

Strukturbestimmung von Ionen in der Gasphase mittels Ionenmobilitätsspektrometrie

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Erik Karsten Schneider

1. Referent: Prof. Dr. Manfred M. Kappes
2. Referent: Prof. Dr. Andreas-Neil Unterreiner

Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.2021

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	iii
1 Einleitung	1
2 Experimentelle und Theoretische Grundlagen	5
2.1 Aufbau und Funktionsweise des Instruments	5
2.1.1 Bauplan des Instruments	5
2.1.2 Die Elektrospray-Quelle	7
2.1.3 Aufbau und Funktionsweise eines linearen Quadrupols	9
2.1.4 Aufbau und Funktionsweise eines Flugzeitmassenspektrometers	12
2.2 Ionenmobilitätsspektrometrie	18
2.2.1 Arbeitsweise der Ionenmobilitätsspektrometrie	18
2.2.2 Aufbau und Funktionsweise des TIMS-Tunnels	21
2.2.3 Die Kalibrierung der TIMS	26
2.3 Strukturoptimierung durch quantenchemische Rechnungen	28
2.3.1 Dichtefunktional-Theorie	30
2.3.2 Die Behandlung der Dispersionswechselwirkung	32
2.3.3 Überblick über die verwendeten Ladungsalgorithmen	34
2.4 Berechnung von theoretischen Stoßquerschnitten	37
2.4.1 Die Projektionsnäherung	37
2.4.2 Exakte Hartkugelstreuung	37
2.4.3 Die Trajektorienmethode	38
3 Ergebnisse	41
3.1 Kritischer Vergleich der Verfahren zur Berechnung des Stoßquerschnitts	41
3.1.1 Motivation	41
3.1.2 Die Parametrisierung von Brom und Iod	48
3.1.3 Das Testset	54
3.1.4 Der Einfluss des Theorie-Niveaus auf die Ergebnisse der Quer-	
schnitts-Rechnungen	56
3.1.5 Die Betrachtung der Ausreißer	66

Inhaltsverzeichnis

3.1.6	Zwischenfazit	68
3.2	Die Strukturen sulfonierter, kovalent verknüpfter Porpyhrin-Dimere .	71
3.2.1	Einführung	71
3.2.2	$[2\text{M-OBBPS} + 0x]^{6-}$	76
3.2.3	$[2\text{M-OBBPS} + 1x]^{5-}$	79
3.2.4	$[2\text{M-OBBPS} + 2x]^{4-}$	82
3.2.5	$[2\text{M-OBBPS} + 3x]^{3-}$	85
3.2.6	Zwischenfazit	86
3.3	Zusammenfassung ausgewählter, bisheriger Publikationen	88
3.3.1	Strukturänderungen von $[(\text{M}^{\text{III}}\text{-TPPS})_2 + nx]^{n-6}$ durch Kationenvariation	88
3.3.2	Strukturänderung von durch Liganden stabilisierte Ag_{29} -Cluster bei Cu-Dotierung	92
3.3.3	Nanogymnastik: Visualisierung der Umlagerungen von Münzmetallclustern mit TIMS	96
3.4	Schlussfolgerungen und Ausblick	101
	Abbildungsverzeichnis	105
	Abkürzungsverzeichnis	109
	Tabellenverzeichnis	112
	Literatur	117
	Publikationsliste	131
	Danksagung	135
	Abdruckgenehmigungen	137
	Betreute Studienarbeiten	139
	Anhang	141

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt Ionenmobilitäts-Messungen in der Gasphase. Hierzu wurden an einem kommerziellen timsTOFTM der Firma Bruker verwendet, um Stoßquerschnitte in N₂ zu messen.

In TURBOMOLE wurden mittels unterschiedlicher Kombinationen von Funktionalen und Basissätzen DFT-Geometrien der untersuchten Ionen optimiert, an denen mittels verschiedener Algorithmen Partialladungen berechnet wurden. Mit diesen Daten wurden theoretische Stoßquerschnitte generiert und mit ihren experimentellen Gegenstücken verglichen. So wurde die erreichbare Genauigkeit untersucht.

Des Weiteren wurde ein neuartiges, kovalent verknüpftes Porphyrin-Dimer mit sechs Sulfonat-Gruppen mittels Ionenmobilitäts-Messungen vermessen. Die erhaltenen Stoßquerschnitte wurden mittels theoretischer Stoßquerschnitts-Rechnungen verschiedenen DFT-Strukturen zugeordnet.

Abschließend wurden drei Arbeiten des Autors zusammengefasst, die sich ebenfalls mit der Strukturbestimmung von Ionen in der Gasphase (Porphyrin-Aggregate und ligand-umhüllte Münzmetallcluster) beschäftigen.

1 Einleitung

Die Strukturaufklärung von Molekülen steht seit langer Zeit im Zentrum der chemischen Forschung.

Dafür gibt es historische Fälle, wie etwa die Debatte aus den 1860ern bis 1890ern, die von Kekulé, Dewar, Ladenburg und anderen [1–4] um die Struktur des Benzols geführt wurde. Oder den Gelehrtenstreit zwischen Jørgensen und Werner, der 1894-1899 über die Strukturen von Komplex-Verbindungen [5] gefochten wurde. Seit diesen historischen Lehrbuch-Fällen, in denen nur indirekte Belege zur Strukturaufklärung zur Verfügung standen, wurden einige leistungsstarke, neue Methoden entwickelt, wie etwa die Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) (zu deutsch: Kernspin-Resonanz-Spektroskopie) [6] oder die Röntgenbeugung an Einkristallen [7].

Beide Verfahren sind inzwischen Standard in der Strukturaufklärung und haben gemein, dass die zu untersuchende Substanz möglichst rein vorliegen muss, um aussagekräftige Messungen zu ermöglichen. Außerdem sind beide Methoden nur für kondensierte Proben geeignet.

Ein Nachteil der Röntgenbeugung ist dabei, dass die Probe kristallisiert werden muss, was sie präparativ aufwendiger macht als die NMR. Außerdem ist nicht jede Substanz kristallisierbar, wodurch die Röntgenbeugung nicht immer anwendbar ist.

Ein Nachteil der NMR ist hingegen, dass die Spektren neben der relevanten Substanz auch andere Moleküle zeigen können, wie beispielsweise Dimere oder höhere Oligomere sowie möglicherweise vorhandene Isomere.

Die Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) umgeht diese Nachteile. Bei der IMS werden Ionen in der Gasphase mittels eines elektrischen Feldes durch ein stationäres Gas beschleunigt, um ihre Ionenmobilität (K) zu messen. K ist bei festgehaltenem Druck und elektrischem Feld invers proportional zum Stoßquerschnitt (CCS) (von engl. Collision Cross Section). So können durch eine IMS-Messung die ggf. vorhandenen Isomere des untersuchten Ions nach ihren unterschiedlichen, von den jeweiligen Molekülstrukturen abhängigen Querschnitten aufgetrennt werden. Da IMS in der Regel mit Methoden der Massenspektrometrie (MS) kombiniert wird, können Ionen mit ähnlichem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis aber unterschiedlichem CCS trotzdem voneinander unterschieden werden und z. B. unter Verwendung eines geeigneten Ab-

1 Einleitung

lenkfeldes abgetrennt werden (siehe hierzu auch Unterkapitel 2.1.3 und 2.2). Neben der IMS gibt es nur wenige Methoden, die in der Gasphase anwendbar sind und direkte Rückschlüsse auf die Struktur von Ionen zulassen, unter ihnen die IR-Spektroskopie [8–10] und die Elektronenbeugung [11–13]. In beiden Verfahren kann die Existenz von Isomeren - im Gegensatz zur IMS - aber nicht direkt verifiziert werden. Dies muss unter Zuhilfenahme von quantenchemischen Rechnungen erfolgen.

Bei der Analyse von Proben mittels IMS-MS ist eine Aufreinigung oft nicht nötig. Das liegt daran, dass MS bzw. IMS-MS sowohl sehr sensitive wie auch sehr selektive Analyse-Verfahren sind. Beispielsweise ist es mit hochauflösender (und damit selektiver) MS möglich die vielfältigen Molekülgemische in Rohölproben zu analysieren [14, 15]. Außerdem ist die MS (und damit auch die IMS) mit Gaschromatographie (GC) und Liquid Chromatographie (LC) (zu deutsch: Flüssigchromatographie) koppelbar [16]. Es ist zwar auch mit GC und LC möglich, Isomere aufzutrennen [16, 17]. Die entsprechenden Retentionszeiten geben aber keine so eindeutigen Informationen zur Struktur der Isomere des Analyten wie die IMS. Dies kann aber mittels anschließender IMS (also z. B. als LC-IMS-MS) kompensiert werden [18, 19].

Bei der Analyse von Proben in kondensierten Phasen mittels MS muss auf die sanfte Ionisierung geachtet werden, um die Ionen nicht durch Stöße zu heizen, Schwingung anzuregen und zu Fragmentieren [20]. Die Entwicklung der Elektrospray-Ionisierung (ESI) durch Fenn [21–23] hat dieses Problem für viele schwere Moleküle gelöst bzw. diesen Aspekt revolutioniert. In dieser Arbeit wurde mit ESI gearbeitet.

Mit IMS lassen sich aber auch Systeme analysieren, die in dieser Form - beispielsweise aufgrund hoher Reaktivität - nicht stabil in kondensierter Phase vorliegen können und daher nicht mit NMR oder Röntgenbeugung untersucht werden können. So wurden beispielsweise die Strukturen von geladenen Metalloxid-Clustern mittels IMS in He gekoppelt mit quantenchemischen Rechnungen untersucht [24–26]. In [24] wurde aus dem IMS-Experiment und quantenchemischen Rechnungen geschlossen, dass $[(V_2O_5)_{30}]^+$ -Cluster eine Struktur ähnlich dem C_{60} bilden mit VO-Einheiten an den Eckpunkten des Ikosaederstumpfes und verbrückenden Sauerstoffatomen auf den Kanten. Von der selben Gruppe wurde in [25] die Struktur von Titanoxid-Clusterionen beider einfacher Ladungszustände in verschiedenen Zusammensetzungen (z. B. $[Ti_nO_{2n}]^\pm$ oder $[Ti_nO_{2n-1}]^+$) untersucht, wobei ähnliche Strukturen zu den entsprechenden Vanadiumoxid-Clusterionen gefunden wurden. In [26] wurde IMS mit theoretischen Rechnungen sowie Gasphasen-IR-Spektroskopie kombiniert, um die strukturelle Evolution von anionischen Polyoxomolybdaten zu untersuchen, die wie (V_2O_5) -Cluster eventuell katalytisch aktiv sind [27]. Es wurde gefunden, dass sie - ähnlich wie Kohlenstoff-Cluster [28–30] - abhängig von der Größe des Clusters

Übergänge von Ketten über Ringe zu kompakteren Strukturen (für Kohlenstoff: Fullerene) zeigen.

Es ist mit IMS auch möglich, die Dynamik ausgewählter Isomerenumwandlungen zu untersuchen [31–33], was zumindest mittels konventioneller Röntgenbeugung - im Gegensatz zu NMR und IMS - nicht möglich ist. In [31] wurde IMS eingesetzt, um die Photo-Isomerisierung eines Farbstoffes mit zwei Azogruppen namens Kongorot zu untersuchen sowie die Möglichkeit der Rück-Isomerisierung bei thermischer Anregung. In [32] wurden analoge Messungen für ein Molekül mit nur einer Azogruppe durchgeführt. Die IMS-Studien wurden durch Berechnung von theoretischen CCS sowie von Rotationsbarrieren begleitet. Außerdem wurde die zugehörige Photo-Fragmentation mittels Laserspektroskopie untersucht. In der Studie [33] zur L-/Z-Isomerisierung eines Silberkomplexes haben Poyer et al. IMS und IR-Spektroskopie in Gasphase sowie LC kombiniert, um die Höhe der Rotationsbarriere zu bestimmen sowie den Wert der entsprechenden Geschwindigkeitskonstante zu erhalten.

Es soll aber auch nicht verschwiegen werden, dass die IMS ebenfalls Schwächen besitzt. Die größte Schwäche liegt darin, dass sie nur einzelne Zahlen (siehe unten sowie Unterkapitel 2.2) liefert und aus derartigen Messungen alleine nicht auf eine genaue Molekülstruktur geschlossen werden kann, wie es z. B. bei der NMR und der Röntgenbeugung der Fall ist.

Durch ungeeignete Wahl von experimentellen Parametern (wie der Desolvations-Temperatur oder angelegter Spannungen) ist es bei der IMS beispielsweise möglich, die Struktur der relevanten Ionen zu verändern [31, 34]. Auch hat man bei der IMS das Problem, dass im Gegensatz zu den „klassischen“ Strukturbestimmungsmethoden es von vornherein nicht klar ist, in welchem Parameterbereich der Messung (z. B. Desolvationstemperatur) die Molekülstruktur unverändert bleibt.

Auch müssen die bei der Ionisierung erzeugten Ionen nicht identisch sein mit denen, die in der kondensierten Phase vorliegen und für die Synthetiker daher interessanter wären. Bei der ESI beispielsweise werden Ionen erhitzt und ein starkes, elektrisches Feld wirkt auf sie ein (Siehe Unterkapitel 2.1.2). Dabei kann es auch passieren, dass der Analyt elektrochemisch (und andere Substanzen in Lösung) ionisiert wird wie in [35] beschrieben. In [35] wurden neutrale Moleküle beim Spray-Prozess durch die hohe, anliegende Sprühspannung von 5,5-6,0 kV ionisiert.

Kurz gesagt, die IMS allein kann Molekülstrukturen nicht aufklären. Es braucht zusätzliche Verfahren, um von den Ergebnissen von IMS-Messungen zu den Molekülstrukturen zu gelangen. Genauso, wie bei den Arbeiten, die oben erwähnt und zitiert wurden, ein einzelnes Verfahren nicht ausreichte, um die Strukturen des Benzols und der Metallkomplexe aufzuklären, so lässt sich IMS nur in Kombination mit

1 Einleitung

anderen Methoden zur Strukturbestimmung einsetzen.

Bei der NMR-Spektroskopie und der Röntgenbeugung handelt es sich um Messverfahren, die bereits Anfang der 1950er kommerzialisiert wurden [36, 37] bzw. eine große Phase theoretischer und technischer Innovation zwischen den Weltkriegen erliefen [38]. Die Einführung kommerzieller, mit MS gekoppelter IMS-MS-Apparaturen begann aber erst 2006 [39] und dauerte zumindest bis 2019 noch an [40–44]. Zwei der jüngeren, jeweils immer weiter verbesserten Messverfahren stammen dabei von den Firmen Bruker [43] und Waters [44]. Mit diesen gelang es, die experimentelle Auflösung kommerzieller Geräte von 10 [45] auf über 400 [44, 46] zu steigern. Ein weiterer Beleg für die steigende Bedeutung und das technologische Aufholen der IMS ist die gestiegene Anzahl an Publikationen [47]. Die Zahl der Veröffentlichungen mit Bezug zu IMS-MS stieg von 152 im Jahre 2000 auf 1511 im Jahre 2015 an [47].

Diese Arbeit handelt u. A. von der Erprobung und Anwendung einer neuen, verbesserten IMS-Technik (Trapped Ion Mobility Spectrometry (TIMS) entwickelt von der Firma Bruker), die eingeführt wurde in der (noch andauernden) Aufholphase der IMS als neuer Methode zur Bestimmung von Ionenmobilitäten. Zu Beginn dieser Dissertation wurde in der Arbeitsgruppe um Herrn Prof. Kappes ein neues $\text{timsTOF}^{\text{TM}}$ -Gerät mit nomineller IMS-Auflösung von - je nach CCS - über 200 installiert. Zum damaligen Zeitpunkt war nicht klar, welche Klassen von Ionen interessant sind und in ihren Resultaten reproduzierbar genug sind, um mit einer solchen Auflösung untersucht zu werden. Außerdem war es unklar, auf welche Art und wie exakt man die hochaufgelösten Stoßquerschnitte der interessierenden Systeme auf die realen Gasphasenstrukturen zurückführen kann.

Zu Beginn dieser Arbeit geht es deshalb darum, die für ähnliche Molekülonen zu erwartende Übereinstimmung zwischen IMS-Theorie und IMS-Experiment zu charakterisieren. Wie experimentelle CCS-Werte generiert werden, wird in Unterkapitel 2.2 erklärt, während das Unterkapitel 2.4 den Weg zu theoretischen Stoßquerschnitten beschreibt. Im Rahmen der Arbeit soll eine Fehlerabschätzung erfolgen für die Zuordnung von Ionenstrukturen aufgrund der Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen Querschnitten. Dafür wurden Testionen identifiziert, welche mit TIMS vermessen wurden. Die erhaltenen $^{\text{TIMS}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ wurden anschließend mit von der Theorie vorhergesagten Stoßquerschnitten verglichen. Im Anschluss wurde die Methodik angewendet, um Gasphasen-Strukturen eines kovalent-verknüpften Porphyrin-Dimers zu untersuchen und es werden einige bereits publizierte Arbeiten des Autors zusammengefasst, die sich mit der auf IMS basierenden Strukturcharakterisierung von Porphyrin-Dimeren und Edelmetallclustern beschäftigt haben.

2 Experimentelle und Theoretische Grundlagen

2.1 Aufbau und Funktionsweise des Instruments

Das kommerziell erhältliche timsTOFTM der Firma Bruker wurde in dieser Arbeit verwendet, um zeitgleich neben hochaufgelösten massenspektrometrischen Messungen auch hoch aufgelöste Ionenmobilitätspektrometrische Messungen durchzuführen.

In diesen ersten Unterkapiteln werden daher der Aufbau des Instruments und die Funktionsweise der einzelnen Bauteile beschrieben, wobei ein besonderer Fokus auf die IMS und ihre hier verwendete Implementierung, die TIMS (zu deutsch: Ionenmobilitätsspektrometrie an gefangenen Ionen) gelegt wird.

2.1.1 Bauplan des Instruments

Die Abb. 2.1 zeigt einen schematischen Bauplan des verwendeten Instruments [48, 49]. Zuerst werden mittels ESI Ionen bei einem einstellbaren Überdruck gegenüber der Atmosphäre (hier: 0,3 bar) erzeugt, die durch die Transferkapillare in die erste Druckstufe des timsTOF überführt werden (ca. 2-3 mbar). Genauere Details über den Spray-Prozess und die hier verwendeten Parameter sind im folgenden Unterkapitel 2.1.2 zu finden.

Beim Austritt aus der Transferkapillare werden die Ionen von einer Umlenkplatte abgelenkt. An der Umlenkplatte liegt eine Spannung an, welche die zu untersuchenden Ionen abstößt. So werden die Ionen mit der gewünschten Ladung in den TIMS-Tunnel umgelenkt und die Ionen der unerwünschten Ladung auf der Umlenkplatte neutralisiert, während Neutralteilchen nicht beeinträchtigt und abgepumpt werden.

Im TIMS-Tunnel findet die eigentliche IMS-Messung statt. Da es sich hierbei um einen der beiden Schwerpunkte dieser Arbeit handelt, ist diesem Prozess ein eigenes Unterkapitel (2.2) gewidmet.

Kurz zusammengefasst werden die Ionen durch einen Gasstrom gegen ein elektrisches Feld gedrückt. Der Gasstrom resultiert dabei aus einer Druckdifferenz zwischen den Druckstufen am Eingang und am Ausgang des TIMS-Tunnels. Eine Absenkung

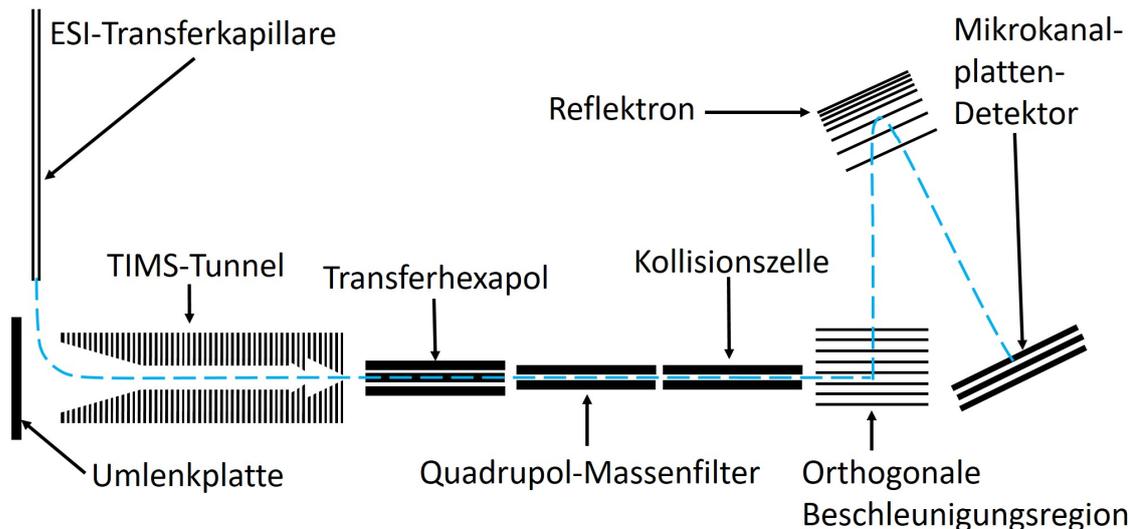


Abbildung 2.1: Schematischer Bauplan des Bruker timsTOF™ Geräts. Der Ionenstrom ist in blau eingezeichnet. Erstellt in Anlehnung an [48, 49].

des elektrischen Feldes führt dazu, dass die Ionen den Tunnel axial verlassen. Dieser Vorgang wird auch Eluierung genannt.

Der anschließende Transferhexapol dient dazu, den Ionenstrom durch eine weitere Druckstufe von etwa 0,7 mbar zu führen und in einen linearen Quadrupol zu leiten. Diese Druckstufe beinhaltet auch den Ausgang des TIMS-Tunnels. Der Quadrupol kann auch als Massenfilter verwendet werden, um Ionen mit einem gewünschten m/z zu isolieren. Dabei ist zu beachten, dass ein Quadrupol Ionen in einem einstellbaren Bereich um das gewünschte m/z passieren lässt. Die Funktionsweise von Quadrupolen wird in Unterkapitel 2.1.3 diskutiert.

Zusammen mit dem TIMS-Tunnel hat das timsTOF also die Möglichkeit, innerhalb einer Messung nach Masse-zu-Ladungs-Verhältnis und Ionenmobilität zu filtern. Somit kann es z. B. Isomere und höhere Oligomere entsprechend höherer Ladung (z. B. Monomer¹⁻ und Dimer²⁻) auftrennen, da diese sich in der Regel im CCS unterscheiden. Der Stoßquerschnitt ist eine über alle möglichen Orientierungen des Ions gemittelte Stoßfläche des Ions mit dem Driftgas (in der Regel He oder (wie hier) N₂), die abhängig ist von der Geometrie der Ionen, der Ladungsverteilung, dem Gas, der Temperatur T und dem Druck p .

Nach dem Austritt aus dem Massenfilter werden die Ionen in einen weiteren Quadrupol überführt. Er transferiert die Ionen zum Flugzeitmassenspektrometer (ToF) (von englisch: Time-of-Flight mass spectrometer), dessen Druck im Bereich von 10^{-7} mbar liegt. Dieser zweite Quadrupol wird in Abb. 2.1 Kollisionszelle genannt,

um ihn vom Massenfilter unterscheidbar zu machen. In beiden Quadrupolen werden die Ionen mit einer Gleichspannung und einer Wechselfspannung durch ein statisches Gas geleitet. Die Gleichspannungen (oder auch nur eine davon) können so gewählt werden, dass die Ionen durch Stöße erhitzt werden, bis sie fragmentieren. Dieses Verfahren wird auch Collision induced dissociation (CID) (zu deutsch: Kollisionsinduzierte Dissoziation) genannt.

Um die bei IMS-Messungen unerwünschten Fragmentationen zu vermeiden und das Ionensignal stabil zu halten wurde für beide Spannungen Werte von 5-10 Volt gewählt.

In der letzten Druckstufe werden die Ionen in das ToF gepulst. Das ToF besteht aus (a) einer Beschleunigungsregion, die die Ionen orthogonal zu ihrer ursprünglichen Bewegungsrichtung beschleunigt, (b) einem Reflekttron (auch genannt Ionenspiegel) das die Ionen reflektiert und so fokussiert und schließlich (c) den Mikrokanalplatten (MCP) (von englisch: Micro channel plates, manchmal auch Multi channel plates), die am Ende das Auftreffen der Ionen detektieren. Dabei werden durch das Auftreffen der Ionen Elektronen aus den Mikrokanalplatten gelöst und dieser Elektronenstrom als Funktion der Zeit gemessen. Die Anzahl an Elektronen ist dabei proportional zum Ionensignal und die Zeit ist proportional zur Quadratwurzel des Masse-zu-Ladungsverhältnisses. Details über die Funktionsweise dieser drei Komponenten werden im Unterkapitel 2.1.4 wiedergegeben.

2.1.2 Die Elektrospray-Quelle

Die Ionenquelle des timsTOF arbeitet nach dem Prinzip der ESI [21–23]. Für die Entwicklung des ESI-Verfahrens erhielt Fenn 2002 den Nobelpreis für Chemie.

An dieser Stelle wird die ESI anhand von Abb. 2.2 für Anionen erklärt. Bei Kationen ist der Prozess der gleiche, nur müssen die Vorzeichen der angelegten Spannungen geändert werden.

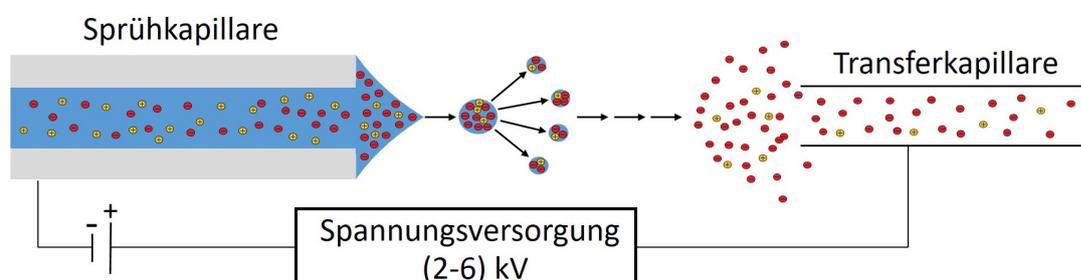


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer ESI-Quelle. Erstellt in Anlehnung an [16].

Bei der ESI wird die zu untersuchende Substanz gelöst und die Lösung anschlie-

2 Experimentelle und Theoretische Grundlagen

ßend durch eine leitfähige Sprühkapillare gepumpt [16]. Typische Pumpraten bewegen sich im Bereich von einigen $\mu\text{l}/\text{min}$, während die verwendeten Lösungen üblicherweise Konzentrationen von 0,5-2 mmol/ml haben.

An die Sprühkapillare wird gegenüber der Transferkapillare eine negative Spannung im Bereich von 2-6 kV angelegt, um die Kationen innerhalb der Sprühkapillare anzuziehen und zu halten. Somit werden Anionen in der Lösung und an der Oberfläche des Kegels angereichert, welcher sich am Ende der Sprühkapillare ausbildet. Dieser Kegel wird auch Taylor-Konus genannt. Der Taylor-Konus ist instabil und erzeugt durch Zerfall regelmäßig Tröpfchen, welche ebenfalls mit Anionen angereichert sind.

Durch einen heißen Gasfluss (hier: N_2 bei 150-250 °C und einer Flussrate von 3 l/min), werden die Lösungsmittelmoleküle der Tröpfchen verdampft, bis die Tröpfchen einen kritischen Radius erreichen, das sogenannte Rayleigh-Limit [50]. Das Rayleigh-Limit (Q_R) stellt den Radius dar, bei dem die Oberflächenspannung des Tröpfchens und die Coulomb-Abstoßung der Ionen im Tröpfchen gerade gleich sind. Der Radius des Tröpfchens r und die kritische Ladung des Tröpfchens q sind über folgende Formel miteinander verknüpft [50]:

$$q = 8\pi\sqrt{\varepsilon_0\gamma r^3} \quad (2.1)$$

Hierbei entspricht ε_0 der Permittivität des Vakuums und γ der Oberflächenspannung des Lösungsmittels.

Wird nun weiter Lösungsmittel verdampft, übersteigt die Coulomb-Abstoßung die Oberflächenspannung, worauf das Tröpfchen eine Coulomb-Explosion stattfindet. Für die Coulomb-Explosion werden hauptsächlich zwei Modelle in der Literatur diskutiert: Das Ion Evaporation Model (IEM) (zu deutsch: Ionen-Verdampfungs-Modell) [51] und das Charge Residue Model (CRM) (zu deutsch: Modell des geladenen Rückstandes) [52].

Im IEM wird davon ausgegangen, dass ein Ion an der Oberfläche des Tröpfchens aus diesem ausgeworfen wird. Danach verdampft weiter Lösungsmittel bis zum erneuten Erreichen des Rayleigh-Limits [16, 51, 53].

Das CRM sagt aus, dass die Tröpfchen nach Erreichen des Rayleigh-Limits in immer kleinere Tröpfchen zerfallen, bis am Ende nur noch ein Ion pro Tröpfchen vorliegt. Danach wird das verbleibende Lösungsmittel verdampft und das Ion liegt desolvatisiert vor [16, 52, 53]. Diese beiden Prozesse sind in Abb. 2.3 grafisch dargestellt.

In der Literatur wird diskutiert, dass das CRM vor allem bei größeren Molekülen auftritt, die an (basischen) Gruppen leicht Protonen oder Alkali-Ionen aufnehmen

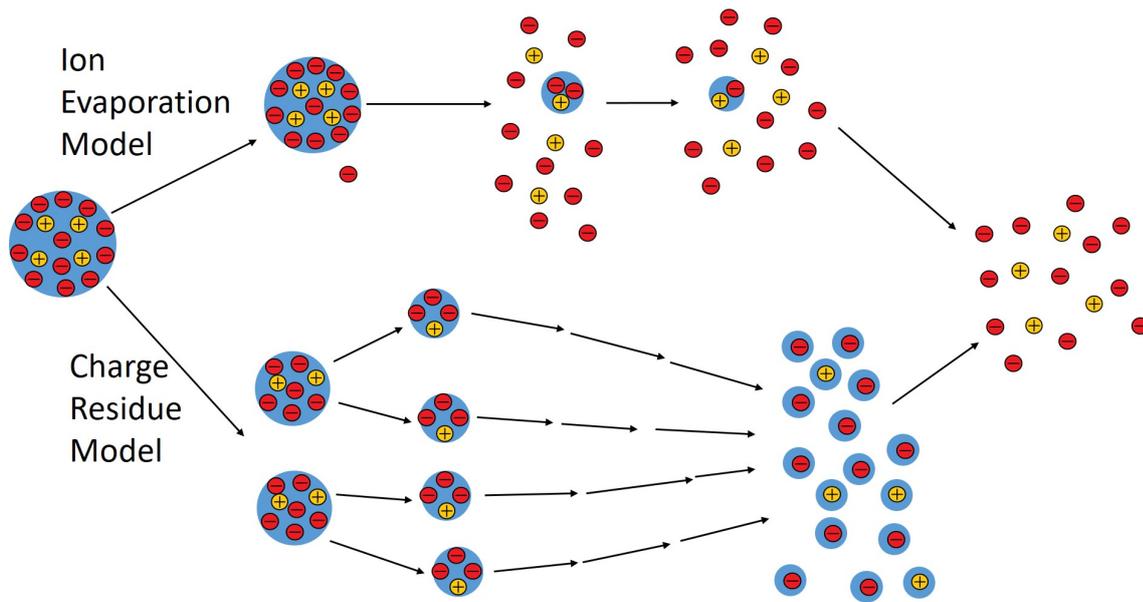


Abbildung 2.3: Vergleich von IEM und CRM. Kationen sind gelb dargestellt, Anionen rot. Die schwarzen Pfeile stehen für Verdampfungsschritte. Erstellt in Anlehnung an [53].

können und mehrfach geladen sind [54]. Das IEM hingegen wird verwendet, um die Freisetzung kleinerer, einfach geladener Ionen zu erklären [54].

2.1.3 Aufbau und Funktionsweise eines linearen Quadrupols

Sowohl der Massenfilter als auch die Kollisionszelle des timsTOF sind lineare Quadrupole. Sie wurden von Wolfgang Paul entwickelt, der dafür 1990 den Nobelpreis erhielt [55, 56].

Ein linearer Quadrupol besteht aus vier Stabelektroden, die quadratisch angeordnet sind [16, 57]. In einem idealen, linearen Quadrupol, sind die Stäbe hyperbelförmig und unendlich lang. Diese ideale Hyperbelform wird durch eine geeignete Positionierung von Rundstäben angenähert [58, 59].

Abb. 2.4 skizziert den schematischen Aufbau eines linearen Quadrupols. An den jeweils gegenüberliegenden Stäben liegt jeweils eine Phase einer Wechselspannung der Amplitude V und der Kreisfrequenz ω an. ω ist dabei im Bereich von Radiofrequenzen. An beiden Paaren liegt außerdem eine Gleichspannung U an. Das Gesamtpotenzial Φ_0 hat daher die Form [16]

$$\Phi_0 = U + V \cos \omega t \quad (2.2)$$

2 Experimentelle und Theoretische Grundlagen

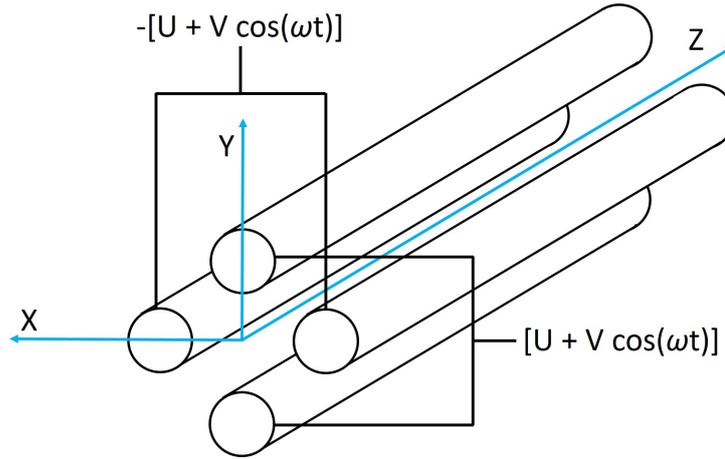


Abbildung 2.4: Schema eines linearen Quadrupols. U ist eine Gleichspannung, V entspricht der Amplitude der Wechselspannung, ω der Kreisfrequenz und t der Zeit. Erstellt in Anlehnung an [16].

und das Potenzial Φ , das auf die Ionen in Flugrichtung z wirkt, ist gegeben als [16]

$$\Phi = \frac{U - V \cos \omega t}{2r_0^2} (x^2 - y^2) \quad (2.3)$$

r_0 ist dabei der halbe Abstand der gegenüberliegenden Stäbe des Quadrupols. Für das Potenzial Φ_0 lauten die Bewegungsgleichungen in x - und y -Richtung [16]

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{eZ}{m_i r_0^2} (U + V \cos \omega t) x = 0 \quad (2.4)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{eZ}{m_i r_0^2} (U + V \cos \omega t) y = 0 \quad (2.5)$$

Dabei ist e die Elementarladung, Z die resultierende Ladung des Ions und m_i seine Masse.

Durch die Substitutionen [16]

$$a_x = -a_y = \frac{2eZ}{m_i r_0^2 \omega^2} 2U, \quad \tau = \frac{\omega t}{2}, \quad q_x = -q_y = \frac{2eZ}{m_i r_0^2 \omega^2} V \quad (2.6)$$

nehmen die Bewegungsgleichungen die Form von Mathieu-Gleichungen an [16, 57]. Damit lassen sich die Bewegungsgleichungen wie folgt schreiben [16]

$$\frac{d^2x}{dt^2} + (a_x + 2q_x \cos \tau) x = 0 \quad (2.7)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} + (a_y + 2q_y \cos \tau) y = 0 \quad (2.8)$$

Es gibt zwei bekannte Arten von Lösungen für Mathieu-Gleichungen.

Beim ersten Typ von Lösungen sind a und q so gewählt, dass die Schwingung in stabilen Bahnen verläuft.

Bei dem zweiten Typ sind a und/oder q so gewählt, dass die Schwingung in x - oder y -Richtung instabil wird. Ionen brauchen eine stabile Bahn, um den Quadrupol passieren zu können.

Ist ein linearer Quadrupol im Betrieb, arbeitet er in einem Stabilitätsbereich, der über gewisse Bereiche von a und q definiert ist [16, 57]. Die Abb. 2.5 zeigt den verwendeten Stabilitätsbereich. Hier ist anzumerken, dass der Stabilitätsbereich eines linearen Quadrupols für positive und negative Werte von a und q symmetrisch ist [57]. Außerhalb des Stabilitätsbereichs wird die oszillierende Bewegung der Ionen entweder in x und/oder in y -Richtung instabil.

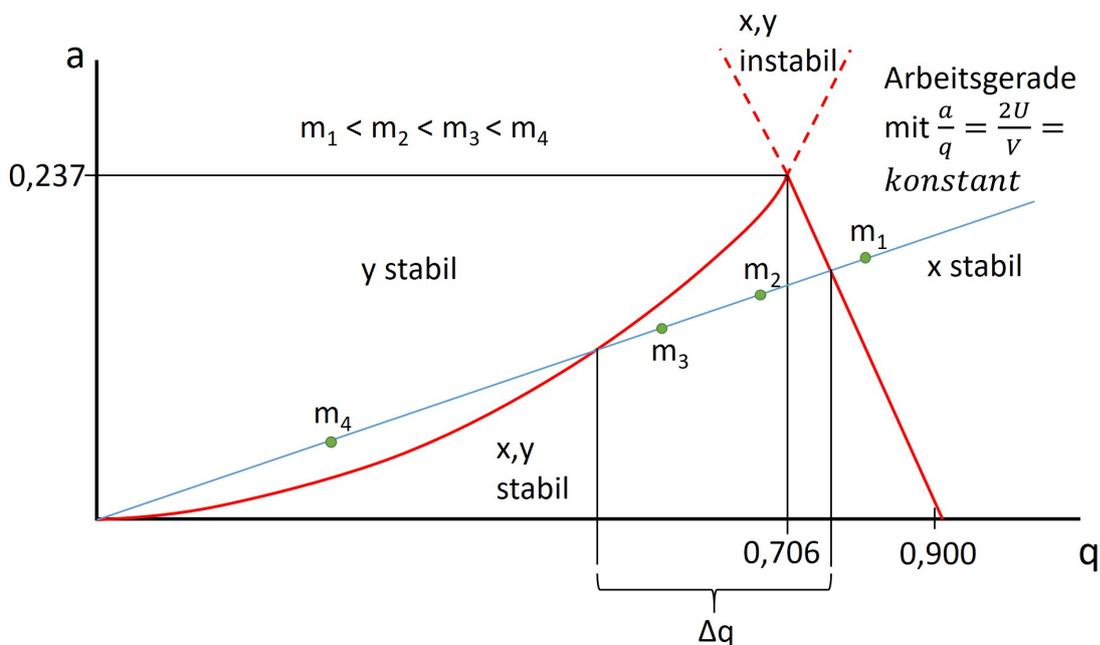


Abbildung 2.5: Stabilitätsdiagramm eines linearen Quadrupols. Der Stabilitätsbereich befindet sich innerhalb der durchgezogenen roten Linien. Bei der hier gezeigten blauen Arbeitsgeraden sind die Ionen mit Masse m_4 zu schwer und werden daher in x -Richtung instabil. Die Ionen mit den Massen m_3 und m_2 fallen in den stabilen Bereich und können den Quadrupol daher passieren. Das Ion mit Masse m_1 ist zu leicht und wird daher in y -Richtung instabil. Erstellt in Anlehnung an [16, 57].

Ein Quadrupol kann grundsätzlich in zwei Modi betrieben werden.

Ist $U \neq 0$ V gewählt, „schneidet“ der Quadrupol und lässt nur Ionen eines be-

stimmten Massenbereichs passieren (siehe Abb. 2.5).

Ist $U = 0$ V gewählt, verläuft die Arbeitsgerade auf der q -Achse und der Quadrupol arbeitet im sogenannten „rf-only“ Modus. In diesem Modus lässt er keine Ionen passieren, deren q größer als 0,907 ist. Man beachte hierbei die Formel 2.6 und die Massenabhängigkeit von q . Im „rf-only“ Modus lässt der Quadrupol nur Ionen oberhalb eines bestimmten Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses passieren. Er wirkt also als Hochpassfilter.

Der Transferhexapol funktioniert prinzipiell genauso wie einer der beiden linearen Quadrupole. Die anliegenden Potenziale sind anderer Form, daher hat das Stabilitätsdiagramm ebenfalls eine etwas andere Form, die Prinzipien sind aber dieselben. Daher wird auf die Erklärung des Hexapols verzichtet. Er arbeitet ebenfalls im „rf-only“ Modus und wirkt somit als Hochpassfilter.

2.1.4 Aufbau und Funktionsweise eines Flugzeitmassenspektrometers

Das Arbeitsprinzip, welches einem Flugzeitmassenspektrometer (ToF) zu Grunde liegt, wird hier beschrieben. Ionen in der Beschleunigungsregion werden mit Hilfe eines elektrischen Feldes auf eine bestimmte kinetische Energie (E_{kin}) beschleunigt. Die Zeitdifferenz zwischen dem Puls der Beschleunigungsspannung und der Detektion wird gemessen, sowie in das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis umgerechnet [16]. Dabei wird zuerst angenommen, dass die gesamte E_{kin} der Ionen gleich ist der Energie, die den Ionen durch das Feld als elektrische Energie E_{el} zugeführt wird [16].

$$E_{el} = E_{kin} \quad (2.9)$$

Wenn man nun E_{kin} durch $\frac{1}{2}mv^2$ ersetzt, sowie E_{el} durch $qU = ezU$ mit der Masse des Ions m , seiner Geschwindigkeit v , der Gesamtladung q , der Elementarladung e und ihren Vielfachen z sowie der Potenzialdifferenz U , so erhält man [16]

$$\frac{1}{2}mv^2 = ezU \quad (2.10)$$

was umgeformt werden kann zu [16]

$$ezU = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m \left(\frac{s}{t}\right)^2 \quad (2.11)$$

wobei ausgenutzt wurde, dass die Geschwindigkeit v dem Verhältnis von Strecke s und Zeit t entspricht. Löst man diese letzte Formel nun nach der Wurzel des Masse-

zu-Ladungs-Verhältnisses auf, ergibt sich [16]

$$\sqrt{\frac{m}{z}} = \frac{\sqrt{2eU}}{s}t = at \quad (2.12)$$

Es ist erkennbar, dass die Wurzel des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses proportional ist zu der Zeit, die das Ion benötigt, um sich durch die feldfreie Driftstrecke s bis zum Detektor zu bewegen. Typischerweise werden Beschleunigungsspannungen U im Bereich von 10 kV und Driftstrecken von 1-2 m verwendet. Gleichung 2.12 ist allerdings nur gültig für Ionen mit identischem Startort und ohne (thermische) Verteilung der Anfangsenergien. Im folgenden wird beschrieben, wie beides kompensiert werden kann.

In einem Aufbau, wie er in Abb. 2.6 a) dargestellt ist, werden die Ionen nur in einer Stufe beschleunigt. In der Realität haben die Ionen in der Beschleunigungs- oder Abzugsregion aber eine Ortsverteilung. Dies führt zu einer relativ breiten Verteilung an Geschwindigkeiten (da die Ionen unterschiedlich stark beschleunigt werden) bei Ionen mit identischem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis. Daher werden moderne ToF's mit einer Beschleunigungsregion nach Wiley und McLaren gebaut [60].

In einem Wiley-McLaren-Aufbau wird eine zusätzliche Elektrode in der Abzugsregion eingebaut. Zwischen den ersten beiden Elektroden liegt dabei nur eine geringe Spannung U_1 an, zwischen der zweiten und der Erdung hingegen liegt eine hohe Spannung U_2 an. So werden alle Ionen mit U_2 beschleunigt und die Geschwindigkeitsverteilung wird schmaler. Auf diese Art wird die Startortverteilung kompensiert und die Auflösung (R) $R_{FWHM} = \frac{m/z}{\Delta m/z} = \frac{m}{\Delta m}$ wird verbessert. Die Auflösung ist im Ortsfokus (siehe Abb. 2.7) maximal [61].

Abb. 2.6 dient zum Vergleich einer einstufigen Abzugsregion sowie eines Wiley-McLaren-Aufbaus. Im timsToF wird ein mehrstufiger Aufbau verwendet anstelle des klassischen, zweistufigen Wiley-McLaren-Aufbaus, wodurch die Auflösung noch weiter verbessert wird.

Die Ionen haben beim Austritt aus der Kollisionszelle bereits eine Geschwindigkeitsverteilung [16]. Um dies zu kompensieren, werden die Ionen orthogonal zur Achse der Kollisionszelle beschleunigt [16].

Neben der Startortverteilung haben die Ionen auch eine Startgeschwindigkeitsverteilung bzw. Startenergieverteilung [16]. Die beiden Verteilungen sagen aus, dass die Ionen gleicher Masse unterschiedlich lange Strecken mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten zurücklegen. Dabei legen die langsameren Ionen den kürzeren Weg zurück. Es gibt folglich einen Punkt, den sogenannten Ortsfokus (oder Space Focus im Englischen), an dem die schnelleren Ionen die langsameren einholen [61]. Dies ist

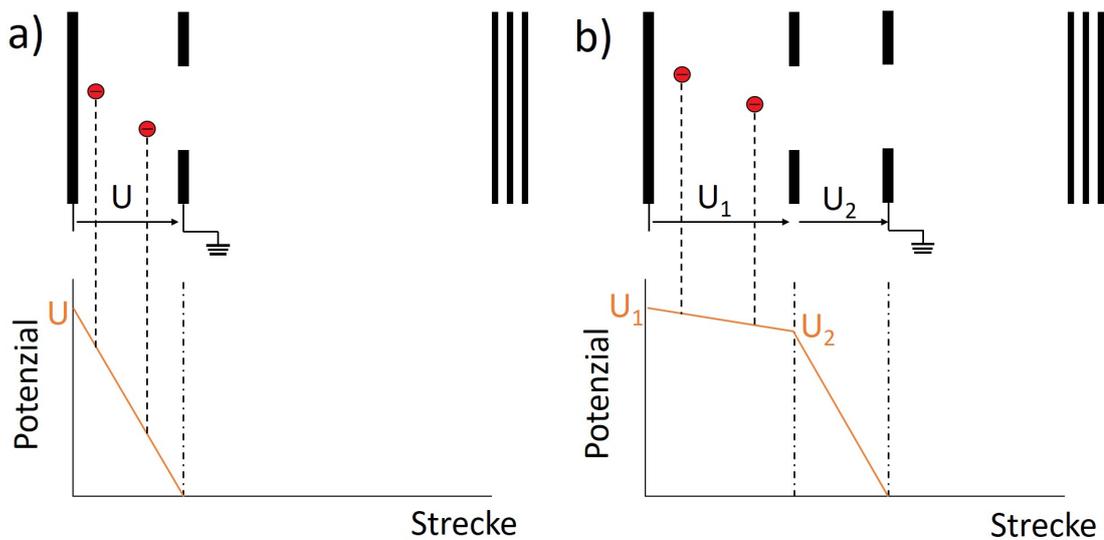


Abbildung 2.6: Vergleich einer einstufigen Abzugsregion (a) mit einem Wiley-McLaren-Aufbau (b). Die Position der Elektroden wird durch die strichpunktierten Linien dargestellt. Die Ionen wurden als rote Punkte eingezeichnet und ihre Position wird durch die gestrichelten Linien im Potential-Diagramm kenntlich gemacht. Abhängig von der Startposition, bekommen die beiden Ionen unterschiedliche Mengen an E_{kin} . Der Unterschied ist bei Verwendung eines Wiley-McLaren-Aufbaus geringer, weil beide Ionen das Potenzial U_2 vollständig durchlaufen. Erstellt in Anlehnung an [16].

der Punkt maximaler Auflösung, in dem sich der Detektor befinden sollte.

Die Startgeschwindigkeitsverteilung kann mithilfe eines Reflektrons (auch Ionen-spiegel genannt) kompensiert werden [16, 62].

Ein Reflektron ist grundsätzlich aufgebaut wie die Beschleunigungsregion, nur ist die angelegte Spannung größer (i.d.R. entspricht die Summe der Reflektron-Spannungen dem 1,05 bis 1,1 fachen der Summe der Beschleunigungsspannungen [16]).

Wie in Abb. 2.7 gezeigt, werden die Ionen von der Beschleunigungsregion aus in Richtung des Reflektrons beschleunigt. Dabei erhält das Ion α mit der roten Trajektorie eine etwas höhere E_{kin} als das Ion β mit der grünen Trajektorie. Dadurch dringt α etwas tiefer in das Feld des Reflektrons ein als β , was dazu führt, dass α eine längere Flugstrecke hat. Somit werden die Ionen ein zweites Mal fokussiert in einem zweiten Ortsfokus, an dem sich der Detektor befindet [62, 63]. Die Massen-Auflösung, die das timsTOF erreicht, liegt im Bereich von (je nach Masse-zu-Ladungs-Verhältnis) bis zu 40.000. Eine Definition des Begriffs der Auflösung befindet sich in Unterkapitel 2.2.1.

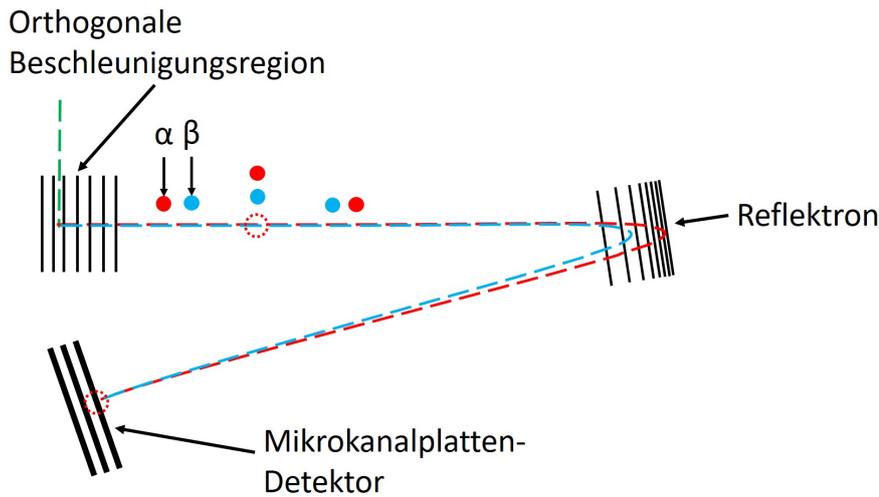


Abbildung 2.7: Schema eines Flugzeitmassenspektrometers mit Reflektron. Die rot und die blau gestrichelte Linie zeigen die Trajektorien von zwei Ionen identischer Masse mit höherer E_{kin} (rot) und niedrigerer E_{kin} (blau), während die grün gestrichelte Linie den gemeinsamen Weg beider Ionen zeigt. Die beiden rot gepunkteten Kreise geben dabei die Position der beiden Ortsfoki [61] an, an welchem das schnellere Ion das langsamere eingeholt hat und damit die beiden Ionen gleichzeitig an der gleichen Stelle sind. Der Ortsfokus einer einstufigen Beschleunigungsregion ist fixiert, bei einem Wiley-McLaren-Aufbau kann er aber eingestellt werden.

Als Detektor werden in ToF's in der Regel Mikrokanalplatten verwendet. Abb. 2.8 zeigt schematisch die Funktionsweise von MCPs im Betrieb. MCP werden in der Regel aus Bleiglas mit 5 μm weiten, eingeätzten Kanälen gefertigt [64]. Zwischen der Oberkante und Unterkante wird im Allgemeinen eine Spannung von 1-2 kV angelegt. Auftreffende Ionen lösen Elektronen aus dem Bleiglas. Diese Elektronen werden auf die gegenüberliegende Wand des Mikrokanals beschleunigt. Beim Einschlag werden weitere Elektronen aus dem Bleiglas entfernt. Durch diesen Kaskadeneffekt ist es möglich, pro Ion etwa 10^3 bis 10^4 Elektronen aus dem Detektor freizusetzen. Ist diese Signalstärke noch nicht ausreichend, können auch zwei oder drei Platten übereinander verbaut werden, um die Signalstärke noch weiter zu erhöhen [16, 64]. Diese Anordnungen werden auch Chevron-Platte oder Z-Stack genannt. Der so erzeugte Strom von Elektronen wird gemessen und elektronisch ausgewertet. Die zeitliche Messung muss dabei mit sehr hoher Auflösung und Genauigkeit erfolgen. Eine Modellrechnung für eine feldfreie Driftlänge von 1 m, einer Beschleunigungsspannung von 10 kV und den Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen von 720 und 721 ergibt eine Zeitdifferenz von 13,4 ns. Um die benötigte hohe Zeitauflösung bei der Signaldetek-

2 Experimentelle und Theoretische Grundlagen

tion zu gewährleisten, ist im timsTOF ein 10-bit Digitizer mit einer Sampling-Rate von 5 Gigasamples/s eingebaut [65].



Abbildung 2.8: Aufbau eines Mikrokanalplatten-Detektors. Das auftretende Ion löst dabei Elektronen (rot) aus der MCP, die auf die gegenüberliegende Wand des Mikrokanals beschleunigt werden und bei Auftreffen weitere Elektronen lösen. Durch diesen Kaskadeneffekt erzeugt ein Ion ein Signal von 10^3 bis 10^4 Elektronen [16, 64]. MCPs sind in der Regel Scheiben mit einem Radius von 2-5 cm [16] und einer Dicke von 2 mm [64]. Der Durchmesser der Kanäle liegt im Bereich von einigen μm [16, 64]. Erstellt in Anlehnung an [16, 64].

Die Formel 2.12 ist streng genommen nur unter idealen Bedingungen, also für einzelne Ionen ohne Restgas und mit identischem Startort und Startenergie gültig. Für die Kalibrierung eines ToF's wird daher Formel 2.12 mit einem linearen Faktor b erweitert, um die Genauigkeit der Kalibrierung zu erhöhen und die realen Bedingungen der Messung zu berücksichtigen. Somit ergibt sich als Funktion für die Kalibrierung [61]:

$$\sqrt{\frac{m}{z}} = at + b \quad (2.13)$$

Im timsTOF werden von der kommerziellen Bedienungs-Software mehrere Kalibrierfunktionen zur Verfügung gestellt. Eine davon ist die „Quadratic Function“, welche für eine Rekalibrierung drei Messwerte benötigt. Dies würde zu obiger Funktion 2.13 passen, wenn beide Seiten quadriert werden. Üblicherweise wurde aber die „Enhanced Quadratic Function“ verwendet, die einen Parameter mehr aufweist und einen kleineren Standardfehler ausweist als die „Quadratic Function“.

Als Kalibranten wurden die in [66] vorgestellten TuneMixTM-Ionen verwendet. Die genauen Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse, Stoßquerschnitt und Summenformeln sind im Anhang in Tabelle A.1 angegeben. Die Querschnitte wurden dabei [67] entnommen. Bei TuneMix handelt es sich um Phosphazene, deren P-Atome durch zwei Ether-Brücken mit je einem Perfluoralkan unterschiedlicher Länge verbunden sind. Die Ausnahme hiervon sind die beiden leichtesten TuneMix-Anionen. Bei ihnen

2.1 Aufbau und Funktionsweise des Instruments

sind die Perfluoralkane an die C-Atome eines 1,3,5-Triazins gebunden. Anionische TuneMix-Ionen erhalten ihre Ladung durch Komplexierung eines Hydroxids oder eines Trifluoracetats, während bei den Kationen eine Protonierung vorliegt.

2.2 Ionenmobilitätsspektrometrie

In diesem Kapitel soll die Funktionsweise der Ionenmobilitätsspektrometrie beschrieben werden, wobei auch Trapped Ion Mobility Spectrometry (TIMS) besprochen wird. TIMS ist eine neuere Variante der IMS, die verschiedene Vor- und Nachteile gegenüber der traditionellen Drift Tube besitzt.

2.2.1 Arbeitsweise der Ionenmobilitätsspektrometrie

Ziel der IMS ist es, die Ionenmobilität (K) der Isomere des zu untersuchenden Ions zu bestimmen. Dabei ist K definiert als [68, 69]

$$\vec{v}_D = K\vec{E}_D \quad (2.14)$$

mit der Driftgeschwindigkeit \vec{v}_D und der elektrischen Feldstärke \vec{E}_D [68]. K wird üblicherweise in cm^2/Vs angegeben.

Der erste, der sich mit der Bewegung von Ionen in einem elektrischen Feld beschäftigt hat, war Langevin am Anfang des 20. Jahrhunderts [70, 71]. Seine Arbeiten legen nach wie vor den Grundstein für unser Verständnis von Ionen in der Gasphase.

Das älteste Verfahren zur Messung von K ist die Drift Tube (DT) (zu deutsch: Driftröhre), welche das erste Mal 1961/1962 von Barnes und McDaniel mit einem Sektorfeld-Massenspektrometer gekoppelt wurde [72, 73]. Die Funktionsweise einer DT wird in Abb. 2.9 erklärt.

In einer DT werden Ionen durch ihre Wechselwirkung mit einer elektrischen Potenzialdifferenz durch ein Gas bekannter Zusammensetzung (i. d. R. reines He oder reiner N_2) mit bekanntem Druck und bekannter Temperatur bewegt. In erster Näherung stellt sich - für ausreichend schwache Felder - also ein Gleichgewicht zwischen der Beschleunigung, die das Ion durch die Spannung erfährt und der Reibung des Ions am Stoßgas ein. Damit ist K abhängig vom Druck p und der Temperatur T des Gases. Gemäß der Nernst-Townsend-Einstein-Gleichung ist [68]

$$K = \frac{ezD}{k_bT} \quad (2.15)$$

Hierbei entspricht e der Elementarladung, z der resultierenden Ladung des Ions, D dem Diffusionskoeffizienten und k_b steht für die Boltzmann-Konstante. K ist abhängig von der Teilchendichte N und wird wegen der einfacheren Tabellierbarkeit als Reduzierte Ionenmobilität (K_0) angegeben.

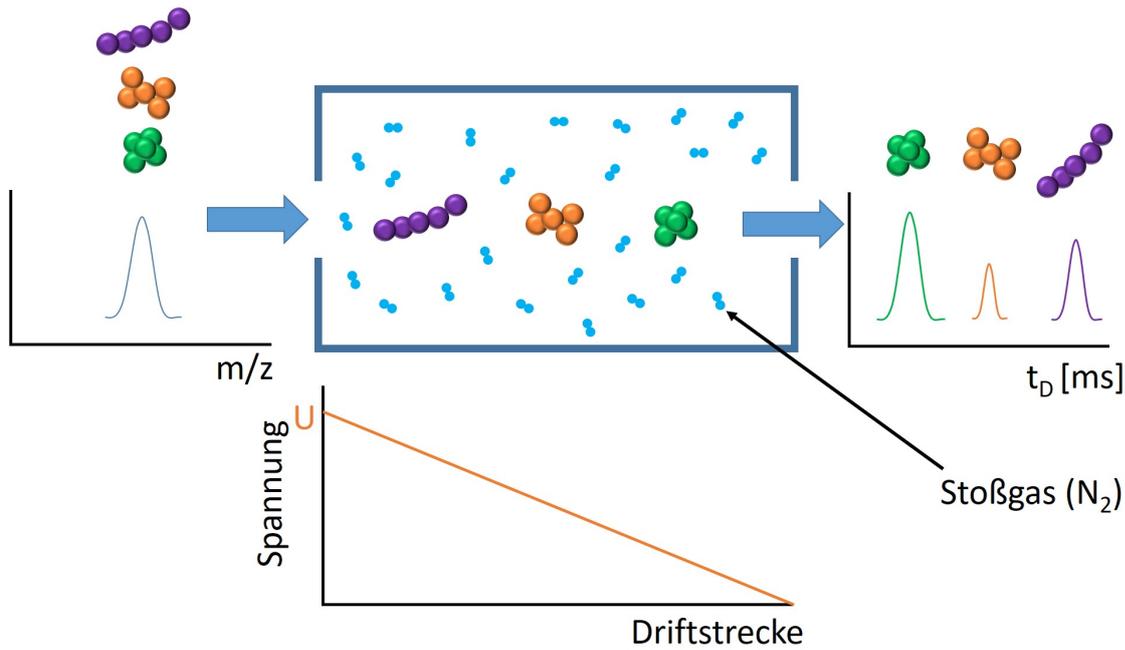


Abbildung 2.9: Funktionsprinzip einer Drift Tube. Ionen mit identischem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis und unterschiedlicher Struktur werden durch die angelegte Spannung beschleunigt und durch Stöße mit dem Stoßgas (hier: N_2) gebremst. Je „kompakter“ dabei die Struktur ist, desto weniger Zeit benötigt das Ion zur Durchquerung der Driftstrecke. Infolge dessen werden die einzelnen Isomere zeitlich und räumlich separiert. Die Isomere sowie ihre Ankunftszeitverteilungen sind in grün, orange und violett dargestellt. Erstellt in Anlehnung an [74].

$$K_0 = K \frac{N_0}{N} = K \frac{p}{p_0} \frac{T_0}{T} \quad (2.16)$$

Bei der letzten Umformung wird das ideale Gasgesetz angewendet, das in diesem Fall $N = k_b T p^{-1}$ lautet, wobei N_0 der Teilchendichte bei $p_0 = 1013$ mbar und $T_0 = 273,15$ K entspricht [69]. K_0 kann über Gleichung 2.17 auch in einen CCS umgerechnet werden [68].

$$CCS = \frac{3e}{16N_0} \sqrt{\frac{2\pi}{k_b T}} \frac{z}{\sqrt{\mu} K_0} \quad (2.17)$$

Dabei ist N die Teilchendichte und μ die reduzierte Masse des Ions gegenüber dem Stoßgas. Die üblicherweise verwendete Einheit für K_0 ist cm^2/v_s , während der Stoßquerschnitt üblicherweise in Å^2 angegeben wird.

Im Fall einer DT werden die Gleichungen 2.14, 2.16 und 2.17 kombiniert und so

2 Experimentelle und Theoretische Grundlagen

der Stoßquerschnitt als Funktion der Driftzeit t_D berechnet [75]:

$${}^{DT}CCS = \frac{3e}{16N_0} \sqrt{\frac{2\pi}{k_b T}} \frac{z}{\sqrt{\mu}} \frac{p_0}{p} \frac{T}{T_0} \frac{t_D}{|\vec{L}_D|} \frac{|\vec{E}_D|}{|\vec{L}_D|} \quad (2.18)$$

\vec{E}_D bezeichnet hier die Feldstärke und \vec{L}_D die Länge der Driftstrecke der DT. Zusätzlich wurde verwendet, dass die Driftzeit t_D dem Proportionalitätsfaktor zwischen Driftgeschwindigkeit \vec{v}_D und Driftstrecke \vec{L}_D entspricht.

Ein wichtiger Aspekt von IMS-Messungen ist dabei die R. Sie ist in der IMS üblicherweise über die Halbwertsbreite des Peaks definiert als [76]

$$R = R_{FWHM} = \frac{CCS}{\Delta CCS} \quad (2.19)$$

Die Auflösung gibt an, wie gering der Unterschied in den Stoßquerschnitten der Isomere sein kann, um noch detektierbar zu sein. Die Abb. 2.10 dient dabei zur Veranschaulichung der Auflösung. Die Auflösung einer DT, die bei niedrigen Drücken im Bereich von 2-3 mbar betrieben wird, liegt im Bereich von 30-60, während mit TIMS eine Auflösung von bis zu 350-400 erreicht werden kann [46]. Dieser Unterschied kommt dadurch zustande, dass die Auftrennung der Ionen umso erfolgreicher ist, je öfter sie mit dem Stoßgas kollidieren. Die Anzahl der Stöße ist dabei eine Funktion von Druck und effektiver Driftstrecke der Ionen. Die effektive Driftstrecke ist bei TIMS wesentlich größer als bei einer DT, weil die Ionen stationär im Gasfluss gehalten werden über (bis zu) mehrere 100 ms, was einer effektiven Weglänge von bis zu 100 m entspricht.

Ein Faktor, der auch die Auflösung bei beiden Methoden beeinflusst, ist die Anzahl der Ionen pro Messung. Eine zu große Anzahl an Ionen führt aufgrund der Coulomb-Abstoßung zur Verbreiterung der Ionenwolke. Dieser Effekt wird auch Raumladung genannt. Dabei ist zu beachten, dass eine DT geometrisch wesentlich größer als ein TIMS-Tunnel ist und entsprechend mehr Ionen enthalten kann, ohne dass eine störende Raumladung auftritt.

Sowohl eine DT als auch ein TIMS-Tunnel können zusätzlich in unterschiedlichen Gasen verwendet werden, daher haben Pacholarz et al. als erstes eine einheitliche Kurzschreibweise für Stoßquerschnitte benutzt [77], die von McLean und Mitarbeitern verallgemeinert wurde [78]. Sie hat die Form ${}^{Verfahren}CCS_{Gas}$. Im Fall von in N_2 mit TIMS gemessenen Querschnitten lautet die Schreibweise daher ${}^{TIMS}CCS_{N_2}$, während sie im Fall von N_2 -Querschnitten, die mit einer DT gemessen wurden ${}^{DT}CCS_{N_2}$ lautet.

Da sowohl TIMS als auch eine DT bei niedrigen Feldstärken arbeiten, sind die

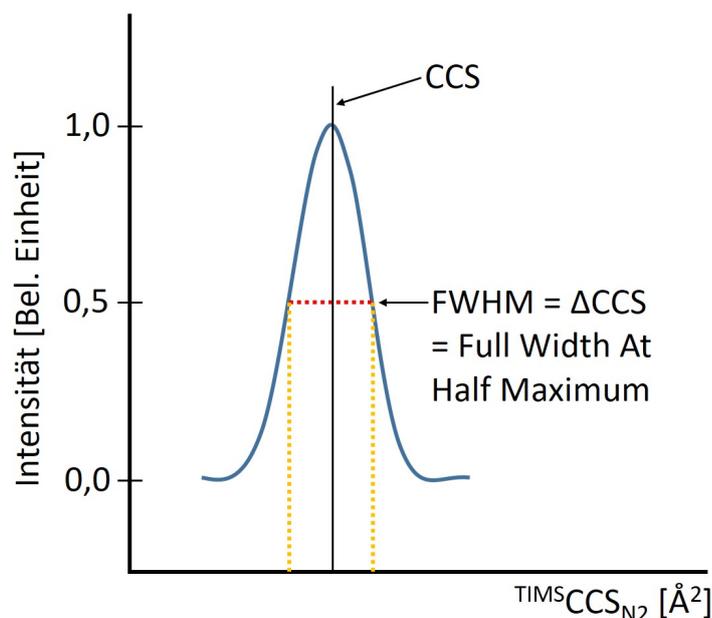


Abbildung 2.10: Definition der CCS-Auflösung. Es soll veranschaulicht werden, wie die Auflösung gemäß der Definition über die FWHM (zu deutsch: Halbwertsbreite) berechnet wird. Erstellt in Anlehnung an [16].

$TIMS$ CCS $_{N_2}$ sehr ähnlich zu ihren DT-Analoga. So gelang es beispielsweise Weis et al. in [79], mit TIMS $^{DT}CCS_{N_2}$ von C_{60}^+ und C_{70}^+ mit einer Abweichung kleiner 2 % gegenüber [80] zu reproduzieren. Die Übereinstimmung mit dem $^{DT}CCS_{N_2}$ von C_{60}^+ aus [81] ist noch besser mit einer Abweichung von rund 0,5 %.

Tabelle 2.1: Experimentell bestimmte CCS $_{N_2}$ von C_{60}^+ . Der $TIMS$ CCS $_{N_2}$ stammt aus [79] und die $^{DT}CCS_{N_2}$ stammen aus [80, 81].

$TIMS$ CCS $_{N_2}$ aus [79]	$^{DT}CCS_{N_2}$ aus [80]	$^{DT}CCS_{N_2}$ aus [81]
210,0 Å ²	213,1 Å ²	210,8 Å ²

2.2.2 Aufbau und Funktionsweise des TIMS-Tunnels

Das Messverfahren des TIMS kann als Umkehrung der klassischen Drift Tube-Messungen verstanden werden. Wie im vorherigen Unterkapitel erklärt, werden die Ionen bei einer DT von einer Potenzialdifferenz durch ein statisches Stoßgas geschoben und die Ankunftszeitverteilung wird in einen CCS umgerechnet.

Bei TIMS hingegen werden die Ionen von einem statischen Gasfluss gegen ein ortsabhängig ansteigendes elektrisches Feld gedrückt, welches mit der Zeit verringert

2 Experimentelle und Theoretische Grundlagen

wird. So verlassen die Ionen gemäß ihrer Mobilität axial den TIMS-Tunnel.

Wo bei der DT ein Gleichgewicht zwischen Beschleunigung durch das Feld und Reibung durch das Stoßgas steht, steht bei TIMS ein Gleichgewicht der Beschleunigung durch den Gasfluss und eine Abbremsung durch das elektrische Feld [82].

Ein weiterer Unterschied zwischen einer DT und TIMS besteht darin, dass bei ersterem Verfahren das Ion mit der größten Mobilität (oder dem kleinsten Verhältnis von CCS zu Ladung) zuerst detektiert wird, bei TIMS hingegen das Ion mit der kleinsten Mobilität. Das Messverfahren des TIMS wird in Abb. 2.11 dargestellt und soll im Folgenden näher erläutert werden [82, 83].

Der erste Schritt ist die **Akkumulation** der Ionen im vorderen Teil des Tunnels, der Akkumulationsrampe. Die durch ESI erzeugten Ionen werden von der Umlenkplatte in den Eingangstrichter geleitet. Der Eingangstrichter fokussiert die Ionen, bis sie in den Tunnel übergehen und dort auf der Akkumulationsrampe vorübergehend zur Ruhe kommen. Die Akkumulationsdauer t_{Akk} zwischen dem ersten und zweiten Schritt kann dabei frei eingestellt werden. In der Regel wurden relativ kurze Dauern von 5-20 ms gewählt, um Raumladungseffekte zu vermeiden.

Den zweiten Schritt stellt der **Stopp der Akkumulation** dar. Dabei wird die Umlenkplatte geerdet, sodass keine Ionen mehr akkumuliert werden können.

Im dritten Schritt, der **Überführung**, wird die Widerstandskette *II* geerdet und so die Akkumulationsrampe ausgeschaltet. Der Gasfluss beschleunigt die Ionen in z -Richtung, bis sie auf die zweite, analytische Rampe treffen. Auf dieser Rampe findet der eigentliche Scan statt.

Der vierte und letzte Schritt (**Messung und Akkumulation**) basiert auf einer Absenkung der Spannung, die an die Widerstandsketten *III a* und *III b* anliegt. Diese Ketten bilden die analytische Rampe und das Plateau. So werden die Ionen mit steigender Mobilität eluiert, da die Gegenkraft durch das Feld zu schwach ist und nach dem Durchlaufen des Ausgangstrichters und des restlichen Instruments von den MCP's detektiert. Parallel zur Eluierung der Ionen wird an die Umlenkplatte wieder ein Potenzial angelegt, das die Ionen auf die Akkumulationsrampe leitet und eine Spannung an Widerstandskette *II* angelegt. So wird eine weitere Messung vorbereitet, während die Messung läuft. Dieser Prozess wird in [84] detaillierter beschrieben. Nach dem Ende der Messung (also nachdem die analytische Rampe ihr Minimum erreicht hat), beginnt der Zyklus von neuem.

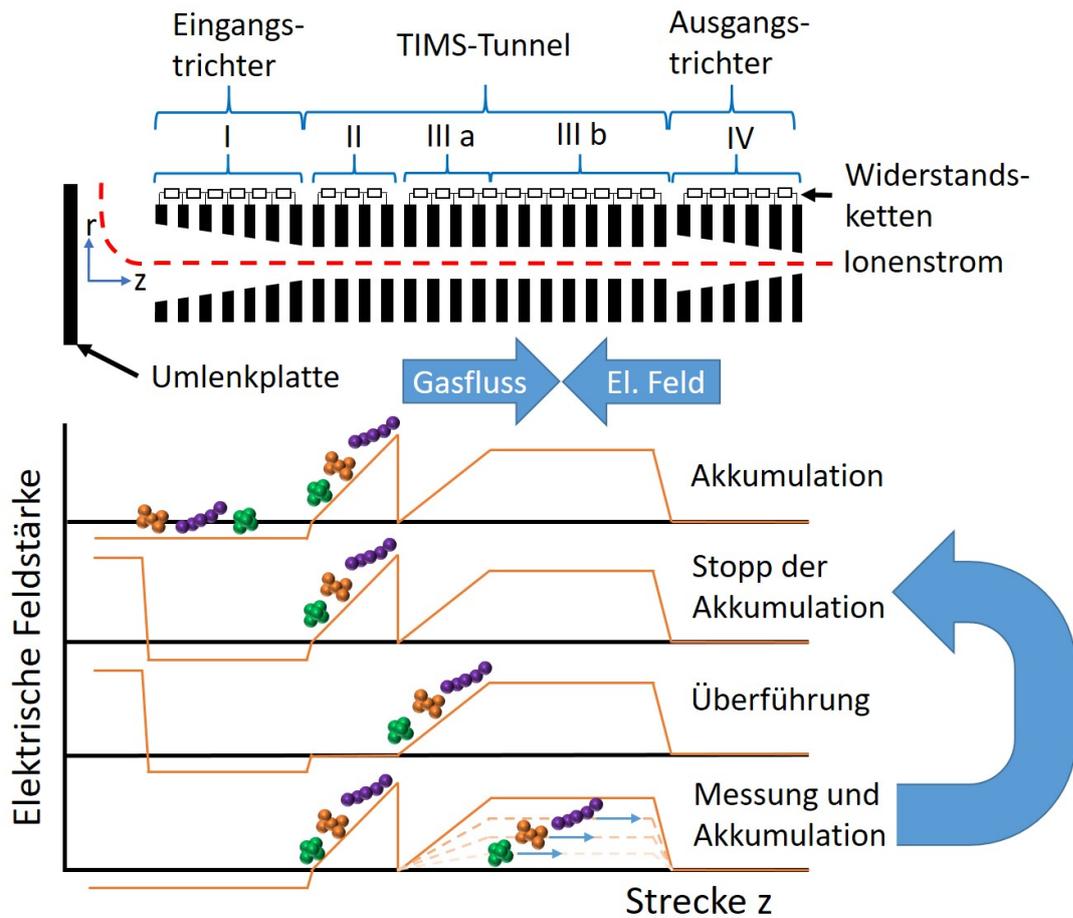


Abbildung 2.11: Funktionsprinzip des TIMS-Tunnels mit paralleler Akkumulation. Die rote, gestrichelte Linie stellt den Ionenfluss dar, während gestrichelte, orange Linien die Absenkung des Felds zeigen. Auf jedem einzelnen Segment des TIMS-Tunnels und der Trichter liegt eine radiofrequente Wechselspannung an, um ein radiales Austreten der Ionen zu vermeiden. Ist die Amplitude dieser Spannung zu hoch gewählt, werden die Ionen zu stark fokussiert, was zu einem Raumladungseffekt und einer Verbreiterung des Ionenpakets entlang der z -Achse führt. Die einzelnen Widerstandsketten sind mit I bis IV durchnummeriert. Bei I , $III b$ und IV handelt es sich jeweils um Widerstandsketten mit konstanten Widerständen. In den Ketten II und $III a$ steigen die Widerstände linear an. Weitere Details werden im Text erläutert. Erstellt in Anlehnung an [74, 82, 84, 85].

Mathematisch betrachtet befinden sich die Ionen auf einer Position der Rampe, für die gilt, dass die Geschwindigkeit des Gases \vec{v}_{Gas} gegengleich ist zu $K\vec{E}(z)$ [82].

$$\vec{v}_{Gas} = -K\vec{E}(z) \quad (2.20)$$

2 Experimentelle und Theoretische Grundlagen

Daraus resultiert auch, dass die Ionen mit kleinerer Mobilität früher eluieren. Außerdem ist es möglich, dass K zu gering ist, um das Ion stabil auf der Rampe zu halten. In diesem Fall eluiert es direkt. Ab hier werden das Feld \vec{E} und die Geschwindigkeit des Gases \vec{v}_{Gas} nur noch als parallel zueinander betrachtet, daher wird auf die vektorielle Darstellung verzichtet.

