

**Experimentelle und theoretische
Untersuchung der
Flüssigkeitsstruktur verzweigter
Alkohole**

Dipl. Chem. Markus Huelsekopf

Dissertation

dem

Fachbereich Chemie der Universität Dortmund

eingereicht

zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

Diese Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe PCIIa von Herrn Prof. Dr. A. Geiger in der Zeit vom Oktober 1997 bis Oktober 2002.

Die Aufgabenstellung erhielt ich von PD. Dr. Ralf Ludwig, dem ich hier an erster Stelle meinen Dank aussprechen möchte. Herr Ludwig gab mir nicht nur die Möglichkeit an einem hochaktuellen und spannenden Gebiet mit modernen Methoden zu forschen, sondern unterstützte mich auch finanziell. Außerdem erwies sich Herr Ludwig als hervorragender wissenschaftlicher Lehrer und als guter Freund. Ich habe mich sehr gefreut, mit ihm gearbeitet zu haben und freue mich auf weitere Jahre guten Kontakts.

Herr Prof. Dr. Geiger schuf die Rahmenbedingungen für diese Arbeit und half stets mit zielgerichteten Informationen und konstruktiver Kritik über Schwierigkeiten hinweg.

Beide Betreuer „regierten“ die Arbeitsgruppe nicht von oben herab sondern waren stets für Vorschläge der Mitarbeiter offen, sei es mit wissenschaftlichen Betrieb, sei es in Planung und Durchführung der Lehrveranstaltungen.

Herrn Prof. Dr. Winter danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates.

Auch den Kollegen und Mitdoktoranden gebührt großer Dank. Hier ist besonders Dipl. Chem. Andreas Appelhagen zu nennen, dessen unermüdliche Konfigurationsarbeit am arbeitskreiseigenen Linux-Cluster den beinahe reibungslosen Zugang zur Rechenkapazität sicherstellte. Außerdem konnte ich viel von ihm über den Umgang mit Studenten lernen.

Ähnlich produktiv war die Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Ralf Schmelter, der mich insbesondere bei Programmierschwierigkeiten unterstützte.

Herr Dipl. Chem. Frank Schulte wird an meine eigenen Studien angelehnt weiterforschen, was meiner Arbeit erst einen Sinn verleiht.

Weiterhin möchte ich (in alphabetischer Reihenfolge) nennen: Dr. Ivan Brovchenko, Dipl. Chem. Bärbel Eikelschulte, Dr. Frank Eikelschulte, Dipl. Chem. Melanie Fahrenkämper, Dipl. Chem. Thorsten Köddermann, Dipl. Chem. Sascha Nonn, Dipl. Chem. Frank Schmauder und Dr. Dietmar Paschek.

Außerhalb der Arbeitsgruppe danke ich noch: Frau Buß für die Hilfe am Raman-Spektrometer, Herrn Langener aus der Materialwerkstatt, Herrn Most und Herrn Ma-

serski aus der Elektronikwerkstatt.

Studentische Begleiter waren: Dr. Markus Drumm, Dipl. Chem. Torsten Liese, Dr. Thorsten Hagen und Dr. Michael Himmen.

Schließlich möchte ich Dipl. Chem. Stefan Hufnagel nennen, der beinahe alle Aufgaben während des Studiums mit mir zusammen meisterte und durch seine kollegiale Zusammenarbeit viel zum Gelingen beigetragen hat.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Grundlagen	5
2.1	Molekulare Eigenschaften	5
2.1.1	Klassische Betrachtung	6
2.1.2	Methoden der Quantenmechanik	7
2.1.3	Basissätze	8
2.1.4	Zielgrößen	9
2.1.5	Der Basissatzsuperpositionsfehler	10
2.2	Vom Molekül zur Substanz	11
2.2.1	Ursprung des QCE-Modells	11
2.2.2	Formulierung des QCE-Modells	12
2.2.3	Die Cluster-Zustandssumme	13
2.2.4	Vorgehensweise	15
2.2.5	Anwendungen und Grenzen	15
2.3	Experimentelle Methoden	16
2.3.1	NMR	16
2.3.2	Infrarot-Spektroskopie	17
2.3.3	Raman-Spektroskopie	17

3	Meßaufbau	21
3.1	Infrarot-Messungen	21
3.2	Raman-Messungen	22
3.2.1	Das Raman-Spektrometer	22
3.2.2	Die Apparatur	23
3.2.3	Meßanleitung	24
4	Auswertungsmethodik	25
4.1	Analyse von Schwingungsspektren	25
4.1.1	Fourier-Transformations-Selbst-Entfaltung	26
4.1.2	Daten-Anpassung	26
4.1.2.1	Gradientenverfahren	29
4.1.2.2	Nicht-Gradientenverfahren	34
4.2	Temperaturabhängige Größen aus der Quantenmechanik	35
5	Das System DMEP	37
5.1	Cluster des DMEP	38
5.1.1	Energien	38
5.1.2	Geometrische Eigenschaften	44
5.1.3	Schwingungsspektroskopie	46
5.1.4	NMR-Spektroskopie	51
5.2	Anwendung des QCE-Modells auf DMEP	52
5.3	Infrarot-Spektroskopie an reinem DMEP	56
5.4	Konzentrationsabhängige Infrarot-Spektren des DMEP	65
5.5	Raman-Spektroskopie	71
5.6	NMR-Spektroskopie	76
5.7	Vergleich der Populationen	79
6	Das System TEC	83
6.1	Cluster des TEC	84
6.1.1	Energien	85

6.1.2	Geometrische Eigenschaften	90
6.1.3	Frequenzen	92
6.2	Anwendung des QCE-Modells	94
6.3	Infrarotspektroskopie am TEC	97
7	Zusammenfassung	111
8	Anhang	115
8.1	Erstellte Programme und Bibliotheken	115
8.1.1	Zur Spektrenauswertung	115
8.1.1.1	Beispiel Input-Files für die Anpassungsprogramme . . .	116
8.1.2	Zur Gaussian-Auswertung	118
8.2	Die wichtigsten Gleichungen	120
8.2.1	Populationen	120
8.3	Abkürzungen und Symbole	123
8.4	Korrektur der 1H -NMR-Spektren	125
8.5	Tabellen	126
8.5.1	OH-Frequenzen der DMEP -Cluster	126
8.5.2	OH-Frequenzen der TEC -Cluster	133
8.6	Abbildungen	135

1 Einleitung

In dieser Arbeit werden mit Hilfe eines Kanons aus experimentellen und theoretischen Methoden zwei Alkohole in flüssiger Phase untersucht. Ziel ist es, die in den Alkoholen vorliegenden wasserstoffbrückengebundenen Strukturen zu bestimmen und zu analysieren. Zugang zu diesen molekularen Verbänden (Clustern oder Assoziaten) erhält man über ihre spektroskopischen Eigenschaften wie chemische Verschiebungen und Schwingungsfrequenzen. Diese können einerseits gemessen und andererseits mit quantenmechanischen Methoden berechnet werden.

Auf diese Weise kann a) Einsicht in die Natur der Wasserstoffbrückenbindung gewonnen, b) die Interpretation experimenteller Spektren vorangetrieben und c) die Anwendbarkeit und Qualität der quantenmechanischen Rechnungen untersucht werden. Außerdem führt die Zusammenführung dieser unterschiedlichen Untersuchungsmethoden zu weiteren Erkenntnissen, sie wirken synergetisch zusammen. So entsteht eine Meta-Methode.

Die Wasserstoffbrücke ist ein grundlegendes Konzept der Biochemie und die Beschäftigung mit dieser moderaten Bindung ragt weit in die klassische Chemie, die Biologie und auch in die Physik hinein. Trotz zahlreicher Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Spektroskopie[1–6], der Quantenmechanik [7–9] und der empirischen Ansätze[10] ist die Natur der Wasserstoffbrücke nicht vollständig verstanden.

Die hier untersuchten verzweigten Alkohole dienen als ein Modellsystem zum Studium von Wasserstoffbrücken. Durch die Verzweigungen wird die Assoziatbildung gezielt eingeschränkt. Alkohole können - anders als Wasser - nur ein Proton für die Bildung einer Wasserstoffbrücke zur Verfügung zu stellen, die Akzeptormöglichkeiten sind sterisch

gehindert. Man findet in flüssigen Alkoholen in Abhängigkeit vom Molekülgerüst, von der Konzentration und der Temperatur verschiedene Assoziate: Isolierte Moleküle (Monomere), Ketten aus zwei und mehr Einheiten [11, 12], aber auch Ringe [13–15], die aus mindestens zwei [16] bis zu sechs Molekülen bestehen. Eine immer wieder auftretende Spezies ist das zyklische Tetramer [17, 18].

Im Kapitel 2.3 wird ein Kanon von spektroskopischen und theoretischen Methoden besprochen, der zur Ermittlung der Flüssigkeitsstruktur eingesetzt wird. Diese Liste ist nicht vollständig, sondern steht in direktem Zusammenhang mit den selbst durchgeführten und ausgewerteten Experimenten und Rechnungen.

Doch bevor solche Betrachtungen zu wirklichen Schlüssen und Erkenntnissen führen können, müssen eine gemeinsame Sprache gefunden und Modelle eingeführt werden (Kap. 2). Die Interpretation der gemessenen und berechneten Eigenschaften ist nur mit Hilfe der Modellbildung möglich. Bei den in dieser Arbeit verwendeten theoretischen Methoden, erfolgt die Betrachtung der molekularen und supramolekularen Eigenschaften im Rahmen des klassischen und des quantenmechanischen Ansatzes (Kap. 2.1). Der Übergang von der mikroskopischen Betrachtung zu makroskopischen Eigenschaften erfolgt mittels statistischer Methoden (Kap. 2.2).

In Kapitel 3 werden die eigenen Experimente und deren Spezialitäten im Versuchsaufbau erläutert. Die Auswertung der so erhaltenen Daten mittels selbst entwickelter Programme folgt in Kapitel 4. Hier gelingt es durch konsequente Anwendung bestehender Algorithmen und Implementierung grundlegender mathematischer Regeln, ein neues Verfahren zur Analyse von Schwingungsspektren zu entwickeln. Mit diesem können Informationen aus den Spektren erhalten werden, die sich erst aus der Temperatur- bzw. Konzentrationsabhängigkeit ergeben.

Alle diese Methoden werden auf zwei verzweigte Alkohole angewendet, zunächst auf 2,2-Dimethyl-3-ethyl-3-pentanol, das in dieser Arbeit **DMEP** abgekürzt wird (Kap. 5). In **DMEP** ist die Assoziatbildung extrem eingeschränkt und das Molekül zeigt keine Symmetrie im Gegensatz zum zweiten System, dem 3-Ethyl-3-pentanol (hier **TEC**, Kap. 6). Hier kann man höhere Symmetrie und stärkere Assoziation erwarten.

2 Grundlagen

2.1 Molekulare Eigenschaften

Wird von Molekülen gesprochen, so impliziert diese Anschauung den Typ der *kovalenten* Bindung. D.h. ein Molekül besteht aus Atomen, die über eine oder mehrere solcher kovalenten Bindungen verbunden sind. Diese Bindungen, und damit die Moleküle besitzen unter Laborbedingungen eine begrenzte Lebensdauer. Man denke dabei an Wasser und sein Ionenprodukt, bzw. seine Leitfähigkeit und den zugrunde liegenden Mechanismus.

J.M. Lehn [19] spricht von *supramolekularen Spezies*, wenn der Bindungstyp nicht dem der kovalenten Bindung entspricht. Damit können sie durch Komplexbindung, Wasserstoffbrücke, ionische Bindung oder auch Van-der-Waals-Wechselwirkung zustandekommen. In dieser Arbeit geht es um dreidimensionale Strukturen, die über Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden. Nach Lehn sind dies *Supermoleküle*. Diese werden hier *Cluster* genannt¹. Auch J. W. Steed [20] führt den Begriff der *supramolekularen Chemie* ein. Darunter versteht er eine Chemie der nicht-kovalenten Wechselwirkungen und der Selbstorganisation zu Überstrukturen. Damit bezeichnen beide Autoren die Wasserstoffbrückenbindung als nicht-kovalent.

Eine der entscheidenden Fragen ist, wie die Stabilität von solchen supramolekularen Strukturen beschrieben und ermittelt werden kann. Welche Modellbildung muß einer solchen Charakterisierung zugrunde liegen und wie kann sie experimentell detektiert und verifiziert werden?

¹Der Begriff ist in der chemischen Literatur mehrfach belegt. Vor allem anorganische Chemiker verstehen unter *Clustern* etwas völlig anderes.

2.1.1 Klassische Betrachtung

Klassisch stellt man sich Atome als Lennard-Jones-Kugeln vor. Die Bindungen sind Federn mit harmonischen Kraftkonstanten und Gleichgewichtsabstand. Weiterhin werden harmonische Bindungswinkelpotentiale eingeführt und die dreidimensionale Struktur durch Diederwinkelpotentiale vervollständigt. Außerdem erhält jedes Wechselwirkungszentrum (das nicht identisch mit den Atomlagen sein muß) eine Partiaalladung. Die Kräfte auf ein einzelnes Atom und die daraus resultierenden Minimumstrukturen oder Faltungsprozesse werden als Summe dieser Paarpotentiale angenähert. Nur in besonderen Fällen (z.B. Simulation von Silizium) müssen Drei-Körper-Wechselwirkungen addiert werden.

Diese Darstellung atomarer und molekularer Systeme erlaubt aufgrund ihrer Simplizität die Betrachtung großer Moleküle wie auch den Aufbau von Vielteilchensystemen. Durch die Lösung der Newtonschen Bewegungsgleichungen kann ein System in der Zeit verfolgt werden, wie es in der *Molekulardynamischen Simulation* geschieht. Damit ist der Zugang zu dynamischen Eigenschaften ebenso gewährleistet, wie die Berechnung makroskopischer Größen.

Ein solcher Ansatz führt zu einem Kraftfeld, dessen Parameter bestimmt werden müssen. Die für bestimmte Atome, Atomgruppen oder Moleküle erhaltenen Parameter sind nur begrenzt auf neue Systeme übertragbar. Weiterhin unterscheiden sie sich nach Art ihrer Herkunft. So werden z.T. experimentelle Größen herangezogen, wie etwa Schwingungsspektren zur Bestimmung von Kraftkonstanten. Rotationsspektren können Massenträgheitsmomente liefern, die wiederum zu Bindungsabständen führen. Jedoch können alle experimentellen Hinweise dieser Art nicht ein vollständiges Kraftfeld liefern. Einige der Parameter sind, da sie nicht gemessen werden können, offen. Sie werden in aufwendigen Simulationsrechnungen solange variiert, bis die aus diesen Rechnungen erhaltenen makroskopischen Größen gut mit den experimentellen übereinstimmen. Ein solches Vorgehen ermöglicht stets nur ein Indiz auf das mikroskopische Verhalten der Teilchen.

Eine andere Möglichkeit ist die Ermittlung von Kraftfeldparametern aus *ab initio*-

Rechnungen. Bei der sehr kritischen Bestimmung von Partialladungen wird mittels der RESP-Methode[21] das quantenmechanisch beobachtbare elektrische Potential als Quelle für die rein empirischen Partialladungen genutzt. Auch bei der Bestimmung von Diederwinkelpotentialen kann dieser Weg erfolgversprechend eingesetzt werden.

Ein Nachteil einer solchen Anschauung ist die Vernachlässigung der Mehrkörperwechselwirkungen. Schließlich ist a priori die Reduktion der Wechselwirkungspotentiale auf eine Summe von Paarpotentialen nicht gerechtfertigt. Der Molekulardynamiker führt daher *effektive* Paarpotentialen ein (vgl. Dipolmomente der verschiedenen Wassermodelle wie ST2, SPC/E und TIP4P). Im RESP-Verfahren wird daher der Basissatz so gewählt, daß ein im Vergleich zur experimentellen Gasphase zu großes Dipolmoment erhalten wird. Durch diese künstliche Wechselwirkungsenergie werden die kooperativen Beiträge berücksichtigt.

Für die in dieser Arbeit betrachtete Stoffklasse der Alkohole existiert auch ein Kraftfeld-Ansatz, der Mehrkörperwechselwirkungen differenziert berücksichtigt, das TCPE-Modell[22]. Hier werden zusätzlich zum Coloumb-Potential noch Terme für die Relaxation, Abstoßung, Polarisierbarkeit und ein explizites Wasserstoffbrückenpotential eingeführt.

2.1.2 Methoden der Quantenmechanik

Für die Quantenmechanik existieren weder Moleküle noch Atomgruppen. Nicht einmal die Atome dienen zum Grundaufbau. Vielmehr wird auf die nächste Ebene zurück gegriffen, auf die Atomkerne und die Elektronen. Als weitere Elemente gehören nur noch die Naturkonstanten, wie z.B. das Planksche Wirkungsquantum h , die Massen der Elementarteilchen und Atomkerne (z.B. m_e, m_{He}), deren Ladungen und die Dielektrizitätskonstante des Vakuums zum Rüstzeug der Quantenmechanik. Daher spricht man von einer *ab initio*-Technik.

Für eine detaillierte Beschreibung der mathematischen Prozedur der numerischen, iterativen Lösung der Schrödinger-Gleichung wird auf die gängige Literatur verwiesen [23–25]. Nach der Methode des selbstkonsistenten Feldes (**SCF**, *self consistent field*), wird

die Schrödinger-Gleichung angenähert. Im einfachsten Fall sind alle Orbitale mit zwei Elektronen besetzt, die nicht explizit behandelt werden müssen. Sie unterscheiden sich nur durch ihren Spin. Dieses Vorgehen ist ein eingeschränktes Hartree-Fock-Verfahren (**RHF**, *spin restricted Hartree-Fock*). Korrelationen in der Elektronenbewegung werden auf diesem Level der Theorie vernachlässigt. Die **Post-Hartree-Fock**-Methoden versuchen diese zu berücksichtigen. Einen Ansatz dafür bietet die Störungsrechnung (**MP**, *perturbation theory*), die auf Møller-Plesset zurückgeht. Eine kleine ganze Zahl bezeichnet dann die Ordnung der Störungsrechnung. So kennzeichnet **MP2** eine Störungsrechnung zweiter Ordnung nach Møller-Plesset. Es existieren auch Implementierungen höherer Ordnung (**MP3**, **MP4**, **MP6**). Diese Post-Hartree-Fock-Methode wird in dieser Arbeit nicht verwendet. Ein anderer Ansatz, der aus der Festkörperphysik stammt, ist die Dichte-Funktional-Theorie (**DFT**, *density functional theory*). Hier wird quasi der Hamilton-Operator anhand eines geratenen Funktionals verändert. Diese Methode liefert wesentlich bessere Schwingungsfrequenzen als die RHF-Methode. Jedoch ist sie nicht systematisch verbesserungsfähig. Damit steht sie im Gegensatz zur Störungsrechnung und zur Konfigurations-Wechselwirkungs-Methode (**CI**, *configuration interaction*), die in der vorliegenden Arbeit ebenfalls nicht verwendet wird. Hier werden höher angeregte Zustände mitberücksichtigt, so daß ein Satz aus Fock-Matrizen verwendet werden muß. Die CI-Methode ist ebenso wie die MP_n -Methoden zu rechenintensiv für die betrachteten Systeme.

2.1.3 Basissätze

Eine der großen Neuerungen im Verfahren der SCF-Prozedur war der Übergang von Orbital der Slater-Art (**STO**, *Slater type orbital*) hin zu den Gauss-artigen Orbitalen (**GTO**, *Gaussian type orbital*). Sie geht auf S. F. Boys[26] zurück. Jetzt konnten die Mehrzentrenintegrale wesentlich schneller berechnet werden. Pople [23] führte nun die *split valence*-Basissätze ein. Hier werden Orbitale mit kleinerer Hauptquantenzahl als einzelne Basisfunktion dargestellt, während der Valenzbereich durch zwei Funktionen beschrieben wird. Jede einzelne dieser Basisfunktionen besteht aus einer festen Line-

arkombination von GTOs. Übliche und bewährte Basissätze sind in der Tabelle 2.1 zusammengestellt.

STO-3G	Minimale Basis, nur eine Basisfunktion auch im Valenzbereich, die sich aus 3 GTOs zusammensetzt.
3-21G	kleiner Basissatz, liefert gute Geometrien, zu hohe Frequenzen und zu hohe Bindungsenergien.
6-31G*	moderater Basissatz, doppelt guter Core-Bereich im Vergleich zu 3-21G, zusätzliche Polarisationsfunktion auf den schweren Atomen, überschätzt Dipolmomente leicht.
6-31+G*	moderater Basissatz mit zusätzlicher Diffusfunktion auf den schweren Atomen, kleiner BSSE (siehe Kap. 2.1.5), vertretbarer Rechenaufwand.
6-311++G**	großer Basissatz mit bereits hohem Rechenaufwand.

Tabelle 2.1: Zusammenstellung üblicher Pople-Basissätze

2.1.4 Zielgrößen

Die erste Zielgröße quantenmechanischer Berechnungen ist die Energie. Zu gegebenen Koordinaten/Atompositionen (auch: Geometrie) kann im Rahmen einer *Single-Point*-Rechnung die Energie bestimmt werden. Ein zweites Rechenziel ist die Bestimmung der Geometrie mit minimaler Energie, also die Geometrie-Optimierung. Es wird von GAUSSIAN98 stets nur eine Geometrie gefunden. Kennzeichen dieser Geometrie ist, daß alle ersten Ableitungen der Energie nach den Koordinaten Null sind ². Die anschließend auszuführende Frequenzrechnung zeigt im Fall eines echten Minimums nur positive reelle Frequenzen. Imaginäre werden als negative Frequenzen angezeigt. Daher macht eine Frequenzrechnung nur auf einer optimierten Geometrie Sinn. Als Nebenresultat liefert eine solche Rechnung die Nullpunktsenergien. Als weitere spektroskopische Größen können die elektrischen Feldgradienten und die chemischen Verschiebungen berechnet werden,

²Oder zumindestens kleiner als ein Schwellwert werden.

die in der **NMR** eine Rolle spielen. Diese Eigenschaften können auch an experimentellen Geometrien, die z.B. aus der Kristallstruktur entnommen werden, berechnet werden.

2.1.5 Der Basissatzsuperpositionsfehler

Bei der Berechnung von Bindungsenergien tritt ein Problem auf. Die Energie eines voll-optimierten Monomers ist bekannt. Doch wird bei einem unvollständigen Basissatz das Prinzip der Größenkonsistenz[23] verletzt. Denn die Energie des Clusters setzt sich additiv aus den Energien der enthaltenen Monomere zusammen. Doch jedes dieser Monomere liegt *nicht* in seiner volloptimierten Geometrie vor. D.h. seine Energie sollte höher liegen als die Energie des volloptimierten Monomers. Die Monomere in Clustergeometrie können aber Basisfunktionen der benachbarten Monomere mit benutzen und senken so bei der SCF-Prozedur ihre Energie ab. Ist der verwendete Basissatz nicht am Hartree-Fock-Limit angesiedelt, so ergibt sich ein nennenswerter Energiegewinn. Um dieses mathematische Artefakt auszugleichen, wurde von S. Boys ein Verfahren[27–29] zur Behebung der sogenannten Basissatzsuperpositionsfehlers (BSSE) vorgeschlagen, die **Counterpoise**-Korrektur:

Die Energie-Korrektur für ein einzelnes Monomer ergibt sich als Differenz der Energie des Monomers in der Basis der gesamten Clusters und der Geometrie, wie sie im Cluster vorliegt und der Energie der gleichen Geometrie in der kleineren Basis, die sich nur aus den Basisfunktionen des Monomers ergibt.

$$\Delta_n = E_n^N - E_n^n \quad (2.1)$$

Hier steht also das Subskript für den Index des Monomers und das Superskript für die Basis.

Der Basissatzsuperpositionsfehler (BSSE) ist definiert nach

$$BSSE \equiv E_{O \cdots H} - E_{O \cdots H}^{CP} \quad (2.2)$$

mit:

$E_{O \dots H}$ Energiedifferenz zwischen Cluster und isolierten Monomeren
unkorrigierte Bindungsenergie
 $E_{O \dots H}^{CP}$ korrigierte Bindungsenergie

Er ergibt sich dann als Summe über alle Monomer-Einheiten des Clusters

$$BSSE = \sum_{n=1}^N \Delta_n \quad (2.3)$$

Der BSSE kommt nur für schwache Bindungen (wie auch Wasserstoffbrückenbindungen) zum Tragen und er hängt stark vom verwendeten Basissatz ab.

2.2 Vom Molekül zur Substanz

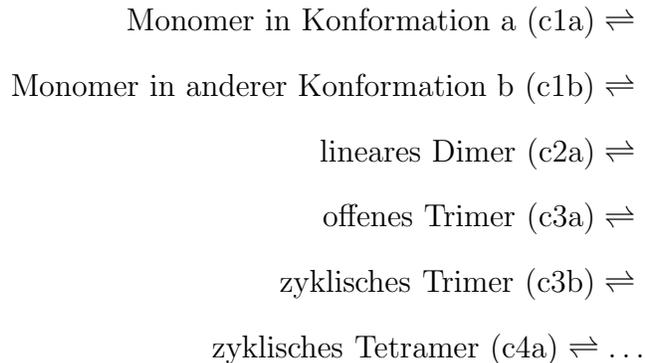
Mit den dargestellten Methoden der Quantenmechanik können die Eigenschaften von solchen supramolekularen Cluster berechnet werden. Diese spektroskopischen Eigenschaften sind auch experimentell detektierbar, sei es direkt in der Gasphase oder in einer inerten Matrix. Auch die Untersuchung in flüssiger Phase in größerer Verdünnung ist möglich.

2.2.1 Ursprung des QCE-Modells

Seit langem vermutet man, daß diese Strukturen Konstituenten reiner Flüssigkeiten sein können. Das Quantum-Cluster-Equilibrium-Modell (Quanten-Cluster-Gleichgewichtsmodell)[30, 31] ist die konsequente Weiterführung dieses Gedankens hin zu der quantitativen Voraussage der Zusammensetzung der Flüssigkeit. Diese Zusammensetzung wird auch Clusterpopulation genannt. Eine solche Anschauung erhält qualitative Bestätigung aus der Existenz des kritischen Punktes im Phasendiagramm (p vs. T - Diagramm). Dieser zeigt an, daß ein kontinuierlicher Übergang von der Gasphase in die Flüssigkeit erreicht werden kann.

2.2.2 Formulierung des QCE-Modells

In einer aus diversen Assoziaten bestehenden Flüssigkeit befinden sich alle vorkommenden Cluster im Gleichgewicht:



Im Gleichgewicht besitzen die Monomere in jedem molekularen Cluster das gleiche chemische Potential. Die chemischen Potentiale μ der Cluster verhalten sich nach:

$$\mu_{c1a} = \mu_{c1b} = \frac{\mu_{c2a}}{2} = \frac{\mu_{c3a}}{3} = \frac{\mu_{c3b}}{3} = \frac{\mu_{c4a}}{4} = \dots \quad (2.4)$$

Ein solches System wird am einfachsten im kanonischen Ensemble behandelt. Hier gilt für die Systemzustandssumme:

$$Q(N, V, T) = \prod_{i=1}^c \frac{q_i(n_i, V, T)^{n_i}}{n_i!} \quad (2.5)$$

wobei

$Q(N, V, T)$: die Systemzustandssumme

N : die Anzahl der Teilchen

V : das Volumen

T : die Temperatur

$q_i(n_i, V, T)$: die Teilzustandssumme des Clusters i

n_i : die Anzahl der Cluster i

i : der Laufindex über die Cluster

ist.

Das chemische Potential μ eines Clusters i kann als Funktion seiner Teilzustandssumme q_i ausgedrückt werden:

$$\mu_i = -kT \ln \left(\frac{q_i}{n_i} \right) \quad (2.6)$$

Die Gleichungen 2.4 und 2.6 erlauben nun die Berechnung der Population eines Clusters i als Funktion eines Referenzclusters r nach:

$$n_i = q_i \cdot \left(\frac{n_r}{q_r} \right)^{\frac{i}{r}} \quad (2.7)$$

Die Gesamtteilchenzahl ergibt sich aus:

$$N = \sum_i^c i \cdot n_i \quad (2.8)$$

Setzt man nun Gleichung 2.7 in 2.8 ein, so ergibt sich ein Polynom. Dessen Lösungen (bei vorgegebenen Volumen und Temperatur) sind Clusterpopulationen. Eine jede Lösung entspricht einer Phase.

Bei allen so ermittelten Populationen läßt sich nun die Systemzustandssumme berechnen und damit auch die Thermodynamischen Potentiale. So ergibt sich die Freie Energie aus:

$$\Delta A = -kT \ln Q \quad (2.9)$$

Aus ΔA ergeben sich alle thermodynamischen Größen, wie zum Beispiel der Druck p nach:

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \quad (2.10)$$

Und damit auch die freie Enthalpie ΔG . Diejenige Clusterpopulation mit dem geringsten ΔG ist dann die thermodynamisch stabile Phase.

2.2.3 Die Cluster-Zustandssumme

Noch offen ist die Berechnung der Teilzustandssummen für die einzelnen Cluster. Hier geht man von einem Produktansatz und der Hochtemperaturnäherung aus, damit ergibt sich die Teilzustandssumme q eines Clusters i aus:

$$q_i = q_i^{trans} \cdot q_i^{rot} \cdot q_i^{vib} \cdot q_i^{el} \quad (2.11)$$

wobei

q^{trans} die translatorische

q^{rot} die rotatorische

q^{vib} die vibratorische

q^{el} die elektronische

Zustandssumme ist.

Die translatorische Zustandssumme ergibt sich nach:

$$q^{trans} = \frac{V - V_a}{(2\pi kTm)^{3/2}} \quad (2.12)$$

m ist hier die Masse des Clusters. $V - V_a$ ist das freie Volumen, das sich aus der Differenz des Systemvolumens und des Ausschlußvolumens V_a ergibt. Dieses ist das von den Cluster eingenommene Volumen. Um das Eigenvolumen der Cluster zu ermitteln, werden um die einzelnen Atome Kugeln mit einem van der Waals- Radius gelegt und das Gesamtvolumen der sich durchdringenden Kugeln nach dem GEPOLE-Verfahren [32, 33] berechnet. Diese Formulierung der translatorischen Zustandssumme wird Hochtemperaturnäherung genannt.

Die rotatorische Zustandssumme wird nach:

$$q^{rot} = \frac{1}{\sigma} \cdot \left(\frac{kT}{hc}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{ABC}} \quad (2.13)$$

berechnet. Hier ist σ die Symmetriezahl, A , B und C stellen die Massenträgheitsmomente des Clusters dar³.

Die vibratorische Zustandssumme ergibt sich aus:

$$q^{vib} = \prod_{i=1}^{3N-6} \left(1 - \exp\left\{-\frac{h\nu_i}{kT}\right\}\right) \quad (2.14)$$

ν_i ist hier die Frequenz der Mode i .

In die elektronische Zustandssumme geht die Bindungsenergie ein. Höhere Zustände werden vernachlässigt:

$$q^{el} = \exp\left\{-\frac{E_{O\cdots H}^{CP}}{kT}\right\} \quad (2.15)$$

³Hier, wie auch bei der vibratorischen Zustandssumme, werden auch lineare Cluster korrekt von dem QCE-Programm behandelt.

Die Bestimmung von $E_{O \dots H}^{CP}$ wurde in Kapitel 2.1.5 erläutert.

2.2.4 Vorgehensweise

Im einfachen QCE-Modell werden die Wechselwirkungen der Cluster untereinander vernachlässigt und das von den Cluster eingenommene Volumen resultiert aus den empirischen van-der-Waals-Radien. Auch auf diesem Level können sinnvolle Zusammenhänge zwischen thermodynamischen Größen einer Flüssigkeit erhalten werden, eine quantitative Übereinstimmung mit dem Experiment ist jedoch nicht zu erwarten. Das Modell bietet aber diverse Möglichkeiten der Verbesserung. In einem ersten Schritt werden die eben genannten Lücken geschlossen. Es werden zwei Parameter eingeführt. Der erste dieser Parameter, im Weiteren als a benannt, bezieht die Inter-Cluster-Wechselwirkung ein. Damit wirkt er auf den elektronischen Teil der Zustandssummen. Hier wird ein *mean field*-Ansatz gewählt. Die zusätzliche Wechselwirkung ist stets proportional zur Dichte des Systems[30, 31]. Ein zweiter Parameter b skaliert die van-der-Waals-Volumina der Cluster. So läßt sich eine QCE-Cluster-Mischung an zwei Zustandspunkten eichen. Hier werden die Dichte bei Raumtemperatur und der Siedepunkt gewählt. Man legt zunächst einen Startwert für b fest, berechnet anschließend den Siedepunkt. a wird so eingestellt, daß sich $\Delta_v G(T_s, p^\circ) = 0$ ergibt. Jetzt wird b verfeinert, a revidiert und so iterativ die beiden Parameter bestimmt. In den allermeisten Fällen funktioniert diese Prozedur und die Parameter konvergieren.

Als weitere Verbesserungen des QCE-Modells wären denkbar: die Einbeziehung anharmonischer Schwingungsanteile sowie Kopplung zwischen Rotation und Vibration.

2.2.5 Anwendungen und Grenzen

Das QCE-Modell wurde bereits auf eine ganze Reihe unterschiedlicher Systeme mit nennenswertem Erfolg angewendet. Die Palette reicht von wasserstoffbrückengebundenen Flüssigkeiten, wie Amiden[34–37] und Alkoholen[38–41], zu elementaren Systemen wie Schwefel[42], Kohlenstoff und den Alkalimetallen[43]. Prinzipiell lassen sich auch Mischungen von Flüssigkeiten berechnen, wie es z.B. mit Formamid/Wasser oder Etha-

nol/Wasser[44] geschehen ist. Hier wird jedoch der einfache Ansatz mit zwei Eichungsparametern inadäquat und weitere Entwicklungsarbeit ist nötig.

2.3 Experimentelle Methoden

In den vorhergehenden Kapiteln wird die Problemstellung der kooperativen Wechselwirkungsmechanismen aufgeworfen. Zugrunde liegen ihr verschiedene experimentelle Hinweise. Ein wichtiges Prinzip ist, daß eine experimentelle Größe eine Sonde für die Art der Wechselwirkungen sein kann.

2.3.1 NMR

Mit der Kernresonanzspektroskopie (**NMR**, *nuclear magnetic resonance*) steht eine Methode zur Verfügung, die molekulare Eigenschaften, zeitlich und räumlich gemittelt, sehr genau zu liefern in der Lage ist. Gemeint ist hier die chemische Verschiebung. Mittels der NMR-Spektroskopie lassen sich weiterhin dynamische Eigenschaften detektieren. So kann eine Verknüpfung zwischen Struktur und Dynamik erreicht werden. Man betrachtet hier die Relaxation der Kernspin quantitativ.

Die chemische Verschiebung ist eine Funktion der Elektronendichteverteilung um den betrachteten Kern. Im Folgenden beschränkt sich die Diskussion auf eindimensionale ^1H -NMR Spektren. Man findet eine signifikante Tieffeldverschiebung der NMR-Signale von Hydroxylprotonen bei Zustandekommen einer Wasserstoffbrücke.

Da die NMR-Spektroskopie eine langsame Methode ist (Sie liegt auf der Zeitskala im Millisekunden bis Sekundenbereich), wird als Ergebnis eine chemische Verschiebung erhalten, die sich als populationsgewichtetes Mittel der einzelnen Signale der Protonen ergibt. Ein jedes Proton war also während der Meßzeit in allen Positionen in jedem Cluster. Gerechtfertigt wird diese Annahme dadurch, daß nur ein einzelnes Signal erhalten wird.

Auf diese Weise lassen sich temperaturabhängig gemessene ^1H -NMR-Spektren mit den Ergebnissen aus dem QCE-Modell vergleichen. Siehe dazu auch Kapitel 4.2

2.3.2 Infrarot-Spektroskopie

Einzelne Moleküle schwingen mit Wellenzahlen im Bereich von $\tilde{\nu} = 200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Diese entspricht Frequenzen von $6 \cdot 10^{12} - 8 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$. Als Wellenlänge ausgedrückt ergibt sich ein Intervall von $\lambda = 5 \cdot 10^{-5} - 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ m}$. Im elektromagnetischen Spektrum liegt hier das Infrarot (kurz: IR). Bestrahlt man also eine Probe mit infrarotem Licht, so absorbiert sie einen Teil des Lichts. In der Probe werden dabei die entsprechenden Schwingungen angeregt. Aus der Messung dieses Anteils läßt sich das Infrarot-Spektrum berechnen.

In der Praxis werden häufig Fourier-Transform-IR-Geräte verwendet, wie auch bei den Messungen zu dieser Arbeit. Sie enthalten zusätzlich ein Michelson-Interferometer. Die Fourier-Transformation ist hier örtlich, im Gegensatz zur Kernresonanzspektroskopie, wo sie zeitlich ist.

Das Aufnahmeintervall im Infraroten ist wesentlich durch das Material der Zelle begrenzt⁴. Messungen unterhalb von $\tilde{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ sind nicht möglich, da das Licht kleinerer Wellenzahlen zum großen Teil von den CaF_2 -Wänden absorbiert wird. Damit sind Untersuchungen zur Schwingung der Wasserstoffbrücke selber nicht möglich. Derartige Wellenzahlen liegen bei $\tilde{\nu} \approx 100 \text{ cm}^{-1}$.

Doch ist auch die OH-Streckschwingung der Alkohole eine Wasserstoffbrückensensitive Sonde. Mit Schluß einer Wasserstoffbrücke sinkt die Wellenzahl der entsprechenden Streckschwingung (Donatorgruppe). Dies wird als Rotverschiebung bezeichnet. Weiterhin nimmt ihre Intensität um ein Vielfaches (ca. Faktor 100) zu. Eine weitergehende Beschreibung interessanter Bereiche des Infrarot-Spektrums findet sich in Kapitel 4.1.

2.3.3 Raman-Spektroskopie

Wird eine Probe von staubfreien Gasen oder Flüssigkeiten mit energiereicher elektromagnetischer Strahlung bestrahlt, so läßt sich neben dem durchgehenden Strahl noch

⁴Wir messen Flüssigkeiten, daher brauchen wir eine Zelle und keinen Pressling

weitere Strahlung detektieren. Zum einen die Rayleigh-Streuung, die mit gleicher Frequenz, bzw. Wellenzahl $\tilde{\nu}_0$, in andere Raumrichtungen von der Probe emittiert wird. Zum anderen findet sich Raman-Streuung mit

$$\tilde{\nu}_{Raman} = \tilde{\nu}_0 \pm \tilde{\nu}_m \quad (2.16)$$

mit

- $\tilde{\nu}_{Raman}$: detektierte Wellenzahl
- $\tilde{\nu}_0$: Wellenzahl der Erregerlinie
- $\tilde{\nu}_m$: molekülabhängige Frequenz

D.h. es können zwei Spektren erhalten werden, die an der Erregerlinie gespiegelte (\pm) Frequenzlagen enthalten. Der frequenzerniedrigte Bereich wird als Stokes-Strahlung, der frequenzerhöhte als Anti-Stokes-Strahlung bezeichnet ⁵ ⁶. Um dieses einfache Bild zu vervollständigen, sei erwähnt, daß die Rayleigh-Streuung ca. drei Größenordnungen intensiver als die Raman-Streuung ist.

Die Struktur des Raman-Spektrums läßt sich anhand zweier Ansätze verstehen[45]. Zum einen fällt klassisch die elektromagnetische Erregerstrahlung auf ein Molekül und lenkt die Elektronenhülle aus. Diese Auslenkung ist (nahezu) proportional zur Polarisierbarkeit des Moleküls. Der auf diese Weise induzierte Dipol schwingt mit der Frequenz der Erregerstrahlung. Ein solcher schwingender Dipol emittiert Strahlung, die man als Rayleigh-Bande detektiert. Gerät das Molekül in eine Normalschwingung, so wird die Frequenz mit der Frequenz dieser Normalschwingung moduliert.

