

Photoelektronenspektroskopie an mehrfach geladenen Anionen in der Gasphase

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften des
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) – Universitätsbereich
vorgelegte

DISSERTATION

von

Diplom-Chemikerin Katerina Michaelowna Matheis,
geborene Berndt
aus Tschernoje.

Dekan: Prof. Dr. Stefan Bräse

Referent: Prof. Dr. Manfred M. Kappes

Korreferent: Priv. Doz. Dr. Andreas-N. Unterreiner

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juli 2010

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Danksagung	1
Einleitung	3
1 Theoretische Grundlagen	5
1.1 Photoelektronenspektroskopie	6
1.1.1 Koopmans' Theorem.....	6
1.1.2 Adiabatische Elektronenaffinität und vertikale Detachmentenergie.....	7
1.2 Repulsive Coulombbarriere in mehrfach geladenen Anionen	8
1.3 Dichtefunktionaltheorie.....	9
1.4 Moleküldynamik (MD)	12
2 Experimenteller Aufbau	15
2.1 Übersicht: Photoelektronenspektroskopie-Experiment.....	15
2.2 Erzeugung von isolierten mehrfach geladenen Anionen.....	16
2.2.1 Prinzip der Elektrosprayionisierung (ESI)	16
2.2.2 ESI-Quelle.....	17
2.3 Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer (Re-TOF).....	18
2.4 Photoelektronenspektrometer (PES)	19
2.5 Elektronen- und Ionendetektor	21
2.6 Übersicht: Photodetachment-Experiment	21
2.7 Ionenmobilität	22
2.7.1 Prinzip	22
2.7.2 Experimenteller Aufbau	23

3	Durchführung	25
3.1	Zeitlicher Verlauf des Experiments.....	25
3.2	Datenerfassung	26
3.3	Kalibrierung	26
3.4	Messung	28
4	Cadmiumchalkogenid-Cluster	29
4.1	$[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$	32
4.2	$[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{16}]^{2-}$	37
4.3	$[\text{Cd}_{17}\text{E}_4(\text{E}'\text{Ph})_{28}]^{2-}$ mit $\text{E} = \text{E}' = \text{Se}$; $\text{E} = \text{Se}$, $\text{E}' = \text{S}$ oder $\text{E} = \text{E}' = \text{S}$	40
4.4	$[\text{Cd}(\text{SePh})_3]^-$	44
4.5	Vergleich experimenteller und theoretischer Ergebnisse.....	45
5	Metalloide Germanium-Cluster	53
5.1	$[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$	56
5.2	$[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_n]^-$ mit $n = 3, 5$	58
5.3	Vergleich experimenteller und theoretischer Ergebnisse.....	59
6	Fullerene C_n^{2-} ($86 \leq n \leq 98$)	65
7	Biomoleküle	75
7.1	Oligonukleotide.....	77
7.1.1	Einfluss der Nukleotidsequenz.....	77
7.1.2	Einfluss des Guanins in der Nukleotidsequenz.....	90
7.1.3	Einfluss des Ladungszustands.....	92
7.1.4	Einfluss der Sequenzlänge	94
7.1.5	Oligothymidine: Abhängigkeit von der Detachmentenergie	96

7.1.6	Selbstkomplementäre Duplex aus d(CGCGGGCCCGCG).....	97
7.2	[Gramicidin] ^{m-} , m = 2,3	99
7.3	[Cytochrom C] ^{m-} , 4 ≤ m ≤ 12.....	108
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	121
	Abkürzungsverzeichnis.....	125
A	Anhang	127
A.1	Orbitalenergien der Cadmiumchalkogenide.....	127
A.2	Orbitalenergien der Germaniumcluster	128
A.3	Orbitalenergien der Hexanukleotide	129
	Lebenslauf.....	133
	Publikationsliste	134
	Literatur.....	135

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herrn Prof. Manfred M. Kappes für die interessante Aufgabenstellung und die stets hilfreiche Förderung und Unterstützung.
- Dr. Oli T. Ehrler danke ich für die theoretische und praktische Hilfe sowie die gute Betreuung. Christian Rensing, der mir immer mit seinem Wissen und seiner Tatkraft zur Seite stand. Bei Dr. Oliver Hampe möchte ich mich für seine Hilfsbereitschaft und Unterstützung bedanken.
- Timo Beskers, Tatjana Karpuschkin, Joe Bush, Valérie Gabelica, Laure Joly und Evangelos Papalazarou, die alle während meiner Doktorarbeit für einen kurzen Zeitraum an dem Nanosekunden-Photoelektronenspektrometer gearbeitet haben.
- Matthias Vonderach für die Zusammenarbeit im Bereich der Oligonukleotide.
- Dr. Christian Schenk für die Probenvorbereitung der Germaniumcluster.
- Dr. Andreas Eichhöfer und Dr. Florian Weigend für die Kooperation rund um die Cadmiumchalkogenide.
- I want to thank Prof. Lai-Sheng Wang and Dr. Xuebin Wang for the hospitality during my visit in Richland, USA.
- Prof. Philippe Dugourd, Rodolphe Antoine and Claire Brunet for the nice time in Lyon.
- Ebenfalls geht mein Dank an Klaus Stree und Holger Halberstadt sowie den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt für die Unterstützung und die schnelle Ausführung technischer Arbeiten.
- Frau Wagner für die vielen organisatorischen Dinge.
- Allen Kolleginnen und Kollegen für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis und ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft und insbesondere Rebecca Kelting für die seelische und moralische Unterstützung sowie für die Durchsicht meiner Arbeit.
- Zu guter Letzt danke ich meiner Familie und Lars, die immer für mich da waren.

Einleitung

Mehrfach geladene Anionen wurden bereits in kondensierter Phase ausgiebig untersucht. Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen erzeugen aufgrund ihrer Wechselwirkung eine stabilisierende Umgebung. Als Konsequenz können molekulare Eigenschaften in kondensierter Phase nur unter Einfluss der Solvathülle untersucht werden. Beim Versuch diese Multianionen in die Gasphase zu überführen, entstehen oft instabile Systeme, in denen aufgrund der Coulombabstoßung der Überschusselektronen Effekte wie Elektronenemission oder Dissoziation auftreten können. Mit zunehmender Größe der Anionen und damit wachsendem Abstand der Überschussladungen wird diese elektrostatische Abstoßung geringer. Ist ihre Lebensdauer jedoch hinreichend lang, können isolierte mehrfach geladene Anionen experimentell beobachtet werden. Demzufolge bezieht sich der Ausdruck „stabile Multianionen“ auf die Kinetik, also den Zeitraum des Experiments.

Im Jahre 1969 gelang es erstmals das Dianion eines großen organischen Ketons, des Dimers von Benzo[*cd*]pyren-6-on [1], isoliert in der Gasphase zu beobachten. Seit dieser Zeit sind viele zweifach negativ geladene organische Systeme untersucht worden [2-4]. Als in den neunziger Jahren des letzten Jahrhunderts die Fullereine ins Blickfeld der Wissenschaft rückten, entstanden zahlreiche Arbeiten über massenspektrometrische Untersuchungen an C_{60}^{2-} und C_{70}^{2-} [5-8]. Obwohl für C_{60}^{2-} die Theorie eine negative Bindungsenergien für das zweite Überschusselektron vorhersagt, konnte es dennoch experimentelle beobachtet werden [9-12]. Eine Erklärung gelang anhand der für Multianionen charakteristischen repulsiven Coulombbarriere, einer Potentialbarriere, die die Emission der Überschussladung einschränkt. Da die Wahrscheinlichkeit eines Tunnelprozesses für Elektronen durch die repulsive Coulombbarriere sehr gering ist, lassen sich Dianionen nachweisen, die in Bezug auf Elektronenemission kinetisch stabil sind. Die Beobachtung von Kohlenstoffclusterdianionen (C_n^{2-} mit $n = 7 - 28$) von Compton *et al.* bewies erstmals auch die Existenz von kleinen elektronisch stabilen Multianionen [5,12].

Während mehrfach geladene Anionen massenspektrometrisch bereits vielfach beobachtet wurden, stellte die geringe Ionendichte in der Gasphase lange ein Hindernis für spektroskopische Analysen dar. Erst die Entwicklung der Elektrosprayionisierung [13,14] ermöglichte die fragmentationsfreie Überführung mehrfach geladener Anionen direkt aus der Analytlösung in die Gasphase mit hinreichender Ionendichte. Die Kopplung einer Elektrosprayionisierungsquelle mit einem Flugzeitmassenspektrometer und anschließender Photo-

elektronenspektroskopie ermöglicht eine direkte Untersuchung der elektronischen Struktur von isolierten Anionen. Neben der Möglichkeit, Elektronenbindungsenergien aus dem Experiment zu ermitteln, können Aussagen über die elektronischen Wechselwirkungen und die Lokalisierung negativer Ladung getroffen werden. Unter Verwendung eines solchen Aufbaus gelangen Wang *et al.* Ende der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts erste photoelektronenspektroskopische Messungen an isolierten Multianionen [15-17].

Im Rahmen eines Teilprojektes des DFG Forschungszentrums „Funktionelle Nanostrukturen“ wurden in der hiesigen Abteilung „Physikalische Chemie Mikroskopischer Systeme“ durch Oli T. Ehrler zwei analoge Experimente aufgebaut, bzw. weiterentwickelt [18,19]. Eine dieser Apparaturen wurde für die vorliegende Arbeit verwendet.

Ziel dieser Arbeit war es, die elektronische Struktur negativ geladener Ionen mithilfe der Photoelektronenspektroskopie zu untersuchen. Die aus der Gasphase erhaltenen Informationen dienten einem besseren Verständnis der Eigenschaften in kondensierter Phase. Es wurden unterschiedliche anorganische Cluster sowie biologisch relevante Systeme in Abhängigkeit ihrer Größe und Ladungszustände untersucht und anhand von quantenmechanischen Rechnungen diskutiert.

1 Theoretische Grundlagen

Das Freisetzen eines Elektrons aus einem Anion durch Lichtabsorption gemäß dem photoelektrischen Effekt [20] wird als Photodetachment bezeichnet. Dieser Prozess ist die Grundlage diverser Spektroskopiemethoden. Eine davon ist die Photoelektronenspektroskopie (PES) in der Gasphase, die es ermöglicht, die isolierten anionischen Systeme zu untersuchen.

Beim Bestrahlen mit Licht einer bestimmten Frequenz, wird ein Teil der Energie benötigt, um das Elektron aus gebundenen Zuständen des Moleküls zu entfernen. Man bezeichnet diese Energie als Elektronenbindungsenergie EBE. Die verbleibende Energie wird in kinetische Energie der Photoelektronen (EKE) umgewandelt, die direkt im Experiment durch Messungen der Ankunftszeitverteilung der Photoelektronen ermittelt werden kann. Nach dem Prinzip der Energieerhaltung gilt:

$$h\nu = \text{EBE} + \text{EKE} \quad 1.1$$

Somit können Aussagen über die elektronische Struktur der untersuchten Teilchen getroffen werden.

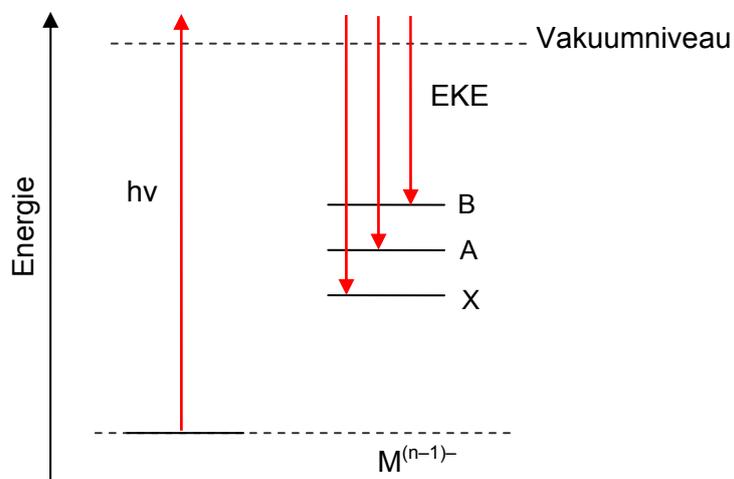


Abbildung 1: Prinzip der Photoelektronenspektroskopie unter Vernachlässigung der Schwingungsanregung.

Bei der Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UV-PES) werden Elektronen aus energetisch hoch liegenden Valenzorbitalen emittiert, deren Bindungsenergie in der Größenordnung von bis zu einigen Elektronenvolt liegt. Als Lichtquelle wurde die dritte, vierte und fünfte Harmonische des Nd:YAG-Lasers und ein ArF-Excimerlaser verwendet um Photonenenergien von 3,49 eV, 4,66 eV, 5,84 eV und 6,42 eV zu erzeugen.

Eine weitere Anwendung ist die Photodetachmentspektroskopie. Bei mehrfach geladenen Anionen wird dabei der Elektronenverlust in Abhängigkeit von der eingestrahnten Photonenenergie untersucht. Beobachtet man dabei die Abspaltung von schwach gebundenen anionischen Fragmenten, so spricht man von Photodissoziationsspektroskopie.

1.1 Photoelektronenspektroskopie

1.1.1 Koopmans' Theorem

Der bei der Photoelektronenspektroskopie betrachtete Prozess ist die Ionisierung eines Moleküls bzw. das Detachment eines Anions. Zur Interpretation der Spektren wird in erster Näherung angenommen, dass die ermittelte EBE die Energie sei, die notwendig ist, um ein Elektron aus dem jeweiligen Orbital zu entfernen. Dieser Vereinfachung liegt, ausgehend vom SCF-(*self consistent field*)-Modell, Koopmans' Theorem [21] zugrunde. Es besagt, dass die Wechselwirkung zwischen den verbleibenden Elektronen unverändert bleibt, nachdem ein Elektron entfernt wurde. Folglich entspricht in einem Molekül mit abgeschlossenen Schalen die Ionisierungsenergie IP_i eines bestimmten Orbitals i der Differenz zwischen der Grundzustandsenergie des ursprünglichen Zustands ${}^N E_g$ und der Zustandsenergie des Systems nach Elektronenemission ${}^{(N-1)} E_a$

$$IP_i = {}^N E_g - {}^{(N-1)} E_a = -\varepsilon_n. \quad 1.2$$

Man betrachtet folglich die negative Orbitalenergie ε_n des n-ten abgelösten Elektrons. Bei diesen Überlegungen werden jedoch Korrelations- und relativistische Effekte ausgeschlossen und die Annahme postuliert, dass keine Relaxation der elektronischen Struktur nach Entfernen eines Elektrons stattfindet (*frozen orbital approximation*). Bei der Anwendung auf reale Systeme verursacht die Berücksichtigung der Orbitalrelaxation eine Absenkung der Ionisierungsenergie. Weiterhin ist die Elektronenkorrelation des Endzustandes kleiner als die des Anfangszustands. Wird diese berücksichtigt, besitzt die Ionisierungsenergie einen höheren Wert. Da die Effekte entgegengesetzte Vorzeichen besitzen, werden sie häufig größtenteils kompensiert und Koopmans' Theorem kann als gute erste Näherung bei der Auswertung der Photoelektronenspektren angesehen werden.

1.1.2 Adiabatische Elektronenaffinität und vertikale Detachmentenergie

Ausgehend von der Born-Oppenheimer-Näherung wird angenommen, dass der Ionisierungsprozess schnell im Vergleich zu der Zeitskala von Molekülschwingungen stattfindet. Die schematische Betrachtung des Photodetachmentprozesses anhand von Potentialkurven (vergleiche Abbildung 2) erlaubt in dem Fall die Beschreibung der Elektronenemission durch vertikale Übergänge nach dem Franck-Condon-Prinzip. Das führt dazu, dass zusätzlich zu den elektronischen Übergängen auch Schwingungsanregung auftreten kann.

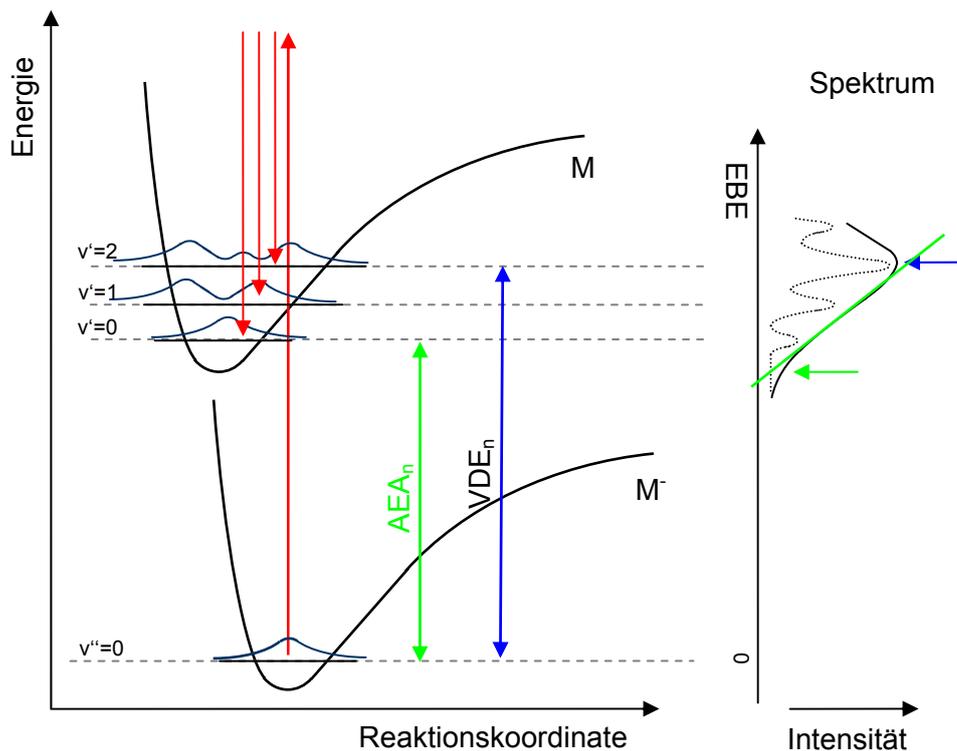


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Franck-Condon-Übergänge für die Anregung eines Monoanions aus dem Grundzustand mit eingezeichneter AEA und VDE.

Der Wirkungsgrad der Ionisation ($v'' \rightarrow v'$) wird über den Franck-Condon-Faktor FCF , das Quadrat des Überlappungsintegrals zwischen den entsprechenden Schwingungswellenfunktionen, beschrieben

$$FCF = \left| \langle \Psi_{v''} | \Psi_{v'} \rangle \right|^2. \quad 1.3$$

Besitzen Anfangs- und oxidierter Endzustand unterschiedliche Geometrien, so ist bei elektronischer Anregung der vertikale Übergang in einen schwingungsangeregten Zustand als

vertikale Detachmentenergie VDE definiert, sodass der *FCF* maximal wird. Bleibt die Gleichgewichtsstruktur des Anfangs- und Endzustands unverändert, erfolgt ein Übergang ohne Änderung der Schwingungsquantenzahl und die VDE entspricht der adiabatischen Elektronenaffinität AEA. Die Anregungen aus thermisch populierten angeregten Schwingungszuständen des elektronischen Grundzustands werden als *hot bands* bezeichnet, wenn $v''-v' > 0$ ist und die Banden bei niedrigerer Bindungsenergie als die AEA erscheinen.

Da Schwingungsprogressionen bei Raumtemperatur in den hier durchgeführten Experimenten nicht aufgelöst werden können, wird im Photoelektronenspektrum nur die Einhüllende beobachtet. Generell entspricht das Maximum des ersten Übergangs der vertikalen Detachmentenergie. Durch Extrapolation der niederenergetischen Flanke des ersten Peaks kann in erster Näherung die adiabatische Elektronenaffinität abgeschätzt werden.

1.2 Repulsive Coulombbarriere in mehrfach geladenen Anionen

Betrachtet man ein mehrfach geladenes Anion als System bestehend aus einer Überschussladung e^- und einem negativ geladenen Mutterion $M^{(n-1)-}$, so erzeugt die distanzabhängige Wechselwirkung dieser beiden Komponenten ein Potential, das durch die Form einer Barriere beschrieben wird. Diese so genannte repulsive Coulombbarriere RCB [22] setzt sich aus der Anziehung der Teilchen über kurze Abstände und der langreichweitigen Coulombabstoßung zusammen. Abbildung 3a zeigt schematisch die Potentialkurve im Photodetachmentprozess für stabile mehrfach geladene Anionen.

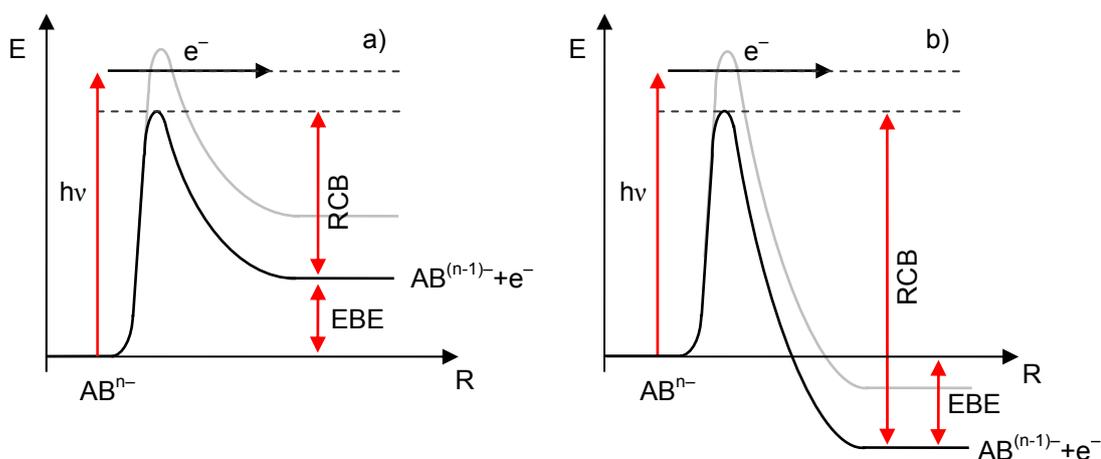


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Potentialkurve im Photodetachmentprozess für mehrfach geladene Anionen (a) in einem elektronisch stabilen System mit positiver EBE und (b) in einem metastabilen System bezüglich Elektronenverlust mit negativer EBE. In grau ist die RCB höherer Zustände eingezeichnet.

Abgesehen von möglichen Elektronentunnelprozessen durch die RCB, muss in photoelektronenspektroskopischen Experimenten eine höhere Photonenenergie aufgebracht werden, als die Summe aus Elektronenbindungsenergie und Barrierenhöhe.

Das Auftreten von negativer Elektronenbindungsenergie im Photoelektronenspektrum beschreibt das Phänomen der metastabilen Multianionen (Abbildung 3b). Die Gegenwart der RCB ermöglicht es Anionen, Überschussladungen metastabil zu binden, selbst wenn ihre Anziehung geringer als ihre Coulombabstoßung ist.

Obwohl die RCB in hohem Maße durch Elektrostatik beeinflusst wird, handelt es sich um eine nicht-lokale und energieabhängige Potentialbarriere [23,24]. Da die heute zur Verfügung stehenden Routinemethoden der Quantenchemie nicht ausreichen dessen exakte Natur zu berechnen, werden zur theoretischen Beschreibung der RCB in erster Näherung klassische elektrostatische Modelle herangezogen (siehe Kapitel 6).

Durch den Vergleich von Photoelektronenspektren unterschiedlicher Photonenenergie kann die Höhe der repulsiven Coulombbarriere indirekt abgeschätzt werden, indem eine obere und untere Grenze bestimmt wird. Erstere wird durch den Peak mit der höchsten beobachteten Bindungsenergie festgelegt. Nach Abbildung 3 ist folglich die gewählte Anregungswellenlänge ausreichend, um den beobachteten Übergang über die Barriere hinweg zu erreichen, jedoch zu gering für den nächsten, energetisch höher liegenden Übergang zu einem elektronisch angeregten Endzustand. Die kinetische Energie des beobachteten Übergangs entspricht einer Energie, die höher als die tatsächliche RCB ist. Die kinetische Energie des nächsthöheren, bei der Detachmentenergie hier nicht beobachteten Übergangs, ergibt die untere Grenze der RCB. Dabei betrachtet man Photoelektronenspektren, die bei größerer Photonenenergie erhalten wurden und aus denen der besagte Übergang bestimmt werden kann.

1.3 Dichtefunktionaltheorie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden geometrische und elektronische Strukturen unterschiedlicher Systeme mithilfe von Dichtefunktionalmethoden (DFT) mit dem Programmpaket TURBOMOLE berechnet [25]. Um die erhaltenen Ergebnisse verstehen und interpretieren zu können, soll ein kurzer Überblick der Rechenmethoden gegeben werden.

Ziel von Dichtefunktionalmethoden ist es die zeitunabhängige Schrödingergleichung zu lösen um elektronische Eigenschaften eines Systems theoretisch vorhersagen zu können. Dazu wird

die Korrelation zwischen Kernen und Elektronen durch die potentielle Energie der Grundzustandselektronendichte beschrieben, um durch Näherung ein wechselwirkendes System auf ein nicht-wechselwirkendes System gleicher Gesamtelektronendichte abzubilden.

Ausgehend von der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi(R, r) = E\Psi(R, r) \quad 1.4$$

kann ein molekulares System aus N Elektronen und M Kernen beschrieben werden. Die Wellenfunktion $\Psi(R, r)$ ist sowohl von den Kernkoordinaten R als auch von den Elektronenkoordinaten r abhängig. E beschreibt die Grundzustandsenergie und der molekulare Hamilton-Operator \hat{H} ist gegeben als

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \underbrace{-\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\text{kinetische Energie der Elektronen}} - \underbrace{\sum_{I=1}^M \frac{1}{2m_I} \nabla_I^2}_{\text{kinetische Energie der Kerne}} + \underbrace{\sum_{j \neq i}^N \frac{1}{2} \frac{1}{|r_i - r_j|}}_{\text{Coulombabstoßung der Elektronen}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{|R_I - r_i|}}_{\text{Coulombanziehung zwischen Elektronen und Kernen}} + \underbrace{\sum_{I \neq J}^M \frac{1}{2} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}}_{\text{Coulombabstoßung der Kerne}} \\ = & \hat{T}_e + \hat{T}_k + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ek} + \hat{V}_{kk} . \end{aligned} \quad 1.5$$

Die potentielle Energie eines Teilchens hängt von der momentanen Position aller übrigen Teilchen ab, d. h. die Teilchen bewegen sich korreliert. Um die Schrödingergleichung größerer Moleküle näherungsweise lösen zu können, wird die Born-Oppenheimer-Näherung eingeführt. Unter der Annahme, dass sich die Elektronen viel schneller bewegen als die Kerne, kann ihre Bewegung separiert werden. Da die kinetische Energie der Kerne \hat{T}_k nun vernachlässigt werden kann, lautet der elektronische Hamilton-Operator:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ek} + \hat{V}_{kk} . \quad 1.6$$

Mit $\hat{V}_{kk} = konst$ hängt nur noch \hat{V}_{ek} von den Ladungen und Positionen der Kerne ab. Es wird daher als externes Potential für die Elektronenbewegung betrachtet. Ausgehend von Hohenberg und Kohn bestimmt die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ eines gebundenen Viel-Elektronen-Systems im (nicht-entarteten) Grundzustand das externe Potential \hat{V}_{ek} eindeutig (*1. Hohenberg-Kohn-Theorem* [26]). Folglich werden auch der Hamilton-Operator des Systems und damit, über die Lösung der Schrödingergleichung, alle Eigenschaften des quantenmechanischen Systems eindeutig festgelegt. Für die Grundzustandsenergie gilt

$$E[\rho] = \underbrace{\hat{T}_e[\rho] + \hat{V}_{ee}[\rho]}_{F_{HK}[\rho]} + \hat{V}_{ek}[\rho]. \quad 1.7$$

Das Hohenberg-Kohn-Funktional $F_{HK}[\rho]$ beschreibt den Erwartungswert für den rein elektronischen Beitrag der kinetischen und potentiellen Energie. Es ist unabhängig vom externen Potential und wird nur durch die Anzahl N der Elektronen bestimmt.

Nach dem Variationsverfahren (2. *Hohenberg-Kohn-Theorem*) nimmt das Energiefunktional $E[\rho]$ bei Variation von $\rho(\vec{r})$ ein Minimum bei der Grundzustandselektronendichte $\rho_0(r)$ an, d. h. bei beliebiger Elektronendichte $\tilde{\rho}(\vec{r})$ mit $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ und $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) dr = N$ gilt

$$E[\rho_0] \leq E[\tilde{\rho}]. \quad 1.8$$

Es besteht also ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Grundzustandselektronendichte und der Grundzustandsenergie.

Zur Berechnung des Hohenberg-Kohn-Funktionals wird der Kohn-Sham-Formalismus verwendet. Die Idee ist, ein nicht-wechselwirkendes N -Elektronen-Referenzsystem zu konstruieren, das die gleiche Elektronendichte besitzt wie das zu beschreibende wechselwirkende System. Um nun wechselwirkende Elektronen in diesem Bild zu beschreiben, muss ein Hamilton-Operator mit einem unbestimmten effektiven Potential konstruiert werden.

$$\hat{H}_{KS} = \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_{eff}(r). \quad 1.9$$

Für das Energiefunktional folgt aus Gleichung 1.7

$$E[\rho] = \hat{T}_{KS}[\rho] + \hat{V}_{ek}[\rho] + \hat{J}[\rho] + \hat{E}_{XC}[\rho]. \quad 1.10$$

Die Coulombabstoßung $\hat{J}[\rho]$, die den größten Teil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung beschreibt, die kinetische Energie $\hat{T}_{KS}[\rho]$ und die potentielle Energie $\hat{V}_{ek}[\rho]$ sind bekannt. Die Austausch-Korrelationsenergie $\hat{E}_{XC}[\rho]$ beinhaltet den Differenzbetrag zwischen der kinetischen Energie des Referenzsystems und der exakten kinetischen Energie, sowie einen Austauschterm und den Beitrag der Elektronenkorrelation. Aus Gleichung 1.10 lassen sich die resultierenden Kohn-Sham-Einteilchengleichungen herleiten

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}(\vec{r}) \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad 1.11$$

Um das Austausch-Korrelationsfunktional zu lösen, bedarf es weiterer Näherungen. Den einfachsten Ansatz liefert die LDA (*local density approximation*) Näherung. Da jedoch diese Näherung molekulare Systeme im Allgemeinen nicht sehr gut beschreibt, wurde in der vorliegenden Arbeit die GGA (*generalized gradient approximation*) Näherung in Form des BP86 Funktionals verwendet [27-29].

1.4 Moleküldynamik (MD)

Eine weit verbreitete Methode zur Simulation von Biomolekülen stellt die MD-Simulation mit dem Kraftfelderpaket AMBER dar. In dieser Arbeit wurde sie zur Strukturbestimmung von Proteinen und Oligonukleotiden verwendet. Außerdem wurde diese Methode genutzt, um „kostengünstig“ Startstrukturen für anschließende quantenchemische Rechnungen zu bestimmen.

Ein Molekül aus n Atomen besitzt nach dem klassischen Modell (3N-6) Schwingungsfreiheitsgrade, bzw. (3N-5) für lineare Moleküle. Die Gesamtenergie wird als Summe der Energien von Einzelbeiträgen formuliert, die wiederum durch Kraftfelder beschrieben wird. Eine solche Gruppe von Kraftfeldern wird durch AMBER (*assisted model building with energy refinement*) beschrieben [30]. Die genaue Form des Kraftfelds ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} E = & \underbrace{\sum_i^{\text{alle Bindungen}} \frac{1}{2} k_i (\vec{r}_i - \vec{r}_i^0)^2}_{E_{\text{Bindung}}} + \underbrace{\sum_j^{\text{alle Bindungs-Winkel}} \frac{1}{2} k_j^\theta (\theta_j - \theta_j^0)^2}_{E_{\text{Winkel}}} \\ & + \underbrace{\sum_i^{\text{alle Bindungen}} \sum_n^{\text{n=3}} \frac{1}{2} V_n [1 + \cos(n\phi - \gamma)]}_{E_{\text{Torsion}}} \\ & + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left\{ 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{Z_i Z_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \right\}}_{E_{\text{van der Waals}} + E_{\text{Ladung}}}. \end{aligned} \quad 1.12$$

Das simulierte System wird als ein mikrokanonisches Ensemble aus N wechselwirkenden Atomen betrachtet. Die Methode ist rein deterministisch, d. h. bei gegebenem Anfangszustand ist die zeitliche Entwicklung des Systems im Prinzip vollständig vorbestimmt. Sie wird durch Integration der Bewegungsgleichung unter Verwendung der Newton'schen Mechanik bestimmt, wobei die Atome durch ihre Masse m_i und den Ort r_i charakterisiert sind.

$$F_i = m_i a_i \quad \text{mit} \quad a_i = \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = -\frac{1}{m} \nabla_i V(r). \quad 1.13$$

Um das Potential $V(r)$ zu berechnen, kann entweder unter Verwendung der Born-Oppenheimer-Näherung die elektronische Schrödingergleichung gelöst werden oder man nutzt klassische Kraftfelder wie AMBER und konstruiert daraus eine Funktion, die das exakte Potential möglichst gut imitiert.

Anschließend werden durch zeitabhängige numerische Integration die Trajektorien berechnet. Die auftretenden Fehler erfolgen aufgrund von endlichen Zeitschritten Δt sowie der endlichen Präzision der Bewegung. Zur Bearbeitung dieses Problems wurde der Verlet-Algorithmus verwendet. Dabei wird der Ort als Funktion der Zeit durch Taylor-Reihenentwicklung jeweils bis zur 3. Ordnung vorwärts und rückwärts in der Zeit beschrieben

$$\begin{aligned} r(t + \Delta t) &= r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2} a(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6} b(t)\Delta t^3 + \text{Rest}(\Delta t^4) \\ r(t - \Delta t) &= r(t) - v(t)\Delta t + \frac{1}{2} a(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6} b(t)\Delta t^3 + \text{Rest}(\Delta t^4). \end{aligned} \quad 1.14$$

Daraus folgt

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 + \text{Rest}(\Delta t^4), \quad 1.15$$

d. h. um den Ort des „nächsten“ Zeitpunkts $r(t + \Delta t)$ zu berechnen, ist der aktuelle und der vorhergehende Ort erforderlich sowie die momentane Beschleunigung

$$a(t) = -\frac{1}{m} \nabla V(r(t)). \quad 1.16$$

Der Fehler geht bei dieser Methode über $\text{Rest}(\Delta t^4)$ ein und kann bei hinreichend kleinen Zeitschritten vernachlässigt werden. Um die kinetische Energie zu bestimmen muss die Geschwindigkeit gesondert über

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad 1.17$$

berechnet werden.

Die berechneten Größen werden anschließend als zeitlicher Mittelwert über alle Zeitpunkte summiert

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_T} \sum_{t=1}^{N_T} A(t). \quad 1.18$$

2 Experimenteller Aufbau

2.1 Übersicht: Photoelektronenspektroskopie-Experiment

Die verwendete Apparatur lässt sich in drei wesentliche Bereiche unterteilen, die in den folgenden Kapiteln beschrieben werden [18,31]. Der schematische Aufbau des Experiments ist in Abbildung 4 dargestellt.

In der Ionenquelle werden durch Elektrosprayionisierung Anionen schonend aus einer Analytlösung in den gasförmigen Zustand überführt. Das Reflektoren-Flugzeitmassenspektrometer fungiert als Massenanalysator. Nach Separation der Ionen anhand ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses werden sie entsprechend ihrer Ankunftszeitverteilung detektiert. Im Photoelektronenspektrometer erfolgt die Messung der Flugzeitverteilung der Photoelektronen. In einem flaschenförmigen Magnetfeld werden die nach Laserbeschuss emittierten Elektronen fast vollständig eingefangen und zum Detektor geleitet.

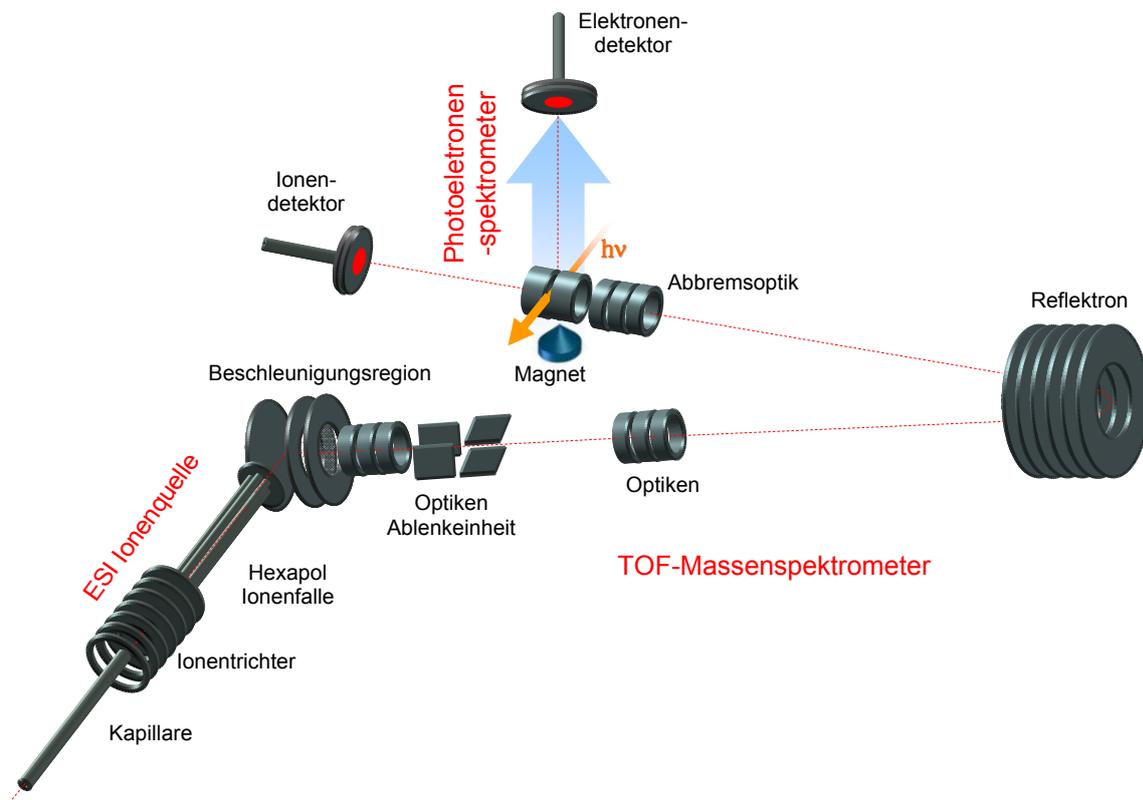


Abbildung 4: Schematische Darstellung des apparativen Aufbaus. Die rote Linie beschreibt den Weg der Ionen bis diese entweder den Detektor zur Aufnahme eines Massenspektrums erreichen oder durch Beschuss mit Laserlicht Elektronen emittieren, die senkrecht zur Ionentrajektorie den zweiten Detektor zur Aufnahme eines Photoelektronenspektrums erreichen.

2.2 Erzeugung von isolierten mehrfach geladenen Anionen

2.2.1 Prinzip der Elektrosprayionisierung (ESI)

Der Mechanismus der Elektrosprayionisierung beruht auf der Desolvation geladener Teilchen. Diese schonende Methode ermöglicht die Überführung von Ionen aus einer Lösung in die Gasphase ohne signifikante Fragmentation. Daher kann das Verfahren für eine große Vielfalt an Ionen genutzt werden und ermöglicht insbesondere die Untersuchung mehrfach geladener Anionen biologischer Systeme in der Gasphase. Dazu erfolgt mithilfe von thermischer Energie unter Atmosphärendruck eine schrittweise Desolvation. In Abbildung 5 ist das Prinzip schematisch dargestellt.

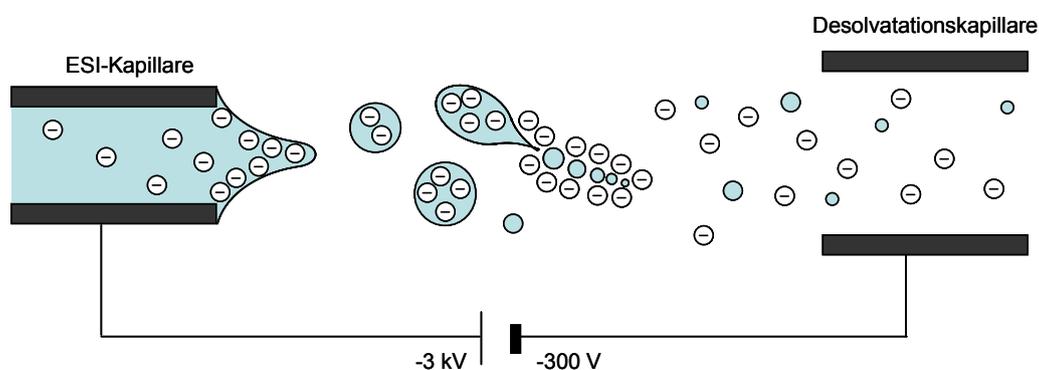


Abbildung 5: Schematische nicht maßstabsgetreue Darstellung des Prinzips der Elektrosprayionisierung negativ geladener Ionen.

Durch Anlegen eines Potentialgradienten zwischen der ESI-Kapillare und der Desolvationskapillare in der Sprühkammer erfolgt an der Kapillarspitze innerhalb der Lösung eine Ladungsverschiebung. Durch die gegenseitige Abstoßung der konzentrierten negativen Ladungen wird die Flüssigkeitsoberfläche gedehnt. Diese Balance zwischen elektrischem Feld und Oberflächenspannung der Lösung führt zu einem sogenannten Taylor-Kegel an der Spitze der Kapillare. Ist das elektrische Feld groß genug, wird der Flüssigkeitskonus instabil und es entstehen kleine Flüssigkeitstropfen, die einen konstanten Sprühstrom in der Größenordnung einiger Mikroampere bilden. Durch kontinuierliches Abdampfen von Solvensmolekülen sinkt die Tröpfchengröße bei konstanter Ladung, bis die Coulombabstoßung die Oberflächenspannung übertrifft. Es erfolgt eine Coulombexplosion, wobei kleinere hochgeladene Tröpfchen entstehen. Der anschließende Prozess zur Bildung isolierter Ionen in der Gasphase wird im Wesentlichen anhand von zwei unterschiedlichen Modellen erklärt. Nach der SID (*single ion in droplet*)-Theorie bleibt nach wiederholter Coulombexplosion das letzte

Tröpfchen mit nur einem Analyt übrig [32]. Das IE (*ion emission*) Modell geht von direkter Emission gasförmiger Ionen aus hochgeladenen Mikrotröpfchen nach Lösungsmittelverdampfung aus [33]. Bisher konnte keiner der beiden Prozesse experimentell eindeutig bewiesen oder ausgeschlossen werden.

2.2.2 ESI-Quelle

In der ESI-Quelle werden die Ionen in einer Sprühkammer erzeugt und gelangen mit variabler Flussgeschwindigkeit über die heizbare Desolvatationskapillare in die erste differenzielle Pumpstufe der Anlage. Der Stickstofffluss entlang der Sprührichtung zerstäubt das austretende Aerosol. Die angelegte Potentialdifferenz zwischen der Kapillarspitze und der Desolvatationskapillare beträgt typischerweise -3 kV. Dahinter passieren die entstandenen Ionen einen Ionentrichter und gelangen anschließend über den Hexapol gebündelt und fokussiert in den Abzugsbereich.

Ionentrichter

Der Ionentrichter ist in der Lage den kontinuierlichen Ionenstrahl zu fokussieren und mit großer Effizienz durch eine Blende zu transferieren. Das geschieht durch Anlegen eines Wechselfeldes im Radiofrequenz (RF)-Bereich sowie eines Potentialgradienten entlang der Transmissionsachse. Der Ionentrichter besteht aus einem Stapel voneinander isolierter Ringelektroden mit abnehmendem Innendurchmesser. An benachbarten Elektroden wird ein elektrisches Potential mit gegenläufiger Phase angelegt. Es entsteht ein Pseudopotential, das einem steilen Potentialgradienten nahe der Elektrodenoberfläche und einer beinahe feldfreien Region im Inneren des Trichters entlang der Transmissionsachse entspricht [34]. Die geladenen Teilchen sammeln sich im entstandenen Potentialminimum, was die räumliche Ausdehnung der Ionenwolke einschränkt. Für eine gerichtete Bewegung der Ionen innerhalb des RF-Feldes wird zusätzlich ein Potentialgradient zwischen der Trichtereingangselektrode (-230 V) und seinem Ausgang (-30V) erzeugt. Der relativ hohe Druck innerhalb des Trichters (1 mbar) ermöglicht eine Verringerung der kinetischen Energie der Ionen durch Kollision mit Restgas.

Hexapol-Ionenfalle

Durch Speicherung der Ionen im Hexapol wird der in der Quelle erzeugte kontinuierliche Ionenstrahl mit geringer Teilchendichte in kompakte Ionenpakete höherer Dichte gewandelt. Durch Anlegen eines alternierenden elektrischen RF-Feldes an die sechs parallelen Stäbe kann ein Potentialminimum entlang der Transmissionsachse des Hexapols erzeugt werden (vergleiche Ionentrichter). Die Speicherung der Ionen erfolgt durch eine gepulst betriebene Endplatte im Anschluss an die Stäbe. Zuerst wird durch das Anlegen einer negativen Spannung ($U_{\text{zu}} = -35 \text{ V}$) an die Endplatte eine Potentialmulde erzeugt, in der sich die Ionen sammeln. Anschließend wird durch Anlegen eines positiven Potentials ($U_{\text{auf}} = +5 \text{ V}$) der Hexapol entleert. Dieser Vorgang erfolgt mit einer Wiederholrate von 30 Hz. Das so generierte Ionenpaket verlässt aufgrund des Potentialgradienten die Falle und gelangt daraufhin in den Abzugsbereich des Re-TOF-Massenspektrometers.

2.3 Reflektron-Flugzeitmassenspektrometer (Re-TOF)

Im Re-TOF (*reflectron time-of-flight*)-Massenspektrometer werden die Ionen nach Verlassen des Hexapols beschleunigt und anschließend anhand ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses selektiert.

Im verwendeten Aufbau besteht die Beschleunigungsoptik aus fünf hintereinander liegenden Ringelektroden, deren Öffnungen mit Nickelnetzen bespannt sind um Felddurchgriffe zu minimieren. Nach dem Prinzip von Wiley und McLaren [35] werden zwei voneinander unabhängige Beschleunigungsfelder erzeugt. Sobald sich das Ionenpaket im Abzugsfeld befindet, wird ein gepulstes negatives Potential an den Repeller ($U = -1 \text{ kV}$) und Extraktor ($U = -850 \text{ V}$) angelegt. Die entstandene Potentialdifferenz beschleunigt die Ionen in Richtung des Detektors. Zusätzlich definiert der Beschleunigungspuls den Zeitnullpunkt, an dem die Messung der Ionenflugzeit beginnt.

Nach Durchqueren einer feldfreien Flugstrecke erreichen die Ionen das Reflektron, das durch Erzeugen einer Potentialbarriere ($U_1 = -790 \text{ V}$, $U_2 = -1,1 \text{ kV}$) die Ionen reflektiert und so die Startenergieverteilung des Ionenpakets kompensiert. Anschließend können die Ionen in einem zweiten Flugzeitfokus detektiert werden. Die erreichte Auflösung liegt bei etwa $m/\Delta m = 2000$.

2.4 Photoelektronenspektrometer (PES)

Durch Photonenanregung der Ionen im zweiten Flugzeitfokus, werden Elektronen emittiert, die in Abhängigkeit ihrer Bindungsenergie mit unterschiedlicher kinetischer Energie den Detektor erreichen.

Prinzip des PES vom Typ „magnetische Flasche“

Um die emittierten Elektronen in hoher Ausbeute und Energieauflösung untersuchen zu können, ist es notwendig, dass nahezu alle Elektronen unabhängig vom Emissionswinkel detektiert werden können. Der hier verwendete Aufbau beruht auf dem Prinzip der „magnetischen Flasche“ und geht auf Kruit und Read zurück, die bereits 1982 diesen Spektromertertyp entwickelten [36].

Dazu wird ein magnetisches Gesamtfeld generiert, das durch Überlagerung eines starken Magnetfelds unter dem Detachmentgebiet und eines schwachen Führungsmagnetfeldes entlang des Elektronenflugrohrs die Form einer umgedrehten Flasche besitzt (siehe Abbildung 6). Der Kreuzungspunkt der Ionen mit dem Laserlicht befindet sich am Flaschenhals etwas oberhalb der maximalen Feldstärke. Die in den detektorabgewandten Halbraum emittierten Elektronen werden aufgrund der sich verdichtenden Magnetfeldlinien in Richtung des Detektors gelenkt. Im vorliegenden Experiment ist es möglich, die emittierten Elektronen unabhängig von ihrer Winkelverteilung mit einer Effizienz $> 98\%$ zu detektieren.

Ein emittiertes Elektron bewegt sich aufgrund der Lorentzkraft spiralförmig entlang der magnetischen Feldlinien. Im Bereich starker Magnetfeldänderung erfolgen aufgrund der Impulserhaltung einerseits eine Steigerung der longitudinalen Geschwindigkeitskomponente, und andererseits eine Abnahme der transversalen Geschwindigkeitskomponente. Erfolgt die Parallelisierung der Flugbahn der Photoelektronen nur auf einem kleinen Abschnitt der Driftstrecke, so kann die Flugzeit der Elektronen als unabhängig von der Startrichtung angesehen werden. Eine weitere Einschränkung der Energieauflösung im Photoelektronenspektrometer erfolgt durch den Dopplereffekt aufgrund der Geschwindigkeit der emittierenden Anionen v_I im Laborsystem. In Abhängigkeit vom Emissionswinkel kann ein Elektron mit einer Startgeschwindigkeit v_e eine Gesamtgeschwindigkeit im Bereich zwischen $v_I \pm v_e$ erreichen.

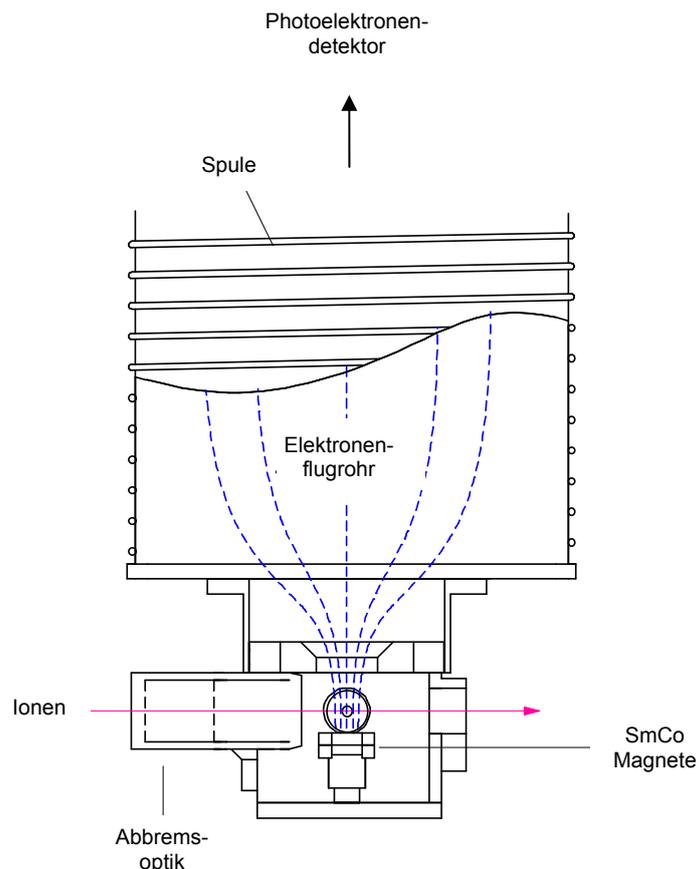


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Photoelektronenspektrometers mit Abbremsoptik und Detachmentregion. Die gestrichelten blauen Linien deuten die Magnetfeldlinien der „magnetischen Flasche“ an.

Das starke Magnetfeld wird von zwei aufeinander liegenden SmCo-Dauermagneten erzeugt. Der obere Magnet ist kegelförmig um die Dichte der Magnetfeldlinien an seiner Spitze zu konzentrieren. Im Detachmentgebiet liegt eine Magnetfeldstärke von $B_{\text{stark}} = 0,2 \text{ T}$ vor. Das schwache Führungsmagnetfeld wird durch eine Spule entlang des Flugrohres bis zum Detektor erzeugt und beträgt $B_{\text{schwach}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ T}$. Um die Elektronen vor störenden externen Magnetfeldern zu schützen, ist das Flugrohr von einem Mumetall-Mantel umgeben.

