

Spektroskopische Charakterisierung der lösungsmittelinduzierten Faltung von Dicarboxylatdianionen**

Torsten Wende, Marius Wanko, Ling Jiang, Gerard Meijer, Knut R. Asmis* und Angel Rubio*

In vielen Gebieten der Wissenschaft, wie der Atmosphären-, Bio- und Synthesechemie, spielen Salze der Dicarbonsäuren eine wichtige Rolle. Sie werden unter anderem in Medikamenten zur Tumorthерапии^[1] und als Bausteine in Metallorganischen Gerüststrukturen^[2] verwendet und sind Bestandteil von Aerosolen, die im photochemischen Smog enthalten sind.^[3] Isolierte Dicarboxylatdianionen sind stabil in der Gasphase und fungieren als Modellsysteme für mehrfach geladene Anionen.^[4,5] Sie haben zwei Ladungszentren, die durch eine hydrophobe, aliphatische Kette räumlich voneinander getrennt sind und bieten daher idealisierte Systeme zur Untersuchung von Ladungsabschirmung und lösungsmittelinduzierten Effekten.^[6] In der hier vorgestellten Arbeit untersuchten wir mithilfe der Infrarot(IR)-Spektroskopie und quantenchemischen Rechnungen an mikrohydratisierten Suberatdianionen (SA^{2-} , $-\text{OOC}(\text{CH}_2)_6\text{COO}^-$) die Zusammenhänge zwischen Konformationsänderungen und den zugehörigen spektroskopischen Charakteristika. Anschließend analysierten wir, wie durch Hydratation eine Konformationsänderung im Dianion induziert werden kann und welche Rolle hierbei das Wasserstoffbrückennetzwerk spielt.

Die Wirkungsspektroskopie^[7] ist eine leistungsfähige Methode, um die Auswirkung der Mikrohydratation, d. h. der schrittweisen Anlagerung einzelner Wassermoleküle, auf die Konformation der Dicarboxylatdianionen in der Gasphase zu untersuchen. Mithilfe von Anionenphotoelektronenspektren^[6,8,9] konnte gezeigt werden, dass die Konformation der Dianionen empfindlich vom Hydratationsgrad, der Kettenlänge und der Temperatur abhängt. Um einen tieferen Einblick in den Faltungsmechanismus zu erhalten, werden aber

Strukturinformationen benötigt, die sich nur schwer aus den Photoelektronenspektren ableiten lassen. Die IR-Photodissociationsspektroskopie, kurz IRPD-Spektroskopie, an mikrohydratisierten Anionen in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen^[10-12] ist hingegen in der Lage, solche Strukturinformationen aufzudecken, und führt somit zu einem auf molekularer Ebene deutlich tieferen Verständnis des durch Hydratation ausgelösten Faltungsprozesses.

Anhand der IRPD-Spektren von SA^{2-} und dem Monohydratkomplex $\text{SA}^{2-}\cdot\text{H}_2\text{O}$ konnte kürzlich gezeigt werden, wie die Anlagerung eines Wassermoleküls die spektroskopische Signatur des Dianions beeinflusst.^[13] Das Wassermolekül bindet an eine der Carboxylatgruppen des quasilinearen Dianions, wodurch sich die Banden der intensiven IR-aktiven Carboxylatstrettschwingungen charakteristisch verschieben. Im Fall von SA^{2-} sind jeweils die beiden symmetrischen (ν_S) und antisymmetrischen Strettschwingungen (ν_A) nahezu entartet, da die entsprechenden Schwingungsmoden wegen des großen Abstands zwischen den Carboxylatgruppen nur schwach gekoppelt sind. Die Anlagerung eines Wassermoleküls hebt diese Entartung auf und führt zu einer charakteristischen Aufspaltung beider Banden (siehe dazu die Spektren für $n=0$ und $n=1$ in Abbildung 1).