Im Folgenden werden die Vorgänge auf dem analytischen Teil der Rampe mathematisch beschrieben. Abb. 2.12 stellt den analytischen Teil grafisch dar. Das maximale Feld der analytischen Rampe E_p wird im Regelbetrieb mit einer konstanten Rate β als Funktion der Zeit t ausgehend von der Anfangs-Feldstärke E_0 gesenkt [82].

$$E_p = E_0 - \beta t \quad (2.21)$$

Ionen, die auf der analytischen Rampe stabil gehalten werden können, erreichen daher das Plateau am Ende der analytischen Rampe (welches ebenfalls auf der Feldstärke E_p liegt) am Zeitpunkt t_e [82].

$$t_e = \frac{E_0 - E_p}{\beta} = \frac{E_0 - v_{Gas}/K}{\beta} \quad (2.22)$$

Neben t_e gibt es noch die Beiträge zu t für die Überquerung des Plateaus t_p und den Transit über die fallende Flanke t_t , die im Vergleich zu t_e aber vernachlässigbar sind [82]. Wird die Formel 2.22 nach K umgestellt, ergibt sich [82]

$$K = \frac{v_{Gas}}{E_0 - \beta t_e} \quad (2.23)$$

Die gemessene Mobilität ist also proportional zu v_{Gas} , das experimentell nur schwer direkt gemessen werden kann, aber von der Druckdifferenz Δp zwischen Eingangsbereich und Ausgangsbereich des TIMS-Tunnels abhängt (siehe Unterkapitel 2.1.1) [82, 83] (In [83] haben Silveira et al. Geschwindigkeiten von 120-167 m/s bestimmt. Hier ist aber zu berücksichtigen, dass v_{Gas} nicht konstant ist sondern ortsabhängig. Die bestimmten Geschwindigkeiten sind Mittelwerte, die von der Geometrie des Tunnels, der Trichter, den Quellbedingungen, etc. abhängig sind. Um K mit einer Genauigkeit von ≤ 1 % messen zu können, müsste aber auch v_{Gas} entsprechend genau gemessen werden können. Dies ist am verwendeten Instrument nicht vorgesehen, weswegen eine Kalibrierung notwendig ist. TIMS-Messungen sind daher keine direkt auswertbaren Messungen, wie DT-Messungen, sondern müssen kalibriert werden. Details zur Kalibrierung befinden sich im nächsten Unterkapitel. Vorher soll noch die Auflösung des TIMS diskutiert werden sowie die Möglichkeiten zur Erhö-

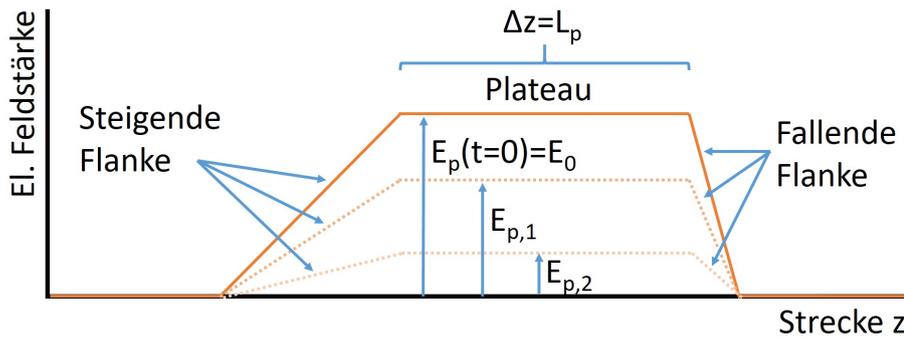


Abbildung 2.12: Schema des analytischen Teils des TIMS-Profiles. Die gepunkteten, orangen Linien zeigen die Absenkung des Felds. Erstellt in Anlehnung an [82].

hung der Auflösung.

Michelmann et al. haben in [82] einen Term für die theoretische Auflösung eines TIMS-Tunnels R_{TIMS} hergeleitet. Er lautet

$$R_{TIMS} = v_{Gas} \sqrt[4]{\frac{2L_p}{\beta K^3}} \sqrt{\frac{ze}{16 \ln(2) k_b T}} \quad (2.24)$$

Dabei ist L_p die Länge des Plateaus, e die Elementarladung mit ihrem Vielfachen z , k_b die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.

Aus dieser Gleichungen lassen sich mehrere Schlüsse ziehen.

Zum einen ist R_{TIMS} abhängig von der vierten Wurzel der Länge des Plateaus. Daher kann die Auflösung in einem gewissen Rahmen durch eine Änderung der Länge des Plateaus beim Aufbau des Tunnels verändert werden.

Zum anderen ist die Auflösung auch proportional zu v_{Gas} , die von der Druckdifferenz Δp abhängt. Daher ist es eigentlich wünschenswert, mit möglichst großer Druckdifferenz zu messen. In der Praxis reduziert eine zu hohe Druckdifferenz allerdings die generierte Signalintensität. Daher hat sich ein Δp von etwa 1,8 mbar etabliert, als Kompromiss zwischen Auflösung und Signalintensität. In [86] wurde mit einer Erhöhung der Druckdifferenz von 3,5 mbar auf 4,0 mbar bei einem Nachbau des TIMS-Tunnels die Auflösung um rund 25% gesteigert.

Des Weiteren ist R_{TIMS} proportional zu $\sqrt[4]{K^{-3}}$. Es ist also zu erwarten, dass bei identischen, experimentellen Bedingungen unterschiedliche Auflösungen für unterschiedliche Mobilitäten gemessen werden. Dies ist auch gültig für Isomere, mit einer leicht unterschiedlichen Mobilität. Michelmann et al. haben in [82] auch untersucht, wie sich die Auflösung bei Messungen von kationischen Kalibranten (siehe nächstes Unterkapitel) als Funktion von $\sqrt[4]{K^{-3}}$ verändert. Sie sahen in der Tat eine

2 Experimentelle und Theoretische Grundlagen

Linearität, aber keine reine Proportionalität, wie Formel 2.24 es eigentlich erwarten lässt.

Viertens und letztens ist R_{TIMS} proportional zu $\beta^{-1/4}$. β ist die Rampengeschwindigkeit und hat die Dimension $[V/m\cdot s]$. β gibt an, welche Feldstärkendifferenz ΔE pro Zeit Δt durchlaufen wird. Für eine Messung mit geringem β (was einem kleinen ΔE und einem großen Δt entspricht) ist also eine hohe Auflösung zu erwarten. Dies deckt sich mit den experimentellen Funden in [82, 86]. Als Konsequenz erfordert eine hochaufgelöste Messung mit $R \geq 200$ Messzeiten von ca. 500 ms.

Es gibt inzwischen mehr Varianten, um die Ionenmobilität zu messen als „nur“ das ursprüngliche DT-Verfahren und TIMS. Eines der Alternativverfahren ist die Travelling Wave Ion Mobility Spectrometry (TWIMS) (zu deutsch: Wanderwelle-Ionenmobilitätsspektrometrie), bei der Ionen von einer Potenzialwelle mit einer gegebenen Geschwindigkeit (im Bereich von mehreren hundert m/s) und Potenzialhöhe (im Bereich von 0-40 V) durch ein stationäres Gas transportiert werden [87]. TWIMS wurde vor TIMS eingeführt und wurde entsprechend häufiger verwendet [78]. Auch wenn in dieser Arbeit nicht mit TWIMS gearbeitet wurde, wurde TWIMS oft in älteren Arbeiten verwendet [78]. Für den Vergleich mit der Literatur sei sie daher hier erwähnt. Es sind aber nicht alle älteren Arbeiten, die an TWIMS durchgeführt wurden, direkt mit TIMS vergleichbar. Es war eine Zeit lang üblich, TWIMS in N_2 zu messen und mit $^{DT}CCS_{He}$ zu kalibrieren [88]. Dieses Verfahren wurde in der zitierten Arbeit von Knapman et al. kritisiert, was tendenziell zur Verwendung von $^{DT}CCS_{N_2}$ zur Kalibrierung führte.

2.2.3 Die Kalibrierung der TIMS

Wie im vorherigen Unterkapitel in Formel 2.23 gezeigt, ist die mit TIMS gemessene Mobilität abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases v_{Gas} , die experimentell nicht genau bestimmt werden kann. Daher ist eine Kalibrierung gegen bekannte Ionenmobilitäten notwendig.

Hierfür wurden TuneMixTM-Ionen von Agilent verwendet, die ebenfalls als Massenkilibranten verwendet wurden. Diese Ionen (im wesentlichen Phosphazene unterschiedlicher Kettenlänge) werden sehr häufig verwendet, sind auch in der Software des timsTOF hinterlegt [66]. In einer arbeitsgruppen- und plattformübergreifenden Studie wurden von Stow et al. [67] hochpräzise Werte mit einer relativen Standardabweichung von 0,29 % ermittelt. Diese Werte wurden in dieser Arbeit für die Kalibrierung der TIMS verwendet.

In beiden Publikationen wurden $^{DT}CCS_{N_2}$ für die TuneMix-Ionen publiziert, die von Stow et al. in [67] publizierten Werte wurden allerdings - im Gegensatz zu den

Werten von Hernandez et al. aus [66] - von drei Arbeitsgruppen in unterschiedlichen Ländern an unterschiedlichen Drift Tube's von verschiedenen Experimentatoren gemessen und haben eine relative Standardabweichung von 0,29 %. Die Werte von Stow et al. gelten daher als sehr exakt und verlässlich.

Die verwendeten Summenformeln, Massen und Querschnitte sind im Anhang in Tabelle A.1 zu finden. Dabei ist zu bedenken, dass die $^{DT}CCS_{N_2}$ -Werte mithilfe von Gleichung 2.17 in inverse Mobilitäten umgerechnet werden müssen.

Im Regelbetrieb kann Formel 2.23 nach dem Kehrwert von K_0 aufgelöst und linearisiert werden.

$$\frac{1}{K_0} = \frac{E_0}{v_{Gas}} - \frac{\beta t}{v_{Gas}} \quad (2.25)$$

Auf diese Art lässt sich die TIMS-Messung aus der Zeitdomäne in die Domäne der inversen Mobilitäten überführen. Diese ist es auch, die die kommerzielle Software von Bruker verwendet. $\frac{E_0}{v_{Gas}}$ und $\frac{\beta}{v_{Gas}}$ werden dafür als anpassbare Parameter verwendet. Deswegen müssen für verschiedene Werte von β tagesaktuell verschiedene Kalibrierungen gemessen werden. So wurden für $^{TIMS}CCS_{N_2}$ Standardabweichungen von $\leq 0,5$ % erreicht.

Anschließend könnten die Messdaten theoretisch durch die Mason-Schamp-Gleichung (also Formel 2.17) in eine $^{TIMS}CCS_{N_2}$ -Domäne überführt werden. Praktisch fehlt dafür die Kenntnis der Temperatur T , die ebenso wie v_{Gas} ortsabhängig ist, weswegen eine gemittelte Temperatur \bar{T} verwendet werden müsste.

Um diese Probleme zu umgehen, wurden die gemessenen Querschnitte an den TuneMix-Querschnitten von Stow et al. kalibriert. Wie Tabelle A.8 im Anhang zeigt, sind die kalibrierten $^{TIMS}CCS_{N_2}$ hochgradig reproduzierbar mit Standardabweichungen (von sechs Messungen) $\leq 2,5 \text{ \AA}^2$, was in diesem, speziellen Fall (Kristallviolett mit einem $^{TIMS}CCS_{N_2}$ von $204,3 \text{ \AA}^2$) einer relativen Standardabweichung von rund 1,2 % entspricht. In der Regel ist bei einfach geladenen Ionen mit Standardabweichungen von < 1 % zu rechnen.

2.3 Strukturoptimierung durch quantenchemische Rechnungen

In den vorherigen Kapiteln wurde beschrieben, wie ein experimentell gemessener $TIMS$ CCS_{N₂} bestimmt werden kann. Für eine Strukturzuordnung benötigt es allerdings theoretisch generierte Strukturen und zugehörige CCS, die mit den experimentellen Werten verglichen werden können.

Um den Weg zu diesen theoretischen Querschnitten soll es in diesem Kapitel gehen. Daher soll erklärt werden, mit welchen Methoden die erstellten Geometrien (vor)optimiert und wie zum Abschluss die Partialladungen berechnet wurden.

Eine der vier Grundgleichungen¹ der Quantenmechanik ist die Schrödinger-Gleichung (SGL). Sie lautet im stationären Fall ohne Zeitabhängigkeit [89–91]

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.26)$$

mit dem Hamilton-Operator \hat{H} , der Wellenfunktion Ψ und dem Energieeigenwert E [90]. \hat{H} ist der Energieoperator und erlaubt es, die Energie E des Zustands, den Ψ darstellt, zu ermitteln.

Ausgeschrieben hat \hat{H} die Form [89–91]

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \hat{T}_E + \hat{T}_K + \hat{V}_{E,K} + \hat{V}_{E,E} + \hat{V}_{K,K} \quad (2.27)$$

Hier entspricht \hat{T} der kinetischen Energie und \hat{V} der potentiellen Energie des Gesamtsystems. Diese Terme lassen sich jeweils in die kinetische Energie der Elektronen (\hat{T}_E) und Kerne (\hat{T}_K) sowie in die Energie aus der Wechselwirkung zwischen den Elektronen ($\hat{V}_{E,E}$), den Atomkernen ($\hat{V}_{K,K}$) und von Kernen mit Elektronen ($\hat{V}_{E,K}$) unterteilen [89, 91].

Da die SGL für Teilchen, die aus mehr als einem Kern und einem Elektron bestehen nicht mehr gelöst werden kann, müssen Näherungen verwendet werden, um sie numerisch lösbar zu machen.

Die wohl bekannteste dieser Näherungen stellt die Born-Oppenheimer-Näherung (BON) dar [92]. Sie sagt aus, dass die Elektronen wesentlich stärker beschleunigt werden als die Kerne.

Daraus resultiert, dass für die Berechnung der Wellenfunktion der Elektronen die Positionen der Kerne als stationär angenommen werden können und die Gesamtwellenfunktion Ψ als Produkt der Wellenfunktion der Elektronen Ψ_E und der

¹Als weitere Grundgleichungen können die Definition der *de-Broglie-Wellenlänge*, die Energiequantelung von *Bohr* und die *Heisenbergsche Unschärferelation* betrachtet werden.

2.3 Strukturoptimierung durch quantenchemische Rechnungen

Kernwellenfunktion Ψ_K betrachtet werden kann. Auf Ψ_K wird hier nicht näher eingegangen. Außerdem wird $\hat{T}_K = 0$ gesetzt und die Koordinaten der Kerne werden parametrisiert, wodurch $\hat{V}_{K,K} = V_{K,K}$ zu einer Konstanten wird, die nachträglich aufaddiert werden kann. Damit erhält der Hamilton-Operator die Form [89–91]

$$\hat{H} = \hat{T}_E + \hat{V}_{E,K} + \hat{V}_{E,E} \quad (2.28)$$

Die elektronische SGL ist aber auch mit diesem Hamilton-Operator noch nicht analytisch lösbar (außer für Einelektronensysteme). Daher müssen weitere Näherungen und Verfahren verwendet werden, um die SGL - mit akzeptablen Rechendauern - numerisch lösbar zu machen. Dabei ist aber auch zu beachten, dass Ψ_E das verallgemeinerte *Pauli-Prinzip* erfüllen muss. Es besagt, dass die elektronische Wellenfunktion Ψ_E das Vorzeichen ändern muss, falls zwei der N Elektronen (i und j) ihre Quantenzahlen austauschen [91].

$$\Psi_E(1, 2, \dots, i, \dots, j, \dots, N) = -\Psi_E(1, 2, \dots, j, \dots, i, \dots, N) \quad (2.29)$$

Mathematisch wird dies über den Ansatz erreicht, Ψ_E in Matrixschreibweise als *Slater-Determinante* darzustellen [91, 93].

$$\Psi_E = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \cdots & \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \cdots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.30)$$

Die einzelnen Einteilchen-Wellenfunktionen ψ_n werden gemäß dem Linear Combination of Atomic Orbitals-Ansatz (LCAO) als mit den Linearkombinationskoeffizienten c_{ni} gewichtete Summe der Atomorbitale χ_i betrachtet [89–91].

$$\psi_n = \sum_i c_{ni} \chi_i \quad (2.31)$$

Um die Atomorbitale χ_i anzunähern, werden Basissätze verwendet. Ein Basissatz ist eine Menge an Funktionen, die - je nach Orbital, das angenähert werden soll - verschiedener Natur sind. Im allgemeinen werden Summen von (kartesischen) Gaussfunktionen verwendet, um die Orbitale zu approximieren. So wird trotz der schlechteren Beschreibung Rechenzeit gespart, da die Integrale einfach zu lösen sind. Um die schlechtere Beschreibung zu kompensieren, werden mehrere Funktionen mit verschiedenen Skalierungen zu z. B. einem Rumpforbital zusammengefasst [94].

Den bis hier beschriebenen Formalismus greifen verschiedene Verfahren auf, u.a.

die im nächsten Unterkapitel beschriebene Dichtefunktional-Theorie (DFT) oder *Hartree-Fock*. Letzteres Verfahren wurde in dieser Arbeit nicht angewendet, daher sei hier auf die Literatur (z. B. [94]) verwiesen. Im darauf folgenden Unterkapitel werden eine weitere Methode (das in MOPAC enthaltene PM-7-Verfahren) sowie die klassische UFF-Methode kurz vorgestellt.

2.3.1 Dichtefunktional-Theorie

Ein zentraler Punkt der Quantenmechanik ist, dass die Wellenfunktion der Elektronen Ψ_E durch Bildung des Betragsquadrats $|\Psi_E|^2$ in die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen überführt werden kann. In der DFT wird darüber hinaus $|\Psi_E|^2$ in eine Elektronendichte-Verteilung $\rho(x, y, z)$ überführt, die nur vom Ort abhängt [89, 94].

Die theoretische Grundlage der DFT bilden dabei die beiden *Hohenberg-Kohn-Theoreme* [95].

Das erste Theorem sagt aus, dass die Elektronendichte-Verteilung ρ das externe Potenzial eines Zustandes $\nu(\vec{r})$ festlegt [89, 94, 95]. $\nu(\vec{r})$ entspricht dabei dem elektrostatischen Potenzial der Kerne. Daher beschreibt ρ den Zustand des Systems exakt und damit auch andere Größen des Systems (wie etwa die Energie E oder das Dipolmoment), welche aus ρ berechenbar sind. Es wird auch *Existenztheorem* genannt, da es die Existenz der entsprechenden mathematischen Operationen (oder *Funktionale*) vorhersagt [89, 94, 95]. Die Energie des Systems kann daher analog zu Gleichung 2.28 formuliert werden als [89, 94, 95]

$$E[\rho] = T_E[\rho] + V_{E,E}[\rho] + V_{E,K}[\rho] \quad (2.32)$$

Das zweite Theorem ist das sogenannte *Variationstheorem*. Es sagt aus, dass der niedrigste Energie-Eigenwert, den ρ haben kann, der Energie des Grundzustands E_0 und damit ρ der Elektronendichte des Grundzustands ρ_0 entspricht [89, 94, 95].

$$E_0 := E[\rho_0] \leq E[\rho] \quad (2.33)$$

Um den Grundzustand zu finden, wird für eine gegebene Startgeometrie zuerst ρ an die energetisch günstigste Dichte angenähert. Im folgenden Schritt werden in dieser Dichte die Positionen der Kerne optimiert, d.h. die Kernkoordinaten werden in Richtung niedrigerer Energien verschoben und für die neuen Koordinaten eine neue Elektronendichte durch Variation der c_{ni} errechnet [89, 94, 95].

Aktuelle Implementierungen der DFT basieren auf dem Kohn-Sham-Ansatz (KS)

2.3 Strukturoptimierung durch quantenchemische Rechnungen

[89, 94, 96]. Im KS wird die Energie des Systems noch weiter unterteilt in einen klassischen Teil (Referenzsystem) mit reiner Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen und klassischer kinetischer Energie sowie einen Korrekturterm für die Differenz zwischen realem System und Referenzsystem. Dieser Term wird *Korrelations-Austausch-Energie* E_{XC} genannt und beinhaltet die Korrekturterme für die kinetische und potentielle Energie der Elektronen. Für die Energie eines Systems findet sich damit der Ausdruck [89, 94, 95]

$$E[\rho] = T^R[\rho] + V_{E,K}^R[\rho] + V_{E,E}^R[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (2.34)$$

Hier entspricht $T^R[\rho]$ der kinetischen Energie des Referenz-Systems, $V_{E,K}^R[\rho]$ und $V_{E,E}^R[\rho]$ der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen bzw. Elektronen mit Elektronen im Referenzsystem.

Die in dieser Arbeit besprochen Strukturen wurden mit TURBOMOLETM [97–99] mittels parallelisiertem DFT [100, 101] erstellt. Dabei wurde die multipole-RI-Näherung [102–105] angewendet. Es wurden dabei verschiedene Funktionale (BP-86 [93, 106–109], B3-LYP [93, 106–108, 110, 111] und TPSS [93, 106, 112–114]) und Basissätze (def2-SVP [102, 104, 115–117] und def2-TZVP [103, 104, 116, 117]) angewendet, um ein einheitliches Berechnungsverfahren für die theoretischen Stoßquerschnitte zu bestimmen. Dies wird in Unterkapitel 3.1 beschrieben. Die verwendeten Funktionale BP-86, B3-LYP und TPSS wurden ausgewählt, weil es sich bei BP86 und B3-LYP um bewährte und wohlbekanntere Funktionale handelt, während TPSS ein jüngeres Funktional ist. Außerdem handelt es sich bei BP86 um das Standardfunktional in TURBOMOLE, während B3-LYP für organische Moleküle empfohlen wird [118]. TPSS hingegen wurde in der Vergangenheit bereits erfolgreich für Geometrieoptimierungen an Clustern von Übergangsmetallen verwendet [119].

Die untersuchten Systeme haben teilweise über 150 Atome. Eine reine Optimierung der Strukturen mit DFT würde daher sehr lange dauern. Deshalb wurden die erdachten Strukturen in Avogadro [120, 121] erstellt. Mittels einer implementierten Kraftfeldmethode (UFF [89, 122]) fand eine erste Vorooptimierung statt.

Die so generierten Strukturen wurden danach mit dem Molecular Orbital PACkage (MOPAC) (zu deutsch: Molekülorbital-Paket) [123] ein zweites Mal vorooptimiert. Dabei wurde das Parametric Model Number Seven (PM-7) (zu deutsch: Parametrisches Modell Nr. 7) [124] verwendet, welche eine etablierte semi-empirische Methode ist. Die so erzeugten Strukturen wurden als Startstrukturen für die Geometrieoptimierungen auf DFT-Niveau verwendet.

2.3.2 Die Behandlung der Dispersionswechselwirkung

Die Dichtefunktional-Theorie in der aktuellen Interpretation nach KS ist in der Lage, die drei Grundarten chemischer Bindungen (Kovalente Bindungen, ionische Bindungen und metallische Bindungen) zu beschreiben. Die Dispersionswechselwirkung ist in DFT nicht explizit enthalten, sondern muss als zusätzliches, externes Potenzial berücksichtigt werden [125, 126].

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} - E_{disp} \quad (2.35)$$

Hier steht E_{KS-DFT} für die reine KS-DFT-Energie des Systems, E_{disp} für die Dispersionsenergie und E_{DFT-D} für die korrigierte Energie.

In [127] wird gezeigt, dass die Dispersionswechselwirkung oder *London-Wechselwirkungen* [128] einen Einfluss auf die Struktur von Ionen in der Gasphase haben kann und somit auch den CCS beeinflusst. Daher wurden in dieser Arbeit dispersive Wechselwirkungen berücksichtigt, falls das System ausreichend große aromatische Stoffgruppen enthält. Die beiden verwendeten Verfahren (Grimme D3-Korrektur [129] und Grimme D3-BJ-Korrektur [130]) sollen hier kurz vorgestellt werden. Sie unterscheiden sich in der Art, wie E_{Disp} berechnet wird und wurden beide von *Grimme* erarbeitet.

D3-Dispersionskorrektur nach Grimme

Bei der *D3-Dispersionskorrektur nach Grimme* [129] wird E_{disp} als Zweikörper-Term $E^{(2)}$ betrachtet [129]

$$E_{disp} = E^{(2)} \quad (2.36)$$

$E^{(2)}$ wird berechnet als [129]

$$E^{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(r_{AB}) \quad (2.37)$$

Die erste Summe erstreckt sich über alle Atompaare im System, während die zweite über die Ordnung der Wechselwirkung summiert. C_n^{AB} steht für die gemittelten, isotropen Dispersionskoeffizienten n-ter Ordnung der Atompaare AB und r_{AB} ist der Abstand des betrachteten Atompaars. Bei s_n handelt es sich um einen Skalierungsfaktor, der von verwendeten Funktional abhängig ist und nur für $n > 6$ angepasst ist. Für den Fall $n = 6$ sind die C_6^{AB} bereits exakt von Grimme berechnet worden, sodass sie nicht skaliert werden müssen und $s_6 = 1$ definiert ist.

2.3 Strukturoptimierung durch quantenchemische Rechnungen

Um Singularitäten zu vermeiden, wird eine Dämpfungsfunktion $f_{d,n}(r_{AB})$ verwendet, deren Kehrwert definiert ist als [129]

$$\frac{1}{f_{d,n}(r_{AB})} = 1 + 6 \left(\frac{r_{AB}}{s_{r,n} R_0^{AB}} \right)^{-\alpha_n} \quad (2.38)$$

$s_{r,n}$ ist ein ordnungsabhängiger Skalierungsfaktor für den cut-off-Radius R_0^{AB} . $s_{r,6}$ wurde von Grimme et. al für unterschiedliche Funktionale optimiert, $s_{r,8}$ hingegen wurde von ihnen auf 1 definiert. α_n ist ein „Steilheits-Parameter“, der ebenfalls abhängig ist von der verwendeten Ordnung.

Die physikalische Abstandsabhängigkeit der *London-Wechselwirkungen* [128] ist sechster Ordnung, was den entsprechenden Term von $E^{(2)}$ (Gleichung 2.37) erklärt. Dieses Potenzial würde allerdings mit der Beschreibung der Elektronen-Korrelation interferieren. Daher muss der Term für $n = 6$ abgeschwächt werden. Um dies in mittleren Abständen zu kompensieren wird der Term 8. Ordnung in die Summe eingefügt [129].

Die Dispersionskoeffizienten für die 6. Ordnung werden nach der Casimir-Polder-Gleichung berechnet [131]. Die Koeffizienten 8. Ordnung werden hingegen als Funktion der Koeffizienten 6. Ordnung berechnet.

D3-BJ-Dispersionskorrektur nach Grimme

Nur ein Jahr nachdem Grimme et al. die oben beschriebene Methode publiziert hatte, veröffentlichte die Gruppe eine modifizierte Variante [130], die eine Dämpfungsfunktion nach Becke und Johnson [132–134] verwendet. Die Dispersionsenergie wird hier berechnet als [130]

$$E_{disp}^{D3-BJ} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n + [f(R_{AB}^0)]^n} \quad \text{mit } f(R_{AB}^0) = a_1 \sqrt{\frac{C_8^{AB}}{C_6^{AB}}} + a_2 \quad (2.39)$$

Im Vergleich zu den Gleichungen 2.37 und 2.38 werden zwei neue Parameter eingeführt, a_1 und a_2 . Damit hat D3-BJ drei Parameter, die vom Funktional abhängig sind (a_1 , a_2 und s_8), wohingegen D3 nur zwei besitzt ($s_{r,6}$ und s_8) [130].

Vergleich der beiden Methoden

Grimme und Mitarbeiter haben in [130] die beiden hier verwendeten Verfahren verglichen bezüglich ihrer mittleren absoluten Abweichung in Energie und Geometrie gegenüber einem Testset aus 130 Referenz-Rechnungen, die auf einem höheren Niveau tabelliert sind. Die Referenzpunkte bestanden dabei sowohl aus Systemen mit

intra- als auch *inter-*molekularen, nicht-kovalenten Bindungen. Beide Verfahren zeigen - unabhängig vom verwendeten Funktional - eine geringere Abweichung bezüglich der Gesamtenergie als reine DFT. Auf das gesamte Testset bezogen, zeigen beide Methoden fast die selbe mittlere absolute Abweichung für die nicht-kovalente Wechselwirkungsenergie (1,50 kJ/mol für D3 und 1,51 kJ/mol für D3-BJ). Innerhalb der einzelnen Teile des Testsets zeigt allerdings D3-BJ bei den *inter*molekularen *vdW*-Komplexen eine geringere Abweichung (D3: 1,30 kJ/mol; D3-BJ: 0,94 kJ/mol). D3 hingegen zeigt bei den *intra*molekularen *vdW*-Komplexen eine geringere Abweichung (D3: 1,91 kJ/mol; D3-BJ: 2,28 kJ/mol).

Grimme et. al haben auch den Effekt beider Dispersionskorrekturen auf intermolekulare Atomabstände untersucht. Dabei wurden die Basissätze konstant gehalten und die Funktionale zusätzlich zur Dispersionskorrektur variiert. Dabei wurde festgestellt, dass die Wahl des Funktionals einen wesentlich größeren Effekt auf den Abstand hat als die Wahl zwischen den beiden Dispersionskorrekturen [130].

In Anbetracht des Vergleichs beider Methoden von Grimme et. al wurden in dieser Arbeit beide Verfahren verwendet. Die geringe Abweichung der Atomabstände legt zwar nahe, dass die generierten Stoßquerschnitte nur geringe Unterschiede zeigen werden, aber bei der Suche nach Isomere und ihrer Zuordnung zu den verschiedenen IMS-Peaks spielen auch die relativen Energien eine Rolle.

2.3.3 Überblick über die verwendeten Ladungsalgorithmen

Für die Bestimmung theoretischer Stoßquerschnitte werden neben einer konvergier-ten Geometrie für das untersuchte Ion - je nach verwendetem Verfahren zur Querschnittsberechnung - auch Partiaalladungen benötigt (Details dazu stehen im nächsten Unterkapitel). Daher werden an dieser Stelle die verwendeten Ladungsalgorithmen vorgestellt.

Die Partiaalladung Q_K eines Atoms K ist gegeben als Differenz der Kernladung Z_K und der dem Kern zugeordneten Anzahl an Elektronen N_K [89].

$$Q_K = Z_K - N_K \quad (2.40)$$

Z_K ist als die Anzahl der Protonen im Kern definiert, N_K hingegen muss quantenchemisch berechnet werden.

Die ersten drei der im Folgenden behandelten Verfahren zur Bestimmung der Partiaalladungen ordnen die Elektronendichte des Systems den Atomkernen zu und bestimmen so N_K [94, 135–137]. Das vierte und letzte Verfahren berechnet Q_K direkt aus dem elektrostatischen Potenzial des Moleküls [138].

Die beiden Probleme dieser Algorithmen ist, dass zum einen Partialladungen nicht direkt physikalisch messbar sind und es daher nur eine physikalische Randbedingung gibt: Die Gesamtladung des Systems muss korrekt sein. Zum anderen gibt es auch keinen passenden Operator und daher aus quantenmechanischer Sicht kein wohldefiniertes Problem.

Bestimmung der Partialladungen aus den Basisfunktionen

Die Verfahren von Mulliken [135] und Löwdin [136] sowie die Natural Population Analysis (NPA) (zu deutsch: Natürliche Besetzungsanalyse) [137] addieren die Elektronendichten der an einem Atom lokalisierten Orbitale auf und berechnen daraus N_K . Es stellt sich allerdings die Frage, wie die Valenzelektronen auf die Bindungspartner zu verteilen sind. In diesem Punkt unterscheiden sich die Verfahren von Mulliken, Löwdin und die NPA.

Bei Mulliken wird das Produkt der Dichtematrix D und der Überlappungsmatrix S gebildet und pro Atom über alle beteiligten Orbitale mit α - und β -Spin summiert. Die Überlappungsmatrix S enthält die Überlappungselemente zwischen den Atomorbitalen und ist (in Dirac-Schreibweise) definiert als [89]

$$S_{\alpha\beta} = \langle \chi_\alpha | \chi_\beta \rangle \quad (2.41)$$

Die Dichtematrix D ist definiert als [94]

$$D = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} & \cdots & D_{1n} \\ D_{21} & D_{22} & \cdots & D_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ D_{n1} & D_{n2} & \cdots & D_{nn} \end{vmatrix} \quad (2.42)$$

mit [94]

$$D_{tu} = 2 \sum_{j=1}^n c_{tj} c_{uj} \quad \text{mit } t, u = 1, 2, \dots, n \quad (2.43)$$

hier stehen die c_{ab} für die Linearkombinationskoeffizienten der Atomorbitale χ_a und χ_b und c_{ab}^* für die konjugiert-komplexen Koeffizienten.

Dabei ordnet Mulliken jedem an einer Bindung beteiligten Atom einen identischen Teil der Besetzung des Orbitals zu [89, 135].

$$N_K = \sum_{\alpha \in K}^{M_{basis}} \sum_{\beta}^{M_{basis}} DS \quad (2.44)$$

2 Experimentelle und Theoretische Grundlagen

Im Vergleich dazu berechnet Löwdin N_K gemäß [89, 136]:

$$N_K = \sum_{\alpha \in K}^{M_{basis}} \sum_{\beta}^{M_{basis}} S^{1/2} D S^{1/2} \quad (2.45)$$

Dieses Vorgehen ist äquivalent zu einer Besetzungsanalyse einer Dichtematrix D in einem orthogonalisierten Basissatz [89]. So erreicht Löwdin es, dass - im Gegensatz zu Mulliken - nicht jedem an einer Bindung beteiligten Atom ein identischer Teil der Besetzung des Orbitals zugeordnet wird. Außerdem verhindert die Orthogonalisierung negative Besetzungszahlen, für die Mulliken-Ladungen bekannt sind.

Die modernste Methode, die hier besprochen werden soll, ist die Natural Population Analysis [89, 137, 139]. Bei der NPA werden die Basisfunktionen, welche die Atomorbitale repräsentieren, über *Natural Atomic Orbitals* und *Natural Hybrid Orbitals* in *Natural Bond Orbitals* (NBO) überführt. Am Ende dieser Transformation werden auf Mulliken-ähnliche Art die Elektronen den Kernen zugeordnet und so die einzelnen N_K bestimmt [137, 139].

Bestimmung der Partialladungen aufgrund des elektrostatischen Potentials

Neben der Analyse der Basisfunktionen gibt es auch die Möglichkeit, das elektrostatische Potenzial an unterschiedlichen Punkten in der Umgebung des Ions oder Moleküls zu berechnen und daraus die Partialladungen zu berechnen [89, 138, 139].

Allgemein gilt für das elektrostatische Potenzial in einem Punkt P [89]

$$V(P)_{ESP} = V_K(P) + V_E(P) = \sum_K \frac{Z_K}{|\vec{r}_K - \vec{r}_P|} - \int \frac{\rho(\vec{r}_d)}{|\vec{r}_d - \vec{r}_P|} d\vec{r}_d \quad (2.46)$$

Z_K beschreibt dabei die Kernladung und $\rho(\vec{r}_d)$ die Elektronendichte am Ort \vec{r}_d . Außerdem kommen in der Gleichung noch die Ortsvektoren von P \vec{r}_P und dem betreffenden Kern K \vec{r}_K vor.

Mit Formel 2.46 wird an einer endlichen Anzahl an Punkten das elektrostatische Potenzial V_{ESP} berechnet und an diesen Daten werden nach dem Verfahren des kleinsten Fehlerquadrats resultierende Ladungen Q_K angepasst.

Es gibt verschiedene Methoden, um dieses Verfahren anzuwenden. Hier wurde die von Singh und Kollman publizierte Methode verwendet, der Merz-Kohlman-Singh-Algorithmus (MKS) [138]. Der MKS legt vier dreidimensionale *van der Waals*-Schalen um das Molekül mit einem Radius, der dem 1,4, 1,6, 1,8 und 2,0-fachen *van der Waals*-Radius entspricht. Auf diesen Schalen wird auf etwa 1 – 5 Punkten² je Å

²Sowohl Wert als auch Einheit wurden aus [138] entnommen. Warum sich auf eine Strecke anstelle einer Fläche bezogen wird, ist unbekannt. Vermutlich bezieht sich diese Angabe auf den

das V_{ESP} berechnet, um anschließend die Q_K zu berechnen.

2.4 Berechnung von theoretischen Stoßquerschnitten

Basierend auf den gemäß Kapitel 2.3 optimierten Geometrien muss anschließend ein Stoßquerschnitt berechnet, mit dem Experiment verglichen, und so eine Kandidatstruktur bestätigt oder verworfen werden. In Folgenden werden die entsprechenden Methoden beschrieben.

2.4.1 Die Projektionsnäherung

Die Projection Approximation (PA) (zu deutsch: Projektionsnäherung) stellt das älteste Verfahren zur Berechnung theoretischer Stoßquerschnitte dar [140]. Bei der PA wird die optimierte Geometrie eines Ions im Raum gedreht und es wird ihr Schatten in die x, y -Ebene projiziert. Danach wird die Fläche des Schattens integriert. Auf diese Art wird berechnet, welchen Stoßquerschnitt der Schatten in der aktuellen Rotation darstellt. Anschließend wird die Geometrie erneut rotiert und der Prozess beginnt von neuem.

Nach i. d. R. 300 bis 500 Iterationen werden die einzelnen. Stoßquerschnitte zu einem konvergierten ^{PA}CCS gemittelt [141].

Die PA betrachtet also nur Atome an der „Oberfläche“ des Ions und ist daher nur für Strukturen mit konvexen Oberflächen geeignet, da die Möglichkeit von Mehrfachstößen an konkaven Oberflächen ignoriert wird [142]. Deshalb wird der experimentelle CCS durch die PA tendenziell unterschätzt [74, 127, 143].

2.4.2 Exakte Hartkugelstreuung

1996 wurde von Shvartsburg et al. eine verfeinerte Methode vorgeschlagen, um Stoßquerschnitte zu berechnen [144], das Exact Hard-Sphere Scattering (EHSS) (zu deutsch: Exakte Hartkugelstreuung). Das EHSS basiert wie die PA darauf, die optimierte Geometrie des Ions im Raum zu drehen. Anstelle der unphysikalischen Projektion wird beim EHSS eine Trajektorie des Stoßgases simuliert und die Interaktion des Gases und des Ions wird als Stoß zweier harter Kugeln mit vollständiger Impulserhaltung simuliert. N_2 wird dabei als Kugel mit einer Masse von 28,014 u behandelt.

mittleren Radius der *van der Waals*-Schale. Es könnte sich aber auch um einen Tippfehler und um Å^2 handeln.

2 Experimentelle und Theoretische Grundlagen

Der Querschnitt wird bei EHSS gemäß der Gleichung [144]

$$CCS = \frac{1}{4\pi^2} \int_0^{2\pi} d\vartheta \int_0^\pi d\varphi \sin \varphi \int_0^{2\pi} d\gamma \times \int_0^\infty db 2b(1 - \cos \chi(\vartheta, \varphi, \gamma, b)) \quad (2.47)$$

berechnet. ϑ , φ und γ beschreiben die Winkel der Kollision, χ ist der Streuwinkel und b der Stoßparameter. Der Streuwinkel kann nur für Stöße zwischen Kugeln analytisch gelöst werden, daher muss er numerisch bestimmt werden.

Dieses Verfahren berücksichtigt somit die 3D-Geometrie und ermöglicht Mehrfachstöße.

Das EHSS macht dabei verschiedene Näherungen. Eine davon ist, dass es die Übertragung von Energie und Impuls zwischen Ion und Stoßgas vernachlässigt. Des Weiteren wird das Gas als kugelförmig angenommen, was für He eine sinnvolle Annahme ist, aber nicht für N_2 . Um diese beiden Effekte zu berücksichtigen, haben Larriba et al. in [145] eine Variante des *Hard-Sphere Scatterings* vorgeschlagen, die den Ausfallwinkel variiert sowie die Geschwindigkeit des Gases nach dem Stoß reduziert. Diese Variante heißt Diffusive Hard-Sphere Scattering (DHSS). Im Fall von Poly(ethylenglycol)-Ionen mit 70-254 Monomereinheiten konnten Larriba et al. so die mittlere Abweichung gegenüber dem Experiment von -30,3 % (PA) über -22,6 % (EHSS) zu -4,8 % (DHSS) reduzieren.

Sowohl das EHSS als auch das DHSS berücksichtigen aber nicht die attraktive Wechselwirkung zwischen Ion und Gasmolekül und betrachten die repulsive Wechselwirkung als Hartkugelpotenzial.

2.4.3 Die Trajektorienmethode

1996 wurde von Mesleh et al. mit der Trajektorienmethode (TM) der Grundstein gelegt für die bislang aus physikalischer Sicht sinnvollste Methode, theoretische Querschnitte zu generieren [146, 147]. Wie bei EHSS und DHSS werden bei der TM die Trajektorien von Gasteilchen relativ zum Ion simuliert. Die Wechselwirkung zwischen Ion und Gas wird aber nicht nur beim Stoß simuliert, sondern von Beginn bis Ende der Trajektorie wirken ein *Lennard-Jones-Potenzial* und das ion-induzierte Dipolmoment zwischen beiden Teilchen. Das Potenzial wird dabei mit [146]

$$\Phi(r) = 4 \sum_{i=1}^n \epsilon_i \left[\left(\frac{\sigma_i}{r_i} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_i}{r_i} \right)^6 \right] - \frac{\alpha e^2}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^n Q_{K,i}^2 \left[\sum_{j=1}^3 \left(\frac{x_{i,j}}{r_i} \right)^2 \right] \quad (2.48)$$

angenähert.

Die Anzahl der Atome im Ion ist dabei n . ϵ_i und σ_i sind die elementspezifischen *Lennard-Jones-Parameter* und r_i der Abstand zwischen dem betrachteten Atom i

2.4 Berechnung von theoretischen Stoßquerschnitten

und dem Stoßgas. α ist die Polarisierbarkeit des Gases, e die Elementarladung, $Q_{K,i}$ die Partiaalladung des Atoms i und die $x_{i,j}$ die Koordinate des Atoms i auf der Raumkoordinate j .

Es gibt auch eine für N_2 als Stoßgas sinnvolle Variante der TM, bei der das Potenzial um einen Term für das Quadrupolmoment des N_2 erweitert wird [148–150]. Für die Unterscheidung von der regulären Trajektorienmethode wird diese Methode im folgenden Trajektorienmethode mit Quadrupolmoment (TM-Q) genannt. Dieser Term hat die Form [148–150]

$$\Phi_{IQ}(x, y, z) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^3 \sum_{i=1}^n \frac{z_k Q_{K,i}}{r_{k,i}} \quad (2.49)$$

In beiden Stickstoff-Atomen des N_2 wird eine Ladung von $-0,4825 e$ modelliert. Außerdem wird eine Ladung von $0,965 e$ im Schwerpunkt des N_2 simuliert (e bezeichnet dabei die Elementarladung). Diese drei Ladungen entsprechen z_k und $r_{k,i}$ ihrem Abstand zum Atom i .

In [148] haben Wu et al. experimentelle CCS_{N_2} mit theoretischen ^{TM-Q}CCS und ^{TM}CCS verglichen, wobei für letztere zwei neue Sets an *Lennard-Jones-Parametern* an 17 Ionen optimiert wurden. Mit dem alten Set aus [80] wurde ein arithmetisch gemittelter Fehler Δ_{ar} von 5,48 % erreicht. Unter Verwendung der TM-Q lag Δ_{ar} bei 2,01 % und bei den neuen Parametersätzen bei 1,13 % bzw. 1,32 %.

Trotz dieser geringeren, gemittelten Fehler, beinhaltet auch die TM noch Näherungen, die zum Teil von der PA oder dem EHSS übernommen wurden.

So werden die Rechnungen an stationären 0 K-Strukturen durchgeführt. Es werden also die inneren Schwingungsfreiheitsgrade des Ions und mögliche Umlagerungen ignoriert.

Des Weiteren wird im verwendeten Wechselwirkungspotenzial (Gleichung 2.48) die Wechselwirkung zwischen Stoßgas und Ion als isotrop angenommen, wohingegen die Polarisierbarkeit von N_2 aber anisotrop ist. Dies kommt beim ion-induzierten Dipolmoment zum Tragen. N_2 wird als Kugel mit einer Masse von 28,014 u und einer Polarisierbarkeit von $1,74 \text{ \AA}^3$ betrachtet.

Eine weitere Vereinfachung liegt in den verwendeten *Lennard-Jones-Parametern*. Sie sind lediglich abhängig vom Element des betrachteten Atoms, nicht aber von den Bindungspartnern. So werden - um Extrema zu nennen - die Kohlenstoffe von CO_2 und CH_4 mithilfe der selben Parameter berücksichtigt.

Ein weiteres Problem ist die Abhängigkeit der TM von Partiaalladungen, deren Berechnung ein noch nicht abschließend gelöstes Problem darstellen (siehe Unterkapitel 2.3).

2 Experimentelle und Theoretische Grundlagen

Diese Näherungen verringern die Genauigkeit der Rechnung. Um den CCS genauer zu berechnen müsste pro Iteration eine „Geometrieoptimierung“ für den Komplex von Ion und Stoßgas durchgeführt werden, deren Ergebnis aber nicht wie üblich eine Struktur bei 0 K wäre, sondern bei 300 K und die Anregung der inneren Schwingungsfreiheitsgrade berücksichtigt. Des Weiteren müsste die Änderung der Schwingungsenergie E_{vib} des Ions beim Stoß sowie die Änderung des Impulses des Stoßgases und des Ions berücksichtigt werden. Sowie die Wechselwirkung der Stoßgas-Moleküle miteinander.

Alles in allem würde der Bedarf an Rechenzeit exponentiell steigen. Deshalb müssen oben genannte Annahmen und Vereinfachungen gemacht werden.

Die besprochenen Verfahren zur Berechnungen von Querschnitten sind in mehreren Programmpaketen enthalten. Das älteste von ihnen ist der Mobility Calculator (MOBCAL) (zu deutsch: Mobilitäten-Berechner) [80, 144, 146, 147]. In dieser Arbeit wurde die modernere und schnellere Ion Mobility Suite (IMoS) (zu deutsch: Ionenmobilitäts-Folge) in der Version 1.09 verwendet [145, 148].

Weitere Verfahren

Neben diesen klassischen Verfahren zur Berechnung von Stoßquerschnitten gibt es auch Bestrebungen, Querschnitte mithilfe von machine learning (ML) (zu deutsch: Maschinelles Lernen) zu bestimmen. Dieser Ansatz wurde unter anderem in [151] verfolgt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit dem in der zitierten Arbeit vorgestellten Algorithmus einige Testrechnungen durchgeführt. Details dazu befinden sich im Unterkapitel 3.1.4.

3 Ergebnisse

3.1 Kritischer Vergleich der Verfahren zur Berechnung des Stoßquerschnitts

3.1.1 Motivation

Wie bereits beschrieben, ist es ein Ziel der IMS möglichst hochaufgelöste IMS-Messungen mit möglichst geringer statistischer Streuung durchzuführen (siehe Unterkapitel 2.2.1). Die Ergebnisse können mittels quantenchemischer Rechnungen und theoretischer Querschnitte Strukturen zugeordnet werden (siehe vorheriges Unterkapitel). In diesem Kapitel wird daher untersucht, wie genau die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist und es werden Möglichkeiten besprochen, sie zu steigern.

Daher werden zuerst einige Publikationen diskutiert, die sich bisher mit der zu erwartenden Genauigkeit von Querschnittsrechnungen in N_2 beschäftigt haben. Danach werden mögliche Fehlerquellen der bisherigen Arbeiten besprochen sowie Möglichkeiten, sie in zukünftigen experimentellen Untersuchungen bzw. Implementierungen der TM oder TM-Q zu minimieren. Danach erfolgt die Vorstellung der eigenen Arbeiten in diesem Kontext.

Vergleich der vorhandenen Literatur

In der Literatur gibt es bereits einige Studien, die sich mit der Qualität der Ergebnisse von CCS-Rechnungen im Vergleich zum IMS-Experiment beschäftigen. In kommerziellen Geräten wird überwiegend in N_2 gearbeitet, da N_2 günstiger ist als He. Außerdem treten aufgrund der höheren Durchschlagsfestigkeit von N_2 Entladungen erst bei höheren Potenzialdifferenzen auf als bei He. He hat allerdings einige Eigenschaften, die es für die IMS interessant machen. Zum einen ist es ein Edelgas und daher noch reaktionsträger als N_2 , der in seltenen Fällen mit Metallkomplexen reagieren kann [152, 153].

Zum anderen ist He viel weniger polarisierbar als Stickstoff. Daher ist der partiellladungs-abhängige Teil der Wechselwirkung zwischen Ion und Stoßgas wesentlich

3 Ergebnisse

geringer als bei N_2 , was die Berechnung theoretischer Querschnitte vereinfacht (Vergleiche auch Unterkapitel 2.4).

Des Weiteren besteht He aus nur einem einzelnen Atom im Gegensatz zu N_2 . Daher ist es eine bessere Näherung, He als Kugel anzunehmen, weil die Polarisierbarkeit des He in besserer Näherung anisotrop ist.

Da aber in den meisten kommerziellen IMS-MS-Geräten wie auch in der hier eingesetzten TIMS-Apparatur mit N_2 als Stoßgas gearbeitet wurde, werden Studien zur Übereinstimmung von Theorie und Experiment zu CCS_{He} hier nicht diskutiert - trotz der Vorteile des He. Es folgt also ein Überblick über die wichtigsten bisherigen vergleichenden Studien in N_2 .

Die erste Studie, die sich mit der Übereinstimmung von theoretisch generierten und experimentell bestimmten CCS_{N_2} beschäftigt hat und hier besprochen werden soll, stammt von Campuzano et al. [80]. Hier wurden von 15 protonierten Monokationen $^{DT}CCS_{N_2}$ (Stoßquerschnitt, gemessen mit einer Drift Tube in N_2) gemessen und an diesen (sowie auf der Basis der aus quantenchemischen Rechnungen bestimmten Strukturen der Ionen und theoretischen Querschnitten) wurden elementspezifische *Lennard-Jones-Parameter* für N_2 -Trajektorienrechnungen von H, C, N, O und F bestimmt (Bei diesen Parametern handelt es sich auch um jene Parameter, welche von Laphorn et al. in [154], Righetti et al. in [155] und Auth et al. in [156] verwendet wurden sowie die Parameter, die von Wu et al. in [148] als Referenz für ihre eigenen optimierten Parameter verwendet wurden.). $^{TM}CCS_{N_2}$ (Stoßquerschnitt, errechnet mit der TM in N_2), die mit diesen Parametern berechnet wurden, werden im Folgenden mit $^{TM-C}CCS_{N_2}$ bezeichnet¹.

Für die $^{DT}CCS_{N_2}$ und $^{TM-C}CCS_{N_2}$ des Kalibrierungs-Sets und zweier weiterer Ionen fanden Campuzano et al. eine lineare Korrelation mit einem Korrelationsquadrat R^2 von 0,9949 und einer Steigung m von 0,9665 sowie einem y -Achsenabschnitt c von 7,0602 Å^2 . Bei einer perfekten theoretischen Beschreibung des Experiments wäre eine Steigung von 1 mit einem y -Achsenabschnitt von 0 Å^2 zu erwarten. m ist überraschend weit von der idealen Steigung 1 entfernt, wenn man bedenkt, dass Kalibrierungs-Set und Testset zu $^{15/17}$ übereinstimmen.

Eine weitere Arbeit, die sich mit der Übereinstimmung von Theorie und Experiment beschäftigte, ist von Laphorn et al. [154]. In dieser Arbeit wurden die $^{TW}CCS_{N_2}$ (Stoßquerschnitt, gemessen mit TWIMS in N_2) von 20 Monokationen mit $^{TM-C}CCS_{N_2}$ verglichen. Nur N-Ethylanilin kam sowohl im Testset von Campuzano et al. als auch dem Testset von Laphorn et al. vor. Mit Ausnahme des N-Ethyla-

¹In IMoS ist ein Standard-Parametersatz hinterlegt, der für alle unparametrisierten Elemente verwendet wird.

3.1 Kritischer Vergleich der Verfahren zur Berechnung des Stoßquerschnitts

nilins haben alle von Laphorn et al. verwendeten Ionen mehrere Heteroatome, die theoretisch protonierbar sind. Aus der Publikation geht nicht hervor, ob von diesen Protonierungs-Isomeren (Protomeren) ebenfalls $^{TM-C}CCS_{N_2}$ errechnet wurden und wie sie - sofern berechnet - in die Auswertung eingingen. Campuzano et al. hingegen haben sie berücksichtigt in [80]. Außerdem haben Laphorn et al. die errechneten Querschnitte explizit nicht angegeben, sondern nur die experimentellen Werte.

Für die Auftragung der $^{TW}CCS_{N_2}$ gegen die $^{TM-C}CCS_{N_2}$ des gesamten Testsets fanden Laphorn et al. in [154] eine lineare Korrelation mit R^2 von 0,9916 und m von 1,2471 sowie c von $-33,758 \text{ \AA}^2$. Unter Vernachlässigung der Ionen, die mehr als drei rotierbare Bindungen besitzen, verbesserte sich R^2 auf 0,9920. m und c sanken auf 1,1467 bzw. $-18,751 \text{ \AA}^2$. Diese Verbesserung lässt sich über die verringerte Anzahl an Rotameren erklären. Dennoch sind beide Steigungen sehr weit von der idealen Steigung von 1 entfernt. Dies wird - zu einem gewissen Grad - vom y -Achsenabschnitt kompensiert.

Die nächste Studie, die hier angesprochen werden soll, stammt von Righetti et al. [155]. In ihr wurden IMS-Spektren von einfach deprotonierten Mykotoxinen (Giften von Schimmelpilzen) gemessen und die erhaltenen $^{DT}CCS_{N_2}$ mit $^{TM-C}CCS_{N_2}$ verglichen. Einige der sieben untersuchten Mykotoxine wiesen unterschiedliche (bis zu drei) Deprotonierungs-Isomere auf, die in den Vergleich von $^{DT}CCS_{N_2}$ und $^{TM-C}CCS_{N_2}$ eingingen. Für die Auftragung von $^{TM-C}CCS_{N_2}$ gegen $^{DT}CCS_{N_2}$ (also umgekehrt, im Vergleich zu Campuzano et al. in [80] und Laphorn et al. in [154]) erhielten Righetti et al. ein R^2 von 0,9624, ein c von $33,391 \text{ \AA}^2$ und ein m von 0,8429, was in umgekehrter Auftragung einem y -Achsenabschnitt von $-39,614 \text{ \AA}^2$ und einer Steigung von 1,1864 entsprechen würde. Diese Werte stimmen mit denen von Laphorn et al. ($-33,758 \text{ \AA}^2$ und 1,2471) in erster Näherung überein.

In einer von von Auth et al. stammenden Veröffentlichung wurden die $^{DT}CCS_{N_2}$ von sechs Tetraorganylboraten gemessen und mit $^{TM-C}CCS_{N_2}$ verglichen [156]. Die Übereinstimmung der $^{DT}CCS_{N_2}$ mit den $^{TM-C}CCS_{N_2}$ ist dabei für beide verwendeten Ladungsalgorithmen (MKS und NPA) etwas besser als in den Arbeiten von Laphorn et al. und Righetti et al. (R^2 von 0,997 und 0,996, m von $1,13 \pm 0,03$ und $1,17 \pm 0,03$ sowie c von jeweils $(-18 \pm 8) \text{ \AA}^2$, MKS ist jeweils zuerst angegeben.). Die entsprechenden Auftragungen sind nicht in der Publikation gezeigt, es sind aber sowohl die $^{DT}CCS_{N_2}$ -Werte als auch die $^{TM-C}CCS_{N_2}$ -Werte angegeben, sodass die Auftragungen im Rahmen dieser Dissertation erstellt wurden. Sie sind in Abb. A.17 im Anhang gezeigt. Im Gegensatz zu Laphorn et al. können hier Rotamere als mögliche Erklärung ausgeschlossen werden, da fünf der sechs untersuchten Tetraorganylborate keine unterscheidbaren Konformere besitzen. Die einzige Ausnahme ist

3 Ergebnisse

dabei das Tetraethylborat $[\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^-$. Die beiden Konformere weisen ${}^{TM-C}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ auf, deren prozentuale Differenz $\leq 1\%$ ist.

Tabelle 3.1: Vergleich der linearen Korrelationen von Campazuno et al. [80], Laphthorn et al. [154], Righetti et al. [155] und Auth et al. [156] sowie Wu et al. [148]. Es wurden jeweils experimentell bestimmte CCS_{N_2} und ${}^{TM-C}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ bzw. ${}^{TM-W}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ gegeneinander aufgetragen. Für die Publikationen von Laphthorn et al. sowie Auth et al. werden zwei Fälle unterschieden. Laphthorn et al. unterschieden zwischen ihrem vollständigen Testset und den Ionen mit ≤ 3 frei rotierbaren Bindungen. Auth et al. unterschieden zwischen zwei verschiedenen Ladungsalgorithmen. Tabelliert sind das Korrelationsquadrat R^2 , die Steigung m und der y -Achsenabschnitt c . Die Methode beschreibt, welches Set von *Lennard-Jones-Parametern* und Programmpaket verwendet wurde. Da Auth et al. und Wu et al. ihre Daten nicht linear gegeneinander aufgetragen haben, wurden die entsprechenden Auftragungen angefertigt und sind im Anhang in den Abb. A.17 und A.20 gezeigt.

	Methode	R^2	m	c [\AA^2]	Quelle
Campazuno et al.	C-MOBCAL	0,9949	0,9665	7,0602	[80]
Laphthorn et al. (Alle)	C-MOBCAL	0,9916	1,2471	-33,758	[154]
Laphthorn et al. (Selekt.)	C-MOBCAL	0,9920	1,1467	-18,765	[154]
Righetti et al.	C-MOBCAL	0,9624	1,1864	-39,614	[155]
Auth et al. (MKS)	C-MOBCAL	0,997	$1,13 \pm 0,03$	-18 ± 8	[156]
Auth et al. (NPA)	C-MOBCAL	0,996	$1,17 \pm 0,03$	-18 ± 8	[156]
Camp.-Parameter-IMoS	C-IMoS	0,985	$1,04 \pm 0,03$	-13 ± 5	[148]
TM-Q	TM-Q-IMoS	0,995	$0,96 \pm 0,02$	8 ± 3	[148]
Wu-Parameter-1	W-IMoS	0,997	$1,00 \pm 0,01$	0 ± 2	[148]
Wu-Parameter-2	W-IMoS	0,997	$1,02 \pm 0,01$	-3 ± 2	[148]

Eine weitere Publikation stammt von Wu et al. [148]. In dieser Arbeit wurden - wie bereits im vorherigen Unterkapitel 2.4 erwähnt für das Programm IMoS - zwei neue Sets von *Lennard-Jones-Parametern* (für H, C, N, O und F) erstellt. Die Idee von Wu et al. war es, durch eine geeignete Parametrisierung die Verwendung eines Quadrupolmoment-Terms (wie in der TM-Q) obsolet zu machen. Für die Unterscheidbarkeit der Parameter, die in der TM verwendet werden, werden Querschnitte, die mit den Werten des ersten Parameter-Sets von Wu et al. erhalten wurden ${}^{TM-W}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ genannt. Diese Parameter von Wu et al. wurden mit den Parametern

3.1 Kritischer Vergleich der Verfahren zur Berechnung des Stoßquerschnitts

von Campuzano et al. aus [80] sowie mit TM-Q-Rechnungen [148–150] verglichen.

Mit diesen neuen Parametern konnte der arithmetisch gemittelte Fehler von 5,48 % mit den Campuzano-Parametern auf 1,13 % reduziert werden. Der mittlere Fehler der TM-Q belief sich dabei auf 2,01 %. Dabei wurden als Kalibrierungsset 16 Ionen verwendet, deren experimentelle Querschnitte von Campuzano et al. stammen [80].

Da bei den vorherigen Arbeiten die lineare Korrelation zwischen experimentellen CCS_{N_2} und ${}^{\text{TM-Q}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ verglichen wurde, muss dies aus Gründen der Konsistenz hier ebenfalls geschehen. Sie sind in Tabelle 3.1 angegeben und die Auftragungen sind im Anhang in Abb. A.20 gezeigt.

Es gelang Wu et al. jeweils ein R^2 von 0,997 zu erreichen sowie ein m von $1,00 \pm 0,01$ und $1,02 \pm 0,01$. Die erhaltenen y -Achsenabschnitte sind um zwei bzw. eine Zehnerpotenz kleiner als bei den älteren Werten von Laphorn und Righetti. Der direkte Vergleich der ersten sieben Einträge in Tabelle 3.1 wirft die Frage auf, wie die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment so dispers sein kann (R^2 von 0,9624 bis 0,997, m von 0,9665 bis 1,2471 und c von $-39,614 \text{ \AA}^2$ bis $7,0602 \text{ \AA}^2$).

Mögliche Gründe der Streuung

Eine mögliche Erklärung für die Streuung der Ergebnisse stellt das verwendete Niveau der quantenchemischen Rechnungen und der verwendete Ladungsalgorithmus dar.

Campuzano et al. verwendeten DFT auf dem Niveau B3LYP/6-31G++(d,p) und drei der im Unterkapitel 2.3.3 vorgestellten Ladungsalgorithmen (MKS, MU und NPA) aus dem Programmpaket Gaussian [157].

Laphorn et al. benutzten ebenfalls Gaussian für ihre DFT-Rechnungen auf dem Niveau B3LYP/6-31G+(d,p) sowie MKS.

Die Strukturen der von Righetti et al. verwendeten Mykotoxine wurden mit einer Kraftfeld-Methode mit dem Programm Sybyl (Version 8.1) [158] erstellt und die Ladungen mittels eines weiteren Kraftfeldes (MMFF94 [159]) bestimmt.

Auth et al. optimierten ihre Strukturen ebenfalls mittels Gaussian. Bei dem verwendeten Niveau handelt es sich um PBE0-D3BJ [93, 106, 112, 160, 161] mit def2-SVP und die Ladungen wurden mit MKS und NPA errechnet.

Wu et al. optimierten ihre Strukturen ebenfalls mit Gaussian und DFT-Rechnungen. Sie benutzten den Basissatz 6-31++G(d,p) und verschiedene Funktionale (cam-B3LYP, b3pw91, bpv86 und B3LYP). Der Effekt der Funktionale auf die errechneten CCS_{N_2} war laut [148] vernachlässigbar, sodass sie sich für B3LYP entschieden. Die Ladungen wurden mit dem Mulliken-Algorithmus generiert.

Mit Ausnahme von Righetti et al. und Auth et al. wurden die Geometrien also mit

3 Ergebnisse

dem selben Funktional und einer ähnlichen Basis optimiert, womit das verwendete Niveau an Theorie nicht der Grund für die breite Streuung der Ergebnisse zu sein scheint. Der Effekt des Ladungsalgorithmus kann allerdings nicht eingeschätzt werden, da nur von Auth et al. mehrere Ladungsalgorithmen verwendet und gerechnete Querschnitte veröffentlicht wurden.

Ein weiterer möglicher Grund ist die Wahl der experimentellen Methoden. Campuzano et al., Righetti et al. sowie Auth et al. haben jeweils mit einer Drift Tube gearbeitet, Laphorn et al. hingegen mit TWIMS. Eine TWIMS muss kalibriert werden, wie ein TIMS. Es ist im Fall von TWIMS bekannt, dass die kalibrierten $^{TW}CCS_{N_2}$ je nach chemischer Natur sowie Betrag und Vorzeichen der Ladung des Kalibranten variieren können [156, 162–164]. Daher ist es möglich, dass die $^{TW}CCS_{N_2}$ von Laphorn et al. fehlerbehaftet sind, was potentiell die Abweichung der $^{TW}CCS_{N_2}$ von den $^{TM-C}CCS_{N_2}$ erklären könnte. Die Abweichung der $^{TW}CCS_{N_2}$ von den $^{DT}CCS_{N_2}$ liegt darin begründet, dass die Spannungen bei TWIMS wesentlich höher sind als bei einer DT oder TIMS. Deshalb treten bei TWIMS potenziell nicht-lineare Effekte auf. Zum derzeitigen Stand der Kenntnis sind solche Effekte für TIMS nicht bekannt.

Wu et al. wiederum haben keine eigenen Messungen durchgeführt, sondern haben ihre Parametrisierung an den $^{DT}CCS_{N_2}$ von Campuzano et al. durchgeführt. Was erklärt, warum die linearen Korrelationen von Campuzano et al. sowie Wu et al. (unter Verwendung der Parameter von Campuzano et al.) verhältnismäßig ähnliche Werte haben im Vergleich zu den Ergebnissen der anderen Arbeiten (siehe Tabelle 3.1). Die Unterschiede könnten von den verschiedenen Ladungsalgorithmen stammen und/oder von den verschiedenen Implementierungen der TM, die sie verwendet haben sowie ggf. vorhandenen Programmierfehlern. Campuzano et al. haben mit MOBCAL gearbeitet, Wu et al. aber mit IMoS.

Eine weitere mögliche Erklärung für die im Allgemeinen relativ breite Streuung der Ergebnisse der bisherigen Arbeiten zu diesem Thema ist, dass die *Lennard-Jones-Parameter* nur für ihre jeweiligen Test-Ionen und verwandte Systeme gut angepasst sind, weil beispielsweise die Wechselwirkung zwischen dem Ion und dem Quadrupolmoment des N_2 vernachlässigt wird oder wegen einer der anderen Näherungen, die in Unterkapitel 2.4.3 genannt wurden.

Mögliche Wege zur Minimierung der Diskrepanz

Nach Einschätzung des Autors sind A) die gänzliche Vernachlässigung der inneren Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade des Ions und B) die Betrachtung der Polarisierbarkeit von N_2 als isotrop die größten Näherungen in aktuellen Implemen-

3.1 Kritischer Vergleich der Verfahren zur Berechnung des Stoßquerschnitts

tierungen der TM und der TM-Q. Im Fall der TM ist zusätzlich die Vernachlässigung des Quadrupolmoments als Näherung zu berücksichtigen.

Punkt A ist leicht verständlich. Ionen sind im Experiment nicht starr, sondern können sich umlagern und ihre einzelnen Atome schwingen permanent, weswegen *ab-initio* molekulardynamische Rechnungen (AIMD) durchgeführt werden müssten, um bei gegebenen Bedingungen die korrekten Strukturen zu verwenden (siehe dazu auch Unterkapitel 2.4.3). Der nötige Rechenbedarf ist allerdings zu groß, als das dies auf DFT-Niveau² möglich wäre.

Punkt B liegt darin begründet, dass N₂ keine Kugel ist. Die Polarisierbarkeit α des N₂ hat drei orthogonale, betragsmäßig unterschiedliche Komponenten entlang der Raumachsen (eine parallel zur Bindungsachse und zwei weitere orthogonal zu ihr und einander), die abhängig vom Winkel der N-N-Bindungsachse zum Ion unterschiedlich stark polarisiert werden. Durch die Rotation des N₂ um seine Achsen variiert die resultierende Anziehung auch mit der Zeit. Genauso wie die aus dem Quadrupolmoment resultierende Anziehung. Wäre die Rotationsgeschwindigkeit des N₂ so hoch, dass das Ion als stationär betrachtet werden kann, wäre dies eine gute Näherung. Um das Verhältnis von 1,134 der $^{TIMS}CCS_{N_2}$ von C₈₄²⁻ und C₈₄⁻ (282,8 Å² und 249,9 Å²) mit $^{TM-C}CCS_{N_2}$ zu reproduzieren, mussten Weis et al. in [79] die mittlere Polarisierbarkeit von N₂ allerdings von 1,74 Å³ auf 2,00 Å³ erhöhen. Für diesen Vergleich wurden Fullerene verwendet, da ihre Struktur sehr rigide ist und die Änderung der Gesamtladung die Schwingungsfrequenzen kaum verändert. Daher ist Punkt A) bei Fullerenen entkräftet. Andere Methoden als die Erhöhung von α (andere Ladungsalgorithmen oder Verwendung der TM-Q) konnten das Verhältnis nicht reproduzieren. Dies widerspricht also der Annahme der ausreichend hohen Rotationsgeschwindigkeiten.

Diese „Kugel-Näherung“ wurde ursprünglich eingeführt, um Rechenzeit zu sparen. Im Fall der TM-Q ist N₂ aber bereits als rotierendes Molekül berücksichtigt, sodass Zeitersparnis als Argument nicht mehr gültig ist³. Dennoch ist - nach Kenntnis des Autors - aktuell in keinem TM-Programmpaket eine anisotrope Polarisierbarkeit implementiert.

²Mit Hilfe von Moleküldynamik-Simulationen wurde auf der Basis semi-empirischer Potentiale in der Vergangenheit CCS_{He} von Proteinen berechnet, die Umlagerungen u.ä. berücksichtigt haben [165–168]. Solche MD-Simulationen haben wesentlich weniger Rechenbedarf als DFT-Rechnungen oder AIMD-Rechnungen, sind aber weniger präzise, weil sie in der Regel nur auf eine bestimmte Stoffgruppe (z. B. Proteine) ausgelegt sind.

³NOTA BENE: In der aktuellen Implementierung der TM-Q wird N₂ also sowohl als Atom (im *Lennard-Jones-Potenzial* und im Ion-induzierten-Dipolmoment) als auch als Molekül (beim Quadrupolmoment) betrachtet.

Ein erstes Fazit

Wie gezeigt wurde, war keine der bisherigen Arbeiten unangreifbar. Das größte Problem ist aber, dass Campuzano et al. in [80] und auch Wu et al. in [148] kein vom Kalibrierungs-Set unabhängiges Testset verwendet haben, um die Qualität ihrer Parametrisierung zu testen - auch weil ursprünglich nur wenige ausreichend genaue experimentelle Werte verfügbar waren. Der Test der Parameter von Campuzano et al. wurde bereits mehrfach in der Literatur durchgeführt, mit wenig überzeugenden Ergebnissen [80, 148, 154–156] (siehe Tabelle 3.1).

Der Test steht aber für die Parameter von Wu et al. noch aus. *Dieser Test sowie der Vergleich mit der TM-Q wurde als Teil dieser Dissertation durchgeführt und wird im Verlauf der folgenden Unterkapitel beschrieben.* Es wurden zudem verschiedene Niveaus an Theorie verwendet, um die angenommene Allgemeingültigkeit der Methoden und Parameter zu überprüfen und erstmals durch Gegenüberstellung mit entsprechenden experimentellen CCS-Werten *Lennard-Jones-Parameter* für die Elemente Br und I bestimmt. Mit diesen sollte untersucht werden, wie die *Lennard-Jones-Parameter* einzelner Elemente passend zu einem vorhandenen Parametersatz optimiert werden können. Außerdem wurden mittels ML generierte Querschnitte mit $TIMS_{CCS_{N_2}}$, $TM-W_{CCS_{N_2}}$ und $TM-Q_{CCS_{N_2}}$ verglichen.

3.1.2 Die Parametrisierung von Brom und Iod

Sowohl Campuzano et al. in [80] als auch Wu et al. in [148] haben lediglich die Elemente H, C, N, O und F parametrisiert. Für Peptide und ähnliche Systeme ist dies ausreichend, für andere Systeme wie beispielsweise Cluster von Alkali-Ionen und Halogeniden [169] oder organische Molekül-Ionen mit Halogenen an der „Oberfläche“ des Ions [46] sind diese Parameter aber unzureichend. Daher soll hier untersucht werden, wie die Parameter neuer Elemente für die TM oder TM-Q optimiert werden können. Dabei wurden für den Test Erythrosin und Eosin Y gewählt, da sie verhältnismäßig preisgünstig sind, relativ viele nicht parametrisierte Atome eines Elements aufweisen (4 I bzw. Br), ihre Struktur relativ starr ist und sie daher wenige Isomere aufweisen, wobei die Protomere der einfach geladenen Spezies berücksichtigt werden müssen. Es wurde dennoch an den Monoanionen parametrisiert, da bisherige Parametrisierungen an Monokationen durchgeführt wurden.

Beide Ionen und das verwandte Fluorescein haben zwei Protomere (wenn jeweils von den zweifach deprotonierten Spezies ausgegangen wird). Die Strukturformeln beider Isomere sind am Beispiel des [Erythrosin-H]⁻ in Abb. 3.1 gezeigt. Es kann entweder die Carboxy-Gruppe protoniert werden oder einer der beiden an die Xan-

3.1 Kritischer Vergleich der Verfahren zur Berechnung des Stoßquerschnitts

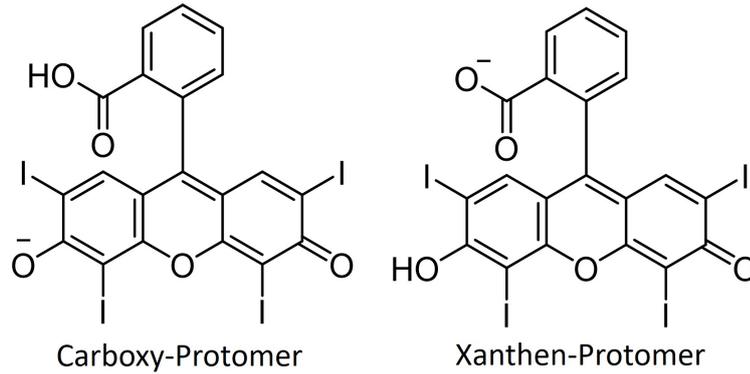


Abbildung 3.1: Strukturformeln der zwei Isomere des [Erythrosin-H]⁻. Die Strukturformeln der Isomere von [Eosin Y-H]⁻ und [Fluorescein-H]⁻ sind bis auf die Substitution von I zu Br oder H identisch.

then-Einheit gebundenen Sauerstoffe. Diese Protomere werden daher im folgenden Carboxy-Protomer und Xanthen-Protomer genannt. In allen drei Fällen liegt das Xanthen-Protomer energetisch lediglich etwa 0,3 eV über dem Carboxy-Protomer bei Rechnungen mit BP86 und def2-SVP. Daher wurden in diesen drei Fällen beide Protomeren berücksichtigt.

Wu et al. haben in [148] gezeigt, dass die elementspezifische Potenzialtiefe ε_i und der elementspezifische Nulldurchgang σ_i des *Lennard-Jones-Potenzials*, die zu einem gegebenen $^{TM-W}CCS_{N_2}$ führen, stark korreliert sind. D. h., dass verschiedene Kombinationen von ε und σ zum selben Querschnitt führen. Daher kann ε_i als Funktion von σ_i aufgefasst werden. So wurde von Wu et al. eine Funktion für die Potenzialtiefe des Kohlenstoffs ε_c als Funktion von σ_c gefunden. Sie lautet [148]

$$\varepsilon_c = 322,6 \cdot \exp(-1,16 \cdot \sigma_c) \quad (3.1)$$

Dieser Umstand ist nicht der Physik, sondern der Numerik geschuldet. Beim EHSS, DHSS, der TM und der TM-Q wird der Querschnitt berechnet, in dem über den Streuwinkel des Gasteilchens integriert wird. Der Winkel wird dabei über einen Startpunkt und einen Endpunkt sowie den Mittelpunkt des Raumes bestimmt. Verschiedene Potenziale können bei identischen Startpunkten zu identischen Endpunkten führen, was zu identischen Streuwinkeln und Querschnitten führt, obwohl die Trajektorien zwischen den Punkten unterschiedlich sind (siehe auch Unterkapitel 2.4.3). Dies wird in Abb. 3.2 veranschaulicht.

Wu et al. fanden ähnliche Abhängigkeiten auch für die anderen Elemente, deren Parameter optimiert wurden (also H, N, O und F). Es ist also anzunehmen, dass auch es die für die *Lennard-Jones-Parameter* anderer Elemente eine ähnliche Funk-

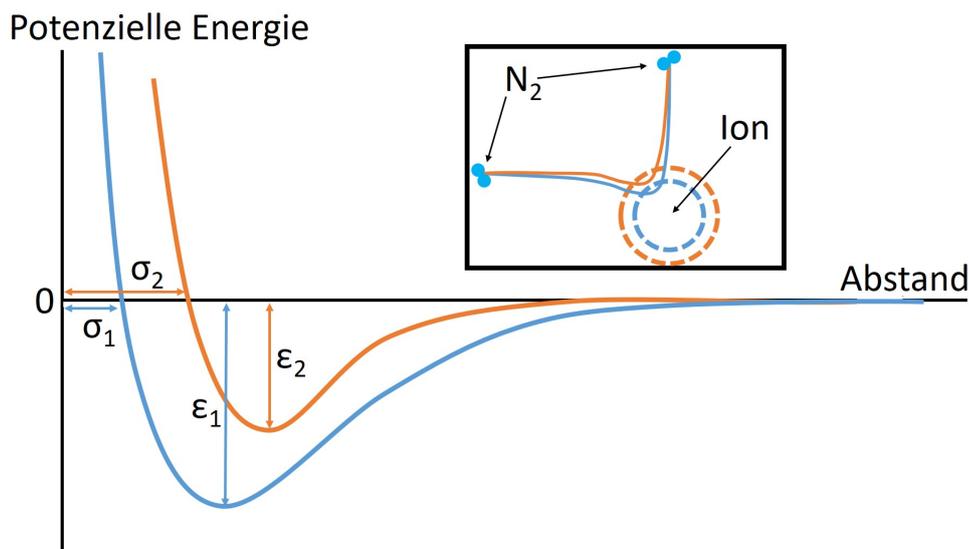


Abbildung 3.2: Trajektorien von N_2 bei verschiedenen *Lennard-Jones-Potenzialen*. Die beiden Potenzialverläufe sowie die zugehörigen Trajektorien sind in orange und blau eingezeichnet. Die gestrichelten Kreise in der Box geben die Position des Minimums an. Trotz unterschiedlicher *Lennard-Jones-Potenziale* ergeben die beiden in der Box gezeigten Trajektorien den selben Streuwinkel und daher den selben theoretischen CCS. Erstellt in Anlehnung an [148].

tion gibt, welche ε_i mit σ_i verknüpft. Und es daher für jedes σ_i ein ε_i gibt, mit dem der theoretische CCS_{N_2} mit dem experimentellen CCS_{N_2} übereinstimmt. Für die Parametrisierung von I und Br wurden daher σ_I (4,4 Å) sowie σ_{Br} (4,2 Å) willkürlich gewählt und anschließend wurden ε_I und ε_{Br} variiert und gegen die prozentuale Abweichung zwischen Theorie und Experiment aufgetragen. Der Nulldurchgang dieser Auftragung entspricht also dem Punkt der geringsten Abweichung zwischen Theorie und Experiment. So wurden jeweils für [Erythrosin-H]⁻ und [Eosin Y-H]⁻ die *Lennard-Jones-Parameter* des entsprechenden Halogens für die TM optimiert.

Die vier Strukturen (jeweils zwei Protomere des [Erythrosin-H]⁻ und [Eosin Y-H]⁻) wurden mit BP86 und def2-SVP optimiert und die Ladungen mit MU berechnet. Die damit generierten $^{TM-W}CCS_{N_2}$ und $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ des [Erythrosin-H]⁻ und [Eosin Y-H]⁻ sowie ihre prozentuale Abweichung zum $^{TIMS}CCS_{N_2}$ für verschiedene ε_I und ε_{Br} sind in Tabelle A.2 im Anhang angegeben.

