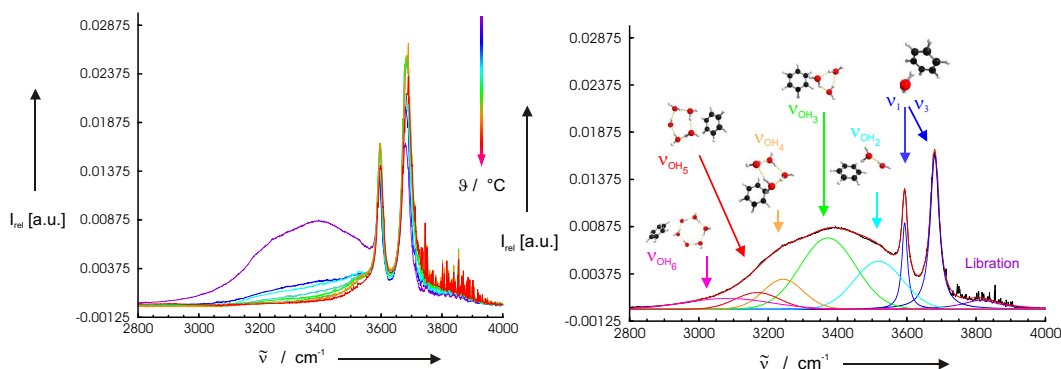
lidierung der Benchmarksysteme die Tatsache gewertet werden, daß sich die beiden Strukturen **g**) und **h**) in Abbildung 5.14 durch die Orientierung der Wasserstoffe innerhalb des Würfels in ihren Wechselwirkungen nur marginal unterscheiden. Sofern also die Strukturen der Wasser-Cluster [BW<sub>8</sub>(D<sub>2d</sub>)] und [BW<sub>8</sub>(S<sub>4</sub>)] für beide Konformere mit Hilfe von Theorie und Experiment mit gleicher Güte beschrieben werden können, sollten ähnliche Güte-Faktoren zwischen den Wasser-Oktameren und den hier relevanten kleineren Systemen für Strukturen mit vergleichbaren  $\pi$ -H-Wechselwirkungen und gleichwertige Solvens-Solvent-Ausrichtungen sprechen. Die Gütefaktoren wurden in Form einfacher Quotientenbildung der experimentellen und berechneten Schwingungsfrequenzen ermittelt. Einen Überblick über die so gewonnenen Faktoren incl. vertretbarer Abweichungen von maximal bis zu 5% geben die Tabellen C.1, C.2, C.3 und C.4 im Anhang (zu finden unter **Zusatzinformationen** ab Seite 209).

### 5.3.1 H<sub>2</sub>O in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

Der OH-Streckschwingungsbereich wurde für eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung zwischen 10°C und 60°C temperaturabhängig vermessen. Die für die Auflösung im Bereich der gebundenen Assoziate auftretende Störung durch die CH-Streckschwingungen wurde durch Verwendung des komplett deuterierten Lösungsmittels (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) umgangen. Auf Grund der starken Intensitätsänderungen im Bereich der wasserstoffbrücken-gebundenen Assoziate wurden die Spektren bis 30°C in 5°C-Schritten vermessen. Für höhere Temperaturen reichte eine Vermessung in 10°C-Schritten zur Beschreibung aus. Die quantenmechanischen Rechnungen wurden auf dem gleichen Niveau wie für das System Wasser/CCl<sub>4</sub> durchgeführt, was eine Vergleichbarkeit der Systeme untereinander ermöglicht. Auf die rechenintensiven Störungsrechnungen (MP2/6-311++G\*\*<sup>\*</sup>-Niveau) wurde jedoch verzichtet.

Wie in Abbildung 5.15 links zu sehen ist, weisen die Spektren im Bereich mit den höchsten Wellenzahlen eine deutliche Flanke für die Libration [146] sowie zwei scharfe Banden für die asymmetrische ( $\nu_3$ ) und symmetrische ( $\nu_1$ ) OH-Streckschwingung auf. Weiter rotverschoben zeigt sich der stark temperaturabhängige Bereich der H-Brücken-gebundenen Wasser-Cluster. Die gegenüber dem System H<sub>2</sub>O/CCl<sub>4</sub> deutlich ausgeprägtere Temperaturabhängigkeit der Spektren in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> führt zu einem rapiden Abfall der Intensitäten im Bereich der gebundenen Assoziate. Analogien im Strukturverhalten erlauben jedoch Rückschlüsse mit dem System H<sub>2</sub>O/CCl<sub>4</sub>, was eine Zerlegung der Spektren in definierte Subbanden und damit die Identifizierung kleiner Wasserassoziate ermöglicht.

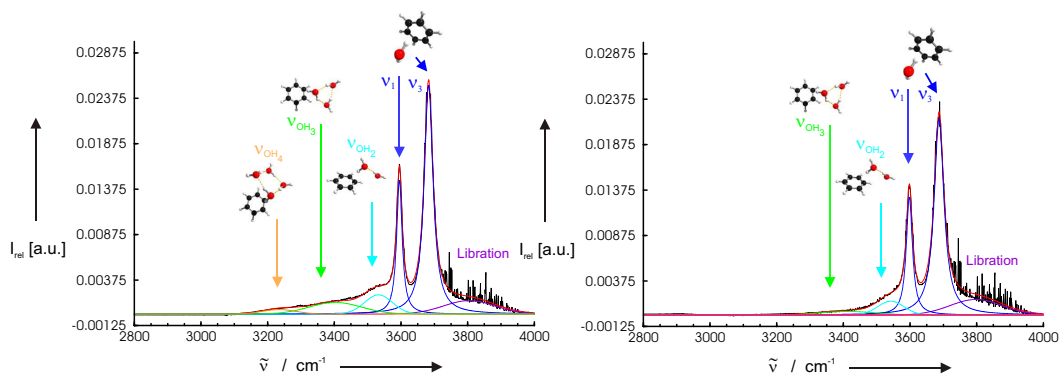
Die entfalteten Spektren für 10°C, 25°C und 60°C sind in den Abbildungen 5.15 und 5.16 dargestellt. Der OH-Streckschwingungsbereich wurde unter Verwendung von *acht* VOIGT-Profilen angepasst. Die *drei* VOIGT-Profile der asymmetrischen und symmetri-



**Abbildung 5.15:** links: FTIR-Spektren für den OH-Schwingungsbereich von H<sub>2</sub>O-Clustern in Benzol-D<sub>6</sub> in einem Temperaturintervall von 10°C bis 60°C. Die große Intensität bei tiefen Temperaturen im Bereich der rotverschobenen Banden zeigt die Bildung H-Brücken-gebundener Cluster an. Darüberhinaus sind im Spektrum die monomeren Beiträge für die Librationsmode [146] und für die asymmetrische ( $\nu_3$ ) bzw. symmetrische ( $\nu_1$ ) OH-Streckschwingung zu erkennen. rechts: Die Entfaltung des OH-Streckschwingungsspektrums erfolgte unter der Verwendung von *acht* VOIGT-Profilen. Die monomeren Beiträge für die Libration, die asymmetrische und symmetrische OH-Streckschwingung konnten durch *drei* VOIGT-Banden beschrieben werden. Die *fünf* rotverschobenen Profile wurden einem Dimer und Ringstrukturen vom Trimer bis zum Hexamer in Lösungsumgebung des Benzols zugeordnet (siehe hierzu auch Abbildung 5.17).

schen Streckschwingung und der Libration [146] zeigen die geringste Rotverschiebung. Die verbleibenden *fünf* VOIGT-Profile werden H-Brücken-gebundenen Assoziaten zugeordnet, deren Präsenz sich mit steigender Temperatur auf Grund der ausgeprägten Intensitätsabnahme entsprechend reduziert. Die Zuordnung ist Tabelle 5.8 zu entnehmen und erfolgt durch den Vergleich der gemessenen und berechneten Rotverschiebungen, wie er auch schon für das System H<sub>2</sub>O/CCl<sub>4</sub> durchgeführt wurde und in Abbildung 5.17 dargestellt ist. Wie in Tabelle 5.8 vermerkt ist, kann man so den Banden für die  $\nu_1$ - und die  $\nu_3$ -OH-Streckschwingungen einen Wert von 3594 cm<sup>-1</sup> bzw. 3681 cm<sup>-1</sup> zuordnen. Der Assoziationsshift der OH-Streckschwingungen zu Wellenzahlen, die eine Rotverschiebung von ungefähr 25 cm<sup>-1</sup> gegenüber H<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> (vgl. Tabellen 5.1 und 5.8) aufweisen, ist eine direkte Folge der Wechselwirkung der Wasserstoffbrücke mit den  $\pi$ -Elektronen des Aromaten. In Übereinstimmung dieser Deutung findet sich in der Literatur [163] eine Blauverschiebung für die  $\delta_{\text{HOH}}$ -Deformationsschwingung, die ein komplementäres Bild der Wasserstoffbrücke liefert, jedoch im Rahmen dieser Auswertung nicht berücksichtigt worden ist.

Die *fünf* rotverschobenen VOIGT-Profile in Abbildung 5.15 rechts wurden einem Dimer (3518 cm<sup>-1</sup>) und cyclischen Strukturen für das Trimer (3372 cm<sup>-1</sup>), Tetramer (3243 cm<sup>-1</sup>), Pentamer (3169 cm<sup>-1</sup>) und Hexamer (3083 cm<sup>-1</sup>) in Lösungsumgebung des Benzols zugeordnet. Auf Grund der starken Intensitätsabnahme im Bereich der H-Brücken-gebundenen Wasser-Cluster konnten für das 25°C- bzw. das 60°C-Spektrum in Abbildung 5.16 nur noch Ringstrukturen bis zum Tetramer oder Trimer aufgelöst



**Abbildung 5.16:** links: Das entfaltete Spektrum für H<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> bei 25°C weist gegenüber dem Spektrum für 10°C eine starke Abnahme der Intensitäten im Bereich der H-Brücken-gebundenen Wasser-Cluster auf, so daß nur noch Strukturen bis zum Ringtetramer aufgelöst werden können. rechts: Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bis auf 60°C dominieren die Monomerbeiträge das Spektrum. Zur Beschreibung des Spektrums sind nur noch fünf VOIGT-Banden ausreichend, die schwach gebundene Strukturen bis zum Trimer beschreiben.

werden. Wohingegen die Monomerbeiträge bei hohen Temperaturen das Spektrum dominieren.

**Tabelle 5.8:** OH-Streckschwingungen [cm<sup>-1</sup>] der (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Cluster aus dem Experiment (gelöst in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) und aus quantenmechanischen Rechnungen auf B3LYP/6-311++G\*\*-Niveau. Für das Dimer wurden die beiden intensivsten Beiträge in der Tabelle erfaßt.

Kr	H <sub>2</sub> O/C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> in		H <sub>2</sub> O (flüssig, bei RT) <sup>a</sup>				Zuordnung
	Ar	N <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> <sup>b</sup>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> <sup>c</sup>	B3LYP <sup>d</sup>		
3723.5 [147]	3734.3 [147]	3727.3 [147]	3681	3681–3687	3947	ν <sub>3</sub>	
3625.5 [147]	3638.0 [147]	3634.9 [147]	3594	3594–3598	3833	ν <sub>1</sub>	
			3518	3518–3542	3662	(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	
					3764		
			3372	3372–3413	3607	cycl.-(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	
			3243	3243–3244	3483	cycl.-(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	
			3169	3169–3177	3408	cycl.-(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	
			3083	3083–3083	3321	cycl.-(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	

<sup>a</sup>diese Arbeit, vgl. Spektren im Anhang B.16 ab Seite 159.

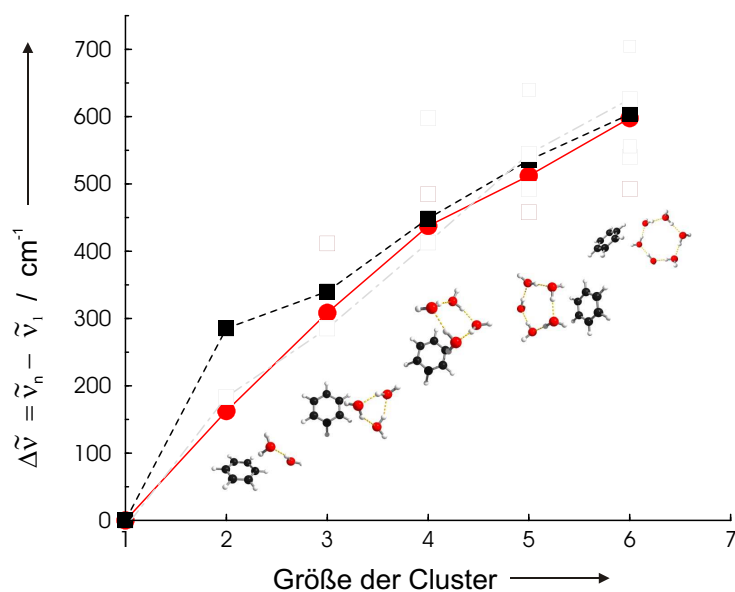
<sup>b</sup>simultane Anpassung an die Spektren für alle Temperaturen.

<sup>c</sup>getrennte Anpassung an die Spektren für jede Temperatur

<sup>d</sup>Da die Zuordnung in Abbildung 5.17 über die relativen Rotverschiebungen erfolgt, ist eine basis-satzabhängige Skalierung der Frequenzen nicht notwendig!

Der Vergleich für die Zuordnung der Clusterstrukturen in Abbildung 5.17 erfolgte –wie für das System Wasser / CCl<sub>4</sub> bekannt– über die Darstellung der berechneten und aus den Entfaltungen ermittelten Rotverschiebungen normiert auf die gemittelten Werte für das Monomer. Der Vergleich der Kurven von Abbildung 5.6 und 5.17 zeigt jedoch einige Besonderheiten, auf die im Folgenden näher eingegangen wird. Prinzipiell wird

deutlich, daß sich die Verläufe der Kurven von Theorie und Experiment sehr ähneln. Dies läßt vermuten, daß die explizite Berücksichtigung der Wechselwirkung mit dem  $\pi$ -Elektronensystem durch Wasser-Cluster in Benzolumgebung einen erheblichen Einfluß auf die Angleichung der Rotverschiebungen hat. Die Abwesenheit anharmonischer Beiträge in den Rechnungen, die im System Wasser/CCl<sub>4</sub> die Diskrepanz zwischen den Kurven von Theorie und Experiment erklärt hat, führt in diesem Fall somit entweder zu einer „Cancellation-of-Errors“ oder die Anharmonizitäten haben gegenüber der  $\pi$ -Elektronenwechselwirkung nur einen kleinen Einfluß. Für eine „Cancellation-of-Errors“ spricht hingegen die Tatsache, daß ZWIER *et al.* in ihrer Arbeit [162] zeigen konnten, daß die hier verwendete Elektronendichtefunktionaltheorie die Bindungsverhältnisse  $\pi$ -wasserstoffbrücken-gebundener Spezies systematisch überschätzt. Dies erklärt auch die Differenz zwischen Theorie und Experiment für das Dimer, da hier der Einfluß der Wechselwirkung mit den  $\pi$ -Elektronen normiert auf die Assoziatgröße [162] am stärksten ist.



**Abbildung 5.17:** Vergleich der entfalteten Banden aus den experimentellen Infrarotspektren mit Rotverschiebungen auf B3LYP/6-311++G\*\*-Niveau. Die Identifikation der Cluster erfolgte über einen Vergleich der Strukturen der berechneten Wasser-Cluster in Lösungsumgebung von C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> mit den gemessenen Rotverschiebungen (rot).  $\Delta\tilde{\nu}$  entspricht dabei dem Mittelwert der  $\nu_1$ - und  $\nu_3$ -OH-Streckschwingung.

Basierend auf den experimentellen Arbeiten von PRIBBLE [150] haben PRIBBLE und ZWIER eine Unterteilung der charakteristischen Absorptionen für „freie OH“, „single-donor OH“, „double-donor OH“ und „ $\pi$ -wasserstoffbrücken-gebundene OH“ vorgenommen, mit deren Hilfe sie eine modellhafte Zuordnung für Ringstrukturen bis zum Pentamer [162] in Lösung vornehmen konnten. Die Abbildung 5.17 unterstützt diese Ergebnisse, jedoch konnte eine Zuordnung für nicht cyclische Hexamere –wie sie

in [170] geschlußfolgert wurde– auf Grund der ermittelten Rotverschiebung nicht getroffen werden. Die geforderten „double-donor“-Elemente, wie sie beispielsweise in dem für Wasser/CCl<sub>4</sub> identifizierten Käfig-Hexamere zu finden sind, konnten sich wahrscheinlich nicht auf Grund der unterschiedlichen experimentellen Bedingungen ausbilden. Es gilt darüberhinaus zu bedenken, daß sich die Strukturen potentieller Wasser-Hexamere [137] nur unwesentlich in ihren Energien unterscheiden und ZWIER *et al.* für ihre Differenzierung auf Daten für isolierte Wasser-Cluster, die keine zusätzliche  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Wasser und Benzol aufweisen, zurückgegriffen haben. Dies und die stark abweichenden Werte für die Rotverschiebung, die auch Tabelle 5.9 zu entnehmen sind, sprechen für die hier zugeordneten cyclischen Wasser-Hexamere in Benzol-D<sub>6</sub>. Die Tabelle 5.9 gibt darüberhinaus einen Vergleich der OH-Streckschwingungen ( $\nu_{\text{OH}}$ ) und der relativen Rotverschiebungen ( $\Delta\nu_{\text{OH}}$ ) der über Abbildung 5.17 zugeordneten (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Benzol-D<sub>6</sub>-Cluster mit den Ergebnissen von ZWIER *et al.* [170] aus der Resonant-Ion-Dip-Infrared-Spectroscopy (RIDIS). Da die zugeordneten cyclischen Strukturen dem „single-donor OH“-Charakter entsprechen, findet in der Tabelle ein Vergleich untereinander ausschließlich über diese Werte statt. Die bereits erwähnten stark abweichenden Werte für die Rotverschiebungen des doppelt eingebundenen Hexamers (Double-Donor-OH) sind am Ende von Tabelle 5.9 aufgeführt. Die Zuordnung anhand der Werte ergibt weitestgehend ein konsistentes Bild. Dies gilt insbesondere auch für die Werte der Rotverschiebungen für die „single-donor OH“ Streckschwingungen des Hexamers. Lediglich der Vergleich mit den Werten für die Rotverschiebung des Tetramers aus dem RIDIS-Experiment weicht von der getroffenen Zuordnung stark ab.

Wie die quantenmechanischen Rechnungen für die Clusterstrukturen von Wasser in Gegenwart eines Aromaten zeigen, treten mehrere OH-Schwingungsbanden auf. Dies liegt darin begründet, daß die Strukturen verglichen mit ihren isolierten Vertretern durch die Wechselwirkung in Form der  $\pi$ -Wasserstoffbrücke in ihrer Symmetrie gestört werden. Abbildung 5.18 zeigt exemplarisch für die Strukturen des isolierten (H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>-Ringclusters (rote Kurve) und des vergleichbaren cyclischen (H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>-Clusters in Gegenwart von C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (schwarze Kurve) den Einfluß der gestörten Symmetrie auf das theoretische Spektrum. Man erkennt für beide Cluster deutlich, wie die Schwingungsmoden auf Grund der Ringanordnung in einem Intensitätsmaximum im Bereich der OH-Streckschwingungen zusammenfallen. Durch die zusätzliche  $\pi$ -OH-Wechselwirkung mit dem Aromaten wird die hohe Symmetrie des isolierten Ringclusters ein wenig gestört, so daß das Spektrum des cyclischen (H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>-Benzol-Clusters eine leichte Aufspaltung in Nebenmaxima erfährt. Das Maximum der Intensität im Zentrum des Spektrums bleibt hiervon jedoch weitestgehend unbeeinflusst. Die Abbildung 5.18 links zeigt die beiden Kurven für die Wasser-Pentamere bei einer frei gewählten Halbwertsbreite von 20 cm<sup>-1</sup>, die das reale Auflösungsvermögen der angewendeten Spektrenzerlegung gut

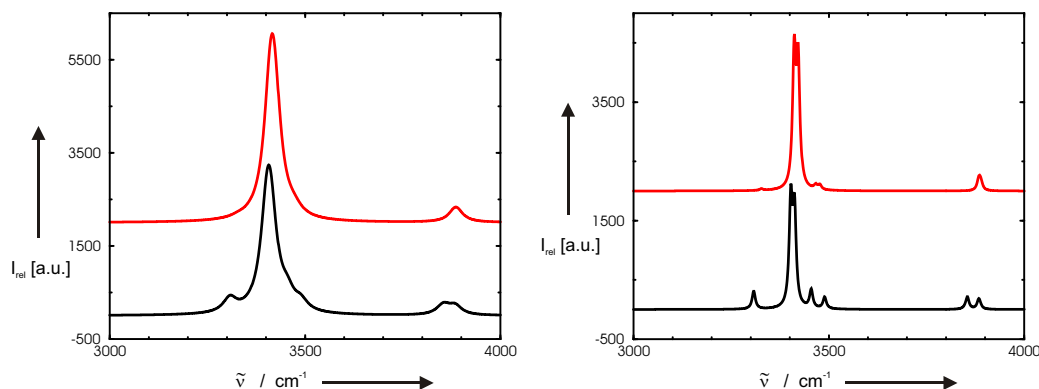
**Tabelle 5.9:** Vergleich der OH-Streckschwingungen ( $\nu_{\text{OH}}$ ) und der relativen Rotverschiebungen ( $\Delta\nu_{\text{OH}}$ ) in  $\text{cm}^{-1}$  der über Abbildung 5.17 zugeordneten  $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Benzol-D<sub>6</sub>-Cluster mit Ergebnissen aus Resonant-Ion-Dip-Infrared-Spectroscopy (RIDIS) Experimenten von ZWIER *et al.* [170].

<b>H<sub>2</sub>O</b>		<b>H<sub>2</sub>O</b>		Zuordnung
$\nu_{\text{OH}}$ in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> [170]	$\Delta\nu_{\text{OH}}$	$\nu_{\text{OH}}$ in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> <sup>a</sup>	$\Delta\nu_{\text{OH}}$	
3739	—	3681	—	$\nu_3$
3733				
3634	—	3594	—	$\nu_1$
3550	127	3518	120	Donor-(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
3423	254	3372	266	Single-Donor-(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>
3367	310	3243	395	Single-Donor-OH-(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
3223	450	3169	469	Single-Donor-OH-(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>
3185	492			
3210	467			Single-Donor-OH-(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>
		3083	555	Single-Donor-OH-(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>
3078	599			Single-Donor-OH-(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>
3453	224	—	—	Double-Donor-OH-(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>
3408	269	—	—	Double-Donor-OH-(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>

<sup>a</sup>siehe Tabelle 5.8.

widerspiegelt. Abbildung 5.18 rechts zeigt das Spektrum der cyclischen (H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>-Cluster bei einer gewählten Halbwertsbreite von 5  $\text{cm}^{-1}$ , welches die Aufspaltung der Spektren auf Grund der gestörten Symmetrie deutlicher aufzeigt. Aus Abbildung 5.18 wird somit deutlich, daß es sich bei der geringen Aufweitung der Spektren auf Grund der leicht gestörten Symmetrie um kleine Differenzen handelt, die im Rahmen des begrenzten Auflösungsvermögens einer Auswertung durch Zerlegung der IR-Spektren (bei RT) nicht berücksichtigt werden können. Prinzipiell wird an dieser Stelle jedoch versucht, der Aufspaltung im Spektrum Rechnung zu tragen, weshalb die Moden im Intensitätsmaximum der berechneten Ringcluster in Abbildung 5.17 über die schwarzen Symbole besonders deutlich hervortreten, während sich die weiteren Banden der OH-Schwingungen darüberhinaus gemäß ihrer schwächeren Intensitäten in entsprechenden Graustufen in der Abbildung 5.17 wiederfinden.

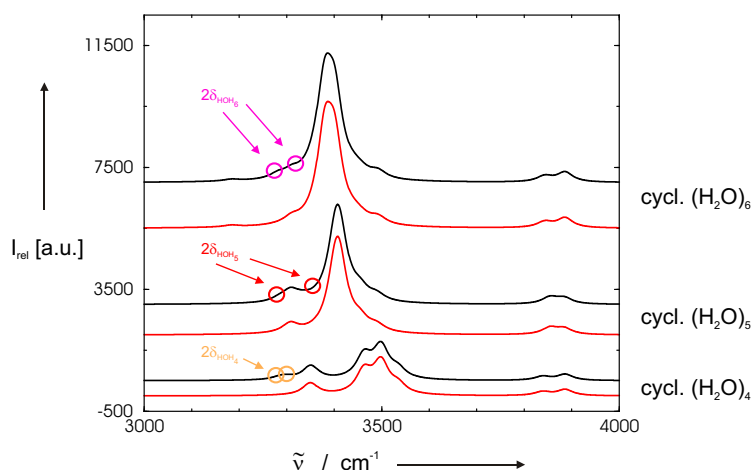
Die ungewöhnliche Zuordnung bei ZWIER *et al.* [170] für cyclische Tetramere mit einer deutlich zu geringen Rotverschiebung für die OH-Streckschwingungen in Tabelle 5.9 für das Tetramer beruhte unter anderem darauf, daß die Autoren den Einfluß auf das Spektrum durch die Störung in der Symmetrie auf Grund der  $\pi$ -Wasserstoffbrücke [171] überbewerten. Sie folgerten darüberhinaus, daß auf Grund der gestörten Symmetrie weniger stark rotverschobene Grundmoden für das cyclische Tetramer und Pentamer [170] in FERMI-Resonanz mit den Obertönen entsprechender Moden der Deformations-



**Abbildung 5.18:** Theoretisches Spektrum aus quantenmechanischen Rechnungen auf B3LYP/6-311++G\*\*-Niveau für den isolierten  $(\text{H}_2\text{O})_5$ -Ringcluster (rote Kurve) und für den vergleichbaren cyclischen  $(\text{H}_2\text{O})_5$ -Cluster in Gegenwart von  $\text{C}_6\text{D}_6$  (schwarze Kurve). Man erkennt für beide Cluster deutlich wie die Schwingungsmoden auf Grund der Ringanordnung in einem Intensitätsmaximum im Bereich der OH-Streckschwingungen zusammenfallen. Durch die zusätzliche  $\pi$ -OH-Wechselwirkung mit dem Aromaten wird die hohe Symmetrie des isolierten Ringclusters ein wenig gestört, so daß das Spektrum des cyclischen  $(\text{H}_2\text{O})_5$ -Benzol-Clusters eine leichte Aufspaltung in Nebenmaxima erfährt. Das Maximum der Intensität im Zentrum des Spektrums bleibt hiervon jedoch weitestgehend unbeeinflusst. Die [Abbildung 5.18 links](#) zeigt die beiden Kurven für die Wasser-Pentamere bei einer frei gewählten Halbwertsbreite von  $20 \text{ cm}^{-1}$ , die das reale Auflösungsvermögen der angewendeten Spektrenzerlegung gut widerspiegelt. [Abbildung 5.18 rechts](#) zeigt das Spektrum der cyclischen  $(\text{H}_2\text{O})_5$ -Cluster bei einer gewählten Halbwertsbreite von  $5 \text{ cm}^{-1}$ , welches die Aufspaltung der Spektren auf Grund der gestörten Symmetrie deutlicher aufzeigt.

schwingungen treten könnten.

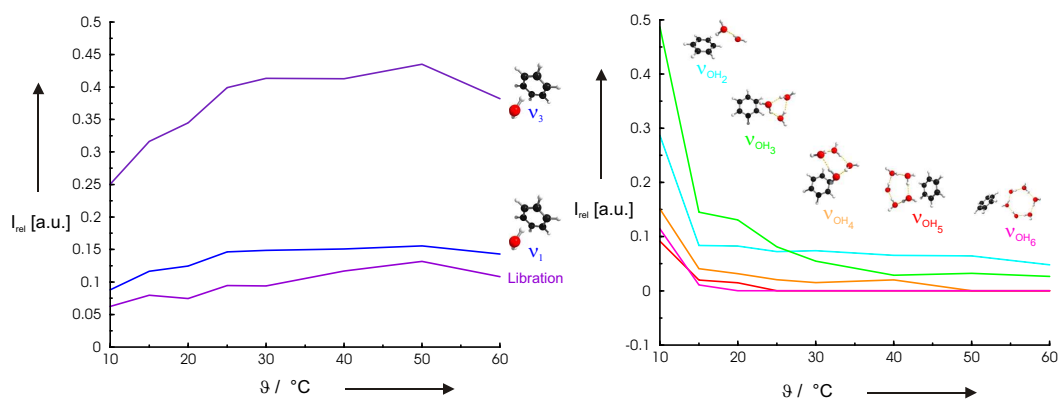
[Abbildung 5.19](#) zeigt den Vergleich der theoretischen Spektren der OH-Streckschwingungen für die Grundschiwungsmoden (rote Kurven) und für die Spektren unter Einbeziehung der Obertöne der Deformationsschwingungen (schwarze Kurven), dargestellt am Beispiel der cyclischen  $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Benzol-Cluster (für  $n =$  vier bis sechs). Die unteren beiden Kurven zeigen die unterschiedliche Gestalt der Spektren für das Tetramer, die mittleren Kurven den Einfluß auf das Pentamer und die oberen Spektren repräsentieren die Grund- und Obermoden für das Hexamer. Die Spektren wurden zwecks der Vergleichbarkeit untereinander auf die gleiche relative Intensität normiert. Für eine Einordnung bezüglich des Auflösungsvermögens durch Zerlegung des Schwingungsspektrums in Einzelbeiträge wurde für die Halbwertsbreite ein Wert von  $20 \text{ cm}^{-1}$  gewählt. Prinzipiell wird die Gestalt der Kurven auch unter Einbeziehung der Obertöne kaum verändert, obwohl die Obertöne zur optischen Unterstützung des Effektes ohne Abschwächung mit der Intensität der Grundtöne im Spektrum eingesetzt wurden. Weniger stark rotverschobene Beiträge, wie sie in [170] repräsentativ für die Identifikation der Tetra- und Pentamere herangezogen wurden, kann man in den Spektren nicht erkennen. Somit können die widersprüchlichen Ergebnisse aus [Tabelle 5.9](#) für die tetrameren und hexameren Cluster zweifelsfrei im Sinne der hier getroffenen Zuordnung interpretiert werden.



**Abbildung 5.19:** Vergleich der theoretischen Spektren der OH-Streckschwingungen für die Grundschwingungsmoden (rote Kurven) und für die Spektren unter Einbeziehung der Obertöne der Deformationsschwingungen (schwarze Kurven), dargestellt am Beispiel der cyclischen (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Benzol-Cluster (für n = vier bis sechs). Die unteren beiden Kurven zeigen die unterschiedliche Gestalt der Spektren für das Tetramer, die mittleren Kurven den Einfluß auf das Pentamer und die oberen Spektren repräsentieren die Grund- und Obermoden für das Hexamer. Die Spektren wurden zwecks der Vergleichbarkeit untereinander auf die gleiche relative Intensität normiert. Für eine Einordnung bezüglich des Auflösungsvermögens durch Zerlegung des Schwingungsspektrums in Einzelbeiträge wurde für die Halbwertsbreite ein Wert von 20 cm<sup>-1</sup> gewählt. Prinzipiell wird die Gestalt der Kurven auch unter Einbeziehung der Obertöne kaum verändert, obwohl die Obertöne zur optischen Unterstützung des Effektes ohne Abschwächung mit der Intensität der Grundtöne im Spektrum eingesetzt wurden. Zur besseren Veranschaulichung wurden die beiden intensivsten Obertöne der jeweiligen Clusterstrukturen farblich hervorgehoben. Weniger stark rotverschobene Beiträge, wie sie in [170] repräsentativ für die Identifikation der Tetra- und Pentamere herangezogen wurden, kann man in den Spektren nicht erkennen.

Die Temperaturabhängigkeit der integralen Intensitäten der OH-Streckschwingungen aus den Entfaltungsprozessen für H<sub>2</sub>O in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> zwischen 10°C und 60°C ist in Abbildung 5.20 dargestellt. Die Änderungen der monomeren Beiträge sind links zu erkennen, während rechts das Verhalten der H-Brücken-gebundenen Assoziante gezeigt wird.

In Abbildung 5.20 links nehmen die Intensitäten der monomeren Beiträge für die Libration, die symmetrische ( $\nu_1$ ) und die asymmetrische ( $\nu_3$ ) OH-Streckschwingung mit steigender Temperatur signifikant zu; in Abbildung 5.20 rechts kann man jedoch eine deutliche Abnahme der Intensitäten der OH-Streckschwingungen für die Oligomere bei Temperaturerhöhung beobachten. Wie der Verlauf von Abbildung 5.20 rechts zeigt, sind die größeren Ringstrukturen ab dem Tetramer gegenüber thermischer Anregung über die Raumtemperatur hinaus sehr instabil, während Dimer und Trimer auch noch bei höheren Temperaturen in Lösung vorliegen. Der ausgeprägte Abfall der Intensitäten für die wasserstoffbrücken-gebundenen Cluster rührt offensichtlich daher, daß die gebundenen Spezies einen beschleunigten Zerfall bis zum Monomer erfahren. Die Stabilisierung der Assoziante über die Wechselwirkung der Wasserstoffatome mit den  $\pi$ -Elektronen des Lösungsmittels ist hierfür scheinbar nicht ausreichend groß. Wie ZWIER



**Abbildung 5.20:** links: Temperaturabhängigkeit der integralen Intensitäten der monomeren Beiträge der OH-Streckschwingung aus den Entfaltungsprozessen für H<sub>2</sub>O in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> zwischen 10°C und 60°C. Die Intensitäten für die Libration, die symmetrische ( $\nu_1$ ) und asymmetrische ( $\nu_3$ ) OH-Streckschwingung nehmen mit steigender Temperatur signifikant zu. rechts: Die integralen Intensitäten der OH-Streckschwingungen der Oligomere nehmen bei Temperaturerhöhung deutlich ab. Wie der Verlauf zeigt, sind die Ringstrukturen ab dem Tetramer gegenüber thermischer Anregung über Raumtemperatur hinaus sehr instabil, während Dimer und Trimer auch noch für höhere Temperaturen in Lösung present sind.

*et al.* in [162] bereits ausgeführt haben, wird die Bindungsenergie um den Beitrag der Wechselwirkung mit den  $\pi$ -Elektronen erheblich überschätzt, da die Benzol-Wasser-Bindungsenergie deutlich schwächer als die Wasser-Wasser-Bindungsenergie ausfällt. In [172–176] wird für diesen Beitrag aus MP2-Rechnungen ein Wert von  $-4.7 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  vorhergesagt. Der in Tabelle 5.10 ermittelte Wert für das vergleichbare Dimer auf B3LYP/6-311++G\*\*-Niveau, für das darüberhinaus eine Korrektur der Nullpunktschwingungsenergien durchgeführt wurde, kommt dem Beitrag aus MP2-Rechnungen mit umgerechnet  $-4.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  ausreichend nah, sofern man hier bedenkt, daß sich der Wert für die Bindungsenergie abweichend von den Rechnungen in der Literatur auf ein System in Gegenwart eines volldeuterten Aromaten bezieht. Neben dem Wert für das Dimer sind in Tabelle 5.10 die BSSE-korrigierten Bindungsenergien ( $\Delta E [(\text{H}_2\text{O})_n]$ ) der isolierten Wasser-(Cluster)<sub>n</sub> im Vergleich zu den Cluster-Strukturen in Gegenwart der Lösungsumgebung ( $\Delta E_{\text{in C}_6\text{D}_6} [(\text{H}_2\text{O})_n]$ ) dargestellt. Dort findet man im oberen Teil der Tabelle die Gesamtbeiträge der Bindungsenergien und im unteren Teil die Bindungsenergien pro Molekül, die für die isolierten und  $\pi$ -wasserstoffbrücken-gebundenen Assoziante in Abbildung 5.21 links gegen die Größe der Cluster aufgetragen wurden. Die relativen Unterschiede der Bindungsenergien pro Molekül ( $\Delta_{\text{rel}}E / n$ ) in Abbildung 5.21 rechts ergeben sich hierfür als Differenz der Strukturen unter Einfluß des Lösungsmittels gegenüber den isolierten Wasser-Clustern. Als Werte für die Abzisse wurden in Abbildung 5.21 ausschließlich cyclische Clusterstrukturen verwendet. Die eingesetzten Energien haben abweichend von Tabelle 5.21 positive Werte, da zur besseren Illustration die jeweiligen Energien mit einem negativen Vorzeichen versehen wurden.

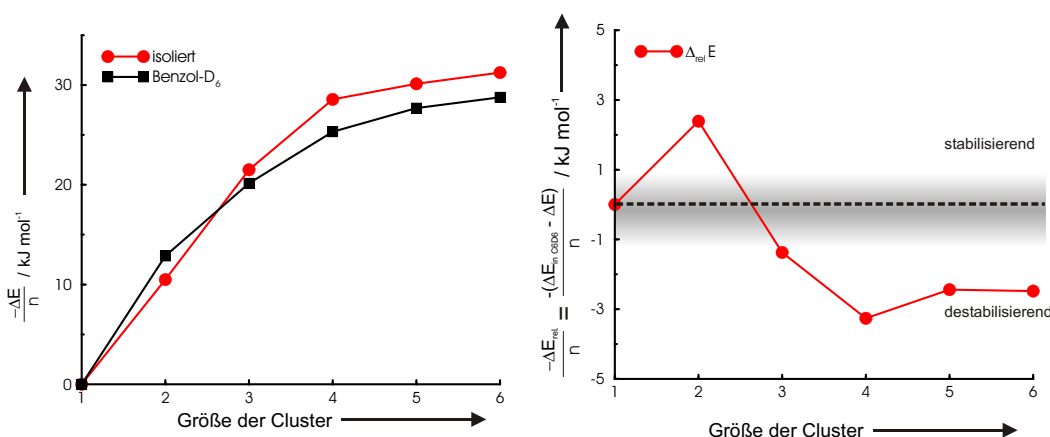
**Tabelle 5.10:** BSSE-korrigierte Bindungsenergien ( $\Delta E$  [(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]) der isolierten Wasser-(Cluster)<sub>n</sub>, der Cluster-Strukturen unter Einfluß des Lösungsmittels ( $\Delta E$  in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> [(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]) und deren relative Unterschiede  $\Delta_{\text{rel}}E$  in kJ·mol<sup>-1</sup>. Im oberen Teil der Tabelle sind die Gesamtenergien und im unteren Teil die Bindungsenergien pro Molekül dargestellt. Die Berechnung der jeweiligen Strukturen der Wasser-(Cluster)<sub>n</sub> wurden auf B3LYP/6-311++G\*\*<sup>\*</sup>-Niveau durchgeführt.

Cluster	$\Delta E$ [(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta E$ in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> [(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta_{\text{rel}}E$ [ $\Delta E$ in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> - $\Delta E$ ] [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-20.96	-25.73	-4.77
cycl.-(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	-64.56	-60.45	+4.11
cycl.-(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	-114.32	-101.27	+13.05
cycl.-(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	-150.65	-138.44	+12.21
cycl.-(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	-187.56	-172.70	+14.87
Käfig-(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	-182.64		
D <sub>2d</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub>		-322.51	
S <sub>4</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub>		-316.22	

Cluster	$\Delta E$ [(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] / n [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta E$ in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> [(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] / n [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta_{\text{rel}}E$ [ $\Delta E$ in C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> - $\Delta E$ ] / n [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	-10.48	-12.87	-2.39
cycl.-(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	-21.52	-20.15	+1.37
cycl.-(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	-28.58	-25.32	+3.26
cycl.-(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	-30.13	-27.69	+2.44
cycl.-(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	-31.26	-28.78	+2.48
Käfig-(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	-30.44		
D <sub>2d</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub>		-40.31	
S <sub>4</sub> -(H <sub>2</sub> O) <sub>8</sub>		-39.53	

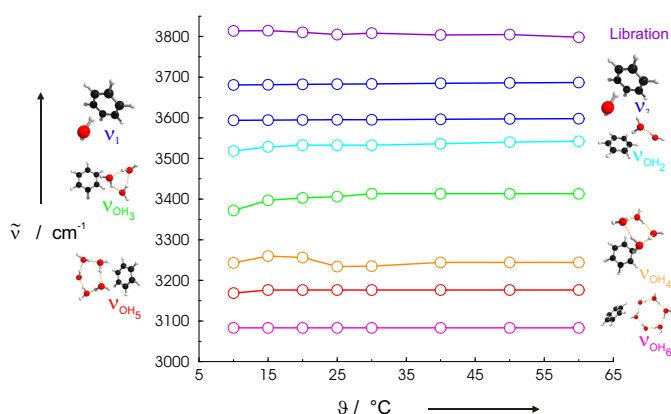
Für Spezies bis zum Dimer zeigen die Werte für  $\Delta E$  in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> [(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>] einen stabilisierenden Einfluß auf die Strukturen, d.h. bis zur Größe dieser Assoziante übt die zusätzliche Wechselwirkung der Cluster mit den  $\pi$ -Elektronen des Aromaten einen dominierenden Einfluß gegenüber dem Zugewinn an Bindungsenergie durch Kooperativität aus. Für größere Cluster ab dem Tetramer haben die isolierten Wasserstrukturen bessere Bindungsenergien. Dies steht im Einklang mit den Erfahrungen, die für die Temperaturabhängigkeiten der integralen Intensitäten in Abbildung 5.20 rechts gemacht wurden. Dort wurde für gebundene Strukturen, die die Assoziatgröße des Dimers überschreiten, ein rapider Abfall der Intensitäten beobachtet, der durch einen beschleunigten Zerfall bis zum Monomer beschrieben wurde. Wie Abbildung 5.21 zeigt, korrespondiert der rapide Abfall mit einer Destabilisierung durch die zusätzliche Wechselwirkung der Cluster mit den  $\pi$ -Elektronen des Aromaten für größere Strukturen.



**Abbildung 5.21: links:** Vergleich der unterschiedlichen Verläufe der Bindungsenergien pro Molekül von isolierten Wasser-Clustern ( $\Delta E$   $[(\text{H}_2\text{O})_n]$ , rote Punkte) mit Cluster-Strukturen in Gegenwart von Benzol-D<sub>6</sub> ( $\Delta E$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$   $[(\text{H}_2\text{O})_n]$ , schwarze Quadrate). **rechts:** Die relativen Unterschiede der Bindungsenergien pro Molekül wurden in Abhängigkeit der Größe der Assoziante aufgetragen. Die Bindungsenergien  $\Delta_{\text{rel}} E$  ergeben sich als Differenz der Strukturen unter Einfluß des Lösungsmittels gegenüber den isolierten Wasser-Clustern. **Hinweis für beide Abbildungen:** Als Werte für die Abzisse wurden ausschließlich cyclische Clusterstrukturen verwendet. Die eingesetzten Energien haben abweichend von Tabelle 5.21 positive Werte, da zur besseren Illustration die jeweiligen Energien mit einem negativen Vorzeichen versehen wurden. Für Assoziante bis zum Dimer zeigen die Werte für  $\Delta E$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$   $[(\text{H}_2\text{O})_n]$  einen stabilisierenden Einfluß auf die Strukturen. Für die größeren Cluster ab dem Tetramer haben die isolierten Wasserstrukturen bessere Bindungsenergien.

Am Beispiel des starken temperaturabhängigen Intensitätsabfalls des cyclischen Trimers zeigt sich auch hier der für Wasser-Cluster in Tetrachlormethan beschriebene Nachteil in Enthalpie und Entropie für verzerrte Geometrien mit deutlich gewinkelten Wasserstoffbrücken [141, 142]. Für das aromatische Lösungsmittel ergibt sich somit eine vergleichbare Hinderung für die Drehbewegung im verzerrten Trimer gegenüber größeren Ringclustern, so daß die Benachteiligung in der Entropie zu höheren Schwingungsfrequenzen für das System führt [72, 143].

In Abbildung 5.22 ist der Verlauf der Rotverschiebungen der OH-Schwingungsbanden als Funktion der Temperatur dargestellt. Wie für das vorherige System bereits bekannt, liefert die Temperaturabhängigkeit der jeweiligen Frequenzlagen der H-Brücken-gebundenen Cluster Informationen über die Stabilität der innermolekularen Bindungsverhältnisse. Während die Frequenzen der Monomerbeiträge nahezu konstant bleiben, werden die Frequenzen der Clusterbanden für das Dimer und Trimer bei Abnahme der Temperatur weiter rotverschoben. Eine Abkühlung führt für die kleinen Strukturen zu stabileren Clustern mit stärkeren Wasserstoffbrücken, die auf Grund der größeren Kraftkonstanten eine Rotverschiebung erfahren. Eigentlich sollte man in der Auftragung auch eine Abnahme der Temperaturabhängigkeit der Rotverschiebungen mit zunehmender Clustergröße erkennen. Die rapide Abnahme der Intensitäten im Spektrum führte jedoch dazu, daß die Frequenzen der VOIGT-Profile bei den Entfaltungen ober-



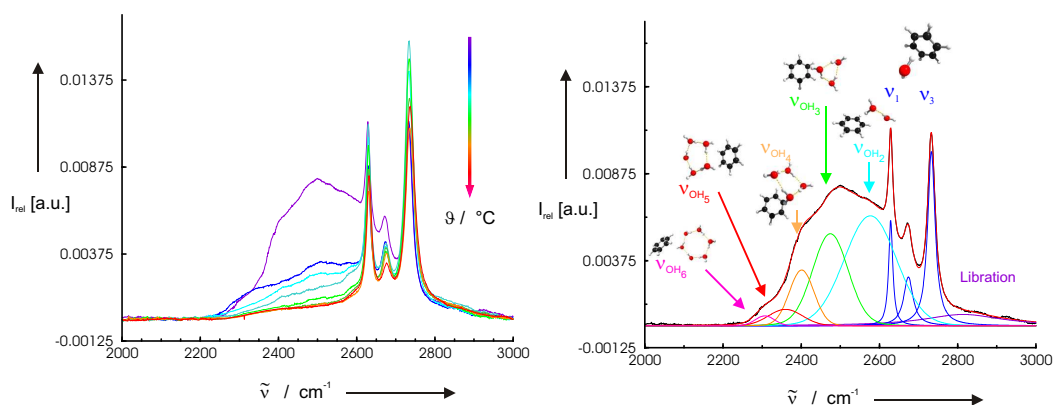
**Abbildung 5.22:** Rotverschiebungen der OH-Schwingungsbanden als Funktion der Temperatur: Während die Frequenzen der Monomerbeiträge nahezu konstant bleiben, werden die Frequenzen der Clusterbanden für das Dimer und Trimer bei Abnahme der Temperatur weiter rotverschoben. Die größeren Ringstrukturen ab dem Tetramer wurden für Temperaturen  $\geq$  RT in der Entfaltung unter Berücksichtigung der integralen Intensitäten (vgl. Abbildung 5.20) auf einen konstanten Wert gesetzt.

halb von Raumtemperatur im Bereich der Rotverschiebungen für Ringstrukturen ab dem Tetramer auf einen konstanten Wert gesetzt werden mußten. Wie man unter Einbeziehung der Werte für die integralen Intensitäten oberhalb von 25°C in Abbildung 5.20 rechts erkennt, fand in diesem Bereich kaum Absorption im Spektrum statt, die man für die Identifikation der Cluster hätte nutzen können. Der Einfluß von Clustern mit einer freien OH-Gruppe auf die Form und Frequenz der Monomerbande wurde bereits für das System Wasser/CCl<sub>4</sub> diskutiert. Auch hier spricht die ungünstige Statistik der Clusterstrukturen mit freier OH-Gruppe gegenüber dem dominanten Monomer für einen vernachlässigbaren Effekt.

Wie für das System Wasser/CCl<sub>4</sub> bereits bekannt, können über die Auswertung der integralen Intensitäten Informationen über die Dynamik der Bildungsprozesse von Wasser-Clustern in Benzol gewonnen werden. Wie in Abbildung 5.20 zu erkennen, ist bei der höchsten Temperatur (60°C) das Monomer die dominierende Spezies. Unter Berücksichtigung der Intensitätsverhältnisse der für dieses System gefundenen Ringcluster gegenüber dem H-Brücken-ungebundenen Monomer (bis zu 100fach intensiver, siehe hierzu auch die Diskussion bei H<sub>2</sub>O/CCl<sub>4</sub>) sind die gebundenen Assoziante auch hier nur in Spuren vertreten. In Abbildung 5.20 kann man zudem erkennen, daß die Intensität im Bereich der höheren Cluster beim Abkühlen zunimmt. Die Bildung der Cluster wird daher wahrscheinlich über Dimere und Monomere erfolgen, die sich zu einem cyclischen Trimer vereinigen. Durch Insertion eines weiteren Monomers in die Ringstruktur bildet sich entsprechend das Tetramer. Dies geschieht ebenso für die größeren Assoziante, so daß abweichend von den Vermutungen in der Literatur [162] auch Ringcluster bis einschließlich des Hexamers gebildet werden.

5.3.2 D<sub>2</sub>O in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

Ein Wechsel der clusterbildenden Spezies von H<sub>2</sub>O zu D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> wirkt analog zum bereits diskutierten System Wasser/CCl<sub>4</sub> die grundlegenden Fragen bzgl. der Struktur, Stabilität und Bildungsprozessen in Lösung durch Isotopensubstitution auf. Sofern, wie für die Wasserassoziate in Tetrachlormethan bereits geklärt, die Bildung der Cluster unabhängig von der Substitution der Isotope zu den gleichen Strukturen führt, gilt es zudem die Fragen zu klären, ob sich mit Hilfe der Auswertung der Infrarot-Intensitäten Rückschlüsse über die Stärke der Wasserstoffbrücke für die protonierten und deuterierten Strukturen erzielen lassen? Die Clusterstrukturen wurden für die quantenmechanischen Rechnungen ebenfalls auf B3LYP/6-311++G\*\*<sup>\*</sup>-Niveau durchgeführt und eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung von D<sub>2</sub>O im voll deuterierten Lösungsmittel (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) temperaturabhängig im Infrarotspektrometer vermessen. Die Spektren wurden in einem Temperaturintervall von 10°C bis 60°C mit den gleichen Schrittweiten (5°C-Schritte bis 30°C, darüberhinaus 10°C-Schritte) wie das protonierte System vermessen.

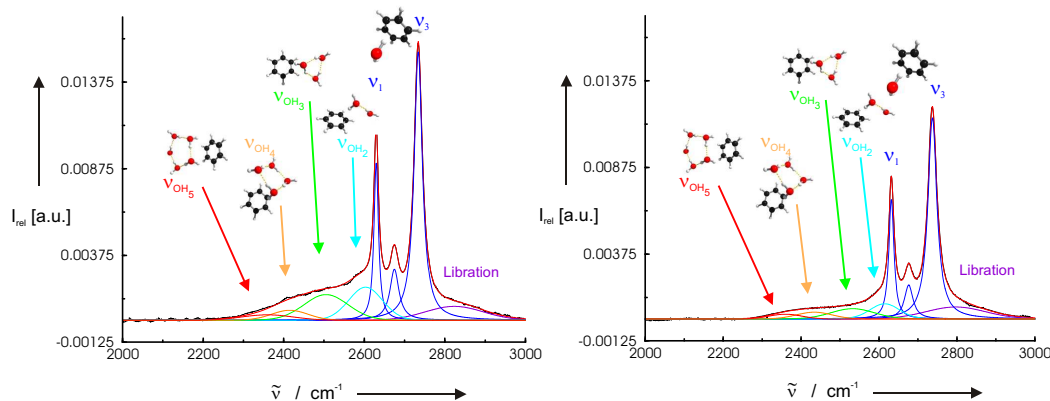


**Abbildung 5.23: links:** Temperaturabhängigkeit der  $\nu_{OD}$ -Streckschwingungen von D<sub>2</sub>O-Clustern in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> zwischen 10°C und 60°C. Im rotverschobenen Bereich zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Intensität mit steigender Temperatur für die D-Brücken-gebundenen Cluster, während die Monomerbeiträge für die Libration [146], die asymmetrische und symmetrische OD-Streckschwingung bei hohen Temperaturen dominieren. **rechts:** Das entfaltete Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei 10°C wurde unter Verwendung von *neun* VOIGT-Profilen angepasst. Die drei energiereichsten Banden werden in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den H<sub>2</sub>O-Experimenten einem Librationsbeitrag, der  $\nu_1$  und der  $\nu_3$  zugeordnet. Zusätzlich taucht ein Beitrag für die entkoppelte OD-Streckschwingung für HDO wie er auch bei den Messungen in CCl<sub>4</sub> beobachtet wurde und auf Grund der nicht vollständigen Deuterierung der Probe im Spektrum berücksichtigt werden muß. Die *fünf* rotverschobenen Banden repräsentieren ein Dimer und D-Brücken-gebundene Ringstrukturen vom Trimer bis zum Hexamer (siehe hierzu auch Abbildung 5.25).

Für dieses Temperaturintervall ergibt sich ein Profil für den OD-Streckschwingungsbereich wie es in Abbildung 5.23 rechts zu sehen ist. Die Spektren lassen sich in der gleichen charakteristischen Weise wie für das protonierte System beschreiben:

Der Bereich mit den höchsten Wellenzahlen wird von den monomeren Moden dominiert. Man erkennt die Flanke für die Libration [146] sowie die scharfen Banden für die asymmetrische OD-Streckschwingung bei  $2734\text{ cm}^{-1}$  und die symmetrische OD-Streckschwingung bei  $2630\text{ cm}^{-1}$ . Zwischen der  $\nu_3$  und  $\nu_1$  taucht zudem der aus dem System  $\text{D}_2\text{O}/\text{CCl}_4$  bekannte Beitrag für die entkoppelte OD-Streckschwingung von HDO auf. Wie ein Blick auf die entfalteten Spektren im Anhang (siehe hierzu Abbildungen B.23 bis B.26 ab Seite 163) zeigt, befindet sich die Bande der HDO-Schwingung immer exakt zwischen  $\nu_3$  und  $\nu_1$ , was ihren entkoppelten Charakter unterstreicht. Die Absorption im Spektrum für die HDO-Bande wird auch für das System  $\text{D}_2\text{O}/\text{C}_6\text{D}_6$  durch den restlichen Protonengehalt verursacht. Im weiter rotverschobenen Bereich, der D-Brücken-gebundenen Clustern zugeordnet werden kann, zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Intensität mit steigender Temperatur. Auffällig für das IR-Spektrum bei  $0^\circ\text{C}$  in Abbildung 5.23 rechts ist im stark rotverschobenen Bereich das Auftreten einer eindeutigen Schulter. Wie im nächsten Abschnitt bzgl. einer alternativen Beschreibung des Spektrums in Form einer Deutung durch Tröpfchenbildung deutlich werden wird, ist die Anwesenheit dieses strukturierten Bereichs von entscheidender Bedeutung.