Im quantenmechanischen Ansatz treffen Photonen auf das Molekül und werden an ihm gestreut. Dabei kann ein Energie-Übertrag zwischen beiden Teilchen stattfinden. Das Molekül kann z.B. seinen Schwingungszustand verändern. Geht es vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand über, so verbleibt dem gestreuten Photon nur ein um $hc\tilde{\nu}_m$ verminderter Energiebetrag. Detektiert wird es im Stokes-Bereich. Einige wenige

⁵Frequenzverschiebungen durch den Doppler-Effekt werden als Brillouin-Strahlung bezeichnet und werden in dieser Arbeit, die sich mit Spektroskopie an flüssigen Systemen beschäftigt, nicht betrachtet.

⁶Strahlung an größeren Partikel (nicht staubfrei) wird als Mie-Streuung bezeichnet und spielt hier ebenfalls keine Rolle.

Moleküle sind bereits im angeregten Zustand und fallen während des Streuvorganges in den Grundzustand zurück. Das Photon erhält die Energie dieses Übergangs und wird im Anti-Stokes-Bereich detektiert.

Prinzipiell läßt sich aus der Intensitätsdifferenz der Banden im Stokes- und Anti-Stokes-Bereich die Besetzungswahrscheinlichkeit des ersten angeregten Schwingungsniveaus und damit die Temperatur der Probe bestimmen⁷.

Die Intensität der Banden hängt aber noch von einer Reihe weiterer Faktoren ab. Sie gegeben durch

$$I_{integral}(\tilde{\nu}) = konst \cdot \frac{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^4}{\tilde{\nu} \exp\{\frac{hc\tilde{\nu}}{kT}\}} \cdot S(\tilde{\nu}) \quad (2.17)$$

Sie ist demnach nicht nur temperaturabhängig, es geht außerdem die Wellenlänge des Erregerstrahls ein. $S(\tilde{\nu})$ ist die Raman-Aktivität. Für die intramolekularen Schwingungen gilt allerdings:

$$I_{integral}(\tilde{\nu}) = konst \cdot S(\tilde{\nu}) \quad (2.18)$$

Damit braucht keine Korrektur an den Spektren vorgenommen zu werden[46].

Ein Vergleich mit berechneten Raman-Aktivitäten erfordert die Integration über eine Bande.

⁷Nach privater Mitteilung reicht die Genauigkeit der in den gemeinsamen Einrichtungen des Fachbereichs Chemie gemessenen Ramanspektren jedoch nicht für eine relevante Temperaturbestimmung aus.

3 Meßaufbau

3.1 Infrarot-Messungen

Alle in dieser Arbeit ausgewerteten Infrarotspektren wurden an einem Vektor 22 der Firma Bruker gemessen. Die Einstellungen können der folgenden Tabelle 3.1 entnommen werden.

Anzahl Datenpunkte	3112
erste Frequenz	4000.2 cm ⁻¹
letzte Frequenz	1000.05 cm ⁻¹
Aperture-Einstellung	3 mm
Tiefpassfilter	1; 10 kHz
Scanner-Geschwindigkeit	6; 10 kHz
Signalverstärkung	automatisch
Acquisitionmodus	Einzelserie mit schnellem Rücklauf
Anzahl Scans	100
Apodisationsfunktion	Vierpunkt
Nullenauffüllung	1

Tabelle 3.1: Die Meßparameter des Infrarot-Spektrometers

Die Zellen sind zylindrisch und mit CaF₂-Fenstern ausgestattet. Die Probendicke variierte von 12 μm bis 50 μm. Es wurden stets Differenzspektren zu CCl₄ gemessen, auch für den reinen Alkohol. Tetrachlorkohlenstoff zeigt keine Intensität im betrachteten Spek-

tralbereich. Durch die Ähnlichkeit des Brechungsindexes werden aus Interferenz erzeugte Basislinienschwankungen vermieden. Die Küvetten werden über einen Heizmantel mit einem Glykol/Wasser-Gemisch temperiert und durch ein Widerstandsthermoelement die Temperatur gemessen.

3.2 Raman-Messungen

3.2.1 Das Raman-Spektrometer

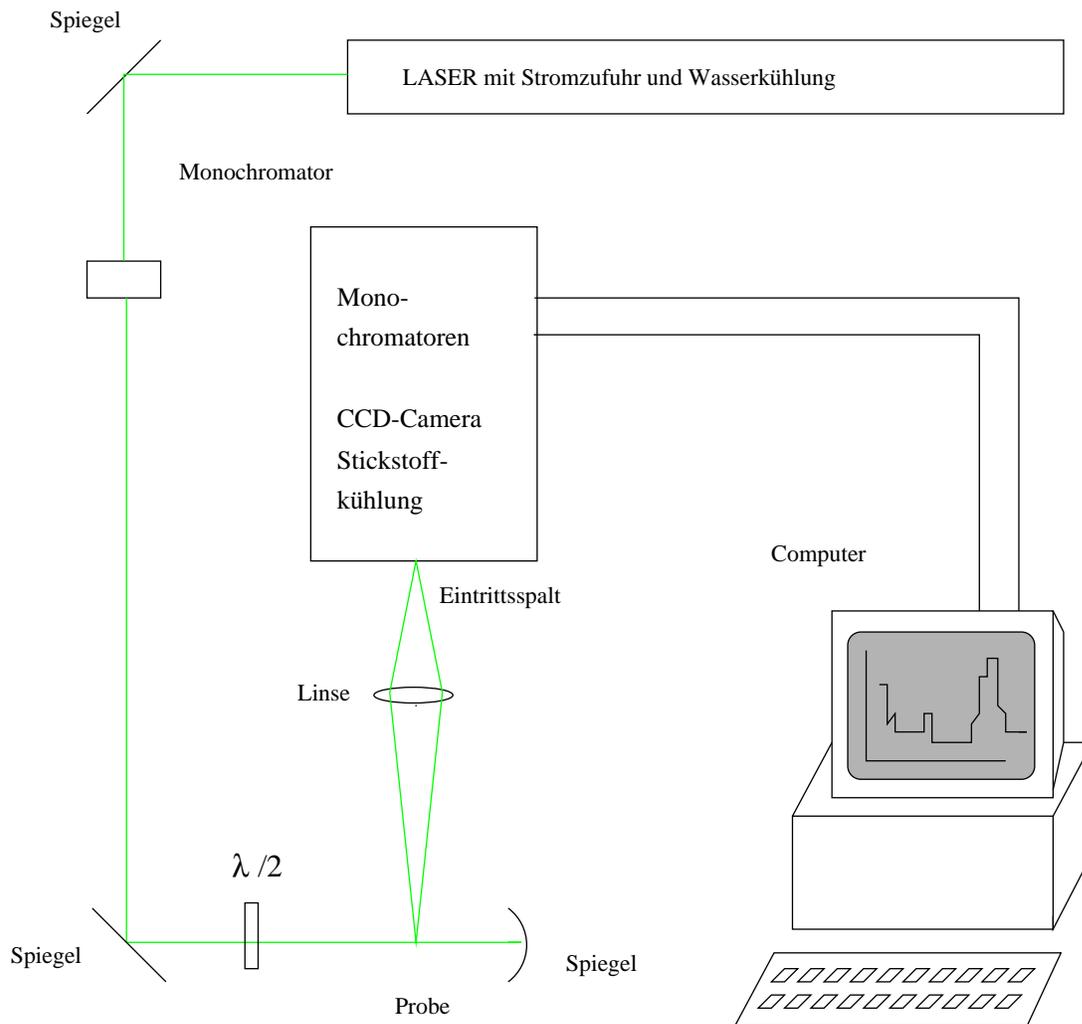


Abbildung 3.1: Schematische Abbildung des Raman-Spektrometers

Das Großgerät Raman-Spektrometer besteht aus den in Fig. 3.2.1 schematisch dargestellten Teilen. Es handelt sich um ein T64000 Spektrometer der Firma JOBIN-YVON. Die Lichtquelle ist ein Argon Laser Stabilite der Firma SPECTRA PHYSICS.

Die Quelle der elektromagnetischen Strahlung ist der Laser. Von ihm wird der Strahl emittiert, dessen natürliche Halbwertsbreite durch einen Monochromator weiter verringert wird. Nach einer Umlenkung trifft der Strahl auf die Probe. Die Probenhalterung ist Gegenstand von Kap. 3.2.2. Ein großer Teil der elektromagnetischen Strahlung durchläuft die Probe ohne Wechselwirkung und wird an einem Hohlspiegel reflektiert. So kann auch der rücklaufende Strahl für das Experiment nutzbar gemacht werden. Der Anteil der Strahlung, die von der Probe im 90° -Winkel emittiert wird, wird zur Detektion verwendet. Er wird in einer Linse auf den Eintrittsspalt fokussiert. Dahinter trifft er auf ein Monochromator-System und schließlich auf die CCD-Kamera des Spektrometers. Die nimmt einen Teilbereich des Spektrums gleichzeitig auf und leitet die Meßdaten an den Computer weiter. Um den interessierenden Bereich eines Spektrums aufzunehmen, wird nun das Monochromator-System „weitergefahren“ und ein neuer Bereich kann mit der CCD-Kamera detektiert werden. Zwischen zwei Bereichen wird ein Überlapp eingestellt, sodaß das Spektrum anschließend zusammengesetzt werden kann. Die Breite dieser Teilbereiche variieren mit der Frequenz bzw. der Wellenzahl. Zu höheren Frequenzen werden sie kleiner.

Um polarisationsabhängig zu messen, wird ein $\lambda/2$ -Plättchen vor die Probe geschaltet. Mit diesem drehbar gelagerten Polarisator wird die Polarisation des Meßstrahls geändert. Dieser Filter wird anhand einer CCl_4 -Probe geeicht.

Die Frequenzskala des Spektrometers kann durch Aufnahme der Hg_2 -Linie der Deckenbeleuchtung (bei ausgeschaltetem Laserstrahl) korrigiert werden.

3.2.2 Die Apparatur

Um temperaturabhängig Raman-Spektren von Flüssigkeiten messen zu können, bedarf es einer Meßzelle mit Halterung. Als Meßzelle dienen hier Glasröhrchen, die nach der Füllung mit der Probensubstanz abgeschmolzen werden können. Auf dieser Art wird

ausgeschlossen, daß die Flüssigkeit nachträglich von Wasser verunreinigt wird. Diese unflexible Stoffisolierung führt dazu, daß nicht bei konstantem Druck gemessen wird. Die Röhrchen halten einen Überdruck von ein bis zwei Bar aus. In diesem Druckintervall ist eine Beeinflussung des Spektrums nicht gegeben. Als Küvettenform wäre ein Quader vorteilhafter, da durch die Auffächerung des detektierten Strahls mit Intensitätsverlusten zu rechnen ist.

Diese Küvetten müssen nun am Raman-Spektrometer justiert und temperiert werden. Dazu wird eine Halterung konstruiert und von Material- und Elektrowerkstatt angefertigt. Die wesentlichen Bestandteile sind ein Kupferzylinder mit Mittelbohrung, in den die Küvette eingelassen wird. Quer dazu wird der Strahlendurchgang und das Austrittsloch für den detektierten Strahl gebohrt. Außerdem eine Einführung für ein Thermoelement. Dieser Zylinder wird von einem Heizdraht und einer Wärmeisolierung umgeben. Das gesamte Gerät wird nun durch einen Aluminium-Mantel umschlossen, der auf eine Deckplatte gebracht wird. Diese Platte fügt sich in die am Spektrometer zu Verfügung stehende, dreidimensional justierbare Standvorrichtung ein und kann mit ihr verschraubt werden. Weiterhin gehört zu diesem Aufbau das Thermoelement und die elektrische Heizung, die in einem externen Gehäuse untergebracht ist. Sie hat die Eigenschaft ca. 10 K über den Einstellwert hinauszuschießen. Ein langsames Erhöhen der Solltemperatur um jeweils 1 K verhindert dieses.

3.2.3 Meßanleitung

Die Spektrometersoftware (SPECTRAMAX) verfügt über eine Zusammensetzungsroutine. Im Fall breiter Banden tauchen unregelmäßig Sprünge auf. Daher wird eine Meßroutine erstellt, die den Bereich von 2500 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} aufnimmt und den Überlapp der Teilspektren erweitert (auf mindestens 50 cm^{-1}). Diese Teilspektren werden mittels eines selbstgeschriebenen Visualisierungsprogrammes von „Spikes“ bereinigt und dann zusammengesetzt. Dazu wird jeweils der Mittelwert des Überlapps berechnet und aufeinander geschoben. Vorher muß noch die Frequenz/Wellenzahl-Achse auf eine gemeinsame Basis geschoben werden. Dies geschieht über lineare Extrapolation.

4 Auswertungsmethodik

4.1 Analyse von Schwingungsspektren

Der präparative Chemiker benützt das Infrarot-Spektrum häufig als spektroskopischen Fingerabdruck, um sein Produkt zu identifizieren und dessen Reinheit qualitativ zu bestimmen. Hierbei wird der Bereich zwischen ca. $\tilde{\nu} = 400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ genutzt. Der anschließende Bereich von $1000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ wird zu Identifizierung charakteristischer Banden, wie z.B. der CO-Streckschwingung herangezogen. Hierbei legt der Experimentator Wert auf schmale Banden, die ihm erlauben, die Frequenz der Schwingung mit der nötigen Genauigkeit anzugeben.

Der Bereich zwischen 3200 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} ist zu einer solchen Betrachtung von wenig Aussagekraft. Meist wird das Maximum einer eventuell vorhandenen NH- oder OH-Schwingung angegeben, eventuell sogar der Schwerpunkt der Bande berechnet.

Doch gibt diese breite Bande Aufschluß über die strukturellen und dynamischen Eigenschaften der Flüssigkeit. Zumindest dann, wenn es gelingt, strukturelle Feinheiten in der Bandenform zu erkennen und zu interpretieren. Drei verschiedene Ansätze sind denkbar:

- Veränderung der Bandenform durch Isotopen - Substitution
- Entfalten der verbreiterten Banden
- Anpassung der Banden an ein Flüssigkeitsmodell

Dabei liefern die ersten beiden Ansätze grundsätzlich nur weitere Kenntnis über die Frequenzlagen der Subbanden. Die Anpassung an ein Flüssigkeitsmodell kann weiter-

hin die Halbwertsbreite der Banden liefern, in der je nach Art des Spektrums die Umorientierungsdynamik[47] (anisotropes Raman-Spektrum[48–51], Infrarot-Spektrum[52]) enthalten ist. Hier besteht eine Verbindung zu den Relaxationszeiten der NMR-Spektroskopie[53, 54].

Außerdem liefert dieses Verfahren auch die integralen Intensitäten der Subbanden und ermöglicht so, zumindestens für einfach strukturierte Flüssigkeiten, den Zugang zu einer quantitativen Analyse der Struktur- bzw. Clusterpopulation.

Eine solche Auswertung ist vergleichbar mit Untersuchungen an Proteinen, bei denen die Auswertung der Amid I-Bande (im Wesentlichen die CO-Streckschwingung der Amidgruppen) quantitative Aussagen über die Sekundärstrukturelemente erlaubt[55–57].

4.1.1 Fourier-Transformations-Selbst-Entfaltung

Die in Kap. 2.3.3 beschriebenen experimentellen und intrinsischen Einflüsse auf ein Schwingungsspektrum führen zu einem gefalteten Bandenprofil. Diese Faltung läßt sich im Prinzip rückgängig machen, wenn man die Apparatur-Funktionen kennt. Diese läßt sich aus Banden extrahieren, wobei die Umorientierungsdynamik bekannt sein muß. Angewandt wird diese Technik aber auch, um zusammengesetzte Banden aufzulösen. In einem solchen Fall wird vorausgesetzt, daß die Halbwertsbreiten der Subbanden einander ähnlich sind. Ragt eine besonders breite Banden durch eine zweite, schmalere hindurch, so entsteht durch dieses Verfahren ein weiteres Maximum, ohne daß dort eine tatsächliche Intensität vorhanden wäre. Dies kann durch synthetische Spektren gezeigt werden.

4.1.2 Daten-Anpassung

Als Bewertungsfunktion dient die Fehlerquadratsumme, definiert nach

$$\chi^2 = \sum_{i=0}^{N-1} (y_i - mdl(\vec{a}, x_i))^2 \quad (4.1)$$

mit

χ^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 der Datenpunkte zur Verfügung, so muß jeder Summand durch diesen Fehler geteilt werden.

Die Fehlerquadratsumme erhält eine weitere „Dimension“, wenn man sie über mehrere Datensätze definiert nach

$$\chi^2 = \sum_{t=0}^{T-1} \sum_{i=0}^{N_t-1} (y_{i,t} - mdl_t(\vec{a}, x_{i,t}))^2 \quad (4.2)$$

mit

$T - 1$	Anzahl der Datensätze
t	Zähler über die Datensätze

Das Modell $mdl_t(\vec{a}, x_i)$ besteht aus einer Summe von Banden, die entweder **Lorentzkurven** mit

$$y_l = \frac{y_0}{1 + ((x - x_0)/h_l)^2} \quad (4.3)$$

oder **Gaussfunktionen** mit

$$y_g = y_0 \cdot \exp \left\{ - \left(\frac{x - x_0}{h_g} \right)^2 \right\} \quad (4.4)$$

sind. Hierbei ist

x_0	Frequenz im Maximum
y_0	Intensität im Maximum
h_l	Halbwertsbreite der Lorentzfunktion
h_g	Halbwertsbreite der Gaussfunktion

Eine realistische Bande ist eine Faltung aus Lorentz- und Gausskurve, das **Voigt-Profil**

$$y_v = y_l \circ y_g \quad (4.5)$$

Ein analytischer Ausdruck ist für diese Art einer Bande nicht möglich. Doch hat das **Voigt-Profil** vier Parameter, Intensität und Frequenz im Maximum, sowie Gauss- und Lorentzbreite. Werden nun im Folgenden die Ableitungen des **Voigt-Profiles** nach seinen vier Parametern benötigt, so müssen sie numerisch berechnet werden. Dieses ist jedoch nicht schwer, wenn man bedenkt, daß Faltungen im Computer stets diskrete Summen sind. Hier lassen sich unter Anwendung der Summenableitungsregel unter allerdings erheblichem Rechenaufwand diese Ableitungen bestimmen.

In Abbildung 4.1.2 sind diese Bandenprofile dargestellt. Man erkennt die weit ausladenden Flügel der Lorentzbande, den sehr schnellen Abfall des Gaussprofils und die Zwischenstellung der Voigt-Funktion.

Schon 1977 wurde ein anderer Kompromiß vorgeschlagen: das **inverse Polynom**[58] nach

$$y_i = \frac{y_0}{1 + b(x - x_0)^2 + d(x - x_0)^4} \quad (4.6)$$

bzw.

$$y_i = \frac{y_0}{1 + b(x - x_0)^2 + c(x - x_0)^3 + d(x - x_0)^4} \quad (4.7)$$

für nicht symmetrische Banden. Begründet werden diese Profile mit der Reihenentwicklung des Gaussprofils

$$y_i = \frac{y_0}{1 + b(x - x_0)^2 + \frac{b(x-x_0)^4}{2} + \frac{b(x-x_0)^6}{6} + \frac{b(x-x_0)^8}{24} + \dots} \quad (4.8)$$

Das Lorentz-Profil entspricht dann dem Abbruch nach dem zweiten Glied, das Gaussprofil der unendlichen Reihe.

In der vorliegenden Arbeit werden alle Spektren als zusammengesetzt aus symmetrischen Banden betrachtet und die Asymmetrien der Komposition angerechnet.

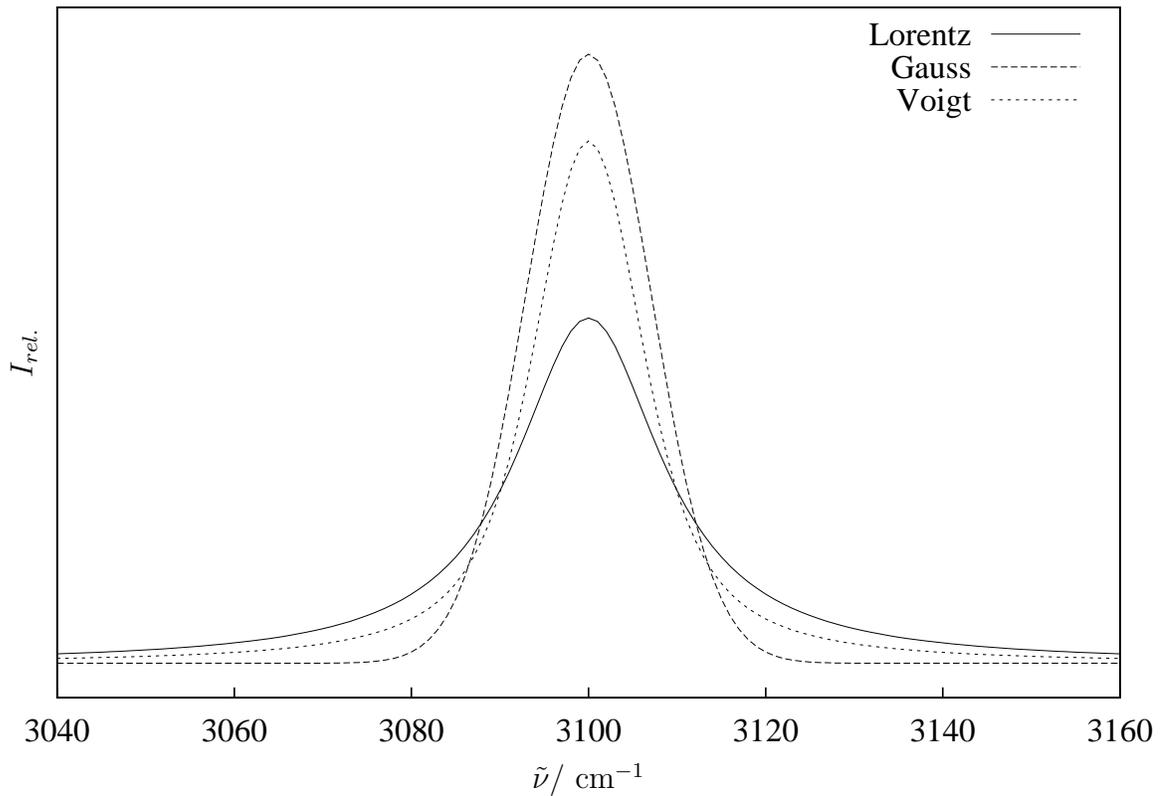


Abbildung 4.1: Prinzipielle Bandenprofile. Die Flächen unter den Banden sind gleich. Die Lorentzkurve und die Gausskurve haben einen Breitenparameter von 10 cm^{-1} , das Voigt-Profil eine Lorentzbreite und eine Gaussbreite von 5 cm^{-1} .

4.1.2.1 Gradientenverfahren

Das hier vorgestellte Verfahren geht auf Marquardt [59] (Jahr: 1963) zurück und ist verwandt mit einem früheren Vorschlag von Levenberg (Jahr: 1944). Die Grundidee ist ein kontinuierlicher Wechsel zwischen der Methode der inversen Hesse-Matrix (inverse Hessian¹) und der Methode des steilsten Abstiegs (steepest descent).

Es besteht ein grundlegender Unterschied zu der Problemstellung der Geometrieoptimierung von molekularen Systemen. Denn dort ist es unmöglich die Gradientenmatrix direkt anzugeben, sie muß iterativ bestimmt werden.

¹Hessian: second derivative matrix

Die grundlegende Gleichung der Methode der inversen Hesse-Matrix lautet:

$$\chi^2(\vec{a}) \approx \gamma - \vec{d} \cdot \vec{a} + \frac{1}{2} \vec{a} \cdot \underline{H} \cdot \vec{a} \quad (4.9)$$

wobei γ aus einer Taylorreihenentwicklung von χ^2 resultiert und \underline{H} die Hesse-Matrix ist.

Für die Methode des kleinsten Abstiegs kann nur die mathematische Formulierung eines Iterationsschrittes angegeben werden:

$$a_{i+1} = a_i - \text{konst} \cdot \nabla \chi^2(a_i) \quad (4.10)$$

wobei die Konstante einen kleinen Wert hat, damit der Gradient für den Iterationsschritt als konstant angenommen werden kann. i ist der Zähler über die Iterationsschritte.

Zur Vereinfachung der komplexen Gleichungen, werden nun Variablen eingeführt. Die erste Ableitung ergibt sich nach:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} = -2 \sum_{i=0}^{N-1} \left[(y_i - mdl(\vec{a}, x_i)) \cdot \frac{\partial mdl(\vec{a}, x_i)}{\partial a_k} \right] \quad (4.11)$$

Wird nun nach einem weiteren Parameter abgeleitet, so erhält man:

$$\frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l} = 2 \sum_{i=0}^{N-1} \left[\frac{\partial mdl(\vec{a}, x_i)}{\partial a_k} \frac{\partial mdl(\vec{a}, x_i)}{\partial a_l} - \left(y_i - mdl(\vec{a}, x_i) \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l} \right) \right] \quad (4.12)$$

Mit den Definitionen

$$\beta_k \equiv -\frac{1}{2} \frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} \quad (4.13)$$

und

$$\alpha_{kl} \equiv \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial a_k \partial a_l} \quad (4.14)$$

ergibt sich

$$\sum_{l=0}^{M-1} \alpha_{kl} \delta a_l = \beta_k \quad (4.15)$$

bzw.

$$\delta a_l = \text{konst} \cdot \beta_l \quad (4.16)$$

für die Methode des steilsten Abstiegs.

In diesen Behandlungen wird der Term der gekreuzten Ableitungen in Gleichung 4.12 ignoriert, denn er wird zum einen wesentlich kleiner sein als die erste Ableitung, zum anderen hat er einen Vorfaktor von $(y_i - mdl(\vec{a}, x_i))$, der ein beliebiges Vorzeichen hat und für ein erfolgreiches Modell unkorreliert ist. In der Summe heben sich diese Terme also heraus. Damit ist

$$\alpha_{kl} = \sum_{i=0}^{N-1} \left[\frac{\partial mdl(\vec{a}, x_i)}{\partial a_k} \cdot \frac{\partial mdl(\vec{a}, x_i)}{\partial a_l} \right] \quad (4.17)$$

Marquardt stellte sich nun die Frage, von welcher Größenordnung die Konstante in Gleichung 4.16 ist. Eine Einheitenbetrachtung führte ihn auf $\frac{1}{a_{jj}}$, die Diagonalelemente der Hesse-Matrix. Hier setzte er für die Proportionalitätskonstante $\frac{1}{\lambda a_{jj}}$ an. Es ergibt sich:

$$\delta \alpha_l = \frac{1}{\lambda a_{jj}} \beta_l \quad (4.18)$$

Wir definieren eine neue Matrix $\underline{\alpha}^*$ nach:

$$\alpha_{jj}^* \equiv a_{jj}(1 + \lambda) \quad (4.19)$$

$$\alpha_{lk}^* \equiv a_{lk} \quad \text{für } (l \neq k) \quad (4.20)$$

Beide Grundgleichungen der Methoden (4.16 und 4.15) können nun als

$$\sum_{l=0}^{M-1} \alpha_{lk}^* \delta \alpha_l = \beta_k \quad (4.21)$$

geschrieben werden. Für ein großes λ geht diese Gleichung in Gleichung 4.18 über. Ist λ nahe 0 erhält man Gleichung 4.15.

Der Algorithmus nach Levenberg-Marquardt läßt sich wie in 4.2 gezeigt darstellen.

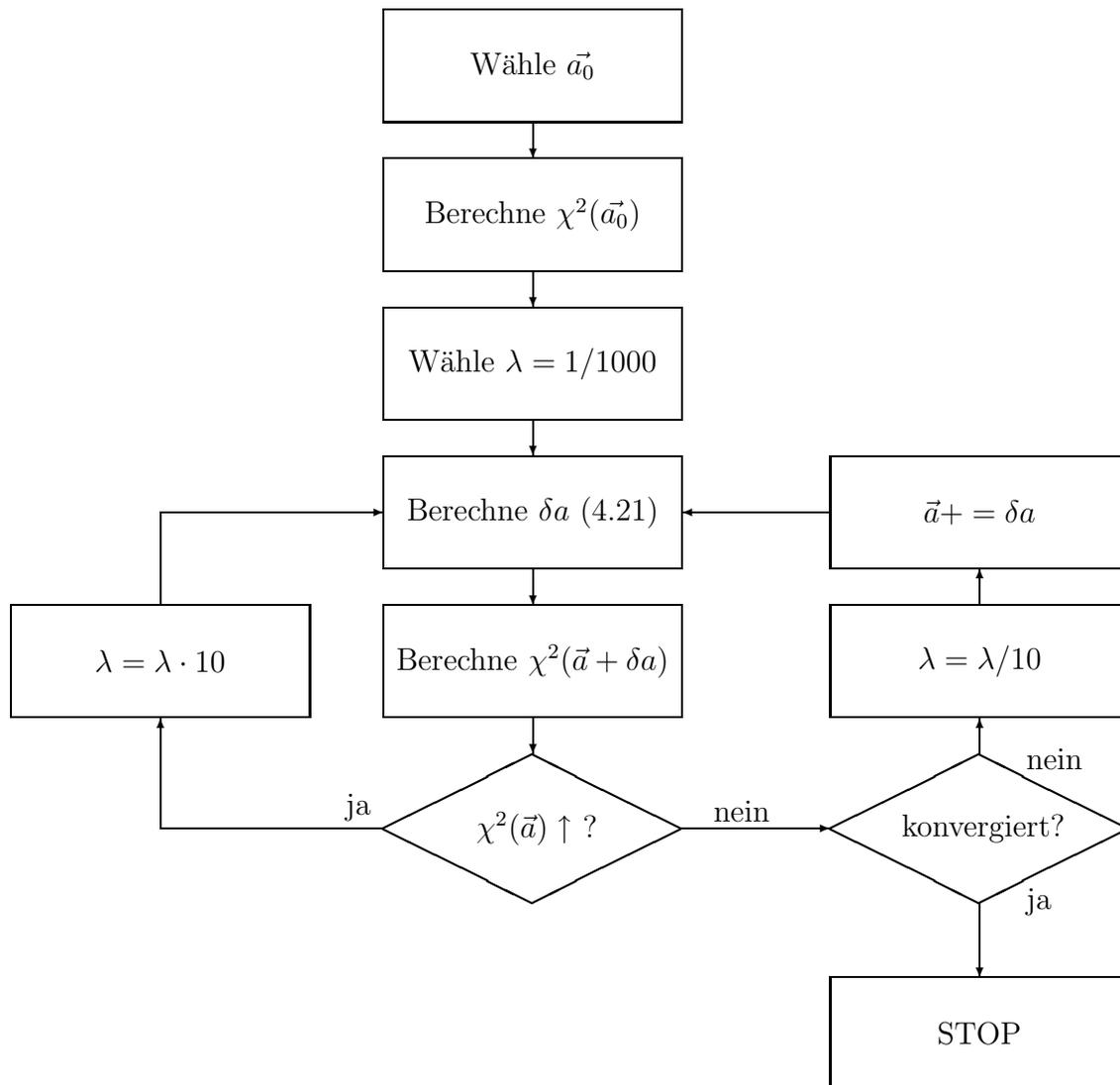


Abbildung 4.2: Flußdiagramm des Algorithmus nach Levenberg-Marquardt [60].

In Gleichung 4.17 liegt eine Doppelschleife. Die Summierung läuft über das gesamte Modell. Innerhalb des Modells wird über die einzelnen Subbanden summiert. Für eine einzelne Bande sind alle Ableitungen nach den Parametern anderer Subbanden gleich null.

Für die Implementierung dieses Verfahrens sind demnach die Ableitungen der verschiedenen Bandenformen nach ihren Parametern zu bestimmen.

Für die Lorentzkurve treten folgende Ableitung auf:

$$\frac{\partial y_l}{\partial y_0} = \frac{1}{1 + ((x - x_0)/h_l)^2} \quad (4.22)$$

$$\frac{\partial y_l}{\partial x_0} = -\frac{2y_0(x - x_0)}{h_l^2} \cdot \frac{1}{\left(1 + ((x - x_0)/h_l)^2\right)^2} \quad (4.23)$$

$$\frac{\partial y_l}{\partial h_l} = \frac{2y_0(x - x_0)^2}{h_l^3} \cdot \frac{1}{\left(1 + ((x - x_0)/h_l)^2\right)^2} \quad (4.24)$$

Diese Ableitungen lassen sich durch gezielte Berechnung von Zwischenergebnissen sehr vereinfachen.

Im Falle eines Gauss-Profiles ergeben sich die Ableitungen nach:

$$\frac{\partial y_g}{\partial y_0} = \exp \left\{ -\left(\frac{x - x_0}{h_g}\right)^2 \right\} \quad (4.25)$$

$$\frac{\partial y_g}{\partial x_0} = -2\frac{(x - x_0)}{h_g^2} \cdot \exp \left\{ -\left(\frac{x - x_0}{h_g}\right)^2 \right\} \quad (4.26)$$

$$\frac{\partial y_g}{\partial h_g} = 2\frac{(x - x_0)^2}{h_g^3} \cdot \exp \left\{ -\left(\frac{x - x_0}{h_g}\right)^2 \right\} \quad (4.27)$$

Ein Voigt-Profil ergibt sich aus der Faltung einer Lorentzkurve mit einer normierten (Fläche von 1) Gaussfunktion, die bei $x_0 = 0$ liegt. Die Faltung wird als Summe approximiert. Im Programm beginnt diese Summe, wo die Gaussfunktion auf den 10^{10} Teil ihrer Ausgangshöhe abgefallen ist. Das Inkrement beträgt 0.05 cm^{-1} . Die Ableitungen ergeben sich nach der Summenregel.

4.1.2.2 Nicht-Gradientenverfahren

Eine grundsätzlich andere Methode, sich dem Minimum der Fehlerquadratsumme zu nähern, ist zufallsgesteuert. Berechtigung erfahren solche Nicht-Gradienten-Methoden auf zweierlei Weise: Zum einen ist die Modellbildung flexibler, eine größere Vielfalt an Vorbedingungen kann einfach implementiert werden. Zum anderen ist nicht gesagt, daß das globale Minimum der Fehlerquadratsumme die „besten“ Parameter liefert. Die Bewertungsfunktion wird bei genügender Flexibilität des Modells eine Reihe von Parametersätzen liefern, die jeweils zu lokalen Minima gehören. Doch sind diese Minima eventuell nicht weniger signifikant als das globale Minimum. D.h. der Unterschied der jeweils zugehörigen Fehlerquadratsumme verschwindet im Rauschen des Spektrums.

Die in diesem Abschnitt besprochene Methode basiert auf [61] und wurde in dem Programm ALMA(siehe 8.1) implementiert.

Zunächst wird ein Start-Vektor der Parameter gewählt. Jeder Parameter erhält eine Verteilungsfunktion. Die Breite dieser Verteilung wird ausreichend gewählt. Jetzt werden aus diesem Parametersatz eine große Anzahl (z.B. $N = 400$) von Parametersätzen zufällig erzeugt, so daß die einzelnen Parameter ihrer jeweiligen Verteilung genügen. Aus dieser großen Anzahl von Parametersätzen werden die besten (z.B. $l = 10$) herausgesucht. Aus diesen werden wiederum N Parametersätze zufällig generiert. Werden nur schlechtere Parametersätze gefunden, so wird dieser Satz verworfen². Nun werden die Verteilungsfunktionen der einzelnen Parameter verändert. Ist ein besserer Parametersatz gefunden worden, so wird die Verteilung verbreitert. Wurde ein schlechterer Satz gefunden, so wird die Verteilung geschmälert. Die Konvergenz ist erreicht, wenn die Breite aller Verteilungsfunktionen des besten Parametersatzes einen vorgegebenen Schwellwert unterschreiten.

²Im Gegensatz zu [61], wo auch ein solcher Versuch im Verfahren verbleibt.

4.2 Temperaturabhängige Größen aus der Quantenmechanik

Die *ab initio*-Rechnungen ergeben Eigenschaften von Molekülen und Clustern im isolierten Zustand. Häufig wird hier von Gasphasenrechnungen bei einer Temperatur von $T = 0$ K gesprochen. Hat man jedoch außerdem die Population verschiedener Cluster zur Verfügung, so lassen sich mittlere Größen bestimmen. Da die Population temperaturabhängig oder auch druckabhängig ist, werden auch diese Zielgrößen temperatur- bzw. druckabhängig.

Dieses Verfahren wird hier am Beispiel der chemischen Verschiebung δ gezeigt. Im Gegensatz zum Monomer besitzen größere Cluster mehr als ein Hydroxylproton. Es sei n_i die Anzahl dieser Protonen und $\delta_{i,j}$ die berechneten chemischen Verschiebungen. Weiterhin ist N die Anzahl der Cluster. Die mittlere chemische Verschiebung ergibt sich dann nach:

$$\delta_{ges}(T, p) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} x_i(T, p) \cdot \delta_{i,j} \quad (4.28)$$

Im Falle von mittleren Frequenzen sind die Verhältnisse komplizierter. Aus dem experimentellen Daten muß der Flächenschwerpunkt gewonnen werden. In die Berechnung der mittleren Frequenzen aus der Quantenmechanik gehen dann auch die berechneten Intensitäten ($I_{i,j}$) ein.

$$\tilde{\nu}_{ges}(T, p) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{n_i} x_i(T, p) \cdot I_{i,j} \cdot \tilde{\nu}_{i,j} \quad (4.29)$$

Damit ist die Güte der berechneten mittleren Schwingungsfrequenzen nicht nur abhängig von der recht etablierten Güte der berechneten Frequenzen, sondern auch von den berechneten Intensitäten. Auf der experimentellen Seite ist der Absolutwert des Flächenschwerpunktes durch alle Basislinienkorrekturen gefährdet.

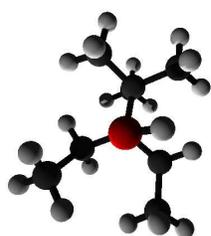
5 Das System DMEP

Das erste der beiden Hauptsysteme dieser Arbeit ist 2,2-Dimethyl-3-ethyl-3-pentanol. Es wird **DMEP** abgekürzt. Es handelt sich um einen tertiären Alkohol, der sterisch an der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen gehindert ist. Man kann **DMEP** als Carbinol auffassen, dessen Reste zwei Ethyl- und eine t-Butylgruppe sind. Insbesondere die letztgenannte ist für die sterische Hinderung verantwortlich. In Tabelle 5.1 sind einige physikalische Daten des **DMEP** zusammengestellt. Es handelt sich um einen sehr geruchsintensiven, farblosen Alkohol.

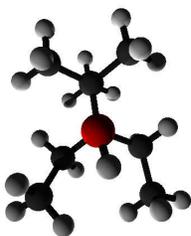
Schmelzpunkt	−19 °C
Siedepunkt	174 °C
Flammpunkt	−54 °C
Dichte (20 °C)	0.852 g/cm ³
n_D^{20}	1.4420
M	144.26 g/mol

Tabelle 5.1: Einige physikalische Daten des **DMEP**

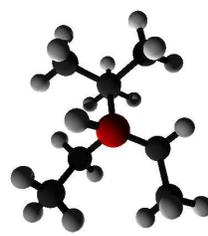
5.1 Cluster des DMEP



(a) dmep1a



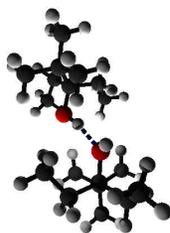
(b) dmep1b



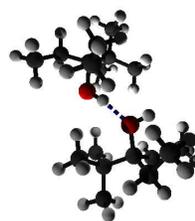
(c) dmep1c



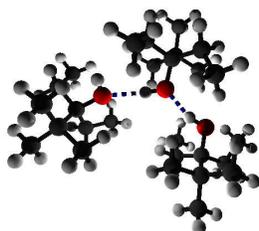
(d) dmep2a



(e) dmep2b



(f) dmep2c



(g) dmep3a

Abbildung 5.1: Ball-and-Stick-Modell der **DMEP**-Cluster.

