

Abb. 3. 2D-Suspensions-MAS-NMR-Spektrum (COSY45) von einer Hydantoinvorstufe.

Experimentelles

Die Harzkugeln waren mit unterschiedlichen Fmoc-geschützten Aminosäuren beladen, die über die säurelabile 3-Methoxy-4-hydroxymethylphenoxycarbonsäure als Ankergruppe mit dem Harz verknüpft waren. Die Umsetzungen wurden in Glaskapillaren durchgeführt (Länge: 100 mm, Durchmesser: 2,6 mm), die oben offen und unten mit einer Glasfilterfritte ausgestattet waren. Bis zu vier der mit Aminosäure beladenen Kugeln wurden in die Glaskapillaren gegeben. Die Quantifizierung der Beladung erfolgte UV-spektroskopisch nach Abspaltung der Fmoc-Schutzgruppe mit Piperidin. Nach sorgfältigem Auswaschen der Schutzgruppe wurde mit je 25 μ L einer 1 M Isocyanatlösung umgesetzt. Dies entspricht einem hundert- bis tausendfachen Überschuss an Reagens. Nach 3 h Reaktionszeit wurden die Harzkugeln gewaschen, um das überschüssige Isocyanat zu entfernen.

NMR-Parameter: Bruker-ASX-300-Spektrometer, 4-mm-CP/MAS-Probenkopf, Rotationsfrequenz 3000 Hz, 128 bis 160 Transienten pro FID, Pulswinkel 60°, Wartezeit 1,5 s, Zeitdomäne 16 K (1 K = 1024) Datenpunkte (TD) mit Spektralbreite (SW) 3800 Hz, Akquisitionszeit 1,1 s.

COSY45: 16 Transienten pro FID, Zeitdomäne 2 K Datenpunkte (TD2) mit Spektralbreite (SW2) 4300 Hz, 128 Inkremente (TD1), Akquisitionszeit 127 ms; Zerofilling in t_1 auf 1 K Datenpunkte, Multiplikation mit einer Sinus-Apodisierungsfunktion in F1- und F2-Richtung.

Für die Aufnahme der 1D-Messungen (in $[D_6]DMSO$) wurde der Deuteriumlock des Lockkanals verwendet. Das Locksignal wurde über die Heterokernspule des CP/MAS-Probenkopfes detektiert. Das COSY45-Spektrum wurde in $CDCl_3$ aufgenommen, wegen des geringen Lösungsmittelvolumens war die Intensität des Locksignals zu gering.

Eingegangen am 29. Mai 1996 [Z9163]

Stichworte: Festphasensynthesen · Kombinatorische Chemie · NMR-Spektroskopie

- [10] K. Albert, B. Evers, E. Bayer, *J. Magn. Reson.* **1985**, 62, 428.
- [11] E. Bayer, K. Albert, H. Willisch, W. Rapp, B. Hemmasi, *Macromolecules* **1990**, 23, 1937.
- [12] W. L. Fitch, G. Detre, C. P. Holmes, J. N. Shoolery, P. A. Keifer, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 7955.
- [13] R. C. Anderson, M. A. Jarema, M. J. Shapiro, J. P. Stokes, M. Ziliox, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2650.
- [14] R. C. Anderson, J. P. Stokes, M. Shapiro, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 5311.
- [15] P. A. Keifer, L. Baltusis, D. M. Rice, A. A. Tymiak, J. N. Shoolery, *J. Magn. Reson.* **1996**, 119, 65.
- [16] P. A. Keifer, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 1558.
- [17] S. K. Sarkar, R. S. Garigipati, J. L. Adams, P. A. Keifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2305.