Die Entfaltungen der Spektren der OD-Streckschwingungen für  $\text{D}_2\text{O}$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  konnten



**Abbildung 5.24: links:** Die Entfaltung des IR-Spektrums für  $\text{D}_2\text{O}$  in Benzol-D<sub>6</sub> bei  $25^\circ\text{C}$  erfordert nur noch *acht* VOIGT-Profile. Gegenüber dem protonierten Spektrum deuten jedoch eine höhere Intensität im Bereich der D-Brücken-gebundenen Cluster und eine Zuordnung der Strukturen bis zum Pentamer auf eine stärkere Wasserstoffbrücke hin. **rechts:** Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bis auf  $60^\circ\text{C}$  dominieren zwar die Monomerbeiträge das Spektrum, darüberhinaus gibt es jedoch noch Absorption für die D-Brücken-gebundenen Cluster bis in den Bereich der Rotverschiebung für die Struktur des Ringpentamers.

unter Verwendung von *neun* VOIGT-Profilen durchgeführt werden und sind für  $10^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$  in den Abbildungen 5.23 und 5.31 exemplarisch dargestellt. Die weiteren Spektren und Entfaltungen dieses Systems finden sich im Anhang ab Seite 163. Wie bereits vorweggenommen, können die vier energiereichsten Banden der Libration, der asymmetrischen und symmetrischen OD-Streckschwingung sowie der entkoppelten HDO-Mode zugeordnet werden. Die weiteren *fünf* VOIGT-Profile repräsentieren Ban-

den für D-Brücken-gebundene Wasser-Cluster.

Die Zuordnung der Banden und der Clusterstrukturen erfolgt über den Vergleich der gemessenen und berechneten Rotverschiebungen wie er in Abbildung 5.25 dargestellt ist. In Form von Datenpaaren sind die Ergebnisse aus Abbildung 5.25 auch Tabelle 5.11 zu entnehmen. Demnach ergeben sich für D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> folgende Assoziate in Lösung: Ein D-Brücken-gebundenes Dimer kann bei 2589 cm<sup>-1</sup> identifiziert werden und cyclische Ringcluster können für das Trimer (2480 cm<sup>-1</sup>), das Tetramer (2403 cm<sup>-1</sup>), das Pentamer (2360 cm<sup>-1</sup>) und das Hexamer (2307 cm<sup>-1</sup>) zugeordnet werden. In Abbildung 5.31 führt die Erhöhung der Temperatur dazu, daß die Abnahme der Intensität im Bereich der D-Brücken-gebundenen Cluster nur noch eine Entfaltung bis zur Struktur des Ring-Pentamers bei 60°C zuläßt. Der für das protonierte System beobachtete Assoziationsshift der Monomerbanden ( $\nu_1$  und  $\nu_3$ ) auf Grund der Wechselwirkungen mit den  $\pi$ -Elektronen des Lösungsmittels ist auch für das deuterierte System zu beobachten. Jedoch zeigt sich der Effekt mit einer Verschiebung von ca. 15–20 cm<sup>-1</sup> weniger ausgeprägt (vergleiche hierzu auch Werte für  $\nu_1$  und  $\nu_3$  in den Tabellen 5.4 und 5.11). Gewichtet man diesen Wert andererseits mit dem für das System D<sub>2</sub>O/CCl<sub>4</sub> bekannten Faktor von 1.374 für die unterschiedlichen reduzierten Massen, verschwinden die Unterschiede in den Verschiebungen. Die Substitution der Isotope hat folglich keinen Einfluß auf die Wechselwirkungen mit den  $\pi$ -Elektronen des Lösungsmittels.

**Tabelle 5.11:** OD-Streckschwingungen [cm<sup>-1</sup>] der (D<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Cluster aus dem Experiment (gelöst in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) und aus quantenmechanischen Rechnungen auf B3LYP/6-311++G\*\*<sup>a</sup>-Niveau. Für das Dimer wurden die beiden intensivsten Beiträge in der Tabelle erfasst.

Kr	D <sub>2</sub> O/C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> in		D <sub>2</sub> O (flüssig, bei RT) <sup>a</sup>			Zuordnung
	Ar	N <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> <sup>b</sup>	C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> <sup>c</sup>	B3LYP <sup>d</sup>	
2763.6 [147]	2771.1 [147]	2765.9 [147]	2734	2733–2737	2857	$\nu_3$
2650.6 [147]	2657.7 [147]	2655.4 [147]	2630	2629–2632	2738	$\nu_1$
			2589	2577–2615	2652	(D <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>
					2717	
			2480	2475–2532	2615	cycl.-(D <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>
			2403	2401–2434	2528	cycl.-(D <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
			2360	2560–2560	2476	cycl.-(D <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>
			2307	2307–2307	2458	cycl.-(D <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>

<sup>a</sup>diese Arbeit, vgl. Spektren im Anhang B.23 ab Seite 163.

<sup>b</sup>simultane Anpassung an die Spektren für alle Temperaturen.

<sup>c</sup>getrennte Anpassung an die Spektren für jede Temperatur.

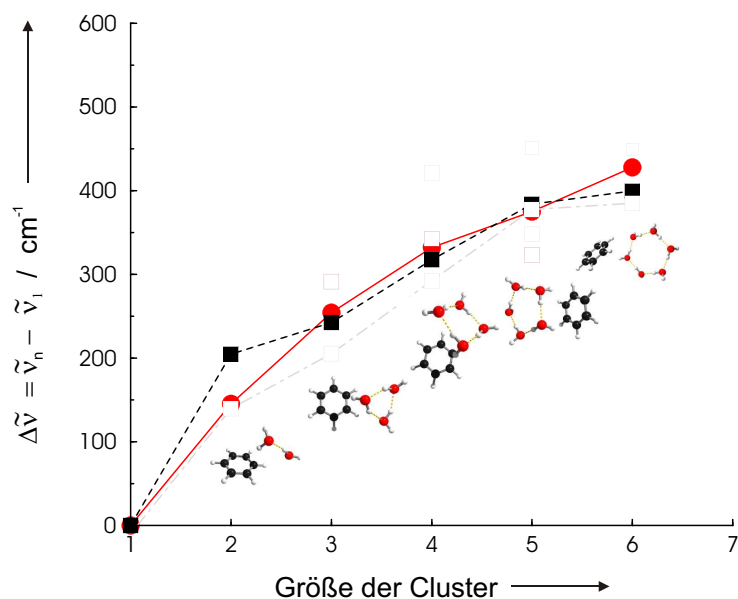
<sup>d</sup>Da die Zuordnung in Abbildung 5.25 über die relativen Rotverschiebungen erfolgt, ist eine basis-satzabhängige Skalierung der Frequenzen nicht notwendig!

Auch in Abbildung 5.25 erfolgt eine Annäherung der Kurven von Theorie und Experiment. Wie bereits für das protonierte System ausführlich diskutiert, führt eine „Cancellation-of-Errors“ auf Grund der Überschätzung der Bindungsverhältnisse  $\pi$ -wasserstoffbrücken-gebundener Spezies auf der einen Seite und der Abwesenheit anharmonischer Beiträge auf der anderen Seite zu sehr ähnlichen Verläufen der Kurven für die höheren Ringstrukturen bzw. zu einer Aufspaltung von Theorie und Experiment im Fall des Dimers. Die Zuordnung der D-Brücken-gebundenen Cluster in Benzol-D<sub>6</sub> führt mit Hilfe von Abbildung 5.25 zur Identifizierung von Ringstrukturen bis zum Hexamer. Es ergeben sich somit die gleichen Strukturen wie für das protonierte System. Die Abweichung der Ringstruktur des Hexamers von den „double-donor“-Elementen [162] wurde bereits für H<sub>2</sub>O/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> erörtert. Die charakteristischen Quotienten der Isotopenfrequenzen wurden exemplarisch bereits im Rahmen des unterschiedlichen Assoziationsshifts des Monomers erwähnt. In Tabelle 5.12 finden sich darüberhinaus auch die Werte für die Quotienten der größeren Assoziat. Gravierende Abweichungen der isotopenspezifischen Verhältnisse vom Idealwert von 1.374 können –wie für das System Wasser/CCl<sub>4</sub> bereits erörtert– als Hinweis für unterschiedliche Bildungsmechanismen für die protonierten und deuterierten Cluster in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> gewertet werden. Die gute Übereinstimmung der Werte für die Quotienten der OH- und OD-Streckschwingungen aus Theorie und Experiment spricht jedoch für eine Bildung der H<sub>2</sub>O- und D<sub>2</sub>O-Cluster in Benzol-D<sub>6</sub> auf ähnlichem Wege. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen für das System Wasser/CCl<sub>4</sub>, für das die Bildung von Wasser-Clustern unter Verwendung sehr ähnlicher Strukturen<sup>2</sup> diskutiert wurde. Die systematische Überschätzung der  $\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$  Quotienten durch die Theorie ist auch hier der Rechnung in harmonischer Näherung geschuldet.

**Tabelle 5.12:** Übersicht über die OH- und OD-Streckschwingungen [cm<sup>-1</sup>] der (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Cluster und der (D<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Cluster aus dem Experiment und aus quantenmechanischen Rechnungen auf B3LYP/6-311++G\*\*-Niveau zur Ermittlung der isotopenspezifischen Quotienten von  $\nu_{\text{OH}}$  und  $\nu_{\text{OD}}$ .

Zuordnung	H <sub>2</sub> O		D <sub>2</sub> O		$\nu_{\text{OH}}/\nu_{\text{OD}}$	
	Experiment	Theorie	Experiment	Theorie	Experiment	Theorie
$\nu_3$	3681	3947	2734	2857	1.346	1.382
$\nu_1$	3594	3833	2630	2738	1.366	1.399
Dimer	3518	3662	2589	2652	1.359	1.381
cycl.-Trimer	3372	3607	2480	2615	1.360	1.380
cycl.-Tetramer	3243	3483	2403	2528	1.350	1.378
cycl.-Pentamer	3169	3408	2360	2476	1.343	1.376
cycl.-Hexamer	3083	3321	2307	2458	1.336	1.351

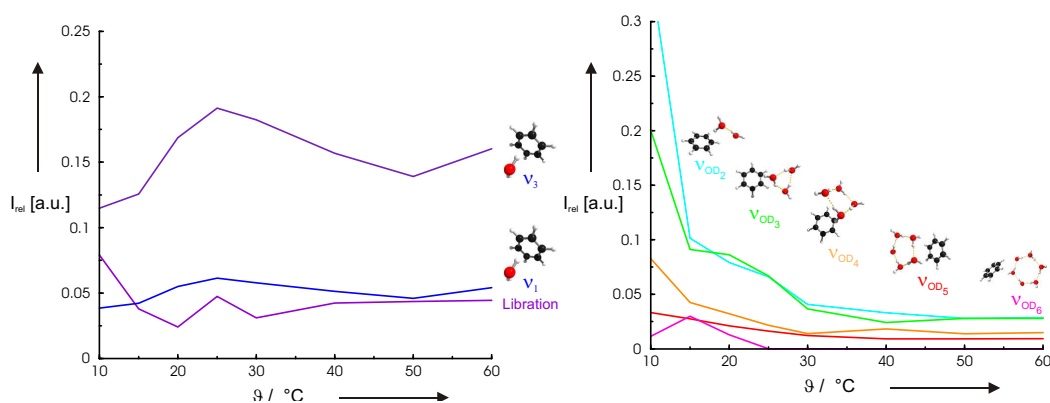
<sup>2</sup>Lediglich die Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen brauchte abweichend für die Strukturen von D<sub>2</sub>O in Tetrachlormethan nicht berücksichtigt zu werden.



**Abbildung 5.25:** Die berechneten Rotverschiebungen der OD-Streckschwingung für die D-Brücken-gebundenen Cluster vom Wasser-Dimer über Ringcluster vom Trimer bis zum Hexamer für D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> wurden auf B3LYP/6-311++G\*\*-Niveau durchgeführt. Die gemessenen Rotverschiebungen (rot) werden durch einen Vergleich den berechneten Werte für die Identifikation der Cluster in Lösung zugeordnet.  $\Delta\tilde{\nu}$  entspricht dem Mittelwert der  $\nu_1$ - und  $\nu_3$ -OD-Streckschwingung.

Da für die zugeordneten Ringstrukturen auf Grund der gestörten Symmetrieverhältnisse durch die Anwesenheit des Aromaten (vgl. Ausführungen für das System H<sub>2</sub>O/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) mehrere OH-Schwingungsbanden auftreten, ist in [Abbildung 5.25](#) eine farbliche Zuordnung vorgenommen worden. Die Moden mit den (teilweise deutlich) höheren Intensitäten sind in [Abbildung 5.25](#) mit den schwarzen Symbolen gekennzeichnet. Die Zuordnung der Clusterstrukturen über den Vergleich von Theorie und Experiment erfolgt ausschließlich anhand dieser schwarzen Symbole, da die Erhöhung der Intensitäten ein signifikantes Merkmal für eine Wasserstoffbrückenbindung ist. Die weiteren Banden der OH-Schwingungen finden sich darüberhinaus gemäß ihrer schwächeren Intensitäten in entsprechenden Grauabstufungen in der [Abbildung 5.25](#) wieder. Die Fragen, ob H/D-Mischbeiträge einen Einfluß auf die Zuordnung der Cluster haben bzw. welchen Einfluß freie OH-Gruppen auf die Monomerbande haben, wurden bereits für das System D<sub>2</sub>O/CCl<sub>4</sub> repräsentativ beantwortet und finden daher im Folgenden keine Berücksichtigung mehr.

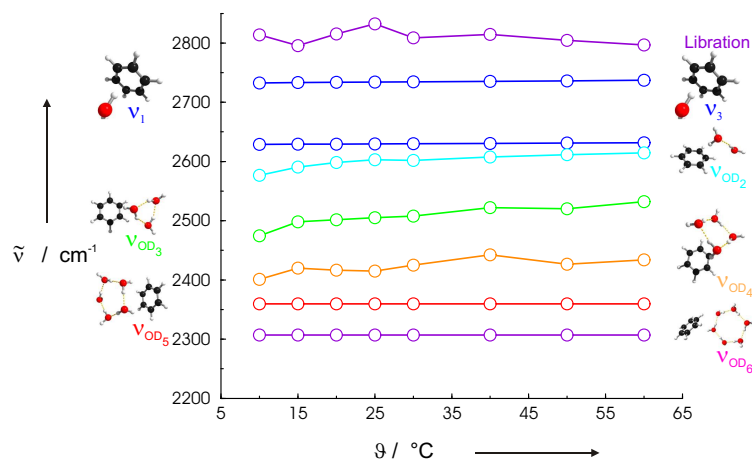
Die integralen Bandenintensitäten der OD-Streckschwingung als Funktion der Temperatur können –wie in [Abbildung 5.26](#) dargestellt– mit Hilfe der Simultan-Anpassung der Spektren gewonnen werden. Für die Moden der  $\nu_1$ - und  $\nu_3$ -Streckschwingung ist in Analogie zu den Ergebnissen für H<sub>2</sub>O/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ein Anstieg der Intensitäten mit zunehmender Temperatur zu erkennen. Dieser Trend zeigt sich auch für den Beitrag der Librationsmode für Temperaturen ab 20°C. In [Abbildung 5.26](#) rechts kann man ei-



**Abbildung 5.26:** links: Integrale Intensitäten der OD-Streckschwingungen der monomeren Beiträge für D<sub>2</sub>O in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> zwischen 10°C und 60°C. Die Beiträge für die symmetrische ( $\nu_1$ ) und asymmetrische ( $\nu_3$ ) OD-Streckschwingung steigen mit zunehmender Temperatur. Für die Librationsmode ist der gleiche Trend für Temperaturen  $\geq 20^\circ\text{C}$  erkennbar. rechts: Die integralen Intensitäten der OD-Streckschwingungen der D-Brücken-gebundenen Cluster nehmen bei Temperaturerhöhung deutlich ab. Nur die Clusterstrukturen bis zum Pentamer spielen für höhere Temperaturen in Lösung eine Rolle. Die Ringstruktur für das Hexamer ist gegenüber thermischer Anregung über Raumtemperatur hinaus äußerst instabil.

ne deutliche Abnahme der Intensitäten der D-Brücken-gebundenen Cluster bei Temperaturerhöhung erkennen. Anders als für das System H<sub>2</sub>O/Benzol-D<sub>6</sub> spielen hier für höhere Temperaturen zusätzlich auch Clusterstrukturen bis zum Pentamer in Lösung eine Rolle. Die Ringstruktur für das Hexamer ist gegenüber thermischer Anregung über Raumtemperatur hinaus äußerst instabil. Der beschleunigte Zerfall der wasserstoffbrücken-gebundenen Cluster korrespondiert offensichtlich auch für das deuterierte System mit den speziellen Bindungsverhältnissen auf Grund der Wechselwirkung mit den  $\pi$ -Elektronen des Aromaten.

Da in der Quantenmechanik die Isotopsubstitution auf isoenergetische Weise erfolgt, haben die deuterierten Strukturen den gleichen Energieinhalt wie die protonierten Spezies. Daher können die Ergebnisse aus Abbildung 5.21 und Tabelle 5.10 für das protonierte System auch für die D<sub>2</sub>O-Cluster herangezogen werden. An dieser Stelle soll daher nur eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse bezogen auf das deuterierte System erfolgen: Für Strukturen bis zum Dimer zeigen demnach die Werte in Abbildung 5.21 für  $\Delta E_{\text{in C}_6\text{D}_6} [(\text{D}_2\text{O})_n]$  den bereits für das protonierte System bekannten stabilisierenden Einfluß auf die Strukturen. Für größere D<sub>2</sub>O-Cluster ab dem Tetramer haben die isolierten Wasserstrukturen wiederum die besseren Bindungsenergien. Sofern die Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen des Aromaten der einzige zusätzliche Einfluß auf die Bindungsverhältnisse bleibt, sollte demnach auch für D<sub>2</sub>O-Cluster, deren Strukturen größer als das Dimer sind, ein rapider Abfall der Intensitäten im Spektrum zu beobachten sein. Wie Abbildung 5.31 rechts jedoch zu entnehmen ist, spielen auch noch bei 60°C größere Assoziate für D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> eine Rolle. In Tabelle 5.13 sind daher zur Klärung dieses Sachverhalts die Unterschiede in den Nullpunktsschwin-



**Abbildung 5.27:** Temperaturabhängigkeit der Rotverschiebungen im Bereich der OD-Streckschwingungen: Während sich die Frequenzen der Monomerbeiträge von den veränderten Temperaturen unbeeinflusst zeigen, werden die Frequenzen der Clusterbanden für das Dimer, Trimer und Tetramer bei Abnahme der Temperatur weiter rotverschoben, da die Wasserstoffbrücken stärker und die OD-Bindungen schwächer werden. Das Ringpentamer und -hexamer wurden für höhere Temperaturen analog zum protonierten System in der Entfaltung nicht weiter berücksichtigt (vgl. Abbildung 5.26).

gungsenergien ( $\Delta ZPE_{\text{in C}_6\text{D}_6}$ ) der H<sub>2</sub>O- und D<sub>2</sub>O-Cluster in Umgebung des Aromaten dargestellt. Ein Vergleich der relativen Unterschiede der Bindungsenergien pro Molekül ( $\Delta_{\text{rel}}E [\Delta E_{\text{in C}_6\text{D}_6} - \Delta E] / n$ ) in Tabelle 5.10 mit den hier aufgeführten Änderungen der Nullpunktsschwingungsenergien ( $\Delta \Delta ZPE_{\text{in C}_6\text{D}_6}$ ) zeigt, daß der zunehmend destabilisierende Einfluß der  $\pi$ -Elektronen des Aromaten mit wachsender Assoziatgröße über die Änderungen in den Nullpunktsschwingungsenergien kompensiert werden kann, so daß auch noch größere Strukturen für D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> stabil bleiben und bei höheren Temperaturen im Spektrum beobachtet werden können.

Verwendet man die integralen Intensitäten aus der Simultan-Anpassung als Methode für eine Populationsanalyse der Spezies in Lösung so erkennt man, daß ein Vergleich der Skalen in Abbildung 5.20 und 5.26 charakteristische Unterschiede aufweist, die sich nicht ausschließlich mit der geringeren Löslichkeit von D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> (siehe hierzu auch Abbildung A.4 auf Seite 147) erklären lassen. Auf Grund der geringeren Löslichkeit von D<sub>2</sub>O gegenüber H<sub>2</sub>O in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> sollten als direkte Folge auch die Beiträge der integralen Intensitäten für das deuterierte System geringer ausfallen. Man erkennt jedoch, daß lediglich die monomeren Beiträge deutlich kleiner ausfallen, während die Intensitäten für die D-Brücken-gebundenen Assoziante (mit Ausnahme des Trimers) auf ähnlichem Niveau wie die protonierten Spezies verbleiben.

Da die Intensität einer Bande einerseits von der Konzentration der Spezies in Lösung und andererseits von der Änderung des Übergangsdipolmoments abhängt, kann man für das deuterierte System in Analogie zu den Ergebnissen für das System Wasser/CCl<sub>4</sub> direkt schlussfolgern, daß D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> gegenüber H<sub>2</sub>O besser in der Lage, ist

**Tabelle 5.13:** Ermittlung der relativen Unterschiede der Nullpunktsschwingungsenergien ( $\Delta ZPE$ ) der H<sub>2</sub>O- und D<sub>2</sub>O-Cluster unter Einfluß der Lösungsumgebung. Die stabilisierende Größe  $\Delta\Delta ZPE$  in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ergibt sich in Form der Differenzen der relativen Unterschiede in den Nullpunktsschwingungsenergien ( $\Delta ZPE$ ) der H<sub>2</sub>O- und D<sub>2</sub>O-Cluster. Die Ermittlung der jeweiligen Nullpunktsschwingungsenergien (ZPE) der Wasser-(Cluster)<sub>n</sub> wurde auf B3LYP/6-311++G\*\*<sup>\*</sup>-Niveau durchgeführt.

Cluster	ZPE <sub>in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub></sub> [(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta ZPE$ <sub>in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub></sub> [(H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	
Dimer	123.13	11.38	
cycl.-Trimer	191.47	23.84	
cycl.-Tetramer	259.00	35.50	
cycl.-Pentamer	324.97	45.59	
cycl.-Hexamer	389.81	54.56	

Cluster	ZPE <sub>in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub></sub> [(D <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta ZPE$ <sub>in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub></sub> [(D <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] [kJ·mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta\Delta ZPE$ <sub>in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub></sub> [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
Dimer	89.99	8.66	2.72
cycl.-Trimer	140.36	18.36	5.48
cycl.-Tetramer	191.20	27.53	7.96
cycl.-Pentamer	238.67	35.34	10.26
cycl.-Hexamer	286.18	42.18	12.38

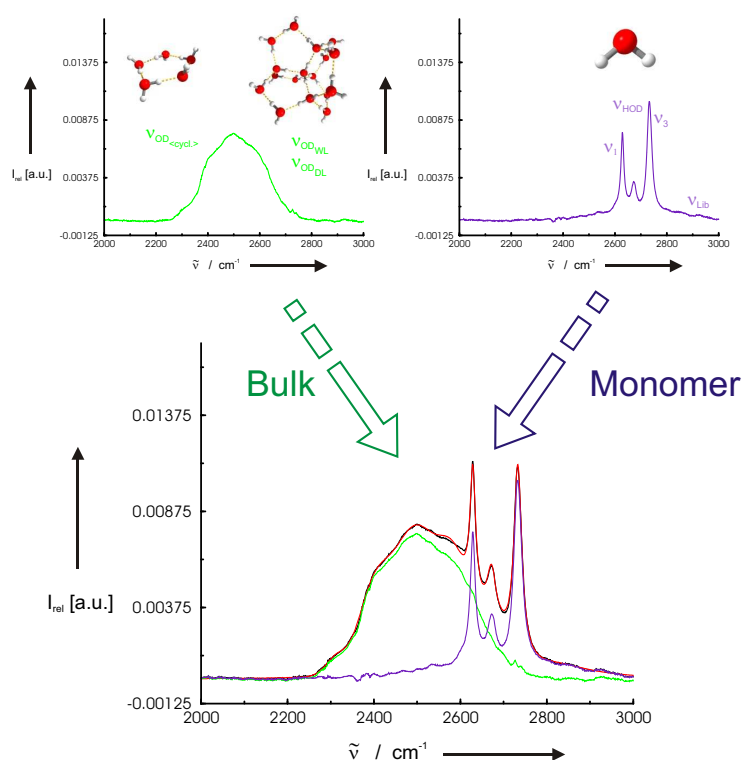
wasserstoffbrücken-gebundene Assoziate mit einer stabileren D-Brückenbindung auszubilden. In diesem Zusammenhang muß auch erwähnt werden, daß größere D-Brücken-gebundene Assoziate bis zum Pentamer länger gegenüber Temperaturerhöhung stabil bleiben. Wie für das System Wasser/CCl<sub>4</sub> bereits diskutiert, kann dies mit Hilfe der Nullpunktsschwingungsenergien erklärt werden. D<sub>2</sub>O-Cluster können in Folge der niedrigeren Nullpunktsschwingungsenergien (ZPE) mehr Energie in Form thermischer Anregung aufnehmen als die vergleichbaren protonierten Cluster, bevor sie sich in kleinere Assoziate und letztendlich in Monomere zersetzen.

Der Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Frequenzlagen der jeweiligen D-Brücken-gebundenen Cluster ist in Abbildung 5.27 dargestellt. Während sich die Frequenzen der Monomerbeiträge von den veränderten Temperaturen unbeeinflusst zeigen, werden die Frequenzen der Clusterbanden für das Dimer, Trimer und Tetramer bei Abnahme der Temperatur weiter rotverschoben. Eine Abkühlung führt für die gebundenen Strukturen bis zum Tetramer zu stabileren Wasserstoffbrücken. Die größte Rotverschiebung in Abhängigkeit der Temperatur zeigt –wie auch Tabelle 5.11 zu entnehmen ist– das cyclische Trimer. Die Benachteiligung für verzerrte Geometrien mit deutlich gewinkelten Wasserstoffbrücken wurde hier schon häufiger erwähnt. Mit einer tem-

peraturabhängigen Rotverschiebung von  $57 \text{ cm}^{-1}$  wirkt sich diese Konstellation für das cyclische Trimer (entspricht kleinster möglicher Ringstruktur) besonders ungünstig aus. Die benachbarten Strukturen für das Dimer und cyclische Tetramer zeigen sich anhand der Werte von  $38 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $33 \text{ cm}^{-1}$  für den temperaturabhängigen Shift der Rotverschiebung deutlich unempfindlicher. Die Frequenzen der VOIGT-Profile für das Ring-Pentamer und -Hexamer wurden in der Entfaltung für höhere Temperaturen auf Grund der rapiden Abnahme der Intensitäten im Spektrum auf einen konstanten Wert gesetzt. Dieses Phänomen wurde bereits für das protonierte System erörtert. Daher kann eine Argumentation bzgl. der Temperaturabhängigkeit der Rotverschiebungen mit zunehmender Clustergröße unter Einbeziehung der beiden großen Ringstrukturen nicht erfolgen.

5.3.3 Tröpfchendeutung für D<sub>2</sub>O in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

Bei Mischungen von stark apolaren Lösungsmitteln mit polaren Solventen, wie das hier untersuchte Wasser, wird oft angemerkt, daß sich der polare Solvent auf Grund der geringen Löslichkeit, verbunden mit dem daraus resultierenden sehr ungünstigen statistischen Solvent-/Solvens-Verhältnis (siehe hierzu auch unter Zusatzinformationen im Anhang auf Seite 213), im polaren Solvens nicht in ausreichender Weise zu größeren Assoziaten aggregieren kann. Daher sollte es nicht möglich sein, die Assoziate im Infrarot-Spektrum zu detektieren.



**Abbildung 5.28:** Beschreibung des Infrarot-Absorptions-Spektrums des Systems D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> in Form der **Addition** der Eigenschaften der reinen Bulk-Phase (grünes Spektrum, oben links) und dem Absorptionsverhalten des Monomers (blaues Spektrum, oben rechts). Das Modell zur Beschreibung des Infrarot Spektrums in dieser Weise beruht auf der Annahme der Koexistenz von kleinen Tröpfchen mit Bulk-Eigenschaften und ausschließlich monomer gelöstem D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub>. Eine Korrelation der Bulk-Eigenschaften mit der Gestalt des Infrarot-Spektrums ist über die in [177] berechneten Strukturen des (H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>-Wasserclusters und der mittleren cyclischen Donor-Acceptor-Systeme möglich, während das korrespondierende Spektrum für die monomeren Beiträge gut bekannt ist. Vereinigt man somit die Monomer- und Bulk-Eigenschaften, erhält man ein Spektrum in Gestalt der roten Einhüllenden wie unten dargestellt.

Im Rahmen dieses Standpunkts läßt sich nun die Gestalt des IR-Spektrums für das System D<sub>2</sub>O/Benzol-D<sub>6</sub> in Form einer **Addition** der Eigenschaften der reinen Bulk-Phase (5.28 grünes Spektrum, oben links) und dem Absorptionsverhalten des Mono-

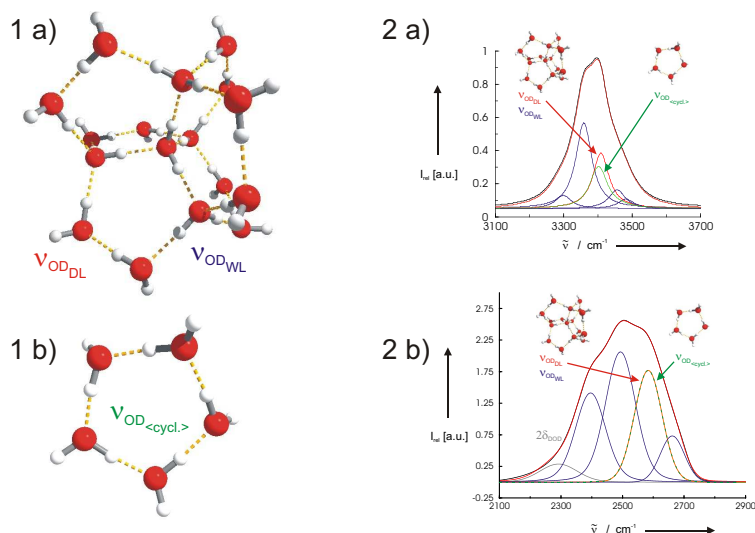
mers (5.28 blaues Spektrum, oben rechts) beschreiben. Dieses Modell zur Beschreibung des Infrarot-Spektrums beruht auf der Annahme der Koexistenz von kleinen Tröpfchen mit Bulk-Eigenschaften und ausschließlich monomer gelöstem D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub>. Eine Korrelation der Bulk-Eigenschaften für das grüne Infrarot-Spektrum ist mit Hilfe des in [177] eingeführten Mischungsmodells möglich. Die hierfür berechneten Strukturen des (H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>-Wasserclusters und der mittleren cyclischen Donor-Acceptor-Systeme bieten eine adäquate Möglichkeit, das Absorptionsspektrum (siehe hierzu auch Spektren im Anhang B.8 ab Seite 202) der reinen wässrigen Phase zu beschreiben. Das korrespondierende Spektrum für die monomeren Beiträge ist hingegen gut bekannt. Vereint man somit die Monomer- und Bulk-Eigenschaften, erhält man ein Spektrum in Gestalt der roten Einhüllenden wie in Abbildung 5.28 unten dargestellt.

Die Ausschnitte 1a) und 1b) in Abbildung 5.29 zeigen die berechneten Strukturtypen zur Beschreibung der Bulk-Phase von flüssigem Wasser im Rahmen des Mischungsmodells von [177]. Die tetraedrisch-kooordinierten Strukturelemente des (H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>-Wasserclusters ähneln den WALRAFEN-Pentameren (siehe hierzu auch Abbildung 3.2 rechts auf Seite 7) und werden daher hier im Folgenden als WALRAFEN-Like (WL) bezeichnet. Sie haben je nach Einbindung des entsprechenden Wassermoleküls in die Clusterstruktur entweder Double-Donor-Double-Akzeptor oder Double-Donor-Single-Akzeptor Charakter. Die zweifach-kooordinierten Elemente im (H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>-Wassercluster ähneln in ihrem Bindungsverhalten dem wasserstoffbrücken-gebundenen Dimer (siehe hierzu auch Abbildung 3.2 links auf Seite 7) und werden im Folgenden als DIMER-Like (DL) bezeichnet. Sie zeichnen sich durch Single-Donor-Single-Akzeptor Eigenschaften aus. Die pentameren Ringstrukturen stehen beispielhaft für die mittleren cyclischen Donor-Acceptor-Systeme (< cycl. >), bei denen die Bindungsverhältnisse analog zu den DIMER-Like-Elementen (DL) nur einfach ausgebildet sind. In den Strukturen des (H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>-Clusters und des Ringpentamers finden sich in Abbildung 5.29 darüberhinaus die entsprechenden Schwingungsmoden wieder.

Gewichtet man die Schwingungsmoden der beiden Vertreter der für das Mischungsmodell berechneten Strukturen des (H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>-Wasserclusters und der mittleren cyclischen Donor-Acceptor-Systeme im Rahmen des dort benutzten Quantenstatistischen Modells (QCE), ergibt sich für die Gestalt des theoretischen Spektrums ein Verlauf wie er in Abbildung 5.29 2a) dargestellt ist. Dort wird der OH-Streckschwingungsbereich stellvertretend durch *sechs* Banden beschrieben. Die *vier* blauen Kurven werden den symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen der tetraedrisch-kooordinierten Strukturelemente des WALRAFEN-like (H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>-Clusters zugeordnet. Die rote Kurve vertritt die Schwingungsmoden der zweifach-kooordinierten Strukturelemente des DIMER-like (H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>-Clusters und die grüne Kurve steht für die intensivsten Beiträge der mittleren Schwingungsmoden ( $\nu_{\text{OH}<\text{cycl.}>}$ ) des Ringpentamers.

Für eine Anwendung der in [177] gewonnenen Ergebnisse bzgl. der Bulk-Eigenschaften

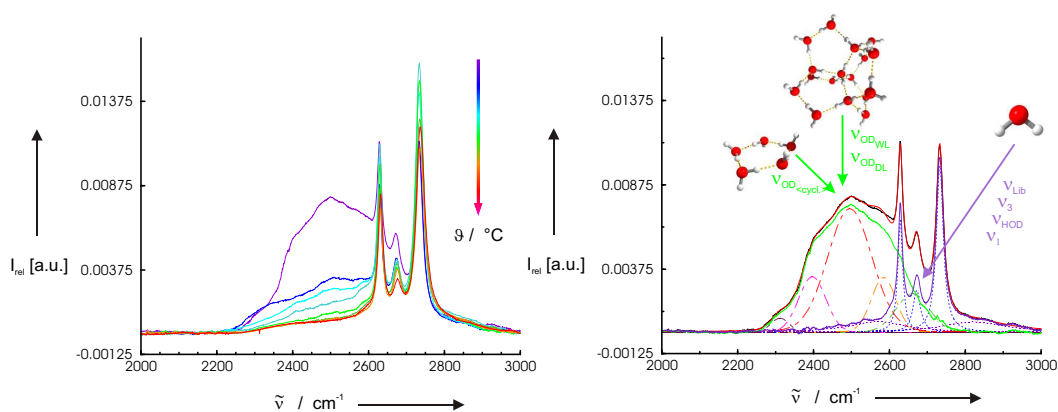
des Wassers in der reinen flüssigen Phase auf eine Mischung von D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> im Rahmen der Deutung einer Tröpfchenbildung, die –wie anfangs geschildert– in Form einer Addition die Eigenschaften der Bulk-Phase und der Monomere in sich vereint, ist zuvor eine Validierung des theoretischen Modells durch die Anwendung auf experimentelle IR-Spektren der reinen flüssigen Phase zwingend notwendig.



**Abbildung 5.29:** Berechnete Strukturtypen zur Beschreibung der Bulk-Phase von flüssigem Wasser gemäß [177]. Die tetraedrisch-kohärenten Strukturelemente werden als WALRAFEN-Like (WL) und die zweifach-kohärenten Elemente als DIMER-Like (DL) bezeichnet. Die pentameren Ringstrukturen stehen beispielhaft für die mittleren cyclischen Donor-Acceptor-Systeme (< cycl. >). **1 a)** Atomar aufgelöstes Modell der dreidimensional verbrückten Wasserstruktur (H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>, bestehend aus vier Tetraeder-Zentren und fünf Ringelementen. Exemplarisch finden sich die zugeordneten Schwingungsmoden für die zweifach- bzw. vierfach-verbrückten Wechselwirkungszentren in den Strukturen wieder. **1 b)** Atomar aufgelöstes Modell des Wasser-Ring-Pentamers, in denen die Wassermoleküle gleichzeitig als Protonen-Donor und Protonen-Acceptor fungieren. Auch hier ist die mittlere Schwingungsmoden der intensivsten Beiträge der OD-Streckschwingung des Ringpentamers in der Struktur vermerkt. **2 a)** Berechnetes Infrarot-Absorptionsspektrum für den OH-Streckschwingungsbereich unter Einbeziehung der tetraedrisch-kohärenten Strukturelemente des WALRAFEN-like (H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>-Clusters (blaue Kurven), zweifach-kohärenten Strukturelemente des DIMER-like (H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>-Clusters (rote Kurve) und der intensivsten Beiträge der mittleren Schwingungsmoden ( $\nu_{\text{OH}<\text{cycl.}>}$ ) des Ringpentamers (grüne Kurve). **2 b)** Entfaltetes Infrarot-Absorptionsspektrum für den OD-Streckschwingungsbereich der reinen flüssigen Phase von D<sub>2</sub>O. Im experimentellen Spektrum kann man unter Verwendung der analogen Farbgebung aus 2 a) die Beiträge für die tetraedrisch-kohärenten WALRAFEN-like ( $\nu_{\text{ODWL}}$ ), die zweifach-kohärenten DIMER-like ( $\nu_{\text{ODDL}}$ ) Strukturelemente des (H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>-Clusters und die gemittelten Beiträge der cyclischen Strukturen in Lösung ( $\nu_{\text{OD}<\text{cycl.}>}$ ) zuordnen. Die Banden für die zweifach-kohärenten Beiträge und die gemittelten Beiträge für die cyclischen Strukturen können nicht einzeln aufgelöst werden und fallen in einem VOIGT-Profil zusammen. Zusätzlich taucht am Rand des Spektrums eine unstrukturierte Flanke auf, die einem zusätzlichen Beitrag zugeordnet wird [178].

Zu diesem Zweck wurden in unserem Arbeitskreis temperaturabhängige Schwingungsspektren von D<sub>2</sub>O von Herrn ALEXANDER WULF aufgenommen. Eine Übersicht über die entfalteten Spektren findet sich im Anhang ab Seite 202 wieder. Exemplarisch für

die weiteren Erläuterungen ist in diesem Zusammenhang in Abbildung 5.29 2 b) das zerlegte Spektrum der OD-Streckschwingung für 10°C dargestellt worden. Im experimentellen Spektrum kann man unter Verwendung der analogen Farbgebung aus Abbildung 5.29 2 a) die Beiträge für die tetraedrisch-koodinierten WALRAFEN-like ( $\nu_{\text{OD}_{\text{WL}}}$ ), die zweifach-koodinierten DIMER-like ( $\nu_{\text{OD}_{\text{DL}}}$ ) Strukturelemente des  $(\text{H}_2\text{O})_{17}$ -Clusters und die gemittelten Beiträge der cyclischen Strukturen in Lösung ( $\nu_{\text{OD}_{<\text{cycl.}>}}$ ) zuordnen. Die Beiträge für die zweifach-koodinierten Beiträge und die gemittelten Beiträge für die cyclischen Strukturen können nicht einzeln aufgelöst werden und fallen in einer Bande zusammen. Zusätzlich taucht am Rand des Spektrums eine unstrukturierte Flanke auf, die einem zusätzlichen Beitrag zugeordnet wird.

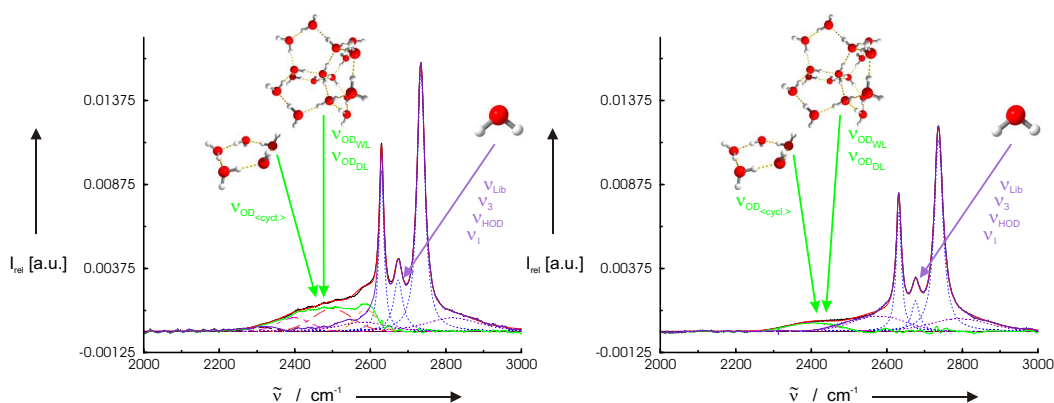


**Abbildung 5.30:** links: Infrarotspektren der  $\nu_{\text{OD}}$ -Streckschwingungen von  $\text{D}_2\text{O}$ -Clustern in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zwischen  $10^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$ . Bei hohen Wellenzahlen wird das Spektrum von monomerem Wasser in  $\text{C}_6\text{D}_6$  charakterisiert. Die Gestalt des stark temperaturabhängigen rotverschobenen Bereichs wird durch Bulk-Wasser beschrieben, das in Benzol- $\text{D}_6$  als Tröpfchen gelöst neben dem Wassermonomer in Koexistenz vorliegt. rechts: Das im Rahmen einer Deutung von Tröpfchen in Lösung entfaltete Spektrum kann mit Hilfe von *zehn* VOIGT-Profilen beschrieben werden: *Fünf* VOIGT-Profile (violette Einhüllende) werden jeweils den Librationsbeiträgen ( $\nu_{\text{Lib}}$ ), der asymmetrischen ( $\nu_3$ ) und symmetrischen ( $\nu_1$ ) OD-Streckschwingung und einem Beitrag für die entkoppelte HOD-Streckschwingung zugeordnet. Die verbleibenden *fünf* VOIGT-Profile (grüne Einhüllende) lassen sich tetraedrisch-koodiniertem Wasser (WALRAFEN-like,  $\nu_{\text{OD}_{\text{WL}}}$ ) bzw. zweifach-koodiniertem Wasser (DIMER-like,  $\nu_{\text{OD}_{\text{DL}}}$ ) und den gemittelten Beiträgen der cyclischen Strukturen in Lösung ( $\nu_{\text{OD}_{<\text{cycl.}>}}$ ) zuordnen.

Nach der erfolgreichen Übertragung der Theorie des Mischungsmodells auf die Zerlegung der experimentellen Infrarot-Spektren der reinen flüssigen Phase für  $\text{D}_2\text{O}$ , kann nun im nächsten Schritt eine Auswertung im Sinne der additiven Deutung einer Tröpfchenbildung von  $\text{D}_2\text{O}$  in Benzol- $\text{D}_6$  mit rein monomeren und zusätzlichen Bulk-Eigenschaften vorgenommen werden.

Der OD-Streckschwingungsbereich für  $\text{D}_2\text{O}$  in Benzol- $\text{D}_6$  zeigt zwischen  $10^\circ\text{C}$  und  $60^\circ\text{C}$  den in Abbildung 5.30 links dargestellten temperaturabhängigen Verlauf. Bei hohen Wellenzahlen wird die Gestalt des Spektrums im Rahmen einer Tröpfchenbildung von Wasser mit monomeren Eigenschaften in  $\text{C}_6\text{D}_6$  dominiert. Der Verlauf

der stark temperaturabhängigen rotverschobenen OD–Streckschwingungen wird durch Bulk–Wasser beschrieben, das –wie gesagt– in Benzol–D<sub>6</sub> als Tröpfchen gelöst neben dem monomeren Wasser in Koexistenz vorliegt. Das entfaltete Spektrum für den OD–Streckschwingungsbereich bei 10°C ist in Abbildung 5.30 rechts zu sehen und kann mit Hilfe von *zehn* VOIGT–Profilen beschrieben werden: *Fünf* VOIGT–Profile (violette Einhüllende) werden jeweils den Librationsbeiträgen ( $\nu_{\text{Lib}}$ ), der asymmetrischen ( $\nu_3$ ) und symmetrischen ( $\nu_1$ ) OD–Streckschwingung und einem Beitrag für die entkoppelte HOD–Streckschwingung für Wasser mit monomeren Eigenschaften zugeordnet. Die grüne Einhüllende repräsentiert Wasser mit Bulk–Eigenschaften und beinhaltet die verbleibenden *fünf* VOIGT–Profile. Die Banden lassen sich tetraedrisch–koordiniertem Wasser (WALRAFEN–like,  $\nu_{\text{OD}_{\text{WL}}}$ ) bzw. zweifach–koordiniertem Wasser (DIMER–like,  $\nu_{\text{OD}_{\text{DL}}}$ ) und den gemittelten Beiträgen der cyclischen Strukturen in Lösung ( $\nu_{\text{OD}_{\langle \text{cycl.} \rangle}}$ ) zuordnen. Abweichend von den IR–Spektren des reinen D<sub>2</sub>O ist im Spektrum von D<sub>2</sub>O in Benzol–D<sub>6</sub> eine eindeutige Schulter im rotverschobenen Bereich des Spektrums zu erkennen, die sich in ihrem Strukturverhalten stark von der Gestalt der sanft auslaufenden Flanke unterscheidet. Wie für verschieden–isotopensubstituierte Methanolassoziate in [178] gezeigt werden konnte, ist eine solch strukturierte Schulter ein *eindeutiges* Indiz für eine Clusterbildung in Lösung.



**Abbildung 5.31:** links: Das IR–Spektrum für D<sub>2</sub>O in Benzol–D<sub>6</sub> bei 25°C zeigt eine starke Abnahme der Intensität für die Bulk–Beiträge, die für die grüne Einhüllende eine undifferenzierte Struktur zur Folge hat. Die Struktur der Beiträge des monomeren D<sub>2</sub>O in Lösung (violette Einhüllende) bleiben erhalten bzw. können sich sogar verstärken. rechts: Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bis auf 60°C dominieren die Monomerbeiträge (violette Einhüllende) das Spektrum. Die Absorption im Bereich des Bulk–Wassers (grüne Einhüllende) zeichnet sich durch die Abwesenheit charakteristischer Banden für die Bulk–Phase [WALRAFEN–Beiträge ( $\nu_{\text{OD}_{\text{WL}}}$ ), DIMER–Beiträge ( $\nu_{\text{OD}_{\text{DL}}}$ ) und alle gemittelten cyclischen Strukturen in Lösung ( $\nu_{\text{OD}_{\langle \text{cycl.} \rangle}}$ )] aus.

Mit Zunahme der Temperatur zeigt sich die in Abbildung 5.31 links und rechts dargestellte rapide Abnahme an Intensität im rotverschobenen Bereich des Spektrums. Für das IR–Spektrum von D<sub>2</sub>O in Benzol–D<sub>6</sub> bei 25°C (Abbildung 5.31 links) ergibt sich

hieraus für die Bulk-Beiträge unterhalb der grünen Einhüllenden nur noch ein kleiner Bereich mit Intensität. Die monomeren Beiträge des D<sub>2</sub>O in Lösung (violette Einhüllende) bleiben jedoch erhalten bzw. können sich sogar verstärken. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur bis auf 60°C dominieren die Monomerbeiträge (violette Einhüllende) das Spektrum. Die Absorption im Bereich des Bulk-Wassers (grüne Einhüllende) zeichnet sich durch die Abwesenheit der im Rahmen des Mischungsmodells charakteristischen Banden für die Bulk-Phase [WALRAFEN-Beiträge ( $\nu_{\text{OD}_{\text{WL}}}$ ), DIMER-Beiträge ( $\nu_{\text{OD}_{\text{DL}}}$ ) und die gemittelten Beiträge der cyclischen Strukturen in Lösung ( $\nu_{\text{OD}_{<\text{cycl.}>}}$ )] aus.

Die starke Abnahme der Intensität im rotverschobenen Bereich kann im Rahmen der Deutung einer Emulsion von Tröpfchen und Monomeren von D<sub>2</sub>O in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> auch als Entmischung verstanden werden. Die Entmischung und die damit verbundene Phasentrennung sollte eigentlich unabhängig vom Temperaturgradienten des Messverfahrens erfolgen, so daß demnach bei Tröpfchenbildung von Wasser in apolaren Lösungsmitteln (Benzol-D<sub>6</sub> und auch CCl<sub>4</sub>) mit zunehmender Messdauer eine Abnahme der Intensität im rotverschobenen Bereich des Spektrum auftreten müßte; zumal das Spektrometer nur einen kleinen, zentral gelegenen Ausschnitt (siehe IR-Zelle und Abbildungsraum auf Seite 214) der Probe non invasiv vermessen kann. Dieser Bereich ist auf Grund seiner mittleren Anordnung von der Phasentrennung unbeeinflußt. Der rein zeitliche Effekt der Entmischung erklärt jedoch nicht die in Parallelexperimenten beobachtete Zunahme an Intensität im OD-Streckschwingungsbereich bei Messungen in umgekehrter Temperaturrichtung (Abkühlung des Systems von hohen zu niedrigeren Temperaturen). Die temperaturbedingten Änderungen im Löslichkeitsverhalten (siehe hierzu auch Übersicht über die Löslichkeiten von Wasser in Benzol auf Seite 147) widersprechen sogar dieser Intensitätszunahme. Die rapide Intensitätsabnahme wurde im vorherigen Abschnitt hingegen treffender als Folge der abnehmenden Stabilitätsverhältnisse durch die  $\pi$ -Bindung des Aromaten beschrieben.

## 5.4 Das System Wasser / Aceton-D<sub>6</sub>

### 5.4.1 Wasser in eingeschränkten Geometrien

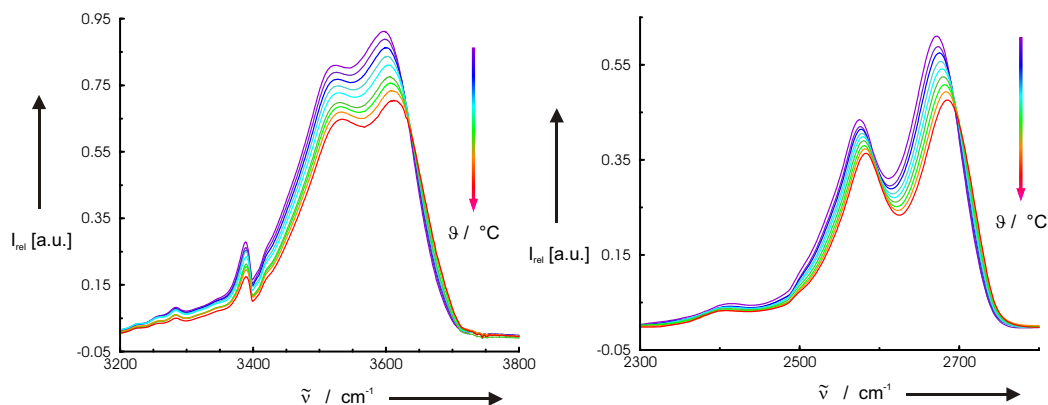
Wie in den einleitenden Kapiteln zur Theorie bereits erwähnt, können Wassermoleküle bis zu vier Wasserstoffbrücken zu benachbarten Molekülen ausbilden. Dies führt zur Bildung ausgedehnter Netzwerke, die sich im Bereich von Picosekunden reorientieren können. Das Struktur- und Dynamikverhalten dieser Netzwerke ist für die große Anzahl anomaler Eigenschaften [47, 142] von Wasser verantwortlich. Bulk-Wasser wurde hieraufhin in seinen Eigenschaften intensiv untersucht und gilt mittlerweile als recht gut verstanden. In den letzten Jahren konzentrierte sich das Interesse zunehmend auf kleinere Wasservolumina und Wasser-Cluster in eingeschränkten Geometrien, in denen sich das Wasserstoffbrückennetzwerk in seinen Eigenschaften gegenüber der Bulk-Phase rapide ändert. Interessanterweise wird die Struktur und Wirkungsweise großer Biomoleküle [30–34] von Wasser an der Grenzfläche bestimmt, das in eine oder mehrere Richtungen eingeschränkt wird. Das eingeschlossene Wasser spielt beispielsweise für die Funktionalität von Protonen-Pumpen eine entscheidende Rolle. Zudem konnte für Wasser, das mit großen Biomolekülen wechselwirkt, gezeigt werden, daß sich die Orientierungsdynamik gegenüber der reinen Bulk-Phase deutlich verlangsamt. Der Grad der Einschränkung der Geometrie des Wassermoleküls sollte für Moleküle, die sich in einer vollständig dreidimensional umschlossenen Umgebung befinden, stärker ausfallen als für Moleküle, die lediglich in einer Dimension eingeschränkt sind [35]. Neben Wasser an Grenzflächen zu Biomolekülen, können auch Mischungen von Wasser mit ausreichend wechselwirkenden Lösungsmitteln zu eingeschränkten Geometrien führen. Sowohl Aceton als auch das später diskutierte DMSO erfüllen als aprotische, bifunktionale Lösungsmittel diese Voraussetzungen. Die Moleküle besitzen in Gestalt der C=O- bzw. S=O-Gruppe polare Anteile, so daß sie mit dem Wasser eine Wasserstoffbrücke bilden können, aber gleichzeitig auch zwei hydrophobe Methylgruppen, die für die hydrophobe Hydratisierung und hydrophobe Assoziation notwendig sind.

### 5.4.2 Die Struktur von Wasser in Aceton-D<sub>6</sub>

Aceton findet auf Grund seiner besonderen Lösungsmittleigenschaften, die auf dem bifunktionellen Charakter mit der polaren C=O-Gruppe einerseits und den apolaren CH-Gruppen andererseits basieren, in der synthetischen Chemie breite Anwendung. So kann man neben vielen kohlenwasserstoffhaltigen Verbindungen auch polare Stoffe – wie das hier untersuchte Wasser – in Aceton ausreichend gut lösen. Für Wasser gilt darüberhinaus, daß es über den gesamten Konzentrationsbereich mit Aceton mischbar ist. In der Literatur finden sich daher zahlreiche experimentelle und theoretische Arbeiten [179–195], die sich mit den Wechselwirkungen des Systems Wasser/Aceton beschäftigen. Für stark wasserangereicherte Mischungen wurden häufig die repulsiven CH-/OH-Wechselwirkungen [183,185–187,190] genauer untersucht, die im Rahmen der *hydrophoben Hydratation* von Interesse sind. In den Arbeiten [179,183,188–190] wurden zur Beschreibung derartiger Mischungen häufig nur Modelle eines 1:1 oder 1:2 Wasser-Aceton-Clusters verwendet. Auf Grundlage ähnlicher Clustermodelle wurden auch verschiedenste Validierungen [180,182,184,192] im Rahmen quantenmechanischer selbstkonsistenter Reaktionsfelder (SCRF-Rechnungen) durchgeführt. Detaillierte Einblicke in die Struktur von geringen Mengen Wasser in einer Lösungsumgebung von Aceton, die von 1:1 oder 1:2 Komplexen stark abweichen können, sind bislang noch nicht vorhanden. Eine aussagekräftige Interpretation der Struktur geringer Mengen Wasser in Aceton ist daher auch hier nur über eine geeignete Kombination von theoretischen und experimentellen Methoden möglich. Hierfür wurde die Aufzeichnung von Infrarotspektren und deren Entfaltung, gestützt durch quantenmechanische Berechnungen, verwendet.

