



Spektroskopie isolierter Biomoleküle und ihrer Aggregate - was die Welt im Innersten zusammenhält

Prof. Dr. Karl Kleinermanns

Institut für Physikalische Chemie
Lehrstuhl für Molekülspektroskopie und Nanosysteme

Am Lehrstuhl für Molekülspektroskopie und Nanosysteme des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf werden Moleküle und Aggregate von Molekülen, sogenannte Cluster, laserspektroskopisch untersucht.

Im Vordergrund stehen dabei Forschungen an wasserstoffbrückegebundenen Nanosystemen wie Cluster von Wassermolekülen und Aggregate von Biomolekülen wie z.B. die DNS-Basenpaare.

Ziel ist es, wichtige Bausteine unseres Lebens wie die Netzwerkstruktur von Wasser, die Bildung der Paarstrukturen der DNS und die Faltung von Peptiden detailliert zu verstehen. Die Strukturen all dieser Systeme werden durch Brücken eines Wasserstoffatoms zwischen zwei elektronegativen Elementen entscheidend mitbestimmt. Mit Hilfe von modernen Methoden der Laserspektroskopie können diesen supramolekularen Strukturen detailliert untersucht werden.

Die Untersuchungen finden vorwiegend in der Gasphase bei ultratiefen Temperaturen statt.

Ein weiteres Forschungsgebiet des Arbeitskreises ist die Rastertunnelmikroskopie an Chlorophyll-Aggregaten und Metallnanoteilchen, die durch Laserstrahlung angeregt wurden.

Aggregation von DNS-Basen

Die Aggregation der DNS-Basen wird in der DNS durch drei Faktoren beeinflusst: das Zucker-Phosphatgerüst, die Wasserstoffbrückenbindungen und $\pi\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den übereinanderliegenden Basen. In der DNS liegt das Basenpaar Adenin-Thymin in der Watson-Crick-Struktur (siehe Abb. 1) vor. Dabei sind die Basen über zwei Wasserstoffbrückenbindungen $A_{13}^{10}T_4$ aneinander gebunden. Das Zucker-Phosphatgerüst bindet beim Adenin an der Position 9 und beim Thymin an der Position 1.

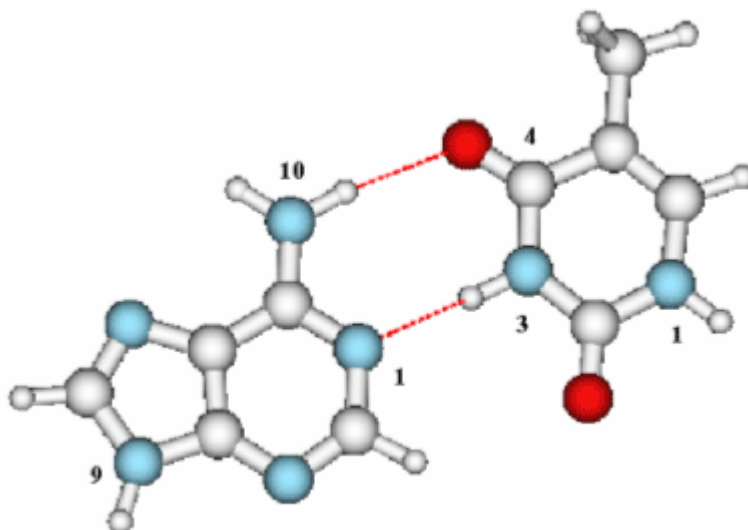


Abb. 1: Watson-Crick-Struktur des DNS-Basenpaares Adenin-Thymin

Ziel der Untersuchungen im Überschalldüsenstrahl ist die Bestimmung der Struktur des freien DNS-Basenpaares ohne äußere Einflüsse. Abbildung 2 zeigt das Einfarben-R2PI-Spektrum von Adenin-Thymin aufgenommen auf der Muttermasse des Clusters. Die mit dem Pfeil markierte Bande bei 35064 cm^{-1} wurde zur Aufnahme des später gezeigten IR/UV-Doppelresonanzspektrums verwendet. Durch das

Doppelresonanzexperiment konnten alle die mit einem Stern versehenen Banden dem gleichen Konformer zugeordnet werden.

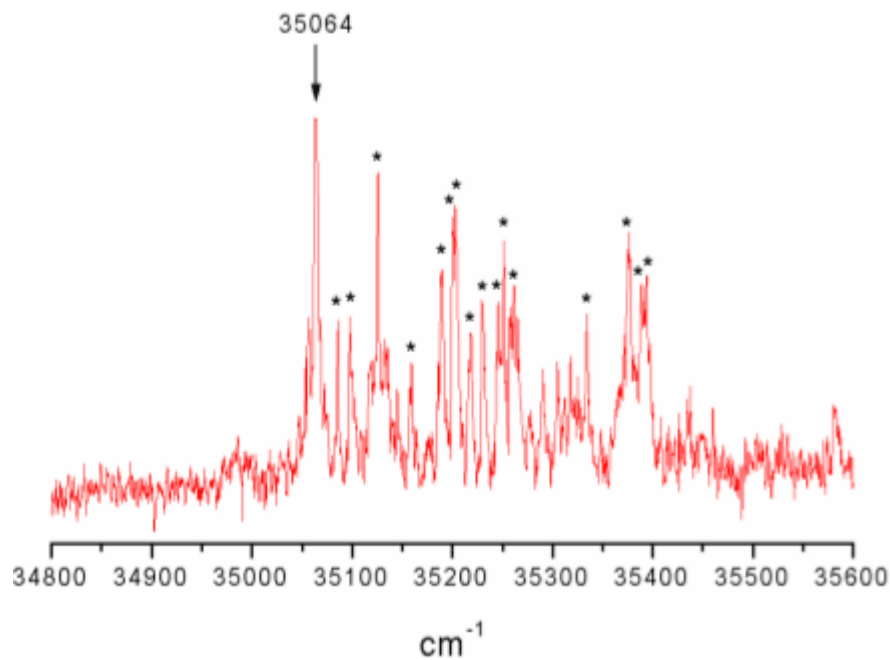


Abb. 2: R2PI-Spektrum von Adenin-Thymin

In Abbildung 3 ist das IR/UV-Doppelresonanzspektrum vom Adenin-Thymin-Cluster und den Monomeren im Spektralbereich von 3200-3600 cm^{-1} (Thymin 500-4000 cm^{-1} , FTIR, Gaszelle) dargestellt. Die für die einzelnen funktionellen Gruppen charakteristischen Schwingungen sind farblich den Banden im Spektrum zugeordnet. Die Bindungsverhältnisse im Cluster werden über die spektralen Verschiebungen der Banden im Vergleich zu denen in den Monomerspektren charakterisiert. Die einzelnen Banden der Monomere wurden mit Hilfe der Spektren der zugehörigen methylsubstituierten Derivate zugeordnet.

