

# Das hydratisierte Elektron – eine scheinbar vertraute transiente Spezies in chemischen und biologischen Systemen

Katrin R. Siefermann und Bernd Abel\*

Flüssigkeitsjets · Kondensierte Phasen · Photoelektronenspektroskopie · Solvatisierte Elektronen · Wasser

**S**ein der Entdeckung des solvatisierten Elektrons in Wasser im Jahre 1962 war es Gegenstand intensiver Forschung, aber auch zahlreicher Spekulationen. Über mehrere Jahrzehnte blieben grundlegende Eigenschaften dieser vermeintlich einfachen, transienten Spezies – wie ihre Struktur, Bindungsmotive, Lebensdauern und Bindungsenergien – unzugänglich. Erst kürzlich wurde mit der Bestimmung der vertikalen Bindungsenergie (VBE) des hydratisierten Elektrons ein weiterer Grundstein gelegt, der zum besseren Verständnis dieser chemisch und biologisch relevanten Spezies essentiell ist. Darüber hinaus wurde ein langlebiges hydratisiertes Elektron an der Oberfläche von flüssigem Wasser entdeckt. In diesem Kurzaufsatz werden die Konsequenzen dieser und weiterer neuer Forschungsergebnisse hinsichtlich der Struktur und Reaktivität hydratisierter Elektronen diskutiert.

## 1. Einleitung

Bereits vor über 200 Jahren untersuchte Sir Humphry Davy das Lösungsverhalten von Alkalimetallen in Ammoniak und beobachtete dabei erstmals das Auftreten von außergewöhnlichen blauen und bronzefarbenen Verfärbungen.<sup>[1]</sup> Davy hat diese Beobachtungen nie veröffentlicht, und daher erschien die erste Publikation zu Alkalimetall-Lösungen in Ammoniak erst im Jahre 1864 von W. Weyl.<sup>[2]</sup> Nur wenige Jahre später (1897) untersuchte der britische Physiker J. J. Thompson Kathodenstrahlen in der Gasphase und entdeckte dabei winzige Bestandteile von Atomen. Diese „Korpuskel“ wurden später Elektronen genannt.<sup>[3]</sup> Vor ungefähr 100 Jahren brachte C. A. Kraus beide Beobachtungen in Zusammenhang und schrieb die charakteristische Färbung von Alkalimetall-Lösungen in Ammoniak einer neuen anio-

nischen Spezies zu, dem solvatisierten Elektron.<sup>[4]</sup> Spekulationen über eine entsprechende Spezies in Wasser wurden 1962 beendet, als E. Hart und J. W. Boag die Existenz solvatisierter Elektronen in flüssigem Wasser  $e^-_{(aq)}$  – auch hydratisierte Elektronen genannt – nachweisen konnten.<sup>[5]</sup> In ihren Expe-

rimenten bestrahlten sie flüssiges Wasser und beobachteten dabei eine breite Absorptionsbande um 720 nm, die sie dem Absorptionsspektrum des hydratisierten Elektrons zuordneten. Diese breite, intensive und charakteristisch asymmetrische Absorptionsbande ist seither das Erkennungsmerkmal hydratisierter Elektronen.

Allerdings blieb die Struktur dieser vermeintlich einfachen Spezies für lange Zeit unklar. Vor über 50 Jahren wurde diesbezüglich erstmals das sogenannte Cavity-Konzept vorgestellt, demzufolge sich das Elektron in einem Hohlraum im Wasserstoffbrücken-Netzwerk der Flüssigkeit befindet und darin von den umgebenden Wassermolekülen stabilisiert wird.<sup>[6]</sup> Die charakteristische Absorptionsbande wird dabei Übergangen vom s-Grundzustand in zahlreiche angeregte p-Zustände innerhalb des Hohlraums zugeschrieben. Ein verständlicher Überblick über die frühen Strukturmodelle des hydratisierten Elektrons findet sich bei Feng und Kevan (Lit. [7]). Seit den 1980ern wurden durch theoretische Arbeiten von Rossky, Borgis und Schwartz zahlreiche Details des Cavity-Modells weiter ausgearbeitet.<sup>[8]</sup> Obwohl das Cavity-Modell seit sechs Jahrzehnten allgemein anerkannt ist, wurden dennoch alternative Konzepte vorgeschlagen.<sup>[9]</sup> Durch theoretische Arbeiten wurde kürzlich die Diskussion angestoßen, ob sich das hydratisierte Elektron möglicher-

[\*] Dr. K. R. Siefermann  
Institut für Physikalische Chemie, Universität Göttingen  
Tammannstraße 6, 37077 Göttingen (Deutschland)  
Prof. B. Abel  
Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
Universität Leipzig  
Linné-Straße 2, 04103 Leipzig (Deutschland)  
E-Mail: bernd.abel@uni-leipzig.de

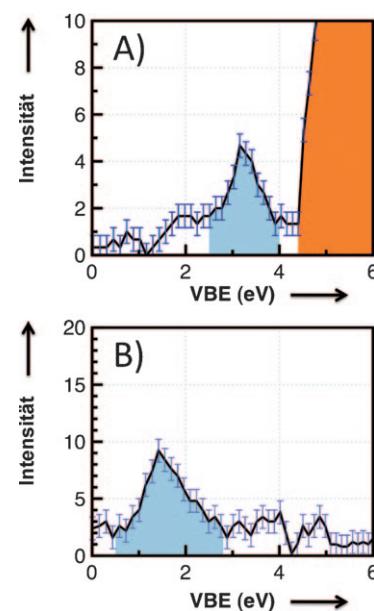
weise in einer Region erhöhter Wasserdichte aufhält.<sup>[9e,f]</sup> Bereits Jahre zuvor wurde das hydratisierte Hydronium-Radikal ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), das aus einem Hydronium-Kation  $\text{H}_3\text{O}^+$  und einer lokalisierten Elektronenwolke besteht, als Modell für das hydratisierte Elektron vorgeschlagen.<sup>[9b-d]</sup> Elektronische Spektren und Schwingungsspektren von  $\text{H}_3\text{O}^+$ , die mit Ab-initio-Methoden berechnet wurden, weisen erstaunliche Ähnlichkeiten mit den gemessenen Absorptionsbanden von  $\text{e}^-_{(\text{aq})}$  auf.<sup>[9c,d]</sup> Ist dieses Radikal möglicherweise das „solvatisierte Elektron in Wasser“?

Hydratisierte Elektronen können auf unterschiedliche Weise erzeugt werden: mittels Pulsradiolyse mit Röntgenstrahlung, Photon- oder Multiphotonenanregung von einzelnen Wassermolekülen<sup>[10]</sup> sowie über die Photoionisation von Anionen<sup>[11]</sup> oder organischen Chromophoren mit Säuregruppen (z. B. Indol oder Phenol)<sup>[12]</sup> in wässriger Lösung. Trotz Jahrzehnten intensiver Forschung sind die Mechanismen der Photoionisation in wässriger Lösung noch nicht vollständig verstanden und daher immer noch Gegenstand intensiver Forschung. Allerdings scheint es eindeutig zu sein, dass die Elektronenablösung von angeregten Wassermolekülen und Anionen in wässriger Lösung unterschiedlichen Mechanismen folgen, und die sich anschließenden Relaxationsmechanismen stark vom jeweiligen Anregungsprozess abhängen.<sup>[10d,e,11b,d]</sup> Im Falle der Elektronenablösung von Anionen wird angenommen, dass zunächst eine Anregung des Anions in einen Ladungstransfer-Zustand (charge-transfer-to-solvent CTTS) erfolgt. Dabei kann es temporär zur Bildung eines Donor-Elektron-Paars kommen, dessen Schicksal von der Konkurrenz zwischen Rekombination und Separation dieses Paars bestimmt ist.<sup>[11b,d]</sup> Bei der Zwei-Photonen-Anregung von Wasser im UV-Spektralbereich hängen die Mechanismen der Ionisation stark von der Anregungsenergie ab.<sup>[10e]</sup> Bei einer Anregungsenergie von 9 eV ( $2 \times 273$  nm) wurden in zeitaufgelösten Experimenten von Laenen et al.<sup>[10d]</sup> Anzeichen für die Bildung eines intermediären  $\text{OH}:\text{e}^-$ -Komplexes gefunden. Im Falle der Zwei-Photonen-Anregung von Wasser steht die Elektronenablösung mit der Dissoziation einer OH-Bindung in Konkurrenz. Das Verhältnis zwischen Elektronenablösung und Dissoziation hängt von der Anregungsenergie ab.<sup>[10f]</sup> Trotz der enormen Fortschritte im Bereich der Ionisation von angeregten Wassermolekülen und Anionen in wässriger Lösung ist die In-

terpretation intermediärer Spezies – insbesondere hinsichtlich ihrer Struktur – noch immer unklar.