Im Rahmen der jetzigen Studie wurden IRPD-Spektren von $\text{SA}^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n=0-28$ gemessen, die in Abbildung 1 dargestellt sind. Der Photodissociationsquerschnitt σ ist dabei als Funktion der Photonenenergie aufgetragen. Die Dianionen werden in einer Elektrosprayquelle bei Raumtemperatur gebildet und anschließend durch vielfache Stöße in einem vorgekühlten Puffergas (15 K) auf tiefe Temperaturen abgekühlt, bevor sie mit intensiver und durchstimmbarer IR-Strahlung wechselwirken. Als Messsonde nutzen wir die Strettschwingungen der Carboxylatgruppen, die im Spektralbereich zwischen 1300 und 1650 cm^{-1} liegen. Abbildung 2 (links) zeigt die Verschiebung der IRPD-Banden in Abhängigkeit von der Zahl n der Wassermoleküle im Cluster. Mit steigenden n -Wert verschiebt sich die ν_A -Bande zu kleineren ($1603 \rightarrow 1566 \text{ cm}^{-1}$) und die ν_S Bande zu höheren Energien ($1344 \rightarrow 1404 \text{ cm}^{-1}$), wobei diese Verschiebung annähernd monoton verläuft und für größere n -Werte abnimmt. Die Schwingungsfrequenzen gelöster, aliphatischer Dicarboxylatdianionen, z. B. von Pimelinsäure in wässriger Lösung ($\nu_A = 1545 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_S = 1407 \text{ cm}^{-1}$),^[14] werden zwar für ν_S erreicht, jedoch nicht für ν_A (Abbildung 2). Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass ν_A empfindlicher als ν_S auf langreichweitige Lösungsmittelleffekte reagiert.

Während sich die Bandenpositionen eher regelmäßig mit dem Hydratationsgrad verschieben, zeigen die Bandenintensitäten eine bedeutend stärker ausgeprägte Abhängigkeit. Dieses Verhalten wird besonders durch die IRPD-

[*] T. Wende, L. Jiang, G. Meijer, K. R. Asmis
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: asmis@fhi-berlin.mpg.de

M. Wanko, A. Rubio
Nano-Bio Spectroscopy Group and ETSF Scientific Development Centre, Departamento de Física de Materiales, Universidad del País Vasco, Centro de Física de Materiales CSIC-UPV/EHU-MPC and DIPC, Av. Tolosa 72, E-20018 San Sebastián (Spanien)
E-Mail: angel.rubio@ehu.es

[**] Wir danken der „Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM)“ für die Strahlzeit und den FELIX-Mitarbeitern für Ihre Hilfe und Unterstützung. Dieses Projekt wurde unterstützt vom Siebten Rahmenprogramm der Europäischen Union (FP7/2007-2013, Fördernr. 226716), der Spanischen MEC (FIS2007-65702-C02-01), den „Grupos Consolidados UPV/EHU del Gobierno Vasco“ (IT-319-07) und CIC NanoGUNE (Fördernr. CSD2006-53). L.J. bedankt sich bei der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Postdoktorandenstipendium.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201006485> zu finden.