Abbremsoptik

Bevor die Ionen im Detachmentgebiet den Strahlengang des Lasers kreuzen, gelangen sie in die Abbremsregion, wo sie einen Großteil ihrer kinetischen Energie verlieren und fokussiert werden.

Die Abbremsoptik besteht aus zwei ineinander geschobenen Hohlzylinderelektroden. Der äußere Zylinder ist geerdet und dient zur Abschirmung, während der innere ein gepulstes positives Potential ($U = 1 \text{ kV}$) über einen Zeitraum von $1,4 \mu\text{s}$ erfährt, sobald sich die Ionen

im Inneren befinden. Nickelnetze am Eingang und in der Mitte erzeugen einen feldfreien Raum. Die Ionen verlassen die Abbremsoptik fokussiert und mit einem Bruchteil der ursprünglichen kinetischen Energie. Allgemein ist bei optimalem Abbremsen des Ionenpakets eine Energieauflösung von etwa 3-5% zu erwarten, was einer Reduktion der kinetischen Energie der Ionen auf etwa 1-5% des ursprünglichen Wertes entspricht.

2.5 Elektronen- und Ionendetektor

Im vorliegenden Experiment erfolgt die Detektion sowohl der Anionen als auch der Elektronen mithilfe eines MCP (*micro-channel-plates*)-Detektors. Um trotz der geringen Ladungsträgerdichte einen hinreichend großen Strompuls zu erzeugen, werden Sekundärelektronenvervielfacher eingesetzt. Dabei handelt es sich um zwei hintereinander geschaltete Mikrokanalplatten. Sie bestehend aus Bleiglas, das von feinen Kanälen durchzogen ist und eine halbleitende Beschichtung besitzt. Durch eine Potentialdifferenz zwischen Vorder- und Rückseite lösen die auftreffenden geladenen Teilchen in den Kanälen eine Elektronenkaskade aus, die im zweiten MCP weiter verstärkt wird. Der Elektronenstrom wird von der Anode eingesammelt und über einen Vorverstärker zur Messelektronik weitergeleitet. Pro MCP kann dabei ein Verstärkungsfaktor von 10^3 erreicht werden.

2.6 Übersicht: Photodetachment-Experiment

Die Photodetachmentmessungen wurden, im Gegensatz zu allen anderen hier beschriebenen Experimenten, an der Universität Lyon in der Arbeitsgruppe Dugourd durchgeführt. In einem Photodetachmentexperiment wird das Ablösen einer Überschussladung aus einem mehrfach geladenen Anion durch Wechselwirkung mit Licht beobachtet. Dabei können Spektren in „*Action*“ untersucht werden, d. h. man betrachtet die Zunahme des Ionensignals des oxidierten Produkts ($I_{\text{oxid. Produkt}}/\Sigma I$) als Funktion der Wellenlänge. Alternativ können die Spektren auch in „*Depletion*“ untersucht werden, wobei dabei die Abnahme des Ionensignals des Mutterions ($I_{\text{Mutter}}/\Sigma I$) als Funktion der Wellenlänge aufgetragen wird. Es folgt eine Kurzbeschreibung der dort verwendeten Apparatur.

Um Photodetachmentspektren bei unterschiedlichen Photonenenergien aufnehmen zu können, wurde ein kommerziell erhältliches Massenspektrometer mit einer linearen Quadrupol-Ionenfalle (Brucker LTQ, *linear trap quadrupole*) in Kombination mit einem OPO (*optical*

parametric oscillator) verwendet. Der OPO wird mit der dritten Harmonischen eines Nd:YAG-Lasers gepumpt um durchstimmbare Laserpulse im Wellenlängenbereich von 215 nm (5,77 eV) bis 2200 nm (0,56 eV) zu erzeugen. Der experimentelle Aufbau sowie der Strahlengang sind in Abbildung 7 schematisch dargestellt.

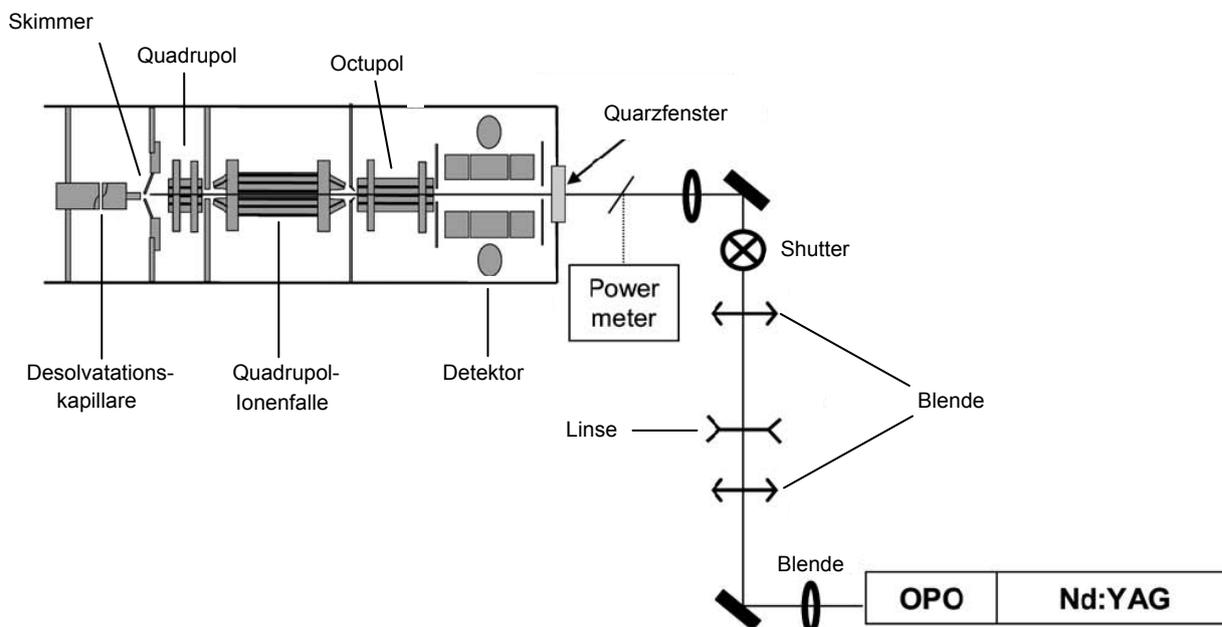


Abbildung 7: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus des Photodetachmentsexperiments mit eingezeichnetem Laserstrahlengang [37].

In der Quadrupol-Ionenfalle können die Ionen in Abhängigkeit ihres Masse-zu-Ladungsverhältnisses durch ein Wechselfeld mit Radiofrequenz gespeichert werden (siehe Kapitel 2.2.2 Hexapol). Zeitgleich wird durch ein Quarzfenster am hinteren Teil der Anlage der Laser auf der Quadrupolachse eingestrahlt. Der elektromechanische Shutter synchronisiert die Einstrahlzeit des Lasers mit der Speicherzeit der Ionen. Nach Verlassen der Falle passieren die Ionen einen Führungsoktupol und erreichen anschließend den Detektor. Es können Spektren in Abhängigkeit der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichts, der Laserleistung sowie der Speicherzeit der Ionen aufgenommen werden.

2.7 Ionenmobilität

2.7.1 Prinzip

Ionen werden in einem homogenen schwachen elektrischen Feld im Vakuum entlang des Potentialgradienten beschleunigt. Durch Zugabe eines inerten Stoßgases verlieren die Ionen

durch Kollision mit den Gasmolekülen einen Teil ihrer kinetischen Energie, bis im Gleichgewicht eine konstante Driftgeschwindigkeit v_{drift} resultiert. Das Verhältnis der Driftgeschwindigkeit zur Feldstärke E wird als Ionenmobilität K bezeichnet. Die Normierung auf Druck und Temperatur ermöglicht es unterschiedliche Experimente anhand der reduzierten Ionenmobilität K_0 zu vergleichen.

$$K_0 = \frac{\bar{v}_{drift}}{\bar{E}} \cdot \frac{p}{1013mbar} \cdot \frac{273,2K}{T} \quad 2.1$$

Ionen mit unterschiedlicher räumlicher Struktur werden entsprechend ihres Stoßquerschnitts unterschiedlich stark abgebremst und in Abhängigkeit von ihrer Driftzeit detektiert. Die Abhängigkeit der Ionenmobilität von dem Stoßquerschnitt kann ausgehend von der Impuls- und Energieerhaltung durch

$$K = \frac{3q}{16N} \sqrt{\frac{2\pi}{\mu kT}} \frac{1}{\Omega} \quad 2.2$$

beschrieben werden, wobei q die Ladung, N die Anzahl an Stößen pro Zeiteinheit, μ die reduzierte Masse und Ω den Stoßquerschnitt darstellt. Um konkrete Aussagen über die räumliche Struktur des untersuchten Ions treffen zu können, werden die berechneten Stoßquerschnitte mit potentiellen quantenmechanisch berechneten Strukturen verglichen.

Eine Methode den Stoßquerschnitt theoretisch zu bestimmen ist das EHSS (*exact hard spheres scattering*)-Verfahren [38-40]. Durch Berücksichtigung von Mehrfachstreuung am Teilchen, erzeugt durch konkave Oberflächen, kann der Stoßquerschnitt komplexer Molekülstrukturen in guter Näherung bestimmt werden. Man betrachtet die einzelnen Atome eines Systems als harte Kugeln mit konstantem Radius, an denen das Stoßgas elastisch reflektiert wird. Über die Berechnung der Trajektorie des Stoßgasteilchens kann sein Streuwinkel und anschließend der Stoßquerschnitt des untersuchten Systems ermittelt werden.

2.7.2 Experimenteller Aufbau

Der für Ionenmobilitätsmessungen erforderliche apparative Aufbau besteht im Wesentlichen aus einer Ionenquelle, einer Driftzelle und einem Massenfiter. Der im Folgenden beschriebene Aufbau ist an anderer Stelle detaillierter ausgeführt [41]. In Abbildung 8 ist die Apparatur schematisch dargestellt.

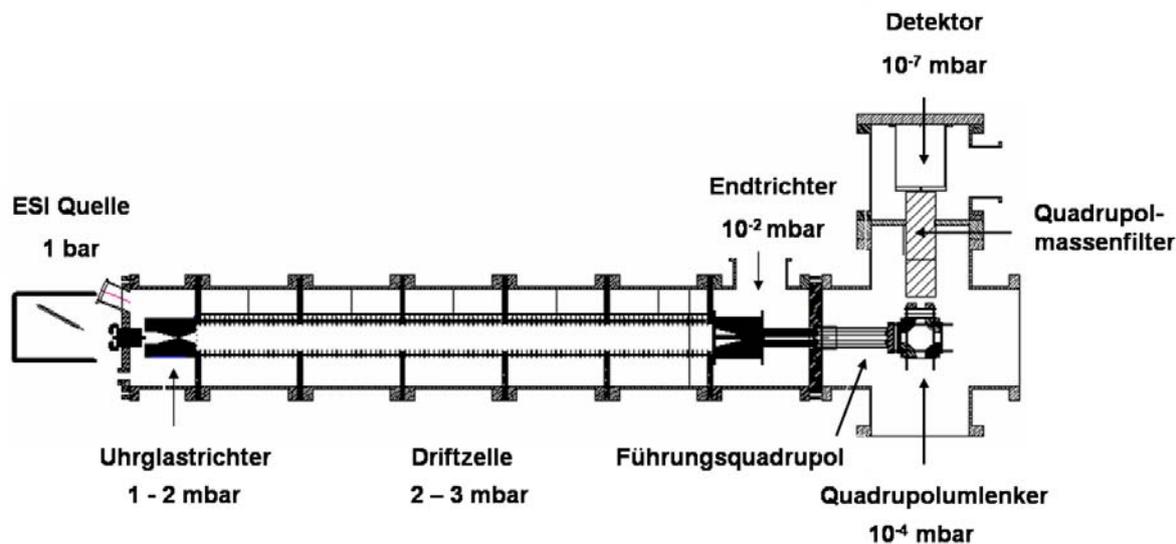


Abbildung 8: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus [41].

Die in einer ESI-Quelle erzeugten Ionen gelangen über eine Desolvationskapillare in die erste differentielle Pumpstufe. In einem Uhrglastrichter mit gepulstem Nickelnetz am Ausgang, das als Endplatte fungiert, werden die Ionen fokussiert und nach einer Speicherdauer von 3 ms in die heliumgefüllte Driftzelle überführt. Dieser Zeitpunkt stellt den Startzeitpunkt des Ionenmobilitätsexperiments dar, um die Ankunftszeitverteilung der Ionen zu messen. Nach Passieren einer Driftstrecke gelangen die nach ihrer Flugzeit getrennten Ionenpakete durch den Ionentrichter am Ende der Driftzelle. Dieser fokussiert die Ionen in einen Führungsquadrupol gefolgt von einem Quadrupolumlenker. Hier werden die zu untersuchenden Ionen durch Anlegen eines elektrischen Feldes um 90° umgelenkt und somit vom neutralen Teilchenstrahl getrennt. Im angrenzenden Quadrupolmassenfilter erfolgt eine Selektion der Ionen in Abhängigkeit von deren Masse-zu-Ladungs-Verhältnis. Dabei wird das Prinzip des oszillierenden Feldes genutzt, um bei geeigneten Einstellungen der Spannung und der Frequenz an den Elektroden eine stabile Trajektorie für ein bestimmtes Masse-zu-Ladungs-Verhältnis zu erhalten [34]. Die Detektion erfolgt über ein Channeltron. Die ankommenden Anionen treffen eine Konversionsdynode mit positivem Potential und erzeugen neben Sekundärelektronen auch Kationen, die an der inneren Oberfläche aus halbleitendem Bleiglas des hornförmigen Channeltrons aufschlagen und dort eine Sekundärelektronenkaskade erzeugen. Der verstärkte Strom kann anschließend im Oszilloskop dargestellt werden.

3 Durchführung

3.1 Zeitlicher Verlauf des Experiments

Das PES-Experiment ist in zwei Bereiche unterteilt, die massenspektrometrische Untersuchung und das photoelektronenspektroskopische Experiment. Daher besteht auch die zeitliche Steuerung aus zwei separaten Pulsfolgen. Durch Verschiebung des massenspektrometrischen Experiments relativ zum Laserpuls können beide Systeme zeitlich aufeinander abgestimmt werden. In Abbildung 9 sind die verschiedenen Operationen im zeitlichen Zusammenhang dargestellt.

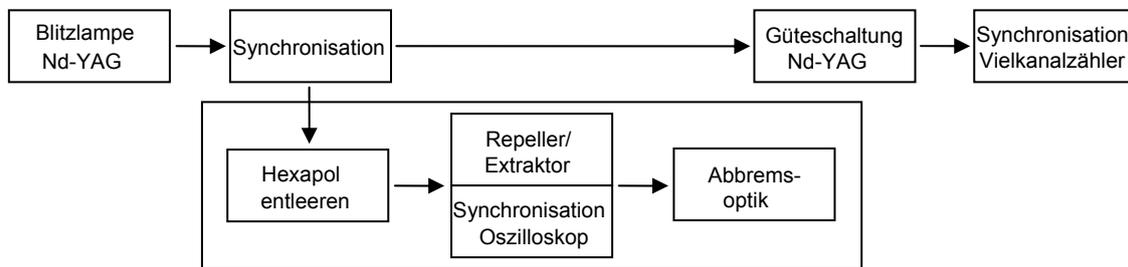


Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf des Experiments.

Das Gesamtexperiment wird mit einer Wiederholrate von 30 Hz synchronisiert bzw. durchgeführt. Durch Zünden der Laserblitzlampen wird das massenspektrometrische Experiment initiiert. Dieses beginnt wenn der Hexapol entleert wird und das Ionenpaket die Quelle in Richtung des Beschleunigungsbereichs verlässt. Nach einer gewissen Zeitdifferenz, die abhängig vom Masse-zu-Ladungs-Verhältnis der zu untersuchenden Ionen ist, werden Repeller und Extraktor auf Hochspannung gepulst und das Ionenpaket beschleunigt. Dieser Moment ist der eigentliche Zeitnullpunkt bei der Flugzeitmessung. Gleichzeitig erhält das Oszilloskop das Startsignal zur Aufnahme der Massenspektren. Sobald die Ionen im zweiten Flugfokus hinter dem Reflektron die Abbremsoptik erreicht haben, wird ein Abbremspuls mit einer definierten Zeitdauer initiiert.

Für den Einsatz des Nd:YAG-Laser wird als Nächstes dessen Güteschaltung (Q-Switch) ausgelöst und ein Laserpuls erzeugt. Gleichzeitig beginnt ein Vielkanalzähler das Photoelektronenflugzeitspektrum aufzunehmen.

3.2 Datenerfassung

Die vom Detektor erzeugten Sekundärelektronen werden zur Anode hin beschleunigt und das gemessene Signal gelangt über einen Vorverstärker in einen Vielkanalzähler, wo die Einzelereignisse entsprechend der Flugzeit der Elektronen gezählt werden. In dem daraus resultierenden Spektrum ist die Summe der Ereignisse als Funktion der Flugzeit aufgetragen. Um das Ergebnis in der Energiedomäne diskutieren zu können erfolgt durch die Jakobi-Transformation die Umwandlung der Flugzeitspektren in Energiespektren. Es gilt:

$$I(E) \propto (t - t_0)^3 I(t). \quad 3.1$$

Die Ereignishäufigkeit als Funktion der Energie $I(E)$ ist demnach eine Funktion der Zeit $I(t)$ sowie einem Korrekturterm der Zeit t_0 , der durch Kalibrierung der Apparatur bestimmt wird.

3.3 Kalibrierung

Um eine zuverlässige Abbildung der Flugzeit auf kinetische Energien zu erhalten, erfolgte eine Kalibrierung des Spektrometers auf das bekannte Photoelektronenspektrum von Iodid bei verschiedenen Photonenenergien. Ausgehend von der kinetischen Energie der Elektronen

$$E_{kin} = \frac{m_e l^2}{2 t^2} = \frac{A}{t^2}, \quad 3.2$$

mit der Masse der Elektronen m_e der Elektronenflugstrecke l und der Zeit t , werden durch Erweiterung dieser Gleichung Parameter eingeführt, anhand derer durch Kalibrierung systematische Fehler ausgeschlossen werden können.

Die modifizierte Gleichung

$$E_{kin} = \frac{A}{(t - t_0)^2} + E_0 \quad 3.3$$

enthält drei Gerätekonstanten A , t_0 , E_0 , die im Zeitraum einiger Tage variieren. Mit dieser Gleichung ist es möglich, eine einfache Kalibrierung der Apparatur durchzuführen. Der additive Parameter E_0 berücksichtigt auftretende Potentialunterschiede zwischen dem Ionisierungsvolumen und der Detektorvorderseite sowie Fehlerquellen, die durch Nachbeschleunigung der Elektronen vor dem Detektor entstehen. Die zeitliche Korrektur t_0

berücksichtigt eventuelle Zeitverzögerungen zwischen dem Einschalten des Vielkanalzählers, also dem Beginn der Datenaufnahme und dem Zusammentreffen des Laserstrahls mit der zu untersuchenden Ionenwolke. Die tatsächliche Länge des Photoelektronenflugrohrs geht in den Faktor A ein.

Zur Kalibrierung verwendet man Photoelektronenspektren von Iodid (Lösung von CsI, $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ in Methanol/Wasser (9:1)) bei verschiedenen Photonenenergien. Diese sind bei unterschiedlichen Photonenenergien (3,49 eV, 4,66 eV und 5,84 eV) in Abbildung 10 gezeigt.

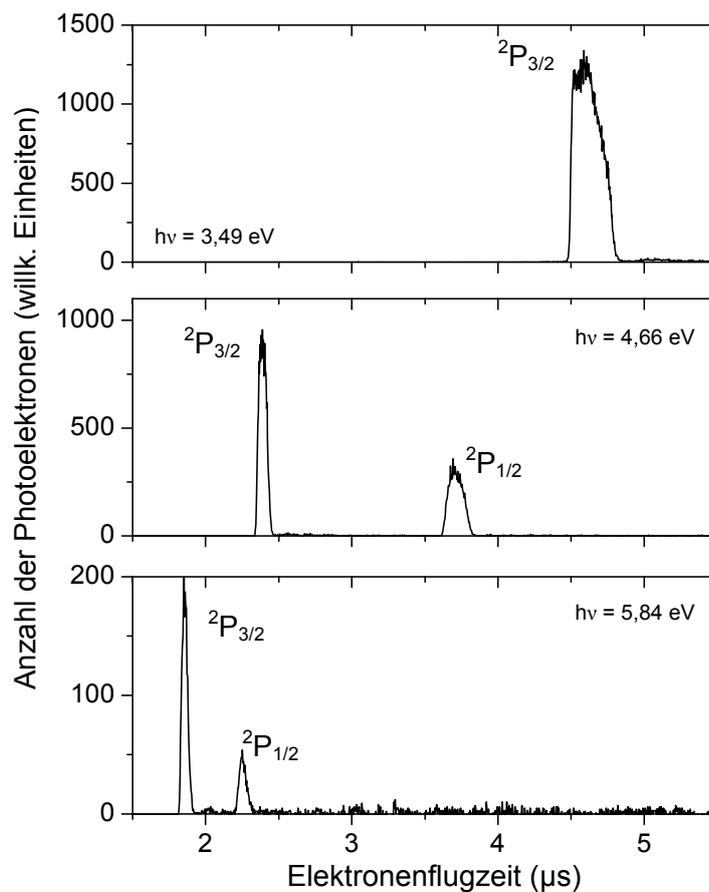


Abbildung 10: Flugzeit-Photoelektronenspektren von Iodid bei verschiedenen Photonenenergien.

Iodid eignet sich zur Kalibrierung, da man daraus einen Ionenstrahl hoher Intensität und Stabilität erzeugen kann und es eine einfache elektronische Struktur besitzt. Es existieren nur zwei Endzustände im Bereich der hier auftretenden Photoelektronenenergien. Der elektronische Grundzustand des Iodatoms (^{127}I) mit der Konfiguration $[\text{Kr}] 5s^2 p^5$ spaltet durch Spin-Bahn-Kopplung in zwei Zustände auf, den Grundzustand $^2\text{P}_{3/2}$ und den etwa 1 eV höher liegenden ersten angeregten Zustand $^2\text{P}_{1/2}$. Der Grundzustand $^1\text{S}_0$ des Iodidanions mit

seiner Edelgaskonfiguration [Xe] zeigt keine Aufspaltung. Die entsprechenden Elektronenbindungsenergien des Iodatoms betragen EA [$I(^2P_{3/2})$] = 3,059 eV [42] und, um den Betrag der Spin-Bahn-Wechselwirkungsenergie verschoben, EA [$I(^2P_{1/2})$] = 4,002 eV [43].

Durch Auftragung der kinetischen Energien der entsprechenden Elektronen gegen ihre Flugzeit, erhält man die gesuchten Parameter (Abbildung 11).

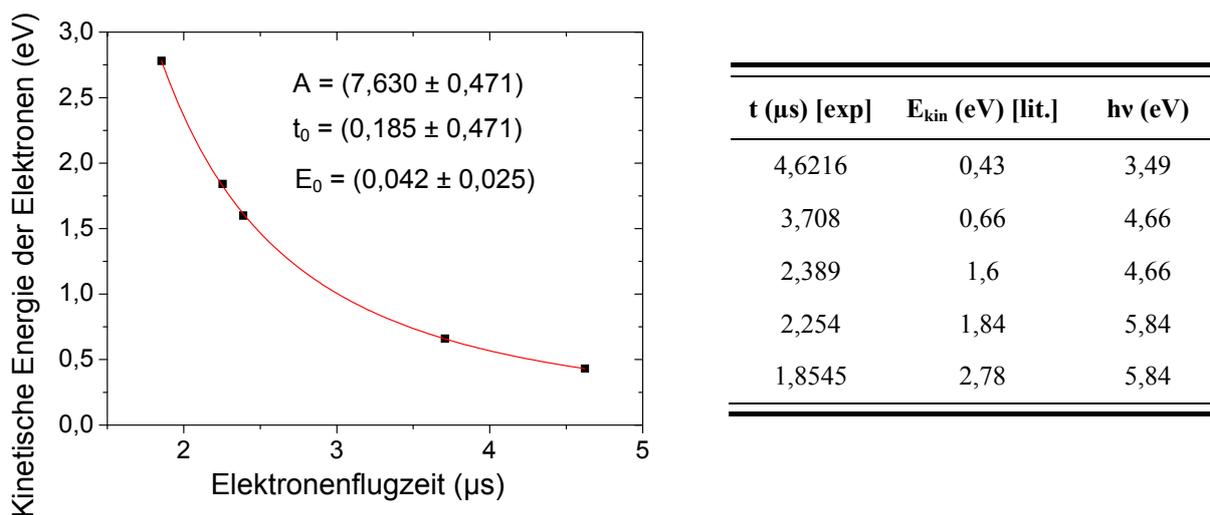


Abbildung 11: Auftragung der kinetischen Energie der Elektronen als Funktion der Elektronenflugzeit für Iodid zur Bestimmung der Gerätekonstanten gemäß Gleichung 3.3.

3.4 Messung

Die hier durchgeführten Messungen der Photoelektronenspektren erfolgten bei Photonenenergien von 3,49 eV, 4,66 eV, 5,84 eV sowie 6,42 eV¹. Während des Experiments können ungewollte Ionisationsprozesse auftreten, da Laserstreulicht an Restgas oder an Apparaturwänden auch zu Elektronenemission führt, das im Spektrum als Untergrundrauschen wahrgenommen wird. Es kann eliminiert werden, indem durch Schuss-zu-Schuss-Referenzmessungen abwechselnd ein Spektrum mit und eines ohne Ionen aufgezeichnet wird. Das so erhaltene subtrahierte Einzelspektrum wird je nach Signalintensität der Photoelektronen bis zu eine Million Mal aufsummiert.

¹ 3,49 eV $\hat{=}$ 355 nm (dritte Harmonische der Fundamentalen des Nd-YAG)
 4,66 eV $\hat{=}$ 266 nm (vierte Harmonische der Fundamentalen des Nd-YAG)
 5,84 eV $\hat{=}$ 213 nm (fünfte Harmonische der Fundamentalen des Nd-YAG)
 6,42 eV $\hat{=}$ 197 nm (ArF Excimer-Laser)

4 Cadmiumchalkogenid-Cluster

Halbleiter spielen aufgrund ihrer Bandstruktur und den daraus resultierenden elektrischen Eigenschaften eine wichtige Rolle in der Elektronik. Transistoren, Dioden aber auch Solarzellen wären ohne Halbleiter undenkbar. Anders als bei Metallen existiert zwischen dem besetzten Valenz- und dem leeren Leitungsband eine Bandlücke, ein Energiebereich ohne elektronische Zustände. Diese kann jedoch bei Anregung mit ausreichender Energie von Elektronen überwunden werden. Dabei entsteht ein durch Coulombanziehung stabilisiertes Elektron-Loch-Paar, das als ein elektrisch neutrales Quasiteilchen definiert ist, das Exziton. Die elektronischen und optischen Eigenschaften eines Stoffes werden wesentlich durch die Größe der Bandlücke bestimmt.

Während sie in makroskopischen Materialien eine stoffspezifische Eigenschaft ist, beobachtet man in Nanokristallen bei sinkender Teilchenzahl darüber hinaus auch eine Größenänderung der Bandlücke. Die hier untersuchten II-VI Halbleitercluster bestehen aus nur wenigen hundert Atomen und weisen einen Durchmesser von bis zu 2 nm auf. Der Bindungsabstand des Exzitons ist damit groß gegenüber den Gitterkonstanten des Clusters. Aufgrund der räumlichen Begrenzung der Überschussladung kann das „Teilchen im Kasten“-Modell herangezogen werden und es resultieren, ähnlich wie bei Atomen, diskrete elektronische Energieniveaus. Diese Abhängigkeit der Bandlückenenergie von der Clustergröße wird Größenquantisierungseffekt genannt [44-49].

Ein weiterer Effekt, den die Halbleitercluster in dieser Größenordnung erfahren, ist die Auswirkung des großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses. Die hohe Anzahl an freien Valenzen (*dangling bonds*) der äußeren Atome führt zu einer räumlichen Umstrukturierung, wodurch innerhalb der ursprünglichen Bandlücke Energieniveaus erzeugt werden. Gleichzeitig wird die Reaktivität des Clusters erhöht. Diese Effekte können durch Passivierung verhindert werden. Dabei wird der Cluster durch sterisch anspruchsvolle, meist organische Liganden komplexiert, die eine deutlich höhere Bandlückenenergie besitzen als die des reinen Halbleiterclusters. Bei geeigneter Wahl kann sich die ursprüngliche Gitterstruktur des Halbleiters wieder ausbilden und es wird eine Potentialbarriere an der Grenzfläche Ligand-Clusterkern für die Exzitonen erzeugt. Das Modell „Teilchen im Kasten“ besitzt weiterhin Gültigkeit.

Die Aussicht auf II-VI Nanomaterialien mit maßgeschneiderten elektronischen, optischen, strukturellen und katalytischen Eigenschaften führte in den letzten 25 Jahren zu einem

steigenden Interesse an diesem Forschungszweig. Dabei wurde der Schwerpunkt sowohl auf die Synthese und Charakterisierung neuer Substanzen [50-61], als auch auf ihre außergewöhnlichen Eigenschaften und die daraus resultierenden Anwendungen gelegt [46,62,63]. DFT-Rechnungen zu Struktur, elektronischer Anregung und Elektronenaffinität konnten die experimentell gefundenen Ergebnisse stützen und zu deren Verständnis beitragen [64].

Struktur der untersuchten Clusterverbindungen

In dieser Arbeit wurden II-VI Halbleitercluster verwendet, die ein ligandenstabilisiertes Gerüst aus Cadmium, Selen und Schwefel in verschiedenen Zusammensetzungen besitzen. In Tabelle 1 sind die einzelnen Verbindungen der Größe nach aufgelistet. Die Angaben zum Abstand der Überschusselektronen für die Dianionen sollen einen Eindruck der Clustergröße vermitteln.

	II-VI Halbleitercluster	Ladungsabstand (pm)
	$[\text{Cd}(\text{SePh})_3]^-$	
Cd ₈ -Cluster:	$[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$	1061,2(2)
	$[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{16}]^{2-}$	1102,6(2)
Cd ₁₇ -Cluster:	$[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$	1510,6(3)
	$[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SPh})_{28}]^2$	1514,3(3)
	$[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SePh})_{28}]^{2-}$	1560,4(3)

Tabelle 1: Auflistung der verwendeten II-VI Halbleitercluster. Für die Dianionen ist zusätzlich der Abstand zwischen den Überschusselektronen, ermittelt durch Röntgenstrukturanalyse, angegeben.

Anhand von Röntgenstrukturanalysen ist bekannt, dass alle hier verwendeten Substanzen nach dem gleichen Prinzip aufgebaut sind [57,58,61]. Ausgehend vom Zentralatom (Se bei Cd₈-Cluster und Cd für Cd₁₇-Cluster) formen alternierende Schichten aus Cadmium- und Selen- bzw. Schwefelatomen einen Cluster mit einer der Zinkblende ähnlichen Struktur. Dieser „Kern“ ist von einer überbrückenden SePh- (bzw. SPh-) Schicht umgeben, um den Cluster zu stabilisieren und die Gesamtladung zu reduzieren. Die daran gebundenen äußeren Cadmiumatome tragen je einen zusätzlichen terminalen Selenophenyl-, Thiophenyl- oder Chlorliganden. Die Gesamtladung des so entstandenen tetraedrigen Clusters ist zweifach negativ.

In Abbildung 12 sind die Strukturen der Dianionen $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{16}]^{2-}$ und $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SePh})_{28}]^{2-}$ schematisch dargestellt.

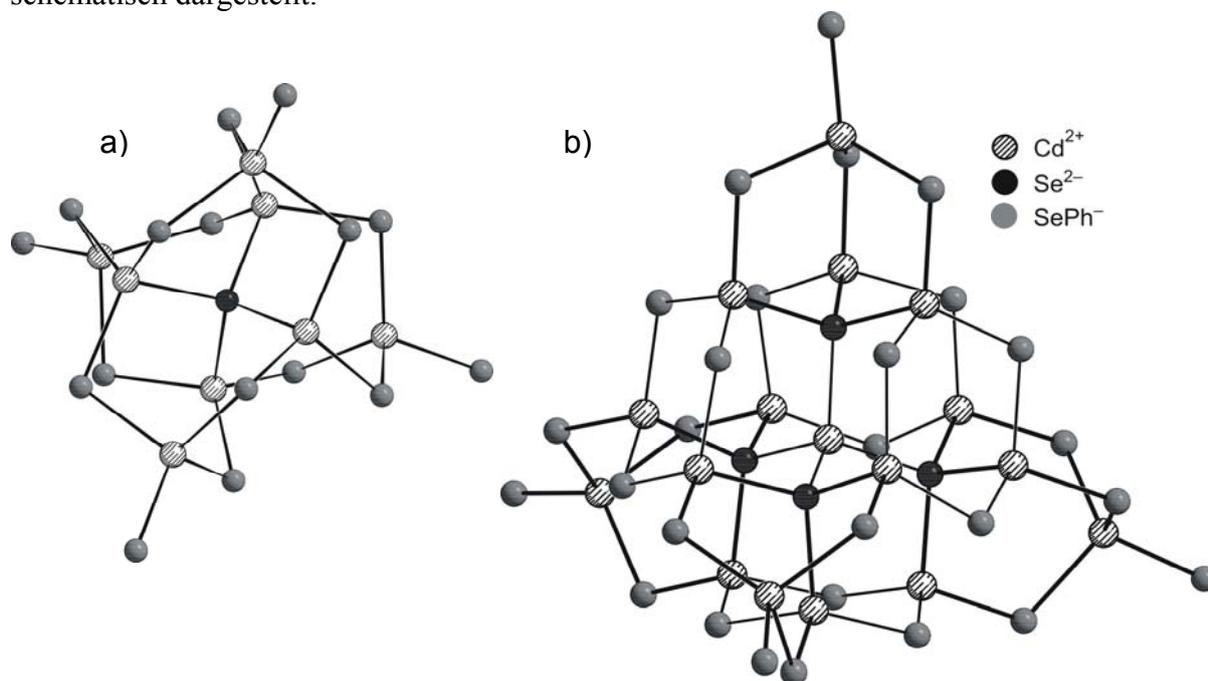


Abbildung 12: Aus der Röntgenstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur von a) $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{16}]^{2-}$ [57] und b) $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SePh})_{28}]^{2-}$ [58]. Zur besseren Übersicht sind die Selenphenylliganden als Kugeln dargestellt.

Darstellung

Die Arbeitsgruppe von Eichhöfer am INT KIT (Campus Nord) synthetisierte die in dieser Arbeit verwendeten Cadmiumcluster. Exemplarisch werden die Synthesen von $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]_2[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]$ und von $[\text{Li}(\text{dme})_3]_2[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{16}]$ kurz beschrieben. Die größeren Cadmiumcluster $[\text{Li}(\text{dme})_3]_2[\text{Cd}_{17}\text{E}_4(\text{E}'\text{Ph})_{28}]$ mit $\text{E}, \text{E}' = \text{Se}$; $\text{E} = \text{Se}, \text{E}' = \text{S}$ und $\text{E}, \text{E}' = \text{S}$ wurden mit demselben Verfahren aber entsprechenden Abwandlungen der Edukte dargestellt [57,58,65].

Die Darstellung von $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]_2[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]$ erfolgte aus einer Lösung von CdCl_2 und $\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{Cl}$ in THF. Nach Zugabe von PhSeSiMe_3 wurde die klare Lösung über Nacht gerührt und anschließend bei -40°C $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ hinzugefügt. Durch Erwärmen auf Raumtemperatur bildeten sich farblose hexagonale Kristalle mit einer Ausbeute von 60% [57].

Um halogenhaltige Nebenprodukte zu vermeiden, erfolgte die Darstellung der chlorfreien Cluster auf einer anderen Syntheseroute.

Für die Darstellung von $[\text{Li}(\text{dme})_3]_2[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{16}]$ wurde in eine Lösung aus $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{Cd}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2$ in DME bei -70°C $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. $\text{S}(\text{SiMe}_3)_2$ hinzugefügt. Durch

Zugabe von HSePh bzw. HSPh bildete sich aus der farblosen Lösung eine weiße Suspension. Rühren bei schrittweiser Erwärmung über mehrere Stunden führte zum Ausfallen eines weißen Niederschlags, der sich in Acetonitril auflösen ließ. Diese klare Lösung wurde mit Diethylether überschichtet. Bei anschließendem Abdampfen des Lösungsmittels bildete sich die gewünschte Substanz in Form von farblosen Kristallen [65].

Das Monoanion $[\text{Cd}(\text{SePh})_3]^-$ wurde während des Elektrosprayionierungsprozesses größerer Cadmiumselenidcluster durch Fragmentation erzeugt.

Durchführung

Aufgrund der hohen Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der Cadmiumchalkogenidclusterionen wurde unter Stickstoffatmosphäre und mit wasserfreien Arbeitsmitteln gearbeitet. Daher wurden alle Bauteile der ESI-Quelle, die mit der Analytlösung in Berührung kommen (Spritze, Teflonschlauch, Sprüh- und Desolvationskapillare) vor Gebrauch mit getrocknetem Dichlorethan durchspült. Gasförmiger Stickstoff zur Erzeugung eines feinen Sprühnebels gewährleistete eine sauerstofffreie Atmosphäre in der Sprühkammer.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen der oben besprochenen halbleitenden Cluster im Einzelnen vorgestellt (Kapitel 4.1 bis 4.4), bevor sie in Kapitel 4.5 diskutiert und mit DFT-Rechnungen verglichen werden.

4.1 $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$

Massenspektren

Das zweifach geladene Anion wurde bei Raumtemperatur aus einer $5 \cdot 10^{-4}$ M Lösung von $[\text{N}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4]_2[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]$ in 1,2-Dichlorethan mit einer Flussgeschwindigkeit von etwa 0,4 ml/h erzeugt. Abbildung 13 zeigt ein hochaufgelöstes Massenspektrum von $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$ bei $m/z = 1496,89$ amu.

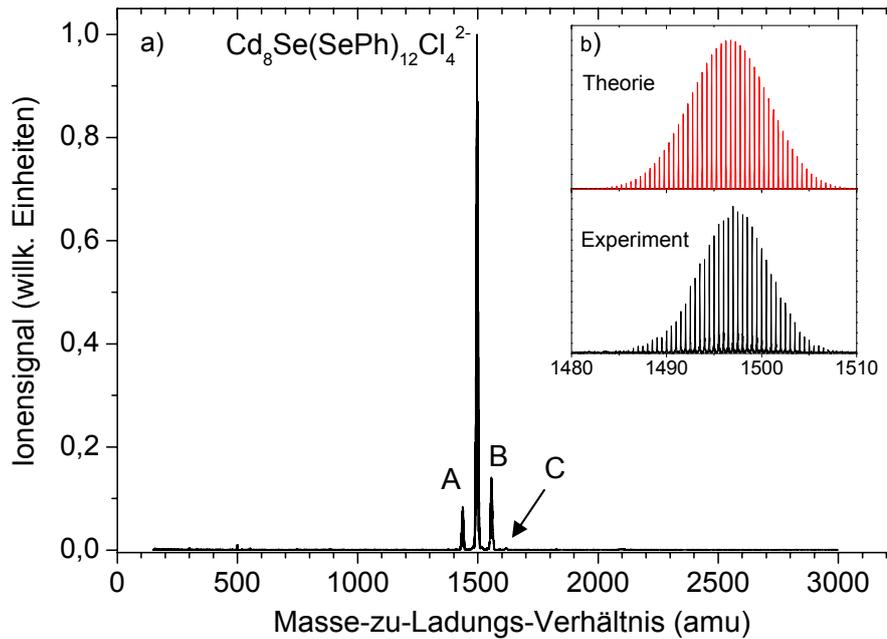


Abbildung 13: a) Massenspektrum von $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4]_2[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$, aufgenommen mit einem FT-ICR-MS [57]. Bei dem intensivsten Peak handelt es sich um $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$. Die Signale A, B und C sind $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{11}\text{Cl}_5]^{2-}$, $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{13}\text{Cl}_3]^{2-}$ und $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{14}\text{Cl}_2]^{2-}$ zuzuordnen. b) Vergleich der gemessenen und der berechneten Isotopenverteilungen von $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$.

Photoelektronenspektren

Die Photoelektronenspektren von $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$ (Abbildung 14) zeigen eine hohe Dichte an elektronischen Zuständen. Da das Spektrum die Überlagerung verschiedener Übergänge darstellt, können diese besser zugeordnet werden, wenn das Spektrum durch Superpositionen einzelner Gaußkurven angepasst wird. Deren Maxima entsprechen dabei den Bindungsenergien der abgelösten Elektronen.

Anhand des ersten Übergangs X, der bei $h\nu = 6,42$ eV nur als Schulter zu sehen ist, ergibt sich die zweite vertikale Detachmentenergie von $\text{VDE}_2 = (3,51 \pm 0,07)$ eV. Die zweite adiabatische Elektronenaffinität, ermittelt durch lineare Extrapolation der ansteigenden Flanke des ersten Peaks, beträgt $\text{AEA}_2 = (3,16 \pm 0,07)$ eV.

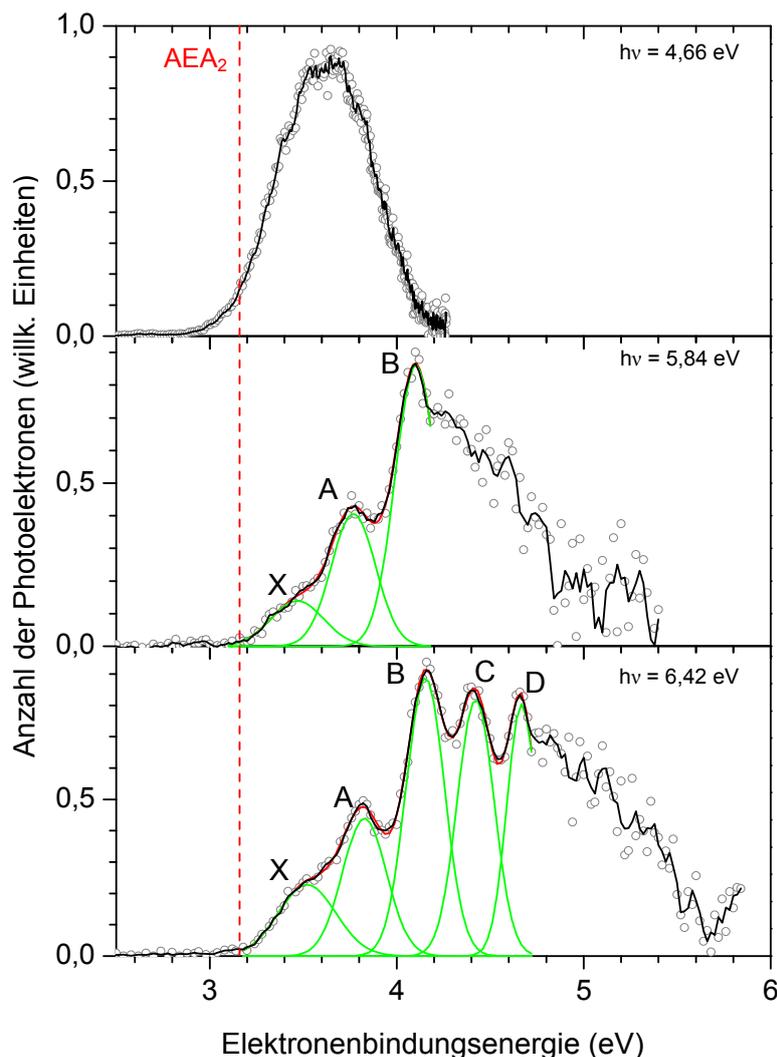


Abbildung 14: Photoelektronenspektren von $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$ bei unterschiedlichen Photonenenergien. Die an die Übergänge angepassten Gaußkurven sind in grün sowie deren Überlagerungen in rot eingezeichnet.

Die Zuordnung aller Übergänge und die Halbwertsbreiten der angepassten Gaußkurven für die Spektren bei $h\nu = 6,42 \text{ eV}$ und $h\nu = 5,84 \text{ eV}$ sind in Tabelle 2 dargestellt.

Im Spektrum bei $h\nu = 6,42 \text{ eV}$ sind fünf Peaks X – D zu erkennen. Die durchschnittliche Halbwertsbreite liegt bei $\text{FWHM} = 0,22 \text{ eV}$. Während der Übergang D durch die RCB abgeschnitten wird und daher schmaler erscheint, kann die starke Verbreiterung des Übergangs aus dem Grundzustand durch *hot bands* im Bereich geringer Bindungsenergie erklärt werden. Ein weiterer Grund könnte die Überlagerung eines nicht aufgelösten zweiten Peaks sein.

Die Messung bei einer Photonenenergie von $h\nu = 5,84 \text{ eV}$ zeigt die ersten drei Übergänge X – B. Auch hier erkennt man eine Verbreiterung des ersten Peaks X.

Das breite, unstrukturierte Signal bei $h\nu = 4,66$ eV erstreckt sich im Bereich zwischen $\text{EBE} = 3,1$ eV und $\text{EBE} = 4,2$ eV. Da es nicht möglich war unter den vorhandenen experimentellen Bedingungen eine höhere Auflösung zu erzielen, können nur Vermutungen über existierende *hot bands* oder die Überlagerung von Schwingungsprogressionen aufgestellt werden, die als Einhüllende im Spektrum zu beobachten sind.

	$h\nu = 5,84$ eV		$h\nu = 6,42$ eV	
	EBE (eV)	FWHM (eV)	EBE (eV)	FWHM (eV)
X	3,47(7)	0,28	3,52(7)	0,31
A	3,77(7)	0,24	3,83(7)	0,24
B	4,10(7)	0,22	4,15(7)	0,21
C			4,42(7)	0,20
D			4,67(7)	0,16

Tabelle 2: EBE und FWHM aller beobachteten Übergänge in den Photoelektronenspektren von $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$ bei unterschiedlichen Photonenenergien.

Repulsive Coulombbarriere

Durch Auswertung der Photoelektronenspektren bei verschiedenen Photonenenergien lässt sich eine obere und untere Grenze für die Höhe der RCB ermitteln. Erstere wird durch den plötzlichen Abfall des Photoelektronensignals im Spektrum bei $h\nu = 4,66$ eV hinter dem Peak bei $\text{EBE} = 3,82$ eV festgelegt, $\text{RCB}_{\text{max}} = (0,9 \pm 0,1)$ eV. Den nächsten, energetisch höher liegenden Übergang definiert die untere Grenze der RCB, $\text{RCB}_{\text{min}} = (0,6 \pm 0,1)$ eV.

Nach der gleichen Vorgehensweise lassen sich die übrigen RCB_{max} ermitteln, während die RCB_{min} aufgrund des geringen Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses nicht eindeutig bestimmt werden können. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgelistet.

Photonenenergie (eV)	RCB_{min} (eV)	RCB_{max} (eV)
4,66	0,6(1)	0,9(1)
5,84	–	1,1(1)
6,42	–	1,1(1)

Tabelle 3: Energie für die obere und untere Grenze der repulsiven Coulombbarriere von $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$ in Abhängigkeit der eingestrahnten Photonenenergie.

Photoelektronensignal von SePh^-

Durch starke Signalvergrößerung des Spektrums bei $h\nu = 4,66 \text{ eV}$ im Bereich $\text{EBE} < 3 \text{ eV}$ sind gut aufgelöste Übergänge bei $\text{EBE} = 2,30 \text{ eV}$ und $\text{EBE} = 2,64 \text{ eV}$ erkennbar (Abbildung 15). Die Messung bei $h\nu = 3,49 \text{ eV}$ zeigt diese Peaks ebenfalls, während sie in den Spektren bei $h\nu = 5,84 \text{ eV}$ und $6,42 \text{ eV}$ nicht zu beobachten sind. Vergleiche mit Untersuchungen des negativ geladenen Selenophenolats ergeben ein Photoelektronenspektrum mit identischen Peakpositionen (Abbildung 15b).

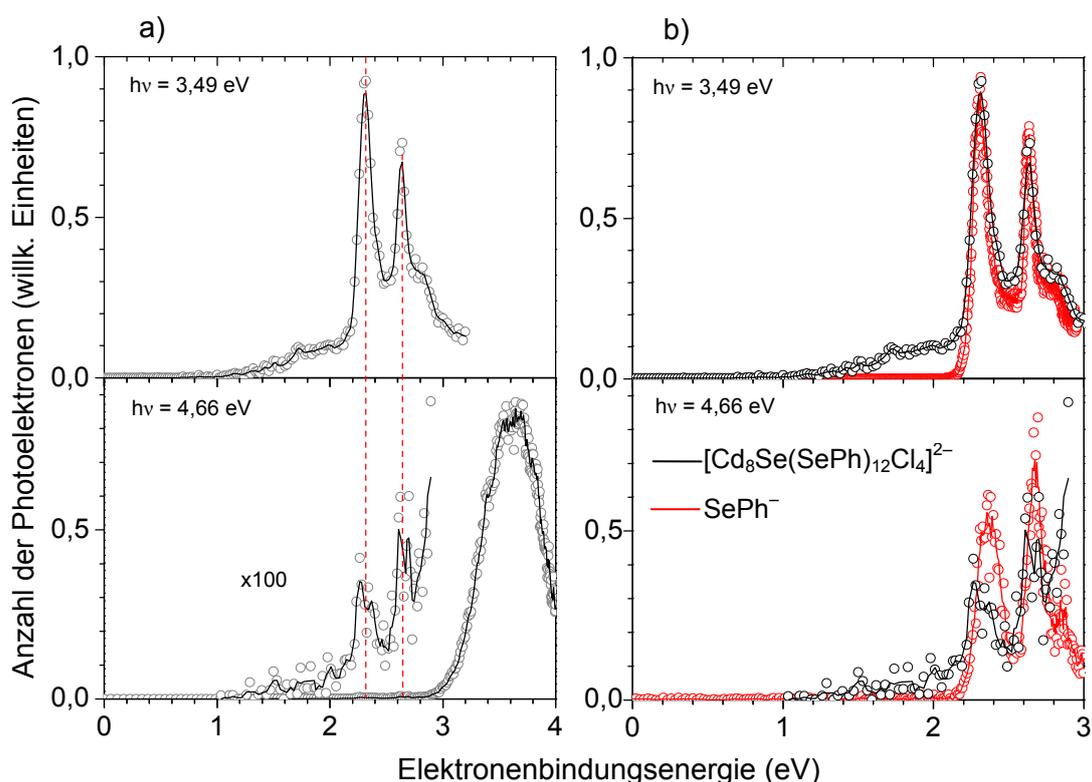


Abbildung 15: a) Photoelektronenspektren von $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$ bei $h\nu = 3,49 \text{ eV}$ und $h\nu = 4,66 \text{ eV}$. b) Überlagerung der Photoelektronenspektren von SePh^- aus einer NaSePh-Lösung in THF (rot) und von $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$ in 1,2-Dichlorethan (schwarz).

Das schwache Signal ist nur in Spektren bei $h\nu = 4,66 \text{ eV}$ und niedriger aufgrund des sonst auftretenden hohen Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses zu beobachten. Bei $h\nu = 3,49 \text{ eV}$ konnten nur Peaks des Selenophenylanions beobachtet werden, da wegen der repulsiven Coulombbarriere keine Elektronen des $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$ abgelöst werden können.

Eine Erklärung dieser Beobachtung kann ein sequenzieller Multiphotonenprozess sein. Dabei ist der verwendete Laserpuls (5-6 ns) lang genug, um im ersten Schritt eine Absorption mit anschließender zeitverzögerter Fragmentation des Mutterions und im zweiten Schritt das

Detachment des SePh^- zu verursachen. Parallel zu diesem Prozess findet das Detachment des $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$ statt. In Abbildung 16 sind die beiden erwarteten Prozesse dargestellt.

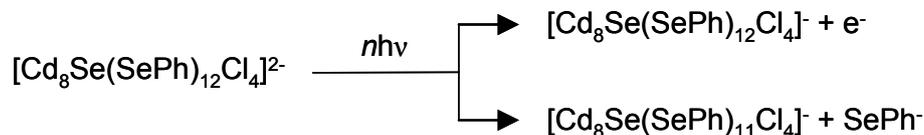


Abbildung 16: Mögliche Prozesse bei der Photoelektronenspektroskopie von $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$.

Um diese Annahme bestätigen zu können sind Messungen des Photoelektronensignals in Abhängigkeit der Laserleistung notwendig.