In ähnlicher Weise ist die Relaxation hydratisierter Elektronen nach einer  $s \rightarrow p$ -Anregung (= Absorptionsbande bei 720 nm) über mehrere Jahrzehnte hinweg heftig diskutiert worden.<sup>[13]</sup>

Im vergangenen Jahr (2010) wurde innerhalb kurzer Zeit von vier Forschungsgruppen über die Ermittlung der vertikalen Bindungsenergie (VBE) des hydratisierten Elektrons berichtet<sup>[14]</sup> – einer Größe, über die seit der Entdeckung des hydratisierten Elektrons spekuliert wurde. Die VBE ist definiert als die Energie, die aufgewendet werden muss, um das Elektron aus seiner Solvatationsumgebung herauszulösen und vollständig von der Flüssigkeit zu trennen, ohne dabei die ursprüngliche Geometrie des Systems zu verändern. Der erste gemessene Wert  $\text{VBE}(\text{e}^-_{(\text{aq})}) = 3.3$  eV wurde von Siefermann et al. (Abbildung 1 A) veröffentlicht.<sup>[14a]</sup> In späteren Experi-



**Abbildung 1.** Photoelektronenspektren A) des hydratisierten Elektrons  $\text{e}^-_{(\text{aq})}$  und B) eines Elektrons auf der Oberfläche von flüssigem Wasser  $\text{e}^-_{(\text{surface})}$ .<sup>[14a]</sup> Die Photoemissionsbanden von  $\text{e}^-_{(\text{aq})}$  und  $\text{e}^-_{(\text{surface})}$  sind blau eingefärbt. Die braune Emissionsbande resultiert vom  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}_{(\text{aq})}$ -Präkursorkomplex.



Katrin R. Siefermann studierte Chemie am Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Ihre Diplom- und Doktorarbeit fertigte sie in Göttingen in der Gruppe von Prof. B. Abel auf dem Gebiet der ultraschnellen EUV-Photoelektronenspektroskopie an Flüssigkeiten an. Zurzeit arbeitet sie als Gastwissenschaftlerin am Lawrence Berkeley National Laboratory in den Gruppen von Prof. D. Neumark, Prof. S. Leone und Dr. O. Gessner an der Aufklärung ultraschneller Prozesse in Helium-Nanotröpfchen mittels hochharmonischer Strahlung.



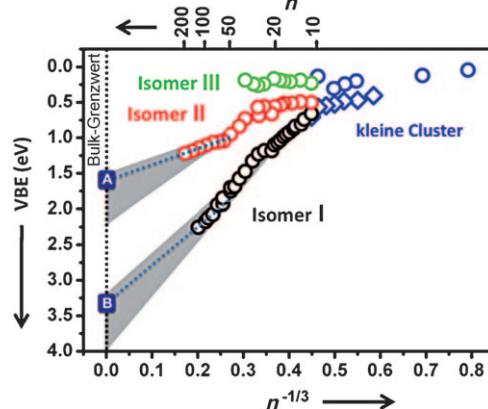
Bernd Abel promovierte 1990 im Fach Physikalische Chemie an der Georg-August Universität bei Prof. J. Troe. Er verbrachte 2 Jahre als Gastwissenschaftler am Massachusetts Institute of Technology in Cambridge, USA, in der AG von Prof. J. I. Steinfeld. Zwischen 2001 und 2008 war er Professor (apl) im Institut für Physikalische Chemie und Projektleiter im Courant-Zentrum der Universität Göttingen. Seit 2008 ist er Lehrstuhlinhaber für das Fach Physikalische Chemie und Reaktionsdynamik und seit 2010 ist er Direktor im Wilhelm-Ostwald-Institut der Universität Leipzig. Seine Forschungsinteressen schließen die Ultraschnelle Spektroskopie mit weichen Röntgenstrahlen am flüssigen Mikrowasserstrahlen ein.

menten anderer Gruppen wurden Werte von 3.27 eV (Tang et al.),<sup>[14b]</sup> 3.6 eV (Shreve et al.)<sup>[14c]</sup> und 3.4 eV (Lübcke et al.)<sup>[14d]</sup> erhalten. Tang et al.<sup>[14b]</sup> und Lübcke et al.<sup>[14d]</sup> haben ergänzend die ersten Photoelektronenspektren des hydratisierten Elektrons in Femtosekundenzeitauflösung gemessen. In den Experimenten von Siefermann et al.<sup>[14a]</sup> wurde darüber hinaus mittels Zwei-Photonen-Anregung von reinem Wasser bei 267 nm ein andersartiges hydratisiertes Elektron erzeugt und detektiert. Damit wurde erstmals die Existenz eines langlebigen ( $> 100$  ps) Elektrons an der Oberfläche von flüssigem Wasser demonstriert, welches eine  $VBE(e^{-}_{(surface)})$  von 1.6 eV aufweist (Abbildung 1B). Die Lebensdauer dieser Spezies ist erstaunlich lang und wurde mit einer dynamischen Barriere erklärt, die das Elektron daran hindert, in die Flüssigkeit abzutauchen.<sup>[14a]</sup> In den folgenden Abschnitten 2 und 3 werden die verschiedenen experimentellen Strategien zur Ermittlung von VBEs hydratisierter Elektronen vorgestellt und diskutiert. Abschnitt 4 befasst sich mit den Auswirkungen dieser neuen Ergebnisse. Es wird diskutiert, wie die VBE von  $e^{-}_{(aq)}$  eine Energieskala für hydratisierte Elektronen festlegt und wie diese neues Licht auf die Frage wirft, wie hydratisierte Elektronen starke kovalente Bindungen molekularer Systeme (z.B. DNA, FCKWs) in wässrigen Umgebungen brechen können.

## 2. Experimentelle Ermittlung zweier Bindungsmotive des hydratisierten Elektrons

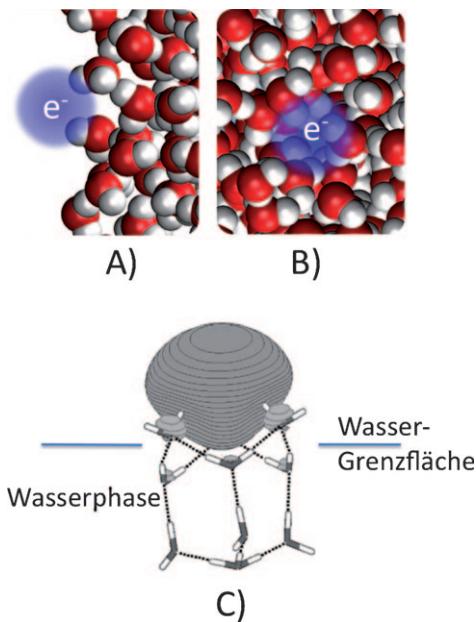
Bevor die VBE von  $e^{-}_{(aq)}$  in den Flüssigstrahl-Experimenten von Siefermann et al.<sup>[14a]</sup> erstmals zugänglich war, wurden zahlreiche Experimente an anionischen Wasserclustern durchgeführt, mit dem Ziel die Elektronensolvatation in diesen kleinen Modellsystemen zu verstehen und durch Extrapolation Informationen über  $e^{-}_{(aq)}$  zu erhalten. Die experimentell bestimmten VBEs (bei Clustern auch „vertical detachment energies“, VDE, genannt) des Überschusselektrons in  $(H_2O)_n^-$  nehmen mit zunehmender Clustergröße  $n$  zu, und es gibt klare Hinweise für die Existenz von Isomeren mit verschiedenen Solvationsmotiven (Abbildung 2).<sup>[15]</sup> Die Isomere wurden dabei von Neumark et al. Clustern zugeordnet, die das Überschusselektron im Inneren (Isomer I) und auf der Oberfläche (Isomer II) tragen.<sup>[15b]</sup> Diese Zuordnung war jedoch umstritten, da sie nicht im Einklang mit zeitgleichen theoretischen Ergebnissen stand.<sup>[16]</sup> Obwohl neuere experimentelle<sup>[15e]</sup> und theoretische Untersuchungen<sup>[17]</sup> wesentlich zum Verständnis der verschiedenen Isomere beigetragen haben, blieb die Extrapolation experimenteller Clusterdaten hin zur flüssigen Phase schwierig und umstritten (schattierte Bereiche in Abbildung 2). Erst die kürzlich durchgeföhrten Photoelektronenspektroskopie-Experimente an flüssigen Mikrojets lieferten einen verlässlichen Wert für die VBE von  $e^{-}_{(aq)}$ ,<sup>[14]</sup> und die Entdeckung von Elektronen an der Oberfläche von flüssigem Wasser mit  $VBE(e^{-}_{(surface)}) = 1.6$  eV<sup>[14a]</sup> untermauert die ursprüngliche Interpretation der Isomere I und II von Neumark et al.<sup>[15b]</sup>