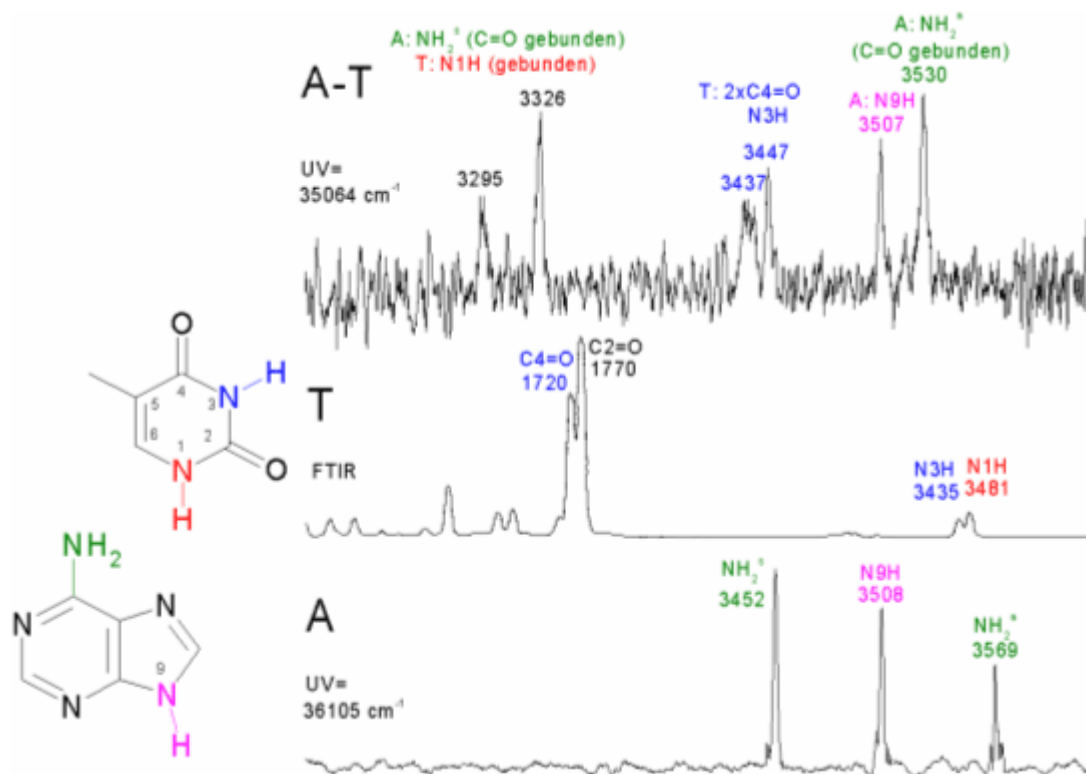


Abb. 3: IR/UV-Doppleresonanzspektren von Adenin-Thymin, Adenin und FTIR-Gaszellen-Spektrum von Thymin

Aus dem Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit Rechnungen auf ab initio-Niveau lassen sich nun genauere Aussagen über die Struktur des Adenin-Thymin-Clusters machen. In Abbildung 4 sind die beiden berechneten Strukturen dargestellt, die die beste Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen.



Abb. 4: Berechnete Strukturen des Adenin-Thymin-Clusters nach den experimentellen Ergebnissen

Die Untersuchungen am freien Adenin-Thymin-Cluster haben gezeigt, daß weder die Watson-Crick noch die Hoogsteen Strukturen vorliegen. Die experimentell gefundene Struktur hat ihre Bindungen an den Positionen $A_{1/7}^{10} T_{1/1}$. Im methylsubstituierten Adenindimer liegen die Basen in einer gestapelten Anordnung vor. Ähnliche spektroskopische Untersuchungen wurden an Guanin-Cytosin-Basenpaaren durchgeführt. Wenn man die Basenpaare isoliert und ihre Struktur aufgeklärt hat, können ihre intrinsischen Eigenschaften hochgenau untersucht werden. Im Mittelpunkt dieser Untersuchungen steht die hohe photochemische Stabilität der DNS, die sie vor photochemischer Mutation und Zerstörung schützt. Der Mechanismus der schnellen internen Umwandlung der elektronischen Anregungsenergie in unschädliche Wärme konnte für isoliertes Adenin und seine Basenpaare laserspektroskopisch detailliert geklärt werden.

Rastertunnelmikroskopie an biologisch relevanten Molekülen

Ein weiteres Forschungsgebiet des Arbeitskreises ist die Rastertunnelmikroskopie (RTM) an selbstorganisierten Bakteriochlorophyllen und synthetischen Chlorinen sowie an Metallnanoteilchen, die durch Laserstrahlung angeregt wurden. Informationen zu dieser Technik finden sich [hier](#).

Von Chlorophyllen, die in den Primärschritten der Photosynthese eine Schlüsselfunktion übernehmen, ist bekannt, dass sie in polaren Lösungsmitteln ausgedehnte Assoziate bilden. Über die Struktur der Assoziate war bis dato nur wenig bekannt. Unsere RTM-Messungen zeigten erstmals ein direktes Bild der auf Graphit abgeschiedenen Aggregate. Bei unseren Messungen konnte gezeigt werden, dass bestimmte funktionelle Gruppen des Chlorophylls von essentieller Bedeutung für die Aggregation sind. Abb. 5 zeigt ein RTM-Bild von selbstorganisierten 3^1 -R-[Et,Et]-Bakteriochlorophyll c_F -Aggregaten auf einer Graphitoberfläche. Der molekulare Aufbau der erkennbaren kreisförmigen Strukturen konnte aufgrund der Bilder und ergänzender Kraftfeldrechnungen zu einem symmetrischen Tetramerzyklus bestimmt werden.

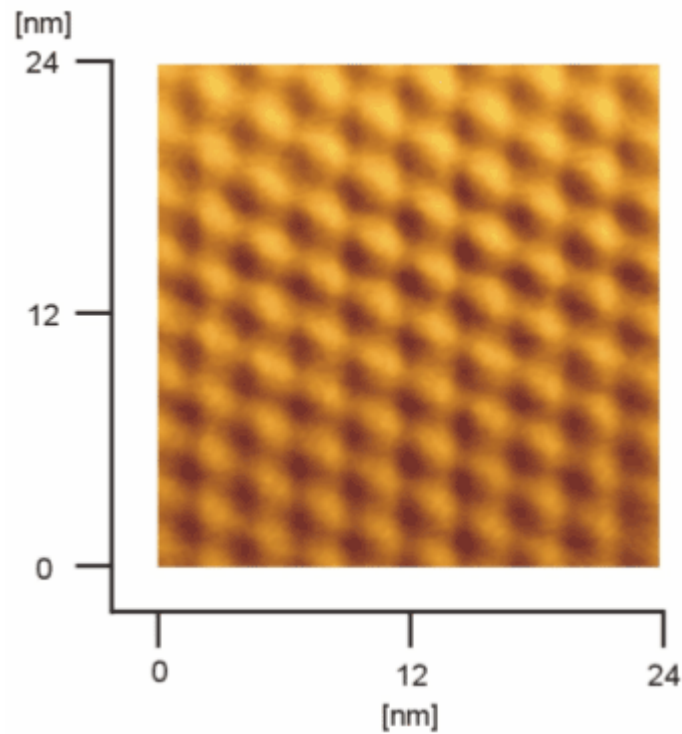


Abb. 5: Bakteriochlorophyll-Aggregate auf einer Graphitoberfläche

Eine von unserem Arbeitskreis neu entwickelte Methode zur Aufnahme von Oberflächenspektren ist die REST-Spektroskopie. Sie kombiniert Elektronenanregungsspektroskopie mit hoch ortsauflösender Rastertunnelmikroskopie. Die gemessenen REST-Spektren (Abb. 6) zeigen eine deutliche Ähnlichkeit zu herkömmlichen UV/VIS-Spektren (Abb. 7).