Sowohl für [Erythrosin-H]⁻ und Iod also auch [Eosin Y-H]⁻ und Brom kann an die Auftragung der $\varepsilon_{Halogen}$ gegen Δ eine quadratische Funktion $f(\varepsilon_{Halogen})$ angepasst werden. Der Punkt, in dem $f(\varepsilon_{Halogen})$ Null wird, wurde als optimierte Potenzialtiefe $\varepsilon_{Halogen,opt}$ interpretiert.

3.1 Kritischer Vergleich der Verfahren zur Berechnung des Stoßquerschnitts

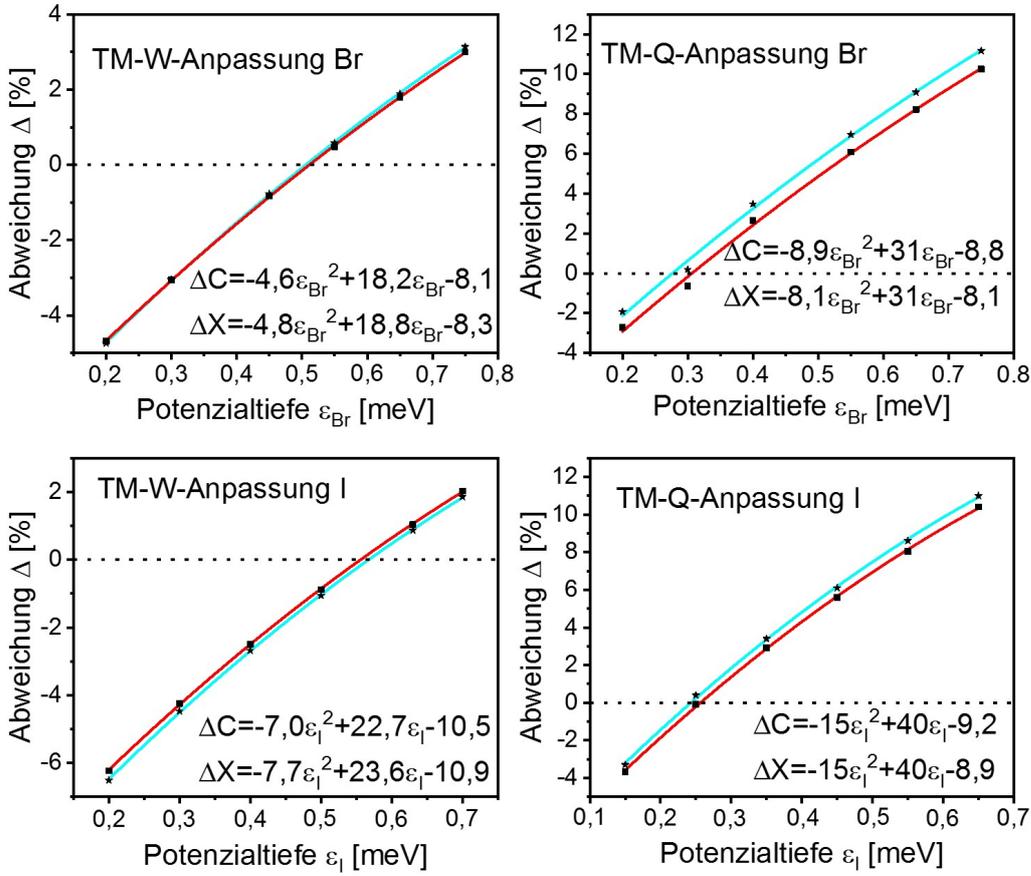


Abbildung 3.3: Optimierung der Potenziertiefen ε_{Br} und ε_I für die TM und TM-Q. Aufgetragen sind ε_{Br} und ε_I gegen die Abweichung Δ zwischen $^{TIMS}CCS_{N_2}$ und $^{TM-W}CCS_{N_2}$ des [Eosin Y-H] $^-$ und [Erythrosin-H] $^-$. An die Abweichungen der Carboxy-Protomere (ΔC) (schwarze Quadrate) wurde eine quadratische Funktion (rot) angepasst. Die entsprechende Anpassung an die Abweichung der Xanthen-Protomere (ΔX) (schwarze Sterne) hat die Farbe cyan. Als Nullstelle kann $\varepsilon_{Br,opt} \approx 0,51$ meV für die TM bestimmt werden. Die weiteren Potenziertiefen sind: Br (TM-Q): 0,31 meV, I (TM): 0,55 meV und I (TM-Q): 0,25 meV. Dabei wurden als Nulldurchgänge des *Lennard-Jones-Potenzials* σ_{Br} 4,2 Å und σ_I 4,4 Å verwendet. Die zugehörigen Datenpunkte sind im Anhang in Tabelle A.2 angegeben. Die Einheiten der Vorfaktoren sind $\%/(eV)^2$ für den quadratischen Term, $\%/eV$ für den linearen Term und $\%$ für die Konstante.

Für Iod wurden so als *Lennard-Jones-Parameter* für die TM $\varepsilon_{I,opt} = 0,55$ meV und $\sigma_I = 4,4$ Å erhalten und für Brom $\varepsilon_{Br,opt} = 0,51$ meV und $\sigma_{Br} = 4,2$ Å. Diese Parameter wurden für alle weiteren Berechnungen mit der TM verwendet. Die selbe Prozedur wurde für Br und I auch mit der TM-Q angewendet und ist im Anhang (Tabelle A.2 und die Abb. 3.3 im Haupttext) dokumentiert.

3 Ergebnisse

Die optimierten Parameter für die TM-Q sind für Br $\sigma_{Br} = 4,2 \text{ \AA}$ und $\varepsilon_{Br,opt}^Q = 0,31 \text{ meV}$ sowie für I $\sigma_I = 4,4 \text{ \AA}$ und $\varepsilon_{I,opt}^Q = 0,25 \text{ meV}$.

Um die Abhängigkeit der Parameter vom verwendeten Niveau an Theorie zu überprüfen, wurden die $^{TM-W}CCS_{N_2}$ und $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ mit allen verwendeten Kombinationen von Funktional und Basissatz sowie Ladungsalgorithmen berechnet. Im Anhang in den Tabellen A.3 und A.4 sind die prozentualen Abweichungen der $^{TM-W}CCS_{N_2}$ und $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ gegenüber den $^{TIMS}CCS_{N_2}$ der einfach negativ geladenen Spezies angegeben. Die entsprechenden Abweichungen für die zweifach deprotonierten Spezies (gegen die nicht kalibriert wurde) befinden sich in Tabelle A.5 im Anhang.

Trotz Optimierung der *Lennard-Jones-Parameter* für Br und I liegt die Abweichung der $^{TM-W}CCS_{N_2}$ und $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ gegenüber den $^{TIMS}CCS_{N_2}$ teilweise über 10,0 %. Dies ist für den $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ von [Erythrosin-H]⁻ unter Verwendung von def2-TZVP und LÖ der Fall, und zwar unabhängig vom Funktional. Um herauszufinden, ob die Geometrie oder der Ladungsalgorithmus für diese Abweichung verantwortlich ist, wurden für die Carboxy-Protomere, Xanthen-Protomere und die zweifach deprotonierten Ionen von Eosin Y und Erythrosin die Querschnitte mittels einer Variante der TM berechnet, bei der die Polarisierbarkeit des N₂ Null gesetzt wurde. Die so berechneten Querschnitte werden $^{oTM}CCS_{N_2}$ abgekürzt. Somit wurde in diesem Fall die Ladung vernachlässigt (siehe auch Formel 2.48). Um den Einfluss der Halogene einschätzen zu können, wurden ebenfalls die $^{oTM}CCS_{N_2}$ der Isomere des [Fluorescein-H]⁻ berechnet.

Die entsprechenden Querschnitte sind im Anhang in Tabelle A.6 gezeigt. Die Mittelwerte und Standardabweichungen sind in Tabelle 3.2 gezeigt.

Wie erwartet weichen die über sechs verschiedene Kombinationen von Funktional und Basis-Satz gemittelten Querschnitte stark vom Experiment ab. Sie zeigen allerdings Standardabweichungen im Bereich von (0,2-0,7) Å², was einer prozentualen Standardabweichung von < 0,5 % bei Querschnitten von rund 200 Å² entspricht. Die Abweichungen der ladungsbehafteten Querschnitte in den Tabellen A.3, A.4 und A.5 im Anhang müssen also von den verwendeten Ladungsalgorithmen - und nicht von Funktional und/oder Basissatz - stammen. Da die Standardabweichungen für Fluorescein sich nicht drastisch von denen von Erythrosin und Eosin Y unterscheiden, haben auch die Halogene in Erythrosin und Eosin Y keinen erheblichen Einfluss.

Um die unterschiedlichen Ergebnisse der Ladungsalgorithmen im Ansatz zu analysieren, wurde im Anhang in Tabelle A.7 die Standardabweichung σ der Ladungen aller Atome sowie die arithmetisch gemittelte Ladung \bar{z} der einzelnen Elemente (C, H, O und I) für das Carboxy-Protomer des [Erythrosin-H]⁻ betrachtet. Der gegen-

3.1 Kritischer Vergleich der Verfahren zur Berechnung des Stoßquerschnitts

Tabelle 3.2: Mittelwerte und Standardabweichungen der CCS_{N_2} anionischer Fluorescein-, Eosin Y- und Erythrosin-Spezies unter Vernachlässigung der Partiaalladungen. Es wurde über jede der sechs Kombinationen von Basissatz (def2-SVP und def2-TZVP) sowie Funktional (BP86, B3LYP und TPSS) gemittelt. Um die Partiaalladungen bei der TM zu vernachlässigen, wurde die Polarisierbarkeit des N_2 Null gesetzt. Diese Querschnitte werden ${}^{\text{OTM}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ bezeichnet. Der Mittelwert $MW_{\text{AR}}^{\text{CCS}}$ und die Standardabweichung σ der Querschnitte aus Tabelle A.6 werden gezeigt und in Å^2 angegeben.

		Fluorescein	Eosin Y	Erythrosin
[M-2H] ²⁻	$MW_{\text{AR}}^{\text{CCS}}$	163,4	196,7	206,5
	σ	0,2	0,4	0,3
[M-H] ⁻ C	$MW_{\text{AR}}^{\text{CCS}}$	163,3	195,3	204,9
	σ	0,5	0,6	0,3
[M-H] ⁻ X	$MW_{\text{AR}}^{\text{CCS}}$	162,6	196,1	206,2
	σ	0,3	0,6	0,7

über der Wahl von Funktional und Basissatz stabilste Algorithmus ist der NPA. σ , \bar{z}_C , \bar{z}_H und \bar{z}_O ändern sich nur auf der zweiten Nachkommastelle, während bei \bar{z}_I nur die dritte Nachkommastelle schwankt. Die relative Unabhängigkeit der NPA gegenüber der Kombination von Funktional und Basissatz wird so auch in der Literatur gefunden [170, 171]. Bei MKS und MU verhalten sich σ , \bar{z}_C , \bar{z}_H , \bar{z}_O und \bar{z}_I ähnlich, wobei die Schwankungen etwas ausgeprägter sind als bei NPA.

Große Unterschiede zeigen sich aber bei Verwendung von LÖ. Durch den Wechsel von der Basis def2-SVP zu def2-TZVP wird σ rund verdreifacht, während \bar{z}_C und \bar{z}_H fast vervierfacht werden. \bar{z}_O zeigt wiederum neben einer Schwankung auf der zweiten signifikanten Stelle eine Änderung des Vorzeichens. Bei Verwendung von def2-SVP haben die Ladungen der Sauerstoffe ein negatives Vorzeichen, im Fall der Basis def2-TZVP hingegen ein positives Vorzeichen. Diese Ladung der Sauerstoffe widerspricht damit neben den anderen Methoden auch der Intuition des Chemikers.

Deshalb und wegen der großen Abweichung zwischen Theorie und Experiment kann die Sinnhaftigkeit dieser Methode (LÖ mit def2-TZVP und TM-Q) in Frage gestellt werden. Eine detailliertere Betrachtung der Auswirkungen des verwendeten Theorie-Niveaus findet im Unterkapitel 3.1.4 statt.

Aus diesen Erfahrungen lassen sich einige Empfehlungen für die Parametrisierung weiterer Elemente ableiten:

3 Ergebnisse

1. Die Kalibranten sollten möglichst viele Atome des Elements besitzen, das parametrisiert werden soll.
2. Diese Atome sollten möglichst exponiert gebunden sein, um eine direkte Interaktion mit dem Stoßgas zu ermöglichen.
3. Die Strukturen der Ionen sollten möglichst starr sein, um die Anzahl der Rotamere zu minimieren.
4. Es sollten mehrere Ionen als Kalibranten verwendet werden, um mögliche Einflüsse der Substituierung zu berücksichtigen. Dies ist bei Halogenen nicht notwendig, da sie in organischen Molekülen in der Regel keine unterschiedlichen Hybridisierungen o. ä. aufweisen.

3.1.3 Das Testset

Aus den besprochenen Arbeiten [80, 148, 154–156] können verschiedene Ansprüche an das Testset abgeleitet werden.

Zum einen können die Arbeiten so interpretiert werden, dass das Vorzeichen der Ionenladung einen Effekt auf die Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Stoßquerschnitte (siehe Tabelle 3.1) haben könnte. Daher sollte ein Testset sowohl Anionen als auch Kationen beinhalten.

Des Weiteren legt die Arbeit von Lapthorn et al. nahe, dass das Testset aus Ionen bestehen sollte, die möglichst wenige frei rotierbare Bindungen besitzen, um die Anzahl an Konformere zu reduzieren. Gleichzeitig sind aber nicht alle für die TIMS interessanten Ionen starr⁴, sodass auch einige (Dibenzo-18-K-6-Ether und Tetraalkylammonium-Ionen) Ionen mit Konformere aufgenommen wurden.

Außerdem gilt es, möglicherweise vorhandene Protomere zu berücksichtigen, wie es in [172, 173] getan wurde. Diese beiden Publikationen beschäftigen sich mit den Gasphasenstrukturen der O-Protomere und N-Protomere von n -Aminobenzoessäureethylestern ($n = 4$ in [172] und $n = 2, 3, 4$ in [173]) sowie den Querschnitten der O-Protomere und N-Protomere.

Ein Teil der Ionen wurde gewählt, weil sie - wie beispielsweise BDSZ - bereits in der Gruppe vorrätig waren. Für die neu anzuschaffenden Substanzen wurden verhältnismäßig preisgünstige Moleküle gewählt.

Mit diesen Randbedingungen wurden 26 Systeme ausgewählt, die entweder bereits in Lösung ionisch sind (wie etwa Pyronin G oder die Tetraalkylammonium-Ionen)

⁴Mit starr ist gemeint, dass die Ionen möglichst wenige oder gar keine inneren Rotationsfreiheitsgrade besitzen und in folge dessen keine zusätzlichen Konformere besitzen.

3.1 Kritischer Vergleich der Verfahren zur Berechnung des Stoßquerschnitts

oder durch (De)-Protonierung bzw. (De)-Sodierung ionisierbar sind. Eine Kategorie von Ausnahmen stellen dabei die drei polyaromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK's) dar, die in Ethanol mit $\text{Ag}(\text{NO})_3$ versetzt wurden, um sie als Radikalkation sprühbar zu machen. Eine weitere Ausnahme ist der verwendete Dibenzo-18-Krone-6-Ether, der durch Anlagerung von NH_4^+ , Na^+ und K^+ ionisch wurde.

Die entsprechenden Strukturformeln sind im Anhang in den Abb. A.5 und A.6 gezeigt. Die experimentellen Querschnitte sowie die Mobilogramme sind ebenfalls im Anhang in Tabelle A.8 und den Abb. A.7 und A.8 hinterlegt.

Es wurden die Querschnitte einiger Ionen in mehreren Ladungszuständen (entweder ± 1 oder -1 und -2) gemessen und berechnet, sodass insgesamt 37 $^{TIMS}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ gemessen wurden, die mit $^{TM-W}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ und $^{TM-Q}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ verglichen werden können. Dabei wurden für Brom und Iod die optimierten Parameter aus Unterkapitel 3.1.2 verwendet. Für die weiteren Elemente ohne angepasste Parameter (B, Na, P, S, K) wurden die internen Standardparameter von IMoS verwendet.

Die Summenformeln, theoretischen Massen und gemessenen Querschnitte sowie deren Standardabweichung sind im Anhang in der Tabelle A.8 angegeben. Die Strukturformeln sind ebenfalls im Anhang in den Abbildungen A.5 und A.6 gezeigt.

Wie oben erwähnt, müssen mögliche Protomere und andere Isomere in den Rechnungen berücksichtigt werden. Für sechs der untersuchten Ionen wurden - abhängig vom Ladungszustand - zwei oder drei verschiedene, stabile Isomere berechnet, deren theoretische CCS_{N_2} im Unterkapitel 3.1.4 berücksichtigt wurden. Diese Isomere sollen hier vorgestellt werden.

Im Fall von Fluorescein, Eosin Y und Erythrosin wurden die Isomere bereits im vorherigen Unterkapitel 3.1.2 erläutert.

Für $[\text{BDSZ-2H-2Na}]^{4-}$ wurden drei Isomere berechnet. Sie sind im Anhang in Abb. A.2 dargestellt. Die Isomeren II und III liegen energetisch 1,2 eV und 0,4 eV über Isomer I bei Verwendung von BP86 und def2-SVP. Isomer II wurde dennoch nicht verworfen, weil es laut dem Patent für die Synthese von BDSZ mit einem Gehalt von < 2 Gew.-% als Nebenprodukt synthetisiert wird [174]. DFT-Energien entsprechen der Energie des berechneten Systems in der Gasphase. Da die Synthese aber in Flüssigphase abläuft, spielen Lösungsmittelleffekte eine Rolle, die in den hier durchgeführten DFT-Rechnungen nicht berücksichtigt wurden. Isomer III wurde aufgrund der geringeren energetischen Abweichung beibehalten, obwohl es in der Patentschrift nicht vorkommt.

Bei $[\text{Indigokarmin-2Na}]^{2-}$ wurden vier Isomere berechnet, die im Anhang in Abb. A.3 gezeigt sind. Rechnungen mit BP86 und def2-SVP ergeben, dass Isomer I und IV um 0,1 eV und 0,5 eV über Isomer II und III liegen, welche entartet sind. Laut

[175] ist Isomer I das Hauptprodukt der Sulfonierung von Indigo in rauchender Schwefelsäure und III ein Nebenprodukt. Daher wurden im weiteren mit Isomere I, II und III gerechnet und Isomer IV verworfen.

Von $[\text{BDSZ-2H-2Na}]^{4-}$ und $[\text{Indigokarmin-2Na}]^{2-}$ sind theoretisch weitere Isomere denkbar, bei denen auch die zweite Benzimidazol-Untereinheit oder Indolin-3-on-Untereinheit inkorrekt sulfoniert sind. Zu große Abweichungen von den angegebenen Strukturen sollten allerdings in der Qualitätsprüfung des entsprechenden Konzerns aufgefallen bzw. in der Aufreinigung beseitigt worden sein. Daher wurden diese Isomere ausgeschlossen.

Sowohl $[\text{BDSZ-2H-2Na}]^{4-}$ als auch $[\text{Indigokarmin-2Na}]^{2-}$ haben zwei Mobilitätspeaks gezeigt (siehe auch Abb. A.7 im Anhang). Auf den Vergleich der Mobilitätsintensitäten mit den Literaturverhältnissen der Isomere wurde verzichtet, da unterschiedliche Affinitäten zur Protonierung bzw. Sodierung zu erwarten sind, was das Verhältnis der Isomere in Nassphase und damit nach Ionisierung auch in der Gasphase verfälschen würde. Außerdem wurden beide Mobilitätspeaks von $[\text{BDSZ-2H-2Na}]^{4-}$ und $[\text{Indigokarmin-2Na}]^{2-}$ mit den jeweils drei Isomeren verglichen.

ATBE liegt sowohl protoniert als auch deprotoniert als $[\text{ATBE}\pm\text{H}]^\pm$ vor. Die (De)-Protonierung kann sowohl am Imidazol stattfinden als auch an der Amin-Gruppe. Sollte sie am Imidazol stattfinden, würde die Ladung sich über das π -System verteilen, was energetisch günstiger wäre. Rechnungen mit BP86 und def2-SVP bestätigen dies. Die Protonierung desamins ist 1,2 eV höher, die Deprotonierung um 0,9 eV. Daher wurden die Strukturen mit (de)-protonierter Amin-Gruppe verworfen. Strukturformeln beider Isomere des $[\text{ATBE}\pm\text{H}]^\pm$ sind im Anhang in der Abbildung A.4 gezeigt.

3.1.4 Der Einfluss des Theorie-Niveaus auf die Ergebnisse der Querschnitts-Rechnungen

In diesem Kapitel soll untersucht werden, welchen Einfluss die Wahl von Funktional, Basissatz und Ladungsalgorithmus sowie die Verwendung der TM und TM-Q auf die Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen Querschnitten haben⁵. Daher wurden von den 26 untersuchten und in Unterkapitel 3.1.3 vorgestellten Molekülen durch experimentell gefundene Isomere (von Indigokarmin oder BDSZ) und unterschiedliche Ladungszustände (z. B. $[\text{Erythrosin-H}]^-$ und $[\text{Erythrosin-2H}]^{2-}$ sowie $[\text{ATBE}\pm\text{H}]^\pm$) insgesamt 37 experimentelle $^{TIMS}CCS_{N_2}$ bestimmt.

⁵Der Vollständigkeit halber wurden die $^{TM-C}CCS_{N_2}$ des Testsets ebenfalls berechnet für def2=SSVP, BP86 und MU-Ladungen. Eine Auftragung und die $^{TM-W}CCS_{N_2}$ sind im Anhang in Abb. A.1 gezeigt.

3.1 Kritischer Vergleich der Verfahren zur Berechnung des Stoßquerschnitts

Um den Vergleich mit theoretischen Werten zu ermöglichen, wurden durch Kombination von drei Funktionalen (BP86, B3LYP und TPSS) und zwei Basissätzen (def2-SVP und def2-TZVP) sechs Sätze von Geometrien optimiert, deren Verteilungen der Partialladungen durch LÖ, MKS, MU und NPA berechnet wurden. Von diesen 24 Datensätzen wurden sowohl mit der TM als auch der TM-Q theoretische CCS_{N_2} berechnet. Im Fall der TM wurde das erste *Lennard-Jones-Parameter-Set* von Wu et al. verwendet [148]. Von Wu et al. wurden H, C, N, O und F parametrisiert und in 3.1.2 wurden Parameter für Br und I passend optimiert. Für Elemente, die nicht parametrisiert sind, wird in IMoS ein interner Standardparametersatz verwendet.

Die 48 berechneten Querschnitte pro Ion (3 Funktionale · 2 Basen · 4 Ladungsalgorithmen · 2 von TM und TM-Q) sowie ihre Abweichung zum experimentellen Wert sind im Anhang in den Tabellen A.11 bis A.22 angegeben. In Anlehnung an die im Unterkapitel 3.1.3 vorgestellten Arbeiten wurden auch die experimentellen $^{\text{TIMS}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ gegen die theoretischen Werte aufgetragen. Die entsprechenden Abbildungen für die TM und TM-Q sind im Anhang (Abb. A.9 bis A.12 sowie A.13 bis A.16) zu finden. Die Korrelationsquadrate R^2 , die Steigungen m und y -Achsenabschnitte c sind in der Tabelle A.10 angegeben. Des Weiteren sind die mittleren Fehler MW_{AR} , die Standardabweichung σ und das mittlere Fehlerquadrat RMS im Anhang in der Tabelle A.9 angegeben. Die Fehler wurden dabei auf den experimentellen Wert bezogen. Im Folgenden werden diese Ergebnisse besprochen. Da das Tabellenwerk im Anhang sehr umfangreich ist, werden die Ergebnisse anhand von Tabellen diskutiert, die über einzelne Teile der Methoden mitteln.

Der Einfluss des Quadrupolmoments

Den größten Einfluss in der Berechnung theoretischer Querschnitte hat das Quadrupolmoment des N_2 . Die TM-Methoden und die TM-Q-Methoden zeigen über alle Kombinationen von Basissätzen, Funktionalen und Ladungsalgorithmen gemittelt einen MW_{AR}^{RMS} 4,8 % und 5,0 %. Der jeweilige RMS ist mit der TM-Q aber erheblich breiter gestreut. Die Standardabweichung σ^{RMS} der TM liegt bei 1,1 %, während der Wert der TM-Q 3,7 % beträgt.

Exemplarisch sind die Auftragungen der $^{\text{TIMS}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ gegen die $^{\text{TM}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ und $^{\text{TM-Q}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ in Abb 3.4 für die Kombination von BP86, def2-SVP und MU gezeigt. Die anderen 46 Methodenkombinationen befinden sich im Anhang in den Abb. A.9 bis A.16. Es ist erkennbar, dass die TM-Q zwar im Mittel der 2 · 24 Methoden (2, da nach TM und TM-Q unterschieden wird) etwas unpräziser ist, sie aber aufgrund der breiteren Streuung Ausreißer haben muss. Im Fall von BP86, def2-SVP und MU ist die TM-Q die genauere Methode. Wie Tabelle A.9 im Anhang zeigt, handelt es sich

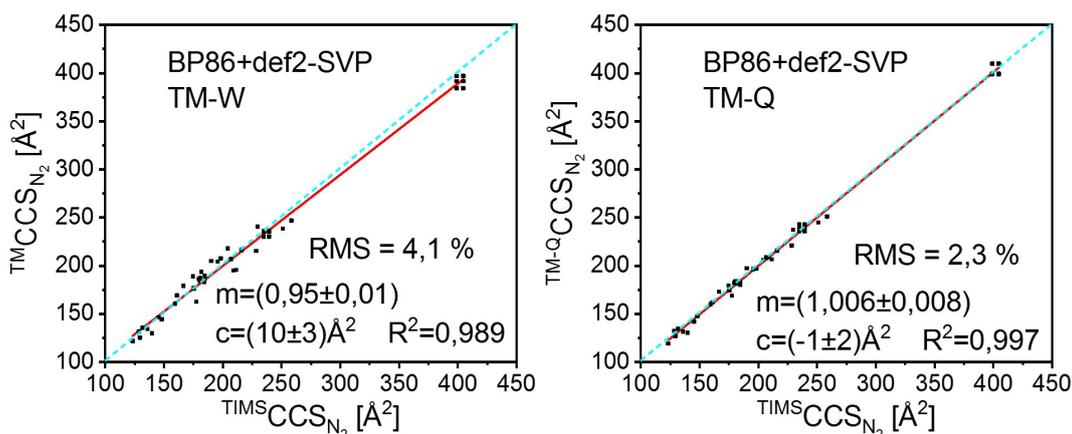


Abbildung 3.4: Auftragungen der TMS CCS_{N_2} gegen die TM CCS_{N_2} und $TM-Q$ CCS_{N_2} . Die angepasste Gerade ist in rot eingetragen. Die gestrichelte, cyanfarbige Linie stellt die Gerade $y = x$ dar.

bei diesen Ausreißern um die Methoden, die den Löwdin-Algorithmus beinhalten.

Die Verwendung des Quadrupolmoments führt also im Mittel zu einer besseren Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, aber auch zu einer stärkeren Abhängigkeit von den anderen Teilen der verwendeten Methode (also Funktional, Basissatz und Ladungsalgorithmus). Eine direkte Korrelation von Funktional und Basissatz über die Geometrie erscheint allerdings unwahrscheinlich, wie im Unterkapitel 3.1.2 in Tabelle 3.2 und im Anhang in Tabelle A.6 im Anhang gezeigt wurde. Eine indirekte Korrelation über die berechneten Partialladungen ist hingegen in jedem Fall gegeben.

Der Einfluss der Ladungsalgorithmen

Wie die Tabelle 3.3 zeigt, sind die mittleren RMS von drei der vier verwendeten Ladungsalgorithmen bei der TM quasi identisch und bei der TM-Q sehr ähnlich (mit 4,3 % bzw. 4,6 % bei der TM und 3,0 %, 3,1 % und 4,9 % bei der TM-Q). Wie bereits im Unterkapitel 3.1.2 weicht auch hier LÖ ab. Der Löwdin-Algorithmus ist bei beiden Verfahren der Ladungsalgorithmus mit den größten MW_{AR}^{RMS} und σ^{RMS} . Die Abbildungen A.9 und A.13 sowie Tabelle A.10 im Anhang zeigen, dass dies für LÖ im Einzelfall vom verwendeten Basissatz abhängt. Beispielsweise bei Verwendung der TM-Q mit BP86 wird mit dem Basissatz def2-SVP ein RMS von 2,6 % erreicht, während es bei def2-TZVP auf 9,2 % ansteigt. Der Grund für diesen Effekt liegt wahrscheinlich in einer Fehlerkompensation. Man denke an die kontraintuitiven Ladungen, die beispielsweise für LÖ bei [Erythrosin-H]⁻ vorliegen (siehe vorheriges

3.1 Kritischer Vergleich der Verfahren zur Berechnung des Stoßquerschnitts

Unterkapitel und Tabelle A.7 im Anhang) sowie die bereits erwähnten Näherungen in der TM und TM-Q.

Tabelle 3.3: Vergleichstabelle der Ladungsalgorithmen. Es werden das arithmetische Mittel MW_{AR}^{RMS} und die Standardabweichung σ^{RMS} des Mittleres Fehlerquadrat (RMS) gezeigt. Dabei wird über verschiedenen Methoden, welche die vier Ladungsalgorithmen sowie die TM oder TM-Q beinhalten, gemittelt.

		LÖ	MKS	MU	NPA
TM	MW_{AR}^{RMS} [%]	6,0	4,3	4,3	4,6
	σ^{RMS} [%]	1,7	0,3	0,4	0,2
TM-Q	MW_{AR}^{RMS} [%]	9,2	3,0	3,1	4,9
	σ^{RMS} [%]	5,0	1,3	1,3	0,7

Tabelle 3.3 zeigt, dass die TM-Q im Mittel exakter korreliert ist als die TM, aber dafür breiter gestreut ist. Die MW_{AR}^{RMS} sinken im Fall von MKS und MU von 4,3 % auf 3,0 % bzw. 3,1 %, während MW_{AR}^{RMS} für LÖ stark und für NPA leicht ansteigt. In allen Fällen steigt σ^{RMS} auf mindestens den 2,9-fachen Wert.

Damit konnte gezeigt werden, dass - obwohl drei der vier Ladungsalgorithmen mit der TM-Q gute Übereinstimmungen zwischen Theorie und Experiment zeigen - die *Lennard-Jones-Parameter* nicht unabhängig vom Ladungsalgorithmus sind (siehe auch Unterkapitel 3.1.2 und die Tabellen A.3, A.4, A.5 und A.7 im Anhang).

Es ist bekannt, dass die Ionenradien mit steigender Ladung abnehmen [176]. Es liegt daher nahe, auch die elementspezifischen Radien σ_i des *Lennard-Jones-Potenzials* als Funktion der Partialladung anzunehmen. Im einfachsten Fall wäre dies eine lineare Funktion $\sigma_i(z)$ mit dem Radius des neutralen Elements i als y -Achsenabschnitt und einem negativen Skalierungsfaktor für die Partialladung, der vom Ladungsalgorithmus abhängen sollte (Wie Tabelle A.7 im Anhang zeigt, sind die errechneten Ladungen von [Erythrosin-H]⁻ für die einzelnen Elemente weit gestreut. Im Fall von Sauerstoff liegen die Ladungen beispielsweise zwischen der 0,107-fachen und der -0,635-fachen Elementarladung e). Eine Variation der elementspezifischen Potenzialtiefe ε_i ist aufgrund der in [148] gezeigten und in Unterkapitel 3.1.2 ausgenutzten Korrelation von σ_i und ε_i nicht notwendig, sofern $\sigma_i(z)$ korrekt (also mit Fokus auf die TM und TM-Q) bestimmt wurde.

So ließe sich auch einer der in Unterkapitel 2.4.3 angesprochenen Schwachpunkte der TM und TM-Q lösen. Je nach Anzahl und Art der Bindungspartner bekommen die einzelnen Atome unterschiedliche Ladungen zugeordnet (z. B. bei [Erythrosin-

3 Ergebnisse

H]⁻ schwanken die Ladungen der C-Atome unter Verwendung von NPA, BP86 und def2-SVP zwischen $-0,3118e$ und $0,8032e$). Somit würden also beispielsweise unterschiedliche Hybridisierungen und Bindungspartner von Kohlenstoffatomen indirekt berücksichtigt.

An dieser Stelle soll Folgendes betont werden: Der Ladungsalgorithmus (NPA), dessen generierte Partialladungen (zumindest im Fall von [Erythrosin-H]⁻) die geringste Abhängigkeit von Funktional und Basissatz zeigt, hat auch die geringste Standardabweichung σ^{RMS} , während der Mittelwert MW_{AR}^{RMS} nur den dritten von vier Plätzen belegt. Es ist daher anzunehmen, dass NPA in Kombination mit der TM-Q - bei geeignet optimierten *Lennard-Jones-Parametern* - die Methode zur Bestimmung theoretischer Querschnitte ist, welche die geringste mittlere Abweichung zu experimentellen CCS_{N_2} aufweist. Der Einfluss von Funktional und Basissatz ist im Vergleich gering. Der Tabelle A.9 und Abb. A.16 im Anhang kann entnommen werden, dass die Kombination von def2-TZVP und B3LYP das geringste RMS der TM-Q-NPA-Familie besitzt mit 4,3 %. Außerdem besitzt diese Kombination mit einer Standardabweichung σ von 2,7 % eine sehr schmale Fehlerverteilung, deren Mittelwert MW_{AR} von 3,4 % nahe an Null liegt.

Die Kombinationen aus TPSS und beiden untersuchten Basissätzen weisen ähnlich gute Übereinstimmungen zwischen $^{TIMS}CCS_{N_2}$ und $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ auf. Daher würden sich für eine zukünftige Optimierung der TM-Q-*Lennard-Jones-Parameter* diese drei Kombinationen anbieten. Was die Kombination von TPSS und def2-SVP unter den beiden anderen Möglichkeiten hervorhebt, ist der erfahrungsgemäß geringere Bedarf an Rechenzeit.

Der Einfluss des Funktionals und des Basissatzes

Wie Tabelle A.23 im Anhang entnommen werden kann, sind die über die Funktionale und Basissätze gemittelten Unterschiede in den Korrelationsgeraden zwischen $^{TM-W}CCS_{N_2}$ bzw. $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ und $^{TIMS}CCS_{N_2}$ geringer als die Summe der jeweiligen Standardabweichungen σ^{RMS} . Daher kann ein systematischer Trend, der ein einzelnes Funktional oder eine einzelne Basis, die hier untersucht wurden, für die Querschnittsrechnungen hervorhebt, ausgeschlossen werden. Es ist dennoch davon auszugehen, dass es einzelne Kombinationen gibt, die geeigneter sind als andere. Insbesondere, wenn auch die Ladungsalgorithmen berücksichtigt werden. Die σ^{RMS} von TPSS ist allerdings geringer als von BP86 oder B3LYP, was für die Stabilität von TPSS spricht.

Der Vergleich zwischen TM, TM-Q und ML

Eine der neueren Entwicklungen in der theoretischen Ionenmobilitätsspektrometrie ist die Verwendung von machine learning (ML) (zu deutsch: Maschinelles Lernen) zur Berechnung von Stoßquerschnitten [151, 177–180]. Es ist üblich, für das Training eines ML-Algorithmus ein Testset zu erstellen und - im Gegensatz zu Campuzano et al. in [80] und Wu et al. in [148] - ein unabhängiges Validierungsset zu verwenden, um die Ergebnisse des ML-Algorithmus zu validieren. Die Darstellung der Abweichung zwischen Theorie und Experiment ist dabei weniger einheitlich als in den Arbeiten zur Übereinstimmung von Experiment und TM [80, 154–156].

In der Arbeit [151] werden der arithmetisch gemittelte Fehler für das Validierungsset mit $3,83 \text{ \AA}^2$, der Median des Fehlers mit $2,37 \text{ \AA}^2$ und das RMS mit $6,46 \text{ \AA}^2$ angegeben und R^2 beträgt 0,991. Angaben über prozentuale Fehler sind leider nicht gemacht worden.

In [178] wurden sieben verschiedene Testsets bearbeitet, die aus der Literatur stammen. Das globale R^2 wird mit 0,976 angegeben und der mittlere Relativfehler mit 2,67 %. Die Werte für die einzelnen Sets schwanken dabei zwischen Korrelationsquadraten von 0,901 bis 0,995 und mittleren Relativfehlern von 1,49 % bis 4,86 %.

Tabelle 3.4: Vergleichstabelle TM, TM-Q und ML. Es werden verschiedene Vergleichsparameter gezeigt. Bei diesen Parametern handelt es sich um dem arithm. gemittelten Fehler MW_{AR} , die Standardabweichung σ und den quadratischen Fehler RMS sowie das Korrelationsquadrat R^2 , die Steigung m und den y-Achsenabschnitt c aus den Auftragungen von theoretischen CCS_{N_2} gegen die experimentellen $^{TIMS}\text{CCS}_{\text{N}_2}$. Bei der Geometrieoptimierung für die $^{TM}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ und $^{TM-Q}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ wurden BP86, def2-SVP und MU verwendet. Die Auftragungen sind in Abb. 3.5 gezeigt.

	MW_{AR} [%]	σ [%]	RMS [%]	R^2	m	c [\AA^2]
TM	1,8	4,1	4,5	0,956	$1,11 \pm 0,05$	-15 ± 8
TM-Q	-0,1	2,5	2,5	0,982	$1,05 \pm 0,03$	-9 ± 5
ML	1,6	4,7	5,0	0,917	$0,89 \pm 0,05$	22 ± 9

Ein mittlerer Fehler von 2,5 % wird in [179] als Fehler angegeben für die Übereinstimmung von mittels ML generierten CCS mit experimentellen CCS.

In [180] wird für die beiden Validierungssets - je nach Vorzeichen der Ionenladung - R^2 (für Validierungsset 1) mit 0,9901 und 0,9850 sowie (für Validierungsset 2) 0,9687 und 0,9230 angegeben. Der erste Wert beschreibt dabei das R^2 der Kationen

3 Ergebnisse

und der zweite Wert ist das R^2 der Anionen. Die mittleren Relativfehler lagen bei Set 1 bei 1,66 % und 1,74 % sowie für Set 2 bei 1,81 % und 2,25 %.

Die besprochenen Arbeiten haben gemein, dass ihre Ergebnisse nicht mit den Ergebnissen klassischer, auf Quantenchemie und Physik basierenden Rechnungen verglichen wurden. Dieser Vergleich soll an dieser Stelle vorgestellt werden.

Unter <https://www.ccsbase.net/> ist der in [151] vorgestellte ML-Algorithmus online verfügbar. Mit ihm wurden für die im Unterkapitel 3.1.3 besprochenen Ionen Querschnitte generiert und die Abweichung zum Experiment mit den Abweichungen von TM und TM-Q verglichen. Die Eingabe der Ionen erfolgt als SMILES-Code [181] und der Angabe des gewünschten Ladungszustandes, z. B. $[M+H]^+$ für ein einfach protoniertes Ion. Die Eingabedaten stehen im Anhang in der Tabelle A.26. Dabei wurden BP86, def2-SVP und MU für die Quantenchemie ausgewählt, da mit diesem Niveau zuvor auch die Parameter für I und Br optimiert wurden. Es konnte allerdings nicht das gesamte Testset verwendet werden, da der ML-Algorithmus nur bestimmte Ladungszustände (± 1 , wahlweise mit komplexiertem Na^+ , NH_4^+ , K^+ , (de)-protoniert,...) zulässt. Deshalb weichen die Steigungen m , y -Achsenabschnitte c , Korrelationsquadrate R^2 sowie MW_{AR} , σ und RMS der TM und TM-Q auch von den im Anhang in den Abb. A.11 und A.15 sowie Tabelle A.9 gezeigten ab, da dort das gesamte Testset verwendet wurde. Die Auftragungen sind im Anhang in Abb. 3.5 gezeigt und die zugehörigen Querschnitte und Fehler in der Tabelle A.27 angegeben.

Wie Tabelle 3.4 entnommen werden kann, haben die drei verglichenen Methoden $RMS \leq 5$ %, was einer guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment entspricht. Die Standardabweichung der ML entspricht allerdings dem 1,15-fachen der TM und dem 1,86-fachen der TM-Q. Beim MW_{AR} setzt sich der Trend zur TM-Q fort. Die TM-Q hat mit einem mittleren arithmetischen Fehler von -0,1 %, während die ML einen Wert von 1,6 % und die TM von 1,8 % erreicht.

Die breitere Streuung zeigt sich auch in R^2 . Die Korrelationsgerade von TMS-Querschnitten gegen die mit ML generierten CCS beträgt (jeweils gerundet) lediglich 0,917, während die TM 0,956 besitzt und die TM-Q 0,982 vorzuweisen hat. Außerdem sind die mit der TM-Q generierten Querschnitte auch im arithmetischen Mittel am genauesten bestimmt (MW_{AR} von -0,1 % gegenüber 1,8 % (TM) und 1,6 % (ML)).

Die Steigungen m der TM und ML betragen 1,11 bzw. 0,89 und weichen daher weit von der gewünschten 1 ab, der die TM-Q mit einer Steigung von 1,05 relativ nahe kommt.

3.1 Kritischer Vergleich der Verfahren zur Berechnung des Stoßquerschnitts

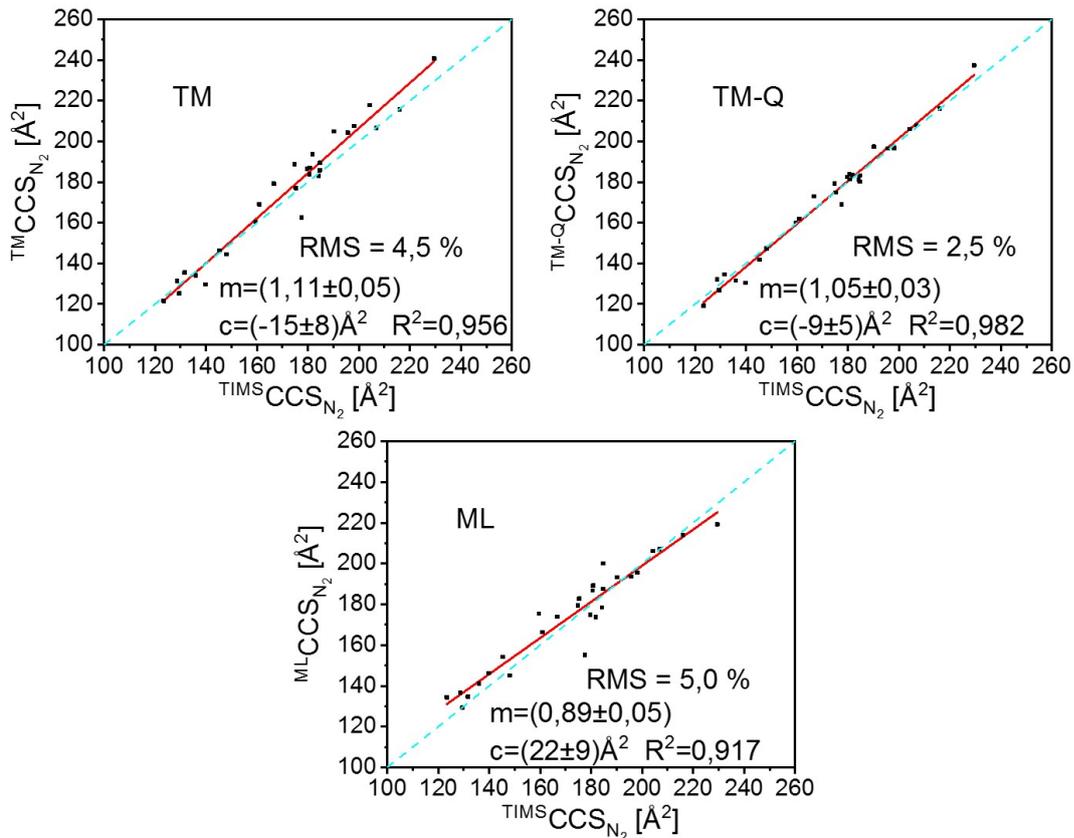


Abbildung 3.5: Auftragungen der $TIMSCCS_{N_2}$ gegen $TMCCS_{N_2}$, $TM-QCCS_{N_2}$ und $MLCCS_{N_2}$. Bei der Geometrieoptimierung für die $TMCCS_{N_2}$ und $TM-QCCS_{N_2}$ wurden BP86, def2-SVP und MU verwendet. Die cyanfarbige, gestrichelte Linie stellt die Gerade $y = x$ dar. Der RMS entspricht der quadratisch gemittelten Abweichung des theoretischen CCS_{N_2} vom $TIMSCCS_{N_2}$.

Damit lässt sich zusammenfassend sagen, dass die ML zwar in puncto mittlerer Genauigkeit die normale Trajektorienmethode eingeholt hat, aber weiter gestreute Ergebnisse liefert als sie. Die TM-Q hingegen liefert die im Mittel genauesten und am schwächsten gestreuten Ergebnisse. Der einzige wahre Vorteil der ML gegenüber der TM und TM-Q ist zum derzeitigen Stand der geringere Bedarf an Rechenzeit, da zuvor keine Geometrieoptimierung notwendig ist. Dies ist allerdings nicht gänzlich zu ignorieren, da der Bedarf an Rechenzeit für DFT-Optimierungen im Bereich von Tagen und Wochen liegen kann.

Der Test des Quadrupolmoments an den Tetraorganylboraten

In diesem Unterkapitel wurde bisher gezeigt, dass die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment besser ist, wenn das Quadrupolmoment des N_2 berücksichtigt wird. Mit der TM-Q wurden - abhängig vom Ladungsalgorithmus, Funktional und Basissatz - im Mittel bessere Übereinstimmungen erreicht, als die publizierten TM-Übereinstimmungen aus [154–156].

Auth et al. haben in [156] Geometrien und Partialladungen für sieben Tetraorganylborate veröffentlicht sowie deren $^{DT}CCS_{N_2}$ und $^{TM-C}CCS_{N_2}$. Die Tetraorganylborate werden in [156] als neue IMS-Kalibranten für organo-metallische Anionen vorgestellt⁶. Sie haben für die Querschnittsrechnungen die älteren Parameter von Campuzano et al. aus [80] und MOBCAL verwendet. Es ist daher denkbar, dass bei Verwendung der TM-Q oder *Lennard-Jones-Parameter* von Wu et al. und IMoS eine bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erreicht werden kann.

Deshalb wurden mit den Geometrien und Partialladungen von Auth et al. sowie dem ersten Parameter-Satz von Wu et al. aus [148] $^{TM-W}CCS_{N_2}$ und mit dem TM-Q-Parametersatz $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ berechnet. Des Weiteren wurden die Strukturen mit def2-SVP und BP86 mit und ohne Verwendung einer Dispersionskorrektur (D3) nachträglich optimiert und anschließend unter Verwendung von MU erneut $^{TM-W}CCS_{N_2}$ und $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ berechnet. Die Dispersion wurde beim Testset vernachlässigt, weil die Moleküle zu klein und starr sind, als dass sie eine wichtige Rolle spielen würde.

Die entsprechenden theoretischen Querschnitte sind im Anhang in den Tabellen A.29, A.30 und A.31 angegeben. Die Auftragungen befinden sich im Anhang in den Abb. A.17, A.18 und A.19. Die gemittelten Fehler, die Standardabweichung und die Parameter der linearen Regressionen befinden sich im Anhang in Tabelle A.28.

Wie Tabelle A.28 im Anhang entnommen werden kann, verbessert die von Auth et al. durchgeführte Skalierung der Potenzialtiefe des Kohlenstoffs die Übereinstimmung zwischen theoretischem und experimentellem Querschnitt. Im Fall der NPA-Ladungen sinkt der RMS von 9,8 % auf 4,2 % und im Fall der MKS-Ladungen von 6,6 % auf 4,1 %.

Die Querschnitte, die mit den Geometrien und Ladungen aus [156] und den *Lennard-Jones-Parametern* von Wu et al. aus [148] in IMoS berechnet wurden (Tabelle A.30) zeigen RMS, die etwas kleiner sind als ihre Campuzano-Analoga ohne Skalierung der Potenzialtiefe des Kohlenstoffs aus [156]. Für die MKS-Ladungen sinkt das RMS von 6,6 % auf 5,5 % (TM) bzw. 4,7 % (TM-Q). Im Fall der NPA fällt das

⁶Der publizierte $^{DT}CCS_{N_2}$ des $[B(C_6H_5)_4]^-$ von 185,2 Å² liegt rund 2,5 % über dem für diese Arbeit gemessenen $^{TIMS}CCS_{N_2}$ vom 180,6 Å².

3.1 Kritischer Vergleich der Verfahren zur Berechnung des Stoßquerschnitts

RMS von 9,8 % auf 7,0 % (TM) und 8,6 % (TM-Q). Die Verwendung von IMoS und entweder den Parametern von Wu et al. [148] für die TM oder der TM-Q [149, 150] stellt also eine Verbesserung dar gegenüber MOBCAL und den Parametern von Campuzano et al. [80].

Der letzte Versuch, die von Auth et al. gemessenen $^{DT}CCS_{N_2}$ der Tetraorganylborate theoretisch zu reproduzieren war, die bereits optimierten Strukturen mit Turbomole und vergleichsweise mit und ohne Verwendung einer Dispersionskorrektur zu berechnen. Dabei wurde der Mulliken-Algorithmus verwendet, da die Parameter von Wu et al. mit ihm erstellt wurden. Aufgrund der Natur der untersuchten Tetraorganylborate, wurde nur bei $[Na(B(Ph)_4)_2]^-$ und $[Na_2(B(Ph)_4)_3]^-$ ein signifikanter Effekt der Dispersionskorrektur auf die $^{TM-W}CCS_{N_2}$ und $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ erwartet. Bei diesen beiden Tetraorganylboraten können die π -Systeme der einzelnen Monomere miteinander wechselwirken, während dies bei den anderen nicht möglich ist.

Tabelle 3.5: $^{DT}CCS_{N_2}$, $^{TM}CCS_{N_2}$ und $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ der Tetraorganylborate. Die Geometrien von Auth et al. wurden mit Turbomole unter Verwendung von BP86 und def2-SVP mit und ohne Grimme-D3-Korrektur nachoptimiert. Anschließend wurden mit MU-Ladungen Querschnitte berechnet.

	$CCS_{N_2} [\text{Å}^2]$				
	DT(Exp.)	TM $^{D3}_{MUL}$	TM-Q $^{D3}_{MUL}$	TM $_{MUL}$	TM-Q $_{MUL}$
$[Na(B(Ph)_4)_2]^-$	265,6	276,4	274,0	279,7	277,1
$[Na_2(B(Ph)_4)_3]^-$	350,7	361,5	359,3	372,5	369,4

Der Einfluss der *Lennard-Jones-Parameter* des Bors oder Natriums kann allerdings als vernachlässigbar betrachtet werden. Sowohl Bor als auch Natrium sind nahezu vollständig von Phenylen und anderen organischen Gruppen umhüllt, weswegen keine starke Wechselwirkung zwischen ihnen und dem Stoßgas erwartet wird.

Die Tabellen 3.5 und A.31 im Anhang belegen diese Erwartung. Im Fall von $[Na(B(Ph)_4)_2]^-$ sind die berechneten Querschnitte unter Verwendung der D3-Korrektur rund 1 % kleiner, im Fall von $[Na_2(B(Ph)_4)_3]^-$ sogar rund 3 %. In beiden Fällen stimmen die D3-Querschnitte besser mit den experimentellen Werten überein. Außerdem verbessert D3 das RMS. Für TM liegt es mit D3 bei 5,3 %, ohne D3 hingegen bei 5,9 %. Im Fall der TM-Q liegt RMS ohne Dispersion bei 4,6 %, mit hingegen bei 4,1 %.

Auch hier zeigt sich, dass die Verwendung des Quadrupolmoments die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment verbessert. Die RMS sind allerdings wesentlich schlechter als in Unterkapitel 3.1.4 gezeigt.

Eine mögliche Erklärung ist, dass die TM - unabhängig von der Verwendung des Quadrupolmoments - schlecht mit Mehrfachkollisionen zurecht kommt.

3.1.5 Die Betrachtung der Ausreißer

Bisher wurde der Einfluss der verwendeten Niveaus an Theorie auf die Übereinstimmung zwischen theoretischem und experimentellem Stoßquerschnitt diskutiert. Dabei wurde unter Kombination von def2-SVP, BP86, MU (alternativ MKS) und der TM-Q der geringste RMS mit 2,3 % erreicht. Einige der untersuchten Ionen haben allerdings unter Verwendung beider Methoden deutlich größere Fehler als der Rest des Testsets (Die Fehler sind im Anhang in Tabelle A.17 gezeigt.).

Im Folgenden sollen die Ausreißer besprochen werden, deren Fehler mit beiden Methoden betragsmäßig größer ist als 3,0 %⁷.

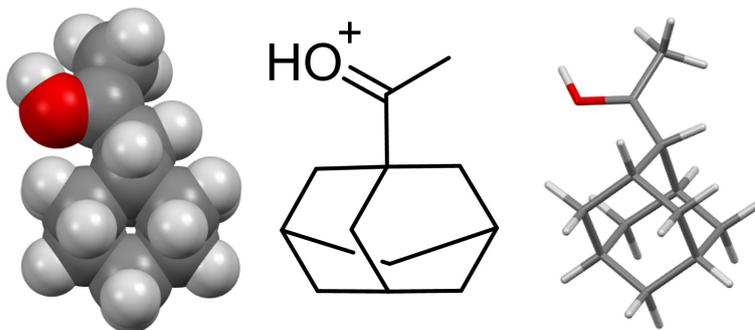


Abbildung 3.6: Struktur des $[\text{AMK}+\text{H}]^+$. Es ist als Kalottenmodell, als Strukturformel und als Linienmodell gezeigt.

Mit diesem Kriterium gibt es fünf Ionen, die hier besprochen werden sollen, nämlich das AMK, Rubren, $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$ und $[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4]^+$. Ein Isomer des $[\text{Indigokarmin-2Na}]^{2-}$ erfüllt das Kriterium zwar ebenfalls, aber dabei könnte es sich um ein falsch zugeordnetes Isomer handeln, was die Abweichungen von 4,3 % und 3,4 % erklären würde.

Der $^{TM-Q}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ des $[\text{AMK}+\text{H}]^+$ zeigt unter Verwendung des oben beschriebenen Niveaus an Theorie die größte Differenz zwischen Theorie und Experiment des Testsets. Der mit MKS errechnete Querschnitt ist 4,7 % zu klein, der mit MU bestimmte ist sogar 6,7 % zu klein. Wie Abb. 3.6 zeigt, ist AMK kein starres Molekül (d. h. es besitzt innere Rotationsfreiheitsgrade). Die drei inneren Rotationsfreiheitsgrade der

⁷Für die Betrachtung beider Methoden spricht, dass eine einzelne Kombination aus Funktional, Basissatz und Ladungsalgorithmus möglicherweise ein individuelles Ion schlecht beschreiben kann. Und da es sich beim RMS um einen Mittelwert handelt und Extrema besprochen werden sollen, sollte die Abweichung größer sein als der RMS.

3.1 Kritischer Vergleich der Verfahren zur Berechnung des Stoßquerschnitts

Aldehyd-Gruppe verursachen allerdings keine im TIMS-Experiment unterscheidbaren Rotamere, daher kann dieser Erklärungsansatz ausgeschlossen werden.

$[\text{AMK}+\text{H}]^+$ hat die Summenformel $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}^+$ und besteht also nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Es besitzt also nicht aus unparametrisierten Elementen wie beispielsweise Chlor oder Natrium. Daher kann auch diese Erklärung ausgeschlossen werden.

Am AMK ist allerdings auffällig, dass die „Oberfläche“ des Ions nahezu ausschließlich mit Wasserstoff besetzt ist (siehe Abb. 3.6). Das Kalibrierungs-Set, das von Campuzano et al. und Wu et al. benutzt wurde, besteht aus fünf PAK's, zwei Benzolderivaten, C_{60} und C_{70} sowie vier kurzkettigen tertiären Ammoniumverbindungen. Wu et al. benutzen außerdem zwei Steroide zur Kalibrierung. Es handelt sich also überwiegend um Strukturen, die planar sind (oder nur aus Kohlenstoff bestehen) und bei denen daher die direkte Wechselwirkung zwischen Kohlenstoff und N_2 eine Rolle spielt. Dies ist bei AMK nicht der Fall. Es ist daher denkbar, dass die *Lennard-Jones-Parameter* des Wasserstoffs zu „klein“ sind und durch einen zu „großen“ Parametersatz für Kohlenstoff kompensiert werden. Im Kalibrierungs-Set kamen zwar C_{60} und C_{70} vor, aber die Hybridisierung und Partialladungen der Kohlenstoffe sind anders, was vermutlich andere *Lennard-Jones-Parameter* erfordern würde, wie oben bereits diskutiert wurde.

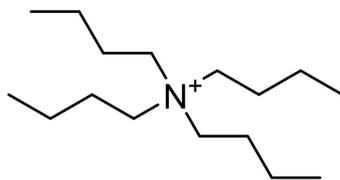


Abbildung 3.7: Strukturformel des $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$.

Die theoretischen Querschnitte der Tetraalkylammoniumsalze $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$ und $[\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4]^+$ sind unter Verwendung von MKS-Partialladungen 5,1 % und 4,6 % größer als die experimentellen Werte. Für MU-Partialladungen sind es in beiden Fällen 3,8 %. Beide Verbindungen haben durch ihre Alkyl-Ketten eine große Zahl an Rotamere (siehe Abb. 3.7), die energetisch sehr niedrig liegen, aber unterschiedliche Querschnitte haben. Daher müsste, um diese Querschnitte zu reproduzieren eine Moleküldynamik-Simulation durchgeführt werden, um eine Vielzahl an Isomeren zu generieren. Die Querschnitte dieser Isomere würden im nach Boltzmann gewichteten Mittel den experimentellen Querschnitt sehr wahrscheinlich reproduzieren. Bei den beiden anderen untersuchten Tetraalkylammoniumsalzen $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^+$ und $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]^+$ ist dieses Verfahren nicht notwendig, weil in Folge der kürzeren Alkyl-Ketten die Zahl der Rotamere und der Unterschied ihrer Querschnitte geringer aus-

3 Ergebnisse

fällt. Die Generierung von Startstrukturen mittels Moleküldynamik wurde bereits in der Vergangenheit für Peptide angewendet [165–168].

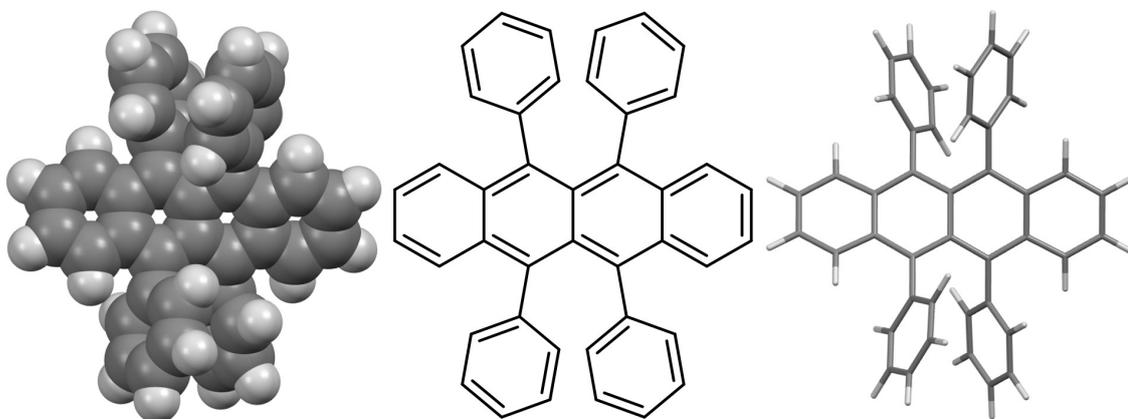


Abbildung 3.8: Struktur des Rubren^{•+}. Es ist als Kalottenmodell, als Strukturformel und als Linienmodell gezeigt.

Der letzte Ausreißer, der hier besprochen werden soll, ist das Rubren. Die mittels MU und NPA generierten $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ sind um 3,9 % bzw. 3,4 % größer als der $^{TIMS}CCS_{N_2}$. Rubren ist ein PAK mit der Summenformel $C_{42}H_{28}$ und wurde als Radikalkation in die Gasphase überführt und gemessen. Rubren besteht aus einer Tetracen-Einheit mit vier gebundenen Phenylen (siehe Abb. 3.8). Zwischen den zwei Gruppen von jeweils zwei Phenylen wirkt eine π -Wechselwirkung, die in der Geometrieoptimierung nicht berücksichtigt wurde. Aus Gründen der Konsistenz wurde die Dispersionswechselwirkung nämlich nicht zugeschaltet. Dies hätte aber zu einer etwas kompakteren Struktur und in Folge dessen zu einem kleineren Querschnitt geführt.

3.1.6 Zwischenfazit

In diesem Kapitel wurde untersucht, wie genau aktuelle Implementierungen der Trajektorienmethode experimentelle CCS_{N_2} reproduzieren können. Es wurde gezeigt, dass die theoretischen Querschnitte, die mit der TM-Q berechnet wurden, die experimentellen Querschnitte genauer reproduzieren als die Verwendung der reinen TM.

Wie Tabelle A.9 zeigt, sinkt der RMS unter Verwendung des Quadrupolmoments. Die einzige Ausnahme sind dabei Rechnungen, die mit def2-TZVP als Basissatz und LÖ-Partialladungen durchgeführt wurden. Der kleinste erreichte RMS (2,3 %) wurde unter Verwendung von MKS und MU mit BP86 und def2-SVP erreicht. Es gibt aber

3.1 Kritischer Vergleich der Verfahren zur Berechnung des Stoßquerschnitts

auch sechs weitere Kombinationen von Funktionalen, Basissätzen und Ladungsalgorithmen, die einen RMS von $\leq 2,5$ % erreichen. Dabei handelt es sich um MKS und MU mit TPSS und beiden Basen oder B3LYP mit def2-TZVP. Erfahrungsgemäß kann es bei komplexen Systemen mit BP86 zu Konvergenzproblemen kommen. Daher wird an dieser Stelle die Verwendung von TPSS oder B3LYP empfohlen. Sofern die TM-Q entweder mit dem Mulliken-Algorithmus oder Merz-Kohlman-Singh-Algorithmus verwendet wird und BP86 nicht mit def2-TZVP kombiniert wird, gibt es allerdings keine gravierenden Unterschiede (siehe auch Tabelle A.9 im Anhang).

Des Weiteren wurde gezeigt, dass auch die Verwendung der TM-Q nicht immer ausreichend ist für die theoretische Reproduktion der experimentellen Daten. Mit nur sechs Punkten ist die Arbeit an den Tetraorganylboraten allerdings statistisch weniger aussagekräftig als die anderen Vergleiche der Methoden in diesem Kapitel. Gleichzeitig ist es in der Literatur bekannt, dass die TM-Berechnung der Querschnitte von Metallkomplexen teilweise mit großen Fehlern (bis zu 11,7 % in [182], zwischen 1 % und 4 % in [85] sowie mit 2 % bis 7 % in [183]) behaftet ist. Es ist bisher leider nicht bekannt, worin diese Abweichung begründet liegt, obwohl die Querschnitte starrer und rein organischer Ionen (wie oben gezeigt wurde), mit hoher Genauigkeit berechnet werden konnte.

Gleichzeitig gibt es aber auch Fälle, in denen die ${}^{TM}CCS_{N_2}$ sehr gut (Abweichungen < 2 %) mit experimentellen Querschnitten übereinstimmen [184–186]. Die Ursachen dieser Diskrepanzen sind noch weitestgehend unklar und bedürfen weiteren theoretischen und experimentellen Untersuchungen - zur besseren Beschreibung der Strukturodynamik der interessierenden Ionen bei finiten Schwingungstemperaturen.

Alles in allem wurde gezeigt, dass die Verwendung der Trajektorienmethode mit Quadrupolmoment anstelle der regulären Trajektorienmethode die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment deutlich steigern kann (MW_{AR}^{RMS} von 3,0 % und 3,1 % für die TM-Q mit MU und MKS gegenüber 4,3 % für die TM. Siehe Tabelle 3.3 für weitere Details.).

Außerdem wurde gezeigt, dass die Ladungsalgorithmen im Mittel - mit Ausnahme von Kombinationen von LÖ und def2-TZVP oder TPSS - keinen erheblichen Einfluss haben. Soll die Genauigkeit und Verlässlichkeit der berechneten Querschnitte aber maximiert werden, sollte - in Kombination mit der TM-Q - ein möglichst stabiler Ladungsalgorithmus verwendet werden (wie beispielsweise NPA). Die verwendeten TM-Q-*Lennard-Jones-Parameter* sollten für den benutzten Algorithmus optimiert werden, um beispielsweise die systematisch zu großen Querschnitte der NPA-Ladungen zu kompensieren.

Weiterhin wurde gezeigt, dass mit relativ einfachen Methoden die *Lennard-Jones-*

3 Ergebnisse

Parameter einzelner, in der Parametrisierung fehlender Atome bestimmt werden können, um verwandte Systeme zu untersuchen (in diesem Fall Br anhand von [Eosin Y-H]⁻ und [Eosin Y-2H]²⁻ sowie I mittels [Erythrosin-H]⁻ und [Erythrosin-2H]²⁻).

Des Weiteren wurde gezeigt, dass auf SMILES basiertes machine learning zum derzeitigen Stand noch keine Konkurrenz für die auf DFT aufbauende TM-Q darstellt. Die Querschnitte des ML haben einen etwas kleineren arithmetischen Fehler als die TM (1,6 % gegenüber 1,8 %). Dafür ist die Standardabweichung der ML größer als die der TM (4,7 % im Vergleich zu 4,1 %). Die TM-Q schneidet hingegen in beiden Metriken am besten ab mit einem mittleren Fehler von -0,1 % und einer Standardabweichung von 2,5 %.

Schließlich wurde gezeigt, dass - obwohl die Verwendung des Quadrupolmoments die Abweichung der Theorie vom Experiment verringert - noch mehr Arbeit in die TM-Q investiert werden muss, damit sie auch die Querschnitte von Tetraorganylboraten und Metallkomplexen zuverlässig beschreiben kann. So sollte zum einen die Anisotropie der Polarisierbarkeit des N₂ berücksichtigt werden. Des Weiteren sollten die elementspezifischen *Lennard-Jones-Parameter* durch eine Ladungsabhängigkeit erweitert werden, um die Anzahl und Art der Liganden des entsprechenden Atoms zu berücksichtigen. Da die Potenzialtiefe ε und der Nulldurchgang σ aus mathematischen Gründen von einander abhängen [148], ist es dabei unerheblich, ob ε oder σ als Funktion der Ladung betrachtet werden.

3.2 Die Strukturen sulfonierter, kovalent verknüpfter Porpyhrin-Dimere

3.2.1 Einführung

Porphyrine sind einer der Grundbausteine der Biochemie. Sie bestehen aus vier über Methin-Brücken verbundenen Pyrrolen. Die Struktur des Porphins, dem Kern eines Porphyrins, ist in Abb. 3.9 dargestellt.

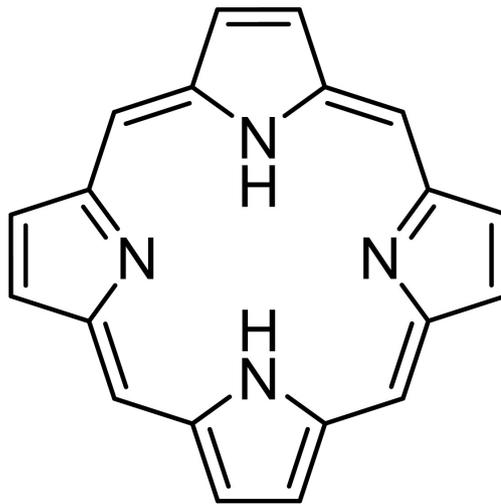


Abbildung 3.9: Strukturformel des Porphins. Durch Substitution der externen Wasserstoffe durch andere Seitenketten (z. B. Phenyle), lassen sich viele unterschiedliche Porphyrine herstellen. Des Weiteren können die beiden inneren Wasserstoffe durch Metalle (z. B. Fe, Mn, Cu, Zn) ersetzt werden. Jede dieser Kombinationen von Seitenketten am Porphin und Zentralatom im Porphin besitzt unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften.

Porphyrene haben je nach Substitution und Zentralatom unterschiedliche Eigenschaften. Eisen-Porphyrine sind sowohl für den Sauerstofftransport im Blut (als Häm b in Hämoglobin [187–189]) verantwortlich als für die Zwischenlagerung des Sauerstoffs in den Muskeln (ebenfalls als Häm b in Myoglobin [187, 189]). Weitere Beispiele für Porpyhrine in der Biochemie wären etwa das Magnesium-Porphyrin-Derivat Chlorophyll [189] oder die Gruppe der Cobalt-Porphyrin-Derivate Cobalamine, die auch als Vitamingruppe B₁₂ bekannt ist [189]. Ein weiteres Beispiel ist der Kofaktor 430, bei dem es sich um ein Derivat eines Nickel-Porphyrins handelt, welches bei der Methanogenese eine Rolle spielt [189].

Es spielen in der Natur aber nicht nur die Monomere, sondern auch die Dimere und höheren Oligomere eine Rolle. Beispielsweise bei der Photosynthese bilden zwei

3 Ergebnisse

Chlorophyll-Chromophoren ein sog. „special pair“ [190]. Bei diesem „special pair“ erfolgt nach der Absorption eines Photons mit einer Wellenlänge $\lambda = 680 \text{ nm}$ eine Ladungstrennung zwischen den beiden Chromophoren, die etwa $3,2 \text{ \AA}$ voneinander entfernt sind⁸ [191, 192]. Die Bildung von „special pairs“ wurde auch in Dimeren und Hexameren von Zn-Porphyrinen festgestellt [193].

Von Porphyrinen ist bekannt, dass sie in flüssiger Phase (abhängig von der Konzentration) Oligomere verschiedener Form bilden können. Einerseits gibt es die coplanaren *J-Aggregate* und andererseits die cofacialen *H-Aggregate* [194, 195]. Die Strukturen werden in Abb. 3.10 veranschaulicht. Die so gebildeten Dimere oder höheren Oligomere haben bekanntermaßen unterschiedliche spektroskopische Eigenschaften in Flüssigphase [194] und Gasphase [196]. So zeigen *J-Aggregate* eine Rotverschiebung (Verschiebung der Absorptionsmaxima zu größeren Wellenlängen) der UV-VIS-Absorption relativ zum Monomer, während *H-Aggregate* eine Blauverschiebung (Verschiebung der Absorptionsmaxima zu kleineren Wellenlängen) bezüglich des Monomers aufweisen [194]. Dies ist in der unterschiedlich starken elektronischen Kopplung der π -Systeme der Porphyrine begründet [194].

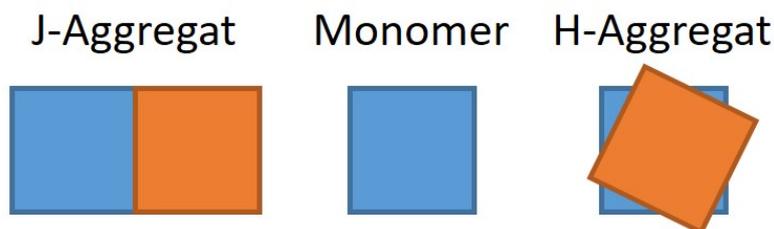


Abbildung 3.10: Schema der *J-* und *H-Aggregate*. Die Quadrate stellen jeweils ein Porphyrin-Monomer dar. Erstellt in Anlehnung an [194].

Außerdem ist es bekannt, dass Solvatkäfige die optischen Eigenschaften der solvatisierten Moleküle beeinträchtigen [197]. Der angeregte Zustand kann - je nach Lösungsmittel - energetisch erniedrigt oder erhöht werden, was eine zusätzliche Rotverschiebung oder Blauverschiebung hervorruft. Um diesen Effekt zu minimieren und um die gemessenen UV-VIS-Spektren mit theoretischen Rechnungen vergleichen zu können ist es wichtig, die Porphyrine in Gasphase zu untersuchen und ihre Struktur in der Gasphase zu kennen.

Spektroskopische Untersuchungen von Porphyrinen wurden in der Gasphase bereits an Monomeren [74, 196, 198–205] und Dimeren [196, 206] durchgeführt. In [196] konnten Jäger et al. für die Fälle von Cu, Zn oder Pd haltigem meso-Tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin, $[\text{M}^{\text{II}}\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{N}_4(\text{SO}_3)_4]^{4-}$ (TPPS) zeigen, dass der Ladungs-

⁸Dabei handelt es sich um den Abstand der Porphyrin-Derivate voneinander, nicht der Metallzentren.

3.2 Die Strukturen sulfonierter, kovalent verknüpfter Porphyrin-Dimere

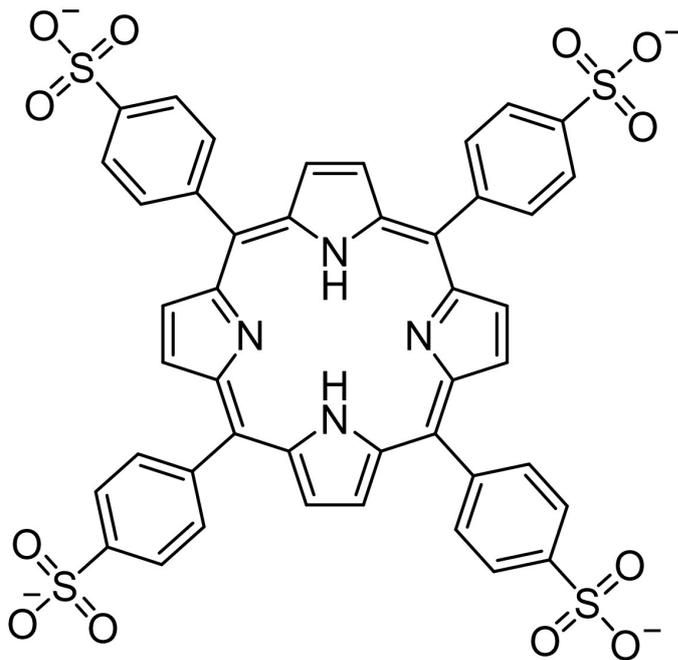


Abbildung 3.11: Strukturformel des H_2 -meso-tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin (H_2 -TPPS). Die Summenformel des H_2 -TPPS lautet $[H_2C_{44}H_{24}N_4(SO_3)_4]^{4-}$. Die Wasserstoffe der Methin-Kohlenstoffe wurden durch *para*-Sulfonato-Phenyl ersetzt.

zustand und das Gegenion des TPPS-Monomers eine Rolle spielen bei den optischen Eigenschaften. Die Struktur eines TPPS-Monomers ist in Abb. 3.11 dargestellt. Außerdem wurde in den Fällen von $[(M\text{-TPPS})_2+3Na]^{5-}$ und $[(M\text{-TPPS})_2+5Na]^{3-}$ (jeweils $M = Cu, Zn, Pd$) die im vorherigen Paragraphen beschriebene Rotverschiebung von *J-Aggregaten* sowie die Blauverschiebung von *H-Aggregaten* in der Gasphase gemessen. Die dreifach geladenen Dimere besitzen eine Struktur ähnlich den *J-Aggregaten* und die Struktur der fünffach geladenen Dimere entspricht der Struktur der *H-Aggregate* [74, 143]. Es ist aber auch bekannt, dass - abhängig von Ladungszustand des Zentralatoms - auch Strukturen möglich sind, die weder *J-* noch *H-Aggregaten* entsprechen [207]. Dabei verbrückt pro Monomer jeweils eine Sulfonat-Seitenkette des TPPS zwischen den dreiwertigen Zentralatomen (Mn und Fe).

In [35] haben Schissler et al. drei kovalent verknüpfte Porphyrin-Dimere synthetisiert, die als cofaciales *H-Aggregat* vorliegen. Eines dieser drei Dimere ist das ortho-phenylen-bis-porphyrin, $M_1^{II}M_2^{II}C_{82}H_{50}N_8$ (OBBP). Die Strukturformel des OBBP ist in Abb. 3.12 dargestellt. Da es - erzwungenermaßen - als *H-Aggregat* vorliegt und im Vergleich zu $[(M\text{-TPPS})_2+5Na]^{3-}$ einen geringeren Abstand zwischen den Porphyrin-Monomeren aufweist (weil die verknüpfenden Na^+ -Ionen bei OBBP nicht vorhanden sind), bietet es sich in sulfonierter Form für zukünftige Untersuchun-

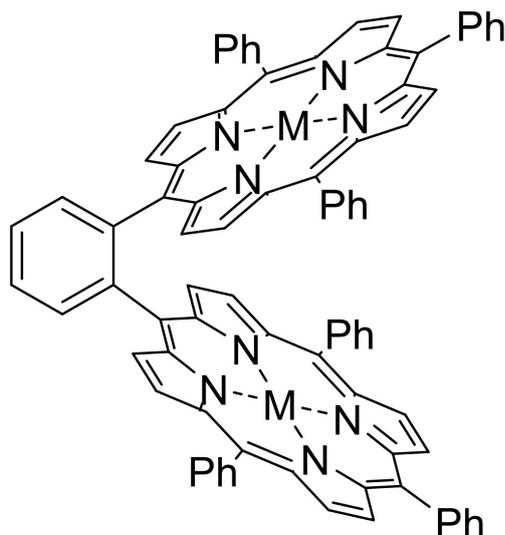


Abbildung 3.12: Strukturformel des *ortho-phenylene-bis-porphyrin* (OBBP). Die Summenformel lautet $M_1^{II}M_2^{II}C_{82}H_{50}N_8$. Bei M_1 und M_2 kann es sich um 2H oder eine Vielzahl an Metallen (z. B. Mg, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn) handeln.

gen mit Gasphasen-Spektroskopie an. Zwei weitere günstige Eigenschaften von sulfoniertem OBBP (OBBPS, sofern es sechsfach sulfoniert ist) für die Gasphasen-Spektroskopie sind die aus der Sulfonierung stammende, hohe negative Ladung und deren Durchstimbarkeit mittels der gewählten Anzahl und Art an Gegenionen sowie die hohen Intensitäten hochgeladener Zustände⁹. Die Ergebnisse der Gasphasen-Spektroskopie können dann mit Literatur-Ergebnissen wie etwa [196, 198] oder theoretischen Rechnungen verglichen werden. Entsprechende Messungen werden bereits von *Manuel Link* (KIT, IPC, AK Kappes) durchgeführt [208] und haben zu einer Masterarbeit [208] und einer Bachelorarbeit geführt [209].