Die Wasser/Aceton-D<sub>6</sub> Mischungen wurden in den Konzentrationen 10 Mol%, 5 Mol% und 1 Mol% in einem Temperaturintervall von 0°C und 40°C in 5°C-Schritten schwingungsspektroskopisch vermessen. Um den Einfluß der störenden CH-Banden im untersuchten Streckschwingungsbereich ausschalten zu können, wurde in den Untersuchungen das volldeuterierte Lösungsmittel eingesetzt. Die erhaltenen Spektren wurden anschließend entfaltet und finden sich im Überblick für die jeweiligen Konzentrationen im Anhang ab Seite 171 wieder. Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit dem System Wasser/DMSO-D<sub>6</sub> werden im Folgenden häufig nur die 5 Mol%-igen Lösungen diskutiert. Wie man den Abbildungen B.43 auf Seite 174 und B.50 auf Seite 178 entnehmen kann, ändert sich die Gestalt der Spektren im untersuchten Bereich so wenig, daß die ausschließliche Betrachtung der mittleren Konzentration zur Beschreibung des Systems legitim ist. Abweichend werden in diesem Zusammenhang lediglich die Deformationschwingung, die temperaturabhängigen Rotverschiebungen und die integralen Intensitäten in Abbildung 5.36 und Abbildung 5.37 rechts für die 10 Mol%-ige Mischung erörtert, da für diese Konzentrationen die relevanten Phänomene am ausgeprägtes-

ten sind. Die quantenmechanischen Rechnungen wurden auf B3LYP/6-31+G\*-Niveau durchgeführt. Auf Grund der größeren betrachteten Clusterstruktur (siehe Abbildung 5.34) wurde ein Double- $\zeta$ -Basissatz mit nur noch jeweils einer Diffus- und Polarisationsfunktion verwendet.



**Abbildung 5.32:** links: Temperaturabhängige IR-Spektren im OH-Streckschwingungsbereich für eine 5 Mol%-ige Mischung von H<sub>2</sub>O in Aceton-D<sub>6</sub> zwischen 0°C und 40°C. Im rotverschobenen Bereich, der für Wasser-Wasser-Assoziate charakteristisch ist, zeigt sich keine Absorption. Mit steigender Temperatur nehmen die Intensitäten der Banden ab und erfahren darüberhinaus eine Blauverschiebung. rechts: FTIR-Spektren der  $\nu_{OD}$ -Streckschwingung einer 5 Mol%-igen Mischung von D<sub>2</sub>O in Aceton-D<sub>6</sub>. Auch im Bereich der D-Brücken gebundenen Cluster zeigt sich keine Absorption. Mit steigender Temperatur nehmen die Intensitäten der Banden ab und werden zudem blau verschoben. Die Kurven im Bereich der Wechselwirkung von monomerem Wasser (D<sub>2</sub>O) mit dem Lösungsmittel sind deutlich strukturierter als für das protonierte System.

Die temperaturabhängigen FTIR-Spektren für den Streckschwingungsbereich von H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O in Aceton-D<sub>6</sub> sind in Abbildung 5.32 dargestellt. Für einen rotverschobenen, stark temperaturabhängigen Bereich, der für gebundene Wasser-Wasser-Assoziate charakteristisch ist, findet in den Spektren weder für den OH- noch für den OD-Streckschwingungsbereich Absorption statt. Der Bereich von Interesse kann damit auf  $3200\text{ cm}^{-1}$  bis  $3800\text{ cm}^{-1}$  für das protonierte System und  $2300\text{ cm}^{-1}$  bis  $2800\text{ cm}^{-1}$  für das deuterierte System eingeschränkt werden. Im untersuchten Konzentrationsbereich findet sich Wasser in Aceton-D<sub>6</sub> somit offensichtlich nur in seiner monomeren Form vor. Die Profile der abgebildeten H<sub>2</sub>O- und D<sub>2</sub>O-Spektren bestärken zudem diese Interpretation, da sie sich –wie es aus den bislang untersuchten Systemen für monomere Beiträge bekannt ist– kaum in Abhängigkeit der Temperatur in ihrer Gestalt ändern. Im Gegensatz zu den Systemen Wasser/CCl<sub>4</sub> und Wasser/Benzol-D<sub>6</sub> sinkt hier jedoch die Intensität der Banden mit steigender Temperatur, da offensichtlich keine Clusterbeiträge aus thermoinduzierten Zerfallsreaktionen die Konzentration der Monomer-Beiträge mit zunehmender Temperatur steigern können. Zudem erfahren die Banden der Streck-schwingungen in Aceton-D<sub>6</sub> mit steigender Temperatur eine Blauverschiebung.

**Tabelle 5.14:** OH-Streckschwingungen von H<sub>2</sub>O in Aceton-D<sub>6</sub> für Konzentrationen zwischen 10 Mol% und 1 Mol%. Die Daten wurden aus den jeweiligen Entfaltungsprozessen gewonnen und ihre Angabe erfolgt in Wellenzahlen [cm<sup>-1</sup>]. Auf Grund der für das System Wasser/Aceton-D<sub>6</sub> charakteristischen Bindungsschwächung (vgl. hierzu auch Abbildung 5.36) mußten die stark temperaturabhängigen Banden durch einen Nieder-Temperatur-Beitrag und Hoch-Temperatur-Beitrag (Index<sub>NT</sub> bzw. Index<sub>HT</sub>) beschrieben werden.

Zuordnung	10 Mol%		5 Mol%		1 Mol%	
	H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>d</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>e</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>f</sup>
$\nu_{\text{bNT}}$	3439.4	3442.9 – 3470.4	3475.1	3449.8 – 3471.8	3443.4	3452.8 – 3470.0
$\nu_{\text{bHT}}$	3463.4		3480.2		3447.3	
$\nu_{\text{sNT}}$	3521.1	3516.5 – 3540.4	3531.9	3521.4 – 3535.3	3522.1	3520.6 – 3535.0
$\nu_{\text{sHT}}$	3537.7		3536.8		3528.4	
$\nu_{\text{asNT}}$	3608.5	3600.2 – 3617.5	3611.6	3606.3 – 3619.5	3611.6	3605.5 – 3621.2
$\nu_{\text{asHT}}$	3616.5		3618.6		3620.2	
$\nu_{\text{f}}$	3664.6	3664.6	3671.6	3671.6	3674.6	3674.6

<sup>a</sup>simultane Anpassung der 10 Mol%–Spektren für alle Temperaturen.

<sup>b</sup>getrennte Anpassung der 10 Mol%–Spektren für die jeweilige Temperatur.

<sup>c</sup>simultane Anpassung der 5 Mol%–Spektren für alle Temperaturen.

<sup>d</sup>getrennte Anpassung der 5 Mol%–Spektren für die jeweilige Temperatur.

<sup>e</sup>simultane Anpassung der 1 Mol%–Spektren für alle Temperaturen.

<sup>f</sup>getrennte Anpassung der 1 Mol%–Spektren für die jeweilige Temperatur.

Unabhängig von den charakteristischen temperaturabhängigen Eigenschaften zeigen alle Spektren folgenden repräsentativen Verlauf auf: Beginnend bei den höchsten Wellenzahlen zeigt sich in den Spektren eine steile Flanke, die in der Nähe des Absorptionsmaximums einen isosbestischen Punkt durchläuft. Im Zentrum der Banden findet man die beiden intensivsten Beiträge. Die Ausläufer vom Absorptionsmaximum in Richtung abnehmender Wellenzahlen sind durch eine weniger steil abfallende Flanke charakterisiert. Auf Grund der geringeren Steigung dieser Flanke laufen die Kurven mit zunehmender Temperatur, verursacht durch die Blauverschiebung in diesem Bereich, nur aufeinander zu, statt –wie vorher beschrieben– in einem isosbestischen Punkt zu münden. Im weitesten rotverschobenen Bereich am Rande der Spektren zeigen die Kurven darüberhinaus jeweils deutlich eine Schulter. Die Kurven für H<sub>2</sub>O in Aceton-D<sub>6</sub> haben zudem einen zusätzlichen kleinen und scharfen Beitrag bei ca. 3400 cm<sup>-1</sup> im Spektrum. Für D<sub>2</sub>O sind die Kurven auf Grund des schweren Isotops besser aufgelöst und deutlich strukturierter als für das protonierte System, was man besonders deutlich in Form der besseren Trennung der Beiträge im Absorptionsmaximum erkennt. Da das bessere Auflösungsvermögen die Strukturaufklärung auf molekularer Ebene von Wasser in Aceton-D<sub>6</sub> unter anderem bei den Spektrenentfaltungen erleichtert, beschränkt sich die Diskussion im Folgenden auf die Phänomene für das volldeuterte System.

**Tabelle 5.15:** OD-Streckschwingungen von D<sub>2</sub>O in Aceton-D<sub>6</sub> für Konzentrationen zwischen 10 Mol% und 1 Mol%. Die Daten wurden aus den jeweiligen Entfaltungsprozessen gewonnen und ihre Angabe erfolgt in Wellenzahlen [cm<sup>-1</sup>]. Auf Grund der für das System Wasser/Aceton-D<sub>6</sub> charakteristischen Bindungsschwächung (vgl. hierzu auch Abbildung 5.36) mußten die stark temperaturabhängigen Banden durch einen Nieder-Temperatur-Beitrag und Hoch-Temperatur-Beitrag (Index<sub>NT</sub> bzw. Index<sub>HT</sub>) beschrieben werden.

Zuordnung	10 Mol%		5 Mol%		1 Mol%	
	D <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	D <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	D <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	D <sub>2</sub> O <sup>d</sup>	D <sub>2</sub> O <sup>e</sup>	D <sub>2</sub> O <sup>f</sup>
$\nu_{\text{bNT}}$	2509.7	2509.8 – 2529.6	2511.7	2511.7– 2524.6	2514.8	2517.8 – 2527.4
$\nu_{\text{bHT}}$	2518.4		2519.3		2527.3	
$\nu_{\text{sNT}}$	2571.1	2572.4 – 2579.7	2574.8	2574.5 – 2583.0	2582.4	2579.5 – 2586.2
$\nu_{\text{sHT}}$	2575.6		2574.8		2586.9	
$\nu_{\text{asNT}}$	2664.8	2664.5 – 2677.7	2674.7	2671.6 – 2684.9	2676.0	2674.3 – 2687.3
$\nu_{\text{asHT}}$	2673.1		2680.7		2683.1	
$\nu_{\text{f}}$	2697.7	2697.7	2701.7	2701.7	2705.3	2705.3

<sup>a</sup>simultane Anpassung der 10 Mol%–Spektren für alle Temperaturen.

<sup>b</sup>getrennte Anpassung der 10 Mol%–Spektren für die jeweilige Temperatur.

<sup>c</sup>simultane Anpassung der 5 Mol%–Spektren für alle Temperaturen.

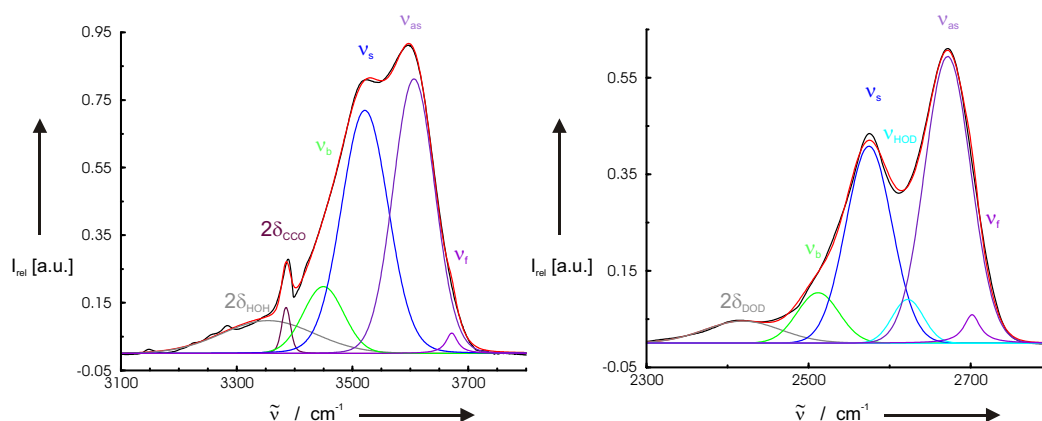
<sup>d</sup>getrennte Anpassung der 5 Mol%–Spektren für die jeweilige Temperatur.

<sup>e</sup>simultane Anpassung der 1 Mol%–Spektren für alle Temperaturen.

<sup>f</sup>getrennte Anpassung der 1 Mol%–Spektren für die jeweilige Temperatur.

Wie in den einleitenden Worten für das System Wasser/Benzol-D<sub>6</sub> bereits erwähnt wurde, ist die Verwendung von Informationen aus ähnlich strukturierten Problemen für eine physikalisch sinnvolle Vorauswahl bei den numerischen Entfaltungen unerlässlich. In diesem Sinne dient das System Wasser/DMSO-D<sub>6</sub>, das hier zwar erst auf Grund der Reihenfolge der Dielektrizitätskonstanten im nächsten Kapitel diskutiert wird, jedoch bzgl. der zeitlichen Abfolge das ältere System darstellt und bereits in [128] veröffentlicht wurde, als Interpretationsstütze.

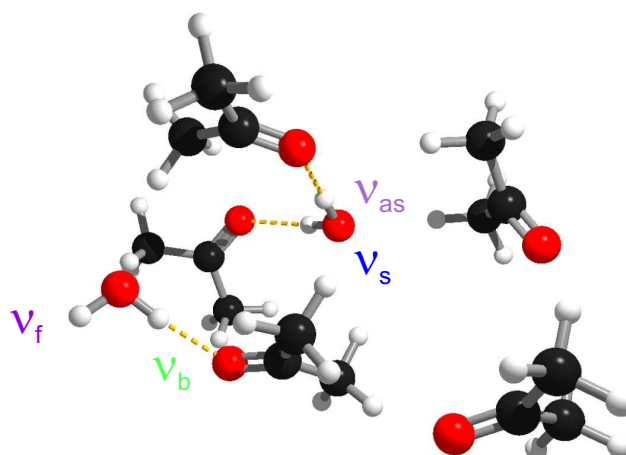
Die entfaltenen Spektren des Streckschwingungsbereichs für H<sub>2</sub>O (links) und D<sub>2</sub>O (rechts) wurden bei 0°C wie in Abbildung 5.33 dargestellt unter Verwendung von *sechs* VOIGT-Profilen angepasst. Ein Überblick über die Lage der Intensitätsmaxima der VOIGT-Profilen der abgebildeten 5 Mol%–igen Spektren liefern die Tabelle 5.14 für H<sub>2</sub>O und Tabelle 5.15 für D<sub>2</sub>O. Darüberhinaus sind dort auch die Werte aus den Anpassungen für die anderen vermessenen Konzentrationsbereiche aufgelistet. Bei genauerer Betrachtung der Daten in den Tabellen 5.14 und 5.15 fallen die zwei aufgeführten und leicht unterschiedlichen Werte aus der simultanen Anpassung, die nur einer Schwingungsmode zugeordnet werden, ins Auge. Da die Beiträge für die zerlegten Banden aus den Einzelanpassungen mit steigender Temperatur eine ausgeprägte Blauverschiebung erfahren, konvergierte die anschließende Simultananpassung für die angegebene



**Abbildung 5.33: links:** Das IR-Spektrum bei 0°C für den  $\nu_{\text{OH}}$ -Streckschwingungsbereich kann mit Hilfe von *sechs* VOIGT-Profilen beschrieben werden. Die zwei Banden im Zentrum des Spektrums können der symmetrischen ( $\nu_s$ ) und asymmetrischen ( $\nu_{\text{as}}$ ) OH-Streckschwingung eines Wassermoleküls zugeordnet werden, indem beide Protonen H-Brückenbindungen zu den C=O-Gruppen (entspricht Bindungstyp **D** in Abbildung 5.34) des Lösungsmittels ausbilden. Die Bande mit den größten Wellenzahlen repräsentiert Wassermoleküle, bei denen eine OH-Gruppe keinen Einfluß der Lösungsumgebung erfährt und als *quasi frei* bezeichnet werden kann. Dies entspricht Bindungstyp **S** in Abbildung 5.34. Wie man Abbildung 5.34 darüberhinaus entnehmen kann, führt eine *quasi freie* OH-Gruppe zu einer korrespondierenden gebundenen Mode  $\nu_b$ , die als linke Flanke im Spektrum zu sehen ist. Die stärker rotverschobenen Beiträge im Spektrum können den Obertönen für die  $\delta_{\text{CCO}}$ - und  $\delta_{\text{HOH}}$ -Deformationsschwingungen zugeordnet werden. **rechts:** Das entfaltete Spektrum von D<sub>2</sub>O in Aceton-D<sub>6</sub> wird ebenfalls durch *sechs* VOIGT-Profilen beschrieben. Unter Verwendung der Bindungstypen **D** und **S** erfolgt eine analoge Zuordnung der symmetrischen ( $\nu_s$ ) und asymmetrischen ( $\nu_{\text{as}}$ ) OD-Streckschwingung gemäß Typ **D** und der *quasi freien* ( $\nu_f$ ) und gebundenen ( $\nu_b$ ) Moden gemäß Typ **S**. Am stärksten rotverschoben ist auch hier die Bande für den Oberton der  $\delta_{\text{HOH}}$ -Deformationsschwingung. Der Oberton für die  $\delta_{\text{CCO}}$ -Deformationsschwingung kann auf Grund der Isotopensubstitution im  $\nu_{\text{OD}}$ -Streckschwingungsbereich nicht beobachtet werden. Zusätzlich taucht jedoch im Zentrum des Spektrums ein Beitrag für die entkoppelte OD-Streckschwingung für HDO auf, welcher durch den nicht vollständigen Deuterierungsgrad der Probe verursacht wird.

nen Modi nur durch die Aufspaltung in einen Nieder-Temperatur-Beitrag und Hoch-Temperatur-Beitrag (Index<sub>NT</sub> bzw. Index<sub>HT</sub>). Die im weiteren Verlauf eingesetzten Werte entsprechen daher einer arithmetischen Mittelung der NT- und HT-Werte. Eine Zuordnung wie sie in den Tabellen 5.14 und 5.15 prinzipiell schon vorweggenommen wurde, ist allerdings ohne die Unterstützung durch die Ergebnisse der Clusterstrukturen aus quantenmechanischen Rechnungen nicht möglich. Abbildung 5.34 zeigt die Struktur des hierfür relevanten berechneten Wasser-Aceton-Clusters mit einem einfach und einem doppelt eingebundenen Wassermolekül in einer Lösungsumgebung von fünf Aceton-Molekülen. Ein Überblick der Schwingungsfrequenzen des Molekül-Clusters im Vergleich mit den experimentellen und berechneten Werten für das isolierte Wasser-Monomer gibt Tabelle 5.16.

Auf dieser Basis können die intensivsten Banden im Zentrum der Spektren in Abbildung 5.33 einem eingebundenen Wassermolekül zugeordnet werden, indem beide



**Abbildung 5.34:** Berechneter Wasser–Aceton–Cluster mit einem einfach und einem doppelt eingebundenen H<sub>2</sub>O–Molekül in einer Lösungsumgebung von fünf Aceton–Molekülen. Die Moden der symmetrischen und asymmetrischen OH–Streckschwingung ( $\nu_s$  und  $\nu_{as}$ ) sind mit den C=O–Gruppen der benachbarten *zwei* Aceton–D<sub>6</sub>–Moleküle gekoppelt. Das einfach eingebundene H<sub>2</sub>O–Molekül führt mit *einer* benachbarten C=O–Gruppe zur OH–Streckschwingung der gebundenen Beiträge ( $\nu_b$ ) innerhalb der Clusterumgebung, wo hingegen die freien Beiträge der OH–Streckschwingung ( $\nu_f$ ) aus dem Lösungsmittel ins Vakuum zeigen.

Wasserstoffe eine Doppel–Donor–Wechselwirkung mit den C=O–Gruppen der umgebenden Acetonmoleküle ausbilden. Das so eingebundene Wassermolekül entspricht dem im Folgenden bezeichneten Bindungstyp **D**. Die entstehenden Wasserstoffbrückenbindungen sind für die zwei beteiligten Gruppen annähernd gleich groß und erfüllen somit die Voraussetzungen für eine Kopplung der zugehörigen Schwingungsmodi. Diese mit dem Lösungsmittel gekoppelten Schwingungen lassen sich den Normalmoden der symmetrischen ( $\nu_s$ ) und asymmetrischen ( $\nu_{as}$ ) Streckschwingungen zuordnen. Die Banden der asymmetrischen OH–/OD–Streckschwingung befinden sich bei  $3615\text{ cm}^{-1}$  für H<sub>2</sub>O bzw.  $2678\text{ cm}^{-1}$  für D<sub>2</sub>O. Die symmetrische Streckschwingung kann man Werten von  $3534\text{ cm}^{-1}$  für H<sub>2</sub>O und  $2575\text{ cm}^{-1}$  für D<sub>2</sub>O zuordnen. Auf Grund der Doppel–Donor–Wasserstoffbrücken und der damit verbundenen Aufweitung der  $r_{\text{OH}}$ –Bindungsabstände, die erst die Kopplung der Mode mit der funktionellen Gruppe der umgebenden Lösungsmittelmoleküle ermöglicht, haben die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung eine deutlich größere Intensität als die nicht gekoppelten Normalmoden. Da das Wassermolekül durch die so verursachte Doppel–Donor–Wasserstoffbrückenbindungen stark in seiner Bewegungsfreiheit eingeschränkt ist, verwundert es nicht weiter, daß der aus apolaren Lösungsmitteln bekannte zusätzliche Beitrag für die Libration [140, 146] im Spektrum nicht auftaucht.

Neben den zwei ausgeprägten Banden für die asymmetrische und symmetrische OH–/OD–Streckschwingung kann man an den Flanken in Abbildung 5.33 zwei weitere Beiträge erkennen. Diese zwei VOIGT–Profile korrespondieren mit den Schwingungsmoden

**Tabelle 5.16:** Übersicht über die Streckschwingungen für die Bindungstypen **D** bzw. **S** des berechneten Wasser/Aceton Clusters auf B3LYP/6-31+G\*-Niveau. Die berechneten und experimentellen Werte für das H<sub>2</sub>O- und D<sub>2</sub>O-Monomer wurden zur Ermittlung des Assoziationsshifts von der Gasphase gegenüber der Lösungsumgebung benutzt. Für die gemessenen Werte wurde zusätzlich eine Mittelung über die Nieder- und Hoch-Temperatur-Beiträge durchgeführt (siehe hierzu auch Anmerkung in Abbildung 5.35). Alle Angaben erfolgen in Wellenzahlen [cm<sup>-1</sup>].

Spezies	D		S	
	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
$\nu_b$			3484.8	2527.6
$\nu_s$	3609.6	2604.1		
$\nu_{as}$	3689.6	2704.3		
$\nu_f$			3813.5	2781.3
Monomer	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
	calc.	calc.	exp.	exp.
$\nu_s$	3735.2	2691.1	3657	2670
$\nu_{as}$	3859.5	2829.2	3756	2788

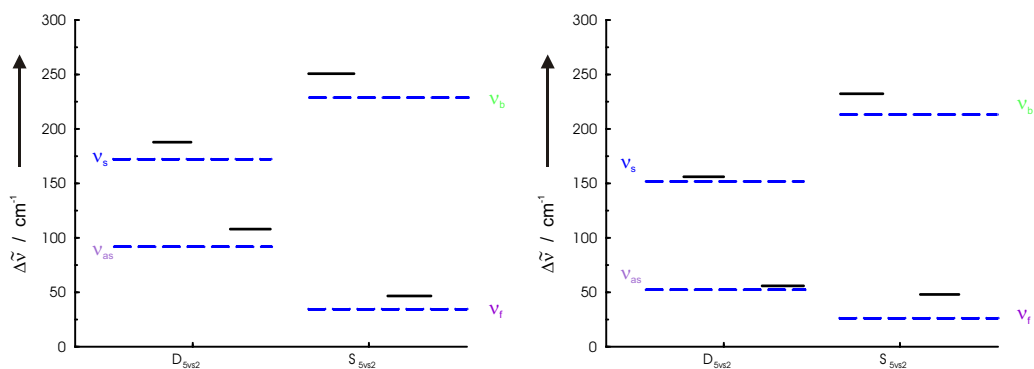
$\nu_b$  und  $\nu_f$  des in Abbildung 5.34 verbleibenden einfach eingebundenen Wassermoleküls vom Bindungstyp **S**. Sofern demnach ein Wassermolekül nur eine H-/D-Brücke mit der umgebenden C=O-Gruppe des Acetons ausbildet, muß die verbleibende OH-/OD-Gruppe ungebunden vorliegen. Die Mode der nicht wasserstoffbrücken-gebundenen OH-/OD-Gruppe wird als *quasi frei* bezeichnet, während die verbleibende OH-/OD-Gruppe dieser Wassermoleküle eine entsprechend starke H-/D-Brücke zu einer C=O-Gruppe ausbilden kann. Auf Grund der im Vergleich zu Bindungstyp **D** polarisierten Bindungsverhältnisse finden sich die Beiträge der Schwingungsmoden an den Flanken im Spektrum wieder. Das Intensitätsmaximum im Zentrum des Spektrums läßt sich somit durch Paare von Schwingungsmoden der konkurrierenden Bindungstypen **D** und **S** beschreiben. Die Konkurrenzsituation wird bei den numerischen Indizes der auftretenden Bindungstypen **D** und **S** in Gestalt des trennenden vs unterstrichen (vs wird in diesem Zusammenhang für versus verwendet). Man kann darüberhinaus –anders als für das im Folgenden diskutierte System Wasser/DMSO-D<sub>6</sub>– eine Zuordnung für alle Einzelbeiträge vornehmen. Eine detaillierte Analyse der integralen Intensitäten (siehe Abbildung 5.37 links) wird diesbezüglich zu einem späteren Zeitpunkt vertiefte Einblicke liefern.

Die Bande unterhalb der Schulter, die sich in den Spektren in Abbildung 5.33 im weitesten rotverschobenen Bereich zeigt, kann den Obertönen der Deformationsschwingungen des Wassers ( $2\delta_{\text{HOH}}$  bzw.  $2\delta_{\text{DOD}}$ ) zugeordnet werden. Wie aus den Untersuchungen zur Strukturanalyse von Wasser in DMSO-D<sub>6</sub> [128] bekannt ist, koppeln die symme-

trische  $\nu_s$ -Streckschwingung und der Oberton der Deformationsschwingung der  $2\delta_{\text{HOH}}$  bzw.  $2\delta_{\text{DOD}}$  über FERMI-Resonanz miteinander, sofern beide Grundtöne ihrerseits die Schwingungen unter vergleichbaren Bedingungen ausführen können. Da diese Bedingungen übertragen auf das System Wasser/Aceton-D<sub>6</sub> streng genommen nur für das doppelt eingebundene Wassermolekül erfüllt werden, erfolgt die FERMI-Resonanz hier mit den Moden von  $\nu_s$  und  $\delta_{\text{HOH}_{\text{double}}}$  (vgl. Abbildung 5.36 links). Beide Banden sollten demnach aufspalten [38] und  $\nu_s$  wird in Richtung der asymmetrischen Streckschwingung verschoben. Auch hier kann man dieses Verhalten analog zu den Ergebnissen, die diesbezüglich für das System Wasser/DMSO-D<sub>6</sub> erzielt wurden, nicht beobachten. Auf Grund der sensiblen Randbedingungen für die FERMI-Resonanz kann man den Oberton der Deformationsschwingung auch als Korrelationsmaß für die Einbindung der Wassermoleküle in die Lösungsumgebung von Aceton heranziehen. Signifikante Änderungen in der Intensität dieser Bande sollten demnach eine Bevorzugung oder Benachteiligung des Bindungstyps **D** gegenüber dem konkurrierenden Typ **S** widerspiegeln. Wie ein Blick auf die konzentrationsabhängigen Spektren (bei gleicher Temperatur) im Anhang ab Seite 171 zeigt, nimmt die Intensität der Bande für den Oberton der Deformationsschwingung in den Spektren des Streckschwingungsbereichs mit steigender Konzentration eindeutig zu. Folglich werden mit zunehmender Konzentration Strukturen mit **D**-Charakter bevorzugt.

Darüberhinaus weisen die Spektren für den Streckschwingungsbereich für H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O jeweils eine Besonderheit in Form eines eigenständigen Beitrags auf. Die kleine scharfe Bande im Streckschwingungsbereich von H<sub>2</sub>O in Aceton-D<sub>6</sub> kann dem Oberton der  $\nu_{\text{CO}}$ -Streckschwingung (vgl. Abbildung 5.36 links) zugeordnet werden. Im OD-Streckschwingungsbereich mußte für die Entfaltung ein zusätzlicher Beitrag zwischen der symmetrischen und asymmetrischen OD-Streckschwingung verwendet werden, bei dem es sich um die aus den Systemen D<sub>2</sub>O/CCl<sub>4</sub> und D<sub>2</sub>O/Benzol-D<sub>6</sub> bekannte entkoppelte Streckschwingung noch vorhandener HDO-Moleküle handelt. Der HDO-Beitrag mußte auch hier auf Grund des nicht vollständigen Deuterierungsgrades der Probe berücksichtigt werden.

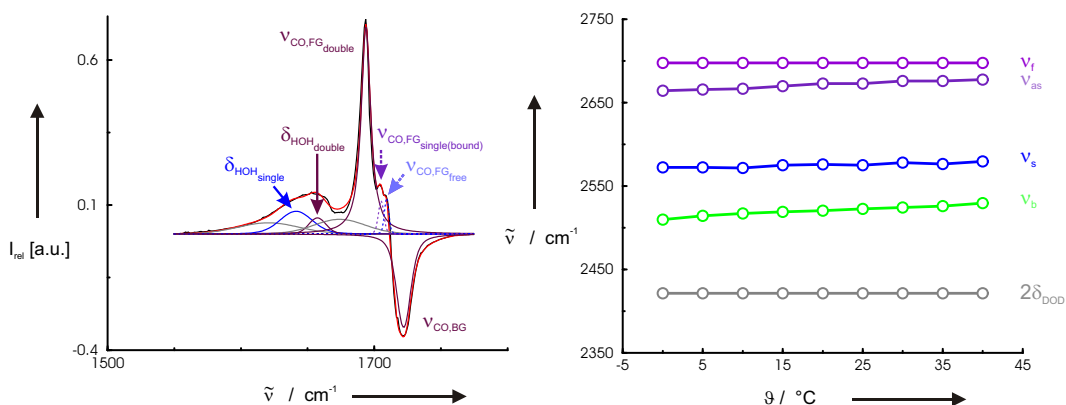
Die Assoziationsverschiebungen der berechneten Frequenzen der  $\nu_{\text{as}}$ ,  $\nu_s$ ,  $\nu_b$  und  $\nu_f$  sind für H<sub>2</sub>O in Abbildung 5.35 (links) und für D<sub>2</sub>O in Abbildung 5.35 (rechts) für die Bindungstypen **D** und **S** dargestellt. Analog zum Vergleich der Rotverschiebungen für Wasser in apolaren Systemen erfolgt eine Identifikation der Bindungstypen über die Zuordnung der Banden aus den Entfaltungsprozessen und den berechneten Verschiebungen gegenüber der Gasphase, die in Tabelle 5.16 aufgeführt worden sind. Die Verschiebungen aus den entfaltenen Spektren sind als gestrichelte blaue Linie und die berechneten Werte als schwarze Balken gekennzeichnet. Sie wurden erhalten, indem die gemittelten Werte der gemessenen und berechneten Frequenzen der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen von den Monomer- bzw. Gasphasenwerten



**Abbildung 5.35:** Assoziationsverschiebungen der berechneten Frequenzen der  $\nu_{as}$ ,  $\nu_s$ ,  $\nu_b$  und  $\nu_f$  für H<sub>2</sub>O (**links**) und D<sub>2</sub>O (**rechts**) für die Bindungstypen **D** und **S**. Analog zum Vergleich der Rotverschiebungen für Wasser in apolaren Systemen kann eine Identifikation der Bindungstypen über die Zuordnung der Banden aus den Entfaltungsprozessen und den berechneten Verschiebungen gegenüber der Gasphase erfolgen. Die Verschiebungen aus den entfaltenen Spektren sind als gestrichelte blaue Linie und die berechneten Werte als schwarze Balken gekennzeichnet. Die Verschiebungen wurden erhalten, indem die gemittelten Werte der gemessenen und berechneten Frequenzen der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen von den Monomer- bzw. Gasphasenwerten für H<sub>2</sub>O oder D<sub>2</sub>O subtrahiert wurden. **Anmerkung:** Da die Beiträge für die gemessenen Banden mit steigender Temperatur eine ausgeprägte Blauverschiebung erfahren haben, die nur über die Verwendung eines Nieder-Temperatur-Beitrags und eines Hoch-Temperatur-Beitrags abgedeckt (siehe  $\text{Index}_{NT}$  bzw.  $\text{Index}_{HT}$  in Tabellen 5.14 und 5.15 für H<sub>2</sub>O bzw. D<sub>2</sub>O) werden konnten, wurde für die Berechnung der gemessenen Assoziationsverschiebungen vorab eine zusätzliche Mittelung für die temperaturabhängigen Moden durchgeführt.

für H<sub>2</sub>O oder D<sub>2</sub>O subtrahiert wurden. Aus den bereits dargelegten Gründen wurden für die Berechnung der gemessenen Assoziationsverschiebungen die arithmetischen Mittelwerte der NT- und HT-Werte aus Tabelle 5.14 für H<sub>2</sub>O und Tabelle 5.15 für D<sub>2</sub>O verwendet. Die Paare der Schwingungsmoden der konkurrierenden Bindungstypen **D** und **S** führen zu den in Abbildung 5.35 dargestellten Assoziationsverschiebungen. Die Verschiebungen für die doppelt eingebundenen Wassermoleküle nehmen hierbei die mittleren Positionen ein. Der beobachtete Abstand zwischen den experimentellen und gerechneten Werten der Schwingungen für die Assoziationsverschiebungen ist der Tatsache geschuldet, daß die Berechnung der Frequenzen nur in harmonischer Näherung erfolgte. Ein Blick auf die Assoziationsverschiebungen für die D<sub>2</sub>O-Moleküle in Abbildung 5.35 links zeigt, daß man für die Schwingungsmode der einfach gebundenen Wassermoleküle ( $\nu_b$ ) einen Wert von über 200 cm<sup>-1</sup> erhält. Er liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die Werte für Wasser in DMSO-D<sub>6</sub> und in der Bulk-Phase (siehe hierzu Diskussion auf Seite 113). Demnach kann auch lediglich eine –aber dafür ausgesprochen starke– Wasserstoffbrückenbindung zu Bindungsverhältnissen führen, die Wasser in sehr polaren Lösungsmitteln oder in der reinen flüssigen Phase ähneln. Zudem haben auch die *quasi freien* OH-/OD-Schwingungen eine lösungsmittelabhängige Verschiebung. Wie bereits in [128] dargelegt, verursacht die polare Umgebung des

Lösungsmittels auch eine Beeinträchtigung der ungebundenen OH-/OD-Gruppen des Wassers gegenüber der Gasphase in Form eines Assoziationsshifts. Für H<sub>2</sub>O kann man hierfür einen Wert von 35 cm<sup>-1</sup> und für D<sub>2</sub>O einen Wert von 27 cm<sup>-1</sup> für Wasser in Aceton-D<sub>6</sub> beobachten. Wie man den Werten für die quantenmechanischen Berechnungen aus Abbildung 5.35 entnehmen kann, spiegelt sich dieses Ergebnis auch in den theoretischen Ergebnissen wider, die eine schwache Wechselwirkung der Wassermoleküle mit dem Lösungsmittel vorhersagen. Eine zusätzliche Rotverschiebung der CH-Gruppen auf den Assoziationsshift auf Grund der CH-/OH-Wechselwirkungen wie sie jedoch von CHANG *et al.* [190] beschrieben wurde, konnte für das volldeuterierte Lösungsmittel nicht beobachtet werden.



**Abbildung 5.36: links:** Entfaltetes FTIR-Spektrum einer 10 Mol%-igen H<sub>2</sub>O-Aceton Mischung zwischen 1600 cm<sup>-1</sup> und 1900 cm<sup>-1</sup>. Für das protonierte System beinhaltet der Bereich die Moden für die  $\delta_{HOH}$ -Deformationsschwingungen und die  $\nu_{CO}$ -Streckschwingungen. Die  $\delta_{HOH}$ -Deformationsschwingungen werden mit Hilfe von *zwei* VOIGT-Profilen beschrieben. Die Moden für die  $\delta_{HOH\_single}$  entsprechen hierbei den Deformationsschwingungen vom Bindungstyp **S** und die  $\delta_{HOH\_double}$  Moden repräsentieren Deformationsschwingungen vom Bindungstyp **D**. Die zusätzlichen grauen Banden im Spektrum werden hier nicht näher differenziert, entsprechen aber wahrscheinlich Moden der  $\nu_{CC}$ -Streckschwingungen, die ebenfalls in diesem Bereich absorbieren. Die folgenden *drei* VOIGT-Profile können  $\nu_{CO}$ -Streckschwingungen des Probenpektrums (FG) der Bindungstypen **D** und **S** zugeordnet werden. Im Bereich mit den höchsten Wellenzahlen zeigt das Spektrum ein negatives Absorptionsverhalten für ein weiteres VOIGT-Profil auf. Diese Bande kann der  $\nu_{CO}$ -Streckschwingung des Hintergrundspektrums zugewiesen werden, wobei sich das Vorzeichen im Absorptionsverhalten über die Aufnahmetechnik erklären lässt. **rechts:** Temperaturabhängigkeit der Rotverschiebungen einer 10 Mol%-igen Wasser-Aceton-D<sub>6</sub> Mischung im Bereich der  $\nu_{OD}$ -Streckschwingung: Während die Frequenzen für die *quasi freie*  $\nu_f$ -Schwingung und für den Oberton der  $\delta_{CCO}$ -Deformationsschwingung nahezu unverändert im untersuchten Temperaturintervall bleiben, werden die Frequenzen für die Schwingungen der asymmetrischen  $\nu_{as}$ -, symmetrischen  $\nu_s$ - und gebundenen  $\nu_b$ -Streckschwingungen bei Abnahme der Temperatur weiter rotverschoben.

Die Zuordnung der Obertöne der Deformationsschwingungen im OH-/OD-Streckschwingungsbereich in Abbildung 5.33 ist nur über einen Vergleich mit den entsprechenden Grundmoden zulässig. Darüberhinaus kann eine Analyse des OH-/OD-Deformationsbereichs die bislang gemachten Interpretationen bzgl. der Bindungsverhältnisse von Wasser in Aceton-D<sub>6</sub> unterstützen. Aus diesem Grund wurde in Abbildung 5.36 links eine exemplarische Entfaltung des OH-Deformationsbereichs einer 10 Mol%-igen Mischung von H<sub>2</sub>O in Aceton-D<sub>6</sub> bei 0°C vorgenommen. Die Entfaltung des Spektrums wurde lediglich für die 10 Mol%-ige Mischung bei 0°C durchgeführt, da sich eine Anpassung für ein System mit einer Knotenebene, bei dem Bereiche mit positiver und negativer Absorption in direktem Kontakt miteinander stehen, im Rahmen einer physikalisch-sinnvollen Zerlegung der Spektren als außergewöhnlich komplex darstellte. Die gewonnenen Ergebnisse dürfen jedoch als repräsentativ angesehen werden. Prinzipiell kann man an dieser Stelle anmerken, daß das numerische Verfahren der Entfaltung auch auf derartige Systeme angewendet werden kann!

Das FTIR-Spektrum in Abbildung 5.36 links wurde in einem Bereich zwischen 1600 cm<sup>-1</sup> und 1900 cm<sup>-1</sup> unter Verwendung von *acht* VOIGT-Profilen entfaltet. Für das protonierte System beinhaltet der Bereich die Moden für die  $\delta_{\text{HOH}}$ -Deformationsschwingungen und die  $\nu_{\text{CO}}$ -Streckschwingungen. Die  $\delta_{\text{HOH}}$ -Deformationsschwingungen werden mit Hilfe von *zwei* VOIGT-Profilen beschrieben. Die Moden für die  $\delta_{\text{HOH}_{\text{single}}}$  entsprechen hierbei den Deformationsschwingungen vom Bindungstyp **S** und die  $\delta_{\text{HOH}_{\text{double}}}$  Moden repräsentieren Deformationsschwingungen vom Bindungstyp **D**. Die Bande mit den höheren Wellenzahlen kann den **D**-Strukturen ( $\delta_{\text{HOH}_{\text{double}}}$ ) und der rotverschobene Beitrag den **S**-Strukturen ( $\delta_{\text{HOH}_{\text{single}}}$ ) zugeordnet werden. Beide Bindungstypen sind in Wasserstoffbrücken eingebunden. Wie die quantenmechanischen Rechnungen zeigen, führt die Aufweitung der OH-Bindungen durch Wasserstoffbrückenbindungen für Streckschwingungen (siehe hierzu auch die folgenden  $\nu_{\text{CO}}$ -Beiträge) zu einer Rotverschiebung, während die Deformationsschwingungen blauverschoben werden. Für das vollständig wasserstoffbrücken-gebundene Wassermolekül vom Bindungstyp **D** werden beide OH-/OD-Gruppen aufgeweitet, so daß dieser Strukturtyp die größte Blauverschiebung der Deformationsschwingungen erfährt. Im Bindungstyp **S** wird auf der anderen Seite nur die in der Wasserstoffbrücke befindliche OH-/OD-Bindung aufgeweitet, weshalb die zugehörige Bande im Spektrum weiter links auftaucht.

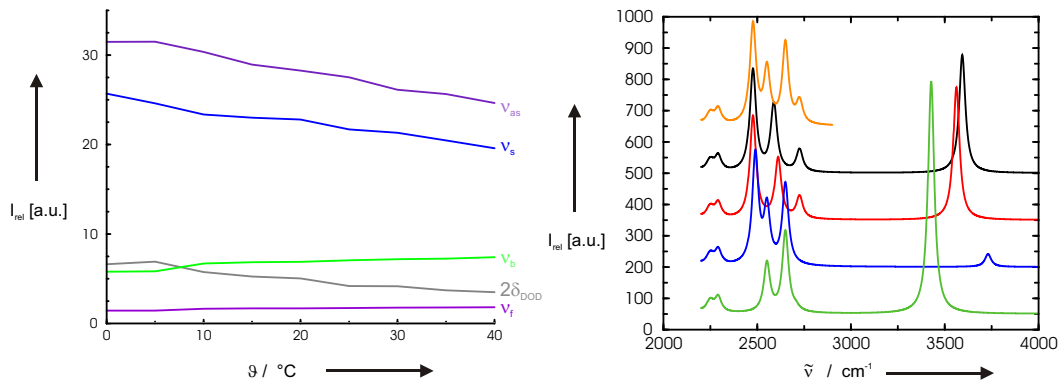
Sofern man darüberhinaus einen relativen Vergleich für das Absorptionsverhalten der beiden Bindungstypen **D** und **S** für den Deformationsbereich vornimmt, kann man für die Population der beiden Strukturtypen schlußfolgern, daß die einfach eingebundenen Strukturen vom Typ **S** auf Grund der deutlich größeren Intensität der  $\delta_{\text{HOH}_{\text{single}}}$ -Deformationsschwingung die Bindungsverhältnisse von Wasser in Aceton dominieren. Eine detailliertere Analyse wird diesbezüglich bei der Diskussion von Abbildung 5.37 links vorgenommen. Die zusätzlichen grauen Banden im Spektrum wer-

den hier nicht näher differenziert, entsprechen aber wahrscheinlich Moden der  $\nu_{\text{CO}}$ -Streckschwingungen, die ebenfalls in diesem Bereich absorbieren.

Die folgenden *drei* VOIGT-Profile können  $\nu_{\text{CO}}$ -Streckschwingungen des Probenspektrums (FG) der Bindungstypen **D** und **S** zugeordnet werden. Die Zuordnung der ersten beiden Banden kann auf Grund der bereits gemachten Bemerkungen bzgl. des Einflusses der Bindungsverhältnisse auf die Lage der Streckschwingungen erfolgen. Demnach wird die intensive, stärker rotverschobene Bande einer  $\nu_{\text{CO}}$ -Streckschwingung zugeordnet, bei der beide OH-/OD-Gruppen in eine Wasserstoffbrückenbindung eingebunden sind. Die folgende schwächer rotverschobene Bande entspricht einer CO-Streckschwingung, deren Carbonylgruppe mit dem angrenzenden Wasser eine H-Brücken-Bindung gemäß Bindungstyp **S** ausbildet. Da die Untersuchungen –wie eingangs bereits erwähnt– für wasserarme Systeme durchgeführt wurden, kann man der letzten CO-Bande mit positiver Absorption eine Streckschwingung in *quasi wasserfreier* Umgebung zuordnen. Diese Beschreibung der Bande läßt sich auch mit der relevanten Clusterstruktur in Abbildung 5.34 vereinbaren, die sich durch einen Überschuß von *fünf* Aceton-Molekülen gegenüber *zwei* Wasser-Molekülen auszeichnet. Im Bereich mit den höchsten Wellenzahlen zeigt das Spektrum ein negatives Absorptionsverhalten für ein weiteres VOIGT-Profil auf. Diese Bande kann der  $\nu_{\text{CO}}$ -Streckschwingung des Hintergrundspektrums zugewiesen werden, wobei sich das Vorzeichen im Absorptionsverhalten über die Aufnahmetechnik erklären läßt, bei der sich das abgebildete Probenspektrum als Differenz mit dem Hintergrundspektrum ergibt. Da das Hintergrundspektrum mit der reinen Lösungsmittelkomponente aufgenommen wird, ergibt sich somit im Probenspektrum für die Mischung des Systems an der Stelle der Absorption der reinen Hintergrundspezies ein negatives Vorzeichen.

Wie für die anderen Systeme bereits diskutiert, lassen die Temperaturabhängigkeiten der zugeordneten Schwingungsmoden Rückschlüsse über die Stabilität der Bindungen in den wasserstoffbrücken-gebundenen Clustern zu. Die für Wasser-Wasser-Assoziate beobachtete Rotverschiebung der Banden führt bei Abkühlung zu stabileren Clustern mit stärkeren Wasserstoffbrückenbindungen. Für das hier untersuchte System, das sich durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasser-Molekülen und den Lösungsmittel-Molekülen des Acetons auszeichnet, kann man für die OH-/OD-Streckschwingungsbereiche in Abbildung 5.33 ebenfalls einen ausgeprägten Einfluß in Form einer Blauverschiebung mit steigenden Temperaturen beobachten. Sofern man im Rahmen der folgenden Interpretation die Blickrichtung von steigenden zu fallenden Temperaturen ändert, erkennt man, daß Abkühlung auch hier zu stabileren Wasser-Aceton-Assoziaten mit stärkeren Wasserstoffbrücken führt. Der Einfluß der Temperatur zeigt sich jedoch für die einzelnen Schwingungsmoden unterschiedlich ausgeprägt. Ein Vergleich mit den Werten für die Einzelanpassungen in den Tabellen 5.14 und 5.15 zeigt zudem, daß die Banden in Abhängigkeit der Konzentration schwanken.

Aus diesem Grund sind in Abbildung 5.36 rechts die Temperaturabhängigkeiten der Rotverschiebungen der 10 Mol%-igen Wasser-Aceton-Mischung im Bereich der  $\nu_{OD}$ -Streckschwingungen aufgetragen worden, da für dieses System die beobachteten Effekte am ausgeprägtesten sind. Während die Frequenzen für die *quasi freie*  $\nu_f$ -Schwingung und für den Oberton der  $\delta_{DOD}$ -Deformationsschwingung nahezu unverändert im untersuchten Temperaturintervall bleiben, werden die Frequenzen für die Schwingungen der asymmetrischen  $\nu_{as}$ -, symmetrischen  $\nu_s$ - und gebundenen  $\nu_b$ -Streckschwingungen bei Abnahme der Temperatur weiter rotverschoben. Die Wechselwirkungen nehmen demnach für die Bindungsverhältnisse **D** und **S** zu. Somit erfährt die komplette Cluster-Struktur in Abbildung 5.34 mit abnehmenden Temperaturen eine Stabilisierung.



**Abbildung 5.37:** links: Temperaturabhängigkeiten der integralen Intensitäten aus den Entfaltungsprozessen einer 10 Mol%-igen Mischung für D<sub>2</sub>O in Aceton-D<sub>6</sub> zwischen 0°C und 40°C. Die Intensitäten für die doppelt eingebundenen Strukturen und der Oberton der  $\delta_{DOD}$ -Deformationsschwingung nehmen mit steigender Temperatur ab, während die *quasi freien* Beiträge der  $\nu_f$  und die korrespondierende Mode der  $\nu_b$ -Streckschwingung bei Temperaturerhöhung zunehmen. rechts: Einflussnahmemöglichkeiten der entkoppelten  $\nu_{HOD}$ -Streckschwingungen auf die Gestalt des Spektrums im Bereich der  $\nu_{OD}$ -Streckschwingung, basierend auf quantenmechanischen Rechnungen für Substitutionsprozesse an allen denkbaren Positionen des Wassers in der Clusterstruktur von Abbildung 5.34. Die orangefarbene Kurve zeigt ein Spektrum für reines D<sub>2</sub>O. Die schwarze und die rote Kurve entsprechen den zwei möglichen Isotopsubstitutionen des D<sub>2</sub>O in der doppelt eingebundenen Struktur vom Bindungstyp **D**. Entsprechend repräsentieren die blaue und grüne Kurve die verbleibenden zwei Möglichkeiten zur Isotopsubstitution der einfach eingebundenen Clusterstrukturen vom Bindungstyp **S**.

Abbildung 5.37 links zeigt die Temperaturabhängigkeiten der integralen Intensitäten aus den Entfaltungsprozessen einer 10 Mol%-igen Mischung für D<sub>2</sub>O in Aceton-D<sub>6</sub> zwischen 0°C und 40°C. Die Intensitäten für die doppelt eingebundenen Strukturen und der Oberton der  $\delta_{\text{DOD}}$ -Deformationsschwingung nehmen mit steigender Temperatur ab, während die *quasi freien* Beiträge der  $\nu_f$  und die korrespondierende Mode der  $\nu_b$ -Streckschwingung bei Temperaturerhöhung zunehmen. Diese Intensitätsänderungen entsprechen auf molekularer Ebene einer Umwandlung der doppelt eingebundenen Strukturen vom Bindungstyp **D** zu den einfach eingebundenen Strukturen des Bindungstyps **S**. Mit steigenden Temperaturen wird *eine* der im direkten Vergleich schwächeren Wasserstoffbrücken der doppelt eingebundenen OH-/OD-Gruppen aufgebrochen, so daß bei höheren Temperaturen die Bindungsverhältnisse vom Typ **S** mit *einer* verbleibenden stärkeren Wasserstoffbrücke den dominierenden Einfluß auf die Struktur des Clusters ausüben. Die Bindungsverhältnisse **D** und **S** konkurrieren demnach im Wasser-Aceton-Cluster untereinander in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration. Daher nimmt auch die integrale Intensität des Overtons der  $\delta_{\text{DOD}}$ -Deformationsschwingung, der –wie bereits erwähnt– über FERMI-Resonanz als Korrelationsmaß für die doppelt eingebundenen Strukturen betrachtet werden kann, mit steigender Temperatur ab. Die Beiträge für die *quasi freie* und für die gebundene Streck-schwingung nehmen folglich als einzige Banden zu. Die in Abbildung 5.33 erkennbare und für Wasser-Monomere ungewöhnliche Abnahme der Intensitäten in den Spektren kann man wie folgt erklären: mit steigenden Temperaturen müssen die Intensitäten der Spektren abnehmen, da sich, wie über die Analyse der integralen Intensitäten der einzelnen Beiträge in Abbildung 5.37 links gezeigt werden konnte, die Anzahl der Wasserstoffbrücken, die maßgeblich für die Intensitäten im Spektrum verantwortlich ist, beim Wechsel vom Bindungstyp **D** zu **S** halbiert.

In Abbildung 5.37 rechts sind die Einflußnahmemöglichkeiten der entkoppelten  $\nu_{\text{HOD}}$ -Streckschwingungen auf die Gestalt des Spektrums im Bereich der  $\nu_{\text{OD}}$ -Streckschwingung dargestellt. Die abgebildeten Kurven basieren auf quantenmechanischen Rechnungen für Substitutionsprozesse an allen denkbaren Positionen des Wassers in der Clusterstruktur von Abbildung 5.34. Die orangefarbene Kurve zeigt ein Spektrum für reines D<sub>2</sub>O. Die schwarze und die rote Kurve entsprechen den zwei möglichen Isotopen-substitutionen des D<sub>2</sub>O in der doppelt eingebundenen Struktur vom Bindungstyp **D**. Entsprechend repräsentieren die blaue und grüne Kurve die verbleibenden zwei Möglichkeiten zur Isotopensubstitution der einfach eingebundenen Clusterstrukturen vom Bindungstyp **S**. Mit Hilfe der Kurve, die –wie gesagt– den berechneten Spektren für verschieden substituierte Clusterstrukturen entsprechen, lassen sich einige spezielle Befunde in den Spektren der OD-Streckschwingungen (beispielsweise in Abbildung B.71 auf Seite 190) erklären. Als hilfreich erweist sich in diesem Fall, daß es die Theorie erlaubt, die relevante Struktur des Wasser-Clusters in Abbildung 5.34 an beliebiger

Stelle zu substituieren. Eine vergleichbar differenzierte Analyse kann das Experiment nicht liefern, so daß bei der anschließenden Aufarbeitung der Spektren in Form der Entfaltungen nur eine Bande für die entkoppelten  $\nu_{\text{HOD}}$ -Schwingungen berücksichtigt werden kann. Diese Bande entspricht aber nur einem mittleren Beitrag aller entkoppelten  $\nu_{\text{HOD}}$ -Schwingungen in Abhängigkeit der Position des Isotopenaustausches. Da aber –wie Abbildung 5.37 rechts zu entnehmen ist– die Position für den H-/D-Austausch auch die Gestalt des experimentellen Spektrums beeinflusst, zeigt sich an dieser Stelle eine kleine Abweichung für die Einhüllende der angepassten Spektren gegenüber den Originaldaten.