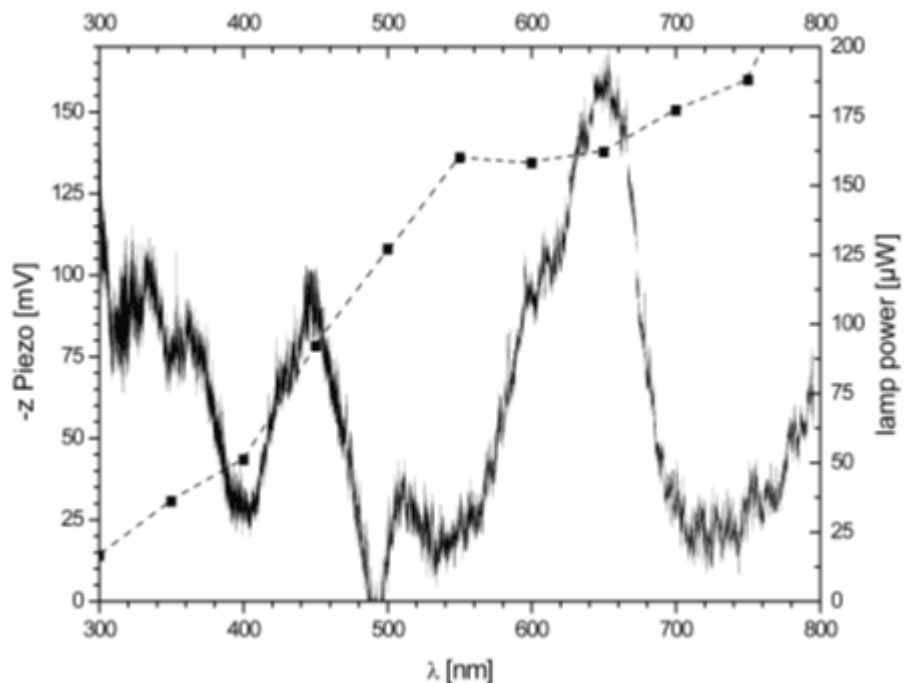


Abb. 6: REST-Spektrum eines Flüssigkristalls (4-4'-Azoxyanisol); die gestrichelte Linie zeigt die Änderungen der Lampenleistung

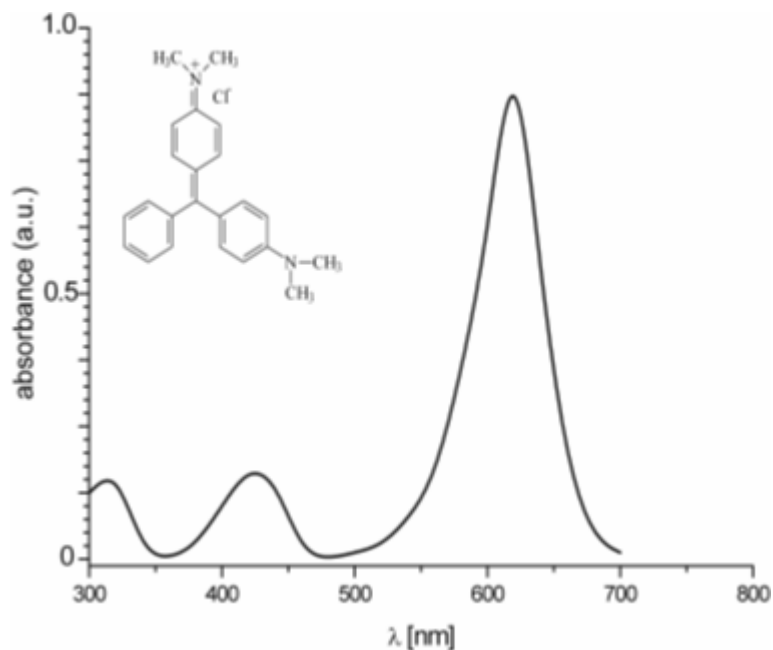


Abb. 7: UV/VIS-Spektrum der Verbindung 4-4'-Azoxyanisol

Untersuchungen an Metallkolloiden

Metallkolloide werden bei der SERS (surface enhanced Raman spectroscopy)-Methode zur Verstärkung des Streulichtes um mehrere Zehnerpotenzen verwendet. Die bei unseren Versuchen zur REST-Spektroskopie benutzten Silber-Kolloide wurden durch Laserablation einer Silberfolie in wässriger Lösung präpariert. Die Größenverteilung der gewonnenen Kolloide hing direkt von der Laserleistung, der verwendeten Laserwellenlänge und von der Bestrahlungszeit ab. Abb.8 zeigt das Rasterelektronenmikroskopbild kugelförmiger Silberkolloide, die wir durch Laserablation gewonnen haben. Bedingt durch ihre große Oberfläche können diese dispersiven Metallteilchen in Lösung neben der Verwendung in der SERS-Technik auch in der heterogenen Katalyse Anwendung finden, was von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht wird.

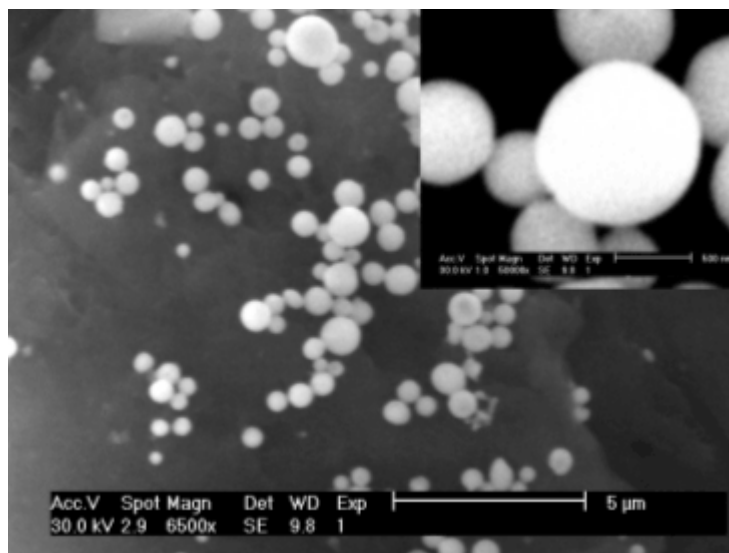


Abb. 8: Durch Laserablation hergestellte Silberkolloide im wässrigen Medium

IR/UV- und UV/UV-Doppelresonanzspektroskopie an β -Faltblattmodellsubstanzen Priv-Doz. Dr. Marcus Gerhards AG IR-UV Doppelresonanz-Spektroskopie