5.1.1 Energien

Für das **DMEP** werden eine Reihe von Clustern erhalten bzw. berechnet. In den Tabellen 5.2 bis 5.8 sind die energetischen Verhältnisse für diese Cluster zusammengestellt. Bei allen Strukturen handelt es sich um Energie-Minima (alle Frequenzen sind real). Angegeben ist dort die Rechenmethode und der Basissatz, die Anzahl der Wasserstoffbrücken-

Methode	Spezies	$N_{O \dots H}$	E_{RHF} Hartree	$\Delta_{O \dots HE}$ kJ/mol	$BSSE$ kJ/mol	$\Delta_{O \dots HE}^{CP}$ kJ/mol
	dmep1a	0	-424.9594789	0	-	0
	dmep1b	0	-424.9592492	0.6	-	0.6
RHF	dmep1c	0	-424.9593292	0.39	-	0.39
3-21G	dmep2a	1	-849.9381785	-50.5	43.4	-7.11
	dmep2b	1	-849.9352944	-42.9	38.6	-4.32
	dmep2c	1	-849.938066	-50.2	48.3	-1.84
	dmep3a	2	-1274.909267	-81	72.9	-8.04

Tabelle 5.2: RHF/3-21G-Energien der **DMEP**-Cluster.

bindungen, die Gesamtenergie, die unkorrigierte Wasserstoffbrückenbindungsenergie, der Basissatzsuperpositionsfehler (**BSSE**) und die korrigierte Wasserstoffbrückenbindungsenergie. Für die Monomere ist bei den Bindungsenergien die Differenz zum energetisch günstigsten Monomer angegeben.

Aus den angegebenen Zahlenwerten lassen sich eine ganze Reihe von Tendenzen ableiten.

- Der Energiegewinn pro Wasserstoffbrücke des Trimers ist bei allen Basissätzen und Methoden stets geringer als in den betrachteten Dimeren. Dieses läßt bereits vermuten, das wenig oder keine Trimere in der Flüssigkeit vorhanden sein werden. Schließlich wirkt sich auch entropisch der Bindungsschluss negativ aus.
- Innerhalb einer Methode und eines Basissatzes unterscheiden sich die Monomere nur wenig voneinander. Mit Änderung der Rechenbedingungen wird sogar mal der eine, mal der andere Cluster bevorzugt.
- Die unkorrigierten Bindungsenergien der „kleinen“ Basissätze sind mit ca. -50 kJ/mol unrealistisch groß. Sie konvergieren mit Erweiterung der Basisfunktionen und scheinen unabhängig von der Methode zu sein.

Methode	Spezies	$N_{O\dots H}$	E_{RHF}	$\Delta_{O\dots HE}$	$BSSE$	$\Delta_{O\dots HE}^{CP}$
			Hartree	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
	dmepl1a	0	-425.0694546	0	-	0
	dmepl1b	0	-425.0692174	0.62	-	0.62
RHF	dmepl1c	0	-425.0692651	0.5	-	0.5
3-21G**	dmepl2a	1	-850.1571948	-48	43.1	-4.93
	dmepl2b	1	-850.1545408	-41	40.6	-0.45
	dmepl2c	1	-850.1570816	-47.7	47.6	-0.14
	dmepl3a	2	-1275.236684	-74.3	67.8	-6.53

Tabelle 5.3: RHF/3-21G**-Energien der **DMEP**-Cluster.

- Der **BSSE** nimmt mit größer werdendem Basissatz ab. Liegt er zunächst noch bei 75% (RHF/3-21G) der Bindungsenergie, so sinkt er bis auf 25% (RHF/6-311++G**) ab. Das Zufügen von Polarisationsfunktionen auf den Wasserstoffatomen hat keinen Einfluß auf seine Größe. Dahingegen scheint die Diffusfunktion auf den schweren Kernen den **BSSE** noch einmal um die Hälfte zu senken. Auch die dritte Funktion im Valenz-Bereich senkt den **BSSE** nur geringfügig. Damit ist - zunächst wegen des geringen **BSSE** - der Basissatz 6-31+G* eine geeignete Wahl.
- Die korrigierten Bindungsenergien liegen zwischen -5 und -10 kJ/mol in den Dimeren. Das Trimer liegt auch hier ungünstiger. Bis zum Basissatz 6-31+G* steigt der Betrag der Bindungsenergie und fällt dann leicht. Die B3LYP-Methode führt zu leicht besseren Energiewerten. Die Benachteiligung des Trimers bleibt allerdings erhalten.

Methode	Spezies	$N_{O \dots H}$	E_{RHF} Hartree	$\Delta_{O \dots HE}$ kJ/mol	$BSSE$ kJ/mol	$\Delta_{O \dots HE}^{CP}$ kJ/mol
	dmep1a	0	-427.3030975	0.94	-	0.94
	dmep1b	0	-427.3032364	0.57	-	0.57
RHF	dmep1c	0	-427.3034553	0	-	0
6-31G*	dmep2a	1	-854.6133119	-16.8	9.14	-7.67
	dmep2b	1	-854.6136933	-17.8	9.22	-8.58
	dmep2c	1	-854.6139189	-18.4	11	-7.44
	dmep3a	2	-1281.921088	-28.1	15.9	-12.3

Tabelle 5.4: RHF/6-31G*-Energien der **DMEP**-Cluster.

Methode	Spezies	$N_{O \dots H}$	E_{RHF} Hartree	$\Delta_{O \dots HE}$ kJ/mol	$BSSE$ kJ/mol	$\Delta_{O \dots HE}^{CP}$ kJ/mol
	dmep1a	0	-427.3092418	0.7	-	0.7
	dmep1b	0	-427.3095098	0	-	0
RHF	dmep1c	0	-427.3094988	0.03	-	0.03
6-31+G*	dmep2a	1	-854.6238761	-12.8	4.47	-8.28
	dmep2b	1	-854.624237	-13.7	3.88	-9.82
	dmep2c	1	-854.6239595	-13	4.26	-8.71
	dmep3a	0	-1281.936903	-22	8.23	-13.8

Tabelle 5.5: RHF/6-31+G*-Energien der **DMEP**-Cluster.

Methode	Spezies	$N_{O\dots H}$	E_{RHF}	$\Delta_{O\dots HE}$	$BSSE$	$\Delta_{O\dots HE}^{CP}$
			Hartree	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
	dmep1a	0	-427.4215108	0.61	-	0.61
RHF	dmep1b	0	-427.4217422	0	-	0
6-311++G**	dmep1c	0	-427.4216863	0.15	-	0.15
	dmep2a	1	-854.8479039	-11.6	3.03	-8.58
	dmep2b	1	-854.8480281	-11.9	2.77	-9.15
	dmep2c	1	-854.8480346	-11.9	3.27	-8.68

Tabelle 5.6: 6-311++G**-Energien der **DMEP**-Cluster.

Methode	Spezies	$N_{O\dots H}$	E_{RHF}	$\Delta_{O\dots HE}$	$BSSE$	$\Delta_{O\dots HE}^{CP}$
			Hartree	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
	dmep1a	0	-430.222152	0.62	-	0.62
	dmep1b	0	-430.2223535	0.09	-	0.09
B3LYP	dmep1c	0	-430.2223868	0	-	0
6-31G*	dmep2a	1	-860.4550124	-26.9	17.2	-9.63
	dmep2b	1	-860.4552427	-27.5	18.1	-9.42
	dmep2c	1	-860.4562031	-30	21.2	-8.82
	dmep3a	2	-1290.684966	-46.8	32.5	-14.3

Tabelle 5.7: B3LYP/6-31G*-Energien der **DMEP**-Cluster.

Methode	Spezies	$N_{O \cdots H}$	E_{RHF} Hartree	$\Delta_{O \cdots HE}$ kJ/mol	$BSSE$ kJ/mol	$\Delta_{O \cdots HE}^{CP}$ kJ/mol
	dmep1a	0	-430.2366775	1.07	-	1.07
B3LYP	dmep1b	0	-430.2370868	0	-	0
6-31+G*	dmep1c	0	-430.2367668	0.84	-	0.84
	dmep2a	1	-860.479267	-13.4	4.52	-8.85
	dmep2b	1	-860.4792783	-13.4	3.38	-10
	dmep2c	1	-860.4693998	12.5	5.78	18.3

Tabelle 5.8: B3LYP/6-31+G*-Energien der **DMEP**-Cluster.

5.1.2 Geometrische Eigenschaften

Außerhalb der funktionalen Gruppe variieren die geometrischen Parameter nur wenig. Die CH-Bindungslänge liegt für die RHF-Methode bei 108-109 pm und bei 109-110 pm für B3LYP. Das gilt sowohl für die CH₂- wie auch für die CH₃-Gruppen. Der CCH-Bindungswinkel liegt nahe am Tetraederwinkel. Etwas größere Aufweitungen (bis 7°) finden sich für die CCC-Bindungswinkel. Die CO-Bindungslänge beträgt bei RHF/3-21G bei 145 pm und sinkt mit steigendem Basissatz auf 142 pm. Die DFT-Methode liefert 144 pm. Wie häufig liefert der kleine Basissatz 3-21G eine Geometrie, die sich kaum von höheren Methoden unterscheidet. Der COH-Bindungswinkel ist bei allen RHF-Rechnungen fast exakt der Tetraederwinkel. Die DFT-Theorie liefert um 1° kleinere Werte für die Monomere. In den „größeren“ Strukturen ist häufig einer der Winkel des Donatormoleküls gleich geblieben und der COH-Bindungswinkel etwas aufgeweitet. Dies ist unabhängig von Methode und Basissatz. Die OH-Bindungslänge beträgt in den Monomeren 96 pm für die low-level-Rechnungen. Er sinkt auf 94.5 pm mit steigendem Basissatz und weitet sich auf 97 pm mit Verwendung der B3LYP-Methode auf. In den Dimeren zeigt sich, daß die OH-Bindung der Donatormoleküle stets ein wenig (0.3 pm) länger ist, als die des Akzeptormoleküls. Dieser Trend setzt sich im Trimer fort, am Akzeptorende der gewinkelten Kette findet sich die kleinste OH-Bindungslänge, am Donatorende die längste.

Neben dem intramolekularen OH-Abstand ist die wichtigste geometrische Größe der intermolekulare OO-Abstand. Dieser läßt sich auch aus den experimentellen Paarverteilungsfunktionen bestimmen, wie sie aus Röntgenstreuung erhalten werden. Ist eine starke Wasserstoffbrücke vorhanden, so sinkt der OO-Abstand. In Tabelle 5.1.2 sind diese Abstände für alle polymolekularen Cluster zusammengestellt. Die Basissatzabhängigkeit verläuft äquivalent zu den bisher besprochenen Größen. Mit größer werdendem Basissatz wird der Abstand aufgeweitet, die Cluster werden instabiler. Bei der DFT-Methode werden die Wasserstoffbrücken wieder stärker. Im Trimer liegen die OO-Abstände stets über dem Dimer-OO-Abstand.

RHF	3-21G	dmep2a	2.7709
		dmep2b	2.7040
		dmep2c	2.7682
		dmep3a	2.80315 3.0135
RHF	3-21G**	dmep2a	2.8155
		dmep2b	2.7517
		dmep2c	2.7902
		dmep3a	2.82975 3.0327
RHF	6-31G*	dmep2a	3.0404
		dmep2b	2.8663
		dmep2c	3.0553
		dmep3a	3.17852 3.2523
RHF	6-31+G*	dmep2a	3.0749
		dmep2b	2.9025
		dmep2c	3.105
RHF	6-311++G**	dmep2a	3.1230
		dmep2b	2.9451
		dmep2c	3.1455
B3LYP	6-31G*	dmep2a	2.8986
		dmep2b	2.7683
		dmep2c	2.8982
		dmep3a	2.92544 3.0518
B3LYP	6-31+G*	dmep2b	2.846
		dmep2c	2.6792

Tabelle 5.9: Die O-O-Abstände der **DMEP**- Cluster

5.1.3 Schwingungsspektroskopie

Für alle berechneten **DMEP**-Cluster wird eine Normalkoordinatenanalyse in harmonischer Näherung durchgeführt. Dieser Typ der Berechnung ist der limitierende Faktor für die Größe der Cluster und der Rechenmethode bzw. des Basissatzes. So benötigt das Trimer auf B3LYP/6-31G* immerhin über 54 Tage auf einem Athlon Prozessor, der mit 800 MHz getaktet wird. Auch sind diese Rechnungen höchst speicherintensiv. Dies gilt für den Hauptspeicher als auch für den temporär benötigten Festplattenplatz. In den Tabellen 8.5 bis 8.11 (Seite 126) sind die erhaltenen Schwingungsfrequenzen der *OH*-Gruppe zusammengefaßt.

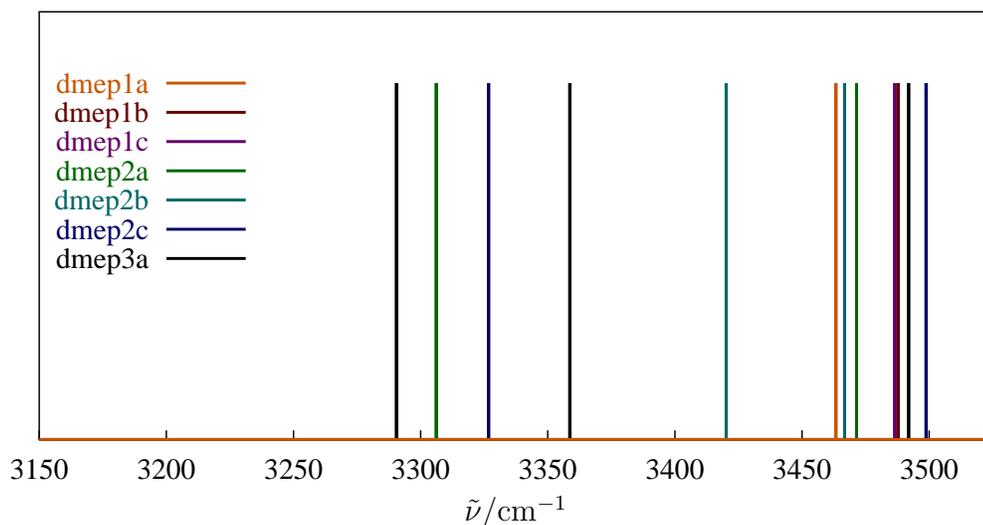


Abbildung 5.2: Das *OH*-Schwingungsspektrum der **DMEP**-Cluster auf RHF/3-21G-Niveau. Die Banden werden als Impulse gleicher Höhe dargestellt.

Die Abbildung 5.2 zeigt das quantenmechanisch berechnete Schwingungsspektrum der 3-21G-Cluster. Da die Intensität der Banden von Konzentration wie von der molaren Intensität (für Raman- und Infrarot-Spektren unterschiedlich) abhängt, sind alle Banden bezüglich ihrer Höhe vereinheitlicht gezeigt. Gleiches gilt für Bandenform und Breite, über die die Quantenmechanik auf diesem Niveau keine Aussagen macht.

Die *OH*-Schwingung der Monomere liegt zwischen 3450 bis 3500 cm^{-1} , wobei das energetisch günstigste Monomer bei kleineren Wellenzahlen liegt. Die beiden anderen Rotamere liegen sehr nah beieinander. Zwischen diesen Banden liegen Schwingungen

der Akzeptorgruppen der Dimere. Die Donatorgruppen der höheren Cluster liegen bei 3330 cm^{-1} . Aus diesem Bereich fällt allerdings eine Bande eines Dimers heraus. Sie liegt zwischen dem „freien“ und den Donatorgruppen. „Frei“ kennzeichnet also den Bereich aller Gruppen, die nicht als Donator fungieren (Akzeptor- und Monomer-*OH*). Diese Benennung wird im Folgenden beibehalten.

Alle diese Aussagen werden später für die Ermittlung von sinnvollen Startwerten zur Anpassung der experimentellen Spektren benötigt. Als nächstes wird die Frage geklärt, in wie weit diese „Bandenkonfiguration“ abhängig von dem gewählten Basissatz und der Methoden ist. Die Abbildungen 5.3 und 5.4 zeigen die entsprechenden theoretischen Spektren.

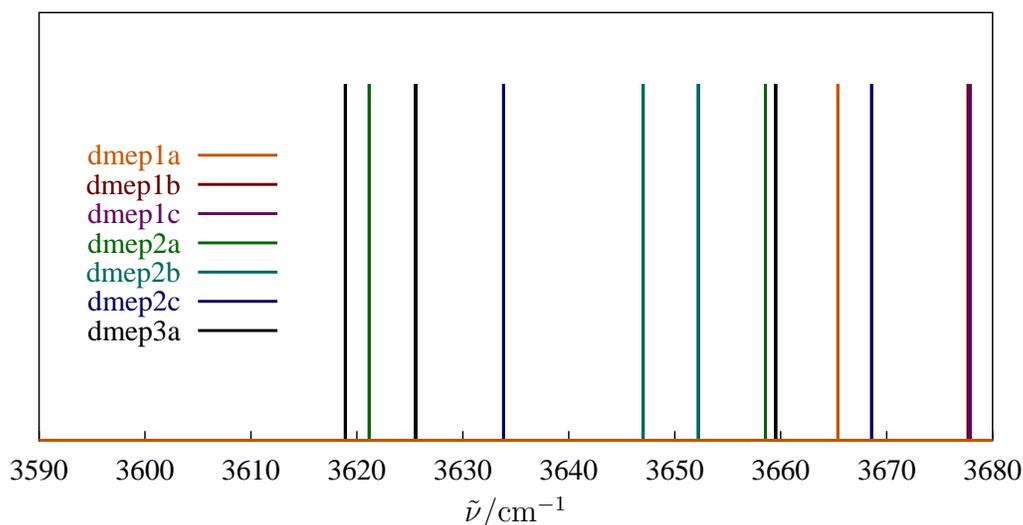


Abbildung 5.3: Das *OH*-Schwingungsspektrum der **DMEP**-Cluster auf RHF/6-31+G*-Niveau. Die Banden werden als Impulse gleicher Höhe dargestellt.

Bei dieser Untersuchung fällt als erstes die unterschiedliche Frequenzlage der *OH*-Schwingungen auf. Die Erhöhung des Basissatzes führt zu einer Verschiebung zu höheren Wellenzahlen. Die B3LYP-Methode macht dieses ca. zur Hälfte wieder rückgängig. Allen Theorien ist gemeinsam, daß Monomerintensität zwischen Akzeptorintensität eingebettet ist. Die Frage, welche Strukturen Signale am hochfrequenten Ende des Spektrums liefern, kann hier nicht eindeutig geklärt werden. RHF/3-21G spricht für eine Akzeptorbande. RHF/6-31+G* behauptet, dort seien Monomere zu finden. B3LYP/6-31G*

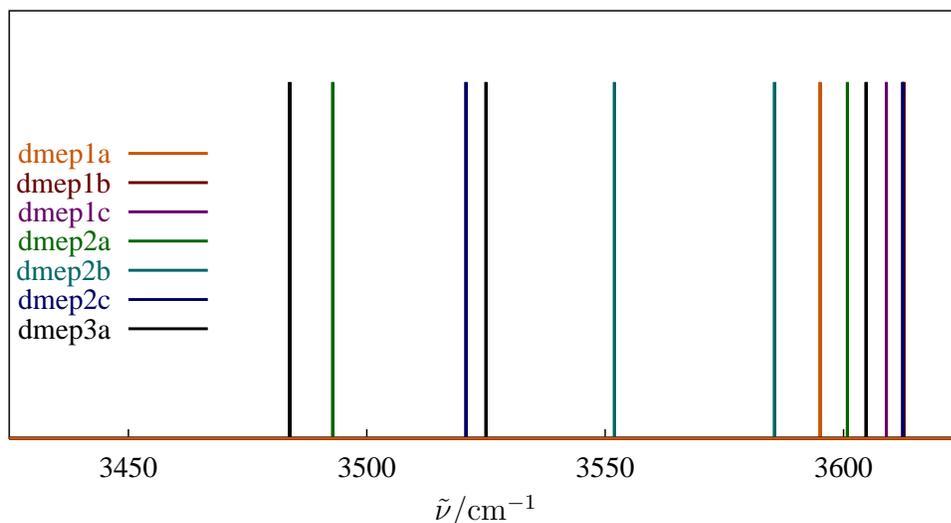


Abbildung 5.4: Das OH -Schwingungsspektrum der **DMEP**-Cluster auf B3LYP/6-31G*-Niveau. Die Banden werden als Impulse gleicher Höhe dargestellt.

schließlich behauptet, diese Intensität könne auf beiden Strukturen zurückgeführt werden.

Die relative Lage der Schwingungsbanden ist demnach abhängig von dem Recheniveau. Zudem wird die Normalkoordinatenanalyse in harmonischer Näherung durchgeführt. Um zumindestens deren Gültigkeit abschätzen zu können, werden für verschiedene Schwingungsmoden eine Reihe von Single-Point-Rechnungen entlang der jeweiligen Normalkoordinate ausgeführt. In den Abbildungen 5.5 bis 5.7 sind die erhaltenen potentiellen Energien gezeigt. Man erkennt den nahezu parabelförmigen der unteren Schwingungsmoden. Aber auch die 174. und damit letzte Mode zeigt in der Nähe des Energieminimums einen harmonischen Verlauf. Nur wird in diesem Fall die Normalkoordinate extrem überzogen angegeben.

Desweiteren haben die niederfrequenten Moden einen sehr viel größeren Einfluß auf die vibratorische Zustandssumme. Da diese also recht gut der harmonischen Näherung entsprechen, kann man für die Anwendung des QCE-Modells mit diesen Ergebnissen zufrieden sein¹.

¹Natürlich geht die harmonische Näherung bereits in die Berechnung der Normalkoordinate ein, was diese Betrachtungen in Frage stellt.

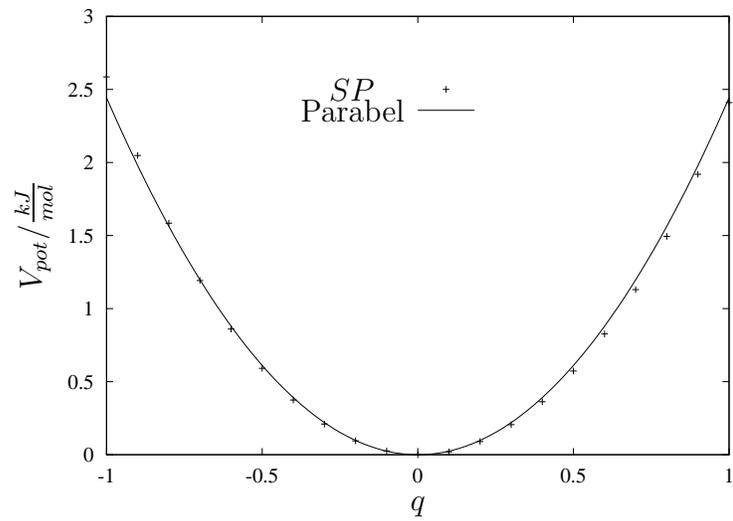


Abbildung 5.5: Single-Point-Rechnungen entlang der 1. Schwingungsmode ($\tilde{\nu} = 21.4 \text{ cm}^{-1}$) des RHF/3-21G-Clusters dmep2a.

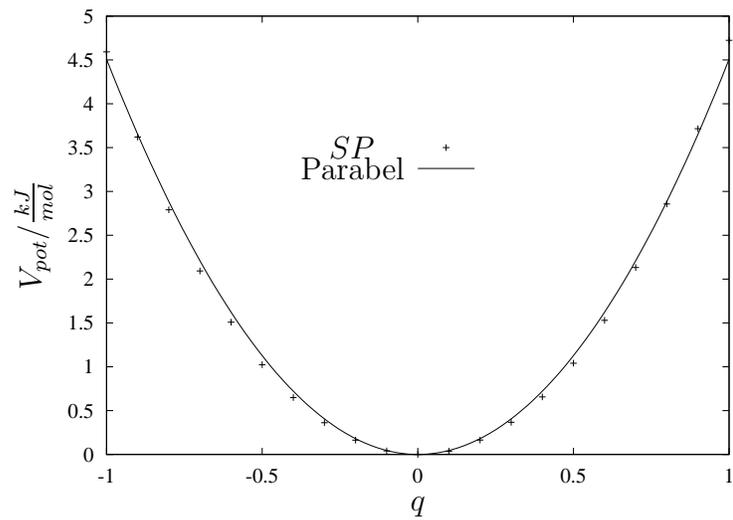


Abbildung 5.6: Single-Point-Rechnungen entlang der 4. Schwingungsmode ($\tilde{\nu} = 49.0 \text{ cm}^{-1}$) des RHF/3-21G-Clusters dmep2a.

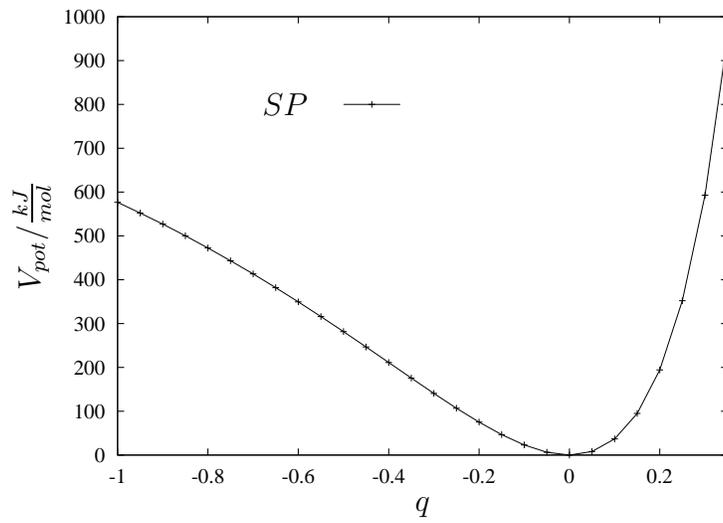


Abbildung 5.7: Single-Point-Rechnungen entlang der 174. Schwingungsmode ($\tilde{\nu} = 3900.5 \text{ cm}^{-1}$) des RHF/3-21G-Clusters dmep2a.

5.1.4 NMR-Spektroskopie

Typ		RHF					B3LYP	
		3-21G	3-21G**	6-31G*	6-31+G*	6-311 ++G**	6-31G*	6-31+G*
1a	frei	0.27585	0.37515	0.12915	-0.03805	-0.02145	-0.28005	0.63585
1b	frei	1.15115	1.32305	0.95425	0.84805	0.87545	0.70485	1.64875
1c	frei	0.84965	1.02505	0.51535	0.35935	0.32545	0.17545	1.00945
2a	akz	0.45995	0.48835	0.20935	-0.00845	0.08905	0.01035	0.63595
2a	don	4.32975	4.49185	2.21815	2.00535	1.96005	2.66715	3.29055
2b	akz	0.87145	0.67955	0.68635	0.47885	0.08905	0.51605	1.23485
2b	don	3.46055	3.90575	1.80125	1.57185	1.96005	2.07045	2.69765
2c	akz	1.34445	1.62735	1.05865	0.81765	0.92925	1.09225	2.61215
2c	don	4.62115	4.99885	2.37585	2.10745	2.12825	2.87295	6.56215
3a	akz	0.31395	0.57775	0.23815	0.13325	-	0.23815	-
3a	mitt	3.30475	3.26265	1.57875	1.11165	-	1.92085	-
3a	don	4.45965	4.61625	1.98965	1.72795	-	2.77095	-

Tabelle 5.10: 1H chemische Verschiebungen des Hydroxylprotons der **DMEP**-Cluster in ppm. Bezug ist das berechnete TMS. Die Werte werden nach Kapitel 8.4 verschoben.

Als weitere spektroskopische Sonde kann die 1H chemische Verschiebung der *OH*-Gruppe verwendet werden. In Tabelle 5.10 sind die Werte der einzelnen Cluster genannt.

Die freien *OH*-Gruppen zeigen eine chemische Verschiebung zwischen ca. 0 und 1.5 ppm. Wird nun eine Wasserstoffbrücke geschlossen, so ändert sich für die Akzeptorgruppe nur wenig oder gar nichts. Das Signal des Protons der Donatorgruppe wird tieffeldverschoben. Die Größenordnung dieser Verschiebung liegt bei 2 bis 4.5 ppm, abhängig von Methode und Basissatz. Das Trimer des **DMEP** bildet eine Kette, daher sind hier drei verschiedene Hydroxylprotonen zu beobachten. Das endständige Proton (Akzeptorende)

zeigt keine nennenswerte Änderung gegenüber einem freien *OH*. Das mittelständige ist tieffeldverschoben, verglichen mit der Verschiebung im Dimer jedoch weniger stark. Eine solche Verschiebung wird aber am Donatorende erreicht.

Vergleicht man quantitativ die chemischen Verschiebungen für die verschiedenen Basissätze so gilt mit wenigen Ausnahmen für die RHF-Methode: je größer die Basis, desto kleiner die chemische Verschiebung. Dies gilt für alle Protonen. Ein großer Sprung wird beim Übergang von den kleinen Basissätzen (3-21G, 3-21G**) zu den größeren erreicht. Anschließend scheint nahezu Konvergenz erreicht zu sein. Für die B3LYP-Methode setzt sich diese Tendenz nicht fort. Vielmehr zeigen alle Protonen auf 6-31+G*-Niveau größere chemische Verschiebungen als ohne Diffusfunktion.

5.2 Anwendung des QCE-Modells auf DMEP

Wendet man das QCE-Modell auf **DMEP** an, so erhält man für die RHF-Methode und die kleinen Basissätze eine Zusammensetzung der Flüssigkeit wie sie exemplarisch in den Abbildungen 5.8 und 5.9 dargestellt ist. Werden die Cluster-Energien nicht um den **BSSE** korrigiert, so dominiert das energetisch günstigste Dimer die Population bei Temperaturen um 270 K. Dieses wird dann mit steigender Temperatur durch Monomere ersetzt. Mit der Korrektur sind auch bei Raumtemperatur die Monomere dominant. Die Population ändert sich dann nur wenig im gesamten Flüssigkeitsbereich.

Geht man zu den höheren Basissätzen über, so werden selbst ohne Korrektur ausschließlich reine Monomer-Populationen erhalten. Auch zeigen sich kaum Unterschiede zwischen den Basissätzen. Diejenigen Populationen, die mittels der DFT-Methode erhalten werden, sind in den Abbildungen 5.10 und 5.11 gezeigt. Hier ergibt sich für den 6-31G*-Basissatz eine Monomer/Dimer-Zusammensetzung im Flüssigkeitsbereich, das Hinzufügen der Diffus-Funktion promoviert die Monomere.

Zusammengefaßt ergibt sich: Das reine **DMEP** besteht aus Monomeren und Dimeren. Das Trimer hat bei keiner Methoden eine nennenswerte Wahrscheinlichkeit. Die Dimere treten bei allen Populationen auf, jedoch nicht notwendigerweise im Rahmen des norma-

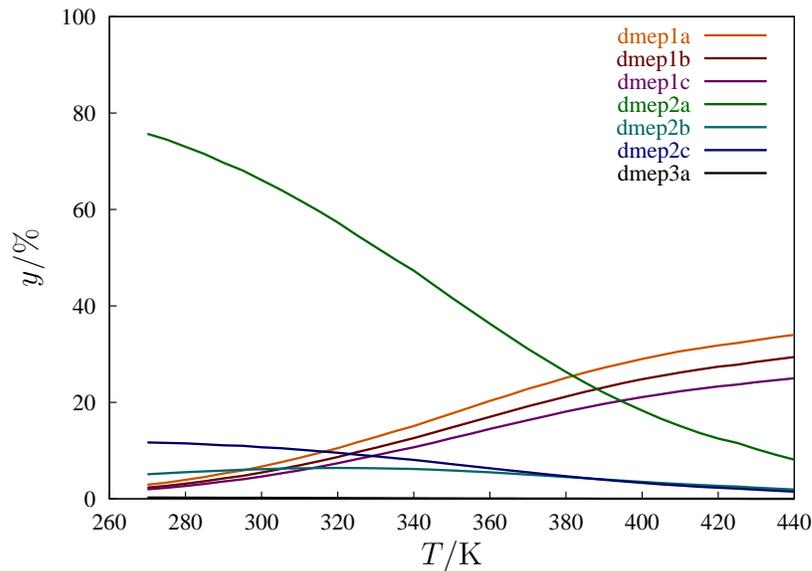


Abbildung 5.8: Temperaturabhängigkeit der **DMEP**-Population nach RHF/3-21G ohne Counterpoise-Korrektur in Massenprozent. Die QCE-Parameter sind: $a = 1.5195 \cdot 10^{-6}$ und $b = 1.445$.

len Flüssigkeitsbereiches. Der a-Parameter liegt um die $1.5 \cdot 10^{-6}$. Die Cluster-Cluster-Wechselwirkung ist damit nicht zu vernachlässigen. Im Vergleich zu der Anwendung der QCE-Modells auf Wasser[31] liegt der a-Parameter recht hoch.

Der b-Parameter liegt bei 1.5. D.h. die Moleküle sind in der realen Flüssigkeit weiter voneinander entfernt als die empirischen Van-der-Waals-Radien vermuten lassen. Eine solche Größenordnung findet man allerdings auch für Wasser.

Die Counterpoise-Korrektur führt zu reinen Monomer-Populationen, die im offensichtlichen Gegensatz zu experimentellen Befunden stehen (vgl. Kap. 5.3ff).

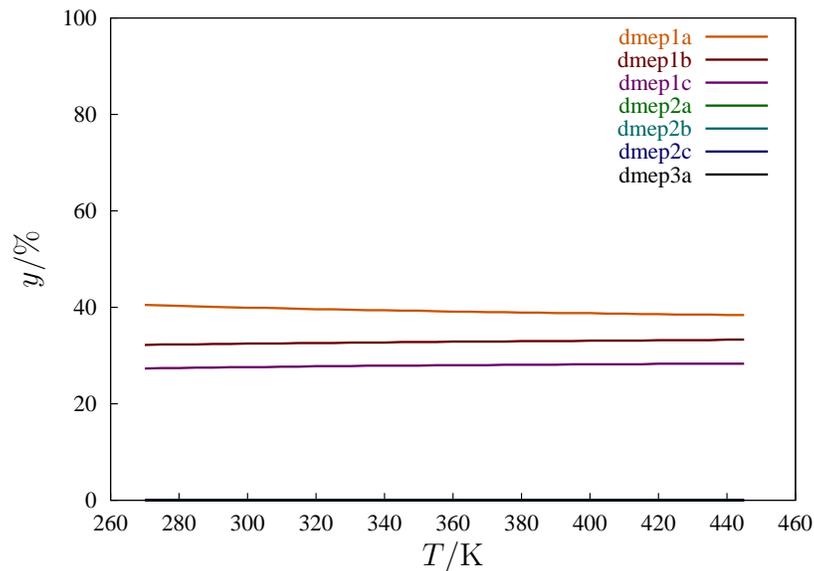


Abbildung 5.9: Temperaturabhängigkeit der **DMEP**-Population nach RHF/3-21G mit Counterpoise-Korrektur in Massenprozent. Die QCE-Parameter sind: $a = 1.5854 \cdot 10^{-6}$ und $b = 1.515$.

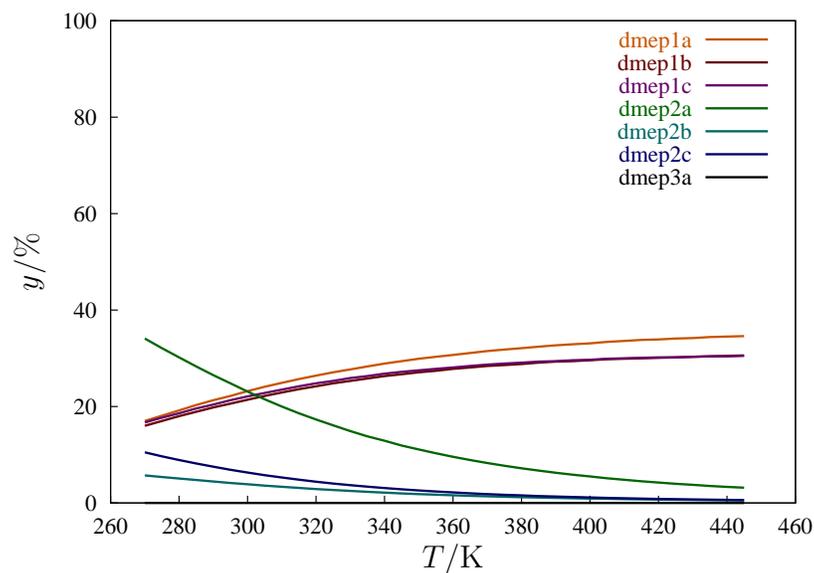


Abbildung 5.10: Temperaturabhängigkeit der **DMEP**-Population nach B3LYP/6-31G* ohne Counterpoise-Korrektur in Massenprozent. Die QCE-Parameter sind: $a = 1.53645 \cdot 10^{-6}$ und $b = 1.448$.

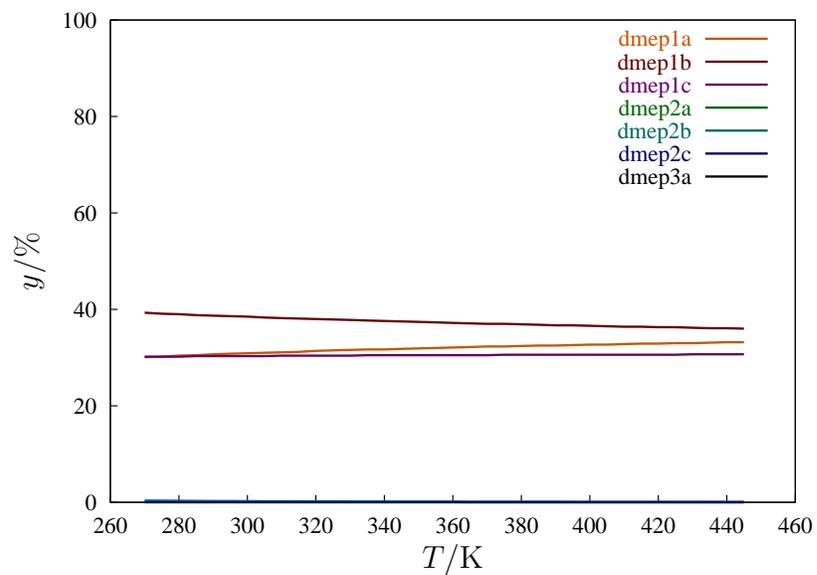


Abbildung 5.11: Temperaturabhängigkeit der **DMEP**-Population nach B3LYP/6-31+G* ohne Counterpoise-Korrektur in Massenprozent. Die QCE-Parameter sind: $a = 1.58041 \cdot 10^{-6}$ und $b = 1.4926$.