4.2 $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{16}]^{2-}$

Ein ähnliches Cadmiumselenidanion, das sich nur in vier der 16 Liganden von dem zuvor diskutierten unterscheidet, soll hier als Nächstes diskutiert werden. Daraus resultiert eine geringe Änderung der Bindungsabstände bedingt durch die veränderte Ligandenhülle. Wie in der Literatur bereits beschrieben [57], verliert $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$ in Lösung spontan bevorzugt Chlorliganden zugunsten des SePh^- und bildet das stabilere $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{16}]^{2-}$. Die daraus folgenden Auswirkungen auf die elektronische Struktur des zweifach negativ geladenen Clusters sind in den Photoelektronenspektren (Abbildung 17) ersichtlich.

Aus der Messung ergibt sich eine zweite adiabatische Elektronenaffinität von $\text{AEA}_2 = (3,03 \pm 0,07)$ eV und die zweite vertikale Detachmentenergie $\text{VDE}_2 = (3,29 \pm 0,07)$ eV.

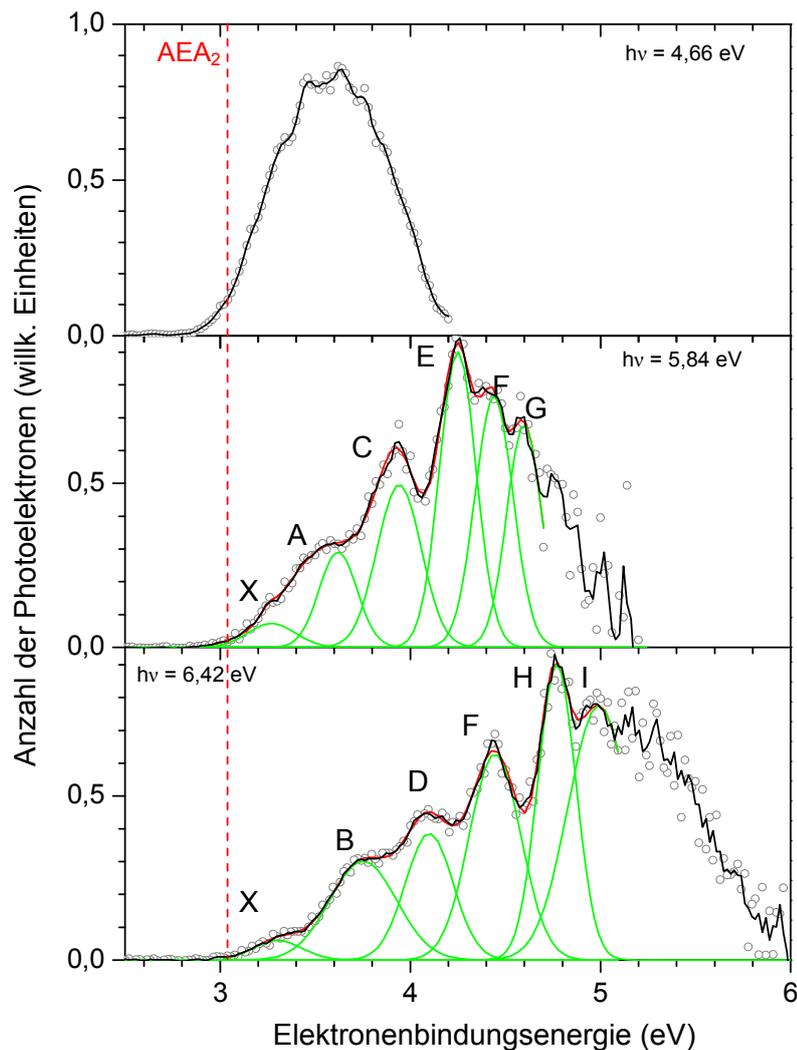


Abbildung 17: Photoelektronenspektren von $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{16}]^{2-}$ bei unterschiedlichen Photonenenergien. Die an die Übergänge angepassten Gaußkurven sind in grün sowie deren Überlagerungen in rot eingezeichnet.

In den Messungen bei $h\nu = 6,42 \text{ eV}$ und $h\nu = 5,84 \text{ eV}$ sind die Maxima der Übergänge A bis E teilweise überlagert und aufgrund von Peakverbreiterung nicht ausreichend aufgelöst für eine genaue Zuordnung. Das zeigt sich besonders im Bereich geringerer Bindungsenergie beispielsweise für den Übergang X und A im Spektrum bei $h\nu = 5,84 \text{ eV}$. Durch die Gaußanpassung wird deutlich, dass es sich dabei um zwei Signale innerhalb des breiten, einhüllenden Peaks handelt. Im Spektrum bei $h\nu = 4,66 \text{ eV}$ ist nur die Einhüllende als breites Signal im Bereich zwischen $\text{EBE} = 3 \text{ eV}$ und $\text{EBE} = 4 \text{ eV}$ zu beobachten. Die repulsive Coulombbarriere befindet sich im Bereich zwischen $\text{RCB}_{\min} = (0,7 \pm 0,1) \text{ eV}$ und $\text{RCB}_{\max} = (1,0 \pm 0,1) \text{ eV}$.

In Tabelle 4 sind die einzelnen Peaks mit dazugehörigen Halbwertsbreiten bei $h\nu = 6,42 \text{ eV}$ und $h\nu = 5,84 \text{ eV}$ angegeben.

	$h\nu = 5,84 \text{ eV}$		$h\nu = 6,42 \text{ eV}$	
	EBE (eV)	FWHM (eV)	EBE (eV)	FWHM (eV)
X	3,25(7)	0,26	3,30(7)	0,26
A	3,59(7)	0,20		
B			3,75(7)	0,35
C	3,94(7)	0,23		
D			4,10(7)	0,25
E	4,25(7)	0,19		
F	4,43(7)	0,19	4,45(7)	0,27
G	4,60(7)	0,18		
H			4,75(7)	0,20
I			4,99(7)	0,32

Tabelle 4: EBE und FWHM aller beobachteten Übergänge in den Photoelektronenspektren von $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{16}]^{2-}$ bei unterschiedlichen Photonenenergien.

Photonenenergie (eV)	RCB_{\min} (eV)	RCB_{\max} (eV)
4,66	0,7(1)	1,0(1)
5,84	0,9(1)	1,1(1)
6,42	–	1,0(1)

Tabelle 5: Energie für die obere und untere Grenze der repulsiven Coulombbarriere von $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{16}]^{2-}$ in Abhängigkeit der eingestrahlten Photonenenergie. Der experimentelle Fehler ist in Einheiten der letzten Nachkommastelle in Klammern angegeben

Photoelektronensignal von SePh^-

Wie schon im vorherigen Kapitel für $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{16}]^{2-}$ beschrieben, sind in den Photoelektronenspektren bei $h\nu = 4,66 \text{ eV}$ und $h\nu = 3,49 \text{ eV}$ zwei Peaks im Bereich zwischen $\text{EBE} = 2,2 \text{ eV}$ und $\text{EBE} = 3,0 \text{ eV}$ sichtbar, die dem Fragment SePh^- zugeordnet werden können. Der entsprechende vergrößerte Ausschnitt aus den Photoelektronenspektren ist in Abbildung 18 gezeigt. Die Peakpositionen entsprechen den gefundenen Werten von $\text{EBE} = 2,30 \text{ eV}$ und $\text{EBE} = 2,64 \text{ eV}$ (vergleiche Abbildung 15).

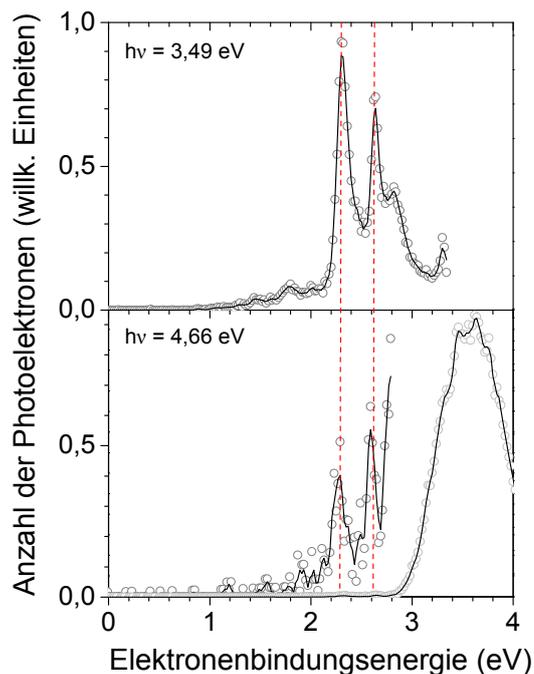


Abbildung 18: Photoelektronenspektren von $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{16}]^{2-}$ bei $h\nu = 3,49 \text{ eV}$ und $h\nu = 4,66 \text{ eV}$.

4.3 $[\text{Cd}_{17}\text{E}_4(\text{E}'\text{Ph})_{28}]^{2-}$ mit $\text{E} = \text{E}' = \text{Se}$; $\text{E} = \text{Se}$, $\text{E}' = \text{S}$ oder $\text{E} = \text{E}' = \text{S}$

Für die Untersuchung der II-VI Halbmetallcluster bei systematischer Substitution von Selen gegen Schwefel wurde ein Cadmiumselenophenolat mit 17 Cadmiumatomen und seine Strukturanaloga $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$ und $[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$ verwendet. In Abbildung 19 sind die Photoelektronenspektren der unterschiedlichen Cluster bei verschiedenen Photonenenergien dargestellt und in Tabelle 6 die Bindungsenergien der beobachteten Übergänge bei $h\nu = 6,42 \text{ eV}$ und $h\nu = 5,84 \text{ eV}$, soweit vorhanden.

4.3 $[\text{Cd}_{17}\text{E}_4(\text{E}'\text{Ph})_{28}]^{2-}$ mit $\text{E} = \text{E}' = \text{Se}$; $\text{E} = \text{Se}$, $\text{E}' = \text{S}$ oder $\text{E} = \text{E}' = \text{S}$

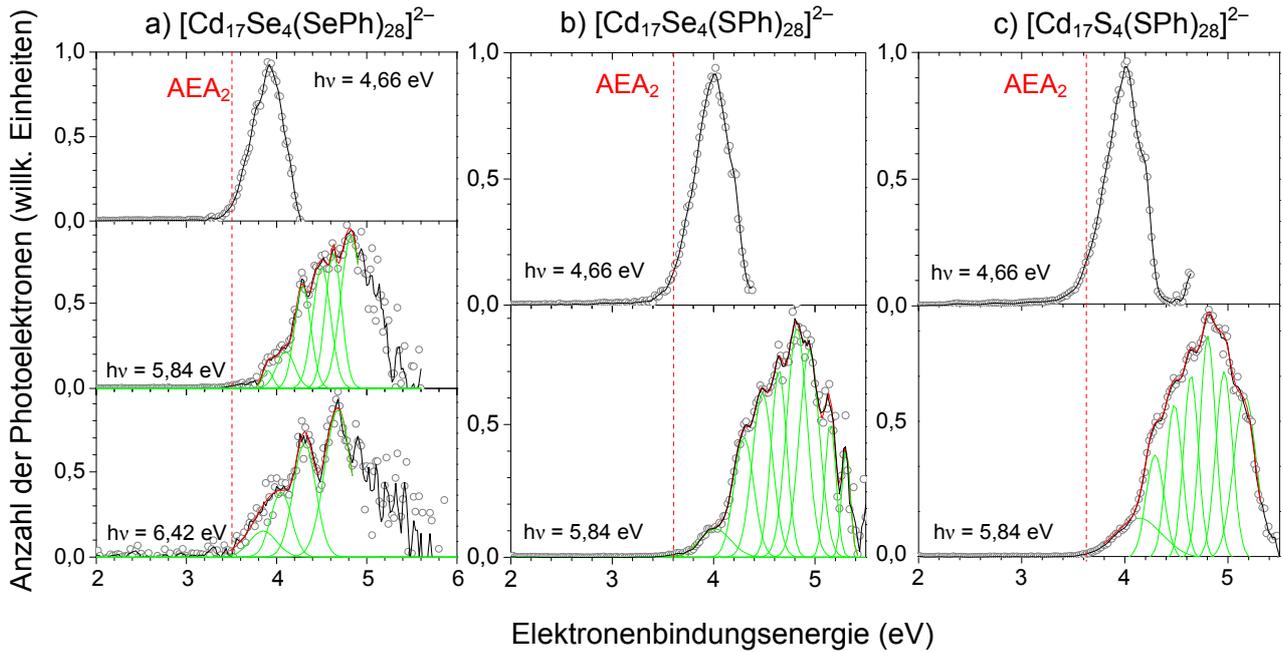


Abbildung 19: Photoelektronenspektren von $[\text{Cd}_{17}\text{E}_4(\text{E}'\text{Ph})_{28}]^{2-}$ mit a) $\text{E} = \text{E}' = \text{Se}$, b) $\text{E} = \text{Se}$, $\text{E}' = \text{S}$, c) $\text{E} = \text{E}' = \text{S}$ bei unterschiedlichen Photonenenergien. Die an die Übergänge angepassten Gaußkurven sind in grün sowie deren Summe in rot eingezeichnet.

	a) $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SePh})_{28}]^{2-}$		b) $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$	c) $[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$
	$h\nu=5,84\text{eV}$	$h\nu=6,42\text{eV}$	$h\nu=5,84\text{eV}$	$h\nu=5,84\text{eV}$
	EBE (eV)	EBE (eV)	EBE (eV)	EBE (eV)
X	3,90(10)	3,86(10)	4,02(10)	4,13(10)
A	4,10(10)	4,05(10)	4,30(10)	4,29(10)
B	4,27(10)		4,47(10)	4,48(10)
C	4,49(10)	4,32(10)	4,64(10)	4,64(10)
D	4,63(10)		4,79(10)	4,80(10)
E	4,83(10)	4,68(10)	4,94(10)	4,96(10)
F			5,15(10)	5,17(10)
G			5,30(10)	

Tabelle 6: EBE und FWHM aller beobachteten Übergänge in den Photoelektronenspektren von $[\text{Cd}_{17}\text{E}_4(\text{E}'\text{Ph})_{28}]^{2-}$ mit a) $\text{E} = \text{E}' = \text{Se}$, b) $\text{E} = \text{Se}$, $\text{E}' = \text{S}$, c) $\text{E} = \text{E}' = \text{S}$ bei unterschiedlichen Photonenenergien.

Unabhängig von der Zusammensetzung der Cluster wird in den Spektren bei hohen Photonenenergien ein breites, strukturiertes Signal bestehend aus einer hohen Dichte von überlagerten Übergängen beobachtet. Die Verbreiterung des ersten Peaks X lässt sich durch

das Auftreten von *hot bands* erklären. In den Spektren bei $h\nu = 5,84$ eV für schwefelhaltige Cadmiumcluster ist eine besondere Gleichmäßigkeit bei den Peakabständen auffällig. Die Maxima der angepassten Gaußkurven haben durchgehend einen Abstand von $(0,15 \pm 0,02)$ eV $\cong 1210$ cm⁻¹. Diese Beobachtung ist ein mögliches Indiz für eine aufgelöste Schwingungsprogression. Diese entspräche einer Schwingung von ca. 1165 cm⁻¹ und könnte somit der CH-Deformationsschwingung im SPh-Liganden entsprechen [66]. Für $h\nu = 4,66$ eV ist bei allen drei Clustern ein breiter Peak zwischen $EBE = 3,5$ eV und $EBE = 4,5$ eV zu erkennen.

Für $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SePh})_{28}]^{2-}$ wurde $VDE_2 = (3,88 \pm 0,1)$ eV und $AEA_2 = (3,51 \pm 0,1)$ eV bestimmt. Leicht erhöhte Elektronenbindungsenergien werden für $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$ beobachtet. Mit $VDE_2 = (4,00 \pm 0,1)$ eV und $AEA_2 = (3,60 \pm 0,1)$ eV ähneln die Werte sehr den Ergebnissen des $[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$ mit $VDE_2 = (4,03 \pm 0,1)$ eV und $AEA_2 = (3,63 \pm 0,1)$ eV.

Für $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SePh})_{28}]^{2-}$ wird eine Höhe der RCB im Bereich von $RCB_{\min} = (0,4 \pm 0,1)$ eV bis $RCB_{\max} = (0,7 \pm 0,1)$ eV bestimmt. Durch Substitution des Selens gegen Schwefel verringert sich die Barrierenhöhe auf $0,3$ eV \leq RCB \leq 0,5 eV.

Photoelektronensignal von SePh⁻ bzw. SPh⁻

Wie schon für den Cd₈-Cluster beobachtet, erscheint auch für die größeren Cadmiumcluster im Photoelektronenspektrum bei $h\nu = 4,66$ eV sowie $h\nu = 3,49$ eV ein zusätzliches Signal bei niedrigeren Bindungsenergien (Abbildung 20). In Tabelle 7 sind die einzelnen Peaks mit dazugehörigen Halbwertsbreiten angegeben. Im Spektrum von $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SePh})_{28}]^{2-}$ handelt es sich um die Übergänge des SePh-Anions. Die beobachteten Signale haben aufgrund der gewählten Sprühbedingungen eine etwas geringere Auflösung als im Spektrum des reinen SePh gesprüht aus einer Lösung in THF. Für $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$ und $[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$ wird eine Verschiebung des Signals erwartet, da dieses durch SPh⁻ verursacht wird. Der Vergleich des für beide Cadmiumcluster gemessenen Wertes $VDE = (2,41 \pm 0,10)$ eV mit der aus der Literatur bekannten Elektronenaffinität $EA_{\text{ref}} = (2,46 \pm 0,1)$ eV [67,68] bestätigt diese Vermutung. In Tabelle 8 sind die Elektronenbindungsenergien dargestellt.

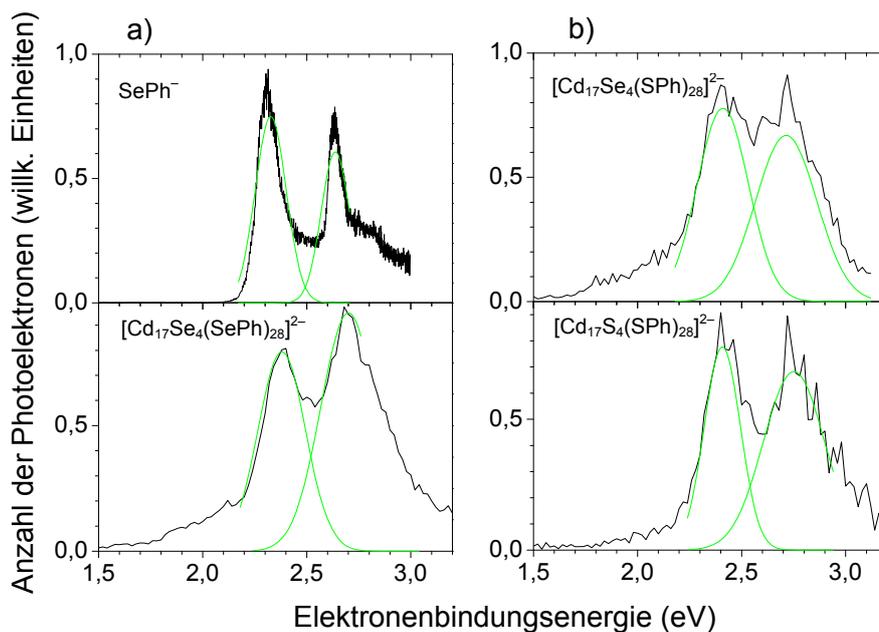


Abbildung 20: Vergleich der Photoelektronenspektren bei 3,49 eV von a) SePh aus einer NaSePh Lösung in THF mit $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SePh})_{28}]^{2-}$ und b) $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$ mit $[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$. Die an die Übergänge angepassten Gaußkurven sind in grün eingezeichnet.

	a) $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SePh})_{28}]^{2-}$		b) $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$		c) $[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$	
	EBE (eV)	FWHM (eV)	EBE (eV)	FWHM (eV)	EBE (eV)	FWHM (eV)
X	2,38(10)	0,26	2,41(10)	0,25	2,41(10)	0,18
A	2,70(10)	0,27	2,75(10)	0,30	2,75(10)	0,30

Tabelle 7: EBE und FWHM der beobachteten Übergänge in den Photoelektronenspektren von $[\text{Cd}_{17}\text{E}_4(\text{E}'\text{Ph})_{28}]^{2-}$ mit a) $\text{E} = \text{E}' = \text{Se}$, b) $\text{E} = \text{Se}$, $\text{E}' = \text{S}$, c) $\text{E} = \text{E}' = \text{S}$ bei $h\nu = 3,39$ eV für Bindungsenergien kleiner 3,2 eV.

	AEA (eV)	VDE (eV)
SePh ⁻ _{Exp}	2,22(5)	2,31(5)
$[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SePh})_{28}]^{2-}$	2,18(10)	2,38(10)
$[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$	2,19(10)	2,41(10)
$[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$	2,21(10)	2,41(10)
SPh ⁻ _{Ref}	2,46(10)	–

Tabelle 8: Übersicht der AEA und VDE von SePh⁻ und SPh⁻ ermittelt aus verschiedenen Precursor-Lösungen.

4.4 $[\text{Cd}(\text{SePh})_3]^-$

Bei der Elektrosprayionisierung der bisher vorgestellten Cadmiumcluster wurde im Massenspektrum ein Peak bei $m/z = 580,49$ amu beobachtet. Dieses Signal kann dem durch Fragmentation gebildeten $[\text{Cd}(\text{SePh})_3]^-$ Monoanion zugeordnet werden. Die Photoelektronenspektren bei Photonenenergien von $h\nu = 4,66$ eV und $h\nu = 6,42$ eV sind in Abbildung 21 gezeigt.

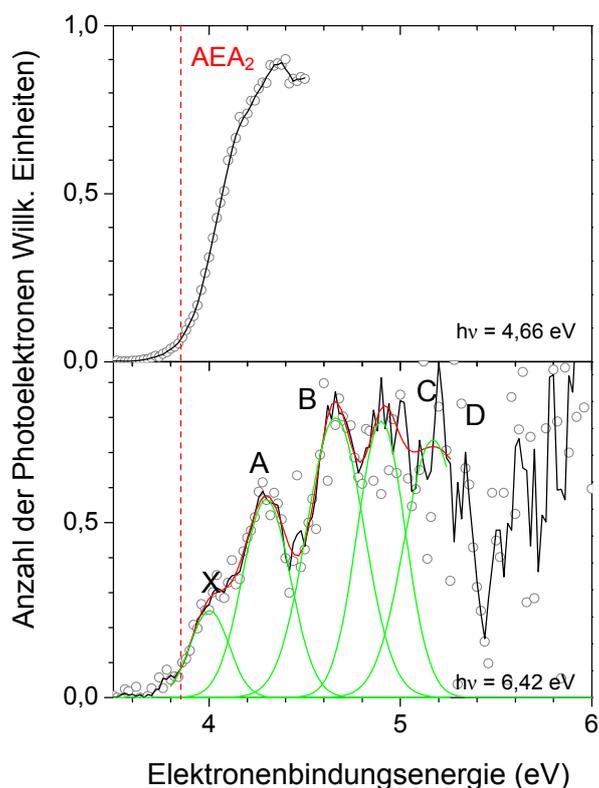


Abbildung 21: Photoelektronenspektren von $[\text{Cd}(\text{SePh})_3]^-$ bei unterschiedlichen Photonenenergien. Die an die Übergänge angepassten Gaußkurven sind in grün eingezeichnet.

Aus der Messung bei $h\nu = 6,42$ eV ergibt sich $\text{VDE} = (4,05 \pm 0,10)$ eV und $\text{AEA} = (3,85 \pm 0,10)$ eV. Es sind fünf verschiedene Übergänge X – D zu erkennen. Im Spektrum bei geringster Photonenenergie sind die Peaks X und A überlagert und können nicht aufgelöst werden. Die Bindungsenergien der einzelnen Übergänge sind in Tabelle 9 dargestellt.

	$h\nu = 6,42 \text{ eV}$	
	EBE (eV)	FWHM (eV)
X	4,00(10)	0,20
A	4,29(10)	0,25
B	4,65(10)	0,20
C	4,90(10)	0,20
D	5,17(10)	0,23

Tabelle 9: EBE und FWHM aller beobachteten Übergänge in den Photoelektronenspektren von $[\text{Cd}(\text{SePh})_3]^-$ bei unterschiedlichen Photonenenergien.

4.5 Vergleich experimenteller und theoretischer Ergebnisse

Berechnungen zur Ladungslokalisierung der zweifach negativ geladenen Grundzustandsstrukturen in den halogenfreien Clustern erfolgten mittels DFT-Rechnung [65] und wurden von Dr. Weigend am INT KIT (Campus Nord) durchgeführt. Es wurde mit einem BP86 Funktional und dem def2-TZVP-Basissatz (*triple zeta valence* plus Polarisationsfunktionen) [69] für die Cd, Se und S Atome und aus Gründen der Rechenzeit mit dem kleineren def2-SV(P)-Basissatz (*split valence* plus Polarisationsfunktionen) für die C und H Atome gerechnet [69-72].

Darstellung der HOMOs

Abbildung 22 zeigt die Darstellung der HOMOs (*highest occupied molecular orbitals*) einiger der bereits vorgestellten Cadmiumchalkogenidcluster. Dabei sind die Molekülorbitale mit überwiegendem p-Charakter in blau-rot dargestellt. Ihre Größe beschreibt die Isoelektronendichte im dreidimensionalen Raum und ist zur Veranschaulichung hier auf 0,05_atomare Einheiten festgelegt. Da die vier quasientarteten Molekülorbitale an den terminalen Liganden lokalisiert sind, befinden sich die am schwächsten gebundenen Elektronen der Anionen mit SePh- bzw. SPh-Liganden bevorzugt an den endständigen Chalkogenatomen. Obwohl die geometrische und elektronische Struktur des $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{Cl}_4]^{2-}$ hier nicht berechnet wurde, ist anzunehmen, dass die Überschussladungen ebenfalls bevorzugt von den Chloratomen entfernt werden.

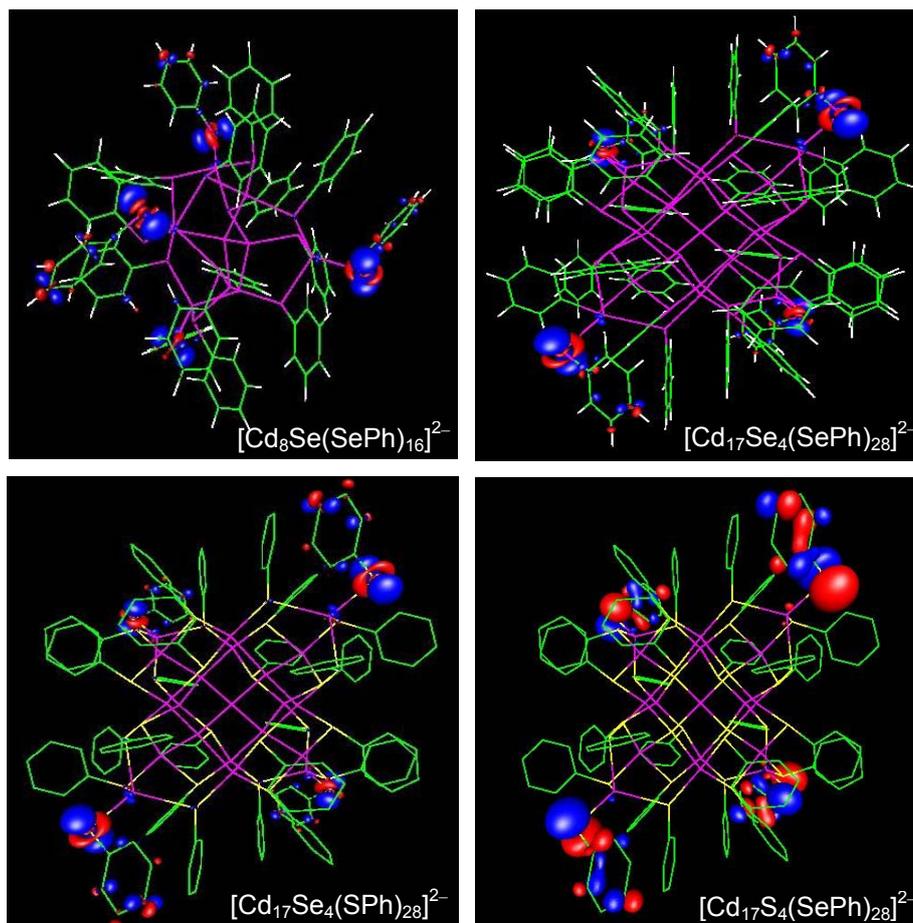


Abbildung 22: Visualisierung der HOMOs in berechneten Strukturen verschiedener Cadmiumcluster.

Vergleich experimenteller Ergebnisse verschiedener Cadmiumcluster

Mit den Informationen aus den DFT-Rechnungen ist eine ausführliche Interpretation der experimentell erhaltenen Ergebnisse möglich. In Tabelle 10 sind alle aus den Spektren der ligandenstabilisierten Cd_8 - und Cd_{17} -Cluster extrahierten Daten aufgelistet und in Abbildung 24 graphisch dargestellt. Daraus lassen sich direkt einige Tendenzen ablesen.

4.5 Vergleich experimenteller und theoretischer Ergebnisse

	AEA ₂ (eV)	VDE ₂ (eV)	RCB ₁ (eV)	RCB ₂ (eV)	RCB ₃ (eV)
[Cd ₈ Se(SePh) ₁₂ Cl ₄] ²⁻	3,16(7)	3,51(7)	0,7(1) – 1,0(1)	0,9(1) – 1,1(1)	< 1,0(1)
[Cd ₈ Se(SePh) ₁₆] ²⁻	3,03(7)	3,29(7)	0,6(1) – 0,9(1)	< 1,1(1)	< 1,1(1)
[Cd ₁₇ S ₄ (SPh) ₂₈] ²⁻	3,63(10)	4,03(10)	0,3(1) – 0,5(1)	< 0,6(1)	–
[Cd ₁₇ Se ₄ (SPh) ₂₈] ²⁻	3,60(10)	4,00(10)	0,3(1) – 0,5(1)	< 0,7(1)	–
[Cd ₁₇ Se ₄ (SePh) ₂₈] ²⁻	3,51(10)	3,88(10)	0,4(1) – 0,7(1)	< 0,7(1)	< 1,0(1)

Tabelle 10: Adiabatische Elektronenaffinität, vertikale Detachmentenergie sowie Höhe der repulsiven Coulombbarriere verschiedener Cadmiumcluster..

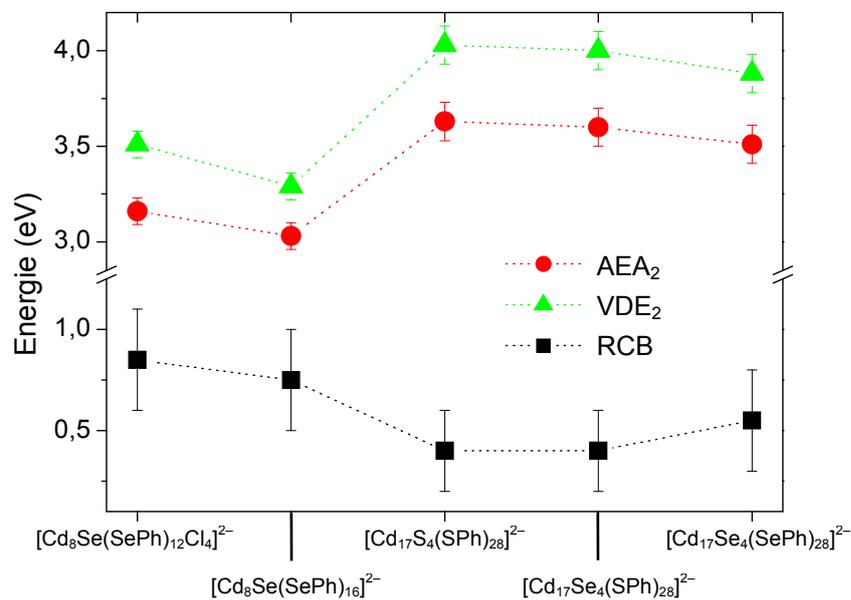


Abbildung 23: Adiabatische Elektronenaffinität, vertikale Detachmentenergie sowie die Höhen der repulsiven Coulombbarrieren verschiedener Cadmiumcluster. Die Cluster sind nach ansteigender Größe sortiert. Die gepunktete Linie zwischen den einzelnen Messpunkten soll die Veränderungen verdeutlichen.

Beim Vergleich beider Cd₈-Cluster stellt sich die Frage, ob bzw. warum die Chlor-Liganden für eine Erhöhung der Bindungsenergie um ca. 0,2 eV verantwortlich sind. Die Elektronenaffinität des Chloratoms beträgt 3,61 eV [73], während das Selenophenylradikal eine adiabatische Elektronenaffinität von AEA = (2,22 ± 0,05) eV aufweist. Diese Differenz ist für die unterschiedlich starke Bindung des abzulösenden Elektrons verantwortlich und kann als Hauptgrund für die Verschiebung der Bindungsenergie im Spektrum angesehen werden. Mit wachsender Größe des Clusters erwartet man bei gleicher Ladung eine Erhöhung der zweiten vertikalen Detachmentenergie aufgrund der größeren Abschirmung der Überschusselektronen durch den Cluster sowie der reduzierten Coulombrepulsion. Diese

Annahme wird bestätigt, da das Spektrum von $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SePh})_{28}]^{2-}$ um etwa 450 meV gegenüber dem von $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{16}]^{2-}$ verschoben ist.

Während für $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$ und $[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$ die VDE innerhalb des experimentellen Fehlers übereinstimmen, erfolgt für $[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SePh})_{28}]^{2-}$ eine leichte Verschiebung des ersten Peaks zu geringeren Bindungsenergien. Die adiabatischen Elektronenaffinitäten der jeweiligen äußeren Liganden scheinen, wie bereits beschrieben, dafür verantwortlich zu sein. Im Falle der ersten beiden Cluster wird die Überschussladung jeweils vom Schwefelatom der SPh-Liganden entfernt, das eine stärkere Bindung des Ladungsträgers bewirkt als das Selenatom im SPh-Liganden.

Die Änderung der RCB in Abhängigkeit von der Größe und Zusammensetzung des Clusters ist ebenfalls in Abbildung 23 aufgetragen. Dabei wurde die wechselseitige Abstoßung der Überschusselektronen in Abhängigkeit von den jeweiligen Übergängen angegeben. Für den Cd_8 -Cluster erfolgt eine Verringerung der Höhe der RCB aufgrund von Substitution von vier SePh-Liganden durch vier Chlorliganden. Bei den größeren Cadmiumclustern mit SePh-Liganden ist die repulsive Coulombbarriere etwas höher als bei den Cadmiumthiophenolaten.

Vergleich experimenteller und berechneter Ergebnisse

In Abbildung 24 sind sowohl graphisch als auch tabellarisch die experimentell bestimmten vertikalen Detachmentenergien zum Vergleich mit den berechneten Werten dargestellt.

Die berechnete vertikale Detachmentenergie wird aus der Differenz der Gesamtenergie des Dianions und der Gesamtenergie des Monoanions bei gleicher Geometrie ermittelt. Aus den vorliegenden DFT-Rechnungen ergeben sich Werte für VDE_{calc} , die etwa zwei Drittel der experimentell ermittelten VDEs entsprechen. Trotz der großen absoluten Abweichung spiegeln die Rechnungen den Einfluss der Clusterzusammensetzung und -größe gut wider. Im Unterschied zu den Chalkogenen ohne Bindung an einen Phenylring, verursacht die Wahl des Liganden (SPh^- oder SePh^-) eine deutliche Änderung in der vertikalen Detachmentenergie des Systems.

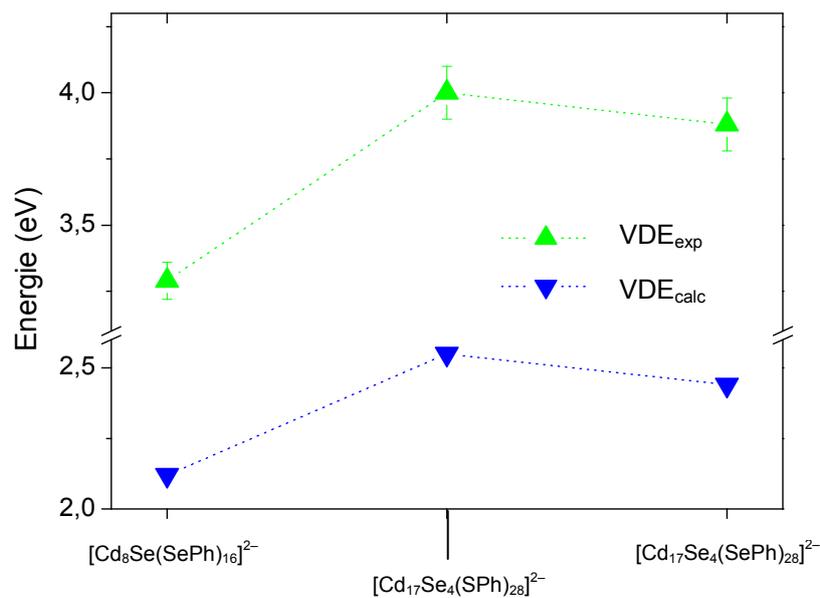


Abbildung 24: Vergleich experimentell bestimmter vertikaler Detachmentenergien VDE_{exp} mit berechneten Werten verschiedener Cadmiumcluster. Die gepunktete Linie zwischen den einzelnen Messpunkten soll die Veränderungen verdeutlichen.

	VDE_{exp} (eV)	VDE_{calc} (eV)
$[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{16}]^{2-}$	3,29(7)	2,12
$[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$	4,03(10)	–
$[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$	4,00(10)	2,55
$[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SePh})_{28}]^{2-}$	–	2,45
$[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SePh})_{28}]^{2-}$	3,88(10)	2,44

Tabelle 11: Vergleich experimentell bestimmter vertikaler Detachmentenergien VDE_{exp} mit berechneten Werten verschiedener Cadmiumcluster.

In Abbildung 25 wird der Vergleich der ermittelten Photoelektronenspektren aus den bereits oben besprochenen Rechnungen mit den Messungen bei $h\nu = 4,66$ eV gezeigt. Die Spektren entstanden durch Superposition von Gaußkurven ($\text{FWHM} = 0,2$ eV) bei den berechneten Kohn-Sham-Energien der Dianionen.

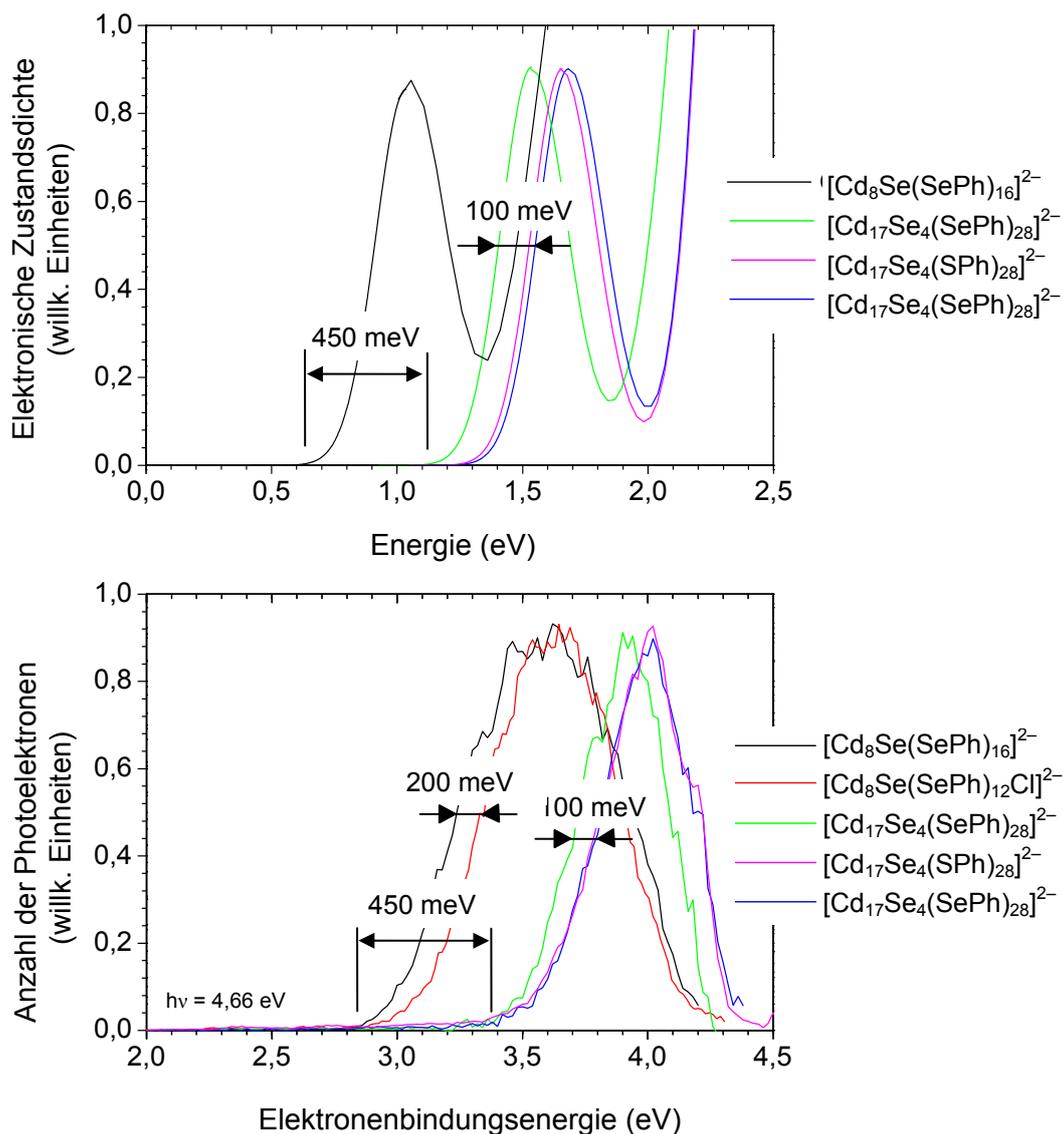


Abbildung 25: Berechnete Zustandsdichten des jeweiligen Dianions (Kohn-Sham-Energie) (oben) und experimentell gemessene (unten) Photoelektronenspektren verschiedener Cadmiumchalkogenidcluster.

Die Zustandsdichten der einzelnen Dianionen sind in Abbildung 26 gezeigt. Die berechneten Orbitalenergien sind im Anhang tabellarisch aufgelistet. Hier wurden zur besseren Übersicht die berechneten und gemessenen adiabatischen Elektronenaffinitäten gegeneinander verschoben. Für hohe Bindungsenergien ($> 5,2 \text{ eV}$) ist eine starke Abweichung zwischen Experiment und Rechnung zu erwarten, da die repulsive Coulombbarriere in der theoretischen Betrachtung nicht berücksichtigt wurde. Die Auflistungen der berechneten Orbitalenergien sind in Anhang A zu finden.

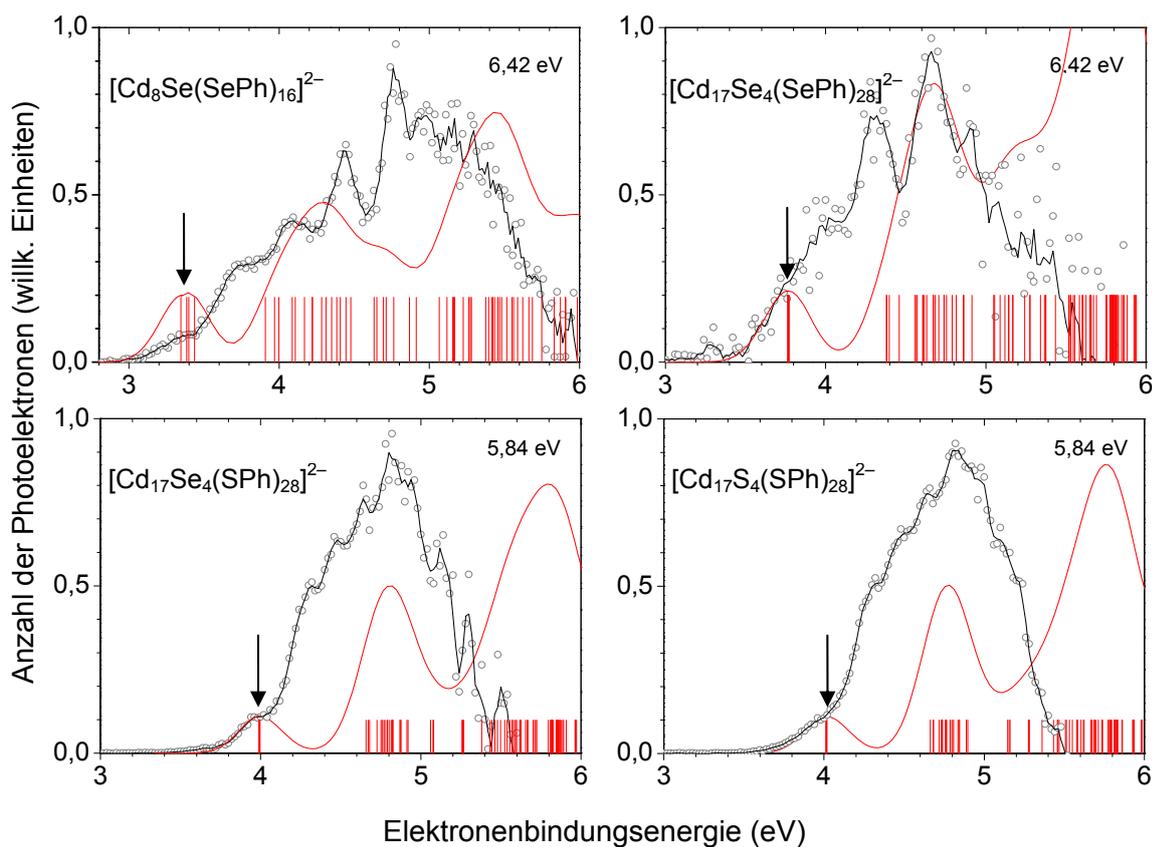


Abbildung 26: Experimentell bestimmte Photoelektronenspektren (schwarz) verschiedener Cadmium-chalkogencluster im Vergleich mit den berechneten (rot). Die roten vertikalen Linien entsprechen den Kohn-Sham-Energien, die rote Kurve der Superposition der Gaußkurven (FWHM = 0,2 eV). Der schwarze Pfeil markiert die gemessene VDE.

Der Vergleich zeigt, dass die durchgeführten Rechnungen weder in der Lage sind die elektronische Struktur qualitativ noch diese quantitativ wiederzugeben. Obwohl viele aus dem Experiment gewonnene Schlussfolgerungen durch die Theorie unterstützt worden sind, stimmt die Simulation der Photoelektronenspektren nicht ausreichend mit den Messungen überein.

Eine bessere Übereinstimmung von simulierten und experimentell ermittelten PES kann durch den Einsatz von TD-DFT-Rechnungen erzielt werden. Diese zeitabhängige Methode ermöglicht die zusätzliche Beschreibung angeregter elektronischer Zustände und ist so in der Lage ein realistischeres Bild für optische Anregungen zu liefern.

5 Metalloide Germanium-Cluster

Cluster aus Elementen der 4. Hauptgruppe sind bereits seit der Entdeckung der Zintlionen E_x^{y-} ($E = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$) in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts bekannt [74]. Nachdem erst etwa ein halbes Jahrhundert später die ersten ligandenstabilisierten polyedrischen Clusterverbindungen der Form $(ER)_n$ synthetisiert werden konnten [75], gelang in den letzten Jahren die Darstellung einer neuen Klasse der Clusterverbindungen, der sogenannten metalloiden Cluster E_nR_m , $n > m$ ($E = \text{Si, Ge, Sn}$; $R = \text{Ligand}$) [76-78].

Während reine, einfach negativ geladene Cluster der Elemente Silizium und Germanium bereits anhand von Photofragmentation [79] und Photoelektronenspektroskopie [80,81] ausführlich untersucht wurden, ist wenig Literatur zu den physikalischen Eigenschaften ligandenstabilisierter Cluster vorhanden [82].

Zum besseren Verständnis folgt ein kurzer Überblick über die Struktur und Darstellung der hier verwendeten Germaniumcluster. Anschließend werden die Resultate der photoelektronenspektroskopischen Untersuchung der metalloiden Cluster mit verschiedenen Liganden gezeigt (Kapitel 5.1 und 5.2). Unter Zuhilfenahme der Ergebnisse aus Röntgenstrukturanalysen [77,83] und quantenchemischer Rechnungen werden die erhaltenen Ergebnisse anschließend in Kapitel 5.3 diskutiert.

Darstellung

Die in dieser Arbeit verwendeten Germaniumcluster sind in der Arbeitsgruppe von Prof. Schnöckel vom KIT (Campus Süd) synthetisiert und röntgenspektroskopisch untersucht worden [85].

Die Syntheseroute zur Darstellung von $\text{Li}(\text{THF})_4^+[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ besteht aus zwei Teilen. Im ersten Schritt wurde durch Kokondensation Germanium(I)bromid in einer Lösung aus Toluol und Tripropylamin (${}^n\text{Pr}_3\text{N}$) im Verhältnis 5:1 hergestellt [84]. Eine Modifizierung der anschließenden Disproportionierungs-Reaktion führte zu der gewünschten ligandenstabilisierten Ge_9 -Clusterverbindung.

Dabei wurden im entstehenden metastabilen Intermediat durch Zugabe von Metallorganyle alle Halogenatome durch sterisch anspruchsvolle Reste substituiert. Bei dem hier verwendeten Metallorganyl handelte es sich um $[\text{Li}\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}]$. Nach Aufarbeiten der dunkelroten Lösung wurden orangefarbene Kristalle isoliert [77,85].

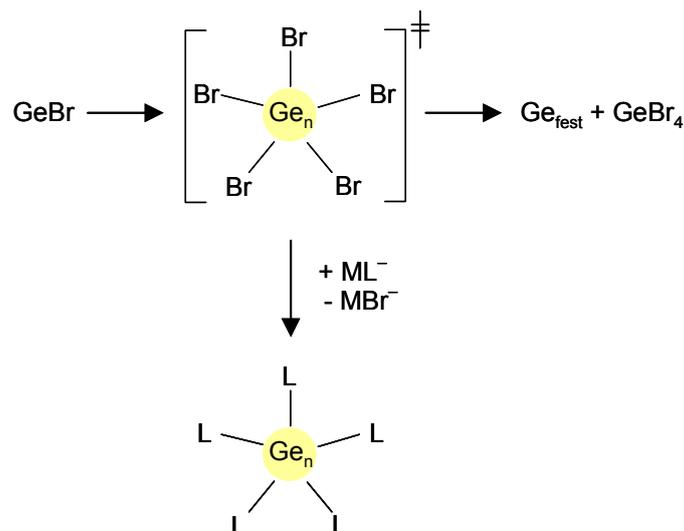


Abbildung 27: Schematische Darstellung der Synthese metalloider Germaniumcluster durch eine Disproportionierungs-Reaktion des Germanium(I)bromids ($M = \text{Li}$, $L = \{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}$).

Der synthetisierte Ge_9 -Cluster weist eine hohe Reaktivität auf. Aus Reaktionen von Zintlionen mit Übergangmetallliganden ist bekannt, dass die Übergangsmetalle häufig in den Clusterkäfing integriert werden [86]. Um die Auswirkungen verschiedener Übergangmetallliganden auf die elektronische Struktur des Germaniumpolyeders verstehen zu können, wurden Cluster der Form $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_n]^-$ mit $n = 3$ und 5 synthetisiert und spektroskopisch untersucht.

Durch Zugabe eines Überschusses an $[(\text{COE})\text{Cr}(\text{CO})_5]$ ($\text{COE} = \text{Cyclookten}$) in eine Lösung von $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ in THF konnte $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$ mit dem Gegenion $\text{Li}(\text{THF})_4^+$ in Form von roten Kristallen erzeugt werden [83]. Die Übergangsmetallverbindung $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ wurde durch die Reaktion des ausgehenden Ge_9 -Clusters mit $[(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cr}(\text{CO})_3]$ dargestellt.

Struktur

Für alle hier verwendeten Germaniumcluster der Form $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ und $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{R}]^-$ mit $\text{R} = \text{Cr}(\text{CO})_3$ oder $\text{Cr}(\text{CO})_5$ besteht die Struktur aus dem kompakten Germaniumclusterkern, der von einer stabilisierenden Ligandenhülle umgeben wird. Innerhalb des Germaniumgerüsts unterscheidet man zwischen ligandengebundenen Atomen und „nackten“ Germaniumatomen, die ausschließlich Ge-Ge-Bindungen eingehen.