Ein zentrales Forschungsgebiet ist die Anwendung verschiedener gekoppelter Infrarot / Ultraviolett Spektroskopiemethoden (Abb. 9) zur Untersuchung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in isolierten Peptiden, die eine Anordnung besitzen, wie sie auch in einer β -Faltblattstruktur auftritt. Diese ist

eine der bedeutendsten Sekundärstruktur der Peptide. Neben der Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen reinen Peptiden werden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Schrader (Organische Chemie, Universität Marburg) optimale Templatmoleküle gesucht, die sich an Peptide in der geometrischen Ausrichtung einer β -Faltblattanordnung anlagern. Die Anlagerung der Templatmoleküle soll z.B. die fortschreitende Ausbildung von pathogenen β -Faltblattstrukturen inhibieren. Dieser Mechanismus wird für die Creutzfeldt-Jakob Krankheit oder BSE (Prionenkrankheiten) angenommen.

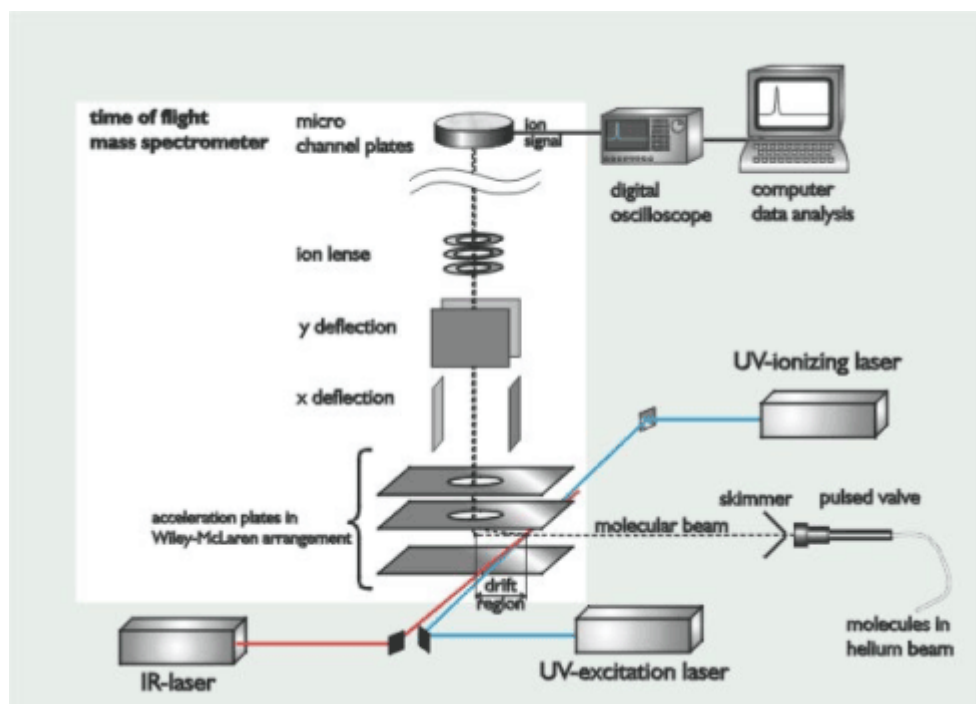


Abb. 9: Schematischer Aufbau einer Apparatur bestehend aus zwei UV-Lasern und einem IR-Lasersystem sowie einem Flugzeitmassenspektrometer. Die zu untersuchenden Moleküle und Cluster werden mittels einer Pulsdüse ins Hochvakuum gebracht, wobei Edelgase als Trägergase dienen. Durch die UV-Laser erfolgt Ionisation der untersuchten Aggregate, die durch das lineare Massenspektrometer größenselektiert werden.

Die auf dem Detektor (micro channel plates) erhaltenen Signale werden zeitaufgelöst auf einem Digitaloszilloskop dargestellt und mittels eines PCs ausgelesen. Durch den IR-Laser können z.B. die NH oder CO Streckschwingungen der isolierten Molekülaggregate angeregt werden. Die Anregung der Schwingungen wird über die Abnahme der Ionensignale nachgewiesen, die durch die UV-Laser erzeugt werden.

Durch Anwendung von IR/UV-Techniken, die mit der Massenspektrometrie gekoppelt sind, können über die Frequenz von NH-, CO-, und CH-Streckschwingungen sowohl Aussagen bezüglich der Stärke der intermolekularen H-Brücken als auch über die räumliche Ausrichtung der Peptide gewonnen werden. Zur Untersuchung der rein intermolekularen Wechselwirkungen, ohne Einfluss des Lösungsmittels, sind Gasphasenmessungen besonders geeignet, da an den isolierten Modellsystemen eine in Bezug auf Masse, Isomerie und Schwingungen selektive Untersuchung einzelner H-Brücken durchgeführt werden kann. Aus den Messungen werden Erkenntnisse über Bindungsstärken und Geometrien der untersuchten Aggregate (z.B. das in Abb. 10 dargestellte sehr einfache Modell) gewonnen.

Es werden auf molekularer Ebene isolierte Spezies untersucht, wobei eine enge Verzahnung mit anderen Arbeitsgruppen besteht, die auch die biologische Wirksamkeit der Templatmoleküle (molekulare Erkennung) testen können. Die aus den Modellstudien gewonnenen Erkenntnisse sollen auf komplexe Systeme der Biowissenschaften übertragen werden und somit zu einem besseren Verständnis der Ausbildung von β -Faltblattanordnungen und deren Inhibierung beitragen.

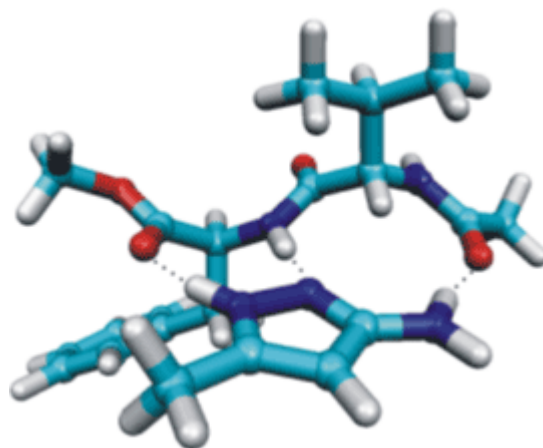


Abb. 10: Geometrie eines Clusters aus dem Templatmolekül Methylaminopyrazol und dem geschützten Dipeptid Ac-Val-Phe-OMe. Es werden drei Wasserstoffbrücken ausgebildet, die eine besonders stabile Geometrie des Clusters erzeugen und drei Kontaktpunkte des Modellpeptids blockieren, so dass die Stärke von drei Wasserstoffbrückenbindungen analysiert werden kann.