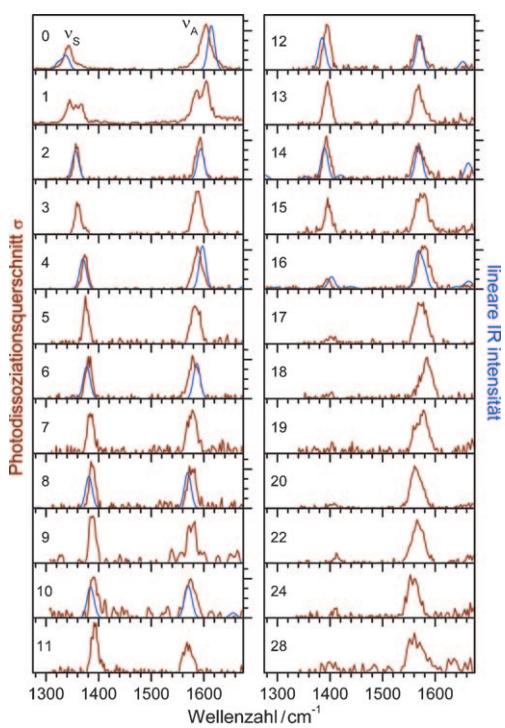


Abbildung 1. Experimentelle IRPD-Spektren (rot) von $\text{SA}^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern mit $n=0-28$ und berechnete, lineare IR-Absorptionsspektren (blau) für $n=0,2,\dots,16$ im Bereich der v_s - und v_A -Carboxylatstreckenschwingungen. Die experimentellen Spektren für $n=0$ und $n=1$ sind Lit. [13] entnommen.

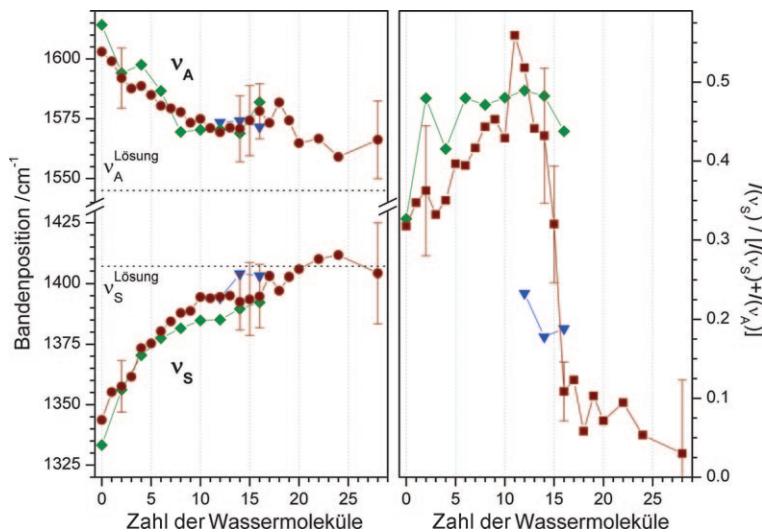


Abbildung 2. Schwerpunkt der v_s - und v_A -Bande (links) und Intensitätsverhältnis $I(v_s)/[I(v_s) + I(v_A)]$ (rechts) für mikrohydratisierte $\text{SA}^{2-}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster als Funktion von n . Dargestellt sind die experimentellen Werte (rote Kreise) sowie die berechneten Werte für lineare (grüne Rauten) und gefaltete Strukturen (blaue Dreiecke). Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an (Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen). Die Verbindungslinien zwischen den Symbolen dienen der Lesbarkeit. Die gepunkteten, horizontalen Linien deuten die Absorptionsfrequenzen in Lösung an.

Spektren der Clustergrößen $n \geq 14$ verdeutlicht (Abbildung 1): In diesem Bereich fällt die Intensität der v_s -Bande bis $n = 16$ deutlich ab und bleibt in den Spektren der größeren Cluster niedrig. Abbildung 2 (rechts) zeigt eine quantitative

Analyse der normalisierten Intensität $I(v_s)/[I(v_s) + I(v_A)]$. Das Verhältnis steigt zunächst von 0.32 bei $n = 0$ auf über 0.50 bei $n = 11$ an, fällt anschließend bei $n = 16$ auf 0.11 ab und bleibt dann für alle größeren Cluster niedrig.

