

## Tyr-Ala 펩타이드 이온의 전자전이 분광 연구

최창민 · 권장숙 · 김환진 · 윤태오 · 양민오 · 김남준\*  
충북대학교 화학과  
(2007. 7. 3 접수)

### Electronic Spectroscopy of Protonated Tyr-Ala Dipeptide Ions

Chang Min Choi, Jang Sook Kwon, Hwan Jin Kim, Tae Oh Yoon,  
Mino Yang, and Nam Joon Kim\*

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Korea  
(Received July 3, 2007)

**요 약.** 양성자가 결합된 티로신-알라닌 펩타이드 이온(YAH<sup>+</sup>)의 전자전이 광분해 스펙트럼을 이 이온의 가장 낮은 에너지의 전자전이가 관측되는 34500~36700 cm<sup>-1</sup> 영역에서 얻었다. YAH<sup>+</sup> 이온은 전자분무 이온화법을 이용하여 기체상에서 생성하였고 생성된 이온의 저장 및 검출은 4중극자 이온 트랩과 반사판 비행시간 질량분석기가 결합된 혼성 질량분석기를 이용하였다. 이온 트랩에 저장된 YAH<sup>+</sup> 이온에 레이저 펄스를 쏘여주어 광분해 반응을 유발한 후 그 광분해 정도를 레이저 파장에 따라 측정함으로써 전자전이 광분해 스펙트럼을 얻었다. 이 스펙트럼에는 두 개의 넓은 폭을 가진 피크가 관측되었으며 시간-의존 밀도함수 법(Time-dependent density functional method, TD-DFT)을 이용한 계산을 통해 각각 YAH<sup>+</sup>의 S<sub>1</sub>과 S<sub>2</sub> 전이로 지정하였다. 관측된 피크들의 넓은 폭은 상온에서 존재 가능한 YAH<sup>+</sup>의 여러 이형체들의 전자전이 간 겹침과 또한, 상온에서 형성된 이온의 들뜬 진동에너지 준위로부터의 전자전이 즉, 뜨거운 띠(hot band)들 때문인 것으로 설명하였다.

**주제어:** 전자전이 스펙트럼, 전자분무이온화, 광분해, 펩타이드 이온

**ABSTRACT.** Electronic photofragmentation spectrum of protonated tyrosine-alanine dipeptide ions(YAH<sup>+</sup>) was obtained in the wavenumber region of 34500~36700 cm<sup>-1</sup> using a quadrupole ion trap time-of-flight mass spectrometer (QIT-TOFMS). YAH<sup>+</sup> ions were produced by electrospray ionization, stored in the ion trap and then irradiated by ultraviolet laser pulses which induced photofragmentation of the ions. The electronic photofragmentation spectrum was obtained by monitoring the photodissociation yields of YAH<sup>+</sup> ions as a function of the laser wavelength. The spectrum exhibited two broad peaks which were assigned as S<sub>1</sub> and S<sub>2</sub> by theoretical calculations using a time-dependent density functional method. The broad widths of the peaks in the spectrum were explained by the overlaps of the peaks originated from various conformers of YAH<sup>+</sup> ions which were present in the gas phase at room temperature and also by the contributions of the hot bands.

**Keywords:** Electronic Spectrum, Electrospray Ionization, Photodissociation, Peptide Ion

### 서 론

단백질을 구성하는 20개의 아미노산 중 티로신(Y)은 트립토판(W), 페닐알라닌(F)과 함께 벤젠고리를 가지고 있는 아미노산으로 자외선 영역의 빛을 잘 흡

수한다. 이러한 분광학적 성질로 인해 위 세 아미노산은 일종의 표지 물질로서 세포 내 단백질의 발현이나 운동 또는 단백질 분자의 접힘 현상 등을 연구하는 데 많이 이용되어져 왔다.<sup>1</sup> 하지만, 이러한 중요성에도 불구하고 이들 아미노산 및 이를 포함한 펩

타이드의 분광학 성질에 대한 기체상 연구는 지금까지 몇몇 연구 그룹에서만 제한적으로 수행되었다.<sup>2</sup> 기체상에서 이들 분자에 대한 분광학 연구는 용액상에서와는 달리 용매분자와의 상호작용을 완전히 배제할 수 있어 이들 분자가 가지는 고유한 성질을 보다 명확하게 관측할 수 있다는 장점이 있다.