Weitere Informationen, auch über andere Arbeitsgebiete können erhalten werden über:
<http://www-public.rz.uni-duesseldorf.de/~gerhards/index.html>

Fluoreszenzmessungen an hoch verdünnten Porphyrinlösungen Prof. Dr. Hans Bettermann AG Flüssigphasen-Laserspektroskopie

Porphyrine zeigen in Lösungen eine ausgeprägte Tendenz zur Aggregation, die sich auch noch in hoch verdünnten Lösungen mit Hilfe der Fluoreszenzspektroskopie beobachten lässt. Bei der Untersuchung von Lösungen des Tetratolylporphyrin in Aceton konnten Aggregateemissionen bis in einen Konzentrationsbereich von 10^{-19} M gemessen werden. Die Bildung von Aggregaten zeigte sich durch eine zusätzliche Emission, die zur gewöhnlichen S_1-S_0 Qx-Monomerenfluoreszenz blau verschoben war. Die blau verschobene Fluoreszenz wurde in Lösungen, deren Konzentrationen kleiner als 10^{-8} M waren, gemessen und ihre maximale Intensität lag im Spektrum der 10^{-13} M Lösung (Abb. 11).

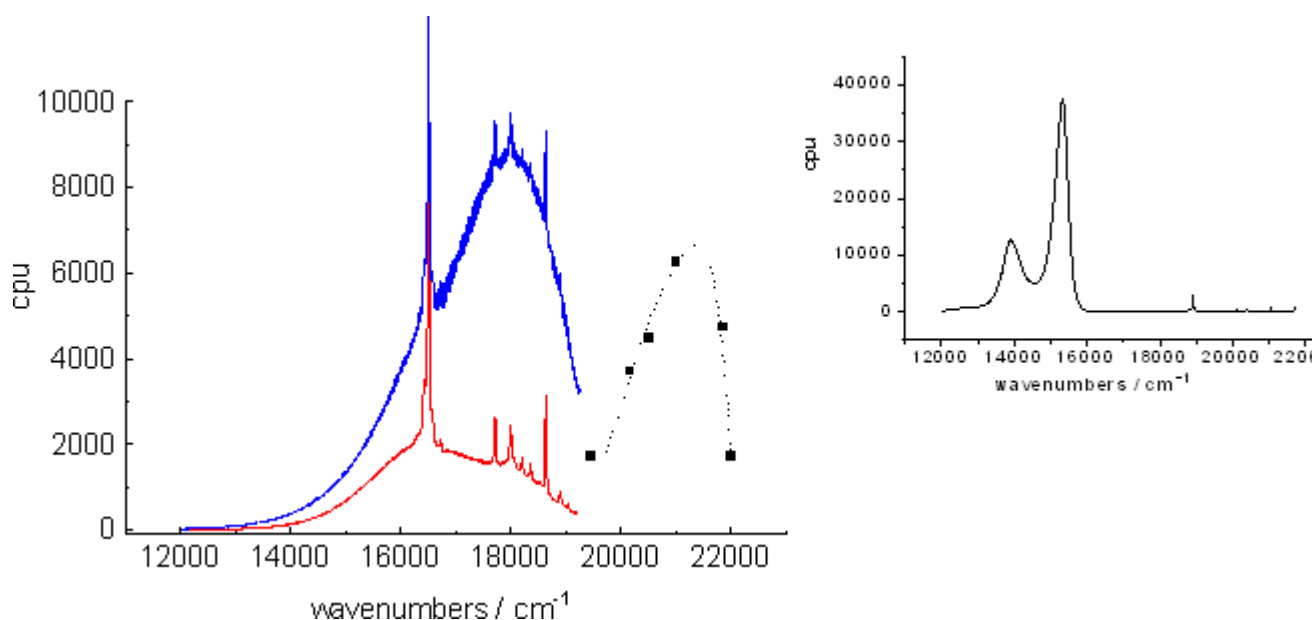


Abb.11: Fluoreszenzspektren von 10^{-13} M Tetratolylporphyrinlösungen; Lösungsmittel Aceton. Die blaue Spur zeigt das Spektrum einer frisch angesetzten Lösung; die gestrichelte Kurve zeigt die Bande des zugehörigen Fluoreszenzangregungsspektrums; der Ausschnitt stellt das gewöhnliche Monomerenfluoreszenzspektrum einer 10^{-5} M Lösung dar.

Besonders starke Fluoreszenzsignale waren von frisch angesetzten Lösungen beobachtbar. Diese verschwanden in einem Zeitraum von ca. zwei Stunden und wandelten sich dabei in deutlich kleinere

Fluoreszenzsignale um, deren Bandenmaxima bei kleineren Übergangsenergien gemessen wurden.

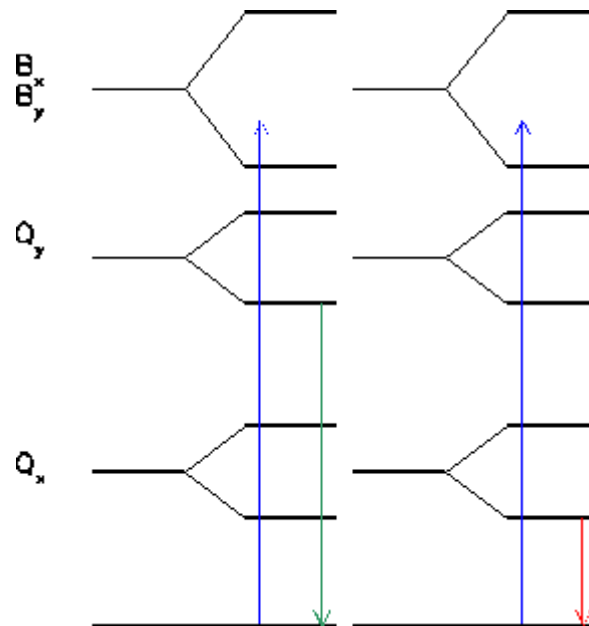


Abb. 12: Termschema zur Porphyrinaggregation

Die zur Monomerenfluoreszenz blau verschobene Emission lässt sich mit Hilfe eines einfachen Termmodells interpretieren (Abb. 12). Grundlage des Termschemas sind zwei unterschiedliche Strukturen der Porphyrinaggregate. Die beiden Strukturen unterscheiden sich darin, dass J-Aggregation jeweils entlang der N-H H-N Achse oder entlang der N N Achse erfolgen kann (Abb. 13).