Die experimentelle Bestimmung der Ionisationsenergien von Berkelium und Californium**

Stefan Köhler, Nicole Erdmann, Martin Nunnemann, Günter Herrmann, Gerhard Huber, Jens Volker Kratz, Gerd Passler und Norbert Trautmann*

Die Ionisationsenergie neutraler Atome ist als fundamentale Größe der Elemente für viele physikalische und chemische Prozesse von großer Bedeutung. Ihre präzise Bestimmung ermöglicht es, systematische Trends in den Energien, mit denen die Elektronen gebunden sind, zu erkennen und daraus auf den elektronischen Aufbau der Atome zu schließen, da die Ionisationsenergie direkt mit dem atomaren Spektrum verknüpft ist: Die Energieniveaus können entweder als (negative) Bindungsenergien angegeben werden, wobei die Ionisationsgrenze den energetischen Nullpunkt darstellt, oder als (positive) Anregungsenergien. In diesem Fall erreicht die Energie der Niveaus E_n für $n \rightarrow \infty$ die Ionisationsenergie.

Zuverlässige Angaben über die Elektronenstruktur der schwersten Elemente sind die Voraussetzung dafür, daß Aussagen darüber gemacht werden können, ob die Systematik des Periodensystems bis zu diesen Elementen erhalten bleibt, oder ob sie mehr oder weniger stark durchbrochen wird^[1]. Die Ionisationsenergie ist eine Größe, die empfindlich auf relativistische Effekte anspricht, wie sie bei den schwersten Elementen als Folge des relativistischen Massenzuwachses der inneren Elektronen zu erwarten sind^[2]. Die genaue Bestimmung der Ionisationsenergie dieser Elemente ermöglicht es deshalb auch, die Aussagekraft relativistischer Multikonfigurations-Dirac-Fock-Rechnungen^[3] zu beurteilen. Weiterhin ist die Ionisationsenergie eine wichtige Größe im Born-Haber-Cyclus^[4].

Die präzisen Bestimmungen der Ionisationsenergien wurden laserspektroskopisch durchgeführt. So konnten die Ionisationsenergien der Lanthanoide sowie von Uran und den leichteren Transuranen Neptunium und Plutonium aus der Konvergenz langer Serien hochangeregter Rydberg-Zustände abgeleitet werden^[5–8]. Um eine korrekte Interpretation der häufig durch

[1] R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2149.

[2] J. S. Früchtel, G. Jung, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 19; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 17.

[3] M. C. Desai, R. N. Zuckermann, W. H. Moos, *Drug Dev. Res.* **1994**, 33, 174.

[4] M. A. Gallop, R. W. Barrett, W. J. Dower, S. P. A. Fodor, E. M. Gordon, *J. Med. Chem.* **1994**, 37, 1233.

[5] W. Rapp, K. H. Wiesmüller, B. Fleckenstein, V. Gnau, G. Jung in *Peptides 1994* (Hrsg.: H. L. S. Maia), Escom, Leiden, **1995**, S. 87.

[6] W. Rapp in *Peptides, Chemistry, Structure and Biology, Proceedings of the 13th American Peptide Symposium* (Hrsg.: T. P. Kaumaya, R. S. Hodges), Escom, Leiden, **1995**, S. 313.

[7] W. Rapp in *Innovations and Perspectives in Solid-Phase Synthesis and Related Technologies, Collected Papers, 4th International Symposium* (Hrsg.: R. Epton), Mayflower, Edinburgh, **1995**, im Druck.

[8] Tentakel-Polymere sind unter dem Namen TentaGel von der Firma Rapp Polymere GmbH erhältlich.

[9] W. Schoknecht, K. Albert, G. Jung, E. Bayer, *Liebigs. Ann. Chem.* **1982**, 1514.

* Dr. N. Trautmann, Dr. S. Köhler, Dipl.-Phys. N. Erdmann, Prof. Dr. G. Herrmann, Prof. Dr. J. V. Kratz
Institut für Kernchemie der Universität
Fritz-Straßmann-Weg 2, D-55128 Mainz
Telefax: Int. + 6131/394-488
Dipl.-Phys. M. Nunnemann, Prof. Dr. G. Huber, Dr. G. Passler
Institut für Physik der Universität Mainz

** Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, vom Bundesamt für Strahlenschutz, vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom United States Department of Energy unterstützt.

starke Konfigurationswechselwirkungen gestörten Spektren zu ermöglichen, ist hier jedoch in der Regel eine große Zahl an Daten nötig. Die Bestimmung der Ionisationsenergie von Plutonium durch Worden et al.^[8] macht deutlich, warum diesem Verfahren bei den Actinoiden Grenzen gesetzt sind: Es mußten bis zu 2 g des radioaktiven Isotops ^{239}Pu eingesetzt werden.