Die Struktur von $\text{Li}(\text{THF})_4^+[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ im Kristall wurde mithilfe der Röntgenstrukturanalyse bestimmt [77]. Der Clusterkern lässt sich als dreifach überkappedes trigonales Prisma beschreiben, bei dem drei der neun Germaniumatome an die sterisch anspruchsvollen Liganden gebunden sind und die restlichen sechs Metallatome ausschließlich Metall-Metall-Bindungen aufbauen. Die „nackten“ Germaniumatome werden durch die sterisch anspruchsvollen Liganden nur unzureichend abgeschirmt und führen zu einer erhöhten Reaktivität des Clusters. In Abbildung 28 ist der räumliche Aufbau des Clusters schematisch dargestellt. Durch das Kalottenmodell wird die mangelnde Abschirmung des Clusterkerns verdeutlicht.

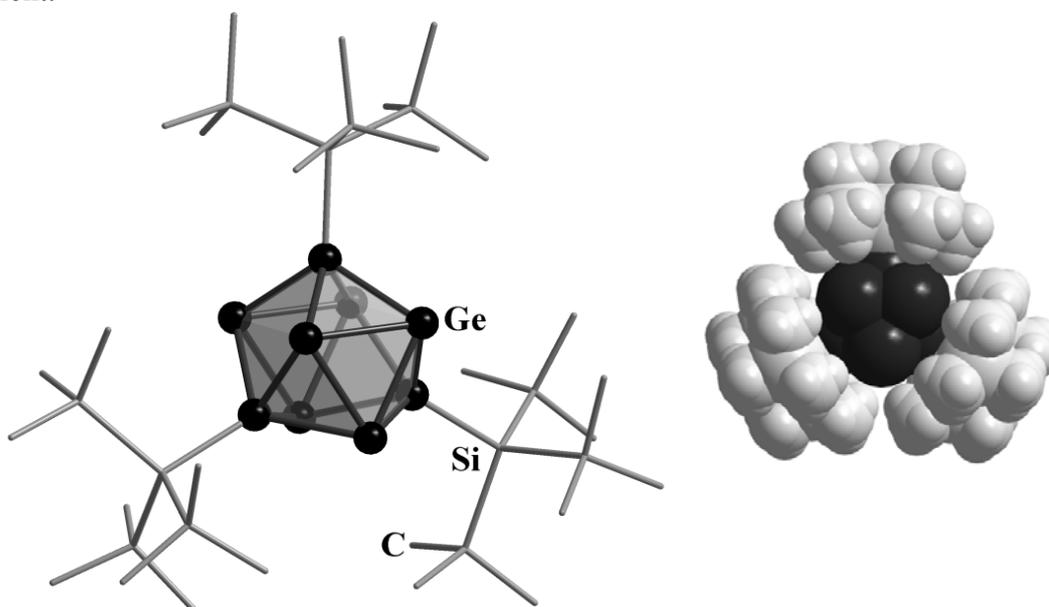


Abbildung 28: a) Aus der Röntgenstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur von $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ [77]. b) Kalottenmodell.

Die Erweiterung des Clusters um einen $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Liganden verursacht strukturell eine Deformation des ursprünglichen Germaniumkerns. Die sterische Hinderung der vorhandenen Ligandenhülle führt zu einem vergrößerten Ge-Cr-Bindungsabstand im Vergleich zu Ge-Cr-Einfachbindungen im $[\text{Ge}_6\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$ [87]².

Die Struktur der neun Germaniumatome in $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$ (Abbildung 29) lässt sich nun als einfach überkappedes quadratisches Antiprisma beschreiben.

² Im Gegensatz dazu bindet im $[\text{Ge}_6\{\text{Cr}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$ jedes der sechs Germaniumatome an einen $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Rest und es entsteht ein oktaedrischer Aufbau des Clusters [85].

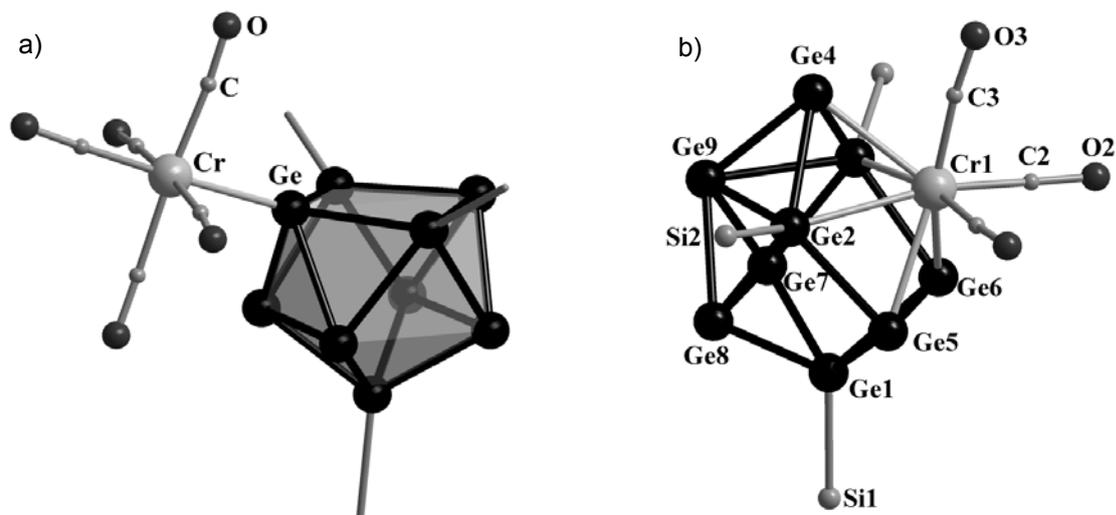


Abbildung 29: Aus der Röntgenstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur von a) $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$ und b) $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ [83].

Anhand der Daten der Röntgenstrukturanalyse kristallisiert $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ in Form eines Dimers mit dem Gegenion $[\text{Li}(\text{THF})_2]^+$ [83]. Der zentrale Polyeder der Metallatome kann als zweifach überdachtes quadratisches Antiprisma beschrieben werden (Abbildung 29). In diesem Fall ist das Chromatom des Liganden in die Struktur des Clusterkerns integriert und besitzt die Koordinationszahl 8. Folglich sind die Cr-Ge-Bindungsabstände länger und die Ge-Ge-Bindungsabstände kürzer als im $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$. Ähnlich dem Verhalten von Zintlionen ist der Germaniumkäfig folglich um ein Chromatom erweitert.

Durchführung

Die hohe Reaktivität der Germaniumcluster setzt das Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre und mit wasserfreien Arbeitsmitteln voraus (vergleiche Kapitel 4 Durchführung).

5.1 $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$

Das negativ geladene Monoanion wurde bei Raumtemperatur aus einer etwa 10^{-4} M Lösung von $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ in THF mit einer Flussgeschwindigkeit von 0,4 ml/h erzeugt. Die Photoelektronenspektren bei Detachment-Photonenenergien von 3,49, 4,66, 5,84 und 6,42 eV sind in Abbildung 30 dargestellt. Anhand der Position des ersten Übergangs X in den Spektren lässt sich eine vertikale Detachmentenergie von $\text{VDE} = (3,37 \pm 0,1)$ eV bestimmen. Die adiabatische Elektronenaffinität beträgt $\text{AEA} = (3,07 \pm 0,1)$ eV.

Die Zuordnung aller weiteren Übergänge und die Halbwertsbreiten der angepassten Gaußkurven sind in Tabelle 12 dargestellt.

Im Spektrum bei $h\nu = 6,42 \text{ eV}$ sind drei elektronische Übergänge X, A und B aufgelöst. Im Bereich höherer Bindungsenergie kann aufgrund des geringen Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses keine Aussage über Peakpositionen weiterer Signale gemacht werden. Die gleiche Beobachtung kann im Spektrum bei $h\nu = 5,84 \text{ eV}$ gemacht werden. Bei der Photonenenergie von $h\nu = 4,66 \text{ eV}$ können die Übergänge X – B nur noch als Schultern beobachtet werden, wohingegen im Spektrum bei $h\nu = 3,49 \text{ eV}$ schon der erste Übergang aufgrund geringer Photonenenergie abgeschnitten ist.

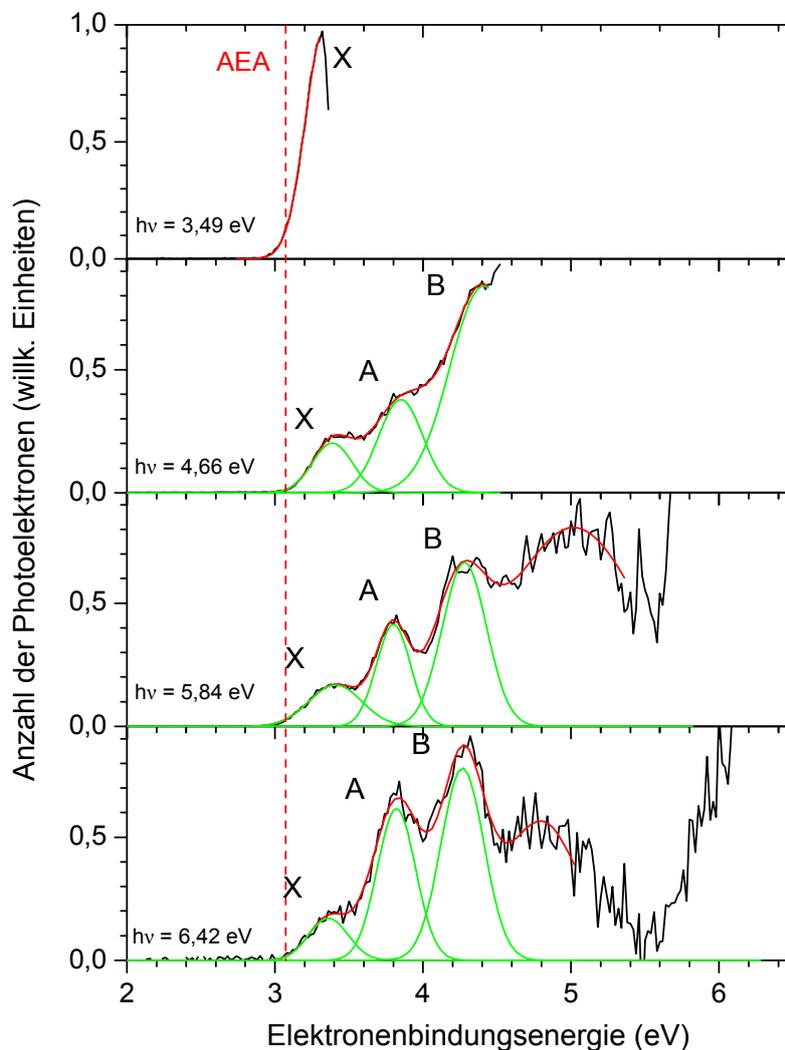


Abbildung 30: Photoelektronenspektren von $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ bei unterschiedlichen Photonenenergien. Die an die Übergänge angepassten Gaußkurven sind in grün sowie deren Summen in rot eingezeichnet.

	$h\nu = 3,49 \text{ eV}$		$h\nu = 4,66 \text{ eV}$		$h\nu = 5,84 \text{ eV}$		$h\nu = 6,42 \text{ eV}$	
	EBE (eV)	FWHM (eV)						
X	3,33(10)	0,25	3,39(10)	0,27	3,41(10)	0,36	3,36(10)	0,27
A			3,85(10)	0,26	3,79(10)	0,23	3,83(10)	0,26
B			4,37(10)	0,46	4,24(10)	0,25	4,27(10)	0,29

Tabelle 12: EBE und FWHM aller beobachteten Übergänge in den Photoelektronenspektren von $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ bei unterschiedlichen Photonenenergien.

5.2 $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_n]^-$ mit $n = 3, 5$

Aus den Photoelektronenspektren von $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ lassen sich $\text{VDE} = (3,46 \pm 0,1) \text{ eV}$ und $\text{AEA} = (3,30 \pm 0,1) \text{ eV}$ ermitteln (Abbildung 31a).

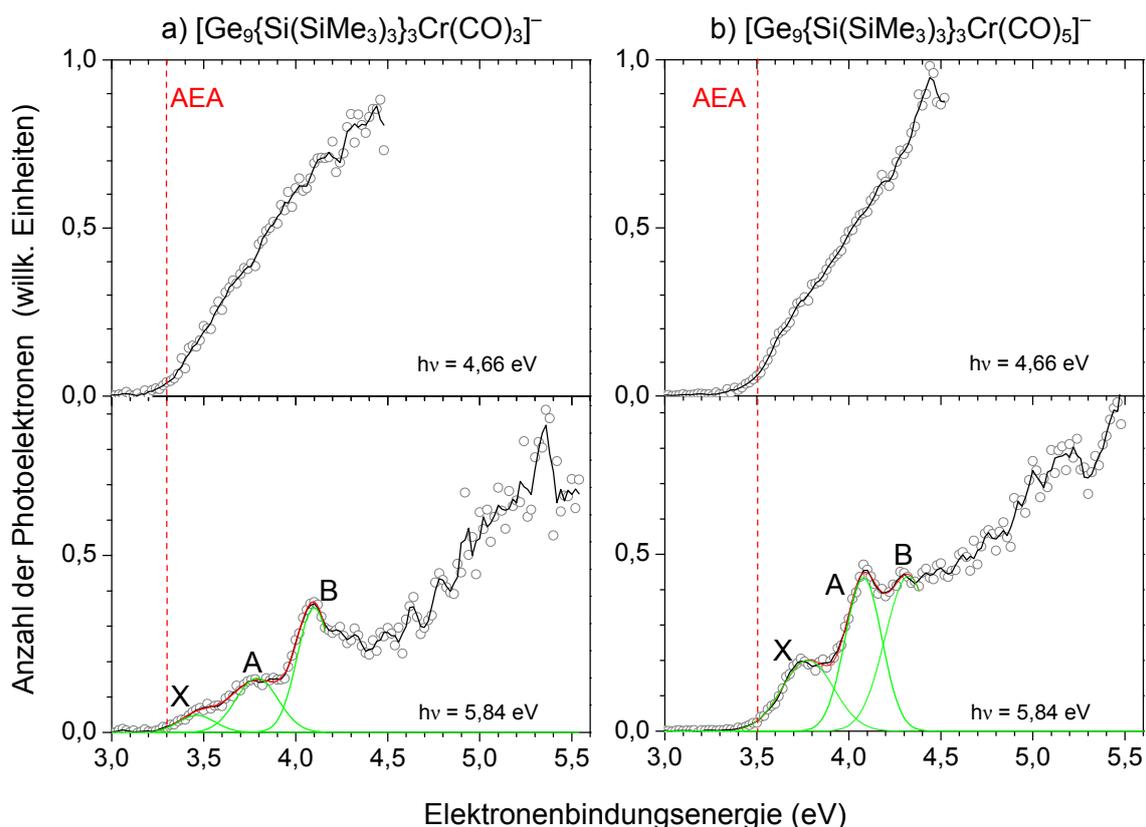


Abbildung 31: Photoelektronenspektren von $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_n]^-$ mit a) $n = 3$ und b) $n = 5$ bei verschiedenen Photonenenergien. Die an die Übergänge angepassten Gaußkurven sind in grün sowie deren Summe in rot eingezeichnet.

Im Spektrum bei $h\nu = 5,84$ eV sind drei Übergänge X – B im Bindungsenergiebereich von $3,2$ eV $<$ EBE $<$ $4,2$ eV zu beobachten. Die Signale bei höheren Bindungsenergien konnten nicht zugeordnet werden. Im Spektrum bei $h\nu = 4,66$ eV ist der niederenergetische Teil des Signals zu erkennen. Eine Zuordnung der einzelnen Übergänge ist nicht möglich.

Die Spektren von $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$ sind in Abbildung 31b dargestellt. Übergänge können bei einer Photonenenergie von $h\nu = 5,84$ eV im Bereich zwischen EBE = $3,5$ eV und EBE = $4,4$ eV beobachtet werden. Die vertikale Detachmentenergie beträgt $\text{VDE} = (3,75 \pm 0,1)$ eV und die adiabatische Elektronenaffinität ist $\text{AEA} = (3,51 \pm 0,1)$ eV.

Die Zuordnung aller Übergänge und die Halbwertsbreiten der angepassten Gaußkurven sind in Tabelle 12 dargestellt.

	a) $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$		b) $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$	
	$h\nu = 5,84$ eV		$h\nu = 5,84$ eV	
	EBE (eV)	FWHM (eV)	EBE (eV)	FWHM (eV)
X	3,46(10)	0,20	3,78(10)	0,28
A	3,79(10)	0,26	4,07(10)	0,20
B	4,10(10)	0,19	4,32(10)	0,25

Tabelle 13: EBE und FWHM aller beobachteten Übergänge in den Photoelektronenspektren von $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_n]^-$ mit a) $n = 3$ und b) $n = 5$ bei unterschiedlichen Photonenenergien.

5.3 Vergleich experimenteller und theoretischer Ergebnisse

Vergleich experimenteller Ergebnisse verschiedener Germaniumcluster

Die Photoelektronenspektren der untersuchten Germaniumverbindungen weisen sowohl untereinander eine große Ähnlichkeit auf (Abbildung 32) als auch im Vergleich zu den Messungen des "nackten" Ge_9^- bei $6,42$ eV [80]. In Messungen bei hohen Photonenenergien können im Bereich geringer Elektronenbindungsenergie einzelne Übergänge aufgelöst werden, während für $\text{EBE} > 4$ eV ein breites Signal beobachtet wird, das keine Zuordnung zu diskreten elektronischen Übergängen ermöglicht. Mit zunehmender Größe der Ligandenhülle verschiebt sich das Photoelektronenspektrum zu höheren Bindungsenergien. Die adiabatische Elektronenaffinität steigt von $\text{AEA} = 2,9$ eV für den reinen Germaniumcluster Ge_9^- [80] über $\text{AEA} = 3,1$ eV für $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ auf $\text{AEA} = 3,3$ eV bzw. $\text{AEA} = 3,5$ eV für die

entsprechenden Cluster mit Chromtricarbonyl und Chrompentacarbonyl als zusätzlichen Liganden.

Einige Signale in den Photoelektronenspektren treten bei mehreren Germaniumverbindungen bei gleichen Bindungsenergien auf, unabhängig von der Art der Ligandenhülle und der daraus resultierenden Deformation des Clusterkäfigs. Der Peak bei EBE = 4,1 eV erscheint sowohl im Photoelektronenspektrum von $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ als auch von $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$. Der Übergang bei BE = 3,75 eV ist bei allen drei Verbindungen zu beobachten.

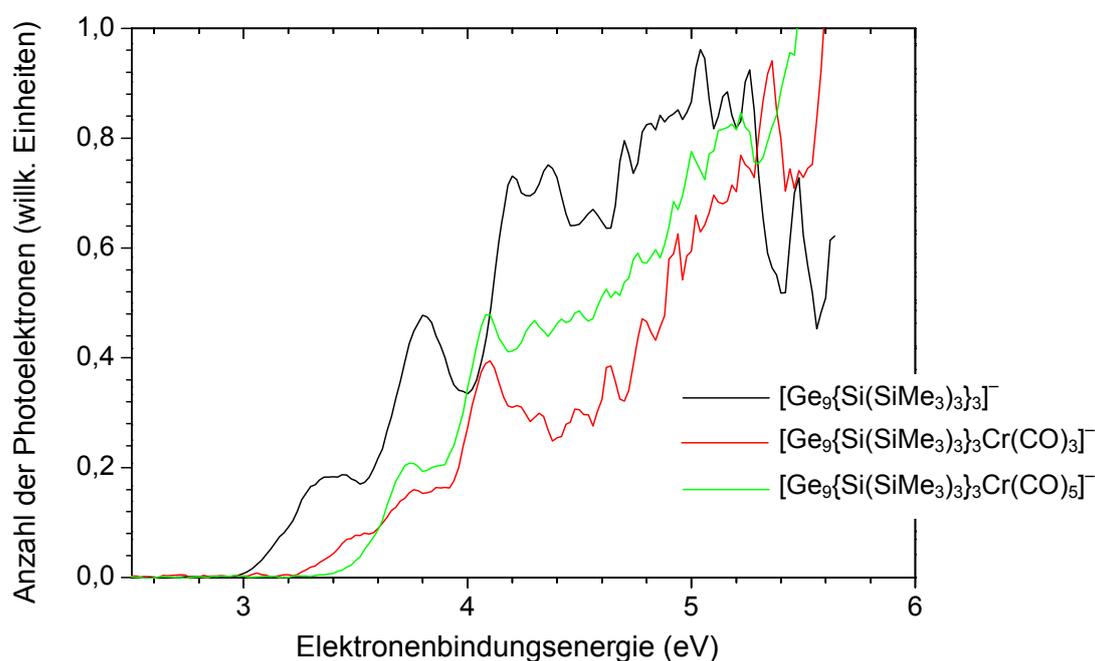


Abbildung 32: Photoelektronenspektren verschiedener Germaniumcluster bei $h\nu = 5,84$ eV.

Darstellung der HOMOs

Mithilfe der Dichtefunktionaltheorie, implementiert in dem Programmpaket TURBOMOLE [25], wurden die Molekülorbitale der Germaniumcluster berechnet. Dazu wurde das Funktional BP86 [88,89] in Kombination mit dem Basissatz def2-SV(P) (*split valence plus* Polarisationsfunktionen) [69,70,71,72] unter Verwendung der RI (*Resolution-of-Identity*)-Methode [90,91,92] verwendet.

Die Darstellung des HOMOs für das $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ zeigt drei Molekülorbitale mit überwiegend p-Charakter in blau-rot, die an den ligandengebundenen Germaniumatomen lokalisiert sind (Abbildung 33). Die Isoelektronendichte im dreidimensionalen Raum wird

durch ihre Größe beschrieben und ist hier zur Veranschaulichung auf 0,05 atomare Einheiten festgelegt. Durch Erweiterung des Clusters um den Liganden $\text{Cr}(\text{CO})_5$ verschiebt sich die Ladungsdichte im Metallkäfig. Die am schwächsten gebundenen Elektronen befinden sich in diesem Fall an Germaniumatomen, die an $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3$ -Reste gebunden sind und in nächster Nähe zum Pentacarbonylliganden liegen. Die Integration des Übergangsmetallatoms bei $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ in das Germaniumgerüst des Clusters verursacht eine Lokalisierung des HOMOs auf dem Chromatom.

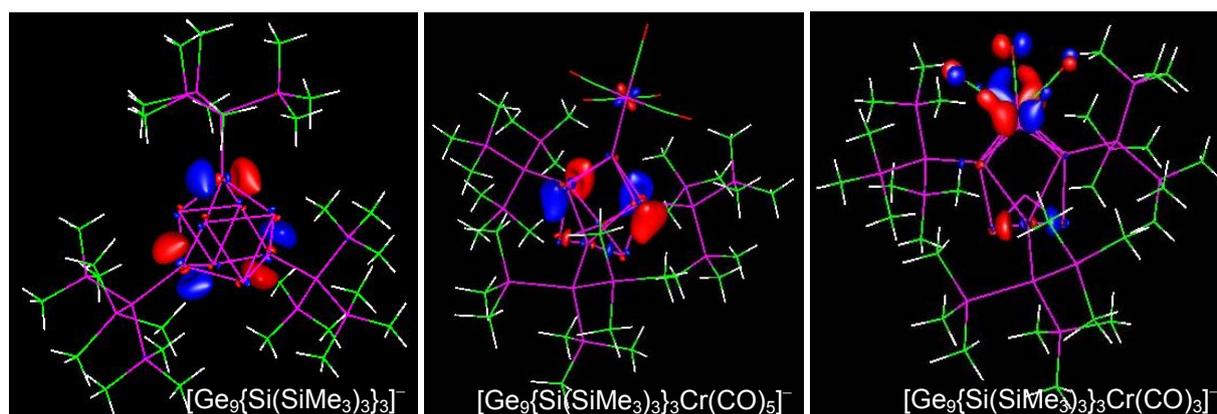


Abbildung 33: Räumliche Struktur der jeweiligen HOMOs der Germaniumcluster.

Vergleich experimenteller und berechneter Ergebnisse

Unter Verwendung des BP86 Funktionals und dem def2-TZVPP Basissatzes (*triple zeta valence plus* Polarisationsfunktionen) [69] wurden Photoelektronenspektren simuliert und sind nachfolgend in Abbildung 26 dargestellt. Die berechneten Orbitalenergien sind im Anhang tabellarisch aufgelistet. Die Spektren entstanden durch Superposition von Gaußkurven (FWHM = 0,05 eV) bei den berechneten Kohn-Sham-Energien. Um die Ergebnisse besser vergleichen zu können, wurden die berechneten Energien so verschoben, dass die VDE der berechneten und experimentell ermittelten Spektren übereinstimmt.

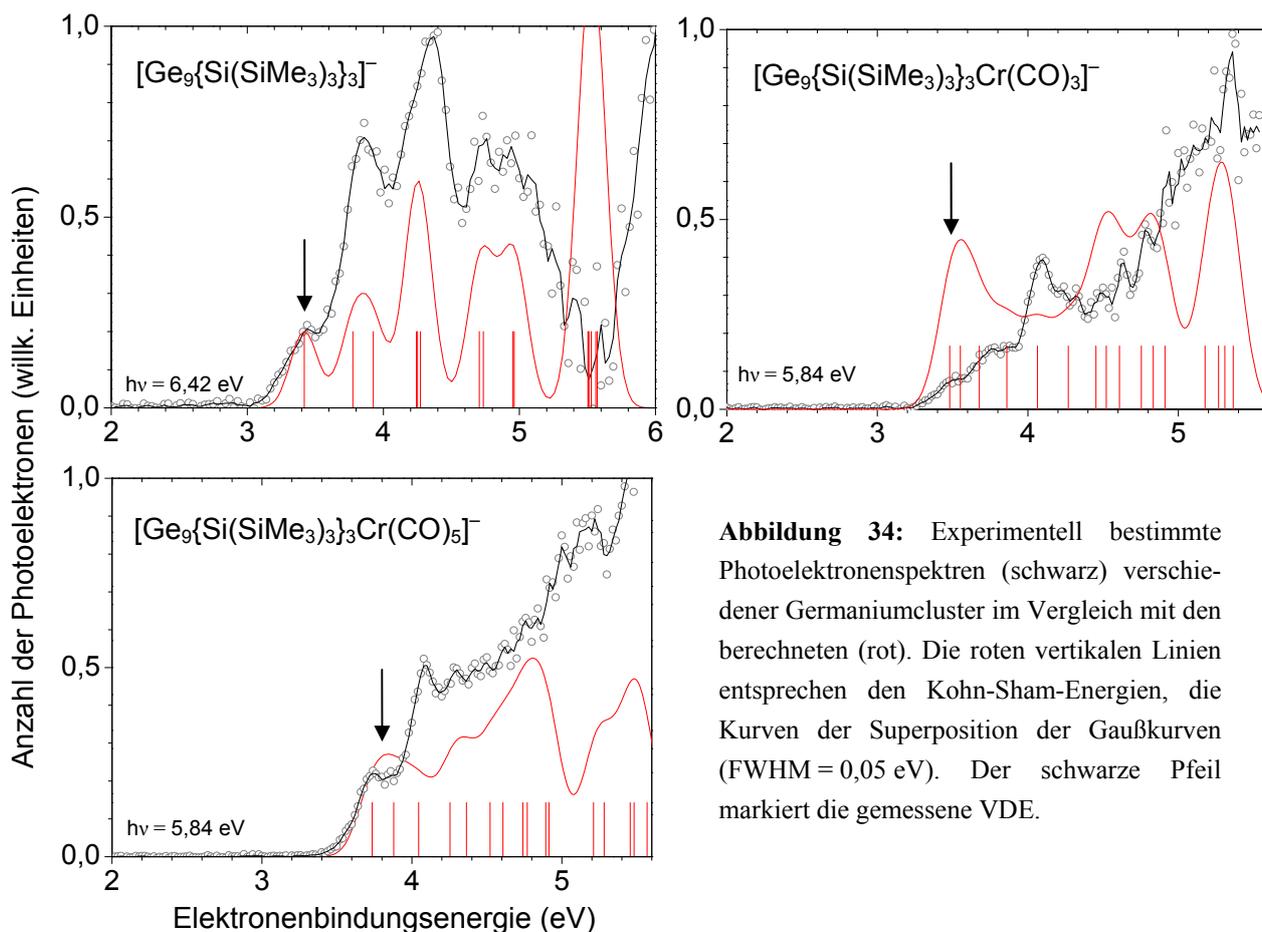


Abbildung 34: Experimentell bestimmte Photoelektronenspektren (schwarz) verschiedener Germaniumcluster im Vergleich mit den berechneten (rot). Die roten vertikalen Linien entsprechen den Kohn-Sham-Energien, die Kurven der Superposition der Gaußkurven (FWHM = 0,05 eV). Der schwarze Pfeil markiert die gemessene VDE.

Im Falle des $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ ist eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und quantenchemischen Rechnungen zu beobachten, auch wenn es im Bereich hoher Bindungsenergien ($\text{EBE} > 5 \text{ eV}$) zu Abweichungen kommt. Die aus Rechnungen mit dem def2-SV(P)-Basissatz ermittelte adiabatische Elektronenaffinität beträgt $\text{VDE}_{\text{calc}} = 2,88 \text{ eV}$ und liegt ca. 0,2 eV unterhalb des experimentell ermittelten Wertes (Tabelle 10).

	$\text{VDE}_{\text{exp}} \text{ (eV)}$	$\text{VDE}_{\text{calc}} \text{ (eV)}$
$[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$	3,07(5)	2,88
$[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$	3,30(10)	3,21
$[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$	3,51(10)	3,28

Tabelle 14: Experimentell ermittelte sowie berechnete AEA verschiedener Germaniumcluster.

Auch für $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$ ist ein zu geringer Wert für die AEA berechnet worden. Obwohl AEA_{calc} für $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ im Fehlerbereich des experimentell ermittelten Werts liegt, stimmt die Simulation der Photoelektronenspektren jedoch nicht mit

den Messungen der Germaniumverbindungen mit Chromliganden überein. Die durchgeführten Rechnungen spiegeln die elektronische Struktur der Cluster nicht hinreichend wider. Um eine der Realität näher kommende Beschreibung der chromhaltigen Germaniumcluster zu erhalten, können die TD-DFT-Rechnungen herangezogen werden. Dabei erfolgt eine zusätzliche Betrachtung der Dynamik des Vielteilchensystems in Gegenwart von elektrischen Feldern. Eine weitere Fehlerquelle stellt die Struktur des Clusters dar. Für die hier durchgeführten Rechnungen wurden als Ausgangsstruktur die Koordinaten aus der Röntgenstrukturanalyse verwendet. Eine Abweichung in der Gasphase ist nicht berücksichtigt worden.

6 Fullerene C_n^{2-} ($86 \leq n \leq 98$)

Die Idee einer käfigförmigen molekularen Kohlenstoffstruktur tauchte erstmalig in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts auf [93], wurde aber mangels experimenteller Befunde lange ignoriert. Erst 1985 gelang es Kroto *et al.* durch Laserdesorption von Graphit in einer Heliumatmosphäre das C_{60}^+ in einem massenspektrometrischen Experiment nachzuweisen [94]. Durch die Möglichkeit, Fullerene mithilfe der Krätschmer-Huffman-Methode [95] in makroskopischen Mengen durch Graphitverdampfung im elektrischen Lichtbogen in einer Heliumatmosphäre herzustellen, etablierte sich dieses Forschungsgebiet, da C_{60} und C_{70} effizient und kostengünstig hergestellt werden konnten.

Der praktische Einsatz von Fullerenen, insbesondere C_{60} und seinen Derivaten, kann in den unterschiedlichsten Gebieten beobachtet werden. Im biologisch medizinischen Sektor finden Fullerene beispielsweise direkte Verwendung in der Photodynamischen Therapie (PDT), um gezielt DNA abzubauen oder Tumorgewebe zu zerstören [96]. Funktionalisierte C_{60} -Derivate können als Photosensibilisator selektiv im Tumor angereichert werden. Durch das Einstrahlen von Licht geeigneter Wellenlänge wird photochemisch Singulett-Sauerstoff erzeugt, der toxisch auf die Tumorzellen wirkt. Eine weitere Anwendung erfolgt durch die hohe Wirksamkeit bei der Inhibierung von HIV-Protease [97,98]. So kann die Verbreitung des HIV-Virus im Organismus gehemmt werden. Durch kovalente Bindungen von C_{60} an eine Polymermatrix können effiziente Donor-Akzeptor-Systeme gebildet werden, die kostengünstig in der Massenproduktion hergestellt werden können und Verwendung in der Solartechnik finden [99]. Weitere Anwendungsmöglichkeiten in chemischen Sensoren an Oberflächen, als Wasserstoffspeicher, Schmiermittel und die Ausnutzung ihrer elektrooptischen Eigenschaften macht den großen Einflussbereich der Fullerene deutlich.

Die erste Beobachtung von Fullerendianionen erfolgte 1991 durch Limbach *et al.* in einem FT-ICR (*Fourier transform ion cyclotron resonance*)-Massenspektrometer durch Laserdesorption von an Fullerenen angereicherten Proben [100]. Es folgten viele experimentelle und theoretische Betrachtungen, die sich ausgiebig mit der elektronischen Stabilität und der zweiten adiabatischen Elektronenaffinität von Fullerenen beschäftigten [101-106]. Nachdem erstmals Photoelektronenspektren an höheren Fullerendianionen C_{76}^{2-} , C_{78}^{2-} und C_{84}^{2-} durch Ehrler *et al.* aufgenommen werden konnten [107,108], wurden wenig später erste Messungen an gekühltem C_{70}^{2-} und höheren Fullerenen von Wang *et al.* veröffentlicht [109,110].

In dieser Arbeit wurden höhere Fullerene (C_n^{2-} mit $n = 86, 90, 92, 94, 96$ und 98) mithilfe von Photoelektronenspektroskopie bei Photonenenergien von $h\nu = 2,33, 3,49, 4,66$ und $6,42$ eV untersucht. Die Abhängigkeit der zweiten adiabatischen Elektronenaffinität AEA_2 sowie der repulsiven Coulombbarriere von der Clustergröße werden mit den Ergebnissen eines einfachen elektrostatischen Modells verglichen und diskutiert.

Durchführung

Die in diesem Experiment verwendeten Fullerene wurden von Hennrich *et al.* nach der Methode von Krätchmer und Huffman hergestellt [111,112]. Aus dem entstandenen Ruß wurden die Fullerene mit Toluol extrahiert und mittels HPLC (*high performance liquid chromatography*) separiert und angereichert. Die erhaltenen Lösungen beinhalteten ein Isomerengemisch an Fullerenen entsprechender Clustergröße. Die zu untersuchenden Fullerendianionen wurden durch Elektrosprayionisierung aus einer angereicherten Fullerenlösung in o-Dichlorbenzol mit einer Konzentration von etwa 10^{-4} M erzeugt. Die Zugabe von mehreren Äquivalenten TDAE (Tetrakis-dimethylamino-ethylen), einem organischen Elektronendonator, verursachte bereits in der Lösung eine Reduktion der Fullerene [104] und erleichterte so die Erzeugung der Anionen in der Gasphase.

Photoelektronenspektren

In Abbildung 35a sind die Photoelektronenspektren von C_{86}^{2-} bei unterschiedlichen Photonenenergien dargestellt. Die zweite vertikale Detachmentenergie beträgt $VDE_2 = (0,90 \pm 0,1)$ eV. Bei Messungen an Fullerenen entspricht die VDE_2 der AEA_2 , da aufgrund der starren Clusterstruktur während des Detachments von Photoelektronen keine Struktur-Relaxationsprozesse stattfinden können (vergleiche Kapitel 1.1.2). Diese Annahme konnte durch Wang *et al.* an Messungen von C_{76}^{2-} , C_{78}^{2-} and C_{84}^{2-} bei tiefen Temperaturen (~ 70 K) bestätigt werden, wo keine Schwingungsanregung beobachtet wurde [110]. Die repulsive Coulombbarriere beträgt $RCB = (1,19 \pm 0,20)$ eV.

Die Photoelektronenspektren der höheren Fullerendianionen (C_{86}^{2-} bis C_{98}^{2-}) sind in Abbildung 35 dargestellt.

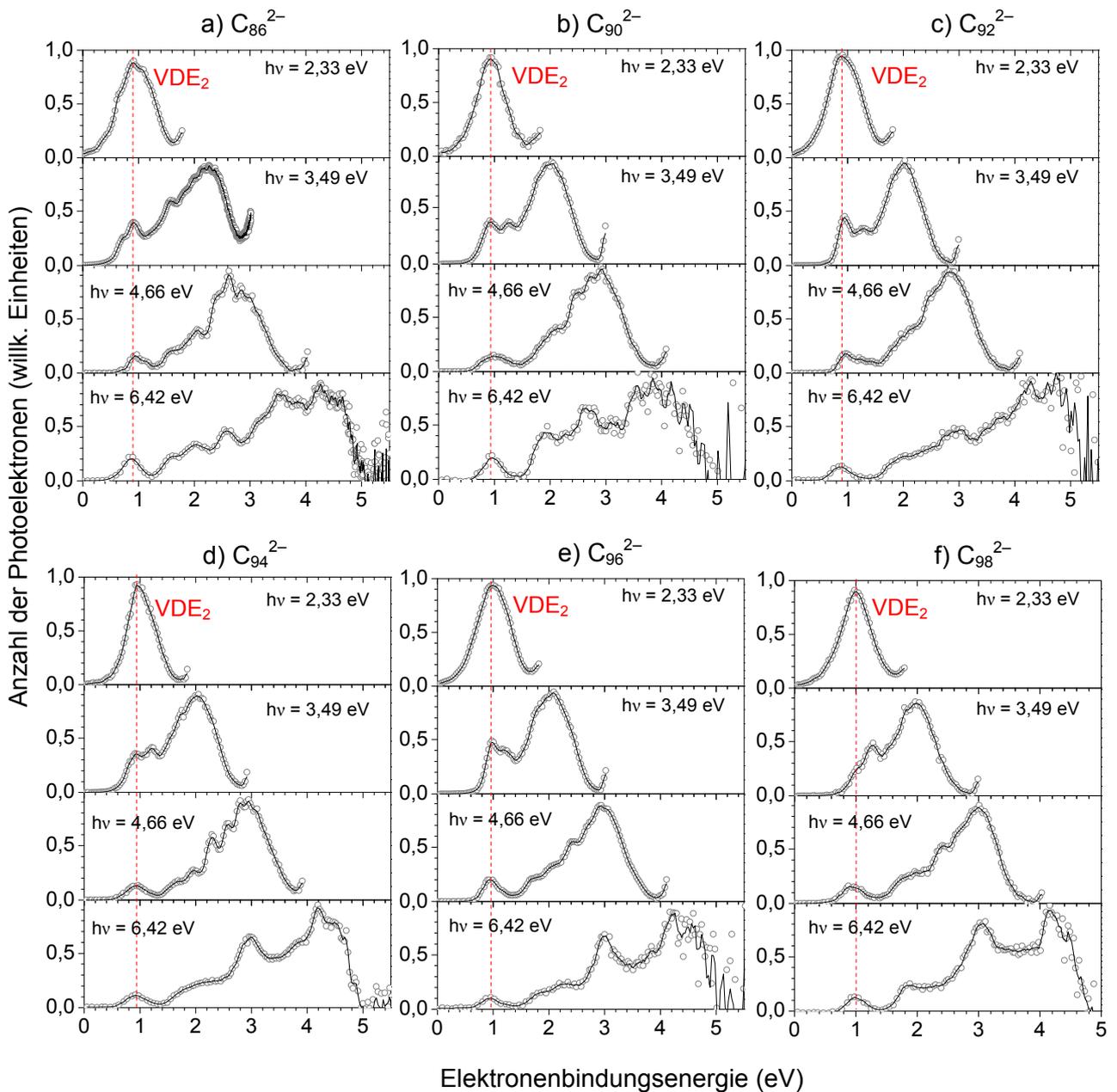


Abbildung 35: Photoelektronenspektren von C_{86}^{2-} , C_{90}^{2-} , C_{92}^{2-} , C_{94}^{2-} , C_{96}^{2-} und C_{98}^{2-} bei unterschiedlichen Photonenenergien.

Bei jedem der untersuchten Fullerendianionen ist der erste Übergang bei einer Elektronenbindungsenergie von etwa 1 eV zu sehen. Außerdem wird bei $EBE > 1,7$ eV ein breites Signal beobachtet, das durch die Überlagerung verschiedener Übergänge entsteht, bis durch den Einfluss der repulsiven Coulombbarriere die entsprechenden Übergänge im Spektrum nicht mehr zu sehen sind. In den Spektren bei hoher Photonenenergie erscheint im Bereich um $EBE = 1,4$ eV eine Lücke, in der keine elektronischen Übergänge beobachtet werden.

Die verschiedenen Fullerendianionen weisen unabhängig von ihrer Clustergröße ein ähnliches Photoelektronenspektrum auf. Der Grund dafür liegt in der besonderen elektronischen Struktur der Fullerene. Sie können näherungsweise durch eine homogene hohlkugelförmige Elektronenhülle beschrieben werden, die dem Größenquantisierungseffekt unterliegt [113]. Unterschiede in der zweiten vertikalen Detachmentenergie und der repulsiven Coulombbarriere entstehen durch die unterschiedliche räumliche Struktur des Kohlenstoffgerüsts sowie der Größe.

In Tabelle 15 sind die zweiten vertikalen Detachmentenergien sowie die aus den oberen und unteren Grenzen gemittelten Werte für die Höhe der RCB der Fullerendianionen aufgelistet.

	VDE ₂ (eV)	RCB (eV)
C_{86}^{2-}	0,90(10)	1,19(15)
C_{90}^{2-}	0,94(10)	1,34(15)
C_{92}^{2-}	0,88(10)	1,31(15)
C_{94}^{2-}	0,94(10)	1,30(15)
C_{96}^{2-}	0,97(10)	1,25(15)
C_{98}^{2-}	1,00(10)	1,31(15)

Tabelle 15: AEA₂ und RCB der verschiedenen Fullerendianionen. Der experimentelle Fehler ist in Einheiten der letzten Nachkommastelle in Klammern angegeben

Diskussion

Berechnung von AEA₂

Die elektronische Stabilität von mehrfach geladenen Anionen wird in hohem Maße von der Coulombabstoßung der Überschussladungen V_{rep} beeinflusst. Unter der Annahme, es handle sich um ein System mit vollständig besetzten Molekülorbitalen (*closed shell*), kann in erster Näherung ein Zusammenhang von V_{rep} mit der Differenz von AEA_n und AEA_{n-1} hergestellt werden.

$$V_{\text{rep}} = \text{AEA}_n - \text{AEA}_{n-1} \quad 6.1$$

In einer vorangegangenen Arbeit [108] konnte unter Verwendung von experimentell bestimmten Werten für AEA₁ [109,114-117] und AEA₂ [107-110] eine größenabhängige Verschiebung der Coulombabstoßung beobachtet und eine Vorhersage über die Stabilität

höherer Fullerenanionen getroffen werden. Ein einfaches elektrostatisches Modell beschreibt den Zusammenhang zwischen der Coulombabstoßung und der Clustergröße

$$V_{\text{rel}} = -s \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{d} \quad 6.2$$

mit dem Fullerdurchmesser d , der Elementarladung e und der Dielektrizitätskonstante im Vakuum ϵ_0 . Die Größe s ist ein dimensionsloser Vorfaktor, der Effekte wie Polarisierbarkeit, Wechselwirkungen der Überschusselektronen und das Maß der Ladungsdelokalisierung berücksichtigt. Ausgehend von den Fullerenanionen als kugelförmigem Hohlkörper konnten zusätzlich Informationen über den Delokalisierungsgrad der Überschussladungen auf der Moleküloberfläche erhalten werden. Dabei wurden die experimentell ermittelten Werte der AEA_2 mit zwei berechneten Grenzfällen verglichen. Im Fall vollständiger Delokalisierung der Überschusselektronen über das gesamte Molekül beträgt $\epsilon = 1$ und daraus folgt $s = 2$ [118]. Andererseits wird die Coulombabstoßung im System durch Korrelation minimiert. Die Überschusselektronen befinden sich zu jeder Zeit auf entgegengesetzten Seiten des Clusters und der Vorfaktor wird durch die inverse relative Dielektrizitätskonstante ϵ beschrieben um die Polarisierbarkeit zu berücksichtigen. Mit $\epsilon = 4$ für Fullerene [119] beträgt $s = 0,25$.

In Tabelle 16 sind die aus der Literatur bekannten Werte von AEA_1 und AEA_2 den Ergebnissen dieser Arbeit gegenübergestellt. Ausgehend von dem bekannten Durchmesser von C_{60} ($d(C_{60}) = 0,702$ nm) und der Proportionalität zu der Wurzel der Anzahl der Kohlenstoffatome im Cluster n ($d \propto \sqrt{n}$), sind außerdem die berechneten zweiten adiabatischen Elektronenaffinitäten für den Fall der vollständigen Delokalisierung (AEA_2^{min}) sowie der lokalisierten Überschusselektronen (AEA_2^{max}) aufgelistet. In Abbildung 36 sind alle Werte von AEA_1 und AEA_2 zum Vergleich graphisch dargestellt.

6 Fullerene C_n^{2-} ($86 \leq n \leq 98$)

n	AEA ₁ (eV)			AEA ₂ (eV)			d (nm)	AEA ₂ (eV)	
	[115,117]	[109,114]	[116]	[109,110]	[107,108]	vorliegende Arbeit		s = 2	s = 0,25
60	2,65(7)	2,683(8)	2,660(1)				0,70	-1,45	2,14
70	2,73(7)	2,765(10)	2,676(1)	0,02(3)			0,758	-1,07	2,26
72	3,09(7)						0,769	-0,66	2,62
74	3,28(7)						0,780	-0,41	2,82
76	2,89(7)	2,975(10)		0,325(10)	0,35 (7)		0,790	-0,76	2,43
78	3,10(7)				0,45 (13)		0,800	-0,50	2,65
[C _{2v}]		3,10(1)		0,44(2)					
[D ₃]		3,165(19)		0,53(2)					
[C _{2v} ']		3,23(2)		0,63(3)					
80	3,17(7)						0,811	-0,38	2,73
82	3,14(7)						0,821	-0,37	2,70
84	3,14(7)				0,75 (5)		0,831	-0,33	2,71
[D ₂]		3,185(10)		0,615(10)					
[D _{2d}]		3,26(2)		0,82(1)					
86	3,23(7)					0,90(10)	0,840	-0,20	2,80
88	3,20(7)						0,850	-0,19	2,78
90	3,27(7)					0,94(10)	0,860	-0,08	2,85
92	3,20(7)					0,88(10)	0,869	-0,11	2,79
94	3,21(7)					0,94(10)	0,879	-0,07	2,80
96	3,28(7)					0,97(10)	0,888	0,04	2,87
98	3,26(7)					1,00(10)	0,897	0,05	2,86
100	3,32(7)						0,906	0,14	2,92
102	3,38(7)						0,915	0,23	2,99
104	3,42(7)						0,924	0,30	3,03
106	3,39(7)						0,933	0,30	3,00

Tabelle 16: Die aus der Literatur bekannten Werte von AEA₁ und AEA₂, die in dieser Arbeit ermittelten AEA₂ sowie die berechneten Werte AEA₂ für s = 2 und s = 0,25.

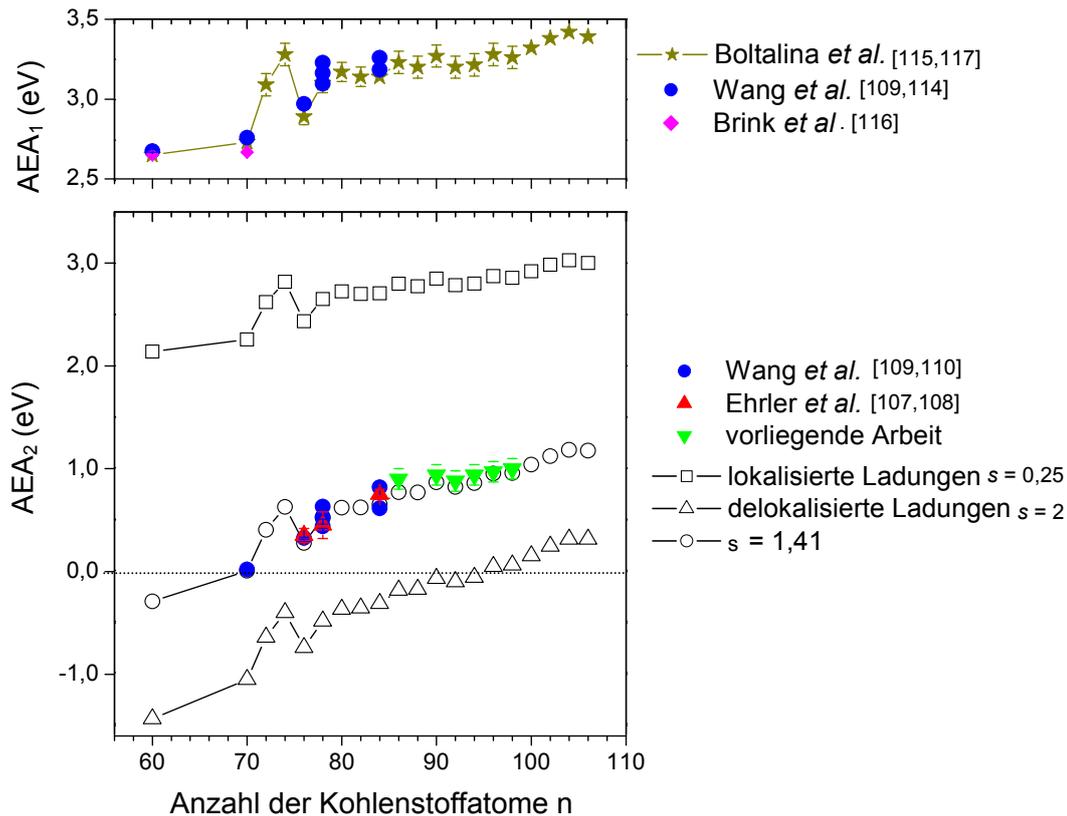


Abbildung 36: Experimentell ermittelte Werte für AEA_1 , AEA_2 im Vergleich zu den berechneten Werten AEA_2^{\max} (lokalisierte Überschussladungen) und AEA_2^{\min} (delokalisierte Überschussladungen).

Obwohl keiner der angenommenen Grenzfälle eine passende Vorhersage der zweiten adiabatischen Elektronenaffinität der Fullerendianionen liefert, kann die Entwicklung der Coulombverschiebung in Abhängigkeit von der Fullerengröße gut beschrieben werden.

Ehrler *et al.* [108] ermittelten einen empirischen Wert von $s = 1,59$ durch Anpassung der experimentell beobachteten Werte für AEA_2 von C_{76}^{2-} , C_{78}^{2-} und C_{84}^{2-} . Die daraus berechneten Energien befinden sich auch innerhalb des experimentellen Fehlers der hier durchgeführten Messungen. Durch Einbeziehen der gemessenen AEA_2 der höheren Fullerene zusammen mit den bereits für kleinere Fullerene ermittelten AEA_2 , wurde die Gleichung 6.2 an die Datenpunkte erneut angepasst und nunmehr ein Wert von $s = 1,41$ ermittelt.

Die Bestimmung der dritten adiabatischen Elektronenaffinität mit dem beschriebenen Modell unter Verwendung dieser empirischen Konstante s , liefert die Vorhersage eines stabilen Trianions ($AEA_3 > 0$) ab einer Größe von $n > 146$. Isolierte Fullerentrianionen dieser Größenordnung wurden experimentell bisher noch nicht beobachtet.

Berechnung der RCB

Zur Berechnung der repulsiven Coulombbarriere in einem zweifach negativ geladenen Fulleren sollen zwei verschiedene elektrostatische Ansätze diskutiert werden.