5.3 Infrarot-Spektroskopie an reinem DMEP

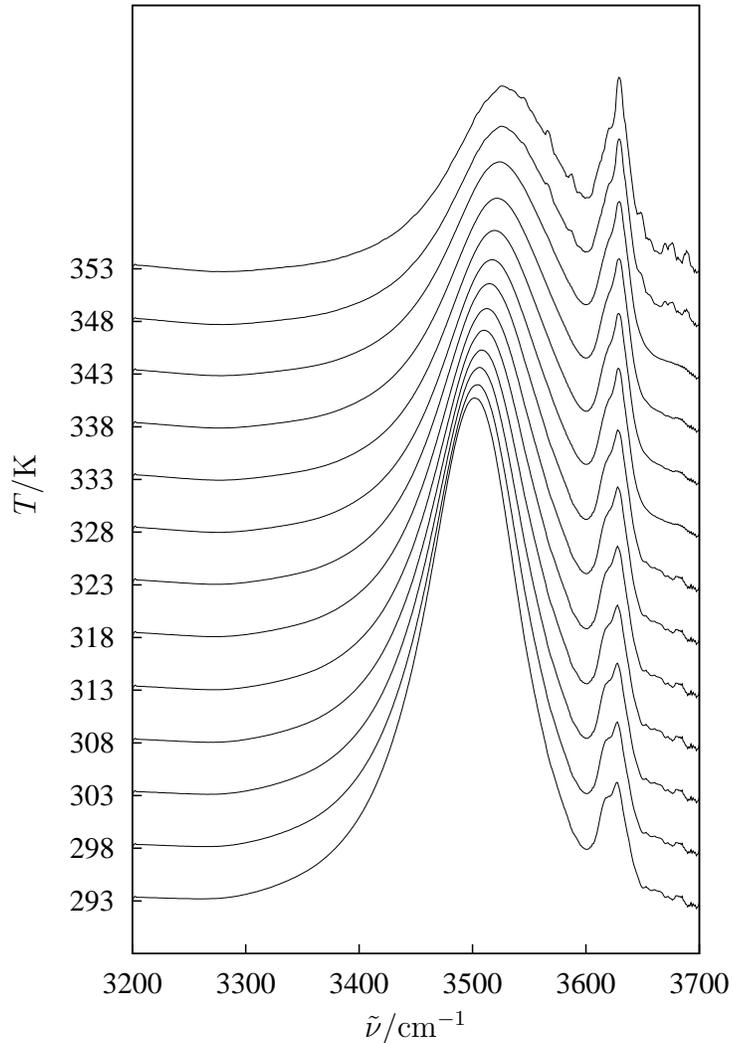


Abbildung 5.12: Stackplot der experimentellen **DMEP**-Infrarot-Spektren mit kombinierter Temperatur/Intensitäts-Ordinate.

In Abbildung 5.12 ist das experimentelle Infrarotspektrum des **DMEP** im Bereich der *OH*-Streckschwingung gezeigt. Die einzelnen, bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Spektren sind grundlinienversetzt aufgetragen. Dies führt zu einer kombinierten Intensitäts-Temperatur-Ordinate. Eine nicht versetzte Auftragung findet sich zusätzlich in Abbildung 8.1 (Seite 135).

Qualitativ erkennt man eine Abnahme der breiten Bande bei 3500 cm^{-1} und eine Zunahme der höherfrequenten Seitenbande bei 3630 cm^{-1} . Erste wird sich als Donator-schwingung der Dimere, letztere als Überlagerung der Monomer (also freien) OH -Gruppe mit der Akzeptorgruppe der Dimere erweisen. Ein etwas genauerer Blick läßt erkennen, daß sich die Donatorbande leicht zu höheren Wellenzahlen verschiebt. Außerdem ist die hochfrequente Bande strukturiert. Auf ihrer roten Seite ist bei tiefen Temperaturen eine eindeutig ausgeprägte Schulter zu erkennen, die sich mit steigender Temperatur immer mehr verliert.

Eine Anpassung dieser Infrarot-Spektren erweist sich als schwierig, doch nicht unmöglich. Es werden im Folgenden drei Schemata vorgestellt.

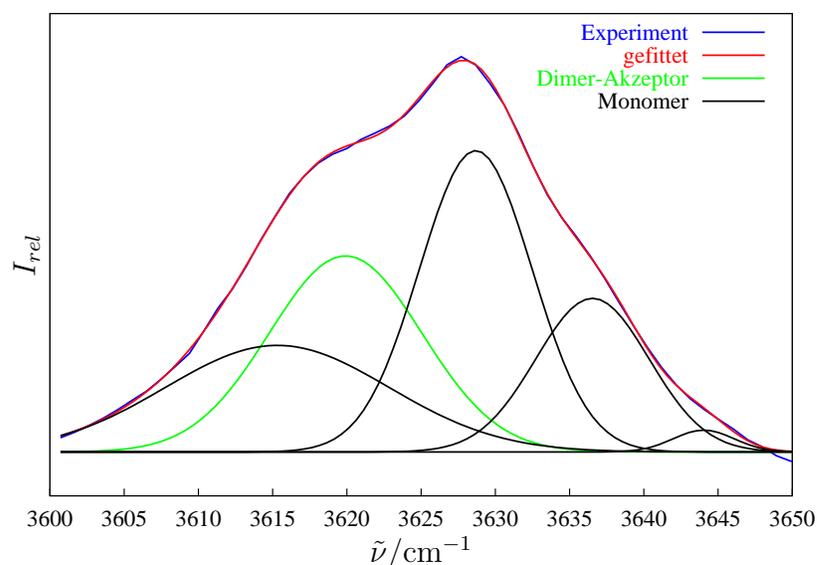


Abbildung 5.13: Anpassung nach Schema A des experimentellen Infrarot-Spektrums (hochfrequente Schulter) des reinen **DMEP** bei $T = 293\text{ K}$.

Als erstes dienen ausschließlich Gaussprofile als Subbandenform. Die Donatorbande wird durch zwei dieser Funktionen charakterisiert. Deren Frequenz darf mit der Temperatur variieren, was einen Bruch des Modells darstellt. Nach diesem Fit, bei dem die viel weniger intensive hochfrequente Bande keine Rolle spielt, wird in einem zweiten Schritt die „freie“ Bande durch fünf kleine Banden repräsentiert. Diese Banden haben

festen Frequenzen über den gesamten Temperaturbereich. Diese Weise der Anpassung erhält die Bezeichnung Schema A.

In Abbildung 5.13 wird die Zerlegung dieser Bande dargestellt. Die Repräsentation des experimentellen Spektrums ist überzeugend, die Intensität der Akzeptorgruppe liegt zwischen den Rotameren des Monomers.

Die Donatorbande nimmt mit steigender Temperatur stetig ab und verschiebt sich leicht zu höheren Wellenzahlen. Der Intensitätsverlauf der Monomere und der Dimer-Akzeptorgruppe ist in Abbildung 5.14 gezeigt. Mit steigender Temperatur nehmen drei der Banden kontinuierlich zu, daher resultiert die Zuordnung als Rotamere des Monomers.

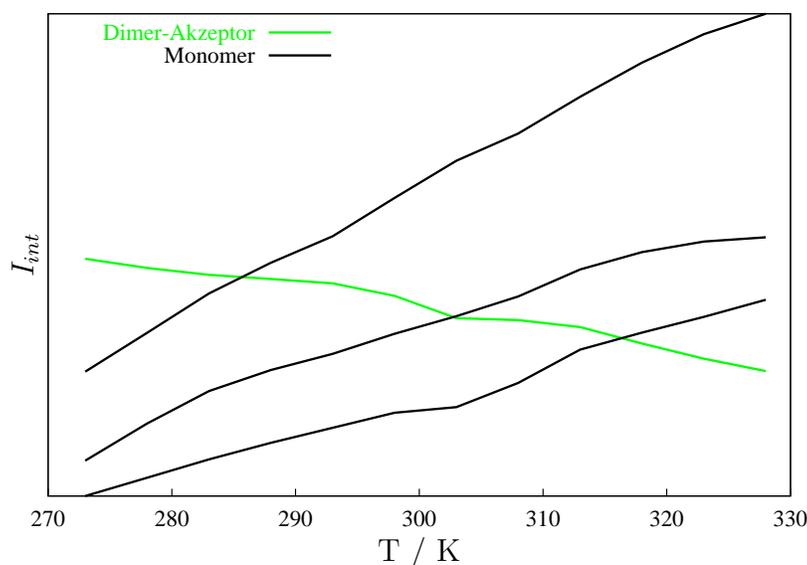


Abbildung 5.14: Temperaturverlauf der integralen Intensitäten der Banden nach Schema A. Die kleine hochfrequente Bande ist weggelassen, sie nimmt minimal mit steigender Temperatur ab.

Ein Test für die „Richtigkeit“ dieser Anpassung und ihrer Zuordnung ist eine Auftragung der gesamten Monomerintensität gegen die Dimer-Donatorintensität wie sie in Abbildung 5.15 dargestellt wird. Die aus dieser Auftragung resultierende Population wird im Folgenden im Vergleich zu den anderen Anpassungsschemata dargestellt.

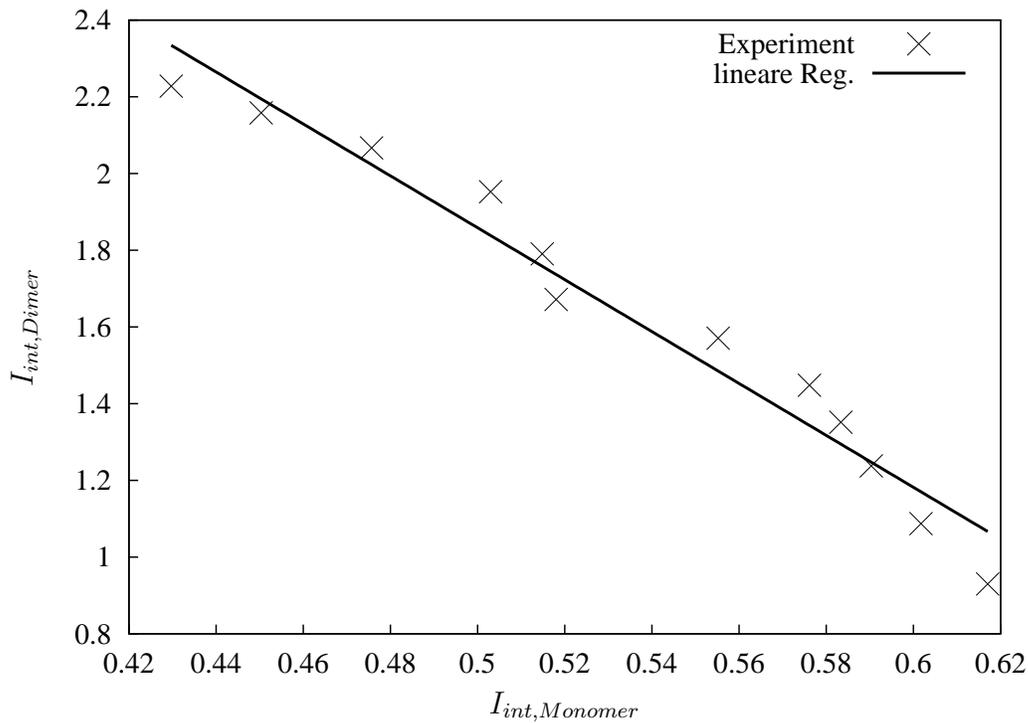


Abbildung 5.15: Dimer-Donator-Intensität vs. Monomerintensität ergibt in befriedigender Näherung einen linearen Verlauf (Schema A).

Das nun erläuterte Schema B zeigt ein typisches Anpassungsproblem: das „Umklappen“ einzelner Subbanden. Hier dienen ausschließlich Voigt-Funktionen als Bandenprofile. Es werden sechs Banden angenommen. Die Anpassung erfolgt zunächst für die kleinste Temperatur, 293 K, wie in Abbildung 5.16 gezeigt.

Die Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum ist, abgesehen von den Randbereichen, hervorragend. Die Subbanden zeigen einen deutlich sichtbaren Lorentzcharakter. Nun werden die Frequenzen festgestellt und die weiteren Temperaturen angepaßt. Bei $T = 328$ K kommt es zu obengenanntem Umklappen der Subbande Nr. 1. Die Fehlerquadratsumme bleibt trotz eingeschränkter Flexibilität (festgestellte Frequenzen) sehr niedrig. Wie gut das theoretische Spektrum das experimentelle repräsentiert, kann Abbildung 5.17 entnommen werden, die die Anpassung für die höchste gemessene Temperatur ($T = 353$ K) zeigt.

Schema B muß wegen Nichtinterpretierbarkeit verworfen werden.

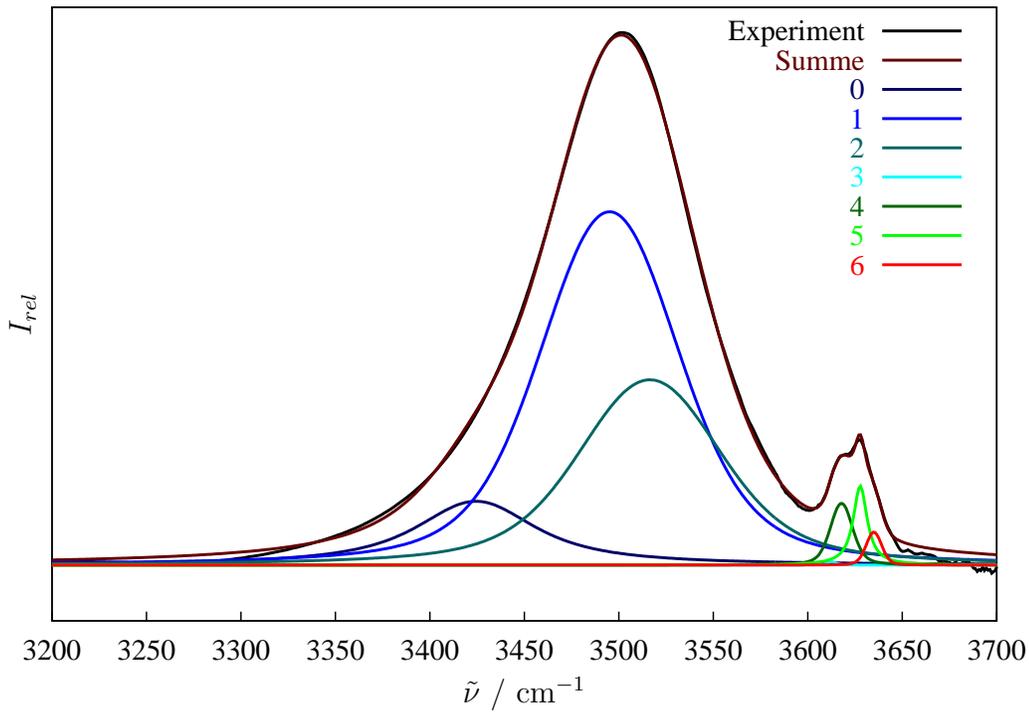


Abbildung 5.16: Anpassung nach Schema B bei 293 K.

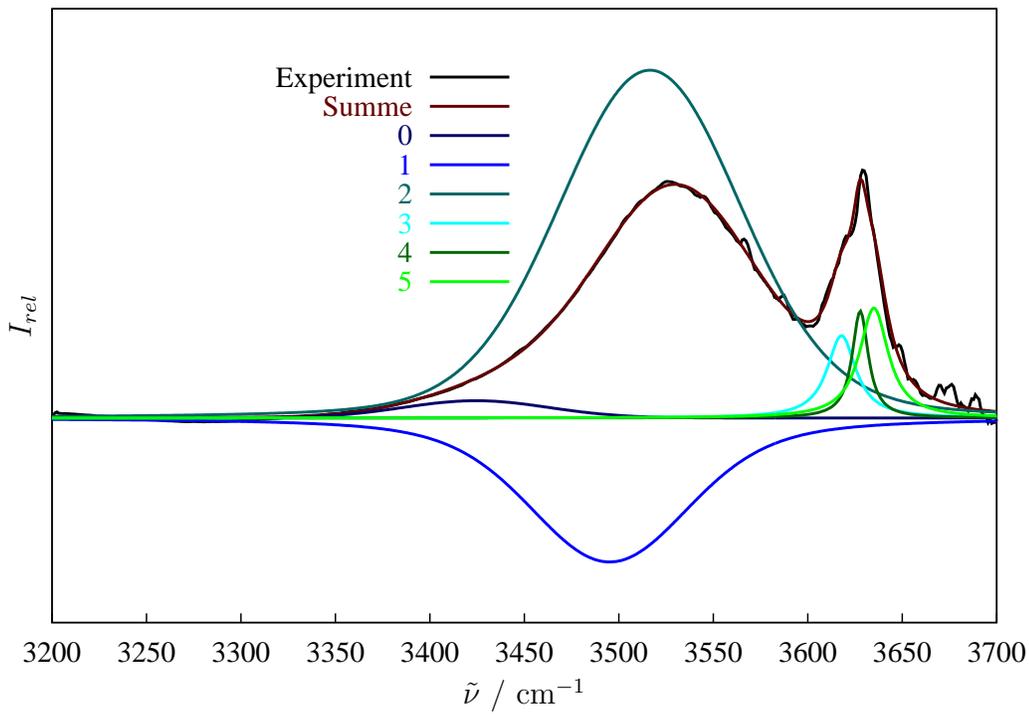


Abbildung 5.17: Anpassung nach Schema B bei 353 K. Eine Bande ist „umgeklappt“.

Das dritte Schema C entspricht in groben Zügen dem vorhergehenden. Wiederum werden nur Voigt-Funktionen verwendet, diesmal allerdings sieben. Hier wird im mittleren Temperaturbereich ($T = 328 \text{ K}$) die Startkonfiguration gewählt, anschließend werden die Frequenzen festgestellt und nach „außen“ gefittet. Bis auf die kleinste Temperatur ($T = 293 \text{ K}$) liefern alle Spektren eine Anpassung. Im Fall des ersten Spektrums erhält man ein nicht lösbares Gleichungssystem während der Levenberg-Marquardt-Prozedur, häufig ein Hinweis auf eine Bande, die im experimentellen Spektrum fehlt. Nun werden in einem Zwölf-Temperatur-Fit alle 259 Parameter der 84 Subbanden angepaßt. Die Frequenzen (sieben Parameter) sind über die Temperatur konstant, aber nicht festgestellt. Die übrigen 252 Parameter repräsentieren die Intensitäten, die Lorentz- und die Gaussbreiten der sieben Banden der zwölf Temperaturen ($3 \cdot 7 \cdot 12 + 7 = 259$ auf 6240 Datenpunkte).

Trotz dieser riesigen Anzahl an Freiheitsgraden konvergiert die Anpassung. In den Abbildungen 5.18 bis 5.20 ist das Anpassungsschema für drei aussagekräftige Temperaturen zusammengestellt. Der Intensitätsverlauf (Abbildung 5.21) gibt Aufschluß über die Zuordnung der einzelnen Banden: Die Funktionen 0 bis 2 nehmen bei steigender Temperatur ab, und sind damit dem Dimer zuzuordnen. Die übrigen Banden nehmen zu, und sind damit Monomerstrukturen.

Die Bande Nr. 3 nimmt mit steigender Temperatur am stärksten zu. Sie liegt weiterhin innerhalb der großen, breiten, niederfrequenten Bande. Dieses Ergebnis steht damit dem Schema A entgegen und zeigt die Unsicherheit, die der Zerlegung von Schwingungsbanden unterliegt. Hier werden im Folgenden die konzentrationsabhängigen Messungen weiterhelfen.

Der Verlauf der Dimer-Intensitäten ist nicht vollständig stetig. Die Bande Nr. 0 übernimmt zusammen mit Bande 2 Intensitätsanteile der Dimer-Bande 1 bei zwei Temperaturen (328 K und 333 K). Da alle drei Banden jedoch dem Dimer zugeordnet werden, kann die Auswertung normal erfolgen. In Abbildung 5.22 ist die summierte Monomer gegen die ebenfalls summierten Dimerintensität aufgetragen. Auch hier ergibt sich in guter Näherung eine Gerade.

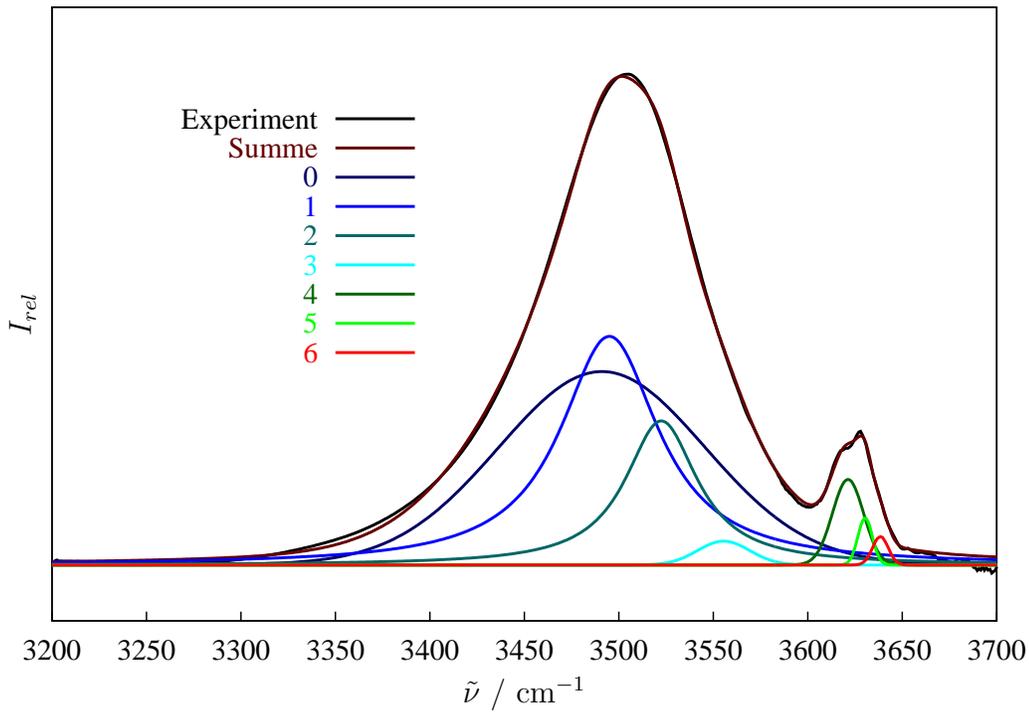


Abbildung 5.18: Anpassung nach Schema C bei 298 K, der kleinsten Temperatur.

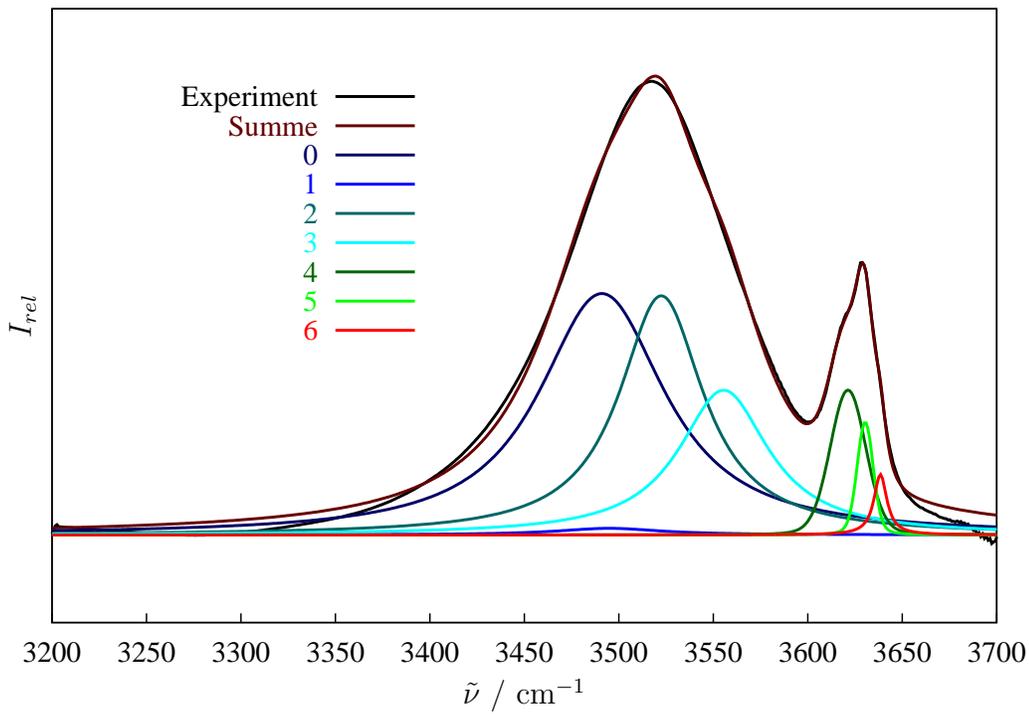


Abbildung 5.19: Anpassung nach Schema C bei 328 K, der mittleren Temperatur.

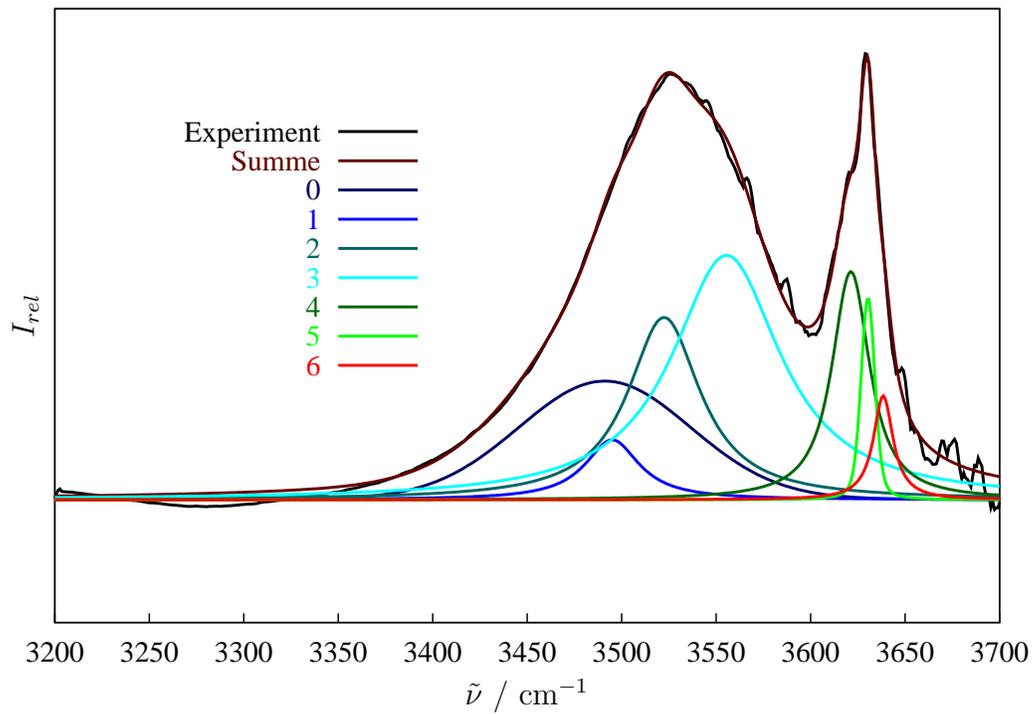


Abbildung 5.20: Anpassung nach Schema C bei 353 K, der maximalen Temperatur.

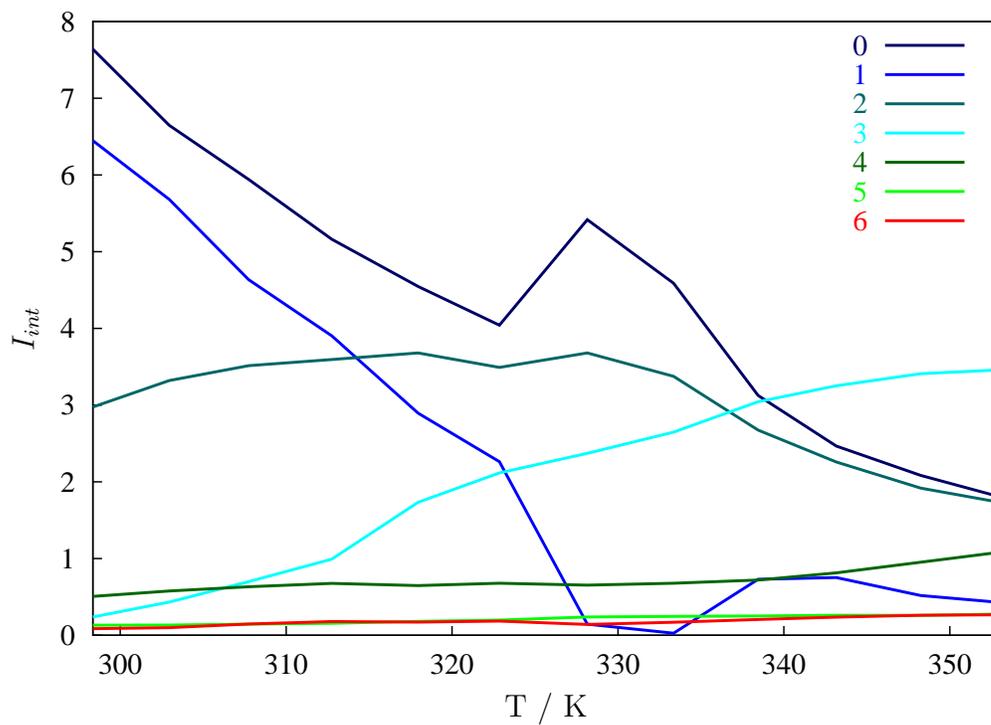


Abbildung 5.21: Intensitätsverlauf der Subbanden des Schemas C mit der Temperatur.

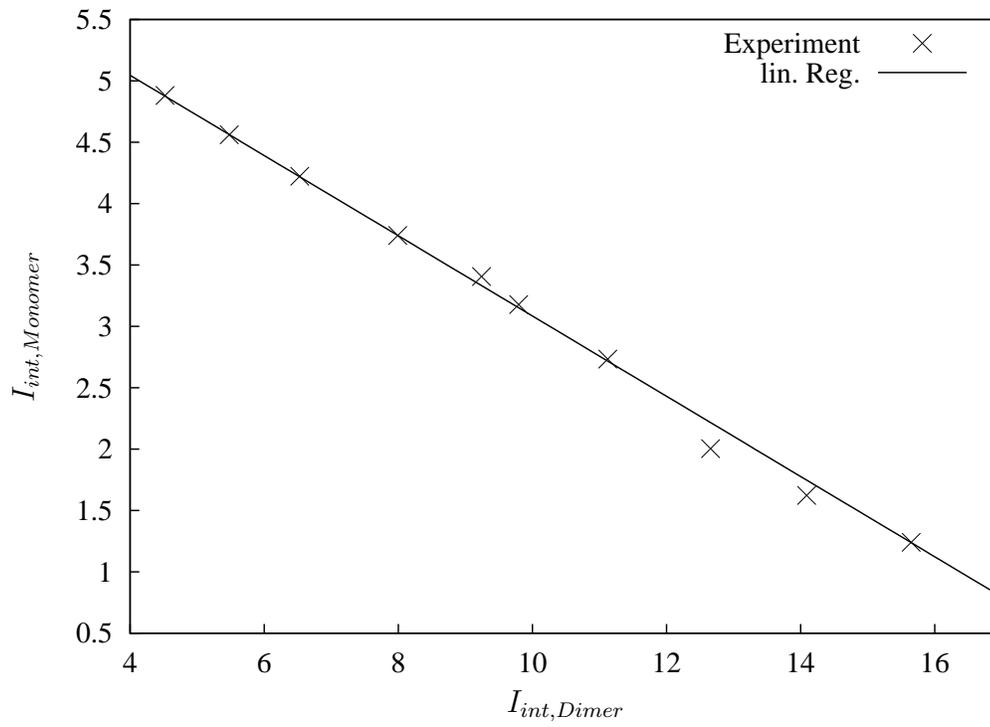


Abbildung 5.22: Intensitätsplot nach Schema C.

5.4 Konzentrationsabhängige Infrarot-Spektren des DMEP

Die Zuordnung der Subbanden der experimentellen Infrarot-Spektren ist nach wie vor problematisch. Weitere Einsicht kann die Betrachtung der temperaturabhängigen Verläufe bei verschiedenen Konzentrationen in Tetrachlorkohlenstoff bringen. In den Abbildungen 5.23 bis 5.25 sind diese Spektren abgebildet. Da eine Ansicht als nicht grundlinienversetzte Auftragung für einige qualitative Aussagen besser geeignet erscheint, sind im Anhang die Spektren in Abbildung 8.2 (Seite 136) bis Abbildung 8.4 (Seite 137) wiederholt.

Die Infrarot-Spektren bei einem Stoffmengenbruch von 0.5 (Abbildung 5.23) sind denen des reines **DMEP** ähnlich. Nur die Intensitätsverhältnisse sind zugunsten der hochfrequenten Bande verschoben. Weitergehend zu einem Stoffmengenbruch von 0.08 hat die niederfrequente Bande sehr stark abgenommen (Abbildung 5.24). Gleichzeitig verschwindet die Schulter auf der linken Seite der „freien“ Bande. Eine Besonderheit dieser Zusammensetzung ist, daß beide Banden eine hohe Symmetrie besitzen. Jegliche Anpassung mit mehr als zwei Subbanden scheidet hier, da die überzähligen nicht benötigt werden.

Die Spektren bei weiterer Verdünnung auf einen Stoffmengenbruch von 0.05 (Abbildung 5.25) zeigen keine qualitative Veränderung.

Erst bei $x_{DMEP} = 0.01$ ist die niederfrequente Bande verschwunden wie in Abbildung 5.26 gezeigt wird. Beachtenswert ist hier folgendes:

- Die Spektren haben ihre Temperaturabhängigkeit verloren, damit wird das Cluster-Modell gestützt.
- Die verbleibende Bande ist nicht symmetrisch, sondern zeigt einen Ausläufer zu höheren Wellenzahlen². Hier zeigen sich also verschiedene Monomerstrukturen.
- Während die Intensität bei Wellenzahlen kleiner 3550 cm^{-1} vollständig auf 0 ab-

²Die weitere Strukturierung (Maximum bei 3630 cm^{-1}) kann auf das Rauschen zurückzuführen sein.

gefallen ist, zeigt sich eine Restintensität bei 3600 cm^{-1} , die eindeutig nicht als Flanke der „freien“ Bande zu erkennen ist.

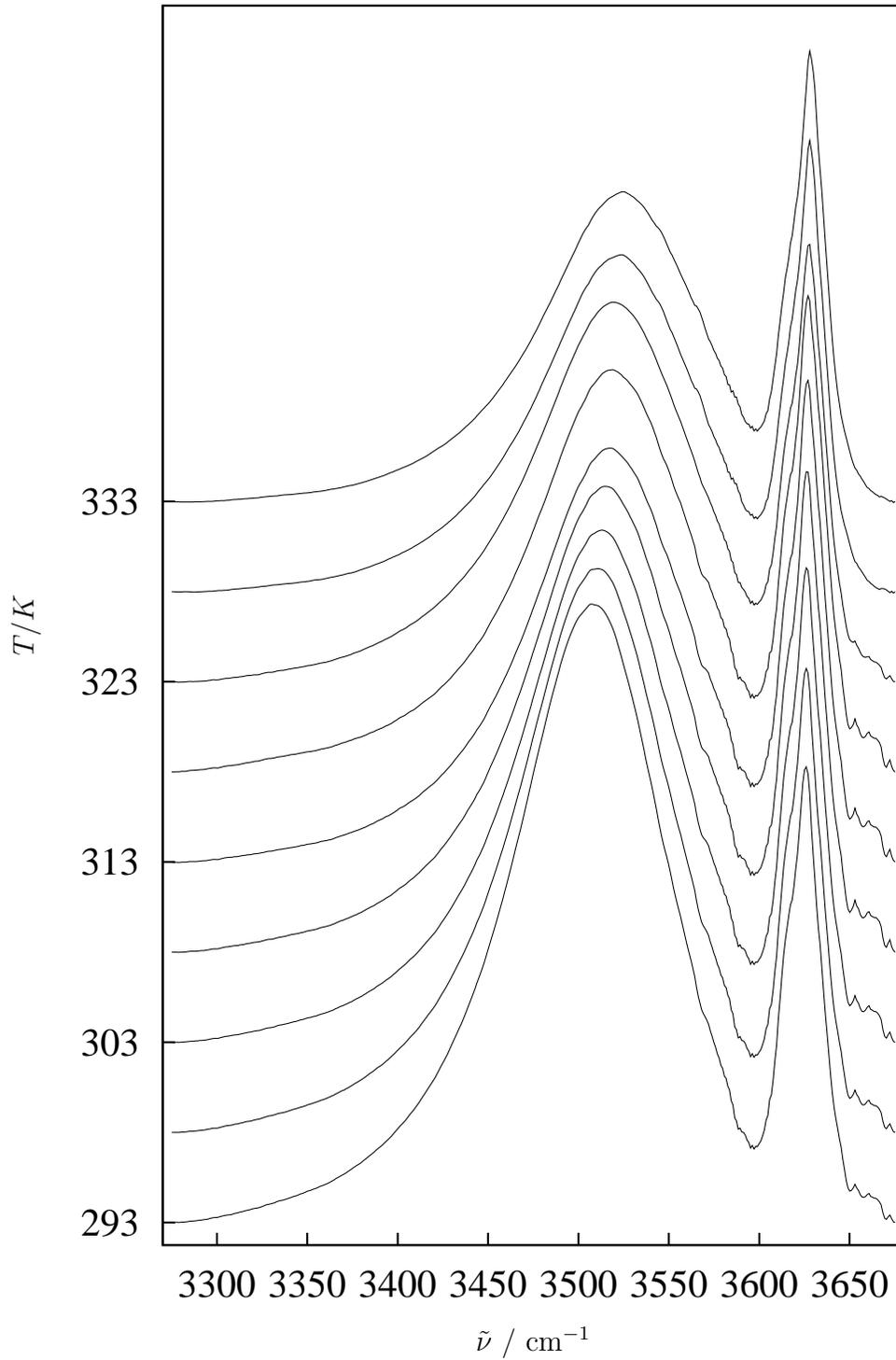


Abbildung 5.23: Stackplot der Infrarot-Spektren **DMEP**/CCl₄ bei Stoffmengenbruch $x_{DMEP} = 0.5$.