Um die Ionisationsenergien noch schwererer Actinoide zu bestimmen, die entweder wegen ihrer stärkeren Radioaktivität nur in geringen Mengen einfach zu handhaben oder aber überhaupt nur in solchen Mengen verfügbar sind, haben wir ein Verfahren entwickelt, das mit Probenmengen im Nanogramm-bereich (ca. 10^{12} Atome) auskommt. Mit so geringen Mengen konnten wir die Ionisationsenergie von ^{239}Pu bestätigen und die von Americium und Curium erstmals bestimmen^[9].

Das Verfahren beruht auf der Messung von Photoionisationsschwellen. Die notwendige Nachweisempfindlichkeit wird durch die Resonanzionisations-Massenspektrometrie erreicht, wie sie von unserer Arbeitsgruppe zur Ultrapurenanalyse der Actinoide entwickelt wurde^[10]. Zur Bestimmung der Photoionisationsschwellen wird das Coulomb-Potential des Atoms durch ein äußeres, statisches elektrisches Feld verändert, so daß es nach dem klassischen Sattelpunktmodell^[11] zu einer Absenkung des Potentials in Richtung des elektrischen Feldes kommt. Die energetische Lage des dabei entstehenden Sattelpunkts hängt linear von der Wurzel der elektrischen Feldstärke ab^[12]. Alle Zustände, die energetisch über dem Sattelpunkt liegen, werden feldionisiert. Den Sattelpunkt bezeichnet man daher als Ionisationsschwelle im elektrischen Feld. Experimentell wird ein angeregter Zustand des Atoms in zwei Stufen durch Laserlicht resonant populierte. Anschließend wird das in einem vorgegebenen statischen elektrischen Feld befindliche Atom durch einen weiteren Laserstrahl ionisiert, dessen Frequenz über den Bereich der Ionisationsschwelle durchgestimmt wird. Abbildung 1 verdeutlicht dies für Berkelium, wobei zwei Anregungsschemata zur Kontrolle des Verfahrens verwendet wurden.

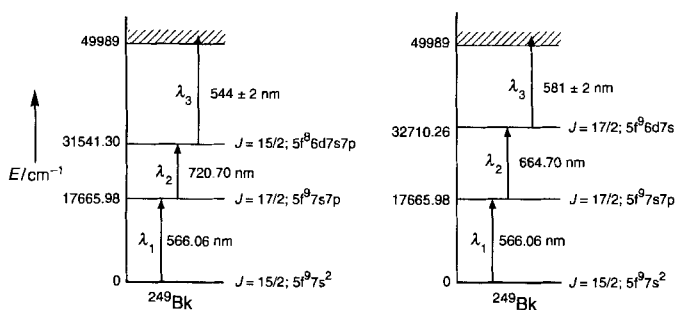


Abb. 1. Berkeliumanregung zur Bestimmung der Ionisationsenergie durch Resonanzionisations-Massenspektrometrie. Nach einer zweistufigen, resonanten Anregung des Atoms (λ_1 , λ_2) wird die Wellenlänge des Ionisationslasers, λ_3 , über den Bereich der Ionisationsschwelle W_{th} durchgestimmt.

Die erzeugten Ionen werden in einem Flugzeitspektrometer massenselektiv nachgewiesen. Die Lage der Ionisationsschwelle ergibt sich aus dem spontanen Anstieg der Intensität des Ionensignals. Abbildung 2 zeigt am Beispiel Berkelium, wie die Ionisationsschwelle bei wachsender Feldstärke zu niedrigeren Energien verschoben wird. Das Ionensignal wächst beim Erreichen der Ionisationsschwelle deutlich aus dem durch nichtresonante Mehrphotonenprozesse erzeugten, geringen Untergrund heraus, so daß die Schwelle präzise bestimmt werden kann. Oberhalb von ihr treten Rydberg-Stark-Mannigfaltigkeiten als Folge von Autoionisierungen auf. Führt man die Messung bei mehreren Feldstärken durch, so kann die Ionisationsenergie nach dem