Zusammenfassend kann man für Wasser in Aceton-D<sub>6</sub> festhalten, daß sich die Ergebnisse gut mit einer Clusterstruktur, die die Elemente der Bindungstypen **D** und **S** in sich vereinigen, beschreiben lassen. In der in Abbildung 5.34 beschriebenen Clusterstruktur spüren *drei* von *vier* OH-/OD-Gruppen eine Wechselwirkung in Form einer Wasserstoffbrücke, während *eine* als *quasi frei* bezeichnet werden kann. Für Wasser in Aceton-D<sub>6</sub> stehen die Bindungsverhältnisse der unterschiedlichen Bindungstypen **D** und **S** in Konkurrenz zueinander. Die Blauverschiebung der Spektren mit steigender Temperatur konnte für die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung von Wasser in Aceton-D<sub>6</sub> zeigen, daß die Wasserstoffbrückenbindungen für den doppelt eingebundenen Bindungstyp **D** schwächer ausgebildet ist als im polareren DMSO-D<sub>6</sub>. Daher sind für Wasser in Aceton-D<sub>6</sub> die einfach eingebundenen Strukturen des Bindungstyps **S** stärker populiert.

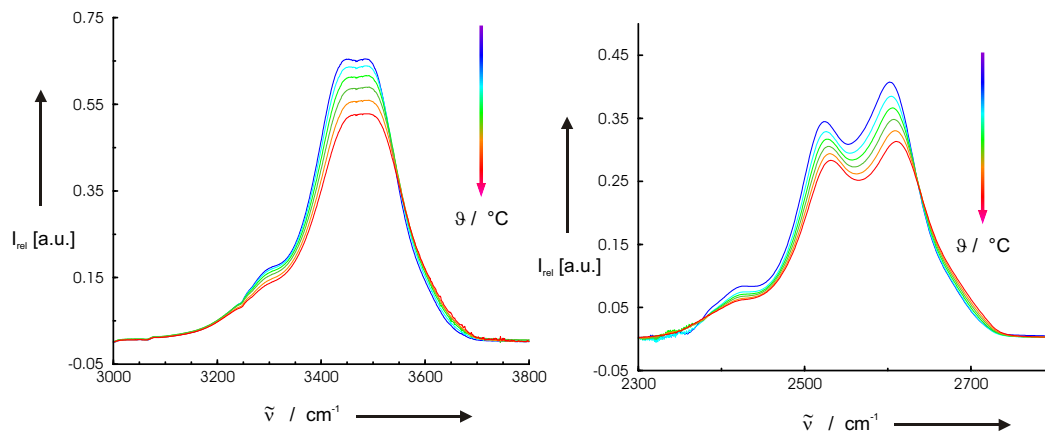
## 5.5 Das System Wasser / DMSO-D<sub>6</sub>

Für das System Wasser/DMSO findet man in der Literatur zahlreiche experimentelle und theoretische Arbeiten [69, 128, 196–223]. Allerdings stehen häufig nur die stark wasserangereicherten Mischungen im wissenschaftlichen Fokus, da für diese Systeme das Phänomen der *hydrophoben Hydratation* –genauer gesagt der Einfluß auf das H-Brücken-Netzwerk durch Zugabe unpolarer Moleküle– untersucht wurde. Experimente im wasserarmen Bereich, die unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt wurden, wie die im Folgenden diskutierten Spektren, sind eher selten. Es ist somit ersichtlich, daß detaillierte Kenntnisse über die Struktur von Wasser in DMSO noch nicht in ausreichendem Maße vorliegen. Darüberhinaus sind die verwendeten experimentellen Techniken beispielsweise zur Untersuchung thermodynamischer Größen [197–201], Schwingungsspektroskopie angeregter Zustände [202, 203], NMR-Untersuchungen oder auch Neutronen- bzw. Röntgenbeugung [69, 196, 212, 213] an isolierten Molekülen nicht ausreichend empfindlich, um detaillierte Einblicke in die Struktur auf molekularer Ebene zu liefern. Zudem erfordern sie ein beträchtliches Maß an Interpretationen, um an Informationen bzgl. der Struktur zu gelangen. Für direkte Einblicke in die Struktur von Wasser in der eingeschränkten Geometrie einer DMSO-Lösungsmittelmatrix ist daher auch hier eine Kombination theoretischer und experimenteller Methoden aus FTIR-Spektroskopie, Entfaltungsprozessen und quantenmechanischen Berechnungen notwendig.

Hierfür wurde eine Mischung aus 5 Mol% Wasser und 95 Mol% DMSO-D<sub>6</sub> schwingungsspektroskopisch in einem Intervall von 20°C bis 70°C temperaturabhängig vermessen. Aus den bekannten Gründen wurde auch hier das volldeuterierte Lösungsmittel verwendet. Die erhaltenen Spektren wurden anschließend für den Streckschwingungs- und Deformationsbereich entfaltet. Die quantenmechanischen Rechnungen wurden mit Hilfe der Dichtefunktionale vom Typ B3LYP auf einem 6-31+G\*-Basissatz durchgeführt. Auf Grund der gegenüber den apolaren Systemen deutlich größeren relevanten Clusterstrukturen von Wasser mit DMSO wurde der Basissatz auf Double- $\zeta$ -Niveau reduziert und beinhaltet nun nur noch Diffus- und Polarisationsfunktionen für die schweren Atome. Er befindet sich jedoch auf dem gleichen theoretischen Niveau wie das bereits diskutierte System Wasser/Aceton-D<sub>6</sub>.

In Abbildung 5.38 sind die resultierenden Temperaturprofile der IR-Spektren für den Streckschwingungsbereich dargestellt. Abbildung 5.38 links zeigt das Temperaturprofil für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> und Abbildung 5.38 rechts das Profil des volldeuterierten Systems. Im Vergleich zu den Systemen in CCl<sub>4</sub> bzw. Benzol-D<sub>6</sub> beschränkt sich der Streckschwingungsbereich hier jedoch auf einen kleineren Ausschnitt, da sich im rotverschobenen Bereich, der für Wasser-Wasser-Assoziate charakteristisch ist, keine Absorption zeigt. Daher kann davon ausgegangen werden, daß bei einer Konzentration von

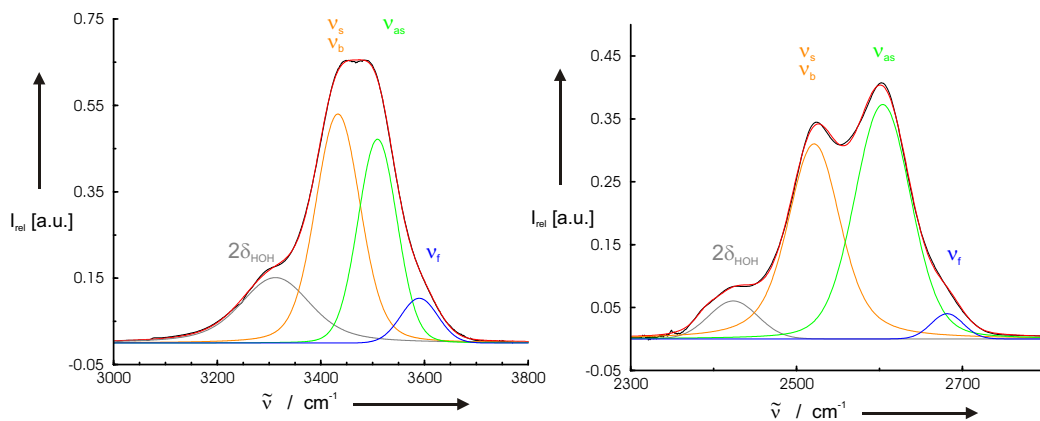
5 Mol% Wasser in 95 Mol% DMSO nur Wasser-Monomere in Lösung zu finden sind. Für das System H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> findet man zwischen 3200 cm<sup>-1</sup> und 3700 cm<sup>-1</sup>



**Abbildung 5.38:** links: FTIR-Spektren der  $\nu_{\text{OH}}$ -Streckschwingung einer 5%-igen Mischung von H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> in einem Temperaturintervall von 20°C und 70°C. Im rotverschobenen Bereich, der für Wasser-Wasser-Assoziate charakteristisch ist, zeigt sich keine Absorption. Zwischen 3200 cm<sup>-1</sup> und 3700 cm<sup>-1</sup> wird das Spektrum durch vier Beiträge beschrieben. Die Ränder zeigen jeweils eine Flanke auf, während die beiden Banden im Intensitätsmaximum fast zusammenfallen. rechts: Temperaturabhängigkeit der Infrarotspektren im Bereich der  $\nu_{\text{OD}}$ -Streckschwingung einer 5%-igen Mischung von D<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> zwischen 20°C und 70°C. Der Bereich der D-Brücken-gebundenen Cluster zeigt ebenfalls kein Absorptionsverhalten auf. Die Kurven im Bereich der Wechselwirkung von monomerem Wasser (D<sub>2</sub>O) mit dem Lösungsmittel sind deutlich strukturierter als im protonierten Fall.

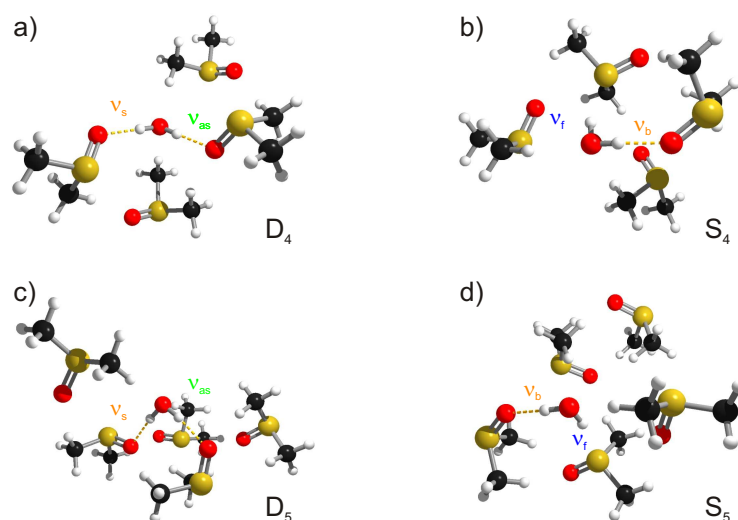
für das untersuchte Temperaturintervall den in Abbildung 5.38 links dargestellten repräsentativen Kurvenverlauf. Das Profil ändert sich kaum mit steigender Temperatur in seiner Gestalt, sondern sinkt lediglich in der Intensität. Die Spektren weisen an den Rändern jeweils eine Flanke auf, während im Intensitätsmaximum zwei Beiträge fast zusammenfallen. Das Temperaturprofil der Infrarotspektren von D<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> zeigt im Bereich der D-Brücken-gebundenen Cluster ebenfalls keine Absorption. Die Kurven sind für D<sub>2</sub>O auf Grund des schwereren Isotops besser aufgelöst und deutlich strukturierter als für das protonierte System. Man erkennt hier viel deutlicher eine klare Schulter, zwei getrennte Beiträge im Intensitätsmaximum des Spektrums und eine ausgeprägte Flanke am Rande des Spektrums. Da das bessere Auflösungsvermögen offensichtlich die Argumentation zur Strukturaufklärung von Wasser in DMSO erleichtert, werden im Folgenden häufig nur Phänomene für das volldeuterte System modellhaft diskutiert.

Die Spektren für den Streckschwingungsbereich bei 20°C in Abbildung 5.39 wurden unter Verwendung von vier VOIGT-Profilen zerlegt. Die vier Banden der VOIGT-Profile für H<sub>2</sub>O finden sich bei 3312 cm<sup>-1</sup>, 3429 cm<sup>-1</sup>, 3504 cm<sup>-1</sup> und 3589 cm<sup>-1</sup> bzw. für D<sub>2</sub>O bei 2424 cm<sup>-1</sup>, 2525 cm<sup>-1</sup>, 2608 cm<sup>-1</sup> und 2682 cm<sup>-1</sup> wieder. Eine Zuordnung der entsprechenden Moden –wie sie in Abbildung 5.39 vorgenommen wurde– ist je-



**Abbildung 5.39: links:** Das entfaltete Spektrum für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> wurde unter Verwendung von *vier* VOIGT-Profilen angepasst. Die zwei Banden im Zentrum des Spektrums können der symmetrischen ( $\nu_s$ ) und asymmetrischen ( $\nu_{as}$ ) OH-Streckschwingung eines Wassermoleküls zugeordnet werden, indem beide Protonen H-Brückenbindungen zu den S=O-Gruppen (entspricht Bindungstyp **D<sub>n</sub>** in Abbildung 5.40) des Lösungsmittels ausbilden. Die Bande mit den größten Wellenzahlen repräsentiert Wassermoleküle, bei denen eine OH-Gruppe keinen Einfluß der Lösungsumgebung erfährt und als *quasi frei* bezeichnet werden kann. Dies entspricht Bindungstyp **S<sub>n</sub>** in Abbildung 5.40. Die korrespondierende Mode der gebundenen  $\nu_b$  führt auf Grund ihrer sehr ähnlichen Rotverschiebung zu einer Verstärkung der Intensität der symmetrischen OH-Streckschwingung. Die Bande bei 3312 cm<sup>-1</sup> kann dem Oberton der HOH-Deformationsschwingung ( $2\delta_{HOH}$ ) zugeordnet werden. **rechts:** Das entfaltete Spektrum von D<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> wird ebenfalls durch *vier* VOIGT-Profile beschrieben. Unter Verwendung der Bindungstypen **D<sub>n</sub>** und **S<sub>n</sub>** erfolgt eine analoge Zuordnung der symmetrischen ( $\nu_s$ ) und asymmetrischen ( $\nu_{as}$ ) OD-Streckschwingung gemäß Typ **D** und der *quasi freien* ( $\nu_f$ ) und gebundenen ( $\nu_b$ ) Moden gemäß Typ **S**. Die Bande bei 2423 cm<sup>-1</sup> wird dem Oberton der  $\delta_{DOD}$ -Deformationsschwingung zugeordnet.

doch ohne die Unterstützung der Ergebnisse der Clusterstrukturen aus quantenmechanischen Rechnungen nicht möglich (siehe Abbildung 5.40). Die beiden Banden in den Zentren der Intensitätsmaxima in Abbildung 5.39 können sowohl für H<sub>2</sub>O (links) als auch für D<sub>2</sub>O (rechts) in DMSO-D<sub>6</sub> der symmetrischen ( $\nu_s$ ) und asymmetrischen ( $\nu_{as}$ ) Streckschwingung eines Wassermoleküls zugeordnet werden, indem beide Protonen zwei annähernd gleich starke Wasserstoffbrückenbindungen zu den S=O-Gruppen des Lösungsmittels ausbilden. Eine solche Struktur entspricht Bindungstyp **D<sub>n</sub>** wie er in Abbildung 5.40 dargestellt ist. Sofern die Wassermoleküle soweit in ihrer Bewegungsfreiheit eingeschränkt sind, daß sie über die gleichen funktionellen Gruppen (hier die S=O-Gruppe) mit dem Lösungsmittel koppeln, lassen sich die Schwingungen den Normalmoden der symmetrischen bzw. asymmetrischen Streckschwingung zuordnen. Darüberhinaus sind diese Normalmoden in der Regel deutlich intensiver als die nicht gekoppelten Schwingungen. Die Banden der asymmetrischen OH- /OD-Streckschwingung befinden sich bei 3504 cm<sup>-1</sup> für H<sub>2</sub>O bzw. 2608 cm<sup>-1</sup> für D<sub>2</sub>O. Die symmetrische OH-/OD-Streckschwingung ( $\nu_s$ ) hat –wie auch schon für die anderen Systeme gezeigt wurde– eine geringere Absorption und ist bei niedrigeren Frequenzen von 3429 cm<sup>-1</sup> bzw. 2525 cm<sup>-1</sup> zu beobachten. Eine aus den apolaren Lösungsmitteln für CCl<sub>4</sub> bzw.



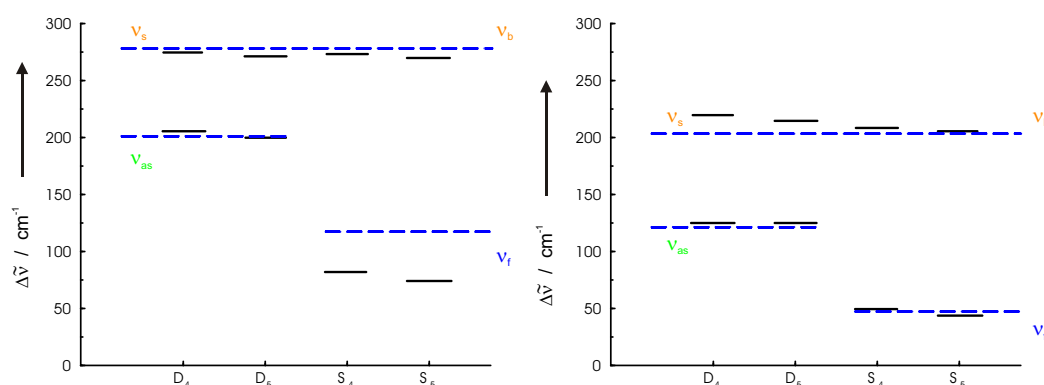
**Abbildung 5.40:** Berechnete Strukturtypen für einfach bzw. doppelt eingebundenes Wasser in einer Lösungsumgebung von vier oder fünf DMSO-Molekülen. **a)** Wasser-Monomer mit *zwei* Wasserbrückenbindungen zu den S=O-Gruppen der umgebenden *vier* DMSO-D<sub>6</sub>-Moleküle. **b)** Wasser-Monomer mit *einer* Wasserbrückenbindung zu einer S=O-Gruppe der umgebenden *vier* DMSO-D<sub>6</sub>-Moleküle. **c)** Wasser-Monomer mit *zwei* Wasserbrückenbindungen zu den S=O-Gruppen der umgebenden *fünf* DMSO-D<sub>6</sub>-Moleküle. **d)** Wasser-Monomer mit *einer* Wasserbrückenbindung zur S=O-Gruppe der umgebenden *fünf* DMSO-D<sub>6</sub>-Moleküle.

C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bekannte zusätzliche Bande für die Libration [140, 146] ist in den Spektren nicht zu erkennen. Scheinbar bilden die Wassermoleküle eine so starke Wasserstoffbrücke zu den DMSO-Molekülen aus, daß Stoßprozesse mit benachbarten Lösungsmittelmolekülen nicht mehr auftreten können.

Die Zuordnung einer symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung eines stark wasserstoffbrücken-gebundenen Wasser-Monomers wird auch durch *ab initio* berechnete Frequenzen für doppelt eingebundene Strukturen gemäß den Bindungstypen  $D_n$  für  $n = 4$  und  $n = 5$  in Abbildung 5.40 unterstützt. Einen Überblick über die berechneten Eigenschaften der Wasser/DMSO-D<sub>6</sub>-Cluster liefern die Tabellen 5.17 und 5.18. Der Assoziationsshift der betrachteten Moden für H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O in Abbildung 5.41 wurde erhalten, indem die gemittelten Werte der gemessenen und berechneten Frequenzen der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen von den Monomer- bzw. Gasphasenwerten des betreffenden Isotops subtrahiert wurden. Die große Assoziations-Verschiebung von über 200 cm<sup>-1</sup> für beide Streckschwingungen kann nur durch zwei starke Wasserstoffbrückenbindungen mit den OH-/OD-Gruppen erklärt werden. Zudem gilt es zu bedenken, daß man der asymmetrischen OH-Streckschwingung in Bulk-Wasser einen Wert von 3490 cm<sup>-1</sup> zuordnet, der zu einem Assoziationsshift von 217 cm<sup>-1</sup> führt. Die Ähnlichkeit beider Werte legt also die Wechselwirkung eines Wassermoleküls in DMSO-D<sub>6</sub> über die postulierten zwei starken Wasserstoffbrücken sehr nahe. Den beobachteten Abstand der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingun-

**Tabelle 5.17:** Übersicht über die Ergebnisse der protonierten Wasser/DMSO Cluster gemäß Abbildung 5.40 aus quantenmechanischen Rechnungen auf B3LYP/6-31+G\*-Niveau. Die Tabelle beinhaltet Werte für die totale Energie ( $E_{\text{tot}}$ ), die unkorrigierten ( $D_e$ ) und korrigierten ( $D_e^{\text{CPC}}$ ) Bindungsenergien, die Nullpunktsschwingungsenergien (ZPE), deren relative Unterschiede ( $\Delta\text{ZPE}$ ) und die Dissoziationsenergien ( $D_0$ ) in Hartree bzw.  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Spezies	$E_{\text{tot}}$ [Hartree]	$D_e$ [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$D_e^{\text{CPC}}$ [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	ZPE [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$\Delta\text{ZPE}$ [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	$D_0$ [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
D <sub>4</sub>	-2289.27103	-125.11	-112.11	914.09	22.22	-89.89
D <sub>5</sub>	-2842.48472	-161.59	-145.31	1128.51	27.52	-117.79
S <sub>4</sub>	-2289.26880	-120.11	-105.49	913.33	21.46	-84.03
S <sub>5</sub>	-2842.47983	-148.76	-130.75	1127.19	26.19	-104.56



**Abbildung 5.41:** Assoziationsverschiebungen der berechneten Frequenzen der  $\nu_{\text{as}}$ ,  $\nu_{\text{s}}$ ,  $\nu_{\text{b}}$  und  $\nu_{\text{f}}$  für H<sub>2</sub>O (links) und D<sub>2</sub>O (rechts) für die Bindungstypen **D<sub>n</sub>** und **S<sub>n</sub>**. Analog zum Vergleich der Rotverschiebungen für Wasser in apolaren Systemen kann eine Identifikation der Bindungstypen über die Zuordnung der Banden aus den Entfaltungsprozessen und den berechneten Verschiebungen gegenüber der Gasphase erfolgen. Die Verschiebungen aus den entfaltenen Spektren sind als gestrichelte blaue Linie und die berechneten Werte als schwarze Balken gekennzeichnet. Die Verschiebungen wurden erhalten, indem die gemittelten Werte der gemessenen und berechneten Frequenzen der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen von den Monomer- bzw. Gasphasenwerten für H<sub>2</sub>O oder D<sub>2</sub>O subtrahiert wurden.

gen aus den Rechnungen und dem Experiment in Abbildung 5.41 kann man auch hier damit erklären, daß die Rechnungen für die Frequenzen in harmonischer Näherung erfolgten. Zudem erkennt man in den entfaltenen Spektren (vgl. Abbildung 5.39) eine so geringe Aufspaltung zwischen der symmetrischen  $\nu_{\text{s}}$ -Schwingung und dem Ober-ton der Deformationsschwingung  $2\delta_{\text{HOH}}$  bzw.  $2\delta_{\text{DOD}}$ , daß beide Moden über FERMI-Resonanz koppeln müssen. Dies kann nur geschehen, wenn auch bereits die entsprechenden Grundtöne ( $\nu_{\text{s}}$  und  $\delta_{\text{HOH}}$  bzw.  $\delta_{\text{DOD}}$ ; vgl. hierzu auch Abbildung 5.42 links) gekoppelt sind. Beide Banden sollten demnach aufspalten [38] und  $\nu_{\text{s}}$  wird daraufhin in Richtung  $\nu_{\text{as}}$  verschoben. Leider kann man dieses Verhalten in den Spektren nicht beobachten, da das Auflösungsvermögen der Methode begrenzt ist und eine Unterscheidung der Banden für  $\nu_{\text{s}}$  und  $\nu_{\text{b}}$  nicht erlaubt. In Abbildung 5.41 stellt man darüberhinaus

**Tabelle 5.18:** Deformations- und Streckschwingungen der  $\mathbf{D}_n$ - bzw.  $\mathbf{S}_n$ -Wasser/DMSO Cluster auf B3LYP/6-31+G\*-Niveau. Die berechneten und experimentellen Werte für das H<sub>2</sub>O- und D<sub>2</sub>O-Monomer wurden zur Ermittlung des Assoziationsshifts von der Gasphase gegenüber der Lösungsumgebung benutzt. Alle Angaben erfolgen in Wellenzahlen [cm<sup>-1</sup>].

Spezies	$\mathbf{D}_4$		$\mathbf{D}_5$	
	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
$\nu_s$	3522.8	2540.6	3525.7	2545.7
$\nu_{as}$	3591.3	2635.7	3597.0	2635.5
$\delta_D$	1741.6	1268.7	1770.8	1289.8

Spezies	$\mathbf{S}_4$		$\mathbf{S}_5$	
	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
$\nu_b$	3523.6	2552.5	3527.2	2555.1
$\nu_f$	3715.2	2711.6	3722.6	2716.9
$\delta_S$	1736.2	1267.5	1734.7	1266.5

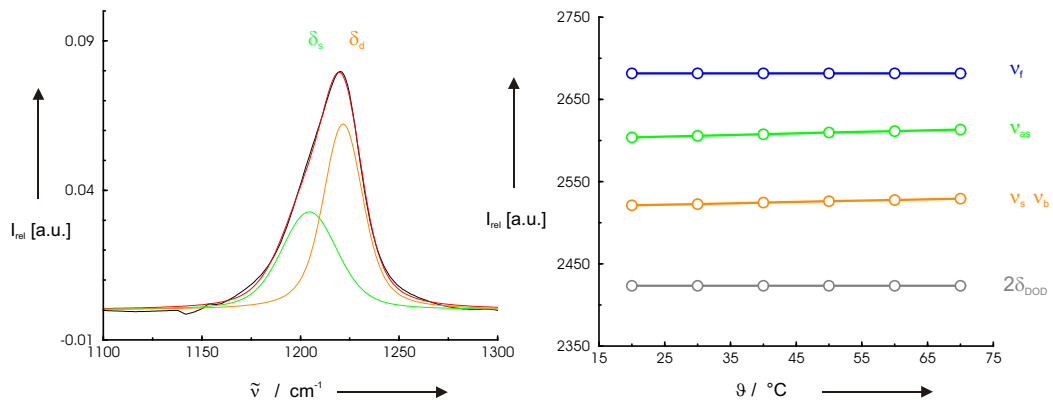
Monomer	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
	calc.	calc.	exp.	exp.
$\nu_s$	3735.2	2691.1	3657	2670
$\nu_{as}$	3859.5	2829.2	3756	2788
$\delta$	1662.6	1217.2	1595	1178

fest, daß die Anzahl der umgebenden DMSO-Moleküle ( $n = 4$  und  $n = 5$ ) unerheblich ist, so lange die OH-/OD-Gruppen zwei starke Wasserstoffbrücken mit dem Lösungsmittel ausbilden. Dies ist eine Bekräftigung für die Korrelation der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen mit den Strukturen des Bindungstyps  $\mathbf{D}_n$ . Die höheren Werte für die Assoziationsverschiebungen und der größere Abstand zwischen der  $\nu_s$  und  $\nu_{as}$  für H<sub>2</sub>O gegenüber D<sub>2</sub>O ist eine Folge des schwereren Deuterium-Isotops. Neben den zwei ausgeprägten Banden im Zentrum der Spektren kann man an den Flanken in Abbildung 5.39 zwei weitere Beiträge erkennen. Die VOIGT-Profile für die Banden am Rand der Spektren kann man einer Struktur zuordnen, bei der nicht alle OH-/OD-Gruppen in Wasserstoffbrücken eingebunden sind. Die Banden bei 3590 cm<sup>-1</sup> und 2682 cm<sup>-1</sup> können OH-/OD-Gruppen zugeordnet werden, die nicht wasserstoffbrücken-gebunden sind und *quasi frei* ( $\nu_f$ ) vorliegen. Die verbleibende OH-/OD-Gruppe dieser Wassermoleküle muß folglich sehr starke H-/D-Brücken zu einer S=O-Gruppe ( $\nu_b$ ) bilden und entsprechend weiter rotverschoben im Spektrum sein. Wie aus Tabelle 5.18 ersichtlich ist, haben die Schwingungen für die  $\nu_b$  und  $\nu_s$  annähernd die gleichen Wellenzahlen, so daß die Banden in den entfalteten Spektren –wie bereits erwähnt– überlagern und nicht weiter aufgelöst werden können. Unterstützend für diese Annahme erkennt man in den Spektren für die  $\nu_s/\nu_b$ -Bande eine deutliche Zunahme der Intensitäten.

Verglichen mit den Daten für die Systeme Wasser/CCl<sub>4</sub> und Wasser/Benzol-D<sub>6</sub> ergibt sich für die Quotienten aus  $\nu_{\text{as}}$  und  $\nu_{\text{s}}$  ein deutlich kleineres Verhältnis, so daß erkenntlich wird, daß noch zusätzliche Beiträge für diese Bande berücksichtigt werden müssen. Eine detaillierte Analyse der integralen Intensitäten (siehe Abbildung 5.43 rechts) wird diesbezüglich zu einem späteren Zeitpunkt vertiefte Einblicke liefern. Wie Abbildung 5.41 zu entnehmen ist, zeigen auch die *quasi freien* OH-/OD-Gruppen eine lösungsmittelabhängige Verschiebung. In den Strukturen des Bindungstyps **S<sub>n</sub>** (mit  $n = 4$  und  $n = 5$ ) ist eine OH-/OD-Gruppe zwar nicht über die S=O-Gruppe des DMSO wasserstoffbrücken-gebunden, jedoch verursacht die polare Umgebung des Lösungsmittels eine Beeinträchtigung des Wassers gegenüber der Gasphase in Form eines Assoziationsshifts von  $117 \text{ cm}^{-1}$  und  $48 \text{ cm}^{-1}$  für H<sub>2</sub>O bzw. D<sub>2</sub>O. Dieses Ergebnis wird durch die quantenmechanischen Rechnungen unterstützt, die für die Strukturen vom Bindungstyp **S<sub>4</sub>** und **S<sub>5</sub>** eine schwache Wechselwirkung der Wasseratome mit den Schwefelatomen des Lösungsmittels vorhersagen. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von CHANG *et al.* [223] konnte ein weiterer Einfluß durch die Wechselwirkungen mit den Methyl-Gruppen in DMSO auf den Assoziationsshift von Wasser nicht beobachtet werden.

Auf Grund der bisherigen Analyse des Streckschwingungsbereichs wurden für Wasser in DMSO-D<sub>6</sub> die eingeschränkten Geometrien vom Bindungstypen **D<sub>n</sub>** und **S<sub>n</sub>** gefunden, folglich sollten sich die aus dem Deformationsbereich gewinnbaren Komplementärinformationen mit diesem Bild in Einklang bringen lassen. Das FTIR-Spektrum von D<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> konnte –wie Abbildung 5.42 links zu entnehmen ist– für die DOD-Deformationsschwingung unter Verwendung von *zwei* VOIGT-Profilen entfaltet werden. Die Bande mit den höheren Wellenzahlen kann den **D**-Strukturen ( $\delta_{\text{D}}$ ) und der rotverschobene Beitrag den **S**-Strukturen ( $\delta_{\text{S}}$ ) zugeordnet werden. Beide Bindungstypen sind in Wasserstoffbrücken eingebunden. Für das vollständig wasserstoffbrücken-gebundene Wassermolekül vom Bindungstyp **D<sub>n</sub>** werden beide OH-/OD-Gruppen aufgeweitet. Dies führt bei den quantenmechanischen Rechnungen für den Streckschwingungsbereich zu einer Rotverschiebung und im Falle der Deformationsschwingungen zu einer Blauverschiebung. Im Bindungstyp **S<sub>n</sub>** wird hingegen nur die in der Wasserstoffbrücke befindliche OH-/OD-Bindung aufgeweitet. Sofern man darüberhinaus einen relativen Vergleich für das Absorptionsverhalten der beiden Bindungstypen **D<sub>n</sub>** und **S<sub>n</sub>** für den Deformationsbereich vornimmt, kann man für die Population beider Strukturen schlussfolgern, daß **D<sub>n</sub>**- und **S<sub>n</sub>**-Strukturen annähernd im gleichen Verhältnis nebeneinander in Lösung existieren. Detailliertere Aussagen werden jedoch erst über die in Abbildung 5.43 vorgenommene Analyse der integralen Intensitäten des OH-Streckschwingungsbereichs vorgenommen.

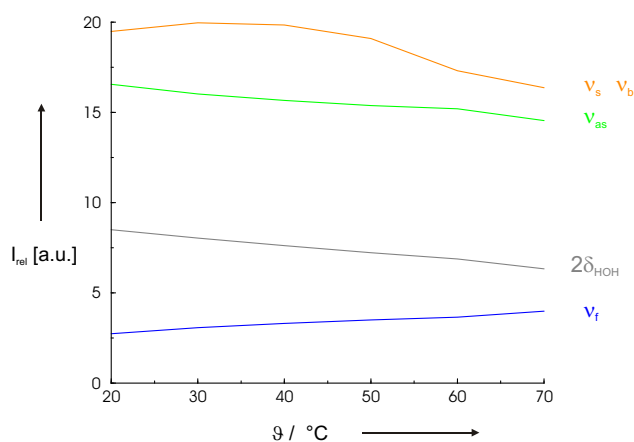
In Abbildung 5.42 rechts ist der Verlauf der Rotverschiebungen der OD-Streckschwingungen als Funktion der Temperatur dargestellt. Wie für die Systeme Wasser/CCl<sub>4</sub> und



**Abbildung 5.42:** links: FTIR-Spektrum von D<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> im Bereich der DOD-Deformationsschwingung. Das Spektrum wurde unter Verwendung von *zwei* VOIGT-Profilen entfaltet, die die Deformationsschwingungen vom Bindungstyp **D<sub>n</sub>** und **S<sub>n</sub>** widerspiegeln. Die Bande mit den höheren Wellenzahlen kann den **D<sub>n</sub>**-Strukturen ( $\delta_D$ ) und der rotverschobene Beitrag den **S<sub>n</sub>**-Strukturen ( $\delta_S$ ) zugeordnet werden. Beide Bindungstypen sind in Wasserstoffbrücken eingebunden. Wie quantenmechanische Rechnungen zeigen, führt die Aufweitung der OD-Bindungen durch Wasserstoffbrückenbindungen für Streckschwingungen zu einer Rotverschiebung, während die Deformationsschwingungen blau verschoben werden. rechts: Temperaturabhängigkeit der Rotverschiebungen im Bereich der  $\nu_{\text{OD}}$ -Streckschwingung: Auf Grund der ausgeprägten Wechselwirkungen der Wassermoleküle mit der DMSO-D<sub>6</sub>-Umgebung bleiben die Frequenzen der Banden relativ konstant. Der  $r_{\text{OD}}$ -Bindungsabstand zeigt sich im untersuchten Temperaturintervall auf Grund der Stabilisierung durch die umgebende Lösungsmittelmatrix unbeeinflusst.

Wasser/Benzol-D<sub>6</sub> bereits diskutiert, führt Abkühlung im Fall von Wasser-Wasser-Assoziaten zu stabileren Clustern mit stärkeren Wasserstoffbrücken und damit zu einer Rotverschiebung. Auf Grund der ausgeprägten Wechselwirkungen der Wassermoleküle mit der DMSO-D<sub>6</sub>-Umgebung bleiben die Frequenzen der Wasser-DMSO-Assoziate jedoch relativ konstant. Die Frequenzen für den Oberton der  $2\delta_{\text{DOD}}$ -Deformationsschwingung und die *quasi freien*  $\nu_f$ -Schwingungen zeigen sich nahezu unverändert, während die in Wasserstoffbrücken eingebundenen Schwingungen (Bande für die  $\nu_{as}$ -Schwingung und Kombi-Profil für die  $\nu_s$ - und  $\nu_b$ -Moden) eine leichte Rotverschiebung erfahren. Diesen temperaturabhängigen Shift kann man prinzipiell auch schon in Abbildung 5.38 für die Temperaturprofile der OH-/OD-Streckschwingungen erkennen. Im Vergleich mit dem System Wasser/Aceton-D<sub>6</sub> fallen die Temperaturabhängigkeiten für die doppelt bzw. einfach wasserstoffbrücken-gebundenen Strukturen jedoch deutlich geringer aus, was für deutlich stärkere Bindungsverhältnisse der Wasserstoffbrücken mit der umgebenden Lösungsmittelmatrix spricht. Diese Wechselwirkungen bewirken daher nur eine geringfügige Aufweitung des  $r_{\text{OD}}$ -Bindungsabstandes und führen letztlich zu einem Assoziationsshift, der mit der reinen wässrigen Phase vergleichbar ist.

Abbildung 5.43 zeigt die Temperaturabhängigkeiten der integralen Intensitäten der OH-Streckschwingungen aus den Entfaltungsprozessen für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> zwischen 20°C und 70°C. Die Intensitäten für die doppelt eingebundenen Strukturen und der



**Abbildung 5.43:** Temperaturabhängigkeiten der integralen Intensitäten der OH-Streckschwingungen aus den Entfaltungsprozessen für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> zwischen 20°C und 70°C. Die Intensitäten für die doppelt eingebundenen Strukturen und der Oberton der  $\delta_{\text{HOH}}$ -Deformationsschwingung nehmen mit steigender Temperatur ab, während die *quasi freien* Beiträge zunehmen. Da die  $\nu_b$ -Schwingung einen zusätzlichen Beitrag zur Intensität der symmetrischen  $\nu_s$ -Schwingung liefert, zeigt diese Bande atypischerweise die größte Intensität.

Oberton der  $\delta_{\text{HOH}}$ -Deformationsschwingung nehmen mit steigender Temperatur ab, während die *quasi freien* Beiträge zunehmen. Dieses Verhalten kann man auf molekularer Ebene mit einer Umwandlung der doppelt eingebundenen Strukturen vom Bindungstyp  $\mathbf{D}_n$  zu den einfach eingebundenen Strukturen des Bindungstyps  $\mathbf{S}_n$  erklären. Mit steigenden Temperaturen wird *eine* der im direkten Vergleich schwächeren Wasserstoffbrücken der doppelt eingebundenen OH-/OD-Gruppen aufgebrochen, so daß sich für höhere Temperaturen bevorzugt Strukturen vom Bindungstyp  $\mathbf{S}_n$  mit *einer* verbleibenden stärkeren Wasserstoffbrücke in Lösung bilden. Folglich müssen die integrale Intensität des Obertons der  $\delta_{\text{HOH}}$ -Deformationsschwingung auf Grund der FERMI-Resonanz mit den doppelt eingebundenen Strukturen mit steigender Temperatur abnehmen und die *quasi freien* Beiträge als einzige Bande zunehmen. Da die  $\nu_b$ -Schwingung einen zusätzlichen Beitrag zur Intensität der symmetrischen  $\nu_s$ -Schwingung liefert, zeigt die resultierende Kombinationsbande atypischerweise die größte Intensität. Obwohl die in der Kombinationsbande vertretenen Beiträge der  $\nu_b$ -Schwingung mit steigender Temperatur zunehmen, muß die integrale Intensität der Bande dennoch abnehmen, da sich die Anzahl der Wasserstoffbrücken, die maßgeblich für die Intensitäten im Spektrum verantwortlich ist, beim Wechsel vom Bindungstyp  $\mathbf{D}_n$  zu  $\mathbf{S}_n$  halbiert.

Zusammenfassend kann man allerdings für Wasser in DMSO-D<sub>6</sub> festhalten, daß im statistischen Mittel *drei* von *vier* OH-/OD-Gruppen in Wasserstoffbrücken involviert sind, während *eine* als *quasi frei* bezeichnet werden kann. Dies kann mit Hilfe von zwei unterschiedlichen Bindungstypen von Wasser in DMSO-D<sub>6</sub> erklärt werden: den Strukturen  $\mathbf{D}_n$  und  $\mathbf{S}_n$ .



## 6 Zusammenfassung

Im Fokus dieser Arbeit stand die Strukturaufklärung von Wasser in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln unter Anwendung einer Kombination von ausgewählten theoretischen und experimentellen Verfahren. Die Analyse der Strukturen basiert dabei auf der Annahme, daß sich die flüssigen Eigenschaften von Wasser in unterschiedlichen Lösungsmittelumgebungen mit Hilfe einer Zusammensetzung aus diskreten Spezies (Cluster) beschreiben lassen. Diese Cluster entstehen durch Wasserstoffbrücken zwischen den Molekülen. Damit sind die experimentellen Befunde direkt vergleichbar mit den quantenmechanisch berechneten Strukturen. Zunächst wird im Rahmen dieser Zusammenfassung auf die zusätzlichen, spezifischen Ergebnisse eingegangen, die sich auf Grund der Anwendung der kombinierten experimentellen und theoretischen Methode ergeben haben, bevor die Schlußfolgerungen bezüglich der Struktureigenschaften von Wasser in unterschiedlichen Lösungsmitteln näher vorgestellt werden:

Die artifizielle Emulation der Lösungsmittelumgebung wurde als neuartiges supramolekulares Verfahren eingeführt. Da bei diesem Verfahren die unmittelbaren Wechselwirkungen des Wassermoleküls mit der umgebenden Lösungsmittelumgebung direkt berücksichtigt werden können, liefert es detaillierte Einsichten. Die artifizielle Emulation der Lösungsmittelumgebung ist somit in der Lage, für die Systeme Wasser/Aceton-D<sub>6</sub> und Wasser/DMSO-D<sub>6</sub> Einzelbeiträge für unterschiedlich gebundene Wassermoleküle aufzulösen. Wie die SCRF-Rechnungen nach dem ONSAGER- bzw. TOMASI-Verfahren ab Seite 207 im Anhang zeigen konnten, können Abhängigkeiten z.B. für das Schwingungsverhalten der symmetrischen und asymmetrischen OH-Streckschwingung bei Variation der Polaritäten ohne eine direkte Berücksichtigung der unmittelbaren Wechselwirkungen nicht korrekt beschrieben werden. In Bereichen, in denen somit die „Kontinuumsmodelle“ versagen, liefert die artifizielle Emulation der Lösungsmittelumgebung bei moderatem Mehraufwand weiterführende Informationen. Das Verfahren entspricht für wasserreiche Systeme der Simulation der ersten Hydrathülle auf *ab initio* Niveau und kann als Ansatz verstanden werden, das Verhalten von Wasser an molekularen Grenzflächen zu beschreiben. Wie die Beispiele in dieser Arbeit zeigen konnten, ist die Zerlegung von Infrarot-Spektren durch Entfaltungen ein evolutionäres Instrument, bei dem die Verwendung von Vorinformationen dazu beiträgt das volle Potenzial der Methode auszuschöpfen. Für den  $\delta_{\text{HOH}}$ -Deformationsbereich von Wasser in Aceton-D<sub>6</sub>

waren zudem auch Entfaltungen für Banden mit einem negativem Vorzeichen bei den relativen Intensitäten möglich.

### **Wasser in apolaren Lösungsmitteln:**

Apolare Lösungsmittel neigen auf Grund ihres geringen Lösungsvermögens dazu, Wasser entweder monomer zu lösen oder aber sich über starke lineare Wasserstoffbrücken mit einfachen Donor–Akzeptor–Eigenschaften assoziieren zu lassen. Daher wird das Bild von Wasser in  $\text{CCl}_4$  und/oder Benzol– $\text{D}_6$  von Monomeren und kleinen Clustern mit Ringstrukturen bestimmt.

#### *Wasser in Tetrachlormethan:*

Das System Wasser/ $\text{CCl}_4$  läßt sich mit Hilfe von Monomeren und kleinen Ringstrukturen bis zum Tetramer beschreiben. Die Existenz cyclischer Pentamere kann nicht ausgeschlossen werden, da die Unterschiede in den berechneten Rotverschiebungen zwischen dem cyclischen Tetramer und Pentamer für eine Berücksichtigung bei der Entfaltung der Infrarotspektren methodenbedingt zu gering sind. Das cyclische Trimer erweist sich als ungünstige gespannte Struktur. Aus diesem Grund kann man für dieses Assoziat im Zuge der Erhöhung der Temperatur eine besonders deutliche Abnahme der integralen Intensitäten beobachten. Die Schlüsselposition isoenergetischer Hexamere für die Flüssigkeitseigenschaften des Wassers auf Grund der Möglichkeit sowohl planare als auch dreidimensionale Strukturen ausbilden zu können, wurde für Wasser in  $\text{CCl}_4$  über die Identifikation der räumlich verbrückten Clusterstruktur des Käfighexamers deutlich.

#### *Wasser in Benzol– $\text{D}_6$ :*

Für das System Wasser/Benzol– $\text{D}_6$  konnten für Wasser Monomere und Ringstrukturen bis zum Hexamer identifiziert werden. Der besonders instabile Charakter des gespannten cyclischen Trimers zeigte sich auch hier in Form der temperaturabhängigen starken Abnahme der integralen Intensitäten. Für das Hexamer von Wasser in Benzol– $\text{D}_6$  konnte die cyclische Ringstruktur nachgewiesen werden. Es konnte zudem gezeigt werden, daß der zusätzliche Einfluß der  $\pi$ -Elektronen in Gegenwart des Aromaten kleine Cluster gegenüber isolierten Clusterstrukturen stabilisiert. Ein destabilisierender Einfluß durch die  $\pi$ -Elektronen führt für größere Strukturen zu einem beschleunigten Zerfall der Cluster, der nur für  $\text{D}_2\text{O}$ -Cluster auf Grund der Nullpunktsschwingungsenergie kompensiert werden kann. Wasser in Benzol– $\text{D}_6$  stellt die erste und erfolgreiche Anwendung der artifiziellen Emulation der Lösungsumgebung dar, ohne die die Abweichung des Wasser–Dimers bei der Zuordnung über die Rotverschiebungen nicht hätte erklärt werden können. Die Beschreibung der Infrarotspektren in Gestalt einer Emulsion von monomer gelöstem Wasser und kleinen Tröpfchen mit Bulk–Eigenschaften konnte widerlegt werden.

**Wasser in mäßig polaren bis stark polaren Lösungsmitteln:**

Mäßig polare bis stark polare Lösungsmittel weichen bezüglich des charakteristischen Bindungsverhaltens von Wasser in apolaren Solvenzien stark ab, so daß sich neben den einfach eingebundenen Strukturen auch Assoziate mit Doppel Donor-Eigenschaften ausbilden können. Daher sind für diese Lösungsmittel die dominierenden Ringmotive aus apolaren Umgebungen nicht zu erwarten. Generell ergeben sich für Wasser in mäßig polaren bis stark polaren Lösungsmitteln zwei unterschiedliche Bindungstypen: Der doppelt eingebundene Bindungstyp **D** und der einfach eingebundene Bindungstyp **S**. Im Rahmen dieser beiden Bindungstypen **D** und **S** ergeben sich Strukturen, bei denen das Wasser im statistischen Mittel mit *drei* von *vier* OH-/OD-Gruppen in Wasserstoffbrücken involviert ist, während *eine* als *quasi frei* bezeichnet werden kann. Die beiden Struktur motive **D** und **S** für Wasser in mäßig polaren bis stark polaren Lösungsmitteln stehen untereinander in Konkurrenz. Das über die Bindungstypen **S** und **D** eingebundene Wasser zeigt ein vergleichbares Verhalten wie in eingeschränkten Geometrien. Für die hier untersuchten Konzentrationen bilden sich für Wasser in Aceton-D<sub>6</sub> und DMSO-D<sub>6</sub> keine Wasser-Wasser-Assoziate.

*Wasser in Aceton-D<sub>6</sub>:*

Die Ergebnisse der Strukturanalyse lassen sich gut mit Hilfe einer Clusterstruktur beschreiben, die die Elemente der Bindungstypen **D** und **S** in sich vereinigen. Die oben beschriebene statistische Gewichtung der OH-/OD-Gruppen für die Wasserstoffbrückenbindungen ist auch auf das System Wasser/Aceton-D<sub>6</sub> übertragbar. In der mäßig polaren Lösungsmittelumgebung von Aceton-D<sub>6</sub> sind die Wasserstoffbrückenbindungen für den doppelt eingebundenen Bindungstyp **D** schwächer ausgebildet und weniger stark populiert als im polarereren DMSO-D<sub>6</sub>. Die Assoziationsverschiebungen für die  $\nu_b$ -Streckschwingung des einfach eingebundenen Bindungstyps **S** ähnelt in ihren Werten der reinen wäßrigen Phase.

*Wasser in DMSO-D<sub>6</sub>:*

Im statistischen Mittel gilt für Wasser in DMSO-D<sub>6</sub>, daß *drei* von *vier* OH-/OD-Gruppen in Wasserstoffbrücken involviert sind, während *eine* als *quasi frei* bezeichnet werden kann. Dies kann mit Hilfe von Clusterstrukturen gedeutet werden, die sich durch ein unterschiedliches Bindungsverhalten auszeichnen. Wasser in DMSO-D<sub>6</sub> kann demnach durch Strukturen vom Bindungstyp **D** und **S** beschrieben werden. Wie die entfalteten Spektren des Deformationsbereichs zeigen konnten, liegen die Strukturen **D** und **S** in DMSO-D<sub>6</sub> in gleichem Maße nebeneinander vor. Da die  $\nu_s$ -Streckschwingung und die  $\nu_b$ -Streckschwingung methodenbedingt nicht aufgelöst werden konnten, liefern die Assoziationsverschiebungen für die untersuchten Strukturtypen **D** und **S** Werte, die der reinen wäßrigen Phase ähneln.

Auch wenn diese Arbeit auf Grund der begrenzten Anzahl der untersuchten Lösungsmittel nur einen kleinen Ausschnitt der Wechselwirkungen für wenig wasserangereicherte Systeme beschreiben kann, darf man die hier gezogenen Rückschlüsse bezüglich des charakteristischen Bindungsverhaltens und der sich davon ableitenden Strukturmodelle als repräsentativ ansehen. Die hier vorgestellten Strukturprinzipien für das Wasser sollten auch für spätere Erweiterungen auf andere Lösungsmittel anwendbar sein, sofern dabei auf vergleichbare Löslichkeiten des Solventen im Lösungsmittel geachtet wird. Dies konnte bereits für ein alternatives Verfahren zur Bestimmung der Polaritäten von Ionischen Flüssigkeiten [224] (siehe auch nachfolgendes Kapitel **Ausblick**) gezeigt werden. Es ist damit ein gutes Beispiel, die Strukturprinzipien von Wasser für die Bestimmung schwer zugänglicher Eigenschaften einsetzen zu können, da Ionische Flüssigkeiten eine Lösungsumgebung mit wenig bekannten Eigenschaften darstellen.

## 7 Ausblick

Das hier verwendete Zusammenspiel experimenteller und theoretischer Untersuchungsverfahren, das zur Ermittlung der Flüssigkeitsstruktur eingesetzt wurde, ist nicht vollständig. Wie im Folgenden dargestellt werden soll, sind in vielen Bereichen Erweiterungen oder Verbesserungen denkbar:

### **Verbesserungen für die Spektren-Entfaltung:**

Neben den Temperaturreihen sollten auch für Konzentrations- und kombinierte Konzentrations-Temperaturreihen globale Entfaltungsprozesse durchgeführt werden, da so zusätzliche Aufschlußmöglichkeiten über die Wechselwirkungen innerhalb eines Systems möglich sind. Prinzipiell könnten auf diese Weise z.B. für das System Wasser/Aceton-D<sub>6</sub> neue Einsichten in die Konkurrenzsituation zwischen den Bindungstypen **D** und **S** gewonnen werden. Eine Stärke des verwendeten Algorithmus ist sicherlich die Möglichkeit, auch Entfaltungen für Banden mit einem negativen Vorzeichen bei den relativen Intensitäten durchführen zu können. Es gilt jedoch abschließend zu klären, ob die hier für den  $\delta_{\text{HOH}}$ -Deformationsbereich von Wasser in Aceton-D<sub>6</sub> exemplarisch durchgeführte lokale Entfaltung für eine repräsentative Temperatur auch für die globale Variante über den gesamten Temperaturbereich anwendbar ist und zu physikalisch sinnvollen Ergebnissen führt. Wie für Ionische Flüssigkeiten bereits in unserer Arbeitsgruppe [224] gezeigt werden konnte, eignet sich die Methode der Entfaltung von Infrarotspektren auch, um die schwer zugänglichen Polaritäten dieser Substanzen bestimmen zu können.

### **Verfeinerungen der quantenmechanischen Berechnungen:**

Für eine genauere Zuordnung der Clusterstrukturen mit Hilfe der berechneten Rotverschiebungen wäre die Möglichkeit, anharmonische Beiträge berücksichtigen zu können, wünschenswert. Da das hier verwendete kombinierte Verfahren im starken Maße von Synergie-Effekten profitiert, können die spektroskopischen Daten aus der *ab initio* Quantenmechanik als zusätzliche Stützen für mögliche RAMAN- oder NMR-Experimente bei der Interpretation herangezogen werden. Ein Vergleich der Daten für Geometrie und Schwingungsfrequenzen für Systeme unter direkter Berücksichtigung des Lösungsmiteleinflusses im Rahmen der vorgestellten artifiziellen Emulation der Lösungsmittelumgebung mit höherwertigen SCRF-Methoden als den hier verwendeten ONSAGER- und PCM-Verfahren (siehe hierzu Anhang auf Seite 207) ist notwendig,

um die Konkurrenzfähigkeit des Verfahrens aber auch seine Stärken und Schwächen zu testen.

**Experimentelle Ergänzungen – weitere Spektroskopietechniken:**

Komplementär sind für eine Vervollständigung des im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Bildes bzgl. der Natur der Wasserstoffbrückenbindung Experimente in folgenden Bereichen sinnvoll:

- Die druckabhängige Infrarotspektroskopie kann unter Verwendung einer Diamantstempelzelle den Einfluß von Druck und Temperatur auf die Assoziatbildung aufzeigen.
- NMR-spektroskopische Messungen können das Verhalten der chemischen Verschiebungen und der  $T_1$ -Relaxationszeiten aufklären. Für das System Wasser/-DMSO- $D_6$  liegen derartige Messungen bereits vor.
- Mit Hilfe des jüngst im Arbeitskreis erworbenen RAMAN-Spektrometers können für die Systeme unter Verwendung der „Ausschlußregel“ komplementäre Informationen für das Schwingungsverhalten der Clusterstrukturen gewonnen werden.
- Experimente zur Lichtstreuung können dazu beitragen letzte Zweifel auszuräumen, daß die Bildung von Clustern in apolaren Lösungsmitteln die realen Verhältnisse in Lösung korrekt widerspiegeln und die alternativ geforderte Koexistenz von Monomeren und Tröpfchen mit Bulk-Eigenschaften nicht vorliegen kann.

Das hier vorgestellte Verfahren läßt sich natürlich auf eine Vielzahl weiterer Lösungsmittel und auch auf die reine kondensierte Phase von Wasser selbst anwenden, so daß auch in diesem Bereich Lücken geschlossen werden können.