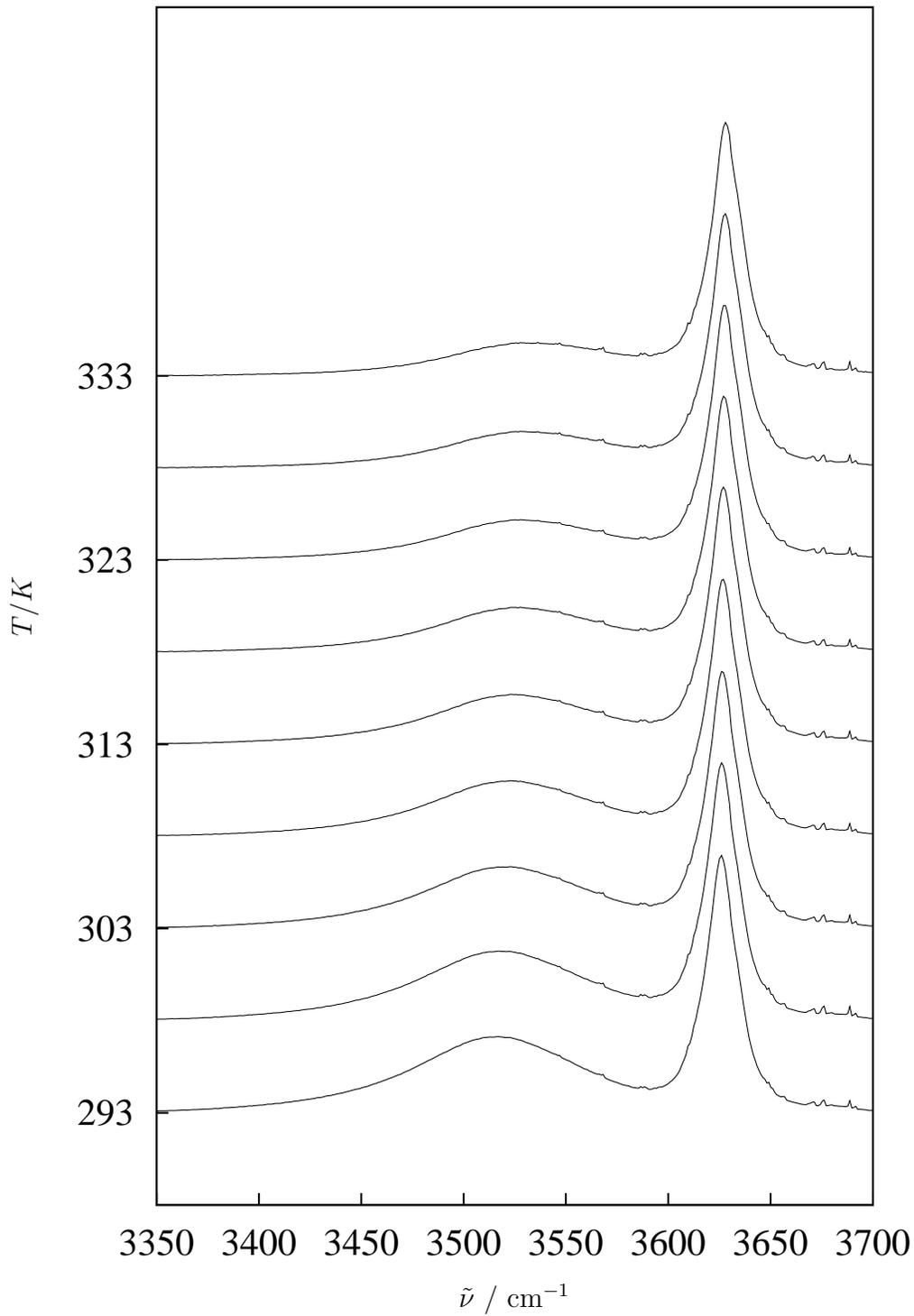


Abbildung 5.24: Stackplot der Infrarot-Spektren **DMEP**/ CCl_4 bei Stoffmengenbruch $x_{\text{DMEP}} = 0.08$.

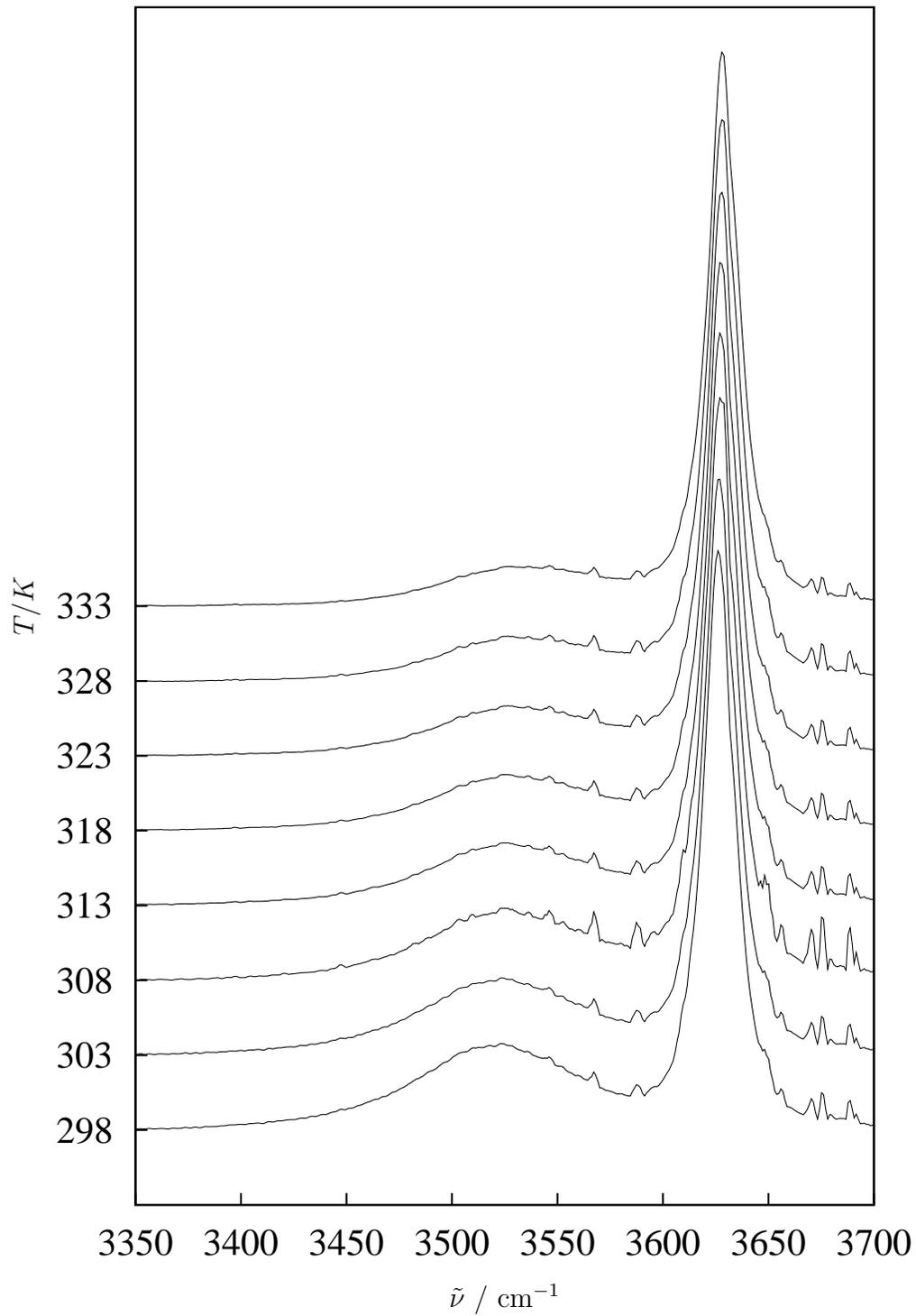


Abbildung 5.25: Stackplot der Infrarot-Spektren **DMEP**/ CCl_4 bei Stoffmengenbruch $x_{\text{DMEP}} = 0.05$.

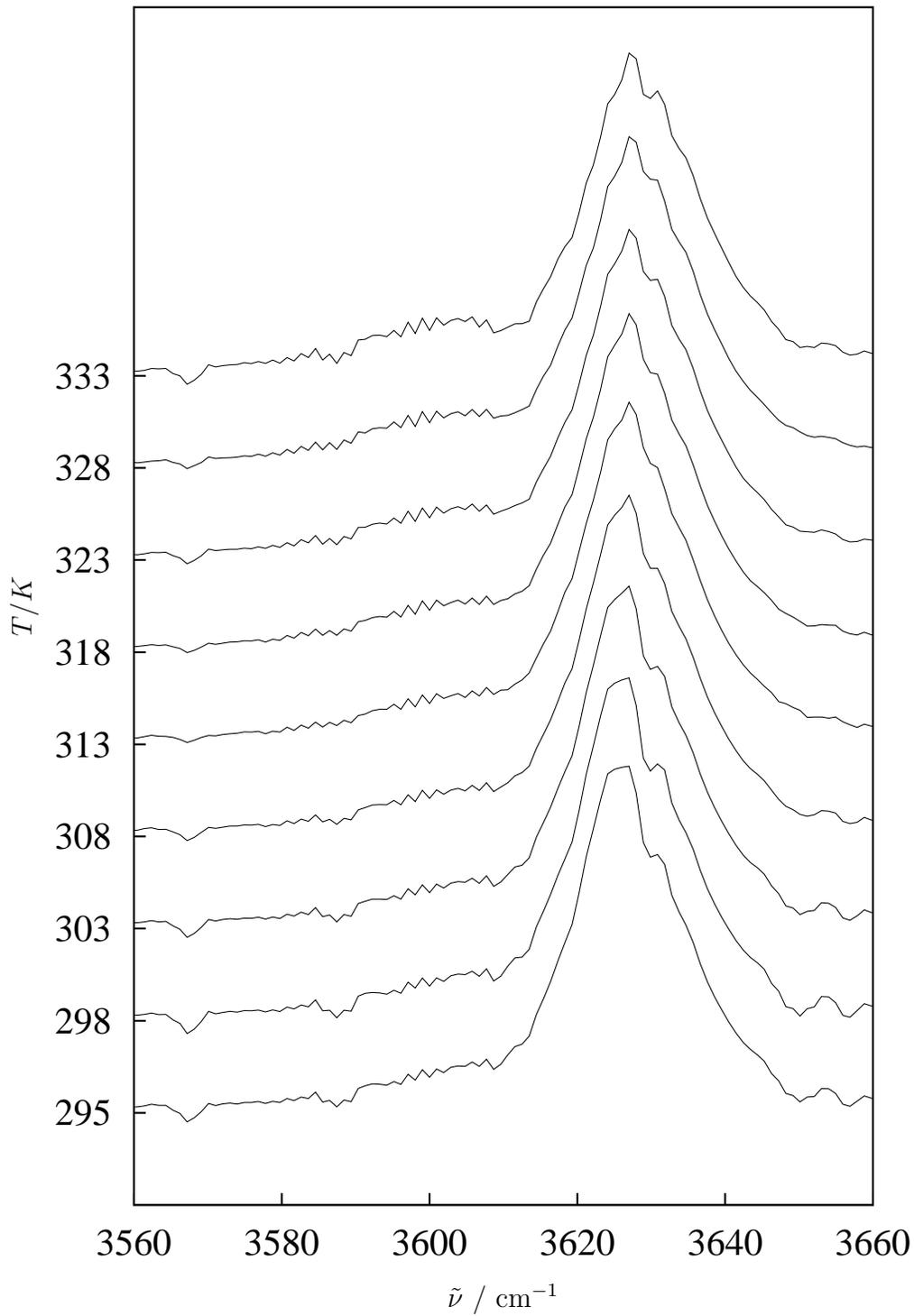


Abbildung 5.26: Stackplot der Infrarot-Spektren **DMEP**/ CCl_4 bei Stoffmengenbruch $x_{\text{DMEP}} = 0.01$.

5.5 Raman-Spektroskopie

Mit der während dieser Arbeit konstruierten Meßzellenhalterung werden die Raman-spektren zwischen 293 K und 436 K aufgenommen. Diese zeigt Abbildung 5.27. Deutlich

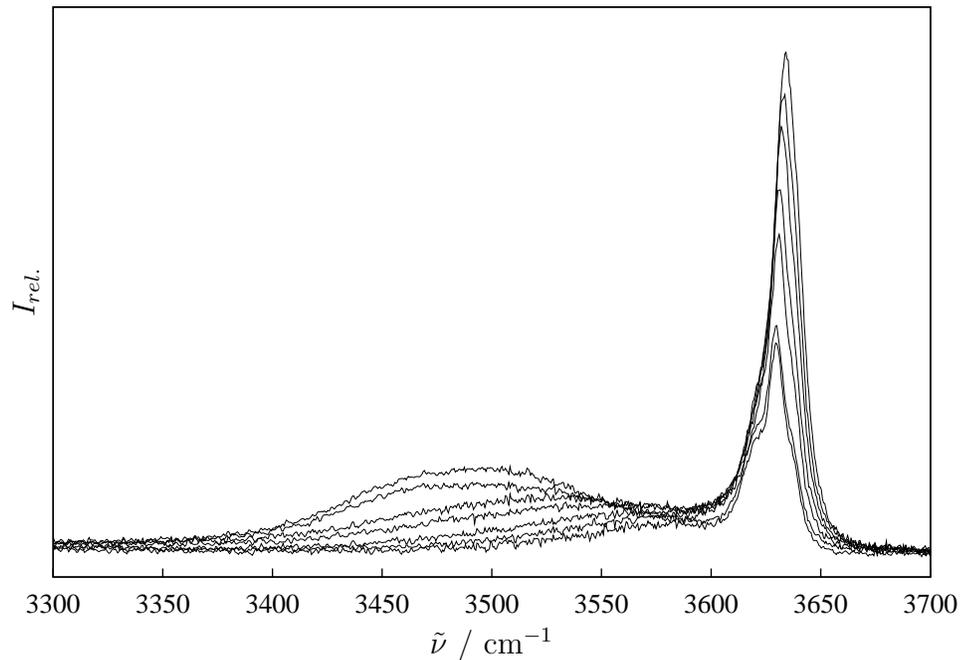


Abbildung 5.27: Temperaturabhängige, isotrope Raman-Spektren des **DMEP** in einem Temperaturintervall von $T = 293 \text{ K} - 436 \text{ K}$.

erkennt man das im Vergleich zu den Infrarot-Spektren erhöhte Rauschen. Ein weiteres Charakteristikum ist die intensivere „freie“ Bande. Zwischen $3550 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ bleibt auch bei einer Temperatur von 436 K Intensität erhalten. Auch das Verschwinden der niederfrequenten Schulter der „freien“ Bande findet sich hier wieder. Das größere Temperaturintervall führt zu einem Verschwinden der Intensität kleiner 3500 cm^{-1} nahe dem Siedepunkt.

Aufgrund des stärkeren Rauschens werden die anisotropen Spektren nur zur Konstruktion der isotropen verwandt, aber nicht weiter ausgewertet. In Abbildung 5.28 sind das polare und depolare Spektrum bei $T = 341 \text{ K}$ dargestellt.

Die Anpassung der Raman-Spektren an ein Multi-Temperatur-Modell gelingt auf meh-

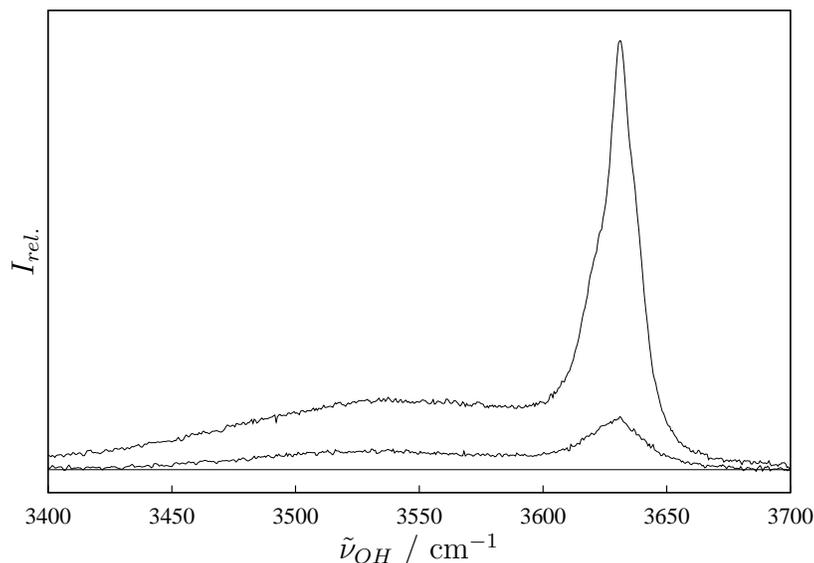


Abbildung 5.28: Polares und depolares Spektrum des **DMEP** bei $T = 341$ K.

rere Weisen. Allerdings mußten die Subbanden auf der niederfrequenten Seite auf Null gesetzt (ab 372 K) und ihre Parameter festgestellt werden. Ein solches Verfahren ist stets bei Verschwinden von Subbanden notwendig, da sonst der Levenberg-Marquardt-Algorithmus ein nicht lösbares Gleichungssystem liefert³. In den Abbildungen 5.29 bis 5.31 ist die Zerlegung bei drei Temperaturen gezeigt. Die erste Subbande dient nur zum Ausgleich der CH-Intensität, die teilweise in die Donatorbande hinein ragt, und gleichsam für eine nicht konstante Basislinie sorgt.

In Abbildung 5.32 ist der Temperaturverlauf der integralen Intensitäten dieses Anpassungsschemas dargestellt. Nur die Subbande mit der niedrigsten Frequenz zeigt stetige Abnahme mit der Temperatur. Einzig die Bande Nr. 6 steigt stetig. Alle anderen Banden sind indifferent. So läßt sich nur schwerlich eine eindeutige Zuordnung finden.

Um diese Spektren dennoch in einen Vergleich der Populationen einfließen lassen zu können, wird vereinfacht angenommen, daß lediglich die beiden Banden 1 und 2 Dimeren zuzuordnen seien, die Bande 5 (niederfrequente Schulter der freien Bande, die mit Zunahme der Temperatur verschwindet) wird als Dimer-Akzeptor gewertet. Die resul-

³Eine erste Vermutung, daß der Fehlschlag durch die verrauschteren Spektren zustande kam, konnte einwandfrei als Irrtum erkannt werden.

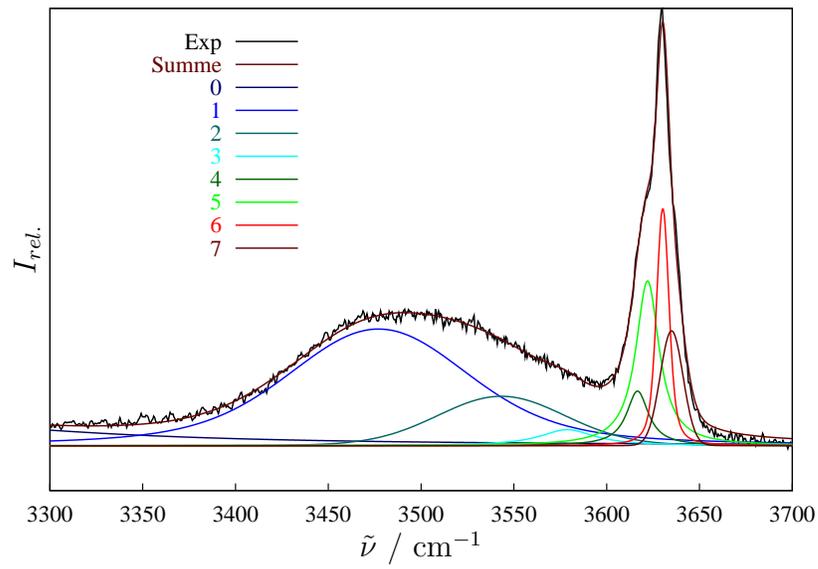


Abbildung 5.29: Multi-Temperatur-Anpassung der isotropen Raman-Spektren mit acht Subbanden, hier bei $T = 293 \text{ K}$.

tierenden integralen Intensitäten sind in Abbildung 5.33 gegeneinander aufgetragen.

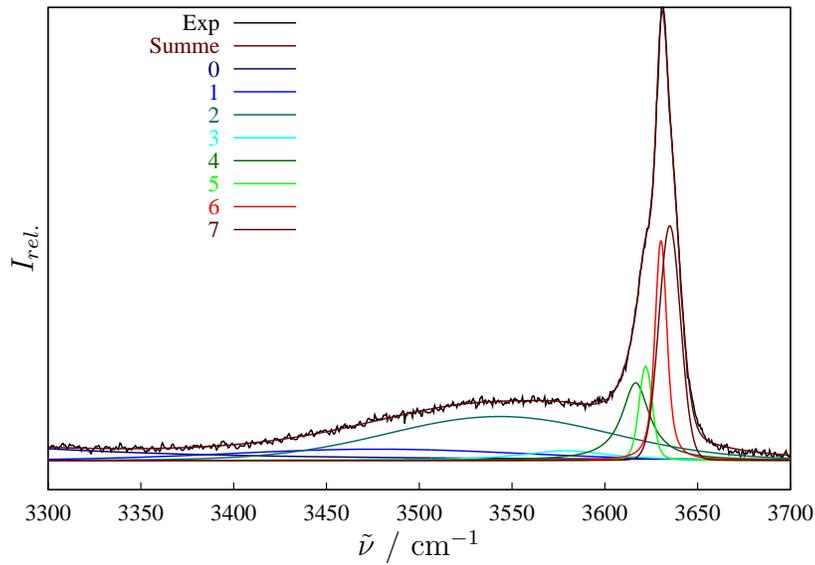


Abbildung 5.30: Multi-Temperatur-Anpassung der isotropen Raman-Spektren mit acht Subbanden, hier bei $T = 341$ K.

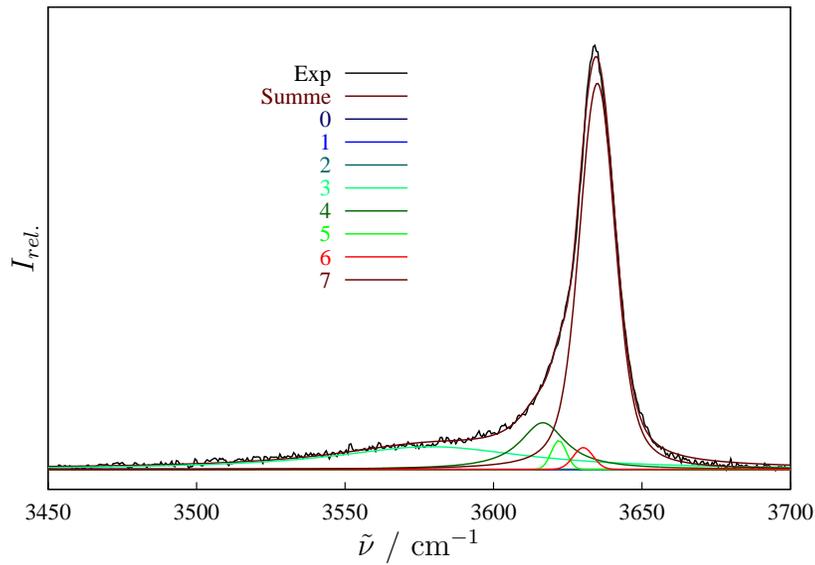


Abbildung 5.31: Multi-Temperatur-Anpassung der isotropen Raman-Spektren mit acht Subbanden, hier bei $T = 436$ K.

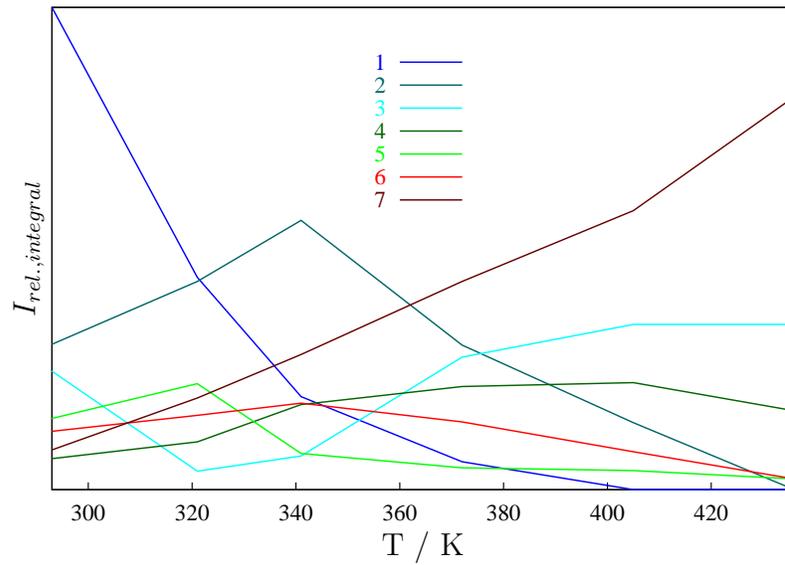


Abbildung 5.32: Temperaturverlauf der integralen Intensitäten der Multi-Temperatur-Anpassung der isotropen Raman-Spektren des **DMEP**.

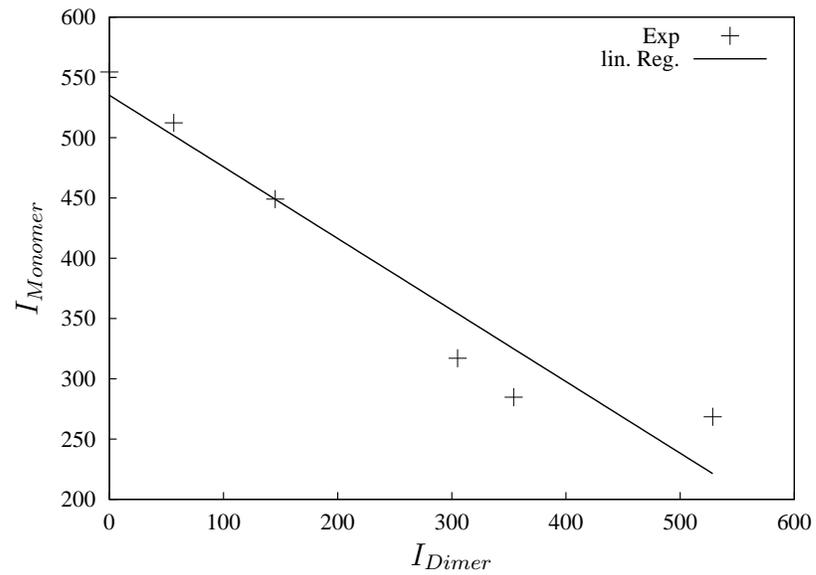


Abbildung 5.33: Intensitäten der beiden **DMEP**-Cluster gegeneinander aufgetragen. Es ergibt sich ein verrauschter, aber linearer Zusammenhang.

5.6 NMR-Spektroskopie

Die hier ausgewerteten ^1H -NMR-Spektren stammen von reinem **DMEP**. Die Temperaturabhängigkeit wird ähnlich wie bei den Schwingungsspektren in Form eines Stackplots gezeigt (Abbildung 5.34). Die chemische Verschiebung liegt bei Raumtemperatur bei

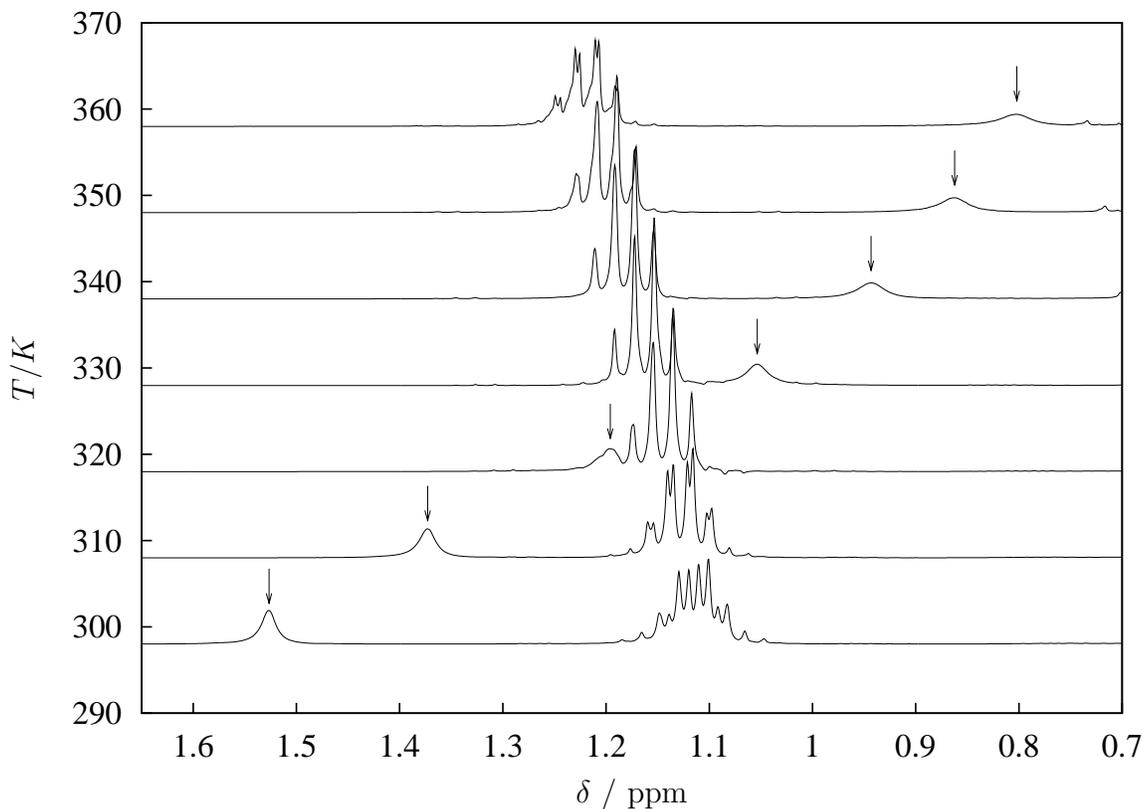


Abbildung 5.34: NMR-chemische Verschiebungen des reinen **DMEP**. Die Spektren sind mit Temperatur vertikal verschoben. Die Resonanz des Hydroxylproton ist durch einen Pfeil markiert. Diese durchläuft die CH-Peaks.

oberhalb von 1.5 ppm und nimmt mit steigender Temperatur auf einen Wert von ungefähr 0.8 ppm ab. Die CH-Resonanzen zeigen eine viel kleinere Temperaturabhängigkeit, die zudem noch gegenläufig ist. Sie verschieben sich nur um 0.1 ppm. Um diese Spektren mit den quantenmechanisch bestimmten zu vergleichen, bieten sich zwei Möglichkeiten an. Zum einen können populationsgewichtete chemische Verschiebungen berechnet werden. Diese sind direkt mit den experimentellen Verschiebungen vergleich-

bar (Abbildung 5.35).

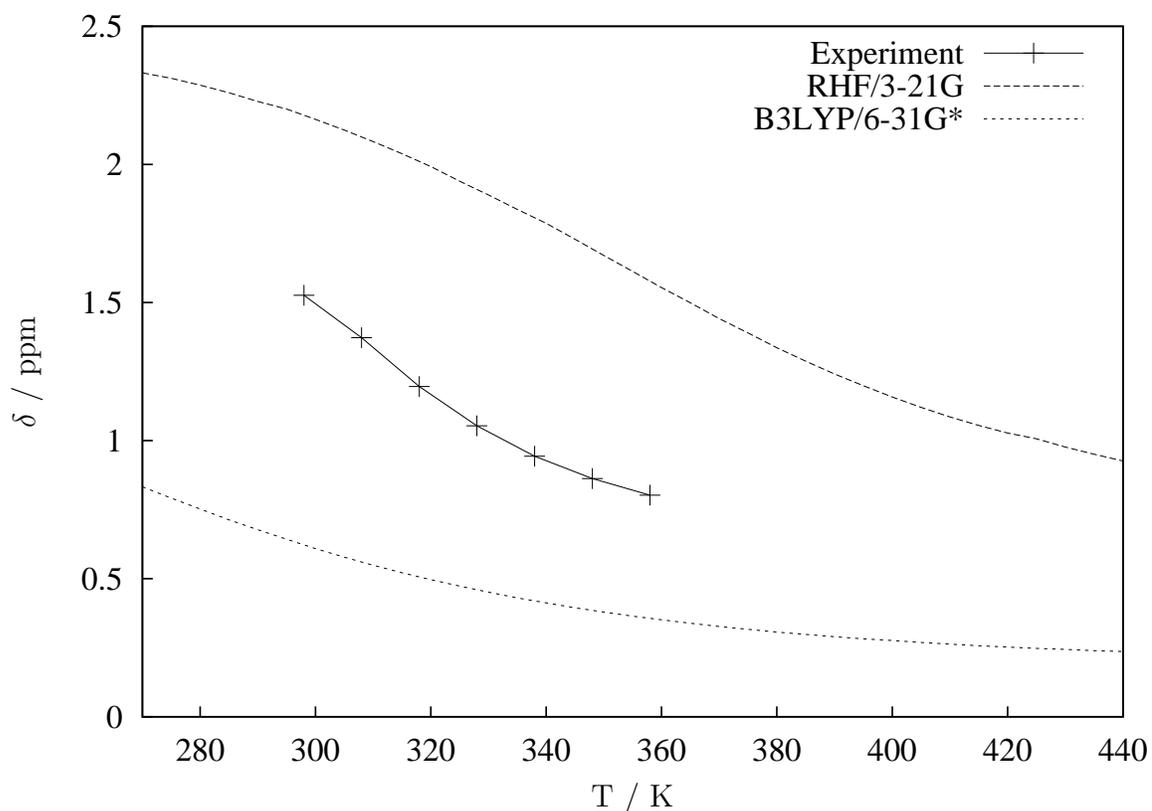


Abbildung 5.35: Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung des Hydroxylprotons im Vergleich zwischen Experiment und Quantenmechanik. Das Experiment liegt zwischen den high-level und low-level Niveau der Theorie.

Es zeigt sich, daß die experimentellen chemischen Verschiebungen die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigen, wie die Quantenmechanik sie liefert. Mit steigender Temperatur erfolgt eine Abnahme der Verschiebung. Diese Abnahme ist in allen Fällen nicht linear, sondern scheint auf ein Plateau abzufallen. Das steht im Einklang zu der Vorstellung, daß bei hohen Temperaturen Monomere die Zusammensetzung der Flüssigkeit dominieren. Die RHF/3-21G zeigen auch für tiefe Temperaturen eine Konvergenz. Hier sind die Dimere die beherrschende Spezies. Auch die experimentelle Kurve zeigt für tiefe Temperaturen eine Abnahme der Steigung. Doch reicht der untersuchte Temperaturbereich

nicht aus, um eine eindeutige Aussage zu treffen.

Die zweite Möglichkeit ist ein Vergleich der Populationen. Unter der Annahme, daß in der Flüssigkeit nur Monomer und Dimer vorhanden sind, lassen sich aus den experimentellen chemischen Verschiebungen Populationen berechnen. Dazu müssen allerdings die Resonanzen des Monomers und des Dimers aus der Quantenmechanik übernommen werden. Damit ist keine Differenzierung verschiedener Rotamere möglich.

Die Berechnung der Population erfolgt über Mittelung der Monomer- und Dimer-Beiträge:

$$\begin{aligned}\delta_{ges} &= x_{Dimer} \cdot (\delta_{Akz} + \delta_{Don}) + (1 - x_{Dimer}) \cdot \delta_{Mono} \\ x_{Dimer} &= \frac{\delta_{ges} - \delta_{Mono}}{\delta_{Akz} + \delta_{Don} + \delta_{Mono}}\end{aligned}\quad (5.1)$$

Der Molenbruch des Dimers kann wie in Kap. 8.2.1 beschrieben nach Gleichung 8.9 in den Massenbruch umgerechnet werden.

Zu klären bleibt die Frage, welche Werte man für die chemischen Verschiebungen der Monomers bzw. des Dimers annimmt. In Abbildung 5.36 werden zwei Basissätze gegenübergestellt, hier wurde jeweils nur das energetisch bevorzugte Rotamer berücksichtigt. Die dritte Population (Exp//<B3LYP/6-31G*>) entsteht durch Mittelung der chemischen Verschiebung über alle Rotamere.

Der Kreuzungspunkt liegt für Exp//RHF/3-21G oberhalb, für Exp//B3LYP/6-31G* unterhalb und für die aus den Mittelwerten resultierende Population innerhalb des betrachteten Temperaturintervalls. Dies zeigt die Spannbreite der möglichen Interpretationen der experimentellen Spektren. Der low-level Basissatz wird keine brauchbaren chemischen Verschiebungen liefern und braucht damit nicht weiter berücksichtigt zu werden. Um zwischen der gemittelten Population und der einzig aus dem günstigsten Rotamer zu entscheiden, mag ein Blick auf die stark verdünnten Infrarot-Spektren hilfreich sein: Hier sind eindeutig mehrere Rotamere vorhanden. Gleiches gilt für die Hochtemperatur-Raman-Spektren und die QCE-Populationen. Für die weitergehenden Betrachtungen wird also die Population Exp//<B3LYP/6-31G*> zu Rate gezogen werden. Da die An-

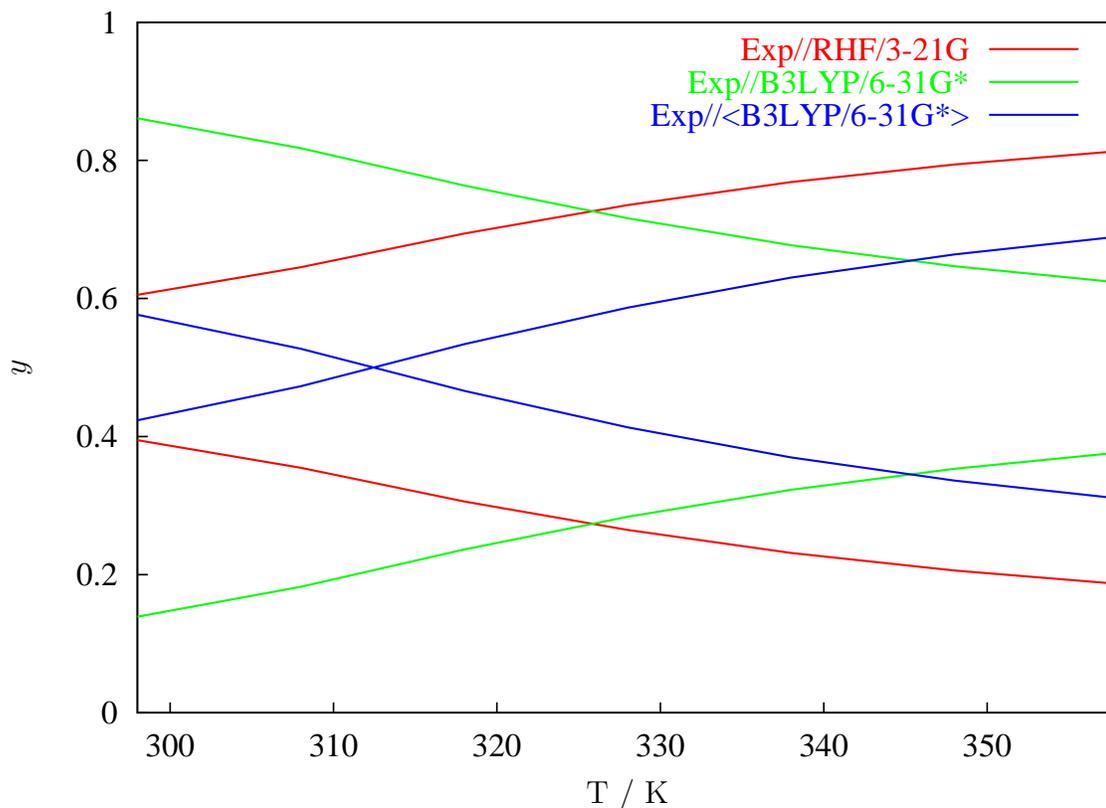


Abbildung 5.36: Vergleich der experimentellen Populationen auf Basis der chemischen Verschiebungen der **DMEP**-Cluster. Die abfallende Kurve kennzeichnet den Dimer-, die ansteigende den Monomeranteil.

teile der Rotamere allerdings nicht identisch sein werden, ist sie mit einem systematischen Fehler behaftet.