Im Experiment von Siefermann et al.<sup>[14a]</sup> wurden VBEs von  $e^{-}_{(aq)}$  direkt mittels zeitaufgelöster Photoelektronenspektroskopie an einem flüssigen Mikro-Wasserjet im Vaku-



**Abbildung 2.** Experimentelle VBEs anionischer Wassercluster ( $H_2O)_n^-$  unterschiedlicher Größen  $n$ . Die blauen Kreise und Rauten sind Daten kleiner Wassercluster von Johnson et al.<sup>[15a]</sup> Schwarze (Isomer I), rote (Isomer II) und grüne Kreise (Isomer III) sind Daten von Neumark et al.<sup>[15b,c]</sup> Die Daten von Bowen et al. sind denen von Isomer I sehr ähnlich und daher nicht dargestellt.<sup>[15d]</sup> Ergebnisse von v. Issendorff et al.<sup>[15e]</sup> deuten darauf hin, dass Isomer I Beiträge von zwei Spezies, Isomer Ia und Ib, enthält. Die schraffierte Fläche deutet die Unsicherheit bei einer Extrapolation der Daten hin zur flüssigen Phase an. Die gepunkteten Linien verbinden unsere Daten (A, B) mit den Daten großer Wassercluster.

um gemessen (Abbildung 1).<sup>[18]</sup> Die experimentelle Strategie war dabei die Erzeugung solvatisierter Elektronen im Wasserstrahl mittels eines kurzen 267 nm Pump-Pulses und die darauffolgende Aufnahme des Photoelektronenspektrums mit einem 38.7 eV (32 nm) Probe-Pulses. Letzterer wurde durch den Prozess der Erzeugung hoch harmonischer Strahlung (high harmonic generation) generiert. Mit verschiedenen Präkursor-Spezies ( $K_4[Fe(CN)_6]$  und reinem Wasser) und unterschiedlichen experimentellen Bedingungen ist es gelungen, Photoelektronenspektren mit Signalen bei  $(3.3 \pm 0.1)$  eV und  $(1.6 \pm 0.1)$  eV zu erhalten. Diese konnten in Übereinstimmung mit den Ergebnissen an Clustern den VBEs von  $e^{-}_{(aq)}$  und von Elektronen an der Flüssigkeitsoberfläche  $e^{-}_{(surface)}$  zugeordnet werden (Abbildung 3 A,B).<sup>[14a]</sup> Letztere werden auch oberflächengebundene oder oberflächensolvatisierte Elektronen genannt (Abbildung 3 A) und ihr Signal im Photoelektronenspektrum ist sogar bei einer Zeitverzögerung zwischen Pump- und Probe-Puls von 100 ps beinahe unverändert. Dies deutet darauf hin, dass die Lebensdauer von  $e^{-}_{(surface)}$  über 100 ps liegt.<sup>[14a]</sup> Durch Vergleich dieser Lebensdauer mit temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten für  $e^{-}_{(aq)}$ , lässt sich abschätzen, dass die Barriere zwischen  $e^{-}_{(surface)}$  und  $e^{-}_{(aq)}$  höher als 0.2 eV ist, und eine Überführung das gleichzeitige Brechen von mehr als drei Wasserstoffbrückenbindungen erfordert.<sup>[19]</sup> Da theoretische Untersuchungen prognostizierten, dass es keine stabile Elektronenspezies an der Oberfläche von flüssigem Wasser gibt, ist dieses Ergebnis durchaus überraschend.<sup>[17a,20]</sup> Andererseits sind die Ergebnisse hinsichtlich der Energetik und Stabilität von  $e^{-}_{(surface)}$  konsistent mit Experimenten an Eisoberflächen. Bovensiepen et al. untersuchten mittels 2-Photonen-Photoemissions(2PPE)-Spektroskopie Eisschichten, die auf Metalloberflächen aufgebracht wurden.<sup>[21]</sup> Ihre Ex-



**Abbildung 3.** Oben: Umgebung des oberflächengebundenen Elektrons  $e_{\text{(surface)}}$  (A) und des hydratisierten Elektrons  $e_{\text{(aq)}}$  (B).<sup>[14a]</sup> Unten: Einheitsbesetztes Molekülorbital (SOMO) in einem  $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_9$ -Cluster. Dies könnte das Strukturmotiv an der Wasser-Vakuum-Grenzfläche sein. Details siehe Text. Abbildung nach Lit. [9d].

perimente zeigen, dass Elektronen an der Oberfläche von kristallinem Eis Minuten lang existieren können, sogar wenn die Elektronen nur durch 1.2 Doppelagen an Wassermolekülen vom Metall getrennt sind und damit von einem attraktiven Rekombinationskanal.<sup>[21]</sup>

In weiteren Experimenten zur Bestimmung der VBE von  $e_{\text{(aq)}}$  durch andere Gruppen wurde UV-Licht (267–213 nm) zur Aufnahme des Photoelektronenspektrums von  $e_{\text{(aq)}}$  verwendet. Es wurden Werte von  $\text{VBE} = 3.27 \text{ eV}$  (Tang et al.),<sup>[14b]</sup>  $3.6 \text{ eV}$  (Shreve et al.)<sup>[14c]</sup> und  $3.4 \text{ eV}$  (Lübcke et al.)<sup>[14d]</sup> erhalten, die nahe am ursprünglich ermittelten Wert von Siefermann et al.<sup>[14a]</sup> liegen. Obwohl es Abweichungen im Bereich von einigen  $0.1 \text{ eV}$  gibt, ist nun ein verlässlicher Referenzwert für das Ionisationspotential von  $e_{\text{(aq)}}$  verfügbar:  $(3.4 \pm 0.2) \text{ eV}$ . Eine mögliche Ursache für die Abweichungen liegt in den Prozeduren zur Kalibrierung der Photoelektronenspektren, die in Lit. [14b–d] auf Gasphasenmessungen basieren, und nicht auf Messungen am Flüssigjet. Shreve et al.<sup>[14c]</sup> generierten hydratisierte Elektronen von verschiedenen Präkursor-Anionen ( $\text{I}^{-\text{(aq)}}$  und  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-\text{(aq)}}$ ) und zeigten, dass die VBE von  $e_{\text{(aq)}}$  unabhängig von der Wahl und der Konzentration des Präkursors ist. In den Experimenten von Tang et al.<sup>[14b]</sup> wurde  $\text{I}^-$  als Präkursor verwendet und neben der VBE von  $e_{\text{(aq)}}$  Informationen über die Solvationsdynamik im Anschluss an den CTTS Übergang von  $\text{I}^-$  in wässriger Lösung erhalten. Die Arbeit von Lübcke et al.<sup>[14d]</sup> gewährt einen noch detaillierteren Blick auf die ultraschnelle Elektronenablösung, Solvatation und Rekombinationsdynamik dieses Prozesses.

Das schwächer gebundene Elektron mit einer VBE von  $1.6 \text{ eV}$  wurde nur im Experiment von Siefermann et al. beobachtet, in welchem es über die Zwei-Photonen-Anregung