Werden die zweite Überschussladung und das Fullerenmonoanion als Punktladungen angesehen, so kann unter Berücksichtigung der Polarisation [120,121] die Wechselwirkung über

$$V(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{\alpha e^2}{8\pi\epsilon_0 r^4} \quad 6.3$$

beschrieben werden, wobei e die Elementarladung, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum und α die Polarisierbarkeit ist. Der erste Term beschreibt die Coulombabstoßung zwischen zwei Punktladungen während der zweite den anziehenden Polarisationsterm darstellt. Die Polarisierbarkeit der Fullerene kann, ausgehend von dem aus der Literatur bekannten Wert für C_{60} , $\alpha = 76,5 \text{ \AA}^3$ [122], mit $n^{3/2}$ skaliert werden [123]. Der Abstand r der Überschussladung von dem Mittelpunkt des Fulleren hat bei maximalem Coulombpotential ($dV(r)/dr = 0$) einen Wert von $r_{\max} = (2\alpha)^{1/3}$. Gleichung 6.3 wird somit vereinfacht

$$\text{RCB} = \frac{15,6}{\sqrt{n}} [\text{eV}]. \quad 6.4$$

In einem weiteren Ansatz bezieht sich das Modell auf eine einfach geladenen leitenden Kugeloberfläche mit dem Radius R und eine Punktladung. Die Punktladung befindet sich im Abstand r zum Kugelmittelpunkt [124]. In diesem Fall kann das Coulombpotential beschrieben werden als

$$V(r) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \left[\frac{R}{r} + \frac{R^2}{2r^2} - \frac{R^2}{2(r^2 - R^2)} \right]. \quad 6.5$$

Der Wert für $V(r)$ wird maximal, wenn der Abstand $r_{\max} = 1,62 \cdot R$ beträgt und Gleichung 6.5 vereinfacht sich zu

$$\text{RCB}_{\max} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 R} = \frac{7,2}{R} [\text{eV}\text{\AA}]. \quad 6.6$$

Der Fullerenradius R ergibt sich aus dem bekannten Durchmesser von C_{60} ($d(C_{60}) = 0,702 \text{ nm}$) und der Proportionalität $d \propto \sqrt{n}$.

Die aus den vorgestellten Näherungen berechneten Werte für die RCB sind im Vergleich zu den experimentell ermittelten Werten RCB_{exp} in Abbildung 37 dargestellt.

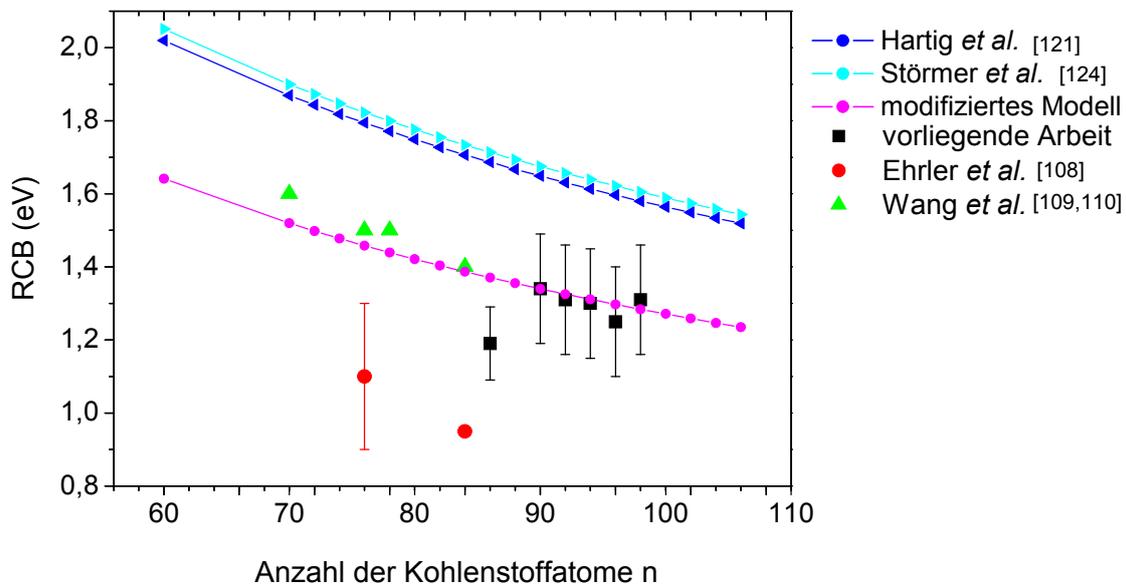


Abbildung 37: Berechnete RCB_{max} im Vergleich zu experimentell ermittelten Werten aus der Literatur und der vorliegenden Arbeit.

Beide klassischen elektrostatischen Modelle liefern eine zu hohe RCB. Die Werte liegen etwa 20 % über den experimentell ermittelten Werten. Eine mögliche Ursache ist die Wahl des Radius, da der geometrische Radius der Fullerene sich vom elektronischen unterscheidet. Eine Anpassung an die experimentellen Werte erfolgt, indem der verwendete Fullerenradius um 25 % vergrößert wird. Die modifizierten Werte sind in Abbildung 37 in Magenta dargestellt. Die beobachteten Abweichungen im Experiment entstehen, da Fullerene keine vollkommene Kugelsymmetrie aufweisen und Effekte wie Elektronenwechselwirkung und Delokalisierung nicht vernachlässigt werden dürfen.

7 Biomoleküle

Der Begriff Biomoleküle ist nicht exakt definiert und beschreibt im Wesentlichen organische Moleküle, die in lebenden Organismen vorkommen. Wichtige Vertreter sind die DNA (Desoxyribonukleinsäure) und RNA (Ribonukleinsäure) ebenso wie Proteine. Aus Monomeren wie Aminosäuren, Monosacchariden und Nukleobasen werden unter Wasserabspaltung langkettige Biopolymere aufgebaut.

Die DNA ist ein aus Oligonukleotiden aufgebautes helikales System mit der Funktion als genetischer Informationsspeicher und bei Eukaryoten in jeder Zelle vorhanden. Eine zweite wichtige Gruppe von Biomolekülen sind die Proteine. Die Polymerisation von Aminosäuren führt wegen enormer kombinatorischer Vielfalt zu zahlreichen Varianten, die sehr unterschiedliche Funktionen haben. Aufgrund der Seitenketten ihrer Aminosäurereste entsteht ein einzigartiges Oberflächenprofil, mit dem andere Moleküle selektiv erkannt werden können. Durch Konformationsänderung können diese anschließend reversibel gebunden, transportiert oder verändert werden. Das Verarbeiten von körpereigenen Signalen, Energieumwandlung und Strukturbildung zählen außerdem zu ihren Aufgaben.

In der Natur kommen Biomoleküle ausschließlich in wässriger Lösung vor, wodurch alle intrinsischen Eigenschaften durch entsprechende Wechselwirkungen beeinflusst werden. Um die grundlegenden strukturellen und elektronischen Eigenschaften zu verstehen, ist es notwendig, diese Biomoleküle in die Gasphase zu überführen und sie anschließend, nach Trennung vom Lösungsmittel isoliert zu untersuchen. Im Jahr 1968 führte die Arbeitsgruppe um Hunt *et al.* die ersten massenspektrometrischen Experimente von Dinukleotiden in der Gasphase zur Sequenzierung durch [125]. Obwohl in den folgenden Jahren viele Experimente folgten [126-130] waren alle aus Mangel an schonenden Ionisierungsmethoden auf kleine Moleküle (wenige hundert Da) beschränkt. Durch Entwicklung von MALDI (*matrix assisted laser desorption/ionisation*) und ESI wurde Ende der 80er Jahre die Untersuchung großer und mehrfach geladener Biomoleküle möglich [131-136].

In der Literatur lassen sich bereits einige Veröffentlichungen über mehrfach geladene Oligonukleotide und ihre komplementär gebildeten Duplizese finden. Ionenmobilitätsmessungen [137-139] und Photodetachmentexperimente [140,141] wurden bereits vereinzelt durchgeführt, ebenso wie die Bestimmung von Fragmentationskanälen durch EDD (*electron detachment dissociation*) [142]. In dieser Arbeit wurden, aufbauend auf frühere Experimente [135], verschiedene Oligonukleotide photoelektronenspektroskopisch untersucht. Hier wird

gezielt auf die elektronische Struktur von dA_6^{3-} , dG_6^{3-} , dT_6^{3-} und dC_6^{3-} eingegangen und diese anschließend anhand von ergänzenden Ionenmobilitätsmessungen, Moleküldynamik-Rechnungen sowie DFT-Rechnungen diskutiert (Kapitel 7.1.1). Zusätzlich erfolgten photoelektronenspektroskopische Untersuchungen in Abhängigkeit der Nukleotidsequenz, des Ladungszustands und der Sequenzlänge (Kapitel 7.1.2 bis Kapitel 7.1.5) wurden aufgenommen. Erste Photoelektronenspektren einer selbstkomplementären Duplex aus $d(CGCGGGCCCGCG)$ sind beobachtet worden (Kapitel 7.1.6).

In den anschließenden Kapiteln soll genauer auf das Peptid Gramicidin (Kapitel 7.2) und das Protein Cytochrom C (Kapitel 7.3) eingegangen werden.

Oligonukleotide

Diese langkettigen Makromoleküle bestehen aus einer Zucker-Phosphat-Kette, an die über eine *N*-glykosidische Verknüpfung heterocyclische Basen an der 1'-Position vom Zucker gebunden sind. Die Verbindung der Desoxyribose mit einer der vier Basen Adenin (A), Guanin (G), Cytosin (C) oder Thymin (T) (Abbildung 38a) wird Nucleosid genannt. Dieses bildet anschließend durch Veresterung der terminalen 5'-Hydroxylgruppe des Zuckers und der Phosphorsäure ein Nucleotid (Abbildung 38b). Bei der Nucleinsäuresynthese werden Nucleosidtriphosphate zu linearen Polymeren verknüpft, die mit komplementären Einzelsträngen durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Basen die DNA bilden.

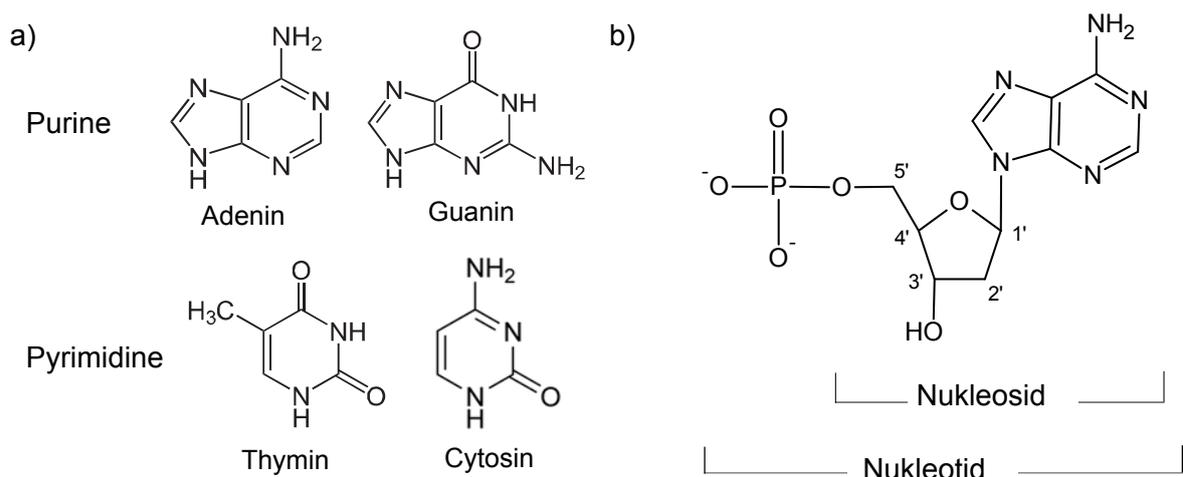


Abbildung 38: a) Heterocyclische Basen in Nucleinsäuren. b) Aufbau eines Nucleotids.

Proteine

Durch Kondensation von Aminosäuren werden über Peptide schließlich Polypeptide gebildet. Es entstehen kovalente -CO-NH-Verknüpfungen, die das Rückgrat des Polypeptids darstellen, während die verschiedenen Seitenketten wie „Rippen“ abstehen.

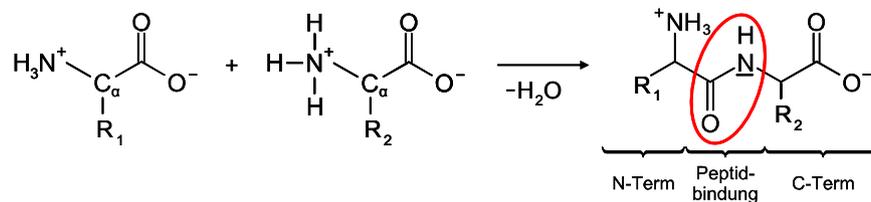


Abbildung 39: Bildung einer Peptidbindung eines Säureamids durch Kondensation zweier Aminosäuren.

Diese auch Proteine genannten linearen Ketten werden im menschlichen Körper durch kombinatorische Verknüpfung von 20 verschiedenen Aminosäuren nach der in der DNA kodierten Anleitung erzeugt. Die Proteinfaltung ist komplex und bestimmt welche Eigenschaften das entsprechende Protein besitzt bzw. welche Funktionen es im Körper übernimmt.

7.1 Oligonukleotide

Die DNA-Oligonukleotide (dA₆, dG₆, dT₆, dC₆, d(TG₅), d(T₂G₄) d(T₃G₃), dT_m mit m = 5 bis 8) der Firma Jena Bioscience wurden in einer 10⁻⁴ M Lösung aus Methanol, Wasser und Ammoniumacetat im Verhältnis 49:49:2 gelöst und anschließend bei Raumtemperatur gesprüht, um mehrfach negativ geladene Anionen zu erzeugen.

7.1.1 Einfluss der Nukleotidsequenz

Photoelektronenspektren

Die Photoelektronenspektren der dreifach negativ geladenen Hexanukleotide bei einer Photonenenergie von $h\nu = 4,66 \text{ eV}$ sind in Abbildung 40 dargestellt.

Im Energiebereich zwischen $\text{EBE} = 2,0 \text{ eV}$ und $3,3 \text{ eV}$ stimmen die Spektren von dG₆³⁻, dA₆³⁻ und dC₆³⁻ in Form und Intensitätenverteilung weitestgehend überein. Anhand der Schulter in der ansteigenden Flanke des Signals ergibt sich eine dritte vertikale Detachmentenergie $\text{VDE}_3 = (2,64 \pm 0,1) \text{ eV}$ für alle drei Anionen. Die nur langsam ansteigende Flanke des Signals bei niedrigen Elektronenbindungsenergien von dG₆³⁻ und dA₆³⁻ wird durch

auf tretende *hot bands* hervorgerufen. Mit steigender Elektronenbindungsenergie verändern sich jedoch die einzelnen Spektren. Während für dG_6^{3-} die Intensität des Photoelektronensignals nach dem Übergang bei $EBE = 3,07 \text{ eV}$ stetig abnimmt und die maximale Höhe der repulsiven Coulombbarriere $RCB_{\max} = (1,55 \pm 0,1) \text{ eV}$ beträgt, kann für dA_6^{3-} zusätzlich ein weiteres Signal, bestehend aus zwei sich überlagernden Übergängen, bei $EBE = 3,44 \text{ eV}$ und bei $EBE = 3,60 \text{ eV}$ beobachtet werden. Übergänge bei höheren Elektronenbindungsenergien werden nicht beobachtet.

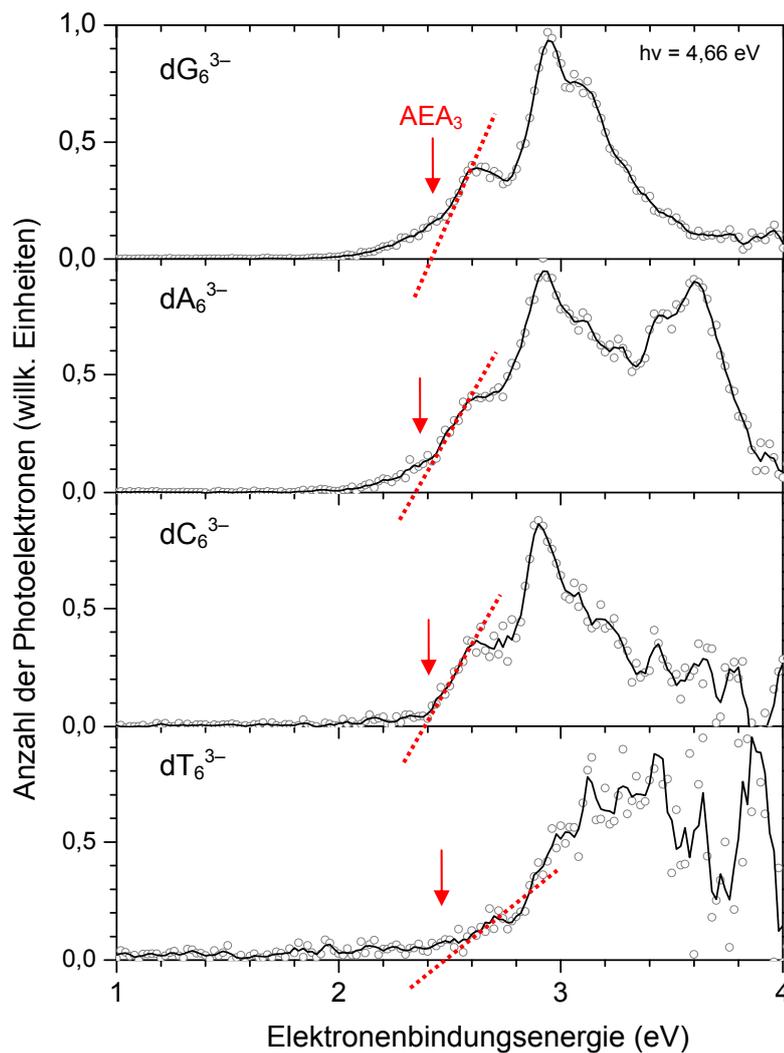


Abbildung 40: Photoelektronenspektren der Hexanukleotide dB_6^{3-} mit $B = G, A, C$ und T bei Photonenergien von $h\nu = 4,66 \text{ eV}$. Der rote Pfeil markiert AEA_3 , die durch lineare Extrapolation (rot gepunktet) ermittelt wurde.

Für dieses Trianion beträgt $RCB_{\max} = (1,04 \pm 0,1) \text{ eV}$. Da für dC_6^{3-} im Bereich hoher Energie ein geringes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis beobachtet wird, können keine Übergänge mit $EBE > 3,3 \text{ eV}$ gefunden werden. Die daraus ermittelte Höhe der repulsiven Coulombbarriere beträgt, ähnlich wie bei dG_6^{3-} , $RCB_{\max} = (1,47 \pm 0,2) \text{ eV}$.

Im Photoelektronenspektrum von dT_6^{3-} wird der erste Übergang bei $\text{VDE}_3 = (2,71 \pm 0,1) \text{ eV}$ beobachtet, und die dritte adiabatische Elektronenaffinität beträgt $\text{AEA}_3 = (2,48 \pm 0,1) \text{ eV}$. Aufgrund eines sehr geringen Elektronendetachmentquerschnitts, der auch in anderen Experimenten beobachtet wurde [141], entsteht trotz langer Messzeit ein schlechtes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis. Folglich sind bei Bindungsenergien $\text{EBE} > 3,5 \text{ eV}$ keine Übergänge mehr auflösbar und zuzuordnen. Die maximale Höhe der repulsiven Coulombbarriere beträgt $\text{RCB}_{\text{max}} = (1,23 \pm 0,2) \text{ eV}$, wobei auch hier der Fehler deutlich höher liegt als bei guaninhaltigen Hexanukleotiden. Die dritte adiabatische Elektronenaffinität AEA_3 , die vertikale Detachmentenergie VDE_3 sowie eine Obergrenze für die repulsive Coulombbarriere RCB_{max} sind in Tabelle 17 für die dreifach negativ geladenen Hexamere in Abhängigkeit von ihrer Nukleotidsequenz zusammengefasst und in Abbildung 41 graphisch dargestellt.

	AEA_3	VDE_3	RCB_{max}
dG_6^{3-}	2,38(10)	2,63(10)	1,55(10)
dA_6^{3-}	2,35(10)	2,64(10)	1,04(10)
dC_6^{3-}	2,40(10)	2,64(10)	1,47(20)
dT_6^{3-}	2,48(10)	2,71(10)	1,23(20)

Tabelle 17: AEA_3 , VDE_3 und die maximale Höhe der RCB der dreifach negativ geladenen Nukleotidhexamere in Abhängigkeit von ihrer Nukleotidsequenz.

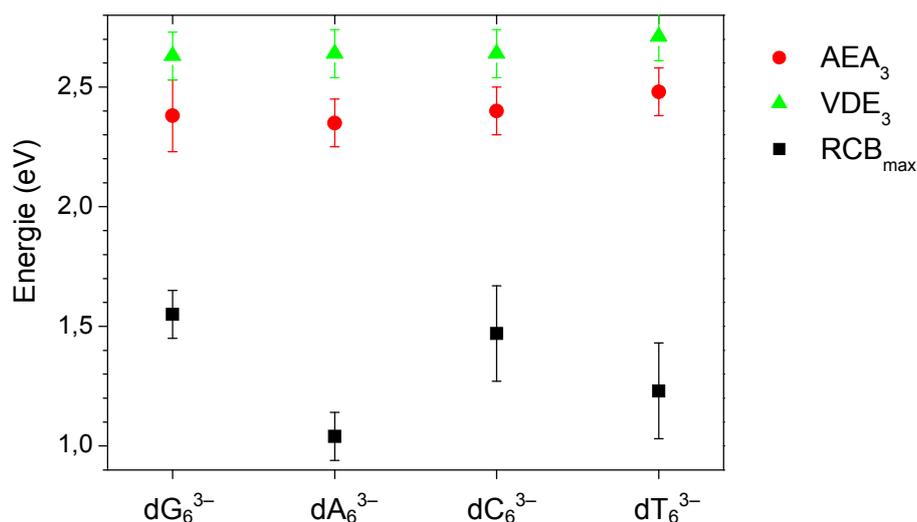


Abbildung 41: Graphische Darstellung der AEA_3 , VDE_3 und RCB_{max} der dreifach negativ geladenen Hexanukleotide in Abhängigkeit von ihrer Nukleotidsequenz.

Diskussion

Während die Werte der vertikalen Detachmentenergie für thyminfreie Oligonukleotide nahezu identisch sind, kann eine leichte Verschiebung des Spektrums für dT_6^{3-} gemessen werden. Diese Beobachtung widerspricht früheren Untersuchungen von Wang *et al.* [143], bei denen eine signifikante Verschiebung der adiabatischen Elektronenaffinität zu geringeren Bindungsenergien bei guaninhaltigen Mono-, Di- und Trinukleotiden beobachtet wurde. Weiterführende Experimente wie Ionenmobilitäts- und Photodetachmentmessungen kombiniert mit quantenchemischen Rechnungen bestätigten die Annahme, dass die Anwesenheit von Guanin in den untersuchten Anionen Veränderungen in der elektronischen und geometrischen Struktur verursacht [141,144-146]. Gründe dafür sind das geringe Ionisierungspotential von Guanin gegenüber den anderen Nucleobasen. Außerdem werden entstehende positive Ladungen nach Ablösen eines Elektrons am Guanin am besten stabilisiert, d. h. der Detachmentprozess erfolgt entweder direkt am Guanin oder es erfolgt ein Ladungstransfer zum Guanin nach dem Detachment. Die HOMOs der guaninfreien Substanzen sind ausschließlich an den Phosphatgruppen im Rückgrat lokalisiert. Aufgrund der in erster Näherung gleichen elektronischen Umgebung der abzulösenden Elektronen ist es nicht verwunderlich, dass die Photoelektronenspektren der jeweiligen guaninhaltigen Di- und Trinukleotide nahezu identisch sind.

Die Verschiebung der Photoelektronenspektren zu niedrigeren Elektronenbindungsenergien für guaninhaltige Nucleotide, wie im Fall kurzer Einzelstränge beobachtet, kann in den vorliegenden Messungen (Abbildung 40) nicht bestätigt werden. Ergänzende Ionenmobilitätsmessungen sowie Moleküldynamik-Rechnungen mit AMBER, durchgeführt von M. Vonderach [147], sollen Aufschluss über die Anzahl und die räumliche Struktur existierender Konformere bei Raumtemperatur in der Gasphase liefern und werden im Folgenden diskutiert. Abschließend erfolgt durch weiterführende DFT-Rechnungen die Analyse der Lokalisierung der HOMOs.

Ionenmobilität

In Abbildung 42 ist die Ankunftszeitverteilung der unterschiedlichen Hexanukleotide dargestellt. Bis auf dT_6^{3-} werden für jedes Oligonukleotid mehrere Peaks beobachtet, d. h. unterschiedliche Konformere befinden sich parallel in der Gasphase. Um die Ionenmobilitätsmessungen zur Interpretation der Photoelektronenspektren heranziehen zu

können, wurden Lösungsmittel, Temperatur und Sprühbedingungen für beide Experimente gleich gewählt. Während für dG_6^{3-} Konformerfamilien mit gemitteltem Stoßquerschnitt von jeweils $\Omega_1 = (309 \pm 6) \text{ \AA}^2$ und $\Omega_2 = (325 \pm 6) \text{ \AA}^2$ beobachtet werden, zeigt sich bei dA_6^{3-} ein breiter Peak bei etwa $\Omega = 309 \text{ \AA}^2$, der durch verschiedene Konformere mit ähnlichem Stoßquerschnitt oder durch auftretende Interkonversion erklärt werden kann. dC_6^{3-} bildet zwei klar unterscheidbare Strukturen mit $\Omega_1 = (285 \pm 6) \text{ \AA}^2$ und $\Omega_2 = (318 \pm 6) \text{ \AA}^2$ aus, wobei die Anwesenheit weiterer Konformere in geringeren Menge nicht ausgeschlossen werden kann, da das Ionensignal zwischen den einzelnen Peaks nicht verschwindet. Für dT_6^{3-} wird eine Struktur mit einem Querschnitt von $\Omega = (340 \pm 6) \text{ \AA}^2$ beobachtet.

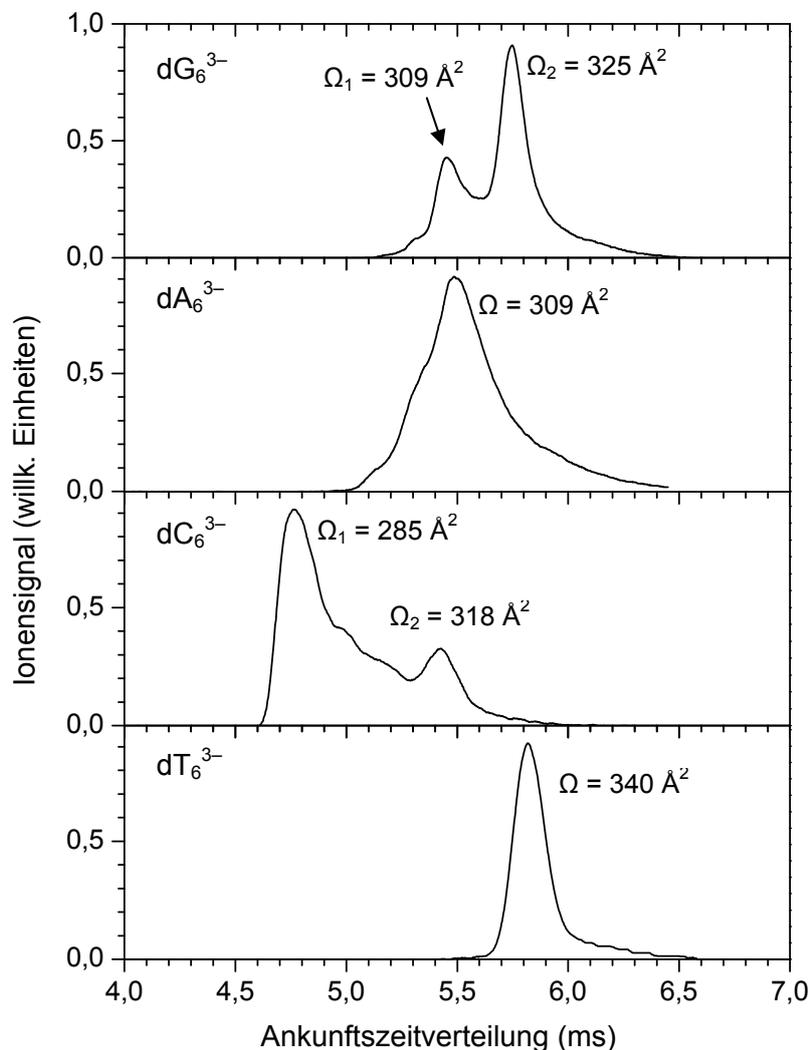


Abbildung 42: Ionenmobilitätsmessungen an Hexanukleotiden dB_6^{3-} mit $B = G, A, C$ und T [147].

Erklärung experimenteller Befunde anhand theoretischer Ergebnisse für dG_6^{3-}

Die Bestimmung der Struktur der durch Ionenmobilitätsmessungen gefundenen Konformere [147] erfolgte durch Vergleich mit MD (Moleküldynamik)-Simulationen, berechnet mit dem AMBER-Paket. In einer Startstruktur wurden die Überschussladungen an verschiedenen Stellen im Hexanukleotid lokalisiert. Mögliche Positionen sind der negativ geladene Sauerstoff in den Phosphatgruppen, die Hydroxylgruppe am 5'-Kohlenstoffatom des ersten Zuckers sowie am 3'-Kohlenstoffatom des sechsten Zuckers aber auch am 1'-Stickstoffatom des Guanin selbst. Jedes dieser Anionen wurde 50 ps lang bei einer Temperatur von 500 K simuliert und anschließend 10 ps auf 300 K gekühlt.

Anschließend wurde eine Geometrieoptimierung nach der *conjugated-gradient*-Methode durchgeführt. Dieser Vorgang wurde mehrere Male wiederholt. Der Stoßquerschnitt der so erhaltenen Struktur wurde daraufhin mithilfe des größenabhängigen PA (*projection approximation*)-Modell ermittelt. In Abbildung 43 sind die ermittelten Stoßquerschnitte der berechneten Konformere von dG_6^{3-} in Abhängigkeit ihrer relativen Energien aufgetragen. Für die übrigen Hexanukleotide wurden die Rechnungen analog dazu durchgeführt.

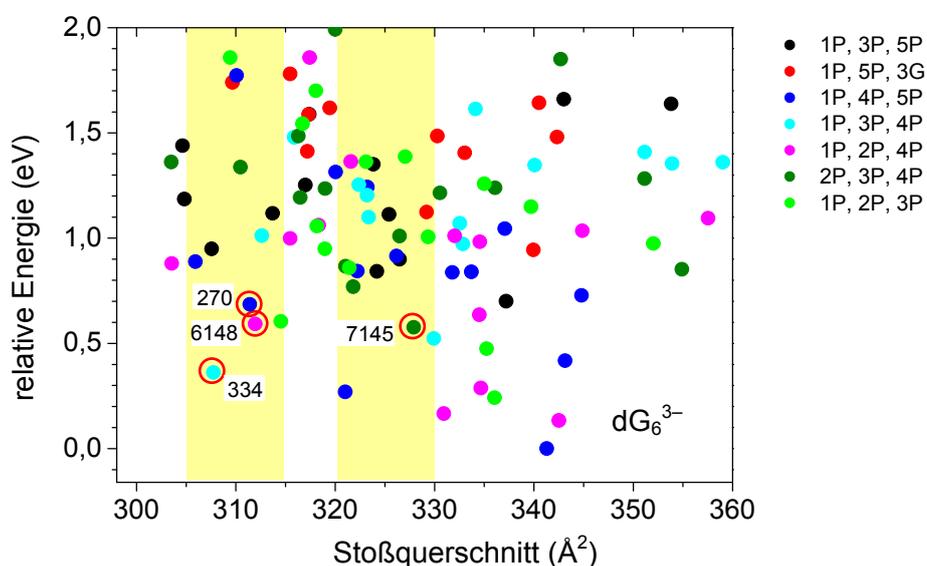


Abbildung 43: Berechnete Stoßquerschnitte verschiedener geometrieoptimierter dG_6^{3-} Konformere [147]. Hexanukleotide mit verschiedenen positionierten Überschussladungen sind in unterschiedlichen Farben dargestellt. Unter Beachtung der natürlichen Direktionalität des Oligonukleotidstrangs ($5' \rightarrow 3'$) sind in der Legende die deprotonierten Gruppen im Molekül dargestellt. Dabei stellen die Zahlen jeweils die Nummer der jeweiligen Phosphatgruppe (P) oder Guanins (G) dar. Die gelben Balken entsprechen den gemessenen Stoßquerschnitten einschließlich der experimentellen Fehler.

Durch Vergleich der Ionenmobilitätsexperimente und der berechneten Geometrien können die meisten Konformere aufgrund abweichender Stoßquerschnitte innerhalb des Fehlerbereichs oder zu hoher relativer Energien ausgeschlossen werden. Von den übrigen wurden einige beispielhaft ausgewählt (in Abbildung 43 rot eingekreist) und einer abschließenden Geometrieoptimierung durch die semiempirische Methode PM6 (*parametric method*) [148] unterzogen sowie die Querschnitte der so erhaltenen Strukturen neu berechnet.

Eine mögliche Übereinstimmung mit dem ersten Stoßquerschnitt $\Omega_1 = (309 \pm 6) \text{ \AA}^2$ erfolgt für die Konformere mit den Nummern 270, 334 und 6148. Das Konformer 7145 kann für das Signal bei einem Stoßquerschnitt von $\Omega_2 = (325 \pm 6) \text{ \AA}^2$ verantwortlich sein.

Unter der Annahme, dass im Photoelektronenexperiment die gleichen Konformere der entsprechenden Hexanukleotide untersucht wurden, sind ausgehend von den berechneten Geometrien, DFT-Rechnungen unter Verwendung der RI-Methode zur Bestimmung der Molekülorbitale der Biomoleküle durchgeführt worden. Dazu wurde das Funktional BP86 in Kombination mit dem Basissatz def2-SV(P) verwendet. Anschließend wurden die Photoelektronenspektren durch Superposition von Gaußkurven (FWHM = 0,05 eV) bei den berechneten Kohn-Sham-Energien graphisch dargestellt. Zum besseren Vergleich wurden die berechneten Energien entlang der Bindungsenergieachse so verschoben, dass die experimentell ermittelte VDE mit der aus der Rechnung erhaltenen VDE_{calc} übereinstimmt. In Abbildung 44 sind die berechneten und experimentell ermittelten Photoelektronenspektren im Vergleich dargestellt. Die berechneten Orbitalenergien sind im Anhang tabellarisch aufgelistet.

Von den hier berechneten Konformeren weist nur das berechnete Photoelektronenspektrum von 7145 Übereinstimmungen mit dem Experiment auf. Die experimentell beobachteten Übergänge im Bereiche kleiner Elektronenbindungsenergien ($EBE < 2,8 \text{ eV}$) und für Elektronenbindungsenergien größer $EBE = 3,3 \text{ eV}$ werden theoretisch vorhergesagt. Die eindeutige Zuordnung der Konformere zu dem gemessenen Spektrum ist jedoch nicht möglich. Da laut Ionenmobilität mindestens zwei verschiedene Konformere des dG_6^{3-} beim Experiment vorhanden sind, müssen auch die berechneten Photoelektronenspektren mindestens zweier Konformere überlagert werden. Zusätzlich ist auch das Vorhandensein bisher unberücksichtigter Konformere nicht ausgeschlossen. Um genauere Aussagen treffen zu können, müssen photoelektronenspektroskopische Messungen direkt im Anschluss an die

Konformerenseparation erfolgen. Die entsprechende Kopplung eines Photoelektronenspektrometers an eine Ionenmobilitätsapparatur ist bereits in der Erprobungsphase [149].

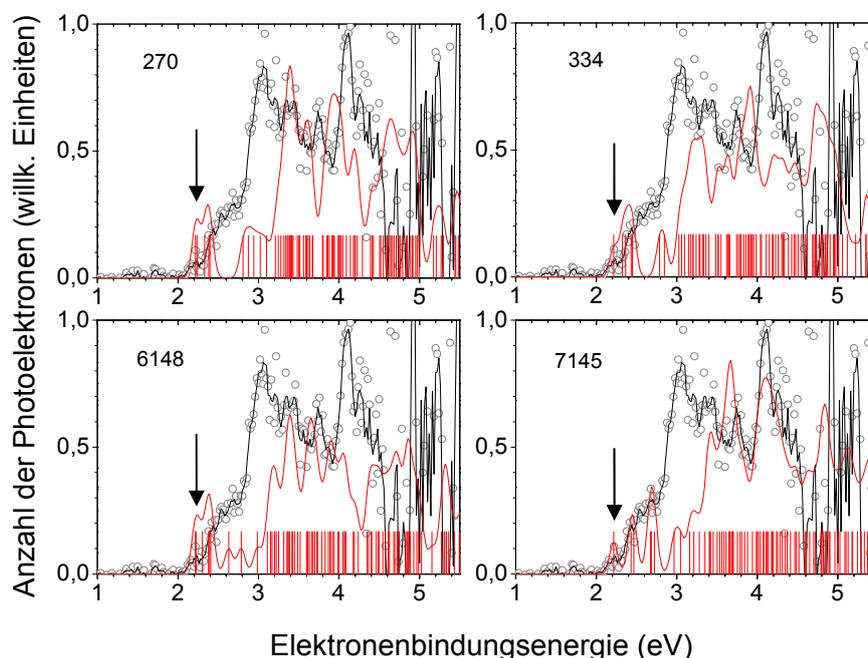


Abbildung 44: Experimentell bestimmte Photoelektronenspektren (schwarz) von dG_6^{3-} bei $h\nu = 213$ nm im Vergleich mit den für verschiedene Konformere (siehe Abbildung 43) berechneten PES (rot). Die roten vertikalen Linien entsprechen den Kohn-Sham-Energien, die rote Kurve der Superposition der angepassten Gaußkurven (FWHM = 0,05 eV). Der schwarze Pfeil markiert die gemessene VDE.

Anhand der in Abbildung 45 dargestellten HOMOs der verschiedenen Konformere des dG_6^{3-} soll auf die Lokalisierung der am schwächsten gebundenen Elektronen eingegangen werden.

Mithilfe der oben beschriebenen RI-DFT-Rechnungen wurden die Molekülorbitale der unterschiedlichen Strukturen des Biomoleküls berechnet. Wie bereits von Wang *et al.* für kleine Nukleotide beobachtet [143], befinden sich für die Konformere 270, 334 und 7145 die HOMOs ausschließlich am Guanin. Nur für 6148 ist eine Lokalisierung des HOMOs auf der ersten Desoxyribose-Einheit gegeben.

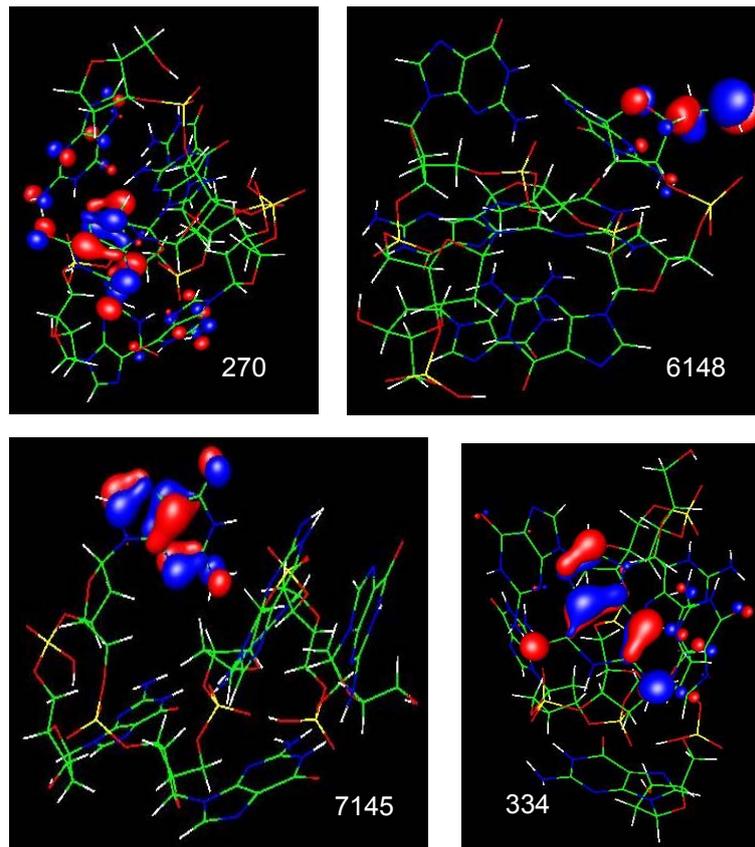


Abbildung 45: Visualisierung der HOMOs in verschiedenen Konformeren von dG_6^{3-} .

Erklärung experimenteller Befunde anhand theoretischer Ergebnisse für dC_6^{3-}

In Abbildung 46 sind die durch MD-Simulationen ermittelten Stoßquerschnitte der berechneten Konformere von dC_6^{3-} in Abhängigkeit ihrer relativen Energien aufgetragen. Die Positionen der negativen Ladungen sind hier auf die erste, dritte und fünfte deprotonierte Phosphatgruppe festgelegt.

Sechs der berechneten Konformere weisen einen Stoßquerschnitt auf, der mit den experimentell ermittelten übereinstimmt und haben eine relative Energie $E < 0,3$ eV. In Abbildung 47 sind die berechneten Photoelektronenspektren im Vergleich zum Experiment bei einer Photonenenergie von $h\nu = 4,66$ eV dargestellt. Die berechneten Orbitalenergien sind im Anhang tabellarisch aufgelistet. Die Berechnungen der PES und anschließend der HOMOs sind unter gleichen Bedingungen wie für dG_6^{3-} und später auch dT_6^{3-} durchgeführt worden.

Eine eindeutige Zuordnung der verschiedenen Konformere zu dem experimentell ermittelten PES ist auch hier nicht möglich. Die Anwesenheit mehrerer Konformere des dC_6^{3-} in

unterschiedlicher Konzentration führt im Experiment zu einem Photoelektronenspektrum, das durch Überlagerung der PES unterschiedlicher Konformere entsteht.

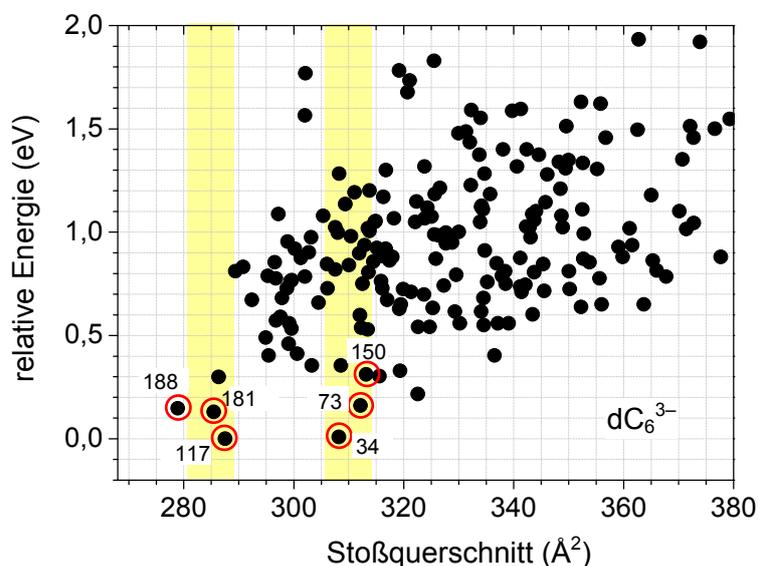


Abbildung 46: Berechnete Stoßquerschnitte der dC_6^{3-} Konformere optimierter Geometrie, deren Überschussladungen auf dem ersten, dritten und fünften Phosphat des Rückgrats lokalisiert sind. Die gelben Balken entsprechen den gemessenen Stoßquerschnitten einschließlich der experimentellen Fehler [147].

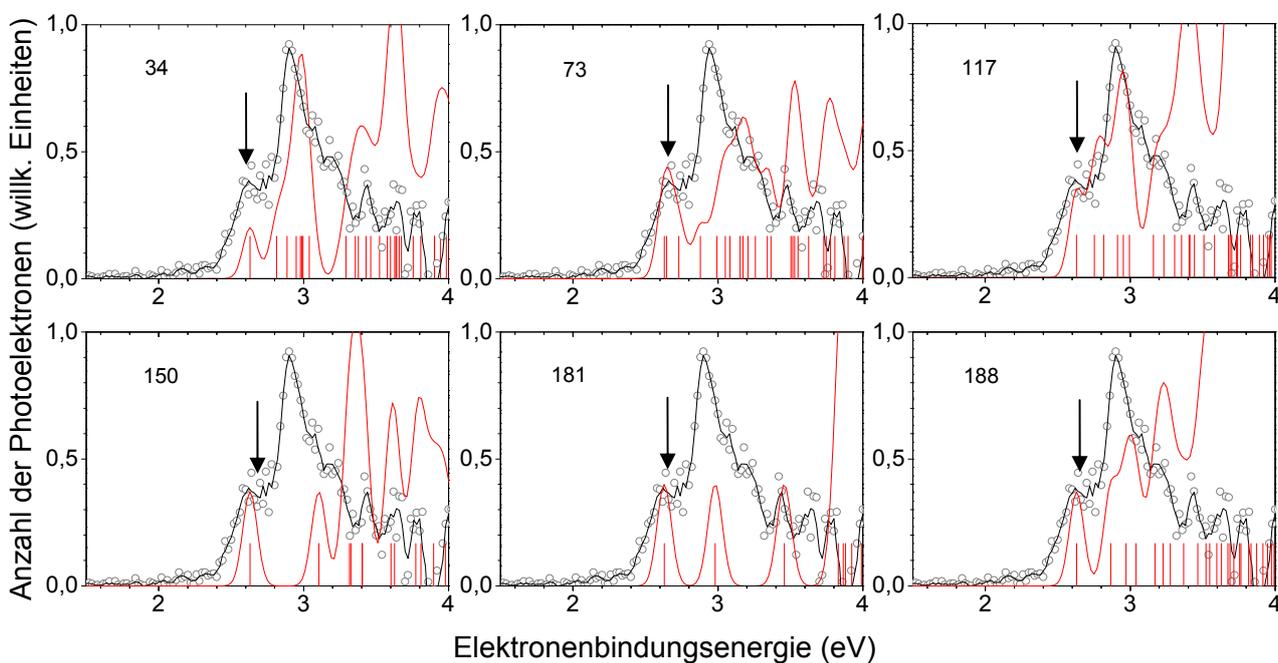


Abbildung 47: Experimentell bestimmte Photoelektronenspektren (schwarz) von dC_6^{3-} bei $h\nu = 266\text{nm}$ im Vergleich mit den für verschiedene Konformere (siehe Abbildung 46) berechneten PES (rot). Die roten vertikalen Linien entsprechen den Kohn-Sham-Energien, die rote Kurve der Superposition der angepassten Gaußkurven (FWHM = 0,05 eV). Der schwarze Pfeil markiert die gemessene VDE.

In Abbildung 48 sind für die ausgewählten Geometrien von dC_6^{3-} die berechneten HOMOs graphisch dargestellt. Bis auf eine Ausnahme konnten bei allen untersuchten Konformeren die am schwächsten gebundenen Elektronen an einer der fünf verbrückenden Phosphatgruppen lokalisiert werden. Im Konformer 73 ist das HOMO hingegen am letzten Cytosin lokalisiert.

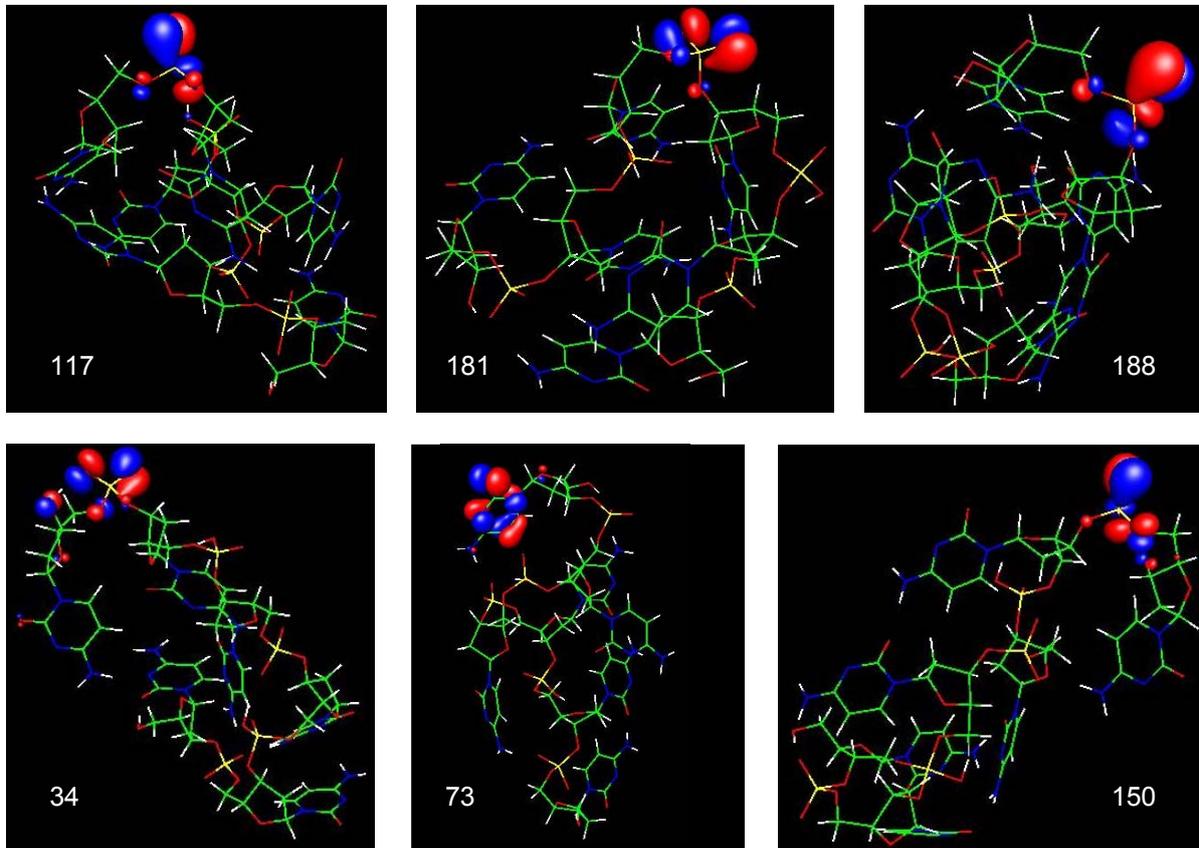


Abbildung 48: Visualisierung der HOMOs in verschiedenen Konformeren von dC_6^{3-} .

Erklärung experimenteller Befunde anhand theoretischer Ergebnisse für dT_6^{3-}

Die durch MD-Simulationen erzeugten Konformere sind in Abbildung 49 in Abhängigkeit ihrer relativen Energie und des Stoßquerschnittes aufgetragen.

Die Struktur von vier der berechneten Konformere 97, 68, 151 und 195 wurden aufgrund ihrer Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Wert für den Stoßquerschnitt und ihrer niedrigen relativen Energie verwendet, um anschließend die Photoelektronenspektren für diese Konformere zu berechnen, die in Abbildung 50 dargestellt sind. Die berechneten Orbitalenergien sind im Anhang tabellarisch aufgelistet. Obwohl in Ionenmobilitätsmessungen nur ein Konformer beobachtet werden konnte, ist die Zuordnung eines berechneten PES zum Experiment nicht möglich. Die Überlagerung von Konformeren gleichen

Stoßquerschnitts ist wahrscheinlich verantwortlich für das schmale Signal im IM-Experiment sowie dem beobachteten PES.

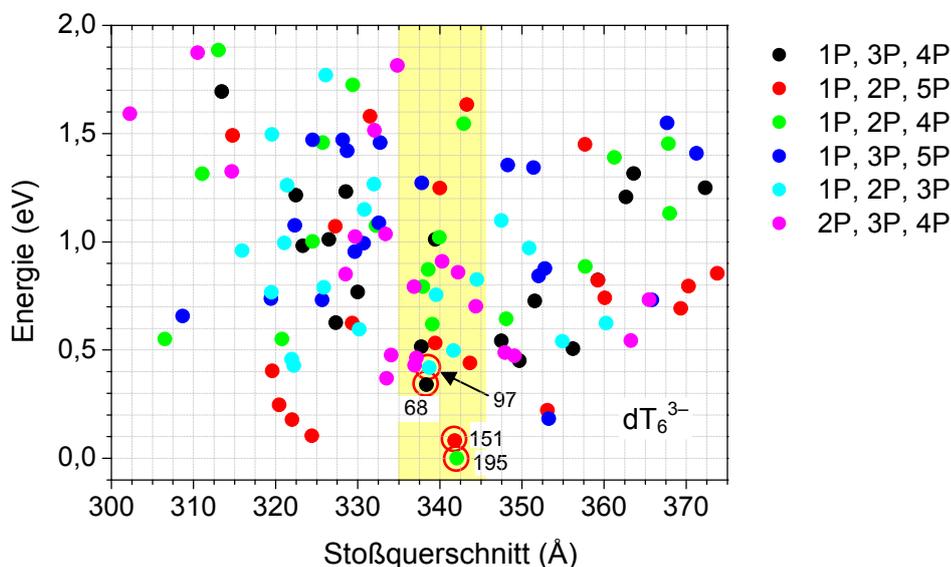


Abbildung 49: Berechneter Stoßquerschnitt verschiedener geometrieoptimierter dT_6^{3-} Konformere [147]. Hexanukleotide mit verschiedenen positionierten Überschussladungen sind in unterschiedlichen Farben dargestellt. Unter Beachtung der natürlichen Direktionalität ($5' \rightarrow 3'$) sind in der Legende die deprotonierten Gruppen im Molekül dargestellt. Dabei stellen die Zahlen jeweils die Nummer des jeweiligen Phosphats (P) dar. Die gelben Balken entsprechen den gemessenen Stoßquerschnitten einschließlich der experimentellen Fehler.