# Literaturverzeichnis

- [1] LUDWIG, R.: *Wasser: von Clustern in die Flüssigkeit*. Angew. Chem. – Dt. Ausgabe, 113(10):1856–1876, 2001.
- [2] LUDWIG, R. und D. PASCHEK: *Wasser – Anomalien und Rätsel*. Chem. in unserer Zeit, 39:164–175, 2005.
- [3] XANTHEAS, S.S. und T.H. DUNNING: *Ab-initio studies of cyclic water clusters (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, N=1-6 .1. Optimal structures and vibrational-spectra*. J. Phys. Chem., 99:8774–8792, 1993.
- [4] XANTHEAS, S.S.: *Ab-initio studies of cyclic water clusters (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, N=1-6 .2. Analysis of many-body interactions*. J. Phys. Chem., 100:7523–7534, 1994.
- [5] XANTHEAS, S.S.: *Ab-initio studies of cyclic water clusters (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, N=1-6 .3. Comparison of density-functional with MP2 results*. J. Phys. Chem., 102:4505–4517, 1995.
- [6] XANTHEAS, S.S.: *On the importance of the fragment relaxation energy terms in the estimation of the basis set superposition error correction to the intermolecular interaction energy*. J. Phys. Chem., 104:8821–8824, 1996.
- [7] KIM, J. und K.S. KIM: *Structures, binding energies, and spectra of isoenergetic water hexamer clusters: Extensive ab initio studies*. J. Chem. Phys., 109:5886–5895, 1998.
- [8] J. KIM, D. MAJUMDAR, H.M. LEE und K.S. KIM: *Structures and energetics of the water heptamer: Comparison with the water hexamer and octamer*. J. Chem. Phys., 110:9128–9134, 1999.
- [9] K. KIM, K.D. JORDAN und T.S. ZWIER: *Low-energy structures and vibrational frequencies of the water hexamer – comparison with benzene-(H<sub>2</sub>O)(6)*. J. Am. Chem. Soc, 116:11568–11569, 1994.
- [10] PUGLIANO, N. und R. J. SAYKALLY: *Measurement of the NU-8 intermolecular vibration of (D<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> by tunable far infrared-laser spectroscopy*. 1992.
- [11] CRUZAN, J.D., M.G. BROWN, K. LIU, L.B. BRALY und R.J. SAYKALLY: *The far-infrared vibration-rotation-tunneling spectrum of the water tetramer-D<sub>8</sub>*. J. Chem. Phys., 105(16):6634–6644, 1996.
- [12] LIU, K., M. G. BROWN und R. J. SAYKALLY: *Terahertz laser vibration-rotation tunneling spectroscopy and dipole moment of a cage form of the water hexamer*. J. Phys. Chem. A, 101(48):8995–9010, 1997.
- [13] GREGORY, J. K. und D. C. CLARY: *Tunneling dynamics in water tetramer and pentamer*. J. Chem. Phys., 105(16):6626–6633, 1996.

- [14] GREGORY, J. K. und D. C. CLARY: *Structure of water clusters. The contribution of many-body forces, monomer relaxation, and vibrational zero-point energy.* J. Phys. Chem., 100(46):18014–18022, 1996.
- [15] GREGORY, J. K. und D. C. CLARY: *Theoretical study of the cage water hexamer structure.* J. Phys. Chem. A, 101(36):6813–6819, 1997.
- [16] K. LUI, M.G. BROWN, C. CARTER R.J. SAYKALLY J.K. GREGORY und D.C. CLARY: *Characterization of a cage form of the water hexamer.* Nature, 381:501–503, 1996.
- [17] K. LUI, J.D. CRUZAN und R.J. SAYKALLY: *Water clusters.* Science, 271:929–933, 1996.
- [18] NAUTA, K. und R.E. MILLER: *Formation of cyclic water hexamer in liquid helium: The smallest piece of ice.* Science, 287:293–295, 2000.
- [19] F. HUISKEN, M. KALOUDIS und A. KULCKE: *Infrared spectroscopy of small size-selected water clusters.* J. Chem. Phys., 104:17–25, 1996.
- [20] R. FRÖCHTENICHT, M. KALOUDIS, M. KOCH und F. HUISKEN: *Vibrational spectroscopy of small water complexes embedded in large liquid helium clusters.* J. Chem. Phys., 105:6128–6140, 1996.
- [21] J.B. PAUL, C.P. COLLIER, R.J. SAYKALLY J.J. SCHERER und A.O. O’KEEFE: *Direct measurement of water cluster concentrations by infrared cavity ringdown laser absorption spectroscopy.* J. Phys. Chem. A, 101:5211–5214, 1997.
- [22] J.B. PAUL, R.A. PROVENCAL, C. CHAPO K. ROTH R. CHASEAS und R.J. SAYKALLY: *Infrared cavity ringdown spectroscopy of the water cluster bending vibrations.* J. Phys. Chem. A, 103:2972–2974, 1999.
- [23] FAJARDO, M.E. und S. TAM: *Observation of the cyclic water hexamer in solid parahydrogen.* J. Chem. Phys., 115:6807–6810, 2001.
- [24] N. PUGLIANO, R.J. SAYKALLY: *MEASUREMENT OF THE NU-8 INTERMOLECULAR VIBRATION OF (D<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> BY TUNABLE FAR INFRARED-LASER SPECTROSCOPY.* J. Chem. Phys., 96(3):1832–1839, 1992.
- [25] J.D. CRUZAN, L.B. BRALY, K. LIU M. G. BROWN R.J. SAYKALLY: *Quantifying Hydrogen Bond Cooperativity in Water: VRT Spectroscopy of the Water Tetramer.* Science, 271(5):59–62, 1996.
- [26] J.K. GREGORY, D.C. CLARY, K. LIU M.G. BROWN R.J. SAYKALLY: *The Water Dipole Moment in Water Clusters.* Science, 275:814–817, 1997.
- [27] BROWN, M.G., F.N. KEUTSCH und R.J. SAYKALLY: *The bifurcation rearrangement in cyclic water clusters: Breaking and making hydrogen bonds.* J. Chem. Phys., 109(22):9645–9647, 1998.
- [28] FELLERS, R.S., C. LEFORESTIER, L.B. BRALY, M.C. BROWN und R.J. SAYKALLY: *Spectroscopic determination of the water pair potential.* Science, 284(5416):945–948, 1999.

- [29] VIANT, M.R., M.G. BROWN, J.D. CRUZAN, R.J. SAYKALLY, M. GELEIJNS und A. VAN DER AVOIRD: *Quantitative characterization of the (D<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> torsional manifold by terahertz laser spectroscopy and theoretical analysis*. J. Chem. Phys., 110(9):4369–4381, 1999.
- [30] LUCK, W.A.P.: *Water and Ions in Biological Systems*. A. Pullman, V. Vasileui and L. Packer, Plenum: New York, 1985.
- [31] MURATA, K., Y. FUJII, N. ENOMOTO, H. HATA, T. HOSHINO und M. TSUDA: *A study on the mechanism of the proton transport in bacteriorhodopsin: The importance of the water molecule*. Biophys. J., 982-991:79, 2000.
- [32] KANDORI, H.: *Role of internal water molecules in bacteriorhodopsin*. Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics, 1460(1):177–191, 2000.
- [33] DENCHER, N.A., H.J. SASS und G. BÜLDT: *Water and bacteriorhodopsin: structure, dynamics and function*. 2000.
- [34] WANG, J. und M.A. EL-SAYED: *Time-resolved Fourier transform infrared spectroscopy of the polarizable proton continua and the proton pump mechanism of bacteriorhodopsin*. Biophys. J., 80(2):961–971, 2001.
- [35] PAL, S.K., L. ZHAO und A.H. ZEWAIL: *Water at DNA surfaces: Ultrafast dynamics in minor groove recognition*. PNAS, 100(14):8113–8118, 2003.
- [36] T. KOEDDERMANN, F. SCHULTE, M. HUELSEKOPF und R. LUDWIG: *Formation of Water Clusters in a Hydrophobic Solvent*. Angew. Chem., international edition, 42:4904–4908, 2003.
- [37] ANGELL, C.A. und V. RODGERS: *Near infrared spectra and the disrupted network model of normal and supercooled water*. J. Chem. Phys., 80:6245–6252, 1984.
- [38] LUCK, W. A. P. und D. SCHIOBERG: *Spectroscopic investigations of the structure of liquid water and aqueous-solutions*. Adv. Mol. Relax and Interact. Processes, 14:277–296, 1979.
- [39] LUCK, W.A.P.: *Water – A comprehensive Treatise*, Band 1-7. F. Franks/Plenum, New York, 1972–1982.
- [40] KEPLER, J.: *The Sixcorned Snowflake*. Claredon Press, Oxford, 1892.
- [41] RÖNTGEN, W. C.: *Über die Constitution des flüssigen Wassers*. Ann. Phys., 45:91–97, 1892.
- [42] SCIORTINO, F., A. GEIGER und H.E. STANLEY: *Effect of defects on molecular mobility in liquid water*. Nature, 354(6350):218–221, 1991.
- [43] SCIORTINO, F., A. GEIGER und H.E. STANLEY: *Network defects and molecular mobility in liquid water*. J. Chem. Phys., 96:3857–3865, 1992.
- [44] GEIGER, A.: *Mechanisms of the molecular mobility of water*. J. Mol. Liq., 106(2-3):131–146, 2003.
- [45] STANLEY, H.E. und J. TEIXEIRA: *Interpretation of the unusual behavior of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O at low temperatures: Tests of a percolation model*. J. Chem. Phys., 73:3404–3422, 1980.

- [46] A. GEIGER, M. KLEENE, D. PASCHEK und A. REHTANZ: *Mechanisms of the Molecular Mobility of Water*. J. Mol. Liq., 106(2-3):131–146, 2003.
- [47] KELL, G.: *Water: A Comprehensive Treatise*. Plenum, F. Franks, New York, Vol. 1 Auflage, 1972.
- [48] FINE, R.A. und F.J. MILERO. *J. Chem. Phys.*, 59:5529–5536, 1973.
- [49] ANGELL, C.A.: *Water: A Comprehensive Treatise*. Plenum, F. Franks, New York, Vol. 1 Auflage, 1972.
- [50] ZHELEZNYI, B.V.: *The density of supercooled water*. Russ. J. Phys. Chem., 43:1311–1312, 1969.
- [51] SPEEDY, R.J. und C.A. ANGELL: *Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at  $-45^{\circ}\text{C}$* . J. Chem. Phys., 65:851–858, 1976.
- [52] ANGELL, C.A. und H. KANNO: *Density maxima in high-pressure supercooled water and liquid silicon dioxide*. Science, 193:1121–1122, 1976.
- [53] ANGELL, C.A., M. OGUNI und W.J. SICHINA: *Heat capacity of water at extremes of supercooling and superheating*. J. Phys. Chem., 86:998–1002, 1982.
- [54] OSIPOV, Y.A., B.V. ZHELEZNYI und N.F. BONDARENKO. *Russ. J. Phys. Chem*, 51:1264–1265, 1977.
- [55] PASCHEK, D. und A. GEIGER: *Simulation study on the diffusive motion in deeply supercooled water*. J. Phys. Chem. B, 103(20):4139–4146, 1999.
- [56] BADGER, R.M.: *A relation between internuclear distances and bond force constants*. J. Chem. Phys., 1934.
- [57] BADGER, R.M. *J. Chem. Phys.*, 3:710–714, 1935.
- [58] BADGER, R.M. und S.H. BAUER: *Spectroscopic Studies of the Hydrogen Bond. II. The Shift of the O-H Vibrational Frequency in the Formation of the Hydrogen Bond*. J. Phys. Chem., 5:839–851, 1937.
- [59] FRANK, H.S. und W.Y. WEN: *Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions: A suggested picture of water structure*. Discuss. Faraday Soc., 24:133–140, 1957.
- [60] *Römpp-Chemielexikon*. CD-Version: 1.1, 1996.
- [61] LUDWIG, R.: *Protonated water clusters: The third dimension*. Chem. Phys. Chem., 5(10):1495–1497, 2004.
- [62] THEORETICAL CHEMISTRY INSTITUTE AND DEPARTMENT OF CHEMISTRY, Madison/Wisconsin: *NBO 5.0 Program Manual*, NBO 5.0 Auflage, 2002.
- [63] DYKE, T.R., K.M. MACK und J.S. MUENTER: *The structure of water dimer from molecular beam electric resonance spectroscopy*. J. Chem. Phys., 66(2):498–510, 1977.
- [64] ODUTOLA, J.A. und T.R. DYKE: *Partially Deuterated Water Dimers: Microwave Spectra and Structure*. J. Chem. Phys., 1980.

- [65] MONOSMITH, W.B. und G. E. WALRAFEN: *Temperature dependence of the Raman OH-stretching overtone from liquid water*. 1984.
- [66] WALRAFEN, G.E., M.S. HOKMABADI und W.-H. YANG: *Raman isosbestic points from liquid water*. J. Chem. Phys., 85:6964–6969, 1986.
- [67] WALRAFEN, G.E., M.R. FISHER, M.S. HOKMABADI und W.-H. YANG: *Temperature dependence of the low- and high-frequency Raman scattering from liquid water*. J. Chem. Phys., 85(12):6970–6982, 1986.
- [68] WALRAFEN, G.E., W.-H. YANG, Y.C. CHU und M.S. HOKMABADI: *Raman OD-stretching overtone spectra from liquid DO between 22 and 15°C*. J. Phys. Chem., 100:1381–1391, 1996.
- [69] LUZAR, A., A. K. SOPER und D. CHANDLER: *combined neutron-diffraction and computer-simulation study of liquid dimethyl-sulfoxide*. J. Chem. Phys., 99:6836–6847, 1993.
- [70] KARPFEN, A.: *Cooperative Effects in Hydrogen Bonding*. Advanc. Chem. Phys., 123:469–510, 2002.
- [71] KING, B.F., T.C. FARRAR und F. WEINHOLD: *quadrupole coupling-constants in linear (HCN)(n) clusters - theoretical and experimental-evidence for cooperativity effects in C-H-center-dot-center-dot-center-dot-n hydrogen-bonding*. 1995.
- [72] WEINHOLD, F.: *Nature of H-bonding in clusters, liquids, and enzymes: an ab initio, natural bond orbital perspective*. J. Mol. Structure, 398:181–197, 1997.
- [73] W.G. HEHRE, L. RADOM, P.V.R. SCHLEYER und I.A. POPLE: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. Wiley, New York, 1986.
- [74] KUTZELNIGG, W.: *Einführung in die Theoretische Chemie*, Band Band 1+2. VCH, Weinheim, 1992.
- [75] FORESMAN, J. B. und Æ. FRISCH: *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian Inc., Pittsburgh, USA, zweite Auflage, 1999.
- [76] LUDWIG, R.: *Wasserstoffbrücken in Clustern, Flüssigkeiten und Oligopeptiden*. Doktorarbeit, Fachbereich Chemie der Universität Dortmund, 1998.
- [77] SCHRÖDINGER, E. *Ann. Phys.*, 79:361, 1926.
- [78] BORN, M. und J.R. OPPENHEIMER. *Ann. Phys.*, 84:457, 1927.
- [79] HARTREE, D.R. *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 24:89, 1927.
- [80] SLATER, J.C. *Phys. Rev.*, 37:481, 1931.
- [81] SLATER, J.C. *Phys. Rev.*, 38:1109, 1931.
- [82] FOCK, V. *Z. Phys.*, 61:126, 1930.
- [83] ROOTHAAN, C.C.J.: *new developments in molecular orbital theory*. Rev. Mod. Phys., 23:69–89, 1951.
- [84] HALL, G.G.: *The molecular orbital theory of chemical valency .8. A method of calculating ionization potentials*. Proc. Roy. Soc. (London), A205:541–552, 1951.

- [85] CIZEK, J. *Adv. Chem. Phys.*, 14:35, 1969.
- [86] PURVIS, G.D. und R.J. BARTLETT: *A full coupled-cluster singles and doubles model - the inclusion of disconnected triples*. *J. Chem. Phys.*, 76:1910–1918, 1982.
- [87] J.A. POPLE, M. HEAD-GORDON und K. RAGHAVACHARI: *Quadratic configuration-interaction - a general technique for determining electron correlation energies*. *J. Chem. Phys.*, 87:5968–5975, 1987.
- [88] MØLLER, C. und M.S. PLESSET: *Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems*. *Phys. Rev.*, 46:618–622, 1934.
- [89] BARTLETT, R.J. und D.M. SILVER: *Many-body perturbation-theory applied to electron pair correlation energies .1. Closed-shell first-row diatomic hydrides*. *J. Chem. Phys.*, 62:3258–3268, 1975.
- [90] J.A. POPLE, J.S. BINKLEY und R. SEEGER: *Theoretical models incorporating electron correlation*. *Int. J. Quant. Chem., Quant. Chem. Symp.*, Y-10:1–19, 1976.
- [91] J.A. POPLE, R. SEEGER und R. KRISHNAN: *Variational configuration interaction methods and comparison with perturbation-theory*. *Int. J. Quant. Chem., Quant. Chem. Symp.*, Y-11:149–163, 1977.
- [92] BARTLETT, R.J. und I. SHAVITT: *Comparison of high-order many-body perturbation-theory and configuration interaction for H<sub>2</sub>O*. *Chem. Phys. Letters*, 50:190–198, 1977.
- [93] KRISHNAN, R. und J.A. POPLE: *Approximate 4th-order perturbation-theory of electron correlation energy*. *Int. J. Quant. Chem.*, 14:91–100, 1978.
- [94] HOHENBERG, P. und W. KOHN: *Inhomogeneous electron gas*. *Phys. Rev. B*, 136:B864, 1964.
- [95] KOHN, W. und L.J. SHAM: *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. *Phys. Rev. A*, 140:1133, 1965.
- [96] BECKE, A.D.: *Correlation-energy of an inhomogeneous electron-gas - A coordinate-space model*. *J. Chem. Phys.*, 88:1053–1062, 1988.
- [97] BECKE, A.D.: *Hartree-Fock exchange energy of an inhomogeneous electron-gas*. *Int. J. Quant. Chem.*, 23:1915–1922, 1983.
- [98] BECKE, A.D.: *Density-functional Thermochemistry .3. The role of exact exchange*. *J. Chem. Phys.*, 98:5648–5652, 1993.
- [99] PERDEW, J.P. und Y. WANG: *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation-energy*. *Phys. Rev. B*, 45:13244–13249, 1992.
- [100] S.H. VOSKO, L. WILK und M. NUSAIR: *Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin-density calculations - A critical analysis*. *Canadian J. Phys.*, 58:1200–1211, 1980.
- [101] C. LEE, W. YANG und R.G. PARR: *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density*. *Phys. Rev. B*, 37:785–789, 1988.

- [102] LABANOWSKI, J.K.: *Density Functional Methods of Electronic Structure Theory*. Plenum Press, New York, 1991.
- [103] JENSEN, F.: *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley and Sons, New York, neugedruckte Auflage, 1999.
- [104] BOYS, S.F.: *Electronic wave functions .1. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system*. Proc. Roy. Soc. London A, 200:542–554, 1950.
- [105] MCWEENY, R.: *X-ray scattering by aggregates of bonded atoms .3. The bond scattering factor – simple methods of approximation in the general case*. Acta Cryst., 6:631–637, 1953.
- [106] RAMAN, C.V. und K.S. KRISHNAN: *A New Type of Secondary Radiation*. Nature, 121:501–502, 1928.
- [107] SMEKAL, A.: *Zur Quantentheorie der Dispersion*. Naturwissenschaften, 43:873–875, 1923.
- [108] N.B. COLTHUP, L.H. DALY und S.E. WIBERLY: *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. VCH, New York, 1995.
- [109] NAUMER, H. und W. HELLER: *Untersuchungsmethoden in der Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1997.
- [110] NAUMER, H. und W. HELLER: *Infrared and Raman Spectroscopy*. VCH, New York, 1995.
- [111] LUDWIG, R.: *Isotopeneffekte in H-Brückengebundenen Flüssigkeiten*. DFG-Antrag auf Sachbeihilfen, Rostock, 2005.
- [112] HUHEEY, J.E., E.A. KEITER und R.L. KEITER: *Anorganische Chemie-Prinzipien von Struktur und Reaktivität*. de Gruyter, Berlin, zweite Auflage, 1995.
- [113] HOLLAS, J.M.: *Moderne Methoden in der Spektroskopie*. Vieweg/John Wiley and Sons Ltd., Braunschweig/Wiesbaden, erste Auflage, 1995.
- [114] WEIDLEIN, J., U. MÜLLER und K. DEHNICKE: *Schwingungsspektroskopie-Eine Einführung*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York, zweite Auflage, 1988.
- [115] ATKINS, P.W.: *Atkins-Physikalische Chemie*. VCH, New York, erste Auflage, 1990.
- [116] GÜNZLER, H. und H.M. HEISE: *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*. VCH, New York, dritte Auflage, 1996.
- [117] REIS, O.: *Hochdruck FTIR Untersuchungen an supramolekularen Lipidaggregaten und Modellmembransystemen*. Doktorarbeit, Fachbereich Chemie der Universität Dortmund, 1997.
- [118] CZESLIK, C., H. SEEMANN und R. WINTER: *Basiswissen Physikalische Chemie*. Teubner Verlag, Stuttgart/Leipzig/Wiesbaden, erste Auflage, 2001.
- [119] STUART, B.H.: *INFRARED SPECTROSCOPY: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS*. Wiley VCH, Weinheim, Reprint mit Korrekturen, erste Auflage, 2005.

- [120] H.-J. EICHLER, A. FLEISCHER, J. KROSS M. KRISTEK H. LANG H. NIEDRIG H. RAUCH G. SCHMAHL H. SCHOENEBECK E. SEDLMAYR H. WEBER K. WEBER: *Lehrbuch der Experimentalphysik – OPTIK*. Walter de Gruyter, Berlin/New York, neunte Auflage, 1993.
- [121] WINTER, R.: *Begleitskript zur Vorlesung in Physikalischer Chemie I und II*. Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Universität Dortmund, 1997.
- [122] LANCASTER, P. und K. SALKASKAS: *Curve and Surface Fitting – An Introduction*. Academic Press, London, Dritte Auflage, 1986.
- [123] NUSSBAUMER, H.J.: *Fast Fourier Transformation and Convolution Algorithms*. Springer Verlag, Berlin, zweite korrigierte und überarbeitete Auflage, 1990.
- [124] MARQUARD, D.W.: *An Algorithm for Least Squares Estimation of Nonlinear Parameters*. Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics, 11:431 – 441, 1963.
- [125] W.H. PRESS, S.A. TEUKOLSKY, W.T. VETTERLING UND B.P. FLANNERY: *Numerical Recipes in FORTRAN: the art of scientific computing*. Cambridge University Press, zweite Auflage, 1994.
- [126] W.H. PRESS, S.A. TEUKOLSKY, W.T. VETTERLING UND B.P. FLANNERY: *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, zweite Auflage, 1992.
- [127] HUELSEKOPF, MARKUS: *Experimentelle und theoretische Untersuchung der Flüssigkeitsstruktur verzweigter Alkohole*. Doktorarbeit, Fachbereich Chemie der Universität Dortmund, 2002.
- [128] WULF, A. und R. LUDWIG: *Structure and dynamics of water confined in dimethyl sulfoxide*. Chem. Phys. Chem., 7(1):266–272, 2006.
- [129] BRUKER ANALYTIK GMBH, Karlsruhe/Germany: *OPUS–Referenzhandbuch*, Version 3 Auflage, 1999.
- [130] BRUKER ANALYTIK GMBH, Karlsruhe/Germany: *OPUS–Programmierung*, Version 2.0 Auflage, 1999.
- [131] FRISCH, M. J., G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, V. G. ZAKRZEWSKI, JR. J. A. MONTGOMERY, R. E. STRATMANN, J. C. BURANT, S. DAPPRICH, J. M. MILLAM, A. D. DANIELS, K. N. KUDIN, M. C. STRAIN, O. FARKAS, J. TOMASI, V. BARONE, M. COSSI, B. MENNUCCI R. CAMMI, C. POMELLI, C. ADAMO, S. CLIFFORD, J. OCHTERSKI, G. A. PETERSSON, P. Y. AYALA, Q. CUI, K. MOROKUMA, D. K. MALICK, A. D. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J. B. FORESMAN, J. CIOSLOWSKI, J. V. ORTIZ, A. G. BABOUL, B. B. STEFANOV, G. LIU, A. LIASHENKO, I. KOMAROMI P. PISKORZ, R. GOMPERS, R. L. MARTIN, D. J. FOX, T. KEITH, M. A. AL-LAHAM, C. Y. PENG, A. NANAYAKKARA, C. GONZALEZ, M. CHALLACOMBE, P. M. W. GILL, B. JOHNSON, W. CHEN, M. W. WONG, J. L. ANDRES, C. GONZALEZ, M. HEAD-GORDON, E. S. REPLOGLE und J. A. POPL: *Gaussian 98*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, Revision A.7 Auflage, 1998.

- [132] TRUCKS, M. J. FRISCHAND G. W., H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, J. A. MONTGOMERY, JR., T. VREVEN, K. N. KUDIN, J. C. BURANT, J. M. MILLAM, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, V. BARONE, B. MENNUCCI, M. COSSI, G. SCALMANI, N. REGA, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, M. KLENE, X. LI, J. E. KNOX, H. P. HRATCHIAN, J. B. CROSS, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, P. Y. AYALA, K. MOROKUMA, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, V. G. ZAKRZEWSKI, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, M. C. STRAIN, O. FARKAS, D. K. MALICK, A. D. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, Q. CUI, A. G. BABOUL, S. CLIFFORD, J. CIOSLOWSKI, B. B. STEFANOV, G. LIU, A. LIASHENKO, P. PISKORZ, I. KOMAROMI, R. L. MARTIN, D. J. FOX, T. KEITH, M. A. AL-LAHAM, C. Y. PENG, A. NANAYAKKARA, M. CHALLACOMBE, P. M. W. GILL, B. JOHNSON, W. CHEN, M. W. WONG, C. GONZALEZ, und J. A. POPLE: *Gaussian 03, Revision B.04*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, x86-Linux-G03Revision B.04 Auflage, 2003.
- [133] FRISCH, M. J., G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. SCUSERIA, M. A. ROBB, J. R. CHEESEMAN, J. A. MONTGOMERY, JR., T. VREVEN, K. N. KUDIN, J. C. BURANT, J. M. MILLAM, S. S. IYENGAR, J. TOMASI, V. BARONE, B. MENNUCCI, M. COSSI, G. SCALMANI, N. REGA, G. A. PETERSSON, H. NAKATSUJI, M. HADA, M. EHARA, K. TOYOTA, R. FUKUDA, J. HASEGAWA, M. ISHIDA, T. NAKAJIMA, Y. HONDA, O. KITAO, H. NAKAI, M. KLENE, X. LI, J. E. KNOX, H. P. HRATCHIAN, J. B. CROSS, C. ADAMO, J. JARAMILLO, R. GOMPERS, R. E. STRATMANN, O. YAZYEV, A. J. AUSTIN, R. CAMMI, C. POMELLI, J. W. OCHTERSKI, P. Y. AYALA, K. MOROKUMA, G. A. VOTH, P. SALVADOR, J. J. DANNENBERG, V. G. ZAKRZEWSKI, S. DAPPRICH, A. D. DANIELS, M. C. STRAIN, O. FARKAS, D. K. MALICK, A. D. RABUCK, K. RAGHAVACHARI, J. B. FORESMAN, J. V. ORTIZ, Q. CUI, A. G. BABOUL, S. CLIFFORD, J. CIOSLOWSKI, B. B. STEFANOV, G. LIU, A. LIASHENKO, P. PISKORZ, I. KOMAROMI, R. L. MARTIN, D. J. FOX, T. KEITH, M. A. AL-LAHAM, C. Y. PENG, A. NANAYAKKARA, M. CHALLACOMBE, P. M. W. GILL, B. JOHNSON, W. CHEN, M. W. WONG, C. GONZALEZ, und J. A. POPLE: *Gaussian 03, Revision C.02*. Gaussian, Inc., Wallingford CT, AM64L-G03Revision C.02 Auflage, 2004.
- [134] CLARK, T., J. CHANDRASEKHAR, G.W. SPITZNAGEL und P.V.R. SCHLEYER: *Efficient diffuse function-augmented basis-sets for anion calculations .3. The 3-21+G basis set for 1st-row elements, LI-F*. 1983.
- [135] HEHRE, W. J., R. DITCHFIELD und J. A. POPLE: *Self-consistent molecular-orbital methods .12. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular-orbital studies of organic-molecules*. 1972.
- [136] BOYS, S.F. und F. BERNADI: *Calculation of small molecular interactions by differences of separate total energies – some procedures with reduced errors*. Mol. Phys., 19:553, 1970.
- [137] LOSADA, M. und S. LEUTWYLER: *Water hexamer clusters: Structures, energies, and predicted mid-infrared spectra*. J. Chem. Phys., 117(5):2003–2016, 2002.

- [138] ASMIS, K. und O. KÜHN: *Bausteine des Wassers unter der Laserlupe*. Das Wissenschaftsmagazin der Freien Universität Berlin, 2:85–89, 2004.
- [139] NAUTA, K. und R.E. MILLER: *Solvent mediated vibrational relaxation: Superfluid helium droplet spectroscopy of HCN dimer*. J. Chem. Phys., 111:3426–3433, 1999.
- [140] Y. DANTEN, T. TASSAING und M. BESNARD: *Molecular Dynamics of Monomeric Water Dissolved in Very Hydrophobic Solvent: the Current State of the Art of Vibrational Spectroscopy Analyzed from Analytical Model and MD Simulations*. J. Phys. Chem. A, 104:9415–9427, 2000.
- [141] WALRAFEN, G.E.: *Raman spectral studies of effects of temperature on water structure*. J. Chem. Phys., 47:114–126, 1967.
- [142] D. EISENBERG, W. KAUZMANN: *The Structure and Properties of Water*. Oxford University Press, New York, 1969.
- [143] WEINHOLD, F.: *Quantum cluster equilibrium theory of liquids: Illustrative application to water*. J. Chem. Phys., 109:373–384, 1998.
- [144] M. BEHRENS, R. FRÖCHTENICHT, M. HARTMANN J.-G. SIEBERS U. BUCK und F.C. HAGEMEISTER: *Vibrational spectroscopy of methanol and acetonitrile clusters in cold helium droplets*. J. Chem. Phys., 111:2436–2443, 1999.
- [145] WEINHOLD, F.: *Quantum cluster equilibrium theory of liquids: General theory and computer implementation*. J. Chem. Phys., 109:367–372, 1998.
- [146] M. BESNARD, Y. DANTEN und T. TASSAING: *Dynamics of solitary water in benzene and hexafluorobenzene: An infrared and Raman study*. J. Chem. Phys., 113:3741–3748, 2000.
- [147] ENGDAHL, A. und B. NELANDER: *A Matrix Isolation Study of the Interaction between Water and the Aromatic  $\pi$ -Electron System*. J. Chem. Phys., 91:2253–2258, 1987.
- [148] G. HANEL, B. GSTIR, T. FIEGELE F. HAGELBERG K. BECKER P. SCHEIER A. SNEGURSKY und T.D. MÄRK: *Isotope Effects in the electron impact ionisation of  $H_2/D_2$ ,  $H_2O/D_2O$ , and  $C_6H_6/C_6D_6$  near threshold*. J. Chem. Phys., 116:2456–2463, 2001.
- [149] JIN, Y. und S.-I. IKAWA: *Near infrared study of water–benzene mixtures at high temperatures and pressures*. J. Chem. Phys., 121:2694–2700, 2004.
- [150] R.N. PRIBBLE, A.W. GARETT, K. HABER und T.S. ZWIER: *Resonant ion-dip infrared spectroscopy of benzene– $H_2O$  and benzene– $HOD$* . J. Chem. Phys., 103:531–544, 1995.
- [151] SOUDA, R.O: *Interactions of Water with Pyridine and Benzene Studied by TOF-SIMS*. J. Phys. Chem. B, 108:283–288, 2003.
- [152] BONNER, O.D. und Y.S. CHOI: *Hydrogen Bonding of Water in Organic Solvents I*. J. Phys. Chem., 78:1723–1727, 1974.
- [153] BONNER, O.D. und Y.S. CHOI: *Hydrogen Bonding of Water in Organic Solvents II: The Change of Water Structure with Composition*. J. Phys. Chem., 78:1727–1731, 1974.

- [154] WAKAI, C. und M. NAKAHARA: *Attractive potential effect on the self-diffusion coefficients of a solitary water molecule in organic solvents.* J. Chem. Phys., 106:7512–7518, 1997.
- [155] FURUTAKA, S. und S.-I. IKAWA: *Infrared study of water in benzene at high temperature and pressure.* J. Chem. Phys., 108:1347–1351, 1997.
- [156] FURUTAKA, S. und S.-I. IKAWA:  *$\pi$ -hydrogen bonding between water and aromatic hydrocarbons at high temperatures and pressures.* J. Chem. Phys., 117:751–755, 2002.
- [157] FURUTAKA, S. und S.-I. IKAWA: *Infrared Study of water–Benzene mixtures at high temperatures and pressures.* Journal of Physics: Condensed Matter, 14:11467–11475, 2002.
- [158] WAKAI, C. und M. NAKAHARA: *Pressure – and temperature-variable viscosity dependence of rotational correlation times for solitary water molecules in organic solvents.* J. Chem. Phys., 103:2025–2033, 1995.
- [159] NAKAHARA, M. und C. WAKAI: *Inertial and attractive potential effects on rotation of solitary water molecules in apolar and polar solvents.* J. Chem. Phys., 97:4413–4420, 1992.
- [160] FURUTAKA, S. und S.-I. IKAWA: *Hydrogen bonding of water with aromatic hydrocarbons at high temperature and pressure.* J. Chem. Phys., 108:5159–5160, 1998.
- [161] JIN, Y. und S.-I. IKAWA: *Spectroscopic study of mutual solubilities of water and benzene at high temperatures and pressures.* J. Chem. Phys., 122, 2004.
- [162] FREDERICKS, S.Y. und K.D. JORDAN: *Theoretical Characterisation of the Structure and Vibrational Spectra of Benzene-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 1 – 3) Clusters.* J. Phys. Chem., 100:7810–7821, 1996.
- [163] P. TARAKESHWAR, H.S. CHOI, S.J. LEE J.Y. LEE K.S. KIM T.-K. HA J.H. JANG J.G. LEE und H. LEE: *A Theoretical investigation of the nature of the  $\pi$ -H-interaction in ethene–H<sub>2</sub>O, benzene–H<sub>2</sub>O and benzene-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.* J. Chem. Phys., 111:5838–5850, 1999.
- [164] D.C. CLARY, D.E. BENOIT und T. VAN MOURIK: *H-Densities: A New Concept for Hydrated Molecules.* Accounts of Chemical Research, 33:441–447, 2000.
- [165] U. ZIMMERLI, M. PARRINELLO und P. KOUMOUTSAKOS: *Dispersion corrections to density functionals for water aromatic interactions.* J. Chem. Phys., 120:2693–2699, 2004.
- [166] J.D. AUGSPURGER, C.E. DYKSTRA, T.S. ZWIER: *Modell Study of the Structures of Benzene-(H<sub>2</sub>O)<sub>2–12</sub> Complexes.* J. Chem. Phys., 97:980–984, 1993.
- [167] FELLER, D.: *Strength of the Benzene–Water Hydrogen Bond.* J. Phys. Chem. A, 103:7558–7561, 1999.
- [168] DANG, L.X. und D. FELLER: *Molecular Dynamics Study of Water–Benzene Interactions at the Liquid/Vapor Interface of Water.* J. Phys. Chem. B, 104:4403–4407, 2000.

- [169] CH.J. GREUNLOH, J.R. CARNEY, C.A. ARRINGTON T.S. ZWIER SH.Y. FREDERICKS K.D. JORDAN: *Infrared Spectrum of a Molecular Ice-Cube: The  $S_4$  and  $D_{2d}$  Water Octamers in Benzene-(Water) $_8$* . Science, 276:1678–1681, 1997.
- [170] R.N. PRIBBLE, T.S. ZWIER: *Size-Spezifische Infrarot-Spektren von Benzene-(H<sub>2</sub>O) $_n$ -Clustern ( $n = 1$  bis  $7$ ): Evidenz für Nichtzyklische (H<sub>2</sub>O) $_n$ -Strukturen*. Science, 265:75–79, 1994.
- [171] ZWIER, T.S.: *The Spectroscopy of Solvation in Hydrogen-Bonded Aromatic Clusters*. Annu. Rev. Phys. Chem., 47:205–241, 1996.
- [172] FELLER, D.: *Application of systematic sequences of wave functions to the water dimer*. J. Chem. Phys., 96:6104–6114, 1992.
- [173] RIJDT, J.C.G.M. VAN DUIJNEVELDT-VAN DE und F.B. VAN DUIJNEVELDT: *Convergence to the basis-set limit in ab initio calculations at the correlated level on the water dimer*. J. Chem. Phys., 97:6373, 1993.
- [174] C. J. MARDSEN, B.J. SMITH, J.A. POPLE H.F. SCHAEFER und L. RADOM: *Characterization of the bifurcated structure of the water dimer*. J. Chem. Phys., 95:1825–1828, 1991.
- [175] M.J. FRISCH, J.E. DEL BENE, J.S. BINKLEY und H.F. SCHAEFER: *Extensive theoretical studies of the hydrogen-bonded complexes (H<sub>2</sub>O) $_2$ , (H<sub>2</sub>O) $_2$ H<sup>+</sup>, (HF) $_2$ , (HF) $_2$ H<sup>+</sup>, F<sub>2</sub>H<sup>-</sup>, and (NH<sub>3</sub>) $_2$* . J. Chem. Phys., 84:2279–2289, 1986.
- [176] KIM, K. und K.D. JORDAN: *Comparison of Density Functional and MP2 Calculations on the Water Monomer and Dimer*. J. Chem. Phys., 98:10089–10094, 1994.
- [177] LUDWIG, R.: *The Importance of tetrahedrally coordinated molecules for the explanation of liquid water properties*. Angew. Chemie, submitted.
- [178] T. KÖDDERMANN, R. LUDWIG: *Methanol Clusters in a hydrophobic solvent*. Phys. Chem. Chem. Phys., in preparation.
- [179] P.R. RABLEN, J.W. LOCKMAN und W.L. JORGENSEN: *ab initio Study of Hydrogen Bonded Complexes of Small Organic Molecules with Water*. J. Phys. Chem., 102:3782–3797, 1998.
- [180] M. COSSI, V. BARONE, R. CAMMI und J. TOMASI: *ab initio study of solvated molecules: a new implementation of the polarizable continuum model*. Chem. Phys. Lett, 255:327–335, 1996.
- [181] W.C. ALSTON II, K. HALEY, R. KANSKI C.J. MURRAY und J. PRANTA: *Secondary Deuterium Isotope Effects for Enolization Reactions*. J. Am. Chem. Soc., 118:6562–6569, 1996.
- [182] STEFANOVICH, E.V. und T.N. TRUONG: *An ab initio study of solvent shifts in vibrational spectra*. J. Chem. Phys., 105:2961, 1996.
- [183] D.-W. LIAO, A.M. MEBEL, Y.-T. CHENG und S.-H. LIN: *Theoretical Study of the Structure, Energetics, and the  $n-\pi^*$  Electronic Transition of the Acetone +  $n$ H<sub>2</sub>O ( $n = 1 - 3$ ) Complexes*. J. Phys. Chem., 101:9925–9934, 1997.

- [184] M.E. MARTIN, M.L. SANCHEZ, F.J. OLIVARES DEL VALLE und M.A. AGUILAR: *A multiconfigurational self-consistent field/molecular dynamics study of the ( $n \rightarrow \pi^*$ ) transition of carbonyl compounds in liquid water*. J. Chem. Phys., 113:6308–6315, 2000.
- [185] K. MIZUNO, T. OCHI und Y. SHINDO: *Hydrophobic hydration of acetone probed by nuclear magnetic resonance and infrared: Evidence for the interaction  $C-H \cdots OH_2$* . J. Chem. Phys., 109:9502–9507, 1998.
- [186] ENGBAHL, A.: *A matrix isolation study of the inter- and intramolecular vibrations of the water-acetone complex*. Chem. Phys., 178:305–314, 1993.
- [187] J.J. NOVOA, P. LAFUENTE, F. MOTA: *Are non-linear  $C-H \cdots O$  contacts hydrogen bonds or Van der Waals interactions? Establishing the limits between hydrogen bonds and Van der Waals interactions*. Chem. Phys. Lett., 290:519–525, 1998.
- [188] TURI, L.: *A quantum chemical analysis of the intermolecular interactions between the molecules of the typically aprotic, dipolar acetone*. Chem. Phys. Lett., 275:35–39, 1997.
- [189] BENE, J.E. DEL: *On the Blue Shift of the  $n \rightarrow \pi^*$  Band of the Acetone in Water*. J. Am. Chem. Soc., 96:5643–5644, 1974.
- [190] H.-C. CHANG, J.-C. JIANG, S.H. LIN N.-H. WENG und M.-C. CHAO: *Evidence for  $C-H-O$  interaction of acetone and deuterium oxide probed by high pressure*. J. Chem. Phys., 115:3215–3218, 2001.
- [191] T. CHO, I. KIDA, J. NINOMIYA und S.-I. IKAWA: *Intramolecular Hydrogen Bond and Molecular Conformation*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 90:103–107, 1994.
- [192] M. D'ABRAMO, M. ASCHI, A. DI NOLA A. AMADEI: *On the importance of configurational sampling in theoretical calculation of electronic properties of complex molecular systems: Acetone in water*. Chemical Physical Letters, 424:289–294, 2006.
- [193] S. TOLOSA ARROYO, J. A. SANSON MARTIN, A. HIDALGO GARCIA: *Theoretical-experimental study of the solvation enthalpy of acetone in dilute aqueous solution*. Chem. Phys., 315:76–80, 2005.
- [194] X.K. ZHANG, E.G. LEWARS, R.E. MARCH und M. PARNIS: *Vibrational Spectrum of the Acetone-Water Complex: A Matrix Isolation FTIR and Theoretical Study*. J. Phys. Chem., 97:4320–4325, 1993.
- [195] WITTKOPP, A.: *Organokatalyse von Diels-Alder-Reaktionen durch neutrale Wasserstoffbrückendonatoren in organischen und wässrigen Lösungsmitteln*. Doktorarbeit, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Georg-August Universität in Göttingen, 2001.
- [196] SAFFORD, G.J., P.C. SCHAFFER, P.S. LEUNG, G.F. DOEBBLER, G.W. BRADY und E.F.X. LYDEN: *Neutron inelastic scattering and x-ray studies of aqueous solutions of dimethyl sulfoxide and dimethylsulphone*. J. Chem. Phys., 50:2140–2159, 1969.

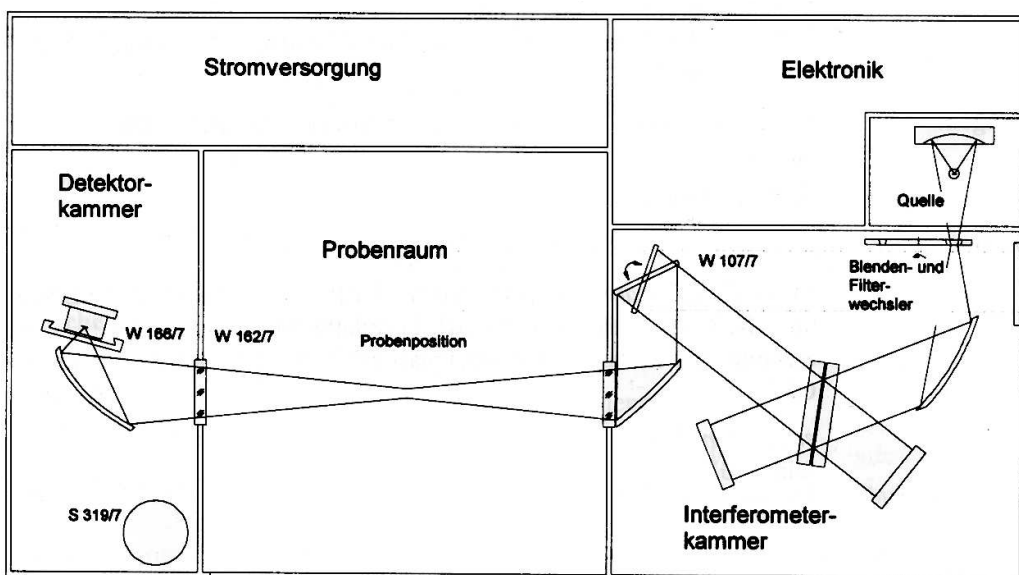
- [197] TOMMILA, E. und A. PAJUNEN: *The Dielectric Constants and Surface Tensions of Dimethyl Sulphoxide-Water Mixtures*. Suom. Kemistil. B, 41:172–176, 1969.
- [198] COWIE, J.M. und P.M. TOPOROWSKI: *Association in binary liquid system dimethyl sulphoxide-water*. 1961.
- [199] KENTTAMAA, J. und J.J. LINDBERG. *Suom. Kemistil. B*, 33:32–35, 1960.
- [200] FOX, F. und K.P. WHITTINGHAM: *Component interactions in aqueous dimethylsulfoxide*. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1975.
- [201] CLEVER, H.L. und S.P. PIGOTT: *Enthalpies of mixing of dimethylsulfoxide with water and with several ketones at 298.15 K*. J. Chem. Thermodyn., 3(2):221–225, 1971.
- [202] BERTOLUZZA, A., S. BONORA, M.A. BATTAGLIA und P. MONTI: *Raman and infrared study on the effects of dimethylsulfoxide (DMSO) on water-structure*. J. Raman Spectrosc., 8:231–235, 1979.
- [203] BRINK, G. und M. FALK: *Effect of dimethyl sulphoxide on structure of water*. J. Mol. Struct., 5:27–30, 1970.
- [204] PACKER, K.J. und D.J. TOMLINSON: *Nuclear spin relaxation and self-diffusion in binary system, dimethylsulphoxide (DMSO)+ water*. Trans. Faraday Soc., 67(581):1302–1314, 1971.
- [205] FRECH, T. und H.G. HERTZ: *On the rotational correlation-function  $G_2(T)$  of the water molecule in a water dimethylsulfoxide mixture*. 1984.
- [206] GORDALLA, B.C. und M.D. ZEIDLER: *Molecular-dynamics in the system water-dimethylsulfoxide – a NMR relaxation study*. Mol. Phys., 59:817–828, 1986.
- [207] TOKUHIRO, T., L. MENAFRA und H. H. SZMANT: *Contribution of relaxation and chemical-shift results to elucidation of structure of water–DMSO liquid-system*. J. Chem. Phys., 61:2275–2282, 1974.
- [208] KOWALEWSKI, J. und H. KOVACS: *O-17 and deuteron NMR relaxation study of dimethylsulfoxide water mixture*. Z. Phys. Chem., 149:49–61, 1986.
- [209] BAKER, E.S. und J. JONAS: *Transport and relaxation properties of dimethylsulfoxide water mixtures at high-pressure*. J. Chem. Phys., 8:1730–1735, 1985.
- [210] KAATZE, U., R. POTTTEL und M. SCHAFER: *Dielectric spectrum of dimethylsulfoxide water mixtures as a function of composition*. J. Phys. Chem., 93:5623–5627, 1989.
- [211] SOPER, A.K. und A. LUZAR: *A neutron-diffraction study of dimethyl-sulfoxide water mixtures*. J. Chem. Phys., 97(2):1320–1331, 1992.
- [212] SOPER, A.K. und A. LUZAR: *Orientation of water molecules around small polar and nonpolar groups in solution: A neutron diffraction and computer simulation study*. J. Phys. Chem., 100:1357–1367, 1996.
- [213] CABRAL, J. T., A. LUZAR, J. TEIXEIRA und M. C BELLISSENT-FUNEL: *Single-particle dynamics in dimethyl-sulfoxide/water eutectic mixture by neutron scattering*. J. Chem. Phys., 113(19):8736–8745, 2000.

- [214] KIRCHNER, B., J. HUTTER, I. F. W. KUO und C. J. MUNDY: *Hydrophobic hydration from Car-Parrinello simulations*. Int. J. Mod. Phys. B, 18(14):1951–1962, 2004.
- [215] KIRCHNER, B. und J. HUTTER: *The structure of a DMSO-water mixture from Car-Parrinello simulations*. Chem. Phys. Lett., 364(5-6):497–502, 2002.
- [216] KIRCHNER, B. und J. HUTTER: *Solvent effects on electronic properties from Wannier functions in a dimethyl sulfoxide/water mixture*. J. Chem. Phys., 121(11):5133–5142, 2004.
- [217] KIRCHNER, B. und M. REIHER: *The secret of dimethyl sulfoxide-water mixtures. A quantum chemical study of 1DMSO-nwater clusters*. J. Am. Chem. Soc., 124(21):6206–6215, 2002.
- [218] REIHER, M. und B. KIRCHNER: *A wavefunction-based criterion for the detection of intermolecular interactions in molecular dynamics simulations*. J. Phys. Chem. A, 107(20):4141–4146, 2003.
- [219] BORIN, I. A.: *Molecular association between water and dimethyl sulfoxide in solution: A molecular dynamics simulation study*. J. Chem. Phys., 110(13):6412–6420, 1999.
- [220] VISHNYAKOV, A., A. P. LYUBARTSEV und A. LAAKSONEN: *Molecular dynamics simulations of dimethyl sulfoxide and dimethyl sulfoxide-water mixture*. J. Phys. Chem. A, 105(10):1702–1710, 2001.
- [221] MUELLER, M. G., E. H. HARDY, P. S. VOG, C. BRATSCHI, B. KIRCHNER, H. HUBER und D. J. SEARLES: *Calculation of the Deuteron Quadrupole Relaxation Rate in a Mixture of Water and Dimethyl Sulfoxide*. J. Am. Chem. Soc., 126(14):4704–4710, 2004.
- [222] KIRCHNER, B., D. J. SEARLES, A. J. DYSON, P. S. VOGT und H. HUBER: *Disproving the iceberg effect? A study of the deuteron quadrupole coupling constant of water in a mixture with dimethyl sulfoxide via computer simulations*. J. Am. Chem. Soc., 122(22):5379–5383, 2000.
- [223] CHANG, H.-C., J.-C. JIANG, C.-M. FENG, Y.-C. YANG, C.-C. SU, P.-J. CHANG und S.H. LIN: *High-pressure spectroscopic probe of hydrophobic hydration of the methyl groups in dimethyl sulfoxide*. J. Chem. Phys., 118(4):1802–1807, 2003.
- [224] T. KÖDDERMANN, C. WERTZ A. HEINTZ, R. LUDWIG: *The Assoziation of Water in Ionic Liquids: A Reliable Measure of Polarity*. Angew. Chemie, 45:3697–3702, 2006.
- [225] BRUKER ANALYTIK GMBH, Karlsruhe/Germany: *FTIR–Benutzerhandbuch*, Vector 22 Auflage, 1996.
- [226] SPECAC LIMITED, ST Mary Cray/Orpington: *Sample Cell Holders for the Heating Jackets*, Version 2.0 Auflage, 2001.
- [227] ZANDER AUFBEREITUNGSTECHNIK GMBH UND Co.KG, Essen/Germany: *Technisches Handbuch zum KMA–Trockner*, Serie KMA5–KMA115 Auflage, 1996.

- [228] *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, New York, 62nd Auflage, 1981–1982.
- [229] GOLDMAN, S.: *Determination and statistical mechanical interpretation of the solubility of water in benzene, carbon tetrachloride and cyclohexane*. Can. J. Chem., 52:1668–1680, 1974.
- [230] P. BACKX, S. GOLDMAN: *H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O solubility isotope effects – An estimate of the extent of nonclassical rotational behavior of water, when dissolved in benzene or carbon tetrachloride*. J. Phys. Chem., 85:2975–2979, 1981.

# A Anhang zu Experimentelles

## A.1 Das FTIR-Spektrometer



**Abbildung A.1:** Strahlengang des VECTOR 22 FTIR-Spektrometers. Die Abbildung wurde aus [225] entnommen.

Bei dem verwendeten VECTOR 22 FTIR handelt es sich um ein Einstrahlspektrometer der Firma BRUKER, bei dem die Infrarotstrahlung von der Quelle erzeugt wird. Als Infrarotquelle kommt in diesem Gerät ein Globar zum Einsatz, der elektromagnetische Wellen in einem Bereich von  $(7500-370) \text{ cm}^{-1}$  ausstrahlt. Es handelt sich bei dieser Quelle um einen Silizium-Carbid-Stift, der durch eine elektrische Heizung auf eine Brenntemperatur von ca. 1500 K erhitzt wird. Hinter dem Globar befindet sich ein Sammelspiegel, welcher die erzeugte Infrarotstrahlung auf den Blenden- und Filterwechsel fokussiert. Der Raum, in dem sich die Quelle befindet, ist gegen die Interferometerkammer mit Ausnahme der Blendenöffnung geschlossen.

Hinter dem Blenden- und Filterwechsel wird der Strahl durch eine weitere Spiegelanordnung wieder zum Parallelstrahl und in das Interferometer eingekoppelt. In der Interferometerkammer wird der Strahl moduliert und anschließend über zwei Spiegel in den Probenraum eingekoppelt. Der im Interferometer befindliche Strahlenteiler besteht

im Wesentlichen aus zwei identischen KBr-Scheiben mit einer Mehrschichtvergütung, deren Oberflächen optisch poliert sind. Der Strahlenteiler ist für einen Spektralbereich von  $(7500-370) \text{ cm}^{-1}$  durchlässig.

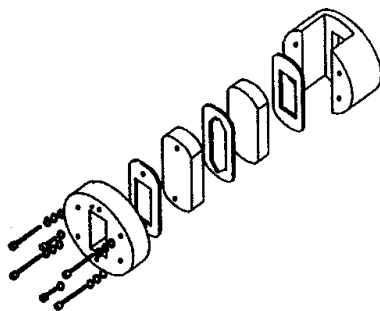
Der Parabolspiegel vor dem Probenraum fokussiert den Strahl auf die Probenposition in der Mitte des Probenraums. Dabei muss der Strahl das KBr-Fenster zwischen Interferometerkammer und Probenraum passieren. Nach Durchdringen der Probe wird der Strahl über einen Ellipsoidspiegel auf den Detektor fokussiert. Im hier verwendeten FTIR-Spektrometer kommt ein bei Raumtemperatur betriebener DTGS-Detektor zum Einsatz. Dieser Detektor ist für einen Spektralbereich zwischen  $(12000-360) \text{ cm}^{-1}$  ausgelegt und deckt damit einen größeren Bereich als die emittierte Strahlung ab.