von Wasser bei  $267 \text{ nm}$  erzeugt und mittels eines  $38.7 \text{ eV}$  ( $32 \text{ nm}$ ) Probe-Pulses detektiert wurde (Abbildung 1B und Abbildung 3A). Es ist nicht überraschend, dass diese Spezies nur in einem Experiment beobachtet werden kann, das besonders empfindlich gegenüber Oberflächenphänomenen und kurzlebigen Spezies ist – so wie das Experiment von Siefermann et al.<sup>[14a]</sup> Dort besitzen die Elektronen kinetische Energien von etwa  $35 \text{ eV}$ , was nahe am Minimum der EAL-Kurve liegt (EAL = electron attenuation length), die die Ausdringtiefe von Elektronen als Funktion ihrer kinetischen Energie beschreibt.<sup>[22]</sup> Die EAL ist definiert als die Länge, über die ein Photoelektronensignal um den Faktor  $1/e$  abgeschwächt wird. Durch die kurzen EALs im Experiment von Siefermann et al.<sup>[14a]</sup> ist dieses besonders zur Untersuchung von Oberflächenspezies geeignet. Für kinetische Energien der Photoelektronen von etwa  $1 \text{ eV}$ , wie sie in den Experimenten von Tang et al.<sup>[14b]</sup> und Lübcke et al.<sup>[14d]</sup> auftreten, steigt die EAL-Kurve steil an. Obwohl die EALs für derart kleine kinetische Energien nicht bekannt sind, kann angenommen werden, dass sie dem Trend der universellen EAL-Kurve folgen. Unter dieser Annahme, sollten die Experimente in Lit. [14b,d] um mehr als eine Größenordnung empfindlicher gegenüber  $e_{\text{(aq)}}$  sein, verglichen mit den Experimenten von Siefermann et al.,<sup>[14a]</sup> die besonders empfindlich gegenüber Oberflächenspezies sind. Ein entsprechend gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis ist erforderlich um  $e_{\text{(surface)}}$  neben  $e_{\text{(aq)}}$  detektieren zu können. Die Tatsache, dass Lübcke et al.<sup>[14d]</sup> trotz eines exzellenten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses (dynamical range  $\gg 1000$ ) keine  $e_{\text{(surface)}}$  detektieren konnten, liegt möglicherweise auch an den Eigenschaften des verwendeten Präkursors  $\text{I}^{-\text{(aq)}}$  und seines CTTS Elektronenablösungsmechanismus. Weitere Versuche,  $e_{\text{(surface)}}$  durch Elektronenablösung von  $\text{I}^{-\text{(aq)}}$  zu erhalten und im Rahmen eines zeitaufgelösten SHG-Experiments (SHG = second harmonic generation) nachzuweisen, waren bisher ebenfalls erfolglos.<sup>[23]</sup> Es scheint in diesem Zusammenhang wichtig zu sein, dass Siefermann et al.<sup>[14a]</sup>  $e_{\text{(surface)}}$  durch Zwei-Photonen-Anregung von reinem Wasser bei  $267 \text{ nm}$  erzeugt haben, und dass die Elektronenablösungsmechanismen für Wassermoleküle und Präkursor-Anionen unterschiedlichen Mechanismen folgen.<sup>[10d,e,11b,d]</sup> Zukünftige Experimente werden klären, ob die Art des Präkursors und sein Elektronenablösungsmechanismus eine entscheidende Rolle bei der Bildung von  $e_{\text{(surface)}}$  spielen. Unsere vorläufige Vermutung ist, dass Wasser in dieser Hinsicht sehr speziell sein könnte. Wir werden dies in Abschnitt 3 weiter analysieren.

### 3. Eigenschaften der beobachteten transienten Spezies

Die Beobachtung zweier verschiedener VBEs von solvatisierten Elektronen in Wasser ist ein wichtiger Hinweis darauf, dass die Vorstellung einer einzigen hydratisierten Elektronenspezies eine grobe Vereinfachung der Situation darstellt. Es ist aber wichtig herauszustellen, dass diese zwei Spezies mit VBEs von  $1.6 \text{ eV}$  und  $3.3 \text{ eV}$  von verschiedenen Präkursoren abstammen.<sup>[14a]</sup> Die Spezies mit der kleineren

VBE wurde durch Zwei-Photonen-Anregung von Wasser ( $2 \times 267 \text{ nm} = 9.3 \text{ eV}$ ) erzeugt. Dies ist deutlich unter dem Ionisationspotential von flüssigem Wasser (11.16 eV).<sup>[24]</sup> Wenn die Anregung nahe der Oberfläche stattfindet kann das Elektron vom  $\text{H}_3\text{O}^+$  Kation abgetrennt werden und es entsteht ein  $e^-_{(\text{surface})}$  (Abbildung 3 A). Gemäß Vorhersagen der Theorie ist es nicht möglich, ein Elektron in die Flüssigkeit zu pressen, ohne dabei Wasserstoffbrückenbindungen zu brechen, was seinerseits nur unter Aufwendung von Energie möglich ist. Dies könnte der Grund für die erstaunliche Stabilität und lange Lebensdauer von  $e^-_{(\text{surface})}$  sein.

Im Falle der Elektronenablösung vom Anion eines gelösten Salzes ist das entstehende Elektron stets in der Gegenwart von (möglicherweise nahen) positiven Gegenkationen (in den bisher diskutierten Experimenten  $\text{Na}^+$  oder  $\text{K}^+$ ). Diese Kationen werden von der Oberfläche abgestoßen und könnten ein hydratisiertes Elektron im Inneren der Flüssigkeit stabilisieren, das dadurch unter Umständen auch eine höhere Bindungsenergie aufweisen könnte. Allerdings wurde durch die Experimente von Shreve et al.<sup>[14c]</sup> demonstriert, dass die VBE von  $e^-_{(\text{aq})}$  unabhängig von der Wahl des Präkursor-Salzes und dessen Konzentration ist. Wir rechnen daher damit, dass die gemessene VBE von 3.3 eV einem isolierten hydratisierten Elektron entspricht, das ausreichend große Abstände zu sämtlichen Präkursor-Ionen aufweist.

Im Folgenden soll ein weiterer Punkt in diesem Zusammenhang diskutiert werden. Das hydratisierte Hydronium-Radikal ( $\text{H}_3\text{O}^-$ ) wurde als alternatives strukturelles Bild des hydratisierten Elektrons vorgeschlagen.<sup>[9b-d]</sup> Insbesondere weil die berechneten elektronischen Absorptionsspektren kleiner  $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster dem gemessenen Absorptionspektrum des hydratisierten Elektrons ähneln. Die entsprechende Theorie besagt, dass die Spezies, die durch UV-Anregung eines Präkursors – Wassermolekül oder Anion – gebildet wird, als hypervalentes  $\text{H}_3\text{O}$ -Radikal bzw. als  $\text{MH}_2\text{O}$ -Radikal ( $\text{M} = \text{Gegenkation}$  ( $\text{M}^+$ ) + Elektron) betrachtet werden kann. Dies würde bedeuten, dass ein positives Gegenion,  $\text{H}^+$  oder  $\text{M}^+$  essentiell für die Existenz des hydratisierten Elektrons ist. Dieses Modell könnte die zwei unterschiedlichen VBEs im Experiment von Siefermann et al. mit unterschiedlichen Gegenkationen erklären:  $\text{K}^+$  im Falle von  $\text{VBE} = 3.3 \text{ eV}$ , und  $\text{H}^+$  im Fall von  $\text{VBE} = 1.6 \text{ eV}$ . Allerdings wurde durch die Experimente von Shreve et al.<sup>[14c]</sup> demonstriert, dass die VBE von  $e^-_{(\text{aq})}$  unabhängig von der Wahl des Präkursor-Salzes ist. Darüber hinaus ist die gemessene VBE von  $e^-_{(\text{aq})}$  konsistent mit VBEs anionischer Wassercluster (Abbildung 2), in denen kein Gegenion vorhanden ist. Wir nehmen daher an, dass die VBE von 3.3 eV dem klassischen hydratisierten Elektron (Cavity-Modell) entspricht.

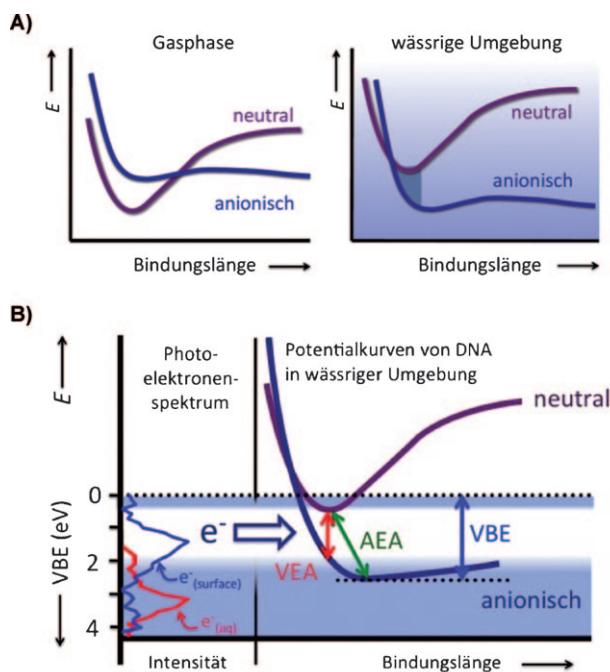
Im zweiten Experiment wurde Wasser durch zwei Photonen von 267 nm mit einer Energie von 9.30 eV angeregt. Die Anregung eines Oberflächenmoleküls könnte in diesem Fall in der Dissoziation des Moleküls in  $\text{OH} + \text{H}$  resultieren. Wird das entstehende H-Atom auf ein benachbartes Wassermolekül übertragen, so entstünde ein  $\text{H}_3\text{O}^-$ -Radikal.<sup>[25]</sup> In kleinen Clustern ist dieses Radikal als  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ion zu betrachten, das von einem 3s-artigen SOMO (single occupied molecular orbital) umgeben ist und von benachbarten Wassermolekülen stabilisiert wird.<sup>[9c,d]</sup> Die Trennung von  $\text{H}_3\text{O}^+$  und

Elektronenwolke nimmt dabei mit zunehmender Clustergröße zu,<sup>[9c,d]</sup> und an einer Wasseroberfläche würde die Elektronenwolke buchstäblich aus dem Wasser hinausgesprengt und möglicherweise als oberflächengebundenes Elektron stabilisiert werden (Abbildung 3 C). Da die gemessene VBE von  $e^-_{(\text{surface})}$ <sup>[14a]</sup> konsistent mit den VBEs anionischer Wassercluster ist (Isomer II, Abbildung 2), in denen kein Gegenion vorhanden ist, könnte man dem  $\text{H}_3\text{O}$ -Radikal als Strukturmodell für  $e^-_{(\text{surface})}$  abgeneigt sein. Zum jetzigen Zeitpunkt gibt es keinen experimentellen Beweis für die Existenz dieser Spezies; allerdings könnte die Hypothese, dass  $e^-_{(\text{surface})}$  und  $e^-_{(\text{aq})}$  verschiedene chemische Spezies sind, das Problem bei der Erklärung einer beträchtlichen Barriere für den Übergang von  $e^-_{(\text{surface})}$  in die Flüssigkeit, im Rahmen eines exothermen Gesamtprozesses, umgehen.