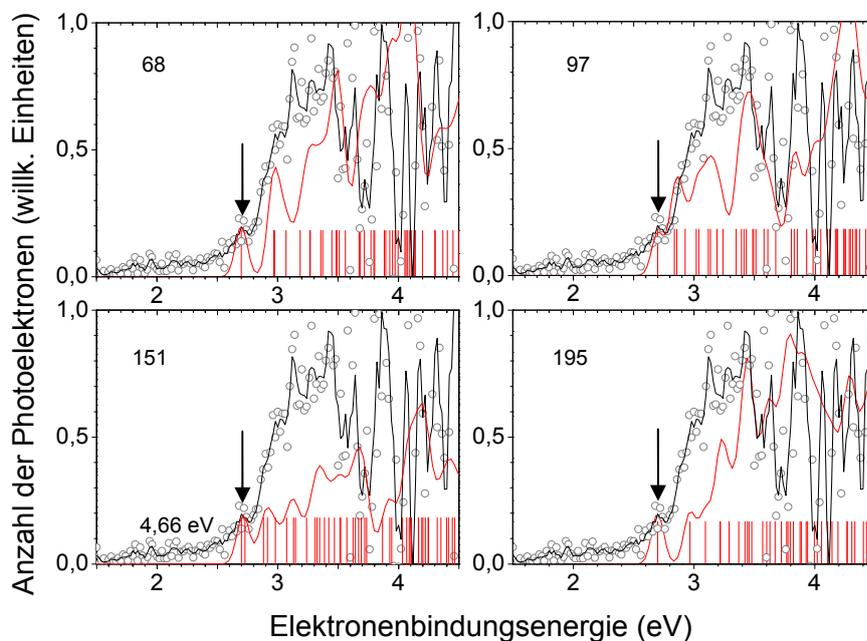


Abbildung 50: Experimentell bestimmte Photoelektronenspektren (schwarz) von dT_6^{3-} bei $h\nu = 266\text{nm}$ im Vergleich mit den für verschiedene Konformere (siehe Abbildung 49) berechneten PES (rot). Die roten vertikalen Linien entsprechen den Kohn-Sham-Energien, die rote Kurve der Superposition der angepassten Gaußkurven ($\text{FWHM} = 0,05\text{ eV}$). Der schwarze Pfeil markiert die gemessene VDE.

Die HOMOs sind, wie in Abbildung 48 gezeigt, nicht auf einen Baustein der Nukleotidsequenz beschränkt, sondern abhängig von dem beobachteten Konformer, entweder auf einem der Zuckereinheiten (bei Konformer 97 und 195) lokalisiert oder sogar über mehrere Bausteine verteilt. Das kann im Konformer 68 beobachtet werden, wo sich das HOMO über das Nukleosid erstreckt oder auch im Konformer 151, wo sich der Bereich für das am schwächsten gebundene Elektron über ein Thymin und eine räumlich nahe Phosphatgruppe erstreckt.

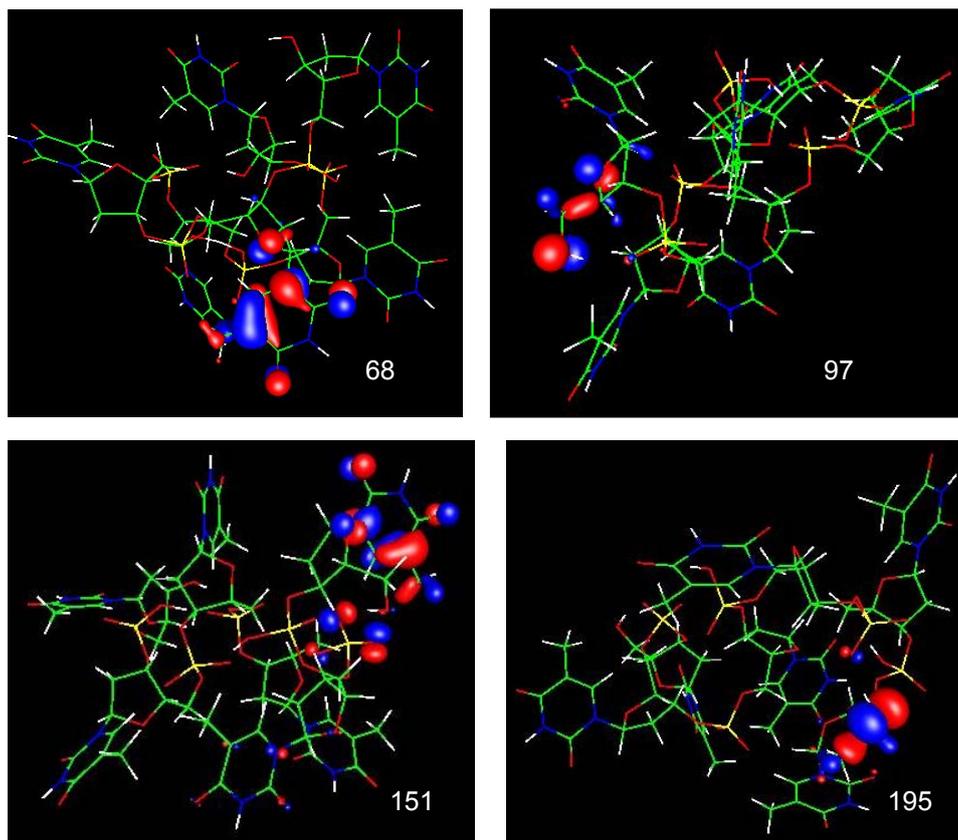


Abbildung 51: Visualisierung der HOMOs in verschiedenen Konformeren von dT_6^{3-}

Fazit

Die Existenz mehrerer, in der Gasphase nebeneinander vorliegender Konformere, die bei ausreichender Aktivierungsenergie ineinander umgewandelt werden können, erlaubt keine triviale Interpretation der beobachteten Photoelektronenspektren. Ohne vorherige Konformerentrennung und/oder Messungen bei tiefen Temperaturen können nur PES eines Konformerengemischs aufgenommen werden. Dennoch sind diese ersten Untersuchungen aufschlussreich, da sie sich von den in der Literatur beschriebenen Schlussfolgerungen unterscheiden [143-146].

Für dG_6^{3-} stammen, laut den quantenchemischen Rechnungen, die Elektronen im Detachmentprozess immer, wie bereits früher postuliert [141,144-146], aus dem Guanin. Im Gegensatz dazu war das HOMO bei dC_6^{3-} bei nur einem der sechs untersuchten Konformere am Cytosin lokalisiert, während für alle anderen Fälle das Rückgrat die geringste Elektronenbindungsenergie aufwies. Dennoch sind die experimentell bestimmten Photoelektronenspektren bei $h\nu = 4,66$ eV nahezu identisch. Es sollte an dieser Stelle beachtet werden, dass keine der bevorzugten Konformere von dG_6^{3-} eine Verteilung der drei Überschussladungen am ersten, dritten und fünften Phosphat besitzt, während für dC_6^{3-} nur diese eine Verteilung der Exzesselektronen im Oligonukleotid untersucht worden ist. Es ist daher möglich, dass die daraus errechneten Konformergeometrien nicht die energetisch günstigsten sind, und dass bei anderen energieärmeren Strukturen in überwiegender Mehrzahl die HOMOs an den Nucleobasen lokalisiert sind. Für dT_6^{3-} wurde hingegen keine bevorzugte Gruppe zur Lokalisierung der HOMOs im Einzelstrang beobachtet. Es könnte diese Vielfalt sein, die nur bei dT_6^{3-} beobachtet wird und zu einem veränderten Photoelektronenspektrum im Vergleich zu dG_6^{3-} , dA_6^{3-} und dC_6^{3-} führt.

7.1.2 Einfluss des Guanins in der Nucleotidsequenz

Photoelektronenspektren

Um die elektronische Struktur von gemischten Oligonucleotiden der Form $d(G_mT_{6-m})^{3-}$ mit $m = 0 - 6$ mit zunehmendem Gehalt an Guanin zu untersuchen, wurden für $d(T_6)^{3-}$, $d(GT_5)^{3-}$, $d(G_2T_4)^{3-}$, $d(G_3T_3)^{3-}$ und $d(G_6)^{3-}$ Photoelektronenspektren bei einer Photonenenergie von $h\nu = 4,66$ eV aufgenommen. Die Spektren sind in Abbildung 52 dargestellt.

In allen Spektren der gemischten Hexanucleotide $d(G_mT_{6-m})^{3-}$ mit $m = 0, 1, 2, 3$ und 6 ist ein breites Signal mit flach ansteigender niederenergetischer Flanke des ersten Peaks zu sehen. Eine mögliche Ursache kann das Auftreten von *hot bands* oder Schwingungsprogressionen sein ebenso wie die Existenz unterschiedlicher Konformere, die zur Form des Photoelektronenspektrums beitragen.

Die adiabatischen Elektronenaffinitäten AEA_3 , vertikalen Detachmentenergien VDE_3 und die maximale Höhe der repulsiven Coulombbarrieren RCB_{max} sind in Tabelle 18 für die verschiedenen Hexanucleotide aufgelistet und in Abbildung 53 graphisch dargestellt.

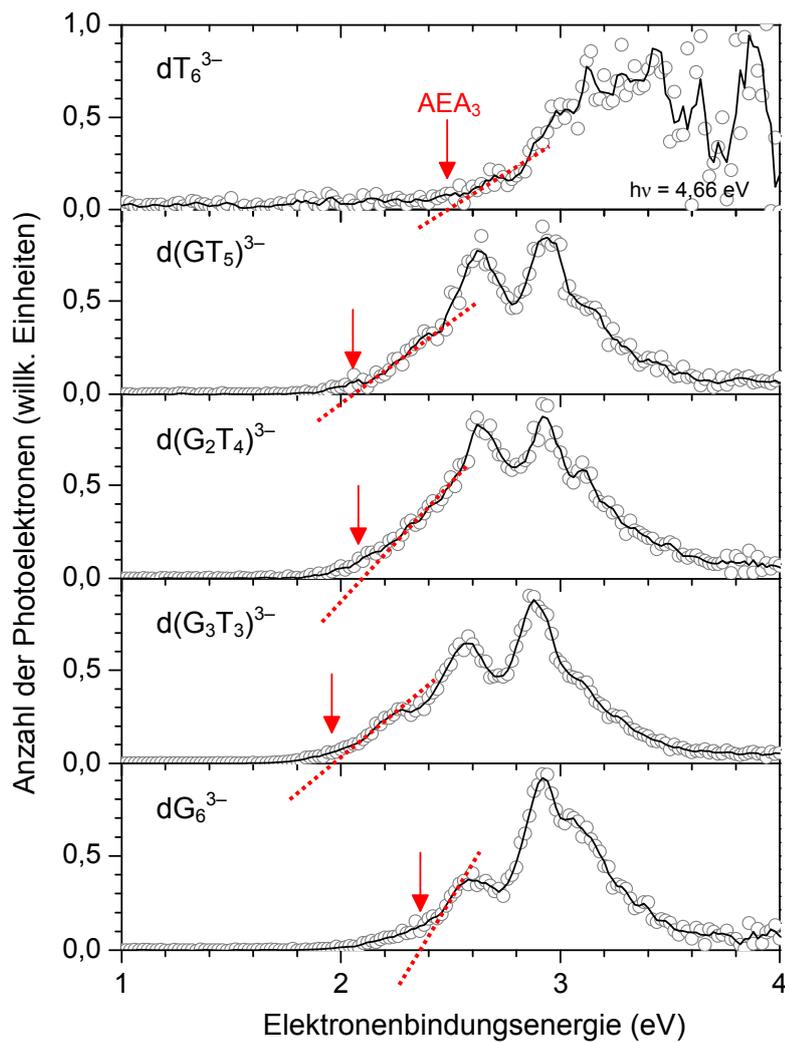


Abbildung 52: Photoelektronenspektren der Hexanukleotide $d(G_m T_{6-m})^{3-}$ mit $m = 0, 1, 2, 3$ und 6 bei einer Photonenenergie von $h\nu = 4,66$ eV. Der rote Pfeil markiert AEA_3 , die durch lineare Extrapolation (rot gepunktet) ermittelt wurde.

	AEA_3	VDE_3	RCB_{\max}
dT_6^{3-}	2,48(10)	2,71(10)	1,23(20)
$d(GT_5)^{3-}$	2,06(10)	2,39(10)	1,51(10)
$d(T_2G_4)^{3-}$	2,08(10)	2,64(10)	1,56(10)
$d(T_3G_3)^{3-}$	1,96(10)	2,28(10)	1,58(10)
dG_6^{3-}	2,35(10)	2,63(10)	1,55(10)

Tabelle 18: AEA_3 , VDE_3 und RCB_{\max} der dreifach negativ geladenen Hexanukleotide $d(G_m T_{6-m})^{3-}$ mit $m = 0, 1, 2, 3$ und 6 .

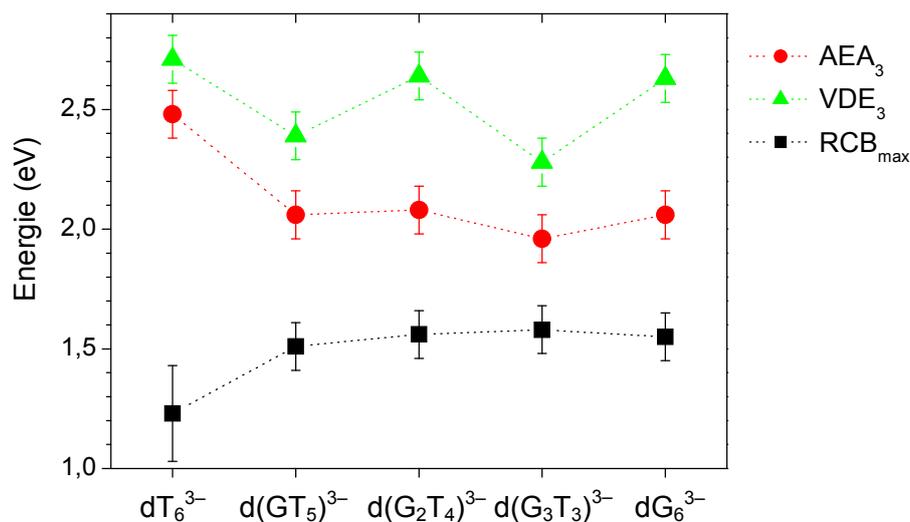


Abbildung 53: Graphische Darstellung der AEA_3 , VDE_3 und RCB_{max} der dreifach negativ geladenen Hexanukleotide $d(G_mT_{6-m})^{3-}$ mit $m = 0, 1, 2, 3$ und 6 .

Die dritte adiabatische Elektronenaffinität für dT_6^{3-} beträgt $AEA_3 = (2,48 \pm 0,1)$ eV. Für die gemischten Hexanukleotide sinkt der Wert auf etwa 2 eV und beträgt für dG_6^{3-} $AEA_3 = (2,35 \pm 0,1)$ eV. Die maximale Höhe der repulsiven Coulombbarriere beträgt für dT_6^{3-} nur etwa 1,23 eV und steigt bis auf $RCB_{max} = (1,58 \pm 0,1)$ eV für $d(G_3T_3)^{3-}$, um anschließend mit höherer Guaninkonzentration wieder zu sinken.

7.1.3 Einfluss des Ladungszustands

Für das gemischte Hexanukleotid $d(G_3T_3)^{n-}$ sind in Abbildung 54 die Photoelektronenspektren bei $h\nu = 4,66$ eV für drei verschiedene Ladungszustände $n = 3, 4$ und 5 aufgetragen.

Die n -ten adiabatischen Elektronenaffinitäten, n -ten vertikalen Detachmentenergien und die maximale Höhe der repulsiven Coulombbarrieren sind in Tabelle 19 für die drei verschiedenen Ladungszustände des negativ geladenen $d(G_3T_3)^{n-}$ aufgelistet und in Abbildung 55 graphisch dargestellt.

Es wird eine Abnahme der Bindungsenergien mit zunehmendem Ladungszustand des Hexanukleotids und ein gleichzeitiger Anstieg der repulsiven Coulombbarriere beobachtet. Mit steigender Anzahl der Überschussladungen sinkt der mittlere Abstand zwischen den Exzesselektronen, d. h. die Coulomb-Repulsion innerhalb des Anions steigt, bis schließlich für $d(G_3T_3)^{5-}$ eine negative fünfte adiabatische Elektronenaffinität beobachtet werden kann.

Metastabilität in Bezug auf Elektronenverlust bei mehrfach geladenen Oligonukleotiden wurde bereits für dA_5^{4-} von M. Weber [135] beobachtet.

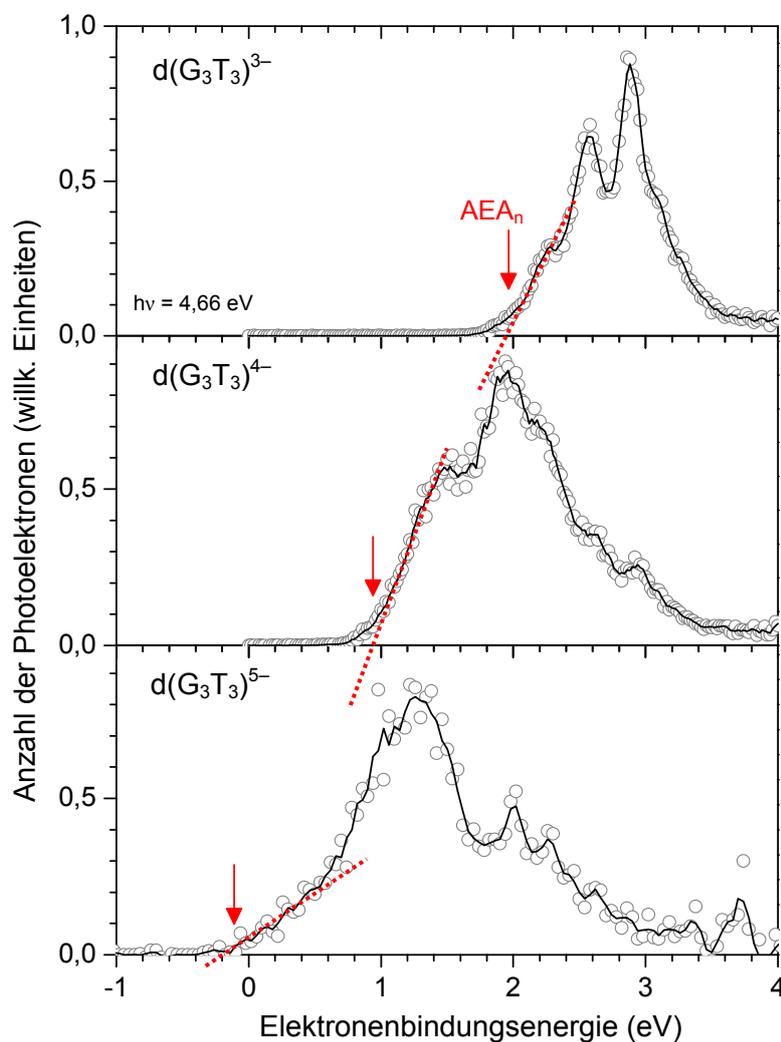


Abbildung 54: Photoelektronenspektren der Hexanukleotide $d(G_3T_3)^{n-}$ mit $n = 3, 4$ und 5 bei einer Photonenenergie von $h\nu = 4,66$ eV. Der rote Pfeil markiert die n -te AEA.

	AEA_n	VDE_n	RCB_{max}
$d(T_3G_3)^{3-}$	1,97(10)	2,28(10)	1,58(10)
$d(T_3G_3)^{4-}$	0,94(10)	1,50(10)	1,74(10)
$d(T_3G_3)^{5-}$	-0,1(10)	1,02(10)	2,04(10)

Tabelle 19: AEA_n , VDE_n und RCB_{max} der Hexanukleotide $d(G_3T_3)^{n-}$ mit $n = 3, 4$ und 5 . Der experimentelle Fehler ist in Einheiten der letzten Nachkommastelle in Klammern angegeben

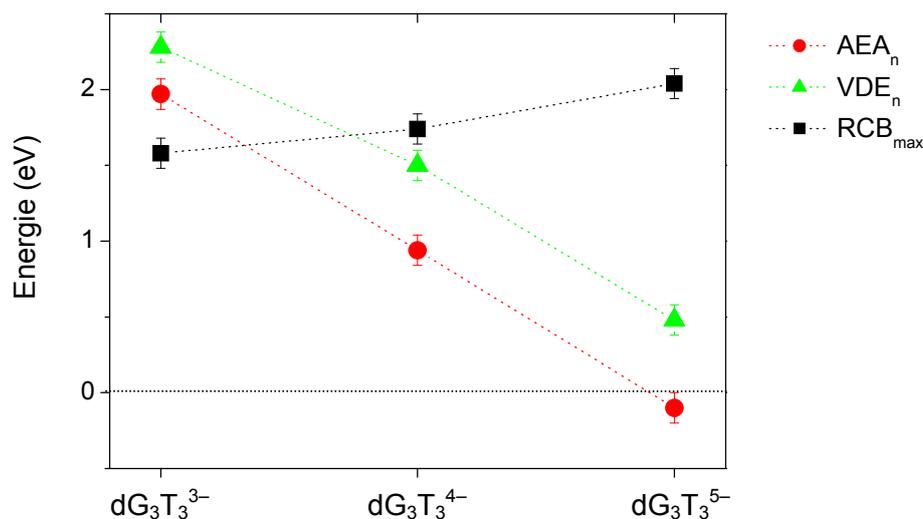


Abbildung 55: Graphische Darstellung der AEA_n , VDE_n und RCB_{max} der Hexanukleotide $d(G_3T_3)^{n-}$ mit $n = 3, 4$ und 5 . Die gepunktete Linie zwischen den einzelnen Datenpunkten soll die Veränderungen verdeutlichen.

7.1.4 Einfluss der Sequenzlänge

Mit zunehmender Länge der Oligonukleotidsequenz kann, in Abhängigkeit von der Anzahl der Phosphatgruppen, der Ladungszustand der negativ geladenen Multianionen bei der Elektrosprayionisierung über einen großen Bereich variiert werden. In Abbildung 56 sind die Photoelektronenspektren von Oligothymidinen verschiedener Länge mit vollständig deprotonierten Phosphatgruppen bei $h\nu = 4,66$ eV dargestellt. Die aus den Spektren bestimmten Bindungsenergien sowie die repulsiven Coulombbarrieren sind sowohl tabellarisch (Tabelle 20) als auch graphisch (Abbildung 57) dargestellt.

Mit steigender Kettenlänge und dem daran gekoppelten Zuwachs der Überschussladungen kann eine Abnahme der adiabatischen Elektronenaffinitäten beobachtet werden. Die durch Zunahme der Überschussladung erzeugten abstoßenden Coulomb-Wechselwirkungen im Oligonukleotid werden durch die zunehmende Sequenzlänge nicht kompensiert, sodass bereits bei dT_6^{5-} eine negative adiabatische Elektronenaffinität auftritt. Für längere Einzelstränge steigt der Betrag weiter und dT_8^{7-} ist in der Lage, in diesem metastabilen Zustand über 1 eV an Überschussenergie zu speichern.

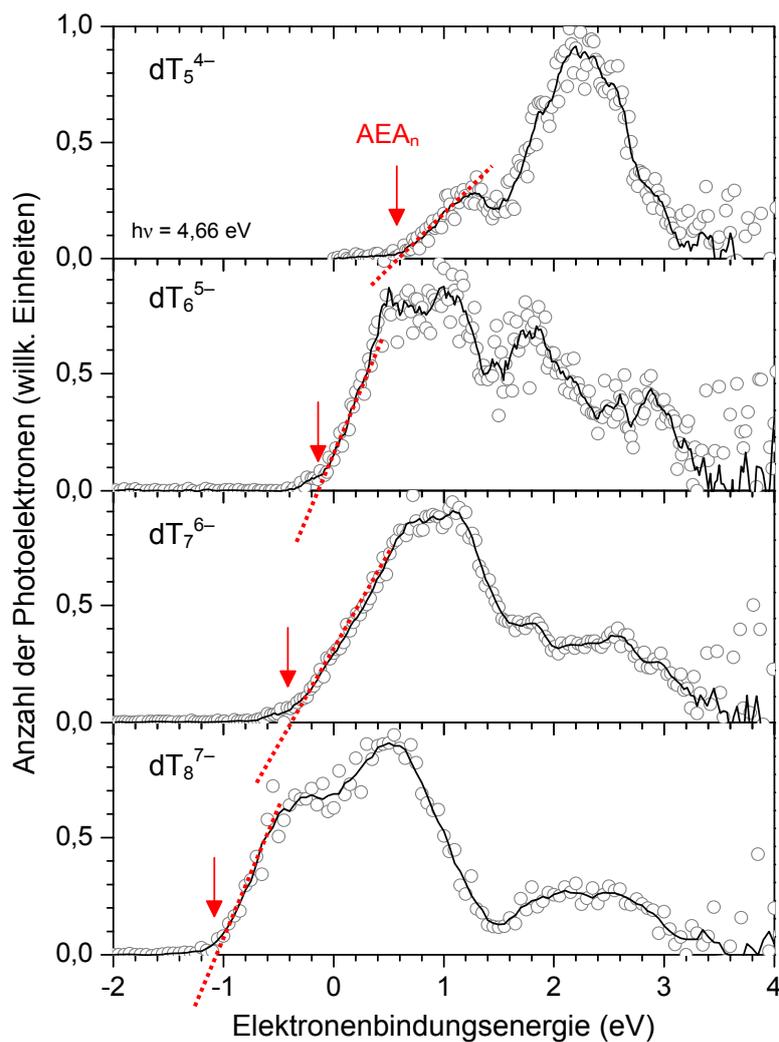


Abbildung 56: Photoelektronenspektren der Thyminoligonukleotide dT_m^{n-} mit $n = m-1$ und $m = 5 - 8$ bei einer Photonenenergie von $h\nu = 4,66$ eV. Der rote Pfeil markiert die n -te AEA.

	AEA_n	VDE_n	RCB_{max}
dT_5^{4-}	0,58(10)	1,27(7)	1,78(10)
dT_6^{5-}	-0,13(10)	0,53(7)	1,77(10)
dT_7^{6-}	-0,41(10)	0,73(7)	1,74(10)
dT_8^{7-}	-1,08(10)	-0,27(7)	2,12(10)

Tabelle 20: AEA_n , VDE_n und RCB_{max} der Thyminoligonukleotide dT_m^{n-} . Der experimentelle Fehler ist in Einheiten der letzten Nachkommastelle in Klammern angegeben

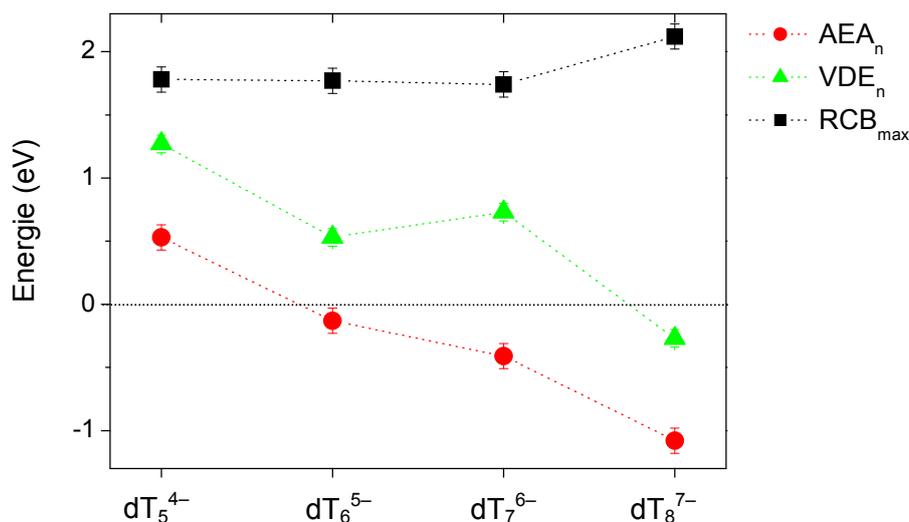


Abbildung 57: Graphische Darstellung der AEA_n , VDE_n und RCB_{max} der Thyminoligonucleotide dT_m^{n-} . Die gepunktete Linie zwischen den einzelnen Messpunkten soll die Veränderungen verdeutlichen.

7.1.5 Oligothymidine: Abhängigkeit von der Detachmentenergie

Die Untersuchung der Oligonucleotide mit Photoelektronenspektroskopie bei nur einer Photonenenergie ist ein guter erster Anhaltspunkt zum Vergleich der einzelnen Systeme, da Informationen wie das Verhalten von AEA_n , VDE_n und RCB_{max} in Abhängigkeit unterschiedlicher Faktoren untersucht werden können. Dennoch liefert diese Vorgehensweise ein nur unvollständiges Bild. Um eine präzisere Aussage über die elektronische Struktur eines Anions treffen zu können und Prozesse zu untersuchen, die in Abhängigkeit von der Photonenenergie auftreten oder nur durch Vergleich beobachtet werden können, wie die Höhe der RCB oder Elektronentunneln durch die RCB, ist es erforderlich, ein System bei unterschiedlichen Photonenenergien zu untersuchen. Am Beispiel von dT_5^{4-} soll zum Abschluss die Betrachtung verschiedener Photoelektronenspektren bei unterschiedlichen Photonenenergien erfolgen. In Abbildung 58 ist das Spektrum bei $h\nu = 3,49, 4,66$ und $5,84$ eV dargestellt.

Die vierte adiabatischen Elektronenaffinität von dT_5^{4-} kann aus den Spektren bei $h\nu = 3,49$ und $4,66$ eV zu $AEA_4 = (0,58 \pm 0,1)$ eV ermittelt werden. Dieses Ergebnis stimmt mit der Aussage in Kapitel 7.1.4 überein. Aus der Messung bei höherer Photonenenergie kann anhand der niederenergetischen langsam ansteigenden Flanke aufgrund von geringem Signal-zu-Rausch-Verhältnis keine Aussage über AEA_4 gemacht werden. Die Höhe der repulsiven

Coulombbarriere kann durch Bestimmung von $RCB_{\max} = 2,1 \text{ eV}$ und $RCB_{\min} = 1,6 \text{ eV}$ auf $RCB = (1,85 \pm 0,15) \text{ eV}$ eingegrenzt werden.

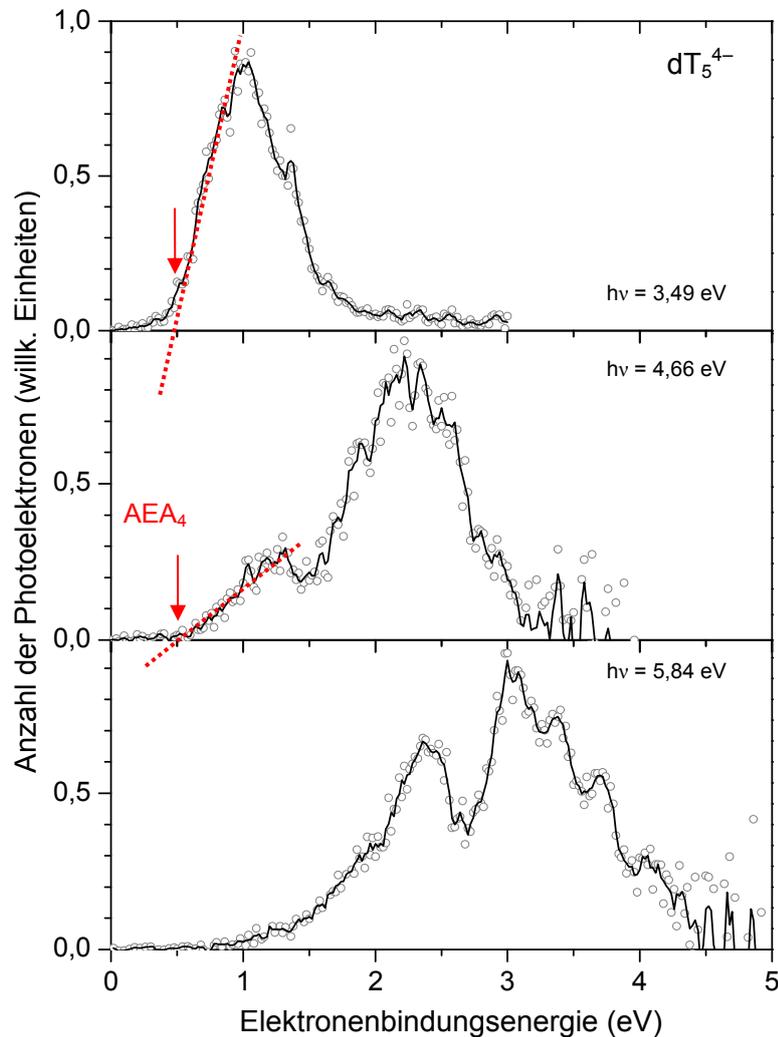


Abbildung 58: Photoelektronenspektren von dT_5^{4-} bei unterschiedlichen Photonenenergien. Der rote Pfeil markiert AEA_4 .

7.1.6 Selbstkomplementäre Duplex aus $d(CGCGGGCCCGCG)$

Durch Zugabe von Ammoniumacetat (50 – 150 mM) zu einer Lösung von $d(CGCGGGCCCGCG)$ (im weiteren Verlauf dR genannt) in Wasser/Methanol (1:1) und anschließendem Tempern kann eine Duplex erzeugt werden. Da in Abhängigkeit der Temperatur weiterhin ein Teil der Substanz als Einzelstrang in der Lösung vorliegt, können sowohl Duplex als auch Einzelstrang in unterschiedlichen Ladungszuständen durch Photoelektronenspektroskopie untersucht werden. Messungen an der Duplex mit einer geraden Anzahl negativer Ladungen waren nicht möglich, da dR^{n-} und $(dR)_2^{2n-}$ aufgrund des

gleichen Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses im Re-TOF-Massenspektrometer nicht separiert werden konnten, und folglich nur die Summe beider Photoelektronenspektren aufgenommen wurde.

Eine Möglichkeit die überlagerten Spektren zu trennen, ergibt sich durch Kontrollmessungen bei erhöhten Temperaturen. Die Schmelztemperatur T_m einer Duplex ist definiert als die Temperatur, bei der 50 % der Stränge denaturiert sind, d. h. als Einzelstrang vorliegen und 50% als Doppelstrang vorliegen. Diese Temperatur lässt für Oligonukleotide mit bis zu 14 Basen durch die empirische Formel

$$T_m = 4^\circ\text{C} \cdot (\text{GC - Gehalt}) + 2^\circ\text{C} \cdot (\text{AT - Gehalt}) \quad 7.1$$

[150] über den Gehalt an Guanin und Cytosin (GC-Gehalt) in einer Duplex abschätzen. Da das hier verwendete Oligonukleotid einen GC-Gehalt von 100% besitzt, muss die Lösung auf über 48°C erhitzt werden, um einen erhöhten Anteil an Einzelsträngen aufzuweisen.

Da diese Kontrollmessungen keinen Unterschied zu den ursprünglichen Photoelektronenspektren aufweisen, wird angenommen, dass die beobachteten Spektren bei den Massen „ dR^{2-} “ und „ dR^{3-} “ ausschließlich durch Einzelstränge erzeugt werden. In Abbildung 59 sind die beobachteten Spektren des zweifach und dreifach negativ geladenen dR sowie der Duplex $(dR)_2^{5-}$ bei $h\nu = 4,66 \text{ eV}$ dargestellt.

Die n-ten adiabatischen Elektronenaffinitäten sowie die maximale Höhe der repulsiven Coulombbarriere RCB_{max} sind in Tabelle 21 aufgelistet. Die Zunahme der Elektronenbindungsenergie mit steigendem Ladungszustand im Einzelstrang und die Abnahme der RCB_{max} deuten auf eine Strukturänderung hin. Dadurch ergeben sich im dR^{3-} größere Abstände zwischen den Überschussladungen als im zweifach geladenen Anion, und das System gewinnt an Stabilität. Die räumliche Verteilung von fünf Überschussladungen in der selbstkomplementären Duplex führt zu einer adiabatischen Elektronenaffinität von $AEA_5 = (1,14 \pm 0,1) \text{ eV}$ und einer maximalen Höhe der repulsiven Coulombbarriere von $RCB_{\text{max}} = (1,74 \pm 0,1) \text{ eV}$.

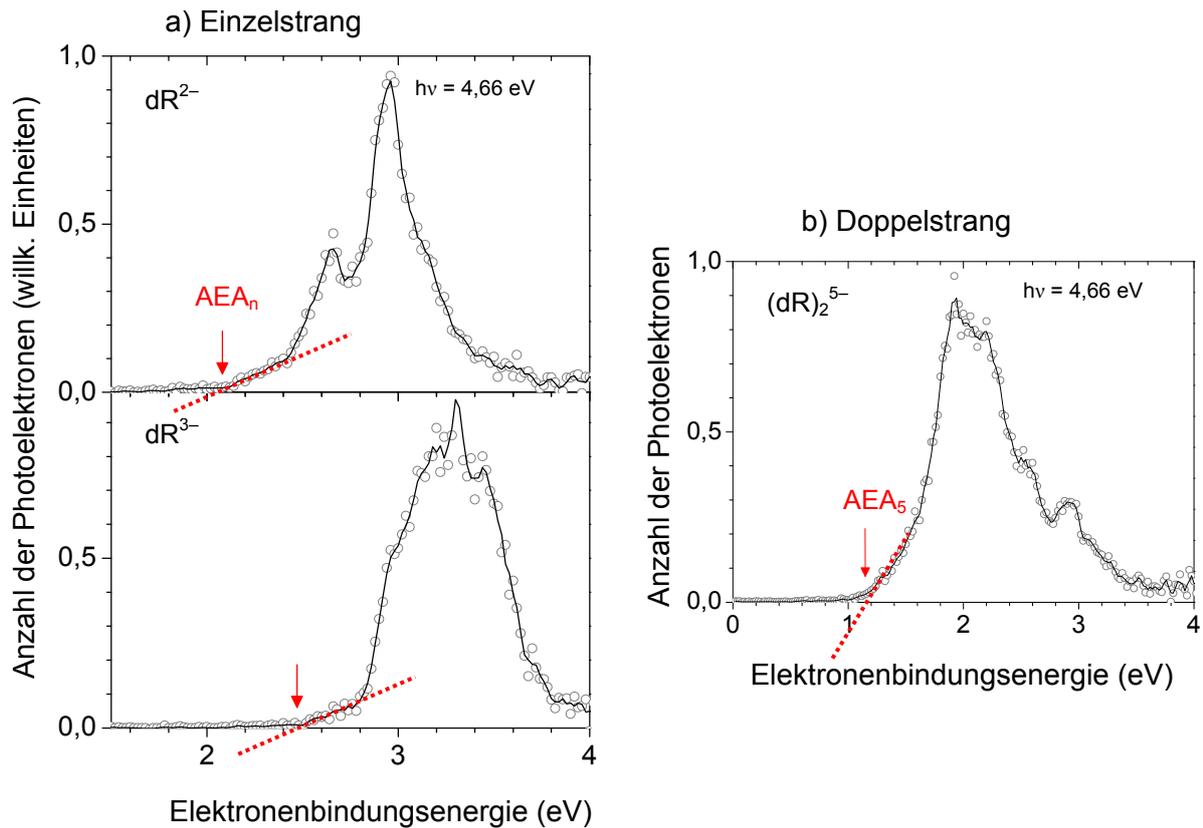


Abbildung 59: Photoelektronenspektren bei einer Photonenenergie von $h\nu = 4,66 \text{ eV}$ von a) dR^{n-} mit $n = 2$ und 3 und b) der selbstkomplementären Duplex $(dR)_2^{5-}$. Der rote Pfeil markiert die n -te AEA.

	$AEA_n \text{ (eV)}$	$RCB_{\max} \text{ (eV)}$
dR^{2-}	2,09(10)	1,5(1)
dR^{3-}	2,46(10)	1,2(1)
$(dR)_2^{5-}$	1,14(10)	1,7(1)

Tabelle 21: Übersicht der n -ten AEA und der RCB_{\max} für den zweifach und dreifach negativ geladenen dR Einzelstrang sowie die Duplex $(dR)_2^{5-}$.

7.2 [Gramicidin] m^- , $m = 2,3$

Nach der Entdeckung des Gramicidins, einem linearen Polypeptid bestehend aus 15 Aminosäuren, 1939 von René Dubos [151], wurde es in den darauf folgenden Jahren zum ersten klinisch getesteten und später kommerziell vertriebenen Antibiotikum.

Es wird aus dem Bakterium *Bacillus brevis* gewonnen und fungiert aufgrund seiner ionophoren Eigenschaften als Bakterizid. Gramicidin wird in die Lipidmonoschicht der

Zellmembran in Form einer β -Helix eingebaut [152,153] und bildet einen Halbkanal aus, der durch Assoziation eines zweiten Gramacidinmoleküls eine Pore zwischen dem Zytoplasma und dem Zelläußeren erzeugt. Der gebildete Ionenkanal kann spontan geöffnet oder geschlossen werden und ermöglicht einen der Konzentrationsdifferenz entsprechend gradientengetriebenen Transport von einwertigen Kationen, insbesondere Kalium durch die Zellwand [154,155].

Für die hier durchgeführten photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen wurde Gramacidin A (HCO-(L)-Val-Gly-(L)-Ala-(D)-Leu-(L)-Ala-(D)-Val-(L)-Val-(D)-Val-(L)-Trp-(D)-Leu-(L)-Trp-(D)-Leu-(L)-Trp-(D)-Leu-(L)-Trp-NHCH₂CH₂OH) mit einem Molekulargewicht von 1880 Da verwendet. Die größtenteils alternierende Konfiguration (L und D) der Aminosäuren ist Voraussetzung für die Ausbildung einer β -Helix. In Abbildung 60 ist die räumliche Struktur des Gramacidin A schematisch dargestellt.

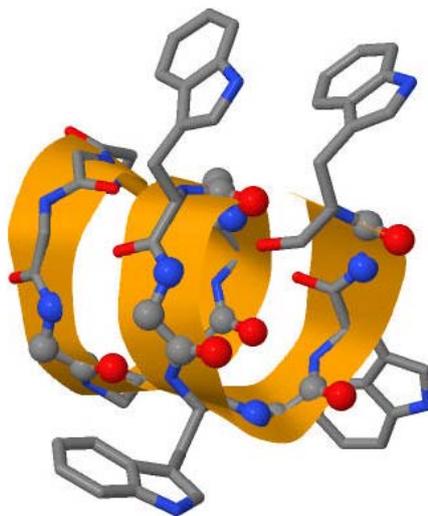


Abbildung 60: 3D Struktur der β -Helix (orange) von Gramacidin A mit den vier Tryptophanresten [156].

Die Anwesenheit von vier Tryptophanresten (Trp) im Gramacidin A lässt einen hohen UV Absorptionsquerschnitt erwarten, der auch zu einer verzögerten Elektronenemission führen kann. Einige Untersuchungen an reinem Trp⁻ und tryptophanhaltigen Peptiden anhand IR- und UV-Spektroskopie in der Gasphase wurden bereits durchgeführt [157,158].

Im Folgenden werden die Ergebnisse der photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen der mehrfach geladenen Gramacidinanionen im Einzelnen vorgestellt und anschließend anhand von Photodetachmentspektren und quantenchemischen Rechnungen diskutiert.

Photoelektronenspektren

Gramicidin A (Sigma-Aldrich) wurde aus einer $2,5 \cdot 10^{-4}$ M Lösung in einem Methanol/Wasser-Gemisch im Verhältnis 4:1 mit einer Flussgeschwindigkeit von etwa 0,15 ml/h gesprüht. Die Temperatur der beheizten Desolvationskapillare betrug ca. 100°C.

Zweifach negativ geladenes Gramicidin A

Die Photoelektronenspektren des zweifach deprotonierten Gramicidin A ($[M - 2H]^{2-}$) wurden bei unterschiedlichen Photonenenergien aufgenommen und sind in Abbildung 61a dargestellt.

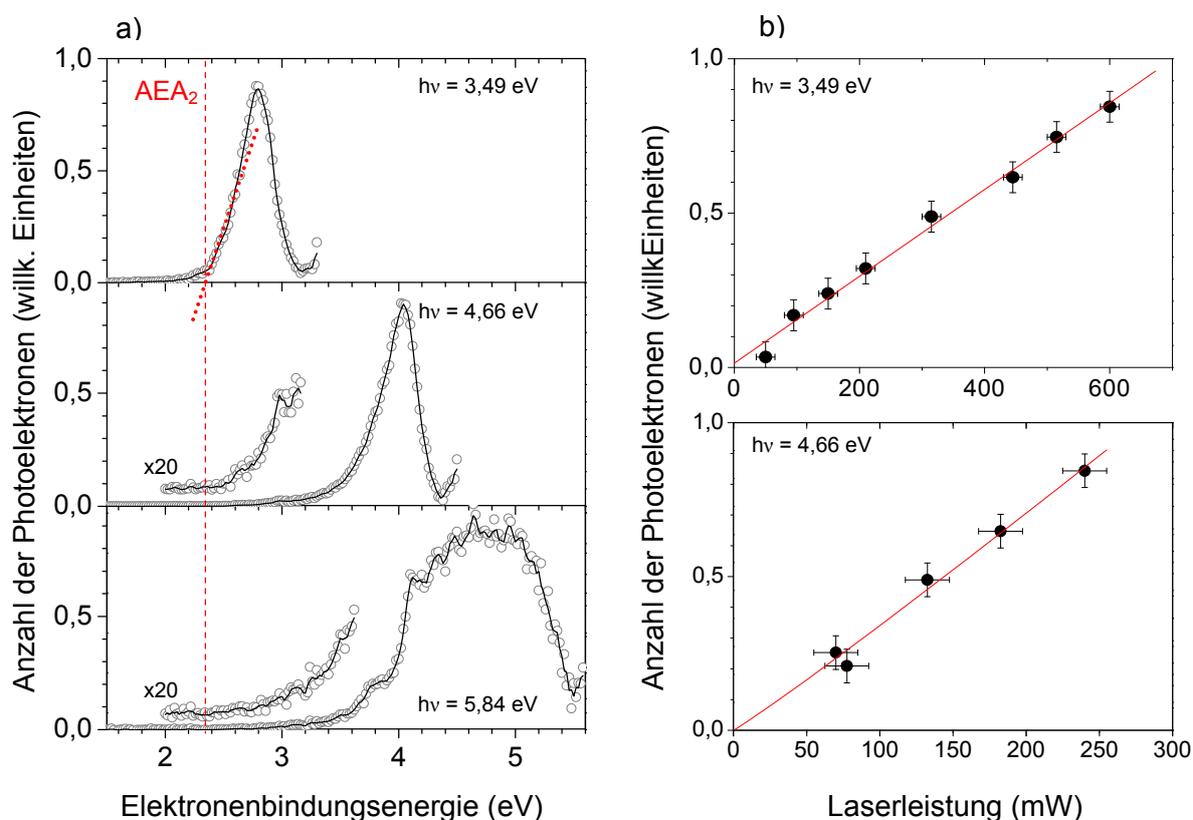


Abbildung 61: a) Photoelektronenspektren von $[Gramicidin]^{2-}$ bei unterschiedlichen Photonenenergien. b) Abhängigkeit der Photoelektronenanzahl von der Laserleistung bei $h\nu = 3,49$ eV und $h\nu = 4,66$ eV. Der Fehler der Photoelektronenanzahl wird auf etwa 10 % geschätzt und basiert auf Schwankungen des Ionensignals bzw. der Laserleistung um ca. ± 15 mW.

In den Messungen bei $h\nu = 3,49$ eV und $h\nu = 4,66$ eV ist jeweils ein breiter, asymmetrischer Peak bei $EBE = 2,82$ eV bzw. $EBE = 4,04$ eV zu erkennen. Im Spektrum bei $h\nu = 5,84$ eV sind mehrere Übergänge im Bindungsenergiebereich zwischen $EBE = 3,5$ eV und $EBE = 5,5$ eV überlagert und daher nicht aufgelöst. Die aus den Spektren ermittelte zweite adiabatische Elektronenaffinität beträgt $AEA_2 = (2,35 \pm 0,15)$ eV. Die zweite vertikale Detachmentenergie kann aus den Spektren nicht zuverlässig bestimmt werden, da die

Positionen der einzelnen Übergänge mit steigender Photonenenergie kontinuierlich zu höheren Bindungsenergien verschoben sind. Diese Beobachtung entspricht nicht dem erwarteten Ergebnis, dass der erste Übergang unabhängig von der Photonenenergie bei der gleichen Bindungsenergie auftreten sollte. Eine obere Grenze für die repulsive Coulombbarriere $RCB_{\max} = (0,5 \pm 0,15) \text{ eV}$ kann aus den Spektren abgeschätzt werden.

Um Multiphotonenprozesse zu identifizieren wurden Photoelektronenspektren in Abhängigkeit von der Laserleistung aufgenommen. Die Photoelektronen in dem relevanten Bindungsenergiebereich wurden gegen die direkt vor dem Detachmentgebiet gemessene Laserleistung aufgetragen. Können die Datenpunkte durch eine Potenzfunktion beschrieben werden, handelt es sich um einen Mehrphotonenprozess, während eine lineare Abhängigkeit durch einen Ein-Photonen-Prozess entsteht. Wie in Abbildung 61b gezeigt ist, wird ein linearer Zusammenhang beobachtet. Damit können Multiphotonenprozesse als Ursache für die beobachteten Signale in den Photoelektronenspektren bei $h\nu = 3,49 \text{ eV}$ und $4,66 \text{ eV}$ ausgeschlossen werden.

Stellt man die Photoelektronenspektren in der Domäne der kinetischen Energie dar, so beobachtet man einen von der Photonenenergie unabhängigen Anstieg der Intensität im Bereich von $EKE = 0,7 \text{ eV}$ (Abbildung 62). Diese Beobachtung und die exponentielle Abnahme des Signals bei höheren kinetischen Energien kann ein Hinweis auf verzögerte Emission [159,161] sein.

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen direkter Emission, die im Bereich von Femtosekunden beobachtet wird, und zeitverzögerter Emission, die auf einer deutlich längeren Zeitskala, etwa Pikosekunden, erfolgt und sich aus zwei Teilschritten zusammensetzt. Die direkte Emission stellt einen Übergang aus dem gebundenen Grundzustand des Dianions ins Kontinuum dar. Das Anion überträgt dabei seine Energie an das emittierte Elektron, welches nun die gesamte überschüssige Photonenenergie in Form von kinetischer Energie besitzt. Bei der zeitverzögerten Emission erfolgt im ersten Schritt eine resonante elektronische Anregung in einen gebundenen Zustand. Nachfolgend können Elektronentunnelprozesse durch die repulsive Coulombbarriere stattfinden [159,160], oder es erfolgt aufgrund von interner Konversion eine Thermalisierung, die anschließend zu Elektronenemission aus dem Grundzustand führt, auch thermische Emission genannt [161-163].

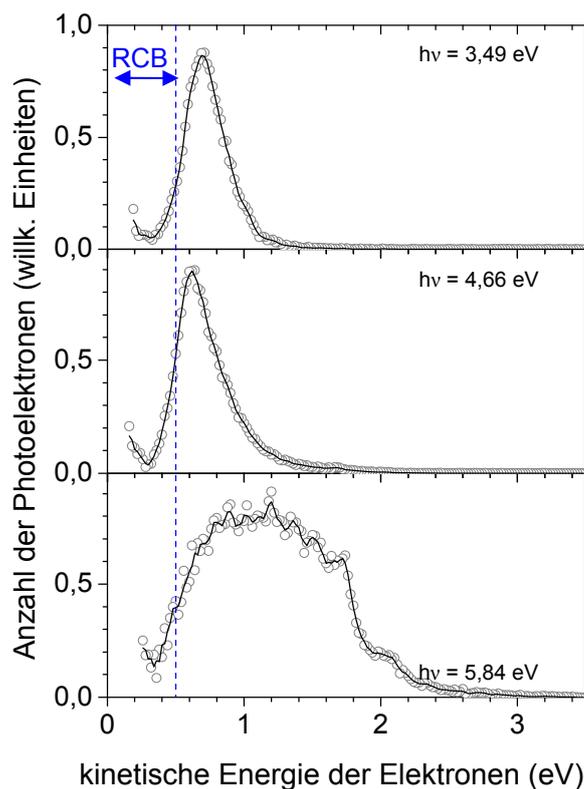


Abbildung 62: Photoelektronenspektren von [Gramicidin]²⁻ bei unterschiedlichen Photonenenergien. Im Gegensatz zu der üblichen Darstellung wird hier die Photoelektronenanzahl nicht als Funktion der Elektronenbindungsenergie, sondern als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen ($EKE = h\nu - EBE$) angegeben.