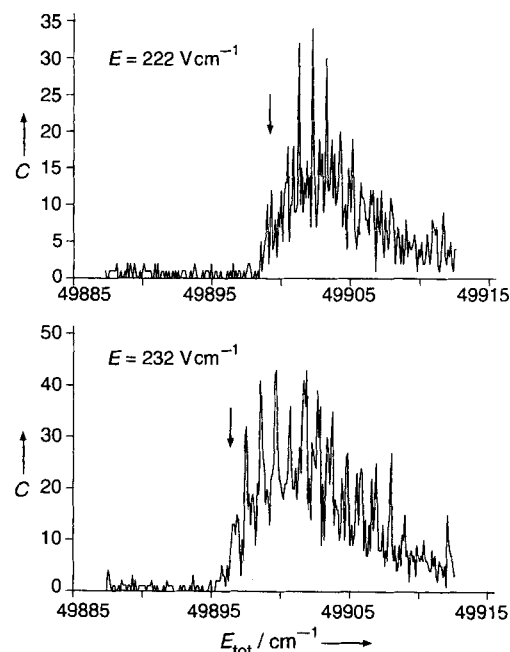


Abb. 2. Ionisationsschwellen (Pfeile) von Berkelium bei zwei elektrischen Feldstärken E in der Wechselwirkungszone zwischen Atom- und Laserstrahlen. Aufgetragen ist jeweils die Zahl C der Ionen als Funktion der Gesamtenergie E_{tot} aller drei Laserstrahlen (λ_1 – λ_3 , siehe Abb. 1).

Sattelpunktmodell durch Extrapolation der Ionisationsschwelle auf die Feldstärke Null gemäß^[12] bestimmt werden. Die Präzision der Methode ist aus Abbildung 3 ersichtlich, in der für Berkelium die mit beiden Anregungsschemata erhaltenen Meßwerte zusammen aufgetragen sind. Sowohl für Berkelium als auch für Californium liegen die Werte der Ionisationsschwellen nahezu perfekt auf der durch χ^2 -Anpassung bestimmten Extrapolationsgeraden.

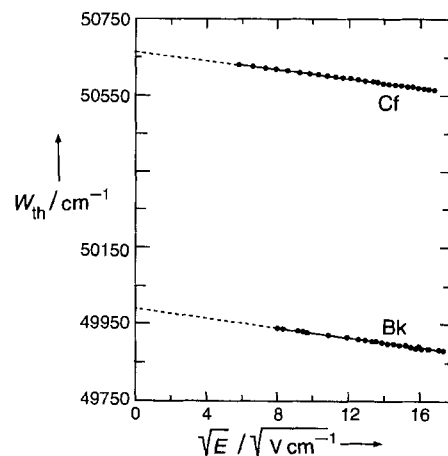


Abb. 3. Bestimmung der Ionisationsenergien von Berkelium und Californium. Die gemessenen Ionisationsschwellen W_{th} von ^{249}Bk und ^{249}Cf sind gegen die Wurzel der elektrischen Feldstärke E aufgetragen. Eine lineare Extrapolation auf $E = 0$ ergibt die Ionisationsenergien. Eingesetzt wurden jeweils 1×10^{12} Atome (0.4 ng).

Bei der Untersuchung der Elemente Berkelium und Californium wurden die vom Grundzustand ausgehenden dreistufigen Anregungsleitern so gewählt, daß sie Energiebereiche abdecken, welche die in der Literatur^[13] durch Extrapolation spektroskopischer Daten vorhergesagten Ionisationsenergien einschließen (Tabelle 1). Tabelle 1 enthält außerdem die Ionisationsenergien I_{exp} von ^{249}Bk ($T_{1/2} = 320$ d) und ^{249}Cf ($T_{1/2} = 351$ a), die in cm^{-1} die Werte 49989(2) bzw. 50665(2) haben.

Tabelle 1. Ionisationsenergien I von Berkelium und Californium, gemessen durch Photoionisation im elektrischen Feld. Alle Wellenlängen sind Vakuumwellenlängen. Die Literaturwerte $I_{\text{extr.}}$ wurden aus der Systematik spektroskopischer Daten extrapoliert [13].