Zur Bestimmung der Ursache dieses Verhaltens haben wir die stabilsten Strukturen für die quasilinearen und gefalteten Konformationen der Cluster mit geradem n -Wert bis zu $n = 16$ bestimmt. Die zugehörigen IR-Spektren (Abbildung 1, blaue Linien) wurden aus den berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen und IR-Intensitäten abgeleitet. Gegenüber den simulierten IR-Spektren der quasilinearen Strukturen zeigen die Spektren der gefalteten Strukturen einen starken Intensitätsabfall der v_s -Moden, während die v_A -Moden intensiv und entkoppelt bleiben (Abbildung 2, rechts). Wie in Abbildung S3 der Hintergrundsinformationen gezeigt wird, ist dieser Trend unabhängig von der jeweiligen Struktur des Wasserclusters. Geringe Abweichungen zwischen den experimentellen IRPD-Querschnitten und den berechneten linearen Absorptionsspektren sind jedoch wegen des zugrunde liegenden, mehrphotonischen Absorptionsprozesses zu erwarten.^[15]

Die IR-Intensität einer Schwingungsmoden ist proportional zum Betragsquadrat der Änderung des Dipolmoments μ bei Auslenkung entlang der zugehörigen Normalkoordinate ($|d\mu/dQ|^2$). Eine Auslenkung entlang der Normalkoordinate der v_A -Mode bricht die Symmetrie der Resonanzstruktur und führt somit zu einem starken Ladungstransfer (LT) zwischen den beiden Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppe. Der LT ist wegen seines lokalen Charakters unabhängig von der

Geometrie der Polyethylenkette und bleibt folglich von der Faltung unbeeinflusst. Im Unterschied dazu führt die Anregung der v_s -Mode zu einem kleineren, aber langreichweitigeren LT zwischen den Carboxylatgruppen und der Kette, der sehr empfindlich auf Änderungen der Diederwinkel der Kette reagiert, die sich durch die Faltung ergeben (Abbildung 3). Dieser LT zwischen den hydrophoben und hydrophilen Teilen hängt stark vom Hydratationsgrad ab und wird von der gegenseitigen Polarisierung der Carboxylatgruppen beeinflusst. Wegen der Wechselwirkung zwischen den fluktuiierenden Dipolen, die durch die Anregung der v_s -Mode induziert werden (Abbildung 3), tritt zusätzlich zur statischen Polarisierung auch ein schwacher Resonanzeffekt auf. Wir haben diesen Effekt für $n = 12$ isoliert, indem die ¹⁶O-Atome einer Carboxylatgruppe gegen ¹⁸O ausgetauscht wurden, um die beiden resonanten CO₂-Streckenmoden zu entkoppeln. Das Ergebnis zeigt, dass der $I(v_s)$ -Wert im linearen Fall fällt und im gefalteten Zustand steigt (Tabelle S4 in den Hintergrundinformationen).

Während der Zusammenhang zwischen Clustergröße und Faltung nunmehr klar hergestellt ist, bleibt die Untersuchung des Faltungsmechanismus bei niedrigen Temperaturen schwierig. Experimente sowie klassische Moleküldynamik(MD)-Simulationen stehen dem Problem gegenüber, dass bei tiefen Temperaturen kein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen linearen und gefal-

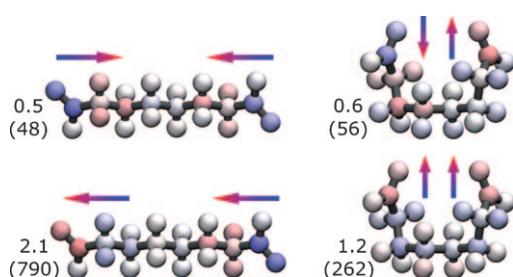


Abbildung 3. Atomare Ladungsunterschiede (natural population analysis, NPA), die durch Auslenkung entlang der v_5 -Moden für lineare (links) und gefaltete $n=12$ Cluster (rechts) induziert werden. Wassermoleküle sind nicht dargestellt. Blau: elektronenreich, rot: elektronenarm, grau: neutral. $|d\mu/dQ|$ ist in 10^{-2} a.u. und die Intensität I (in Klammern) in km mol^{-1} angegeben.