Für den Vergleich mit theoretischen Spektren ist es notwendig, die Struktur der untersuchten Ionen in Gasphase zu kennen. Deshalb soll die Struktur des $[H_4\text{-OBBPS} + nx]^{n-6}$ ($n = 0, \dots, 3; x = H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$ und Cs^+) hier untersucht werden. H_4 steht dabei für zwei Freebase-Porphyrin-Monomere. Theoretisch wären $n = 4, 5$ denkbar, sie wurden aber in der unverarbeiteten Form oder den benutzen Konzentrationen an Alkali-Carbonaten nicht beobachtet. Zuerst wird das aufgenommene Übersichtsmassenspektrum des sulfonierten OBBP diskutiert. Die Mobilogramme des *ortho-phenylene-bis-porphyrin-sulfonat*, $[M_1^{II}M_2^{II}C_{82}H_{44}N_8(SO_3)_6]^{6-}$ (OBBPS) in unterschiedlichen Ladungszuständen mit verschiedenen Gegenionen werden in den folgenden Unterkapiteln besprochen und Vergleiche mit theoretischen Querschnitten

⁹Die Bildung der Dimere ist beim OBBPS nicht abhängig von der Konzentration im Gegensatz zu z. B. $[(M\text{-TPPS})_2 + 3Na]^{5-}$.

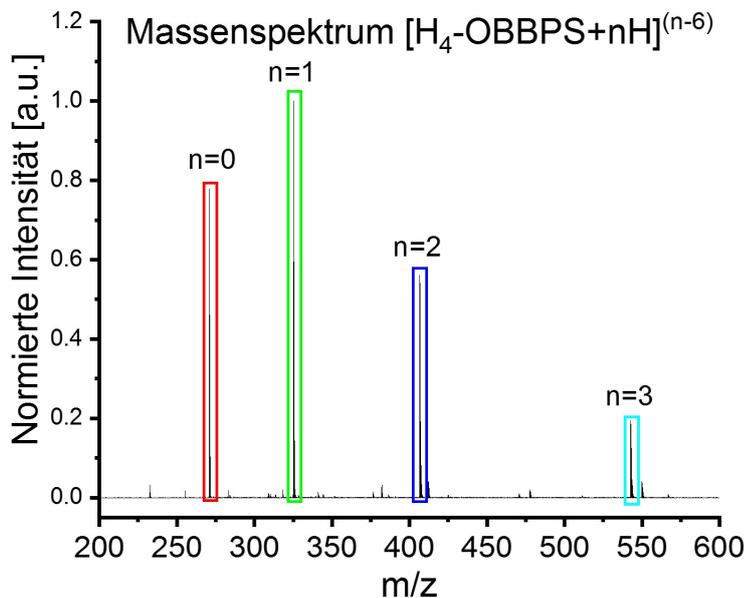


Abbildung 3.13: Übersichtsspektrum der $[\text{H}_4\text{-OBBPS} + n\text{H}]^{n-6}$, $n = 0, \dots, 3$. Das Spektrum wurde aufgenommen mit einer OrbiTrap^{XL}. Die Fälle $n = 0, \dots, 3$ sind mit roten, grünen, blauen und cyan-farbenen Kästen markiert. Andere sichtbare Ionen sind beispielsweise OBBPS mit Na^+ oder K^+ als Gegenion oder Cluster von Sulfaten mit H^+ , Na^+ und K^+ als Gegenion. Vergrößerte Spektren sind im Anhang in Abb. A.21 gezeigt.

gezogen, um die Strukturen der $[\text{H}_4\text{-OBBPS} + nx]^{n-6}$ ($n = 0, \dots, 3$) zu bestimmen.

Für die Sulfonierung hat *Christoph Schissler* (KIT, IOC, AK Bräse) das OBBP für 14 Stunden bei 100 °C im Reflux in 98 %er Schwefelsäure gekocht [210]. Anschließend wurde die Lösung auf 0 °C gekühlt und mit in Methanol gelöstem Natriumhydroxid oder Ammoniak neutralisiert, woraufhin das Lösungsmittel abverdampft wurde. Der verbliebene Feststoff wurde in Ethanol aufgenommen und per ESI versprüht, um TIMS-Messungen durchzuführen. Dabei wurde Ethanol gewählt, da so die Nebenprodukte Natriumsulfat bzw. Ammoniumsulfat ausgefällt werden konnten. Die Sulfonierung und insbesondere die Aufreinigung waren kritische Schritte auf dem Weg zu dieser neuen Substanz, die in enger Zusammenarbeit zwischen *Christoph Schissler* und dem Autor erarbeitet wurden.

Abb. 3.13 zeigt ein Übersichtsmassenspektrum des sulfonierten OBBP, welches nach dessen Sulfonierung mit NH_3 neutralisiert wurde. OBBP wurde dabei in der sechsfach sulfonierten Form OBBPS mit bis zu drei H^+ -Gegenionen gefunden. Detailliertere Massenspektren des $[\text{H}_4\text{-OBBPS} + n\text{H}]^{n-6}$ ($n = 0, \dots, 3$) sind im Anhang

3 Ergebnisse

in Abb. A.21 gezeigt. Bei den Verunreinigungen im Massenspektrum 3.13 handelt es sich unter anderem um Cluster von Sulfat mit Natrium und Kalium als Gegenion sowie um OBBPS mit Natrium oder Kalium als Gegenion. Außerdem traten sowohl die Cluster als auch OBBPS ebenfalls in gemischten Formen mit beispielsweise einem Proton und einem Kalium als Gegenionen auf. Mit einer relativen Intensität von 0,8 % des Hauptpeaks konnte OBBP auch einfach protoniert in der siebenfach sulfonierten Form nachgewiesen werden. Aufgrund der niedrigen Intensität wurde es nicht näher untersucht.

3.2.2 $[2M\text{-OBBPS} + 0x]^{6-}$

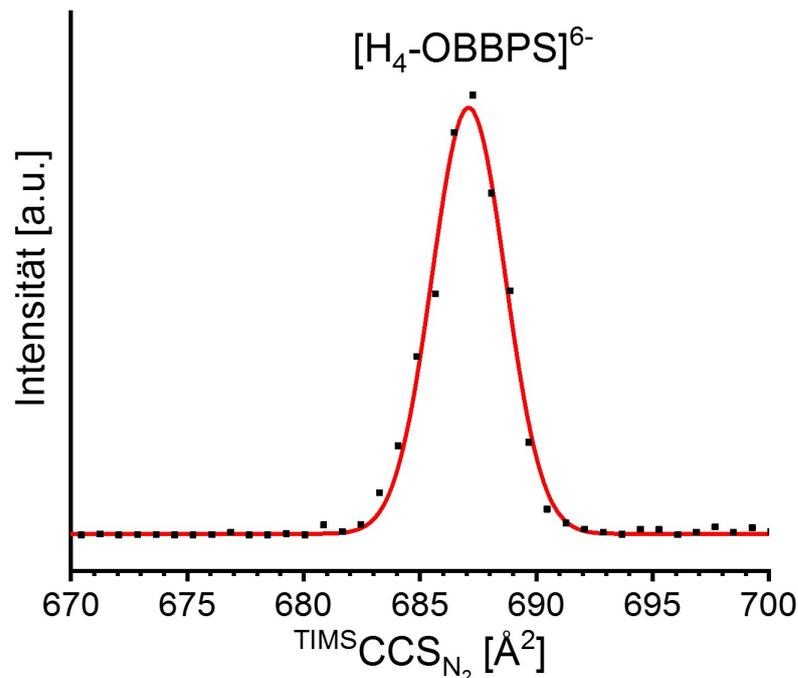


Abbildung 3.14: Mobilogramm des $[H_4\text{-OBBPS}]^{6-}$. Die angepasste Gaußkurve ist in rot eingezeichnet.

In Abb. 3.14 ist das Mobilogramm des $[H_4\text{-OBBPS}]^{6-}$ gezeigt. In diesem Fall wurde eine experimentelle Auflösung R von 185 erreicht. Diese hohe Auflösung und die Symmetrie des Peaks sprechen dafür, dass es sich nur um ein Isomer handelt. Als Mittelwert von insgesamt sechs Messungen wurde der experimentelle $TIMS\text{CCS}_{N_2}$ auf $(694 \pm 5) \text{\AA}^2$ bestimmt. Der Fehler entspricht dabei der Standardabweichung aller sechs Messwerte.

3.2 Die Strukturen sulfonierter, kovalent verknüpfter Porphyrin-Dimere

Da es sich bei $[\text{H}_4\text{-OBBPS}]^{6-}$ um eine neue Substanz handelt muss zuerst bestimmt werden, wo die Sulfonierung erfolgt ist. Die Sulfonierung der Phenyle ist eine elektrophile Aromatensubstitution, bei der SO_3 als Elektrophil den Aromaten angreift. Anschließend findet ein Protonentransfer statt. Dies führt zur Bildung einer Sulfonsäure [187, 211]. Es liegt dabei ein Gleichgewicht vor, weil es sich bei SO_3 um eine gute Abgangsgruppe handelt. Zur Desulfonierung der Benzulfonsäure genügt bereits die Anwesenheit verdünnter Schwefelsäure [187]. Deswegen ist zur Stabilisierung des OBBPS auch die Neutralisierung notwendig.

Bei mit Phenylen substituiertem Porphin handelt es sich um einen relativ großen Liganden, der daher relativ sicher die *o*-Position blockiert. Deshalb wird im Folgenden davon ausgegangen, dass die Sulfonierung der Phenyle aufgrund sterischer Hinderung *ausschließlich* in *p*-Position erfolgt. OBBP besitzt sechs Phenyl-Seitenketten, die jeweils eine *p*-Position besitzen und ein Linkerphenyl, das theoretisch zwei Positionen hat, die sowohl *m* als auch *p* sind. Da das OBBP aber nur in Spuren siebenfach sulfoniert vorliegt, ist eine Sulfonierung am Linkerphenyl lediglich eine irrelevante Nebenreaktion und wurde nicht berücksichtigt. Daher wurde nur das symmetrisch sulfonierete Isomer des OBBPS berechnet. Es ist in Abb. 3.16 gezeigt.

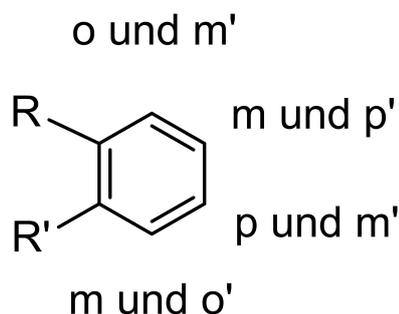


Abbildung 3.15: Schema des Linkerphenyls. Bei den beiden Resten R und R' handelt es sich jeweils um ein mit Phenylen substituiertes Porphin (vergleiche Abb. 3.12). Die Positionen der vier Kohlenstoffe, die nicht an Porphin gebunden sind, sind eingetragen. Bei o , m und p handelt es sich um die Positionen relativ zu R , während o' , m' und p' die Positionen relativ zu R' bezeichnet. Man sieht, dass das Linkerphenyl jeweils zwei Positionen aufweist, die sowohl *meta* als auch *para* bzw. *ortho* und *meta* sind.

Es wurde die symmetrisch sulfonierete Struktur des $[\text{Zn}_2\text{-OBBPS}]^{6-}$ berechnet, da es bei der protonierten Spezies Probleme mit der Konvergenz gab. Dabei wurde Zn gewählt, weil in [35] der OBBP-Ligand ohne Sulfonate mit zwei M ($M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Pd}$) sowie als $\text{Ni}+\text{Fe}$ und als protoniertes Freebase-Dimer (mit fünf internen Protonen) gemessen wurde. Dabei wurde festgestellt, dass die ${}^{\text{TIMS}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ der

3 Ergebnisse

metallierten Dimere im „Extremfall“ um -1,4 % vom $^{TIMS}CCS_{N_2}$ des protonierten Freebase-Dimers abweichen. Daher ist der Einfluss der Zentralatome auf den CCS als vernachlässigbar anzunehmen, sofern es sich um eines der untersuchten, zweifach geladenen Metalle handelt. Des Weiteren wurde in [74, 143] gezeigt, dass die Strukturen von Freebase-TPPS-Dimeren sich nicht von den Strukturen mit zweiwertigen Metallen im TPPS unterscheiden. In Summe wird daher angenommen, dass die theoretischen Strukturen und $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ von $[H_4-OBBPS]^{6-}$ und $[Zn_2-OBBPS]^{6-}$ sich nicht signifikant unterscheiden. Die selbe Annahme wurde ebenfalls für niedriger geladene Ionen mit Protonen oder Alkali-Gegenionen getroffen.

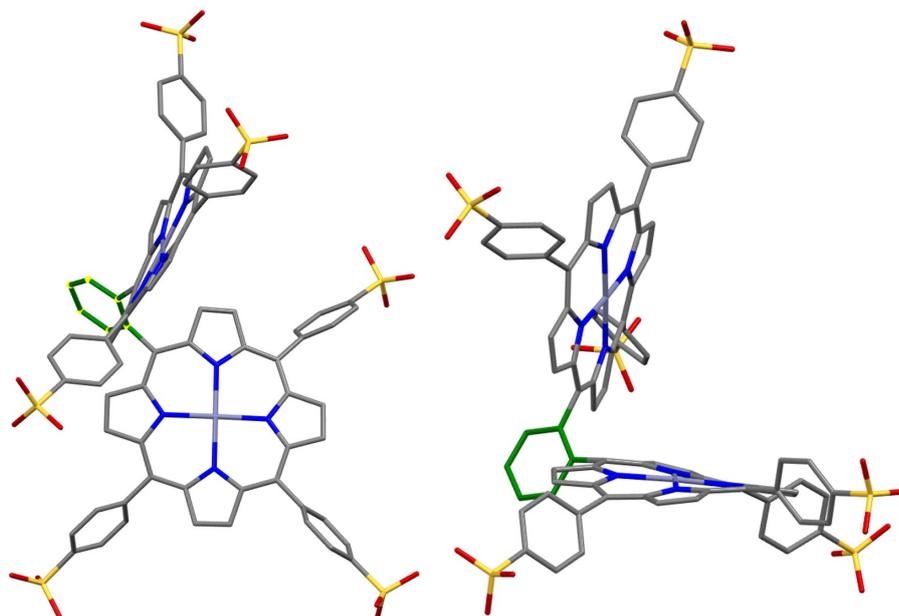


Abbildung 3.16: Struktur des $[Zn_2-OBBPS]^{6-}$. Kohlenstoff ist in grau dargestellt, Schwefel in gelb, Sauerstoff in rot und Stickstoff in blau. Beim Zentralatom zwischen den vier Stickstoffen handelt es sich um Zn. Das Linker-Phenyl ist grün dargestellt. Es werden sowohl Frontansicht als auch Seitenansicht gezeigt. Für die Geometrieoptimierung wurden B3LYP, def2-SVP und D3-BJ verwendet.

Das symmetrisch sulfonierte Isomer des $[Zn_2-OBBPS]^{6-}$ zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie mit einem theoretischen CCS von 692 \AA^2 und einer Abweichung zum Experiment von -0,4 %. Damit kann die in Abb. 3.16 gezeigte Struktur als Gasphasenstruktur des $[H_4-OBBPS]^{6-}$ bestimmt werden.

Es ist auffällig, dass die Struktur, die in Abb. 3.16 gezeigt ist, trotz Verwendung einer Dispersionskorrektur ein „offenes“ Dimer zeigt. Die Struktur der OBBP ist ein klassisches, kofaciales *H-Aggregat*. Im vorliegenden Fall reicht die *van-der-Waals-Wechselwirkung* nicht mehr aus, um die beiden einzelnen Porphyrin-Monomere aneinander zu binden und die Coulomb-Wechselwirkung der Sulfonate zu kompensie-

3.2 Die Strukturen sulfonierter, kovalent verknüpfter Porphyrin-Dimere

ren. Daher öffnet sich das Dimer. Es ist daher zu erwarten, dass die Gasphasen-UV-Vis-Spektren des $[2\text{M-OBBPS}]^{6-}$ sich relativ stark von den entsprechenden Spektren des $[(\text{M-TPPS})_2+5\text{Na}]^{3-}$ oder $[2\text{M-OBBPS} + x]^{5-}$ unterscheiden.

Im Folgenden werden die Strukturen des $[\text{H}_4\text{-OBBPS} + nx]^{n-6}$ für $n = 1, 2, 3$ mit verschiedenen Gegenionen besprochen. Dabei wird für die protonierte Form die beste Übereinstimmung erwartet, weil in IMoS für die ebenfalls untersuchten Alkali-Metalle keine optimierten *Lennard-Jones-Parameter* hinterlegt sind.

3.2.3 $[2\text{M-OBBPS} + 1x]^{5-}$

Die Mobilogramme der $[\text{H}_4\text{-OBBPS} + x]^{5-}$ (Abb. 3.17) zeigen neben dem Hauptpeak eine größere und eine kleinere Schulter. Sie zeigen die selbe Peakstruktur, die Position verschiebt sich hingegen als Funktion der Größe des Gegenions zu größeren Querschnitten. Die Peakpositionen und Abweichungen aller Spezies sind im Anhang in Tabelle A.35 angegeben. Es gibt also für die sechs untersuchten Gegenionen mindestens drei Isomere, deren Querschnitte unterscheidbar sind.

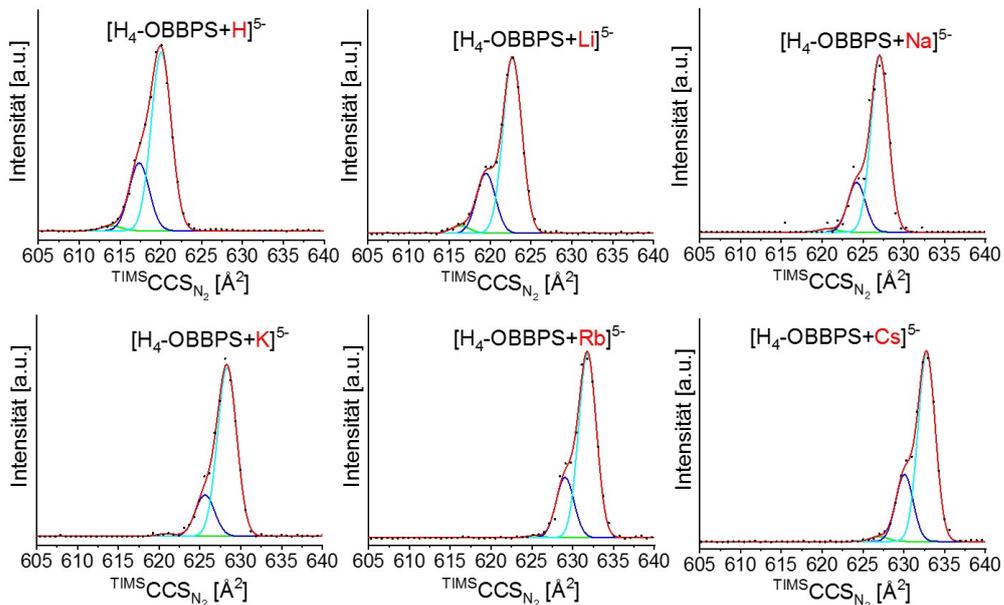


Abbildung 3.17: Mobilogramme der $[\text{H}_4\text{-OBBPS} + x]^{5-}$. Die angepassten Gausskurven sind in cyan, grün und blau eingezeichnet. Die rote Kurve stellt die Summe der Glockenkurven dar. Sie sehen einander sehr ähnlich, sind aber zu größeren $\text{TIMS CCS}_{\text{N}_2}$ verschoben.

Im Fall des $[\text{H}_4\text{-OBBPS} + \text{H}]^{5-}$ liegt der Querschnitt des Hauptpeaks bei $(619 \pm 3) \text{ \AA}^2$, während die größere Schulter bei $(616 \pm 4) \text{ \AA}^2$ liegt und die kleinere auf einen Querschnitt von $(611 \pm 2) \text{ \AA}^2$ erreicht.

3 Ergebnisse

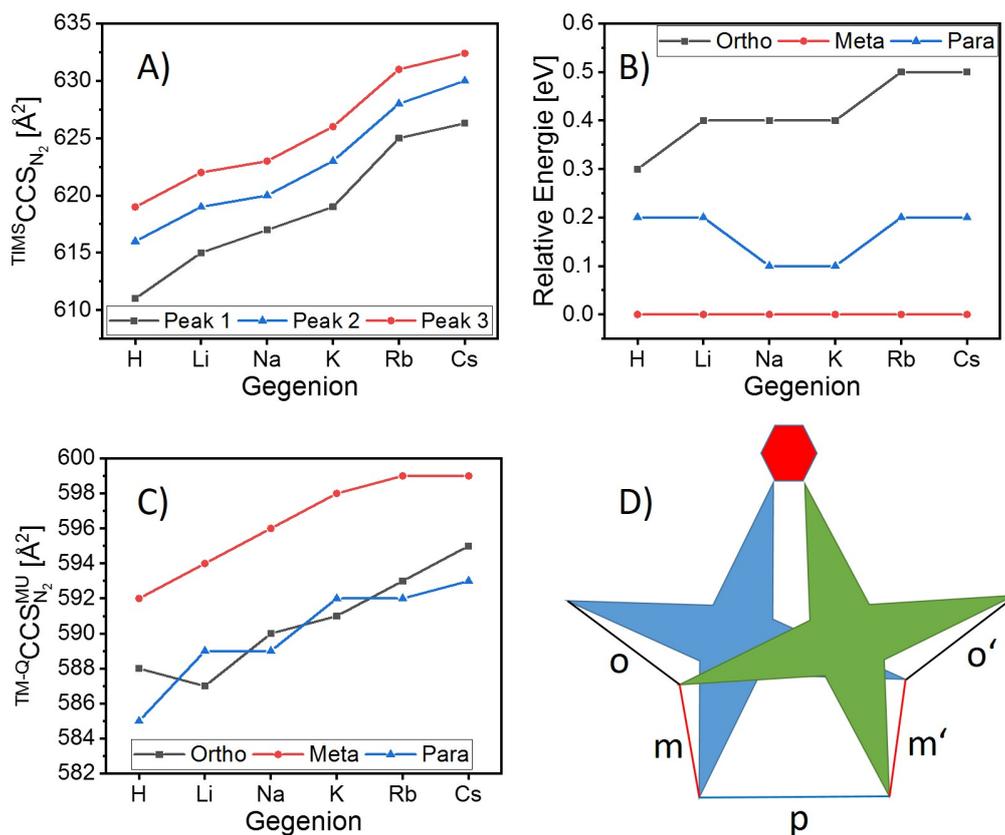


Abbildung 3.18: Relative Energien und $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ des $[Zn_2\text{-OBBPS} + x]^{5-}$ sowie $^{TIMS}CCS_{N_2}$ des $[H_4\text{-OBBPS} + x]^{5-}$ und deren schematische Strukturen.

A) zeigt die Verläufe der $^{TIMS}CCS_{N_2}$ der einzelnen Mobilitätspeaks gegen x gegen x . Bei Peak 1 und Peak 2 handelt es sich um Schultern und bei Peak 3 um den Hauptpeak.

B) vergleicht die rel. Energien der gerechneten Isomere gegen x .

C) zeigt die Verläufe der $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ gegen x .

D) zeigt die schematische Struktur des $[2M\text{-OBBPS} + x]^{5-}$. Die beiden Sterne stellen jeweils ein Porphyrin-Monomer dar. Sie sind an den beiden oberen Spitzen kovalent durch das Linkerphenyl (rotes Hexagon) verknüpft. Die schwarzen, roten und blauen Linien markieren die Positionen, in denen ein Gegenion zwischen zwei Sulfonat-Gruppen koordinieren kann. Die Positionen werden im Folgenden pseudo- o , $-m$ oder $-p$ genannt und mit o , o' , m , m' oder p abgekürzt. Die Positionspaare o und o' sowie m und m' sind symmetrieäquivalent.

In Abb. 3.18 D) wird die Struktur des symmetrisch sulfonierten $[H_4\text{-OBBPS}]^{6-}$ schematisch dargestellt. Es gibt drei unterscheidbare Positionen, an denen ein Gegenion zwischen den Sulfonat-Gruppen koordinieren kann. Bei diesen handelt es

3.2 Die Strukturen sulfonierter, kovalent verknüpfter Porpyhrin-Dimere

sich um die *o*- oder *o'*-Positionen, *m*- oder *m'*-Position sowie um die *p*-Position (*o*, *m* und *p* werden dabei relativ zum Linkerphenyl angegeben.). Die entsprechenden Strukturen wurden für die Fälle $x = \text{H}^+$, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ und Cs^+ des $[\text{Zn}_2\text{-OBBPS} + x]^{5-}$ auf DFT-Niveau mit def2-SVP, B3LYP und D3-BJ als Dispersionskorrektur berechnet.

Wie die Tabelle 3.6 im Hauptteil und die Tabelle A.32 im Anhang zeigen, können diese drei Strukturen die Peakform des $[\text{H}_4\text{-OBBPS} + \text{H}]^{5-}$ erklären. Die Verläufe der experimentellen und theoretischen Querschnitte sowie die relativen Energien sind in Abb. 3.18 **A)** - **C)** gezeigt.

Das *m*-Isomer hat den größten Querschnitt und ist für alle Gegenionen das energetisch günstigste Isomer¹⁰. Das *p*-Isomer liegt für alle berechneten Gegenionen 0,1-0,2 eV höher und hat einen rund 1 % kleineren ${}^{TM-Q}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ als das *m*-Isomer. Das *o*-Isomer liegt 0,3-0,5 eV über dem *m*-Isomer und der ${}^{TM-Q}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ liegt zwischen denen des *m*- und *p*-Isomers. Die Ausnahmen bilden hierbei Li^+ und K^+ als Gegenion. Im Fall des Li^+ liegt der ${}^{TM-Q}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ 2 Å² unter dem des *p*-Isomers und im Fall von K^+ 1 Å².

Tabelle 3.6: Relative Energien und ${}^{TM-Q}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ von $[\text{Zn}_2\text{-OBBPS} + \text{H}]^{5-}$. Es wurden B3LYP, def2-SVP und D3-BJ für die Geometrieoptimierung verwendet und MU für die Berechnung der Partiaalladungen. Die Angabe der Abweichung ΔCCS erfolgt bezogen auf die ${}^{TIMS}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ des $[\text{H}_4\text{-OBBPS} + \text{H}]^{5-}$. Der ${}^{TM-Q}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ des *o*-Isomers wurde auf 616 Å² bezogen, während für das *m*-Isomer 619 Å² und für das *p*-Isomer 611 Å² verwendet wurde.

Isomer	ΔE [eV]	${}^{TM-Q}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ [Å ²]	ΔCCS [%]
ortho	0,3	588	-4,5
meta	0,0	592	-4,4
para	0,2	585	-4,3

Damit lässt sich schlussfolgern, dass der Hauptpeak des $[\text{H}_4\text{-OBBPS} + \text{H}]^{5-}$ dem *m*-Isomer entspricht, während die beiden Schultern den *o*- und *p*-Isomer zugeordnet werden können.

¹⁰Im Fall des *m*-Isomers sind die negativ geladenen Sulfonate im Mittel weiter voneinander entfernt als bei den beiden anderen Isomere.

3.2.4 [2M-OBPPS + 2x]⁴⁻

Die Mobilogramme der [H₄-OBPPS + 2x]⁴⁻ sind in Abb. 3.19 gezeigt. Die Peakpositionen und Abweichungen aller Spezies sind im Anhang in Tabelle A.35 angegeben.

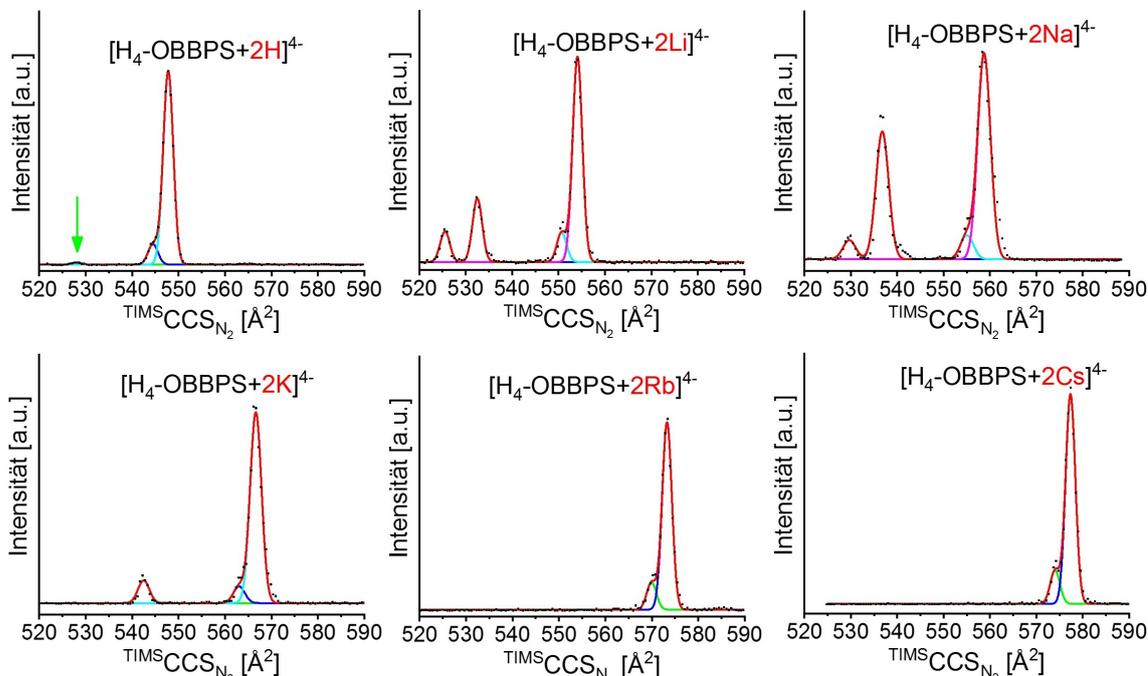


Abbildung 3.19: Mobilogramm der [H₄-OBPPS + 2x]⁴⁻. Die rote Kurve stellt die Summe der angepassten Glockenkurven dar. Alle Mobilogramme zeigen neben einem Hauptpeak eine weitere Schulter. Für H⁺ und K⁺ zeigen die Mobilogramme ein weiteres Signal, bei Li⁺ und Na⁺ hingegen zwei. Der grüne Pfeil im Mobilogramm des [H₄-OBPPS + 2H]⁴⁻ zeigt die Position des ersten Peaks an.

Die Mobilogramme der sechs Spezies haben gemein, dass sie einen Hauptpeak mit einer Schulter bei kleineren Querschnitten besitzen. Bei den Gegenionen H⁺ und K⁺ zeigen die Mobilogramme einen zusätzlichen Peak, während die Mobilogramme der Alkali-Gegenionen Li⁺ und Na⁺ noch einen weiteren Peak aufweisen als ihre Pendanten mit H⁺ und K⁺. Im Fall der beiden großen Alkali-Ionen Rb⁺ und Cs⁺ sind nur der Hauptpeak und die Schulter erkennbar.

Im Fall des [Zn₂-OBPPS + 2x]⁴⁻ wurden neun Isomere mit MOPAC voroptimiert, von denen drei verworfen wurden, da sie energetisch $\geq 1,4$ eV über dem niedrigsten Isomer liegen. Die verbleibenden sechs Isomere wurden mit def2-SVP, B3LYP und D3-BJ auf DFT-Niveau weiter optimiert. Ausgehend von diesen Strukturen wurden mit MU Partialladungen berechnet. Die optimierten Strukturen des [Zn₂-OBPPS + 2H]⁴⁻ sind im Anhang in Abb. A.23 gezeigt. Die relativen Energien und theoretischen

3.2 Die Strukturen sulfonierter, kovalent verknüpfter Porphyrin-Dimere

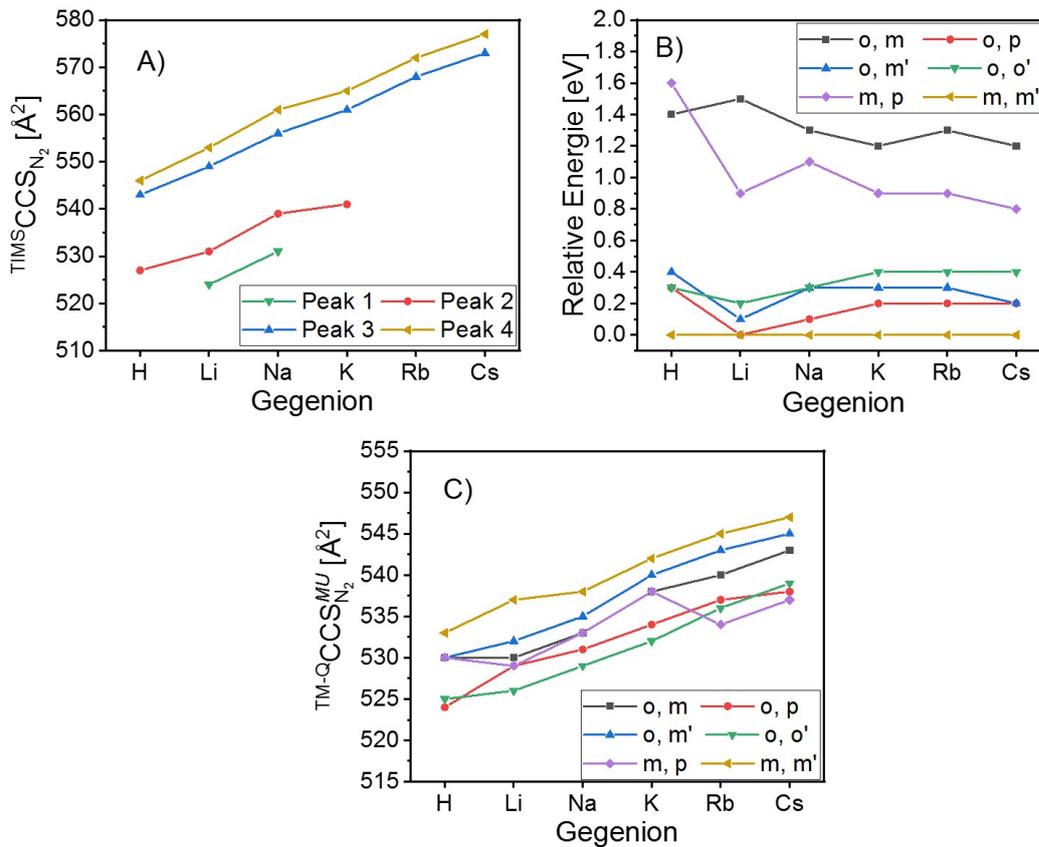


Abbildung 3.20: Relative Energien und $^{TM-Q}CCSN_2$ des $[Zn_2-OBPPS + 2x]^{4-}$ sowie $^{TIMS}CCSN_2$ des $[H_4-OBPPS + 2x]^{4-}$.

A) zeigt die Verläufe der $^{TIMS}CCSN_2$ der einzelnen Mobilitätspeaks gegen x . Bei Peak 3 handelt es sich um die Schulter und bei Peak 4 um den Hauptpeak.

B) vergleicht die rel. Energien der gerechneten Isomere gegen x .

C) zeigt die Verläufe der $^{TM-Q}CCSN_2$ gegen x .

Querschnitte sowie ihre Abweichung zu den experimentellen Querschnitten sind im Anhang in Tabelle A.33 gezeigt und in Abb. 3.20 grafisch dargestellt.

Wie Abb. 3.20 **A)** zeigt, steigen die Querschnitte der einzelnen Mobilitätspeaks monoton als Funktion des Gegenions. Der Hauptpeak hat dabei stets den größten Querschnitt der Messung. Das Isomer m, m' ist, wie 3.20 **B)** zeigt, das energetisch günstigste Isomer und hat für alle Gegenionen den höchsten $^{TM-Q}CCSN_2$. Im Fall von Li^+ ist es zusätzlich entartet mit dem Isomer o, p . Im Fall des $[Zn_2-OBPPS + 2H]^{4-}$ weicht der $^{TM-Q}CCSN_2$ des m, m' um -2,4 % ab, was einer guten Übereinstimmung entspricht. Daher ist die Zuordnung von m, m' als Hauptisomer (oder Isomer 4 in Tabelle A.33 und Tabelle A.35) eindeutig.

3 Ergebnisse

Alle IMS-Messungen an $[\text{H}_4\text{-OBBPS} + 2x]^{4-}$ zeigen eine Schulter des Hauptpeaks bei etwas kleineren Querschnitten. Die theoretischen Querschnitte, die diesem Verlauf am genauesten folgen, sind die der Isomere o , m' und o , m . Das o , m -Isomer besitzt allerdings - abhängig vom Gegenion - relative Energien zwischen 1,2 eV und 1,5 eV und kann daher ausgeschlossen werden. Die Abweichung zwischen dem ${}^{TM-Q}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ des o , m' -Isomers und den Querschnitten der Schulter beträgt für die protonierte Spezies -2,4 %. Die Zuordnung des o , m' -Isomers zur Schulter des Hauptpeaks ist daher ebenfalls eindeutig.

An dieser Stelle gibt es noch zwei energetisch niedrig ($\leq 0,4$ eV) liegende Isomere (o , p und o , o'), die noch nicht zugeordnet wurden. Für den Fall der MU-TM-Q-Querschnitte haben beide Isomere (für $x = \text{H}^+$) einen identischen ${}^{TM-Q}\text{CCS}_{\text{N}_2}$, zeigen bei Li^+ aber eine unterscheidbare¹¹ Differenz im theoretischen Querschnitt von 3 \AA^2 . Für die anderen Gegenionen ist die Differenz $< 3 \text{ \AA}^2$ und wird daher als ununterscheidbar betrachtet. Dies würde die beiden zusätzlichen Peaks der Li^+ - und Na^+ -Spezies erklären. Die beiden Isomere haben im Fall $x = \text{H}^+$ den - im Rahmen der Auflösung - selben CCS, erhalten für Li^+ und Na^+ unterscheidbare Querschnitte und „verschmelzen“ für K^+ wieder. Beide Isomere haben aber auch für Rb^+ und Cs^+ relative Energien $\leq 0,4$ eV, aber nicht unterscheidbare ${}^{TM-Q}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ (unter Betrachtung der MU-Ladungen). Daher wären bei Rb^+ und Cs^+ jeweils ein zusätzlicher Peak zu erwarten. Warum dieser nicht sichtbar ist, ist unbekannt. Eine mögliche Erklärung wäre, dass die entsprechenden Umwandlungsbarrieren niedriger sind als bei den kleineren untersuchten Gegenionen.

Ausgehend von den relativen Intensitäten und ${}^{TIMS}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ der beiden zusätzlichen Peaks der Spezies mit Li^+ und Na^+ , sollte das Isomer des $[\text{Zn}_4\text{-OBBPS} + 2\text{Li}]^{4-}$ und $[\text{Zn}_4\text{-OBBPS} + 2\text{Na}]^{4-}$ mit dem größeren Querschnitt eine geringere relative Energie haben als das mit dem geringeren Querschnitt. Die Isomere o , p und o , o' erfüllen diese Randbedingung. o , o' liegt in beiden Fällen 0,2 eV über o , p und hat einen um 3 \AA^2 kleineren ${}^{TM-Q}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ mit Li^+ als Gegenion (Na^+ : 2 \AA^2).

In Summe werden daher dem jeweils ersten Peak (mit niedrigstem ${}^{TIMS}\text{CCS}_{\text{N}_2}$) des $[\text{H}_2\text{-OBBPS} + 2\text{H}]^{4-}$ und $[\text{H}_2\text{-OBBPS} + 2\text{K}]^{4-}$ beide Isomere (o , p und o , o') zugesprochen. Im Fall von Li^+ und Na^+ entspricht der erste Peak dem o , o' -Isomer und der zweite Peak dem o , p -Isomer. Beim Hauptpeak handelt es sich um das m , m' -Isomer und bei der Schulter um o , m' .

¹¹Der Hauptpeak und die Schulter zeigen Differenzen von 3-5 \AA^2 . Diese Differenz wird daher als unterscheidbar betrachtet bei den bei H^+ , Li^+ , Na^+ und K^+ vorhandenen zusätzlichen Peaks.

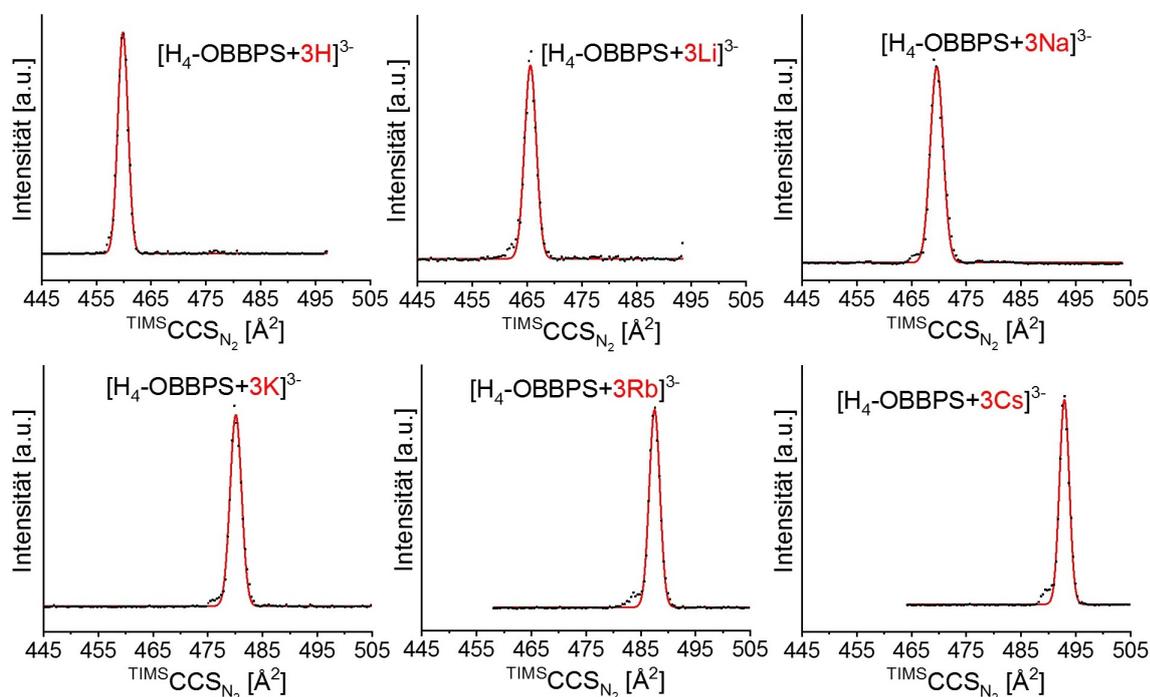
3.2.5 [2M-OBBPS + 3x]³⁻

Abbildung 3.21: Mobilogramme der [H₄-OBBPS + 3x]³⁻. Die rote Kurven stellen die angepasste Glockenkurven dar. Alle Mobilogramme zeigen einen Hauptpeak mit einer kleinen Schulter bei einem etwas geringeren CCS.

Die Abb. 3.21 zeigt die Mobilogramme des [H₄-OBBPS + 3x]³⁻.

Wie auch im Falle der [H₄-OBBPS + x]⁵⁻ in Unterkapitel 3.2.3 sehen die Mobilogramme für die untersuchten Gegenionen sehr ähnlich aus. Es gibt einen intensiven, gut aufgelösten Hauptpeak, der eine kleine Schulter hin zu kleineren Stoßquerschnitten besitzt. Die Schulter ist im Fall des H⁺ am geringsten ausgeprägt. Die exakte Position des Hauptpeaks verschiebt sich erwartungsgemäß mit der Größe der Gegenionen hin zu größeren Querschnitten. Die gemittelten Stoßquerschnitte sind im Anhang in Tabelle A.35 angegeben. Für den Fall des [H₄-OBBPS + 3H]³⁻ beträgt der ^{TIMS}CCSN₂ (457 ± 3) Å².

Es wurden insgesamt sechzehn Isomere des [Zn₂-OBBPS + 3x]³⁻ mit MOPAC auf PM-7-Niveau voroptimiert. Sechs¹² von ihnen wurden auf DFT-Niveau weiter optimiert mit B3LYP, def2-SVP und B3-BJ. Anschließend wurden mit MU Parti-

¹²Die anderen zehn Isomere besitzen zwei Protonen, die zwischen zwei Sulfonaten koordinieren. Daher sind die negativen Ladungen der Sulfonate schlecht kompensiert und die Strukturen liegen energetisch auf PM-7-Niveau ≥ 1,1 eV über dem *o,p,o'*-Isomer. Sie wurden daher verworfen.

3 Ergebnisse

alladungen generiert und ${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ errechnet. Die Verläufe der experimentellen und theoretischen Querschnitte sowie die relativen Energien sind in Abb. 3.22 gezeigt. Zeichnungen der konvergierten Strukturen der protonierten Spezies befinden sich im Anhang in Abb. A.24. Ihre Energien und theoretischen Querschnitte sind im Anhang in Tabelle A.34 angegeben.

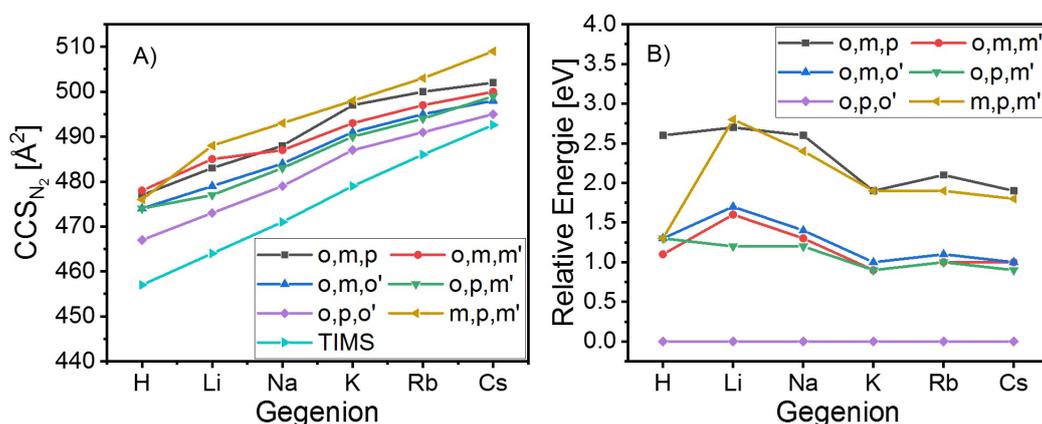


Abbildung 3.22: Relative Energien und ${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ des $[Zn_2\text{-OBBPS} + 3x]^{3-}$ sowie ${}^{TIMS}CCS_{N_2}$ des $[H_4\text{-OBBPS} + 3x]^{3-}$.

A) zeigt die Verläufe des ${}^{TIMS}CCS_{N_2}$ und der mit MU errechneten ${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ gegen x . Die experimentellen Werte sind mit *TIMS* markiert.

B) vergleicht die rel. Energien der gerechneten Isomere gegen x .

Von den sechs berechneten Isomeren des $[Zn_2\text{-OBBPS} + 3x]^{3-}$ haben fünf Isomere für alle untersuchten Gegenionen mindestens 0,9 eV mehr Energie als das o,p,o' -Isomer. Es besitzt mit einer Abweichung Δ von 2,2 % im Fall $x = H^+$ und MU-Partialladungen auch eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Daher ist die Zuordnung des o,p,o' -Isomers eindeutig. Bei der Schulter, die in Abb. 3.21 vor jedem Hauptpeak sichtbar ist, könnte es sich um ein Rotamer handeln, bei dem beispielsweise die Phenylgruppen sterisch gehindert sind, in die energetisch günstigste Konformation überzugehen.

3.2.6 Zwischenfazit

Es wurde mittels ESI-TIMS-MS-Messungen und theoretischer Rechnungen die Gasphasen-Strukturen von $[H_4\text{-OBBPS} + nx]^{n-6}$ ($n = 0, \dots, 3$; $x = H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$ und Cs^+) bestimmt.

Es zeigt sich, dass der Struktur-Typ unabhängig ist von der Wahl des Gegenions x und nur von der Anzahl der Gegenionen n abhängt. Für $n = 0$ öffnet sich das

3.2 Die Strukturen sulfonierter, kovalent verknüpfter Porphyrin-Dimere

Dimer, während es für $n = 1, 2, 3$ unabhängig vom Gegenion geschlossen und als *H-Aggregat* vorliegt.

Außerdem gelang es, die Trends der monoton steigenden Stoßquerschnitte als Funktion von x theoretisch zu reproduzieren, was nahelegt, dass die D3-BJ-Dispersionskorrektur als Grundlage für Strukturoptimierungen für Trajektorienrechnungen geeignet ist. Die unterschiedlich großen Abweichungen für die einzelnen Gegenionen zwischen Theorie und Experiment legen außerdem nahe, dass die Alkali-Ionen einen Einfluss auf den $^{TIMS}CCS_{N_2}$ haben, der über den Abstand der Monomere hinausgeht und ebenfalls parametrisiert werden müssten (Siehe dazu auch Unterkapitel 3.1.2).

3.3 Zusammenfassung ausgewählter, bisheriger Publikationen

3.3.1 Strukturänderungen von $[(M^{III}\text{-TPPS})_2 + nx]^{n-6}$ durch Kationenvariation

In [207] wurden die Änderungen der Struktur von $[(M^{III}\text{-TPPS})_2 + nx]^{n-6}$ ($M^{III} = \text{Mn, Fe}$; $n = 1, 2, 3$; $x = \text{H}^+, \text{Na}^+$) für steigende n und verschiedene Kombinationen von x mit TWIMS-Messungen und theoretischen Rechnungen untersucht. Die Messungen wurden zu Beginn dieser Dissertation mit einem SYNAPT G2-S HDMS (Waters) durchgeführt als das timsTOF™ (Bruker) noch nicht zur Verfügung stand. Ziel der Arbeit war es, einen ersten Überblick über die unterschiedlichen Verbindungsarten von $(M^{III}\text{-TPPS})$ -Dimeren zu erhalten (siehe Abb. 3.23).

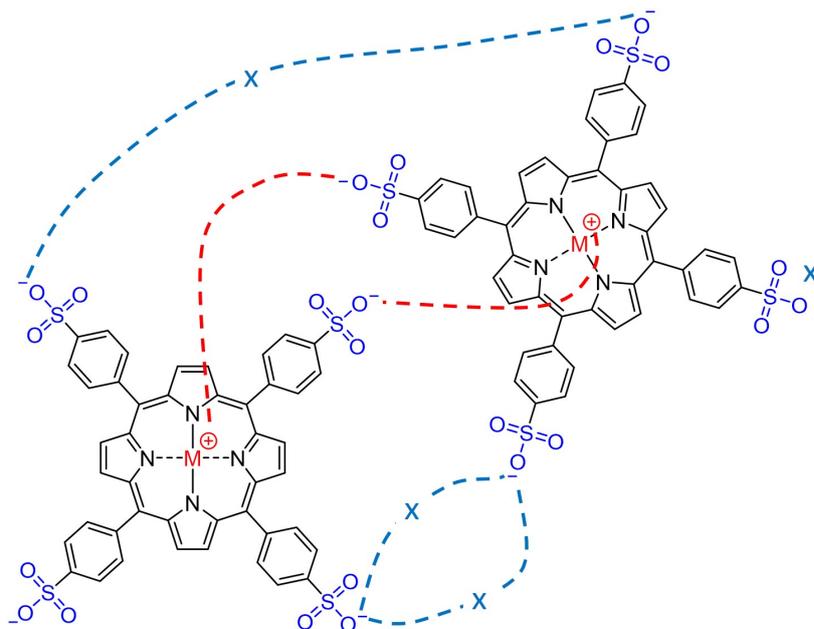


Abbildung 3.23: Bindungsschema der $(M^{III}\text{-TPPS})$ -Dimere mit möglichen Gegenionen $x = \text{H}^+, \text{Na}^+$. Es sind ionische Wechselwirkung zwischen dem kationischen Zentralatom und einer anionischen Sulfonat-Seitenkette möglich sowie Wechselwirkung zwischen zwei Sulfonat-Seitenketten und einem oder zwei Gegenionen. Außerdem ist es möglich, dass ein Gegenion nur an ein Sulfonat koordiniert.

Dabei wurde festgestellt, dass die beobachteten Verläufe der $^{TW}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ in Abhängigkeit von Anzahl und Zusammensetzung der Gegenionen tendenziell sehr ähnlich sind, im Detail gibt es aber einen Unterschied (siehe Abb. 3.24). Die Querschnitte der $[(M^{III}\text{-TPPS})_2 + nx]^{n-3}$ sind bezüglich der Variation zwischen Fe und Mn als Zen-

3.3 Zusammenfassung ausgewählter, bisheriger Publikationen

triatom sehr ähnlich, mit Ausnahme des $[(M^{III}\text{-TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{3-}$. Der ${}^{TW}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ des $[(\text{Mn-TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{3-}$ beträgt $593,4 \text{ \AA}^2$, für den Fall von $[(\text{Fe-TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{3-}$ hingegen $605,0 \text{ \AA}^2$.

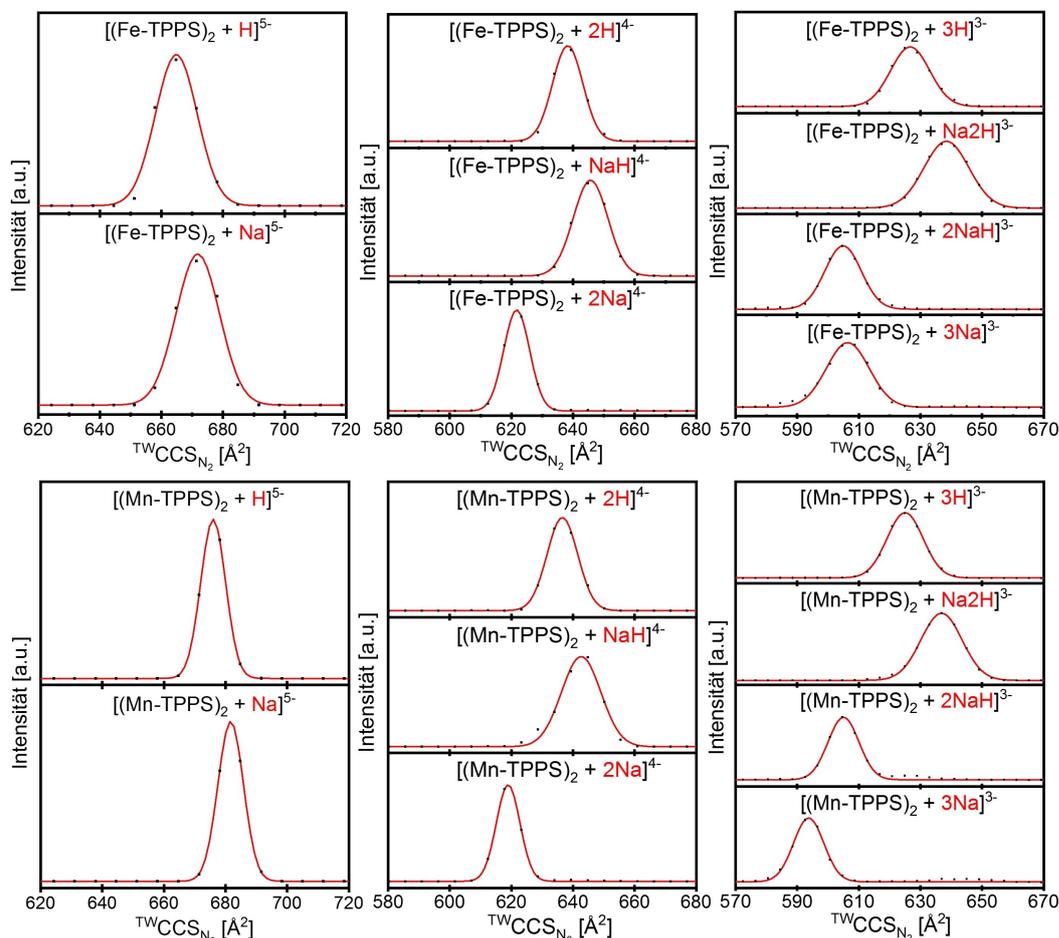


Abbildung 3.24: Mobilogramme der Dimere $[(M^{III}\text{-TPPS})_2 + nx]^{n-6}$. Die Veränderungen der ${}^{TW}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ beider Metalloporphyrine sind für die jeweils identischen Kombinationen von Gegenionen identisch, außer für den Übergang von $[(M^{III}\text{-TPPS})_2 + 2\text{NaH}]^{3-}$ zu $[(M^{III}\text{-TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{3-}$. Die unterschiedlichen Auflösungen stammen von einer linearen Abhängigkeit des FWHM vom CCS, die methodenabhängig ist [212].

Dies zeigt, dass die Strukturen von $[(\text{Mn-TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{3-}$ und $[(\text{Fe-TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{3-}$ unterschiedlich sind. Die beiden energetisch niedrig liegenden Strukturen des $[(\text{Mn-TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{3-}$ sind in Abb. 3.25 gezeigt¹³. Die Abb. enthält auch die energetisch niedrigste Struktur des $[(\text{Mn-TPPS})_2 + 2\text{NaH}]^{3-}$ (Andere Strukturen lagen energetisch mindestens $0,93 \text{ eV}$ höher und wurden daher verworfen). Auch

¹³Die Rechnungen wurden in [207] nur für $[(\text{Mn-TPPS})_2 + nx]^{n-6}$ ($n = 1, 2, 3; x = \text{H}^+, \text{Na}^+$) veröffentlicht.

3 Ergebnisse

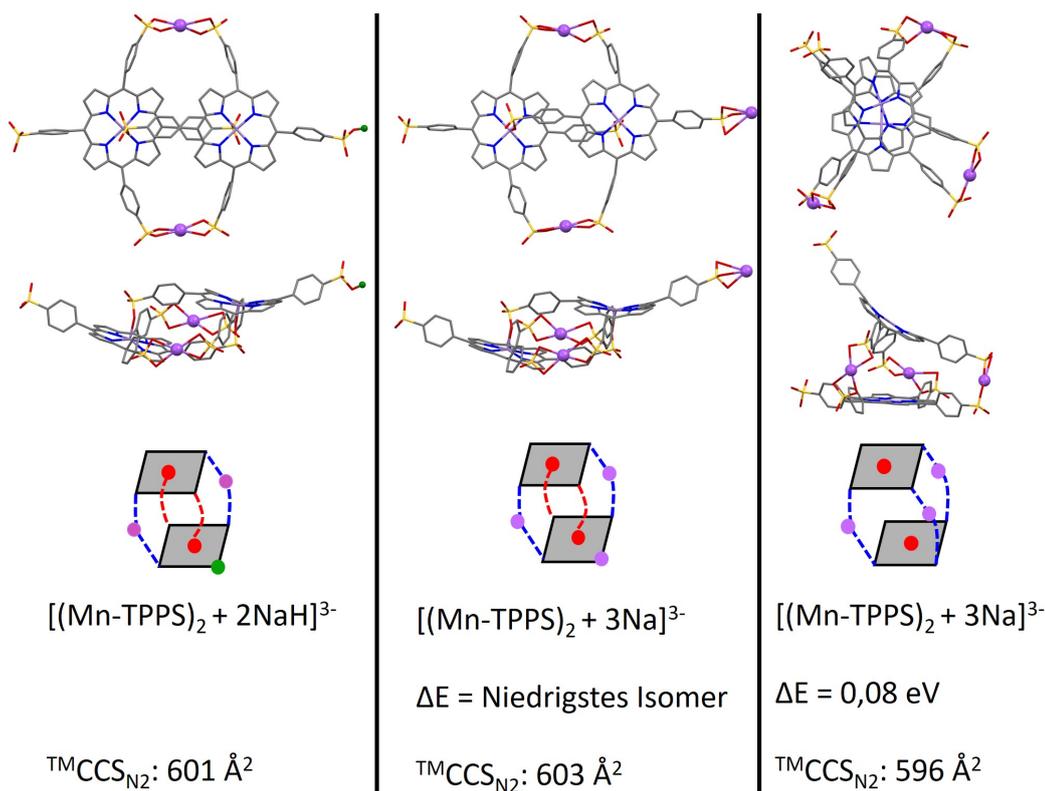


Abbildung 3.25: DFT-Strukturen der Dimere $[(\text{Mn-TPPS})_2 + 2\text{NaH}]^{3-}$ und $[(\text{Mn-TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{3-}$. Kohlenstoff ist in grau dargestellt, Sauerstoff in rot, Stickstoff in blau und Schwefel in gelb. Bei den violetten und grünen Kugeln handelt es sich um Natrium und Wasserstoff. Es sind sowohl Front- als auch Seitenansicht gezeigt. Die Quadrate der Schemata stehen für ein TPPS-Monomer, die roten Punkte für das jeweilige Zentralatom und die gestrichelten Linien symbolisieren Bindungen zwischen zwei Sulfonat-Seitenketten und einem Gegenion (blau) oder einer Sulfonat-Seitenkette und dem Zentralatom. Die Seitenketten entsprechen den Ecken des Quadrats.

gezeigt werden die ${}^{\text{TM}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ der drei Spezies und die relativen Energien der beiden Isomere des $[(\text{Mn-TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{3-}$.

Diese Ergebnisse belegen, dass $[(\text{Mn-TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{3-}$ und $[(\text{Fe-TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{3-}$ in unterschiedlichen Strukturen vorliegen und sind ein Beispiel für die verschiedenen Eigenschaften beider Metalle, obwohl die Formalladungen identisch sind. $[(\text{Mn-TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{3-}$ besitzt daher als einziges der untersuchten Dimere eine Struktur, bei der keine Bindung zwischen einem Sulfonat und einem Zentralatom vorliegt.

Abb. 3.26 stellt den Ablauf der strukturellen Veränderungen durch Protonierung oder Sodierung als Schema dar. In vier Fällen (nämlich $[(\text{M}^{\text{III}}\text{-TPPS})_2 + 2\text{H}]^{4-}$, $[(\text{M}^{\text{III}}\text{-TPPS})_2 + \text{NaH}]^{4-}$, $[(\text{M}^{\text{III}}\text{-TPPS})_2 + \text{Na}_2\text{H}]^{3-}$ und $[(\text{M}^{\text{III}}\text{-TPPS})_2 + 3\text{H}]^{3-}$) reicht eine Struktur nicht aus, um die gefundenen Positionen der Mobilitätspeaks

3.3 Zusammenfassung ausgewählter, bisheriger Publikationen

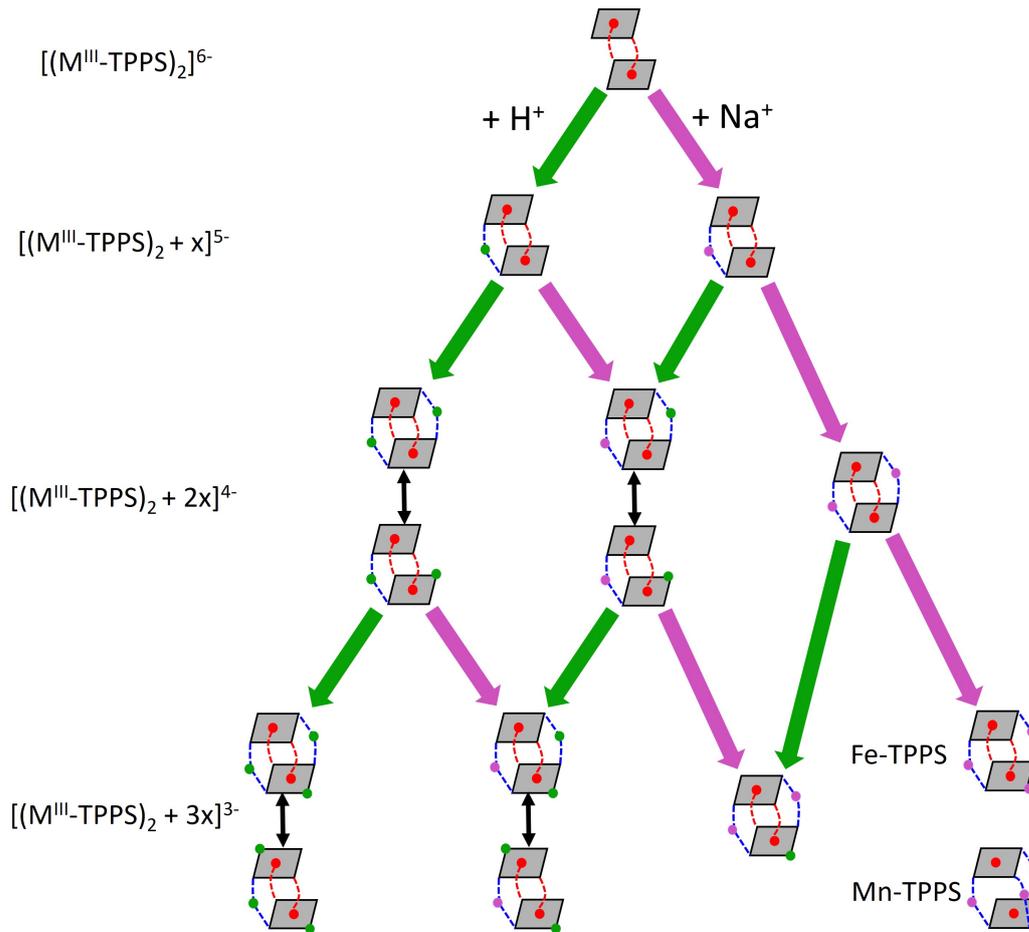


Abbildung 3.26: Entwicklung (und Beziehung) der $[(M^{III}\text{-TPPS})_2 + nx]^{n-6}$ -Strukturen mit steigender Anzahl an Gegenionen. Die grünen und violetten Pfeile stellen jeweils die Bindung eines H^+ oder Na^+ dar. Die schwarzen Doppelpfeile zeigen die Möglichkeit von Umwandlungen zwischen zwei Isomeren auf. Die Struktur des $[(M^{III}\text{-TPPS})_2]^{6-}$ wurde nicht wie die anderen gezeigten Strukturen in [207] publiziert, sondern in [213].

zu erklären. Daher wird ein dynamisches Gleichgewicht zwischen zwei Strukturen angenommen, die auf einer kleineren Zeitskala als der Messdauer (≈ 10 ms) des Experiments interkonvertieren. Messungen und Simulationen an einem interkonvertierenden System wurden in [214] von Poyer et al. durchgeführt. Sie fanden, dass die Mobilitätspeaks von zwei Isomeren „verschmelzen“, sobald der Kehrwert der Umwandlungsraten die halbe Messdauer unterschreitet.

In [215] fanden ähnliche Untersuchungen an einem Au_9^+ -Cluster statt. Durch temperaturabhängige IMS-Messungen an einer DT konnten Weis et al. die Energiedifferenz zweier Isomere und die Energiebarriere der Umwandlungsreaktion bestimmen.

In [207] konnte gezeigt werden, dass für $n = 2$ und $n = 3$ die Strukturen der sodiierten Spezies kompakter sind als die ihrer protonierten Analoga, obwohl Na^+

einen größeren Ionenradius besitzt als H^+ . Dies liegt an stärkeren Bindungen des Na^+ an die Sulfonate, die auch die Interkonvertierung unterbindet. Im Fall von $[(Mn-TPPS)_2 + 3Na]^{3-}$ brechen aufgrund der stärkeren Bindung des Na^+ sogar die beiden Bindungen zwischen Sulfonat und Zentralatom.

3.3.2 Strukturänderung von durch Liganden stabilisierte Ag_{29} -Cluster bei Cu-Dotierung

Die Definition von Clustern wird nach wie vor diskutiert. In der Physikalischen Chemie werden unter Clustern wohldefinierte Ansammlungen von Atomen, Ionen oder Molekülen im Bereich von 3 bis 1000 Einheiten verstanden. Ligandumhüllte Metallcluster sind - wie der Name sagt - Metallcluster, die mit einer stabilisierenden Ligandenhülle umgeben sind. Unter ihnen sind Systeme bekannt, die einzelne Metallatome untereinander austauschen, ohne ihre 3D-Struktur zu verändern [216–219]. Von ligandstabilisierten Metallclustern werden - insbesondere von Clustern mehrerer Übergangsmetalle - katalytische Eigenschaften erwartet [219], die in einigen Fällen bereits gefunden wurden [220, 221]. Sie sind außerdem u.A. als Kalibranten für die ESI-Massenspektrometrie im Gespräch [222].

Bei der Herstellung von gemischten Metallclustern können Verteilungen von im Cluster gebundenen Metallen anfallen [223, 224]. In diesen Fällen können die rel. Häufigkeiten als Funktion der Zusammensetzung am besten durch Massenspektrometrie bestimmt werden. In solchen Mischungen ist es auch nicht möglich, die Strukturen der einzelnen Mischcluster mittels Röntgenbeugung oder NMR zu untersuchen, da zu viele nicht auftrennbare Spezies vorliegen. Daher bietet sich IMS als Untersuchungsmethode für die Strukturen von Clustern an, die sich in die Gasphase überführen lassen. In den bisher durchgeführten IMS-MS-Messungen wurden Isomere mit [225] und ohne zusätzliche Adsorbate an ligandumhüllten Clustern [226, 227] entdeckt. Zusätzlich ließen sich auch mittels MS Aussagen über die Kinetik des Metallaustauschs treffen [228], da er in diesem Fall auf einer geeigneten Zeitskala (Minuten) ablief. Analoge IMS-MS-Studien wurden auch bereits an Metallclustern ohne Liganden durchgeführt, wobei beispielsweise neben Isomeren [229, 230] auch Isomerisierungsreaktionen [215] und Wachstumsprozesse [231] charakterisiert wurden.

$[Ag_{29}(BDT)_{12}]^{3-}$ (BDT = 1,3-Benzoldithiolat, $C_6H_4S_2H_2$) wurde in der hier zusammengefassten Arbeit [232] mit einem neutralen Kupfercluster (kurz: $Cu_{12}S_6$, Summenformel: $Cu_{12}S_6(C_{25}H_{22}P_2)_4$) in unterschiedlichen Verhältnissen gemischt. Dabei wurden - abhängig vom Verhältnis - unterschiedliche Verteilungen an Produktclustern einer Austauschreaktion (Ag zu Cu) erhalten. Diese Produktcluster

3.3 Zusammenfassung ausgewählter, bisheriger Publikationen

werden hier entsprechend ihres Kupfergehalts $\text{Cu}_x\text{Ag}_{29-x}$ ($x = 0, \dots, 14$) abgekürzt. Abb. 3.27 A) zeigt die Produkt-Massenspektren von verschiedenen Verhältnissen an Ag_{29} und Cu_{12}S_6 , die in H_2CCl_2 gelöst wurden. Abb. 3.27 B) zeigt die Mobilogramme von $\text{Cu}_x\text{Ag}_{29-x}$.

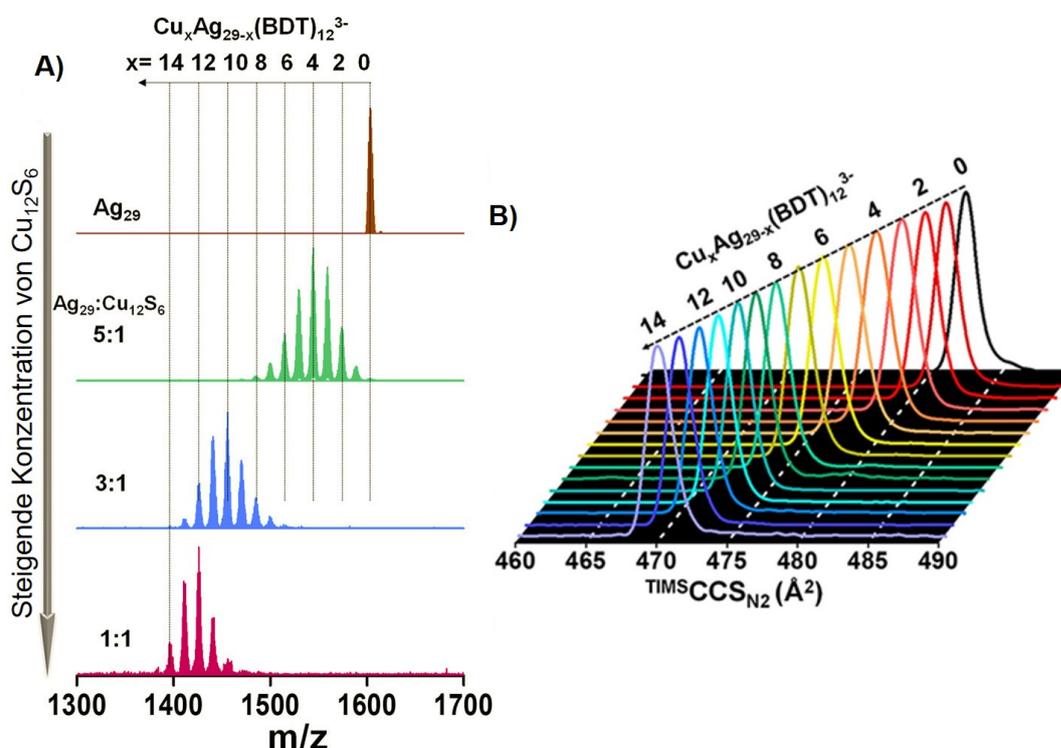


Abbildung 3.27: Massenspektren A) und Mobilogramme B) der trianionischen $\text{Cu}_n\text{Ag}_{29-n}$ -Cluster ($n = 0, \dots, 14$). Adaptiert mit Erlaubnis aus [232]. © 2019 American Chemical Society.

Abb. 3.27 A) zeigt, dass mit steigendem Anteil des gelösten Cu-Clusters Cu_{12}S_6 verschiedene Verteilungen an $\text{Cu}_x\text{Ag}_{29-x}$ in den resultierenden Massenspektren erhalten werden. Mit steigendem Gehalt verschiebt sich die Verteilung zu größeren Graden an Dotierung und wird schmäler. Gleichzeitig sinkt die gesamte Signalintensität, was am geringeren Signal-zu-Rauschen erkennbar ist. Abb. 3.27 B) zeigt die lineare Änderung des $\text{TIMS}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ der Cluster mit der Anzahl der Kupferatome x .

Um aus der Änderung der Stoßquerschnitte auf die Geometrien der Produkt-Cluster schließen zu können, wurden mit DFT-Rechnungen für $x = 1, 2, 3, 4, 12, 13$ unterschiedliche Isomere optimiert und deren $\text{TM}^{\text{-Q}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ berechnet. Die Struktur von Ag_{29} ist in Abb. 3.28 gezeigt und die einzelnen Positionen sind farblich markiert. Für $x = 1$ wurden vier Isomere optimiert und anschließend die $\text{TM}^{\text{-Q}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ berechnet. Das Kupfer-Atom koordiniert dabei entweder in der hellblauen, einer grauen, grünen oder violetten Position, die in Abb. 3.28 gezeigt sind. Bei allen berechneten Isomeren wurde dabei die Annahme getroffen, dass die übergeordnete 3D-Struktur der

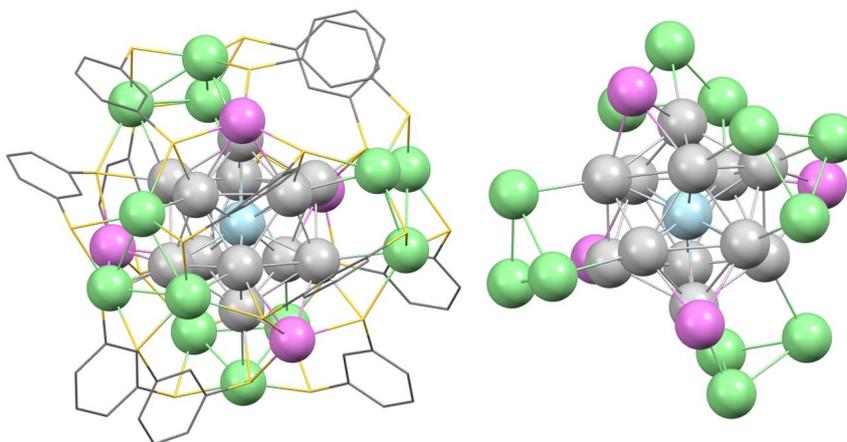


Abbildung 3.28: Struktur des $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ (abgekürzt: Ag_{29}). Die Kohlenstoffe und Schwefel sind im Linien-Modell in grau und gelb dargestellt, während Wasserstoff der Übersichtlichkeit halber ausgeblendet wurde. Die eingeblendeten Kugeln sind Silberatome, die in ihren vier unterscheidbaren Positionen in hellgrün, violett, grau und hellblau eingezeichnet sind. Der Cluster besteht aus einem ikosaedrischen Kern (Zentralatom: hellblau, Äußerer Kern: grau) aus Silberatomen, der zwischen zwei Tetraedern aus „isolierten“ Silberatomen (violett) und „Silberdreiecken“ (hellgrün) koordiniert ist. Diese Positionen werden in Anlehnung an den Aufbau von Planeten Mantelpositionen genannt. Das Bild rechts zeigt den Cluster ohne Liganden, d. h. nur die Metalle. Die Ausgangsstruktur der Optimierungen des Ag_{29} stammt von Röntgenbeugungs-Messungen [233].