Element	$I[\text{eV}][a]$ (exp.)	$I_{\text{extr.}}[\text{eV}]$ (extrapol.)	Anregungsschema $\lambda_1[\text{nm}]$	$\lambda_2[\text{nm}]$	$\lambda_3[\text{nm}]$
Berkelium	6.1979(2)	6.229(25)	566.06	720.70	ca. 544
	6.1979(2)	6.229(25)	566.06	664.70	ca. 581
Californium	6.2817(2)	6.298(25)	572.77	625.23	ca. 581

[a] Der angegebene Fehler der Ionisationsenergie entspricht 2σ und resultiert aus dem Fehler im Achsenabschnitt der χ^2 -Anpassung.

Die experimentell bestimmten Ionisationsenergien der Actinoide liegen zwischen den aus spektroskopischen Daten extrapolierten^[13] und den theoretischen, mit Hartree-Fock-Methoden berechneten Werten^[14]. Sie folgen dem mit ab-initio-Hartree-Fock-Rechnungen für die Bindungsenergien der s-Elektronen ermittelten Trend, wenn der Ionisationsprozeß $5f^N 7s^2 \rightarrow 5f^{N-1} 7s$ zugrundegelegt wird. Diese Bindungsenergien bezeichnet man als normierte Ionisationsenergien I_n der Actinoide. Bei einem von der Konfiguration $5f^N 7s^2$ wegen der Besetzung von 6d-Orbitalen abweichenden Grundzustand muß die Ionisationsenergie um die Differenz der Term-Energien korrigiert werden. Bei Berkelium und Californium entfällt diese Korrektur. Die Hartree-Fock-Rechnungen besagen, daß die normierten Ionisationsenergien zweigeteilt linear mit N ansteigen, wobei sich die Steigung bei Americium (halbgefüllte 5f-Schale) ändert (Abb. 4). Während die experimentellen Werte für schwe-

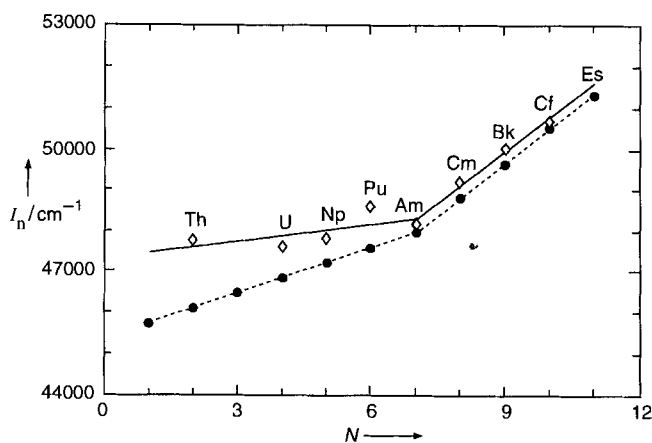


Abb. 4. Normierte Ionisationsenergien I_n des Ionisationsprozesses $5f^N 7s^2 \rightarrow 5f^{N-1} 7s$ bei Actinoiden als Funktion der Zahl N . Es sind die normierten experimentellen Werte (\circ), diese Arbeit und Lit. [9], und die theoretischen Werte (\bullet) nach Hartree-Fock-Rechnungen [14] aufgetragen.

rere Elemente als Americium die lineare Abhängigkeit sehr gut erfüllen, weichen sie für leichtere stärker von einer Geraden ab. Dies mag an der Beteiligung von 5f-Elektronen am Ionisationsprozeß liegen. Messungen der noch unbekannten Ionisationsenergien von Protactinium und Actinium wären deshalb wünschenswert.

Experimentelles

Für die Resonanzionisation der Actinoide ist ein Atomstrahl notwendig. Dieser wird durch Widerstandsbeheizung eines Filaments erzeugt. Das Filament besteht aus einer dünnen Tantalfolie, auf der das zu untersuchende Element elektrochemisch als Hydroxid abgeschieden wurde, und einer darüber gesputterten Titandeckschicht, die das beim Aufheizen des Filaments entstehende Oxid beim Durchdiffundieren zum Actinoid im atomaren Zustand reduziert.