teten Strukturen erreicht werden kann.^[6,9] Wang et al. haben vorgeschlagen, dass sich dies auf eine Faltungsbarriere zurückführen lässt.^[6,9] Die Ursache dieser Barriere ist die lange Reichweite der Coulomb-Abstoßung zwischen den geladenen Teilen, die den zusätzlich gebildeten Wasserstoffbrücken in den gefalteten Strukturen entgegenwirkt (Tabelle S2 in den Hintergrundinformationen). Unsere MD-Simulationen stützen dieses Modell in mehreren Punkten: Selbst bei 230 K finden wir niedrige Faltungs-/Entfaltungsgeschwindigkeiten. Ein typisches Faltungsereignis entlang einer MD-Trajektorie (siehe Video für $n=16$ in den Hintergrundinformationen) zeigt einen dreistufigen Prozess: Zuerst verweilt SA^{2-} in einem Zwischenzustand, in dem durch Isomerisierung zweier C-C-Bindungen der Abstand zwischen den Carboxylatgruppen verringert ist, d. h., die äußersten C-C-C-C-Diederwinkel nehmen einen Wert von ca. $\pm 65^\circ$ an. Danach bildet sich die erste Wasserstoffbrücke zwischen den beiden getrennt hydratisierten Molekülenden. Schließlich ermöglicht die Bildung zusätzlicher Wasserstoffbrücken die dritte C-C-Isomerisierung, die den gefalteten Zustand definiert (Tabelle S3 in den Hintergrundinformationen).

Wang et al.^[6,9] konnten für den Cluster mit $n=14$ zeigen, dass sich die linearen und gefalteten Strukturen bei 108 K im Gleichgewicht befinden, wobei die lineare Form bei höheren Temperaturen stabiler ist. Die auf 0 K extrapolierte Faltungsenergie E_f beträgt $-1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Zur Untersuchung der Energetik des Faltungsprozesses haben wir CEPA/1-Rechnungen durchgeführt. Die Energien wurden für die Nullpunktsschwingungsenergie (ZPVE, aus PBE-Rechnungen) korrigiert. Gegenüber dem experimentell abgeschätzten Wert für $n=14$ unterschätzt die hier verwendete Methode den E_f -Wert um 4.4–4.6 und 1.1–1.3 kcal mol^{-1} , wenn ein double- ζ - bzw. triple- ζ -Basissatz verwendet wird. Unter Annahme des gleichen Fehlers für $n=12$ wäre die lineare Struktur bei 0 K um lediglich 1.2 kcal mol^{-1} stabiler.

Tabelle 1 zeigt die Zerlegung von E_f mithilfe zusätzlicher Berechnungen der Fragmente. Die Coulomb-Abstoßung zwischen den Carboxylatgruppen steigt aufgrund der Faltung um 20–40 kcal mol^{-1} . Dies entspricht im Wesentlichen der Faltungsenergie des nackten SA^{2-} -Ions. Der Anstieg der Energie wird durch die Wechselwirkung zwischen SA^{2-} und dem Wassercluster kompensiert. Dies spiegelt sich in zusätz-

Tabelle 1: Zerlegung der Faltungsenergie E_f [kcal mol^{-1}].^[a]

n	$E_{\text{Coul}}^{[b]}$	SA^{2-}	Wasser	$\text{SA}^{2-}\text{-Wasser}$	ZPVE	E_f
12	26.5	23.0	5.6	-33.7	2.7	-2.4
14	38.7	31.1	24.0	-63.0	1.8	-6.1
16	23.2	18.6	3.5	-31.5	2.6	-6.8

[a] CEPA/1-Rechnungen (aug-cc-pVDZ-Basisatz und MP2/TZVP-Geometrien); ZPVE aus PBE/aug-cc-pVDZ. [b] Coulomb-Wechselwirkung der COO^- -Fragmente (inklusive intermolekularer LT).

lichen Wasserstoffbrücken wider, die sich vorrangig zwischen dem Dianion und den Wassermolekülen bilden (Tabelle S2 in den Hintergrundinformationen). Überraschenderweise trägt die Wasser-Wasser-Wechselwirkung nicht zur Faltung bei, da die Energie des Wasserclusters durch das Falten nicht verringert wird, wenn SA^{2-} aus dem Cluster entfernt wird.