$\text{Cu}_x\text{Ag}_{29-x}$ -Cluster für alle x gleich bleibt. Bei den Isomeren nimmt das Cu-Atom jeweils eine der vier unterscheidbaren Ag-Positionen des Ag_{29} -Clusters ein. Für die stärker dotierten Cluster ($x \geq 3$) war die Optimierung aller (unter Vernachlässigung der Symmetrie des Clusters) $\binom{29}{x}$ Isomere nicht durchführbar, weswegen nur einzelne Kategorien von Isomeren (alle x Kupfer-Atome auf den grünen oder violetten Positionen (**Mantel-Isomere**), im Ikosaeder (**Kern-Isomere**) oder gemischte Verteilungen (**Gemischte Isomere**)) berechnet wurden.

Für $x = 13$ wurden in Summe elf Isomere berechnet, die in drei Kategorien fallen. Bei der ersten Kategorie der *Kern-Isomere* sind die Cu-Atome im Ikosaeder-Kern gebunden (blau und grau in Abb. 3.28). In diese fällt für $x = 13$ nur ein Isomer. Bei den *Mantel-Isomere* sind die Cu-Atome auf den Mantel-Positionen lokalisiert (violett und grün in Abb. 3.28). Außerdem gibt es noch gemischte Isomere, bei denen Cu sowohl im Kern als auch im Mantel gebunden ist. Sechs berechnete Isomere fallen unter die Mantel-Isomere. Als Beispiel für die gemischten Isomere wurden vier

Isomere optimiert. Bei ihnen sind fünf oder sechs Kupfer-Atome im Kern gebunden. Die restlichen sieben oder acht Kupfer-Atome sind im Mantel koordiniert.

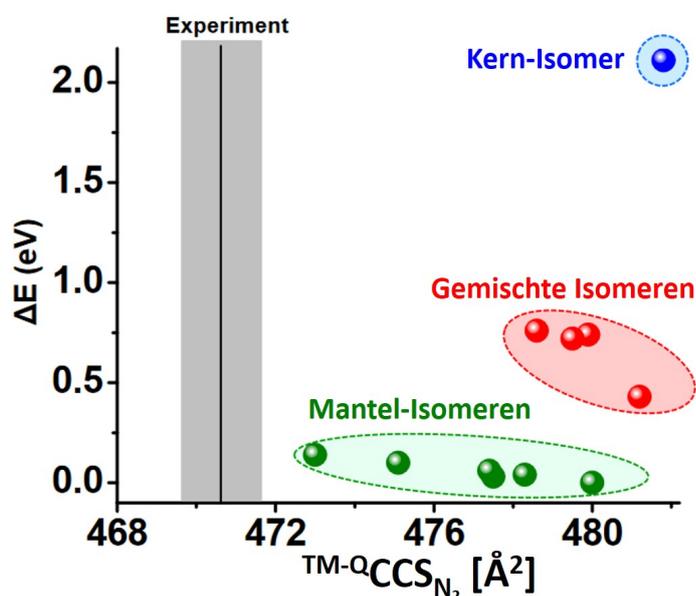


Abbildung 3.29: Auftragung der ${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ und relativen Energien der Isomere von $[Cu_{13}Ag_{16}(BDT)_{12}]^{3-}$. Das Kern-Isomer ist blau markiert, die gemischten Isomeren in rot und grün kennzeichnet die Mantel-Isomeren. Wie man sieht, sind die Querschnitte des Kern-Isomers und der gemischten Isomeren $\approx 2\%$ zu groß und die entsprechenden Energien liegen $\geq 0,43$ - $2,11$ eV über dem günstigsten Mantel-Isomer. Der ${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ des Ag_{29} reproduziert den ${}^{TIMS}CCS_{N_2}$ mit einer Abweichung von $0,5\%$. Adaptiert mit Erlaubnis aus [232]. © 2019 American Chemical Society.

Eine Auftragung der ${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$, des experimentellen ${}^{TIMS}CCS_{N_2}$ sowie der relativen Energien ist in Abb. 3.29 gezeigt. Die relativen Energien der Mantel-Isomeren betragen im „Extremfall“ $0,14$ eV, sie sind also in erster Näherung entartet. Das energetisch günstigste Isomer, das kein Mantel-Isomer ist, ist ein Gemischtes mit einer relativen Energie von $0,43$ eV. Aufgrund dieser rel. Energien und weil die Abweichung zwischen theoretischem und experimentellem Stoßquerschnitt mit Mantel-Isomeren am geringsten ist, liegt $Cu_{13}Ag_{16}$ wahrscheinlich als Mantel-Isomer vor.

Die Anzahl möglicher Isomere von $Cu_{13}Ag_{16}$ beträgt unter Vernachlässigung der Symmetrie $\binom{29}{13} \approx 6,8 \cdot 10^7$. Bei sechzehn Mantel-Positionen sind es dabei lediglich $\binom{16}{13} = 560$ Isomere. Aber sowohl $6,8 \cdot 10^7$ als auch 560 Geometrien sind mit den aktuellen technischen Möglichkeiten nicht in einer realistischen Zeitskala mit dem verwendeten DFT-Niveau berechenbar. Daher ist es nicht möglich, alle Isomere zu berechnen und die entsprechenden theoretischen Querschnitte zu mitteln. Entsprechend ist es auch möglich, dass es weitere Mantel-Isomere mit kleinerem CCS gibt

und sie ineinander interkonvertieren.

3.3.3 Nanogymnastik: Visualisierung der Umlagerungen von Münzmetallclustern mit TIMS

In [234] wurde eine weitere Austauschreaktion zwischen zwei ligandumhüllten Clustern untersucht, nämlich die Dotierung von $[\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$ mit Gold-Atomen aus dem Cluster $[\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}]^{-}$. Bei FTP handelt es sich um 4-Fluor-thiophenolat und bei PET um 2-Phenyl-ethanthiolat. Bei der Austauschreaktion zwischen den beiden Clustern - die im Folgenden mit Ag_{44} und Au_{25} abgekürzt werden - wurde ein sich bei Raumtemperatur sehr langsam einstellendes Gleichgewicht festgestellt. Die Reaktion wurde sowohl mit den Methoden der MS als auch TIMS verfolgt. Entsprechend dem Dotierungsgrad mit Gold werden die Produkt-Cluster mit $\text{Ag}_{44-x}\text{Au}_x$ bezeichnet.

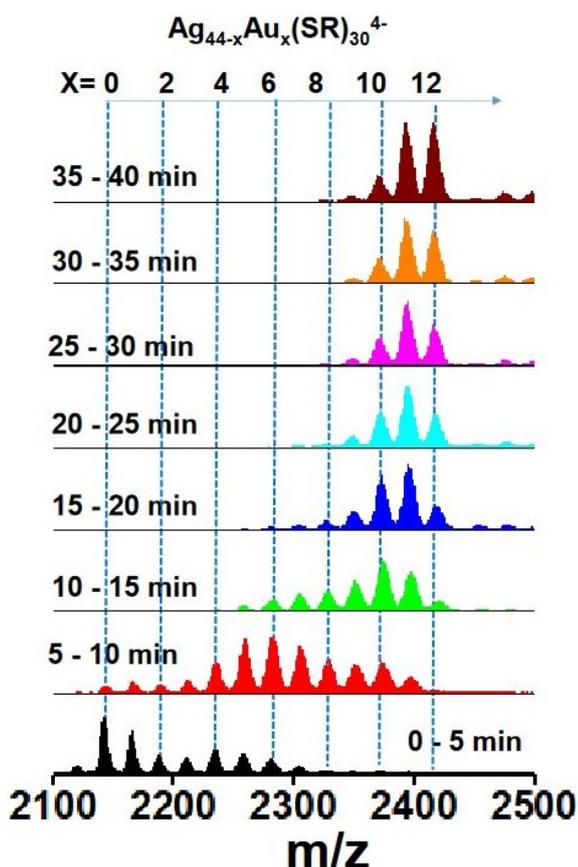


Abbildung 3.30: Massenspektren der $[\text{Ag}_{44-x}\text{Au}_x(\text{SR})_{30}]^{4-}$, $x = 0, \dots, 12$. SR steht für die beiden Thiolate, die hier als Ligand verwendet wurden. Für diese Massenspektren wurden Ag_{44} und Au_{25} im Verhältnis 5:1 gemischt. Kopiert mit Erlaubnis aus [234]. © 2019 American Chemical Society.

3.3 Zusammenfassung ausgewählter, bisheriger Publikationen

Wie Abb. 3.30 zeigt, ist die Austauschreaktion in diesem Fall erst nach etwa 35-40 min abgeschlossen. Die Isotopenmuster werden mit steigendem Grad der Dotierung breiter, weil zusätzlich zum Austausch der Metalle auch die Liganden der Cluster ausgetauscht werden. Aufgrund der Massendifferenz der Liganden ($\Delta_m = m(\text{FTP}) - m(\text{PET}) \approx 10$ amu) können dennoch Cluster analysiert werden, an denen nur FTP gebunden ist.

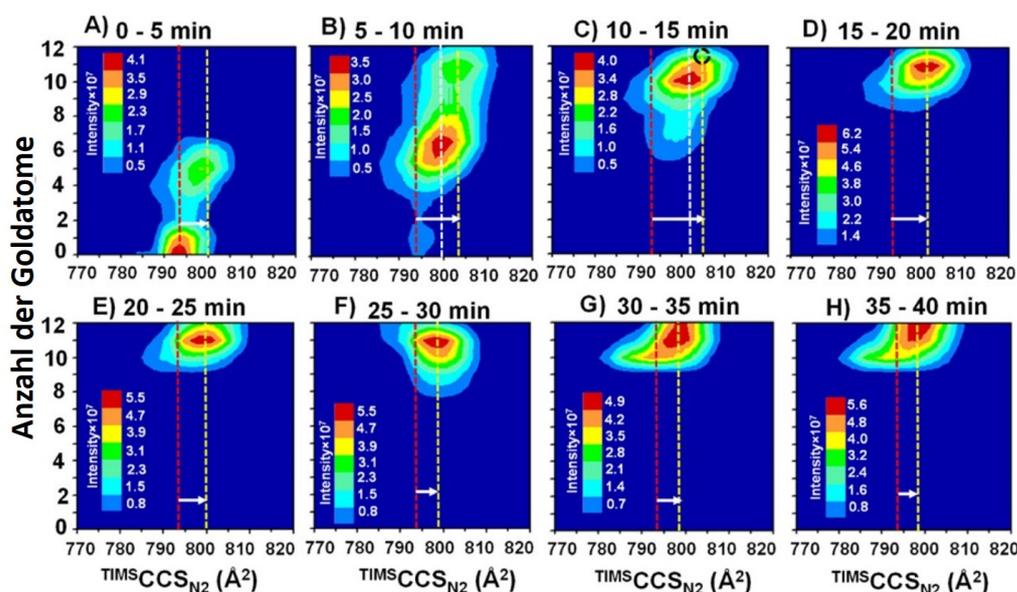


Abbildung 3.31: Zeitlicher IMS-Verlauf der $[\text{Ag}_{44-x}\text{Au}_x(\text{SR})_{30}]^{4-}$, $x = 0, \dots, 12$. Gezeigt sind Konturdiagramme der TIMS-Messungen der einzelnen zeitlichen Intervalle für alle x . Die roten, gestrichelten Linien stehen für den ${}^{\text{TIMS}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ des reinen Ag_{44} -Clusters und die gestrichelten, gelben Linien markieren den größten ${}^{\text{TIMS}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ (also das Peakmaximum) des entsprechenden Zeitintervalls, während die weiße, gestrichelte Linie in **B**) und **C**) den ${}^{\text{TIMS}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ des intensivsten Ions im Zeitintervall angibt. Der weiße Pfeil zeigt die Verschiebung zwischen dem ${}^{\text{TIMS}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ des Ag_{44} zur jeweiligen roten Linie (also dem Peakmaximum mit dem größten ${}^{\text{TIMS}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$). Adaptiert mit Erlaubnis aus [234]. © 2019 American Chemical Society.

Zusätzlich zu den Veränderungen in den Massenspektren in Abb. 3.31 zeigen auch die TIMS-Messungen an diesen Clustern zeitliche Veränderungen. Wie Abb. 3.32 zeigt, hängt der ${}^{\text{TIMS}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ sowohl von der Anzahl der Gold-Atome im Cluster x als auch der Zeit ab. Es ist außerdem bemerkbar, dass die Mobilitätspeaks mit steigendem Goldgehalt breiter werden, ein Maximum (3.31 **C**) und **D**)) durchlaufen bei etwa $x = 7$ und wieder schmaler werden (Am Einfachsten kann dies an Abb. 3.32 **A**) und **B**) erkannt werden). Dies deutet auf die Existenz von mehreren, nicht auflösbaren Isomeren hin sowie deren Verschwinden für höhere Grade an Dotierung.

3 Ergebnisse

Als detaillierteres Beispiel ist in Abb 3.32 der zeitliche IMS-Verlauf der $\text{Ag}_{44-x}\text{Au}_x$ ($x = 10, 11, 12$) gezeigt.

Der ursprüngliche Hauptpeak des $\text{Ag}_{34}\text{Au}_{10}$ verschiebt sich zu etwas kleineren Querschnitten und nach etwa 12 min Reaktionszeit bildet sich ein zweites Isomer, das einen rund 2 % kleineren $^{TIMS}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ besitzt als der Hauptpeak. Für $\text{Ag}_{35}\text{Au}_{11}$ zeigt sich eine Verschiebung des Hauptpeaks von rund 1 %, während $\text{Ag}_{32}\text{Au}_{12}$ im Verlauf der Messung eine kleine Verschiebung von rund 0,3 % zeigt.

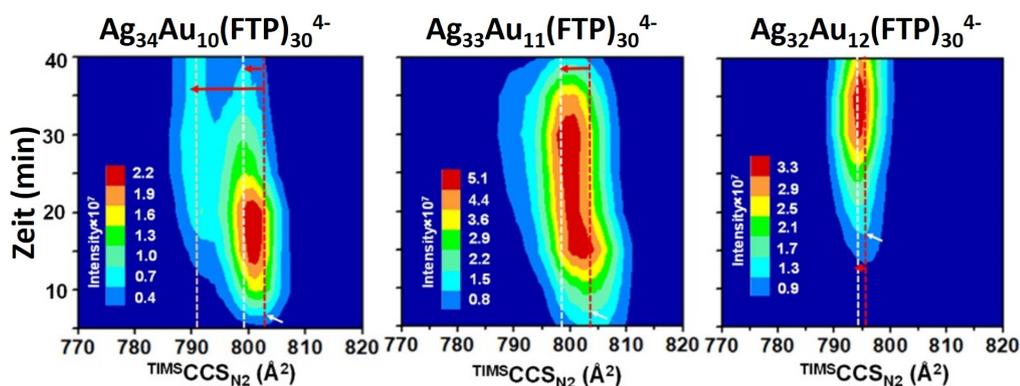


Abbildung 3.32: Zeitlicher IMS-Verlauf der $[\text{Ag}_{44-x}\text{Au}_x(\text{FTP})_{30}]^{4-}$, $x = 10, 11, 12$. Gezeigt sind Konturdiagramme der TIMS-Messungen von $\text{Ag}_{34}\text{Au}_{10}$, $\text{Ag}_{33}\text{Au}_{11}$ und $\text{Ag}_{32}\text{Au}_{12}$. Der weiße Pfeil und die rote, gestrichelte Linie stehen für den ersten, messbaren Stoßquerschnitt des jeweiligen Clusters, während die gelbe und die weiße die Stoßquerschnitte im Gleichgewicht anzeigen. Die roten Pfeile markieren die zeitliche Veränderung des CCS der jeweiligen Spezies. Adaptiert mit Erlaubnis aus [234]. © 2019 American Chemical Society.

Um diese Verschiebungen sowie die Zeitskala der Reaktionen und Umwandlung zu rationalisieren, wurden drei verschiedene Isomere des Endprodukts $\text{Ag}_{32}\text{Au}_{12}$ mittels DFT optimiert. Die Startgeometrie des Ag_{44} stammt aus [235]. Ausgehend von ihr wurden 12 Ag-Atome durch Au ersetzt und die Strukturen anschließend optimiert (siehe Abb. 3.33). Von diesen Geometrien ausgehend wurden theoretische Stoßquerschnitte mit den Parametern von Wu et al. aus [148] und NPA-Ladungen berechnet. Sie wurden anschließend mit einem Faktor von 0,879 skaliert, um den $^{TIMS}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ des Ag_{44} -Clusters zu reproduzieren. Die optimierten Geometrien und skalierten, theoretischen Querschnitte sowie relativen Energien sind in Abb. 3.33 gezeigt. Die Abb. 3.33 enthält außerdem den skalierten, theoretischen CCS und die Struktur des Ag_{44} .

3.3 Zusammenfassung ausgewählter, bisheriger Publikationen

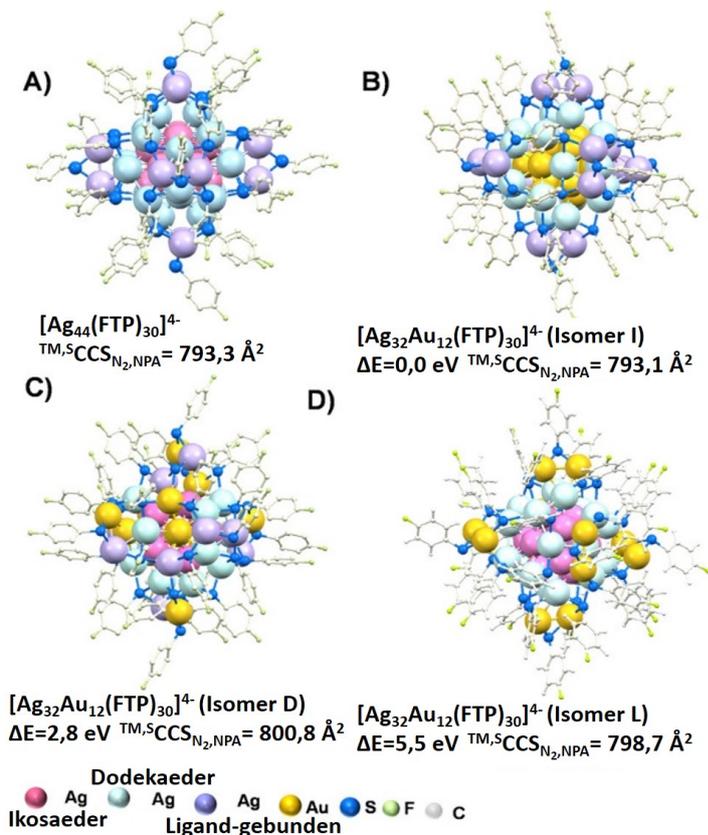


Abbildung 3.33: Optimierte DFT-Strukturen von $[\text{Ag}_{44}(\text{BDT})_{30}]^{4-}$ **A**) und drei Isomeren des $[\text{Ag}_{32}\text{Au}_{12}(\text{BDT})_{30}]^{4-}$ **B**) - **D**). Es sind Stoßquerschnitte angegeben, die mit der TM und NPA berechnet und anschließend mit einem konstanten Faktor von 0,879 skaliert wurden. Dieser Faktor war nötig, um den ${}^{\text{TIMS}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ des Ag_{44} zu reproduzieren. Ag_{44} besteht aus einem hohlen Ikosaeder-Kern aus 12 Ag-Atomen, der von einem Dodekaeder bestehend aus 20 Ag-Atomen umschlossen ist. Die finalen 12 Ag-Atome sind in sechs Paaren um den Dodekaeder herum angeordnet und koordinieren an die Liganden [235]. Bei den Isomeren **I**, **D** und **L** des $\text{Ag}_{32}\text{Au}_{12}$ sind die Au-Atome an die jeweiligen Positionen des Ag_{44} gebunden. Adaptiert mit Erlaubnis aus [234]. © 2019 American Chemical Society.

Die Verschiebung der Querschnitte von Ag_{44} zu $\text{Ag}_{32}\text{Au}_{12}$ beträgt nur 1 \AA^2 (von 793 \AA^2 (siehe Abb. 3.31 **A**)) zu 794 \AA^2 (siehe Abb. 3.31 **H**) sowie Abb. 3.32 rechts), bei einigen der Zwischenprodukte liegt der ${}^{\text{TIMS}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ aber bei 803 \AA^2 und mehr (siehe Abb. 3.31 Mitte und Links), was einer Verschiebung von rund 1,5 % entspricht. Dies kann mit Hilfe der in Abb. 3.33 gezeigten Strukturen verstanden werden.

Das energetisch günstigste Isomer des $\text{Ag}_{32}\text{Au}_{12}$ ist **I** mit allen 12 Au-Atomen im hohlen Ikosaeder-Kern. **D** und **L** liegen energetisch 2,8 eV bzw. 5,5 eV höher. Außerdem sind die theoretischen Stoßquerschnitte von **D** und **L** rund 1 % größer

3 Ergebnisse

sind als der des **I**. Die Struktur am Ende der Reaktion entspricht also dem Isomer **I**, obwohl die Gold-Atome logischerweise den Cluster über die Positionen im **Dodekaeder** oder an den **Liganden** „betreten“ müssen. Dies legt nahe, dass es eine Intraclusterdiffusion des Goldes in den **Ikosaeder** gibt und die $\text{Ag}_{44-x}\text{Au}_x$ für niedrige und mittlere x mehrere Isomere besitzen, deren Gold am **Dodekaeder** des Clusters oder den **Liganden** gebunden sind und das Gold im Lauf der Reaktion in den **Ikosaeder** diffundiert. Beide Prozesse - der Austausch der Metallatome und die Diffusion in den **Ikosaeder** - laufen auf einer Zeitskala von mehreren zehn Minuten ab.

3.4 Schlussfolgerungen und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Vergleich zwischen verschiedenen Methoden zur Bestimmung theoretischer Stoßquerschnitte und deren Übereinstimmung mit den entsprechenden experimentellen Stoßquerschnitten gezogen. Dazu wurden Strukturmodelle mit DFT-Rechnungen erzeugt und deren theoretische Stoßquerschnitte mit Trajektorienrechnungen simuliert. Konkret wurden an einem neuen, in dieser Arbeit vorgestellten Testset bestehend aus 37 verschiedenen molekularen Anionen und Kationen mit bekanntem experimentellen CCS verschiedene Kombinationen von Dichtefunktionalen, Basissätzen und Ladungsalgorithmen verwendet, um mit der Trajektorienmethode theoretische Stoßquerschnitte zu berechnen. Bei der Trajektorienmethode wird die Flugbahn einzelner Stoßgas-Teilchen (Hier: N_2) in einem IMS-Experiment simuliert. Dabei wird die Wechselwirkung des N_2 mit dem Ion über ein Element-spezifisches *Lennard-Jones-Potenzial* und das Ion-Induzierte Dipolmoment berücksichtigt. Nach Mittelung über mehrere Millionen Trajektorien ergibt sich ein theoretischer CCS. Weitere Details sind im Unterkapitel 2.4 beschrieben.

Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Turbomole durchgeführt. Die Trajektorienrechnungen erfolgten mit dem Programmpaket IMoS. Es wurde neben der in IMoS enthaltenen „normalen“ Trajektorienmethode auch eine Variante verwendet, die zusätzlich die Ion-Quadrupolmoment-Wechselwirkung zwischen Ion und N_2 berücksichtigt.

Es wurde gefunden, dass die Berücksichtigung des N_2 -Quadrupolmoments die Abweichung zwischen Theorie und Experiment signifikant verringert. Der Vergleich mit machine learning-Querschnitten auf der Basis von SMILES Parameterisierungen der atomaren Konnektivitäten zeigte außerdem, dass die Trajektorienmethode mit Quadrupolmoment (unter Verwendung einer 3D-Ionenstruktur sowie Partialladungen aus der Quantenchemie) zum aktuellen Stand der Technik die experimentellen Werte exakter reproduziert.

Schließlich wurden Vorschläge gemacht, wie die Trajektorienmethode und die Trajektorienmethode mit Quadrupolmoment verfeinert werden können durch die Implementierung ladungsabhängiger *Lennard-Jones-Parameter* und die Berücksichtigung der Anisotropie der Polarisierbarkeit des Stickstoffs.

Des Weiteren wurden die Gasphasen-Strukturen von verschiedenen Ionen mittels Trapped Ion Mobility Spectrometry und theoretischer Rechnungen untersucht. (Siehe auch die Arbeiten 3, 6-8 sowie 14-16 in der Publikationsliste ab Seite 131).

Als Anwendungsbeispiel der IMS zur Strukturbestimmung konnte in Kapitel 3.2 gezeigt werden, wie die Strukturen des kovalent-verknüpften Porphyrin-Dimers [H₄-

3 Ergebnisse

OBBPS + nx] $^{n-6}$ sich mit steigender Anzahl an Gegenionen n ($n = 0, \dots, 3$) verändern und auch unabhängig von der Art der Gegenionen x ($x = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$) sind. Diese Systeme liegen mit Pd als Zentralatom vor und werden mittels Photoelektronen-Spektroskopie und Photodissoziations-Spektroskopie charakterisiert. Die Kenntnis der Gasphasen-Strukturen wird dabei für die Interpretation der Spektren essenziell sein. Zukünftig sollen die Messungen mit weiteren Zentralatomen wie Cu oder Zn durchgeführt werden, um die Photophysik dieser Verbindungen zu verstehen.

In Kapitel 3.3 wurden drei bereits veröffentlichte Publikationen zusammengefasst (Die Publikationen 3, 7 und 8 der Publikationsliste, die auf Seite 131 beginnt.).

In der ersten Zusammenfassung in Unterkapitel 3.3.1 wurde die strukturelle Entwicklung von nicht kovalent gebundenen sondern durch Coulomb-Wechselwirkung gebundenen Porphyrin-Dimere $[(\text{M}^{\text{III}}\text{-TPPS})_2 + nx]^{n-6}$ in Abhängigkeit der Anzahl n ($n = 0, \dots, 3$) und Art der Gegenionen x ($x = \text{H}^+, \text{Na}^+$) untersucht. Dabei wurde gefunden, dass die Strukturen für $\text{M}^{\text{III}} = \text{Mn}, \text{Fe}$ identisch sind mit Ausnahme des Falles $nx = 3\text{Na}^+$. Es wurde auch gezeigt, dass die sodiierten Strukturen einen kleineren Stoßquerschnitt haben als ihre protonierten Analoga. Dies kann durch die stärkere Bindung des Na^+ erklärt werden, welche die Konversion zwischen zwei Isomeren unterbindet.

Die zweite Zusammenfassung in Unterkapitel 3.3.2 zeigt die Veränderung der Struktur eines ligand-umhüllten Silber-Clusters $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ (kurz: Ag_{29}) (BDT = 1,3-Benzol-dithiolat) bei Dotierung mit Kupfer. Dabei wurden bis zu 14 Kupfer-Atome ausgetauscht zwischen einem neutralen Cu-Cluster ($\text{Cu}_{12}\text{S}_6(\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{P}_2)_4$, kurz: Cu_{12}S_6) und Ag_{29} . Die Auftragung der experimentellen Querschnitte gegen den Dotierungsgrad von Ag_{29} mit Cu ergab dabei eine lineare Abhängigkeit. Dies wurde so interpretiert, dass die 3D-Struktur der gemischten Cluster nach wie vor der Struktur des reinen Ag_{29} -Clusters entspricht. DFT-Rechnungen und der Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Querschnitten eines Misch-Clusters der Formel $[\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{16}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$ (kurz: $\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{16}$) ergaben, dass die Cu-Atome nicht im Ikosaeder-Kern des Clusters binden, sondern bevorzugt an die Liganden gebunden sind.

In der dritten Zusammenfassung wurde die Reaktion eines anderen Silber-Clusters mit der Summenformel $[\text{Ag}_{44}(\text{FTP})_{30}]^{4-}$ (kurz: Ag_{44}) (FTP = 4-Fluor-thiophenolat) mit einem Gold-Cluster mit der Summenformel $[\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}]^-$ (kurz: Au_{25}) (PET = 2-Phenyl-ethanthiolat) mittels ESI-IMS-MS-Messungen als Funktion der Reaktionszeit in Lösung untersucht. Die Abkürzung der Reaktionsprodukte mit der

Summenformel $[\text{Ag}_{44-x}\text{Au}_x(\text{FTP})_{30}]^{4-}$ lautet $\text{Ag}_{44-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, \dots, 12$). Die Massenspektren zeigten einen langsamen Metallaustausch von Ag_{44} zu $\text{Ag}_{33}\text{Au}_{11}$ und $\text{Ag}_{32}\text{Au}_{12}$ auf einer Zeitskala von 40 min. Außerdem zeigten die Mobilogramme eine Veränderung der Querschnitte der einzelnen Produktcluster mit der Zeit. Dies wurde mittels DFT-Rechnungen so interpretiert, dass die Gold-Atome nach dem Austausch mit Silber-Atomen langsam (während vorübergehender Dimerbildung mit anderen Clustern in Lösung) in den hohlen Ikosaeder-Kern des Ag_{44} -Clusters¹⁴ diffundieren.

Alles in Allem belegen die Erkenntnisse dieser Dissertation und des Großteils der damit einhergehenden bereits publizierten Arbeiten die Fähigkeit der Ionenmobilitätsspektrometrie - und besonders der Trapped Ion Mobility Spectrometry -, die Strukturen von einer breiten Palette ESI sprühbarer Molekülonen verschiedener Ladungszustände in der Gasphase zu untersuchen und zu erklären, sofern sie mit DFT-Rechnungen und CCS-Rechnungen auf einem geeigneten Niveau unterstützt wird. Außerdem sind die untersuchten Systeme relevant für - zum Teil bereits laufende - weitere Untersuchungen in Gasphase mittels Photoelektronen-Spektroskopie und Photodissoziations-Spektroskopie, CID-Messungen sowie - im Fall der Inter-Cluster-Reaktionen - weiterer Austauschreaktionen mit anderen (Übergangs-)Metallen. Die Produktcluster dieser Reaktionen werden sich auch für weitere Untersuchungen mittels TIMS anbieten.

¹⁴Es wurde angenommen, dass die 3D-Struktur des Clusters unabhängig ist vom Grad der Dotierung mit Gold.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Bauplan des Bruker timsTOF TM Geräts	6
2.2	Schematischer Aufbau einer ESI-Quelle	7
2.3	Vergleich von Ion Evaporation Model und Charge Residue Model	9
2.4	Schema eines linearen Quadrupols	10
2.5	Stabilitätsdiagramm eines linearen Quadrupols	11
2.6	Vergleich einer einstufigen Abzugsregion mit einem Wiley-McLaren-Aufbau	14
2.7	Schema eines Flugzeitmassenspektrometers mit Reflektron	15
2.8	Aufbau eines Mikrokanalplatten-Detektors	16
2.9	Funktionsprinzip einer Drifttube	19
2.10	Definition der CCS-Auflösung	21
2.11	Funktionsprinzip des TIMS-Tunnels	23
2.12	Schema des analytischen Teils des TIMS-Profiles	25
3.1	Strukturformeln der zwei Isomere des [Erythrosin-H] ⁻	49
3.2	Trajektorien von N ₂ bei verschiedenen <i>Lennard-Jones-Potenzialen</i>	50
3.3	Optimierung der Potenzialtiefen ε_{Br} und ε_I für die TM und TM-Q	51
3.4	Auftragungen der ^{TIMS} CCS _{N₂} gegen die TM CCS _{N₂} und ^{TM-Q} CCS _{N₂}	58
3.5	Auftragungen ^{TIMS} CCS _{N₂} gegen TM CCS _{N₂} , ^{TM-Q} CCS _{N₂} und ^{ML} CCS _{N₂}	63
3.6	Struktur des [AMK+H] ⁺	66
3.7	Strukturformel des [N(C ₄ H ₉) ₄] ⁺	67
3.8	Struktur des Rubren ^{•+}	68
3.9	Strukturformel des Porphins	71
3.10	Schema der <i>J-</i> und <i>H-Aggregate</i>	72
3.11	Strukturformel des H ₂ -TPPS	73
3.12	Strukturformel des OBBP	74
3.13	Übersichtsspektrum der [H ₄ -OBBPS + <i>n</i> H] ^{<i>n</i>-6}	75
3.14	Mobilogramm des [H ₄ -OBBPS] ⁶⁻	76
3.15	Schema des Linkerphenyls	77
3.16	Strukturen des [Zn ₂ -OBBPS] ⁶⁻	78
3.17	Mobilogramme der [H ₄ -OBBPS + <i>x</i>] ⁵⁻	79

3.18	Energien, Querschnitte und Strukturschema des $[\text{M}_2\text{-OBBPS} + x]^{5-}$	80
3.19	Mobilogramme der $[\text{H}_4\text{-OBBPS} + 2x]^{4-}$	82
3.20	Energien und Querschnitte des $[\text{M}_2\text{-OBBPS} + 2x]^{4-}$	83
3.21	Mobilogramme der $[\text{H}_4\text{-OBBPS} + 3x]^{3-}$	85
3.22	Energien und Querschnitte des $[\text{M}_2\text{-OBBPS} + 3x]^{3-}$	86
3.23	Bindungsschema der $(\text{M}^{\text{III}}\text{-TPPS})$ -Dimere mit Gegenion	88
3.24	Mobilogramme der Dimere $[(\text{M}^{\text{III}}\text{-TPPS})_2 + nx]^{n-6}$	89
3.25	DFT-Strukturen der Dimere $[(\text{Mn-TPPS})_2 + 2\text{NaH}]^{3-}$ und $[(\text{Mn-TPPS})_2 + 3\text{Na}]^{3-}$	90
3.26	Entwicklung der $[(\text{M}^{\text{III}}\text{-TPPS})_2 + nx]^{n-6}$ -Strukturen	91
3.27	Massenspektren und Mobilogramme der trianionischen $\text{Cu}_n\text{Ag}_{29-n}$ -Cluster ($n = 0, \dots, 14$)	93
3.28	Struktur des $[\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$	94
3.29	Auftragung der ${}^{\text{TM-Q}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ und relativen Energien der Isomere von $[\text{Cu}_{13}\text{Ag}_{16}(\text{BDT})_{12}]^{3-}$	95
3.30	Massenspektren der $[\text{Ag}_{44-x}\text{Au}_x(\text{SR})_{30}]^{4-}$	96
3.31	Zeitlicher IMS-Verlauf der $[\text{Ag}_{44-x}\text{Au}_x(\text{SR})_{30}]^{4-}$, $x = 0, \dots, 12$	97
3.32	Zeitlicher IMS-Verlauf der $[\text{Ag}_{44-x}\text{Au}_x(\text{FTP})_{30}]^{4-}$, $x = 10, 11, 12$	98
3.33	Optimierte Strukturen von $[\text{Ag}_{44}(\text{BDT})_{30}]^{4-}$ und drei Isomeren des $[\text{Ag}_{32}\text{Au}_{12}(\text{BDT})_{30}]^{4-}$	99
A.1	Auftragungen der ${}^{\text{TIMS}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ gegen die ${}^{\text{TM-W}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ und ${}^{\text{TM-C}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$	143
A.2	Strukturformeln der drei Isomere des $[\text{BDSZ-2H-2Na}]^{4-}$	150
A.3	Strukturformeln der vier Isomere des $[\text{Indigokarmin-2Na}]^{2-}$	152
A.4	Strukturformeln der jeweils zwei Isomere des $[\text{ATBE}\pm\text{H}]^{\pm}$	152
A.5	Strukturformeln des Testsets (Teil 1)	153
A.6	Strukturformeln des Testsets (Teil 2)	154
A.7	Mobilogramme des Testsets (Teil 1)	155
A.8	Mobilogramme des Testsets (Teil 2)	156
A.9	Auftragungen der ${}^{\text{TIMS}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ gegen ${}^{\text{TM-W}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$, die unter Verwendung von LÖ und verschiedenen Funktionalen und Basissätzen errechnet wurden	159
A.10	Auftragungen der ${}^{\text{TIMS}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ gegen ${}^{\text{TM-W}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$, die unter Verwendung von MKS und verschiedenen Funktionalen und Basissätzen errechnet wurden	160
A.11	Auftragungen der ${}^{\text{TIMS}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ gegen ${}^{\text{TM-W}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$, die unter Verwendung von MU und verschiedenen Funktionalen und Basissätzen errechnet wurden	161

A.12	Auftragungen der $TIMS$ CCS _{N₂ gegen $TM-W$CCS_{N₂ des Testsets, die unter Verwendung von NPA und verschiedenen Funktionalen und Basissätzen errechnet wurden}}	162
A.13	Auftragungen der $TIMS$ CCS _{N₂ gegen $TM-Q$CCS_{N₂, die unter Verwendung von LÖ und verschiedenen Funktionalen und Basissätzen errechnet wurden}}	163
A.14	Auftragungen des $TIMS$ CCS _{N₂ gegen $TM-Q$CCS_{N₂, die unter Verwendung von MKS und verschiedenen Funktionalen und Basissätzen errechnet wurden}}	164
A.15	Auftragungen der $TIMS$ CCS _{N₂ gegen $TM-Q$CCS_{N₂, die unter Verwendung von MU und verschiedenen Funktionalen und Basissätzen errechnet wurden}}	165
A.16	Auftragungen der $TIMS$ CCS _{N₂ gegen $TM-Q$CCS_{N₂, die unter Verwendung von NPA und verschiedenen Funktionalen und Basissätzen errechnet wurden}}	166
A.17	Auftragungen der DT CCS _{N₂ der Tetraorganylborate gegen die $TM-C$CCS_{N₂ von Auth et al.}}	197
A.18	Auftragungen der DT CCS _{N₂ der Tetraorganylborate gegen die $TM-Q$CCS_{N₂ und $TM-W$CCS_{N₂ mit den Parametern von Wu et al. und IMoS}}}	198
A.19	Auftragungen der DT CCS _{N₂ der Tetraorganylborate gegen die $TM-Q$CCS_{N₂ und $TM-W$CCS_{N₂ mit den Parametern von Wu et al., Turbomole-Daten und IMoS}}}	199
A.20	Auftragungen der DT CCS _{N₂ von Campuzano et al. gegen die theoretischen CCS_{N₂} von Wu et al.}	200
A.21	Massenspektren der $[H_4-OBBPS + nH]^{n-6}$	201
A.22	Strukturen des $[Zn_2-OBBPS + H]^{5-}$	203
A.23	Strukturen des $[Zn_2-OBBPS + 2H]^{4-}$	205
A.24	Strukturen des $[Zn_2-OBBPS + 3H]^{3-}$	207

Abkürzungsverzeichnis

Abb	Abbildung
Ag₂₉	[Ag ₂₉ (BDT) ₁₂] ³⁻
Ag₄₄	[Ag ₄₄ (FTP) ₃₀] ⁴⁻
AIMD	<i>ab-initio</i> molekulardynamische Rechnungen
AMK	Adamantylmethylketon, C ₁₂ H ₁₈ O
ATBE	5-Amino-2-(Trifluoromethyl)benzimidazol, C ₈ H ₈ N ₃ F ₃
Au₂₅	[Au ₂₅ (PET) ₁₈] ⁻
BDSZ	Dinatriumphenyldibenzimidazoltetrasulfonat, C ₂₀ H ₁₂ N ₄ Na ₂ S ₄ O ₁₂
BDT	1,3-Benzoldithiolat, C ₆ H ₄ S ₂ H ₂
BON	Born-Oppenheimer-Näherung
CCS	Stoßquerschnitt
^{DT} CCS _{He}	Stoßquerschnitt, gemessen mit einer Drift Tube in He
^{DT} CCS _{N₂}	Stoßquerschnitt, gemessen mit einer Drift Tube in N ₂
^{ML} CCS _{N₂}	Stoßquerschnitt, errechnet mit ML für N ₂
^{TIMS} CCS _{N₂}	Stoßquerschnitt, gemessen mit TIMS in N ₂
TM CCS _{N₂}	Stoßquerschnitt, errechnet mit der TM in N ₂
^{TM-C} CCS _{N₂}	Stoßquerschnitt, errechnet mit der TM in N ₂ mit den <i>Lennard-Jones-Parametern</i> von Campuzano et al.
^{TM-Q} CCS _{N₂}	Stoßquerschnitt, errechnet mit der TM-Q in N ₂
^{TM-W} CCS _{N₂}	Stoßquerschnitt, errechnet mit der TM in N ₂ mit den <i>Lennard-Jones-Parametern</i> von Wu et al.

Abkürzungsverzeichnis

$^{TW}CCS_{N_2}$	Stoßquerschnitt, gemessen mit TWIMS in N_2
CID	Collision induced dissociation
Cu₁₂S₆	$(Cu_{12}S_6(C_{25}H_{22}P_2)_4)$; $(C_{25}H_{22}P_2)$ = Bis(diphenylphosphino)-Methan
CRM	Charge Residue Model
DCC	1,1'-Diethyl-4,4'-carbocyanin, $C_{25}H_{25}N_2$
DiBe-18-K-6	Dibenzo-18-Krone-6-Ether, $C_{20}H_{24}O_6$
DFT	Dichtefunktional-Theorie
DHSS	Diffusive Hard-Sphere Scattering
DT	Drift Tube
E_{el}	Elektrische Energie
EHSS	Exact Hard-Sphere Scattering
E_{kin}	Kinetische Energie
ESI	Elektrospray-Ionisierung
FWHM	Full Width At Half Maximum
FTP	4-Fluor-thiophenolat, FC_6H_4S
GC	Gaschromatographie
IEM	Ion Evaporation Model
IMS	Ionenmobilitätsspektrometrie
IMoS	Ion Mobility Suite
K	Ionenmobilität
K_0	Reduzierte Ionenmobilität
KS	Kohn-Sham-Ansatz
LC	Liquid Chromatographie
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals

LÖ	Löwdin-Algorithmus
MCP	Mikrokanalplatten
MKS	Merz-Kohlman-Singh-Algorithmus
ML	machine learning
MMFF94	Merck molecular force field 94
MOBCAL	Mobility Calculator
MOPAC	Molecular Orbital PACKage
MS	Massenspektrometrie
μ	Reduzierte Masse
MU	Mulliken-Algorithmus
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
NDC	Naphthalin-2,6-dicarboxylat, $C_{12}H_8O_4$
NDS	Naphthalin-2,6-disulfonat, $C_{10}H_8S_2O_6Na_2$
NMR	Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
NPA	Natural Population Analysis
OBBP	ortho-phenylen-bis-porphyrin, $M_1^{II}M_2^{II}C_{82}H_{50}N_8$
OBBPS	ortho-phenylen-bis-porphyrin-sulfonat, $[M_1^{II}M_2^{II}C_{82}H_{44}N_8(SO_3)_6]^{6-}$
PA	Projection Approximation
PAK	Polyaromatischer Kohlenwasserstoff
PET	2-Phenyl-ethanthiolat, $C_6H_5CH_2CH_2S$
PM-7	Parametric Model Number Seven
R	Auflösung
Q_R	Rayleigh-Limit
RMS	Mittleres Fehlerquadrat

Abkürzungsverzeichnis

SGL	Schrödinger-Gleichung
SMILES	Simplified Molecular Input Line Entry System
TIMS	Trapped Ion Mobility Spectrometry
TM	Trajektorienmethode
TM-Q	Trajektorienmethode mit Quadrupolmoment
ToF	Flugzeitmassenspektrometer
TPP	meso-Tetraphenylporphyrin, $M^{II}C_{44}H_{28}N_4$
TPPS	meso-Tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin, $[M^{II}C_{44}H_{24}N_4(SO_3)_4]^{4-}$
TWIMS	Travelling Wave Ion Mobility Spectrometry
UFF	Universal Force Field

Tabellenverzeichnis

2.1	Experimentell bestimmte CCS_{N_2} von C_{60}^+	21
3.1	Vergleich der linearen Korrelationen von Campazuno et al, Laphorn et al., Righetti et al., Auth et al. und Wu et al.	44
3.2	Mittelwerte und Standardabweichungen der CCS_{N_2} anionischer Fluorescein-, Eosin Y- und Erythrosin-Spezies unter Vernachlässigung der Partialladungen	53
3.3	Vergleichstabelle der Ladungsalgorithmen	59
3.4	Vergleichstabelle TM, TM-Q und ML	61
3.5	$^{DT}\text{CCS}_{\text{N}_2}$, $^{TM}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ und $^{TM-Q}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ der Tetraorganylborate	65
3.6	Relative Energien und $^{TM-Q}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ von $[\text{Zn}_2\text{-OBBPS} + \text{H}]^{5-}$	81
A.1	Einfach geladene Kalibranten: Summenformeln, Monoisotopische Massen, Ladung und Querschnitte	142
A.2	Optimierung der <i>Lennard-Jones-Parameter</i> für Iod und Brom	144
A.3	Prozentuale Abweichungen für Eosin-Y Monoanion nach Optimierung der <i>TM-LJ-Parameter</i>	145
A.4	Prozentuale Abweichungen für Erythrosin Monoanion nach Optimierung der <i>TM- und TM-Q-LJ-Parameter</i>	146
A.5	Prozentuale Abweichungen für Erythrosin und Eosin Y Dianionen nach Optimierung der <i>TM- und TM-Q-LJ-Parameter</i>	147
A.6	Theoretische CCS_{N_2} von Eosin Y und Erythrosin Monoanionen und Dianionen unter Vernachlässigung der Partialladungen	148
A.7	Analyse der Ladungen des Carboxy-Protomers von $(\text{Erythrosin-H})^-$	149
A.8	Tabellarische Auflistung des Testsets	150
A.9	Tabelle der Abweichungen der TM und TM-Q	157
A.10	Vergleich der linearen Korrelationen von $^{TIMS}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ und $^{TM-W}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ sowie $^{TM-Q}\text{CCS}_{\text{N}_2}$	158
A.11	Tabelle der $^{TIMS}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ und $^{TM}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Theorie-Level: BP86 und def2-SVP	167

A.12	Tabelle der $TIMS$ CCS _{N₂} und TM CCS _{N₂} des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Theorie-Level: BP86 und def2-TZVP	168
A.13	Tabelle der $TIMS$ CCS _{N₂} und TM CCS _{N₂} des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Theorie-Level: B3LYP und def2-SVP	170
A.14	Tabelle der $TIMS$ CCS _{N₂} und TM CCS _{N₂} des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Theorie-Level: B3LYP und def2-TZVP	172
A.15	Tabelle der $TIMS$ CCS _{N₂} und TM CCS _{N₂} des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Theorie-Level: TPSS und def2-SVP	174
A.16	Tabelle der $TIMS$ CCS _{N₂} und TM CCS _{N₂} des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Theorie-Level: TPSS und def2-TZVP	175
A.17	Tabelle der $TIMS$ CCS _{N₂} und $TM-Q$ CCS _{N₂} des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Theorie-Level: BP86 und def2-SVP	177
A.18	Tabelle der $TIMS$ CCS _{N₂} und $TM-Q$ CCS _{N₂} des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Theorie-Level: BP86 und def2-TZVP	179
A.19	Tabelle der $TIMS$ CCS _{N₂} und $TM-Q$ CCS _{N₂} des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Theorie-Level: B3LYP und def2-SVP	181
A.20	Tabelle der $TIMS$ CCS _{N₂} und $TM-Q$ CCS _{N₂} des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Theorie-Level: B3LYP und def2-TZVP	182
A.21	Tabelle der $TIMS$ CCS _{N₂} und $TM-Q$ CCS _{N₂} des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Theorie-Level: TPSS und def2-SVP	184
A.22	Tabelle der $TIMS$ CCS _{N₂} und $TM-Q$ CCS _{N₂} des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Theorie-Level: TPSS und def2-TZVP	186
A.23	Vergleichstabelle der Funktionale und Basissätze	188
A.24	Gegenüberstellung der $TIMS$ CCS _{N₂} und $TM-W$ CCS _{N₂} sowie $TM-C$ CCS _{N₂} des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Theorie-Niveau: BP86 und def2-SVP sowie MU	188
A.25	Fehler der $TM-W$ CCS _{N₂} sowie $TM-C$ CCS _{N₂} des Testsets. Theorie-Niveau: BP86 und def2-SVP sowie MU	190
A.26	Eingabetabelle für den ML-Algorithmus	190
A.27	Vergleichstabelle der Querschnitte der TM, TM-Q und ML	192
A.28	Vergleich der Übereinstimmung der theoretischen CCS _{N₂} von Tetraorganylboraten	193
A.29	Tabelle der DT CCS _{N₂} der Tetraorganylborate und der $TM-C$ CCS _{N₂} von Auth et al. sowie der Abweichungen	194
A.30	Tabelle der DT CCS _{N₂} der Tetraorganylborate und der $TM-W$ CCS _{N₂} sowie $TM-Q$ CCS _{N₂} aus IMoS und deren Abweichung	195

A.31 Tabelle der $^{DT}CCS_{N_2}$ der Tetraorganylborate und der $^{TM-W}CCS_{N_2}$
sowie $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ aus IMoS und deren Abweichung. Die Geometrien
wurden in Turbomole optimiert 196

A.32 Relative Energien und $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ von $[Zn_2-OBBPS + x]^{5-}$ 202

A.33 Relative Energien und $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ von $[Zn_2-OBBPS + 2x]^{4-}$ 204

A.34 Relative Energien und $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ von $[Zn_2-OBBPS + 3x]^{3-}$ 206

A.35 CCS-Tabelle des $[H_4-OBBPS + nx]^{n-6}$, $n = 1, 2, 3$; $x = H^+, Li^+,$
 Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ 208

Literatur

- (1) Kekulé, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 362–365.
- (2) Dewar, J. P. *ROY. SOC. EDINB.* **1869**, *6*, 82–86.
- (3) Gutman, I.; Potgieter, J. *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 222.
- (4) Ladenburg, A. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 1007–1011.
- (5) Gade, L. H. *ChiuZ* **2002**, *36*, 168–175.
- (6) Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M., *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*; Springer Spektrum: Berlin, 2020.
- (7) Oeser, T., *Kristallstrukturanalyse durch Röntgenbeugung*; Springer Spektrum: Wiesbaden, 2019.
- (8) Thomas, D. A.; Chang, R.; Mucha, E.; Lettow, M.; Greis, K.; Gewinner, S.; Schöllkopf, W.; Meijer, G.; von Helden, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 18400–18413.
- (9) Polfer, N. C.; Oomens, J.; Dunbar, R. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2744–2751.
- (10) Menges, F. S.; Lang, J.; Nosenko, Y.; Kerner, C.; Gaffga, M.; Ghoochany, L. T.; Thiel, W. R.; Riehn, C.; Niedner-Schatteburg, G. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 4422–4434.
- (11) Rapps, T.; Ahlrichs, R.; Waldt, E.; Kappes, M. M.; Schooss, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6102–6105.
- (12) Kraft, M.; Flores, J. R.; Klopper, W.; Kappes, M. M.; Schooss, D. *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 3135–3145.
- (13) Hehn, A.; Bumüller, D.; Klopper, W.; Kappes, M. M.; Schooss, D. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 14306–14315.
- (14) Hsu, C. S.; Dechert, G.; Robbins, W.; Fukuda, E. *Energy & Fuels* **2000**, *14*, 217–223.

Literatur

- (15) Duyck, C.; Miekeley, N.; da Silveira, C. L. P.; Szatmari, P. *Spectrochimica Acta Part B* **2002**, *57*, 1979–1990.
- (16) Gross, J. H., *Massenspektrometrie - Ein Lehrbuch*; Springer Spektrum: Berlin, Heidelberg, 2013.
- (17) Kikuchi, K.; Nakahara, N.; Wakabayashi, T.; Suzuki, S.; Saito, K.; Ikemoto, I.; Achiba, Y. *Synth. Met.* **1993**, *56*, 3208–3213.
- (18) Garrido-Delgado, R.; del Mar Dobao-Prieto, M.; Arce, L.; Valcárcel, M. *Food Chem.* **2015**, *187*, 572–579.
- (19) Baker, E. S.; Livesay, E. A.; Orton, D. J.; Moore, R. J.; Danielson III, W. F.; Prior, D. C.; Ibrahim, Y. M.; LaMarche, B. L.; Mayampurath, A. M.; Schepmoes, A. A. u. a. *J. Proteome Res.* **2010**, *9*, 997–1006.
- (20) Levsen, K.; Schwarz, H. *Mass Spectrom. Rev.* **1983**, *2*, 77–148.
- (21) Whitehouse, C. M.; Dreyer, R. N.; Yamashita, M.; Fenn, J. B. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 675–679.
- (22) Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M. *Science* **1989**, *246*, 64–71.
- (23) Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M. *Mass Spec Rev.* **1990**, *9*, 37–70.
- (24) Moriyama, R.; Wu, J. W.; Ohshimo, K.; Misaizu, F. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 1225–1229.
- (25) Ohshimo, K.; Norimasa, N.; Moriyama, R.; Misaizu, F. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 194305.
- (26) Marianski, M.; Seo, J.; Mucha, E.; Thomas, D. A.; Jung, S.; Schlögl, R.; Meijer, G.; Trunschke, A.; von Helden, G. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *123*, 7845–7853.
- (27) Küster, F. *Z. Anorg. Chem.* **1904**, *42*, 453–469.
- (28) Von Helden, G.; Hsu, M.; Kemper, P. R.; Bowers, M. T. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 3835–3837.
- (29) Von Helden, G.; Gotts, N. G.; Bowers, M. T. *Nature* **1993**, *363*, 60–63.
- (30) Von Helden, G.; Hsu, M. T.; Gotts, N.; Bowers, M. T. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8182–8192.
- (31) Bull, J. N.; Scholz, M. S.; Carrascosa, E.; Da Silva, G.; Bieske, E. J. *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *120*, 223002.

- (32) Bull, J. N.; Scholz, M. S.; Coughlan, N. J.; Bieske, E. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 12776–12783.
- (33) Poyer, S.; Choi, C. M.; Deo, C.; Bogliotti, N.; Xie, J.; Dugourd, P.; Chirot, F.; Salpin, J. *Analyst* **2020**, *145*, 4012–4020.
- (34) Zheng, X.; Kurulugama, R. T.; Laganowsky, A.; Russell, D. H. *Anal. Chem.* **2020**, *92*, 7218–7225.
- (35) Schissler, C.; Schneider, E. K.; Felker, B.; Weis, P.; Nieger, M.; Kappes, M. M.; Bräse, S. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 3047–3045.
- (36) Shoolery, J. N. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 731A–741A.
- (37) Shoolery, J. N. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1995**, *28*, 37–52.
- (38) Buerger, M. J., *Kristallographie - Eine Einführung in die geometrische und röntgenographische Kristallkunde*; Walter de Gruyter: Berlin, New York, 1977.
- (39) Pringle, S. D.; Giles, K.; Wildgoose, J. L.; Williams, J. P.; Slade, S. E.; Thalassinou, K.; Bateman, R. H.; Bowers, M. T.; Scrivens, J. H. *Int. J. Mass Spectrom.* **2007**, *261*, 1–12.
- (40) Bush, M. F.; Hall, Z.; Giles, K.; Hoyes, J.; Robinson, C. V.; Ruotolo, B. T. *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 9557–9565.
- (41) May, J. C.; Goodwin, C. R.; Lareau, N. M.; Leaptrot, K. L.; Morris, C. B.; Kurulugama, R. T.; Mordehai, A.; Klein, C.; Barry, W.; Darland, E. u. a. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 2107–2116.
- (42) Tang, K.; Shvartsburg, A. A.; Lee, H.-N.; Prior, D. C.; Buschbach, M. A.; Li, F.; Tolmachev, A. V.; Anderson, G. A.; Smith, R. D. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 3330–3339.
- (43) Fouque, K. J. D.; Fernandez-Lima, F. *Trends Analyt. Chem.* **2019**, *116*, 308–315.
- (44) Giles, K.; Ujma, J.; Wildgoose, J.; Pringle, S.; Richardson, K.; Langridge, D.; Green, M. *Anal. Chem.* **2019**, *91*, 8564–8573.
- (45) Giles, K. *Int. J. Ion Mobil. Spec.* **2013**, *16*, 1–3.
- (46) Adams, K. J.; Montero, D.; Aga, D.; Fernandez-Lima, F. *Int. J. Ion Mobil. Spectrom.* **2016**, *19*, 69–76.
- (47) Kohoutek, K. M.; Harrington, P. d. B. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2021**, 1–15.
- (48) Schulungsunterlagen, Bruker Daltonics GmbH, Bremen, 2018.

Literatur

- (49) Fernandez-Lima, F.; Kaplan, D.; Park, M. *Rev. Sci. Instrum.* **2011**, *82*, 126106.
- (50) Rayleigh, L. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* **1882**, *14*, 184–186.
- (51) Iribarne, J.; Thomson, B. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 2287–2294.
- (52) Dole, M.; Mack, L. L.; Hines, R. L.; Mobley, R. C.; Ferguson, L. D.; Alice, M. B. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2240–2249.
- (53) Budzikiewicz, H.; Schäfer, M., *Massenspektrometrie: Eine Einführung*; John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey, 2012.
- (54) Kebarle, P. *J. Mass Spectrom.* **2000**, *35*, 804–817.
- (55) Paul, W. *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 780–789.
- (56) Paul, W.; Raether, M. *Zeitschrift für Physik* **1955**, *140*, 262–273.
- (57) Dawson, P. H., *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*; American Institute of Physics: Woodbury, New York, 1995.
- (58) Busch, F. v.; Paul, W. *Zeitschrift für Physik* **1961**, *164*, 588–594.
- (59) Douglas, D.; Kononkov, N. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2002**, *16*, 1425–1431.
- (60) Wiley, W.; McLaren, I. H. *Rev. Sci. Instrum.* **1955**, *26*, 1150–1157.
- (61) Boesl, U. *Mass Spectrom. Rev.* **2017**, *36*, 86–109.
- (62) Mamyrin, B.; Karataev, V.; Shmikk, D.; Zagulin, V. *Zh. Eksp. Teor. Fiz* **1973**, *64*, 82–89.
- (63) Doroshenko, V. M. *Eur. J. Mass Spectrom.* **2000**, *6*, 491–499.
- (64) Leskovar, B. *Phys. Today* **1977**, *30*, 42–49.
- (65) Meier, F.; Brunner, A.; Koch, S.; Koch, H.; Lubeck, M.; Krause, M.; Goedecke, N.; Decker, J.; Kosinski, T.; Park, M. A. u. a. *Mol. Cell Proteomics* **2018**, *17*, 2534–2545.
- (66) Hernandez, D. R.; DeBord, J. D.; Ridgeway, M. E.; Kaplan, D. A.; Park, M. A.; Fernandez-Lima, F. *Analyst* **2014**, *139*, 1913–1921.
- (67) Stow, S. M.; Causon, T. J.; Zheng, X.; Kurulugama, R. T.; Mairinger, T.; May, J. C.; Rennie, E. E.; Baker, E. S.; Smith, R. D.; McLean, J. A. u. a. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 9048–9055.
- (68) Revercomb, H.; Mason, E. A. *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 970–983.

- (69) Mason, E. A.; McDaniel, E. W., *Transport Properties of Ions in Gases*; John Wiley & Sons: New York, 1988.
- (70) Langevin, P. *Ann. Chim. Phys* **1903**, *28*, 289–384.
- (71) Langevin, M. P. *Annales de Chimie et de Physique, Series* **1905**, *5*, 245–288.
- (72) Barnes, W.; Martin, D.; McDaniel, E. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *6*, 110.
- (73) McDaniel, E.; Martin, D.; Barnes, W. *Rev. Sci. Instrum.* **1962**, *33*, 2–7.
- (74) Brendle, K. Spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen an Porphyrin-Ionen in der Gasphase, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie KIT, Karlsruhe, Deutschland, 2019.
- (75) Weis, P.; Gilb, S.; Gerhardt, P.; Kappes, M. M. *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *216*, 59–73.
- (76) Dodds, J. N.; May, J. C.; McLean, J. A. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 12176–12184.
- (77) Pacholarz, K. J.; Barran, P. E. *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 6271–6279.
- (78) May, J. C.; Morris, C. B.; McLean, J. A. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 1032–1044.
- (79) Weis, P.; Hennrich, F.; Fischer, R.; Schneider, E. K.; Neumaier, M.; Kappes, M. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 18877–18892.
- (80) Campuzano, I.; Bush, M. F.; Robinson, C. V.; Beaumont, C.; Richardson, K.; Kim, H.; Kim, H. I. *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 1026–1033.
- (81) Picache, J. A.; Rose, B. S.; Balinski, A.; Leaptrot, K. L.; Sherrod, S. D.; May, J. C.; McLean, J. A. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 983–993.
- (82) Michelmann, K.; Silveira, J. A.; Ridgeway, M. E.; Park, M. A. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2014**, *26*, 14–24.
- (83) Silveira, J. A.; Michelmann, K.; Ridgeway, M. E.; Park, M. A. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2016**, *27*, 585–595.
- (84) Silveira, J. A.; Ridgeway, M. E.; Laukien, F. H.; Mann, M.; Park, M. A. *Int. J. Mass Spectrom.* **2017**, *413*, 168–175.
- (85) Schäfer, A. Ionenmobilitäts- und Massenspektrometriemessungen von Lanthanidkomplexen in der Gasphase, Master-Arbeit, Karlsruher Institut für Technologie KIT, Karlsruhe, Deutschland, 2020.
- (86) Hauns, J. Bestimmung von Stoßquerschnitten mittels der neuartigen Trapped Ion Mobility Spectrometry (TIMS), Master-Arbeit, Karlsruher Institut für Technologie KIT, Karlsruhe, Deutschland, 2018.
- (87) Shvartsburg, A. A.; Smith, R. D. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 9689–9699.

Literatur

- (88) Knapman, T. W.; Berryman, J. T.; Campuzano, I.; Harris, S. A.; Ashcroft, A. E. *Int. J. Mass Spectrom.* **2010**, *298*, 17–23.
- (89) Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*; John Wiley & Sons: Chichester, West Sussex, 2017.
- (90) Atkins, P. W., *Physikalische Chemie*; VCH Verlagsgesellschaft mbH: Weinheim, 1996.
- (91) Reinhold, J., *Quantentheorie der Moleküle: Eine Einführung*; Springer-Verlag: Wiesbaden, 2012.
- (92) Born, M.; Oppenheimer, R. *Annalen der Physik* **1927**, *389*, 457–484.
- (93) Slater, J. C. *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385.
- (94) Lewars, E., *Computational Chemistry*; Springer International Publishing Switzerland: Cham, 2016.
- (95) Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- (96) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- (97) Ahlrichs, R.; Bär, M.; Häser, M.; Horn, H.; Kölmel, C. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- (98) TURBOMOLE V7.5.1 2021, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <https://www.turbomole.org>.
- (99) Balasubramani, S. G. u. a. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 184107.
- (100) Treutler, O.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- (101) Von Arnim, M.; Ahlrichs, R. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1746–1757.
- (102) Eichkorn, K.; Treutler, O.; Öhm, H.; Häser, M.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–290.
- (103) Eichkorn, K.; Weigend, F.; Treutler, O.; Ahlrichs, R. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- (104) Weigend, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- (105) Sierka, M.; Hoge Kamp, A.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136–9148.
- (106) Dirac, P. A. M. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* **1928**, *117*, 610–624.

- (107) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- (108) Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- (109) Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- (110) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (111) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- (112) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- (113) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **2018**, *98*, 079904.
- (114) Tao, J.; Perdew, J. P.; Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 146401.
- (115) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- (116) Weigend, F.; Häser, M.; Patzelt, H.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- (117) Schäfer, A.; Horn, H.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577.
- (118) Turbomole USER'S MANUAL Version 7.51, TURBOMOLE GmbH, Karlsruhe, 2021.
- (119) Bumüller, D.; Hehn, A.; Waldt, E.; Ahlrichs, R.; Kappes, M. M.; Schooss, D. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 10645–10652.
- (120) Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D. C.; Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison, G. R. *J. Cheminformatics* **2012**, *4*, 1–17.
- (121) Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool. Version 1.20. <http://avogadro.cc/>.
- (122) Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K.; Goddard III, W. A.; Skiff, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10024–10035.
- (123) MOPAC2016, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, <HTTP://OpenMOPAC.net> (2016).
- (124) Stewart, J. J. *J. Mol. Model.* **2013**, *19*, 1–32.
- (125) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 1463–1473.
- (126) Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787–1799.
- (127) Winghart, M. O. Femtosekunden-Photoelektronenspektroskopie an isolierten Multianionen, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie KIT, Karlsruhe, Deutschland, 2016.
- (128) Eisenschitz, R.; London, F. *Zeitschrift für Physik* **1930**, *60*, 491–527.

Literatur

- (129) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- (130) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- (131) Casimir, H. B.; Polder, D. *Phys. Rev.* **1948**, *73*, 360.
- (132) Becke, A. D.; Johnson, E. R. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 154101.
- (133) Johnson, E. R.; Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 024101.
- (134) Johnson, E. R.; Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 174104.
- (135) Mulliken, R. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1841–1846.
- (136) Löwdin, P. in Löwdin, P., Hrsg.; Adv. Quantum Chem. Bd. 5; Academic Press: 1970, S. 185–199.
- (137) Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
- (138) Singh, U. C.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* **1984**, *5*, 129–145.
- (139) Cramer, C. J. u. a., *Essentials of Computational Chemistry*; Wiley: Chichester, West Sussex, 2004.
- (140) Von Helden, G.; Hsu, M. T.; Gotts, N.; Bowers, M. T. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 8182–8192.
- (141) Shvartsburg, A. A.; Mashkevich, S. V.; Baker, E. S.; Smith, R. D. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 2002–2010.
- (142) Weis, P. *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *245*, 1–13.
- (143) Brendle, K.; Schwarz, U.; Jäger, P.; Weis, P.; Kappes, M. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 8716–8724.
- (144) Shvartsburg, A. A.; Jarrold, M. F. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *261*, 86–91.
- (145) Larriba, C.; Hogan Jr, C. J. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 3887–3901.
- (146) Mesleh, M.; Hunter, J.; Shvartsburg, A.; Schatz, G. C.; Jarrold, M. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16082–16086.
- (147) Mesleh, M.; Hunter, J.; Shvartsburg, A.; Schatz, G. C.; Jarrold, M. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 968–968.
- (148) Wu, T.; Derrick, J.; Nahin, M.; Chen, X.; Larriba-Andaluz, C. *J. Chem. Phys.* **2018**, *148*, 074102.
- (149) Kim, H. in *Multiscale and Multiphysics Computational Frameworks for Nano-and Bio-Systems*; Springer: 2011, S. 65–83.

- (150) Kim, H.; Kim, H. I.; Johnson, P. V.; Beegle, L. W.; Beauchamp, J. L.; Goddard, W. A.; Kanik, I. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 1928–1936.
- (151) Ross, D. H.; Cho, J. H.; Xu, L. *Anal. Chem.* **2020**, *92*, 4548–4557.
- (152) Rijs, N. J.; Weiske, T.; Schlangen, M.; Schwarz, H. *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 9769–9776.
- (153) Rijs, N. J.; Weiske, T.; Schlangen, M.; Schwarz, H. *Anal. Chem.* **2015**, *87*, 11601–11601.
- (154) Laphorn, C.; Pullen, F. S.; Chowdhry, B. Z.; Wright, P.; Perkins, G. L.; Heredia, Y. *Analyst* **2015**, *140*, 6814–6823.
- (155) Righetti, L.; Fenclova, M.; Dellaflora, L.; Hajslova, J.; Stranska-Zachariasova, M.; Dall’Asta, C. *Food Chem.* **2018**, *245*, 768–774.
- (156) Auth, T.; Grabarics, M.; Schlangen, M.; Pagel, K.; Koszinowski, K. *Anal. Chem.* **2021**, *93*, 9797–9807.
- (157) Frisch, M. J. u. a. Gaussian~16 Revision C.01, Gaussian Inc. Wallingford CT, 2016.
- (158) SYBYL 8.1, Tripos International, 1699 South Hanley Rd., St. Louis, Missouri, 63144, USA.
- (159) Halgren, T. A. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 490–519.
- (160) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- (161) Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Burke, K. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982–9985.
- (162) Pagel, K.; Harvey, D. J. *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 5138–5145.
- (163) Gelb, A. S.; Jarratt, R. E.; Huang, Y.; Dodds, E. D. *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 11396–11402.
- (164) Hines, K. M.; May, J. C.; McLean, J. A.; Xu, L. *Anal. Chem.* **2016**, *88*, 7329–7336.
- (165) Clemmer, D. E.; Hudgins, R. R.; Jarrold, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10141–10142.
- (166) Jarrold, M. F. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *51*, 179–207.
- (167) Valentine, S. J.; Counterman, A. E.; Clemmer, D. E. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1999**, *10*, 1188–1211.
- (168) Fernandez-Lima, F.; Wei, H.; Gao, Y.; Russell, D. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 8221–8234.

Literatur

- (169) Ouyang, H.; Larriba-Andaluz, C.; Oberreit, D. R.; Hogan Jr, C. J. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2013**, *24*, 1833–1847.
- (170) Martin, F.; Zipse, H. *J. Comput. Chem.* **2005**, *26*, 97–105.
- (171) Wiberg, K. B.; Rablen, P. R. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1504–1518.
- (172) Warnke, S.; Seo, J.; Boschmans, J.; Sobott, F.; Scrivens, J. H.; Bleiholder, C.; Bowers, M. T.; Gewinner, S.; Schöllkopf, W.; Pagel, K.; von Helden, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4236–4242.
- (173) Boschmans, J.; Jacobs, S.; Williams, J. P.; Palmer, M.; Richardson, K.; Giles, K.; Laphorn, C.; Herrebout, W. A.; Lemière, F.; Sobott, F. *Analyst* **2016**, *141*, 4044–4054.
- (174) Patent EP1690855A1: Verfahren zur Herstellung von Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäuredinatriumsalz. Angemeldet am 21. November 2001, veröffentlicht am 16. August 2006, Anmelder: Symrise GmbH & Co. KG, Erfinder: R. Bertram, S. Hillers, O. Koch, H. Erfurt, G. Reinders.
- (175) Bailey Jr, J. E.; Travis, J. *Dyes Pigm.* **1985**, *6*, 135–154.
- (176) Shannon, R. D. *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 751–767.
- (177) Shah, A. R.; Agarwal, K.; Baker, E. S.; Singhal, M.; Mayampurath, A. M.; Ibrahim, Y. M.; Kangas, L. J.; Monroe, M. E.; Zhao, R.; Belov, M. E. *Bioinformatics* **2010**, *26*, 1601–1607.
- (178) Plante, P.; Francovic-Fontaine, E.; May, J. C.; McLean, J. A.; Baker, E. S.; Laviolette, F.; Marchand, M.; Corbeil, J. *Anal. Chem.* **2019**, *91*, 5191–5199.
- (179) Colby, S. M.; Nuñez, J. R.; Hodas, N. O.; Corley, C. D.; Renslow, R. R. *Anal. Chem.* **2019**, *92*, 1720–1729.
- (180) Zhou, Z.; Luo, M.; Chen, X.; Yin, Y.; Xiong, X.; Wang, R.; Zhu, Z. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1–13.
- (181) Weininger, D. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1988**, *28*, 31–36.
- (182) Czerwinska, I.; Far, J.; Kune, C.; Larriba-Andaluz, C.; Delaude, L.; De Pauw, E. *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6361–6370.
- (183) Ebbert, K. E.; Schneider, L.; Platzek, A.; Drechsler, C.; Chen, B.; Rudolf, R.; Clever, G. H. *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 11070–11075.
- (184) Greisch, J.; Harding, M. E.; Schäfer, B.; Rotter, M.; Ruben, M.; Klopper, W.; Kappes, M. M.; Schooss, D. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 94–102.

- (185) Greisch, J.; Chmela, J.; Harding, M. E.; Wunderlich, D.; Schäfer, B.; Ruben, M.; Klopfer, W.; Schooss, D.; Kappes, M. M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 6105–6112.
- (186) Greisch, J.; Weis, P.; Brendle, K.; Kappes, M. M.; Haler, J. R.; Far, J.; De Pauw, E.; Albers, C.; Bay, S.; Wurm, T. u. a. *Organometallics* **2018**, *37*, 1493–1500.
- (187) Wollrab, A., *Organische Chemie : Eine Einführung für Lehramts- und Nebenfachstudenten*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2009.
- (188) Perutz, M.; Rossmann, M.; Cullis, A.; Muirhead, H.; Will, G.; North, A. in *Brookhaven Symp Biol*, 1960; Bd. 13, S. 165–183.
- (189) Ternes, W., *Biochemie der Elemente: Anorganische Chemie biologischer Prozesse*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2012.
- (190) Milne, B. F.; Kjær, C.; Houmøller, J.; Stockett, M. H.; Toker, Y.; Rubio, A.; Nielsen, S. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6248–6251.
- (191) Deisenhofer, J.; Michel, H. *Science* **1989**, *245*, 1463–1473.
- (192) Deisenhofer, J.; Epp, O.; Sinning, I.; Michel, H. *J. Mol. Biol.* **1995**, *246*, 429–457.
- (193) Moretti, L.; Kudisch, B.; Terazono, Y.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; Cerullo, G.; Scholes, G. D.; Maiuri, M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 3443–3450.
- (194) Pescitelli, G.; Di Bari, L.; Berova, N. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5211–5233.
- (195) Maiti, N. C.; Mazumdar, S.; Periasamy, N. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 1528–1538.
- (196) Jäger, P.; Brendle, K.; Schneider, E.; Kohaut, S.; Armbruster, M. K.; Fink, K.; Weis, P.; Kappes, M. M. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 2974–2982.
- (197) Marini, A.; Muñoz-Losa, A.; Biancardi, A.; Mennucci, B. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 17128–17135.
- (198) Jäger, P.; Brendle, K.; Schwarz, U.; Himmelsbach, M.; Armbruster, M. K.; Fink, K.; Weis, P.; Kappes, M. M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 1167–1172.
- (199) Waldt, E. Lumineszenzspektroskopie von Lanthanoidkomplexen und Farbstoffmolekülen in einer Ionenfalle, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie KIT, Karlsruhe, Deutschland, 2017.

Literatur

- (200) Jäger, P. Spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen an isolierten Metalloporphyrin-Multianionen, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie KIT, Karlsruhe, Deutschland, 2017.
- (201) Schubert, K.; Guo, M.; Atak, K.; Dörner, S.; Bülow, C.; von Issendorff, B.; Klumpp, S.; Lau, J. T.; Miedema, P. S.; Schlathölter, T. u. a. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 3966–3976.
- (202) Karpuschkin, T.; Kappes, M. M.; Hampe, O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10374–10377.
- (203) Archipov, T.; Kirkland, J. K.; Vogiatzis, K. D.; Steiner, A.; Niedner-Schatteburg, G.; Weis, P.; Fink, K.; Hampe, O.; Kappes, M. M. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 4357–4365.
- (204) Gibbard, J. A.; Clarke, C. J.; Verlet, J. R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 18425–18431.
- (205) Wyer, J. A.; Jensen, C. S.; Nielsen, S. B. *Int. J. Mass Spectrom.* **2011**, *308*, 126–132.
- (206) Milne, B. F.; Kjær, C.; Houmøller, J.; Stockett, M. H.; Toker, Y.; Rubio, A.; Nielsen, S. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6248–6251.
- (207) Schneider, E.; Brendle, K.; Jäger, P.; Weis, P.; Kappes, M. M. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2018**, *29*, 1431–1441.
- (208) Link, M. Photodissoziations- und Photoelektronenspektroskopie an Porphyrinmultianionen, Master-Arbeit, Karlsruher Institut für Technologie KIT, Karlsruhe, Deutschland, 2021.
- (209) Maurer, K. Photodissoziations- und Photoelektronenspektroskopie an massenselektierten Multianionen, Bachelor-Arbeit, Karlsruher Institut für Technologie KIT, Karlsruhe, Deutschland, 2021.
- (210) Schissler, C. Schriftliche Mitteilung vom 15.09.2021.
- (211) Latscha, H. P., *Organische Chemie: Chemie-Basiswissen II*, 7. Aufl. 2016; Kazmaier, U., Klein, H., Hrsg.; Springer-Lehrbuch SpringerLink; Springer Spektrum: Berlin, Heidelberg, 2016.
- (212) Kune, C.; Far, J.; De Pauw, E. *Anal. Chem.* **2016**, *88*, 11639–11646.
- (213) Schwarz, U.; Vonderach, M.; Kappes, M.; Kelting, R.; Brendle, K.; Weis, P. *Int. J. Mass Spectrom.* **2013**, *339*, 24–33.

- (214) Poyer, S.; Comby-Zerbino, C.; Choi, C. M.; MacAleese, L.; Deo, C.; Bogliotti, N.; Xie, J.; Salpin, J.; Dugourd, P.; Chirot, F. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 4230–4237.
- (215) Weis, P.; Bierweiler, T.; Vollmer, E.; Kappes, M. M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9293–9297.
- (216) Wang, S.; Song, Y.; Jin, S.; Liu, X.; Zhang, J.; Pei, Y.; Meng, X.; Chen, M.; Li, P.; Zhu, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4018–4021.
- (217) Jin, R.; Zeng, C.; Zhou, M.; Chen, Y. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10346–10413.
- (218) Chakraborty, I.; Pradeep, T. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 8208–8271.
- (219) Du, Y.; Sheng, H.; Astruc, D.; Zhu, M. *Chem. Rev.* **2019**, *120*, 526–622.
- (220) Yamazoe, S.; Koyasu, K.; Tsukuda, T. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 816–824.
- (221) Lopez-Acevedo, O.; Kacprzak, K. A.; Akola, J.; Häkkinen, H. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 329–334.
- (222) Baksi, A.; Chakraborty, P.; Nag, A.; Ghosh, D.; Bhat, S.; Pradeep, T. *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 11351–11357.
- (223) Kauffman, D. R.; Alfonso, D.; Matranga, C.; Qian, H.; Jin, R. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 7914–7923.
- (224) Luo, X.; Li, N.; Lin, Q.; Cao, J.; Yuan, P.; Xu, Y. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 2072–2079.
- (225) Nag, A.; Chakraborty, P.; Paramasivam, G.; Bodiuzzaman, M.; Natarajan, G.; Pradeep, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13590–13593.
- (226) Baksi, A.; Harvey, S. R.; Natarajan, G.; Wysocki, V. H.; Pradeep, T. *ChemComm* **2016**, *52*, 3805–3808.
- (227) Baksi, A.; Ghosh, A.; Mudedla, S. K.; Chakraborty, P.; Bhat, S.; Mondal, B.; Krishnadas, K.; Subramanian, V.; Pradeep, T. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 13421–13427.
- (228) Neumaier, M.; Baksi, A.; Weis, P.; Schneider, E. K.; Chakraborty, P.; Hahn, H.; Pradeep, T.; Kappes, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6969–6980.
- (229) Schooss, D.; Weis, P.; Hampe, O.; Kappes, M. M. *Philos. Trans. Royal Soc. A* **2010**, *368*, 1211–1243.
- (230) Weis, P. *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *245*, 1–13.
- (231) Koyasu, K.; Tomihara, R.; Nagata, T.; Wu, J. W.; Nakano, M.; Ohshimo, K.; Misaizu, F.; Tsukuda, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 17842–17846.