생물학적으로 중요한 분자에 대한 기체상에서의 첫 분광학 연구는 1985년 Levy와 그의 공동연구원에 의해 수행되었다.<sup>3</sup> 그 이래로 기체상 분자에 대한 레이저 분광법 연구는 초음속 분자선과 결합하여 냉각된 중성상태의 생분자 구조에 대한 많은 정보를 제공해왔다.<sup>4,5</sup> 하지만 상대적으로 큰 크기의 생분자를 기체상에서 생성하는데 따르는 어려움 때문에 이 연구들은 상대적으로 작은 분자 계에만 제한적으로 적용되었다. 이후, MALDI(Matrix assisted laser desorption ionization)법과 전자분무 이온화법(Electrospray ionization, ESI) 개발되어 펩타이드나 단백질, DNA와 같은 거대 생분자들을 쉽게 기체상에서 생성할 수 있게 됨에 따라 이들 생분자에 대한 기체상에서의 분광연구가 새롭게 주목 받게 되었다.

Weinkauf와 그의 공동연구자들은 ESI와 4중극자 이온트랩(Quadrupole ion trap, QIT) 질량분석기를 이용하여 양성자가 결합된 트립토판 이온(WH<sup>+</sup>)의 전자전이 스펙트럼을 얻었다.<sup>6</sup> Dugourd와 그의 공동연구자들 역시 WH<sup>+</sup> 이온에 대한 광분해 스펙트럼을 얻었고 쪼여주는 레이저 파장에 따른 광분해 생성물들의 갈래 비율(branching ratio)을 측정하였다.<sup>7</sup> Rizzo와 그의 공동연구자들은 액체 헬륨온도로 냉각된 22극 이온트랩을 이용하여 양성자가 결합된 트립토판(WH<sup>+</sup>)과 티로신(YH<sup>+</sup>)의 전자전이 스펙트럼을 각각 얻었다.<sup>8</sup>

본 논문에서는 처음으로, 한 개의 아미노산이 아닌 두 개의 아미노산이 결합된 펩타이드 이온에 대해 전자전이 광분해 스펙트럼을 얻는 실험 연구와 이에 대한 이론 계산 연구를 다루고 있다. 먼저, ESI를 이용하여 양성자가 결합된 티로신-알라닌 펩타이드 이온(YAH<sup>+</sup>)을 기체상에서 생성하였다. 생성된 이온에 자외선 영역의 레이저 펄스를 쪼여 광분해 반응을 유발한 후 그 광분해 정도를 레이저 파장을 변화시켜 가며 측정함으로써 전자전이 광분해 스펙트럼을 얻었다. 이 스펙트럼에서 관측된 이온의 전자전이 에너지와 양자이론을 이용한 계산 결과를 비교하여 YAH<sup>+</sup> 이온의 기하학적인 구조 및 전자 에너지 준위

에 대한 정보를 얻었다.

## 실험방법

본 연구에 사용된 실험장비는 QIT와 반사판 비행시간 질량분석기(Reflectron time-of-flight mass spectrometer, RctOF)가 결합된 혼성 질량분석기(QIT-RctOF)로서 이에 대한 상세한 설명은 앞서 발표한 바 있으므로 여기서는 간략하게 기술하였다.<sup>9</sup> 실험 장치는 소스 챔버, 주 챔버, 감지 챔버 세 부분으로 구성되어 있으며 각각은 로터리 펌프(600 l/min) 그리고 6"와 4" 확산펌프를 이용하여 펌핑하였다. 실험 중 챔버 압력은 소스, 주, 감지 챔버 순서로 각각  $5.2 \times 10^{-6}$ ,  $1.8 \times 10^{-6}$  그리고,  $1.6 \times 10^{-6}$  Torr이었다.