#### 4. Energetik der dissoziativen Elektronenanzlagerung in wässriger Lösung

Hydratisierte Elektronen können sich an molekulare Systeme in wässrigen Umgebungen anlagern, was in der Folge zum Bruch starker kovalenter Bindungen führen kann. Die nun bekannten VBEs von  $e^-_{(\text{aq})}$  und  $e^-_{(\text{surface})}$  könnten unser Verständnis dieser dissoziativen Elektronenanzlagerung entscheidend bereichern. Der Zusammenhang wird deutlich beim Vergleich der Potentialkurven von neutraler Spezies und entsprechendem Anion. Abbildung 4 A zeigt allgemein die Lage dieser Kurven in der Gasphase und in wässriger Umgebung. Für DNA wurden die Unterschiede erstmals von Barrios et al.<sup>[26]</sup> und Simons<sup>[27]</sup> analysiert. Die folgenden drei Punkte fassen ihre qualitativen Ergebnisse zusammen:

- 1) Für die Elektronenanzlagerung an ein Molekül in der Gasphase ist ein bestimmter Betrag an Energie erforderlich. Die benötigte Energie entspricht der Energiedifferenz zwischen neutraler und anionischer Potentialkurve beim Gleichgewichtsabstand der neutralen Kurve. Entsprechend muss ein Elektron eine „passende“ kinetische Energie besitzen, um sich erfolgreich anlagern zu können und damit ein sogenanntes „shape resonance anion“ zu bilden.<sup>[27]</sup>
- 2) Für den Bruch einer kovalenten Bindung im neutralen Molekül ist ein beträchtlicher Betrag an Energie erforderlich (ca. 4 eV in DNA), was durch den Anstieg der Potentialkurve mit zunehmendem Kernabstand verdeutlicht wird (Abbildung 4 A). Diese Situation kann entscheidend durch die Anlagerung eines Elektrons verändert werden, insbesondere bei der Besetzung eines stark antibindenden Orbitals. Für einen Bindungsbruch in einer entsprechenden anionischen Spezies müssen vergleichsweise kleine Energiebarrieren überwunden werden („anionische“ Kurven in Abbildung 4 A).<sup>[27]</sup>
- 3) Die Situation in wässriger Umgebung ist entscheidend vom Bild in der Gasphase zu unterscheiden. Obwohl die Form der Kurven nicht explizit durch Solvatation beeinflusst wird,<sup>[26-27]</sup> wird das Anion durch die Wechselwirkung mit dem polaren Solvent stabilisiert. Dies führt dazu, dass die anionische Potentialkurve energetisch unter die des neutralen Moleküls rutscht (Abbildung 4 A, rechts).<sup>[26,27]</sup>



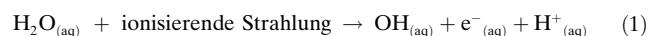
**Abbildung 4.** A) Diese qualitativen Skizzen zeigen die Potentialkurven von neutralen Spezies und entsprechenden Anionen in der Gasphase (links) und in wässriger Umgebung (rechts). Der Verlauf der Kurven ist analog der Abbildungen in Lit. [26, 27]. Details siehe Text. B) RDEA-Diagramm für die Elektronenanlagerung an die Thymin-Base in 5'-dT MPH. Dargestellt sind die Potentialkurven von neutraler und anionischer Spezies in wässriger Lösung (rechts). Das weiße Band in Abbildung 4 B repräsentiert das Elektronenanlagerungsfenster und kann direkt mit den Photoelektronenspektren (bzw. VBEs) von  $e_{(aq)}^-$  und  $e_{(surface)}^-$ <sup>[14a]</sup> verglichen werden (links). Die Ordinate am linken Bildrand ist eine gemeinsame Energieskala für die Potentialkurven, Photoelektronenspektren und für freie, ungebundene Elektronen ( $E > 0$  eV). VEA = Energiedifferenz zwischen neutraler und anionischer Spezies, beide bei optimierter Geometrie und Solvationsstruktur der neutralen Spezies. AEA = Energiedifferenz zwischen neutraler und anionischer Spezies, beide bei ihrer jeweiligen optimierten Geometrie und Solvationsstruktur. VBE = Energiedifferenz zwischen neutraler und anionischer Spezies, beide bei optimierter Geometrie und Solvationsstruktur der anionischen Spezies. Energien sind relativ zum Referenzlevel  $E = 0$ ; kinetische Energien und Bindungsenergien = 0 am Vakuumlevel. Zur Vereinfachung wurden Nullpunktsenergien in (A) und (B) vernachlässigt.

Mit den Punkten (1) und (2) konnten zahlreiche experimentelle Befunde zur Elektronenanlagerung an trockene (wasserfreie) DNA erklärt werden.<sup>[26-28]</sup> Allerdings gewährt dies nur beschränkt Einblick in Elektronenanlagerungen in wässrigen Umgebungen, was essentiell für ein besseres Verständnis von DNA-Schäden in lebenden Systemen wäre, in denen DNA stets von Wasser umgeben ist. Der Grund ist die Schwierigkeit, die Potentialkurven in wässriger Umgebung (Abbildung 4 A, rechts) in sinnvoller Weise mit einer Energieskala hydratisierter Elektronen in Zusammenhang zu bringen. Eben dies ist mit der Ermittlung der VBEs hydratisierter Elektronen möglich geworden.<sup>[14a]</sup> Wir schlagen vor, dass Elektronenanlagerung nur im Überlappungsbereich von neutraler und anionischer Kurve – angedeutet durch die dunkel schattierte Fläche in Abbildung 4 A (links) – wahr-

scheinlich ist, und nennen diesen Überlapp ein *Elektronenanlagerungsfenster*. Da dieses Fenster den Überlapp der Wellenfunktionen von neutraler und anionischer Spezies repräsentiert, kann es auch als eine Art Franck-Condon-Überlapp betrachtet werden. Innerhalb des Konzepts der resonanten dissoziativen Elektronenanlagerung (RDEA), beschreiben wir eine Möglichkeit zur Ermittlung von Elektronenanlagerungsfenstern und bringen diese mit den VBEs von  $e_{(aq)}^-$  und  $e_{(surface)}^-$  in Zusammenhang, d.h. mit einer Energieskala für hydratisierte Elektronen. Die Idee für das RDEA-Konzept basiert auf Experimenten zur dissoziativen Elektronenanlagerung an Moleküle, die auf Metalloberflächen und polaren Eisoberflächen adsorbiert oder in polaren Flüssigkeiten gelöst sind.<sup>[29]</sup> Obwohl diese Experimente bereits die Existenz spezieller Resonanzen für Elektronentransfer und -Anlagerung vorhersagen, ist es erst jetzt durch die gemessenen VBEs von  $e_{(aq)}^-$  und  $e_{(surface)}^-$  und im Rahmen des RDEA-Konzepts möglich, diese Prozesse besser zu verstehen.

## 5. Transiente Elektronen in biologischen Systemen

Der schädliche Effekt ionisierender Strahlung auf genetisches Material in Zellen steht im Zusammenhang mit der Entstehung, aber auch der Heilung von Krebs und ist aus diesem Grund Gegenstand intensiver Forschung. In Zellen induziert ionisierende Strahlung zwei verschiedene DNA-schädigende Prozesse: direkte Anregung/Ionisation der DNA und die Erzeugung sogenannter sekundärer Spezies, die durch Ionisation (benachbarter) Wassermoleküle gebildet werden und durch Reaktion mit der DNA Schäden verursachen können. Die relevanten sekundären Spezies in diesem Zusammenhang sind OH-Radikale und mehr oder weniger energiereiche Elektronen. Beide entstehen als Produkte der Ionisation von Wasser:<sup>[10a]</sup>



Lange Zeit wurde dem OH-Radikal der Großteil der durch sekundäre Spezies verursachten DNA-Schäden zugeschrieben. Das DNA-schädigende Potential von Elektronen hingegen wurde erst in den vergangenen Jahren erkannt.<sup>[27, 28, 30]</sup> Im Folgenden wenden wir das in Abschnitt 4 vorgestellte RDEA-Konzept auf DNA in wässriger Umgebung an, um neues Licht auf die Frage zu werfen, wie hydratisierte Elektronen starke kovalente Bindungen in DNA brechen können.