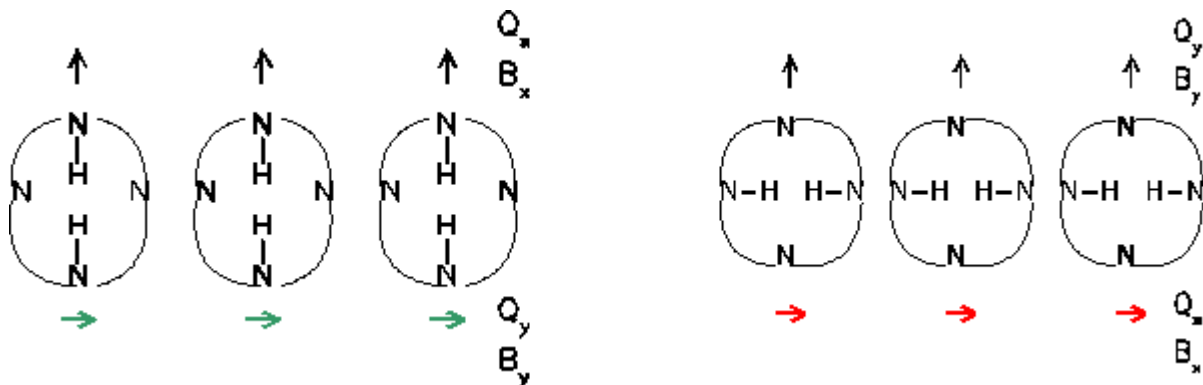


Abb.13: Zwei Modelle unterschiedlicher Porphyrinaggregate

Gemäß den daraus resultierenden Übergangsverboten, ist die Beobachtung von Emissionen aus dem untersten Q_x -Niveau oder aus dem untersten Q_y -Niveau in den jeweiligen Aggregaten möglich. Letztere Emission, die zur normalen Monomerenfluoreszenz blau verschoben ist, kann aufgrund der Reabsorption von Strahlung nur in sehr verdünnten Lösungen detektiert werden.

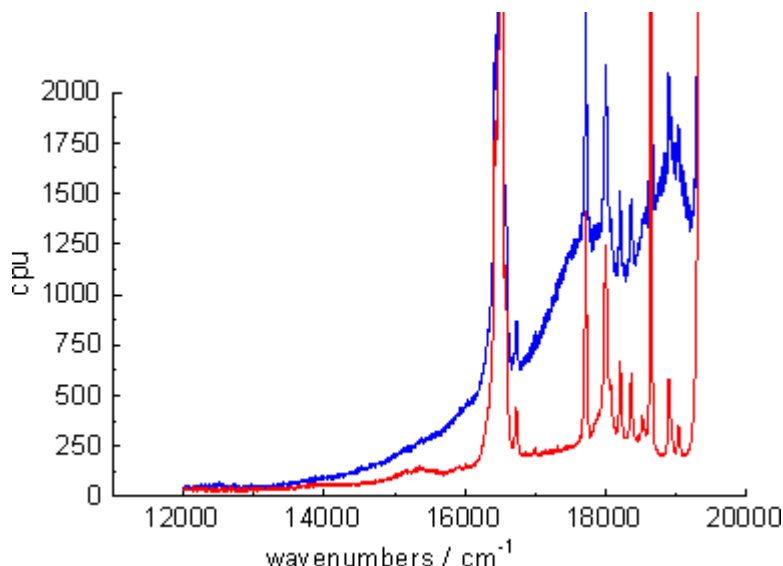


Abb.14: Fluoreszenzspektren von 10^{-19} M Tetratolylporphyrinlösungen; Lösungsmittel Aceton. Die blaue Spur zeigt das Spektrum einer frisch angesetzten Lösung

Dieser Typ Fluoreszenz konnte sogar noch aus 10^{-19} M Lösungen gemessen werden, wobei allerdings wie im Falle der Fluoreszenz aus 10^{-13} M Lösungen starke Aggregatfluoreszenzen nur aus frischen Lösungen sichtbar waren (Abb.14).

Höchst auflösende Molekülspektroskopie

Priv.-Doz. Dr. Michael Schmitt AG Hochauflösende UV-Laserspektroskopie

Die Hauptforschungsrichtung unserer Gruppe ist die Bestimmung von Strukturen isolierter aromatischer Moleküle und Molekülaggregate in verschiedenen elektronischen Zuständen. Die Eigenschaften dieser Moleküle am Minimum der Born-Oppenheimer-Hyperfläche können durch verschiedene theoretische Ansätze beschrieben werden. Die Evaluierung dieser theoretischen Modelle erfordert eine möglichst detaillierte Beschreibung der Moleküleigenschaften in den experimentell zugänglichen Bereichen.

Mit Hilfe der rotationsauflösenden laserinduzierten Fluoreszenzspektroskopie können Molekülgeometrien nicht nur im elektronischen Grundzustand, sondern auch in elektronisch angeregten Zuständen bestimmt werden. Darüber hinaus ermöglicht die resonante Anregung des Chromophors das untersuchte Molekül oder Molekülaggregat über die Anregungswellenlänge zu selektieren. Aus den rovibronischen Übergangsfrequenzen können durch Simulation der Spektren die Trägheitsmomente der Moleküle bestimmt werden, in denen die Geometrie enthalten ist. Die folgende Abbildung 15 zeigt die rotationsaufgelösten UV-Spektren dreier Isotopomere des Phenol-Methanol-Clusters, mit deren Hilfe die Strukturbestimmung möglich war. In Abb.16 ist die resultierende Struktur in zwei Projektionsrichtungen dargestellt.