Aus den Befunden lassen sich folgende Schlussfolgerungen ableiten:

- 1) Die Intensität der IR-aktiven symmetrischen Streckenschwingung der Carboxylatgruppen ist eine empfindliche Messsonde, um zwischen linearen und gefalteten Dianionen zu unterscheiden, da diese Mode empfindlich von der Kopplung zwischen der Carboxylatgruppe und der aliphatischen Kette abhängt.
- 2) Dagegen reagieren die Frequenzen der Streckenschwingungen stärker auf das lokale Wasserstoffbrückennetzwerk. Man könnte dies nutzen, um mit hochauflösenden Messtechniken detailliertere Strukturinformationen zu bestimmen.
- 3) Die gefalteten Strukturen werden durch die Bildung zusätzlicher Wasserstoffbrücken zwischen dem gelösten Dianion und den Lösungsmittelmolekülen (und nicht zwischen den Lösungsmittelmolekülen untereinander) stabilisiert. Daher sollten die gefalteten Strukturen auch in viel größeren mikrohydratisierten Clustern bei genügend niedrigen Temperaturen bestehen bleiben.

Die Resultate könnten wichtige Auswirkungen auf Strukturuntersuchungen an Dicarbonsäuren und ihren Ionen in der kondensierten Phase sowie auf Anwendungen zur Fernerkundung haben, z. B. bei atmosphärischen Messungen.

Experimentelles

Die IRPD-Experimente wurden an einem Tandemmassenspektrometer^[16,17] mit integrierter Ionenfalle durchgeführt, das hierfür am Freien Elektronenlaser FELIX^[18] am FOM Institut Rijnhuizen (Niederlande) installiert wurde. Die Dianionen wurden mit einer kommerziellen Z-Elektrosprayquelle in die Gasphase überführt, indem eine Lösung aus 1 mm Suberinsäure und 2 mm NaOH in einem (20:80)-Wasser/Acetonitril-Gemisch gesprührt wurde. Die Mutterionen wurden in einem Quadrupolmassenfilter selektiert (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen) und anschließend in eine Ringelektrodenionenfalle fokussiert. Die Ionenfalle wurde auf 15 K abgekühlt und kontinuierlich mit Helium als Puffergas (ca. 0.01 mbar) gefüllt, um ein kontinuierliches Einfangen und eine schnelle Thermalisierung der Ionen zu gewährleisten. Nach einer Füllzeit von 99 ms wurden alle Ionen aus der Falle extrahiert und räumlich sowie zeitlich in die Extraktionszone eines linearen Flugzeitmassenspektrometers fokussiert. Die Ionen wechselwirkten hier mit einem IR-Laserpuls, bevor die Abzugsspannungen angelegt

wurden. FELIX wurde im Bereich von 1250 bis 1800 cm⁻¹ mit einer Bandbreite von ca. 0.3 % RMS der zentralen Wellenlänge betrieben, wobei die durchschnittliche Energie 30 mJ pro Puls betrug. Zur Aufnahme der IRPD-Spektren wurden die Intensitäten aller Ionen-signale gleichzeitig detektiert, während die Laserwellenlänge durch-gestimmt wurde. Mithilfe der relativen Häufigkeiten des Mutterions I_0 und der Photofragmentionen $I(v)$ sowie der frequenzabhängigen Laserleistung $P(v)$ ließ sich der Photodissoziationsquerschnitt σ gemäß der Gleichung $\sigma = -\ln[I(v)/I_0]/P(v)$ ermitteln.^[15]