Wir diskutieren hier im Speziellen die Anlagerung von Elektronen an DNA-Basen innerhalb eines DNA-Fragments, stellen aber einen allgemeinen Ansatz zur Ermittlung von Elektronenanlagerungsfenstern jeglicher Spezies in wässriger Lösung vor. Zur Abschätzung dieses Fensters für eine beliebige Spezies müssen die folgenden drei Größen bekannt sein: Die vertikale Elektronenaffinität (VEA), die adiabatische Elektronenaffinität (AEA) sowie die vertikale Bindungsenergie (VBE) (siehe Abbildung 4 B).

Diese Größen definieren die untere und obere Grenze des Elektronenanlagerungsfensters (Abbildung 4 B).

$$\text{Obere Grenze} = |\text{VBE}| - |\text{AEA}| \quad (2)$$

$$\text{Untere Grenze} = |\text{VBE}| - |\text{AEA}| + |\text{VEA}| \quad (3)$$

Für die Basen Thymin und Cytosin in verschiedenen DNA-Fragmenten in wässriger Umgebung wurden die benötigten Größen von Gu et al. theoretisch ermittelt.<sup>[31]</sup> Ein vollständiger Datensatz ist für 2'-Deoxythymidin-5'-Monophosphat (5'-dT MPH) und 2'-Deoxycytidin-3'-Monophosphat (3'-dCMPH) vorhanden (Tabelle 1).<sup>[31a,e]</sup>

**Tabelle 1:** VEA-, AEA- und VBE-Daten für 2'-Deoxythymidin-5'-monophosphat (5'-dT MPH) und 2'-Deoxycytidin-3'-monophosphat (3'-dCMPH).

2'-Deoxythymidin-5'-monophosphat (5'-dT MPH) <sup>[31a]</sup>			
VEA	AEA	VBE	Elektronenanlagerungsfenster
1.5 eV	2.0 eV	2.5 eV	0.5–2.0 eV
2'-Deoxycytidin-3'-monophosphat (3'-dCMPH) <sup>[31e]</sup>			
VEA	AEA	VBE	Elektronenanlagerungsfenster
1.7 eV	2.2 eV	3.0 eV	0.8–2.5 eV

Kürzlich erschienene Arbeiten von Gu et al.<sup>[31a,e]</sup> zeigen, dass die Deprotonierung der Phosphatgruppe, d. h. Bildung der Spezies 5'-dTMP<sup>-</sup> bzw. 3'-dCMP<sup>-</sup>, keinen signifikanten Einfluss ( $\leq 0.1$  eV) auf die Werte für VEA, AEA und VBE hat. Die deutet auch darauf hin, dass diese Werte recht unabhängig vom Gegenion in wässriger Lösung sind.<sup>[31a,e]</sup> Für die Elektronenanlagerung an die Thymin-Base in größeren DNA-Fragmenten, wie dApdT, beträgt AEA = 2.16 eV, was etwas über dem Wert von 2.0 eV für 5'-dT MPH liegt. Dies könnte darauf hindeuten, dass die Eigenschaft Elektronen anzulagern für größere DNA-Fragmente zunimmt.<sup>[31c]</sup>

Abbildung 4B verdeutlicht das RDEA-Konzept für die Elektronenanlagerung an die Thymin-Base in 5'-dT MPH. Im rechten Teil dieser Abbildung sind die Potentialkurven von neutraler und anionischer Spezies in wässriger Lösung skizziert. Nach der Elektronenanlagerung an die Base ist sowohl ein Bruch der glykosidischen Bindung zwischen Base und Zuckereinheit möglich, als auch der Bruch der C-O-Bindung zwischen Zucker- und Phosphateinheit. Die x-Achse (Kernabstand) in Abbildung 4B repräsentiert entsprechende C-N- und C-O-Bindungslängen. Obwohl der Verlauf der Kurven qualitativ ist, können die entscheidenden Informationen über die relative und absolute Position aus den Werten für VEA, AEA und VBE abgeleitet werden (Tabelle 1). Das weiße Band in Abbildung 4B repräsentiert das Elektronenanlagerungsfenster und kann direkt mit den VBEs (bzw. Photoelektronenspektren) von  $e^{-}_{(aq)}$  und  $e^{-}_{(surface)}$ <sup>[14a]</sup> verglichen werden (linke Seite von Abbildung 4B). Die Ordinate am linken Bildrand ist eine gemeinsame Energieskala für die Potentialkurven, die Photoelektronenspektren und für freie, ungebundene Elektronen ( $E > 0$  eV).

Der entscheidende Punkt ist, dass oberflächensolvatisierte Elektronen (blaues Spektrum) in Resonanz mit dem Elektronenanlagerungsfenster von DNA sind. Hingegen sind hydratisierte Elektronen  $e^{-}_{(aq)}$  (rotes Spektrum) beinahe au-

ßerhalb der Resonanz und daher eine langsam reagierende Spezies. Dieses Bild ist im Einklang mit experimentellen Ergebnissen von Wang et al., wonach sich „prä-hydratisierte Elektronen“ – d. h. optisch angeregte hydratisierte Elektronen – besonders schnell an DNA-Basen anlagern.<sup>[30]</sup>

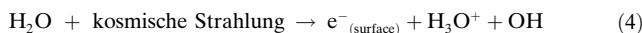
Ein entscheidender Punkt des RDEA-Konzepts ist die Erkenntnis, dass ein Elektron eine passende Bindungsenergie besitzen muss, um sich erfolgreich an eine DNA-Base anlagern zu können. Das würde bedeuten, dass sogar Elektronen mit höherer Energie, also mit Bindungsenergien zwischen 0 eV und der oberen Grenze des Elektronenanlagerungsfensters, und sogar freie Elektronen mit (geringer) kinetischer Energie weniger reaktiv wären (Abbildung 4B). In wässriger Lösung werden freie Elektronen mit hohen kinetischen Energien schnell durch Stöße mit Wassermolekülen abgebremst und schrittweise zum hydratisierten Elektron solvatisiert. Interessanterweise wurde von Mucke et al.<sup>[32]</sup> erst kürzlich ein zusätzlicher Kanal entdeckt, durch den in einem Autoionisationsprozess (intermolekularer Coulomb-Zerfall, intermolecular coulombic decay, ICD) besonders niederen-ergetische Elektronen entstehen. Da die Hydratation freier niederen-ergetischer Elektronen ( $\approx 0$  eV) innerhalb weniger Pikosekunden abgeschlossen ist (max. 5 ps),<sup>[10c]</sup> bleibt einem Elektron nur ein kurzes Zeitfenster ( $< 1$  ps), in dem es die passende Bindungsenergie hat, um sich resonant anlagern zu können. Allerdings darf in diesem Zusammenhang spekuliert werden, ob Elektronen, die an Grenzflächen zwischen Wasser und (hydrophoben) Biomolekülen gebunden sind, Bindungs-energien haben, die ähnlich der VBE von  $e^{-}_{(surface)}$  sind. Ist dies der Fall, so könnten derartige Grenzflächen resonante Elektronen temporär binden, ihre Lebensdauer verlängern und damit die Wahrscheinlichkeit für eine resonante Anla-gerung erhöhen. Es soll ebenfalls darauf hingewiesen werden, dass auch Streuelektronen von zellulären Redox-Prozessen eine potentielle Quelle von DNA-Schäden sind.