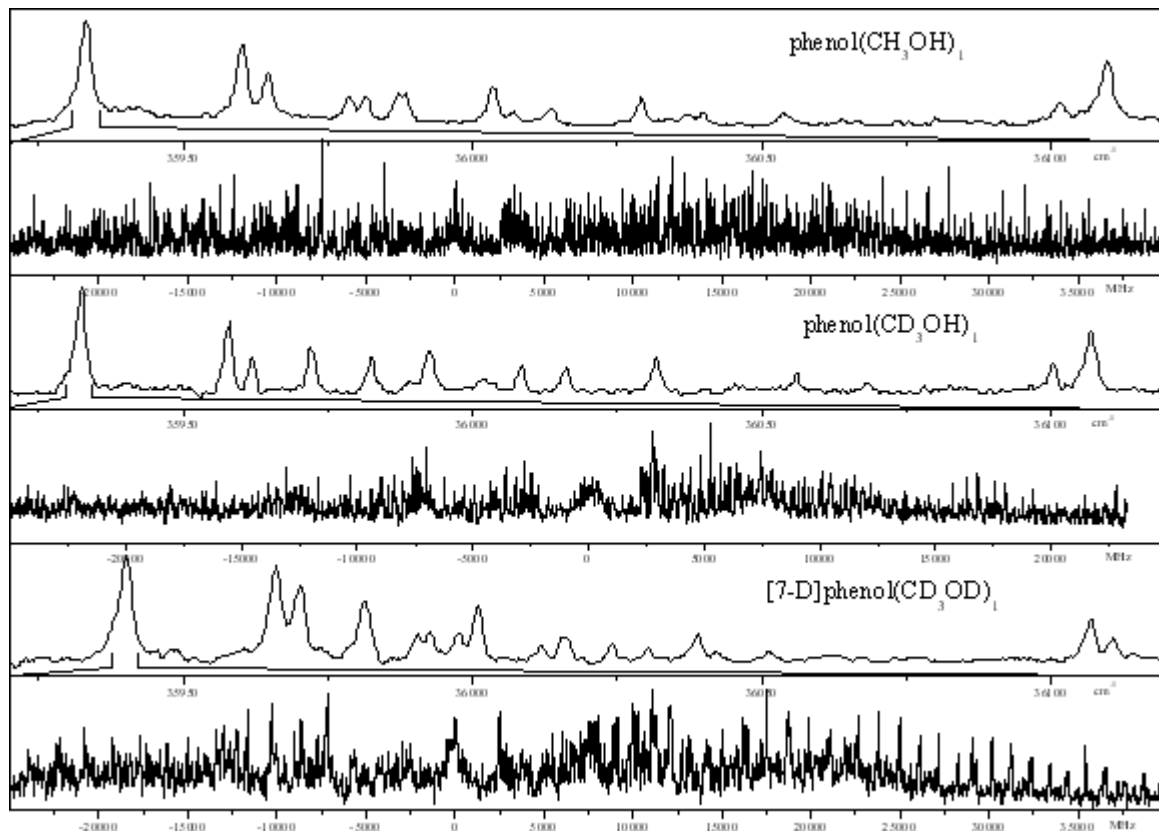


Abb. 15: Rotationsaufgelöste UV-Spektren dreier Isotopomere des Phenol-Methanol-Clusters

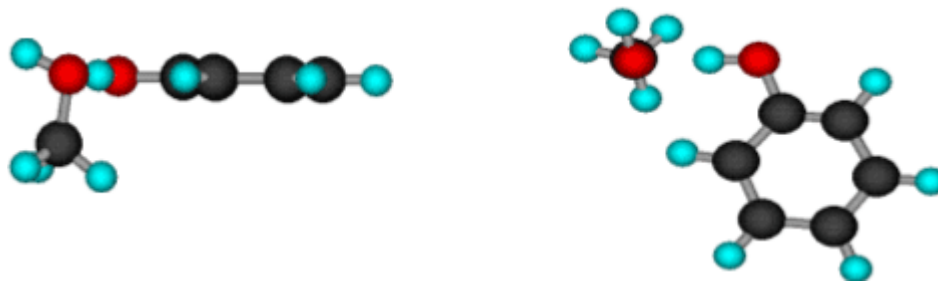


Abb. 16: Struktur des Phenol-Methanol-Clusters in zwei Projektionsrichtungen

Neuerdings besteht auch die Möglichkeit UV-Mikrowellen-Doppelresonanzspektren aufzunehmen und hierdurch die Selektivität der UV-Spektroskopie auf die Mikrowellenspektroskopie auszudehnen.

Die Kenntnis der Gleichgewichtsstrukturen eines Moleküls in verschiedenen elektronisch angeregten Zuständen ist hilfreich für die Interpretation seiner Reaktivität und Funktionalität. Aus diesem Grund kommen strukturbestimmenden Methoden in der Chemie und der Molekülphysik eine herausragende Rolle zu.

- Die von uns durchgeführte Untersuchung der Strukturen von isolierten Molekülen und Molekülclustern (in der Gasphase) eröffnet die Möglichkeit, intra- und intermolekulare Wechselwirkungen ohne Störungen durch Umgebungsmoleküle beziehungsweise mit schwachen und definierten Wechselwirkungen zu studieren.
- Die experimentell bestimmten Molekülparameter werden mit {ab initio} berechneten Geometrien, Wechselwirkungspotentialen, Schwingungsfrequenzen und relativen Stabilitäten verglichen. Dieser Vergleich ermöglicht die Evaluierung verschiedener theoretischer Methoden und Basissätze.
- Die Kalibrierung dieser Methoden an Modellsystemen eröffnet die Möglichkeit, mit größerer Genauigkeit auch Systemeigenschaften und Teile der Potentialenergiefläche vorauszusagen, die dem Experiment nicht, oder nur schlecht zugänglich sind. Dieses Zusammenspiel zwischen Experiment und Theorie wird in Zukunft einen immer breiteren Raum einnehmen. Dabei geht die Anwendung der Theorie über eine reine Beschreibung der Messung hinaus und kann oft gezielte Voraussagen treffen,

die sich nicht direkt aus dem Experiment ergeben.

Im Moment beschäftige ich mich, in Zusammenarbeit mit Dr. Leo Meerts von der Universität Nijmegen, mit der Anwendung genetischer Algorithmen auf die automatisierte Interpretation rotationsaufgelöster Spektren. Die genetischen Algorithmen folgen dabei dem von der Natur aufgezeigten Schema der Evolution: Eine Population, die alle anzupassenden Parameter enthält wird zufällig erzeugt und mit einer passenden Kostenfunktion evaluiert, die zwischen "guten" und "schlechten" Lösungen unterscheidet. Einige der besten Lösungen werden gekreuzt, um eine Tochtergeneration mit veränderten Eigenschaften zu erhalten, die wiederum der Evaluation unterworfen wird. Analog dem Auftreten von spontanen Mutationen werden einige Parameter im Lauf dieser Evolution zufällig verändert, um zu verhindern, daß der Optimierungsprozeß in einem lokalen Minimum endet. Wir testen die Anwendbarkeit dieser Methode auf rotationsaufgelöste Spektren von Biomolekülen, die wegen ihrer großen Trägheitsmomente ein sehr dichtes rovibronisches Spektrum besitzen. Das erste System, an dem im Moment die Interpretation des rovibronischen Spektrums mit Hilfe dieser Algorithmen durchgeführt wird, ist der Tryptophanethylester. Hier ist in naher Zukunft die Ausweitung dieser Experimente auf geschützte Aminosäuren und kleine Peptide geplant.

Laserspektroskopische und massenspektroskopische Methoden an Biomolekülen Prof. Dr. Rainer Weinkauf Abt. für Lasermassenspektrometrie

Die Arbeitsgruppe untersucht biologisch relevante Moleküle und Aggregate in der Gasphase mit laserspektroskopischen und massenspektrometrischen Methoden. Die Systeme sind Peptide, Nucleinsäurebasen, Benzochinon, Tryptophananaloge, Modellschubstanzen für Drogen und das „solvatisierte“ Elektron in Clustern. Die Fragestellungen betreffen die molekulare Struktur und die Lokalisation bzw. den Transport von Ladung sowie ihren Einfluss auf die Reaktivität.

Experimente an Peptiden

In großen Molekülen können zwei oder mehrere Bereiche in gleichem Maße eine überschüssige Ladung aufnehmen. Zum Beispiel sind Proteine und DNS jeweils aus ähnlichen Einzelbausteinen aufgebaut und besitzen deshalb mehrere iso- oder nahezu isoenergetische Ladungspositionen. Den Ladungstransport zwischen diesen Positionen beschreiben wir als schrittweise Prozesse durch Zwischenpositionen längs der Kette. Bislang wurden die nicht-flüchtigen Moleküle durch eine Laserdesorption in die Gasphase gebracht. Die Verwendung des Elektrosprayverfahrens (Apparatur in Abb. 17) soll nun eine breite Anwendung spektroskopischer Gasphasenmethoden auf Peptide bis hin zu Proteinen ermöglichen.