Zur optischen Anregung der Atome werden drei Farbstofflaser eingesetzt, die von zwei gepulsten Kupferdampflasern hoher Wiederholungsgeschwindigkeit (6.5 kHz, 30 bzw. 50 W mittlere Leistung, 30 ns Pulslänge) gepumpt werden. Mit den vorhandenen Laserfarbstoffen kann der Wellenlängenbereich von 520 bis 850 nm, bei einer Effizienz der Pumplaserleistungskonversion bis maximal 25%, fast vollständig abgedeckt werden. Die Wellenlängen werden mit einem Wellenlängenmeßgerät für gepulste Laser bestimmt. Die Laserstrahlen werden über Quarzfasern oder Prismen in die Apparatur eingekoppelt und mit dem thermisch erzeugten Atomstrahl gekreuzt. Die erzeugten Photo-Ionen werden durch elektrische Felder beschleunigt und nach einer feldfreien Driftstrecke mit einem Kanalplattendetektor nachgewiesen.

Eingegangen am 26. Juli 1996 [Z9385]

Stichworte: Actinoide · Berkelium · Californium · Ionisationsenergien · Laserspektroskopie

- [1] P. Pykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276-281.
- [2] P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563-594.
- [3] B. Fricke, E. Johnson, G. M. Rivera, *Radiochim. Acta* **1993**, *62*, 17-25.
- [4] L. R. Morss, *J. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 392-399.
- [5] R. W. Solarz, C. A. May, L. R. Carlson, E. F. Worden, S. A. Johnson, J. A. Paisner, L. J. Radziemski, *Phys. Rev. A* **1976**, *14*, 1129-1136.
- [6] E. F. Worden, R. W. Solarz, J. A. Paisner, J. G. Conway, *J. Opt. Soc. Am.* **1978**, *68*, 52-61.
- [7] E. F. Worden, J. G. Conway, *J. Opt. Soc. Am.* **1979**, *69*, 733-738.
- [8] E. F. Worden, L. R. Carlson, S. A. Johnson, J. A. Paisner, R. W. Solarz, *J. Opt. Soc. Am. B* **1993**, *10*, 1998-2005.
- [9] R. Deußenberger, S. Köhler, F. Ames, K. Eberhardt, N. Erdmann, H. Funk, G. Herrmann, H.-J. Kluge, M. Nunnemann, G. Passler, J. Riegel, F. Scheerer, N. Trautmann, F.-J. Urban, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 891-893; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 814-815.
- [10] W. Ruster, F. Ames, H.-J. Kluge, E.-W. Otten, D. Rehklau, F. Scheerer, G. Herrmann, C. Mühle, J. Riegel, H. Rimke, P. Sattlerberger, N. Trautmann, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. A* **1989**, *281*, 547-558.
- [11] B. H. Bransden, C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, Longman, London, **1984**, S. 227.
- [12] Für die Gesamtenergie $W(r)$ eines hochangeregten Atoms im elektrischen Feld E relativ zu seiner Energie im Grundzustand gilt in eindimensionaler Näherung Gleichung (a), wobei e die Elementarladung, Z_{eff} die effektive Kernladung, ϵ_0

$$W(r) = I - \frac{Z_{\text{eff}} e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - eEr \quad (a)$$

die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, r der Abstand des angeregten Elektrons vom Kern und I die Ionisationsenergie ist. Aus dem Maximum von $W(r)$ ergibt sich die Ionisationsschwelle W_{th} gemäß Gleichung (b). Die Extrapolation auf $E = 0$ ergibt die Ionisationsenergie.

$$W_{\text{th}}(E) = I - 2 \sqrt{\frac{Z_{\text{eff}} e^3}{4\pi\epsilon_0}} \sqrt{E} = I - \text{const} \sqrt{E} \quad (b)$$

[13] J. Sugar, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 4103.

[14] K. Rajnak, B. W. Shore, *J. Opt. Soc. Am.* **1978**, *68*, 360-367.