Diese neuen Erkenntnisse weisen die Richtung für zu-künftige experimentelle und theoretische Untersuchungen, mit dem Ziel eines quantitativen Verständnisses der Elektronenanlagerung an verschiedene DNA-Basen und der sich anschließenden Reaktionspfade. Sie könnten ebenfalls ein interessanter Ausgangspunkt für die Verbesserung von Me-dikamenten gegen Krebs sein. In Experimenten mit dem Antikrebsmittel Cisplatin konnten Zheng et al. zeigen, dass die Anlagerung sekundärer Elektronen in einem Cisplatin-DNA-Komplex und der sich anschließende Bruch des DNA-Strangs deutlich wahrscheinlicher sind als in reiner DNA.<sup>[33]</sup> Ein wichtiger Punkt hierbei ist, dass das niedrigste Energie-niveau von Cisplatin-Anionen ähnlich der Bindungsenergie von  $e^{-}_{(surface)}$  ist.<sup>[30a]</sup>

## 6. Solvatisierte Elektronen in der Atmosphären-chemie?<sup>[34]</sup>

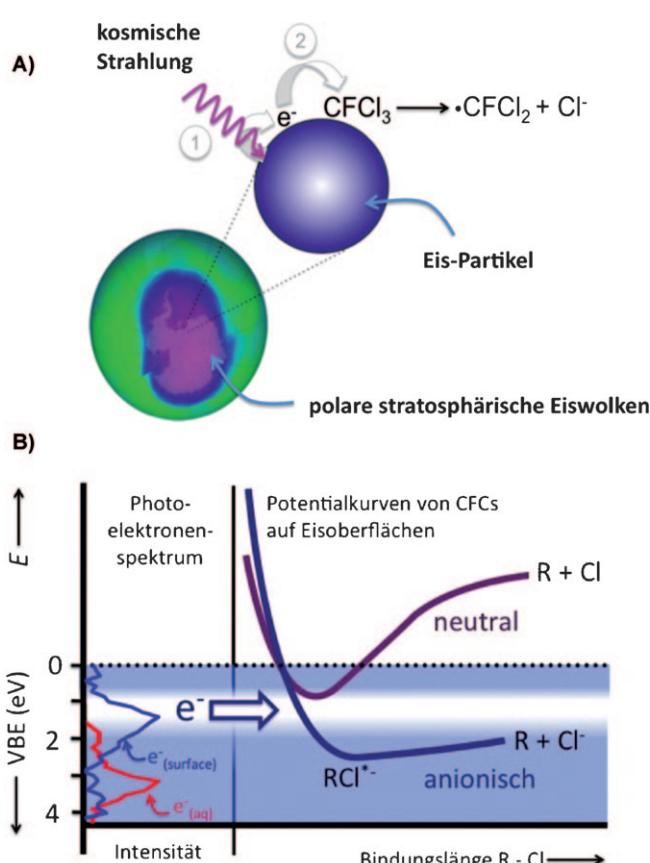
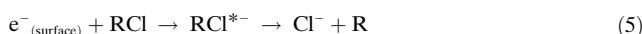
Das RDEA-Konzept könnte ebenfalls in Zusammenhang mit einer aktuellen Diskussion im Bereich der Atmosphärenchemie relevant sein. Es ist allgemein anerkannt, dass die Mechanismen des Ozonabbaus in der unteren Stratosphäre radikalischer Natur sind und heterogene Photochemie an den

Eisoberflächen polarer Stratosphärenwolken (polar stratospheric clouds, PSCs) eine wichtige Rolle spielen.<sup>[35]</sup> Vor etwa 10 Jahren wurde auf der Basis von experimentellen Untersuchungen an Eisoberflächen ein zusätzlicher Mechanismus vorgeschlagen.<sup>[29a,b,36]</sup> Dieser basiert auf der Bildung oberflächengebundener Elektronen  $e^{-}_{(surface)}$  an PSC-Grenzflächen durch kosmische Strahlung (Abbildung 5):



Diese Elektronen können sich nun an Moleküle anlagern, die auf der Oberfläche der Eispartikel adsorbiert sind. Von besonderem Interesse sind hierbei Flourchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs), die in der unteren Stratosphäre reichlich vorhanden sind und von Eispartikeln adsorbiert werden.<sup>[29b]</sup>

Die RDEA resultiert in einem Bindungsbruch und der Freisetzung von  $Cl^-$  (Abbildung 5).



**Abbildung 5.** A) Skizze der ersten Stufen eines Reaktionsmechanismus, der im Zusammenhang mit der Bildung des Ozonlochs stehen könnte. 1) Ionisierende kosmische Strahlen erzeugen  $e^{-}_{(surface)}$  an der Oberfläche von Eispartikeln. 2) Diese Elektronen lagern sich resonant an FCKWs an (hier:  $CFCI_3$ ), die auf der Eisoberfläche adsorbiert sind. Dies führt zum Bruch einer molekularen Bindung. B) RDEA-Diagramm zur Elektronenanzlagerung an chlorhaltige Moleküle an Eisoberflächen. Gezeigt ist die Situation für Elektronenanzlagerung an FCKWs; ähnliche Bedingungen können für  $Cl^-$ ,  $Br^-$  und  $I^-$ -haltige Moleküle erwartet werden.<sup>[29a,b]</sup>

Auf der Basis von experimentellen Untersuchungen und Abschätzungen zum Einfluss von Eisoberflächen auf die elektronische Struktur adsorbierter Moleküle folgerten Lu et al., dass sich die Elektronenanzlagerungsresonanz für FCKWs über einen VBE-Bereich von 1–1.5 eV erstreckt.<sup>[29a,b]</sup> Im linken Teil von Abbildung 5 B wird dieses Anlagerungsfenster, dargestellt als weißes Band, mit den VBEs von  $e^{-}_{(aq)}$  und  $e^{-}_{(surface)}$  verglichen. Es ist anzunehmen, dass die VBE von Elektronen an der Oberfläche von Eis nahe am gemessenen Wert von  $e^{-}_{(surface)}$  liegt, der in Lit. [14a] bestimmt wurde. Diese Annahme ist im Einklang mit den Experimenten an anionischen Wasserclustern (Isomer II, Abbildung 2), sowie experimentellen und theoretischen Ergebnissen zu Elektronen an Eisoberflächen.<sup>[21]</sup> Der deutliche Überlapp des weißen Bandes mit dem Photoelektronenspektrum von  $e^{-}_{(surface)}$  (blaues Spektrum) deutet darauf hin, dass  $e^{-}_{(surface)}$  in Resonanz mit dem Elektronenanzlagerungsfenster von FCKW-Molekülen ist. Die Lebensdauer von Elektronen an der Oberfläche von Eis beträgt Minuten,<sup>[21]</sup> was eine Elektronenanzlagerung und anschließende Reaktionen prinzipiell ermöglicht.

Während die oben beschriebenen Schritte zur Bildung von Chlorid-Anionen und Radikalen plausibel erscheinen, ist allerdings nicht klar, wie dies mit dem Ozonabbau in Zusammenhang steht. Die Frage, wie das resultierende  $Cl^-$  in ein ozonabbauendes  $Cl$ -Radikal umgewandelt wird, blieb bisher unbeantwortet.<sup>[37]</sup>

Wir postulieren, dass  $Cl^-$  mit einem OH-Radikal reagieren kann, das ebenfalls ein Produkt von Reaktion (4) ist.<sup>[38]</sup>



Die einfache Reaktionssequenz (4)–(5) gefolgt von Reaktion (6), die von Knipping et al.<sup>[38]</sup> beschrieben wurde, ist ein effizienter Mechanismus für einen durch kosmische Strahlung induzierten Ozonabbau. Allerdings muss auch darauf hingewiesen werden, dass die oben aufgeführten Reaktionen temperaturabhängig sind und auf dem Vorhandensein von ausreichenden OH-Konzentrationen an der Eisoberfläche basieren. Darüber hinaus möchten wir betonen, dass der durch kosmische Strahlung induzierte Ozonabbau umstritten ist, und möglicherweise nur eine untergeordnete Rolle beim Abbau der Ozonschicht spielt.<sup>[39]</sup>

## 7. Schlussfolgerungen und Ausblick

Die Ermittlung zweier deutlich verschiedener Ionisationspotentiale solvatisierter Elektronen in flüssigem Wasser legt einen weiteren wichtiger Grundstein in der langen Geschichte des hydratisierten Elektrons. Die Vorstellung einer einzigen relevanten hydratisierten Elektronenspezies, die sich durch die meisten der experimentellen und theoretischen Arbeiten auf dem Gebiet der kondensierten Phase zieht, entpuppt sich als grobe Vereinfachung.