5.7 Vergleich der Populationen

Nachdem die Auswertung der NMR-Spektren nur die Grenzbereiche der tatsächlichen Populationen ergeben kann, werden zunächst die aus der Schwingungsspektroskopie hervorgehenden Populationen miteinander verglichen. In Abbildung 5.37 erkennt man das Maß der Übereinstimmung. Alle drei Populationen beginnen mit einem Dimeranteil von über 75% bei Raumtemperatur. Die Dimere werden langsam durch Monomere ersetzt,

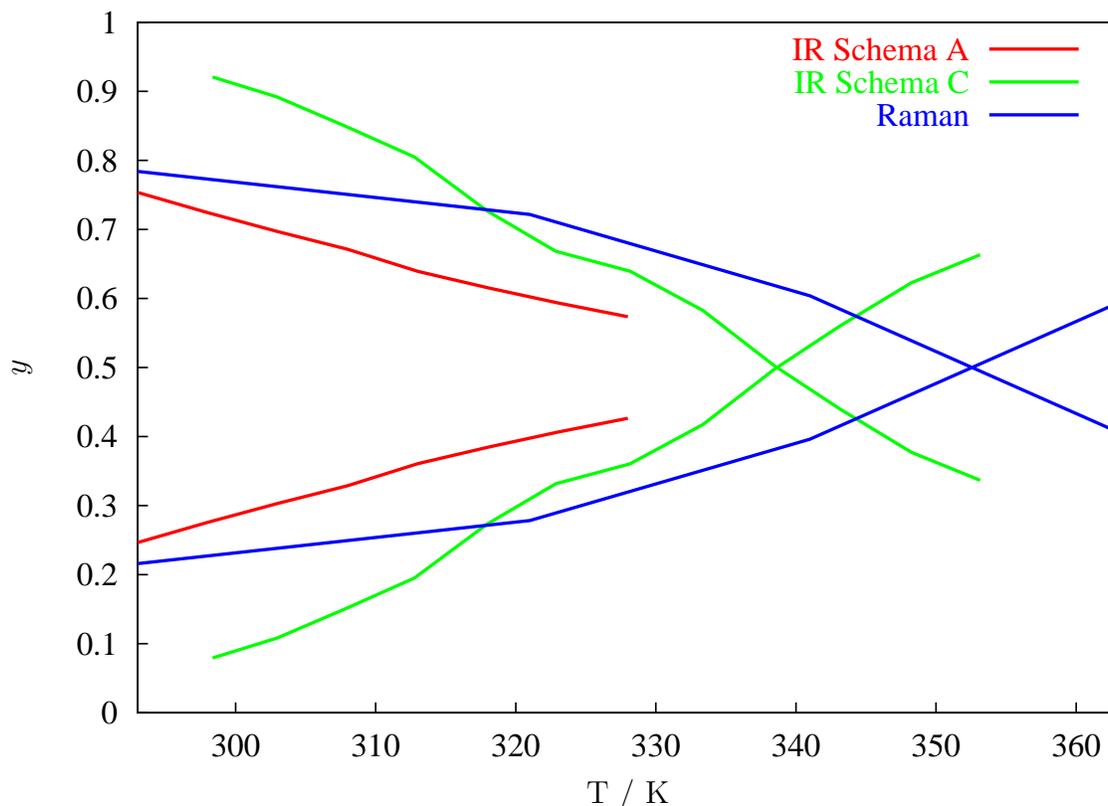


Abbildung 5.37: Vergleich der aus der Schwingungsspektroskopie erhaltenen **DMEP**-Populationen.

bis bei einer Temperatur von 340 - 355 K schließlich genauso viele Moleküle als Monomer vorliegen, wie auch in dimerisierter Form.

Dieser Kreuzungspunkt liegt innerhalb des durch die NMR-Auswertung aufgespannten Temperaturintervalls. Er liegt außerdem zwischen den verschiedenen quantenmechanischen Ergebnissen.

Die Population aus der Infrarotspektroskopie nach Schema A trifft die Raman-Ergebnisse nahezu. Schema C zeigt größere Veränderungen der Zusammensetzung der Flüssigkeit und damit extremere Verhältnisse, einen höheren Dimerisierungsgrad bei Raumtemperatur.

Ganz ähnlich zu dem Raman- und Infrarot-Schema A - Populationen verhält sich die RHF/3-21G-Population, die ein wenig zu höheren Temperaturen verschoben ist.

DMEP nach B3LYP/6-31G* verhält sich bei wesentlich kleineren Temperaturen wie die experimentelle Flüssigkeit.

Zusammengefaßt ergibt die Auswertung aller Experimente und Rechnungen am **DMEP** folgendes Bild:

- Reines **DMEP** setzt sich aus Monomeren und Dimeren zusammen.
- Diese liegen in unterschiedlichen Rotameren vor. Leichte Konformationsänderungen bei der Drehung der *OH*-Gruppe zeigen bereits Auswirkungen auf die spektroskopischen Sonden.
- Die Dimere werden mit steigender Temperatur durch Monomere ersetzt.
- Etwa bei 340 K bis 355 K liegen gleich viele Moleküle in Dimeren wie auch in Monomeren Strukturen vor.
- Bei Raumtemperatur ist der Massenanteil der Dimere größer als 75%.
- Die Rechenmethode RHF/3-21G überschätzt die Bindungsstärke leicht.
- B3LYP/6-31G* führt zu einer deutlichen Unterschätzung der Wasserstoffbrücken.

6 Das System TEC

Die Auswertung der theoretischen Daten des **DMEP** wirft einige Fragestellungen auf. So findet man drei verschiedene Monomerstrukturen, obwohl - in erster Näherung - nur zwei zu erwarten waren. Immerhin ist **DMEP** ein R_2, R -Carbinol (R =Ethyl, R '= t -Butyl). Um außerdem zu klären, inwieweit auch die Ethyl-Gruppen eine sterische Hinderung bedeuten, wird als zweites System dieser Arbeit der Alkohol 2-Ethyl-3-pentanol (**TEC**) betrachtet. **TEC** ist also das Triethylcarbinol. In der Tabelle 6.1 sind einige physikalische Eigenschaften zusammengefaßt.

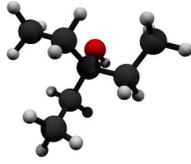
Siedepunkt	140-143°C
Flammpunkt	38 °C
Dichte (20 °C)	0.8240 g/cm ³
n_D^{20}	1.430
M	116.2 g/mol

Tabelle 6.1: Einige physikalische Daten des **TEC**.

Ein **TEC**-Molekül ist damit um 28 g/mol leichter und siedet 30 K früher. Die Siedepunkte der äquivalenten Alkane¹ unterscheiden sich sogar um 41 K, 3-Ethylpentan siedet bei 93 °C, 2,2-Dimethyl-3-ethylpentan bei 134 °C[62]. Von den Siedepunkten her ist damit eine größere Assoziation des kleineren **TEC** zu erwarten.

¹die relative Massen-Zunahme ist aufgrund des fehlenden Sauerstoffatoms bei den Alkanen leicht größer.

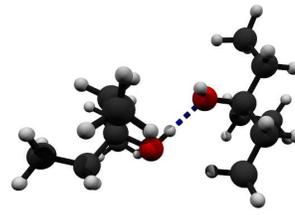
6.1 Cluster des TEC



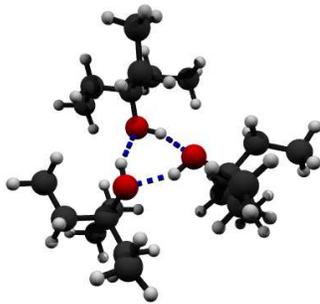
(a) tec1d



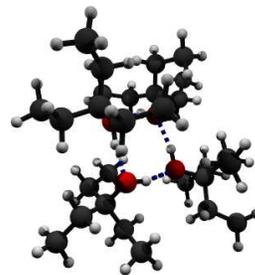
(b) tec1h



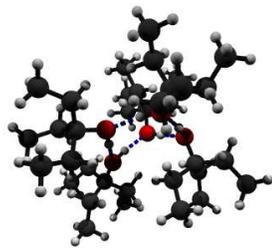
(c) tec2b



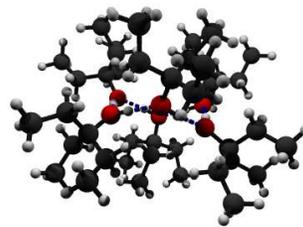
(d) tec3a



(e) tec4b



(f) tec5a



(g) tec6a

Abbildung 6.1: Ball-and-Stick-Modell der **TEC**-Cluster.

6.1.1 Energien

Methode	Spezies	$N_{O\dots H}$	E_{RHF} Hartree	$\Delta_{O\dots H}E$ kJ/mol	$BSSE$ kJ/mol	$\Delta_{O\dots H}E^{CP}$ kJ/mol
	tec1a	0	-347.3251942	10.5	-	10.5
	tec1b	0	-347.323607	14.6	-	14.6
	tec1c	0	-347.3235676	14.7	-	14.7
	tec1d	0	-347.3286044	1.5	-	1.5
	tec1e	0	-347.327273	5	-	5
	tec1f	0	-347.3268124	6.21	-	6.21
RHF	tec1g	0	-347.3291775	0	-	0
3-21G	tec1h	0	-347.3291775	0	-	0
	tec1i	0	-347.3274531	4.53	-	4.53
	tec2a	1	-694.6682664	-26	37.6	11.6
	tec2b	1	-694.6760266	-46.4	34.4	-12
	tec3a	3	-1042.026714	-103	79.8	-23
	tec4a	3	-1389.371884	-145	114	-30.7
	tec4b	4	-1389.395673	-207	127	-80.2
	tec5a	5	-1736.685318	-104	185	81.7
	tec6a	6	-2084.028479	-140	225	84.8

Tabelle 6.2: RHF/3-21G-Energien der **TEC**-Cluster.

Im Falle des **TEC** können eine Vielzahl von Clustern erhalten werden. Insgesamt 9 monomere Minimumstrukturen zeigen sich. Eventuell sind sogar noch mehr möglich.

Als $\alpha - C$ wird das Kohlenstoffatom mit positiver Oxidationszahl benannt. Die Kohlenstoffatome der CH_2 -Gruppen heißen $\beta - C$ und die Methylkohlenstoffe $\gamma - C$.

Die β -Kohlenstoffe spannen in jedem Monomer eine Ebene auf. Zwei der γ -Kohlenstoffe liegen bei allen Strukturen oberhalb dieser Ebene. Ebenfalls oberhalb findet sich der Sauerstoff.

Bei *tec1a*, *tec1b* und *tec1c* liegt das verbleibende γ -C ebenfalls oberhalb der Ebene. Diese Konformation bringt einen entscheidenden Energieverlust mit sich. Im Fall des *tec1a* steht das Hydroxylproton gegenüber des außerhalb der Ebene liegenden γ -Kohlenstoffs. *tec1b* erhält man durch Drehung der Hydroxylgruppe auf den abgewinkelten Arm zu. *tec1c* ergibt sich nach Drehung an diesem Arm vorbei. *tec1b* und *tec1c* sind nicht äquivalent.

Die größte Symmetrie zeigt *tec1h*. Hier liegt der γ -Kohlenstoff gegenüber des Hydroxylprotons unterhalb der Ebene. Gleichzeitig zeigen die anderen beiden Methylgruppen vom Hydroxylproton weg, sie bilden einen 120° -Winkel. Dadurch entsteht eine Spiegelebene im Molekül.

tec1i kann wiederum durch Drehung der Hydroxylgruppe erhalten werden. Die Energiedifferenz von 4 kJ/mol zeigt eine leichte Abstoßung zwischen dem Hydroxylproton und einer der beiden gleichwertigen Methylgruppen. *tec1g* sollte *tec1i* äquivalent sein, fällt aber bei einer Geometrieoptimierung ohne Vorgabe der Diederwinkels in das tiefere Minimum *tec1h*.

Im Falle von *tec1d* zeigt eine der beiden Methylgruppen oberhalb der Ebene in Richtung des Hydroxylprotons. Diese Struktur ist energetisch dem *tec1i* überlegen, dem *tec1h* unterlegen (1.3 kJ/mol). *tec1e* und *tec1f* entstehen wiederum durch Drehung der Hydroxylgruppe.

Als Beispiel ist der Torsionsscan ausgehend von *tec1h* in Abbildung 6.2 gezeigt.

Als Dimere konnte sogar eine Struktur mit positiver Bindungsenergie berechnet werden, die dennoch ein lokales Energieminimum darstellt. Ein solcher Cluster wird allerdings keinen Beitrag in irgendeiner QCE-Population liefern. Das zweite Dimer zeigt eine Bindungsenergie von -12 kJ/mol, das entspricht annähernd dem doppelten Wert des äquivalenten **DMEP**-Dimers.

Drei **TEC**-Moleküle bilden im Gegensatz zum **DMEP** recht gerne einen Ring. Diese Tendenz setzt sich fort, wenn weitere Moleküle zu dem Cluster stoßen. Als größte Struktur konnte ein ringförmiges Hexamer erhalten werden. Die Struktur ähnelt einer Kugel, in deren Mitte ein $(OH)_6$ -Ring zu finden ist. Da diese großen Cluster (5 und 6) gegenüber

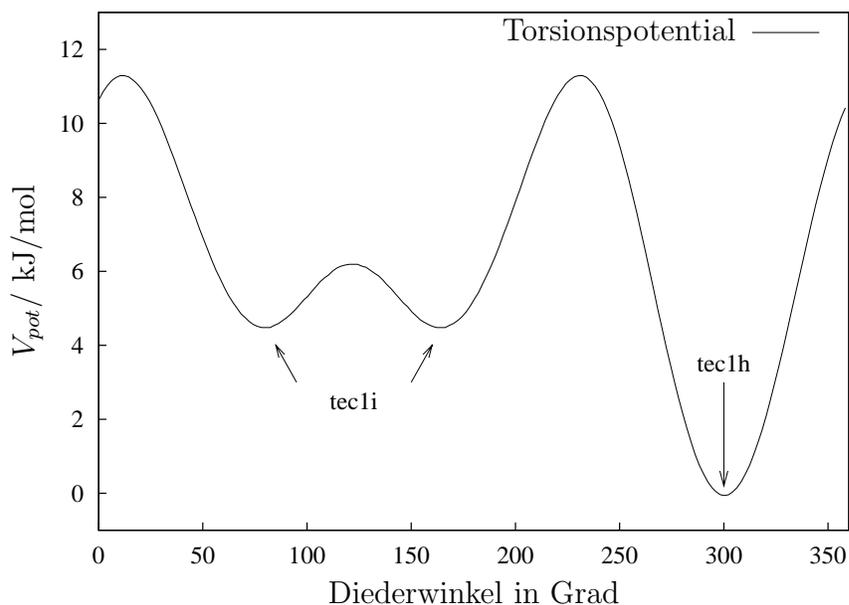


Abbildung 6.2: Torsionspotential der günstigsten **TEC**-Monomere auf RHF/3-21G-Niveau.

den kleineren benachteiligt sind, werden sie bei der Basissatz- und Methodenerhöhung nicht weiter berücksichtigt.

Die Strukturen werden dann sukzessive mit den höheren Basissätzen optimiert. Dieses Verfahren muß nicht zwingend zu Energieminima führen. Zum Teil kommt es zur Explosion der Cluster, zum Teil werden Übergangszustände gefunden. In diesen Fällen kann dann eine „per Hand“-Vorooptimierung mit Erfahrungswerten für die Bindungsabstände helfen.

Abhängig von Basissatz und Rechenmethode verändern sich die Verhältnisse zwischen den Clustern leicht (Tab. 6.3-6.5). Wie schon beim **DMEP** nimmt die Wasserstoffbrückenbindungsenergie ab, wenn man zu moderaten Basissätzen übergeht.

Methode	Spezies	$N_{O\cdots H}$	E_{RHF}	$\Delta_{O\cdots HE}$	$BSSE$	$\Delta_{O\cdots HE}^{CP}$
			Hartree	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
	tec1a	0	-349.2456036	12.4	-	12.4
	tec1b	0	-349.2450782	13.7	-	13.7
	tec1c	0	-349.24508	13.7	-	13.7
	tec1d	0	-349.2484127	4.98	-	4.98
	tec1e	0	-349.24896	3.54	-	3.54
RHF	tec1f	0	-349.2488456	3.84	-	3.84
6-31G*	tec1g	0	-349.2503096	0	-	0
	tec1h	0	-349.2503096	0	-	0
	tec1i	0	-349.2496432	1.75	-	1.75
	tec2b	1	-698.5094902	-23.3	8.06	-15.2
	tec3a	3	-1047.76713	-42.5	19.1	-23.4
	tec4b	4	-1397.035964	-91.2	28.7	-62.5
	tec5a	5	-1746.240966	27.8	42.6	70.4

Tabelle 6.3: RHF/6-31G*-Energien der **TEC**-Cluster.

Methode	Spezies	$N_{O\cdots H}$	E_{RHF}	$\Delta_{O\cdots HE}$	$BSSE$	$\Delta_{O\cdots HE}^{CP}$
			Hartree	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
	tec1d	0	-351.6065724	1.59	-	1.59
	tec1e	0	-351.6061356	2.74	-	2.74
B3LYP	tec1f	0	-351.6058902	3.38	-	3.38
6-31G*	tec1h	0	-351.6071782	0	-	0
	tec1I	0	-351.6065534	1.64	-	1.64
	tec1J	0	-351.6065533	1.64	-	1.64
	tec2b	1	-703.2266334	-32.2	15.7	-16.6
	tec3a	3	-1054.848705	-71.3	36.6	-34.7

Tabelle 6.4: B3LYP/6-31G*-Energien der **TEC**-Cluster.

Methode	Spezies	$N_{O\dots H}$	E_{RHF} Hartree	$\Delta_{O\dots H}E$ kJ/mol	$BSSE$ kJ/mol	$\Delta_{O\dots H}E^{CP}$ kJ/mol
	tec1d	0	-351.6204801	1.28	-	1.28
	tec1e	0	-351.6199942	2.56	-	2.56
B3LYP	tec1f	0	-351.6200728	2.35	-	2.35
6-31+G*	tec1h	0	-351.6209678	0	-	0
	tec1I	0	-351.6207625	0.54	-	0.54
	tec1J	0	-351.6207625	0.54	-	0.54
	tec2b	1	-703.2503639	-22.1	4.58	-17.6
	tec3a	3	-1054.880472	-46.1	10.8	-35.3

Tabelle 6.5: B3LYP/6-31+G*-Energien der **TEC**-Cluster.

6.1.2 Geometrische Eigenschaften

Die Cluster des **TEC** zeigen bezüglich der Wasserstoffbrückenordnung einfache geometrische Strukturen. Die Brücken sind wie beim **DMEP** möglichst linear. Im Falle des Trimers erfolgt der Ringschluß. Damit entsteht aus 3 *OH*-Gruppen ein verzerrter Sechsring, da die *OH*-Bindungslänge signifikant kürzer als die Brückenbindungslänge ist. Als Tetramer konnte sowohl eine gewinkelte Kette (energetisch ungünstig, tec4a) als auch ein Quadrat erhalten werden. Der Fünfring entspricht etwa der Cyclopentan-Struktur, der Sechsring nimmt eine Sessel-Konformation ein. In den ringförmigen Cluster, die aus einer geraden Anzahl von Molekülen (4 und 6) zusammengesetzt sind, liegen die Moleküle alternierend ober- wie unterhalb der Ringebene. Beim Pentamer wird die Abfolge unterbrochen und die entsprechende Ecke hebt sich aus der Ringebene. Im Falle des Trimers bleibt den drei *OH*-Gruppen nur die Anordnung in einer Ebene.

Die Sauerstoff-Sauerstoffabständen der **TEC**-Cluster nehmen mit steigender Größe ab, wenn sich ein Ring bildet. Dieses spiegelt die zunehmende Bindungsenergie pro Wasserstoffbrücke wider. Im Fall des kleinen Basissatzes wird eine Konvergenz selbst beim Hexamer nicht erreicht, bei RHF/6-31G* verzeichnet das zyklische Tetramer die kleinsten *O...O*-Abstände, wie man den Tabellen 6.6 und 6.7 entnehmen kann.

Name	$\langle \Delta_{O\dots O} \rangle$ 10^{-10}m	$\Delta_{O\dots O}$ 10^{-10}m					
tec2a	2.74	2.74					
tec2b	2.75	2.75					
tec3a	2.7	2.69	2.7	2.7			
tec4a	2.72	2.72	2.72	2.72			
tec4b	2.7	2.68	2.7	2.7	2.71		
tec5a	2.69	2.63	2.63	2.64	2.76	2.78	
tec6a	2.66	2.63	2.63	2.63	2.67	2.67	2.71

Tabelle 6.6: *OO*-Abstände der RHF/3-21G-Cluster des **TEC**.

Name	$\langle \Delta_{o...o} \rangle$ 10^{-10}m	$\Delta_{o...o}$ 10^{-10}m				
tec2a	2.75	2.75				
tec2b	2.97	2.97				
tec3a	2.93	2.91	2.93	2.95		
tec4a	2.97	2.96	2.98	2.99		
tec4b	2.96	2.95	2.96	2.97	2.97	
tec5a	2.97	2.88	2.89	2.9	3.04	3.16

Tabelle 6.7: OO-Abstände der RHF/6-31G*-Cluster des **TEC**.

6.1.3 Frequenzen

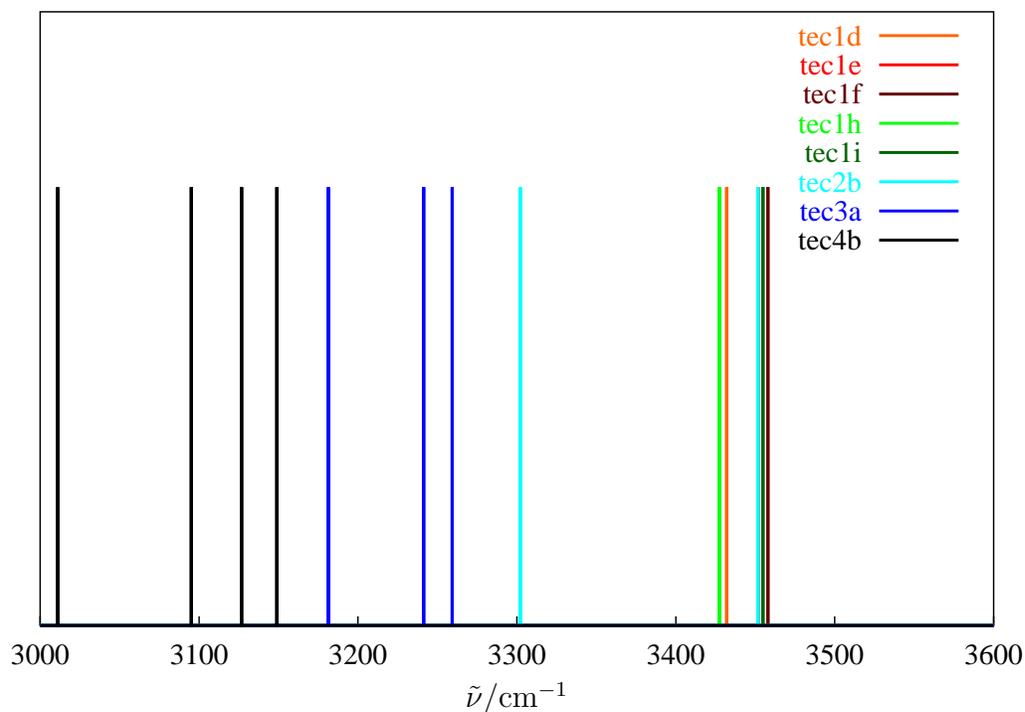


Abbildung 6.3: Das OH -Schwingungsspektrum der wichtigsten **TEC**-Cluster auf RHF/3-21G-Niveau. Die Banden werden als Impulse gleicher Höhe dargestellt. *tec2b* und *tec1e* überlagern sich exakt.

Die diversen Monomere zeigen sich alle im hochfrequenten Bereich des Spektrums (Abb. 6.3). Die einzelnen OH -Schwingungen liegen bis zu 50 cm^{-1} getrennt. Die Akzeptorgruppe des offenen Dimers schwingt hochfrequent. Die ringförmigen Cluster liegen rotverschoben. Dabei ist bemerkenswert, daß sich die höchste Frequenz des Tetramers immer noch unterhalb der kleinsten des Trimer befindet.

Diese Anordnung wird aber schon mit Erhöhung des Basissatzes auf 6-31G* gebrochen.

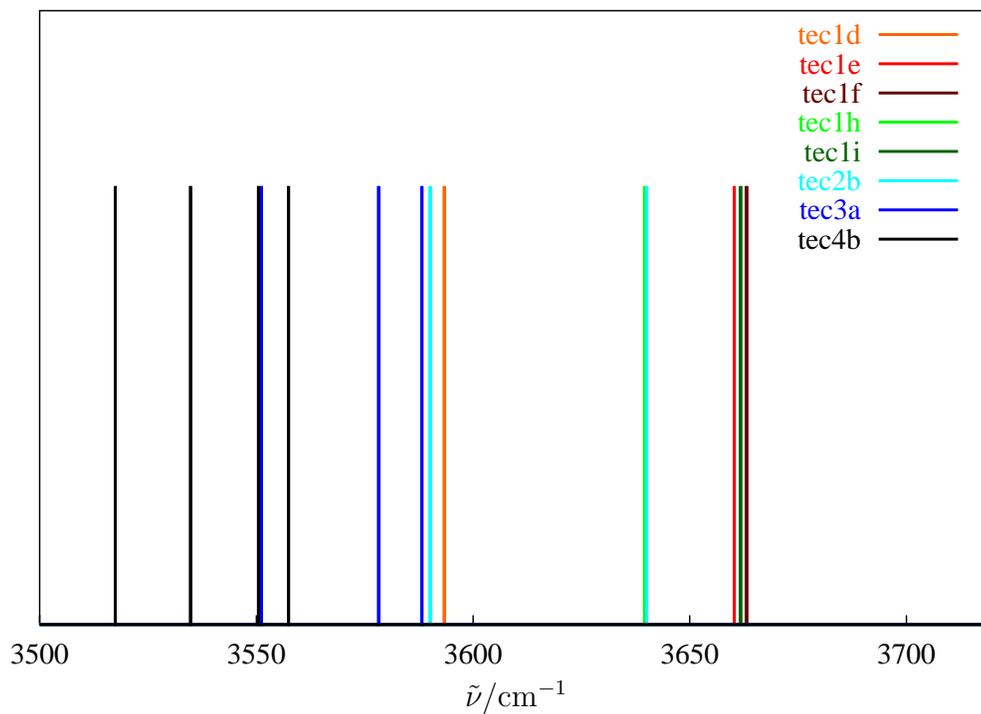


Abbildung 6.4: Das *OH*-Schwingungsspektrum der **DMEP**-Cluster auf RHF/6-31G*-Niveau. Die Banden werden als Impulse gleicher Höhe dargestellt.

6.2 Anwendung des QCE-Modells

Bei der Anwendung des QCE-Modells auf die RHF/3-21G-Cluster des **TEC** stößt man auf numerische Probleme. Es gelingt nicht, eine Population zu erzeugen, die Cluster größer als das Trimer enthalten.

In der Abbildung 6.5 ist die Population unter Vernachlässigung der großen Cluster gezeigt. Hier dominiert das Trimer die Zusammensetzung der Flüssigkeit. Die QCE-Parameter ähneln denen des **DMEP**. Die Wechselwirkung zwischen den Clustern liegt etwas höher, eventuell wird hier das Fehlen größerer Cluster kompensiert.

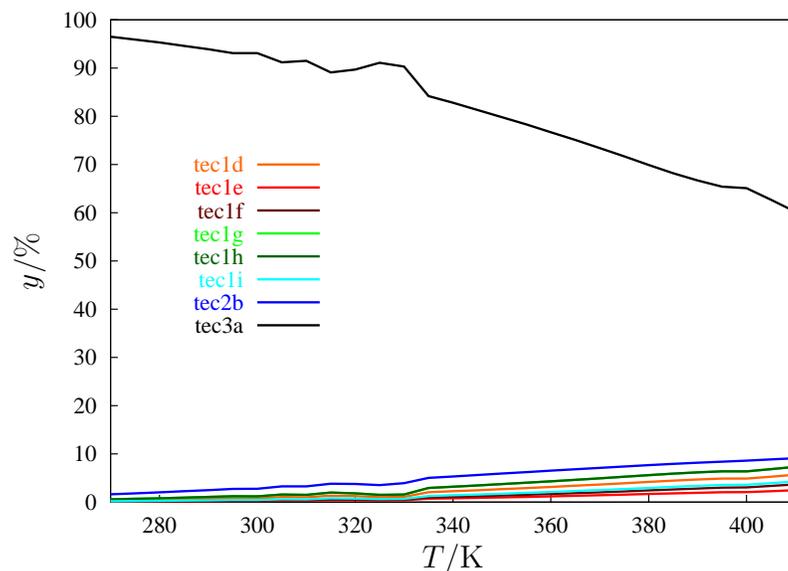


Abbildung 6.5: Temperaturabhängigkeit der **TEC**-Population nach RHF/3-21G ohne Counterpoise-Korrektur in Massenprozent. Die QCE-Parameter sind: $a = 1.407 \cdot 10^{-6}$ und $b = 1.11205$.

Übernimmt man die Parameter aus der unvollständigen Population, so kann unter Einbeziehung des zyklischen Tetramers (tec4b) eine Zusammensetzung erhalten werden, die allerdings weder auf die Dichte bei Raumtemperatur geeicht ist, noch einen Siedepunkt bei der experimentellen Temperatur zeigt. Diese Population wird durch das Tetramer bis $T = 360$ K dominiert. Bei höheren Temperaturen ändert sich die Population zugunsten verschiedenen Monomere, wie in Abbildung 6.6 dargestellt wird.

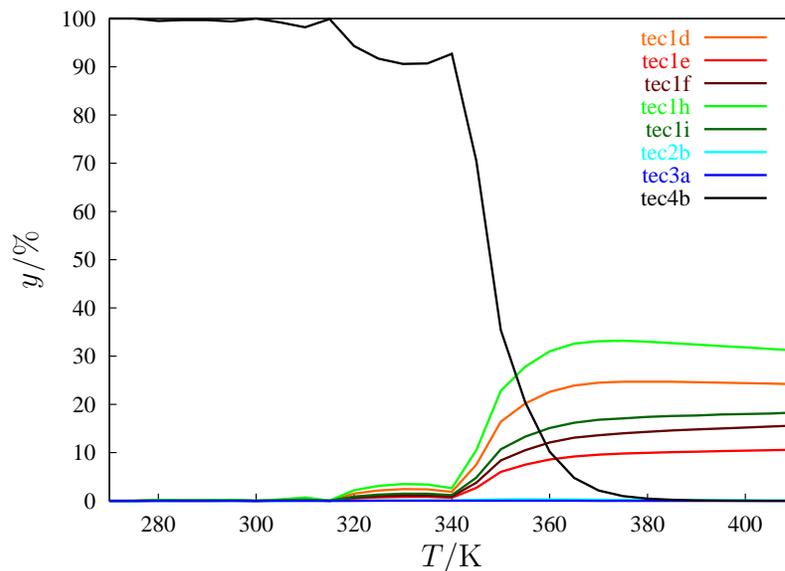


Abbildung 6.6: Temperaturabhängigkeit der **TEC**-Population nach RHF/3-21G ohne Counterpoise-Korrektur in Massenprozent. Die QCE-Parameter werden aus der Population ohne Tetramer übernommen, da keine Einstellung möglich ist.

Auch bei Einbeziehung von *tec5a* und *tec6a* ändert sich die Population nicht, diese Spezies tauchen nicht auf. Trotz der numerischen Schwierigkeiten ergibt sich demnach folgendes Bild: Die Flüssigkeitsstruktur des **TEC** wird durch ein das zyklische Tetramer bestimmt, das mit steigender Temperatur durch monomere Einheiten ersetzt wird. Durch die starke Rotverschiebung wie sie bei Ringschluß auftritt, ist zu erwarten, daß sich die Infrarot-Spektren der reinen Substanz signifikant ändern werden.

Das moderate Rechenniveau RHF/6-31G* liefert Populationen auch unter Einbeziehung der größeren Cluster. Hier ist die Zusammensetzung komplizierter. Bei tiefen Temperaturen stehen das Dimer und das günstigste Monomer (*tec1h*) im Gleichgewicht, aber auch das zyklische Tetramer und die anderen Monomere haben einen nennenswerten Anteil an der Zusammensetzung. Während Dimer und Tetramer ersetzt werden, durchläuft *tec1h* ein Maximum. Die übrigen Monomere gewinnen mit steigender Temperatur stetig an Bedeutung.

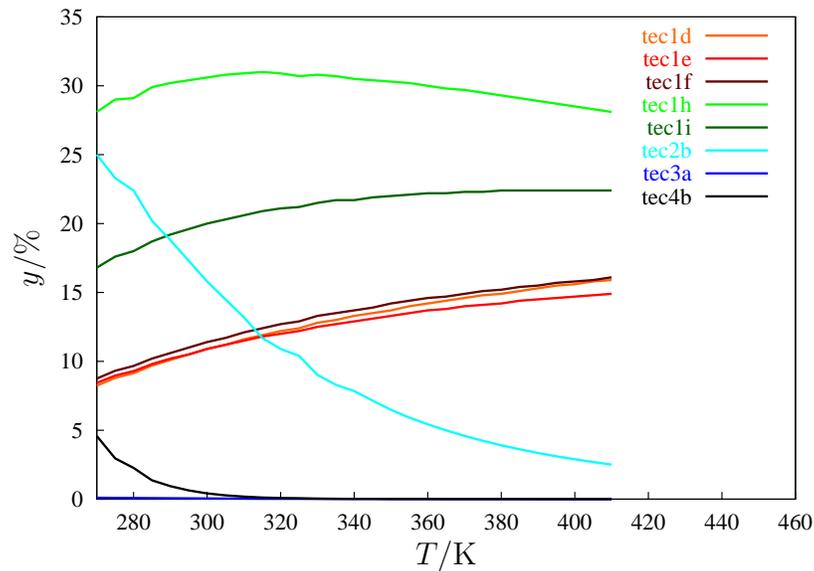


Abbildung 6.7: Temperaturabhängigkeit der **TEC**-Population nach RHF/6-31G* ohne Counterpoise-Korrektur in Massenprozent. Die QCE-Parameter betragen: $a = 1.20975$ und $b = 1.5325$.

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild:

- In **TEC** ist der Ringschluß bei Clustern mit mehr als zwei Molekülen möglich, diese Ringe besitzen eine nennenswerte Wahrscheinlichkeit.
- Das zyklische Tetramer scheint gegenüber dem Trimer favorisiert zu werden.
- Pentamer und Hexamer sind bereits zu groß.
- Von den zahlreichen Monomeren treten mindestens fünf auch in Erscheinung.
- Im Vergleich zum **DMEP** ist ein wesentlich komplexeres Spektrum zu erwarten. Die Ringe tragen nicht zur „freien“ *OH*-Bande bei, statt dessen liegen alle *OH*-Schwingungen dieser Cluster weit rotverschoben.

6.3 Infrarotspektroskopie am TEC

Das Infrarot-Spektrum des reinen **TEC** (Abb. 6.8) zeigt charakteristische Unterschiede zu dem des **DMEP**.

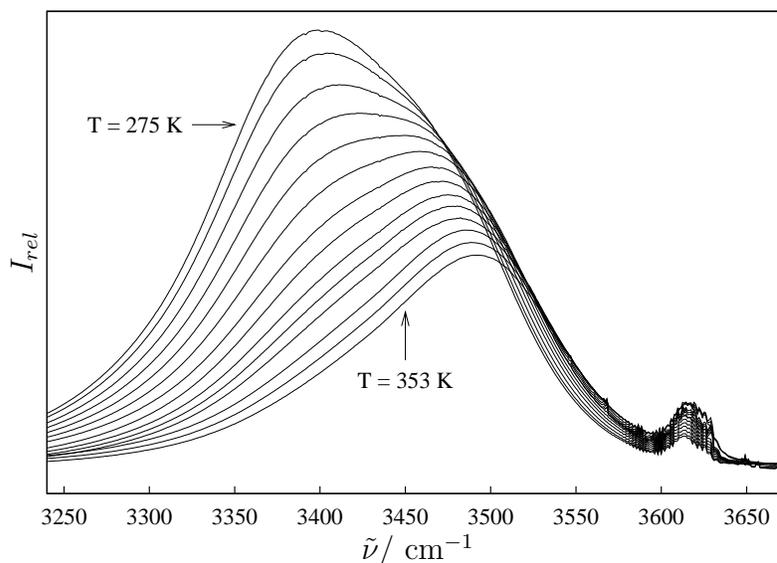


Abbildung 6.8: Infrarotspektren des reinen **TEC** im Temperaturintervall von $T = 295$ - 353 K .

Die Wasserstoffbrückenbande ist weiter rotverschoben, so daß der *CH*-Bereich leicht in ihn hereinragt. Um eine Beeinflussung angepaßter Banden auszuschließen, werden alle (auch die konzentrationsabhängig gemessenen) Spektren bei $\tilde{\nu} = 3240 \text{ cm}^{-1}$ abgeschnitten. Hier sind die Ausläufer der *CH*-Schwingungen auf einen minimalen Rest abgefallen. Es wird keine Basislinienkorrektur außer einer Verschiebung auf 0 im Bereich 1670-1680 cm^{-1} benötigt.

Die Bande der gebundenen *OH*-Gruppen zeigt eine wesentliche ausgeprägtere Strukturierung im Vergleich zum **DMEP**. Das bei 3400 cm^{-1} liegende Maximum wird zu einer Schulter, die mit weiterer Temperaturerhöhung verschwindet und nur noch zu einer gebrochenen Symmetrie führt. Die „freie“ Bande ist weniger strukturiert als beim **DMEP**. Außerdem ist ihre Intensität geringer.

Aus einer solchen Bande kann man die richtige Anzahl an Banden nicht einmal erraten.

Darum wird beim **TEC** zunächst die kleinste Konzentration in CCl_4 ausgewertet und sukzessive die Stoffmenge erhöht.

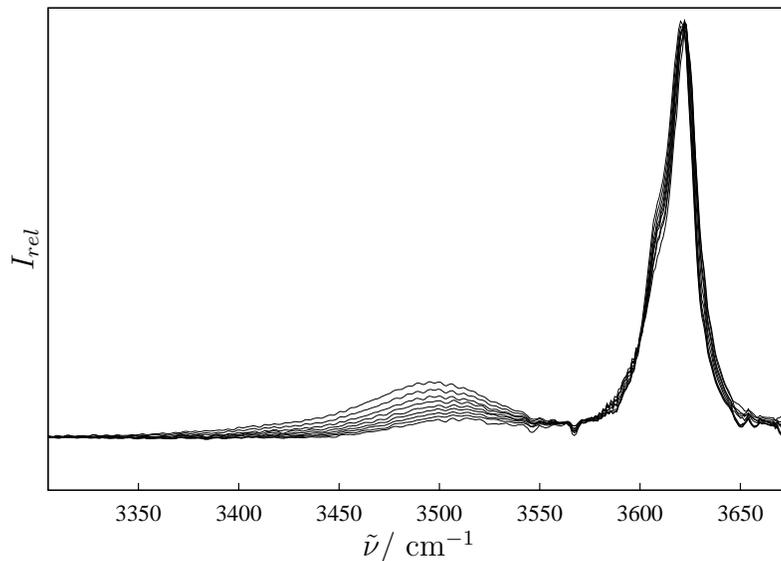


Abbildung 6.9: Infrarotspektren des verdünnten **TEC** ($x = 0.01$) im Temperaturintervall von $T = 293-333$ K.

In Abb. 6.9 erkennt man eine kaum noch vorhandene „gebundene“ Bande bei ca. 3500 cm^{-1} . Die „freie“ Bande liegt bei 3620 cm^{-1} , also äquivalent zum **DMEP**. Sie zeigt auf ihrer niederfrequenten Seite eine Schulter bei 3610 cm^{-1} , die sich mit steigender Temperatur verliert.

Damit lassen sich die Spektren als Monomer/Dimer-Gemisch interpretieren. Die Schulter bei 3610 cm^{-1} entspricht den Akzeptor-Enden der Dimere. Mit einer solchen Banden-Konfiguration (Abb. 6.10) gelingt eine simultane Anpassung aller Spektren. Die Frequenzlagen ergeben sich zu: $\tilde{\nu} = 3499\text{ cm}^{-1}$ (Donator), $\tilde{\nu} = 3611\text{ cm}^{-1}$ (Akzeptor) und $\tilde{\nu} = 3622\text{ cm}^{-1}$ (Monomer).

Die Intensitäten verlaufen zwar stetig mit der Temperatur (Abb. 6.11), doch nimmt die Akzeptorbande weniger stark ab, als die Donator-Bande. Dies kann man dahingehend interpretieren, daß in ihr noch Monomer-Anteile enthalten sind, oder daß die vermeintliche Dimer-Donatorbande noch Anteile höherer Cluster enthält, vorzugsweise Ringe, die keine offenen Enden besitzen.