Die MD-Simulationen wurden mit dem Kraftfeld CHARMM durchgeführt (Parameter der Glutaminsäure).^[19] Zur sukzessiven Auswahl und Optimierung der Strukturen wurden die Methoden SCC-DFTB,^[20] DFT (PBE/aug-cc-pVDZ) und CC2/aug-cc-pVDZ verwendet, die letzten beiden innerhalb der Software Turbomole 6.1.^[21] CEPA/1(aug-cc-pVDZ)-Rechnungen wurden mit ORCA 2.7^[22] durchgeführt. Die berechneten IR-Spektren zeigen PBE/aug-cc-pVDZ-Frequenzen, die mit dem Faktor 1.0246 skaliert wurden. Details zu den Rechnungen sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Eingegangen am 15. Oktober 2010

Online veröffentlicht am 24. März 2011

Stichwörter: Carbonsäuren · Hydrate · IR-Spektroskopie · Moleküldynamik · Solvenseffekte

- [1] M. Gielen, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *151*, 41–51.
- [2] C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidyanathan, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1490–1521; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1466–1496.
- [3] D. Grosjean, K. Vancauwenberghe, J. P. Schmid, P. E. Kelley, J. N. Pitts, *Environ. Sci. Technol.* **1978**, *12*, 313–317.
- [4] L. S. Wang, C. F. Ding, X. B. Wang, J. B. Nicholas, B. Nicholas, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 2667–2670.
- [5] X. B. Wang, L. S. Wang, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*, 105–126.
- [6] X. Yang, Y. J. Fu, X. B. Wang, P. Slavicek, M. Mucha, P. Jungwirth, L. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 876–883.
- [7] M. A. Duncan, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *200*, 545–569.

- [8] B. Minofar, M. Mucha, P. Jungwirth, X. Yang, Y. J. Fu, X. B. Wang, L. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11691–11698.
- [9] X. B. Wang, J. Yang, L. S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 172–175.
- [10] J. M. Weber, J. A. Kelley, S. B. Nielsen, P. Ayotte, M. A. Johnson, *Science* **2000**, *287*, 2461–2463.
- [11] J. Zhou, G. Santambrogio, M. Brummer, D. T. Moore, G. Meijer, D. M. Neumark, K. R. Asmis, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 111102.
- [12] M. F. Bush, R. J. Saykally, E. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2220–2221.
- [13] D. J. Goebbert, T. Wende, R. Bergmann, G. Meijer, K. R. Asmis, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5874–5880.
- [14] S. E. Cabaniss, J. A. Leenheer, I. F. McVey, *Spectrochim. Acta Part A* **1998**, *54*, 449–458.
- [15] J. Oomens, A. G. G. M. Tiemens, B. Sartakov, G. von Helden, G. Meijer, *Astrophys. J.* **2003**, *591*, 968–985.
- [16] D. J. Goebbert, G. Meijer, K. R. Asmis, *AIP Conf. Proc.* **2009**, *1104*, 22–29.
- [17] D. J. Goebbert, E. Garand, T. Wende, R. Bergmann, G. Meijer, K. R. Asmis, D. M. Neumark, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 7584–7592.
- [18] D. Oepts, A. F. G. van der Meer, P. W. van Amersfoort, *Infrared Phys. Technol.* **1995**, *36*, 297–308.
- [19] A. D. MacKerell, D. Bashford, M. Bellott, R. L. Dunbrack, J. D. Evanseck, M. J. Field, S. Fischer, J. Gao, H. Guo, S. Ha, D. Joseph-McCarthy, L. Kuchnir, K. Kuczera, F. T. K. Lau, C. Mattos, S. Michnick, T. Ngo, D. T. Nguyen, B. Prodhom, W. E. Reiher III, B. Roux, M. Schlenkrich, J. C. Smith, R. Stote, J. Straub, M. Watanabe, J. Wiorkiewicz-Kuczera, D. Yin, M. Karplus, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3586–3616.
- [20] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7260–7268.
- [21] TURBOMOLE V6.1 – A development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, available from <http://www.turbomole.com>, TURBOMOLE GmbH, **2009**.
- [22] ORCA—An Ab Initio, DFT and Semiempirical electronic structure package, Version 2.7—Revision 0, Universität Bonn, F. Neese, **2009**.