Literatur

- (232) Schneider, E. K.; Baksi, A.; Weis, P.; Chakraborty, I.; Fuhr, O.; Lebedkin, S.; Parak, W. J.; Kappes, M. M. *ACS Nano* **2020**, *14*, 15064–15070.
- (233) AbdulHalim, L. G.; Bootharaju, M. S.; Tang, Q.; Del Gobbo, S.; AbdulHalim, R. G.; Eddaoudi, M.; Jiang, D.; Bakr, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 11970–11975.
- (234) Baksi, A.; Schneider, E. K.; Weis, P.; Krishnadas, K.; Ghosh, D.; Hahn, H.; Pradeep, T.; Kappes, M. M. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 28477–28485.
- (235) Desireddy, A.; Conn, B. E.; Guo, J.; Yoon, B.; Barnett, R. N.; Monahan, B. M.; Kirschbaum, K.; Griffith, W. P.; Whetten, R. L.; Landman, U. u. a. *Nature* **2013**, *501*, 399–402.

Publikationsliste

1. Saghanejhadtehrani, M.; Schneider, E. K.; Heinke, L. Multi-Component Uptake of Dye Molecules by Films of Nanoporous Metal-Organic Frameworks. *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 3548-3552.
2. Brendle, K.; Kordel, M.; Schneider, E.; Wagner, D.; Bräse, S.; Weis, P.; Kappes, M. M. Collision Induced Dissociation of Benzylpyridinium-Substituted Porphyrins: Towards a Thermometer Scale for Multiply Charged Ions? *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2018**, *29*, 382-392.
3. Schneider, E.; Brendle, K.; Jäger, P.; Weis, P.; Kappes, M. M. Ion Mobility Measurements of Multianionic Metalloporphyrin Dimers: Structural Changes Induced by Countercation Exchange. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2018**, *29*, 1431-1441.
4. Jäger, P.; Brendle, K.; Schneider, E.; Kohaut, S.; Armbruster, M. K.; Fink, K.; Weis, P.; Kappes, M. M. Photodissociation of Free Metalloporphyrin Dimer Multianions. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 2974-2982.
5. Hennrich, F.; Schneider, E.; Weis, P.; Kappes, M. M. Comparing Empty and Filled Fullerene Cages with High-Resolution Trapped Ion Mobility Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2019**, *30*, 1973-1980.
6. Weis, P.; Hennrich, F.; Fischer, R.; Schneider, E. K.; Neumaier, M.; Kappes, M. M. Probing the structure of giant fullerenes by high resolution trapped ion mobility spectrometry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *35*, 18877-18892.
7. Baksi, A.; Schneider, E. K.; Weis, P.; Krishnadas, K. R.; Ghosh, D.; Hahn, H.; Pradeep, T.; Kappes, M. M. Nanogymnastics: Visualization of Intercluster Reactions by High-Resolution Trapped Ion Mobility Mass Spectrometry. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 28477-28485.
8. Schneider, E. K.; Baksi, A.; Weis, P.; Chakraborty, I.; Fuhr, F.; Lebedkin, S.; Parak, W. J.; Kappes, M. M. Linear Size Contraction of Ligand Protected Ag₂₉ Clusters by Substituting Ag with Cu. *ACS Nano* **2020**, *14*, 15064-15070.

9. Veenstra, A. P.; Monzel, L.; Baksi, A.; Czekner, J.; Lebedkin, S.; Schneider, E. K.; Pradeep, T.; Unterreiner, A.-N.; Kappes, M. M. Ultrafast Intersystem Crossing in Isolated $\text{Ag}_{29}(\text{BDT})_{12}^{3-}$ Probed by Time-Resolved Pump-Probe Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 2675-2681.
10. Neumaier, M.; Baksi, A.; Weis, P.; Schneider, E. K.; Chakraborty, P.; Hahn, Horst; Pradeep, T.; Kappes, M. M. Kinetics of Intercluster Reactions between Atomically Precise Noble Metal Clusters $[\text{Ag}_{25}(\text{DMBT})_{18}]^{-}$ and $[\text{Au}_{25}(\text{PET})_{18}]^{-}$ in Room Temperature Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6969-6980.
11. Schissler, C.; Schneider, E. K.; Felker, B.; Weis, P.; Nieger, M.; Kappes, M. M.; Bräse, S. A Synthetic Strategy for Cofacial Porphyrin-Based Homo- and Heterobimetallic Complexes. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 3047-3054.
12. Vetsova, V. A., Fisher, K. R., Lumpe, H., Schäfer, A., Schneider, E. K., Weis, P., Daumann, L. J. Pyrroloquinoline Quinone Aza-Crown Ether Complexes as Biomimetics for Lanthanide and Calcium Dependent Alcohol Dehydrogenases. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 10087-10098.
13. Zagorec-Marks, W.; Dodson, L. G.; Weis, P.; Schneider, E. K.; Kappes, M. M.; Weber, J. M. Intrinsic Structure and Electronic Spectrum of Deprotonated Biliverdin: Cryogenic Ion Spectroscopy and Ion Mobility. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 17778-17785.
14. Schissler, C.; Schneider, E. K.; Lebedkin, S.; Weis, P.; Niedner-Schatteburg, G.; Kappes, M. M.; Bräse, S. Novel Cofacial Porphyrin-Based Homo- and Heterotrimetallic Complexes of Transition Metals. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15202-15208.
15. Kwasigroch, B.; Khuu, T.; Perez, E. H.; Denton, J. K.; Schneider, E.; Steiner, A.; Theisen, M.; Kruppa, S.; Weis, P.; Kappes, M.; Riehn, C.; and Johnson, M.; Niedner-Schatteburg, G. On the Hydrogen Oxalate Binding Motifs onto Dinuclear Cu and Ag Metal Phosphine Complexes. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15137-15147.
16. Zippel, C.; Israil, R.; Schüssler, L.; Hasan, Z.; Schneider, E. K.; Weis, P.; Nieger, M.; Bizzarri, C.; Kappes, M. M.; Riehn, C.; Diller, R.; Bräse, S. Metal-to-Metal Distance Modulated Au(I)/Ru(II) Cyclophanyl Complexes: Cooperative Effects in Photoredox Catalysis. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 15188-15201.

17. Schneider, E. K.; Schäfer, A.; Kern, B.; Greisch, J.-F.; Weis, P.; Harding, M.; Chmela, J.; Schooss, D.; Strelnikov, D.; Klopper W.; Kappes, M. M. Four-coordinate lanthanide(*III*) diketonate antenna complexes in isolation: structures, energetics and optical properties from experiment and theory. *In Vorbereitung*.

Danksagung

Im Laufe dieser Dissertation erhielt ich Unterstützung in akademischen Fragen und auch in privaten Fragen. Diesen Menschen möchte ich an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Im Detail schaut das so aus:

Ich möchte *Prof. Dr. Manfred M. Kappes* meinen Dank aussprechen für die interessante und herausfordernde Aufgabenstellung sowie die intensive Betreuung. Außerdem möchte ich ihm viel Erfolg wünschen bei der Beschaffung des Cyclo-IMS von Waters.

PD Dr. Patrick Weis danke ich für die Einführung in ... so ziemlich alles, was mit experimenteller und theoretischer IMS und MS zu tun hat und die intensiven Gespräche bei der Datenanalyse. Ohne dich hätte das nicht geklappt in der Form!

Bei *PD Dr. Detlef Schoof*, *Dr. Frank Hennrich* und *Sven Helfrich* möchte ich mich für die schönen Augenblicke am INT bedanken. Wenn mal einer zum Quatschen vorbeikommt, macht auch endloses Sitzen im Labor Spaß! ... Naja, manchmal ;-)

Bei *Prof. Dr. Andreas-Neil Unterreiner* bedanke ich mich für (geplante) Übernahme des Ko-Referats sowie für die coolen Sprüche, die ich während dem Studium und der Dissertation bei ihm aufgeschnappt habe. Ich sage nur „Alle Probleme der Welt lösen“... ;-)

Bei *PD Dr. Artur Böttcher* möchte ich mich für die Bahnfahrten und Gespräche zwischen Tür und Angel bedanken. War witzig und ich freu mich schon auf die nächste Runde, Arturo!

Bei meinem Büropartner *Aron Pieter Veenstra* möchte ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken, wenn ich ausnahmsweise mal an der IPC war anstatt am INT. Büro-Strohvitwer ist eigentlich ein passendes Wort für dich! Außerdem danke ich Aron für die Tipps zu LaTeX und anderem.

Danksagung

Bei *Jakob Hauns* möchte ich mich für Hinweise und Ratschläge zu DFT-Rechnungen, LaTeX und anderem bedanken. Es ist das selbe „andere“ wie bei Aron ;-)

Bei *Regina Fischer* und *Holger Halberstadt* möchte ich mich für die schönen Gespräche und Gänge zur Döner-Bude unseres Vertrauens bedanken.

Bei *Eva Wachter* möchte ich mich für die Unterstützung beim Bändigen der Bürokratie-Dämonen bedanken. Du blickst da einfach am Besten durch!

Bei allen anderen (auch ehemaligen) Mitgliedern möchte ich mich für die gute Arbeitsatmosphäre und die schöne Zeit bedanken.

Bei *Yoshi*, *Carlos*, *Bianca*, *Phil*, *Basti* und *Robin* möchte ich mich für ihre Freundschaft bedanken. Ohne euch wäre ich durch gedreht!

Außerdem danke ich meinen Korrekturlesern für das Feedback, wie ich es irgendwie durch die Rechtschreibprüfung schaffen kann!

Schließlich und endlich danke ich meinen Eltern *Elke Schneider* und *Theodor Schneider* dafür danken, dass sie mich über all die Jahre unterstützt haben. Ohne euch zwei hätte das hier auch net geklappt. Danke!

Abdruckgenehmigungen

Im Rahmen dieser Dissertation wurden einige Bilder aus bereits veröffentlichten Publikationen mit Erlaubnis der entsprechenden Rechteinhaber abgedruckt. Diese sind im einzelnen:

- Abb. 3.27, 3.28, 3.29 in Unterkapitel 3.3.2: Reprinted (adapted) with permission from Schneider, E. K.; Baksi, A.; Weis, P.; Chakraborty, I.; Fuhr, F.; Lebedkin, S.; Parak, W. J.; Kappes, M. M. Linear Size Contraction of Ligand Protected Ag₂₉ Clusters by Substituting Ag with Cu. *ACS Nano* **2020**, *14*, 15064-15070. Copyright 2020 American Chemical Society.
- Abb. 3.30, 3.31, 3.32, 3.33 in Unterkapitel 3.3.3: Reprinted (adapted) with permission from Baksi, A.; Schneider, E. K.; Weis, P.; Krishnadas, K. R.; Ghosh, D.; Hahn, H.; Pradeep, T.; Kappes, M. M. Nanogymnastics: Visualization of Intercluster Reactions by High-Resolution Trapped Ion Mobility Mass Spectrometry. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 28477-28485. Copyright 2019 American Chemical Society.

Betreute Studienarbeiten

Im Rahmen dieser Dissertation wurde eine Master-Arbeit betreut. Die gemeinsam erarbeiteten Ergebnisse wurden bereits teilweise publiziert.

Schäfer, Alexander. *Ionenmobilitäts- und Massenspektrometriemessungen von Lanthanidkomplexen in der Gasphase*, Masterarbeit, (Karlsruher Institut für Technologie KIT, Karlsruhe, Deutschland, 2020).

Anhang

Tabelle A.1: Einfach geladene Kalibranten: Summenformeln, Monoisotopische Massen, Ladung und Querschnitte sowie deren Fehler. Die Summenformeln und Massen stammen aus [66] und die $^{DT}CCS_{N_2}$ aus [67]. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden an diesen Ionen kalibriert. Bei den Ionen handelt es sich um Phosphazene unterschiedlicher Kettenlängen.

Summenformel	Masse	Ladung	$^{DT}CCS_{N_2}$ [\AA^2]
$P_3N_3(OCH_3)_6+H$	322,048121	+1	$153,73 \pm 0,23$
$P_3N_3(OCH_3CF_2)_6+H$	622,028960	+1	$202,96 \pm 0,27$
$P_3N_3(OCH_3CF_2CF_2)_6+H$	922,009798	+1	$243,64 \pm 0,30$
$P_3N_3(OCH_3C_2F_4CF_2)_6+H$	1221,990637	+1	$282,20 \pm 0,47$
$P_3N_3(OCH_3C_3F_6CF_2)_6+H$	1521,971475	+1	$316,96 \pm 0,60$
$P_3N_3(OCH_3C_4F_8CF_2)_6+H$	1821,952313	+1	$351,25 \pm 0,62$
$P_3N_3(OCH_3C_5F_{10}CF_2)_6+H$	2121,933152	+1	$383,03 \pm 0,64$
$P_3N_3(OCH_3C_6F_{12}CF_2)_6+H$	2421,913992	+1	$412,96 \pm 0,58$
$P_3N_3(OCH_3C_7F_{14}CF_2)_6+H$	2721,894829	+1	$441,21 \pm 0,59$
$C_3N_3(CF_3)_3+OH$	301,998139	-1	$140,04 \pm 0,29$
$C_3N_3(C_3F_7)_3+OH$	601,978977	-1	$180,77 \pm 0,21$
$P_3N_3(OCH_3CF_2CF_2)_6+C_2F_3O_2$	1033,988109	-1	$255,34 \pm 0,32$
$P_3N_3(OCH_3C_2F_4CF_2)_6+C_2F_3O_2$	1333,968947	-1	$284,76 \pm 0,31$
$P_3N_3(OCH_3C_3F_6CF_2)_6+C_2F_3O_2$	1633,949786	-1	$319,03 \pm 0,70$
$P_3N_3(OCH_3C_4F_8CF_2)_6+C_2F_3O_2$	1933,930624	-1	$352,55 \pm 0,27$
$P_3N_3(OCH_3C_5F_{10}CF_2)_6+C_2F_3O_2$	2233,911463	-1	$380,74 \pm 0,31$
$P_3N_3(OCH_3C_6F_{12}CF_2)_6+C_2F_3O_2$	2533,892301	-1	$412,99 \pm 0,31$
$P_3N_3(OCH_3C_7F_{14}CF_2)_6+C_2F_3O_2$	2833,873139	-1	$432,62 \pm 0,35$

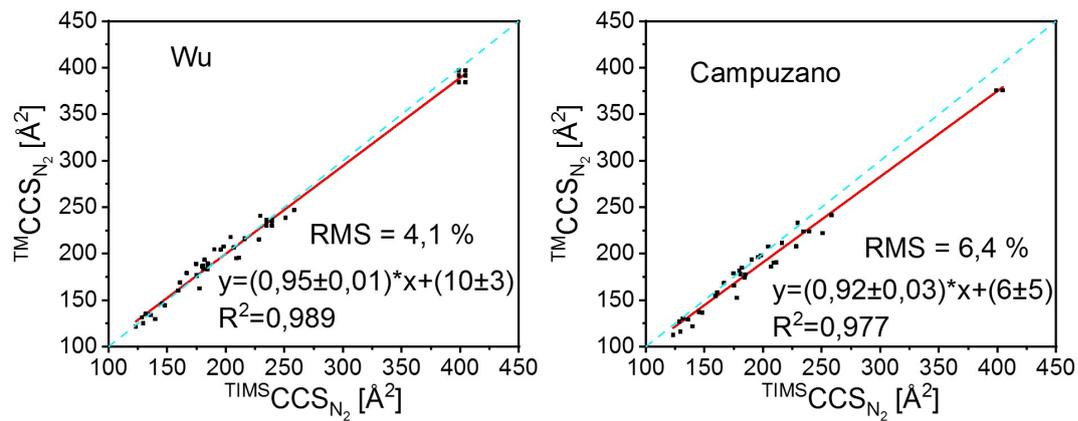


Abbildung A.1: Auftragungen der $TIMS CCS_{N_2}$ gegen die $TM-W CCS_{N_2}$ und $TM-C CCS_{N_2}$. Die angepassten Geraden sind in rot eingetragen. Die gestrichelten, cyan-farbigen Linien stellen die Gerade $y = x$ dar. Die Querschnitte sind im Anhang in Tabelle A.24 und die mittleren Fehler MW_{AR}^{CCS} , die Standardabweichung σ und der quadratisch gemittelte Fehler RMS sind in Tabelle A.25 im Anhang angegeben.

Tabelle A.2: Optimierung der *Lennard-Jones-Parameter* für Iod und Brom mit [Erythrosin-H]⁻ und [Eosin Y-H]⁻. Es sind die erhaltenen Querschnitte (in Å²) der TM und TM-Q angegeben sowie die prozentuale Abweichung vom experimentellen Wert. Die Energie des Xanthen-Protomers beider Ionen liegt rund 0,3 eV höher (BP86 und def2-SVP). Die Querschnitte beider Isomeren sind fast identisch, daher wurde nur für das Carboxy-Protomer eine Optimierung durchgeführt. Die Auftragungen sind im Haupttext in Abb. 3.3 gezeigt. Der ^{TIMS}CCS_{N₂} von [Erythrosin-H]⁻ beträgt 216,0 Å² und der des [Eosin Y-H]⁻ 206,8 Å².

$\sigma_{Br} = 4,2 \text{ \AA}$			$\sigma_{Br} = 4,2 \text{ \AA}$		
TM			TM-Q		
ε_{Br} [meV]	Carboxy	Xanthen	ε_{Br} [meV]	Carboxy	Xanthen
0,20	197,0/-4,7	196,9/-4,7	0,20	201,2/-2,7	202,8/-1,9
0,30	200,4/-3,1	200,4/-3,1	0,30	205,5/-0,6	207,2/0,2
0,45	205,0/-0,8	205,1/-0,8	0,40	212,3/2,7	214,0/3,5
0,55	207,7/0,5	207,9/0,6	0,55	219,4/6,1	221,2/7,0
0,65	210,4/1,8	210,6/1,9	0,65	223,8/8,2	225,6/9,1
0,75	212,9/3,0	213,2/3,1	0,75	228,0/10,3	229,9/11,2

$\sigma_I = 4,4 \text{ \AA}$			$\sigma_I = 4,4 \text{ \AA}$		
TM			TM-Q		
ε_I [meV]	Carboxy	Xanthen	ε_I [meV]	Carboxy	Xanthen
0,20	202,6/-6,2	202,0/-6,5	0,15	208,2/-3,7	209,0/-3,3
0,30	206,9/-4,2	206,4/-4,5	0,25	215,9/-0,1	216,9/0,4
0,40	210,7/-2,5	210,3/-2,7	0,35	222,4/2,9	223,5/3,4
0,50	214,2/-0,9	213,8/-1,1	0,45	228,2/5,6	229,3/6,1
0,63	218,4/1,0	218,0/0,9	0,55	233,5/8,1	234,7/8,6
0,70	220,5/2,0	220,1/1,9	0,65	238,6/10,4	239,8/11,0

Tabelle A.3: Prozentuale Abweichungen für Eosin-Y Monoanion nach Optimierung der TM-*LJ-Parameter*. C markiert das Carboxy-Protomer, X das Xanthen-Protomer.

[Eosin Y-H] ⁻		Abweichung Δ [%]				
		LÖ	MKS	MU	NPA	
BP86+def2-SVP	TM	C	1,0	0,4	-0,1	1,9
		X	1,4	0,2	0,0	2,3
	TM-Q	C	-2,2	-2,6	-3,8	0,3
		X	-1,3	-2,9	-3,3	0,9
BP86+def2-TZVP	TM	C	5,1	0,1	-0,1	1,5
		X	5,7	0,0	-0,2	2,0
	TM-Q	C	6,3	-2,9	-3,5	0,2
		X	6,2	-2,7	-3,1	0,5
B3LYP+def2-SVP	TM	C	0,7	1,2	5,1	0,0
		X	1,3	1,5	5,3	-0,1
	TM-Q	C	-2,5	-2,6	-4,5	0,1
		X	-1,8	-2,9	-3,3	0,9
B3LYP+def2-TZVP	TM	C	-5,0	-6,1	-5,3	-4,0
		X	-5,0	-6,4	-5,9	-4,0
	TM-Q	C	6,0	-2,8	-3,1	-0,4
		X	6,5	-2,7	-3,0	0,2
TPSS+def2-SVP	TM	C	0,5	0,0	-0,3	-0,6
		X	0,2	-0,3	0,2	-0,5
	TM-Q	C	-2,1	-2,6	-4,3	0,4
		X	-1,9	-2,7	-3,0	0,9
TPSS+def2-TZVP	TM	C	0,2	2,1	2,2	1,5
		X	-0,7	2,0	1,7	1,6
	TM-Q	C	6,3	-2,9	-3,0	0,0
		X	5,9	-2,9	-3,6	0,0

Tabelle A.4: Prozentuale Abweichungen für Erythrosin Monoanion nach Optimierung der TM- und TM-Q-*LJ-Parameter*. C markiert das Carboxy-Protomer, X das Xanthen-Protomer.

[Erythrosin-H] ⁻		Abweichung Δ [%]				
		LÖ	MKS	MU	NPA	
BP86+def2-SVP	TM	C	1,0	0,1	-0,1	2,2
		X	1,6	0,2	0,3	2,9
	TM-Q	C	2,1	1,2	0,0	5,8
		X	1,9	0,4	-0,2	5,6
BP86+def2-TZVP	TM	C	4,8	-0,2	-0,2	1,9
		X	5,3	-0,2	0,1	2,5
	TM-Q	C	11,1	1,0	0,6	5,6
		X	10,3	0,4	0,5	4,7
B3LYP+def2-SVP	TM	C	0,7	0,0	-0,4	2,0
		X	1,4	0,0	0,0	2,7
	TM-Q	C	2,0	1,3	-0,2	6,1
		X	1,9	0,6	-0,1	5,3
B3LYP+def2-TZVP	TM	C	0,7	-0,4	0,0	2,0
		X	1,4	0,0	0,0	2,7
	TM-Q	C	10,8	0,7	0,7	5,3
		X	10,5	0,6	0,1	4,9
TPSS+def2-SVP	TM	C	1,3	0,5	0,5	2,8
		X	1,2	0,1	0,1	3,1
	TM-Q	C	1,9	1,2	-0,2	5,7
		X	2,1	0,4	0,3	5,5
TPSS+def2-TZVP	TM	C	5,0	0,2	0,1	2,4
		X	4,9	-0,2	-0,4	2,8
	TM-Q	C	10,9	0,9	0,1	5,4
		X	10,1	0,5	0,0	4,7

Tabelle A.5: Prozentuale Abweichungen für Erythrosin nach Optimierung der TM- und TM-Q-*LJ-Parameter*.

Eosin Y und Erythrosin			Abweichung Δ [%]			
			LÖ	MU	MKS	NPA
BP86+def2-SVP	TM	[Eosin Y-2H] ²⁻	-3,0	-4,6	-4,5	-2,6
		[Erythrosin-2H] ²⁻	-2,5	-4,8	-4,2	-1,7
	TM-Q	[Eosin Y-2H] ²⁻	-0,1	-1,8	-2,2	1,4
		[Erythrosin-2H] ²⁻	-0,0	-2,5	-2,6	2,6
BP86+def2-TZVP	TM	[Eosin Y-2H] ²⁻	1,2	-5,1	-5,2	-2,4
		[Erythrosin-2H] ²⁻	1,2	-4,8	-5,1	-1,9
	TM-Q	[Eosin Y-2H] ²⁻	5,7	-2,0	-2,4	1,6
		[Erythrosin-2H] ²⁻	5,6	-2,4	-2,8	2,6
B3LYP+def2-SVP	TM	[Eosin Y-2H] ²⁻	-3,0	-5,0	-4,9	-2,7
		[Erythrosin-2H] ²⁻	-2,8	-4,8	-4,6	-1,7
	TM-Q	[Eosin Y-2H] ²⁻	0,1	-1,8	-2,4	1,5
		[Erythrosin-2H] ²⁻	-0,2	-2,4	-3,0	2,8
B3LYP+def2-TZVP	TM	[Eosin Y-2H] ²⁻	1,0	-4,7	-5,0	-3,1
		[Erythrosin-2H] ²⁻	1,2	-5,2	-5,1	-1,5
	TM-Q	[Eosin Y-2H] ²⁻	5,5	-1,5	-2,2	1,4
		[Erythrosin-2H] ²⁻	5,5	-2,4	-2,6	2,9
TPSS+def2-SVP	TM	[Eosin Y-2H] ²⁻	-3,3	-5,1	-4,8	-2,7
		[Erythrosin-2H] ²⁻	-2,7	-4,6	-4,4	-1,6
	TM-Q	[Eosin Y-2H] ²⁻	-0,3	-2,2	-2,4	1,3
		[Erythrosin-2H] ²⁻	-0,2	-2,4	-2,7	2,6
TPSS+def2-TZVP	TM	[Eosin Y-2H] ²⁻	1,0	-5,3	-5,8	-2,9
		[Erythrosin-2H] ²⁻	1,4	-5,4	-5,6	-1,9
	TM-Q	[Eosin Y-2H] ²⁻	5,4	-2,2	-3,0	1,2
		[Erythrosin-2H] ²⁻	5,7	-2,9	-3,4	2,5

Tabelle A.6: Theoretische CCS_{N_2} von Eosin Y und Erythrosin Monoanionen und Dianionen unter Vernachlässigung der Partialladungen. Um die Partialladungen bei der TM zu vernachlässigen, wurde die Polarisierbarkeit des N_2 Null gesetzt. Die Querschnitte sind in \AA^2 angegeben. *I*, *II* und *III* stehen für die Funktionale BP86, TPSS und B3LYP. *A* und *B* für die Basissätze def2-SVP und def2-TZVP.

	Fluorescein	${}^{oTM}\text{CCS}_{\text{N}_2}$	Eosin Y	${}^{oTM}\text{CCS}_{\text{N}_2}$	Erythrosin	${}^{oTM}\text{CCS}_{\text{N}_2}$
<i>I+A</i>	$[\text{M-2H}]^{2-}$	163,5	$[\text{M-2H}]^{2-}$	197,0	$[\text{M-2H}]^{2-}$	206,9
	$[\text{M-H}]^- \text{ C}$	163,9	$[\text{M-H}]^- \text{ C}$	196,2	$[\text{M-H}]^- \text{ C}$	204,8
	$[\text{M-H}]^-$	162,6	$[\text{M-H}]^- \text{ X}$	196,8	$[\text{M-H}]^- \text{ X}$	207,0
<i>I+B</i>	$[\text{M-2H}]^{2-}$	163,4	$[\text{M-2H}]^{2-}$	196,4	$[\text{M-2H}]^{2-}$	206,5
	$[\text{M-H}]^- \text{ C}$	164,1	$[\text{M-H}]^- \text{ C}$	194,8	$[\text{M-H}]^- \text{ C}$	205,0
	$[\text{M-H}]^-$	162,7	$[\text{M-H}]^- \text{ X}$	196,3	$[\text{M-H}]^- \text{ X}$	207,2
<i>II+A</i>	$[\text{M-2H}]^{2-}$	163,7	$[\text{M-2H}]^{2-}$	196,4	$[\text{M-2H}]^{2-}$	207,0
	$[\text{M-H}]^- \text{ C}$	162,9	$[\text{M-H}]^- \text{ C}$	195,3	$[\text{M-H}]^- \text{ C}$	204,8
	$[\text{M-H}]^-$	162,0	$[\text{M-H}]^- \text{ X}$	195,6	$[\text{M-H}]^- \text{ X}$	206,1
<i>II+B</i>	$[\text{M-2H}]^{2-}$	163,2	$[\text{M-2H}]^{2-}$	196,1	$[\text{M-2H}]^{2-}$	206,3
	$[\text{M-H}]^- \text{ C}$	162,8	$[\text{M-H}]^- \text{ C}$	195,9	$[\text{M-H}]^- \text{ C}$	205,4
	$[\text{M-H}]^-$	162,0	$[\text{M-H}]^- \text{ X}$	194,9	$[\text{M-H}]^- \text{ X}$	205,3
<i>III+A</i>	$[\text{M-2H}]^{2-}$	163,3	$[\text{M-2H}]^{2-}$	197,4	$[\text{M-2H}]^{2-}$	206,3
	$[\text{M-H}]^- \text{ C}$	163,0	$[\text{M-H}]^- \text{ C}$	195,0	$[\text{M-H}]^- \text{ C}$	205,1
	$[\text{M-H}]^-$	162,4	$[\text{M-H}]^- \text{ X}$	196,4	$[\text{M-H}]^- \text{ X}$	206,4
<i>III+B</i>	$[\text{M-2H}]^{2-}$	163,0	$[\text{M-2H}]^{2-}$	196,6	$[\text{M-2H}]^{2-}$	206,2
	$[\text{M-H}]^- \text{ C}$	163,2	$[\text{M-H}]^- \text{ C}$	194,3	$[\text{M-H}]^- \text{ C}$	204,4
	$[\text{M-H}]^-$	162,7	$[\text{M-H}]^- \text{ X}$	196,4	$[\text{M-H}]^- \text{ X}$	205,4

Tabelle A.7: Analyse der Partialladungen des Carboxy-Protomers von [Erythrosin-H]⁻. Es sind die Standardabweichung σ der Partialladungen aller Atome angegeben sowie das arithm. Mittel \bar{z} der Ladungen der einzelnen Elemente.

[Erythrosin-H] ⁻		def2-SVP			def2-TZVP		
Carboxy-Protomer		BP86	B3LYP	TPSS	BP86	B3LYP	TPSS
LÖ	Alle Atome σ	0,116	0,119	0,117	0,346	0,343	0,344
	Kohlenstoff \bar{z}	-0,076	-0,070	-0,073	-0,273	-0,269	-0,271
	Wasserstoff \bar{z}	0,140	0,137	0,137	0,522	0,525	0,523
	Sauerstoff \bar{z}	-0,126	-0,145	-0,137	0,126	0,107	0,119
	Iod \bar{z}	0,044	0,044	0,044	0,042	0,045	0,041
MKS	Alle Atome σ	0,704	0,753	0,719	0,618	0,663	0,627
	Kohlenstoff \bar{z}	0,054	0,065	0,058	0,051	0,060	0,054
	Wasserstoff \bar{z}	0,122	0,118	0,119	0,140	0,140	0,135
	Sauerstoff \bar{z}	-0,592	-0,635	-0,605	-0,574	-0,608	-0,577
	Iod \bar{z}	0,010	0,010	0,007	-0,032	-0,034	-0,037
MU	Alle Atome σ	0,130	0,144	0,154	0,188	0,200	0,190
	Kohlenstoff \bar{z}	-0,014	-0,001	-0,005	-0,019	-0,011	-0,002
	Wasserstoff \bar{z}	0,028	0,012	0,028	0,153	0,150	0,138
	Sauerstoff \bar{z}	-0,181	-0,213	-0,225	-0,302	-0,335	-0,314
	Iod \bar{z}	-0,003	-0,002	0,007	-0,043	-0,041	-0,088
NPA	Alle Atome σ	0,338	0,353	0,340	0,308	0,324	0,310
	Kohlenstoff \bar{z}	-0,028	-0,018	-0,022	-0,034	-0,023	-0,029
	Wasserstoff \bar{z}	0,278	0,270	0,267	0,264	0,258	0,255
	Sauerstoff \bar{z}	-0,576	-0,606	-0,585	-0,537	-0,569	-0,543
	Iod \bar{z}	0,124	0,123	0,125	0,127	0,126	0,126

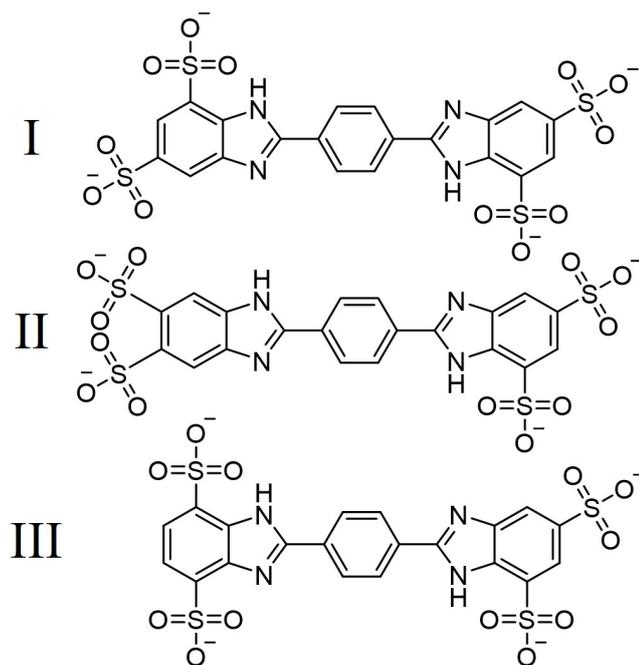


Abbildung A.2: Strukturformeln der drei Isomere des $[\text{BDSZ-2H-2Na}]^{4-}$. Theoretisch sind noch weitere Isomere denkbar, bei denen auch die zweite Benzimidazol-Untereinheit inkorrekt sulfoniert ist. Diese wurden vernachlässigt, da bei der Aufarbeitung durch die Synthetiker stark abweichende Strukturen vermutlich abgetrennt werden sollten.

Tabelle A.8: Tabellarische Auflistung des Testsets. Die eingetragenen Massen beziehen sich auf das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis des jeweiligen Ions. Als $^{TIMS}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ wird das Zentrum einer Gauss-Kurve angegeben, während die Ungenauigkeit der $^{TIMS}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ einer Standardabweichung der Messergebnisse entspricht. Die Summenformeln von Ionen, die von PD Dr. Patrick Weis gemessen wurden, sind mit * markiert.

Name	M	Zustand	Masse	$^{TIMS}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ [\AA^2]
AMK	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}$	$[\text{M}+\text{H}]^+$	179,143	$139,8 \pm 1,3$
Anthracen	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ *	$[\text{M}]^{\bullet+}$	178,078	$128,6 \pm 0,0$
ATBE	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3\text{F}_3$	$[\text{M}-\text{H}]^-$	202,060	$131,6 \pm 0,2$
		$[\text{M}+\text{H}]^+$	204,074	$136,0 \pm 0,6$
Coronen	$\text{C}_{24}\text{H}_{12}$ *	$[\text{M}]^{\bullet+}$	300,093	$159,4 \pm 0,1$
DiBe-18-K-6	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$	$[\text{M}+\text{NH}_4]^+$	378,191	$184,6 \pm 0,7$
		$[\text{M}+\text{Na}]^+$	383,147	$180,8 \pm 0,5$
		$[\text{M}+\text{K}]^+$	399,120	$184,7 \pm 0,7$
DCC	$\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_2$	$[\text{M}]^+$	353,201	$195,7 \pm 1,7$
BDSZ	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4$	$[\text{M-2H-2Na}]^{4-}$	156,480	$398,9 \pm 0,9$

Tabelle A.8: Fortsetzung

Name	M	Zustand	Masse	$TIMS$ CCS_{N_2} [\AA^2]
	$Na_2S_4O_{12}$	$[M-2H-2Na]^{4-}$	156,480	$404,5 \pm 0,5$
Eosin Y	$C_{20}H_8Br_4O_5$	$[M-H]^-$	646,699	$206,8 \pm 0,2$
		$[M-2H]^{2-}$	322,846	$250,9 \pm 0,9$
Erythrosin	$C_{20}H_8I_4O_5$	$[M-H]^-$	834,648	$216,0 \pm 0,4$
		$[M-2H]^{2-}$	416,820	$258,4 \pm 0,5$
Fluorescein	$C_{20}H_{12}O_5$	$[M-H]^-$	331,061	$175,3 \pm 0,4$
		$[M-2H]^{2-}$	165,027	$228,4 \pm 0,8$
Indigokarmin	$C_{16}H_8N_2$	$[M-2Na]^{2-}$	209,987	$234,7 \pm 1,0$
	$Na_2S_2O_8$	$[M-2Na]^{2-}$	209,987	$239,3 \pm 1,6$
Kristallviolett	$C_{25}H_{30}N_3$	$[M]^+$	372,243	$204,3 \pm 2,5$
NDC	$C_{12}H_8O_4$	$[M-H]^-$	215,035	$148,0 \pm 0,3$
		$[M-2H]^{2-}$	107,014	$209,1 \pm 1,0$
NDS	$C_{10}H_8S_2O_6Na_2$	$[M-Na]^-$	310,967	$177,5 \pm 0,3$
		$[M-2Na]^{2-}$	143,989	$211,4 \pm 1,1$
N-Triylglycin	$C_{21}H_{19}NO_2$	$[M-H]^-$	316,134	$184,3 \pm 0,7$
Pyronin G	$C_{17}H_{19}N_2O$	$[M]^+$	267,149	$160,9 \pm 0,7$
Rhodamin 110	$C_{20}H_{14}N_2O_3$	$[M-H]^-$	329,093	$181,8 \pm 1,9$
		$[M+H]^+$	331,108	$174,7 \pm 0,8$
Rhodamin 800	$C_{26}H_{26}N_3O$	$[M]^+$	396,207	$198,2 \pm 1,6$
Rubren	$C_{42}H_{28}^*$	$[M]^{\bullet+}$	532,219	$229,5 \pm 0,4$
Saccharin	$C_7H_5NSO_3$	$[M-H]^-$	183,000	$129,5 \pm 0,6$
$[N(Et)_4]^+$	$[N(C_2H_5)_4]^+ *$	$[M]^+$	130,159	$123,4 \pm 0,2$
$[N(Pr)_4]^+$	$[N(C_3H_7)_4]^+ *$	$[M]^+$	186,222	$145,3 \pm 0,5$
$[N(Bu)_4]^+$	$[N(C_4H_9)_4]^+ *$	$[M]^+$	242,284	$166,6 \pm 0,2$
$[N(Pe)_4]^+$	$[N(C_5H_{11})_4]^+ *$	$[M]^+$	298,347	$190,2 \pm 0,3$
$[B(Ph)_4]^-$	$[B(C_6H_5)_4]^-$	$[M]^-$	319,167	$180,6 \pm 0,9$
$[P(Ph)_4]^+$	$[P(C_6H_5)_4]^+$	$[M]^+$	339,130	$179,7 \pm 2,0$

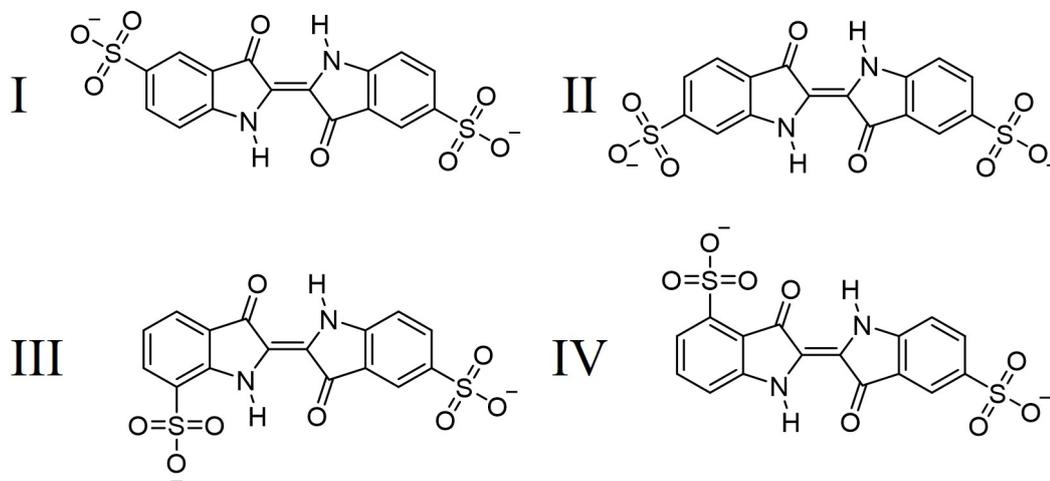


Abbildung A.3: Strukturformeln der vier Isomere des $[\text{Indigokarmin-2Na}]^{2-}$. Theoretisch sind noch weitere Isomere denkbar, bei denen auch die zweite Indolin-3-on-Untereinheit inkorrekt sulfoniert ist. Diese wurden vernachlässigt, da bei der Aufarbeitung durch die Synthetiker stark abweichende Strukturen vermutlich abgetrennt werden sollten.

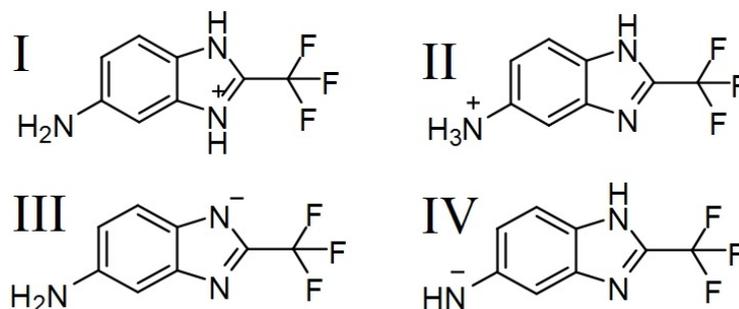


Abbildung A.4: Strukturformeln der jeweils zwei Isomere des $[\text{ATBE}\pm\text{H}]^\pm$. *I* und *II* sind Isomere des Kations, *III* und *IV* sind die Isomere des Anions.

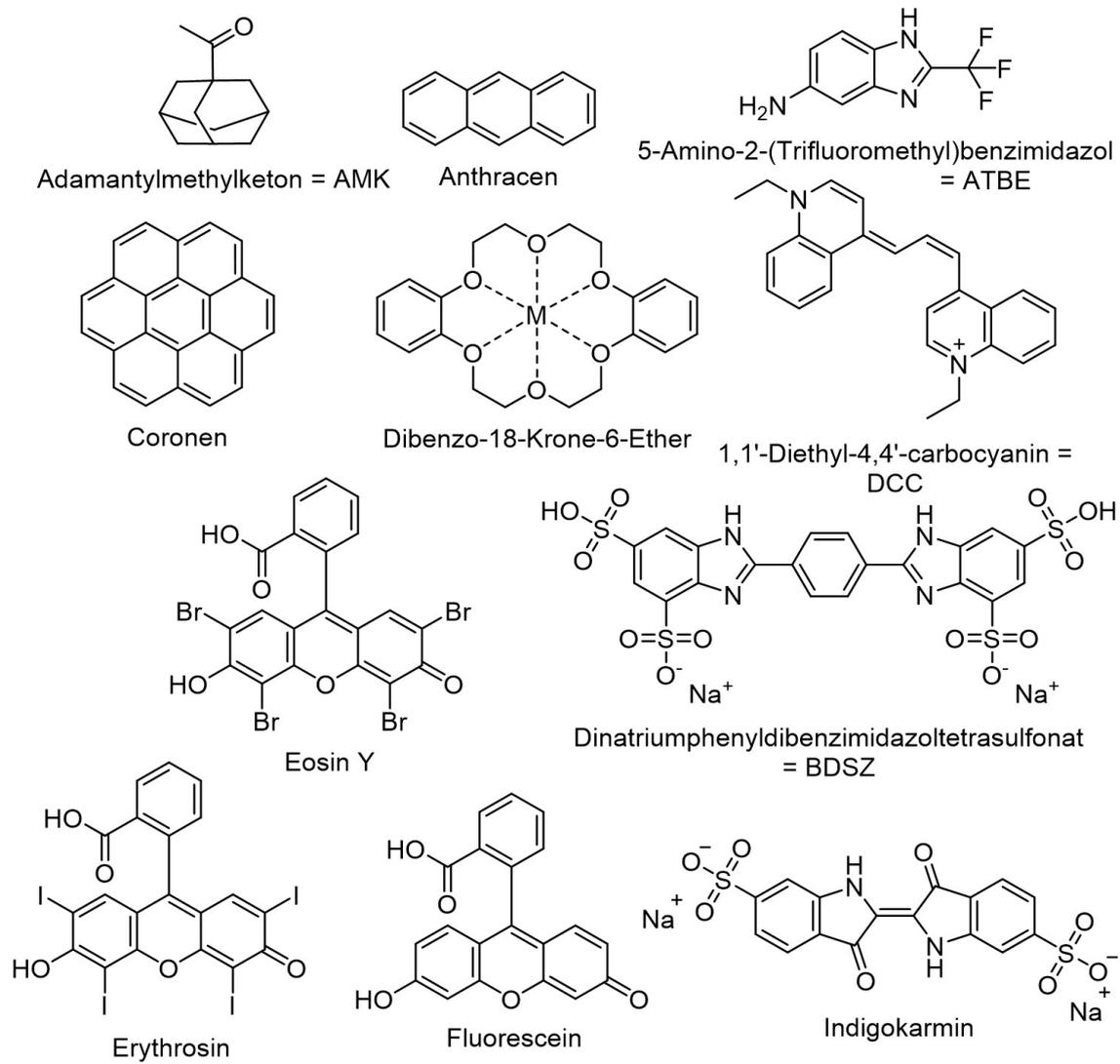


Abbildung A.5: Strukturformeln des Testsets (Teil 1).

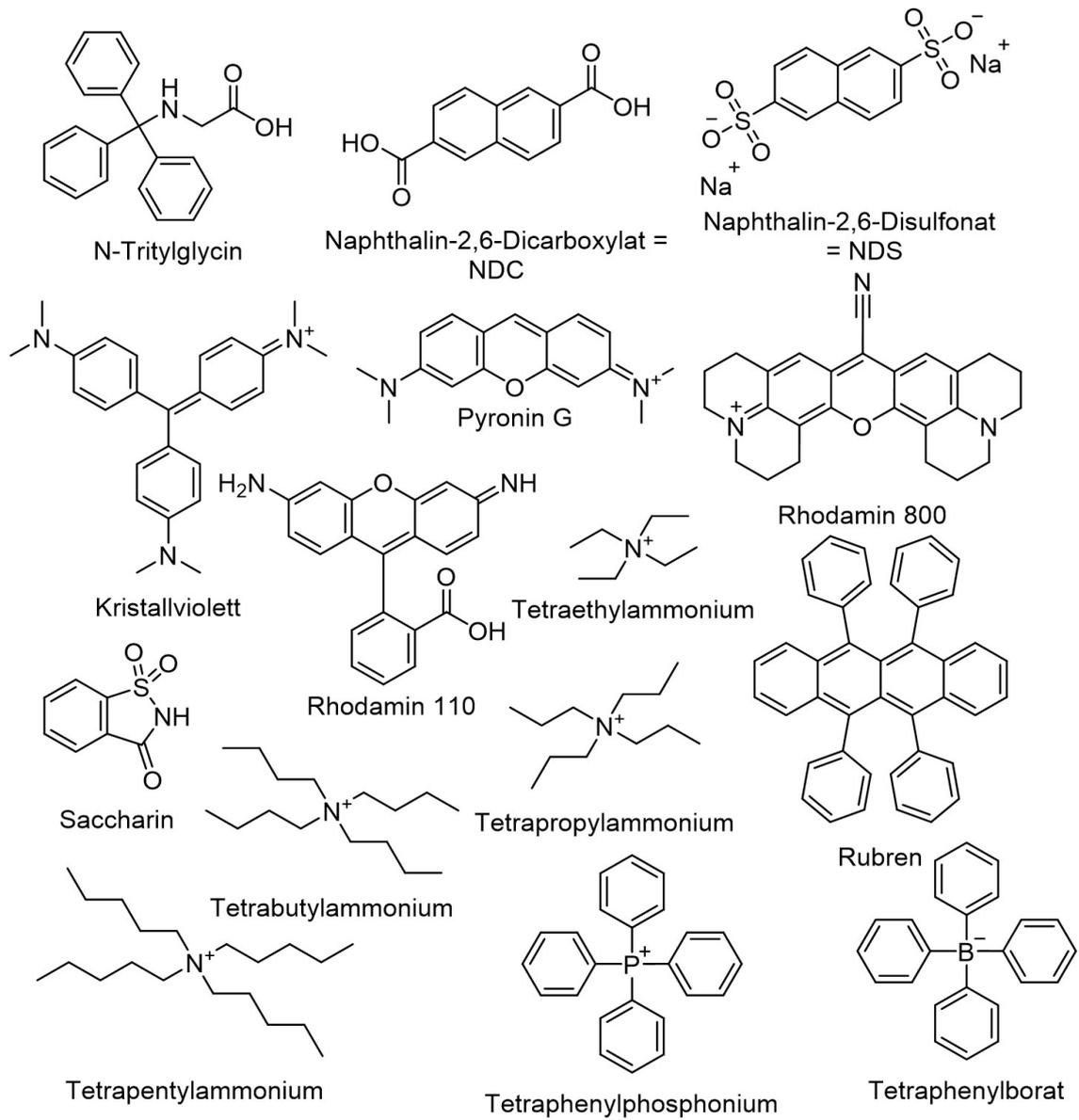


Abbildung A.6: Strukturformeln des Testsets (Teil 2).

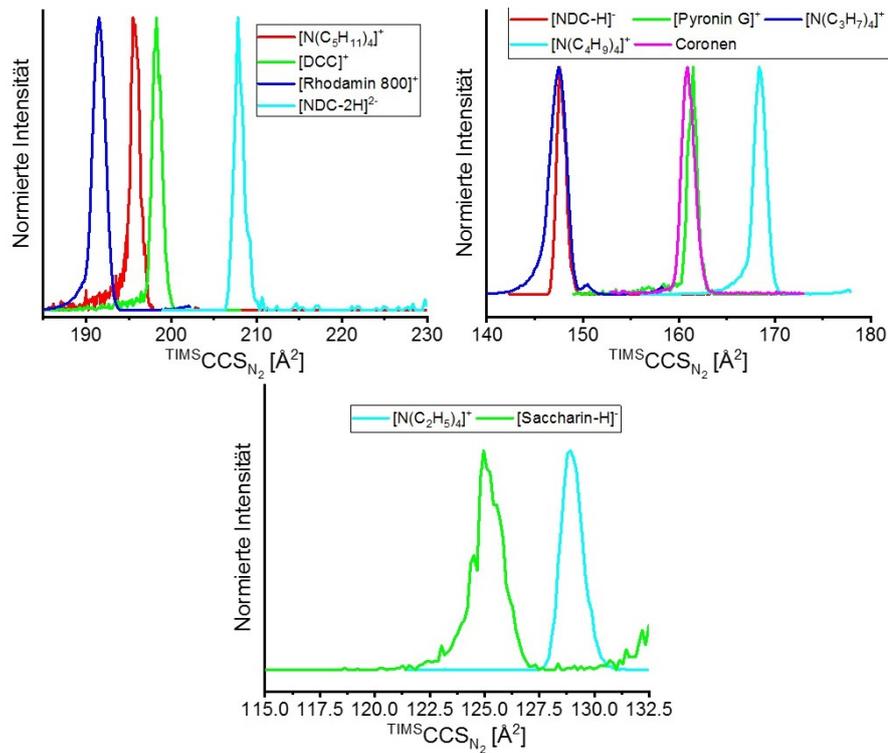


Abbildung A.7: Mobilogramme des Testsets (Teil 1). Es wurden bei einer Nadelspannung von 0,7-3 kV Lösungen von etwa 0,5-2 mmol/ml mit einer Pumprate von 1-3 ml/min versprüht. Hoch aufgelöste Spektren wurden mit einer Rampdauer t_e von 500 ms und einer Mobilitätsbreite von $0,1 \text{ Vs/cm}^2$ sowie einer Druckdifferenz von 1,8 mbar gemessen. Die unterschiedlichen Auflösungen können unterschiedliche Ursachen haben wie etwa thermische Verbreiterung oder die intrinsische Abhängigkeit von $\sqrt[3]{\frac{CCS}{z}}$, wegen der höher geladene Ionen intrinsisch eine niedrigere Auflösung als einfach geladene Ionen des selben Querschnitts haben.

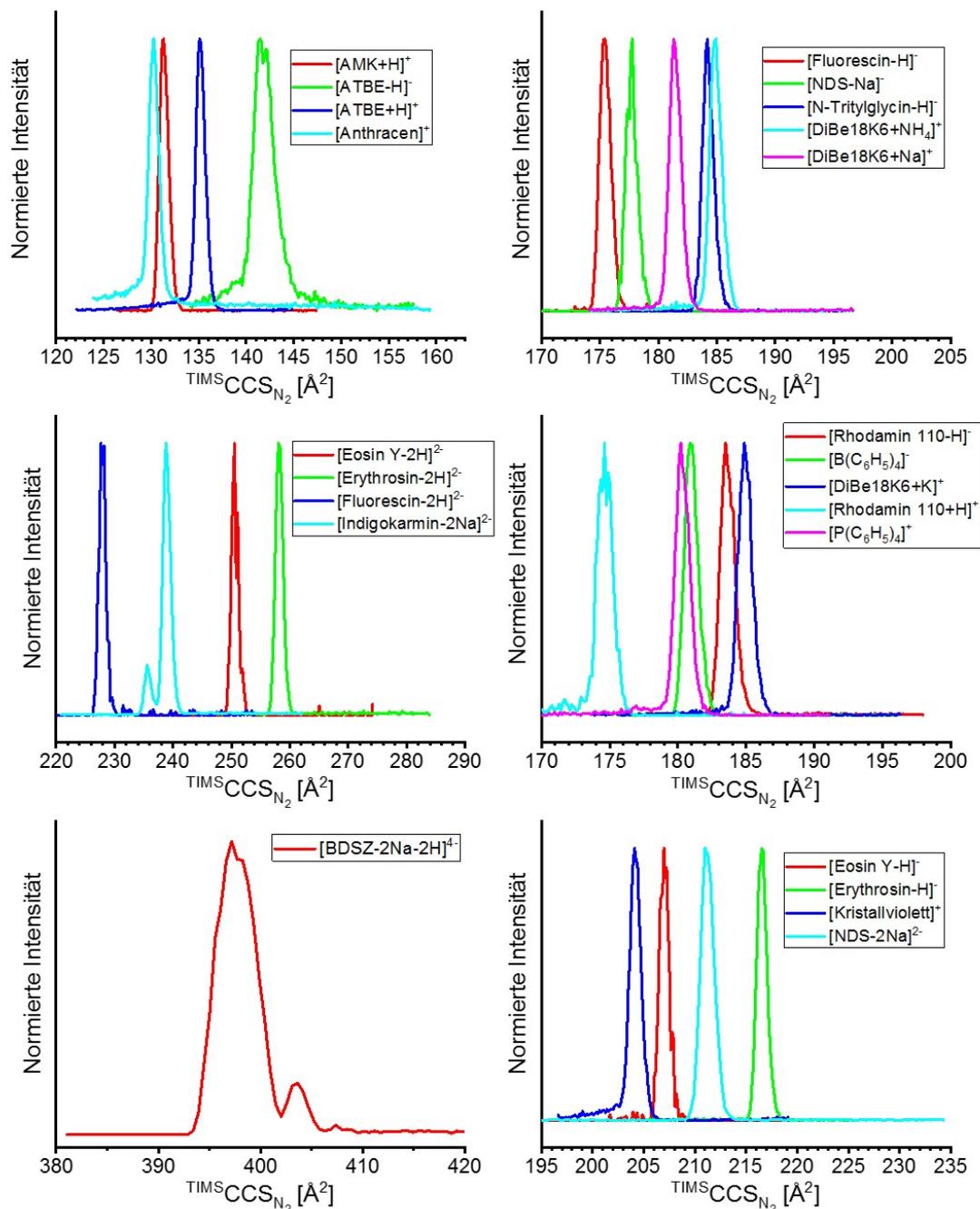


Abbildung A.8: Mobilogramme des Testsets (Teil 2). Es wurden bei einer Nadelspannung von 0,7-3 kV Lösungen von etwa 0,5-2 mmol/ml mit einer Pumprate von 1-3 $\mu\text{l}/\text{min}$ versprüht. Hoch aufgelöste Spektren wurden mit einer Rampdauer t_e von 500 ms und einer Mobilitätsbreite von $0,1 \text{ Vs}/\text{cm}^2$ sowie einer Druckdifferenz von 1,8 mbar gemessen. Die unterschiedlichen Auflösungen können unterschiedliche Ursachen haben wie etwa thermische Verbreiterung oder die intrinsische Abhängigkeit von $\sqrt[3]{\frac{CCS}{z}}$, wegen der höher geladene Ionen intrinsisch eine niedrigere Auflösung als einfach geladene Ionen des selben Querschnitts haben.

Tabelle A.9: Tabelle der arithmetisch gemittelten prozentualen Abweichung (MW_{AR}), der prozentualen Standardabweichungen (σ) und der mittleren, prozentualen Fehlerquadrate (RMS) der $^{TM-W}CCS_{N_2}$ und $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ des Testsets, die mit verschiedenen Funktionalen, Basis-sätzen und Ladungsalgorithmen errechnet wurden.

	TM				TM-Q			
	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA
BP86+def2-SVP	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA
MW_{AR}	0,4	0,1	-0,1	1,2	0,9	0,9	-0,2	3,8
σ	4,3	4,2	4,1	4,6	2,4	2,2	2,3	3,0
RMS	4,3	4,2	4,1	4,7	2,6	2,3	2,3	4,9
BP86+def2-TZVP	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA
MW_{AR}	5,3	0,6	0,6	1,3	12,6	2,0	1,8	4,2
σ	5,8	4,9	5,0	4,9	7,6	5,4	5,8	4,9
RMS	7,8	4,9	5,1	5,1	14,7	5,8	6,0	6,4
B3LYP+def2-SVP	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA
MW_{AR}	0,4	0,3	0,5	1,1	1,1	1,2	0,2	4,0
σ	4,1	4,0	4,0	4,4	2,5	2,5	2,8	3,0
RMS	4,1	4,0	4,0	4,5	2,8	2,8	2,8	5,0
B3LYP+def2-TZVP	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA
MW_{AR}	4,3	-0,3	-0,2	0,6	12,4	1,1	0,8	3,4
σ	6,4	4,3	4,3	4,4	7,3	2,1	2,3	2,7
RMS	7,6	4,3	4,3	4,5	14,4	2,4	2,5	4,3
TPSS+def2-SVP	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA
MW_{AR}	0,3	0,2	-0,1	1,0	5,3	0,9	0,2	3,3
σ	4,3	4,2	4,2	4,5	7,5	2,2	2,4	2,8
RMS	4,3	4,2	4,2	4,6	9,2	2,4	2,4	4,4
TPSS+def2-TZVP	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA
MW_{AR}	4,8	0,2	0,2	0,8	8,1	1,1	0,4	3,5
σ	6,0	4,0	4,1	4,3	8,2	2,2	2,4	2,7
RMS	7,7	4,0	4,1	4,4	11,5	2,4	2,4	4,4

Tabelle A.10: Vergleich der linearen Korrelationen von $^{TIMS}CCS_{N_2}$ und $^{TM-W}CCS_{N_2}$ sowie $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ des Testsets. Es wurden verschiedene Kombinationen von Funktionalen, Basissätzen und Ladungsalgorithmen verwendet, um die $^{TM-W}CCS_{N_2}$ und $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ zu errechnen. Tabelliert sind das Korrelationsquadrat R^2 , die Steigung m und der y -Achsenabschnitt c . Die Grenzen von m und c sind in den Abb. A.9 bis A.16 angegeben.

	TM				TM-Q			
	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA
BP86+def2-SVP								
R^2	0,989	0,989	0,989	0,988	0,996	0,997	0,997	0,995
m	0,93	0,92	0,95	0,90	0,999	0,995	1,006	0,99
c	14	15	10	21	2	3	-1	10
BP86+def2-TZVP								
R^2	0,983	0,986	0,985	0,986	0,976	0,984	0,982	0,988
m	0,94	0,92	0,94	0,90	1,00	0,99	1,00	0,99
c	22	17	14	22	14,7	5,8	6,0	6,4
B3LYP+def2-SVP								
R^2	0,990	0,990	0,989	0,989	0,996	0,995	0,995	0,995
m	0,93	0,93	0,95	0,91	1,003	0,999	1,01	0,99
c	14	15	11	21	2	3	-1	9
B3LYP+def2-TZVP								
R^2	0,977	0,988	0,988	0,988	0,978	0,997	0,996	0,996
m	0,94	0,93	0,95	0,91	1,00	1,008	1,016	1,00
c	20	14	10	19	23	1	-2	6
TPSS+def2-SVP								
R^2	0,989	0,989	0,989	0,988	0,972	0,997	0,996	0,995
m	0,93	0,93	0,95	0,91	0,95	1,000	1,000	1,00
c	14	15	10	20	20	2	0	8
TPSS+def2-TZVP								
R^2	0,981	0,990	0,989	0,989	0,970	0,997	0,996	0,996
m	0,94	0,93	0,95	0,91	1,05	1,004	1,020	0,997
c	21	15	11	19	6	1	-3	8

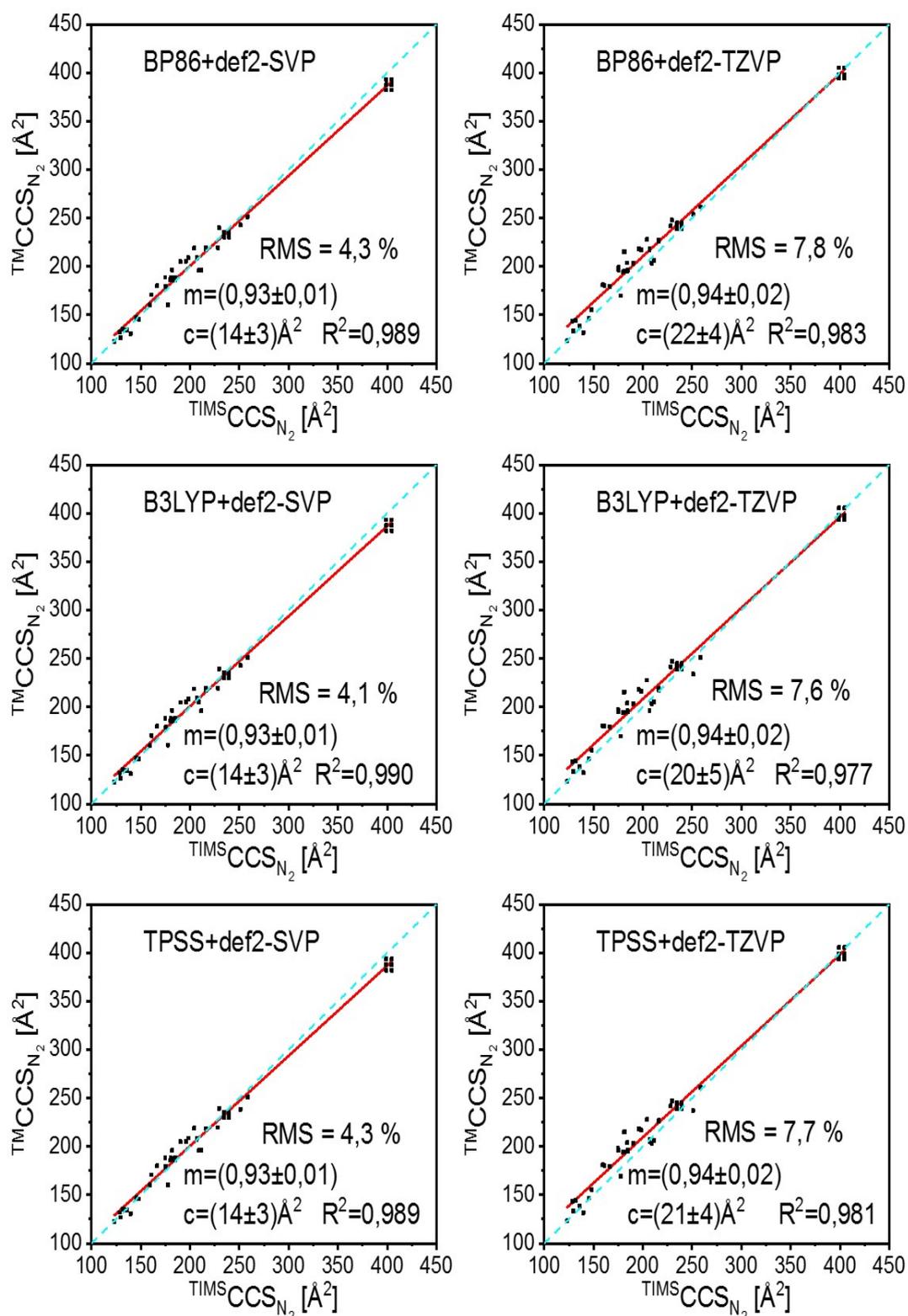


Abbildung A.9: Auftragungen der TMS CCS_{N_2} des Testsets gegen TM - CCS_{N_2} , die unter Verwendung von LÖ und verschiedenen Funktionalen und Basissätzen errechnet wurden. Die cyan-farbige, gestrichelte Linie stellt die Gerade $y = x$ dar. Der RMS entspricht der quadratisch gemittelten Abweichung des TM - CCS_{N_2} vom TMS CCS_{N_2} .

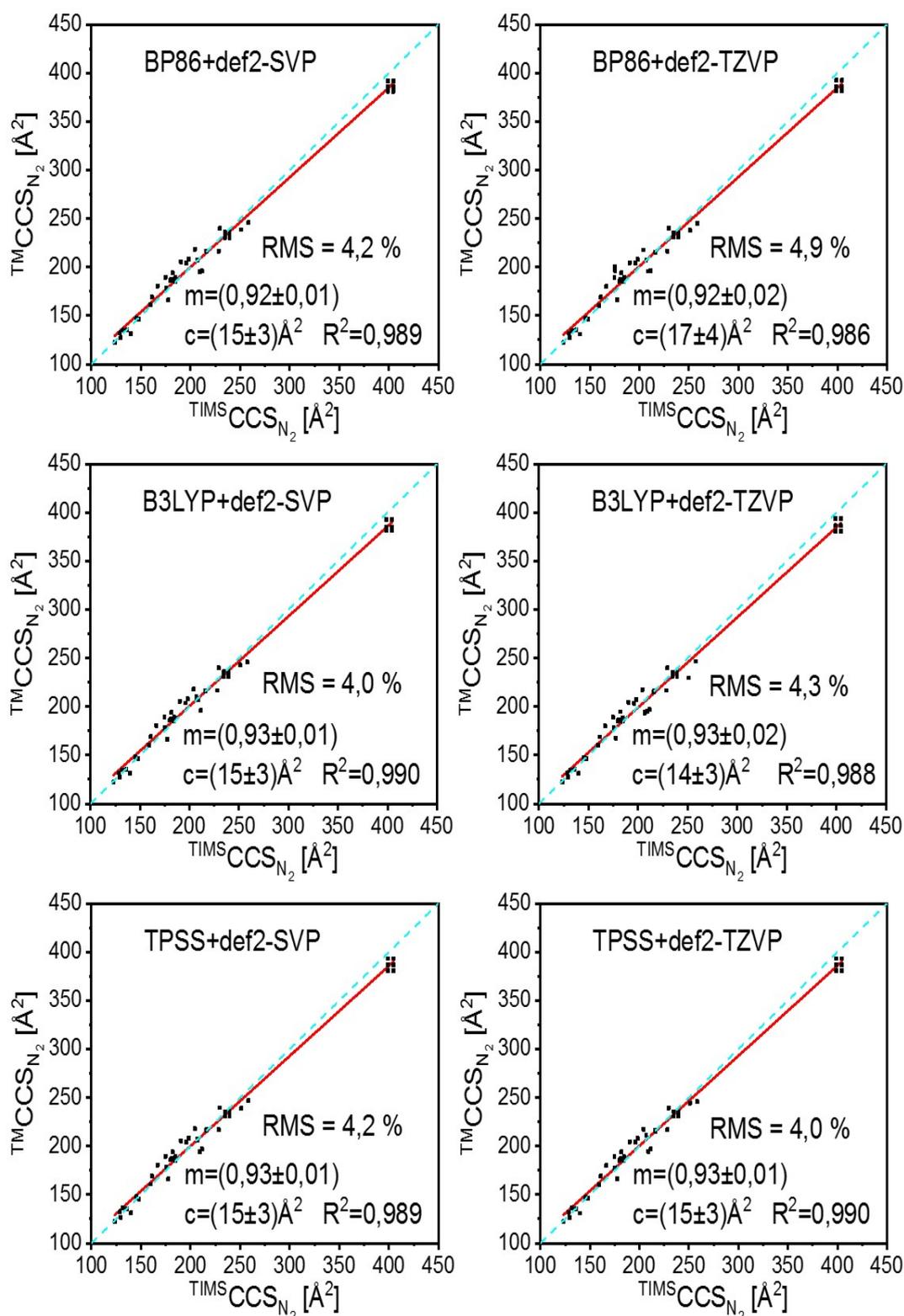


Abbildung A.10: Auftragungen der $TMS-CCS_{N_2}$ des Testsets gegen $TM-W-CCS_{N_2}$, die unter Verwendung von MKS und verschiedenen Funktionalen und Basissätzen errechnet wurden. Die cyan-farbige, gestrichelte Linie stellt die Gerade $y = x$ dar. Der RMS entspricht der quadratisch gemittelten Abweichung des $TM-W-CCS_{N_2}$ vom $TMS-CCS_{N_2}$.

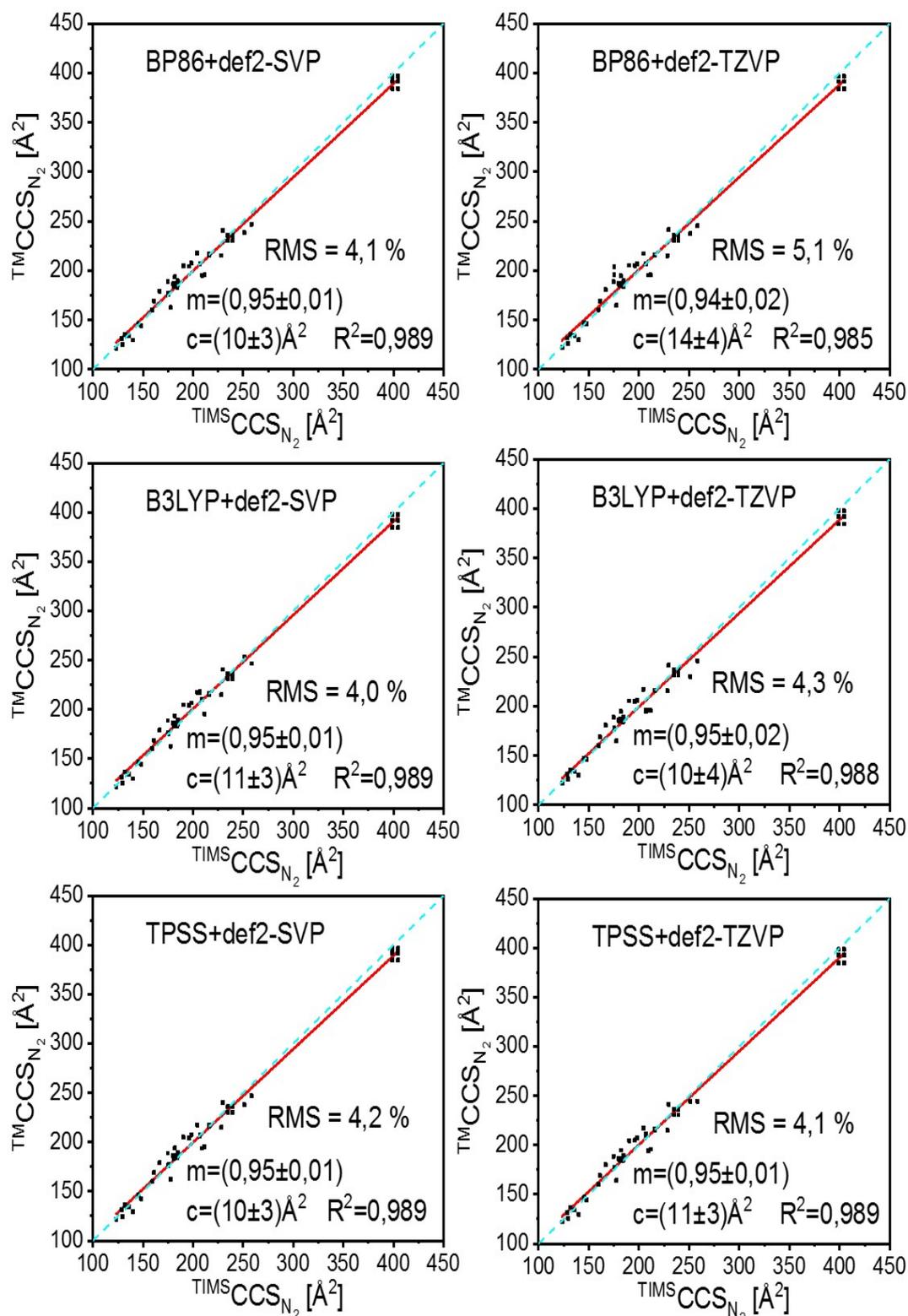


Abbildung A.11: Auftragungen der $^{TIMS}CCS_{N_2}$ des Testsets gegen $^{TM-W}CCS_{N_2}$, die unter Verwendung von MU und verschiedenen Funktionalen und Basissätzen errechnet wurden. Die cyan-farbige, gestrichelte Linie stellt die Gerade $y = x$ dar. Der RMS entspricht der quadratisch gemittelten Abweichung des $^{TM-W}CCS_{N_2}$ vom $^{TIMS}CCS_{N_2}$.

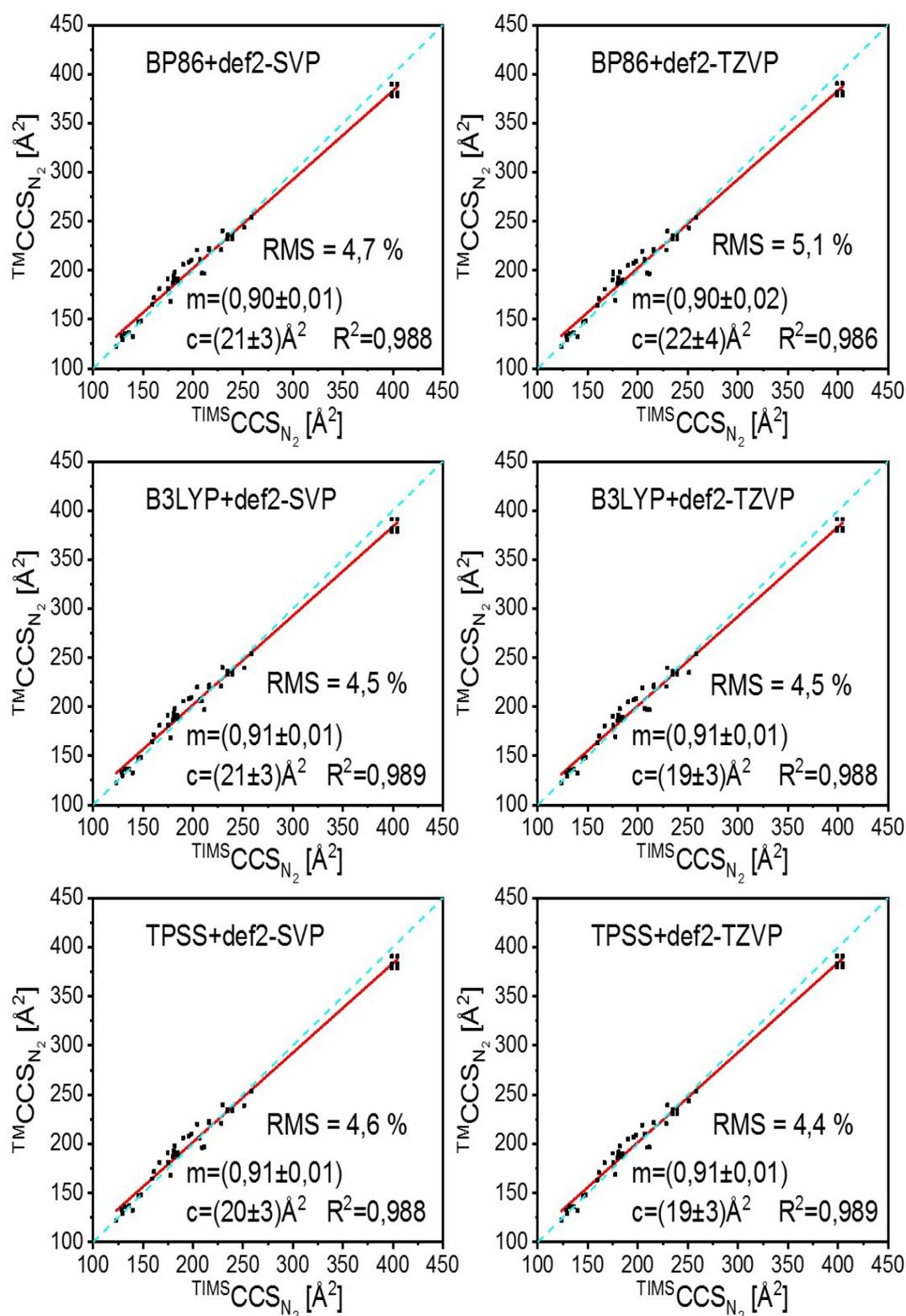


Abbildung A.12: Auftragungen der $TMS-CCS_{N_2}$ gegen $TM-W-CCS_{N_2}$, die unter Verwendung von NPA und verschiedenen Funktionalen und Basissätzen errechnet wurden. Die cyan-farbige, gestrichelte Linie stellt die Gerade $y = x$ dar. Der RMS entspricht der quadratisch gemittelten Abweichung des $TM-W-CCS_{N_2}$ vom $TMS-CCS_{N_2}$.