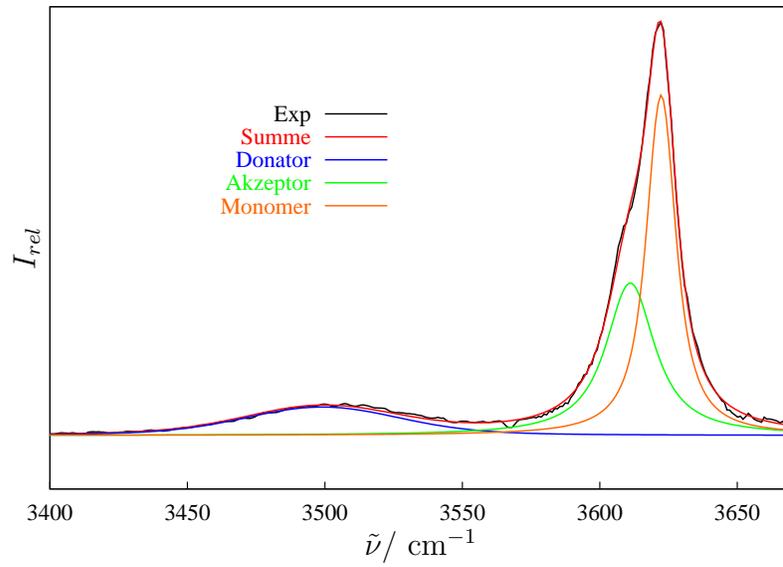


Abbildung 6.10: Banden-Konfiguration des **TEC** in CCl_4 für $x = 0.01$ bei $T = 313 \text{ K}$.

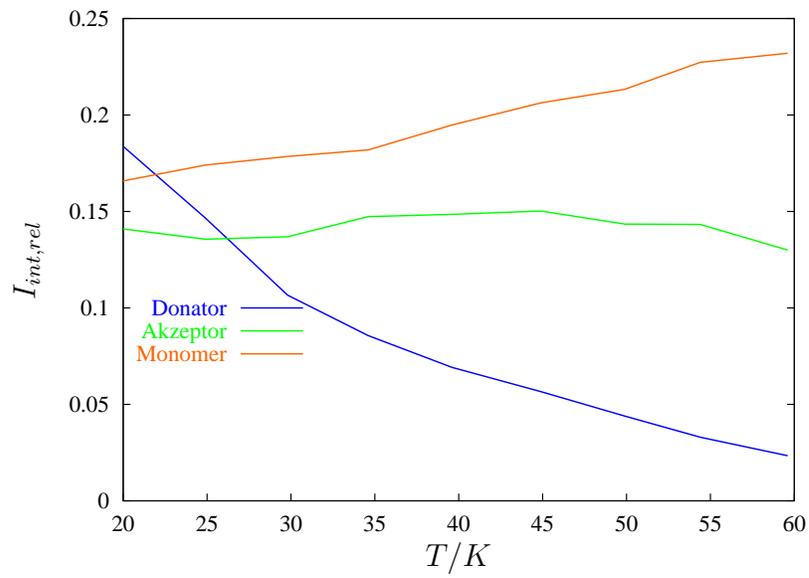


Abbildung 6.11: Temperaturverlauf der integralen Intensitäten für $x = 0.01$.

Der nächst größere Stoffmengenanteil beträgt 5%. Die temperaturabhängigen Spektren sind in Abbildung 6.12 gezeigt.

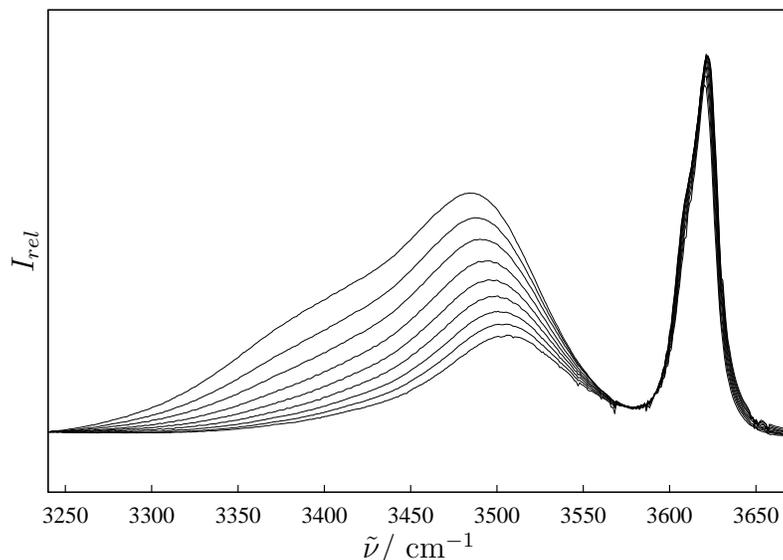


Abbildung 6.12: Infrarotspektren des verdünnten **TEC** ($x = 0.05$) im Temperaturintervall von $T = 293\text{-}333$ K.

Hier taucht bei 3400 cm^{-1} eine sehr breite Schulter auf. Das Maximum bei 3500 cm^{-1} verschiebt sich leicht mit Temperaturerhöhung zu größeren Wellenzahlen. In Abbildung 6.13 ist die aus Simultananpassung resultierende Bandenkonfiguration für eine mittlere Temperatur zu entnehmen.

Es wird eine neue Bande eingeführt, um die sich ausbildende Schulter zu repräsentieren. Die erhaltenen Wellenzahlen sind: 3422.16 cm^{-1} , 3493.23 cm^{-1} , 3504.52 cm^{-1} , 3615.16 cm^{-1} und 3622.52 cm^{-1} . Im Vergleich zu dem kleineren Stoffmengenanteil von 1% hat sich die niederfrequente Schulter der „freien“ Bande um 4 cm^{-1} nach zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die Dimerbande splittet sich in zwei um 10 cm^{-1} auseinander liegende Banden.

Der Intensitätsverlauf ist nicht völlig stetig (Abb. 6.14). Doch sind die Verläufe eindeutig bezüglich Zu- bzw. Abnahme mit der Temperatur.

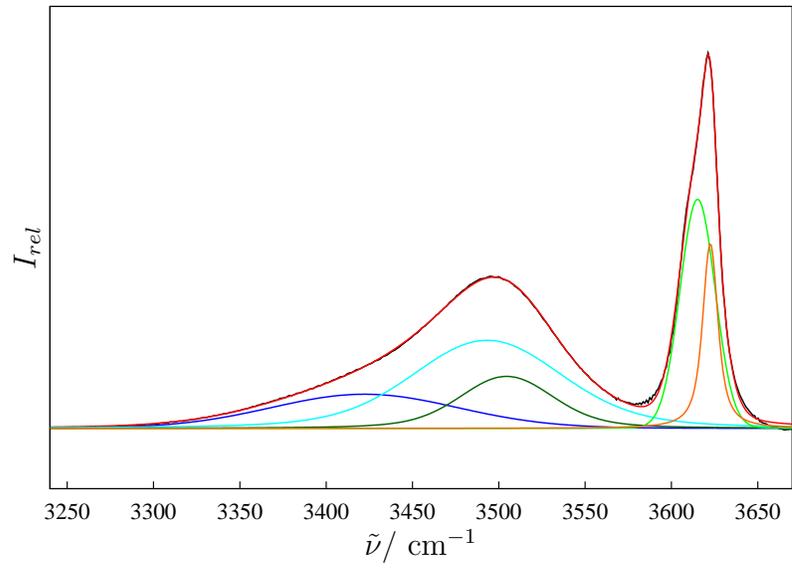


Abbildung 6.13: Bandenkonfiguration des 5%igen **TEC** in CCl_4 bei 313 K.

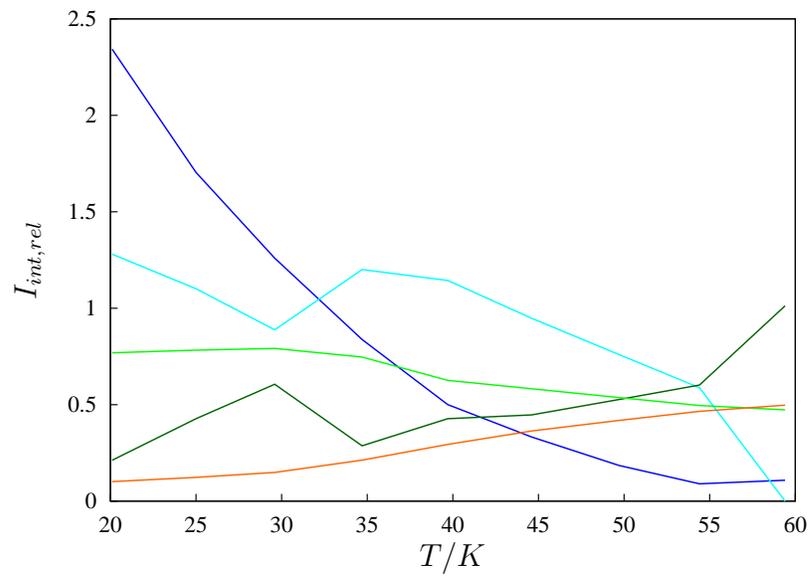


Abbildung 6.14: Temperaturverlauf der integralen Intensitäten für $x = 0.05$.

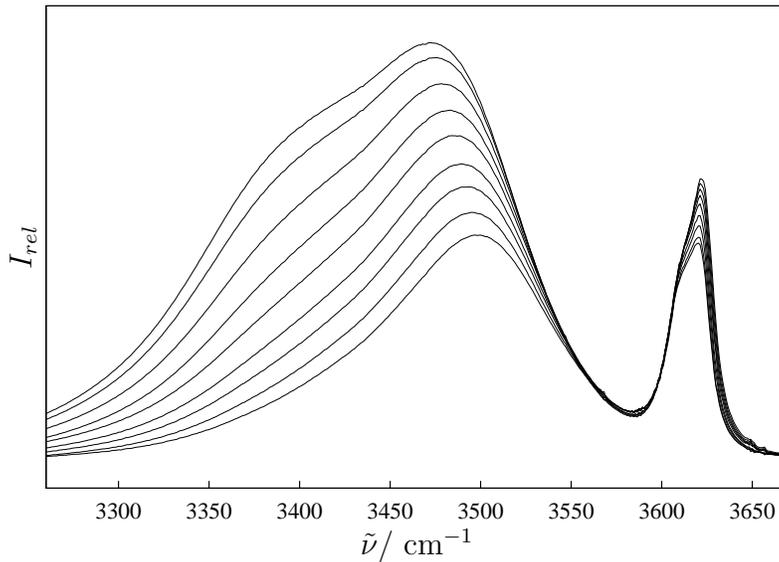


Abbildung 6.15: Infrarotspektren des verdünnten **TEC** ($x = 0.15$) im Temperaturintervall von $T = 296\text{-}333$ K.

Verdreifacht man den Stoffmengenanteil, so ergeben sich die in Abbildung 6.15 gezeigten Spektren. Diese zeigen keine neuen Ausprägungen, die „gebundene“ Bande ist allerdings nun höher als die „freie“ Bande. Damit ähnelt sich auch die Bandenkonfiguration, die in Abbildung 6.16 für eine mittlere Temperatur gezeigt ist. Man erkennt, daß bei kleinen Wellenzahlen die Übereinstimmung nicht optimal ist. Hier scheint eine weitere Bande aufzutreten.

Der Temperaturverlauf der Intensitäten ist stetig. Die aus dieser Anpassung mit immerhin 140 Parametern erhaltenen Frequenzen lauten: 3424 cm^{-1} , 3483 cm^{-1} , 3502 cm^{-1} , 3615 cm^{-1} und 3623 cm^{-1} . Im Vergleich zu dem Stoffmengenbruch von 5% verschieben sich nur die Bande knapp unterhalb von 3500 cm^{-1} um 10 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen und die Bande leicht oberhalb von 3500 cm^{-1} gleicht sich der Frequenz für den kleinsten Stoffmengenbruch an.

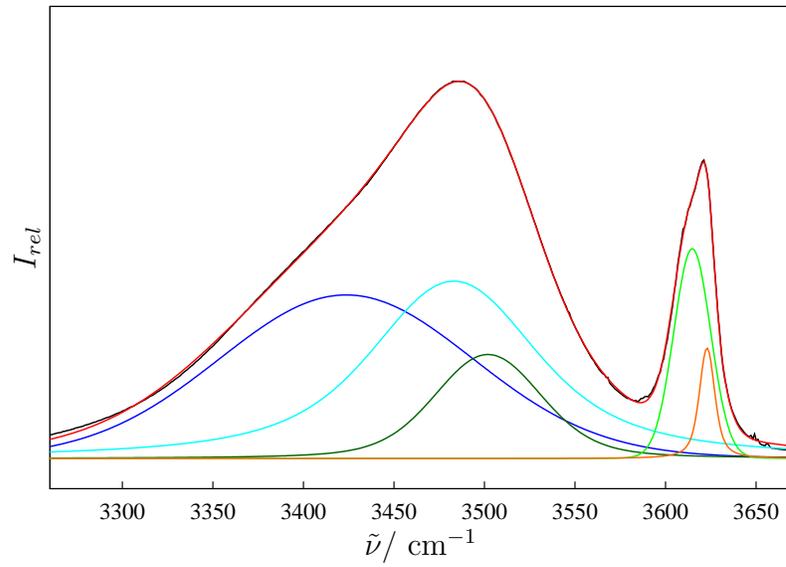


Abbildung 6.16: Bandenkonfiguration des 15%igen **TEC** in CCl_4 bei 313 K.

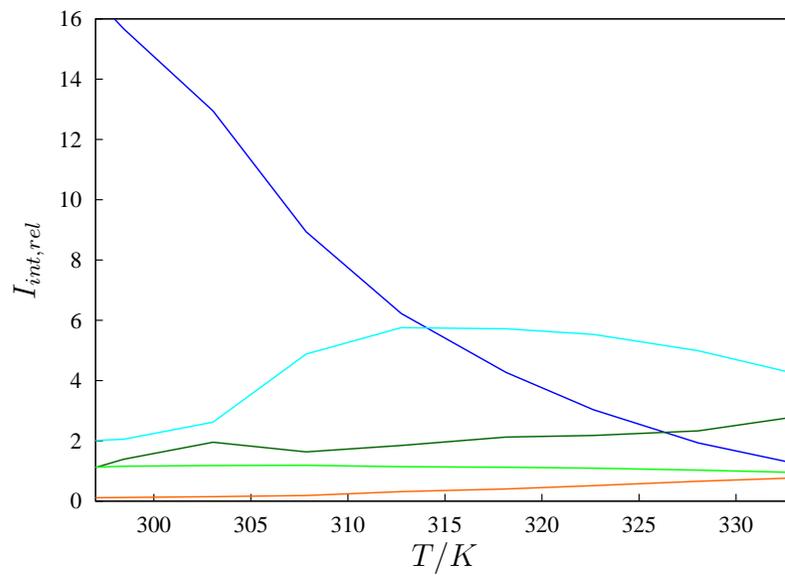


Abbildung 6.17: Temperaturverlauf der integralen Intensitäten für $x = 0.15$.

Die temperaturabhängigen Spektren für den nächst größeren Stoffmengenanteil von ca. 40 % sind in Abbildung 6.18 dargestellt.

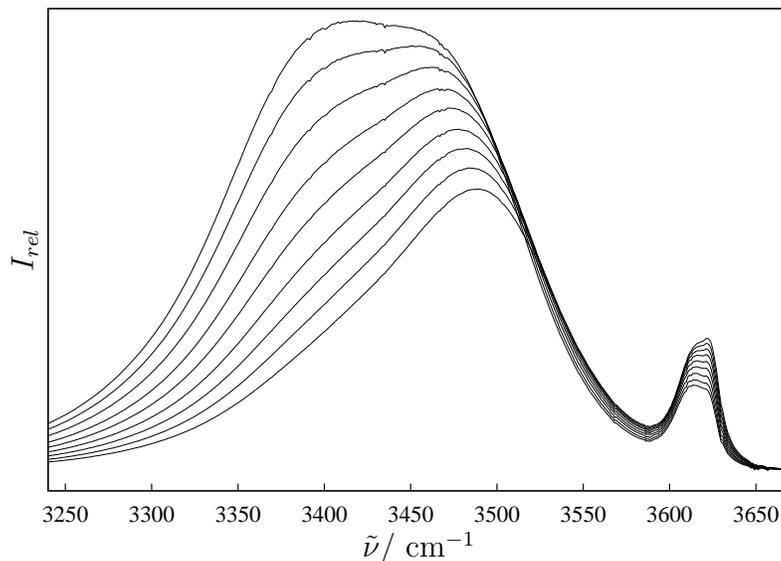


Abbildung 6.18: Infrarotspektren des verdünnten **TEC** ($x = 0.39$) im Temperaturintervall von $T = 293\text{-}333$ K.

Wiederum tauchen keine neuen unmittelbar sichtbaren Subbanden auf. Der Anteil um 3400 cm^{-1} steigt relativ im Vergleich zum 15%igen Konzentration an. Auffällig ist weiterhin, daß bei tieferen Temperaturen die niederfrequente Schulter der „freien“ an Bedeutung gewinnt.

Diese Spektren lassen sich nur unter zu Hilfenahme einer weiteren Bande bei kleineren Wellenzahlen anpassen. Die Liste der Frequenzen erweitert sich auf: 3351 cm^{-1} , 3406 cm^{-1} , 3477 cm^{-1} , 3494 cm^{-1} , 3613 cm^{-1} und 3622 cm^{-1} . Dabei ist bedeutsam, daß das Hinzufügen einer weiteren Subbande bei kleinen Wellenzahlen zu einer Rotverschiebung der Bande knapp oberhalb von 3400 cm^{-1} führt. Intuitiv hätte man einen gegenteiligen Effekt erwartet. Diese neue Bandenkonfiguration ist in Abbildung 6.19 für eine mittlere Temperatur gezeigt.

Der Intensitätsverlauf ist nahezu stetig (Abb. 6.20). Nur bei einer Temperatur ist eine leichte Übernahme von Fremdintensität durch die Dimerbande bei 3500 cm^{-1} zu erkennen. Bei dieser Konzentration steigen die Dimere eindeutig mit der Temperatur,

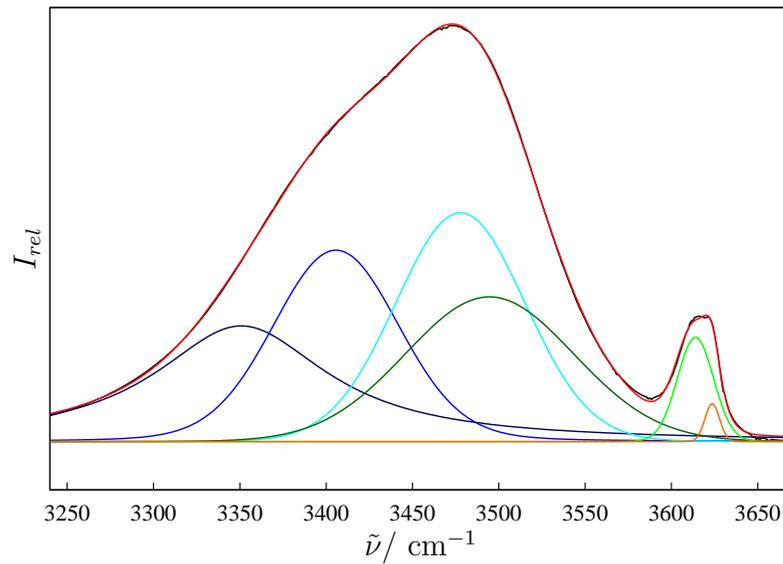


Abbildung 6.19: Bandenkonfiguration des 40%igen **TEC** in CCl_4 bei 313 K.

genauso verhalten sich die Monomere. Auch die niederfrequente Schulter der „freien“ Bande steigt. Das ist ein eindeutiges Indiz, daß die Bande bei 3500 cm^{-1} mit dieser Schulter korreliert ist. Die Quantenmechanik sagt ein derartiges Frequenzbild nur für Dimere voraus. Damit sind diese beiden Subbanden eindeutig zugeordnet. Weiterhin fällt auf, daß die beiden am stärksten rotverschobenen Banden des Spektrums nahezu gleichmäßig an Intensität verlieren. Das kann ein Indiz dafür sein, daß sie von einem Cluster herrühren.

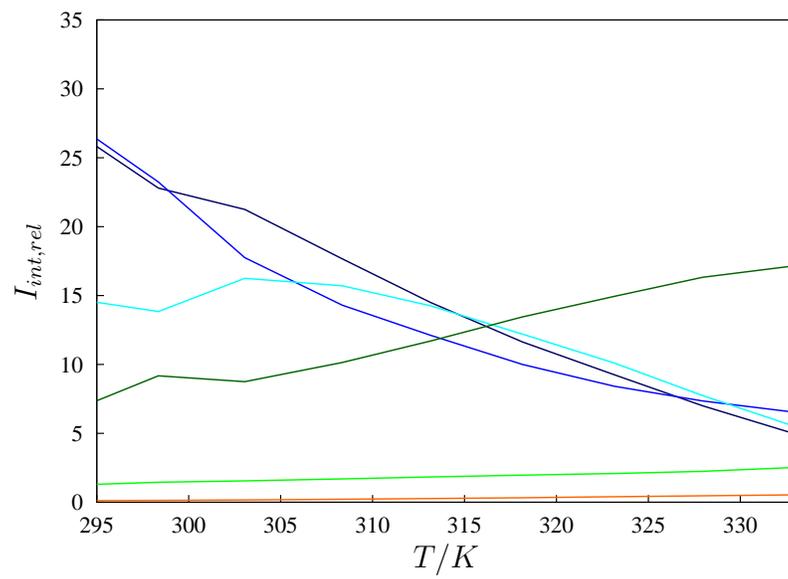


Abbildung 6.20: Temperaturverlauf der integralen Intensitäten für $x = 0.40$.

Mittels der auf den verdünnten Spektren erhaltenen Frequenzlagen wird nun die reine Substanz angepaßt. Man erhält eine Bandenkonfiguration mit folgenden Frequenzlagen: 3345 cm^{-1} , 3400 cm^{-1} , 3463 cm^{-1} , 3496 cm^{-1} und 3616 cm^{-1} .

Diese ist in den Abbildungen 6.21 bis 6.23 für drei Temperaturen gezeigt. Bei diesen Spektren gelingt es nicht mehr ohne weiteres die Substruktur der „freien“ Bande aufzulösen.

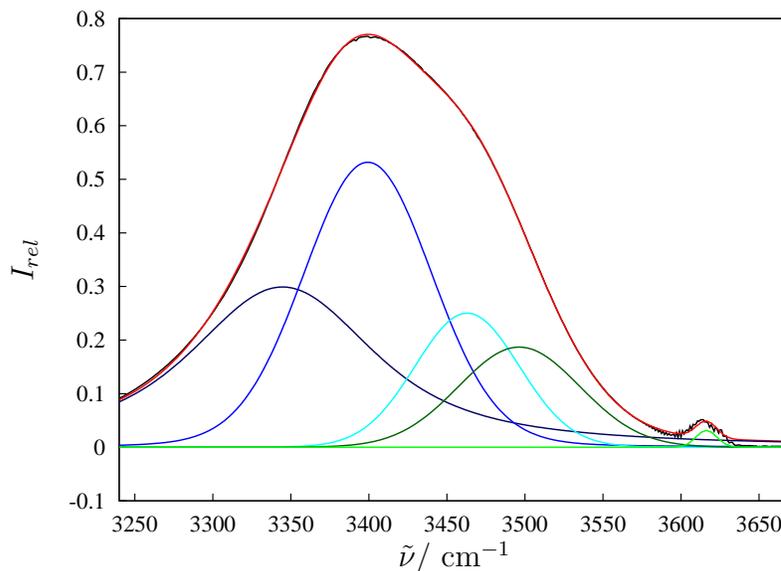


Abbildung 6.21: Bandenkonfiguration des reinen **TEC** bei 295 K.

Der Intensitätsverlauf dieser Bandenkonfiguration (Abb. 6.24) ist überzeugend. Die einzelnen Kurven sind stetig. Die beiden hochfrequenten Banden nehmen zu. Wie schon bei $x = 40\%$ fallen die beiden niederfrequenten Banden gleichmäßig. Dadurch erhärtet sich der Verdacht, beide seien auf nur einen Cluster zurückzuführen. Ein Blick auf Tabelle 8.13 (Seite 134) zeigt, daß das Tetramer zwei intensive und zwei weniger intensive (Faktor 3-5) Schwingungen zeigt. Jeweils eine der intensiven und eine andere liegen recht eng beisammen. Ein echtes Indiz auf eine Zuordnung der beiden Banden zu einer Tetramer-Struktur ergibt sich.

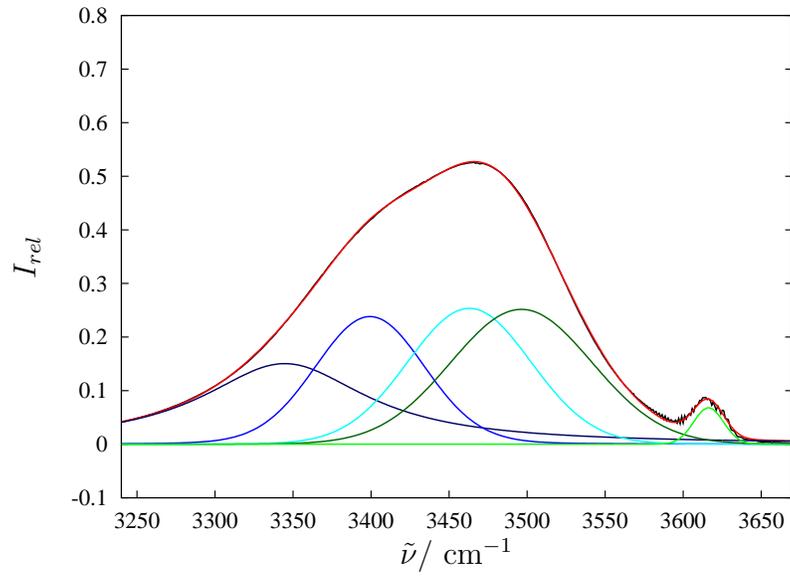


Abbildung 6.22: Bandenkonfiguration des reinen **TEC** bei 324 K.

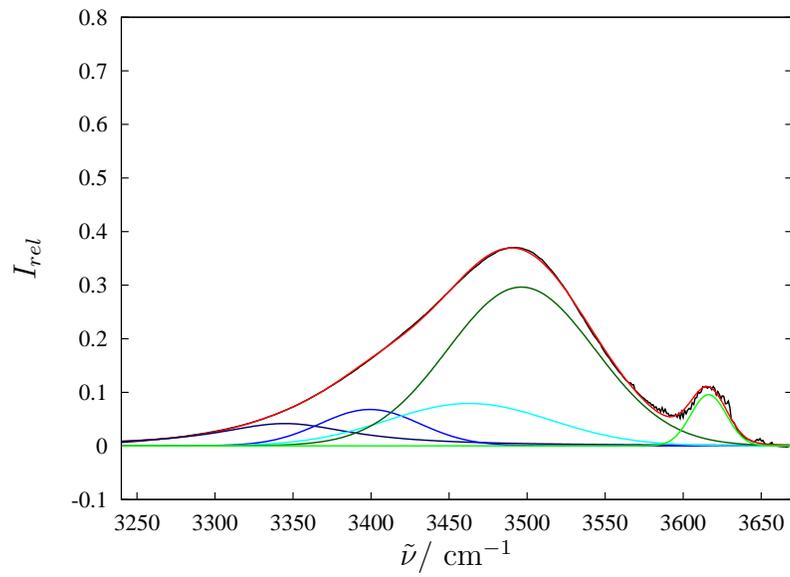


Abbildung 6.23: Bandenkonfiguration des reinen **TEC** bei 358 K.

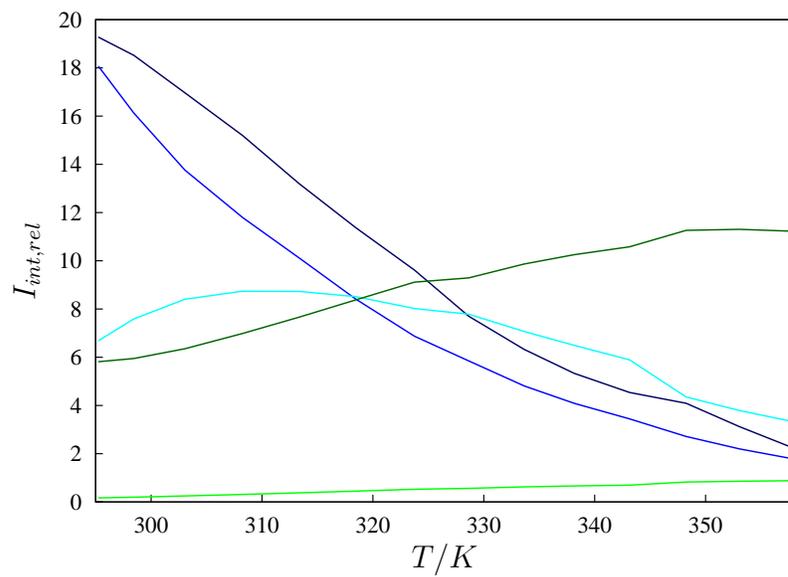


Abbildung 6.24: Temperaturverlauf der integralen Intensitäten für reines **TEC**.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Schwingungsspektren zweier verzweigter Alkohole gemessen und in Sinne eines Flüssigkeitsmodells interpretiert. Dieses Modell beinhaltet die Vorstellung von diskreten Spezies (Clustern), aus denen die Flüssigkeit zusammengesetzt ist. Diese Cluster entstehen durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen. Damit sind die experimentellen Befunde direkt vergleichbar mit den quantenmechanisch berechneten Strukturen. Die Quantum-Cluster-Equilibrium-Theorie ermöglicht den Zugang zur Flüssigkeitszusammensetzung (Cluster-Population) auf rein rechnerischem Wege. Sie basiert auf der statistischen Thermodynamik. Die Wechselwirkung zwischen den Clustern wird durch einen Mean-Field-Ansatz angenähert und ebenso wie die Dichte des Systems an zwei makroskopischen Zustandspunkten parametrisiert.

Wasserstoffbrückenbindungen wirken sich signifikant auf die Schwingungsfrequenzen der OH-Streckschwingung aus (Rotverschiebung). So werden diese Schwingungen zu einer empfindlichen Sonde der Wechselwirkungen in der Flüssigkeit.

Allerdings ist die Auswertung der experimentellen Spektren nicht ohne Hilfe der Quantenmechanik möglich und auch dann nur eingeschränkt. Die Zerlegung eines Spektrums in Subbanden ist in den meisten Fällen nicht eindeutig, da diese im Experiment nicht aufgelöst sind. Die gleichzeitige Anpassung über mehrere Temperaturen kann hier wertvolle Zusatzinformationen liefern. Das selbstentwickelte Programm verfügt über verschiedene Leistungsmerkmale, die es für diese Aufgabe geeignet machen:

- Das Anpassungsverfahren nach Levenberg-Marquardt konvergiert im Allgemeinen schnell.
- Die Fehlerquadratsumme kann über mehrere Datensätze (Spektren) definiert wer-

den.

- Einzelne Parameter können mehrfach in der Subbandendefinition enthalten sein und damit auch Relevanz für verschiedene Datensätze zeigen.
- Subbanden können als Lorentz-, Gauss- oder Voigt-Profile eingesetzt werden.
- Die Ableitungen der Voigt-Profile nach den vier Parametern werden nach Approximation der Faltung durch eine diskrete Summe analytisch berechnet.
- Das Programm ist konsequent in C++ geschrieben unter Ausnutzung von Vererbung und Polymorphismus, so daß es leicht auf andere Profile erweitert werden kann.

Die Betrachtung der Konzentrationsabhängigkeit der Infrarot-Spektren des **DMEP** belegt die Cluster-Theorie. Die starken Verdünnungen zeigen keine Temperaturabhängigkeit. In Rahmen eines „two-state“ Modells können aus den verschiedene spektroskopischen Methoden Flüssigkeitszusammensetzungen des reinen **DMEP** bestimmt werden. Sehr befriedigend ist weiterhin, daß die Abfolge der Monomer- und Akzeptorbanden denen der Quantenmechanik gleicht. Man findet die Abfolge: bestes Monomer, Akzeptor, weitere Monomere.

In Falle des **TEC** ergibt sich nicht unmittelbar die Zusammensetzung der Flüssigkeit. Hier lassen sich aber die beteiligten Cluster zum Teil identifizieren und deren Frequenzlagen angeben. Reines **TEC** besteht nach dieser Untersuchung aus Monomeren (deren Anteil verschwindend gering ist), aus Dimeren und Tetrameren. Zwischen Dimer und Tetramer findet man weitere Intensität. Diese paßt gut zu dem quantenmechanisch berechneten Trimer. Diese Interpretation geht über die in der Literatur[63] gelieferte weit hinaus. Nodland erklärt die Bande bei 3494 cm^{-1} mit offenen Ketten, deren Länge in der reinen Flüssigkeit mit 2.7, und in der verdünnten Lösung mit 2.0 angegeben wird. Dies entspricht zumeist den Resultaten der vorliegenden Untersuchung. Allerdings werden hier zwei Banden gefunden, die unterschiedliches Temperaturverhalten zeigen. Die angenommene Trimerbande ist nicht mit Akzeptor-Intensität korreliert, was durchaus mit

einem zyklischen Trimer in Einklang steht. Die Frequenzlagen aller gefundenen Banden sind in Tab. 7.1 zusammengefaßt.

x	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$				
0.01			3499	3611	3622
0.05	3422	3493	3505	3615	3623
0.15	3424	3483	3502	3615	3623
0.39	3351	3406	3477	3494	3613
1.00	3345	3400	3463	3496	3616
Lit	3405		3494	3608	3620

Tabelle 7.1: Zusammenfassung der Frequenzlagen des **TEC** im Vergleich mit der Literatur.

Die Bande bei 3405 cm^{-1} wird in der Literatur[63] mit zyklische Strukturen erklärt, die sich im Mittel aus 3.7 Molekülen zusammensetzen sollen. Auch diese Interpretation paßt sehr gut zu dem hier vorgeschlagenen Tetramer. Zusätzlich zeigt ein solches Tetramer noch eine Bande bei 3350 cm^{-1} . Diese beiden Banden sind extrem korreliert und spiegeln das quantenmechanische Frequenzbild des Tetramers wider.

Damit lassen sich die experimentellen Befunde mit den Ergebnissen der quantenmechanischen Berechnungen in Einklang bringen. **DMEP** zeigt eine einfache Struktur mit Monomeren und Dimer, im **TEC** kommen größere Cluster vor, die ab drei Molekülen Tendenz zum Ringschluß zeigen.

Das in dieser Arbeit entwickelte Verfahren wird gute Dienste bei der Interpretation experimenteller Infrarot- und Ramanspektren leisten. Dies zeigt sich bereits bei der Untersuchung weiterer Alkohole[64], von Wasser, und *N*-Methylacetamid [65].

8 Anhang

8.1 Erstellte Programme und Bibliotheken

Alle Quelltexte, die im Rahmen dieser Arbeit erstellt wurden, sind in der Sprache C++ geschrieben und dokumentiert. Alle enthalten eine Kurzhilfe und bei den größeren Projekten auch ein Tutorium als WWW-Seite. Die Bibliotheksheader sind im Doxygen-Stil (ähnlich Javadoc) dokumentiert, sodaß auch hier eine WWW-Dokumentation existiert. Die interaktiven Programme mit eigener Benutzeroberfläche basieren auf der Qt-Bibliothek der Firma TrollTech (www.troll.no), die für eine Vielzahl von Betriebs- und Windowsysteme zur Verfügung steht (Win32, X-Windows).

8.1.1 Zur Spektrenauswertung

In diesem Paket ist eine Klassenbibliothek, eine Sammlung von Tools und ein interaktives Programm zu finden.

Die Klassenbibliothek umfaßt Klassen und Routinen für Spektren, Anpassungsverfahren, Input-Output-Funktionalität, Bandenformen u.ä.. Sie ist einfach erweiterbar. Zum Beispiel basiert die Klasse Gauss, die eine Gaussche Bandenform implementiert auf der abstrakten Basisklasse Bandshape. Will man also eine neue Bandenform implementieren, so braucht man nur die entsprechende neue Klasse zur Verfügung zustellen und eine einzelne Auswahl-Anweisung zu ändern. Alle Anpassungsverfahren können dann ebenfalls mit dieser neuen Bandenform arbeiten. In Tabelle 8.1.1 sind die Klassen zusammengestellt.

Die Tool-Sammlung enthält eine Menge kleiner und nützlicher Programme, um Spektren

AMS	Analytisches mehrdimensionales Spektrum
Bandshape	Bandenform
Gauss	Gausskurve
LM_Algo	Levenberg-Maquard-Algorithmus
Lor	Lorentzkurve
Matrix	Matrix
MLM_Algo	mehrdimensionaler Levenberg-Maquard-Algorithmus
Parameter	zu variierende Parameter
Random	Zufallszahlengenerator
Range	Definitionsbereich
Spc	diskretes Spektrum
TheoSpc	analytisches Spektrum

Tabelle 8.1: Übersicht der Klassenbibliothek zur Spektrenauswertung

aufzuschneiden, vertikal zu verschieben, zu normieren, zu glätten etc. Hier sind auch die Fitprogramme zu finden, jeweils eines zur Anpassung eines Datensatzes, wie auch das mehrdimensionale Anpassungsprogramm.

Das interaktive Programm Spc dient zur Zusammensetzung der Ramanspektren aus den einzeln aufgenommen Blöcken, in denen jeweils die Spikes entfernt werden müssen.

8.1.1.1 Beispiel Input-Files für die Anpassungsprogramme

Das ein- und mehrdimensionale Anpassungsprogramm nennt sich SPCLM bzw. SPcMLM. Es wird jeweils ein `.asd`-File (analytical spectrum description), bzw. ein `.ams`-File (analytical multidimensional spectrum) benötigt. In diesem Unterkapitel wird der Aufbau dieser Dateien kurz erläutert, was zudem die Funktionalität der Programme erläutert.

Ein sehr einfacher Input für SPCLM könnte wie folgt aussehen:

```
3
1.0 v
```

```
3200.0 f
10.0 v
1
1 0 1 2
```

In der ersten Zeile wird die Anzahl der Parameter, also die Länge des Parameter-Vektors \vec{a} festgelegt. Dann folgen in den nächsten Zeilen die Startwerte für die Parameter, jeweils gefolgt von einem **v** (variable) oder **f** (fixed). Nun folgt die Anzahl der Banden, in diesem Fall soll das Spektrum also nur eine Bande enthalten. Danach folgen die Bandendefinitionen. Zunächst ein Buchstabe, der die ID des Bandentyps repräsentiert. **l** steht für Lorentz-, **g** für Gauss- und **v** für Voigt-Profil. Die folgenden Zahlen kennzeichnen die Parameter-Indizes. Der erste Parameter hat Index 0, der zwei 1 u.s.w.. Der erste Index bestimmt den Intensitätsparameter, der zweiten den Frequenzparameter, der dritte den Breitenparameter. Für ein Voigt-Profil sind 4 Zahlen nötig. Die dritte kennzeichnet die Lorentzbreite, der vierte die Gaussbreite.