Ein weiterer wichtiger Bestandteil eines FTIR-Spektrometers ist der Laser. Der in diesem Spektrometer verwendete *Helium-Neon-Laser* verfügt über eine nominelle Leistung von 1,26 mW. In der Abbildung [A.1](#) ist außerdem die Hauptstromversorgung des VECTOR 22 Spektrometers eingezeichnet.

Sowohl der Detektorraum als auch der Probenraum werden permanent mit getrockneter und kohlendioxidfreier Luft gespült. Die Funktionsweise der Trocknung wird in einem folgenden Abschnitt genauer beschrieben.

## A.2 Die Temperatur-Messzelle

Die temperaturabhängigen Messungen der wässrigen Systeme wurden in einer extern temperierbaren Flüssigkeitsküvette durchgeführt. Eine schematische Zeichnung der Zelle, die über die L.O.T-ORIEL GmbH bezogen wurde, ist der nachfolgenden Abbildung A.2 zu entnehmen. Sie besteht aus einer Front- und Basisplatte aus rostfreiem Edelstahl mit einer zentralen Öffnung für die Bestrahlung der Probe. Zwischen den beiden Platten werden zwei  $\text{CaF}_2$ -Fenster, die durch Teflon-Scheiben gegen das Metall gedichtet sind, eingelegt und mit Hilfe von vier Metallschrauben festgespannt. Die Schichtdicke der zu vermessenen Proben ist durch die Teflondistanzscheibe zwischen den beiden Fenstern für die jeweils verwendeten Zellen fest vorgegeben und variiert bei den je nach Verwendung des Lösungsmittels zwischen 1 mm für  $\text{CCl}_4$  und 6  $\mu\text{m}$  für die reine wässrige Phase von  $\text{D}_2\text{O}$ . Die gesamte Zelle wird abschließend in einen im Strahlengang des Spektrometers angebrachten Heizmantel eingelegt, der die Küvette komplett umschließt. Die Temperaturregelung des Heizkreislaufsystems, das mit handelsüblichem



**Abbildung A.2:** Schematischer Aufbau der verwendeten Flüssigkeitsküvette [226].

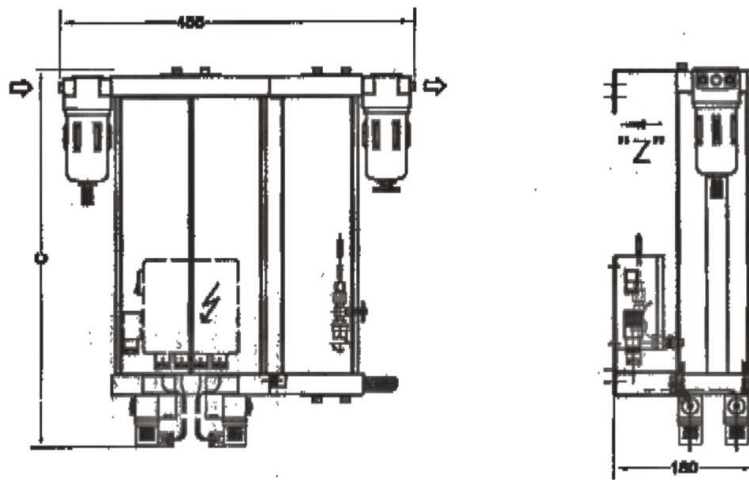
Frostschutzmittel als Temperiermittel betrieben wurde, erfolgte durch einen externen Kryostaten der Firma HAAKE (Modell C25P). Die Temperatur der Probe wurde entweder mit Hilfe eines zusätzlichen NiCrNi-Thermoelements an einer Bohrung direkt an der Frontplatte der Flüssigkeitsküvette oder durch die direkte Rückkopplung eines Pt100 am Heizmantel mit dem Kryostaten auf  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  genau bestimmt. Die Füllung der Zelle mit den zu vermessenen Proben erfolgte durch zwei Füllstutzen auf der Frontplatte. Mit Hilfe einer Spritze wurden die Lösungen in den einen Stutzen gegeben und mit einer weiteren leeren Spritze, die auf dem gegenüberliegenden freien Stutzen aufgesetzt wurde, durch eine feine Bohrung zwischen den Calciumfluoridfenstern gezogen. Dabei mußte darauf geachtet werden, daß der dünne Film vollständig und blasenfrei zwischen den Fenstern eingebracht wurde.

## A.3 Die Drucklufttrocknung

Der Probenraum des Spektrometers (vgl. Abbildung A.1) lässt sich mit getrockneter Druckluft oder Stickstoff spülen. Damit erreicht man eine Minimierung störender Banden im Spektrum, was sich positiv auf die spektrale Auflösung auswirkt. Aus diesem Grund wurde vor das Spektrometer eine Drucklufttrocknung der Firma ZANDER installiert.

Der Adsorptionstrockner der Serie KMA 5 arbeitet nach dem Prinzip des Druckwechselverfahrens mit Kaltregeneration. Er besteht im Wesentlichen aus folgenden Bauteilen [227]:

- zwei mit Trockenmittel gefüllten Trockenprofilen, die parallel geschaltet sind.
- einer Rückschlagplatte mit integrierten Rückschlagventilen.
- einer Steuereinheit.
- einem Schaltkasten mit Steuerplatine.
- einem mit Aktivkohle gefüllten Reinigerprofil mit angebauten Ölprüfindikator.



**Abbildung A.3:** Technische Zeichnung der verwendeten Trockneranlage [227].

Die Wirkungsweise der Trockenanlage lässt sich in Kürze wie folgt beschreiben. Während in einem Trockenprofil das Medium getrocknet wird, erfolgt im zweiten Trockenprofil die Regeneration, anschließend wird im Reinigerprofil auf Aktivkohle das Medium gegen verbleibende Ölrückstände gesäubert. Über eine zeitabhängige Steuerung wird im festen Rhythmus der Wechsel von einem Behälter zum anderen erreicht. Der Adsorptionstrockner arbeitet kontinuierlich und vollautomatisch.

Die getrocknete Druckluft wird über einen gesonderten Schlauchanschluß an der Spektrometerrückseite dem Probenraum und dem Detektorraum zugeführt. Dabei ist darauf zu achten, daß der Eingangsdruck und die Gasflußrate den Gerätespezifikationen des Spektrometers entsprechen.

- Eingangsdruck: 8 bar
- Gasflußrate: ca. 500 l/h , d.h: ca. 250 l/h für den Probenraum und ca. weitere 250 l/h für den Detektorraum.

Diese Einstellungen wurden mit Hilfe eines zusätzlichen Flußratenreglers vorgenommen. Die Spülung des Spektrometers führt zu einer Schwächung der störenden Wasser- und CO<sub>2</sub>-Banden. Hieraus resultiert eine höhere optische Auflösung mit schärferen Banden und eine Verbesserung des *Signal-zu-Rausch*-Verhältnisses. Ein weiterer Vorteil der Spülung mit trockener Druckluft besteht darin, daß sich der restliche Wassergehalt leichter auf ein konstantes Maß halten läßt und sich somit die erhaltenen Daten leichter reproduzieren lassen als unter den schwankenden Bedingungen der nicht aufgearbeiteten Laborluft. Zur Gewährleistung der einwandfreien Funktionsweise der Drucklufttrocknung sollten Trockenmittel, Aktivkohle und Dichtungen sicherheitshalber in einem Intervall von 12 Monaten ausgetauscht werden.

## A.4 Methodenübersicht

**Tabelle A.1:** Übersicht der Geräteparameter der verwendeten Messroutine

		Analytik
<b>Erweitert</b>	Auflösung	1 cm <sup>-1</sup>
	Messzeit der Probe	100 Scans
	Daten speichern von	(4200 – 1000) cm <sup>-1</sup>
	Resultatspektrum	Absorbance
<b>Optik Parameter</b>	Quelle	Globar (MIR)
	Apertur	3 mm
	Messkanal	Front
	Detektor	DTGS
	Spiegelgeschwindigkeit	6;10 kHz
	Verstärkung der Probe	No
	Verstärkung der Referenz	No
	Schaltverstärkung	off
	Fenster in Punkten	400
	<b>Akquisition</b>	Gewünschte obere Frequenz
Gewünschte untere Frequenz		0 cm <sup>-1</sup>
Laserwellenzahl		15800,22 cm <sup>-1</sup>
Interferogrammgröße		29326 Punkte
FT Größe		32 K
Tiefpass-Filter		1;10 kHz
Akquisitionsmodus		Single Sided, Fast Return
Korrelationsmodus		Around Peak Low
<b>FT</b>	Phasenauflösung	32
	Phasenkorrekturmodus	Mertz
	Apodisationsfunktion	Four Point
	Zerofilling Faktor	1

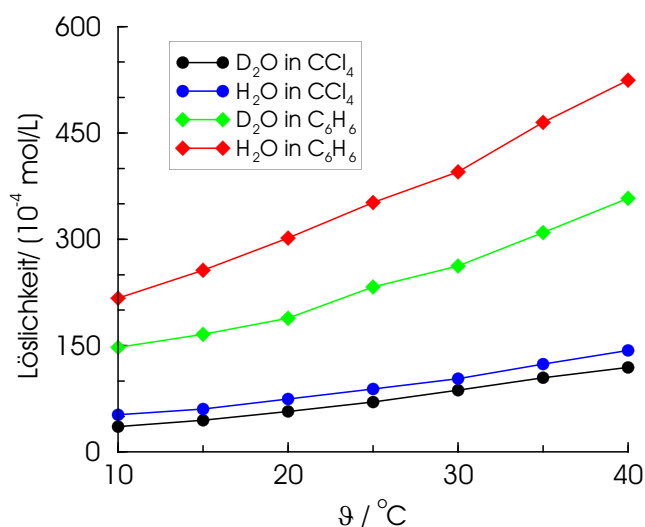
## A.5 Chemikalien, Geräte und Software

### A.5.1 Chemikalien

**Tabelle A.2:** Übersicht über die verwendeten Chemikalien und ihre Bezugsquellen

Substanz	Bezugsquelle	Reinheit	Flüssigkeits- intervall <sup>1</sup>	$\rho$ <sup>1</sup> / g cm <sup>-3</sup>	$\varepsilon$ <sup>1</sup>
H <sub>2</sub> O	Analytik <sup>2</sup>	Milipore <sup>®</sup>	(0 – 100)°C	0.999	78.24
D <sub>2</sub> O	MERCK <sup>3</sup>	99.95%	(3.8 – 101)°C	1.12	78.54
CCl <sub>4</sub>	SIGMA-ALDRICH <sup>4</sup>	99.5%	(-23.0 – 77)°C	1.59	2.238
Benzol-D <sub>6</sub>	SIGMA-ALDRICH <sup>4</sup>	99.96%	(6.8 – 79.1)°C	0.95	2.284
Aceton-D <sub>6</sub>	SIGMA-ALDRICH <sup>4</sup>	99.9%	(-93 – 55.5)°C	0.87	20.7
DMSO-D <sub>6</sub>	CARL ROTH <sup>5</sup>	99.9%	(18.4 – 189)°C	1.19	47.2
Molsieb	SIGMA-ALDRICH <sup>4</sup>	3Å	—	—	—

### A.5.2 Übersicht über die Löslichkeiten von Wasser in CCl<sub>4</sub> und Benzol



**Abbildung A.4: blaue und schwarze Kurve:** Übersicht über die veränderlichen Löslichkeiten für H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> in Abhängigkeit der Temperatur in Grad Celsius. **grüne und rote Kurve:** Übersicht über die veränderlichen Löslichkeiten für H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> in Abhängigkeit der Temperatur in Grad Celsius.

<sup>1</sup>entnommen aus [228]

<sup>2</sup>mit freundlicher Unterstützung der Analytischen Chemie der Universität Rostock

<sup>3</sup>MERCK KGaA, 64271 Darmstadt, Deutschland

<sup>4</sup>SIGMA-ALDRICH Chemie GmbH, Riedstrasse 2, 89555 Steinheim, Deutschland

<sup>5</sup>CARL ROTH GmbH und Co, Schoemperlenstrasse 1-5, 76185 Karlsruhe, Deutschland

## A.5.3 Verwendete Geräte

Tabelle A.3: Übersicht über die in der Praxis benutzten Geräte

Gerätebezeichnung	Hersteller	Typ,Modell	Besonderheiten
Druckluft- trocknung	ZANDER	KMA 5	mit Durchflußregler
FTIR- Spektrometer	BRUKER	Vector 22	Einkanal- spektrometer
Kryostat	HAAKE	Phoenix-Serie, C25P	mit Pt100- Temperatursensor
NiCrNi- Thermoelement	CONRAD- Elektronik	Voltcraft 300K	mit felxiblem Fühler
Flüssigkeitsküvette	SPECAC	500er Serie (L.O.T-ORIEL)	temperierbar, Schichtdicken (6 $\mu$ m bis 10mm)
Analysenwaage	SARTORIUS	CP324S	$\pm$ 0.1mg Genauigkeit
Muffelofen	NABER	Nabertherm L5	
Trockenschrank	BINDER	BD Serie	mit R3-Regler
Spritzen	HAMILTON	Injektionsspritzen für die GC	gas- und luftdicht, Ausführungen in diversen Größen

## A.5.4 Verwendete Software

Tabelle A.4: Verwendete Programme

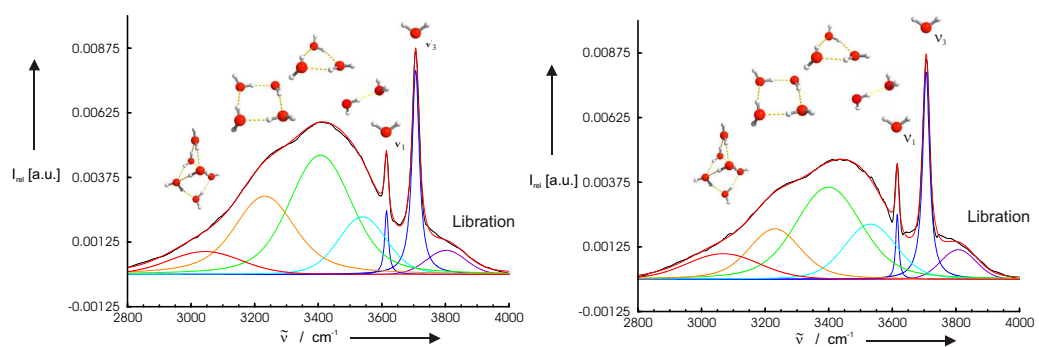
Einsatz	Programm	Anwendung
<b>FTIR– Spektrometer</b>	OPUS – Version 4.2	Programmpaket zur Aufnahme und Bearbeitung von Spektren
	Corel Graphics Suite 11	Programmpaket zur Bildbearbeitung
	Adobe Professional	Programmpaket zur Bearbeitung von PDF's
	gnuplot	GUI zur Darstellung von XY Daten
<b>Quanten– mechanik</b>	xmgr	GUI zur Darstellung von XY Daten
	Molden 4.0	GUI-Viewer für Input- und Outputdateien
	GaussView 3.0	GUI-Viewer für Input- und Outputdateien
	Gaussian [131–133]	Programmpaket für Quantenmechanische Berechnungen
<b>Entfaltungen</b> <sup>1</sup>	vim	Editor zum Erzeugen von Input-Dateien
	Csv2Spc	Programm zur Überführung von Csv-Files in Spc-Files
	Spc	Filter für man. Ausbessern von Spektren
	SpcAsd2Dat	Programm zur Erzeugung eines Dat-Files aus einem Asd-File
	SpcAms2Dat	Programm zur Erzeugung eines Dat-Files aus einem Ams-File
	SpcAsd2Ams	Programm zur Überführung der Asd-Files in eine Ams-File
	SpcAms2Int	Programm zur Erzeugung eines Int-Files aus einem Ams-File
	SpcLM	Programm zur Datenanpassung nach LEVENBERG und MARQUARDT
	SpcMLM	Programm zur Datenanpassung nach LEVENBERG und MARQUARDT für einen Konzentrations- oder Temperaturparametersatz

<sup>1</sup>alle verwendeten Programme wurden von Herrn DR. MARKUS HUELSEKOPF im Rahmen seiner Dissertation angefertigt [127].

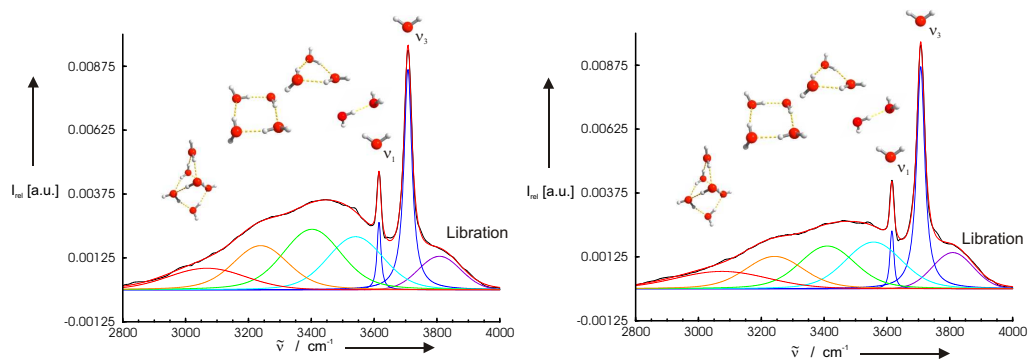


## B Übersicht der Systeme

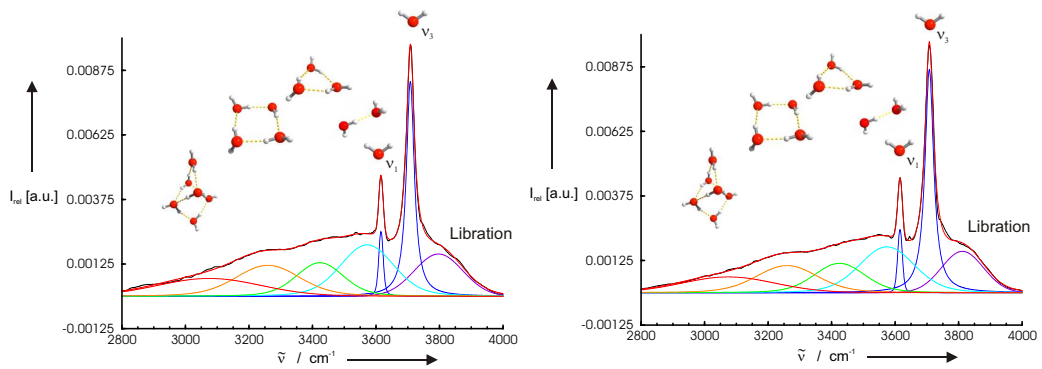
### B.1 Das System H<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub>



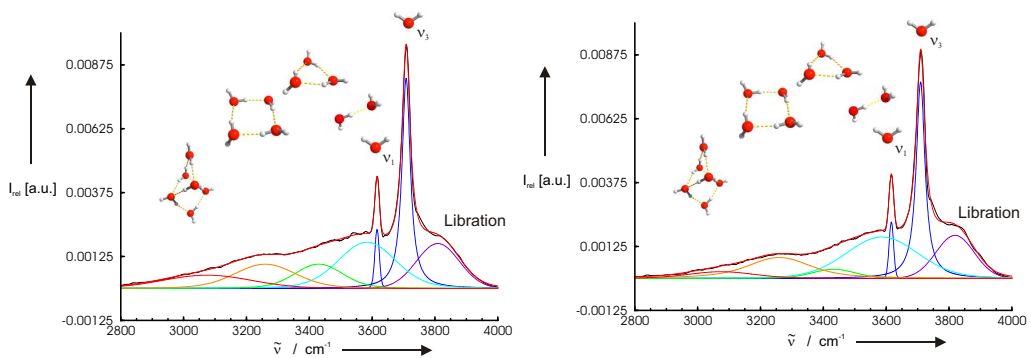
**Abbildung B.1:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> bei 0 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> bei 5 Grad Celsius.



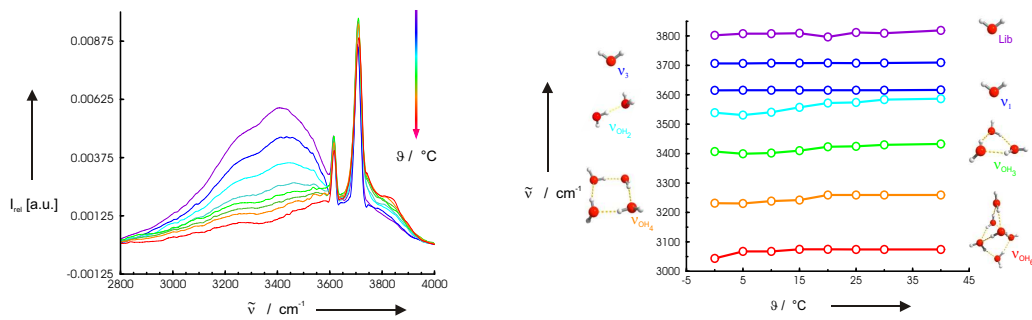
**Abbildung B.2:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> bei 10 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> bei 15 Grad Celsius.



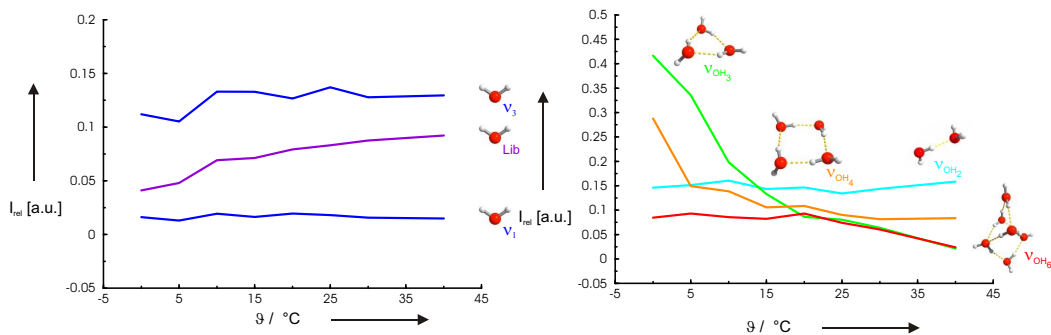
**Abbildung B.3:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> bei 20 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> bei 25 Grad Celsius.



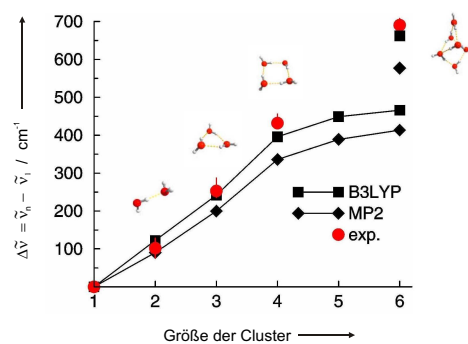
**Abbildung B.4:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> bei 30 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> bei 40 Grad Celsius.



**Abbildung B.5:** links: Temperaturabhängigkeit der Spektren der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> zwischen 00 und 40 Grad Celsius. rechts: Temperaturabhängigkeit der Banden aus den entfalten Spektren für H<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> zwischen 00 und 40 Grad Celsius.

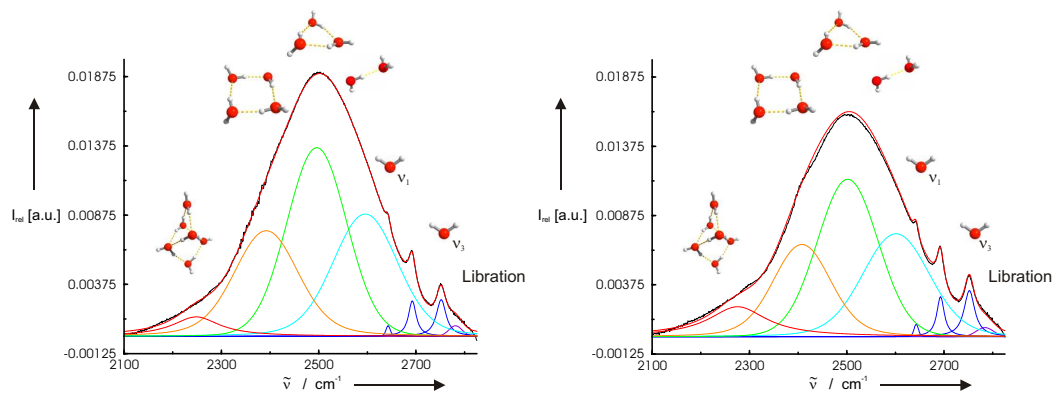


**Abbildung B.6:** links: Integrale Intensitäten der OH-Streckschwingungen der Monomerbeiträge als Funktion der Temperatur. rechts: Integrale Intensitäten der OH-Streckschwingungen der Oligomerbeiträge der Wassercluster als Funktion der Temperatur.

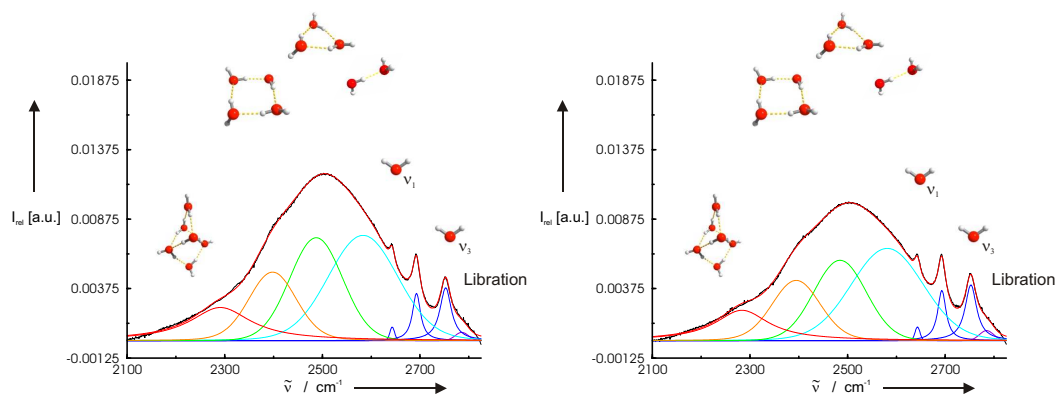


**Abbildung B.7:** Berechnete Rotverschiebungen der OH-Streckschwingung für das Wasserdimer und Ringcluster vom Trimer bis zum Hexamer für H<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub>.

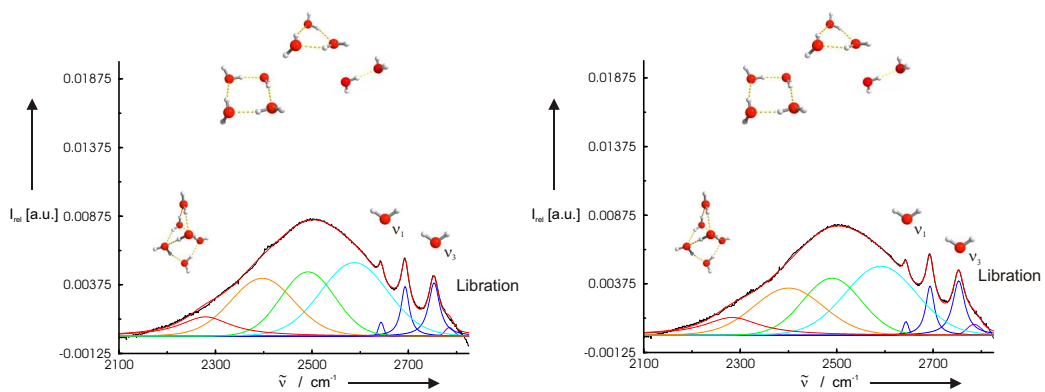
## B.2 Das System D<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub>



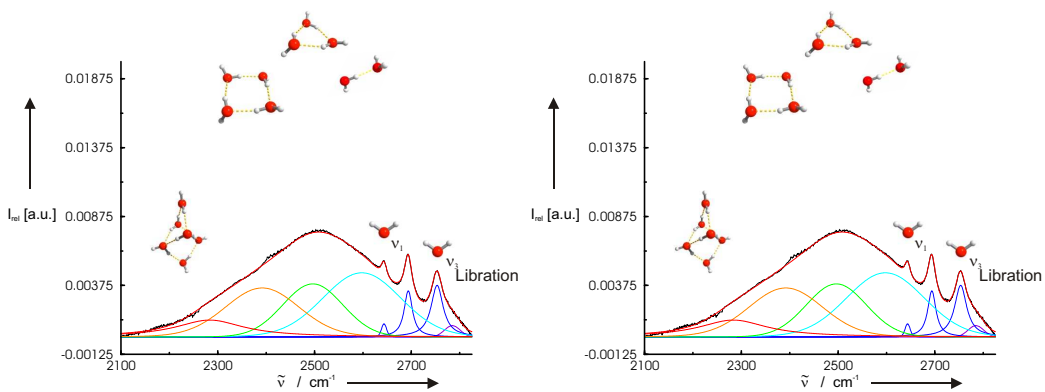
**Abbildung B.8:** links: Entfaltetes Spektrum der OD–Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> bei 00 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD–Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> bei 05 Grad Celsius.



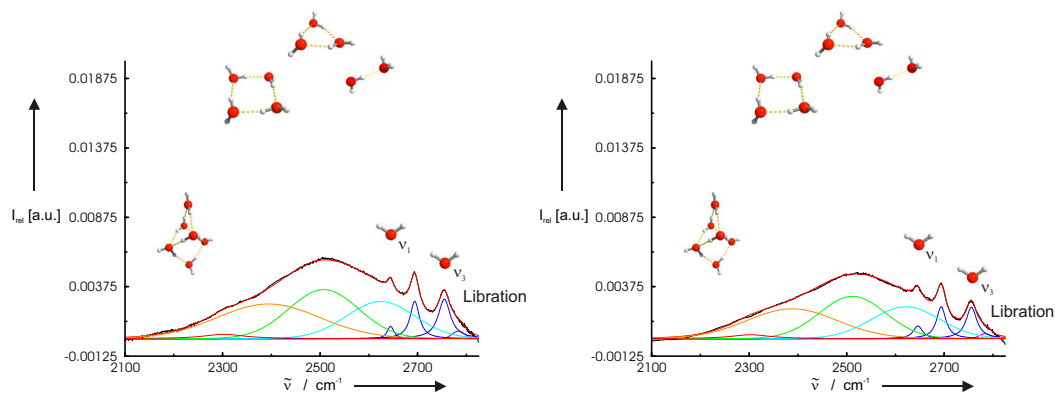
**Abbildung B.9:** links: Entfaltetes Spektrum der OD–Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> bei 10 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD–Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> bei 15 Grad Celsius.



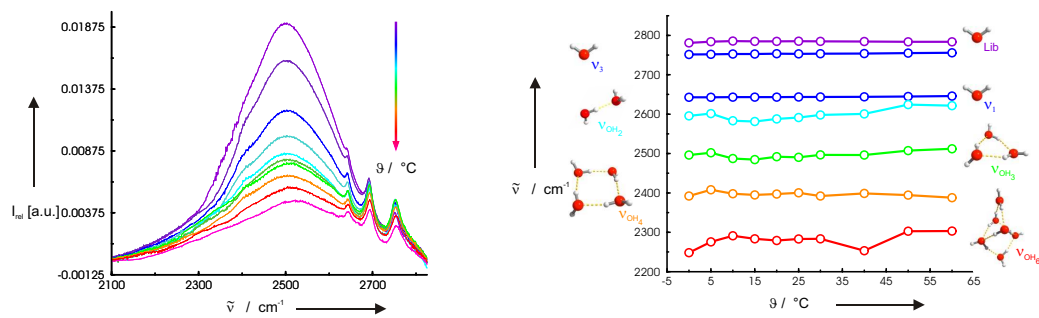
**Abbildung B.10:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> bei 20 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> bei 25 Grad Celsius.



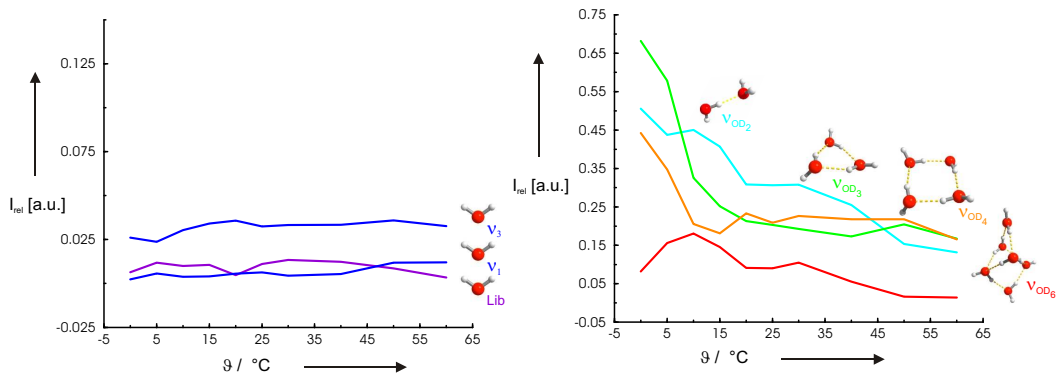
**Abbildung B.11:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> bei 30 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> bei 40 Grad Celsius.



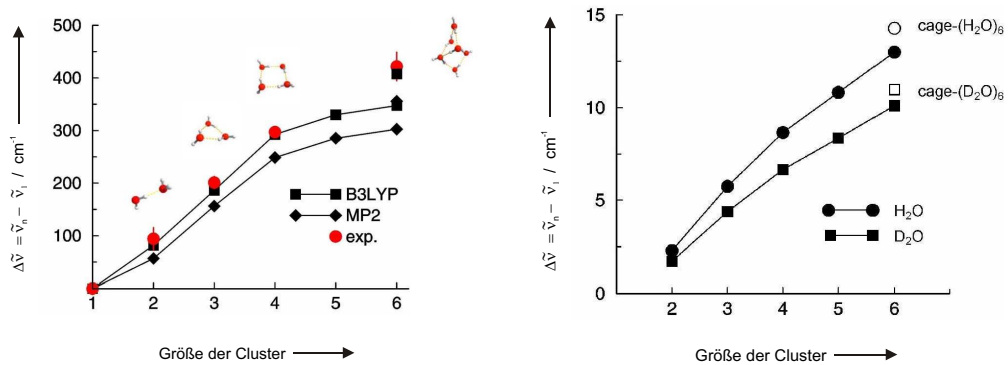
**Abbildung B.12:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> bei 50 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> bei 60 Grad Celsius.



**Abbildung B.13:** links: Temperaturabhängigkeit der Spektren der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> zwischen 00 und 60 Grad Celsius. rechts: Temperaturabhängigkeit der Banden aus den entfalteten Spektren für D<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub> zwischen 00 und 60 Grad Celsius.

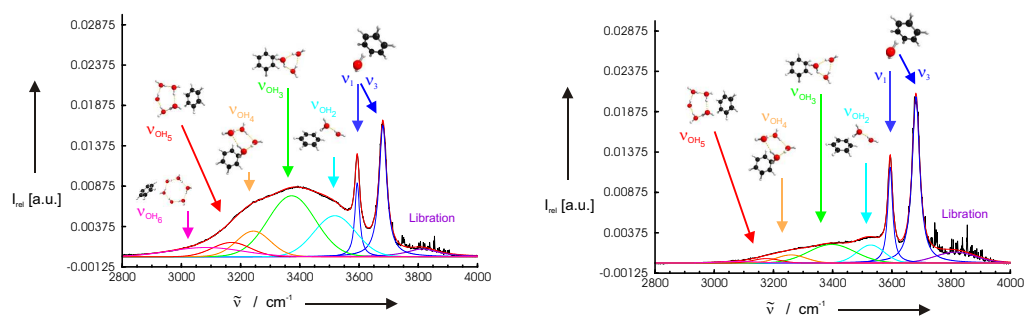


**Abbildung B.14:** links: Integrale Intensitäten der OD–Streckschwingungen der Monomerbeiträge als Funktion der Temperatur. rechts: Integrale Intensitäten der OD–Streckschwingungen der Oligomerbeiträge der Wassercluster als Funktion der Temperatur.

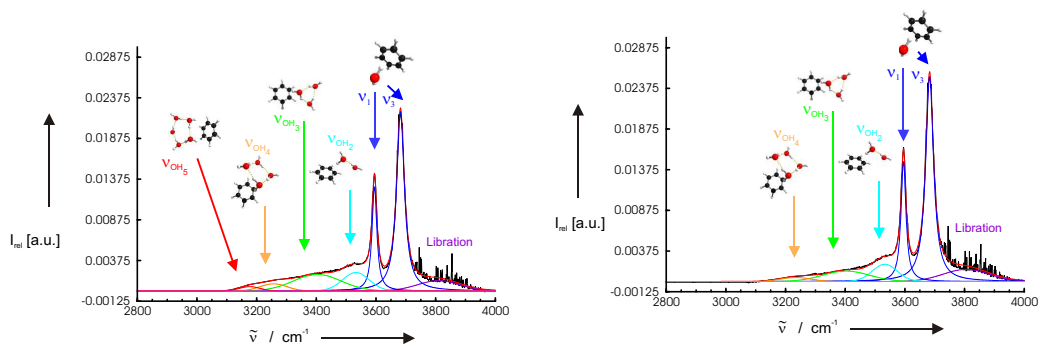


**Abbildung B.15:** links: Berechnete Rotverschiebungen der OD–Streckschwingung für das Wasserdimer und Ringcluster vom Trimer bis zum Hexamer für D<sub>2</sub>O in CCl<sub>4</sub>. rechts: Berechnete Unterschiede der Zero–Point–Energie für protonierte und deuterierte Wasser–Cluster in Abhängigkeit der Clustergröße.

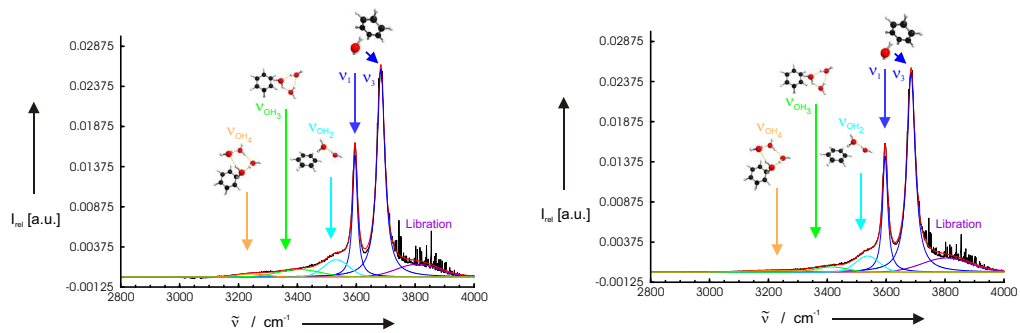
### B.3 Das System H<sub>2</sub>O in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>



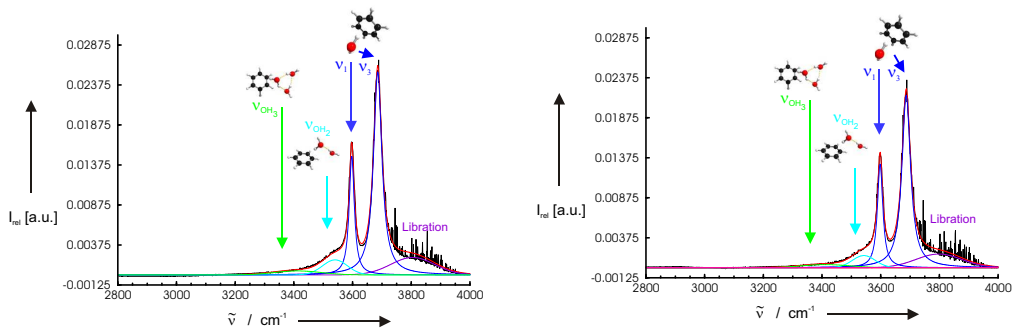
**Abbildung B.16:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> bei 10 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> bei 15 Grad Celsius.



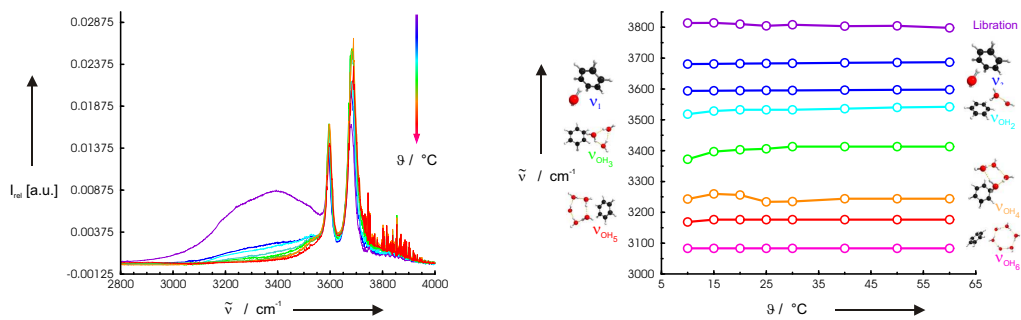
**Abbildung B.17:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> bei 20 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> bei 25 Grad Celsius.



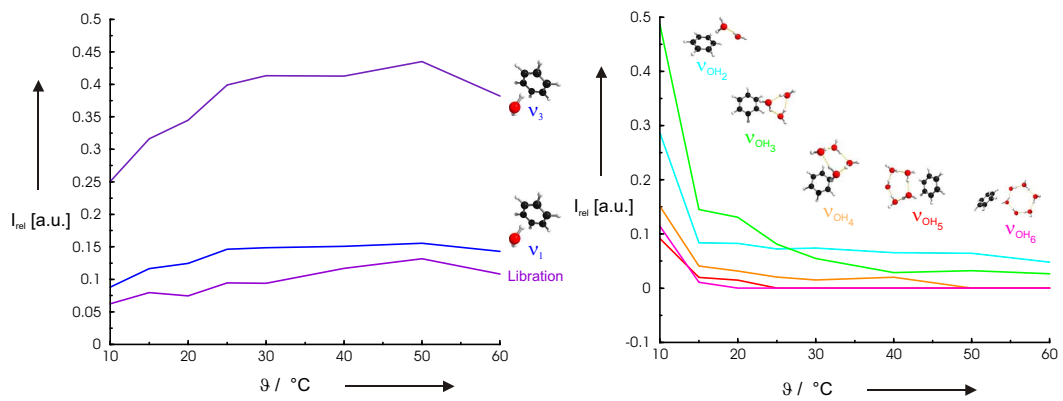
**Abbildung B.18:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> bei 30 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> bei 40 Grad Celsius.



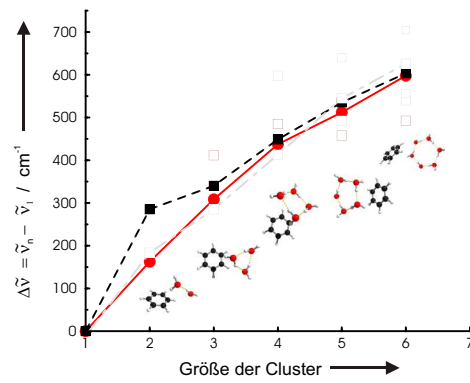
**Abbildung B.19:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> bei 50 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> bei 60 Grad Celsius.



**Abbildung B.20:** links: Temperaturabhängigkeit der Spektren der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> zwischen 10 und 60 Grad Celsius. rechts: Temperaturabhängigkeit der Banden aus den entfalteten Spektren für H<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> zwischen 10 und 60 Grad Celsius.

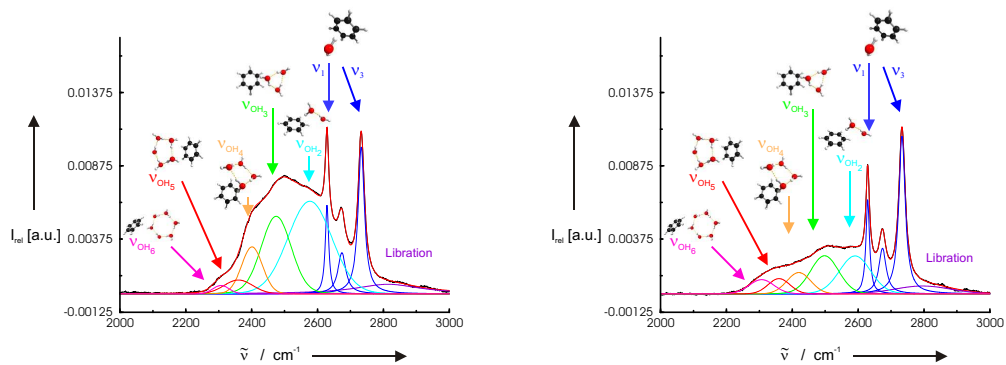


**Abbildung B.21:** links: Integrale Intensitäten der OH-Streckschwingungen der Monomerbeiträge als Funktion der Temperatur. rechts: Integrale Intensitäten der OH-Streckschwingungen der Oligomerbeiträge der Wassercluster als Funktion der Temperatur.

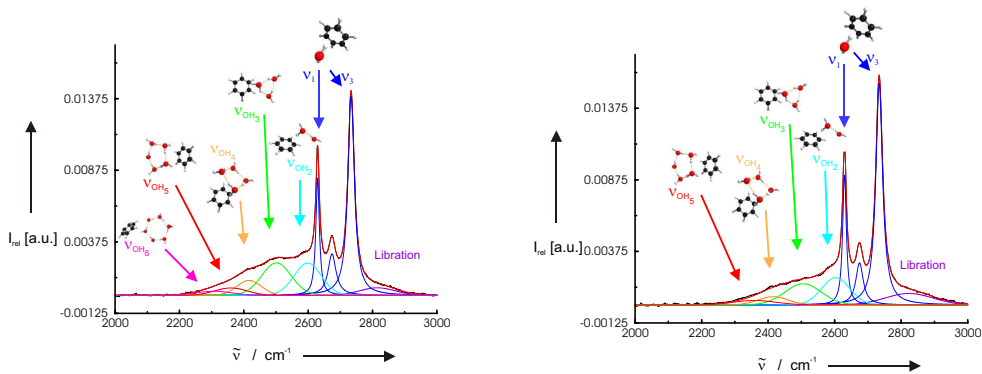


**Abbildung B.22:** Berechnete Rotverschiebungen der OH-Streckschwingung für das Wasserdimer und Ringcluster vom Trimer bis zum Hexamer für H<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub>.

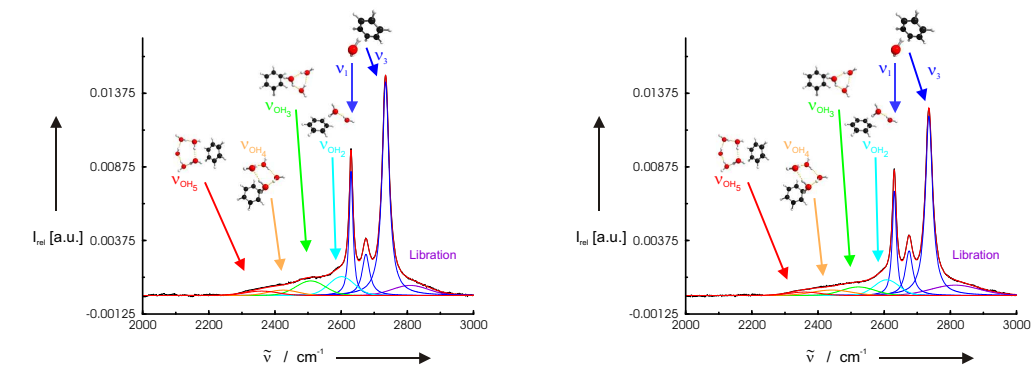
## B.4 Das System D<sub>2</sub>O in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>



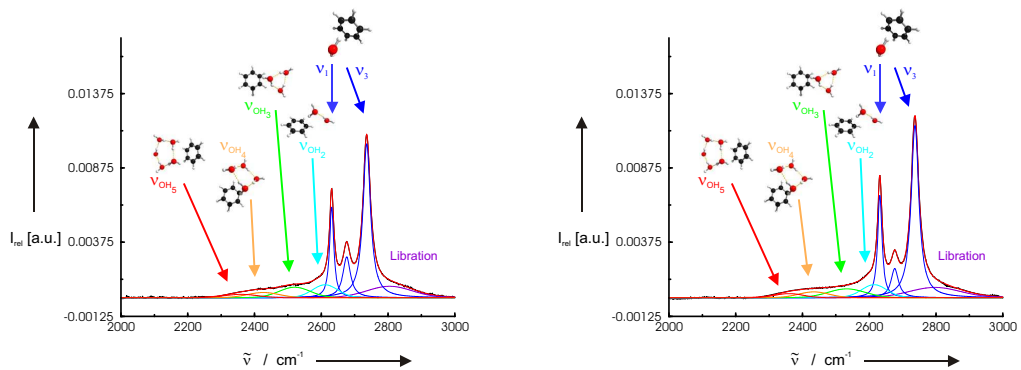
**Abbildung B.23:** links: Entfaltetes Spektrum der OD–Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in Benzol–D<sub>6</sub> bei 10 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD–Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in Benzol–D<sub>6</sub> bei 15 Grad Celsius.



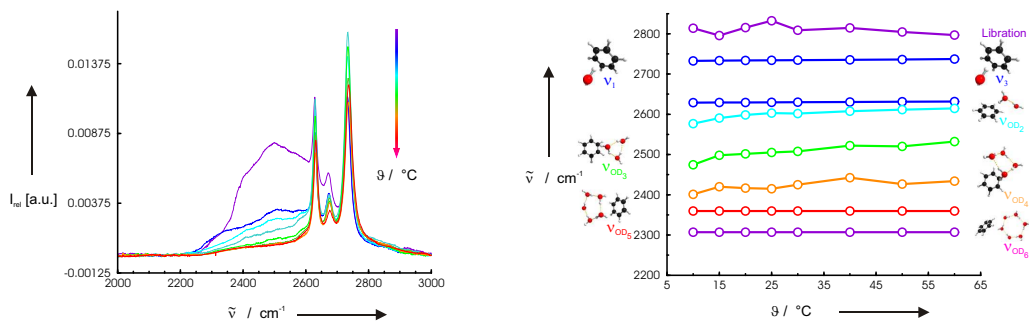
**Abbildung B.24:** links: Entfaltetes Spektrum der OD–Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in Benzol–D<sub>6</sub> bei 20 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD–Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in Benzol–D<sub>6</sub> bei 25 Grad Celsius.



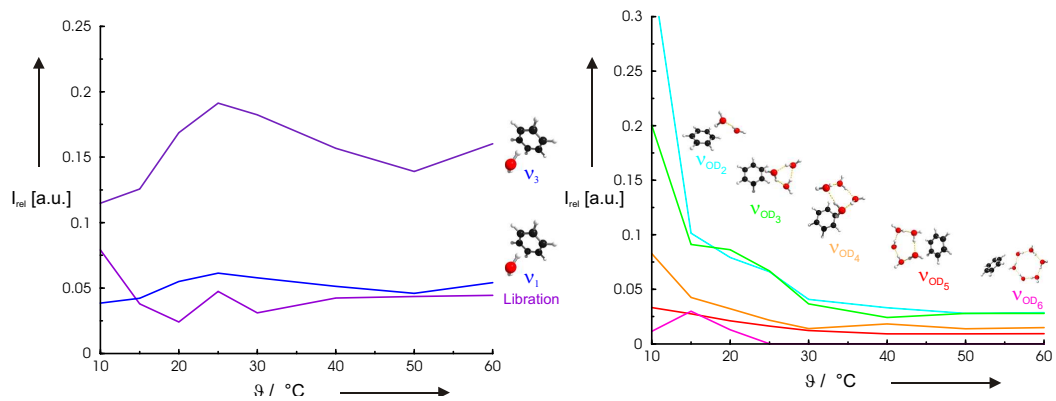
**Abbildung B.25:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> bei 30 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> bei 40 Grad Celsius.



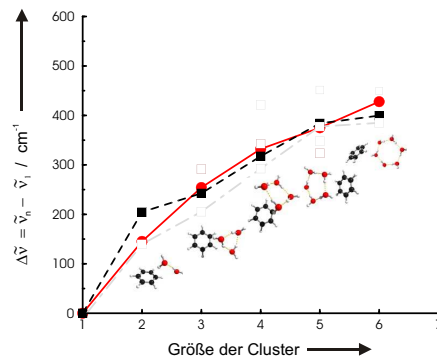
**Abbildung B.26:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> bei 50 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> bei 60 Grad Celsius.



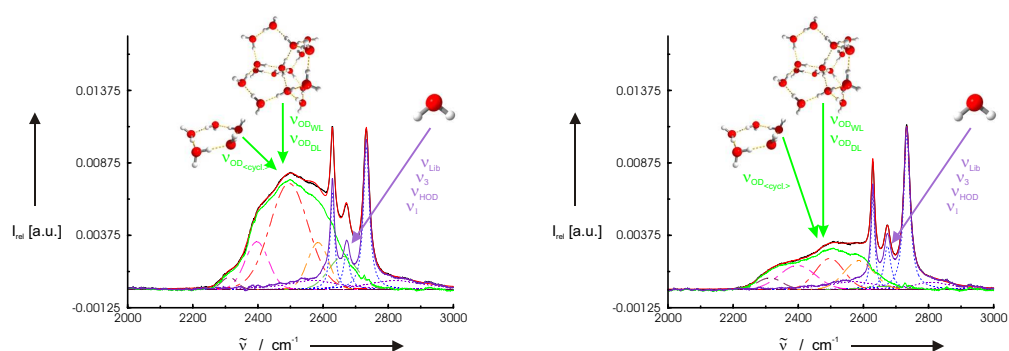
**Abbildung B.27:** links: Temperaturabhängigkeit der Spektren der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> zwischen 10 und 60 Grad Celsius. rechts: Temperaturabhängigkeit der Banden aus den entfalteten Spektren für D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> zwischen 10 und 60 Grad Celsius.



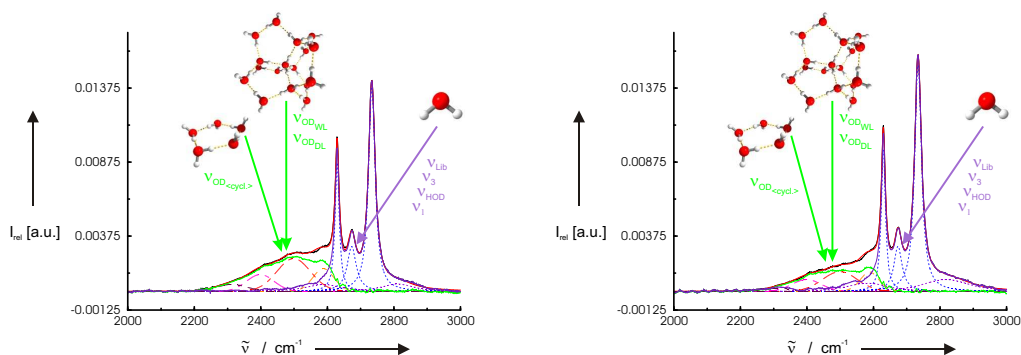
**Abbildung B.28:** links: Integrale Intensitäten der OD-Streckschwingungen der Monomerbeiträge als Funktion der Temperatur. rechts: Integrale Intensitäten der OD-Streckschwingungen der Oligomerbeiträge der Wassercluster als Funktion der Temperatur.