**전자분무 이온화 장치.** 티로신-알라닌(Tyr-Ala, YA)은 Sigma에서 구입하였다. 분말 형태의 YA를 부피비로 48.5%의 메탄올, 48.5%의 물 그리고 3%의 아세트산이 섞인 용매에 녹여 농도가 100  $\mu$ M이 되게 하였다. 이 용액은 시린지 펌프에 의해 400  $\mu$ l/h의 속도로 석영 도세관을 통과 한 후 직경이 75  $\mu$ m인 노즐을 통해 분사된다. 노즐에는 약 -3 kV의 전압을 걸어 주어 양전하를 띤 작은 이온 방울들이 소스 챔버 쪽으로 분사되게 하였다. 분사된 이온 방울들은 소스 챔버에 장착된 직경이 500  $\mu$ m인 금속판을 통과 하게 된다. 금속판은 열선을 이용하여 온도가 60-80°C가 되도록 하였다. 이 금속판을 통과하는 동안 이온 방울들은 탈 용매화 과정을 겪게 되며 이 과정을 거쳐 생성된 기체상의 이온은 내경이 0.38 mm인 스키머(skimmer)를 거쳐 주 챔버로 이동한다.

**이온저장 및 질량분석.** 주 챔버에 들어온 이온들은 이온 렌즈를 통해 모아진 다음 QIT에 저장된다. QIT는 두 개의 엔드캡(endcap) 전극과 하나의 링 전극으로 이루어져 있다. QIT의 양 엔드캡에는 이온들이 들어오고 나가기 위한 내경이 3 mm인 구멍이 뚫려 있다. 또한, 링 전극에는 내경이 2.2 mm인 구멍이 네 개 뚫려 있다. 그 중에 좌우에 있는 두 개의 구멍을 통해 레이저 빛을 통과시켰다. 또한, QIT에는 충돌 기체를 주입할 수 있도록 1/16"관이 외부로부터 연결 되어 있다. 이온을 저장하기 위해 두 개의 엔드캡 전극에는 0 V, 그리고 링 전극에는 1 MHz의 진동수와 +2-3 kV의 진폭을 갖는 라디오 파(Radio frequency, RF)를 걸어 주었다.

일정한 시간 동안 이온을 저장한 후, 이온이 들어오는 쪽과 나가는 쪽의 엔드캡에 각각 +300 V와 -300 V의 직류 펄스를 동시에 걸어주어 QIT에 저장되었던 이온들을 ReTOF 쪽으로 추출하였다. ReTOF의 비행구역은 추출된 이온을 더 높은 속도로 가속하기 위해 -1.5 kV의 전압을 걸어주었다. 비행구역을 지나 반사판에 의해 반사된 이온들은 이온 감지판(Microchannel plate, MCP)에 의해 검출되었다. 검출된 이온 신호는 400 MHz 디지털 오실로스코프(LeCroy, 9310A)를 이용하여 계수화하고 저장하였다.

이온 저장 시간 및 이온 추출 시간은 디지털 펄스 발생기(DG 535)를 이용하여 조절하였다.

**레이저 시스템.** 염료레이저는 Nd:YAG 레이저에서 발진되는 532nm 파장의 빛을 이용하여 펌핑하였다. 염료레이저로부터 발진된 가시광선 영역의 레이저 빛은 BBO 결정을 이용하여 그 진동수를 두 배수로 변환시켰다. 이 레이저 펄스(1~2 mJ/pulse)를 초점거리가 25 cm인 렌즈를 통해 이온 트랩 안의 이온들에게 조사함으로써 이온의 광분해 반응을 유발하였다. 이온의 광분해 효율은 특정 파장의 레이저 빛에 대한 이온의 흡수도에 의존하게 된다. 따라서, 레이저 파장에 따른 이온 신호의 크기 변화를 기록함으로써 이온의 전자전이 광분해 스펙트럼을 얻었다.

### 결과 및 고찰

Fig. 1은  $\text{YAH}^+$ 의 전자전이 광분해 스펙트럼이다. 이 스펙트럼은 272~290 nm(34500~36700  $\text{cm}^{-1}$ )의 파장영역에서 얻어졌으며 이를 위해 세가지 서로 다른 레이저 염료, R610, R590 그리고 Fluorescein 548을 사용하였다. 이 스펙트럼의 y축인 cross section은 광분해 정도를 나타내는 것으로 그 값이 클수록 광분해가 잘 일어난다는 것을 의미하며  $\text{YAH}^+$  이온신호가 광분해 반응에 의해 크게 줄어들었음을 의미한다.