Diese Indizes dürfen mehrfach vorkommen, will man z.B. Zwei Gaussprofile mit exakt derselben Frequenz erreichen, die allerdings variabel ist, so ähnelt der Input-File dem folgenden Listing:

```
5
1.0 v
1.5 v
3200.0 v
3.6 v
4.8 v
2
g 0 2 3
g 1 2 4
```

Diese Aufbau bleibt bei den Input-Files für eine Simultan-Anpassung nahezu identisch, einzig die Funktionsdefinition erhält eine zusätzliche Zahl, die den Index (beginnend

bei 0) des entsprechenden Spektrums angibt. Auch hier dürfen die Parameterindizes mehrfach vorkommen.

Ein Beispiel mit zwei Voigt-Kurven und zwei Temperaturen, wobei die Frequenzen als Temperaturunabhängig angenommen werden, sieht verkürzt so aus:

```
14
1.0 v
3640.0 v
.
.
.
4
v 0 1 2 3 0
v 4 5 6 7 0
v 8 1 9 10 1
v 11 5 12 13 1
```

8.1.2 Zur Gaussian-Auswertung

Wie das Spektren-Projekt ist auch das GTools-Projekt in eine Bibliothek und diverse Tools gespalten. Die Tabelle 8.1.2 gibt eine Übersicht über die Klassen, die Tabelle 8.1.2 über die Programme.

Das letzte Programm nennt sich rec2pop und formatiert die Ausgabe des QCE-Logfile in eine Tabelle um.

GtAnim	Vektor von Koordinatensätzen
GtAtom	chemisches Atom
GtAtomType	Atomtyp
GtBond	chemische Bindung
GtDoubleMatrix	Fliesskommazahlmatrix
GtFrq	Schwingung
GtOut	Gaussian Output File
GtCpOut	Ergebnis einer Counterpoise-Korrektur
GtFrqOut	Ergebnis einer Frequenzrechnung
GtNmrOut	Ergebnis einer NMR-Rechnung
GtOptOut	Ergebnis einer Geometrieoptimierung
GtNmr	chemische Verschiebung eines Atoms
GtOpt	Optimierungszyklus
GtPSE	Periodensystem der Elemente
GtSystem	Koordinatensatz
GtVariable	benannte Variable
GtVec3d	3-dimensionaler Fliesskommazahlvektor
GtVec3i	3-dimensionaler Vektor aus ganzen Zahlen
GtZmatrix	Z-Matrix-Regeln

Tabelle 8.2: Klassen der GTools-Bibliothek

bsse	führt für einen Satz an Clustern die CP-Korrektur aus
frq2anim	erzeugt eine Schwingungsanimation
nmr2av	berechnet mittlere chemische Verschiebungen
opt2anim	erzeugt eine Optimierungsanimation
out2inf	stellt allgemeine Informationen einer abgeschlossenen Rechnung zusammen
out2xyz	entnimmt die letzte Standardorientierung
poise	erzeugt einen CP-Input
week	Bindungsanalyse
xyz2in	Wandelt einen XYZ-File in einen Gaussian-Input-File um
xyzcalc	Berechnet interaktive Bindungslängen, Winkel und Diederwinkel
zmr2in	Erzeugt Gaussian-Input aus Koordinaten und Z-Matrix-Regeln

Tabelle 8.3: Programme des GTools-Paketes

8.2 Die wichtigsten Gleichungen

8.2.1 Populationen

Alle in dieser Arbeit abgebildeten Populationen sind in Massenbrüchen definiert. Der Massenbruch y einer Spezies (Cluster) i ergibt sich nach:

$$y_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^N m_i} \quad (8.1)$$

Für den Stoffmengenbruch x gilt:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad (8.2)$$

Die Molmasse M ergibt sich nach:

$$M_i = \frac{m_i}{n_i} \quad (8.3)$$

Ist i die Anzahl der Monomere in einem Cluster, so gilt:

$$M_i = i \cdot M_1 \quad (8.4)$$

Einsetzen von Gl. 8.3 in Gl. 8.1 liefert:

$$y_i = \frac{M_i \cdot n_i}{\sum_{i=1}^N M_i \cdot n_i} \quad (8.5)$$

Mit Gl. 8.4 ergibt sich:

$$y_i = \frac{i \cdot M_1 \cdot n_i}{\sum_{i=1}^N i \cdot M_1 \cdot n_i} \quad (8.6)$$

Nach Kürzen von M_1 und Erweitern mit $1/n_{ges}$ erhält man:

$$y_i = \frac{i \cdot x_i}{\sum_{i=1}^N i \cdot x_i} \quad (8.7)$$

Für den Spezialfall der two-state Population, wie sie beim **DMEP** auftritt, sind weitere Vereinfachungen möglich:

$$y_2 = \frac{2 \cdot x_2}{2 \cdot x_2 + x_1} \quad (8.8)$$

$$y_2 = \frac{2 \cdot x_2}{x_2 + 1} \quad (8.9)$$

Der Rückweg ergibt sich nach:

$$x_2 = \frac{y_2}{2 - y_2} \quad (8.10)$$

8.3 Abkürzungen und Symbole

a	Parameter des QCE-Modells, berücksichtigt die Cluster-Cluster-Wechselwirkung
b	Parameter des QCE-Modells, skaliert das Volumen der Cluster
BSSE	Basissatzsuperpositionsfehler
c	Lichtgeschwindigkeit
CCD	charge coupled device
χ^2	Fehlerquadratsumme
CI	Konfigurations-Wechselwirkung
Δ	Differenz
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMEP	2,2-Dimethyl-3-ethyl-3-pentanol
e	Elektron
E	Energie
G	freie Enthalpie
<i>ges</i>	gesamt
GTO	Gaussian type orbital
h	Planksches Wirkungsquantum
i	Index, Laufvariable
k	Boltzmannkonstante
Kap.	Kapitel
M	Molmasse
m	Masse
MP	Møller-Plesset
μ	chemisches Potential
N	Anzahl
n	Stoffmenge
NMR	Kernresonanz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl, reziproke Wellenlänge
Q	Systemzustandssumme
q	Teilzustandssumme

QCE	Quantum Cluster Equilibrium
R	allgemeine Gaskonstante
RHF	(spin) restricted Hartree Fock
SCF	self consistent field
σ	Standardabweichung
σ^2	Varianz
STO	Slater type orbital
T	Temperatur
TEC	3-Ethyl-3-Pentanol (Triethylcarbinol)
V	Volumen
vdW	an der Waals
x	Stoffmengenbruch (früher: Molenbruch)
y	Massenbruch, Massenanteil
$\langle X \rangle$	Mittelwert der Größe X

8.4 Korrektur der ^1H -NMR-Spektren

Da die quantenmechanisch berechneten chemischen Verschiebungen fehlerhaft sind, müssen sie korrigiert werden. Das in dieser Arbeit verwendete Verfahren benutzt dazu eine additive Konstante.

Diese ergibt sich aus der Differenz der experimentellen chemischen Verschiebung für das Hydroxylproton des Ethanols in der Gasphase[66] (0.441 ppm) und quantenmechanisch berechneten Werten. In Tabelle 8.4 sind diese Konstanten angegeben.

Methode	Basis	Korrektur
RHF	3-21G	0.47535
RHF	3-21G**	1.78225
RHF	6-31G*	0.48075
RHF	6-31+G*	0.14985
RHF	6-3111++G**	0.63125
B3LYP	6-31G*	-0.17485
B3LYP	6-31+G*	0.49505

Tabelle 8.4: Korrekturkonstanten für Hydroxylprotonen in Alkoholen ermittelt für Ethanol.

8.5 Tabellen

8.5.1 OH-Frequenzen der DMEP-Cluster

Name	$\tilde{\nu}$ cm ⁻¹	Infrarot- Intensität	Raman- Aktivität	$\langle \tilde{\nu}_{IR} \rangle$ cm ⁻¹	$\langle \tilde{\nu}_{Raman} \rangle$ cm ⁻¹
dmepl1a	3463.32	9.6991	66.1689	3463.32	3463.32
dmepl1b	3487.9	8.1077	77.9872	3487.9	3487.9
dmepl1c	3486.54	9.5866	56.8677	3486.54	3486.54
dmepl2a	3306.18 3471.45	598.432 19.2453	141.522 34.2104	3311.33	3338.35
dmepl2b	3420.17 3466.72	313.267 31.1367	162.433 32.0406	3424.38	3427.84
dmepl2c	3326.72 3498.76	583.96 16.0491	136.053 40.1613	3331.32	3365.93
dmepl3a	3290.51 3358.65 3491.93	541.471 321.58 25.5387	135.063 117.142 43.7984	3320.96	3347.28

Tabelle 8.5: OH-Frequenzen der RHF/3-21G-Cluster des **DMEP**. Der Skalierungsfaktor beträgt 0.89.

Name	$\tilde{\nu}$ cm ⁻¹	Infrarot- Intensität	Raman- Aktivität	$\langle \tilde{\nu}_{IR} \rangle$ cm ⁻¹	$\langle \tilde{\nu}_{Raman} \rangle$ cm ⁻¹
dmepl1a	3727.8	18.8962	51.0134	3727.8	3727.8
dmepl1b	3749.01	19.0063	59.8484	3749.01	3749.01
dmepl1c	3750.11	19.0253	43.255	3750.11	3750.11
dmepl2a	3600.22	455.676	107.852	3607.14	3625.03
	3729.16	25.8425	25.6979		
dmepl2b	3667.17	298.281	118.344	3673.35	3676.76
	3722.5	37.4918	24.8116		
dmepl2c	3613.78	490.096	105.945	3620.42	3644.13
	3751.86	24.7568	29.852		
dmepl3a	3583.29	466.449	109.367	3601.56	3618.98
	3615.97	270.75	85.3618		
	3741.52	33.0072	33.9619		

Tabelle 8.6: *OH*-Frequenzen der RHF/3-21G**-Cluster des **DMEP**. Der Skalierungsfaktor beträgt 0.89.

Name	$\tilde{\nu}$ cm ⁻¹	Infrarot- Intensität	Raman- Aktivität	$\langle \tilde{\nu}_{IR} \rangle$ cm ⁻¹	$\langle \tilde{\nu}_{Raman} \rangle$ cm ⁻¹
dmep1a	3665.5	26.6984	49.0255		
				3665.5	3665.5
dmep1b	3680.83	28.9593	58.3582		
				3680.83	3680.83
dmep1c	3679.11	29.2927	42.8193		
				3679.11	3679.11
dmep2a	3623.54	260.88	121.851		
	3663.95	30.2413	27.7927		
				3627.74	3631.05
dmep2b	3652.97	23.8748	112.784		
	3657.93	150.154	12.1962		
				3657.25	3653.45
dmep2c	3638.4	243.954	107.409		
	3677.52	28.606	32.7887		
				3642.5	3647.55
dmep3a	3619.62	200.085	116.934		
	3624.88	133.867	67.2486		
	3669.06	34.1956	33.3918		
				3626.13	3628.83

Tabelle 8.7: *OH*-Frequenzen der RHF/6-31G*-Cluster des **DMEP**. Der Skalierungsfaktor beträgt 0.89.

Name	$\tilde{\nu}$ cm ⁻¹	Infrarot- Intensität	Raman- Aktivität	$\langle \tilde{\nu}_{IR} \rangle$ cm ⁻¹	$\langle \tilde{\nu}_{Raman} \rangle$ cm ⁻¹
dmepl1a	3665.39	28.0568	50.0916	3665.39	3665.39
dmepl1b	3677.69	31.516	57.5066	3677.69	3677.69
dmepl1c	3677.86	31.7943	43.0584	3677.86	3677.86
dmepl2a	3621.15 3658.56	240.473 27.7928	116.769 30.4888	3625.02	3628.9
dmepl2b	3647.02 3652.23	55.8463 118.506	121.793 6.5375	3650.56	3647.29
dmepl2c	3633.84 3668.58	216.181 27.2346	104.973 34.8662	3637.72	3642.5
dmepl3a	3618.9 3625.55 3659.53	174.122 118.101 34.085	110.216 62.5151 32.9088	3625.55	3627.43
dmepl3a	3618.9 3625.55 3659.53	174.122 118.101 34.085	110.216 62.5151 32.9088	3625.55	3627.43

Tabelle 8.8: *OH*-Frequenzen der RHF/6-31+G*-Cluster des **DMEP**. Der Skalierungsfaktor beträgt 0.89.

Name	$\tilde{\nu}$ cm ⁻¹	Infrarot- Intensität	Raman- Aktivität	$\langle \tilde{\nu}_{IR} \rangle$ cm ⁻¹	$\langle \tilde{\nu}_{Raman} \rangle$ cm ⁻¹
dmepl1a	3729.7	34.0866	46.6314	3729.7	3729.7
dmepl1b	3742.19	37.5196	53.2996	3742.19	3742.19
dmepl1c	3740.97	36.5158	40.4052	3740.97	3740.97
dmepl2a	3674.65 3721.65	234.539 31.8762	106.461 28.8023	3680.27	3684.66
dmepl2b	3705.47 3714.09	91.1502 90.2455	108.78 11.815	3709.76	3706.31
dmepl2c	3687.36 3732.38	213.834 31.9466	94.7 32.7275	3693.21	3698.92

Tabelle 8.9: Frequenzen der RHF/6-311++G**-Cluster des **DMEP**. Der Skalierungsfaktor beträgt 0.89.

Name	$\tilde{\nu}$	Infrarot-	$\langle \tilde{\nu}_{IR} \rangle$
cm^{-1}	Intensität	cm^{-1}	
dme1a	3595.08	5.3519	3595.08
dme1b	3612.64	6.0993	3612.64
dme1c	3608.99	6.6138	3608.99
dme2a	3492.92	389.231	
	3600.75	10.5117	3495.75
dme2a	3492.86	389.234	
	3600.79	10.5213	3495.7
dme2b	3551.93	167.184	
	3585.53	22.4109	3555.9
dme2c	3520.8	362.073	
	3612.41	10.3567	3523.35
dme3a	3483.82	341.736	
	3524.99	196.233	
	3604.71	19.9191	3502.62

Tabelle 8.10: *OH*-Frequenzen der B3LYP/6-31G*-Cluster des **DMEP**. Der Skalierungsfaktor beträgt 0.96.

Name	$\tilde{\nu}$ cm ⁻¹	Infrarot- Intensität	$\langle \tilde{\nu}_{IR} \rangle$ cm ⁻¹
dme1a	3595.92	8.1855	3595.92
dme1b	3611.55	9.0237	3611.55
dme1c	3608.42	10.691	3608.42
dme2a	3497.18 3594.01	304.194 11.4838	3500.7
dme2b	3544.54 3585.73	170.271 17.864	3548.45
dme2c	3080.62 3359.68	758.705 12.8601	3085.27

Tabelle 8.11: *OH*-Frequenzen der B3LYP/6-31+G*-Cluster des **DMEP**. Der Skalierungsfaktor beträgt 0.96.

8.5.2 OH-Frequenzen der TEC-Cluster

Name	$\tilde{\nu}$ cm ⁻¹	Infrarot- Intensität	Raman- Aktivität	$\langle \tilde{\nu}_{IR} \rangle$ cm ⁻¹	$\langle \tilde{\nu}_{Raman} \rangle$ cm ⁻¹
tec1d	3431.93	6.9476	92.4612	3431.93	3431.93
tec1e	3451.72	6.241	82.1954	3451.72	3451.72
tec1f	3458.03	6.4523	81.4866	3458.03	3458.03
tec1h	3427.45	4.9287	96.6253	3427.45	3427.45
tec1i	3454.85	8.2825	76.4997	3454.85	3454.85
tec2b	3302.25 3451.76	596.029 19.2378	176.142 68.9431	3306.93	3344.31
tec3a	3181.38 3241.4 3259.2	48.7788 961.782 997.489	274.557 90.6224 75.7299	3248.79	3207.08
tec4b	3011.06 3095.04 3126.82 3148.87	583.717 1195.38 1645.24 464.24	235.525 120.571 43.4671 150.894	3102.31	3076.38

Tabelle 8.12: OH-Frequenzen der RHF/3-21G-Cluster des **TEC**. Der Skalierungsfaktor beträgt 0.89.

Name	$\tilde{\nu}$ cm ⁻¹	Infrarot- Intensität	Raman- Aktivität	$\langle \tilde{\nu}_{IR} \rangle$ cm ⁻¹	$\langle \tilde{\nu}_{Raman} \rangle$ cm ⁻¹
tec1d	3593.35	32.6799	77.0571	3593.35	3593.35
tec1e	3660.26	25.3901	60.1615	3660.26	3660.26
tec1f	3663.11	26.9059	58.6588	3663.11	3663.11
tec1h	3639.55	24.6545	69.9232	3639.55	3639.55
tec1i	3661.72	27.8874	56.9783	3661.72	3661.72
tec2b	3590.13	350.421	149.085		
	3640.07	32.4849	47.1416		
				3594.37	3602.13
tec3a	3551.15	145.097	178.543		
	3578.2	343.167	92.8157		
	3588.2	446.878	53.398		
				3578.78	3564.97
tec4b	3517.43	122.47	230.339		
	3534.81	661.974	52.4996		
	3550.47	579.259	44.7074		
	3557.44	213.238	117.923		
				3542.28	3533.39

Tabelle 8.13: *OH*-Frequenzen der RHF/6-31G*-Cluster des **TEC**. Der Skalierungsfaktor beträgt 0.89.

8.6 Abbildungen

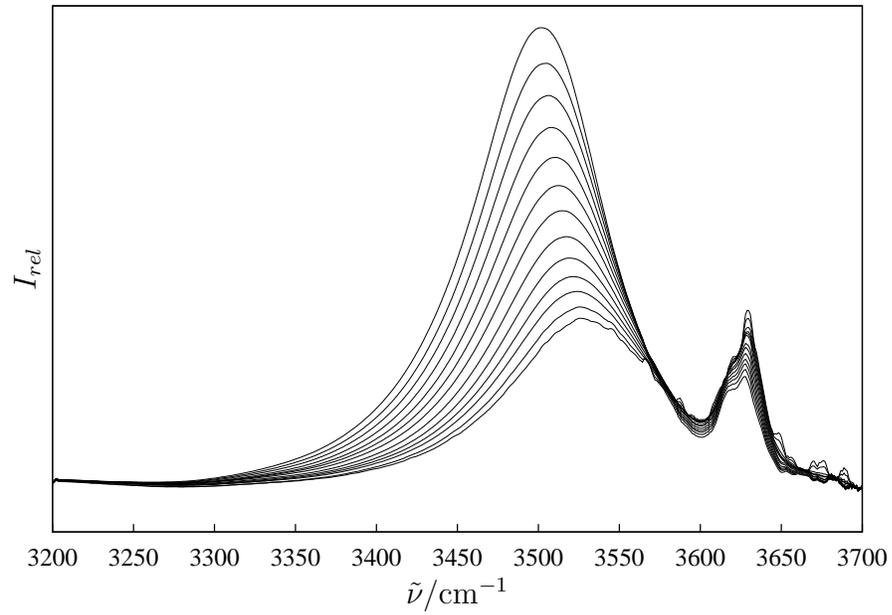


Abbildung 8.1: Temperaturabhängige Infrarot-Spektren des reinen **DMEP** in einem Bereich von $T = 293 \text{ K} - 353 \text{ K}$.

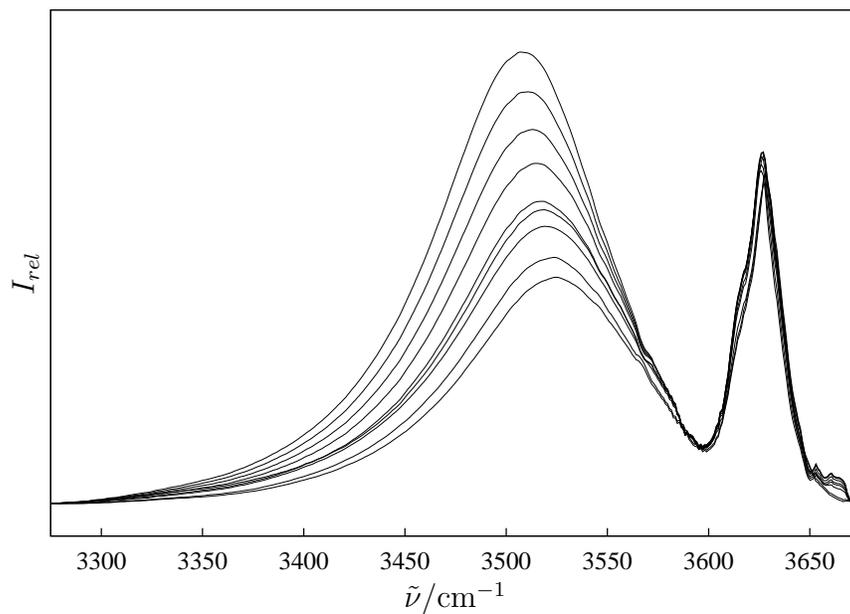


Abbildung 8.2: Temperaturabhängige Infrarot-Spektren des **DMEP** bei $x_{DMEP} = 0.45$ im Bereich von $T = 293 \text{ K} - 333 \text{ K}$.

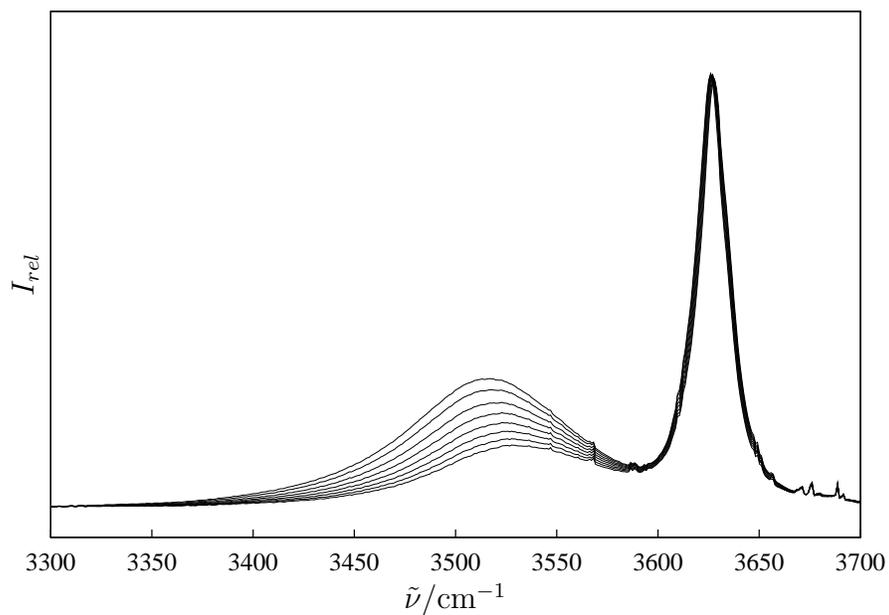


Abbildung 8.3: Temperaturabhängige Infrarot-Spektren des **DMEP** bei $x_{DMEP} = 0.08$ im Bereich von $T = 293 \text{ K} - 333 \text{ K}$.

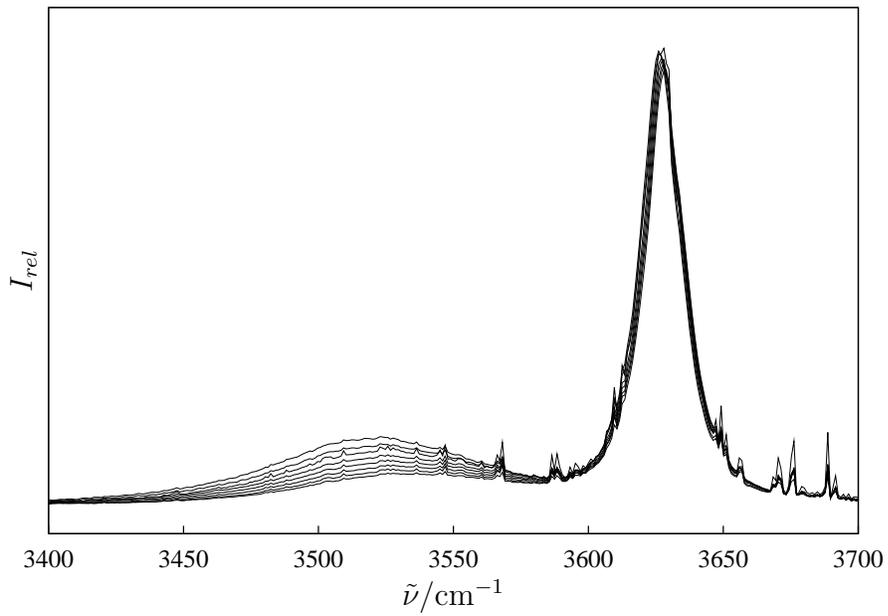


Abbildung 8.4: Temperaturabhängige Infrarot-Spektren des **DMEP** bei $x_{DMEP} = 0.05$ im Bereich von $T = 293 \text{ K} - 333 \text{ K}$.

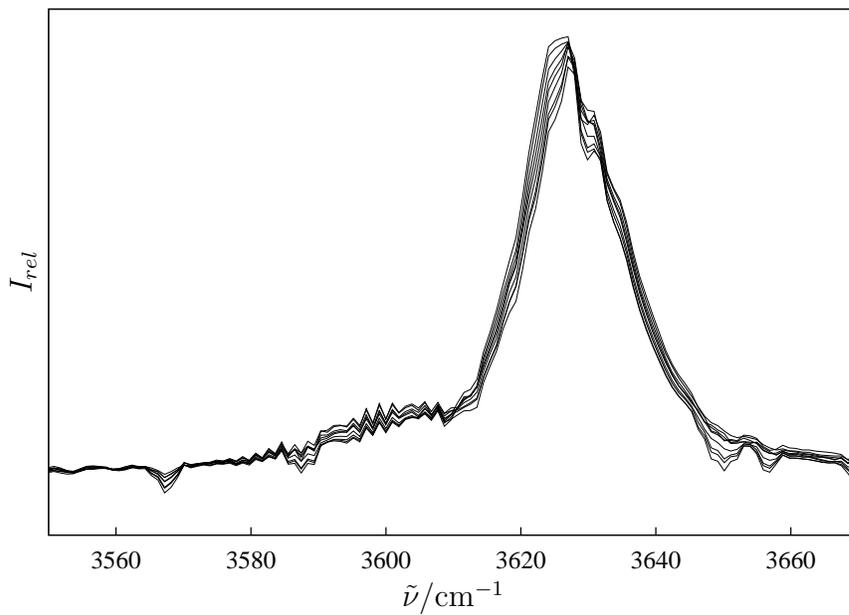


Abbildung 8.5: Temperaturabhängige Infrarot-Spektren des **DMEP** bei $x_{DMEP} = 0.01$ im Bereich von $T = 293 \text{ K} - 333 \text{ K}$.

Literaturverzeichnis

- [1] WALRAFEN, G.: *Raman Spectral Studies of Water Structure*. J. Chem. Phys., 40:3249–3256, 1964.
- [2] SCHERER, J. und S. KINT M. GO: *Raman spectra and Structure of Water from -10 to 90°*. J. Phys. Chem., 78:1304–1313, 1974.
- [3] LUCK, W. und W. DITTER: *Band-Overlapping and Water Structure*. J. Mol. Struct., 1:339–348, 1967-1968.
- [4] KARGER, N., H. LÜDEMANN und M. SCEATS: *Pressure Dependence of the OH-Stretch Raman Spectra of Supercooled Water*. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 99:1104–1109, 1995.
- [5] EFIMOV, Y. und Y. NABERUKHIN: *The fluctuation hypothesis of hydrogen bonding VI. Calculation of the band shapes in infra-red and Raman spectra for normal and heavy water in the region of stretching vibrations*. Mol. Phys., 36:973–992, 1978.
- [6] LUDWIG, R., F. WEINHOLD und T. C. FARRAR: *Experimental and theoretical determination of the temperature dependence of deuterium and oxygen quadrupole coupling constants of liquid water*. J. Chem. Phys., 103:6941–6950, 1995.
- [7] MASELLA, M., N. GRESH und J. FLAMENT: *A theoretical study of nonadditive effects in four water tetramers*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 94:2745–2753, 1998.

- [8] XANTHEAS, S. und T. DUNNING: *Ab initio studies of cyclic water clusters $(H_2O)_n$, $n=1,6$. I. Optimal structures and vibrational spectra.* J. Chem. Phys., 99:8774–8792, 1993.
- [9] LUDWIG, R. und F. WEINHOLD: *Quantum Cluster Equilibrium Theory of Liquids: Freezing of QCE/3-21G Water to Tetrakaidecahedral Bucky-Ice.* J. Chem. Phys., 110:508–515, 1999.
- [10] LUDWIG, R.: *Water: From Clusters to the Bulk.* Angew. Chem., 40:1808–1827, 2001.
- [11] FØRLAND, G., Y. LIANG, O. KVALHEIM, H. HOILAND und A. CHAZY: *Associative Behaviour of Benzyl Alcohol in Carbon Tetrachloride.* J. Phys. Chem. B, 101:6960–6969, 1997.
- [12] RAPPON, M. und R. M. JOHNS: *Molecular association of pentanols in n-Heptan V: Electro-Dilatometric effect.* J. Mol. Liq., 80:65–76, 1999.
- [13] LOU, J., ANANT K. PARAVASTU, P. E. LAIBINIS und T. A. HATTON: *Effect of Temperature on the Dielectric Relaxation in Solvent Mixtures at Microwave Frequencies.* J. Phys. Chem. A, 101:9892–9899, 1997.
- [14] FØRLAND, G., F. LIBNAU, O. KVALHEIM und H. HOILAND: *Self-Association of Medium-Chain Alcohols in n-Decane Solutions.* Appl. Spectrosc., 50:1264–1272, 1996.
- [15] BRINK, G. und L. GLASSER: *Dielectric Studies of Molecular Association. A Model for the Association of Ethanol in Dilute Solution.* J. Phys. Chem., 82:1000–1005, 1978.
- [16] CZARNECKI, M. A.: *Effect of Temperature and Concentration on Self-Association of Octan-1-ol Studied by Two-Dimensional Fourier Transform Near-Infrared Correlation Spectroscopy.* J. Phys. Chem. A, 104:6356–6361, 2000.

- [17] PROVENCAL, R. A., R. N. CASAES, K. ROTH, J. B. PAUL, C. N. CHAPO, R. J. SAKALLY, G. S. TSCHUMPER und H. F. SCHAEFER: *Hydrogen Bonding in Alcohol Clusters: A Comparative Study by Infrared Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy*. J. Phys. Chem. A, 104:1423–1429, 2000.
- [18] MALECKI, J.: *Study of self-association of 2-methyl-2-butanol based on non-linear dielectric effect*. Chem. Phys. Lett., 297:29–37, 1998.
- [19] LEHN, J. M.: *Supramolecular Chemistry*. VCH Weinheim, 1995.
- [20] STEED, J. W. und J. L. ATWOOD: *Supramolecular Chemistry*. John Wiley & Sons, Chichester, 2000.
- [21] SINGH, U. C. und P. A. KOLLMAN: *An Approach to Computing Electrostatic Charges for Molecules*. J. Comp. Chem., 5:129–145, 1984.
- [22] MASELLA, M. und J. FLAMENT: *A many body model for alcohols: Application to the cyclic methanol/water hetero trimers, and to the (methanol)_n, (ethanol)_n and (butanol)_n cyclic clusters (n = 2 – 6)*. Mol. Phys., 95:97–106, 1998.
- [23] HEHRE, W. J., L. RADOM, P. v. R. SCHLEYER und J. A. POPLE: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*. John Wiley & Sons, 1986.
- [24] KLAPÖTKE, T. M. und A. SCHULZ: *Quantenmechanische Methoden in der Hauptgruppenchemie*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1996.
- [25] KUTZELNIGG, W.: *Einführung in die Theoretische Chemie*. Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [26] HALL, G.: *Samuel Francis Boys 1911–1972*. Mol. Phys., 88:309–314, 1995.
- [27] BOYS, S. und F. BERNARDI: *The calculation of small molecular interactions by the difference of separate total energies. Some procedures with reduced errors*. Mol. Phys., 19:553–566, 1970.

- [28] HOBZA, P. und R. ZAHRADNIK: *Intermolecular Interactions between Medium-Sized Systems. Nonempirical and Empirical Calculations of Interaction Energies: Successes and Failures.* Chem. Rev., 88:871–897, 1988.
- [29] STRINGFELLOW, T. C.: *Experimental and theoretical studies of small molecules in the liquid state.* Doktorarbeit, University of Wisconsin-Madison, 1996.
- [30] WEINHOLD, F.: *Quantum Cluster Equilibrium theory of liquids: General theory and computer implementation.* J. Chem. Phys., 109:367–372, 1998.
- [31] WEINHOLD, F.: *Quantum Cluster Equilibrium theory of liquids: Illustrative application to water.* J. Chem. Phys., 109:373–384, 1998.
- [32] SILLA, J. L. E.: *GEPOL: An improved Description of Molecular Surfaces. I. Building the Spherical Surface Set.* J. Comp. Chem., 11:1047–1060, 1990.
- [33] SILLA, E. und I. TUNON: *GEPOL: An improved Description of Molecular Surfaces. II. Computing the Molecular Area and Volume.* J. Comp. Chem., 12:1077–1088, 1991.
- [34] LUDWIG, R., O. REISS, R. WINTER, F. WEINHOLD und T. FARRAR: *Quantum Cluster Equilibrium Theory of Liquids: Temperature dependence of hydrogen bonding in Liquid N-Methylacetamide studied by IR Spectra.* J. Phys. Chem. B, 102:9312–9318, 1998.
- [35] LUDWIG, R., F. WEINHOLD und T. C. FARRAR: *Experimental and theoretical studies of hydrogen bonding in neat, liquid formamide.* J. Chem. Phys., 102:5518–55125, 1995.
- [36] LUDWIG, R., F. WEINHOLD und T. C. FARRAR: *Temperature dependence of hydrogen bonding in neat, liquid formamide.* J. Chem. Phys., 103:3636–3642, 1996.
- [37] HUELSEKOPF, M. und R. LUDWIG: *Correlations between structural, NMR and IR spectroscopic properties of N-methylacetamide.* Magn. Reson. Chem., 39:127–134, 2001.

- [38] LUDWIG, R., F. WEINHOLD und T. C. FARRAR: *Quantum Cluster Equilibrium Theory of Liquids: I: Molecular Clusters and Thermodynamics in Liquid Ethanol*. Mol. Phys., 97:465–477, 1999.
- [39] LUDWIG, R., F. WEINHOLD und T. C. FARRAR: *Quantum Cluster Equilibrium Theory of Liquids II: Temperature dependent Chemical Shifts, Quadrupole Coupling Constants and Vibrational Frequencies in Liquid Ethanol*. Mol. Phys., 97:479–486, 1999.
- [40] HUELSEKOPF, M. und R. LUDWIG: *Hydrogen Bonding in liquid alcohols*. J. Mol. Liq., 85:105–125, 2001.
- [41] HUELSEKOPF, M. und R. LUDWIG: *Hydrogen Bonding in a sterically hindered alcohol*. J. Mol. Liq., 98-99:163–171, 2002.
- [42] LUDWIG, R., J. BEHLER, B. KLING und W. WEINHOLD: *The Liquid Structure of Sulfur*. Angew. Chem., 41:3199–3202, 2002.
- [43] KORNATH, A., A. KAUFMANN, A. ZOERMER und R. LUDWIG: *Growth of metal clusters in matrices*. High Temperature Materials Chemistry, 15:345, 2000.
- [44] VENKER, B.: *Diplomarbeit: Quantenmechanische Berechnungen molekularer Cluster von Wasser/Alkohol-Mischungen*, Universität Dortmund, 1999.
- [45] SCHNEPEL, F. M.: *Physikalische Methoden in der Chemie: Raman-Spektroskopie*. Chemie in unserer Zeit, 5:158–167, 1980.
- [46] BROOKER, M. H., O. F. NIELSEN und E. PRAESTGAARD: *Assesment of Correction Procedures for Reduction of Raman Spectra*. J. Raman Spectrosc., 19:71–78, 1988.
- [47] GORDON, R. G.: *Molecular Motion in Infrared and Raman Spectra*. J. Chem. Phys., 43:1307–1312, 1965.

- [48] GORDON, R. G.: *Molecular Motion and the Moment Analysis of Molecular Spectra in Condensed Phases. II. The Rotational Raman Effect.* J. Chem. Phys., 40:1973–1985, 1964.
- [49] WRIGHT, R., M. SCHWARTZ und C. WANG: *Temperature dependent Raman study of molecular motions and interactions of CH₃I in the liquid phase.* J. Chem. Phys., 58:5125–5134, 1973.
- [50] MCCLINTOCK, M., D. JENNINGS und M. MIZUSHIMA: *Contribution to the Raman line profile in liquids from molecular reorientation.* Phys. Rev. Lett., 21:276–278, 1968.
- [51] GOLDBERG, H. und P. PERSHAN: *Raman line shapes in liquid CH₃I and CD₃I.* J. Chem. Phys., 58:3816–3827, 1973.
- [52] GORDON, R. G.: *Molecular Motion and the Moment Analysis of Molecular Spectra in Condensed Phases. III. Infrared Spectra.* J. Chem. Phys., 41:1819–1829, 1964.
- [53] GORDON, R. G.: *Relations between Raman Spectroscopy and Nuclear Spin Relaxation.* J. Chem. Phys., 42:3658–3665, 1965.
- [54] ROTHSCHILD, W.: *Molecular Motions in Liquids: On the Prevalence of Large-Size Rotational and Translational Diffusion Steps.* J. Chem. Phys., 53:3265–3271, 1970.
- [55] HERBERHOLD, H. und R. WINTER: *Temperature- and Pressure-Induced Unfolding and Refolding of Ubiquitin: A Static and Kinetic Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study.* Biochemistry, 41:2396–2401, 2002.
- [56] PANICK, G., G. VIDUGIRIS, R. MALESSA, G. RAPP, R. WINTER und C. ROYER: *Exploring the Temperature-Pressure Phase Diagramm of Staphylococcal Nuclease.* Biochemistry, 38:4157–4164, 1999.
- [57] PRESTRELSKI, S., D. BYLER und M. LIEBMAN: *Comparison of Various Molecular Forms of Bovine Trypsin: Correlation of Infrared Spectra with X-ray Crystal Structures.* Biochemistry, 30:133–143, 1991.

- [58] BAKER, C., I. P. COCKERILL, J. E. KELSEY und W. F. MADDAMS: *The characterization of infrared absorption band shapes. I. Methods*. Spectrochimica Acta, 34A:673–682, 1978.
- [59] MARQUARDT, D. W. Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics, 11:431–441, 1963.
- [60] PRESS, W. H., S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING und B. P. FLANNERY: *Numerical Recipes in C*. University Press, Cambridge, 2 Auflage, 1992.
- [61] GRIFFITHS, T. R., D. A. NERUKH und S. A. EREMENKO: *The application of theoretical models of complex shape to the fitting of experimental spectra having closely overlapping bands*. Phys. Chem. Chem. Phys., 1:3199–3208, 1999.
- [62] RAPPOPORT, Z.: *Handbook of tables for organic compound identification*. CRC-Press, 1976.
- [63] NODLAND, E.: *Studies of Self-Association in Alcohols (ROH) as Functions of Concentration and Temperature. Part II: Curve Resolution of Concentration Series*. App. Spectrosc., 54:1339–1349, 2000.
- [64] SCHULTE, F.: *Diplomarbeit: IR-spektroskopische Untersuchungen von verzweigten und unverzweigten Alkoholen*, Universität Dortmund, 2002.
- [65] KÖDDERMANN, T.: *Diplomarbeit: FTIR-spektroskopische Untersuchungen an kleinen Methanol-, Wasser- und N-Methylacetamid-Clustern gelöst in Tetrachlormethan*, Universität Dortmund, 2003.
- [66] JR., J. CHAUVEL und N. TRUE: *Gas-Phase NMR Studies of alcohols. Intrinsic Acidities*. Chem. Phys., 95:435–441, 1985.