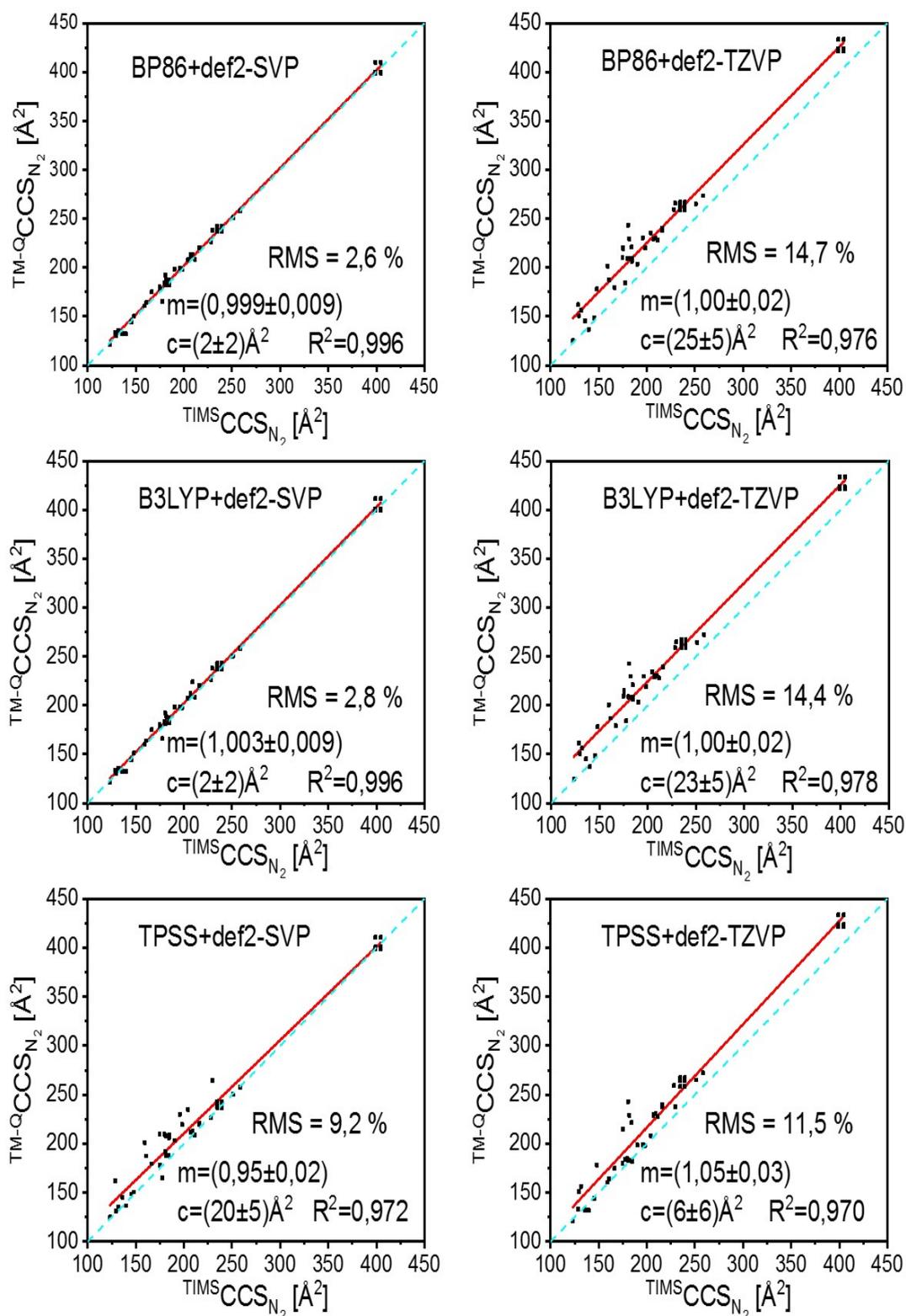


Abbildung A.13: Auftragungen der $^{TIMS}CCS_{N_2}$ des Testsets gegen $^{TM-Q}CCS_{N_2}$, die unter Verwendung von LÖ und verschiedenen Funktionalen und Basissätzen errechnet wurden. Die cyan-farbige, gestrichelte Linie stellt die Gerade $y = x$ dar. Der RMS entspricht der quadratisch gemittelten Abweichung des $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ vom $^{TIMS}CCS_{N_2}$.

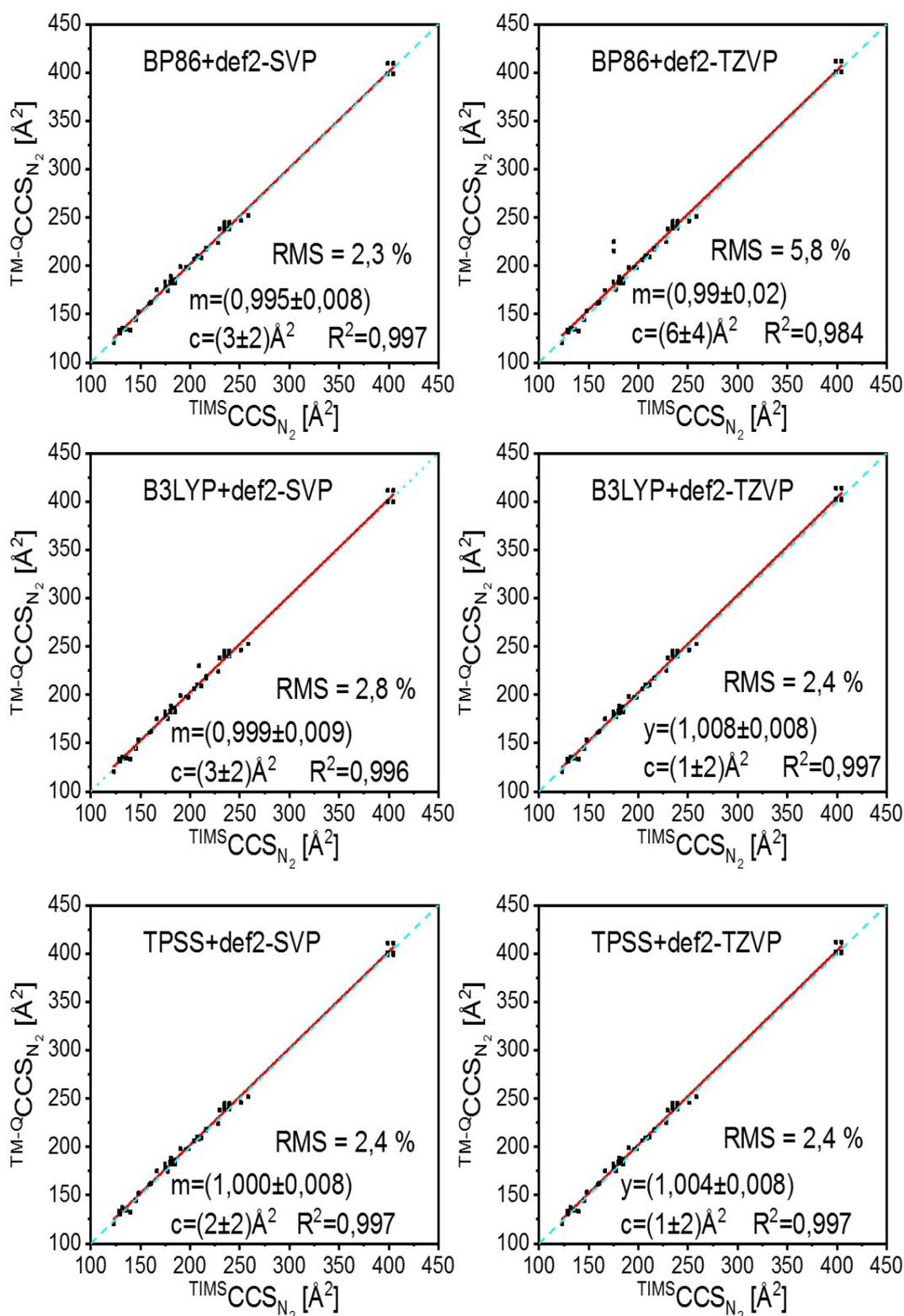


Abbildung A.14: Auftragungen der $TMS^S CCS_{N_2}$ des Testsets gegen $TM-QCCS_{N_2}$, die unter Verwendung von MKS und verschiedenen Funktionalen und Basissätzen errechnet wurden. Die cyan-farbige, gestrichelte Linie stellt die Gerade $y = x$ dar. Der RMS entspricht der quadratisch gemittelten Abweichung des $TM-QCCS_{N_2}$ vom $TMS^S CCS_{N_2}$.

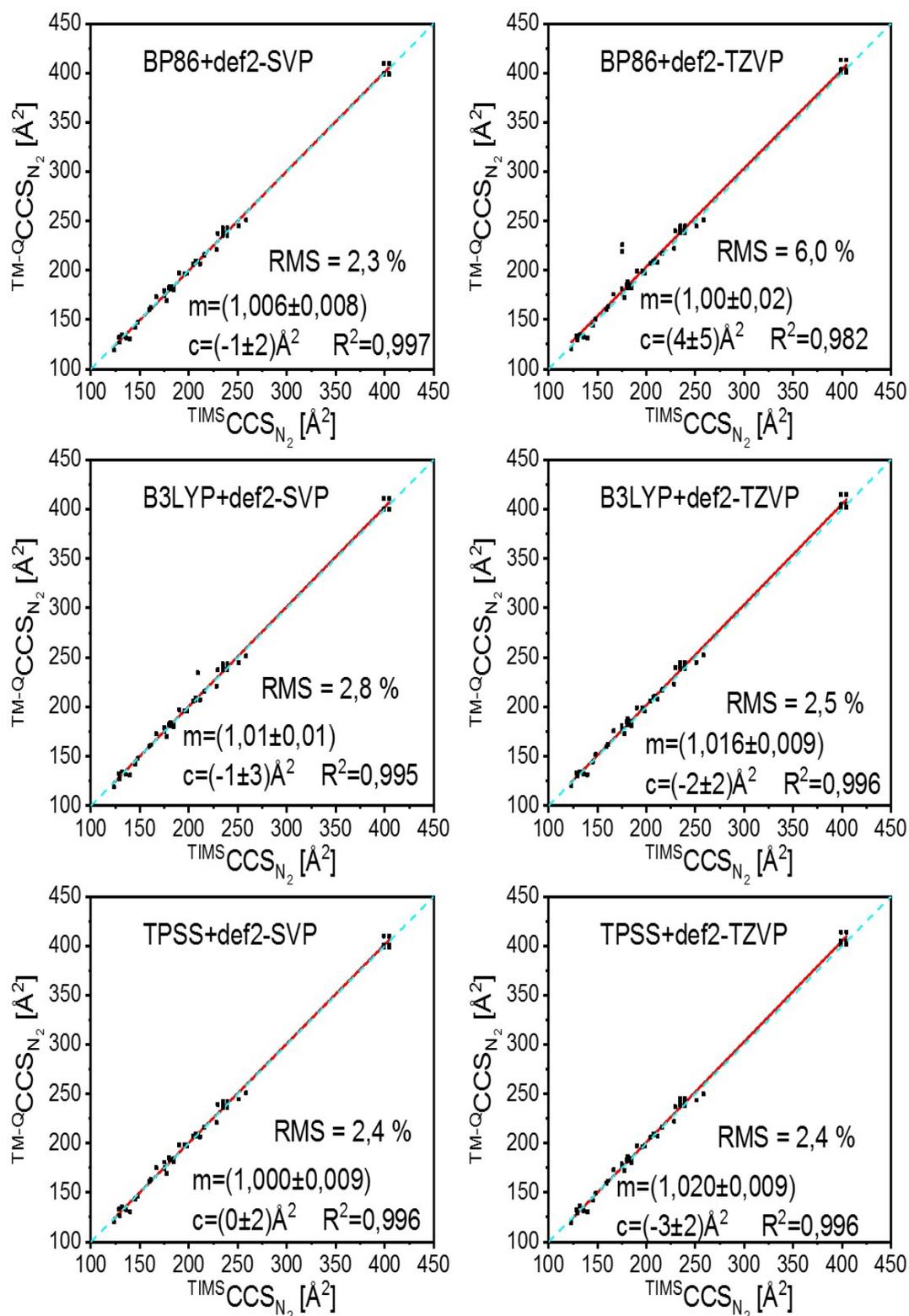


Abbildung A.15: Auftragungen der $TIMS$ CCS_{N_2} des Testsets gegen $TM-Q$ CCS_{N_2} , die unter Verwendung von MU und verschiedenen Funktionalen und Basissätzen errechnet wurden. Die cyan-farbige, gestrichelte Linie stellt die Gerade $y = x$ dar. Der RMS entspricht der quadratisch gemittelten Abweichung des $TM-Q$ CCS_{N_2} vom $TIMS$ CCS_{N_2} .

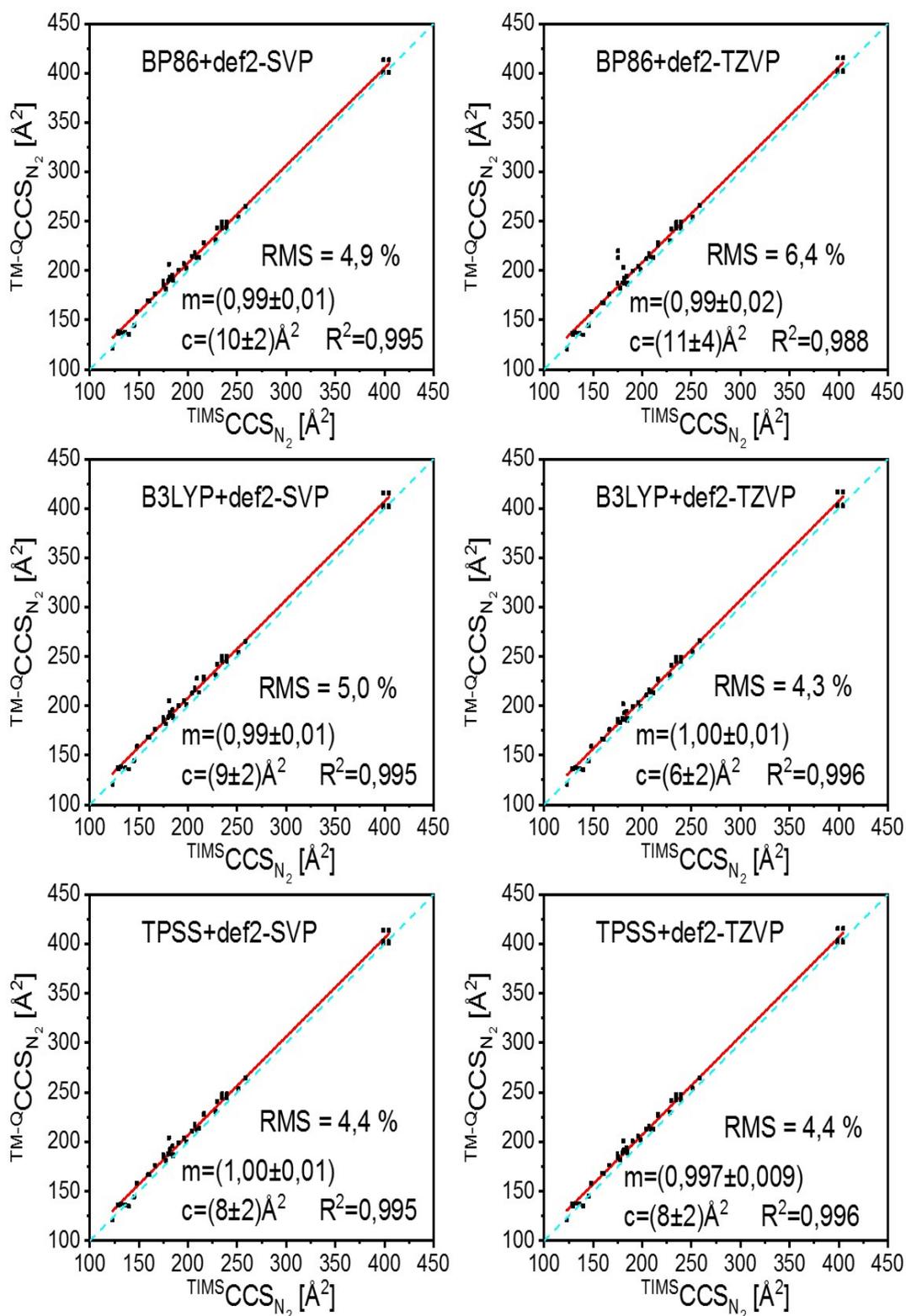


Abbildung A.16: Auftragungen der $^{TIMS}CCS_{N_2}$ des Testsets gegen $^{TM-Q}CCS_{N_2}$, die unter Verwendung von NPA und verschiedenen Funktionalen und Basissätzen errechnet wurden. Die cyan-farbige, gestrichelte Linie stellt die Gerade $y = x$ dar. Der RMS entspricht der quadratisch gemittelten Abweichung des $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ vom $^{TIMS}CCS_{N_2}$.

Tabelle A.11: Tabelle der $TIMS$ CCS_{N₂ und TM CCS_{N₂ des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Es wurden BP86 und def2-SVP sowie verschiedene Ladungsalgorithmen verwendet, um die TM CCS_{N₂ zu generieren. Die exp. Querschnitte sind in Å² angegeben.}}}

BP86+def2-SVP		TM CCS _{N₂} [Å ²]				Abweichung Δ [%]				
	Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA
AMK	[M+H] ⁺	139,8	130,8	131,3	129,7	132,6	-6,4	-6,1	-7,2	-5,1
Anthracen	[M] ^{•+}	128,6	132,0	132,1	131,4	133,6	2,6	2,7	2,1	3,9
ATBE	[M-H] ⁻	131,6	135,2	134,9	135,5	135,2	2,7	2,5	2,9	2,7
	[M+H] ⁺	136,0	134,5	135,1	134,1	136,9	-1,1	-0,7	-1,4	0,7
Coronen	[M] ^{•+}	159,4	160,5	161,0	160,4	165,1	0,7	1,0	0,6	3,6
DiBe-18-K-6	[M+NH ₄] ⁺	184,7	188,6	189,1	189,4	191,3	2,1	2,4	2,6	3,6
	[M+Na] ⁺	180,8	186,0	187,5	187,1	190,0	2,9	3,7	3,5	5,1
	[M+K] ⁺	184,6	186,4	187,0	185,8	188,9	1,0	1,3	0,6	2,3
DCC	[M] ⁺	195,7	205,4	204,2	204,3	208,5	5,0	4,4	4,4	6,5
BDSZ	[M-2H -2Na] ⁴⁻	398,9	387,5	385,6	391,6	380,5	-2,8	-3,3	-1,8	-4,6
			393,0	391,9	397,0	389,7	-1,5	-1,8	-0,5	-2,3
			382,3	381,2	384,3	378,0	-4,2	-4,4	-3,7	-5,2
	[M-2H -2Na] ⁴⁻	404,5	387,5	385,6	391,6	380,5	-4,2	-4,7	-3,2	-5,9
			393,0	391,9	397,0	389,7	-2,8	-3,1	-1,9	-3,7
			382,3	381,2	384,3	378,0	-5,5	-5,8	-5,0	-6,6
Eosin Y	[M-H] ⁻	206,8	208,9	207,6	206,5	210,8	1,0	0,4	-0,1	1,9
			209,6	207,3	206,8	211,6	1,4	0,3	0,0	2,3
	[M-2H] ²⁻	250,9	242,6	238,6	238,5	243,7	-3,3	-4,9	-5,0	-2,9
Erythrosin	[M-H] ⁻	216,0	218,1	216,3	215,8	220,8	1,0	0,1	-0,1	2,2
			219,5	216,5	216,7	222,2	1,6	0,2	0,3	2,9
	[M-2H] ²⁻	258,4	251,4	245,8	246,9	254,0	-2,7	-4,9	-4,4	-1,7
Fluorescein	[M-H] ⁻	175,3	179,3	178,5	177,0	181,8	2,3	1,9	1,0	3,7
			178,7	177,3	175,8	181,0	2,0	1,2	0,3	3,3
	[M-2H] ²⁻	228,3	219,6	216,4	215,2	221,1	-3,8	-5,2	-5,8	-3,2
Indigokarmin	[M-2Na] ²⁻	239,3	235,1	235,8	236,2	235,9	-1,7	-1,4	-1,3	-1,4
			234,0	234,5	234,9	234,3	-2,2	-2,0	-1,8	-2,1
			230,4	230,4	230,2	232,1	-3,7	-3,7	-3,8	-3,0
	[M-2Na] ²⁻	234,6	235,1	235,8	236,2	235,9	0,2	0,5	0,7	0,5
			234,0	234,5	234,9	234,3	-0,3	-0,1	0,1	-0,1
		230,4	230,4	230,2	232,1	-1,8	-1,8	-1,9	-1,1	

Tabelle A.11: Fortsetzung

BP86+def2-SVP		${}^{TM}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
	Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA
Kristallviolett	$[M]^+$	204,3	219,1	218,3	217,8	220,7	7,3	6,9	6,6	8,0
NDC	$[M-H]^-$	148,0	145,6	146,2	144,4	148,1	-1,7	-1,3	-2,5	0,0
	$[M-2H]^{2-}$	209,1	196,0	195,2	195,0	196,9	-6,3	-6,7	-6,7	-5,8
NDS	$[M-Na]^-$	177,5	160,7	166,1	162,6	168,4	-9,5	-6,4	-8,4	-5,1
	$[M-2Na]^{2-}$	211,4	196,0	196,0	195,5	196,7	-7,3	-7,3	-7,5	-7,0
N-Tritylglycin	$[M-H]^-$	184,3	186,3	185,0	183,1	190,1	1,1	0,4	-0,6	3,1
Pyronin	$[M]^+$	160,9	170,9	169,4	169,0	172,0	6,2	5,3	5,0	6,9
Rhodamin 110	$[M-H]^-$	181,8	196,3	194,2	193,6	198,1	8,0	6,8	6,5	9,0
	$[M+H]^+$	174,7	188,7	189,6	188,8	191,4	8,0	8,5	8,1	9,6
Rhodamin 800	$[M]^+$	198,2	208,9	208,4	207,6	210,4	5,4	5,2	4,8	6,2
Rubren	$[M]^{\bullet+}$	229,5	239,8	240,0	240,7	240,4	4,5	4,6	4,9	4,8
Saccharin	$[M-H]^-$	129,5	126,6	127,2	125,3	129,6	-2,2	-1,8	-3,2	0,1
$[N(Et)_4]^+$	$[M]^+$	123,4	122,8	122,2	121,6	122,2	-0,4	-1,0	-1,5	-1,0
$[N(Pr)_4]^+$	$[M]^+$	145,3	147,7	147,9	146,4	147,2	1,7	1,8	0,8	1,3
$[N(Bu)_4]^+$	$[M]^+$	166,6	180,2	180,5	179,2	181,1	8,2	8,3	7,6	8,7
$[N(Pe)_4]^+$	$[M]^+$	190,2	204,9	205,5	204,9	205,9	7,7	8,1	7,7	8,3
$[B(Ph)_4]^-$	$[M]^-$	180,6	188,4	186,5	183,9	194,5	4,3	3,3	1,8	7,7
$[P(Ph)_4]^+$	$[M]^+$	179,7	186,0	186,0	186,4	187,0	3,5	3,5	3,7	4,1

Tabelle A.12: Tabelle der ${}^{TIMS}CCS_{N_2}$ und ${}^{TM}CCS_{N_2}$ des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Es wurden BP86 und def2-TZVP sowie verschiedene Ladungsalgorithmen verwendet, um die ${}^{TM}CCS_{N_2}$ zu generieren. Die exp. Querschnitte sind in \AA^2 angegeben.

BP86+def2-TZVP		${}^{TM}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
	Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA
AMK	$[M+H]^+$	139,8	131,8	130,9	130,1	132,2	-5,7	-6,4	-6,9	-5,4
Anthracen	$[M]^{\bullet+}$	128,6	143,7	131,9	131,6	133,0	11,7	2,6	2,3	3,4
ATBE	$[M-H]^-$	131,6	144,3	134,8	135,2	135,3	9,6	2,4	2,7	2,8
	$[M+H]^+$	136,0	138,8	135,1	134,3	136,5	2,0	-0,7	-1,2	0,4
Coronen	$[M]^{\bullet+}$	159,4	181,2	160,6	160,3	163,9	13,7	0,7	0,5	2,8
DiBe-18-K-6	$[M+NH_4]^+$	184,7	196,4	189,1	189,9	189,9	6,3	2,4	2,8	2,8

Tabelle A.12: Fortsetzung

BP86+def2-TZVP		${}^{TM}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
	Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA
	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	180,8	194,9	187,1	187,1	188,4	7,8	3,5	3,5	4,2
	$[\text{M}+\text{K}]^+$	184,6	195,6	186,7	186,3	187,3	5,9	1,1	0,9	1,5
DCC	$[\text{M}]^+$	195,7	218,5	204,0	205,2	207,3	11,7	4,2	4,9	6,0
BDSZ	$[\text{M}-2\text{H}-2\text{Na}]^{4-}$	398,9	398,2	385,6	391,4	381,4	-0,2	-3,3	-1,9	-4,4
			405,1	392,3	396,5	390,4	1,6	-1,7	-0,6	-2,1
			394,4	381,4	383,8	378,4	-1,1	-4,4	-3,8	-5,1
	$[\text{M}-2\text{H}-2\text{Na}]^{4-}$	404,5	398,2	385,6	391,4	381,4	-1,6	-4,7	-3,2	-5,7
			405,1	392,3	396,5	390,4	0,1	-3,0	-2,0	-3,5
			394,4	381,4	383,8	378,4	-2,5	-5,7	-5,1	-6,5
Eosin Y	$[\text{M}-\text{H}]^-$	206,8	217,4	207,0	206,6	210,0	5,1	0,1	-0,1	1,6
			218,5	206,7	206,4	210,9	5,7	-0,1	-0,2	2,0
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	250,9	253,6	237,9	237,4	243,4	1,1	-5,2	-5,4	-3,0
Erythrosin	$[\text{M}-\text{H}]^-$	216,0	226,4	215,5	215,5	220,0	4,8	-0,2	-0,3	1,8
			227,5	215,5	216,2	221,5	5,3	-0,3	0,1	2,5
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	258,4	261,6	245,0	245,4	253,8	1,2	-5,2	-5,0	-1,8
Fluorescein	$[\text{M}-\text{H}]^-$	175,3	196,6	200,6	196,0	198,6	12,2	14,4	11,9	13,3
			199,1	196,5	203,5	196,3	13,6	12,1	16,1	12,0
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	228,3	241,9	216,5	215,1	220,7	5,9	-5,2	-5,8	-3,4
Indigokarmin	$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	239,3	244,8	235,6	236,0	235,6	2,3	-1,5	-1,4	-1,6
			243,0	234,5	234,8	234,1	1,6	-2,0	-1,9	-2,2
			239,1	231,2	230,5	231,6	-0,1	-3,4	-3,7	-3,2
	$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	234,6	244,8	235,6	236,0	235,6	4,3	0,4	0,6	0,4
			243,0	234,5	234,8	234,1	3,6	-0,1	0,1	-0,3
			239,1	231,2	230,5	231,6	1,9	-1,5	-1,8	-1,3
Kristallviolett	$[\text{M}]^+$	204,3	228,1	217,7	217,3	219,6	11,7	6,6	6,4	7,5
NDC	$[\text{M}-\text{H}]^-$	148,0	155,4	146,5	145,9	148,3	5,0	-1,0	-1,4	0,2
			209,1	203,5	195,7	195,3	197,2	-2,7	-6,4	-6,6
NDS	$[\text{M}-\text{Na}]^-$	177,5	169,7	166,6	164,6	169,4	-4,4	-6,2	-7,3	-4,6
			211,4	205,8	196,3	195,7	196,5	-2,7	-7,1	-7,4
N-Triylglycin	$[\text{M}-\text{H}]^-$	184,3	203,7	185,1	183,9	189,5	10,6	0,4	-0,2	2,8
Pyronin	$[\text{M}]^+$	160,9	180,6	169,1	169,3	171,2	12,2	5,1	5,2	6,4
Rhodamin 110	$[\text{M}-\text{H}]^-$	181,8	215,5	193,9	194,6	197,8	18,5	6,6	7,0	8,8
			174,7	198,1	189,3	188,7	190,6	13,4	8,3	8,0

Tabelle A.12: Fortsetzung

BP86+def2-TZVP		${}^{TM}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA	
Rhodamin 800	$[M]^+$	198,2	217,2	208,0	207,1	209,3	9,6	5,0	4,5	5,6
Rubren	$[M]^{\bullet+}$	229,5	247,8	240,0	241,5	240,1	8,0	4,6	5,2	4,6
Saccharin	$[M-H]^-$	129,5	133,3	127,3	126,1	129,2	2,9	-1,7	-2,6	-0,2
$[N(\text{Et})_4]^+$	$[M]^+$	123,4	123,2	122,1	122,1	122,1	-0,1	-1,0	-1,0	-1,1
$[N(\text{Pr})_4]^+$	$[M]^+$	145,3	146,8	147,7	147,3	147,1	1,1	1,7	1,4	1,2
$[N(\text{Bu})_4]^+$	$[M]^+$	166,6	179,5	180,1	180,7	180,7	7,8	8,1	8,5	8,5
$[N(\text{Pe})_4]^+$	$[M]^+$	190,2	203,6	204,6	205,3	205,0	7,1	7,6	8,0	7,8
$[B(\text{Ph})_4]^-$	$[M]^-$	180,6	215,2	185,9	185,2	192,5	19,2	2,9	2,5	6,6
$[P(\text{Ph})_4]^+$	$[M]^+$	179,7	194,4	185,6	186,7	186,4	8,2	3,3	3,9	3,7

Tabelle A.13: Tabelle der ${}^{TIMS}CCS_{N_2}$ und ${}^{TM}CCS_{N_2}$ des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Es wurden B3LYP und def2-SVP sowie verschiedene Ladungsalgorithmen verwendet, um die ${}^{TM}CCS_{N_2}$ zu generieren. Die exp. Querschnitte sind in \AA^2 angegeben.

B3LYP+def2-SVP		${}^{TM}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA	
AMK	$[M+H]^+$	139,8	131,0	131,6	129,9	132,8	-6,3	-5,9	-7,1	-5,0
Anthracen	$[M]^{\bullet+}$	128,6	131,8	131,9	131,3	133,2	2,5	2,6	2,1	3,6
ATBE	$[M-H]^-$	131,6	135,0	134,9	136,9	136,7	2,6	2,5	4,0	3,8
	$[M+H]^+$	136,0	134,4	134,9	134,0	136,7	-1,2	-0,8	-1,4	0,5
Coronen	$[M]^{\bullet+}$	159,4	160,1	160,6	160,4	164,4	0,4	0,7	0,6	3,1
DiBe-18-K-6	$[M+NH_4]^+$	184,7	188,4	188,8	189,3	190,9	2,0	2,2	2,5	3,3
	$[M+Na]^+$	180,8	185,4	186,8	186,5	189,2	2,6	3,3	3,2	4,6
	$[M+K]^+$	184,6	186,0	186,5	185,4	188,3	0,7	1,0	0,4	2,0
DCC	$[M]^+$	195,7	204,9	203,7	203,9	207,7	4,7	4,1	4,2	6,2
BDSZ	$[M-2H$	398,9	387,4	385,2	392,1	381,6	-2,9	-3,4	-1,7	-4,3
	$-2Na]^{4-}$		393,3	392,8	397,6	391,3	-1,4	-1,5	-0,3	-1,9
			382,1	381,3	384,4	378,3	-4,2	-4,4	-3,6	-5,2
	$[M-2H$	404,5	387,4	385,2	392,1	381,6	-4,2	-4,8	-3,1	-5,7
	$-2Na]^{4-}$		393,3	392,8	397,6	391,3	-2,8	-2,9	-1,7	-3,3

Tabelle A.13: Fortsetzung

B3LYP+def2-SVP		${}^{\text{TM}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
	Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA
			382,1	381,3	384,4	378,3	-5,5	-5,7	-5,0	-6,5
Eosin Y	[M-H] ⁻	206,8	208,2	209,3	217,4	206,9	0,7	1,2	5,1	0,0
			209,4	209,8	217,8	206,5	1,3	1,4	5,3	-0,1
	[M-2H] ²⁻	250,9	243,0	242,8	253,5	239,6	-3,2	-3,2	1,0	-4,5
Erythrosin	[M-H] ⁻	216,0	217,6	215,9	215,1	220,3	0,7	-0,1	-0,4	2,0
			219,0	216,0	216,0	221,8	1,4	0,0	0,0	2,7
	[M-2H] ²⁻	258,4	251,1	245,7	246,5	253,9	-2,8	-4,9	-4,6	-1,7
Fluorescein	[M-H] ⁻	175,3	178,9	178,2	176,6	181,3	2,1	1,7	0,8	3,5
			178,8	177,4	175,7	181,0	2,0	1,2	0,3	3,3
	[M-2H] ²⁻	228,3	219,3	216,6	214,9	221,0	-4,0	-5,1	-5,9	-3,2
Indigokarmin	[M-2Na] ²⁻	239,3	235,6	236,1	236,5	236,2	-1,5	-1,4	-1,2	-1,3
			234,2	234,8	235,5	234,8	-2,1	-1,9	-1,6	-1,9
			229,8	231,3	231,4	233,3	-4,0	-3,3	-3,3	-2,5
	[M-2Na] ²⁻	234,6	235,6	236,1	236,5	236,2	0,4	0,6	0,8	0,7
			234,2	234,8	235,5	234,8	-0,2	0,1	0,4	0,1
			229,8	231,3	231,4	233,3	-2,1	-1,4	-1,4	-0,6
Kristallviolett	[M] ⁺	204,3	218,7	217,9	217,4	220,0	7,1	6,7	6,5	7,7
NDC	[M-H] ⁻	148,0	146,0	146,7	144,7	148,6	-1,4	-0,9	-2,2	0,4
	[M-2H] ²⁻	209,1	205,0	206,8	210,3	205,7	-1,9	-1,1	0,6	-1,6
NDS	[M-Na] ⁻	177,5	160,7	166,2	162,7	168,5	-9,5	-6,4	-8,4	-5,1
	[M-2Na] ²⁻	211,4	196,0	196,2	195,5	197,0	-7,3	-7,2	-7,5	-6,8
N-Triylglycin	[M-H] ⁻	184,3	186,7	185,5	183,3	190,3	1,3	0,6	-0,5	3,3
Pyronin	[M] ⁺	160,9	170,5	169,0	168,7	171,4	5,9	5,0	4,8	6,5
Rhodamin 110	[M-H] ⁻	181,8	196,3	194,2	193,5	198,1	8,0	6,8	6,4	9,0
	[M+H] ⁺	174,7	188,5	189,4	188,8	191,1	7,9	8,4	8,0	9,4
Rhodamin 800	[M] ⁺	198,2	208,1	207,8	206,7	209,5	5,0	4,8	4,3	5,7
Rubren	[M] ^{•+}	229,5	239,5	239,7	240,6	239,8	4,3	4,4	4,9	4,5
Saccharin	[M-H] ⁻	129,5	126,8	127,4	125,2	129,9	-2,1	-1,6	-3,3	0,3
[N(Et) ₄] ⁺	[M] ⁺	123,4	122,8	122,2	121,5	122,1	-0,5	-1,0	-1,5	-1,0
[N(Pr) ₄] ⁺	[M] ⁺	145,3	147,7	147,9	146,5	147,2	1,7	1,8	0,8	1,3
[N(Bu) ₄] ⁺	[M] ⁺	166,6	180,1	180,4	179,1	180,9	8,1	8,3	7,5	8,6
[N(Pe) ₄] ⁺	[M] ⁺	190,2	204,7	205,5	204,7	205,7	7,7	8,1	7,7	8,2
[B(Ph) ₄] ⁻	[M] ⁻	180,6	188,0	186,2	183,3	193,7	4,1	3,1	1,5	7,3

Tabelle A.13: Fortsetzung

B3LYP+def2-SVP		${}^{TM}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA	
$[\text{P}(\text{Ph})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	179,7	185,8	185,7	186,5	186,6	3,4	3,3	3,8	3,9

Tabelle A.14: Tabelle der ${}^{TIMS}CCS_{N_2}$ und ${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Es wurden B3LYP und def2-TZVP sowie verschiedene Ladungsalgorithmen verwendet, um die ${}^{TM}CCS_{N_2}$ zu generieren. Die exp. Querschnitte sind in \AA^2 angegeben.

B3LYP+def2-TZVP		${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]					
Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA		
AMK	$[\text{M}+\text{H}]^+$	139,8	132,1	131,2	130,2	132,5	-5,5	-6,2	-6,9	-5,2	
Anthracen	$[\text{M}]^{\bullet+}$	128,6	143,5	131,8	131,4	132,6	11,5	2,4	2,2	3,1	
ATBE	$[\text{M}-\text{H}]^-$	131,6	144,1	134,7	135,1	135,1	9,5	2,4	2,6	2,7	
	$[\text{M}+\text{H}]^+$	136,0	138,5	134,9	134,3	136,3	1,9	-0,8	-1,3	0,3	
Coronen	$[\text{M}]^{\bullet+}$	159,4	180,6	160,3	160,0	163,3	13,3	0,5	0,4	2,4	
DiBe-18-K-6	$[\text{M}+\text{NH}_4]^+$	184,7	195,9	188,8	189,4	189,4	6,1	2,2	2,5	2,5	
	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	180,8	194,4	186,8	186,4	187,8	7,5	3,3	3,1	3,9	
	$[\text{M}+\text{K}]^+$	184,6	195,2	186,3	185,6	186,8	5,7	0,9	0,5	1,2	
DCC	$[\text{M}]^+$	195,7	217,9	203,6	204,7	206,8	11,4	4,1	4,6	5,7	
BDSZ	$[\text{M}-2\text{H}-2\text{Na}]^{4-}$	398,9	397,7	386,3	392,1	381,7	-0,3	-3,2	-1,7	-4,3	
			405,2	393,7	397,6	391,2	391,2	1,6	-1,3	-0,3	-1,9
			393,5	380,9	384,4	379,3	379,3	-1,4	-4,5	-3,6	-4,9
	$[\text{M}-2\text{H}-2\text{Na}]^{4-}$	404,5	397,7	386,3	392,1	381,7	381,7	-1,7	-4,5	-3,1	-5,7
			405,2	393,7	397,6	391,2	391,2	0,2	-2,7	-1,7	-3,3
			393,5	380,9	384,4	379,3	379,3	-2,7	-5,8	-5,0	-6,2
Eosin Y	$[\text{M}-\text{H}]^-$	206,8	196,4	194,1	195,8	198,6	-5,1	-6,2	-5,3	-4,0	
			196,4	193,5	194,6	198,6	198,6	-5,0	-6,4	-5,9	-4,0
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	250,9	233,9	229,7	230,1	234,8	-6,8	-8,5	-8,3	-6,4	
Erythrosin	$[\text{M}-\text{H}]^-$	216,0	217,6	215,1	215,9	220,3	0,7	-0,4	-0,1	2,0	
			219,0	216,0	216,0	221,8	221,8	1,4	0,0	0,0	2,7
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	258,4	251,1	246,5	245,7	253,9	-2,8	-4,6	-4,9	-1,7	
Fluorescein	$[\text{M}-\text{H}]^-$	175,3	195,3	177,3	177,8	180,8	11,5	1,1	1,5	3,1	
			196,6	178,0	176,7	181,0	181,0	12,2	1,6	0,8	3,3

Tabelle A.14: Fortsetzung

B3LYP+def2-TZVP		${}^TMCCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
	Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	228,3	241,5	216,7	215,4	220,7	5,7	-5,1	-5,7	-3,4
Indigokarmin	$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	239,3	244,7	235,2	236,7	235,8	2,3	-1,7	-1,1	-1,5
			242,7	233,7	235,1	234,3	1,4	-2,3	-1,7	-2,1
			238,7	231,5	231,5	232,8	-0,2	-3,3	-3,3	-2,7
	$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	234,6	244,7	235,2	236,7	235,8	4,3	0,2	0,9	0,5
			242,7	233,7	235,1	234,3	3,4	-0,4	0,2	-0,1
			238,7	231,5	231,5	232,8	1,7	-1,3	-1,4	-0,8
Kristallviolett	$[\text{M}]^+$	204,3	227,6	217,5	217,1	219,1	11,4	6,5	6,3	7,3
NDC	$[\text{M}-\text{H}]^-$	148,0	155,5	146,0	146,5	148,7	5,1	-1,4	-1,1	0,4
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	209,1	203,3	195,0	195,9	197,4	-2,8	-6,7	-6,3	-5,6
NDS	$[\text{M}-\text{Na}]^-$	177,5	169,7	167,5	164,8	169,5	-4,4	-5,6	-7,2	-4,5
	$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	211,4	205,3	197,0	195,7	196,8	-2,9	-6,8	-7,4	-6,9
N-Triylglycin	$[\text{M}-\text{H}]^-$	184,3	203,9	185,4	184,2	189,6	10,6	0,6	-0,1	2,9
Pyronin	$[\text{M}]^+$	160,9	180,1	168,7	168,8	170,6	11,9	4,8	4,9	6,0
Rhodamin 110	$[\text{M}-\text{H}]^-$	181,8	215,6	194,7	194,6	198,0	18,6	7,1	7,0	8,9
	$[\text{M}+\text{H}]^+$	174,7	197,5	189,1	188,5	190,3	13,0	8,2	7,9	8,9
Rhodamin 800	$[\text{M}]^+$	198,2	216,2	207,3	206,2	208,5	9,1	4,6	4,1	5,2
Rubren	$[\text{M}]^{\bullet+}$	229,5	247,1	239,7	241,2	239,6	7,7	4,4	5,1	4,4
Saccharin	$[\text{M}-\text{H}]^-$	129,5	133,2	127,3	126,2	129,4	2,9	-1,6	-2,5	-0,1
$[\text{N}(\text{Et})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	123,4	123,1	122,1	122,1	122,0	-0,2	-1,0	-1,0	-1,1
$[\text{N}(\text{Pr})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	145,3	146,7	147,8	147,4	147,0	1,0	1,7	1,5	1,2
$[\text{N}(\text{Bu})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	166,6	179,4	180,1	180,7	180,6	7,7	8,1	8,5	8,4
$[\text{N}(\text{Pe})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	190,2	203,5	204,6	205,3	204,9	7,0	7,6	8,0	7,7
$[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$	$[\text{M}]^-$	180,6	214,8	185,4	184,9	191,8	19,0	2,6	2,4	6,2
$[\text{P}(\text{Ph})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	179,7	193,9	185,3	186,2	185,9	7,9	3,1	3,6	3,5

Tabelle A.15: Tabelle der $TIMS$ CCS_{N₂} und TM CCS_{N₂} des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Es wurden TPSS und def2-SVP sowie verschiedene Ladungsalgorithmen verwendet, um die TM CCS_{N₂} zu generieren. Die exp. Querschnitte sind in Å² angegeben.

TPSS+def2-SVP		TM CCS _{N₂} [Å ²]				Abweichung Δ [%]				
	Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA
AMK	[M+H] ⁺	139,8	130,7	131,2	129,6	132,5	-6,5	-6,1	-7,2	-5,2
Anthracen	[M] ^{•+}	128,6	131,9	132,0	131,3	133,2	2,6	2,6	2,1	3,6
ATBE	[M-H] ⁻	131,6	135,4	136,5	136,7	136,0	2,8	3,7	3,8	3,3
	[M+H] ⁺	136,0	134,5	135,0	134,0	136,8	-1,1	-0,7	-1,4	0,6
Coronen	[M] ^{•+}	159,4	160,3	160,8	160,2	164,5	0,6	0,9	0,5	3,2
DiBe-18-K-6	[M+NH ₄] ⁺	184,7	188,4	188,9	189,1	190,8	2,0	2,3	2,4	3,3
	[M+Na] ⁺	180,8	185,8	187,2	186,8	189,5	2,7	3,5	3,3	4,8
	[M+K] ⁺	184,6	186,2	186,8	185,6	188,4	0,9	1,2	0,5	2,0
DCC	[M] ⁺	195,7	205,2	204,0	204,2	207,9	4,9	4,3	4,3	6,3
BDSZ	[M-2H -2Na] ⁴⁻	398,9	387,8	386,9	391,6	382,6	-2,8	-3,0	-1,8	-4,1
			393,5	393,2	396,4	390,5	-1,4	-1,4	-0,6	-2,1
			382,0	380,7	384,3	378,9	-4,2	-4,6	-3,7	-5,0
	[M-2H -2Na] ⁴⁻	404,5	387,8	386,9	391,6	382,6	-4,1	-4,3	-3,2	-5,4
			393,5	393,2	396,4	390,5	-2,7	-2,8	-2,0	-3,5
			382,0	380,7	384,3	378,9	-5,6	-5,9	-5,0	-6,3
Eosin Y	[M-H] ⁻	206,8	207,9	206,9	206,2	205,5	0,5	0,1	-0,3	-0,7
			207,2	206,1	207,3	205,8	0,2	-0,4	0,2	-0,5
	[M-2H] ²⁻	250,9	238,4	238,8	237,8	238,9	-5,0	-4,9	-5,2	-4,8
Erythrosin	[M-H] ⁻	216,0	218,7	217,1	217,0	222,0	1,2	0,5	0,4	2,8
			218,5	216,3	216,2	222,8	1,1	0,1	0,1	3,2
	[M-2H] ²⁻	258,4	251,1	246,7	246,7	253,4	-2,8	-4,5	-4,5	-1,9
Fluorescein	[M-H] ⁻	175,3	179,4	177,9	177,1	181,5	2,4	1,5	1,1	3,6
			178,7	177,3	176,4	181,3	2,0	1,2	0,6	3,5
	[M-2H] ²⁻	228,3	219,6	216,8	215,1	220,9	-3,8	-5,1	-5,8	-3,3
Indigokarmin	[M-2Na] ²⁻	239,3	235,6	235,6	235,6	234,7	-1,5	-1,5	-1,5	-1,9
			235,1	235,3	235,7	234,6	-1,7	-1,7	-1,5	-5,0
			230,2	231,2	230,3	233,6	-3,8	-3,4	-3,7	-2,4
	[M-2Na] ²⁻	234,6	235,6	235,6	235,6	234,7	0,4	0,4	0,4	0,0
			235,1	235,3	235,7	234,6	0,2	0,3	0,4	0,0
		230,2	231,2	230,3	233,6	-1,9	-1,5	-1,8	-0,5	

Tabelle A.15: Fortsetzung

TPSS+def2-SVP		${}^{TM}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
	Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA
Kristallviolett	$[M]^+$	204,3	218,9	218,1	217,6	220,2	7,2	6,8	6,5	7,8
NDC	$[M-H]^-$	148,0	145,9	145,6	142,6	148,0	-1,5	-1,6	-3,7	0,0
	$[M-2H]^{2-}$	209,1	196,0	194,1	193,7	196,1	-6,3	-7,2	-7,4	-6,2
NDS	$[M-Na]^-$	177,5	160,5	165,9	162,3	168,0	-9,6	-6,5	-8,6	-5,4
	$[M-2Na]^{2-}$	211,4	196,2	196,9	195,5	196,9	-7,2	-6,9	-7,5	-6,8
N-Tritylglycin	$[M-H]^-$	184,3	186,8	185,3	183,8	190,1	1,4	0,6	-0,3	3,2
Pyronin	$[M]^+$	160,9	170,7	169,2	168,9	171,6	6,1	5,1	5,0	6,6
Rhodamin 110	$[M-H]^-$	181,8	196,1	194,2	193,8	198,2	7,9	6,8	6,6	9,0
	$[M+H]^+$	174,7	188,5	189,4	188,8	191,1	7,9	8,4	8,1	9,4
Rhodamin 800	$[M]^+$	198,2	208,7	208,2	207,6	210,0	5,3	5,1	4,8	6,0
Rubren	$[M]^{\bullet+}$	229,5	239,4	239,5	240,2	239,7	4,3	4,4	4,7	4,5
Saccharin	$[M-H]^-$	129,5	126,9	126,6	124,8	129,4	-1,9	-2,2	-3,6	0,0
$[N(Et)_4]^+$	$[M]^+$	123,4	122,8	122,2	121,5	122,1	-0,5	-1,0	-1,5	-1,0
$[N(Pr)_4]^+$	$[M]^+$	145,3	147,7	147,9	146,4	147,3	1,7	1,8	0,8	1,4
$[N(Bu)_4]^+$	$[M]^+$	166,6	180,2	180,5	179,1	181,1	8,2	8,4	7,5	8,7
$[N(Pe)_4]^+$	$[M]^+$	190,2	205,0	205,6	204,9	206,0	7,8	8,1	7,8	8,3
$[B(Ph)_4]^-$	$[M]^-$	180,6	188,0	186,2	183,4	193,2	4,1	3,1	1,6	7,0
$[P(Ph)_4]^+$	$[M]^+$	179,7	185,8	185,8	186,3	186,7	3,4	3,4	3,7	3,9

Tabelle A.16: Tabelle der ${}^{TIMS}CCS_{N_2}$ und ${}^{TM}CCS_{N_2}$ des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Es wurden TPSS und def2-TZVP sowie verschiedene Ladungsalgorithmen verwendet, um die ${}^{TM}CCS_{N_2}$ zu generieren. Die exp. Querschnitte sind in \AA^2 angegeben.

TPSS+def2-TZVP		${}^{TM}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
	Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA
AMK	$[M+H]^+$	139,8	131,8	130,9	129,7	132,1	-5,7	-6,4	-7,2	-5,5
Anthracen	$[M]^{\bullet+}$	128,6	143,6	131,8	131,4	132,7	11,6	2,5	2,1	3,1
ATBE	$[M-H]^-$	131,6	144,5	136,4	136,9	136,0	9,8	3,6	4,0	3,3
	$[M+H]^+$	136,0	138,7	135,0	134,3	136,4	2,0	-0,7	-1,3	0,3
Coronen	$[M]^{\bullet+}$	159,4	181,0	160,5	160,0	163,4	13,5	0,7	0,4	2,5
DiBe-18-K-6	$[M+NH_4]^+$	184,7	196,1	188,9	189,7	189,4	6,2	2,3	2,7	2,6

Tabelle A.16: Fortsetzung

TPSS+def2-TZVP		${}^{\text{TM}}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
	Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA
	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	180,8	194,6	187,0	186,7	188,0	7,6	3,4	3,3	4,0
	$[\text{M}+\text{K}]^+$	184,6	195,4	186,6	186,1	187,0	5,9	1,1	0,8	1,3
DCC	$[\text{M}]^+$	195,7	218,2	203,8	205,0	207,0	11,5	4,2	4,8	5,8
BDSZ	$[\text{M}-2\text{H}-2\text{Na}]^{4-}$	398,9	398,8	386,6	392,5	383,4	0,0	-3,1	-1,6	-3,9
			405,3	393,1	398,2	391,1	1,6	-1,5	-0,2	-2,0
			393,8	380,8	384,7	379,5	-1,3	-4,5	-3,5	-4,9
	$[\text{M}-2\text{H}-2\text{Na}]^{4-}$	404,5	398,8	386,6	392,5	383,4	-1,4	-4,4	-3,0	-5,2
			405,3	393,1	398,2	391,1	0,2	-2,8	-1,6	-3,3
			393,8	380,8	384,7	379,5	-2,7	-5,9	-4,9	-6,2
Eosin Y	$[\text{M}-\text{H}]^-$	206,8	207,3	211,1	211,3	210,0	0,2	2,1	2,2	1,6
			205,4	211,0	210,4	210,1	-0,7	2,0	1,8	1,6
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	250,9	237,1	244,2	244,4	243,7	-5,5	-2,7	-2,6	-2,9
Erythrosin	$[\text{M}-\text{H}]^-$	216,0	226,8	216,4	216,3	221,2	5,0	0,1	0,1	2,4
			226,5	215,5	215,2	222,1	4,8	-0,3	-0,4	2,8
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	258,4	261,4	245,9	244,5	253,1	1,2	-4,8	-5,4	-2,0
Fluorescein	$[\text{M}-\text{H}]^-$	175,3	196,0	177,7	177,8	180,8	11,9	1,4	1,5	3,2
			196,4	177,2	177,1	181,0	12,1	1,1	1,1	3,3
		$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	228,3	242,0	216,9	214,9	220,6	6,0	-5,0	-5,9
Indigokarmin	$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	239,3	245,2	235,5	236,6	234,3	2,5	-1,6	-1,1	-2,1
			244,0	235,2	236,4	234,2	2,0	-1,7	-1,2	-2,1
			238,9	231,1	230,6	230,9	-0,2	-3,4	-3,6	-3,5
		$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	234,6	245,2	235,5	236,6	234,3	4,5	0,4	0,8
			244,0	235,2	236,4	234,2	4,0	0,2	0,7	-0,2
			238,9	231,1	230,6	230,9	1,8	-1,5	-1,7	-1,6
Kristallviolett	$[\text{M}]^+$	204,3	227,8	217,5	217,1	219,2	11,5	6,5	6,3	7,3
NDC	$[\text{M}-\text{H}]^-$	148,0	155,7	145,9	144,2	148,1	5,2	-1,4	-2,6	0,0
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	209,1	203,3	194,7	194,2	196,4	-2,8	-6,9	-7,1	-6,1
NDS	$[\text{M}-\text{Na}]^-$	177,5	169,4	166,3	164,1	168,9	-4,6	-6,3	-7,6	-4,8
	$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	211,4	205,9	197,1	195,7	196,8	-2,6	-6,8	-7,4	-6,9
N-Triylglycin	$[\text{M}-\text{H}]^-$	184,3	203,9	185,3	184,6	189,5	10,6	0,6	0,2	2,9
Pyronin	$[\text{M}]^+$	160,9	180,5	169,0	169,2	170,9	12,1	5,0	5,1	6,2
Rhodamin 110	$[\text{M}-\text{H}]^-$	181,8	215,4	194,0	194,7	197,8	18,5	6,7	7,1	8,8
	$[\text{M}+\text{H}]^+$	174,7	197,8	189,2	188,5	190,4	13,2	8,3	7,9	9,0

Tabelle A.16: Fortsetzung

TPSS+def2-TZVP		${}^{TM}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA	
Rhodamin 800	$[M]^+$	198,2	216,8	207,8	207,2	209,0	9,4	4,9	4,6	5,5
Rubren	$[M]^{\bullet+}$	229,5	247,1	239,5	241,4	239,5	7,7	4,4	5,2	4,4
Saccharin	$[M-H]^-$	129,5	133,6	126,7	125,5	128,9	3,2	-2,2	-3,0	-0,4
$[N(Et)_4]^+$	$[M]^+$	123,4	123,2	122,1	121,9	122,1	-0,1	-1,1	-1,2	-1,1
$[N(Pr)_4]^+$	$[M]^+$	145,3	146,8	147,7	147,0	147,1	1,1	1,7	1,2	1,3
$[N(Bu)_4]^+$	$[M]^+$	166,6	179,6	180,2	180,2	180,7	7,8	8,2	8,2	8,5
$[N(Pe)_4]^+$	$[M]^+$	190,2	203,4	204,4	204,6	204,8	7,0	7,5	7,6	7,7
$[B(Ph)_4]^-$	$[M]^-$	180,6	214,7	185,6	184,5	191,5	18,9	2,8	2,2	6,0
$[P(Ph)_4]^+$	$[M]^+$	179,7	194,0	185,3	186,2	185,9	8,0	3,1	3,7	3,5

Tabelle A.17: Tabelle der ${}^{TIMS}CCS_{N_2}$ und ${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Es wurden BP86 und def2-SVP sowie verschiedene Ladungsalgorithmen verwendet, um die ${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ zu generieren. Die exp. Querschnitte sind in \AA^2 angegeben.

BP86+def2-SVP		${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA	
AMK	$[M+H]^+$	139,8	132,0	133,1	130,4	135,5	-5,6	-4,7	-6,7	-3,1
Anthracen	$[M]^{\bullet+}$	128,6	133,6	133,7	132,2	138,0	3,9	3,9	2,8	7,3
ATBE	$[M-H]^-$	131,6	135,4	135,2	134,6	137,0	2,9	2,7	2,2	4,1
	$[M+H]^+$	136,0	132,4	134,2	131,6	137,3	-2,6	-1,4	-3,2	0,9
Coronen	$[M]^{\bullet+}$	159,4	160,8	161,2	160,1	169,7	0,8	1,1	0,4	6,4
DiBe-18-K-6	$[M+NH_4]^+$	184,7	183,2	183,4	183,3	190,8	-0,8	-0,7	-0,8	3,3
	$[M+Na]^+$	180,8	181,9	182,1	181,4	190,9	0,6	0,7	0,3	5,6
	$[M+K]^+$	184,6	182,4	182,2	180,3	189,8	-1,2	-1,3	-2,4	2,8
DCC	$[M]^+$	195,7	199,2	197,9	196,5	206,8	1,8	1,1	0,4	5,7
BDSZ	$[M-2H-2Na]^{4-}$	398,9	399,6	398,5	399,2	401,1	0,2	-0,1	0,1	0,6
			409,9	409,3	409,9	413,3	2,8	2,6	2,8	3,6
			399,0	398,9	399,0	400,2	0,0	0,0	0,0	0,3
	$[M-2H-2Na]^{4-}$	404,5	399,6	398,5	399,2	401,1	-1,2	-1,5	-1,3	-0,8
		409,9	409,3	409,9	413,3	1,3	1,2	1,3	2,2	

Tabelle A.17: Fortsetzung

BP86+def2-SVP		${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA	
		399,0	398,9	399,0	400,2	-1,4	-1,4	-1,4	-1,1	
Eosin Y	[M-H] ⁻	206,8	211,3	210,3	207,9	216,7	2,2	1,7	0,5	4,8
			213,1	209,8	208,9	217,9	3,0	1,5	1,0	5,3
	[M-2H] ²⁻	250,9	250,6	247,1	244,9	254,6	-0,1	-1,5	-2,4	1,5
Erythrosin	[M-H] ⁻	216,0	220,5	218,6	216,1	228,6	2,1	1,2	0,0	5,8
			220,1	216,8	215,5	228,2	1,9	0,3	-0,2	5,6
	[M-2H] ²⁻	258,4	257,9	252,0	251,1	265,3	-0,2	-2,5	-2,8	2,7
Fluorescein	[M-H] ⁻	175,3	177,8	177,9	174,9	184,9	1,5	1,5	-0,2	5,5
			177,8	177,9	174,2	185,8	1,5	1,5	-0,6	6,0
	[M-2H] ²⁻	228,3	226,4	223,6	221,0	230,9	-0,9	-2,1	-3,2	1,1
Indigokarmin	[M-2Na] ²⁻	239,3	242,6	244,7	242,7	249,1	1,4	2,3	1,4	4,1
			239,7	241,5	239,8	246,1	0,2	0,9	0,2	2,9
			236,8	238,0	235,5	243,4	-1,0	-0,5	-1,6	1,7
		[M-2Na] ²⁻	234,6	242,6	244,7	242,7	249,1	3,4	4,3	3,4
			239,7	241,5	239,8	246,1	2,2	2,9	2,2	4,9
			236,8	238,0	235,5	243,4	-1,0	-0,5	-1,6	1,7
Kristallviolett	[M] ⁺	204,3	208,2	207,0	206,1	214,4	1,9	1,3	0,9	4,9
NDC	[M-H] ⁻	148,0	150,1	152,2	147,3	158,3	1,4	2,8	-0,5	6,9
	[M-2H] ²⁻	209,1	212,8	209,1	208,9	213,2	1,8	0,0	-0,1	2,0
NDS	[M-Na] ⁻	177,5	165,3	174,6	169,0	181,2	-6,9	-1,6	-4,8	2,1
	[M-2Na] ²⁻	211,4	208,3	208,4	206,5	213,3	-1,5	-1,4	-2,3	0,9
N-Triylglycin	[M-H] ⁻	184,3	187,0	185,5	181,3	195,6	1,5	0,6	-1,6	6,1
Pyronin	[M] ⁺	160,9	164,3	162,7	161,9	169,0	2,1	1,1	0,6	5,0
Rhodamin 110	[M-H] ⁻	181,8	187,8	185,3	183,3	193,3	3,3	1,9	0,8	6,3
	[M+H] ⁺	174,7	180,6	183,0	179,3	189,1	3,4	4,8	2,6	8,2
Rhodamin 800	[M] ⁺	198,2	198,3	198,2	196,7	202,7	0,1	0,0	-0,7	2,3
Rubren	[M] ^{•+}	229,5	238,2	238,4	237,3	243,3	3,8	3,9	3,4	6,0
Saccharin	[M-H] ⁻	129,5	130,3	130,4	126,9	136,2	0,7	0,7	-2,0	5,2
[N(Et) ₄] ⁺	[M] ⁺	123,4	121,0	120,5	119,1	121,0	-1,9	-2,3	-3,4	-1,9
[N(Pr) ₄] ⁺	[M] ⁺	145,3	144,2	144,3	141,9	144,7	-0,7	-0,6	-2,4	-0,4
[N(Bu) ₄] ⁺	[M] ⁺	166,6	174,9	175,1	172,9	176,7	5,0	5,1	3,8	6,1
[N(Pe) ₄] ⁺	[M] ⁺	190,2	198,5	199,0	197,3	200,7	4,4	4,6	3,8	5,5
[B(Ph) ₄] ⁻	[M] ⁻	180,6	192,4	189,0	183,8	206,6	6,6	4,6	1,8	14,4

Tabelle A.17: Fortsetzung

BP86+def2-SVP		${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA	
$[\text{P}(\text{Ph})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	179,7	183,9	183,5	182,5	189,3	2,4	2,1	1,5	5,4

Tabelle A.18: Tabelle der ${}^{TIMS}CCS_{N_2}$ und ${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Es wurden BP86 und def2-TZVP sowie verschiedene Ladungsalgorithmen verwendet, um die ${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ zu generieren. Die exp. Querschnitte sind in \AA^2 angegeben.

BP86+def2-TZVP		${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA	
AMK	$[\text{M}+\text{H}]^+$	139,8	136,7	132,6	131,2	134,9	-2,2	-5,1	-6,1	-3,5
Anthracen	$[\text{M}]^{\bullet+}$	128,6	161,9	133,7	133,3	136,8	25,9	3,9	3,7	6,3
ATBE	$[\text{M}-\text{H}]^-$	131,6	156,0	135,4	134,5	137,2	18,5	2,9	2,2	4,2
	$[\text{M}+\text{H}]^+$	136,0	145,5	134,3	132,3	136,7	7,0	-1,3	-2,7	0,5
Coronen	$[\text{M}]^{\bullet+}$	159,4	201,3	161,1	160,3	167,5	26,3	1,1	0,5	5,1
DiBe-18-K-6	$[\text{M}+\text{NH}_4]^+$	184,7	206,6	183,6	184,7	187,8	11,9	-0,6	0,0	1,7
	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	180,8	208,7	182,0	182,4	187,5	15,4	0,6	0,9	3,7
	$[\text{M}+\text{K}]^+$	184,6	209,4	182,2	181,7	186,2	13,4	-1,3	-1,6	0,9
DCC	$[\text{M}]^+$	195,7	230,5	197,8	199,1	204,3	17,8	1,1	1,7	4,4
BDSZ	$[\text{M}-2\text{H}-2\text{Na}]^{4-}$	398,9	423,7	401,1	403,3	402,5	6,2	0,6	1,1	0,9
			433,2	411,6	413,2	415,3	8,6	3,2	3,6	4,1
			421,3	400,4	400,7	401,5	5,6	0,4	0,5	0,7
	$[\text{M}-2\text{H}-2\text{Na}]^{4-}$	404,5	423,7	401,1	403,3	402,5	4,8	-0,8	-0,3	-0,5
			433,2	411,6	413,2	415,3	7,1	1,8	2,1	2,7
			421,3	400,4	400,7	401,5	4,2	-1,0	-0,9	-0,8
Eosin Y	$[\text{M}-\text{H}]^-$	206,8	229,5	209,7	208,4	216,4	11,0	1,4	0,8	4,6
			229,4	210,1	209,3	217,0	10,9	1,6	1,2	4,9
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	250,9	265,0	246,3	245,0	254,1	5,6	-1,8	-2,4	1,3
Erythrosin	$[\text{M}-\text{H}]^-$	216,0	239,9	218,2	217,3	228,0	11,1	1,0	0,6	5,5
			238,2	216,9	217,1	226,2	10,2	0,4	0,5	4,7
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	258,4	273,4	251,2	251,2	265,7	5,8	-2,8	-2,8	2,8
Fluorescein	$[\text{M}-\text{H}]^-$	175,3	219,5	224,8	219,3	220,0	25,3	28,3	25,1	25,5
			220,5	215,4	225,7	212,9	25,8	22,9	28,8	21,5

Tabelle A.18: Fortsetzung

BP86+def2-TZVP		${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA	
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	228,3	259,3	224,6	222,1	230,5	13,5	-1,6	-2,7	0,9
Indigokarmin	$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	239,3	266,6	245,9	244,7	249,0	11,4	2,8	2,3	4,1
			263,0	242,4	241,5	246,2	9,9	1,3	0,9	2,9
			258,8	239,5	237,9	243,1	8,2	0,1	-0,6	1,6
	$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	234,6	266,6	245,9	244,7	249,0	13,6	4,8	4,3	6,1
			263,0	242,4	241,5	246,2	12,1	3,3	2,9	4,9
			258,8	239,5	237,9	243,1	8,2	0,1	-0,6	1,6
Kristallviolett	$[\text{M}]^+$	204,3	235,5	206,6	207,0	212,0	15,3	1,1	1,3	3,8
NDC	$[\text{M}-\text{H}]^-$	148,0	178,0	153,2	150,5	158,3	20,3	3,5	1,7	6,9
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	209,1	230,2	210,0	210,0	213,7	10,1	0,5	0,4	2,2
NDS	$[\text{M}-\text{Na}]^-$	177,5	184,0	175,7	172,0	182,6	3,6	-1,0	-3,1	2,9
	$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	211,4	227,9	209,3	207,8	212,9	7,8	-1,0	-1,7	0,7
N-Tritylglycin	$[\text{M}-\text{H}]^-$	184,3	220,8	186,5	183,8	194,4	19,8	1,2	-0,3	5,5
Pyronin	$[\text{M}]^+$	160,9	187,6	162,6	163,1	167,3	16,6	1,0	1,4	4,0
Rhodamin 110	$[\text{M}-\text{H}]^-$	181,8	229,5	185,7	185,1	192,5	26,2	2,1	1,8	5,9
	$[\text{M}+\text{H}]^+$	174,7	210,6	182,8	181,3	187,5	20,5	4,6	3,7	7,3
Rhodamin 800	$[\text{M}]^+$	198,2	220,1	198,0	196,7	200,9	11,1	-0,1	-0,7	1,4
Rubren	$[\text{M}]^{\bullet+}$	229,5	265,6	238,4	239,9	242,1	15,7	3,9	4,5	5,5
Saccharin	$[\text{M}-\text{H}]^-$	129,5	150,7	130,9	129,3	135,6	16,4	1,1	-0,1	4,7
$[\text{N}(\text{Et})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	123,4	125,0	120,5	120,5	120,8	1,3	-2,4	-2,3	-2,1
$[\text{N}(\text{Pr})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	145,3	148,6	144,2	144,3	144,5	2,3	-0,7	-0,7	-0,5
$[\text{N}(\text{Bu})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	166,6	179,5	174,8	175,8	176,1	7,8	5,0	5,5	5,7
$[\text{N}(\text{Pe})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	190,2	203,6	198,1	199,2	199,6	7,1	4,2	4,8	5,0
$[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$	$[\text{M}]^-$	180,6	243,3	188,7	188,5	203,2	34,7	4,5	4,4	12,5
$[\text{P}(\text{Ph})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	179,7	209,5	183,3	185,2	187,8	16,6	2,0	3,1	4,5

Tabelle A.19: Tabelle der $TIMS$ CCS_{N₂} und $TM-Q$ CCS_{N₂} des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Es wurden B3LYP und def2-SVP sowie verschiedene Ladungsalgorithmen verwendet, um die $TM-Q$ CCS_{N₂} zu generieren. Die exp. Querschnitte sind in Å² angegeben.

B3LYP+def2-SVP	$TM-Q$ CCS _{N₂} [Å ²]						Abweichung Δ [%]			
	Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA
AMK	[M+H] ⁺	139,8	132,5	133,7	130,9	135,9	-5,2	-4,3	-6,4	-2,8
Anthracen	[M] ^{•+}	128,6	133,3	133,5	132,4	137,4	3,7	3,8	2,9	6,8
ATBE	[M-H] ⁻	131,6	135,5	135,4	134,7	138,7	2,9	2,9	2,3	5,4
	[M+H] ⁺	136,0	132,2	134,0	131,6	137,0	-2,8	-1,5	-3,2	0,7
Coronen	[M] ^{•+}	159,4	160,3	160,9	160,5	168,5	0,6	0,9	0,6	5,7
DiBe-18-K-6	[M+NH ₄] ⁺	184,7	183,0	183,2	183,1	190,0	-1,0	-0,8	-0,9	2,9
	[M+Na] ⁺	180,8	181,5	181,7	181,0	189,8	0,4	0,5	0,1	5,0
	[M+K] ⁺	184,6	181,8	181,7	179,9	188,6	-1,5	-1,6	-2,6	2,1
DCC	[M] ⁺	195,7	198,5	197,4	196,1	205,5	1,5	0,9	0,2	5,0
BDSZ	[M-2H-2Na] ⁴⁻	398,9	400,5	399,7	400,0	403,0	0,4	0,2	0,3	1,0
			411,3	411,4	410,9	415,7	3,1	3,1	3,0	4,2
			399,5	399,7	399,5	401,3	0,2	0,2	0,2	0,6
	[M-2H-2Na] ⁴⁻	404,5	400,5	399,7	400,0	403,0	-1,0	-1,2	-1,1	-0,4
			411,3	411,4	410,9	415,7	1,7	1,7	1,6	2,8
			399,5	399,7	399,5	401,3	-1,2	-1,2	-1,2	-0,8
Eosin Y	[M-H] ⁻	206,8	210,6	210,3	206,3	216,3	1,8	1,7	-0,2	4,6
			212,2	209,8	208,9	217,9	2,6	1,4	1,0	5,4
	[M-2H] ²⁻	250,9	250,5	246,2	244,7	254,5	-0,2	-1,9	-2,5	1,4
Erythrosin	[M-H] ⁻	216,0	220,4	218,9	215,5	229,1	2,0	1,3	-0,3	6,0
			220,2	217,4	215,7	227,4	1,9	0,6	-0,2	5,3
	[M-2H] ²⁻	258,4	257,8	252,5	251,5	265,4	-0,2	-2,3	-2,7	2,7
Fluorescein	[M-H] ⁻	175,3	177,5	178,1	174,8	184,6	1,3	1,6	-0,3	5,3
			178,4	178,7	174,5	186,2	1,8	2,0	-0,4	6,2
	[M-2H] ²⁻	228,3	226,5	224,2	221,0	231,3	-0,8	-1,8	-3,2	1,3
Indigokarmin	[M-2Na] ²⁻	239,3	243,0	245,4	243,3	250,1	1,6	2,5	1,7	4,5
			240,5	242,5	240,8	247,3	0,5	1,4	0,7	3,4
			236,9	239,8	237,4	245,4	-1,0	0,2	-0,8	2,6
	[M-2Na] ²⁻	234,6	243,0	245,4	243,3	250,1	3,6	4,6	3,7	6,6
			240,5	242,5	240,8	247,3	2,5	3,4	2,6	5,4
			236,9	239,8	237,4	245,4	-1,0	0,2	-0,8	2,6

Tabelle A.19: Fortsetzung

B3LYP+def2-SVP		Exp	${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]			
Zustand	LÖ		MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA	
Kristallviolett	$[M]^+$	204,3	207,5	206,3	205,4	212,9	1,6	1,0	0,6	4,3
NDC	$[M-H]^-$	148,0	150,9	153,3	148,0	159,0	2,0	3,6	0,0	7,4
	$[M-2H]^{2-}$	209,1	223,8	230,0	234,2	228,0	7,1	10,0	12,0	9,1
NDS	$[M-Na]^-$	177,5	165,9	175,5	169,8	181,7	-6,6	-1,2	-4,4	2,4
	$[M-2Na]^{2-}$	211,4	208,6	209,0	207,0	213,8	-1,3	-1,1	-2,1	1,1
N-Tritylglycin	$[M-H]^-$	184,3	187,7	186,3	181,9	195,8	1,8	1,1	-1,3	6,3
Pyronin	$[M]^+$	160,9	163,8	162,2	161,5	167,9	1,8	0,8	0,4	4,4
Rhodamin 110	$[M-H]^-$	181,8	188,4	186,0	183,8	193,4	3,6	2,3	1,1	6,4
	$[M+H]^+$	174,7	180,1	182,7	179,1	188,2	3,1	4,6	2,5	7,7
Rhodamin 800	$[M]^+$	198,2	197,5	197,6	195,7	201,4	-0,3	-0,3	-1,2	1,7
Rubren	$[M]^{\bullet+}$	229,5	237,8	238,0	237,4	242,3	3,6	3,7	3,4	5,6
Saccharin	$[M-H]^-$	129,5	130,7	130,9	127,1	136,5	0,9	1,1	-1,8	5,5
$[N(Et)_4]^+$	$[M]^+$	123,4	121,0	120,5	119,1	120,8	-1,9	-2,3	-3,5	-2,0
$[N(Pr)_4]^+$	$[M]^+$	145,3	144,3	144,5	142,0	144,6	-0,7	-0,5	-2,3	-0,5
$[N(Bu)_4]^+$	$[M]^+$	166,6	174,8	175,2	172,9	176,5	5,0	5,2	3,8	5,9
$[N(Pe)_4]^+$	$[M]^+$	190,2	198,4	199,0	197,3	200,4	4,3	4,7	3,8	5,4
$[B(Ph)_4]^-$	$[M]^-$	180,6	192,0	188,8	183,5	205,3	6,3	4,5	1,6	13,7
$[P(Ph)_4]^+$	$[M]^+$	179,7	183,6	183,2	182,6	188,5	2,2	2,0	1,6	4,9

Tabelle A.20: Tabelle der ${}^{TIMS}CCS_{N_2}$ und ${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Es wurden B3LYP und def2-TZVP sowie verschiedene Ladungsalgorithmen verwendet, um die ${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ zu generieren. Die exp. Querschnitte sind in \AA^2 angegeben.