Im Spektrum bei $h\nu = 5,84$ eV kann das breite Signal aus mehreren überlagerten Übergängen nicht ohne weiteres mit verzögerter Emission erklärt werden. Bei Photonenenergien dieser Größenordnung können eine Vielzahl angeregter Zustände des Monoanions erreicht werden und die Wahrscheinlichkeit einer direkten Emission steigt. Man beobachtet im Photoelektronenspektrum folglich sowohl direkte also auch zeitverzögerte Emission als konkurrierende Prozesse. Dieses Verhalten konnte bei negativ geladenen Kohlenstoffclustern bereits beobachtet werden [164].

Dreifach negativ geladenes Gramicidin A

Die Photoelektronenspektren des dreifach geladene Gramicidin A ($[M-3H]^{3-}$) bei unterschiedlichen Photonenenergien sind in Abbildung 63 dargestellt. Wie in den vorangegangenen Untersuchungen des Dianions kann auch hier nur die adiabatische Elektronenaffinität $AEA_3 = (1,10 \pm 0,15)$ eV ermittelt werden, da sich mit steigender Photonenenergie die Signale zu höheren Bindungsenergien systematisch verschieben. Das Auftragen gegen die kinetische Energie der Elektronen führt zu übereinstimmenden

Peakpositionen unabhängig von den eingestrahelten Photonenenergien. Außerdem kann im Bereich hoher kinetischer Energien ein exponentieller Abfall des Photoelektronensignals beobachtet werden. Während bei $h\nu = 3,49$ eV und $h\nu = 4,66$ eV jeweils Übergänge bei $EKE = 1,57$ eV und bei $EKE = 1,95$ eV auftreten, wird bei $h\nu = 5,84$ eV eine Reihe von überlagerten Signalen im Bereich zwischen $EKE = 1$ eV und $EKE = 4,2$ eV beobachtet. In wie weit sich diese Beobachtung durch Multiphotonenprozesse oder durch verzögerte Emission beschreiben lässt, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden. Durch zeitaufgelöste Pump-Probe-Photoelektronenspektroskopie kann die Relaxationsdynamik des angeregten Zustands untersucht werden, wodurch Emissionsverzögerung beobachtet werden können.

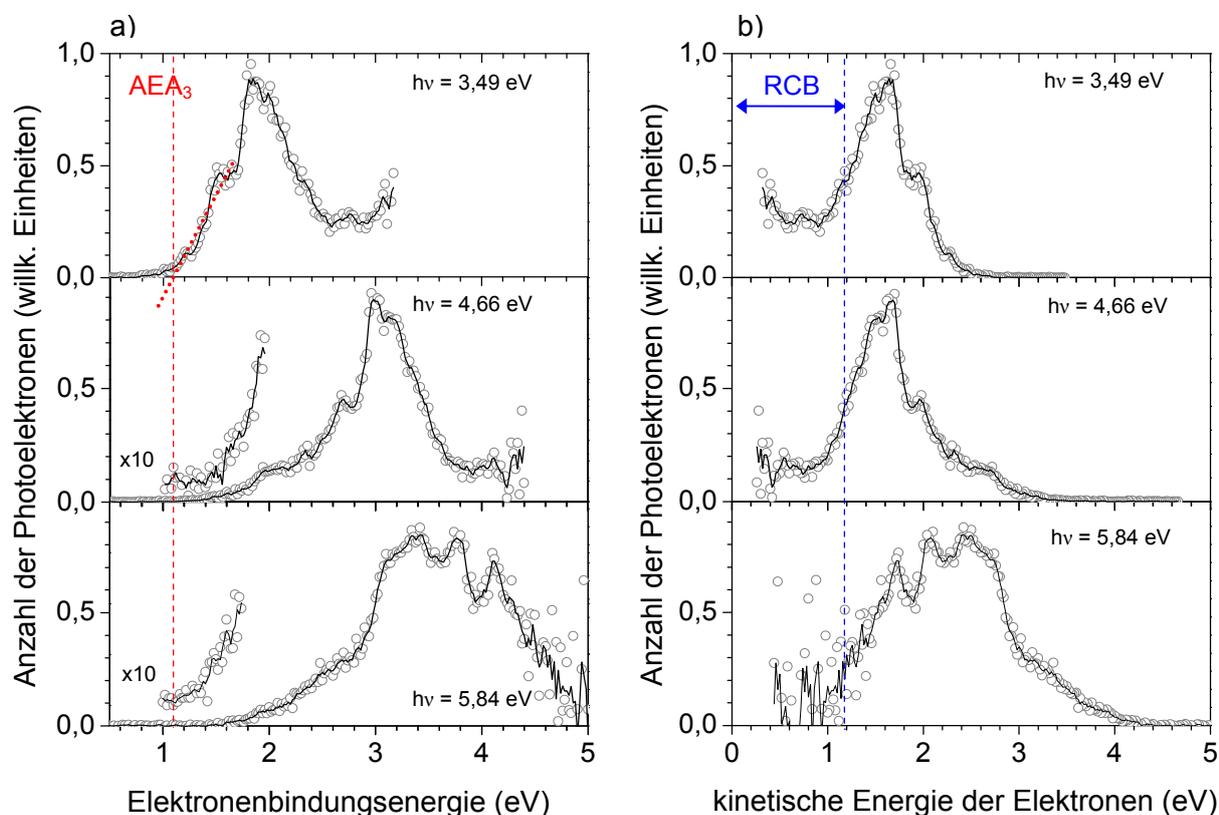


Abbildung 63: Photoelektronenspektren von $[\text{Gramicidin}]^{3-}$ bei unterschiedlichen Photonenenergien aufgetragen gegen a) die Elektronenbindungsenergie und b) die kinetische Energie der Elektronen.

Photodetachment

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dugourd aus Lyon wurden zusätzlich wellenlängenabhängige Photodetachmentmessungen des zweifach negativ geladenen Gramicidin A in der Gasphase durchgeführt. Der Detachmentquerschnitt I wurde nach

$$I = \ln \left(\frac{I_{Mutter} + I_{Fragm}}{I_{Mutter}} \right) \frac{P}{\lambda} \quad 7.2$$

berechnet, wobei I_{Mutter} die Ionensignalintensität des Mutterions darstellt, I_{Fragm} für die Ionensignalintensität eines Fragments bzw. Zerfallsprodukts steht, die Laserleistung entspricht P und die Wellenlänge wird durch λ berücksichtigt. Das im Wellenlängenbereich zwischen 210 und 330 nm aufgenommene Spektrum zeigt nicht nur eine Übereinstimmung mit der hier gemessenen Gesamtanzahl der Photoelektronen bei gegebenen Photonenenergien³, sondern auch mit dem in Lösung aufgenommenen Absorptionsspektrum von Gramicidin A.

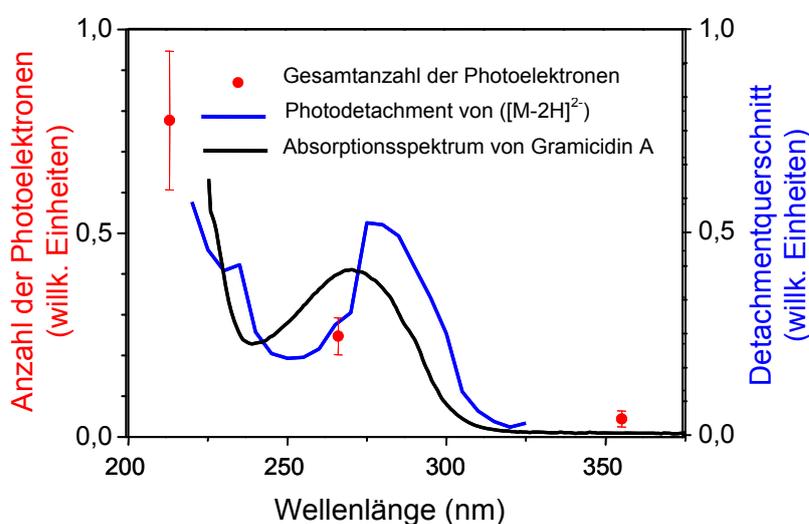


Abbildung 64: Photodetachmentspektrum von $([M-2H]^{2-})$ (blau) im Vergleich zu integrierten Photoelektronenspektren bei 5,84 eV (213 nm), 4,66 eV (266 nm) und 3,49 eV (355 nm) (rote Punkte). In schwarz ist das Absorptionsspektrum von Gramicidin A in Lösung dargestellt [165].

Das Absorptionsspektrum (schwarz) in Lösung spiegelt die resonante Photonenanregung des Chromophors Tryptophan wider [166]. Die gute Übereinstimmung der verschiedenen Messungen legt die Vermutung nahe, dass Photodetachment bei $\lambda = 280$ nm aufgrund des $\pi\pi^*$ -Übergangs der aromatischen Reste im Polypeptid auftritt. Die beobachtete Rotverschiebung dieser Peaks im Vergleich zu dem im Absorptionsspektrum in Lösung beobachteten Signal bei $\lambda = 260$ nm lässt sich durch die fehlende Solvathülle erklären.

³ Die gemessene Gesamtanzahl der Photoelektronen entspricht den integrierten Photoelektronenspektren normiert auf den Photonenfluss.

Diskussion

Verteilung der Überschussladungen im Peptid-Polyanion

Gramicidin A besitzt eine schwach acide Hydroxylgruppe am C-Terminus ($pK_a \sim 16$). Frühere Untersuchungen zeigen, dass die Deprotonierung bevorzugt an dieser Stelle stattfindet [166]. Weitere mögliche Positionen für Überschusselektronen sind die Stickstoffatome der Tryptophanseitenketten ($pK_a \sim 22$ in DMSO) oder die Amideinheiten des Peptidrückgrats ($pK_a \sim 23$ in DMSO). Da diese beiden pK_a -Werte sehr nahe beieinander liegen, sind zusätzliche Untersuchungen notwendig, um die Position der Überschuss-elektronen zu identifizieren.

Diese Frage kann durch zeitabhängige TD-DFT-Rechnungen [167] der Absorptionsspektren des Tryptophans mit protoniertem sowie deprotoniertem Indolring beantwortet werden.

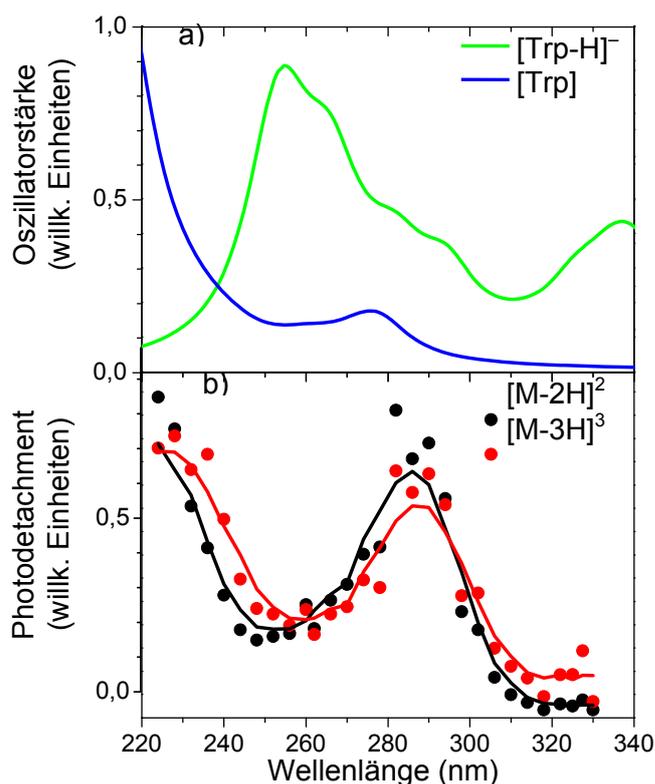


Abbildung 65: a) Berechnete Absorptionsspektren (TDDFT) von neutralem Tryptophan (blau) und deprotoniertem Tryptophan (grün). b) Photodetachmentspektren von $[M-2H]^{2-}$ (schwarz) und $[M-3H]^{3-}$ (rot).

Dazu wurde das B3LYP-Funktional und der aug-cc-pVDZ Basissatz [168,169,170,171] verwendet. In Abbildung 65 ist zu sehen, dass sowohl in dem berechneten Absorptionsspektrum für das neutrale Tryptophan als auch in den Photodetachmentspektren von $[M-2H]^{2-}$

und [M-3H]³⁻ eine Bande bei $\lambda = 280$ nm auftritt. Wie bereits aus den Absorptionsspektren von Gramicidin A in Lösung bekannt ist (Abbildung 64), kann diese Bande dem $\pi\pi^*$ -Übergang im Indol zugeordnet werden. Tryptophan liegt damit nicht protoniert im Gramicidin A Trianion in der Gasphase vor. Die zweite und dritte Überschussladung ist somit am Rückgrat des Peptids lokalisiert.

VDE₂ von Gramicidin A

Um die aus den Spektren ermittelte zweite adiabatische Elektronenaffinität zu diskutieren und die vertikale Detachmentenergie (VDE₂) zu bestimmen, wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Allouche aus Lyon quantenchemische Rechnungen an kleineren Modellmolekülen durchgeführt. Da diese jeweils den Abschnitt des Peptids darstellen sollen, an dem die Ladung lokalisiert ist, wurde N-Methylacetamid zur Beschreibung der Peptidbindung am Rückgrat und 2-Aminoethanol als Entsprechung für das Stickstoffatom an der Tryptophanseitenkette gewählt.

Geometrieoptimierungen wurden mit dem B3LYP-Funktional und dem aug-cc-pVDZ Basissatz durchgeführt. Da bekannt ist, dass diese Methode zwar gut für eine Geometrieoptimierung geeignet ist, jedoch bei der Bestimmung der Energien Schwächen besitzt [172], wurde anschließend die AEA₂ und die VDE₂ durch eine „single point“-Rechnung der bereits geometrieoptimierten Strukturen auf MP2 (Møller-Plesset-Störungstheorie)-Niveau [173,174] bestimmt.

Um die berechneten Energien mit den experimentell ermittelten Werten vergleichen zu können, darf der Einfluss des zweiten Exzesselektrons im Gramicidin A nicht vernachlässigt werden. Die Wechselwirkung zwischen den Überschussladungen führt einerseits zur repulsiven Coulombbarriere und verursacht andererseits eine Verringerung der Bindungsenergie der Elektronen. Unter Zuhilfenahme eines elektrostatischen Modells kann die RCB folglich in erster Näherung durch die Coulombabstoßung V_{rep} zwischen zwei Punktladungen beschrieben werden [175]. Der Zusammenhang zwischen der AEA₁, AEA₂ und V_{rep} (vergleiche Gleichung 6.1) kann folglich verwendet werden, um $AEA_1 = 2,85$ eV (= AEA₂ + RCB) mit den berechneten Bindungsenergien der Modellsysteme zu vergleichen. Die gute Übereinstimmung mit den Werten für Methylacetamid lässt den Schluss zu, dass das emittierte Elektron vom Rückgrat des Peptids stammt. Eine Übersicht der berechneten Energien ist in Tabelle 22 dargestellt.

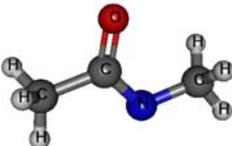
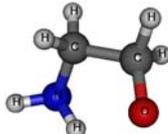
Geometrie der Anionen		<i>B3LYP</i>	<i>MP2</i>
 Methylacetamid	VDE (eV)	2,81	2,98
	ADE (eV)	2,48	2,67
 2-Aminoethanol	VDE (eV)	2,15	2,38
	ADE (eV)	1,90	2,11

Tabelle 22: Berechnete VDE₂ und AEA₂ von N-Methylacetamid und von 2-Aminoethanol mit B3LYP /aug-cc-pVDZ und MP2/aug-cc-pVDZ. Alle Geometrien wurden zuvor mit B3LYP/aug-cc-pVDZ optimiert.

Strukturuntersuchungen von $([M - 2H]^{2-})$ mithilfe der RCB

Da angenommen wurde, dass die RCB in erster Näherung der Coulombabstoßung entspricht, verhält sie sich reziprok proportional zum Abstand der beiden Punktladungen (r) [175]

$$RCB = \frac{e^2}{\epsilon r} \quad 7.3$$

Durch Einsetzen des experimentell ermittelten Werts $RCB = (0,5 \pm 0,15)$ eV, der Elementarladung e und der Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 2$ [176] ergibt sich ein Ladungsabstand von $r \sim 14$ Å.

Aus Untersuchungen ist bekannt, dass für β -helikales Gramicidin A in Lösung der Abstand zwischen der Hydroxylgruppe am C-Terminus und dem ersten Stickstoffatom am Peptidrückgrat etwa 13 Å beträgt [177]. Als mögliche Struktur wäre daher eine β -Helix denkbar, die aufgrund der Abstoßung der Exzesselektronen an den Enden teilweise entfaltet wäre. Diese teilweise Entfaltung ist bereits für mehrfach deprotonierte Oligonukleotide beobachtet worden [178].

7.3 [Cytochrom C]^{m-}, $4 \leq m \leq 12$

Cytochrom C ist ein Protein bestehend aus 104 Aminosäuren (12,23 kDa). Seine Funktion als elektronentransportierendes Protein in den Mitochondrien ist für alle Lebewesen im letzten Schritt der Atmungskette gleichermaßen von Bedeutung.

Dieses wasserlösliche Protein ist in den letzten Jahren bereits intensiv untersucht worden. Dazu gehörten Experimente wie der H/D-Austausch in der Gasphase in FTMS-Messungen [179,180,181], Messungen des Stoßquerschnitts in Streuversuchen [182-184] sowie Ionenmobilitätsmessungen [185-189]. Das in diesen Experimenten beobachtete Auftreten vieler verschiedener Ladungszustände in Abhängigkeit von den Sprühbedingungen führte dazu, dass Cytochrom C als beliebtes Modellsystem verwendet wird um Konformationsänderungen in Abhängigkeit von der elektrostatischen Abstoßung der Überschusselektronen zu untersuchen [190-192]. Das hier verwendete Cytochrom C ist in Abbildung 66 schematisch dargestellt.

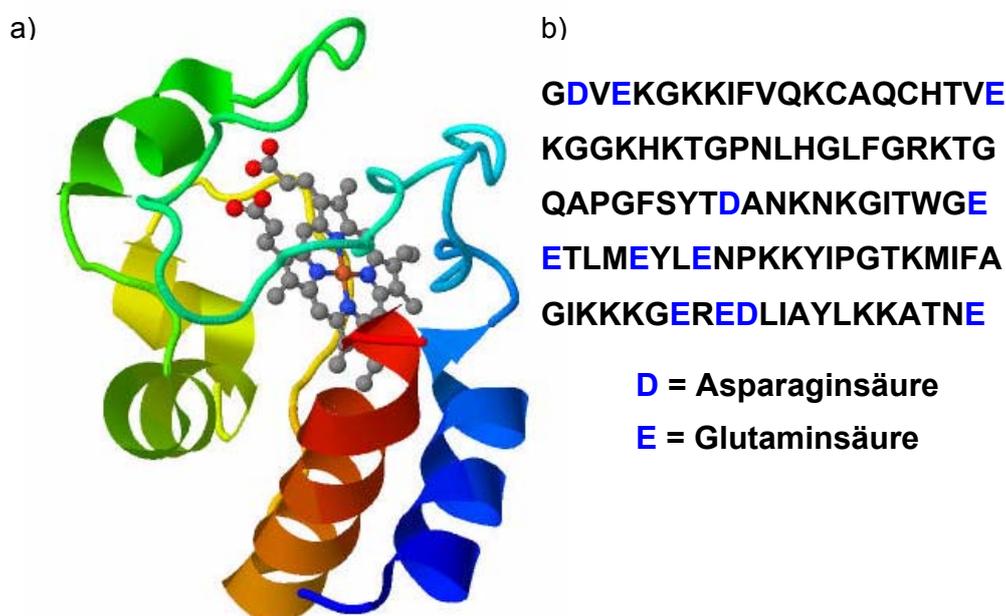


Abbildung 66: a) Die aus der Röntgenstrukturanalyse bestimmte 3D Struktur von Cytochrom C im Kristall [193]. Die Sekundärstruktur des Proteins ist im Bändermodell dargestellt, wobei die einzelnen helikalen Abschnitte in unterschiedlichen Farben dargestellt sind. b) Die dazugehörige Proteinsequenz des Cytochrom C (Rinderherz) mit in blau hervorgehobenen negativ geladenen Seitenketten.

Neben der massenspektrometrischen Untersuchung von Cytochrom C aus unterschiedlichen Lösungen soll genauer auf die Photoelektronenspektren des Proteins mit vier bis zwölf negativen Ladungen eingegangen werden. Außerdem sind wellenlängenabhängige Photo-detachmentmessungen an $[M-10H]^{10-}$ und $[M-12H]^{12-}$ durchgeführt worden. Anschließend werden die erhaltenen Ergebnisse unter Zuhilfenahme eines elektrostatischen Modells und der AMBER-Kraftfeldmethode diskutiert.

Massenspektren

Mehrfach negativ geladenes Cytochrom C, extrahiert aus Rinderherzen (Sigma-Aldrich), wurde aus einer $\sim 10^{-3}$ M Lösung eines Gemischs aus Methanol/Wasser im Verhältnis von 1:1 gesprüht. Die Temperatur der beheizten Desolvationskapillare betrug ca. 70°C . Um einen stabilen Ionenstrom zu erzeugen wurde der pH-Wert mit einer Kaliumhydroxidlösung (KOH) eingestellt. Im Bereich von $\text{pH} \sim 8$ ließen sich, wie in Abbildung 67 dargestellt, bis zu sechs verschiedene Ladungszustände des Proteins beobachten. Durch weitere Zugabe von KOH bis zu $\text{pH} \sim 10$ wurden $[\text{M}-11\text{H}]^{11-}$ und $[\text{M}-12\text{H}]^{12-}$ sichtbar.

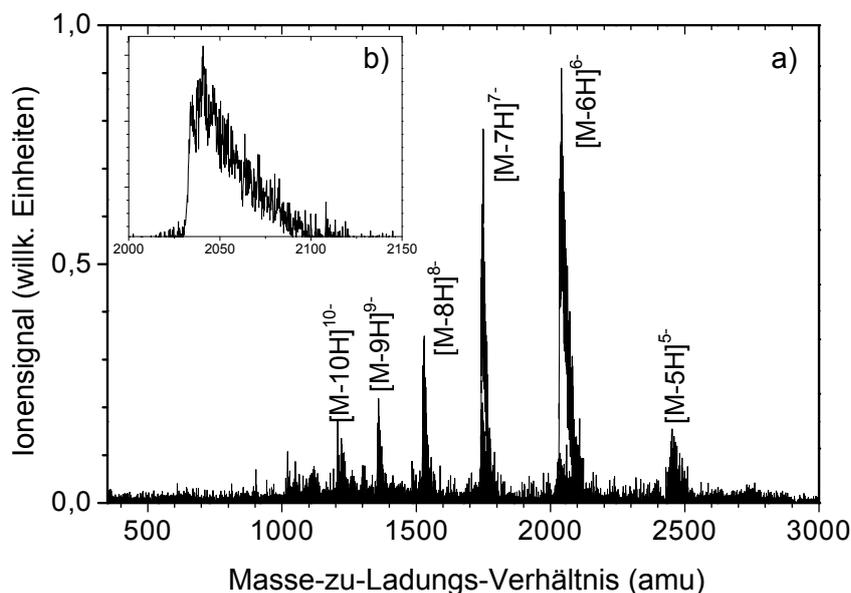


Abbildung 67: a) Re-TOF-Massenspektrum des negativ geladenen Cytochrom C, aufsummiert über 300 Messungen. b) Vergrößerung des Cytochrom C $[\text{M}-6\text{H}]^{6-}$ Signals. Der breite asymmetrische Peak entsteht durch verschiedene Produkte der Substitution von Protonen durch Kalium, die aufgrund unzureichender Auflösung des Massenspektrometers nicht einzeln dargestellt werden konnten ($m/\Delta m \sim 2000$).

Das Massenspektrometer (LTQ) (vergleiche Kapitel 2.6) in der Arbeitsgruppe von Prof. Dugourd in Lyon ermöglichte die Aufnahme von Massenspektren von Cytochrom C bei deutlich höherer Auflösung ($m/\Delta m \sim 10^6$). Aus den Massenspektren in Abbildung 68a ist der Einfluss des Kaliumhydroxids auf das Signal von Cytochrom C deutlich erkennbar. Während in der reinen Proteinlösung etwa acht verschiedene Ladungszustände beobachtet werden können, verursacht die Erhöhung des pH-Werts durch Zugabe von KOH sowohl eine Verschiebung als auch eine Erweiterung der zugänglichen Ladungszustände bis zu $[\text{M}-15\text{H}]^{15-}$. Die starke Verbreiterung der einzelnen Peaks ist auf die Anlagerung von Kalium zurückzuführen. Am Beispiel von $[\text{M}-6\text{H}]^{6-}$ ist in Abbildung 68 das beobachtete Massen-

spektrum in Abhängigkeit von dem verwendeten Spektrometer sowie von den Sprühbedingungen dargestellt.

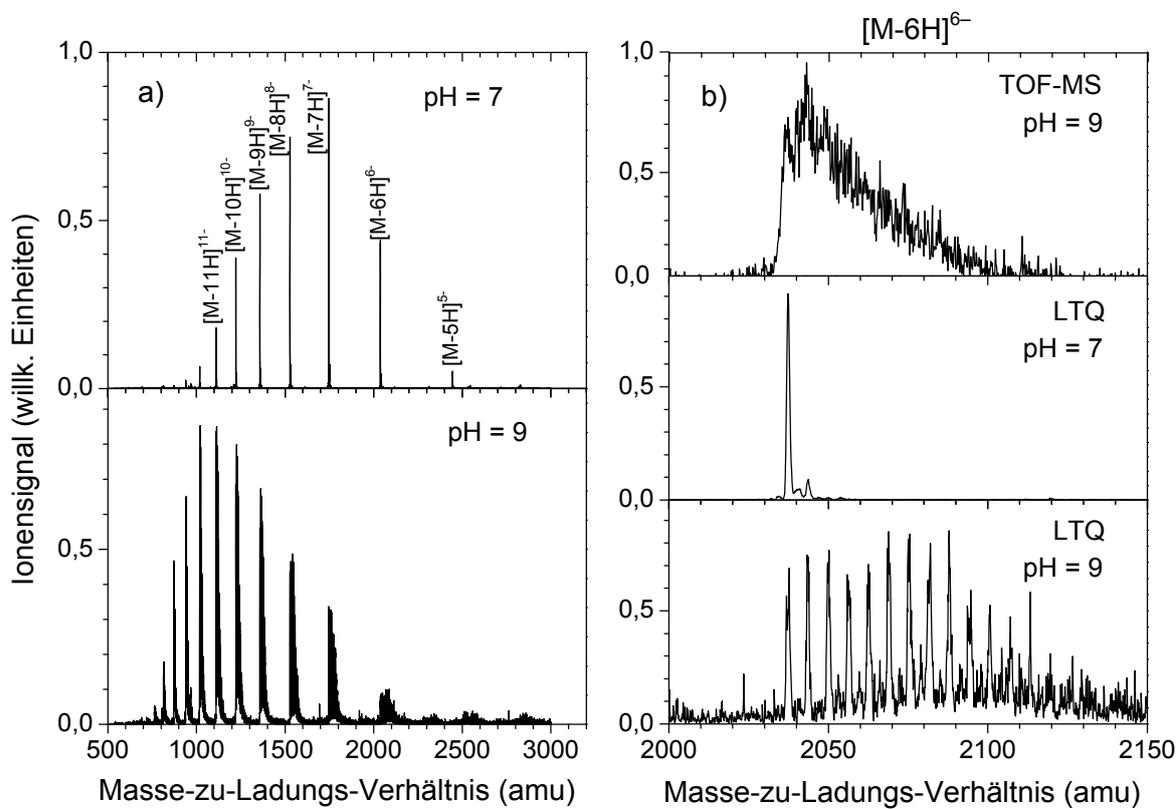


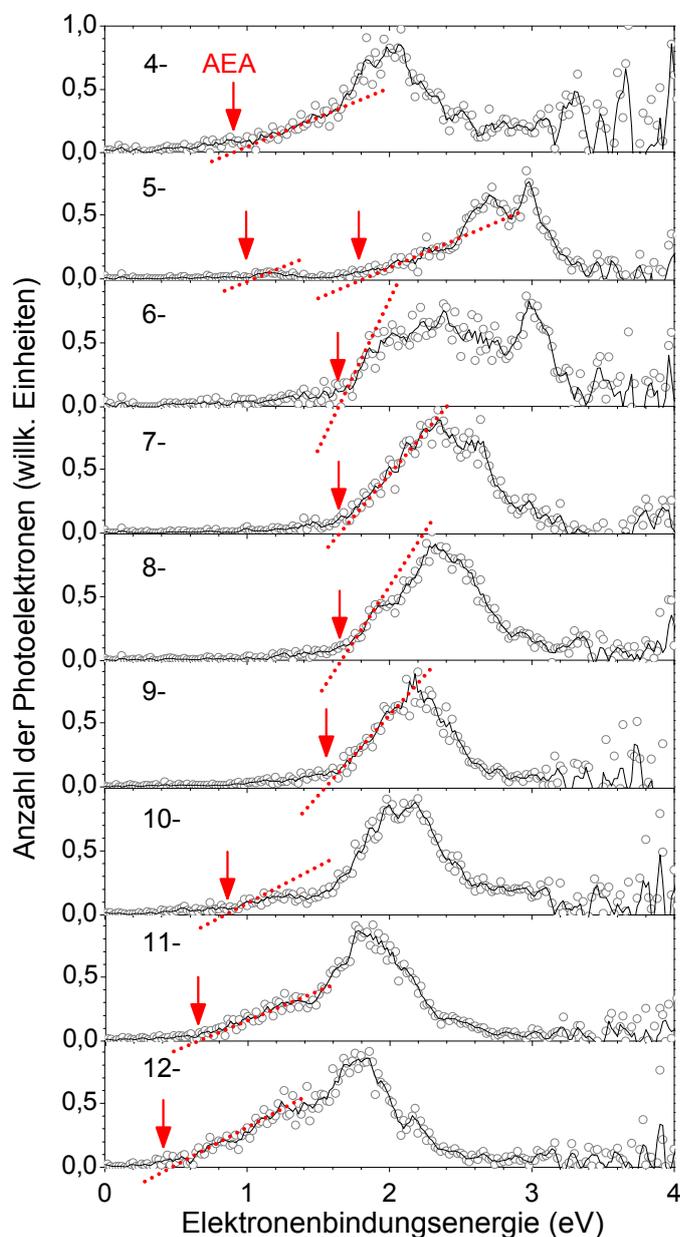
Abbildung 68: a) Massenspektren des negativ geladenen Cytochrom C ohne und mit Zugabe von KOH (pH ~ 8), durchgeführt am LTQ. b) Vergleich der Massenspektren von $[M-6H]^{6-}$ am TOF-MS (oben) und am LTQ (mitte, unten).

Messungen mit dem LTQ zeigen, dass das Signal des sechsfach negativ geladenen Cytochrom C mit KOH aus etwa 13 Peaks im Abstand von 6,5 amu besteht. Der erste, mit einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von $m/z = 2037,41$ amu, entspricht dem reinen $[M-6H]^{6-}$, während die folgenden Peaks den Substitutionsprodukten der Form $[M-(6-n)H+nK]^{6-}$ entsprechen, in dem mit zunehmender Masse insgesamt n Protonen gegen n Kaliumkationen austauscht werden.

Photoelektronenspektren

Die Zugabe von KOH war notwendig um ein stabiles Signal geladener Anionen beobachten zu können. Die Photoelektronenspektren sind demnach nicht selektiv, sondern mit substituiertem Cytochrom C durch Überlagerung aufgenommen worden. Dennoch wird in erster Näherung angenommen, dass die Größe eines Kaliumions im Vergleich zu den Dimensionen des Cytochrom C hinreichend gering ist, um keinen Einfluss auf die Geometrie des Proteinanions zu nehmen und daher auch keine Veränderungen in der elektronischen

Gesamtstruktur auftreten. Daher werden im Folgenden die Anionen unabhängig vom Kaliumgehalt mit $[M-nH]^{n-}$ bezeichnet. In Abbildung 69 sind die Photoelektronenspektren bei $h\nu = 4,66$ eV der unterschiedlichen Ladungszustände des Cytochrom C dargestellt.



Anzahl der neg. Ladungen	
4	0,90(10)
5	0,99(10) 1,78(10)
6	1,64(10)
7	1,65(10)
8	1,65(10)
9	1,55(10)
10	0,86(10)
11	0,65(10)
12	0,41(10)

Tabelle 23: Übersicht der n-ten adiabatischen Elektronenaffinitäten AEA_n des Cytochrom C. Der experimentelle Fehler ist in Einheiten der letzten Nachkommastelle in Klammern angegeben.

Abbildung 69: Photoelektronenspektren von Cytochrom C in unterschiedlichen Ladungszuständen bei Photonenenergien von $h\nu = 4,66$ eV. Der rote Pfeil markiert die n-ten AEA.

In allen Spektren ist ein breites Signal zu beobachten, dass im Bereich niedriger Energien eine weit auslaufende Flanke besitzt. Struktur, Position und Breite sind dabei abhängig von der Ladung. Anders als bei Anionen mit starrer Struktur, kann keine monotone Abnahme der adiabatischen Elektronenaffinität mit steigender Zahl der Exzesselektronen beobachtet werden. Betrachtet man das Spektrum von $[M-4H]^{4-}$ im Vergleich zu dem von $[M-5H]^{5-}$, so verschiebt sich das Signal bei Erhöhung der negativen Überschussladung zu höheren

Energien. Für das fünffach negativ geladene Protein kann neben dem dominanten Signal bei Bindungsenergien von $EBE = 1,8 \text{ eV}$ bis $EBE = 3,4 \text{ eV}$ noch ein weiterer schwächerer Übergang bei etwa $1,2 \text{ eV}$ beobachtet werden. Für das Cytochrom C mit sechs, sieben und acht Überschussladungen werden ähnliche adiabatische Elektronenaffinitäten ermittelt, während zu höheren Ladungszuständen kontinuierlich ansteigende Werte der AEA_n gemessen werden. In Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. sind die n-ten adiabatischen Elektronenaffinitäten des Proteins dargestellt.

Aus den Spektren konnte eine obere Grenze der repulsiven Coulombbarriere von Cytochrom C bei unterschiedlichen Ladungszuständen grob geschätzt werden. Dazu wurde der letzte eindeutig zu erkennende Peak in den Spektren ermittelt. In Abbildung 70 ist der Verlauf der AEA_n und der RCB_{\max} von Cytochrom C dargestellt.

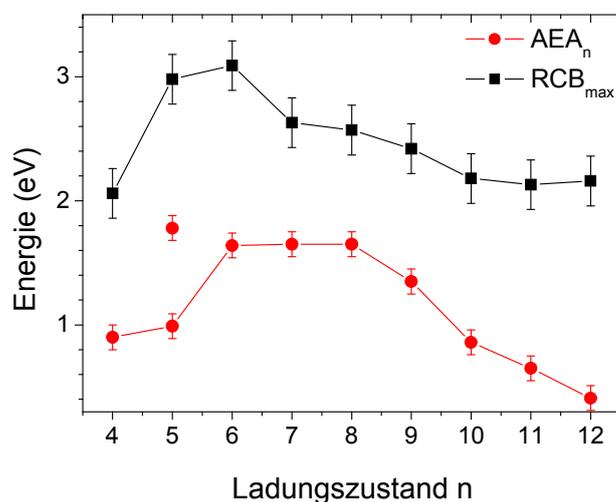


Abbildung 70: Verlauf der n-ten adiabatischen Elektronenaffinität AEA_n und der Höhe der repulsiven Coulombbarriere RCB_{\max} für verschiedene Ladungszustände n des Cytochrom C.

Photodetachment

An einem LTQ-Massenspektrometer wurden an Cytochrom C $[M-10H]^{10-}$ und $[M-12H]^{12-}$ auch die ionischen Endprodukte nach Laserbestrahlung untersucht. Nach Speicherung der mehrfach geladenen Anionen in der Quadrupolfalle wurden diese mit einem Laser der Photonenenergie $h\nu = 4,66 \text{ eV}$ für 100 ms bestrahlt. Bei Experimenten dieser Art an Proteinen und Peptiden ist das Photodetachment von Elektronen der dominante Zerfallskanal. Dabei bilden sich Radikalanionen [194-196]. Ein solches Detachment ist in den Massenspektren von $[M-10H]^{10-}$ und $[M-12H]^{12-}$ in Abbildung 71 dargestellt.

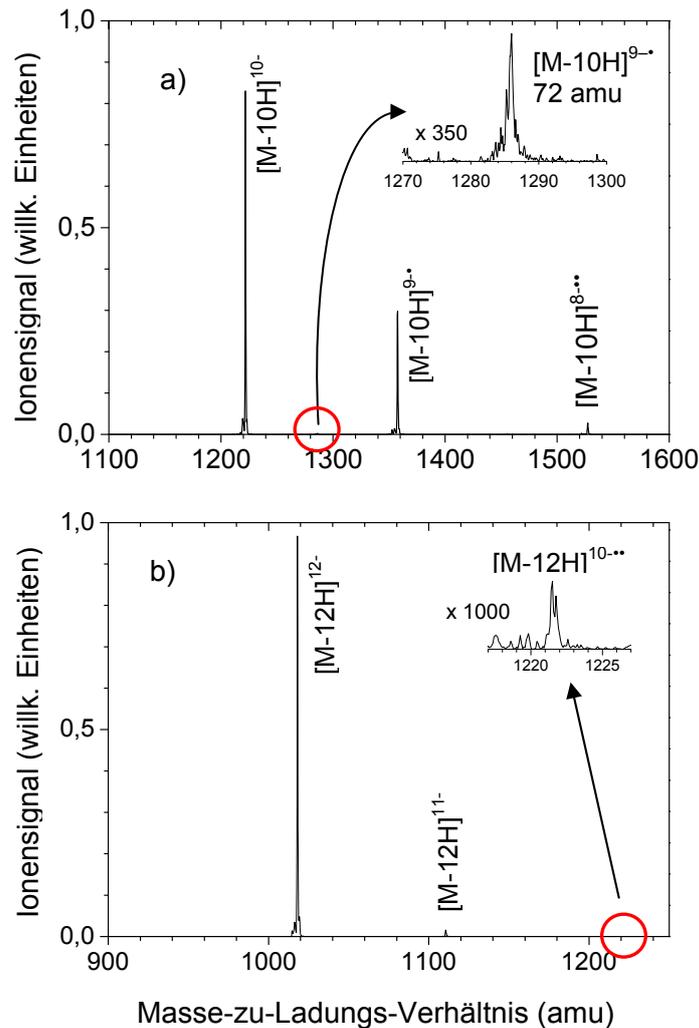


Abbildung 71: Massenspektrum des a) zehnfach negativ geladenen sowie des b) zwölffach negativ geladenen Cytochrom C nach Bestrahlung mit $h\nu = 4,66$ eV über einen Zeitraum von $t = 100$ ms.

Im oberen Spektrum ist das Mutterion, das zehnfach negativ geladene Cytochrom C, bei $m/z = 1221,87$ amu zu sehen, aus dem durch Photodetachment ein Elektron abgelöst und das oxidierte $[M-10H]^{9-\bullet}$ gebildet wird ($m/z = 1357,60$ amu). Durch weitere Photodetachmentprozesse entstehen $[M-10H]^{8-\bullet\bullet}$ ($m/z = 1527,30$ amu) und ein schwaches Signal für $[M-10H]^{7-\bullet\bullet\bullet}$ ($m/z = 1745,46$ amu). Ein weiterer Peak bei $m/z = 1285,83$ amu, der aufgrund des geringen Ionensignals in Abbildung 71a nur in Vergrößerung sichtbar ist, entsteht durch Abspaltung eines Fragments der Masse 72 amu von $[M-10H]^{9-\bullet}$. Dieses Fragment entsteht vermutlich durch Ablösen der Seitenkette von Glutaminsäure. Fragmentisierungsmuster dieser Art wurden in Polypeptiden bereits beobachtet [196]. Das zwölffach negativ geladene Cytochrom C bei $m/z = 1017,45$ amu (Abbildung 71b) bildet ebenfalls durch Elektronenverlust beim Photodetachmentprozess das oxidierte $[M-12H]^{11-\bullet}$ ($m/z = 1110,80$ amu) und in sehr viel

geringerer Ausbeute das [M-12H]^{10-••} (m/z = 1221,59 amu). Der Verlust der Masse 72 amu bei [M-12H]^{11-•} konnte nicht beobachtet werden.

Abhängigkeit der Ionensignalintensität für [M-10H]¹⁰⁻ von der Laserleistung

Um den Mechanismus des Photodetachments und die auftretenden Fragmentationen besser verstehen zu können, muss untersucht werden, wie viele Photonen an den einzelnen Prozessen beteiligt sind. In Abbildung 72 ist für das zehnfach negativ geladene Cytochrom C das Intensitätsverhältnis I_{rel} , d. h. das Verhältnis der Ionensignalintensität eines Fragments bzw. Zerfallsprodukts I_{Fragm} zu der Ionensignalintensität des Mutterions I_{Mutter} , gegen die Laserleistung aufgetragen

$$\left(I_{\text{rel}} = \frac{I_{\text{Fragm}}}{I_{\text{Mutter}}} \right). \quad 7.4$$

Die Anpassungen an die Datenpunkte erfolgen über eine einfache Potenzfunktion ($y = ax^b$). Aufgrund des quasi-linearen Anstiegs ($b = 1,26$), der für den Verlust des ersten Überschusselektrons beobachtet wird (Abbildung 72a), handelt es sich bei diesem Photodetachmentereignis überwiegend um einen Ein-Photonen-Prozess. Bei der Bildung des [M-10H]^{8-••} durch Verlust eines weiteren Elektrones sind maßgeblich zwei Photonen beteiligt, man beobachtet für I_{rel} einen quasi-quadratischen Anstieg ($b = 2,44$). Die Bildung des [M-10H]^{7-•••} wird, wie in Abbildung 72c dargestellt, überwiegend durch einen Drei-Photonen-Prozess beschrieben ($b = 3,14$).

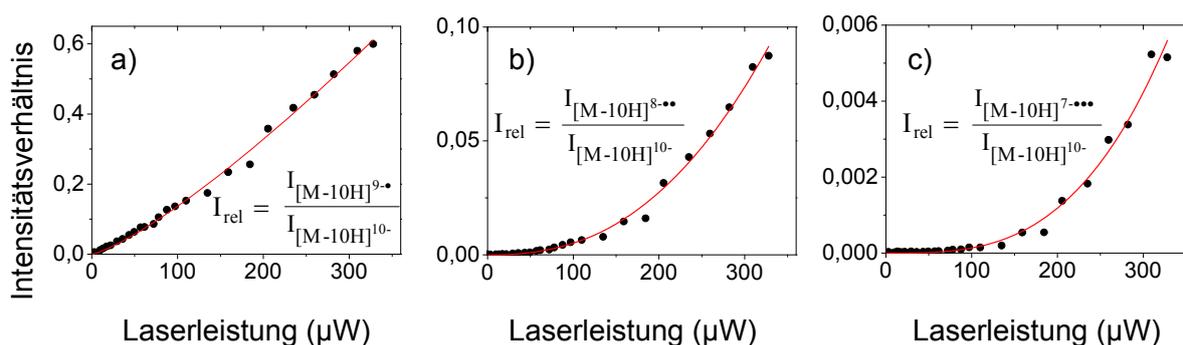


Abbildung 72: Intensität des Fragmentensignals in Abhängigkeit von der Laserleistung bei Bestrahlung von massenselektierten [M-10H]¹⁰⁻. Verglichen werden das Verhältnis des Fragmentensignals zum Precursorsignal für a) [M-10H]^{9-•}, b) [M-10H]^{8-••} und c) [M-10H]^{7-•••}.

In Abbildung 73 ist das Verhalten des durch den Verlust von 72 amu gebildeten Fragments aus [M-10H]⁹⁻ in Abhängigkeit von der Laserleistung aufgetragen. Dieser Prozess wird durch

einen Ein-Photonen-Prozess beschrieben, der ab einer bestimmten Laserleistung ($\sim 100 \mu\text{W}$) in die Sättigung geht ($y(x) = a(1-\exp(-bx))$), da vermutlich das Fragment weiter zerfällt.

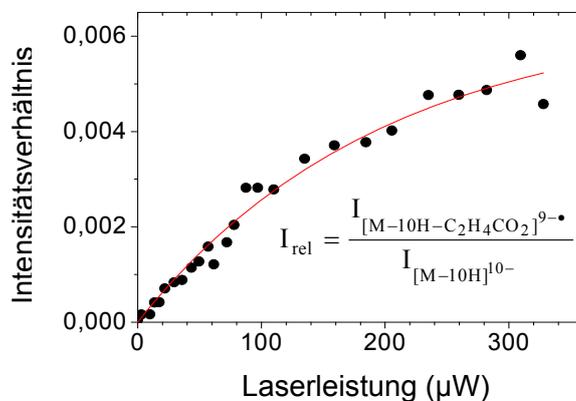


Abbildung 73: Intensität des Fragmentsignals in Abhängigkeit von der Laserleistung. Es wird das Verhältnis des Fragmentsignals $[\text{M}-10\text{H}-\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_2]^{9-}$ zum Precursorsignal I_{Mutter} verglichen.

In Abbildung 74 ist die Fragmentbildung von $[\text{M}-10\text{H}-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_4]^{9-}$ schematisch dargestellt.

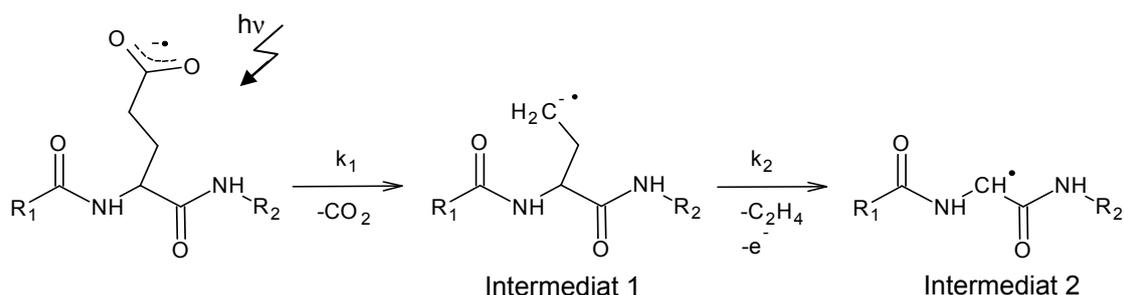


Abbildung 74: Photofragmentation von $[\text{M}-10\text{H}]^{9-}$.

Die Bildung der stabilen Produkte CO_2 und C_2H_4 lässt diesen Fragmentationskanal bevorzugt ablaufen. Da das gebildete Intermediat 1 im Massenspektrum nicht beobachtet werden konnte, wird angenommen, dass die Reaktionskonstante k_2 deutlich größer als k_1 ist.

Ionensignalintensität in Abhängigkeit von der Laserleistung für $[\text{M}-12\text{H}]^{12-}$

Das Auftragen des Intensitätsverhältnisses des oxidierten $[\text{M}-12\text{H}]^{11-}$ zu dem zwölfmal negativ geladenen Cytochrom C Mutterion deutet auf einen Ein-Photonen-Prozess hin ($b = 0,97$). Das Diradikal $[\text{M}-12\text{H}]^{10-}$ wird sowohl durch einen Ein-Photonen-Prozess als auch einen Zwei-Photonen-Prozess gebildet ($b = 1,64$). In Abbildung 75 sind die Leistungsabhängigkeiten dargestellt.

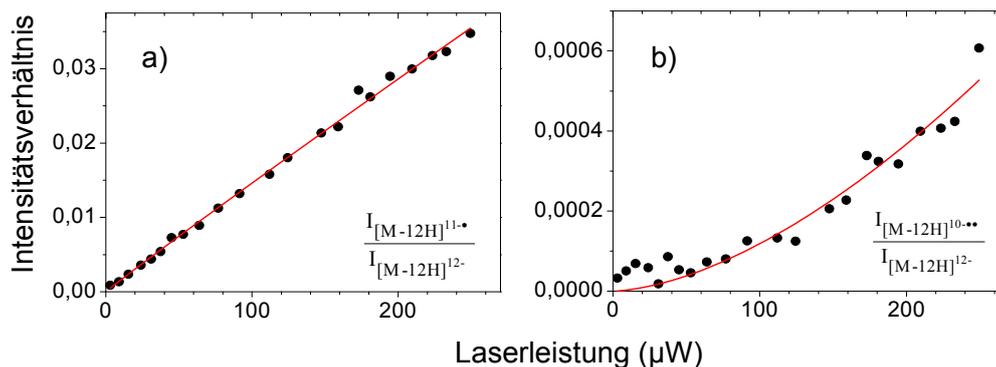


Abbildung 75: Intensität des Fragmentsignals in Abhängigkeit von der Laserleistung. Verglichen werden das Verhältnis des Fragmentsignals zum Precursorsignal für a) $[M-12H]^{11-}$ und b) $[M-12H]^{10-}$.

Diskussion

Die unerwartete Entwicklung der AEA_n und der RCB mit steigender Anzahl der Überschussladungen n des Cytochrom C kann mit der strukturellen Flexibilität dieses Proteins erklärt werden. Während für starre Systeme mit zunehmender Coulombabstoßung Effekte wie Fragmentation [197,198,199], Elektronenverlust [200-202] oder Metastabilität [203,204] auftreten, kann Cytochrom C durch Konformationsänderungen diese Stabilisierungskanäle verhindern, indem die Ladungsabstände vergrößert werden. Untersuchungen zu Proteinfaltung mit zunehmendem Ladungszustand wurden bereits mit Ionenmobilitätsmessungen [205,136] durchgeführt.

Beobachtungen der Proteinfaltung anhand der gemessenen AEA

Mit einem einfachen elektrostatischen Modell, das die Überschussladungen als Punktladung betrachtet, können die beobachteten Ergebnisse diskutiert werden. Man geht von der Annahme aus, dass in mehrfach geladenen Anionen die tatsächliche Bindungsenergie des abgelösten Elektrons EBE^* größer ist, als der aus dem Photoelektronenspektrum ermittelte Wert EBE . Grund hierfür ist die durch Wechselwirkung mit weiteren Überschussladungen im Anion verursachte Coulombabstoßung V_{rep} .

$$EBE = EBE^* - V_{rep} \quad 7.5$$

Die überschüssigen negativen Ladungen im Cytochrom C sind an den Carboxylatgruppen der negativ geladenen Aminosäuren (D, E) lokalisiert. EBE^* entspricht dabei näherungsweise der Bindungsenergie des Exzesselektrons einer Carboxylatgruppe ($EBE^* = 3,4 \text{ eV}$) [166]. Die Coulombabstoßung wird nach

$$V_{rep} = \frac{1}{\epsilon} \sum_{i=2}^N \frac{e^2}{r_{i1}} \quad 7.6$$

berechnet. Als Grenzfälle der Proteinstruktur wurden das kompakte Konformer des nativen Cytochrom C, bekannt aus Röntgenstrukturanalysen [193], sowie die vollständig ausgebreitete Struktur, modelliert unter Verwendung der Torsionswinkel $\Phi = 180^\circ$ und $\Psi = 90^\circ$, angenommen. Die Verteilung der n Überschussladungen an den 13 möglichen Carboxylgruppen erfolgte unter Berücksichtigung der geringsten Coulombabstoßung. Anschließend wurde die Struktur mit der AMBER-Kraftfeldmethode mit AMBER99-Parametern [206,207] optimiert. Beispiele der berechneten Strukturen für $[M-13H]^{13-}$ sind in Abbildung 76b dargestellt. Die nach Gleichung 7.3 und Gleichung 7.5 ermittelten Werte für die Bindungsenergie der Elektronen sind in Abbildung 76 dargestellt.