Während die Existenz zweier Spezies,  $e^{-}_{(aq)}$  und  $e^{-}_{(surface)}$ , nun gesichert ist und wichtige Daten hinsichtlich ihrer Energetik ermittelt wurden, bleibt ihre mikroskopische Struktur weiter unklar. Es ist z.B. nicht klar, wie die kürzlich von

Larsen et al. aufgestellte Behauptung, das hydratisierte Elektron würde sich in einer Region erhöhter Wasserdichte aufhalten,<sup>[9e]</sup> mit den gemessenen Photoelektronenspektren und ermittelten VBEs in Einklang zu bringen ist. Nach Be- gutachtung der verfügbaren experimentellen Ergebnisse können wir ebenfalls das Bild eines hydratisierten Hydronium-Radikals ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) als Strukturmodell für das hydratisierte Elektron nicht stützen. Wir sind allerdings davon überzeugt, dass die Photoelektronenspektren ein Abbild der Struktur und der Elektronendichte dieser Spezies sind, und damit möglicherweise der Schlüssel zur eindeutigen Beantwortung dieser Fragen. Um Klarheit über die Zuordnung der Spezies zu erhalten, ist es wichtig, dass von Seiten der Theorie entsprechende Photoemissionsspektren in ausreichend großen Wasserumgebungen und in mit ausreichender Präzision berechnet werden. Die gemessenen VBEs von  $e^-_{(\text{aq})}$  und  $e^-_{(\text{surface})}$  stellen wichtige Referenzpunkte für Elektronentransferprozesse in wässriger Umgebung dar, insbesondere im Rahmen der resonanten, dissoziativen Elektronenanzahlung (RDEA). Sie erlauben gemeinsam mit dem RDEA-Modell ein neues Verständnis darüber, unter welchen Bedingungen Elektronen in wässriger Umgebung starke kovalente Bindungen – in Systemen wie DNA und FCKWs – brechen können. In ähnlicher Weise könnten diese Erkenntnisse neues Licht auf zahlreiche Prozesse werfen, in denen „Streuelektronen“ oder freie Elektronen in wässrigen Umgebungen beteiligt sind.<sup>[40]</sup>

*K.R.S. und B.A. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des SPP1134 und des Graduiertenkollegs GK 782. Wir danken Dr. Yaxing Liu, Prof. Udo Buck und Dr. Manfred Faubel für aufschlussreiche Diskussionen.*

Eingegangen am 18. Oktober 2010,  
veränderte Fassung am 15. Februar 2011  
Online veröffentlicht am 13. Mai 2011

- [1] J. M. Thomas, P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 59.
- [2] W. Weyl, *Ann. Phys. Leipzig* **1864**, *197*, 601.
- [3] J. J. Thomson, *Philos. Mag.* **1897**, *44*, 293.
- [4] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1908**, *30*, 1323.
- [5] E. J. Hart, J. W. Boag, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4090.
- [6] a) G. Stein, *Discuss. Faraday Soc.* **1952**, *12*, 227; b) R. L. Platzmann, *Radiat. Res.* **1955**, *2*, 1; c) J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 839; d) J. J. Weiss, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1953**, *4*, 143.
- [7] D.-F. Feng, L. Kevan, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 1.
- [8] a) A. Staib, D. Borgis, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 2642; b) B. J. Schwartz, P. J. Rossky, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 6902; c) I. A. Shkrob, W. J. Glover, R. E. Larsen, B. J. Schwartz, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5232.
- [9] a) H. F. Hameka, G. W. Robinson, C. J. Marsden, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3150; b) F. F. Muguet, G. W. Robinson, *AIP Conf. Proc.* **1994**, *298*, 158; c) A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4; d) A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3818; e) R. E. Larsen, W. J. Glover, B. J. Schwarz, *Science* **2010**, *329*, 65; f) R. Ludwig, D. Paschek, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 75.
- [10] a) C. Pépin, T. Goulet, D. Houde, J. P. JayGérin, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4351; b) C. L. Thomsen, D. Madsen, S. R. Keiding, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 164503.
- [11] a) R. C. M. Sauer, I. A. Shkrob, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5490; b) X. Chen, S. E. Bradforth, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *59*, 203; c) V. Lenchenkov, J. Kloepfer, V. Vilchiz, S. E. Bradforth, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *342*, 277; d) H. Iglev, M. K. Fischer, A. Laubereau, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 1919.
- [12] L. I. Grossweiner, G. W. Swenson, E. F. Zwicker, *Science* **1963**, *141*, 805.
- [13] a) K. Yokoyama, C. Silva, D. H. Son, P. K. Walhout, P. F. Barbara, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6957; b) M. S. Pshenichnikov, A. Baltuska, D. A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *389*, 171; c) D. Neumark, *Mol. Phys.* **2008**, *106*, 2183.
- [14] a) K. R. Siefermann, Y. Liu, E. Lugovoy, O. Link, M. Faubel, U. Buck, B. Winter, B. Abel, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 274; b) Y. Tang, H. Shen, K. Sekiguchi, N. Kurahashi, T. Mizuno, Y.-I. Suzuki, T. Suzuki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 3653; c) A. T. Shreve, T. A. Yen, D. M. Neumark, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *493*, 216; d) A. Lübecke, F. Buchner, N. Heine, I. Hertel, T. Schultz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 14629.
- [15] a) J. Kim, L. Becker, O. Cheshnovsky, M. A. Johnson, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *297*, 90; b) J. R. R. Verlet, A. E. Bragg, A. Kammerath, O. Cheshnovsky, D. M. Neumark, *Science* **2005**, *307*, 93; c) A. Kammerath, J. R. R. Verlet, G. B. Griffin, D. M. Neumark, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 076101; d) J. V. Coe, S. M. Williams, K. H. Bowen, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *27*, 27; e) L. Ma, K. Majer, F. Chirot, B. von Issendorff, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 144303.
- [16] L. Turi, W.-S. Sheu, P. J. Rossky, *Science* **2005**, *309*, 914.
- [17] a) A. Madarász, P. J. Rossky, L. Turi, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 124319; b) A. Madarász, P. J. Rossky, L. Turi, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 2331; c) O. Marsalek, F. Uhlig, T. Frigato, B. Schmidt, P. Jungwirth, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *114*, 915; d) O. Marsalek, F. Uhlig, P. Jungwirth, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 20489.
- [18] a) O. Link, E. Lugovoy, K. Siefermann, Y. Liu, M. Faubel, B. Abel, *Appl. Phys. A* **2009**, *96*, 117; b) O. Link, E. Vöhringer-Martinez, E. Lugovoy, Y. Liu, K. Siefermann, M. Faubel, H. Grubmüller, R. B. Gerber, Y. Miller, B. Abel, *Faraday Discuss.* **2009**, *141*, 67.
- [19] a) K. H. Schmidt, P. Han, D. M. Bartels, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 199; b) J. D. Smith, C. D. Cappa, K. R. Wilson, B. M. Messer, R. C. Cohen, R. J. Saykally, *Science* **2004**, *306*, 851.
- [20] A. Madarász, P. J. Rossky, L. Turi, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 234707.
- [21] U. Bovensiepen, C. Gahl, J. Stahler, M. Bockstedte, M. Meyer, F. Baletto, S. Scandolo, X. Y. Zhu, A. Rubio, M. Wolf, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 979.
- [22] a) D. Emfietzoglou, I. Kyriakou, I. Abril, R. Garcia-Molina, I. D. Petsalakis, H. Nikjoo, A. Pathak, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **2009**, *267*, 45; b) N. Ottosson, M. Faubel, S. E. Bradforth, P. Jungwirth, B. Winter, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2010**, *177*, 60.
- [23] D. M. Sagar, C. D. Bain, J. R. R. Verlet, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6917.
- [24] B. Winter, R. Weber, W. Widdra, M. Dittmar, M. Faubel, I. V. Hertel, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 2625.
- [25] V. Poterya, M. Farnik, M. Oncak, P. Slavicek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4835.
- [26] R. Barrios, P. Skurski, J. Simons, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7991.
- [27] J. Simons, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 772.

- [28] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels, L. Sanche, *Science* **2000**, 287, 1658.
- [29] a) C. R. Wang, K. Drew, T. Luo, M. J. Lu, Q. B. Lu, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 041102; b) Q. B. Lu, *Phys. Rep.* **2010**, 487, 141; c) C.-R. Wang, T. Luo, Q.-B. Lu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 4463.
- [30] a) L. Sanche, *Nature* **2009**, 461, 358; b) C.-R. Wang, J. Ngugen, Q.-B. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11320.
- [31] a) J. Gu, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *ChemPhysChem* **2006**, 7, 1885; b) J. Gu, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *Nucleic Acids Res.* **2007**, 35, 5165; c) J. Gu, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 1221; d) J. Gu, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, 473, 213; e) J. Gu, Y. Xie, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1250.
- [32] M. Mucke, M. Braune, S. Barth, M. Förstel, T. Lischke, V. Ulrich, T. Arion, U. Becker, A. Bradshaw, U. Hergenhahn, *Nat. Phys.* **2010**, 6, 143.
- [33] Y. Zheng, D. J. Hunting, P. Ayotte, L. Sanche, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, 198101.
- [34] F. Arnold, *Nature* **1981**, 294, 732.
- [35] S. Solomon, *Nature* **1990**, 347, 347.
- [36] a) Q.-B. Lu, L. Sanche, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 87, 078501; b) M. Bertin, M. Meyer, J. Stahler, C. Gahl, M. Wolf, U. Bovensiepen, *Faraday Discuss.* **2009**, 141, 293.
- [37] Q.-B. Lu, T. E. Madey, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 2861.
- [38] E. M. Knipping, M. J. Lakin, K. L. Foster, P. Jungwirth, D. J. Tobias, R. B. Gerber, D. Dabdub, B. J. Finlayson-Pitts, *Science* **2000**, 288, 301.
- [39] R. Müller, J.-U. Groß, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 103, 228501.
- [40] L. Lin, I. Balabin, D. Beratan, *Science* **2005**, 310, 1311.