B3LYP+def2-TZVP		Exp	${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]			
Zustand	LÖ		MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA	
AMK	$[M+H]^+$	139,8	137,1	133,2	131,5	135,3	-1,9	-4,7	-5,9	-3,2
Anthracen	$[M]^{\bullet+}$	128,6	161,4	133,6	133,2	136,3	25,5	3,8	3,6	5,9
ATBE	$[M-H]^-$	131,6	156,0	135,6	134,4	137,2	18,5	3,1	2,1	4,3
	$[M+H]^+$	136,0	145,0	134,2	132,2	136,4	6,7	-1,3	-2,8	0,3
Coronen	$[M]^{\bullet+}$	159,4	200,5	160,8	160,0	166,5	25,8	0,9	0,4	4,4
DiBe-18-K-6	$[M+NH_4]^+$	184,7	206,0	183,4	184,2	187,0	11,6	-0,7	-0,3	1,3

Tabelle A.20: Fortsetzung

B3LYP+def2-TZVP		$TM-QCCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
	Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA
	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	180,8	207,9	181,6	181,8	186,6	15,0	0,4	0,6	3,2
	$[\text{M}+\text{K}]^+$	184,6	208,5	181,7	181,0	185,3	13,0	-1,6	-2,0	0,4
DCC	$[\text{M}]^+$	195,7	229,6	197,5	198,4	203,3	17,4	0,9	1,4	3,9
BDSZ	$[\text{M}-2\text{H}-2\text{Na}]^{4-}$	398,9	423,3	402,5	404,5	403,3	6,1	0,9	1,4	1,1
			433,6	413,8	414,8	416,7	8,7	3,8	4,0	4,5
			421,5	401,2	401,9	402,1	5,7	0,6	0,8	0,8
	$[\text{M}-2\text{H}-2\text{Na}]^{4-}$	404,5	423,3	402,5	404,5	403,3	4,7	-0,5	0,0	-0,3
			433,6	413,8	414,8	416,7	7,2	2,3	2,6	3,0
			421,5	401,2	401,9	402,1	4,2	-0,8	-0,7	-0,6
Eosin Y	$[\text{M}-\text{H}]^-$	206,8	228,9	209,9	209,4	215,2	10,7	1,5	1,2	4,1
			230,1	210,1	209,6	216,5	11,3	1,6	1,4	4,7
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	250,9	264,3	246,4	244,9	254,8	5,3	-1,8	-2,4	1,5
Erythrosin	$[\text{M}-\text{H}]^-$	216,0	239,3	217,5	217,5	227,5	10,8	0,7	0,7	5,3
			238,6	217,3	216,3	226,5	10,4	0,6	0,1	4,9
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	258,4	272,0	252,6	252,3	265,7	5,3	-2,3	-2,3	2,9
Fluorescein	$[\text{M}-\text{H}]^-$	175,3	213,6	178,1	177,2	183,9	21,9	1,6	1,1	4,9
			215,3	180,2	177,0	185,9	22,8	2,8	1,0	6,1
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	228,3	258,7	225,6	222,8	231,1	13,3	-1,2	-2,4	1,2
Indigokarmin	$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	239,3	266,9	245,5	245,0	249,5	11,5	2,6	2,4	4,3
			263,1	242,1	242,2	246,5	2,0	1,2	1,2	3,0
			258,9	240,2	239,1	244,8	8,2	0,4	-0,1	2,3
	$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	234,6	266,9	245,5	245,0	249,5	13,7	4,6	4,4	6,3
			263,1	242,1	242,2	246,5	12,1	3,2	3,2	5,0
			258,9	240,2	239,1	244,8	8,2	0,4	-0,1	2,3
Kristallviolett	$[\text{M}]^+$	204,3	234,4	206,1	206,2	210,9	14,8	0,9	0,9	3,2
NDC	$[\text{M}-\text{H}]^-$	148,0	178,1	153,5	151,7	159,1	20,3	3,7	2,5	7,4
			230,1	209,6	211,0	213,9	10,0	0,2	0,9	2,3
NDS	$[\text{M}-\text{Na}]^-$	177,5	184,2	177,1	172,9	182,9	3,8	-0,2	-2,6	3,0
			211,4	227,7	210,4	208,2	213,2	7,7	-0,5	-1,5
N-Triylglycin	$[\text{M}-\text{H}]^-$	184,3	221,0	187,1	184,6	194,7	19,9	1,5	0,2	5,6
Pyronin	$[\text{M}]^+$	160,9	186,8	162,2	162,4	166,4	16,1	0,8	0,9	3,4
Rhodamin 110	$[\text{M}-\text{H}]^-$	181,8	229,7	187,2	185,8	193,1	26,3	3,0	2,2	6,2
			174,7	209,4	182,7	180,8	186,7	19,9	4,5	3,5

Tabelle A.20: Fortsetzung

B3LYP+def2-TZVP		$^{TM-Q}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA	
Rhodamin 800	$[M]^+$	198,2	218,9	197,4	195,7	199,8	10,5	-0,4	-1,2	0,8
Rubren	$[M]^{\bullet+}$	229,5	264,6	238,2	239,7	241,3	15,3	3,8	4,4	5,1
Saccharin	$[M-H]^-$	129,5	150,7	131,2	129,8	135,9	16,4	1,4	0,2	4,9
$[N(Et)_4]^+$	$[M]^+$	123,4	124,8	120,5	120,5	120,7	1,1	-2,3	-2,3	-2,2
$[N(Pr)_4]^+$	$[M]^+$	145,3	148,4	144,4	144,3	144,4	2,2	-0,6	-0,6	-0,6
$[N(Bu)_4]^+$	$[M]^+$	166,6	179,3	175,0	175,9	176,0	7,6	5,0	5,6	5,7
$[N(Pe)_4]^+$	$[M]^+$	190,2	203,3	198,3	199,3	199,4	6,9	4,3	4,8	4,9
$[B(Ph)_4]^-$	$[M]^-$	180,6	242,6	188,1	187,9	201,9	34,3	4,2	4,0	11,8
$[P(Ph)_4]^+$	$[M]^+$	179,7	208,8	183,0	184,6	187,0	16,2	1,9	2,7	4,1

Tabelle A.21: Tabelle der $^{TIMS}CCS_{N_2}$ und $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Es wurden TPSS und def2-SVP sowie verschiedene Ladungsalgorithmen verwendet, um die $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ zu generieren. Die exp. Querschnitte sind in \AA^2 angegeben.

B3LYP+def2-SVP		$^{TM-Q}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA	
AMK	$[M+H]^+$	139,8	136,6	132,6	130,7	134,8	-2,2	-5,1	-6,5	-3,6
Anthracen	$[M]^{\bullet+}$	128,6	161,7	133,6	133,0	136,2	25,7	3,8	3,4	5,9
ATBE	$[M-H]^-$	131,6	135,7	137,0	135,8	137,4	3,1	4,1	3,2	4,4
	$[M+H]^+$	136,0	145,3	134,2	132,5	136,5	6,9	-1,3	-2,6	0,4
Coronen	$[M]^{\bullet+}$	159,4	201,0	160,9	161,0	166,5	26,1	0,9	1,0	4,5
DiBe-18-K-6	$[M+NH_4]^+$	184,7	206,2	183,4	184,4	187,0	11,7	-0,7	-0,2	1,3
	$[M+Na]^+$	180,8	208,2	182,6	182,9	187,5	15,1	1,0	1,1	3,7
	$[M+K]^+$	184,6	209,1	182,0	181,5	185,4	13,3	-1,4	-1,7	0,4
DCC	$[M]^+$	195,7	230,1	197,6	198,7	203,4	17,6	1,0	1,6	4,0
BDSZ	$[M-2H-2Na]^{4-}$	398,9	400,6	400,9	400,5	402,7	0,4	0,5	0,4	1,0
			410,6	411,0	410,1	414,0	2,9	3,0	2,8	3,8
			399,0	398,9	398,9	400,8	0,0	0,0	0,0	0,5
	$[M-2H-2Na]^{4-}$	404,5	400,6	400,9	400,5	402,7	-1,0	-0,9	-1,0	-0,5
		410,6	411,0	410,1	414,0	1,5	1,6	1,4	2,3	

Tabelle A.21: Fortsetzung

TPSS+def2-SVP		${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA	
		399,0	398,9	398,9	400,8	-1,4	-1,4	-1,4	-0,9	
Eosin Y	[M-H] ⁻	206,8	211,5	210,4	206,7	216,9	2,3	1,8	0,0	4,9
			212,0	210,2	209,6	218,0	2,5	1,6	1,3	5,4
	[M-2H] ²⁻	250,9	250,2	246,0	244,5	253,7	-0,3	-2,0	-2,5	1,1
Erythrosin	[M-H] ⁻	216,0	220,0	218,5	215,6	228,4	1,8	1,1	-0,2	5,7
			220,5	216,9	216,7	227,9	2,1	0,4	0,3	5,5
	[M-2H] ²⁻	258,4	257,4	251,8	250,9	264,7	-0,4	-2,5	-2,9	2,5
Fluorescein	[M-H] ⁻	175,3	178,0	177,6	175,2	184,5	1,6	1,4	-0,1	5,3
			177,9	177,9	174,7	185,8	1,5	1,5	-0,3	6,0
	[M-2H] ²⁻	228,3	226,6	224,0	221,0	230,4	-0,8	-1,9	-3,2	0,9
Indigokarmin	[M-2Na] ²⁻	239,3	242,9	244,7	242,3	248,4	1,5	2,3	1,3	3,8
			241,0	242,5	240,8	246,3	0,7	1,4	0,7	2,9
			236,8	239,0	236,2	244,7	-1,0	-0,1	-1,3	2,3
		[M-2Na] ²⁻	234,6	242,9	244,7	242,3	248,4	3,5	4,3	3,3
			241,0	242,5	240,8	246,3	2,7	3,4	2,6	5,0
			236,8	239,0	236,2	244,7	-1,0	-0,1	-1,3	2,3
Kristallviolett	[M] ⁺	204,3	234,9	206,3	207,0	211,0	15,0	1,0	1,3	3,3
NDC	[M-H] ⁻	148,0	150,6	152,1	145,8	158,0	1,7	2,8	-1,5	6,7
	[M-2H] ²⁻	209,1	212,7	207,8	207,3	212,1	1,7	-0,6	-0,9	1,4
NDS	[M-Na] ⁻	177,5	165,2	174,7	169,3	180,9	-7,0	-1,6	-4,6	1,9
	[M-2Na] ²⁻	211,4	208,4	209,3	206,5	213,3	-1,4	-1,0	-2,3	0,9
N-Tritylglycin	[M-H] ⁻	184,3	187,6	186,1	182,1	195,5	1,8	1,0	-1,2	6,1
Pyronin	[M] ⁺	160,9	187,4	162,4	163,1	166,6	16,4	0,9	1,4	3,5
Rhodamin 110	[M-H] ⁻	181,8	187,7	185,4	183,7	192,8	3,2	2,0	1,1	6,0
	[M+H] ⁺	174,7	210,2	182,6	180,7	186,7	20,3	4,5	3,4	6,9
Rhodamin 800	[M] ⁺	198,2	219,6	197,9	197,1	200,3	10,8	-0,2	-0,5	1,1
Rubren	[M] ^{•+}	229,5	264,7	238,0	239,4	241,1	15,4	3,7	4,3	5,1
Saccharin	[M-H] ⁻	129,5	130,9	130,4	126,7	136,0	1,1	0,7	-2,1	5,0
[N(Et) ₄] ⁺	[M] ⁺	123,4	125,0	120,4	120,3	120,7	1,3	-2,4	-2,5	-2,2
[N(Pr) ₄] ⁺	[M] ⁺	145,3	148,6	144,2	143,6	144,4	2,3	-0,7	-1,2	-0,6
[N(Bu) ₄] ⁺	[M] ⁺	166,6	179,5	174,9	175,1	176,1	7,7	5,0	5,1	5,7
[N(Pe) ₄] ⁺	[M] ⁺	190,2	203,3	198,0	198,3	199,3	6,9	4,1	4,3	4,8
[B(Ph) ₄] ⁻	[M] ⁻	180,6	191,7	188,5	183,4	204,1	6,1	4,4	1,5	13,0

Tabelle A.21: Fortsetzung

TPSS+def2-SVP		Exp	${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]			
Zustand	LÖ		MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA	
$[\text{P}(\text{Ph})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	179,7	209,7	184,0	185,5	187,9	16,7	2,4	3,2	4,6

Tabelle A.22: Tabelle der ${}^{TIMS}CCS_{N_2}$ und ${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Es wurden TPSS und def2-TZVP sowie verschiedene Ladungsalgorithmen verwendet, um die ${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ zu generieren. Die exp. Querschnitte sind in \AA^2 angegeben.

TPSS+def2-TZVP		Exp	${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]			
Zustand	LÖ		MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA	
AMK	$[\text{M}+\text{H}]^+$	139,8	131,9	133,1	130,4	135,3	-5,6	-4,8	-6,7	-3,2
Anthracen	$[\text{M}]^{\bullet+}$	128,6	133,4	133,6	132,1	137,2	3,7	3,8	2,7	6,7
ATBE	$[\text{M}-\text{H}]^-$	131,6	156,3	137,1	136,3	137,6	18,7	4,1	3,5	4,6
	$[\text{M}+\text{H}]^+$	136,0	132,4	134,1	131,4	137,0	-2,7	-1,4	-3,4	0,7
Coronen	$[\text{M}]^{\bullet+}$	159,4	160,5	161,0	159,5	168,5	0,7	1,0	0,0	5,7
DiBe-18-K-6	$[\text{M}+\text{NH}_4]^+$	184,7	183,0	183,2	183,0	189,8	-1,0	-0,8	-0,9	2,8
	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	180,8	182,7	182,8	182,2	191,0	1,0	1,1	0,8	5,6
	$[\text{M}+\text{K}]^+$	184,6	182,2	182,1	180,1	188,6	-1,3	-1,4	-2,4	2,2
DCC	$[\text{M}]^+$	195,7	198,9	197,7	196,3	205,6	1,7	1,0	0,3	5,1
BDSZ	$[\text{M}-2\text{H}-2\text{Na}]^{4-}$	398,9	423,5	402,2	405,1	403,8	6,2	0,8	1,6	1,2
			433,4	412,0	414,0	415,4	8,7	3,3	3,8	4,1
			421,3	400,6	401,7	402,0	5,6	0,4	0,7	0,8
	$[\text{M}-2\text{H}-2\text{Na}]^{4-}$	404,5	423,5	402,2	405,1	403,8	4,7	-0,6	0,1	-0,2
			433,4	412,0	414,0	415,4	7,2	1,9	2,4	2,7
			421,3	400,6	401,7	402,0	4,2	-1,0	-0,7	-0,6
Eosin Y	$[\text{M}-\text{H}]^-$	206,8	229,7	209,7	209,6	216,0	11,1	1,4	1,3	4,4
			228,7	209,7	208,2	216,0	10,6	1,4	0,7	4,4
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	250,9	265,0	245,6	243,5	254,3	5,6	-2,1	-3,0	1,4
Erythrosin	$[\text{M}-\text{H}]^-$	216,0	239,6	217,9	216,3	227,6	10,9	0,8	0,1	5,3
			237,8	217,1	216,1	226,2	10,1	0,5	0,0	4,7
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	258,4	272,2	251,8	249,6	264,3	5,4	-2,5	-3,4	2,3
Fluorescein	$[\text{M}-\text{H}]^-$	175,3	214,7	178,1	176,8	183,5	22,5	1,7	0,9	4,7
			215,0	179,0	176,8	185,4	22,7	2,1	0,9	5,8

Tabelle A.22: Fortsetzung

TPSS+def2-TZVP		${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
	Zustand	Exp	LÖ	MKS	MU	NPA	LÖ	MKS	MU	NPA
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	228,3	259,4	225,1	222,2	229,9	13,6	-1,4	-2,7	0,7
Indigokarmin	$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	239,3	267,3	245,2	245,2	247,7	11,7	2,5	2,5	3,5
			264,2	243,1	243,1	246,0	10,4	1,6	1,6	2,8
			258,6	239,5	238,3	242,5	8,1	0,1	-0,4	1,3
	$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	234,6	267,3	245,2	245,2	247,7	13,9	4,5	4,5	5,6
			264,2	243,1	243,1	246,0	12,6	3,6	3,6	4,8
			258,6	239,5	238,3	242,5	8,1	0,1	-0,4	1,3
Kristallviolett	$[\text{M}]^+$	204,3	207,8	206,7	205,8	213,1	1,8	1,2	0,8	4,3
NDC	$[\text{M}-\text{H}]^-$	148,0	178,2	153,1	149,1	158,0	20,4	3,4	0,7	6,7
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	209,1	230,3	208,7	208,9	212,5	10,1	-0,2	-0,1	1,6
NDS	$[\text{M}-\text{Na}]^-$	177,5	183,7	175,6	172,0	182,1	3,5	-1,1	-3,1	2,6
	$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	211,4	228,0	210,0	207,6	213,0	7,8	-0,7	-1,8	0,8
N-Triylglycin	$[\text{M}-\text{H}]^-$	184,3	221,4	186,8	184,6	194,4	20,2	1,4	0,2	5,5
Pyronin	$[\text{M}]^+$	160,9	164,1	162,5	161,8	168,1	2,0	1,0	0,6	4,5
Rhodamin 110	$[\text{M}-\text{H}]^-$	181,8	229,0	185,7	185,2	192,0	26,0	2,1	1,8	5,6
	$[\text{M}+\text{H}]^+$	174,7	180,2	182,6	179,0	188,1	3,1	4,5	2,5	7,7
Rhodamin 800	$[\text{M}]^+$	198,2	198,1	198,0	196,8	201,9	-0,1	-0,1	-0,7	1,9
Rubren	$[\text{M}]^{\bullet+}$	229,5	237,7	237,8	236,9	242,0	3,6	3,6	3,2	5,5
Saccharin	$[\text{M}-\text{H}]^-$	129,5	151,2	130,8	128,9	135,4	16,8	1,0	-0,4	4,6
$[\text{N}(\text{Et})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	123,4	121,0	120,5	119,1	120,9	-1,9	-2,4	-3,5	-2,0
$[\text{N}(\text{Pr})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	145,3	144,3	144,4	141,9	144,7	-0,7	-0,6	-2,3	-0,4
$[\text{N}(\text{Bu})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	166,6	174,8	175,1	172,9	176,5	5,0	5,1	3,8	6,0
$[\text{N}(\text{Pe})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	190,2	198,5	199,1	197,5	200,5	4,4	4,7	3,9	5,4
$[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$	$[\text{M}]^-$	180,6	242,9	188,2	186,8	201,1	34,5	4,2	3,4	11,3
$[\text{P}(\text{Ph})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	179,7	184,7	184,3	183,4	189,3	2,8	2,6	2,1	5,4

Tabelle A.23: Vergleichstabelle der Funktionale und Basissätze. Es werden das arithmetische Mittel MW_{AR}^{RMS} und die Standardabweichung σ^{RMS} des RMS verschiedener Methoden gezeigt. Bei diesen Methoden wird nach TM und TM-Q sowie entweder nach verwendetem Funktional (BP86, B3LYP und TPSS) oder verwendetem Basissatz (def2-SVP und def2-TZVP) unterschieden.

		MW_{AR}^{RMS} [%]	σ^{RMS} [%]			MW_{AR}^{RMS} [%]	σ^{RMS} [%]
TM	def2-SVP	4,3	0,2	BP86	5,0	1,1	
	def2-TZVP	5,3	1,4	B3LYP	4,7	1,1	
				TPSS	4,7	0,2	
TM-Q	def2-SVP	3,7	1,9	BP86	5,6	3,8	
	def2-TZVP	6,4	4,4	B3LYP	4,6	3,8	
				TPSS	4,9	3,3	

Tabelle A.24: Gegenüberstellung der $^{TIMS}CCS_{N_2}$ und $^{TM-W}CCS_{N_2}$ sowie $^{TM-C}CCS_{N_2}$ des Testsets sowie der prozentualen Abweichungen. Es wurden BP86 und def2-SVP sowie MU verwendet, um die CCS_{N_2} zu generieren. Die exp. Querschnitte sind in \AA^2 angegeben.

		CCS_{N_2} [\AA^2]		Abweichung Δ [%]		
	Zustand	Exp. [\AA^2]	TM-W	TM-C	TM-W	TM-C
AMK	$[M+H]^+$	139,8	129,7	122,0	-7,2	-12,7
Anthracen	$[M]^{\bullet+}$	128,6	131,4	126,8	2,2	-1,4
ATBE	$[M-H]^-$	131,6	135,5	130,4	3,0	-0,9
	$[M+H]^+$	136,0	134,1	129,1	-1,4	-5,1
Coronen	$[M]^{\bullet+}$	159,4	160,4	154,6	0,6	-3,0
DiBe-18-K-6	$[M+NH_4]^+$	184,7	189,4	177,7	2,5	-3,8
	$[M+Na]^+$	180,8	187,1	177,6	3,5	-1,8
	$[M+K]^+$	184,6	185,8	176,1	0,7	-4,6
DCC	$[M]^+$	195,7	204,3	196,3	4,4	0,3
BDSZ	$[M-2Na-2Na]^{4-}$	398,9	391,6	375,6	-1,8	-5,8
			397,0	385,0	-0,5	-3,5
			384,3	373,5	-3,7	-6,4
	$[M-2Na-2Na]^{4-}$	404,5	391,6	375,6	-3,2	-7,1
			397,0	385,0	-1,9	-4,8
			384,3	373,5	-5,0	-7,7
Eosin Y	$[M-H]^-$	206,8	206,5	186,2	-0,1	-10,0
			206,8	184,7	0,0	-10,7

Tabelle A.24: Fortsetzung

	Zustand	Exp. [\AA^2]	CCS _{N₂} [\AA^2]		Abweichung Δ [%]	
			TM-W	TM-C	TM-W	TM-C
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	250,9	238,5	222,1	-4,9	-11,5
Erythrosin	$[\text{M}-\text{H}]^-$	216,0	215,8	211,4	-0,1	-2,1
			216,7	210,4	0,3	-2,6
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	258,4	246,9	241,5	-4,5	-6,5
Fluorescein	$[\text{M}-\text{H}]^-$	175,3	177,0	165,8	1,0	-5,4
			175,8	165,3	0,3	-5,7
	$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	228,3	215,2	207,9	-5,7	-8,9
Indigokarmin	$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	239,3	236,2	223,8	-1,3	-6,5
			234,9	224,4	-1,8	-6,2
			230,2	217,9	-3,8	-8,9
	$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	234,6	236,2	223,8	0,7	-4,6
			234,9	224,4	0,1	-4,3
			230,2	217,9	-1,9	-7,1
Kristallviolett	$[\text{M}]^+$	204,3	217,8	207,6	6,6	1,6
NDC	$[\text{M}-\text{H}]^-$	148,0	144,4	136,5	-2,4	-7,8
			$[\text{M}-2\text{H}]^{2-}$	209,1	195,0	190,2
NDS	$[\text{M}-\text{Na}]^-$	177,5	162,6	152,6	-8,4	-14,0
			$[\text{M}-2\text{Na}]^{2-}$	211,4	195,5	190,5
N-Tritylglycin	$[\text{M}-\text{H}]^-$	184,3	183,1	174,4	-0,7	-5,4
Pyronin	$[\text{M}]^+$	160,9	169,0	158,3	5,0	-1,6
Rhodamin 110	$[\text{M}-\text{H}]^-$	181,8	193,6	185,0	6,5	1,8
			$[\text{M}+\text{H}]^+$	174,7	179,3	179,0
Rhodamin 800	$[\text{M}]^+$	198,2	207,6	198,1	4,7	-0,1
Rubren	$[\text{M}]^{\bullet+}$	229,5	240,7	233,2	4,9	1,6
Saccharin	$[\text{M}-\text{H}]^-$	129,5	125,3	116,2	-3,2	-10,3
$[\text{N}(\text{Et})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	123,4	121,6	112,6	-1,5	-8,8
$[\text{N}(\text{Pr})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	145,3	146,4	137,1	0,8	-5,6
$[\text{N}(\text{Bu})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	166,6	179,2	168,5	7,6	1,1
$[\text{N}(\text{Pe})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	190,2	204,9	193,6	7,7	1,8
$[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$	$[\text{M}]^-$	180,6	183,9	178,4	1,8	-1,2
$[\text{P}(\text{Ph})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	179,7	186,4	181,7	3,7	1,1

Tabelle A.25: Mittlerer Fehler, Standardabweichung und RMS der $^{TM-W}CCS_{N_2}$ sowie $^{TM-C}CCS_{N_2}$ des Testsets. Es wurden BP86 und def2-SVP sowie MU verwendet, um die CCS_{N_2} zu generieren.

	Wu Campuzano	
MW_{AR}^{CCS} [%]	-0,1	-4,8
σ [%]	4,1	4,2
RMS [%]	4,1	6,4

Tabelle A.26: Eingabetabelle für den ML-Algorithmus. Der SMILES-Code wurde mit ChemDraw ausgehend von den Strukturformeln erstellt.

Addukt	SMILES-Code	Name
$[M+H]^+$	<chem>O=C(C12CC3CC(C2)CC(C3)C1)C</chem>	AMK
$[M]^+$	<chem>C12=CC=CC=C1C=C3C=CC=CC3=C2</chem>	Anthracen
$[M-H]^-$	<chem>FC(C1=NC2=CC(N)=CC=C2N1)(F)F</chem>	ATBE
$[M+H]^+$	<chem>FC(C1=NC2=CC(N)=CC=C2N1)(F)F</chem>	ATBE
$[M]^+$	<chem>C12=CC=C(C3=C4C5=C6C7=C32)C=CC4=CC=C5C=CC6=CC=C7C=C1</chem>	Coronen
$[M+NH_4]^+$	<chem>C12=CC=CC=C1OCCOCCOC3=CC=CC=C3OCCOCCO2</chem>	DiBe-18-K-6
$[M+Na]^+$	<chem>C12=CC=CC=C1OCCOCCOC3=CC=CC=C3OCCOCCO2</chem>	DiBe-18-K-6
$[M+K]^+$	<chem>C12=CC=CC=C1OCCOCCOC3=CC=CC=C3OCCOCCO2</chem>	DiBe-18-K-6
$[M]^+$	<chem>CCN(C=C/1)C(C=CC=C2)=C2C1=C\C=C/C3=CC=[N+](CC)C4=C3C=CC=C4</chem>	DCC
$[M-H]^-$	<chem>O=C(O)C1=C(C=CC=C1)C2=C3C(OC4=C2C=C(Br)C(O)=C4Br)=C(Br)C(C(Br)=C3)=O</chem>	Eosin Y
$[M-H]^-$	<chem>O=C(O)C1=C(C=CC=C1)C2=C3C(OC4=C2C=C(I)C(O)=C4I)=C(I)C(C(I)=C3)=O</chem>	Erythrosin
$[M-H]^-$	<chem>O=C(O)C1=C(C=CC=C1)C2=C3C(OC4=C2C=CC(O)=C4)=CC(C=C3)=O</chem>	Fluorescein
$[M-H]^-$	<chem>O=C(O)CNC(C1=CC=CC=C1)</chem>	N-Tritylglycin

Tabelle A.26: Fortsetzung

Addukt	SMILES-Code	Name
	<chem>(C2=CC=CC=C2)C3=CC=CC=C3</chem>	
[M-H] ⁻	<chem>OC(C1=CC2=CC=C(C(O)=O)C=C2C=C1)=O</chem>	NDC
[M] ⁺	<chem>C/[N+](C)=C1C=C/C(C=C/1)=C(C2=CC=C(N(C)C)C=C2)\C3=CC=C(N(C)C)C=C3</chem>	Kristallviolett
[M] ⁺	<chem>CN(C)C(C=C1)=CC(O2)=C1C=C(C2=C/3)C=CC3=[N+](C)\C</chem>	Pyronin G
[M] ⁺	<chem>N#CC(C1=CC(CCC2)=C(N2CCC3)C3=C1O4)=C5C4=C6C(C7=C5)=[N+](CCC7)CCC6</chem>	Rhodamin 800
[M-H] ⁻	<chem>NC(C=C1)=CC2=C1C(C3=CC=CC=C3C(O)=O)=C(C=C4)C(O2)=CC4=N</chem>	Rhodamin 110
[M+H] ⁺	<chem>NC(C=C1)=CC2=C1C(C3=CC=CC=C3C(O)=O)=C(C=C4)C(O2)=CC4=N</chem>	Rhodamin 110
[M] ⁺	<chem>CC[N+](CC)(CC)CC</chem>	[N(Et) ₄] ⁺
[M] ⁺	<chem>CCC[N+](CCC)(CCC)CCC</chem>	[N(Pr) ₄] ⁺
[M] ⁺	<chem>CCCC[N+](CCCC)(CCCC)CCCC</chem>	[N(Bu) ₄] ⁺
[M] ⁺	<chem>CCCCC[N+](CCCCC)(CCCCC)CCCCC</chem>	[N(Pe) ₄] ⁺
[M-H] ⁻	<chem>O=C1NS(=O)(C2=C1C=CC=C2)=O</chem>	Saccharin
[M] ⁺	<chem>C12=CC=CC=C1C(C3=CC=CC=C3)=C4C(C(C5=CC=CC=C5)=C(C=CC=C6)C6=C4C7=CC=CC=C7)=C2C8=CC=CC=C8</chem>	Rubren
[M] ⁻	<chem>C1([B-](C2=CC=CC=C2)(C3=CC=CC=C3)C4=CC=CC=C4)=CC=CC=C1</chem>	[B(Ph) ₄] ⁻
[M] ⁺	<chem>C1([P+](C2=CC=CC=C2)(C3=CC=CC=C3)C4=CC=CC=C4)=CC=CC=C1</chem>	[P(Ph) ₄] ⁺
[M-2H+Na] ⁻	<chem>OS(C1=CC2=CC=C(S(O)(=O)=O)C=C2C=C1)(=O)=O</chem>	NDS

Tabelle A.27: Vergleichstabelle der Querschnitte der TM, TM-Q und ML. Es sind die CCS_{N_2} sowie deren Abweichung Δ gezeigt. Für die TM und TM-Q wurden BP86, def2-SVP und MU verwendet.

		CCS [\AA^2]				Abweichung Δ [%]		
		TIMS	TM	TM-Q	ML	TM	TM-Q	ML
AMK	$[\text{M}+\text{H}]^+$	139,8	129,7	130,4	146,2	-7,2	-6,7	4,6
Anthracen	$[\text{M}]^+$	128,6	131,4	132,2	136,6	2,2	2,8	6,2
ATBE	$[\text{M}-\text{H}]^-$	131,6	135,5	134,6	134,7	3,0	2,2	2,3
	$[\text{M}+\text{H}]^+$	136,0	134,1	131,6	141,2	-1,4	-3,2	3,8
Coronen	$[\text{M}]^+$	159,4	160,4	160,1	175,5	0,6	0,4	10,1
DiBe-18-K-6	$[\text{M}+\text{NH}_4]^+$	184,7	189,4	183,3	187,6	2,5	-0,8	1,6
	$[\text{M}+\text{Na}]^+$	180,8	187,1	181,4	189,2	3,7	0,3	4,7
	$[\text{M}+\text{K}]^+$	184,6	185,8	180,3	200,1	0,7	-2,3	8,4
DCC	$[\text{M}]^+$	195,7	204,3	196,5	193,6	4,4	0,4	-1,1
Eosin Y	$[\text{M}-\text{H}]^-$	206,8	206,5	207,9	207,2	-0,2	0,5	0,2
Erythrosin	$[\text{M}-\text{H}]^-$	216,0	215,8	216,1	213,9	-0,1	0,1	-1,0
Fluorescein	$[\text{M}-\text{H}]^-$	175,3	177,0	174,9	182,8	1,0	-0,2	4,3
Kristallviolett	$[\text{M}]^+$	204,3	217,8	206,1	206,1	6,6	0,9	0,9
NDC	$[\text{M}-\text{H}]^-$	148,0	144,4	147,3	145,1	-2,4	-0,5	-2,0
NDS	$[\text{M}-\text{Na}]^-$	177,5	162,6	169,0	155,1	-8,4	-4,8	-12,6
N-Tritylglycin	$[\text{M}-\text{H}]^-$	184,3	183,1	181,3	178,5	-0,7	-1,6	-3,2
Pyronin G	$[\text{M}]^+$	160,9	169,0	161,9	166,4	5,0	0,6	3,4
Rhodamin 110	$[\text{M}-\text{H}]^-$	181,8	193,6	183,3	173,8	6,5	0,8	-4,4
	$[\text{M}+\text{H}]^+$	174,7	188,8	179,3	179,4	8,1	2,6	2,7
Rhodamin 800	$[\text{M}]^+$	198,2	207,6	196,7	195,5	4,7	-0,8	-1,4
Rubren	$[\text{M}]^+$	229,5	240,7	237,3	219,3	4,9	3,4	-4,4
Saccharin	$[\text{M}-\text{H}]^-$	129,5	125,3	126,9	129,4	-3,2	-2,0	-0,1
$[\text{N}(\text{Et})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	123,4	121,6	119,1	134,4	-1,5	-3,5	8,1
$[\text{N}(\text{Pr})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	145,3	146,4	141,9	154,2	0,8	-2,3	6,1
$[\text{N}(\text{Bu})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	166,6	179,2	172,9	173,9	7,6	3,8	4,4
$[\text{N}(\text{Pe})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	190,2	204,9	197,3	193,2	7,7	3,7	1,6
$[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$	$[\text{M}]^-$	180,6	183,9	183,8	186,8	1,8	1,8	3,4
$[\text{P}(\text{Ph})_4]^+$	$[\text{M}]^+$	179,7	186,4	182,5	174,9	3,7	1,6	-2,7

Tabelle A.28: Vergleich der Übereinstimmung der theoretischen CCS_{N_2} von Tetraorganylboraten. Die $^{DT}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ und $^{TM-C}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ der ersten Tabelle stammen aus [156]. UC steht dabei für unskalierte Campuzano-Parameter [80], SC für skalierte Campuzano-Parameter. In der zweiten Tabelle wurden die Strukturen und Ladungen aus [156] übernommen und mit TM-Q sowie TM (mit den Parametern von Wu et al. aus [148]) mit IMoS berechnet. Die Werte der dritten Tabelle wurden mit IMoS berechnet. Die Geometrien von Auth et al. wurden mit BP86, def2-SVP und Mulliken sowie mit und ohne Grimme-D3-Korrektur in Turbomole optimiert. MW_{AR} steht für den mittleren, arithmetischen Fehler, σ für die Standardabweichung und MW_{Quad} für den quadratisch gemittelten Fehler. R^2 gibt das Korrelationsquadrat der Korrelationsgeraden an, m die Steigung und c den y -Achsenabschnitt. Die Fehler in m und c sind in den Abb. A.17, A.18 und A.19 angegeben.

	TM_{MKS}^{UC}	TM_{MKS}^{SC}	TM_{NPA}^{UC}	TM_{NPA}^{SC}
MW_{AR} [%]	5,0	-2,1	8,7	-2,7
σ [%]	4,2	3,5	4,6	3,2
RMS [%]	6,6	4,1	9,8	4,2
R^2	0,997	0,997	0,996	0,998
m	1,13	1,08	1,17	1,04
c [\AA^2]	-18	-16 6	-18 8	-14

	TM_{MKS}^{IMoS}	TM-Q_{MKS}^{IMoS}	TM_{NPA}^{IMoS}	TM-Q_{NPA}^{IMoS}
MW_{AR} [%]	1,9	1,7	4,3	6,7
σ [%]	5,2	4,4	5,6	5,3
RMS [%]	5,5	4,7	7,0	8,6
R^2	0,995	0,997	0,995	0,996
m	1,12	1,11	1,15	1,17
c [\AA^2]	-22	-19	-23	-21

	TM_{MU}^{D3}	TM_{MU}	TM-Q_{MU}^{D3}	TM-Q_{MU}
MW_{AR} [%]	1,7	2,5	1,0	1,7
σ [%]	5,0	5,3	4,0	4,3
RMS [%]	5,3	5,9	4,1	4,6
R^2	0,993	0,997	0,996	0,998
m	1,11	1,15	1,08	1,12
c [\AA^2]	-19	-27	-16	-22

Tabelle A.29: Tabelle der DT CCS N_2 der Tetraorganylborate und der $TM-C$ CCS N_2 von Auth et al. [156] sowie der Abweichungen. Es wurden MKS und NPA verwendet, um $TM-C$ CCS N_2 zu berechnen mit den ursprünglichen *TM-Lennard-Jones-Parameter* von Campuzano et al. [80]. Zur Verbesserung der Übereinstimmung mit den DT CCS N_2 , wurde von Auth et al. die Topftiefe des Kohlenstoffs skaliert. Die Skalierung verbessert die Übereinstimmung zwischen DT CCS N_2 und $TM-C$ CCS N_2 . UC steht dabei für unskalierte Campuzano-Parameter, SC für skalierte Campuzano-Parameter.

	CCS N_2 [\AA^2]						Abweichung Δ [%]					
	DT	TM $^{UC}_{MKS}$	TM $^{SC}_{MKS}$	TM $^{UC}_{NPA}$	TM $^{SC}_{NPA}$	TM $^{UC}_{MKS}$	TM $^{SC}_{MKS}$	TM $^{UC}_{NPA}$	TM $^{SC}_{NPA}$	TM $^{UC}_{MKS}$	TM $^{SC}_{MKS}$	TM $^{UC}_{NPA}$
[Na(B(Ph) $_4$) $_2$] $^-$	265,6	285,6	265,3	297,3	265,9	7,5	-0,1	12,0	12,0	0,1		
[Na $_2$ (B(Ph) $_4$) $_3$] $^-$	350,7	373,1	347,9	386,4	346,4	6,4	-0,8	10,2	10,2	-1,2		
[B(bPh) $_4$] $^-$	294,4	320,9	298,3	328,9	291,1	9,0	1,3	11,7	11,7	-1,1		
[B(Et) $_4$] $^-$	130,3	125,5	118,5	128,4	118,0	-3,7	-9,1	-1,5	-1,5	-9,4		
D $_{2d}$	125,6	118,6	128,7	118,4								
S $_4$	125,3	118,4	127,7	117,5								
[B(Ph) $_4$] $^-$	185,2	191,9	177,7	203,0	179,2	3,6	-4,1	9,6	9,6	-3,2		
[B(Xy) $_4$] $^-$	224,0	240,3	224,3	246,5	220,6	7,3	0,1	10,0	10,0	-1,5		

Tabelle A.30: Tabelle der DT CCS $_{N_2}$ der Tetraorganylborate und der $TM-W$ CCS $_{N_2}$ sowie $TM-Q$ CCS $_{N_2}$ aus IMoS und deren Abweichung. Es wurden die in [156] veröffentlichten Geometrien sowie Ladungen und die Parameter von Wu et al. aus [148] verwendet.

	CCS $_{N_2}$ [\AA^2]				Abweichung Δ [%]				
	DT	TM $_{MKS}$	TM-Q $_{NPA}$	TM $_{MKS}$	TM-Q $_{NPA}$	TM $_{MKS}$	TM-Q $_{NPA}$	TM $_{MKS}$	TM-Q $_{NPA}$
[Na(B(Ph) $_4$) $_2$] $^-$	265,6	277,9	285,6	277,9	293,9	4,6	7,5	4,6	10,7
[Na $_2$ (B(Ph) $_4$) $_3$] $^-$	350,7	364,1	373,4	363,8	382,1	3,8	6,5	3,7	9,0
[B(bPh) $_4$] $^-$	294,4	312,4	318,5	308,2	322,1	6,1	8,2	4,7	9,4
[B(Et) $_4$] $^-$	Ø	130,3	118,9	120,3	120,8	123,9	-8,8	-7,7	-7,3
D $_{2d}$		118,9	120,6	121,4	125,3				
S $_4$		118,9	120,0	120,2	122,5				
[B(Ph) $_4$] $^-$	185,2	184,7	191,4	185,0	198,2	-0,3	3,4	-0,1	7,0
[B(X,Y) $_4$] $^-$	224,0	236,5	241,6	234,1	244,5	5,6	7,9	4,5	9,2

Tabelle A.31: Tabelle der $DTCCS_{N_2}$ der Tetraorganylborate und der $TM-WCCS_{N_2}$ sowie $TM-QCCS_{N_2}$ aus IMoS und deren Abweichung. Die Geometrien von Auth et al. wurden mit BP86, def2-SVP und Mulliken sowie mit und ohne Grimme-D3-Korrektur in Turbomole nach optimiert. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist wieder unter Verwendung der TM-Q am besten.

	$CCS_{N_2} [Å^2]$				Abweichung Δ [%]				
	DT	TM_{MU}^{D3}	$TM-Q_{MU}^{D3}$	TM_{MU}	$TM-Q_{MU}$	TM_{MU}^{D3}	$TM-Q_{MU}^{D3}$	TM_{MU}	$TM-Q_{MU}$
$[Na(B(Ph)_4)_2]^-$	265,6	276,4	274,0	279,7	277,1	4,1	3,2	5,3	4,3
$[Na_2(B(Ph)_4)_3]^-$	350,7	361,5	359,3	372,5	369,4	3,1	2,5	6,2	5,3
$[B(bPh)_4]^-$	294,4	311,7	305,0	311,7	305,0	5,9	3,6	5,9	3,6
$[B(Et)_4]^-$	130,3	119,7	122,0	120,0	122,2	-8,1	-6,4	-7,9	-6,2
D_{2d}	119,8	119,8	122,8	120,2	123,2				
S_4	119,7	119,7	121,2	119,8	121,2				
$[B(Ph)_4]^-$	185,2	183,4	181,7	183,5	181,8	-1,0	-1,9	-0,9	-1,8
$[B(XY)_4]^-$	224,0	238,0	235,4	238,5	235,6	6,3	5,1	6,5	5,2

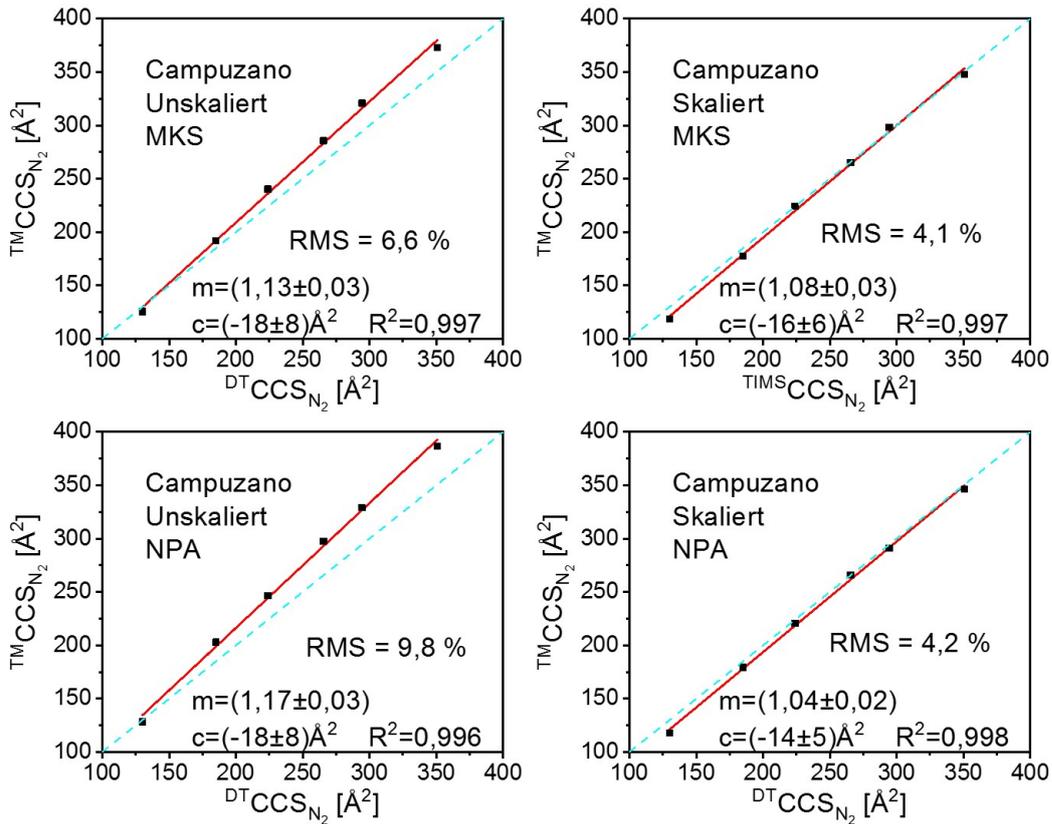


Abbildung A.17: Auftragungen der $^{DT}CCS_{N_2}$ der Tetraorganylborate gegen die $^{TM-C}CCS_{N_2}$ von Auth et al. [156]. Die gestrichelte, cyan-farbige Linie stellt die Gerade $y = x$ dar. Es wurden MKS und NPA verwendet, um $^{TM-C}CCS_{N_2}$ zu berechnen mit den ursprünglichen TM-Lennard-Jones-Parametern von Campuzano et al. [80]. Zur Verbesserung der Übereinstimmung mit den $^{DT}CCS_{N_2}$, wurde die Potenzialtiefe ϵ_C des Kohlenstoffs von Auth et al. skaliert. Die Skalierung verbessert die Übereinstimmung zwischen $^{DT}CCS_{N_2}$ und $^{TM-C}CCS_{N_2}$.

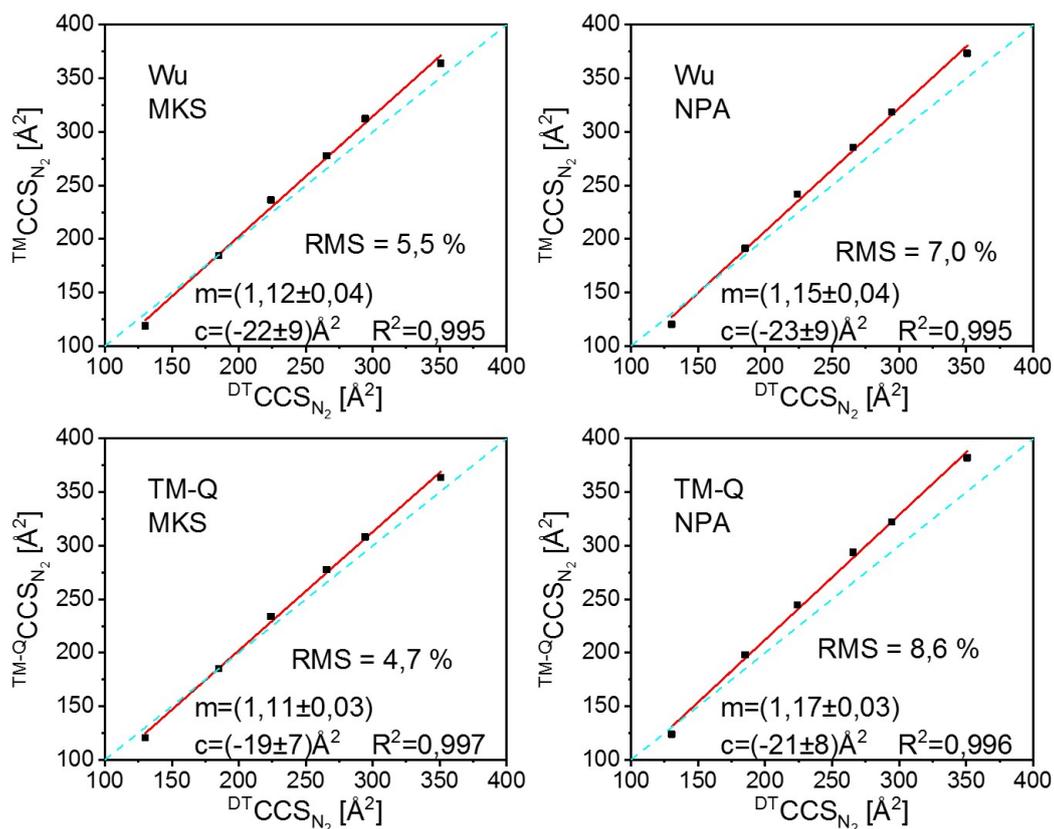


Abbildung A.18: Auftragungen der $^{DT}CCS_{N_2}$ der Tetraorganylborate gegen die $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ und $^{TM-W}CCS_{N_2}$ mit den Parametern von Wu et al. [148] und IMoS. Die gestrichelte, cyan-farbige Linie stellt die Gerade $y = x$ dar. Für die Querschnittsrechnungen wurden die in [156] veröffentlichten Strukturen und Ladungen verwendet, um den Vergleich mit den Parametern von Campuzano et al. [80] und MOBCAL zu ermöglichen. Die Übereinstimmung der TM-Q-Rechnungen ist etwas besser als die der TM-Rechnungen mit beiden Parametersätzen und Programmen.

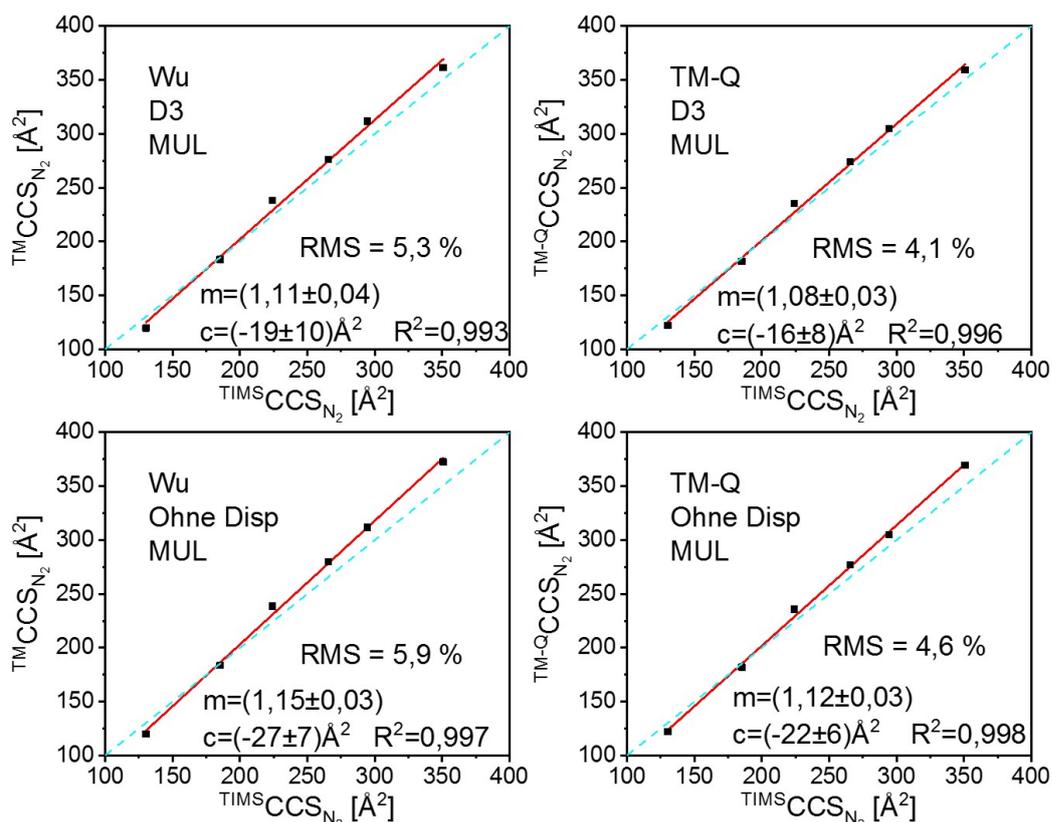


Abbildung A.19: Auftragungen der $^{DT}CCS_{N_2}$ der Tetraorganylborate gegen die $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ und $^{TM-W}CCS_{N_2}$ mit den Parametern von Wu et al., Turbomole-Daten und IMoS. Die gestrichelte, cyan-farbige Linie stellt die Gerade $y = x$ dar. Die Geometrien von Auth et al. wurden mit BP86, def2-SVP und MU sowie mit und ohne Grimme-D3-Korrektur optimiert. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist wieder unter Verwendung der TM-Q am besten. Die Verwendung von D3 verringert die Steigung der angepassten Geraden um 0,04 und nähert sie damit an die gewünschte Steigung von 1 an.

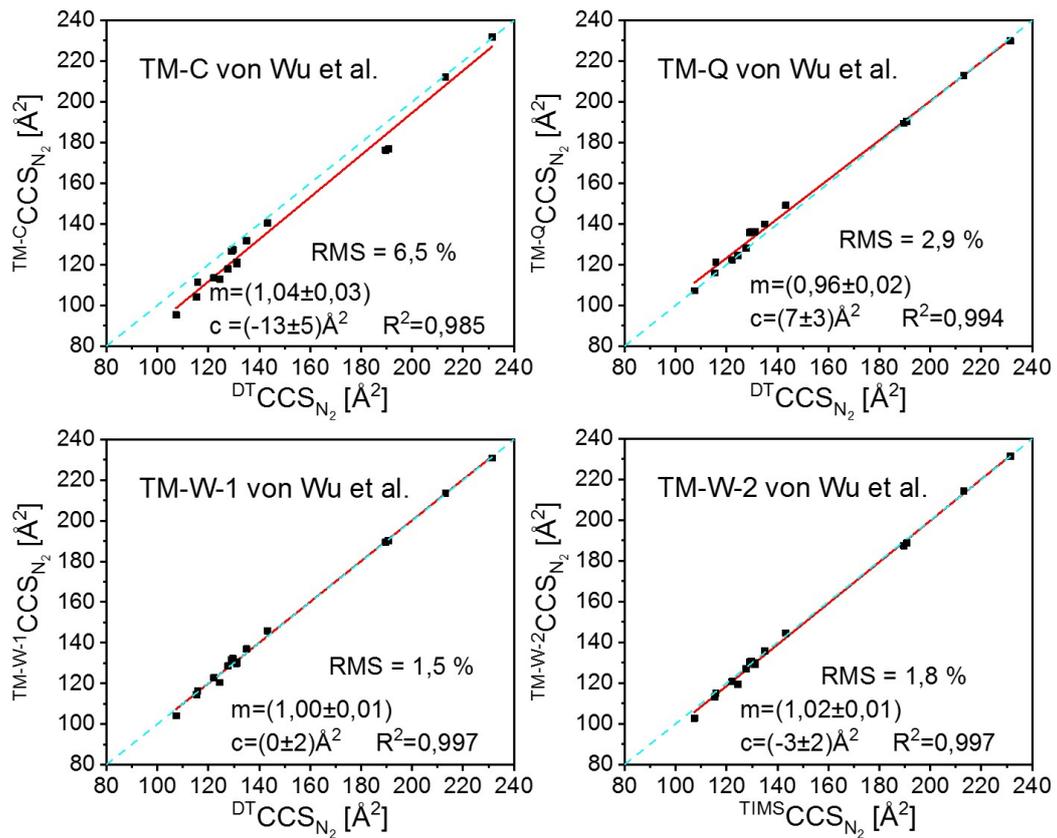


Abbildung A.20: Auftragungen der $^{DT} \text{CCS}_{\text{N}_2}$ von Campuzano et al. gegen die theoretischen CCS_{N_2} von Wu et al. Um in Tabelle 3.1 eine einheitliche Repräsentation der Daten zu erreichen, wurden diese Plots selbst angefertigt mit den Daten aus [148].

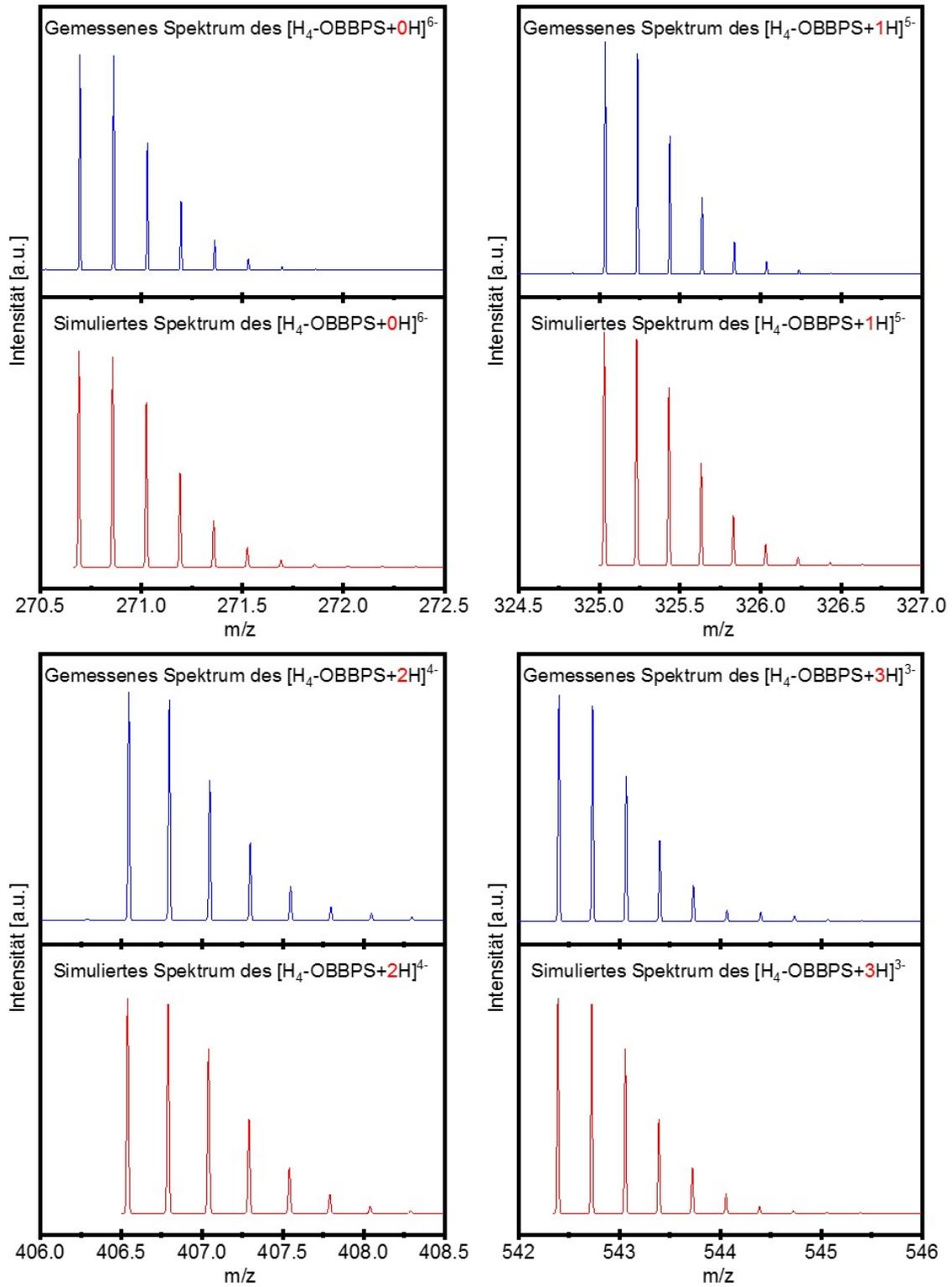


Abbildung A.21: Massenspektren der $[H_4-OBPPS + nH]^{n-6}$, $n = 0, \dots, 3$. Die simulierten Spektren sind in rot eingezeichnet, die gemessenen in Blau.

Tabelle A.32: Relative Energien und $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ von $[Zn_2\text{-OBBPS} + x]^{5-}$. Für die Rechnungen wurden B3LYP, def2-SVP, D3-BJ und MU benutzt. Die Abweichung ΔCCS ist bezogen auf die $^{TIMS}CCS_{N_2}$ des $[H_4\text{-OBBPS} + x]^{5-}$.

Gegenion x	Isomer	ΔE [eV]	$^{TM-Q}CCS_{N_2}$ [\AA^2]	$\Delta 1$ [%]	$\Delta 2$ [%]	$\Delta 3$ [%]
H^+	Ortho	0,3	588	-3,8	-4,5	-5,0
	Meta	0,0	592	-3,1	-3,9	-4,4
	Para	0,2	585	-4,3	-5,0	-5,5
Li^+	Ortho	0,4	587	-4,6	-5,2	-5,6
	Meta	0,0	594	-3,4	-4,0	-4,5
	Para	0,2	589	-4,2	-4,8	-5,3
Na^+	Ortho	0,3	590	-4,4	-4,8	-5,3
	Meta	0,0	596	-3,4	-3,9	-4,3
	Para	0,2	589	-4,5	-5,0	-5,5
K^+	Ortho	0,3	591	-4,5	-5,1	-5,6
	Meta	0,0	598	-3,4	-4,0	-4,5
	Para	0,2	592	-4,4	-5,0	-5,4
Rb^+	Ortho	0,3	593	-5,1	-5,6	-6,0
	Meta	0,0	599	-4,2	-4,6	-5,1
	Para	0,2	592	-5,3	-5,7	-6,2
Cs^+	Ortho	0,3	595	-5,0	-5,6	-5,9
	Meta	0,0	599	-4,4	-4,9	-5,3
	Para	0,2	593	-5,3	-5,9	-6,2

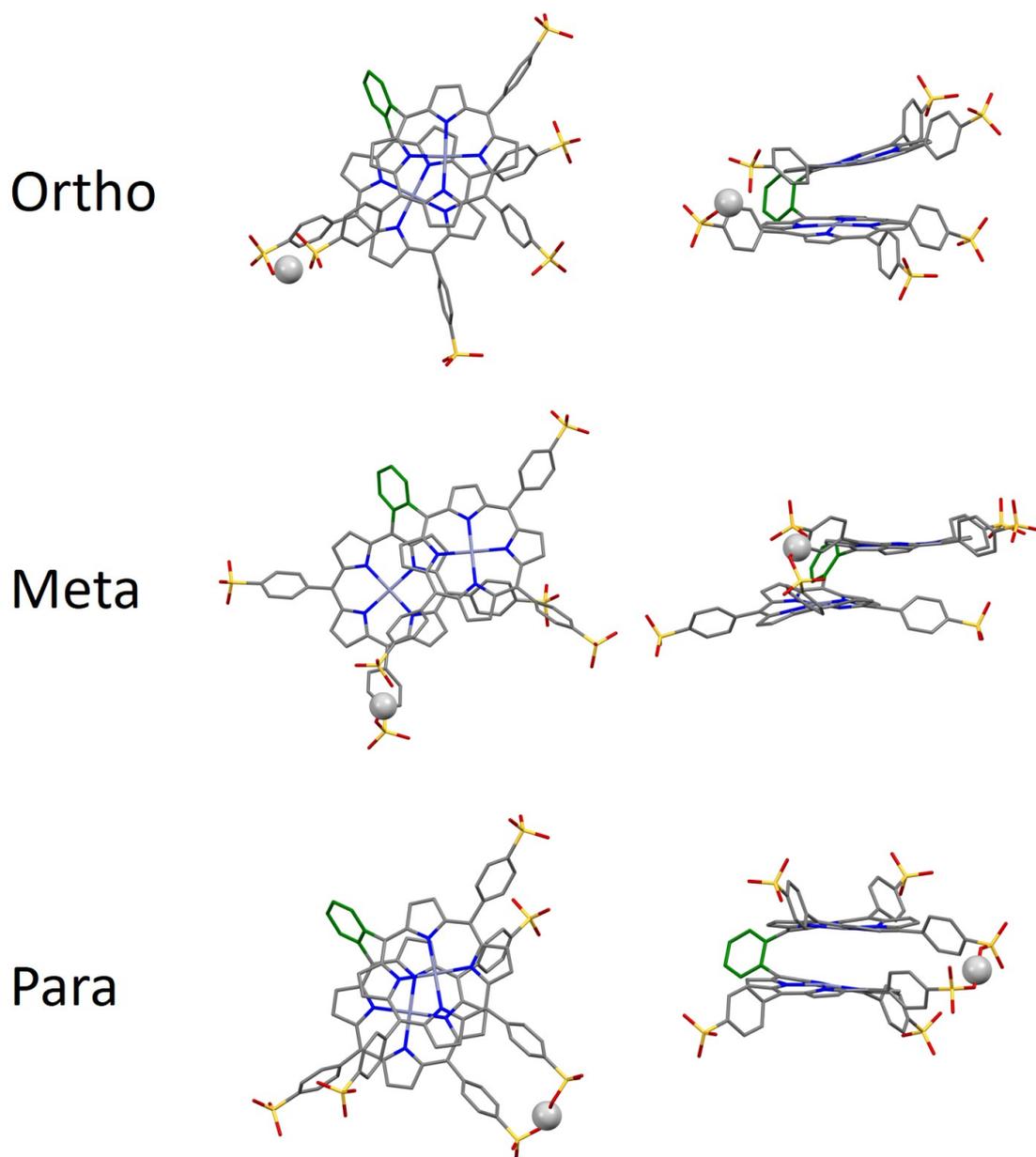


Abbildung A.22: Strukturen des $[\text{Zn}_2\text{-OBBPS} + \text{H}]^{5-}$. *Ortho*, *meta* und *para* geben die Position des Protons an, die in Abb. 3.18 (d) gezeigt sind. Kohlenstoff ist in grau dargestellt, Schwefel in gelb, Sauerstoff in rot und Stickstoff in blau. Beim Zentralatom zwischen den vier Stickstoffen handelt es sich um Zn. Das Linker-Phenyl ist grün dargestellt. Das Proton ist als graue Kugel eingezeichnet. Es werden sowohl Frontansicht als auch Seitenansicht gezeigt. Für die Geometrieoptimierung wurden B3LYP, def2-SVP und D3-BJ verwendet. Die relativen Energien und ${}^{TM-Q}\text{CCS}_{\text{N}_2}$ sind im Anhang in Tabelle A.32 angegeben.

Tabelle A.33: Relative Energien und $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ von $[Zn_2\text{-OBBPS} + 2x]^{4-}$. Es wurden B3LYP, def2-SVP und D3-BJ für die Geometrieoptimierung verwendet und MU für die Berechnung der Partiaalladungen. Die Angabe der Abweichung Δn erfolgt in Prozent und bezogen auf den $^{TIM^S}CCS_{N_2}$ des n -ten Mobilitätspeaks des $[H_4\text{-OBBPS} + 2x]^{4-}$.

Gegenion x	Isomer	ΔE [eV]	$^{TM-Q}CCS_{N_2}$ [\AA^2]	$\Delta 1$ [%]	$\Delta 2$ [%]	$\Delta 3$ [%]	$\Delta 4$ [%]
H^+	o, m	1,4	530		0,6	-2,4	-2,9
	o, p	0,3	524		-0,6	-3,5	-4,0
	o, m'	0,4	530		0,6	-2,4	-2,9
	o, o'	0,3	525		-0,4	-3,3	-3,8
	m, p	1,6	530		0,6	-2,4	-2,9
	m, m'	0,0	533		1,1	-1,8	-2,4
Li^+	o, m	1,5	530	1,1	-0,2	-3,5	-4,2
	o, p	0,0	529	1,0	-0,4	-3,6	-4,3
	o, m'	0,1	532	1,5	0,2	-3,1	-3,8
	o, o'	0,2	526	0,4	-0,9	-4,2	-4,9
	m, p	0,9	529	1,0	-0,4	-3,6	-4,3
	m, m'	0,0	537	2,5	1,1	-2,2	-2,9
Na^+	o, m	1,3	533	0,4	-1,1	-4,1	-5,0
	o, p	0,1	531	0,0	-1,5	-4,5	-5,3
	o, m'	0,3	535	0,8	-0,7	-3,8	-4,6
	o, o'	0,3	529	-0,4	-1,9	-4,9	-5,7
	m, p	1,1	533	0,4	-1,1	-4,1	-5,0
	m, m'	0,0	538	1,3	-0,2	-3,2	-4,1
K^+	o, m	1,2	538		-0,6	-4,1	-4,8
	o, p	0,2	534		-1,3	-4,8	-5,5
	o, m'	0,3	540		-0,2	-3,7	-4,4
	o, o'	0,4	532		-1,7	-5,2	-5,8
	m, p	0,9	538		-0,6	-4,1	-4,8
	m, m'	0,0	542		0,2	-3,4	-4,1
Rb^+	o, m	1,3	540			-4,9	-5,6
	o, p	0,2	537			-5,5	-6,1
	o, m'	0,3	543			-4,4	-5,1
	o, o'	0,4	536			-5,6	-6,3
	m, p	0,9	534			-6,0	-6,6
	m, m'	0,0	545			-4,0	-4,7
Cs^+	o, m	1,2	543			-5,2	-5,9

Tabelle A.33: Fortsetzung

Gegenion x	Isomer	ΔE [eV]	$^{TM-Q}CCS_{N_2}$ [\AA^2]	$\Delta 1$ [%]	$\Delta 2$ [%]	$\Delta 3$ [%]	$\Delta 4$ [%]
	o, p	0,2	538			-6,1	-6,8
	o, m'	0,2	545			-4,9	-5,5
	o, o'	0,4	539			-5,9	-6,6
	m, p	0,8	537			-6,3	-6,9
	m, m'	0,0	547			-4,5	-5,2

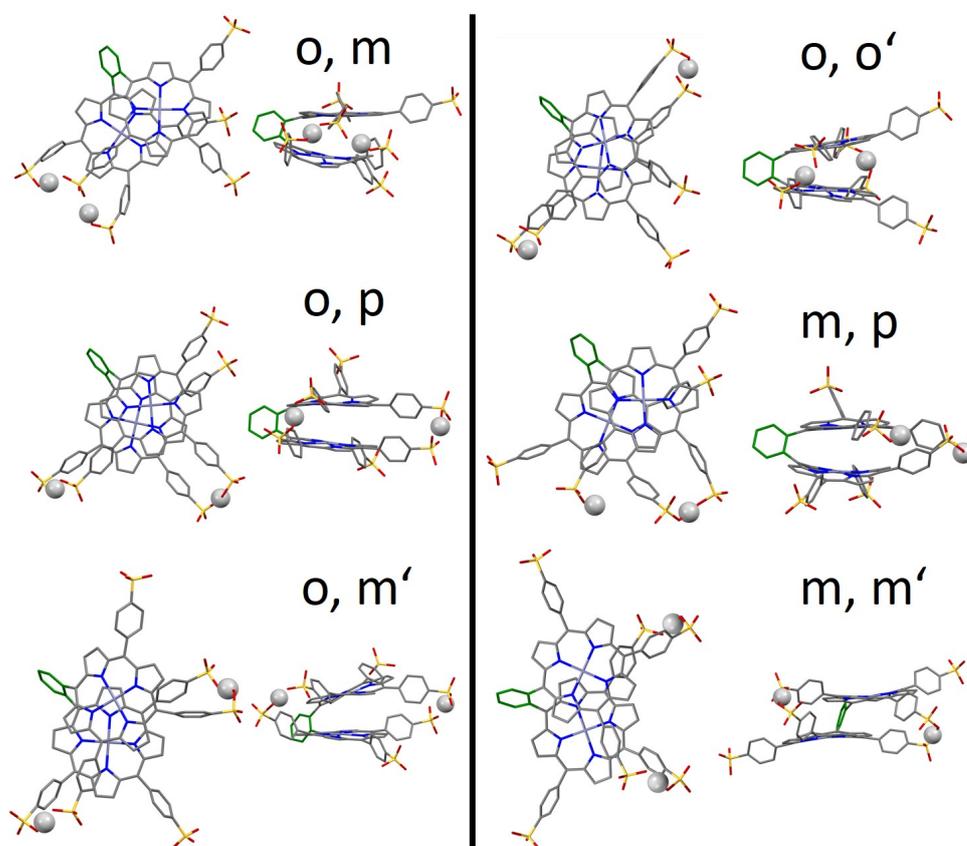


Abbildung A.23: Strukturen des $[\text{Zn}_2\text{-OBBPS} + 2\text{H}]^{4-}$. o , o' , m , m' und p geben die Position der Protonen an, die in Abb. 3.18 (D) gezeigt sind. Kohlenstoff ist in grau dargestellt, Schwefel in gelb, Sauerstoff in rot und Stickstoff in blau. Beim Zentralatom zwischen den vier Stickstoffen handelt es sich um Zn. Das Linker-Phenyl ist grün dargestellt. Die Protonen sind als graue Kugeln eingezeichnet. Es werden sowohl Frontansicht als auch Seitenansicht gezeigt. Für die Geometrieoptimierung wurden B3LYP, def2-SVP und D3-BJ verwendet. Die relativen Energien und $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ sind im Anhang in Tabelle A.33 angegeben.

Tabelle A.34: Relative Energien und ${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ von $[Zn_2\text{-OBBPS} + 3x]^{3-}$. Es wurden B3LYP, def2-SVP und D3-BJ für die Geometrieoptimierung verwendet und MU für die Berechnung der Partialladungen. Die Angabe der Abweichung ΔCCS erfolgt bezogen auf den ${}^{TIMS}CCS_{N_2}$ des $[H_4\text{-OBBPS} + 3x]^{3-}$.

Gegenion x	Isomer	ΔE [eV]	${}^{TM-Q}CCS_{N_2}$ [\AA^2]	Δ [%]
H^+	o, m, p	2,6	477	4,4
	o, m, m'	1,1	478	4,6
	o, m, o'	1,3	474	3,7
	o, p, m'	1,3	474	3,7
	o, p, o'	0,0	467	2,2
	m, p, m'	1,3	476	4,2
Li^+	o, m, p	2,7	483	4,1
	o, m, m'	1,6	485	4,5
	o, m, o'	1,7	479	3,2
	o, p, m'	1,2	477	2,8
	o, p, o'	0,0	473	1,9
	m, p, m'	2,8	488	5,2
Na^+	o, m, p	2,6	488	3,6
	o, m, m'	1,3	487	3,4
	o, m, o'	1,4	484	2,8
	o, p, m'	1,2	483	2,5
	o, p, o'	0,0	479	1,7
	m, p, m'	2,4	493	4,7
K^+	o, m, p	1,9	497	3,8
	o, m, m'	0,9	493	2,9
	o, m, o'	1,0	491	2,5
	o, p, m'	0,9	490	2,3
	o, p, o'	0,0	487	1,7
	m, p, m'	1,9	498	4,0
Rb^+	o, m, p	2,1	500	2,9
	o, m, m'	1,0	497	2,3
	o, m, o'	1,1	495	1,9
	o, p, m'	1,0	494	1,6
	o, p, o'	0,0	491	1,0

Tabelle A.34: Fortsetzung

Gegenion x	Isomer	ΔE [eV]	$^{TM-Q}CCS_{N_2}$ [\AA^2]	Δ [%]
	m, p, m'	1,9	503	3,5
Cs^+	o, m, p	1,9	502	1,8
	o, m, m'	1,0	500	1,4
	o, m, o'	1,0	498	1,0
	o, p, m'	0,9	499	1,2
	o, p, o'	0,0	495	0,4
	m, p, m'	1,8	509	3,2

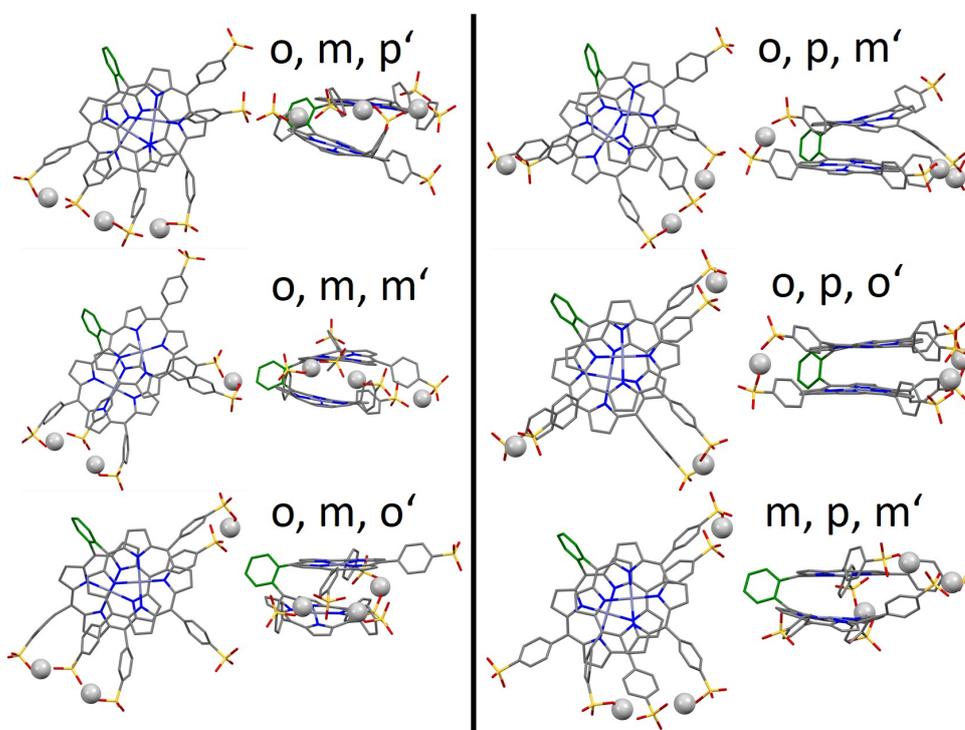


Abbildung A.24: Strukturen des $[\text{Zn}_2\text{-OBBPS} + 3\text{H}]^{3-}$. o , o' , m , m' und p geben die Position der Protonen an, die in Abb. 3.18 (D) gezeigt sind. Kohlenstoff ist in grau dargestellt, Schwefel in gelb, Sauerstoff in rot und Stickstoff in blau. Beim Zentralatom zwischen den vier Stickstoffen handelt es sich um Zn. Das Linker-Phenyl ist grün dargestellt. Die Protonen sind als graue Kugeln eingezeichnet. Es werden sowohl Frontansicht als auch Seitenansicht gezeigt. Für die Geometrieoptimierung wurden B3LYP, def2-SVP und D3-BJ verwendet. Die relativen Energien und $^{TM-Q}CCS_{N_2}$ sind im Anhang in Tabelle A.34 angegeben.

Tabelle A.35: CCS-Tabelle des $[\text{H}_4\text{-OBBPS} + nx]^{n-6}$, $n = 1, 2, 3$; $x = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$. Die $TIMS\text{CCS}_{\text{N}_2}$ und Standardabweichungen σ sind in \AA^2 angegeben. Der $TIMS\text{CCS}_{\text{N}_2}$ des $[\text{H}_4\text{-OBBPS}]^{6-}$ betragt $(694 \pm 5) \text{\AA}^2$.

$[\text{H}_4\text{-OBBPS} + x]^{5-}$	H^+		Li^+		Na^+	
	$TIMS\text{CCS}_{\text{N}_2}$	σ	$TIMS\text{CCS}_{\text{N}_2}$	σ	$TIMS\text{CCS}_{\text{N}_2}$	σ
Isomer 1	611	2	615	3	617	4
Isomer 2	616	4	619	3	620	4
Isomer 3	619	3	622	3	623	4
$[\text{H}_4\text{-OBBPS} + x]^{5-}$	K^+		Rb^+		Cs^+	
	$TIMS\text{CCS}_{\text{N}_2}$	σ	$TIMS\text{CCS}_{\text{N}_2}$	σ	$TIMS\text{CCS}_{\text{N}_2}$	σ
Isomer 1	619	3	625	1	626,3	0,5
Isomer 2	623	3	628	1	630,0	0,4
Isomer 3	626	3	631	1	632,4	0,5
$[\text{H}_4\text{-OBBPS} + 2x]^{4-}$	H^+		Li^+		Na^+	
	$TIMS\text{CCS}_{\text{N}_2}$	σ	$TIMS\text{CCS}_{\text{N}_2}$	σ	$TIMS\text{CCS}_{\text{N}_2}$	σ
Isomer 1			524	3	531	2
Isomer 2	527	3	531	3	539	3
Isomer 3	543	3	549	3	556	1
Isomer 4	546	3	553	3	561	3
$[\text{H}_4\text{-OBBPS} + 2x]^{4-}$	K^+		Rb^+		Cs^+	
	$TIMS\text{CCS}_{\text{N}_2}$	σ	$TIMS\text{CCS}_{\text{N}_2}$	σ	$TIMS\text{CCS}_{\text{N}_2}$	σ
Isomer 1						
Isomer 2	541	3				
Isomer 3	561	3	568	1	573	1
Isomer 4	565	3	572	1	577	1
$[\text{H}_4\text{-OBBPS} + 3x]^{3-}$	H^+		Li^+		Na^+	
	$TIMS\text{CCS}_{\text{N}_2}$	σ	$TIMS\text{CCS}_{\text{N}_2}$	σ	$TIMS\text{CCS}_{\text{N}_2}$	σ
Isomer 1	457	3	464	3	471	2
$[\text{H}_4\text{-OBBPS} + 3x]^{3-}$	K^+		Rb^+		Cs^+	
	$TIMS\text{CCS}_{\text{N}_2}$	σ	$TIMS\text{CCS}_{\text{N}_2}$	σ	$TIMS\text{CCS}_{\text{N}_2}$	σ
Isomer 1	479	3	486	1	492,6	0,3