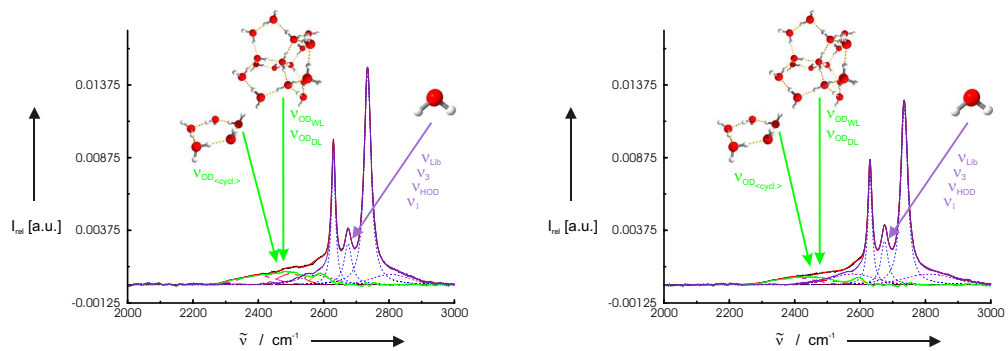
**Abbildung B.29:** Berechnete Rotverschiebungen der OD-Streckschwingung für das Wasserdimer und Ringcluster vom Trimer bis zum Hexamer für D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub>.

B.5 Tröpfchendeutung für D<sub>2</sub>O in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>


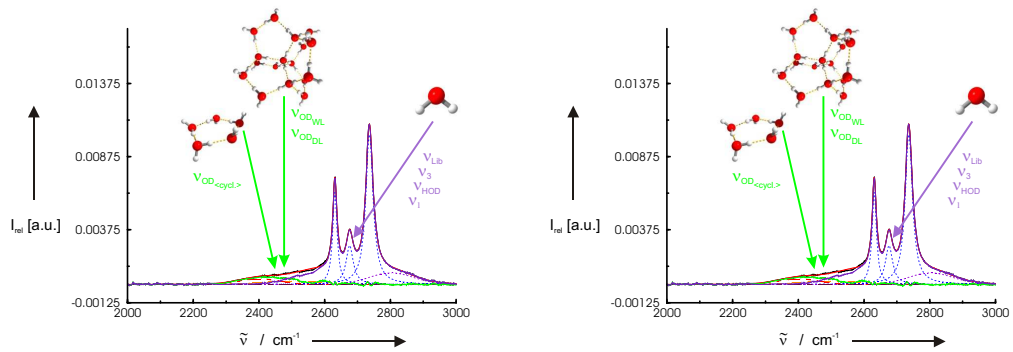
**Abbildung B.30:** links: Monomer- und Bulkbeiträge der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> bei 10 Grad Celsius. rechts: Monomer- und Bulkbeiträge der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> bei 15 Grad Celsius.



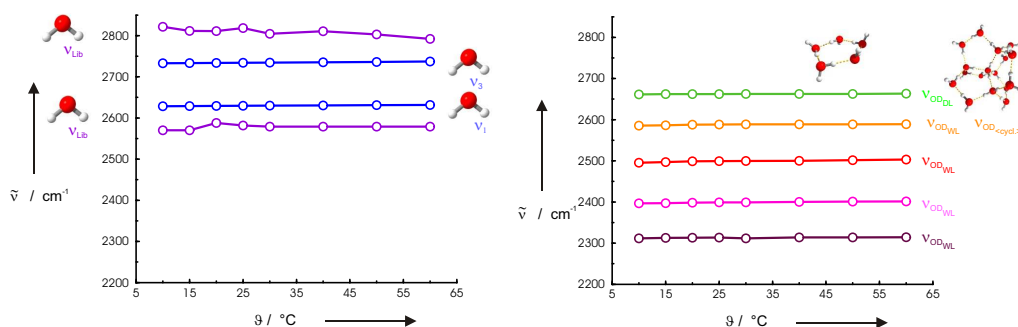
**Abbildung B.31:** links: Monomer- und Bulkbeiträge der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> bei 20 Grad Celsius. rechts: Monomer- und Bulkbeiträge der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> bei 25 Grad Celsius.



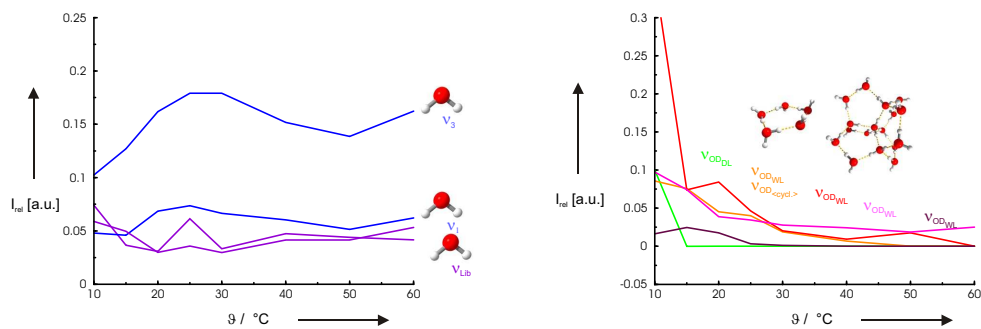
**Abbildung B.32:** links: Monomer- und Bulkbeiträge der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> bei 30 Grad Celsius. rechts: Monomer- und Bulkbeiträge der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> bei 40 Grad Celsius.



**Abbildung B.33:** links: Monomer- und Bulkbeiträge der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> bei 50 Grad Celsius. rechts: Monomer- und Bulkbeiträge der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> bei 60 Grad Celsius.



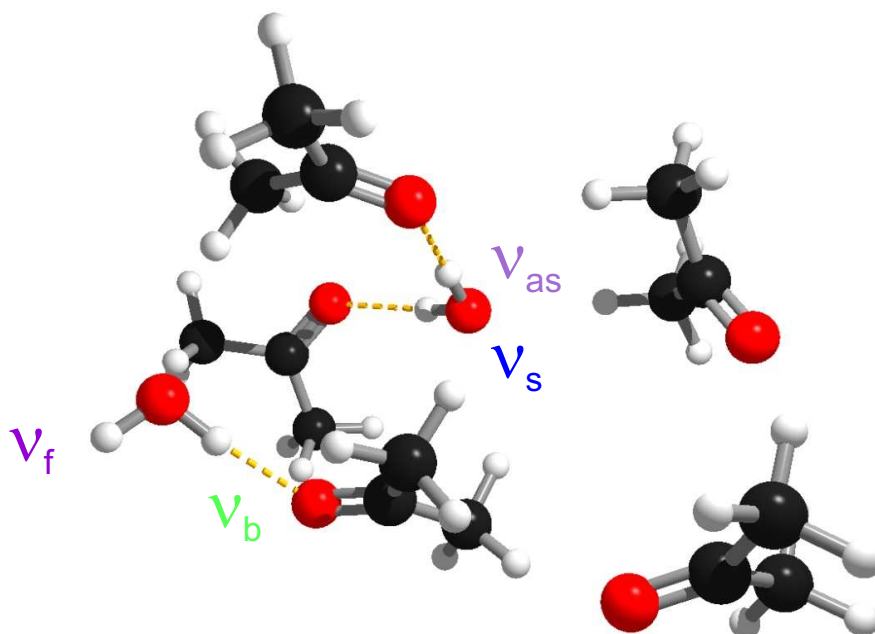
**Abbildung B.34:** links: Temperaturabhängigkeit der Monomerbeiträge aus den entfalteten Spektren für D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> zwischen 10 und 60 Grad Celsius. rechts: Temperaturabhängigkeit der Bulkbeiträge aus den entfalteten Spektren für D<sub>2</sub>O in Benzol-D<sub>6</sub> zwischen 10 und 60 Grad Celsius.



**Abbildung B.35:** links: Integrale Intensitäten der OD-Streckschwingungen der Monomerbeiträge als Funktion der Temperatur. rechts: Integrale Intensitäten der OD-Streckschwingungen der Bulkbeiträge der Wassercluster als Funktion der Temperatur.

## B.6 Das System Wasser in Aceton-D<sub>6</sub> \*

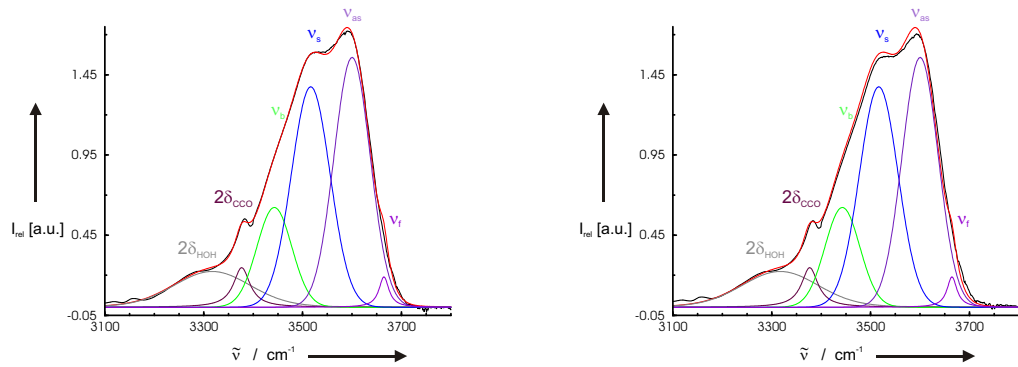
### B.6.1 Berechnete Wasser-Aceton-Cluster



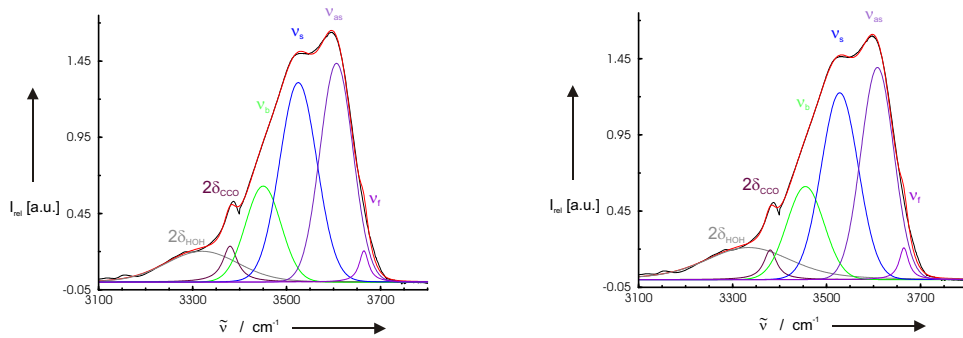
**Abbildung B.36:** Berechneter Wasser-Aceton-Cluster mit einem einfach und einem doppelt eingebundenen H<sub>2</sub>O-Molekül in einer Lösungsumgebung von fünf Aceton-Molekülen. Die Moden der symmetrischen und asymmetrischen OH-Streckschwingung ( $\nu_s$  und  $\nu_{as}$ ) sind mit den C=O-Gruppen der benachbarten *zwei* Aceton-D<sub>6</sub>-Moleküle gekoppelt. Das einfach eingebundene H<sub>2</sub>O-Molekül führt mit *einer* benachbarten C=O-Gruppe zur OH-Streckschwingung der gebundenen Beiträge ( $\nu_b$ ) innerhalb der Clusterumgebung, wo hingegen die freien Beiträge der OH-Streckschwingung ( $\nu_f$ ) aus dem Lösungsmittel ins Vakuum zeigen.

\*Ich danke an dieser Stelle recht herzlich meinem Chef *Prof. Dr.* Ralf Ludwig für die freundliche Überlassung der optimierten Clusterstrukturen, die für die folgende Auswertung der Spektren herangezogen wurden.

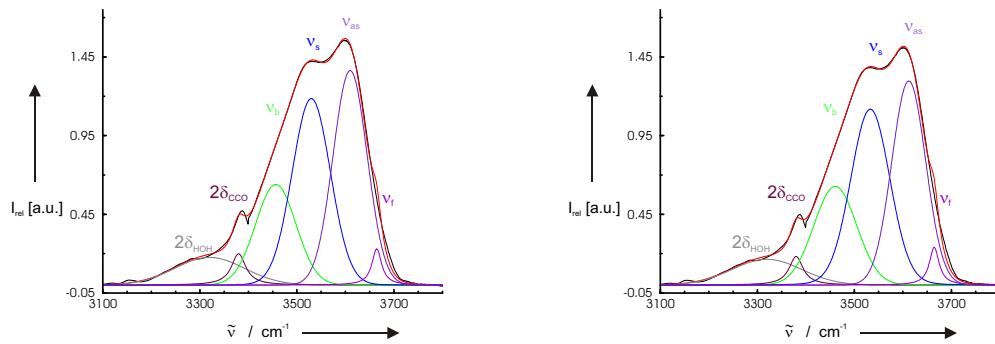
B.6.2 10 Molprozent H<sub>2</sub>O in Aceton-D<sub>6</sub>



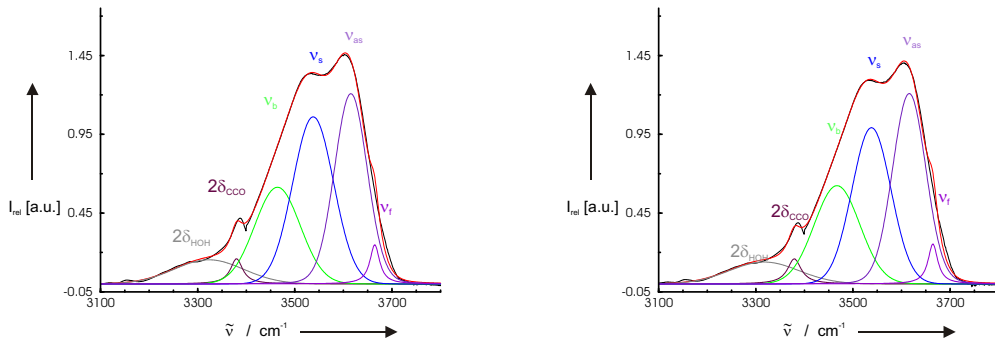
**Abbildung B.37:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in einer 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 0 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 5 Grad Celsius.



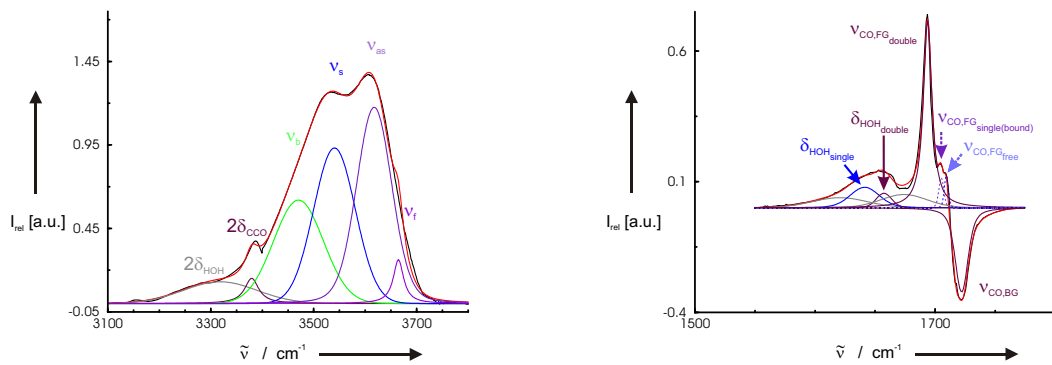
**Abbildung B.38:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in einer 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 10 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 15 Grad Celsius.



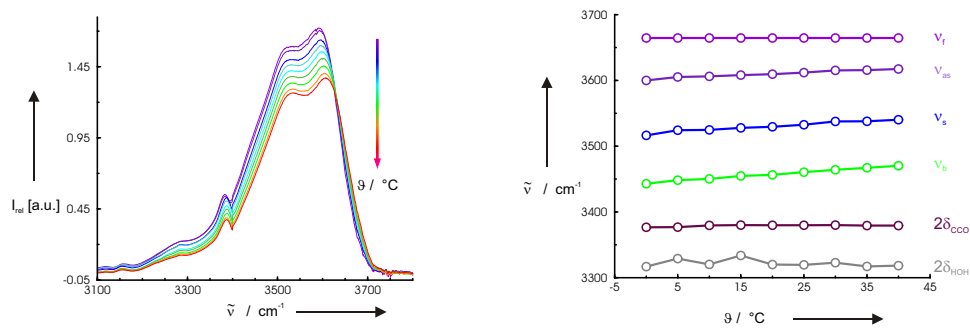
**Abbildung B.39:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in einer 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 20 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 25 Grad Celsius.



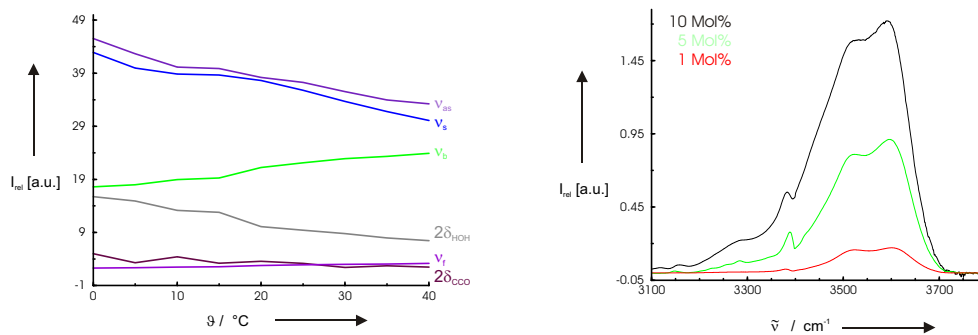
**Abbildung B.40:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in einer 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 30 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 35 Grad Celsius.



**Abbildung B.41:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in einer 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 40 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der HOH-Deformationsschwingung für H<sub>2</sub>O in einer 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 00 Grad Celsius.

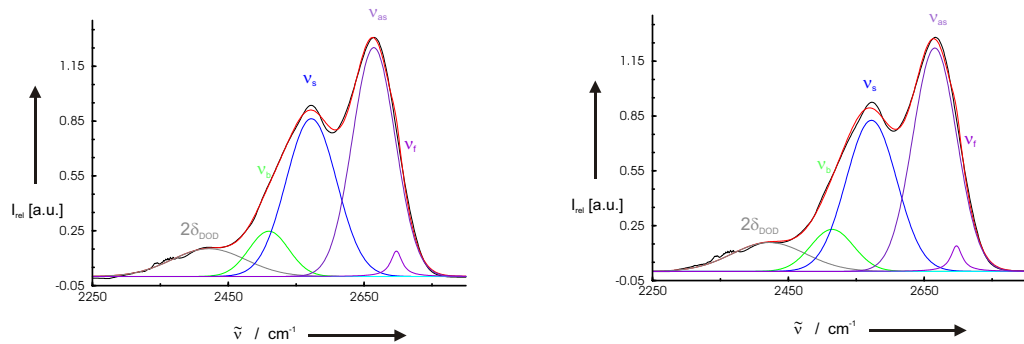


**Abbildung B.42:** links: Temperaturabhängigkeit der Spektren der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in einer 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung zwischen 0 und 40 Grad Celsius. rechts: Temperaturabhängigkeit der Banden aus den entfalteten Spektren für H<sub>2</sub>O in einer 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung zwischen 0 und 40 Grad Celsius.

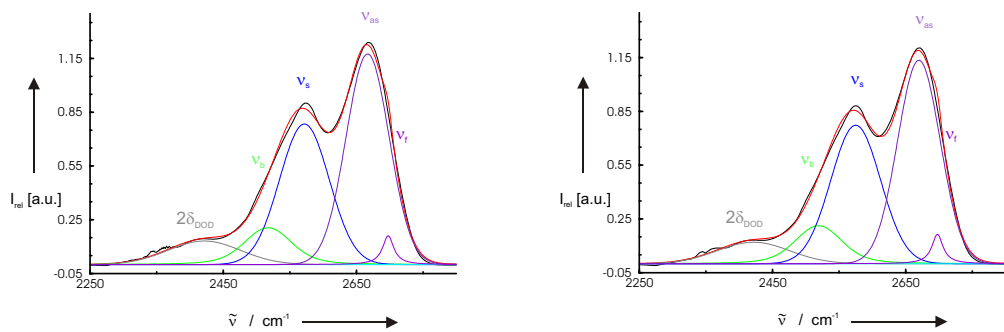


**Abbildung B.43:** links: Integrale Intensitäten der OH-Streckschwingungen der Monomerbeiträge als Funktion der Temperatur. rechts: Konzentrationsabhängigkeit der Spektren der OH-Streckschwingung für die 10 Mol%ige, 5 Mol%ige und 1 Mol%ige Mischung von H<sub>2</sub>O in Aceton-D<sub>6</sub> bei 0 Grad Celsius.

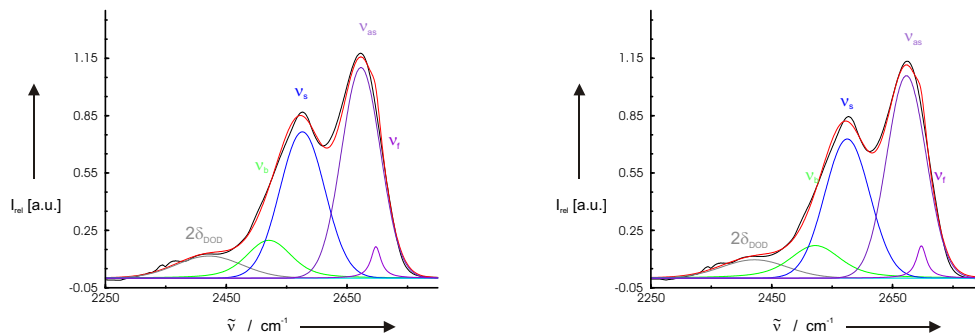
B.6.3 10 Molprozent D<sub>2</sub>O in Aceton-D<sub>6</sub>



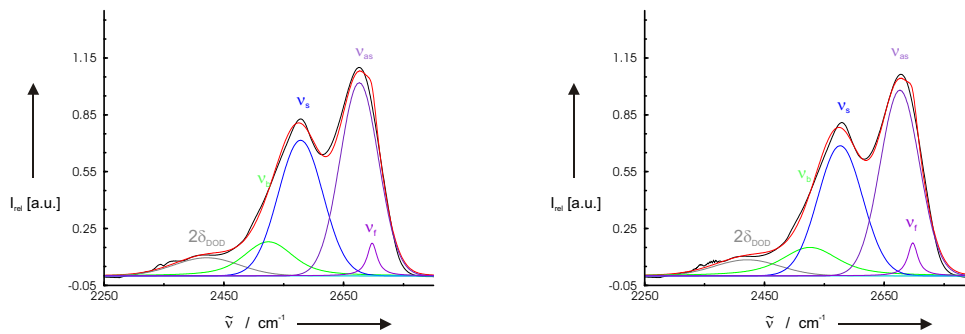
**Abbildung B.44:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in einer 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 0 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 5 Grad Celsius.



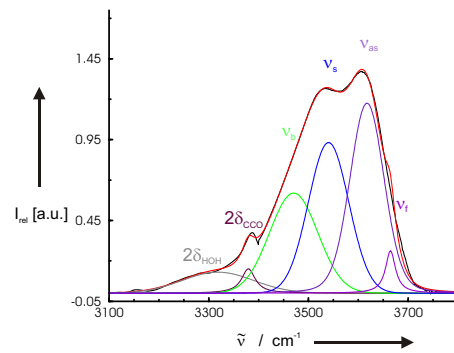
**Abbildung B.45:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in einer 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 10 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 15 Grad Celsius.



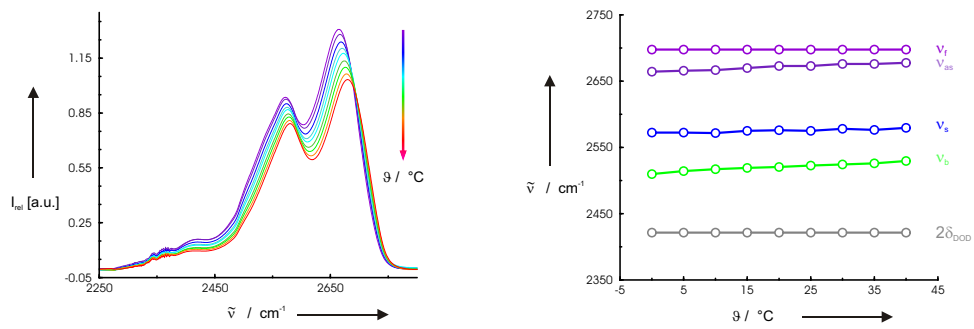
**Abbildung B.46:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in einer 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 20 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 25 Grad Celsius.



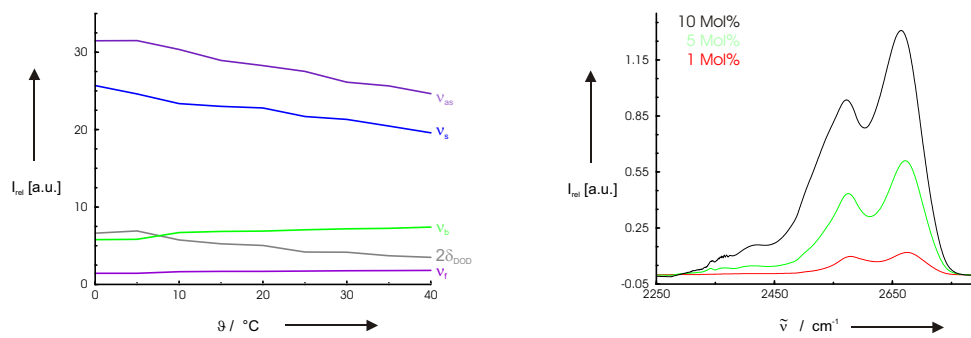
**Abbildung B.47:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in einer 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 30 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 35 Grad Celsius.



**Abbildung B.48:** Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in einer 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 40 Grad Celsius.

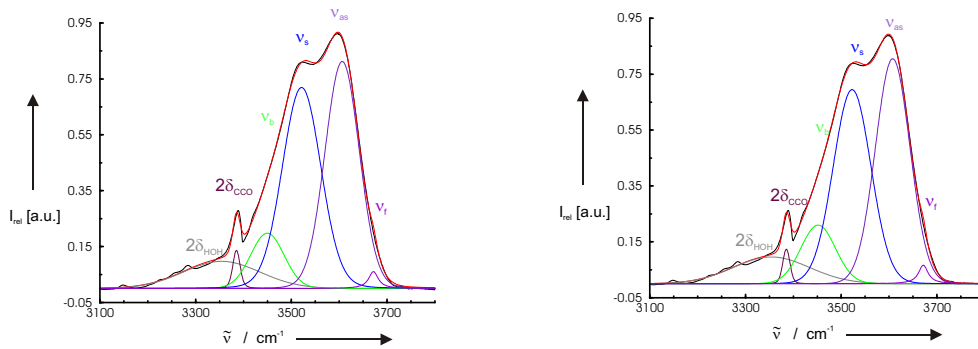


**Abbildung B.49:** links: Temperaturabhängigkeit der Spektren der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in einer 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung zwischen 0 und 40 Grad Celsius. rechts: Temperaturabhängigkeit der Banden aus den entfalteten Spektren für D<sub>2</sub>O in in einer 10 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung zwischen 0 und 40 Grad Celsius.

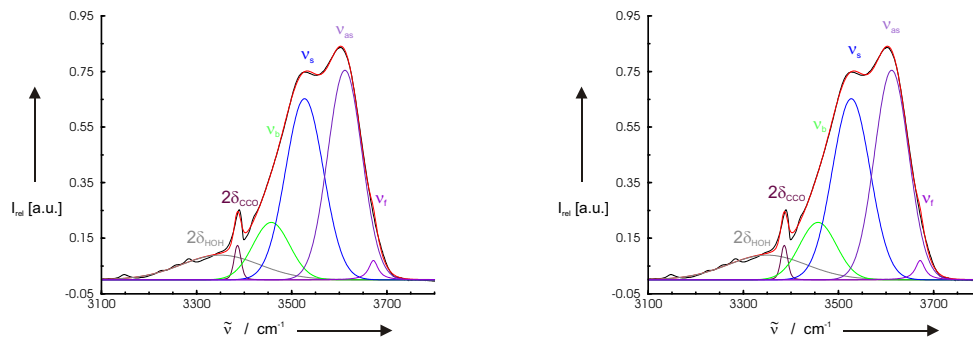


**Abbildung B.50:** links: Integrale Intensitäten der OD–Streckschwingungen der Monomerbeiträge als Funktion der Temperatur. rechts: Konzentrationsabhängigkeit der Spektren der OD–Streckschwingung für die 10 Mol%ige, 5 Mol%ige und 1 Mol%ige Mischung von D<sub>2</sub>O in Aceton–D<sub>6</sub> bei 0 Grad Celsius.

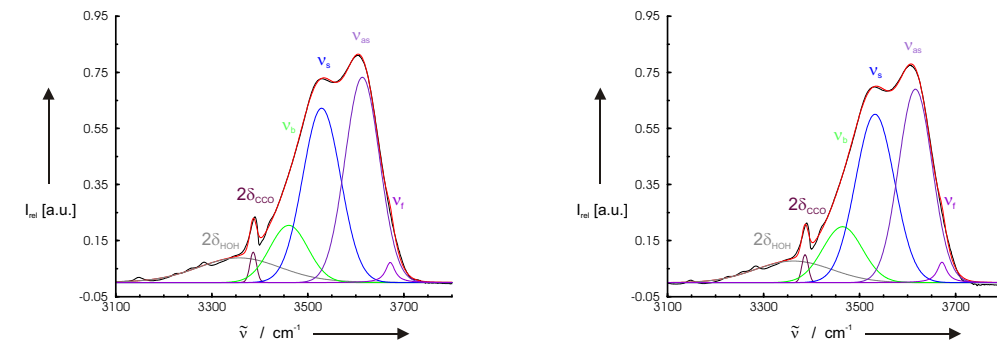
B.6.4 5 Molprozent H<sub>2</sub>O in Aceton-D<sub>6</sub>



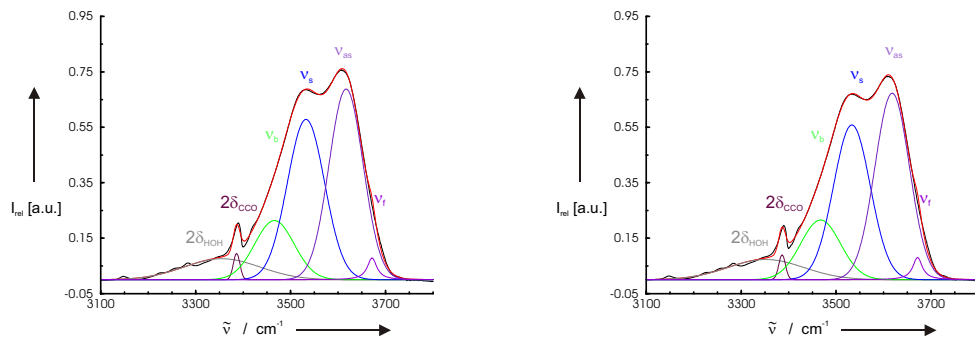
**Abbildung B.51:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in einer 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 0 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 5 Grad Celsius.



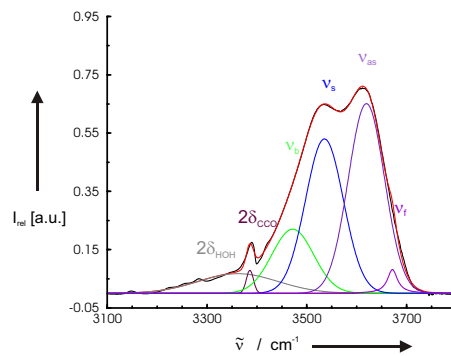
**Abbildung B.52:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in einer 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 10 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 15 Grad Celsius.



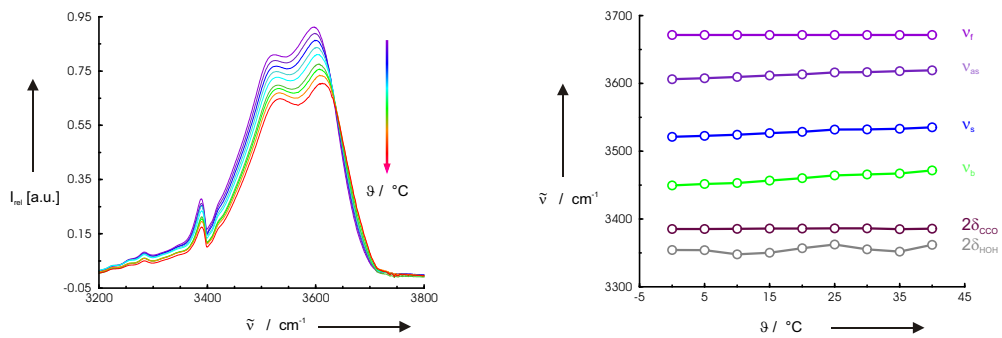
**Abbildung B.53:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in einer 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 20 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 25 Grad Celsius.



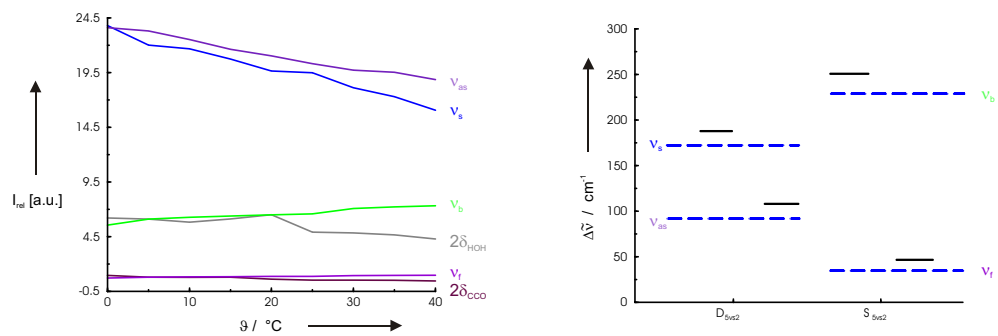
**Abbildung B.54:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in einer 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 30 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 35 Grad Celsius.



**Abbildung B.55:** Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in einer 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 40 Grad Celsius.

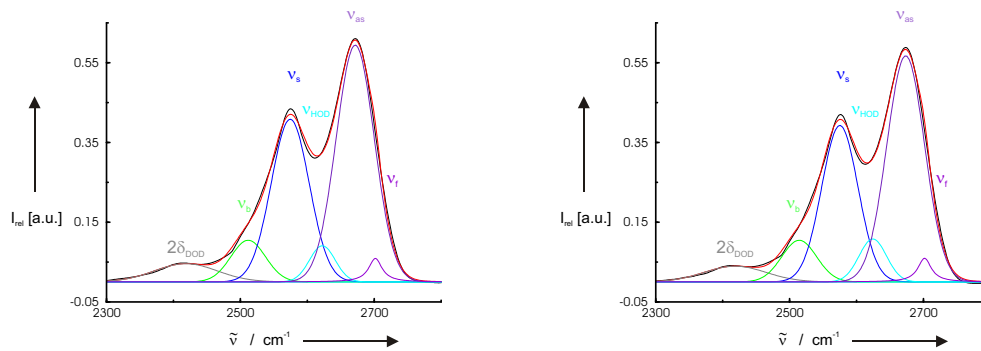


**Abbildung B.56:** links: Temperaturabhängigkeit der Spektren der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in einer 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung zwischen 0 und 40 Grad Celsius. rechts: Temperaturabhängigkeit der Banden aus den entfalteten Spektren für H<sub>2</sub>O in einer 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung zwischen 0 und 40 Grad Celsius.

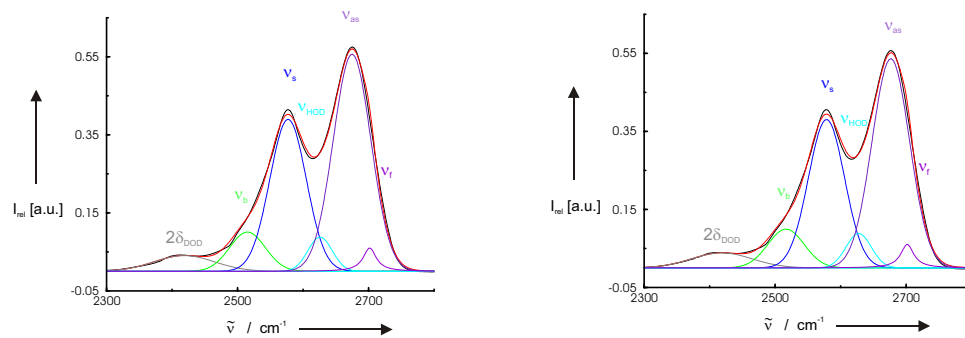


**Abbildung B.57:** links: Integrale Intensitäten der OH-Streckschwingungen der Monomerbeiträge als Funktion der Temperatur. rechts: Assoziationsverschiebungen von H<sub>2</sub>O in einer 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung für die experimentellen und berechneten Frequenzen der Strukturtypen D<sub>5vs2</sub>, S<sub>5vs2</sub>.

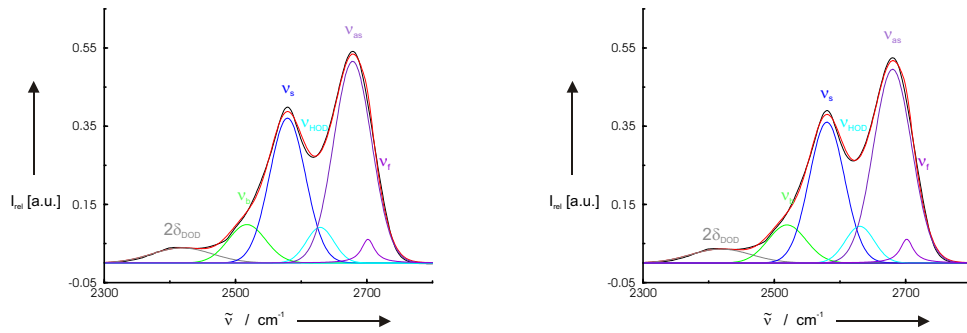
B.6.5 5 Molprozent D<sub>2</sub>O in Aceton-D<sub>6</sub>



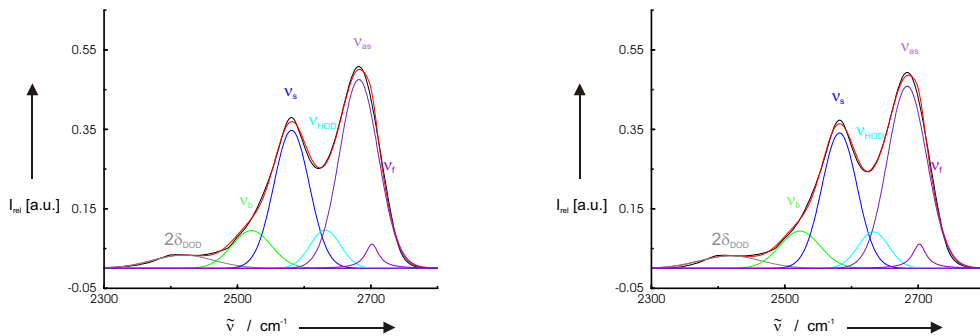
**Abbildung B.58:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in einer 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 0 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 5 Grad Celsius.



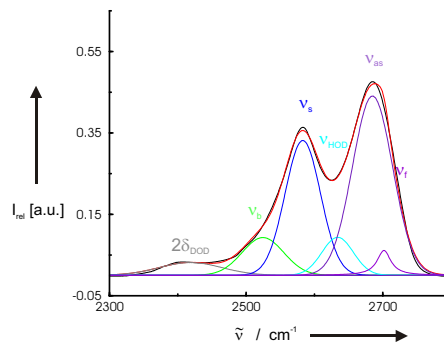
**Abbildung B.59:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in einer 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 10 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 15 Grad Celsius.



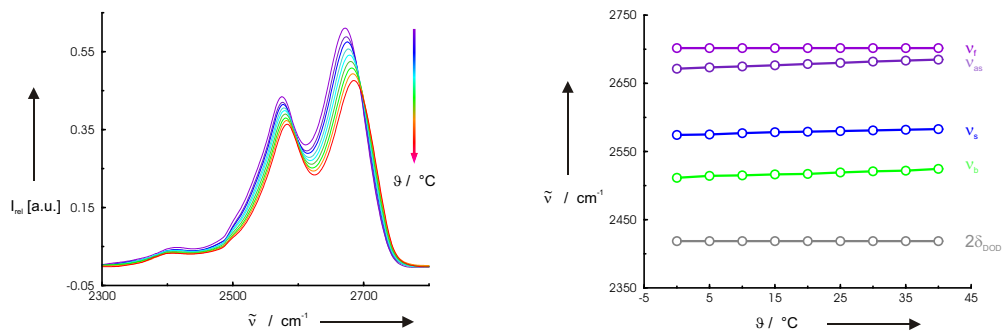
**Abbildung B.60:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in einer 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 20 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 25 Grad Celsius.



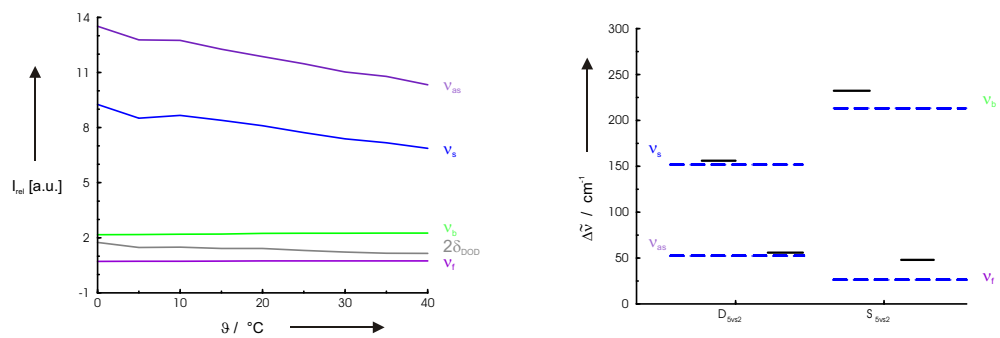
**Abbildung B.61:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in einer 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 30 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 35 Grad Celsius.



**Abbildung B.62:** Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in einer 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 40 Grad Celsius.

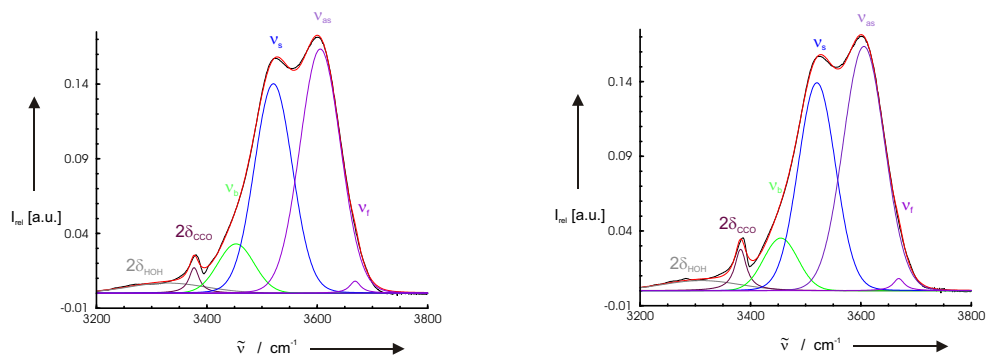


**Abbildung B.63:** links: Temperaturabhängigkeit der Spektren der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in einer 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung zwischen 0 und 40 Grad Celsius. rechts: Temperaturabhängigkeit der Banden aus den entfalteten Spektren für D<sub>2</sub>O in in einer 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung zwischen 0 und 40 Grad Celsius.

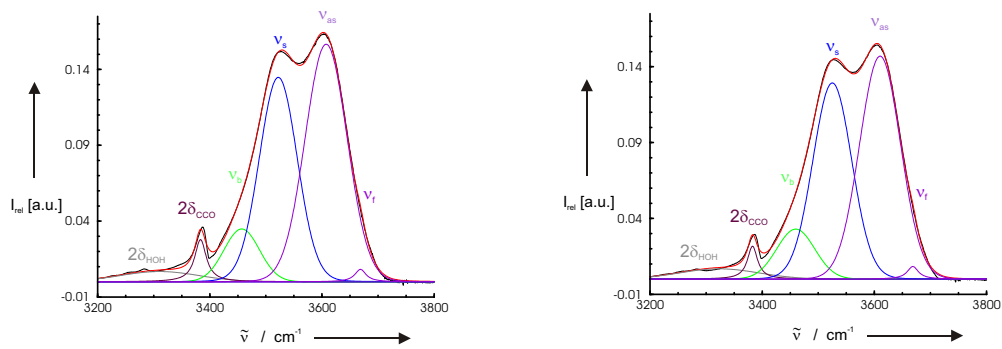


**Abbildung B.64:** links: Integrale Intensitäten der OD-Streckschwingungen der Monomerbeiträge als Funktion der Temperatur. rechts: Assoziationsverschiebungen von D<sub>2</sub>O in einer 5 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung für die experimentellen und berechneten Frequenzen der Strukturtypen D<sub>5vs2</sub>, S<sub>5vs2</sub>.

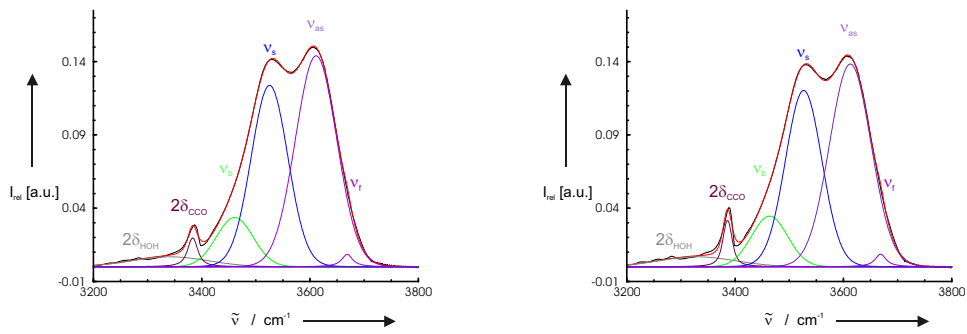
**B.6.6 1 Molprozent H<sub>2</sub>O in Aceton-D<sub>6</sub>**



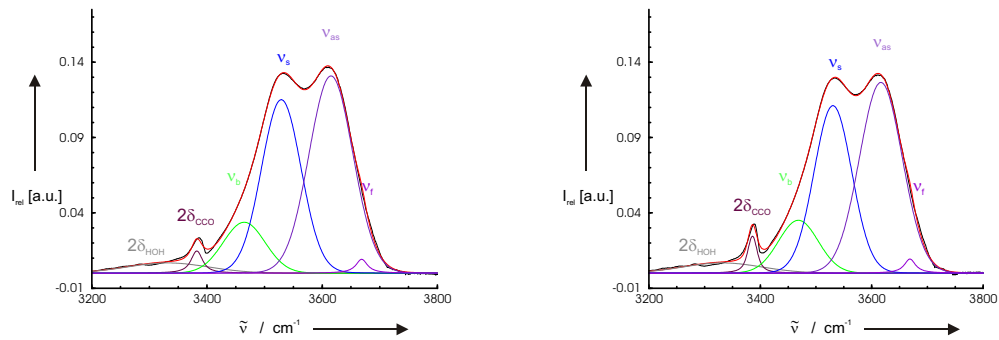
**Abbildung B.65:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in einer 1 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 0 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in 1 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 5 Grad Celsius.



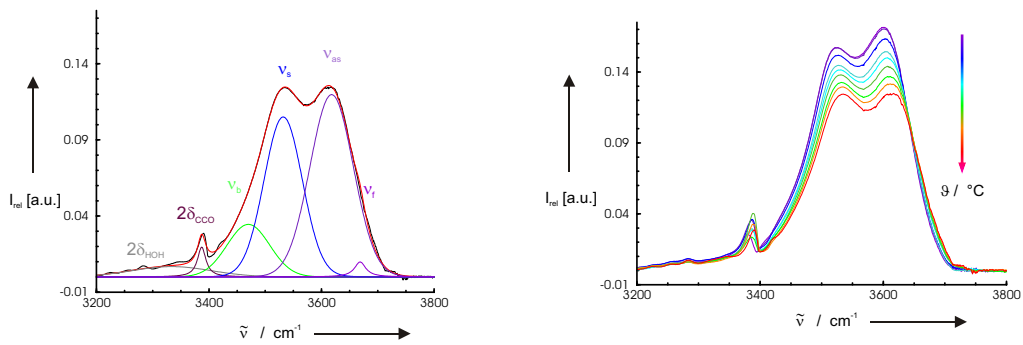
**Abbildung B.66:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in einer 1 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 10 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in 1 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 15 Grad Celsius.



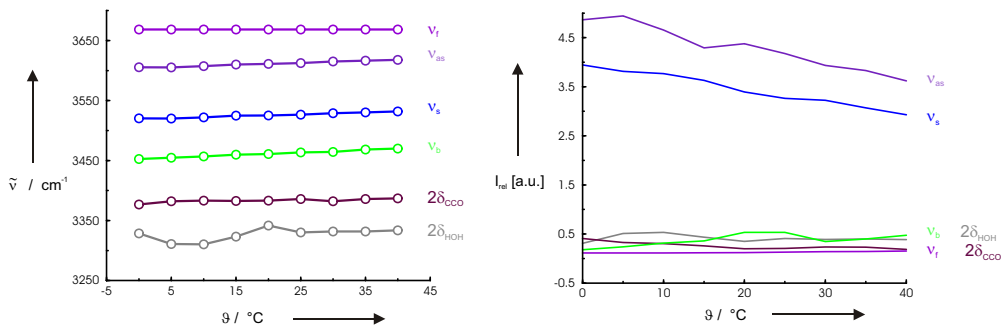
**Abbildung B.67:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in einer 1 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 20 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in 1 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 25 Grad Celsius.



**Abbildung B.68:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in einer 1 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 30 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in 1 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 35 Grad Celsius.

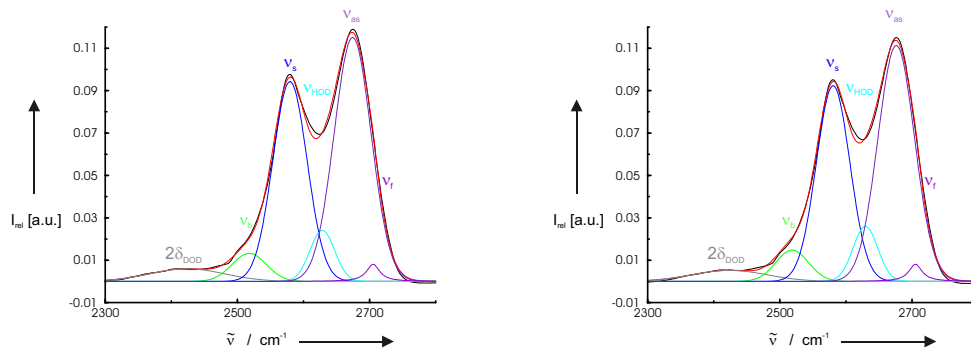


**Abbildung B.69:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in einer 1 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 40 Grad Celsius. rechts: Temperaturabhängigkeit der Spektren der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in einer 1 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung zwischen 0 und 40 Grad Celsius.

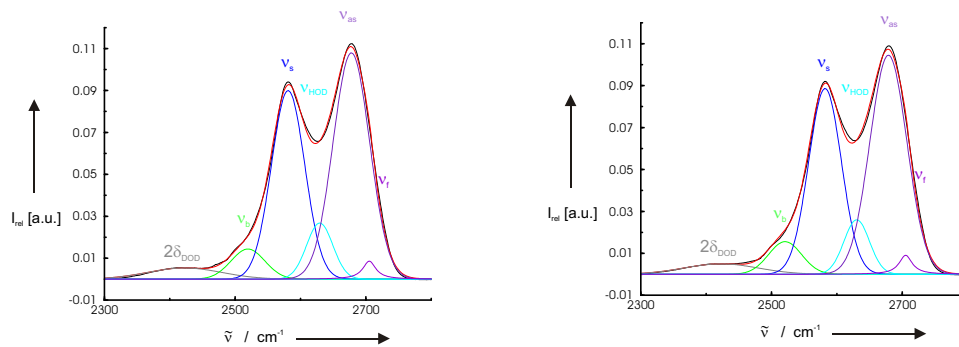


**Abbildung B.70:** links: Temperaturabhängigkeit der Banden aus den entfalteten Spektren für H<sub>2</sub>O in in einer 1 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung zwischen 0 und 40 Grad Celsius. rechts: Integrale Intensitäten der OH-Streckschwingungen der Monomerbeiträge als Funktion der Temperatur.

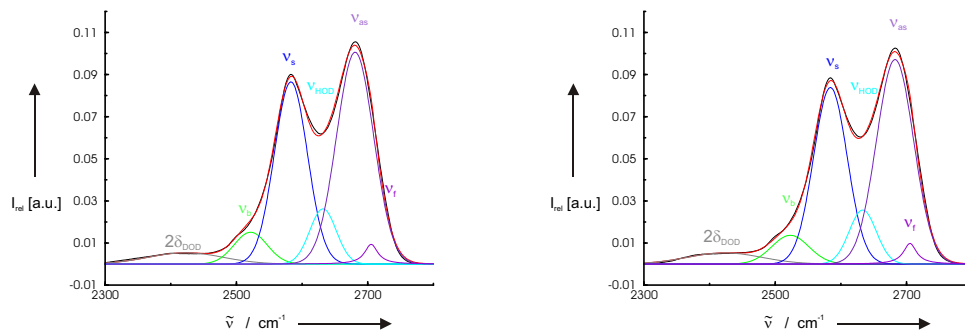
B.6.7 1 Molprozent D<sub>2</sub>O in Aceton-D<sub>6</sub>



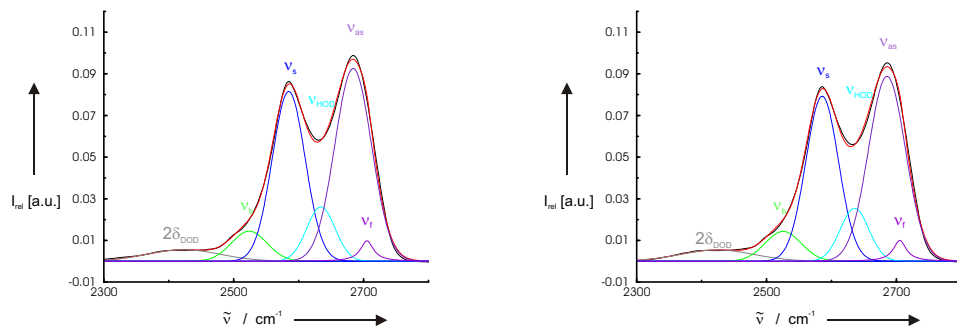
**Abbildung B.71:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in einer 1 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 0 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in 1 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 5 Grad Celsius.