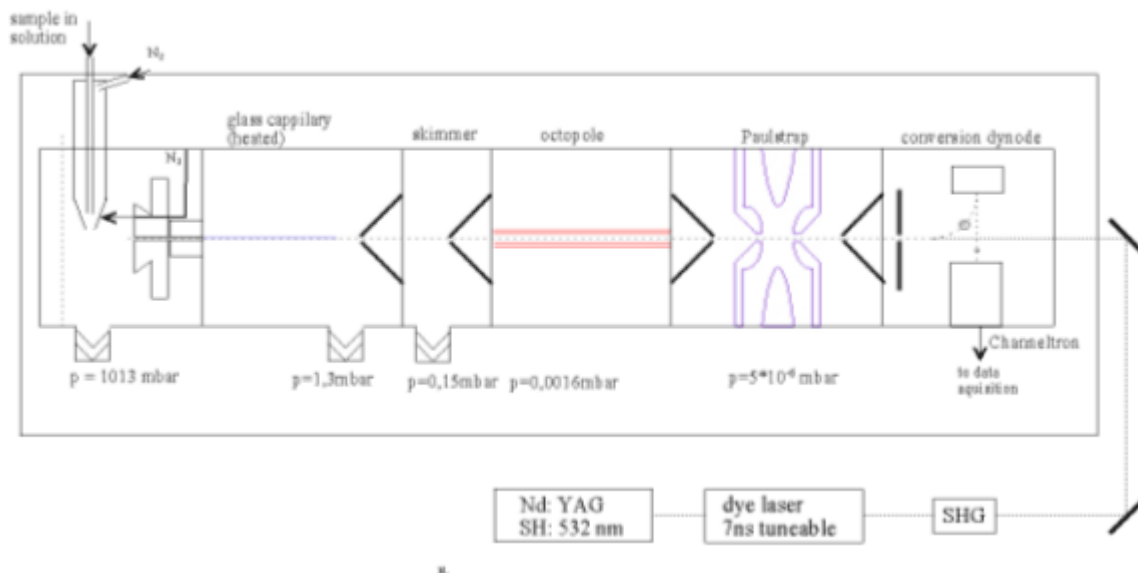


Abb. 17: Experimenteller Aufbau des Photofragment-Spektrometers (Grundgerät ist das Esquire 3000 der Fa. Bruker). Die Ionen werden im Elektrosprayverfahren aus Tröpfchen durch Trocknen erzeugt, durch eine Kapillare und eine Oktupol-Führung ins Vakuum überführt und in einer Pauls-Falle gefangen. Nach der Photoanregung werden die Fragmente nachgewiesen.

Erste Ergebnisse für die protonierte Aminosäure Tryptophan zeigen (Spektrum in Abb. 18), dass seine Absorption überraschenderweise der des neutralen Systems sehr ähnlich ist.

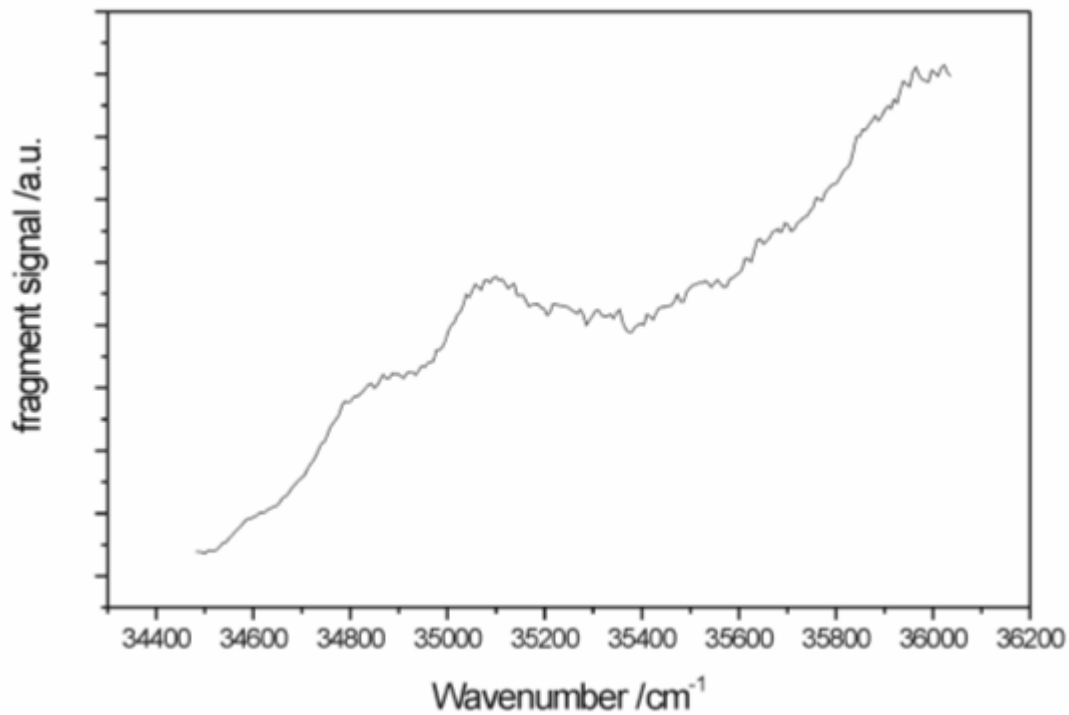


Abb. 18: S_0 - S_1 -Spektrum der protonierten Aminosäure Tryptophan. Die Absorption der protonierten Spezies liegt sehr nahe bei der der unprotonierten Spezies. Dies deutet an, dass die Ladung nicht am Indol, dem Chromophor des Tryptophans, sitzt. In weiteren Experimenten nutzen wird die Photoabsorption des Indols um Tryptophan-haltige Peptide zu fragmentieren.

Spektroskopie an flexiblen Molekülen

Als Ergänzung zu den Messungen an den großen Systemen werden auch experimentelle und theoretische Untersuchungen an Modellmolekülen durchgeführt. Die Ergebnisse ermöglichen die Unterscheidung und Bestimmung von Strukturkonformeren (gefaltet und linear) und enthalten Informationen zu Ladungsdelokalisations-Effekten. Der Vorteil der Verwendung kleiner Moleküle liegt hier in der Möglichkeit die experimentellen Ergebnisse mit „ab initio“-Rechnungen zu vergleichen und so eine „Eichung“ der Theorie durchführen zu können. Dabei kann oft die Frage nach der Art der intramolekularen Bindung beantwortet werden.

Spektroskopie an Anionen

Der Vorteil von Untersuchungen an Anionen liegt i) in der Größenselektion der Moleküle und Cluster vor der Spektroskopie und ii) im Zugang zu Triplett- und ladungsgeladenen Zuständen. Diese sind aus dem neutralen Grundzustand oft nicht direkt erreichbar und deshalb in vielen Systemen unbekannt. Darüber hinaus lassen sich auch spezielle Fragen der Solvatation von Ionen und Elektronen untersuchen.