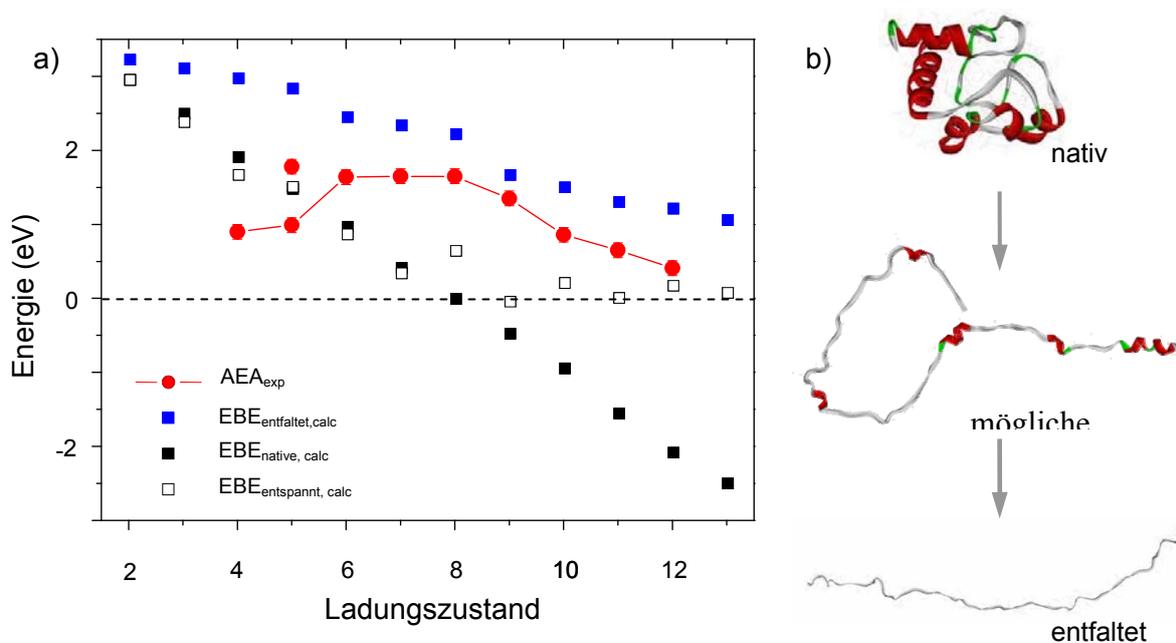


Abbildung 76: a) Berechnete Elektronenbindungsenergien von Cytochrom C bei verschiedenen Ladungszuständen in einer kompakten (schwarze Quadrate) und einer völlig entfalteten (blaue Quadrate) Peptidstruktur im Vergleich zu den experimentell ermittelten adiabatischen Elektronenaffinitäten (rot). b) Schematische Darstellung der Entfaltung des Proteins in drei Schritten am Beispiel $[M-13H]^{13-}$.

Beim Vergleich der experimentell ermittelten zweiten adiabatischen Elektronenaffinitäten mit den berechneten Werten für die native und die vollkommen entfaltete Struktur wird ein Prozess der Proteinentfaltung mit steigendem Ladungszustand des Cytochrom C beobachtet. Das kompakte Protein als Grenzfall besitzt laut Rechnung für Ladungen $n > 8$ eine negative EBE. Im Experiment beobachtet man, dass sich Cytochrom C mit mehr als sechs Überschuss-

ladungen der Konformation des entfalteten Grenzfalls annähert. Das bedeutet, dass sich anfangs (n = 6 bis 8) die Struktur stark ändert, um dann (n > 9) nur noch geringe konformelle Umwandlungen zu erfahren. Um die Entfaltung von Cytochrom C bei hohen Ladungszuständen durch Rechnungen auszudrücken, wurden zusätzliche MD-Simulationen, ausgehend von der nativen Struktur für jeden Ladungszustand durchgeführt. Unter Verwendung des „Bocksprung“ (*leap-frog*)-Algorithmus [208] mit einem Integrationszeitschritt von 1 fs wurde die Bewegungsgleichung berechnet. Bei einer Gesamtsimulationszeit von 100 ps wurde die Systemtemperatur 0,1 ps lang auf 300 K gehalten. Obwohl für minimale (n < 6) und maximale Ladungszustände (n > 10) die Simulation den Entfaltungsprozess richtig widerspiegelt, wird im entscheidenden mittleren Bereich ein anderes Verhalten vorhergesagt, als im Experiment beobachtet wurde. Eine mögliche Ursache ist die Zeitkonstante des Entfaltungsprozess. Im Experiment wird diese deutlich länger erwartet, als in der Simulation eingesetzt wurde. Weitere Rechnungen sollen das zeigen.

Die leicht ansteigende RCB in diesem Ladungsbereich, verursacht durch die ansteigende Coulombabstoßung der Überschusselektronen bei etwa gleichbleibendem Ladungsabstand, unterstützt diese Theorie. Ähnliche Beobachtungen wurden ebenfalls bei Ionenmobilitätsmessungen (IM) der Gruppe Clemmer *et al.* [136] an mehrfach protoniertem Cytochrom C gemacht. Die durchgeführten IM-Experimente weisen bei einem Ladungszustand von n = 5 bis 9 unterschiedlich stark entfaltete Konformere nebeneinander auf. Dass die Photoelektronenspektren des [M-5H]⁵⁻ und des [M-6H]⁶⁻ ein auffallend strukturiertes Spektrum im Vergleich zu denen der anderen Ladungszustände aufweisen, unterstützt die IM-Beobachtung von zwei oder mehr verschiedenen, gleichzeitig vorhandenen Konformeren in der Gasphase. Das vierfach negativ geladene Cytochrom C besitzt eine vierte adiabatische Elektronenaffinität, die etwas unterhalb der berechneten Elektronenbindungsenergie des nativen Proteins liegt. Mögliche Erklärungen wären zum einen eine kompaktere Struktur oder zum anderen eine abweichende Position der Überschusselektronen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Photoelektronenspektroskopie an unterschiedlichen anionischen Systemen mit dem Schwerpunkt auf mehrfach geladene Anionen, durchgeführt. Dabei wurde insbesondere auf Änderungen der elektronischen Struktur durch systematische Variation der Zusammensetzung, der Größe oder des Ladungszustands des Anions eingegangen und die so erhaltenen Spektren, soweit möglich, anhand von quantenchemischen Rechnungen, Moleküldynamiksimulationen oder einfachen elektrostatischen Modellen diskutiert.

In photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen von dianionischen Cadmiumchalkogeniden der Form $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{12}\text{R}_4]^{2-}$ ($\text{R} = \text{SePh}, \text{Cl}$) sowie $[\text{Cd}_{17}\text{E}_4(\text{E}'\text{Ph})_{28}]^{2-}$ ($\text{E} = \text{E}' = \text{Se}, \text{E} = \text{E}' = \text{S}$ und $\text{E} = \text{Se}, \text{E}' = \text{S}$) konnte eine starke Abhängigkeit der positiven zweiten adiabatischen Elektronenaffinität von der Zusammensetzung der endständigen Liganden beobachtet werden. Die Variation des Clusterkerns hingegen hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Elektronenbindungsenergien. Diese Beobachtung wurde durch die Lokalisierung der am schwächsten gebundenen Elektronen an den endständigen Liganden begründet. Quantenchemische Rechnungen auf der Grundlage der Dichtefunktionaltheorie bestätigten diese Annahme, waren jedoch nicht in der Lage, die elektronische Struktur vollständig zu erklären. In weiterführenden zeitabhängigen DFT-Rechnungen könnte eine präzise Vorhersage der dynamischen Elektronenkorrelation dieses Clusters erfolgen. Durch experimentelle Untersuchung größerer Systeme (z.B. $[\text{Cd}_{32}\text{Se}_{14}(\text{SePh})_{36}(\text{PPh}_3)_4]$) würde sich die Möglichkeit ergeben, den Einfluss des Größenquantisierungseffektes direkt zu beobachten und damit verbundene Halbleitereigenschaften experimentell zu untersuchen.

Die Photoelektronenspektren von ligandenstabilisierten Germaniumcluster-Monoanionen der Form $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ und $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_n]^-$ ($n = 3, 5$) ermöglichten die Untersuchung der elektronischen Struktur in Abhängigkeit von der Clustergeometrie. Durch Veränderungen der Ligandenhülle konnte anhand quantenchemischer Rechnungen eine Deformation des Germanium-Clusterkerns vorhergesagt werden. In $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ wird das Chromatom in das Germaniumgerüst aufgenommen. Dadurch tritt eine Verschiebung des HOMOs vom Germaniumgerüst auf das Chromatom und die Carbonylgruppen auf. Diese drastische Änderung der elektronischen Struktur konnte jedoch in den Photoelektronenspektren nicht beobachtet werden. Mit zunehmender Größe der Ligandenhülle stieg die adiabatische Elektronenaffinität konstant um 0,2 eV. Die verwendete

DFT-Methode lieferte nur für $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ eine gute Vorhersage des Photoelektronenspektrums, während die Photoelektronenspektren bei einer Erweiterung des Clusters um Chromtricarbonyl sowie Chrompentacarbonyl durch diese Rechnungen nicht hinreichend genau beschrieben werden konnten. In einem nächsten Schritt wäre der Einsatz von zeitabhängigen DFT-Rechnungen notwendig, um den Einfluss des Chromliganden auf den Germaniumcluster genauer zu verstehen.

Aus Photoelektronenspektren höherer Fullerendianionen (C_{86}^{2-} , C_{90}^{2-} , C_{92}^{2-} , C_{94}^{2-} , C_{96}^{2-} und C_{98}^{2-}) konnte die Veränderung der elektronischen Struktur als Funktion der Clustergröße untersucht und mit früheren Experimenten an kleineren Fullerendianionen verglichen werden. Fullerene dieser Größe besitzen eine zweite adiabatische Elektronenaffinität im Bereich zwischen 0,88 und 1,00 eV. Anhand eines klassischen elektrostatischen Modells wurde die Elektronenbindungsenergie sowie der Delokalisierungsgrad der Überschusselektronen diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Elektronen aufgrund ihrer Korrelation eine annähernd vollständig delokalisierte Elektronenhülle auf der Clusteroberfläche bilden. Die Untersuchung größerer Fullerene gestaltet sich wegen der mangelnden Verfügbarkeit dieser Systeme als schwierig. Die Beobachtung eines isolierten Fullerentrianions gäbe die Möglichkeit, die Vorhersage des elektrostatischen Modells zu prüfen, nach dem ein stabiles C_{146}^{3-} existieren sollte.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit bestand in der Untersuchung mehrfach geladener biologischer Moleküle. Mit Experimenten an Oligonukleotiden in Abhängigkeit ihrer Nukleotidsequenz sowie der Kettenlänge und des Ladungszustands konnten Einflüsse dieser Faktoren auf die elektronische Struktur untersucht werden. Ein Schwerpunkt lag auf der Beobachtung, dass die Photoelektronenspektren der dreifach negativ geladenen Hexanukleotide (dA_6 , dG_6 , dT_6 und dC_6) eine ähnliche elektronische Struktur aufweisen, während Untersuchungen an einfach geladenen Mono-, Di- und Trianionen von Wang *et. al.* [143] eine eindeutige Verschiebung der adiabatischen Elektronenaffinität um etwa 0,6 eV zu kleineren Bindungsenergien bei guaninhaltigen Nukleotiden zeigten. Die Ermittlung von bevorzugt auftretenden Konformeren erfolgte anhand von Stoßquerschnitten aus Ionenmobilitätsmessungen. Durch quantenchemische Rechnungen dieser Konformere konnte für dG_6^{3-} und dC_6^{3-} die Position der am schwächsten gebundenen Elektronen an der Base bzw. am Rückgrat beobachtet werden, während eine einheitliche Beobachtung für Konformere von dT_6^{3-} nicht möglich war. In den gemessenen Photoelektronenspektren konnte nur eine Überlagerung unterschiedlicher elektronischer Strukturen durch Messung von Konformerengemischen beobachtet werden.

Um detaillierte Informationen über einzelne Konformere und ihren Einfluss auf das beobachtete Spektrum zu erhalten, wäre die Kopplung eines Ionenmobilitätsexperiments mit einem Photoelektronenspektrometer der geeignete experimentelle Aufbau.

Die Photoelektronenspektren des isolierten Dianions von Gramicidin A bei $h\nu = 3,49$ und $4,66$ eV zeigen zeitverzögerte Elektronenemission, die bei höheren Photonenenergien durch direkte Prozesse überlagert wird. Weiterhin konnte mithilfe von TD-DFT-Rechnungen an neutralem Tryptophan sowie Untersuchungen der elektronischen Struktur von Methylacetamid die Position des HOMO am Rückgrat des Peptids lokalisiert werden. Aus der Höhe der repulsiven Coulombbarriere wurde anschließend durch Abschätzung des Abstands der Überschussladungen die Struktur in Form einer β -Helix mit teilweise entfalteten Enden vorhergesagt. Die Untersuchung des negativ geladenen Cytochrom C in neun Ladungszuständen ermöglichte es, das Maß der Proteinfaltung in Abhängigkeit von der Coulombabstoßung der Überschusselektronen zu beobachten und anhand eines elektrostatischen Modells vorherzusagen. Zusätzlich konnte in Photodetachmentexperimenten die Bildung von negativ geladenen Mono-, Di- und Triradikalen aus $[M-10H]^{10-}$ und $[M-12H]^{12-}$ beobachtet werden. Die Kopplung eines Ionenmobilitätsexperiments mit einem Photoelektronenspektrometer fände auch im Bereich der Proteine und Peptide zahlreiche Anwendungen. Ein solches Experiment würde eine detailliertere Beschreibung der elektronischen Struktur und Prozesse wie Dimerisierung oder Faltung ermöglichen bzw. solche Prozesse gezielter untersucht werden.

Abkürzungsverzeichnis

A	Adenin
AEA	adiabatische Elektronenaffinität
AMBER	<i>assisted model building with energy refinement</i>
C	Cytosin
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	Ethylenglycoldimethylether
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
EBE	Elektronenbindungsenergie
EDD	<i>electron detachment dissociation</i>
EHSS	<i>exact hard spheres scattering</i>
E	Energie
EKE	kinetische Energie der Photoelektronen
ESI	Elektrosprayionisierung
FCF	Franck-Condon-Faktor
FT-ICR-MS	Fouriertransformations-Ionencyclotronresonanz-Massenspektrometrie
FWHM	Halbwertsbreite (<i>full width at half maximum</i>)
G	Guanin
GGA	<i>generalized gradient approximation</i>
HOMO	<i>highest occupied molecular orbitals</i>
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i>
IE	<i>ion emission</i>
IM	Ionenmobilität
IP	Ionisierungspotential
IR	Infrarot

Abkürzungsverzeichnis

KIT	Karlsruher Institut für Technologie
KOH	Kaliumhydroxidlösung
LDA	<i>local density approximation</i>
LTQ	<i>linear trap quadrupole</i>
MALDI	<i>matrix assisted laser desorption/ionisation</i>
MCP	<i>micro-channel-plates</i>
MD	Moleküldynamik
OPO	<i>optical parametric oscillator</i>
PA	<i>projection approximation</i>
PDT	Photodynamische Therapie
PES	Photoelektronenspektroskopie
PM	<i>parametric method</i>
RCB	repulsive Coulombbarriere
RF	Radiofrequenz
RI	resolution-of-identity
RNA	Ribonukleinsäure
SCF	<i>self consistent field</i>
SID	<i>single ion in droplet</i>
SV(P)	<i>split valence</i> plus Polarisationsfunktionen
T	Thymin
TDAE	Tetrakis-dimethylamino-ethylen
TD-DFT	zeitabhängige (<i>time-dependent</i>) Dichtefunktionaltheorie
THF	Tetrahydrofuran
TOF	<i>time-of-flight</i>
TZVP(P)	<i>triple zeta valence</i> plus Polarisationsfunktionen
UV	Ultraviolett
VDE	vertikale Detachmentenergie

A Anhang

A.1 Orbitalenergien der Cadmiumchalkogenide

Nachfolgend sind die 40 energetisch günstigsten Orbitalenergien der Cadmiumchalkogenide $[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{16}]^{2-}$ und $[\text{Cd}_{17}\text{E}_4(\text{E}'\text{Ph})_{28}]^{2-}$ mit ($\text{E} = \text{E}' = \text{Se}$; $\text{E} = \text{Se}$, $\text{E}' = \text{S}$ und $\text{E} = \text{E}' = \text{S}$) tabellarisch aufgetragen. Die DFT-Rechnungen wurden mit einem BP86-Funktional und dem def2-TZVP-Basissatz für die Cd, Se und S Atome sowie dem kleineren SV(P)-Basissatz für die C und H Atome durchgeführt.

	$[\text{Cd}_8\text{Se}(\text{SePh})_{16}]^{2-}$ VDE _{exp} = 3,29(7) eV E (eV)	$[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SePh})_{28}]^{2-}$ VDE _{exp} = 3,88(10) eV E (eV)	$[\text{Cd}_{17}\text{Se}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$ VDE _{exp} = 4,00(10) eV E (eV)	$[\text{Cd}_{17}\text{S}_4(\text{SPh})_{28}]^{2-}$ VDE _{exp} = 4,03(10) eV E (eV)
1	1,01	1,53	1,65	1,68
2	1,06	1,56	1,68	1,71
3	1,11	1,59	1,71	1,74
4	1,16	1,62	1,73	1,76
5	1,21	1,64	1,76	1,79
6	1,26	1,67	1,79	1,82
7	1,31	1,70	1,82	1,85
8	1,36	1,73	1,84	1,88
9	1,41	1,76	1,87	1,90
10	1,46	1,78	1,90	1,93
11	1,51	1,81	1,93	1,96
12	1,56	1,84	1,95	1,99
13	1,61	1,87	1,98	2,01
14	1,67	1,90	2,01	2,04
15	1,72	1,92	2,04	2,07
16	1,77	1,95	2,07	2,10
17	1,82	1,98	2,09	2,12
18	1,87	2,01	2,12	2,15
19	1,92	2,03	2,15	2,18
20	2,00	2,06	2,18	2,21
21	2,02	2,09	2,20	2,23
22	2,07	2,12	2,23	2,26

23	2,12	2,15	2,26	2,29
24	2,17	2,17	2,29	2,31
25	2,22	2,20	2,31	2,34
26	2,27	2,23	2,34	2,37
27	2,33	2,26	2,37	2,40
28	2,38	2,29	2,40	2,43
29	2,43	2,31	2,42	2,45
30	2,48	2,34	2,45	2,48
31	2,53	2,37	2,48	2,51
32	2,58	2,40	2,51	2,54
33	2,63	2,42	2,54	2,56
34	2,68	2,45	2,56	2,59
35	2,73	2,48	2,59	2,62
36	2,78	2,51	2,62	2,65
37	2,83	2,54	2,65	2,67
38	2,88	2,56	2,67	2,70
39	2,93	2,59	2,70	2,73
40	2,99	2,62	2,73	2,76

A.2 Orbitalenergien der Germaniumcluster

Die berechneten ersten 16 Orbitalenergien der Germaniumcluster $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$, $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ und $[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$ sind nachfolgend dargestellt. Die Ergebnisse resultieren aus DFT-Rechnungen mit dem BP86-Funktional in Kombination mit dem def2-TZVPP-Basissatz.

	$[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3]^-$ VDE _{exp} = 3,07(5) eV E (eV)	$[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_3]^-$ VDE _{exp} = 3,30(10) eV E (eV)	$[\text{Ge}_9\{\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3\}_3\text{Cr}(\text{CO})_5]^-$ VDE _{exp} = 3,51(10) eV E (eV)
1	1,78	2,19	2,30
2	2,13	2,26	2,45
3	2,295	2,39	2,61
4	2,60	2,57	2,82

A.3 Orbitalenergien der Hexanukleotide

5	2,61	2,77	2,93
6	2,63	2,98	3,09
7	3,06	3,16	3,18
8	3,09	3,23	3,31
9	3,31	3,32	3,34
10	3,32	3,46	3,46
11	3,86	3,54	3,48
12	3,87	3,62	3,78
13	3,87	3,89	3,85
14	3,89	3,98	4,02
15	3,92	4,02	4,05
16	3,93	4,07	4,14

A.3 Orbitalenergien der Hexanukleotide

Dargestellt sind die berechneten ersten 40 Orbitalenergien unterschiedlicher, aus MD-Simulation ermittelter, Konformere der Hexanukleotide dG_6^{3-} (270, 334, 6148 und 7145), dT_6^{3-} (68, 97, 151 und 195) und dC_6^{3-} (117, 181, 188, 34, 73 und 150). Verwendet wurden DFT-Rechnungen, mit dem BP86-Funktional in Kombination mit dem def2-SV(P)-Basissatz. Die konformererkennungszahl bezieht sich auf die in Kapitel 7.1 gezeigten Strukturen.

	dG_6^{3-}				dT_6^{3-}			
	VDE _{exp} = 2,63(10) eV				VDE _{exp} = 2,71(10) eV			
	E ₂₇₀ (eV)	E ₃₃₄ (eV)	E ₆₁₄₈ (eV)	E ₇₁₄₅ (eV)	E ₆₈ (eV)	E ₉₇ (eV)	E ₁₅₁ (eV)	E ₁₉₅ (eV)
1	-0,20	-0,12	-0,08	-0,15	0,09	0,16	0,28	-0,04
2	-0,18	-0,01	-0,08	0,07	0,35	0,30	0,31	0,23
3	-0,09	0,03	0,00	0,1	0,36	0,32	0,46	0,36
4	-0,04	0,09	0,08	0,31	0,45	0,38	0,49	0,48
5	-0,02	0,11	0,09	0,32	0,57	0,48	0,568	0,48
6	0,39	0,45	0,115	0,35	0,65	0,50	0,65	0,55
7	0,46	0,51	0,339	0,60	0,66	0,58	0,71	0,63
8	0,53	0,69	0,48	0,68	0,74	0,59	0,72	0,68
9	0,60	0,72	0,69	0,79	0,76	0,65	0,82	0,70
10	0,68	0,76	0,81	0,84	0,83	0,70	0,89	0,72

A Anhang

11	0,79	0,81	0,85	0,91	0,87	0,81	0,90	0,74
12	0,83	0,83	0,87	0,98	0,88	0,85	0,92	0,83
13	0,86	0,86	0,90	1,04	0,90	0,87	0,96	0,87
14	0,90	0,87	0,92	1,05	0,95	0,89	1,00	0,89
15	0,92	0,90	0,95	1,05	1,06	0,94	1,05	0,93
16	0,949	0,94	1,01	1,09	1,07	0,95	1,09	0,99
17	0,95	0,95	1,06	1,13	1,10	0,97	1,108	1,03
18	0,97	0,98	1,06	1,17	1,16	1,04	1,15	1,04
19	0,98	1,00	1,08	1,19	1,18	1,07	1,20	1,06
20	1,00	1,02	1,09	1,22	1,19	1,14	1,22	1,09
21	1,00	1,06	1,12	1,24	1,27	1,26	1,25	1,14
22	1,01	1,15	1,12	1,28	1,28	1,29	1,27	1,15
23	1,06	1,17	1,15	1,29	1,31	1,31	1,30	1,19
24	1,09	1,18	1,19	1,30	1,34	1,39	1,31	1,20
25	1,10	1,21	1,22	1,32	1,36	1,44	1,45	1,26
26	1,14	1,28	1,30	1,33	1,38	1,46	1,51	1,28
27	1,17	1,29	1,31	1,34	1,44	1,51	1,52	1,32
28	1,18	1,31	1,31	1,39	1,45	1,56	1,61	1,37
29	1,20	1,32	1,33	1,42	1,46	1,58	1,65	1,41
30	1,22	1,40	1,36	1,44	1,48	1,63	1,67	1,45
31	1,25	1,43	1,38	1,48	1,49	1,64	1,68	1,53
32	1,26	1,450	1,40	1,51	1,52	1,65	1,69	1,53
33	1,38	1,46	1,42	1,57	1,53	1,70	1,74	1,57
34	1,39	1,50	1,43	1,62	1,59	1,70	1,74	1,59
35	1,43	1,52	1,49	1,63	1,69	1,71	1,77	1,66
36	1,44	1,55	1,53	1,65	1,69	1,74	1,78	1,69
37	1,46	1,56	1,57	1,67	1,75	1,75	1,80	1,72
38	1,50	1,58	1,59	1,71	1,79	1,77	1,82	1,77
39	1,50	1,59	1,59	1,71	1,84	1,79	1,83	1,79
40	1,52	1,60	1,62	1,74	1,88	1,80	1,90	1,81

A.3 Orbitalenergien der Hexanukleotide

Konformere	dC_6^{3-}					
	VDE _{exp} = 2,64(10) eV					
	E ₁₁₇	E ₁₈₁	E ₁₈₈	E ₃₄	E ₇₃	E ₁₅₀
1	-0,31	-1,21	-0,69	-0,34	-0,16	-0,78
2	-0,19	-0,86	-0,46	-0,16	-0,14	-0,31
3	-0,12	-0,39	-0,35	-0,09	-0,06	-0,105
4	-0,03	-0,01	-0,28	-0,02	0,09	-0,09
5	0,01	0,02	-0,15	0,01	0,21	-0,01
6	0,06	0,04	-0,10	0,02	0,27	-0,01
7	0,22	0,08	-0,05	0,03	0,308	0,19
8	0,29	0,15	0,05	0,07	0,37	0,22
9	0,37	0,17	0,14	0,32	0,39	0,36
10	0,42	0,21	0,20	0,39	0,42	0,40
11	0,47	0,29	0,23	0,41	0,47	0,49
12	0,47	0,35	0,27	0,46	0,56	0,57
13	0,51	0,36	0,31	0,49	0,58	0,70
14	0,57	0,38	0,35	0,55	0,72	0,74
15	0,64	0,42	0,37	0,61	0,73	0,77
16	0,74	0,45	0,39	0,63	0,75	0,83
17	0,75	0,48	0,43	0,66	0,77	0,89
18	0,76	0,52	0,44	0,67	0,84	0,90
19	0,805	0,58	0,49	0,67	0,95	0,93
20	0,80	0,63	0,51	0,69	0,96	0,95
21	0,82	0,64	0,55	0,71	0,99	1,01
22	0,89	0,67	0,59	0,79	1,02	1,03
23	0,91	0,71	0,63	0,84	1,09	1,09
24	0,95	0,72	0,65	0,93	1,11	1,11
25	0,98	0,75	0,67	0,93	1,21	1,16
26	1,01	0,77	0,73	0,97	1,22	1,19
27	1,02	0,80	0,74	1,02	1,28	1,24
28	1,03	0,82	0,79	1,03	1,29	1,27
29	1,07	0,85	0,83	1,08	1,31	1,28
30	1,10	0,89	0,88	1,12	1,35	1,32
31	1,21	0,93	0,90	1,20	1,39	1,33

A Anhang

32	1,23	0,99	0,92	1,21	1,44	1,40
33	1,26	1,00	0,96	1,26	1,47	1,42
34	1,28	1,02	0,98	1,34	1,48	1,45
35	1,30	1,05	1,03	1,36	1,51	1,46
36	1,41	1,10	1,04	1,38	1,55	1,52
37	1,41	1,14	1,13	1,44	1,56	1,55
38	1,42	1,20	1,15	1,50	1,61	1,55
39	1,44	1,22	1,16	1,52	1,64	1,58
40	1,48	1,26	1,19	1,58	1,72	1,63

Lebenslauf

Katerina Matheis, geb. Berndt

geboren am 11.05.1980 in Tschernoje (Russische Föderation)

Staatsangehörigkeit deutsch

- 12/2000 **Auslandsaufenthalt** an der Universität in Lyon in der Arbeitsgruppe von Prof. Phillip Dugourd
Photodetachmentexperimente an negativ geladenem Cytochrom C und zweifach negativ geladener 4,4'-Azobenzoldicarbonsäure.
- 10/2008 – 11/2008 **Auslandsaufenthalt** am PNNL (*Pacific Northwest National Laboratory*) in Richland, Washington in der Arbeitsgruppe von Prof. Lai-Sheng Wang.
Photoelektronenspektroskopie an gekühlten Oligonukleotiden dG_6^{3-} , dT_6^{3-} und $dG_3T_3^{3-}$.
- seit 04/2006 **Promotion** am Institut für Physikalische Chemie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), unter der Leitung von Prof. M. M. Kappes mit dem Thema:
Photoelektronenspektroskopie an mehrfach geladenen Anionen in der Gasphase
- 10/2005 – 03/2006 **Wissenschaftlicher Angestellter** am Institut für Physikalische Chemie, Universität Karlsruhe (TH), Arbeitskreis Kappes
- 03/2005 – 09/2005 **Diplomarbeit** am Institut für physikalische Chemie, Universität Karlsruhe (TH), bei Prof. M. M. Kappes mit dem Thema:
Aufbau einer Elektrosprayionisationsquelle und Einsatz zur Spektroskopie von Mutianionen
- 10/1999 – 02/2005 **Chemiestudium**, Universität Karlsruhe (TH) , Abschluss: Diplom
- 08/1991 – 06/1999 **Schulbesuch** am Justinus Kerner Gymnasium, Weinsberg, Abschluss: Abitur

Publikationsliste

- [1] J. M. Weber, I. N. Ioffe, K. M. Berndt, D. Löffler, O. T. Ehrler, A. S. Danell, J. H. Parks und M. M. Kappes „Photoelectron spectroscopy of isolated multiply negatively charged oligonucleotides“, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8585, (2004).
- [2] I. N. Ioffe, S. M. Avdoshenko, O. V. Boltalina, L. N. Sidorov, K. Berndt und J. M. Weber „Mass spectrometry, photoelectron spectroscopy, and quantum chemical studies of fluorofullerene dianions“, *Int. J. Mass Spec.* **243**, 223, (2005).
- [3] X. B. Wang, K. Matheis, I. N. Ioffe, A. A. Goryunkov, J. Yang, M. M. Kappes und L. S. Wang „High resolution and low-temperature photoelectron spectroscopy of an oxygen-linked fullerene dimer dianion: $C_{120}O^{2-}$ “, *J. Chem. Phys.* **128**, 114307, (2008).
- [4] K. Matheis, L. Joly, R. Antoine, F. Lépine, C. Bordas, O. T. Ehrler, A. R. Allouche, M. M. Kappes und P. Dugourd „Photoelectron Spectroscopy of Gramicidin Polyanions: Competition between Delayed and Direct Emission“ *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (47), 15903, (2008).

Literatur

- [1] R. C. Dougherty, *J. Chem. Phys.* **50**, 1896, (1969).
- [2] J. H. Bowie und B. J. Stapleton, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 6480, (1976).
- [3] W. P. M. Maas und N. M. M. Nibbering, *Int. J. Mass Spectrom.* **88**, 257, (1989).
- [4] K. W. M. Siu, G. J. Gardner, S. S. Berman, *Org. Mass Spectrom.* **24**, 931, (1989).
- [5] R. L. Hettich, R. N. Compton und R. H. Ritchie, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1242, (1991).
- [6] P. A. Limbach, L. Schweikhard, K. A. Cowen, A. G. Marshall, M. T. M. Dermott und J. V. Coe, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 6795, (1991).
- [7] A. Mandelbaum und A. Etinger, *Org. Mass Spectrom.* **28**, 487, (1993).
- [8] R. N. Compton, A. A. Tuinman, C. E. Klots, M. R. Pederson und D. C. Patton, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4367, (1997).
- [9] A. H. H. Chang, W. C. Ermler und R. Pitzer, *J. Phys. Chem.* **95**, 9288, (1991).
- [10] M. R. Pederson und A. A. Quong, *Phys. Rev. B* **46**, 13584, (1992).
- [11] R. L. Martin und J. P. Ritchie, *Phys. Rev. B* **48**, 4845, (1993).
- [12] C. Yannouleas und U. Landmann, *Chem. Phys. Lett.*, **217**, 175, (1994).
- [13] M. Yamashita und J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.* **88**, 4451, (1984).
- [14] M. Yamashita und J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.* **88**, 4671, (1984).
- [15] X. B. Wang, C. Ding und L. S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3351, (1998).
- [16] L. S. Wang, C. Ding, X. B. Wang und J. Nicholas, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2667, (1998).
- [17] X. B. Wang und L. S. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, **307**, 391, (1999).
- [18] O.T. Ehrler, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (2002).
- [19] O.T. Ehrler, Dissertation, Universität Karlsruhe (2006).
- [20] A. Einstein, *Ann. Phys.* **14**, 164, (1905).
- [21] T. Koopmans, *Physika* **1**, 104, (1934).
- [22] X.-B. Wang und L.-S. Wang, *J. Chem. Phys. A*, **104**, 1978, (2000).

-
- [23] A. Dreuw und L. S. Cederbaum, *Phys. Rev. A* **63**, 049904(E), (2001).
- [24] A. Dreuw und L. S. Cederbaum, *Chem. Rev.* **102**, 181, (2002).
- [25] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn und C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **162**, 165, (1989).
- [26] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, 864, (1964).
- [27] B. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098, (1988).
- [28] J. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822, (1986).
- [29] O. Treutler und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **102**, 346, (1995).
- [30] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Jr. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell und P. A. Kollman. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5179, (1995).
- [31] K. Matheis, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (2005).
- [32] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines und R. C. Mobley, *J. Chem. Phys.* **49**, 2240, (1968).
- [33] J. V. Iribarne und B. A. Thomson, *J. Chem. Phys.* **64**, 2287, (1976).
- [34] D. Gerlich, *Advances in chemical physics*, **82**, (1992).
- [35] W. C. Wiley und I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.* **26**, 1150, (1955).
- [36] P. Kruit und F. H. Read, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 313, (1983).
- [37] A. Racaud, R. Antoine, L. Joly, N. Mesplet, P. Dugourd und J. Lemoine, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **20**, 1645, (2009).
- [38] A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz und M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.* **108**, 2416, (1998).
- [39] A. A. Shvartsburg und M. F. Jarrold, *Chem. Phys. Lett.*, **261**, 86, (1996).
- [40] M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz und M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.* **100**, 16082, (1996)
- [41] M. Vonderach, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, (2008).
- [42] D. Hanstorp und M. Gustafsson, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25**, 1773, (1992).
- [43] C. E. Moore, *Atom Energy Levels*, (1958).

-
- [44] H. Weller, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **32**, 41, (1993).
- [45] A. P. Alivisatos, *Science* **271**, 933, (1996).
- [46] P. Moriarty, *Rep. Prog. Phys.* **64**, 297, (2001).
- [47] Y. Wang und N. Herron, *J. Phys. Chem.* **95**, 525, (1991).
- [48] V. N. Soloviev, A. Eichhöfer, D. Fenske und U. Banin, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 2354, (2001).
- [49] N. Herron, J. C. Calabrese und W. E. Farneth, *Science*, **259**, 1426, (1993).
- [50] C. B. Murray, D. J. Norris und M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (19), 8706, (1993).
- [51] J. J. Gaumet und F. G. Strouse, *Am. Soc. Mass Spectrom.* **11**, 338, (2000).
- [52] T. Løver, G. A. Bowmaker, J. M. Seakins und R. P. Cooney, *Chem. Mater.* **9**, 967, (1997).
- [53] T. Løver, G. A. Bowmaker, W. Henderson und R. P. Cooney, *Chem. Commun.* **40**, 683, (1996).
- [54] T. Løver, W. Henderson, G. A. Bowmaker, J. M. Seakins und R. P. Cooney, *Chem. Mater.* **9**, 1878, (1997).
- [55] A. Eichhöfer und O. Hampe, *Chem. Phys. Lett.* **407**, 186, (2005).
- [56] A. Eichhöfer und O. Hampe, *Chem. Phys. Lett.* **423**, 476, (2006).
- [57] A. Eichhöfer, O. Hampe und M. Blom, *Eur. J. Inorg. Chem.* **7**, 1307, (2003).
- [58] A. Eichhöfer und O. Hampe, *J. Cluster Sci.* **18**, 494 (2007).
- [59] A. Eichhöfer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1245, (2005).
- [60] I. G. Dance, A. Choy, M. L. Scudder, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 6285, (1984).
- [61] G. S. H. Lee, D. C. Craig, I. Ma, M. L. Scudder, T. D. Bailey und I. G. Dance, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (14), 4863, (1988).
- [62] H. Weller, *Adv. Mater.* **5**, 88, (1993).
- [63] V. L. Colvin, M. C. Schlamp und A. P. Alivisatos, *Nature* **370**, 354, (1994).

-
- [64] R. Ahlrichs und K. Eichkorn, *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 235, (1998).
- [65] K. Matheis, Andreas Eichhöfer, Oliver Hampe, M. M. Kappes und F. Weigend, in preparation
- [66] Shibuya, K., Nemoto, M., Yanagibori, A., Fukushima, M. und Obi, K., *Chem. Phys.* **121**, 237, (1988).
- [67] R. W. Taft und F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **21**, 463, (1988).
- [68] W. Xu und A. Gao, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 997, (2006).
- [69] F. Weigend und R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 3297, (2005).
- [70] A. Schäfer, H. Horn und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571, (1992).
- [71] A. Schäfer, C. Huber und R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **100**, 5829, (1994).
- [72] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler und R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **97**, 119, (1997).
- [73] J. D. D. Martin und J. W. Hepburn, *J. Chem. Phys.*, **109**, 8139, (1998).
- [74] E. Zintl und H. Kaiser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **211**, 113, (1933).
- [75] H. Matsumoto, K. Higuchi, Y. Hoshino, H. Koike, Y. Naoi und Y. Nagai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **16**, 1083. (1988).
- [76] A. Purath, R. Köppe und H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **111**, 3114, (1999).
- [77] A. Schnepf, *Angew. Chem.* **115**, 2728, (2003).
- [78] A. Schnepf, *Angew. Chem.* **43**, 664, (2004).
- [79] Y. Liu, Q. L. Zhang, F. K. Tittel, R. F. Curl und R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **85**, 7434, (1986).
- [80] O. Cheshnovsky, S. H. Yang, C. L. Pettiette, M. J. Craycraft, Y. Liu und R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **138**, 119 (1987).
- [81] G. R. Burton, C. Xu, C. C. Arnold und D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **104** (8), 2757, (1996).
- [82] Y. Negishi, H. Kawamata, T. Hayase, M. Gomei, R. Kishi, F. Hayakawa, A. Nakajima und K. Kaya, *Chem. Phys. Lett.* **269**, 199, (1997).

-
- [83] C. Schenk und A. Schnepf, *Chem. Commun.* **22**, 3208, (2009).
- [84] A. Schnepf, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **179**, 695, (2004).
- [85] C. Schenk, Dissertation, Universität Karlsruhe, (2009).
- [86] S. C. Sevov und J. M. Goicoechea, *Organometallics* **25** (24), 5678, (2006).
- [87] P. Kirchner, G. Hutter, K. Heinze und G. Renner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**(12), 1664, (1998).
- [88] A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098, (1988).
- [89] J. B. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822, (1986).
- [90] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Rhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 283, (1995).
- [91] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler und R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **97**, 119, (1997).
- [92] R. A. Kendall und H. A. Früchtl, *Theor. Chem. Acc.* **97**, 158, (1997).
- [93] E. Osawa, *Kagaku* **25**, 854, (1970), *japanisch*.
- [94] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162, (1985).
- [95] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos und D. R. Huffman, *Nature*, **347**, 354, (1990).
- [96] P. Mroz, G. P. Tegos, H. Gali, T. Wharton, T. Sarna und M. R. Hamblin, *Photochem. Photobiol. Sci.* **6** (11), 1139, (2007).
- [97] H. Mi, M. E. Tuckerman, D. I. Schuster und S. R. Wilson, *Proc. Electrochem. Soc.* **99** (12), 256, (1999).
- [98] Z. W. Zhu, D. I. Schuster und M. E. Tuckerman, *Biochemistry* **42** (5), 1326, (2003).
- [99] H. Hoppe und N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **19** (7), 1924, (2004).
- [100] P. A. Limbach, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 6795, (1991).
- [101] R. L. Hettich, R. N. Compton und R. H. Ritchie, *Phys. Rev. Lett.* **67** (10), 1242, (1991).

-
- [102] R. N. Compton, A. A. Tuinman, C. E. Klots, M. R. Pederson und D. C. Patton, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4367, (1997).
- [103] G. Khairallah und J. B. Peel, *Chem. Phys. Lett.* **296**, 545, (1998).
- [104] O. Hampe, M. Neumaier, M. N. Blom und M. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **354**, 303, (2002).
- [105] A. Herlert, *Int. J. Mass Spectrom.* **218**, 217 (2002).
- [106] J. Hartig, M. N. Blom, O. Hampe und M. M. Kappes, *Int. J. Mass Spectrom.* **229**, 93, (2003).
- [107] O. T. Ehrler, J. M. Weber, F. Furche und M. M. Kappes, *Phys. Rev. Lett.* **91** (11), 113006, (2003).
- [108] O. T. Ehrler, F. Furche, J. M. Weber und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **122** (9), 094321, (2005).
- [109] X. B. Wang, H. K. Woo, X. Huang, M. M. Kappes und L. S. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **96** (14), 143002, (2006).
- [110] X. B. Wang, H. K. Woo, J. Yang, M. M. Kappes und L. S. Wang, *J. Phys. Chem. C* **111** (48), 17684, (2007).
- [111] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, F. H. Hennrich und M. M. Kappes, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (20), 5052, (1998).
- [112] F. H. Hennrich, R. H. Michel, A. Fischer, S. Richard-Schneider, S. Gilb, M. M. Kappes, D. Fuchs, M. Burk, K. Kobayashi und S. Nagase, *Angew. Chem.Int. Ed. Engl.* **35** (15), 1732, (1996).
- [113] G. Seifert, K. Vietze und R. Schmidt, *J. Phys. B-At. Mol. Opt. Phys.* **29** (21), 5183, (1996).
- [114] X. B. Wang, H. K. Woo und L. S. Wang, *J. Chem. Phys.* **123** (5), 051106, (2005).
- [115] O. V. Boltalina, E. V. Dashkova, and L. N. Sidorov, *Chem. Phys. Lett.* **256** (3), 253, (1996).
- [116] C. Brink, L. H. Andersen, P. Hvelplund, D. Mathur und J. D. Voldstad, *Chem. Phys. Lett.* **233** (1-2), 52, (1995).

-
- [117] O. V. Boltalina, I. N. Ioffe, L. N. Sidorov, G. Seifert und K. Vietze, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (40), 9745, (2000).
- [118] G. Makov, A. Nitzan, und L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **88**, 5076, (1988).
- [119] R. Kuzuo, M. Terauchi, M. Tanaka, Y. Saito, und H. Shinohara, *Phys. Rev. B* **49**, 5054, (1994).
- [120] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics 3rd Ed.*, Wiley, New York, (1999).
- [121] J. Hartig, M. N. Blom, O. Hampe, und M. M. Kappes, *Int. J. Mass. Spectrom.* **229**, 93, (2003).
- [122] R. Antoine, P. Dugourd, D. Rayane, E. Benichou, M. Broyer, F. Chandezon und C. Guet, *J. Chem. Phys.* **110**, 9771, (1999).
- [123] K. D. Bonin, V. V. Kresin, *Electric-Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules and Clusters, 1st Ed.*, World Scientific, Singapore, (1997).
- [124] C. Stoermer, J. Friedrich, und M. M. Kappes, *Int. J. Mass. Spectrom.* **206**, 63, (2001).
- [125] D. F. Hunt, C. E. Hignite und K. Biemann, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **33**, 378 (1968).
- [126] C. J. McNeal, K. K. Ogilvie, N. Y. Theriault und M. J. Nemer, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 976, (1982).
- [127] L. Grotjahn, R. Frank und H. Blocker, *Nucleic Acids Res.* **10**, 4671, (1982).
- [128] R. L. Cerney, M. L. Gross, L. C. Grotjahn, *Anal. Biochem.* **156**, 424, (1986).
- [129] T. R. Rizzo, Y. D. Park, L. Peteanu und D. H. Levy, *J. Chem. Phys.* **83**, 4819, (1985).
- [130] J. R. Cable, M. J. Tubergen und D. H. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7349, (1988).
- [131] F. Hillenkamp, M. Karas, A. Ingendoh und B. Stahal, *Biological Mass Spectrometry*, **49**, (1990).
- [132] B. Spengler, Y. Pan, R. Cotter, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **4**, 99, (1990).
- [133] S. A. McLuckey, G. J. Van Berkel und G. L. Glish, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **3**, 60, (1992).

-
- [134] T. R. Covey, R. F. Bonner, B. I. Shushan und J. D. Henion, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2**, 249, (1988).
- [135] J. M. Weber, I. N. Ioffe, K. M. Berndt, D. Löffler, J. Friedrich, O. T. Ehrler, A. S. Danell, J. H. Parks und M. M. Kappes, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8585 (2004).
- [136] B. C. Bohrer, S. I. Merenbloom, S. L. Koeniger, A. E. Hilderbrand, und D. E. Clemmer, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **1**, 293, (2008).
- [137] C. S. Hoaglund, Y. Liu, A. D. Ellington, M. Pagel und D. E. Clemmer, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 9051, (1997).
- [138] J. Gidden, A. Ferzoco, E. S. Baker und M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 15132, (2004).
- [139] E. S. Baker und M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc. Mass Spectrom.* **18**, 1188, (2007).
- [140] V. Gabelica, T. Tabarin und R. Antoine, *Anal. Chem.* **78** (18), 6564, (2006).
- [141] V. Gabelica, F. Rosu und T. Tabarin, *J. Am. Chem. Soc.* **129** (15), 4706, (2007).
- [142] C. Kinet, V. Gabelica und D. Balbeur, *Int. J. Mass Spectrom.* **283**, 206, (2009).
- [143] X. Yang, X. B. Wang, E. R. Vorpapel, und L. S. Wang, *PNAS* **101** (51), 17589, (2004).
- [144] J. Gidden und M. T. Bowers, *J. Phys. Chem. B* **107**, 12829, (2003).
- [145] J. Gidden, J. E. Bushnell und M. T. Bowers, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5610, (2001).
- [146] J. Gidden und M. T. Bowers, *Eur. Phys. J. D* **20**, 409, (2002).
- [147] Messungen und Rechnungen durchgeführt von M. Vonderach, KIT (Campus Süd), im Rahmen einer Teamarbeit zum Thema DNA-Oligonukleotide in der Gasphase.
- [148] J. J. P. Steward, *J. Mol. Model* **13**, 1173, (2007).
- [149] P. Weis und O. T. Ehrler, in Planung.
- [150] W. Rychlik und R. E. Rhoads, *Nucl. Acids Res.* **17**, 8543, (1989).
- [151] H. L. Van Epps, *J. Exp. Med.* **203**(2), 259, (2006).
- [152] D. W. Urry, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **68**, 672, (1971).
- [153] A. S. Arseniev, I. L. Barsukov, V. F. Bystrov, A. L. Lomize und Y. A. Ovchinnikov, *FEBS Lett.* **186**, 168, (1985).

-
- [154] S. B. Hladky und D. A. Haydon., *Biochim. Biophys. Acta.*, **274**, 294, (1972).
- [155] A. Finkelstein und O. S. Andersen, *J. Membr. Biol.*, **59**, 155, (1981).
- [156] B. M. Burkhart, D. A. Langs, W. A. Pangborn und W. L. Duax, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **95**, 12950, (1998).
- [157] A. Abo-Riziq, B. O. Crews, M. P. Callahan, L. Grace und M. S. de Vries, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 5166, (2006).
- [158] L. Joly, R. Antoine, A.-R. Allouche und P. Dugourd, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 13832, (2008).
- [159] X.-B. Wang, C. Ding und L.-S. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **307**, 391, (1999).
- [160] O. T. Ehrler, J.-P. Yang, A. B. Sugiharto, A. N. Unterreiner und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **127**, 184301, (2007).
- [161] F. Lépine und C. Bordas, *Phys. Rev. A* **69**, 053201, (2004).
- [162] J. U. Andersen, E. Bonderup und K. J. Hansen, *J. Chem. Phys.* **114**, 6518, (2001).
- [163] J. U. Andersen, E. Bonderup und K. J. Hansen, *Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35**, R1, (2002).
- [164] J. B. Wills, F. Pagliarulo, B. Baguenard, F. Lépine und C. Bordas, *Chem. Phys. Lett.* **390**, 145, (2004).
- [165] K. Matheis, L. Joly, R. Antoine, F. Lépine, C. Bordas, O. T. Ehrler, A. R. Allouche, M. M. Kappes und P. Dugourd, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15903, (2008).
- [166] L. Joly, R. Antoine, M. Broyer, J. Lemoine und P. Dugourd, *J. Phys. Chem. A.* **112**, 898, (2008).
- [167] E. Runge und E. K. U. Gross, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997, (1984).
- [168] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648, (1993).
- [169] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785, (1988).
- [170] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007, (1989).
- [171] A. R. Kendall und T. H. Dunning Jr. und R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**(9), 6796, (1992).

-
- [172] S. Grimme, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 3067, (2005).
- [173] W. J. Hehre, L. Radom, P. v. R. Schleyer und J. A. Pople, *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley: New York, (1986).
- [174] R. H. Bartlett und J. F. Stanton, *Rev. Comput. Chem.* **5**, 165, (1994).
- [175] O. T. Ehrler, F. Furche, J. M. Weber und M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **122**, 094321, (2005).
- [176] M. K. Gilson, B. H. Honig, *Biopolymers* **25**, 2097, (1986).
- [177] B. A. Wallace und K. Ravikumar, *Science* **241**, 182, (1988).
- [178] C. S. Hoaglund, Y. Liu, A. D. Ellington, M. Pagel, und D. E. Clemmer, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 9051, (1997).
- [179] D. Suckau, Y. Shi, S. C. Beu, M. W. Senko, J. P. Quinn, F. M. Wampler und F. W. McLafferty, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **90**, 790, (1993).
- [180] T. D. Wood, R. A. Chorush, F. M. Wampler, D. P. Little, P. B. Oconnor, und F. W. McLafferty, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **92**, 2451, (1995).
- [181] F. W. McLafferty, Z. Q. Guan, U. Haupts, T. D. Wood und N. L. Kelleher, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 4732, (1998).
- [182] K. A. Cox, R. K. Julian, R. G. Cooks und R. E. Kaiser, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **5**, 127, (1994).
- [183] T. Covey und D. J. Douglas, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **4**, 616, (1993).
- [184] Y. L. Chen, B. A. Collings und D. J. Douglas, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **8**, 681, (1997).
- [185] D. E. Clemmer, R. R. Hudgins und M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 10141, (1995).
- [186] S. J. Valentine und D. E. Clemmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 3558, (1997).
- [187] K. B. Shelimov, D. E. Clemmer, R. R. Hudgins und M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 2240, (1997).
- [188] J. Woenckhaus, Y. Mao und M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 847, (1997).

-
- [189] Y. Mao, J. Woenckhaus, J. Kolafa, M. A. Ratner und M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 2712, (1999).
- [190] P. D. Schnier, D. S. Gross und E. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6747 (1995).
- [191] E. R. Badman, C. S. Hoaglund-Hyzer, and D. E. Clemmer, *Anal. Chem.* **73**, 6000, (2001).
- [192] L. Konermann, *J. Phys. Chem. B* **111**, 6534 (2007).
- [193] N. Mirkin, J. Jaconcic, V. Stojanoff und A. Moreno, *Proteins* **70**, 83, (2008).
- [194] F. O. Talbot, T. Tabarin, R. Antoine, M. Broyer und P. Dugourd, *J. Chem. Phys.* **122**, 074310, (2005).
- [195] L. Joly, R. Antoine, M. Broyer, J. Lemoine und P. Dugourd, *J. Phys. Chem. A* **112**, 898, (2008).
- [196] R. Antoine, L. Joly, A. R. Allouche, M. Broyer, J. Lemoine und P. Dugourd, *Eur. Phys. J. D* **51**, 117, (2009).
- [197] I. Last, I. Schek und J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **107**, 6685 (1997).
- [198] F. Chandezon, S. Tomita und D. Cormier, *Phys. Rev. Lett.* **87**(15), 153402, (2001).
- [199] D. Duft, T. Achtzehn und R. Muller, *Nature* **421**, 128, (2003).
- [200] V. Larraillet, R. Antoine und P. Dugourd, *Anal. Chem.* **81**, 8410, (2009).
- [201] L. Joly, R. Antoine und A. R. Allouche, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8428, (2007).
- [202] V. Gabelica, F. Rosu und T. Tabarin, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 4706, (2007).
- [203] J. M. Weber, I. N. Ioffe und K. M. Berndt, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8585, (2004).
- [204] X. B. Wang und L. S. Wang, *Nature* **400**, 245, (1999).
- [205] E. R. Badman, S. Myung und D. E. Clemmer, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **16**(9), 1493, (2005).
- [206] S. J. Weiner, P. Kollman, D. T. Nguyen und D. A. Case, *J. Comput. Chem.* **7**, 230, (1986).
- [207] A. A. Chen und R. V. Pappu, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 11884, (2007).
- [208] L. Verlet, *Phys. Rev.*, **159** (1), 98, (1967).