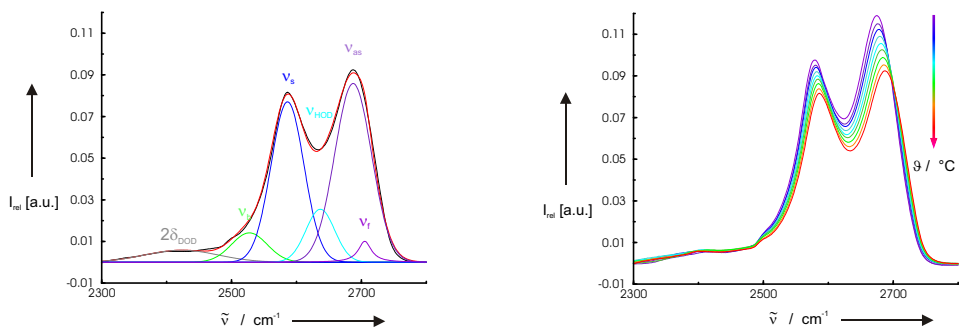
**Abbildung B.72:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in einer 1 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 10 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in 1 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 15 Grad Celsius.



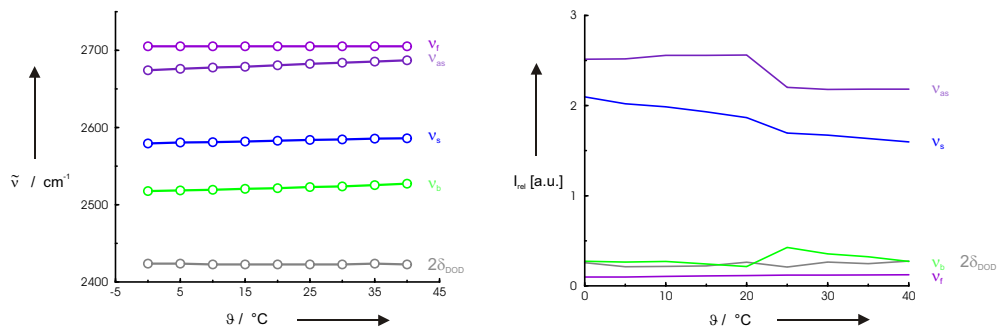
**Abbildung B.73:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in einer 1 Mol%–Aceton–D<sub>6</sub> Lösung bei 20 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in 1 Mol%–Aceton–D<sub>6</sub> Lösung bei 25 Grad Celsius.



**Abbildung B.74:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in einer 1 Mol%–Aceton–D<sub>6</sub> Lösung bei 30 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in 1 Mol%–Aceton–D<sub>6</sub> Lösung bei 35 Grad Celsius.



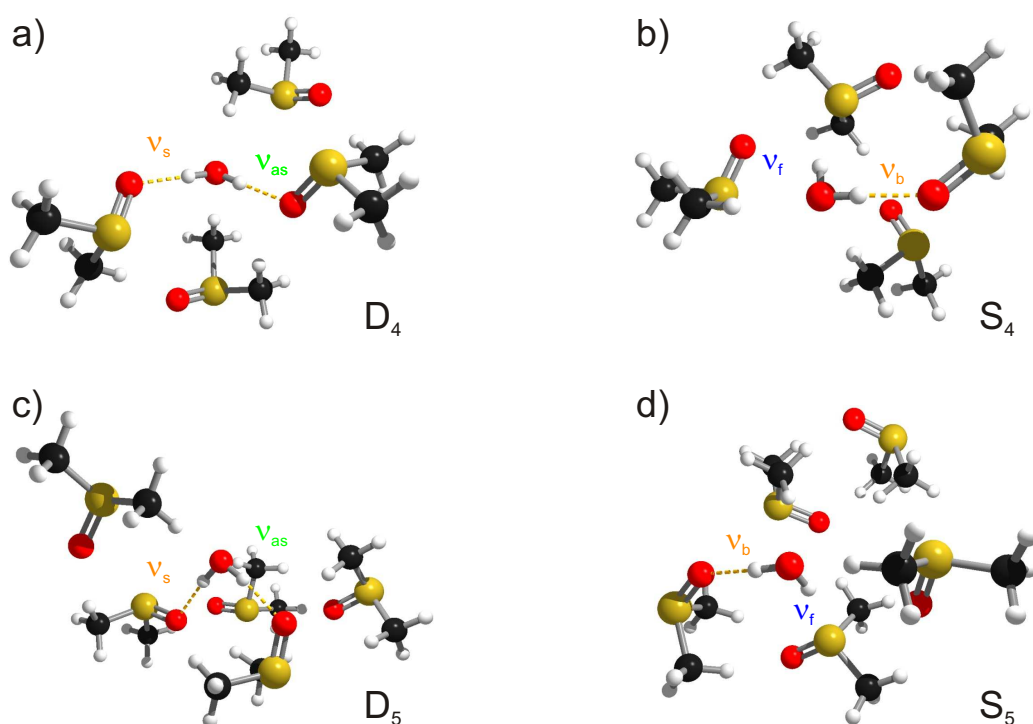
**Abbildung B.75:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in einer 1 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung bei 40 Grad Celsius. rechts: Temperaturabhängigkeit der Spektren der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in einer 1 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung zwischen 0 und 40 Grad Celsius.



**Abbildung B.76:** links: Temperaturabhängigkeit der Banden aus den entfaltetten Spektren für D<sub>2</sub>O in einer 1 Mol%-Aceton-D<sub>6</sub> Lösung zwischen 0 und 40 Grad Celsius. rechts: Integrale Intensitäten der OD-Streckschwingungen der Monomerbeiträge als Funktion der Temperatur.

B.7 5 Molprozent Wasser in DMSO-D<sub>6</sub> \*

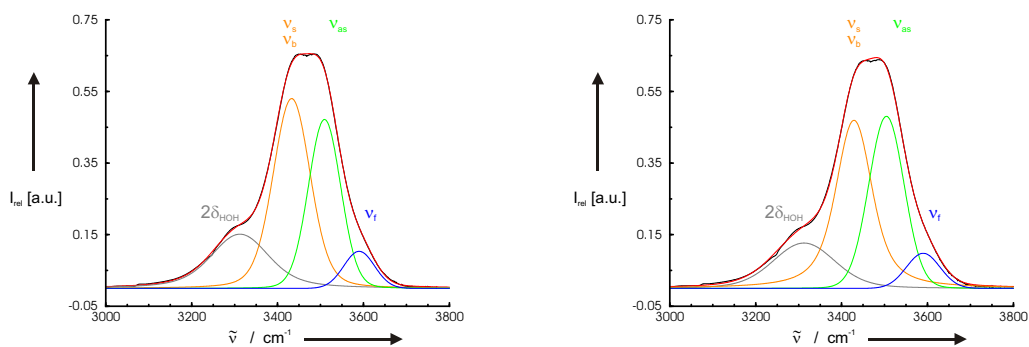
## B.7.1 Berechnete Wasser-DMSO-Cluster



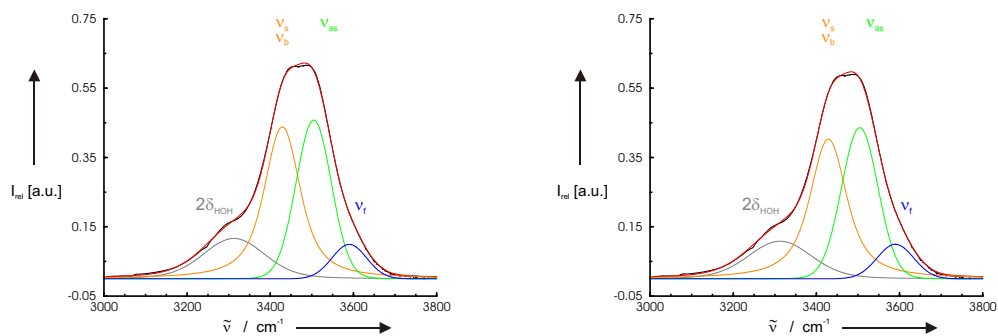
**Abbildung B.77:** Berechnete Strukturtypen für einfach bzw. doppelt eingebundenes Wasser in einer Lösungsumgebung von vier oder fünf DMSO-Molekülen. **a)** Wassermonomer mit *zwei* Wasserbrückenbindungen zu den S=O-Gruppen der umgebenden *vier* DMSO-D<sub>6</sub>-Moleküle. **b)** Wassermonomer mit *einer* Wasserbrückenbindung zu einer S=O-Gruppe der umgebenden *vier* DMSO-D<sub>6</sub>-Moleküle. **c)** Wassermonomer mit *zwei* Wasserbrückenbindungen zu den S=O-Gruppen der umgebenden *fünf* DMSO-D<sub>6</sub>-Moleküle. **d)** Wassermonomer mit *einer* Wasserbrückenbindung zur S=O-Gruppe der umgebenden *fünf* DMSO-D<sub>6</sub>-Moleküle.

\*Ich danke an dieser Stelle recht herzlich meinem Chef *Prof. Dr.* Ralf Ludwig für die freundliche Überlassung der optimierten Clusterstrukturen und des Weiteren meinem Kollegen *Dipl. Chem.* Alexander Wulf für die im Rahmen seiner Diplomarbeit aufgenommenen Infrarot-Spektren, die hier im Folgenden Verwendung finden werden.

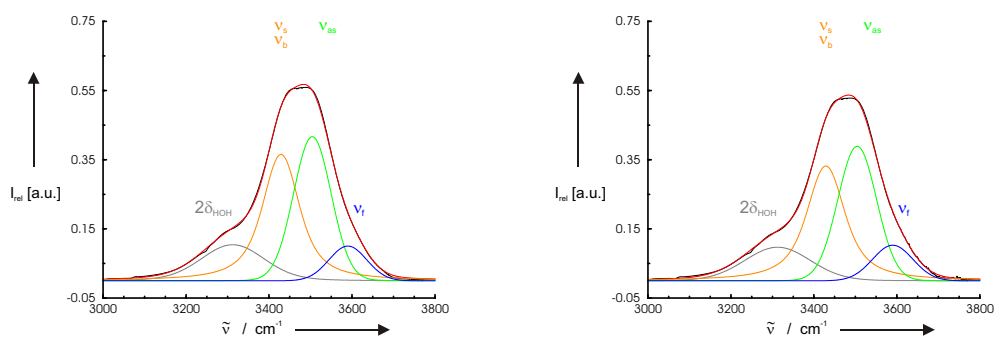
### B.7.2 Die $\nu_{OH}$ -Streckschwingung



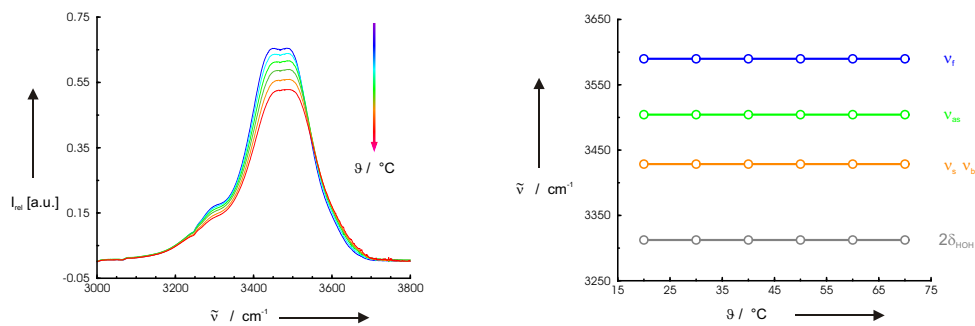
**Abbildung B.78:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 20 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 30 Grad Celsius.



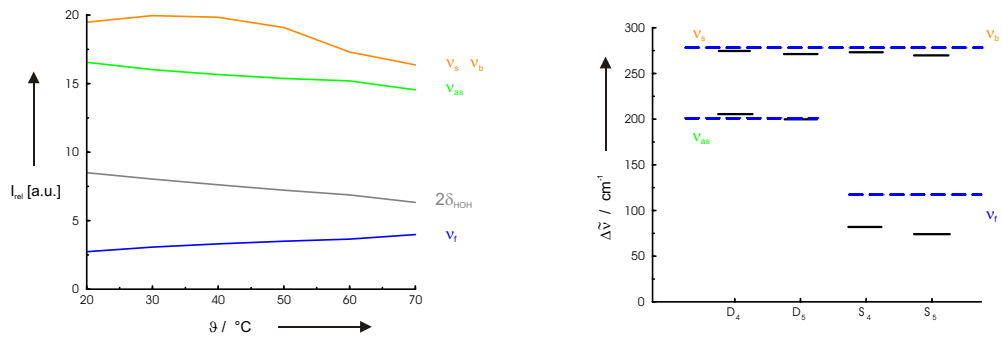
**Abbildung B.79:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 40 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 50 Grad Celsius.



**Abbildung B.80:** links: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 60 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 70 Grad Celsius.

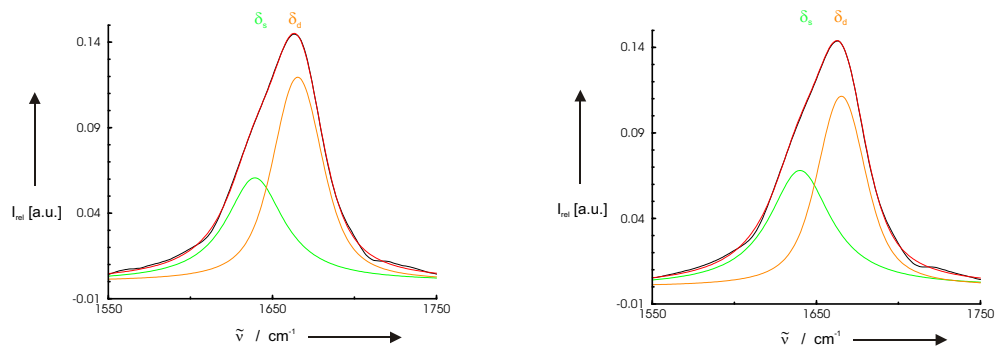


**Abbildung B.81:** links: Temperaturabhängigkeit der Spektren der OH-Streckschwingung für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> zwischen 20 und 70 Grad Celsius. rechts: Temperaturabhängigkeit der Banden aus den entfalteten Spektren für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> zwischen 20 und 70 Grad Celsius.

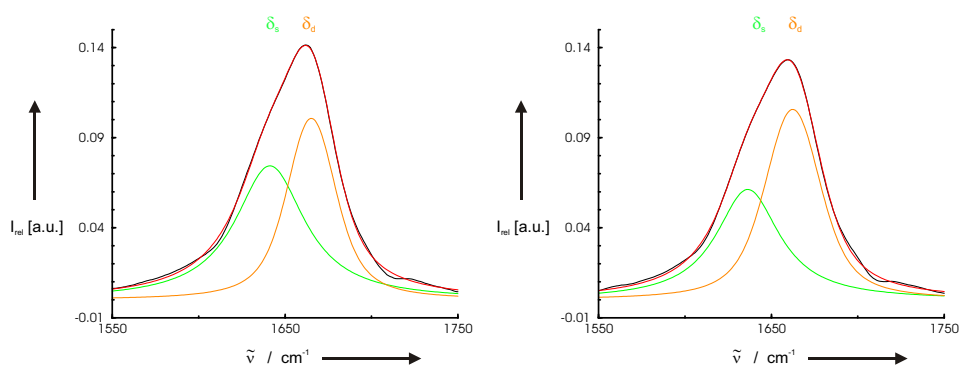


**Abbildung B.82:** links: Integrale Intensitäten der OH-Streckschwingungen der Monomerbeiträge als Funktion der Temperatur. rechts: Assoziationsverschiebungen von H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> für die experimentellen und berechneten Frequenzen der Strukturtypen D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub>, S<sub>4</sub> und S<sub>5</sub>.

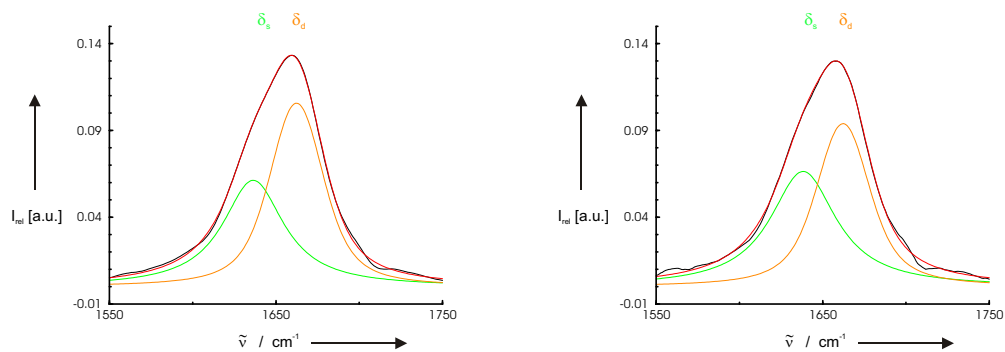
### B.7.3 Die $\delta_{HOH}$ -Deformationsschwingung



**Abbildung B.83:** links: Entfaltetes Spektrum der HOH-Deformationsschwingung für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 20 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der HOH-Deformationsschwingung für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 30 Grad Celsius.

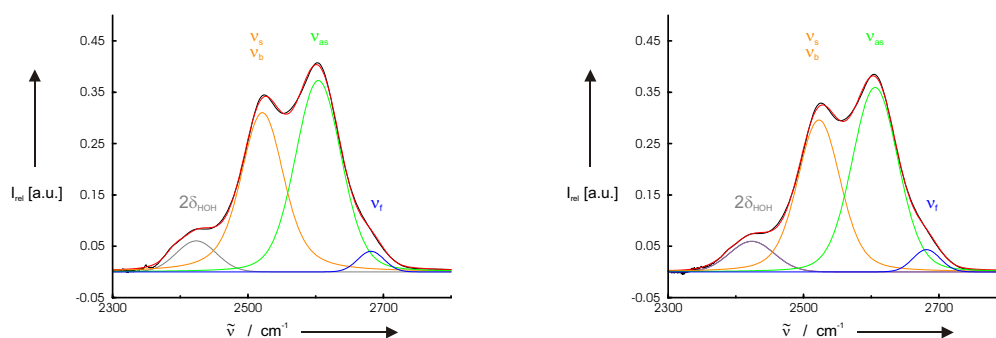


**Abbildung B.84:** links: Entfaltetes Spektrum der HOH-Deformationsschwingung für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 40 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der HOH-Deformationsschwingung für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 50 Grad Celsius.

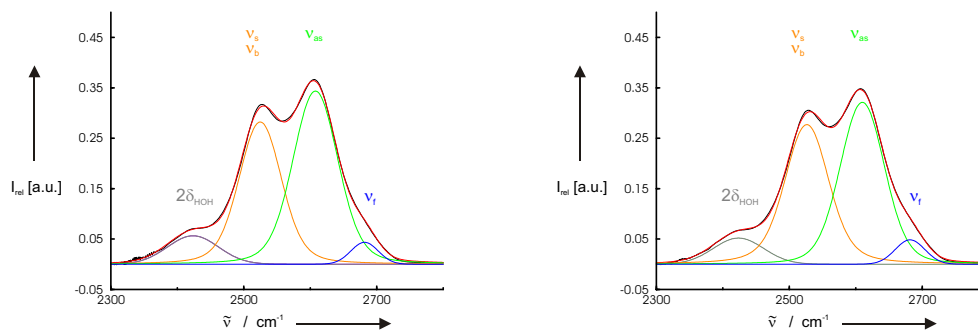


**Abbildung B.85:** links: Entfaltetes Spektrum der HOH-Deformationsschwingung für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 60 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der HOH-Deformationsschwingung für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 70 Grad Celsius.

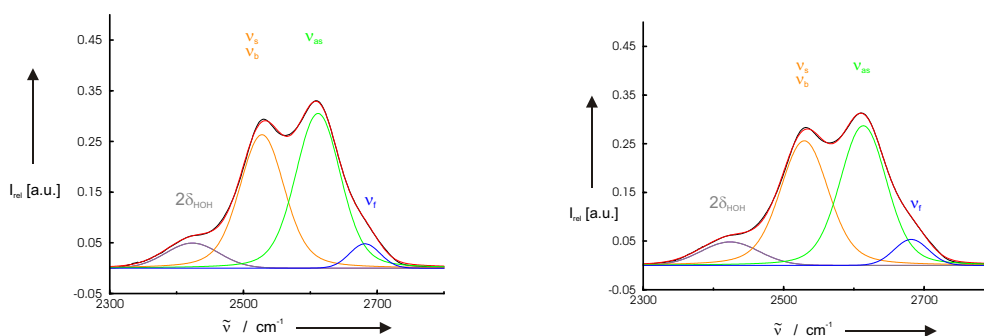
### B.7.4 Die $\nu_{OD}$ -Streckschwingung



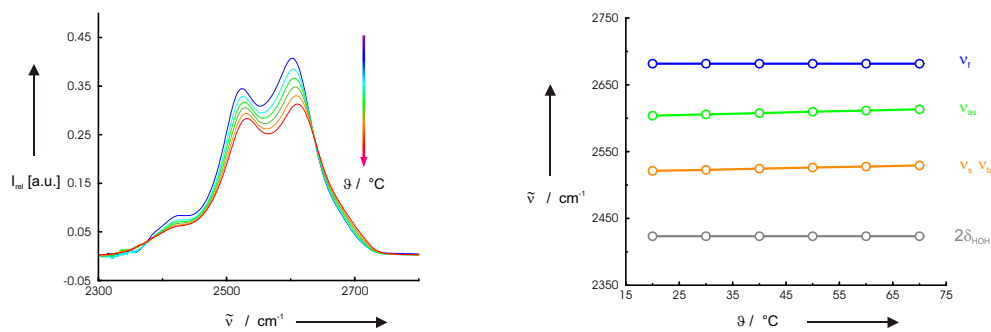
**Abbildung B.86:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 20 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 30 Grad Celsius.



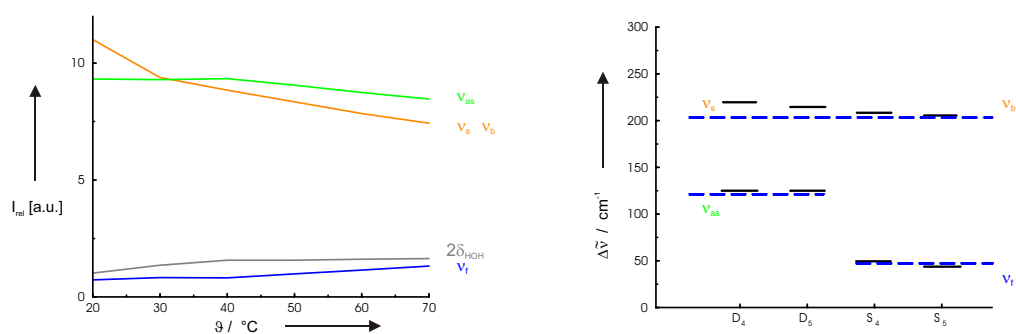
**Abbildung B.87:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 40 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 50 Grad Celsius.



**Abbildung B.88:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 60 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 70 Grad Celsius.

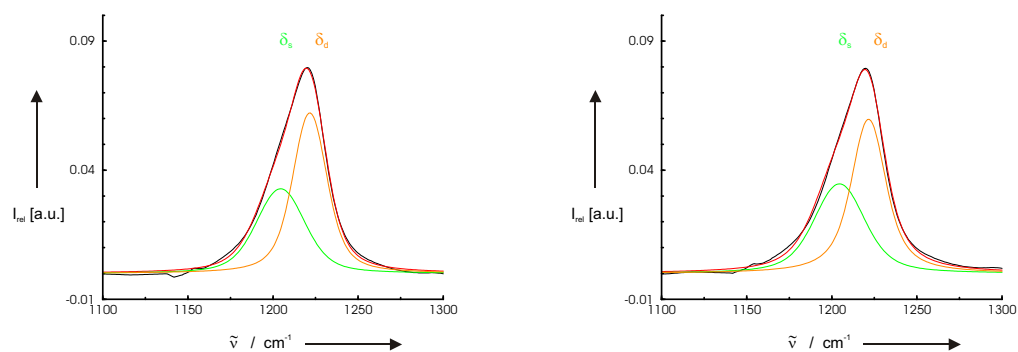


**Abbildung B.89:** links: Temperaturabhängigkeit der Spektren der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> zwischen 20 und 70 Grad Celsius. rechts: Temperaturabhängigkeit der Banden aus den entfalteten Spektren für D<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> zwischen 20 und 70 Grad Celsius.

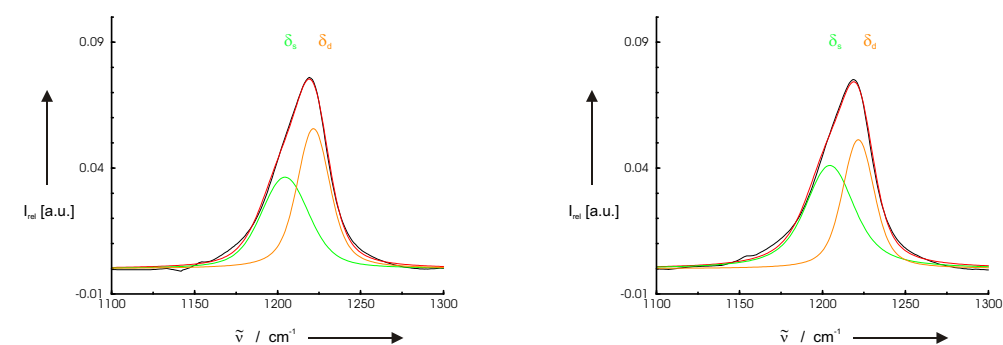


**Abbildung B.90:** links: Integrale Intensitäten der OD-Streckschwingungen der Monomerbeiträge als Funktion der Temperatur. rechts: Assoziationsverschiebungen von D<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> für die experimentellen und berechneten Frequenzen der Strukturtypen D<sub>4</sub>, D<sub>5</sub>, S<sub>4</sub> und S<sub>5</sub>.

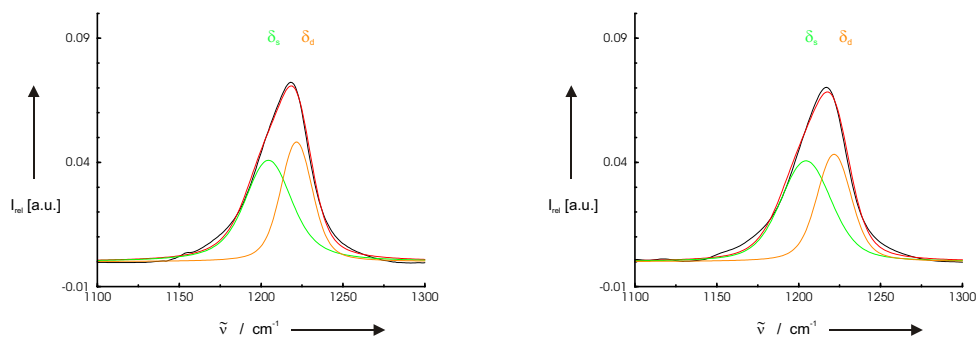
### B.7.5 Die $\delta_{DOD}$ -Deformationsschwingung



**Abbildung B.91:** links: Entfaltetes Spektrum der DOD-Deformationsschwingung für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 20 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der DOD-Deformationsschwingung für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 30 Grad Celsius.



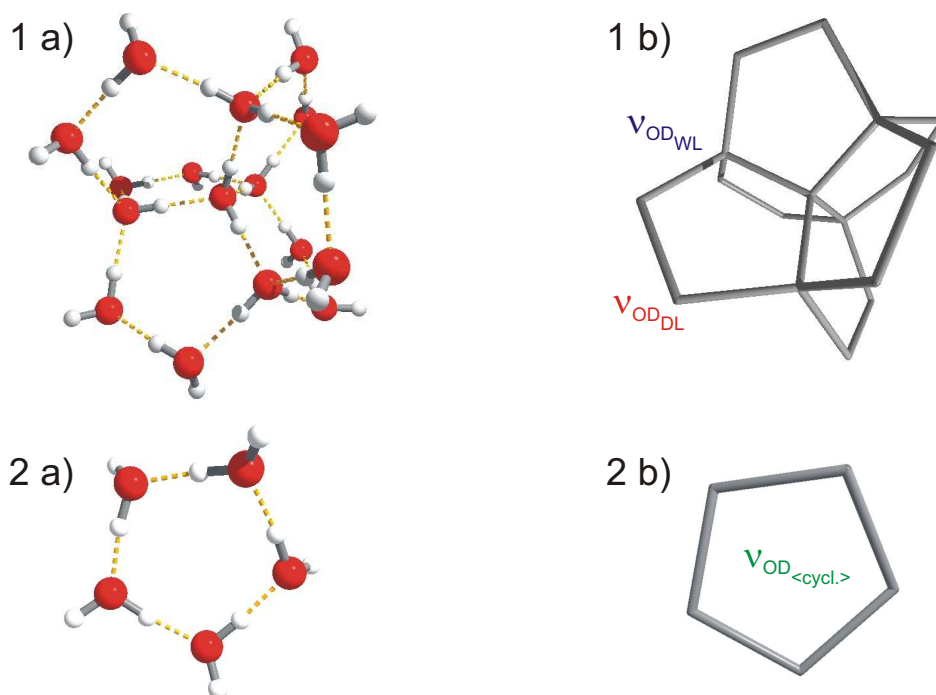
**Abbildung B.92:** links: Entfaltetes Spektrum der DOD-Deformationsschwingung für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 40 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der DOD-Deformationsschwingung für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 50 Grad Celsius.



**Abbildung B.93:** links: Entfaltetes Spektrum der DOD-Deformationsschwingung für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 60 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der DOD-Deformationsschwingung für H<sub>2</sub>O in DMSO-D<sub>6</sub> bei 70 Grad Celsius.

## B.8 Die reine wässrige Phase von D<sub>2</sub>O \*

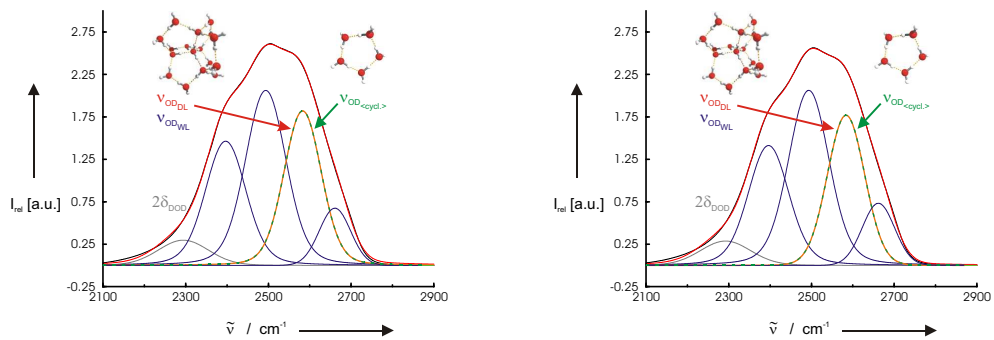
### B.8.1 Berechnete Bulk-Phasen Wasser-Cluster



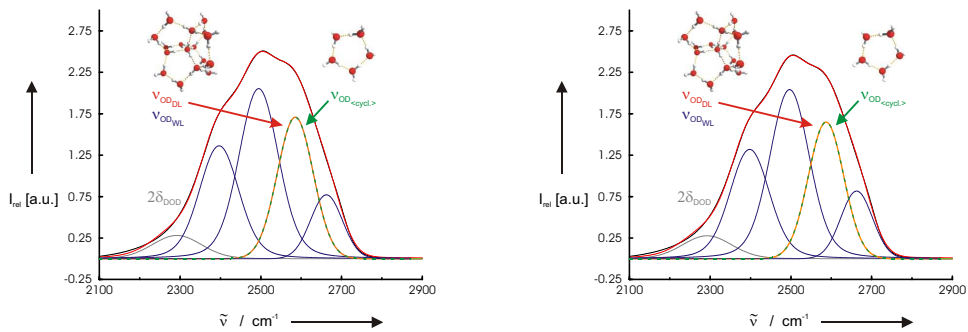
**Abbildung B.94:** Berechnete Strukturtypen zur repräsentativen Beschreibung der Bulk-Phase von flüssigem Wasser. Die tetraedrisch-kordinierten Strukturelemente werden als WALRAFEN-Like (WL) und die zweifach-kordinierten Elemente als DIMER-Like (DL) bezeichnet. Die pentameren Ringstrukturen stehen beispielhaft für die mittleren cyclischen Donor-Acceptor-Systeme (< cycl. >). **1 a)** atomar aufgelöstes Modell der dreidimensional verbrückten Wasserstruktur (H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>, bestehend aus vier Tetraeder-Zentren und fünf Ringelementen. **1 b)** reduziertes Modell des (H<sub>2</sub>O)<sub>17</sub>-Wasserclusters mit exemplarisch zugeordneten Schwingungsmoden für die zweifach- bzw. vierfach-verbrückten Wechselwirkungszentren. **2 a)** atomar aufgelöstes Modell des Wasser-Ring-Pentamers, in denen die Wassermoleküle gleichzeitig als Protonen-Donor und Protonen-Acceptor fungieren. **2 b)** reduziertes Modell des Ringpentamers und die mittlere Schwingungsmode der intensivsten Beiträge der OD-Streckschwingung.

\*Ich danke an dieser Stelle recht herzlich meinem Chef *Prof. Dr. Ralf Ludwig* für die freundliche Überlassung der optimierten Clusterstrukturen und des Weiteren meinem Kollegen *Dipl. Chem. Alexander Wulf* für die aufgenommenen Infrarot-Spektren.

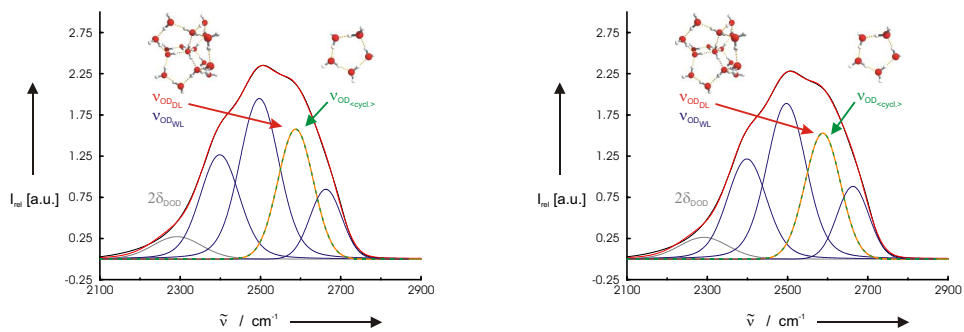
### B.8.2 Die $\nu_{OD}$ -Streckschwingung



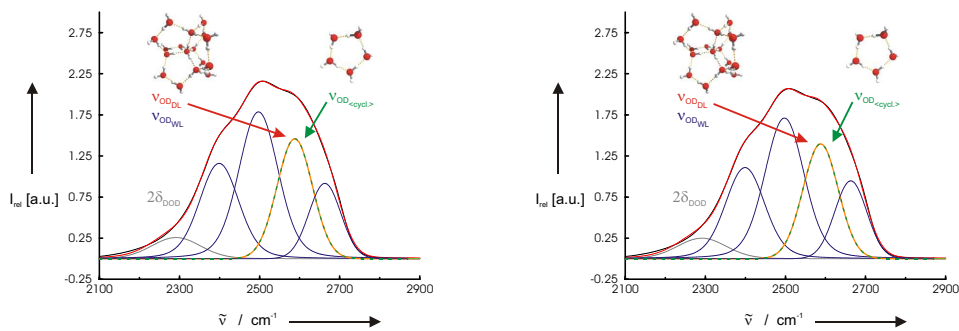
**Abbildung B.95:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in der Bulk-Phase bei 5 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in der Bulk-Phase bei 10 Grad Celsius.



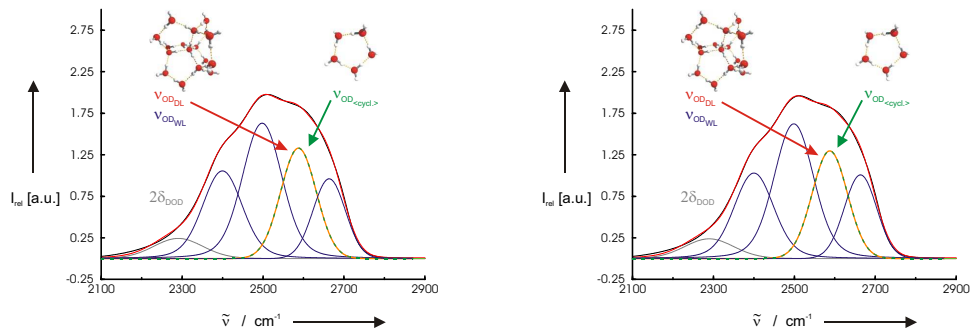
**Abbildung B.96:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in der Bulk-Phase bei 15 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in der Bulk-Phase bei 20 Grad Celsius.



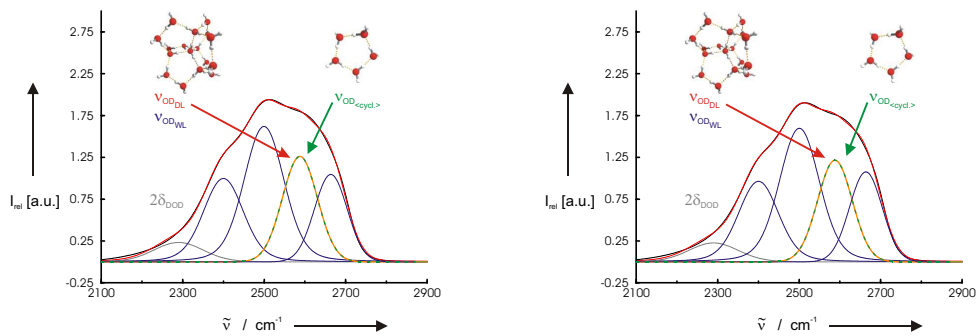
**Abbildung B.97:** links: Entfaltetes Spektrum der OD–Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in der Bulk–Phase bei 25 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD–Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in der Bulk–Phase bei 30 Grad Celsius.



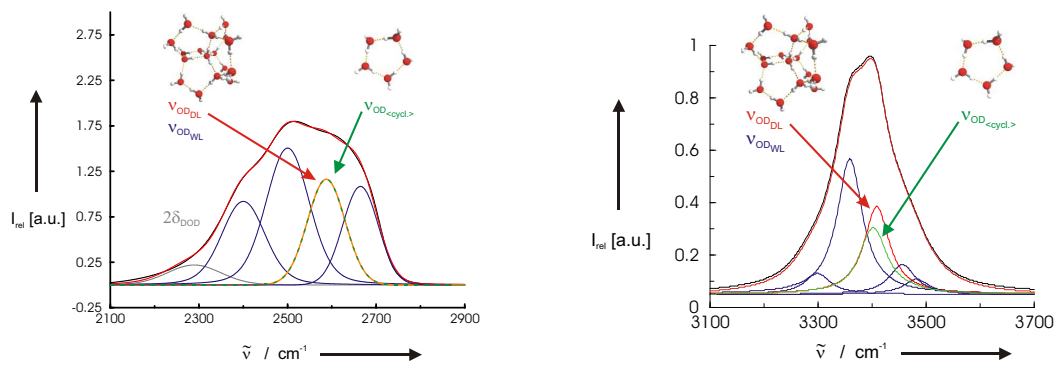
**Abbildung B.98:** links: Entfaltetes Spektrum der OD–Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in der Bulk–Phase bei 35 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD–Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in der Bulk–Phase bei 40 Grad Celsius.



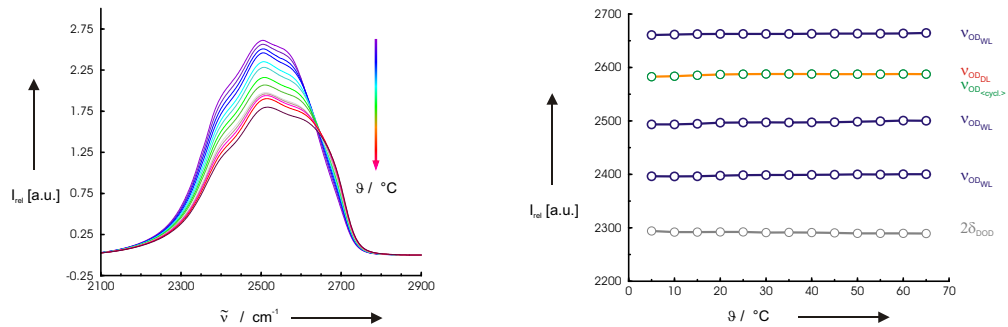
**Abbildung B.99:** links: Entfaltetes Spektrum der OD–Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in der Bulk–Phase bei 45 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD–Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in der Bulk–Phase bei 50 Grad Celsius.



**Abbildung B.100:** links: Entfaltetes Spektrum der OD–Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in der Bulk–Phase bei 55 Grad Celsius. rechts: Entfaltetes Spektrum der OD–Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in der Bulk–Phase bei 60 Grad Celsius.

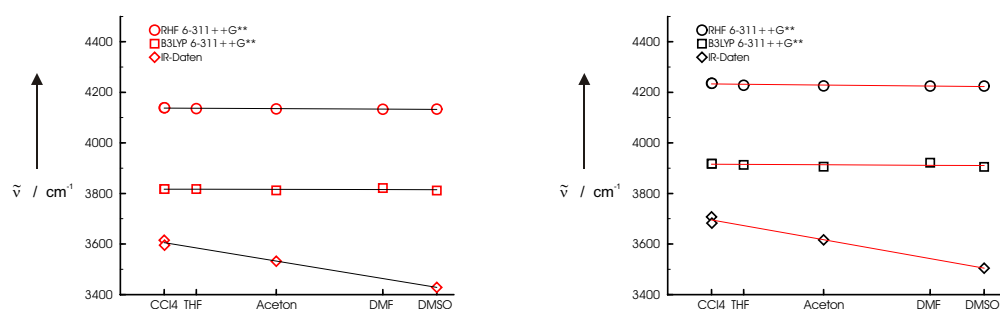


**Abbildung B.101:** links: Entfaltetes Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in der Bulk-Phase bei 65 Grad Celsius. rechts: Theoretisches Spektrum der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in der Bulk-Phase mit zweifach- bzw. vierfach-koordinierten und cyclischen Elementen.

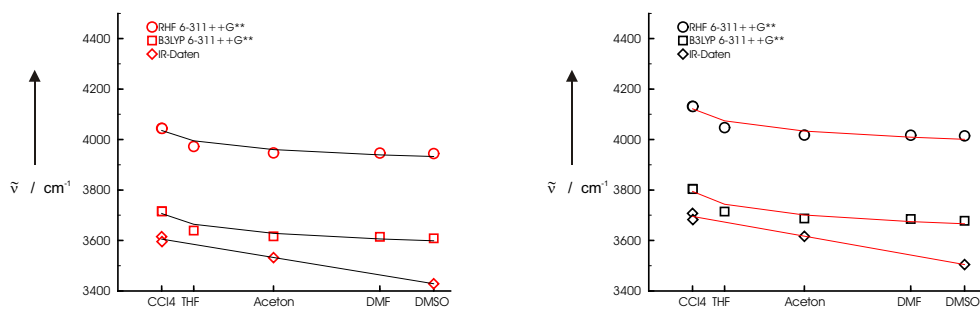


**Abbildung B.102:** links: Temperaturabhängigkeit der Spektren der OD-Streckschwingung für D<sub>2</sub>O in der Bulk-Phase zwischen 5 und 65 Grad Celsius. rechts: Temperaturabhängigkeit der Banden aus den entfalteten Spektren für D<sub>2</sub>O in reinen flüssigen Phase zwischen 5 und 65 Grad Celsius.

## B.9 Überblick über die Ergebnisse der SCRF-Rechnungen



**Abbildung B.103:** links: Berechnete Assoziationsshifts für die symmetrische OH-Streckschwingung nach der ONSAGER-Methode im Vergleich zu experimentellen IR-Daten in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln. rechts: Berechnete Assoziationsshifts für die asymmetrische OH-Streckschwingung nach der ONSAGER-Methode im Vergleich zu experimentellen IR-Daten in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln.



**Abbildung B.104:** links: Berechnete Assoziationsshifts für die symmetrische OH-Streckschwingung nach der TOMASI-Methode im Vergleich zu experimentellen IR-Daten in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln. rechts: Berechnete Assoziationsshifts für die asymmetrische OH-Streckschwingung nach der TOMASI-Methode im Vergleich zu experimentellen IR-Daten in unterschiedlich polaren Lösungsmitteln.



## C Zusatzinformationen

### C.1 Qualitative Deutung der berechneten Wasser–Benzol–D<sub>6</sub> Strukturen

**Tabelle C.1:** Vergleich der experimentellen und auf B3LYP/6-311++G\*\*–Niveau berechneten Streckschwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ ] des D<sub>2d</sub>–(H<sub>2</sub>O)<sub>8</sub>–Benzol–Clusters [BW<sub>8</sub>(D<sub>2d</sub>)] zur Ermittlung eines einheitlichen Gütefaktors für Theorie und Experiment.

Schwingungs– mode	Anzahl der OH–Gruppen	[BW <sub>8</sub> (D <sub>2d</sub> )]			
		Experiment <sup>a</sup>	Theorie <sup>b</sup>	Gütefaktor [%]	
freie OH	3	3714	3883	95.65	
$\pi$ –H–gebundene OH	1	3649	3820	97.23	
Double–Donor–OH–Streck $\nu_3$	8	3568	3686	96.80	
		3543	3656	96.90	
		$\nu_1$	3523	3611	97.56
		3508	3597	97.53	
		3497	3590	97.41	
		3446	3568	96.58	
Single–Donor–OH–Streck	4	3203	3260	98.25	
		3151	3197	98.56	
		3097	3164	97.88	

<sup>a</sup>Entnommen aus [169].

<sup>b</sup>Abweichend von [169] wurden die Rechnungen auf B3LYP/6-311++G\*\*–Niveau durchgeführt.

**Tabelle C.2:** Vergleich der experimentellen und auf B3LYP/6-311++G\*\*-Niveau berechneten Streckschwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ ] des  $\text{S}_4\text{-(H}_2\text{O)}_8$ -Benzol-Clusters [ $\text{BW}_8(\text{S}_4)$ ] zur Ermittlung eines einheitlichen Gütefaktors für Theorie und Experiment.

Schwingungs- mode	Anzahl der OH-Gruppen	[ $\text{BW}_8(\text{S}_4)$ ]		
		Experiment <sup>a</sup>	Theorie <sup>b</sup>	Gütefaktor [%]
freie OH	3	3714	3880	95.72
$\pi$ -H-gebundene OH	1	3650	3815	95.67
Double-Donor-OH-Streck	8			
$\nu_3$		3563	3685	96.69
$\nu_1$		3520	3617	97.32
		3506	3615	96.98
		3496	3594	97.27
Single-Donor-OH-Streck	4			
		3198	3329	96.06
		3148	3263	96.48

<sup>a</sup>Entnommen aus [169].

<sup>b</sup>Abweichend von [169] wurden die Rechnungen auf B3LYP/6-311++G\*\*-Niveau durchgeführt.

**Tabelle C.3:** Vergleich der experimentellen und auf B3LYP/6-311++G\*\*-Niveau berechneten Streckschwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ ] der zugeordneten  $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Benzol-Cluster zur Überprüfung der Gütefaktoren aus den Tabellen C.1 und C.2 für Theorie und Experiment.

Zuordnung	$(\text{H}_2\text{O})_n$		
	Experiment <sup>a</sup>	Theorie <sup>b</sup>	Gütefaktor [%]
$\nu_3$	3681	3947	93.26
$\nu_1$	3594	3833	93.76
$(\text{H}_2\text{O})_2$	3518	3662	96.07
cycl. $-(\text{H}_2\text{O})_3$	3372	3607	93.49
cycl. $-(\text{H}_2\text{O})_4$	3243	3483	93.11
cycl. $-(\text{H}_2\text{O})_5$	3169	3408	92.99
cycl. $-(\text{H}_2\text{O})_6$	3083	3321	92.83

<sup>a</sup>Gemäß experimenteller Daten in dieser Arbeit.

<sup>b</sup>Gemäß quantenmechanischer Rechnungen für die in Abbildung 5.14 auf Seite 65 dargestellten Strukturen auf B3LYP/6-311++G\*\*-Niveau.

**Tabelle C.4:** Vergleich der experimentellen und auf B3LYP/6-311++G\*\*-Niveau berechneten Streckschwingungen [ $\text{cm}^{-1}$ ] der zugeordneten  $(\text{D}_2\text{O})_n$ -Benzol-Cluster zur Überprüfung der Gütefaktoren aus den Tabellen C.1 und C.2 für Theorie und Experiment.

Zuordnung	$(\text{D}_2\text{O})_n$		
	Experiment <sup>a</sup>	Theorie <sup>b</sup>	Gütefaktor [%]
$\nu_3$	2734	2857	95.69
$\nu_1$	2630	2738	96.06
$(\text{D}_2\text{O})_2$	2589	2652	97.62
cycl.-( $\text{D}_2\text{O}$ ) <sub>3</sub>	2480	2615	94.84
cycl.-( $\text{D}_2\text{O}$ ) <sub>4</sub>	2403	2528	95.06
cycl.-( $\text{D}_2\text{O}$ ) <sub>5</sub>	2360	2476	95.32
cycl.-( $\text{D}_2\text{O}$ ) <sub>6</sub>	2307	2458	93.87

<sup>a</sup>Gemäß experimenteller Daten in dieser Arbeit.

<sup>b</sup>Gemäß quantenmechanischer Rechnungen für die in Abbildung 5.14 auf Seite 65 dargestellten Strukturen auf B3LYP/6-311++G\*\*-Niveau.

## C.2 Modellrechnung zur Tröpfchenbildung

### C.2.1 Solvens- / Solvent-Verhältnis am Beispiel von H<sub>2</sub>O in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> bei

$$\vartheta = 10^\circ\text{C} \quad *$$

#### Angaben:

$$\begin{aligned} \text{Löslichkeit } \dagger (\text{H}_2\text{O}, \text{C}_6\text{D}_6, 10^\circ\text{C}) &= L_{\text{H}_2\text{O}, \text{C}_6\text{D}_6} (10^\circ\text{C}) = 217.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{molare Masse (C}_6\text{D}_6) &= M_{\text{C}_6\text{D}_6} = 84.16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \text{Dichte } \ddagger (\text{C}_6\text{D}_6) &= \rho_{\text{C}_6\text{D}_6} = 0.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \\ \text{normiertes Volumen} &= V_{\text{soll}} = 1000 \text{ cm}^3 = 1 \text{ L} \end{aligned}$$

Unter normierten Bedingungen enthält ein Volumen von  $1000 \text{ cm}^{-3}$  folgende Stoffmenge  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>:

$$\Rightarrow n_{\text{H}_2\text{O}, \text{C}_6\text{D}_6} = \frac{L_{\text{H}_2\text{O}, \text{C}_6\text{D}_6}(10^\circ\text{C})}{V_{\text{soll}}} \quad (\text{C.1})$$

$$= \frac{217.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1000 \text{ cm}^3} \quad (\text{C.2})$$

$$= 217.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Die Standardstoffmenge  $n_{\text{C}_6\text{D}_6}$  ist definiert als:

$$\Rightarrow n_{\text{C}_6\text{D}_6} = \frac{m_{\text{C}_6\text{D}_6}}{M_{\text{C}_6\text{D}_6}} = \frac{\rho_{\text{C}_6\text{D}_6} \cdot V_{\text{soll}}}{M_{\text{C}_6\text{D}_6}} \quad (\text{C.3})$$

$$= 11.29 \text{ mol}$$

Für das Solvens- / Solvent-Verhältnis ergibt sich somit:

$$\Rightarrow \frac{n_{\text{C}_6\text{D}_6}}{n_{\text{H}_2\text{O}, \text{C}_6\text{D}_6}} = \frac{11.29 \text{ mol}}{217.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}} \quad (\text{C.4})$$

$$= 1 : 520$$

\*Die Modellrechnung wird abweichend von Raumtemperatur durchgeführt, da das IR-Spektrum (siehe hierzu auch Abbildungen B.30 bis B.33 ab Seite 167) für  $\vartheta = 10^\circ\text{C}$  die größte Intensität im Bereich des „Bulk“-Wassers aufweist.

†Die Angaben wurden den Quellen [229] und [230] entnommen.

‡Es sind leichte Abweichungen denkbar, da Angaben bei RT aus den Sicherheitsdatenblättern des Herstellers verwendet wurden!

### C.2.2 IR-Zelle und Abbildungsraum

#### Angaben:

IR-Zelle	:	Höhe <sub>Zelle</sub>	=	34 mm
		Breite <sub>Zelle</sub>	=	22 mm
Abbildungsraum *	:	Probenraumabbildung	=	153 mm
		Brennweite	=	68 mm
		Apertur	=	3 mm

Damit ergibt sich für die Fläche der CaF<sub>2</sub>-Fenster (vgl. Abbildung A.2 auf Seite 143) als Begrenzung für das Volumen der flüssigen Probe in Abhängigkeit der Schichtdicke:

$$\implies A_{\text{Zelle}} = \text{Höhe}_{\text{Zelle}} \cdot \text{Breite}_{\text{Zelle}} = 748 \text{ mm}^2 \quad (\text{C.5})$$

Mit den Angaben des Herstellers kann der Abbildungsraum nun wie folgt bestimmt werden:

$$\implies \text{Abbildungsverhältnis} = \frac{\text{Probenraumabbildung}}{\text{Brennweite}} \cdot \text{Apertur} \quad (\text{C.6})$$

$$= \frac{153 \text{ mm}}{68 \text{ mm}} \cdot 3 \text{ mm} \quad (\text{C.7})$$

$$= 6.75 \text{ mm}^2$$

Demnach wird die Probe lediglich im Folgenden Verhältnis vom Spektrometer erfasst:

$$\implies \frac{\text{Abbildungsverhältnis}}{A_{\text{Zelle}}} = \frac{6.75 \text{ mm}^2}{748 \text{ mm}^2} \quad (\text{C.8})$$

$$= 1 : 110$$

---

\*Angaben des Herstellers: **Bruker**<sup>©</sup>, *Technischer Support*, Leipzig.