레이저 펄스를 쬐었을 때  $\text{YAH}^+$  이온 신호가 작아지는 것이 광분해 반응에 의한 것인지 아니면 다른 요인에 의한 것인지를 알아 보기 위해  $\text{YAH}^+$ 의 주 광분해 생성물인  $m/z$  136 이온 신호의 세기를 쬐어주는 레이저 펄스의 파장을 바꿔가며 측정하였다.  $m/z$  136 이온은 펜타이드 분해반응 생성물 중  $\alpha$  타입의 분해 생성물로서<sup>10</sup>  $\text{YAH}^+$ 의  $\alpha$  분해 경로를 통해 생성된다.<sup>9</sup> Fig. 2a는 이와 같은 방법으로 얻은 스펙트

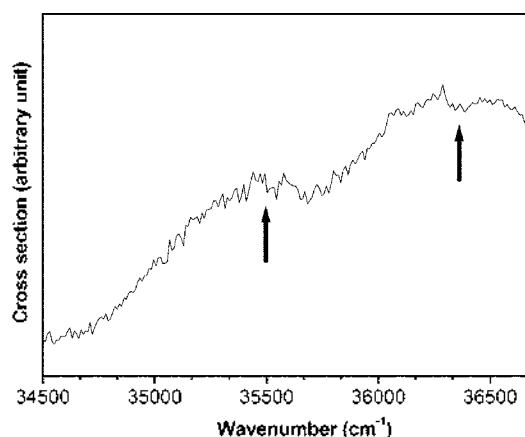


Fig. 1. Electronic photofragmentation spectrum of  $\text{YAH}^+$ . Large cross sections imply the high photodissociation yields and hence weak ion signals of  $\text{YAH}^+$ . The arrows indicate the peak positions.

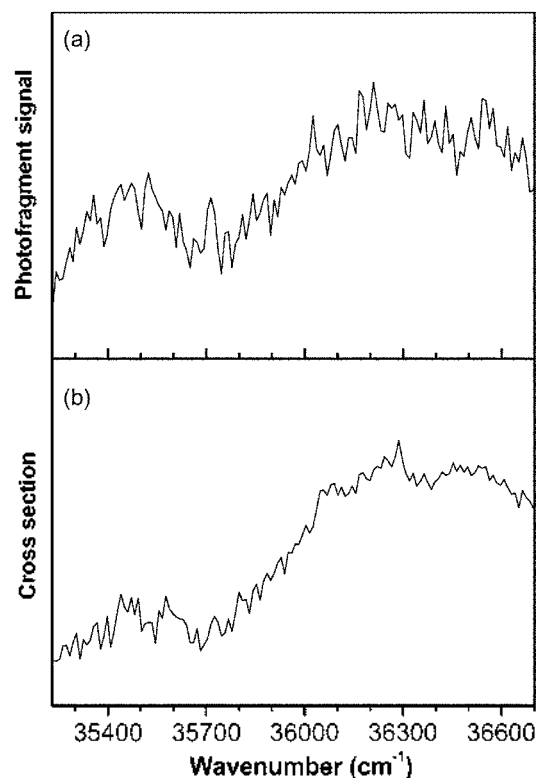


Fig. 2. Electronic photofragmentation spectra obtained by monitoring (a) the fragment ion signal at  $m/z$  136 and (b) the parent ion signal of  $\text{YAH}^+$ .

럼이다. 이 스펙트럼을 같은 파장영역에서 얻은  $\text{YAH}^+$ 의 전자전이 광분해 스펙트럼(Fig. 2b)과 비교해 보

면 두 스펙트럼이 거의 같은 모양과 특징을 가지고 있다는 사실을 알 수 있다. 이것은 레이저 펄스에 의한  $\text{YAH}^+$  이온 세기의 감소가 주로  $\text{YAH}^+$ 의 광분해 반응에 의한 것임을 보여주는 확실한 증거라고 볼 수 있다.

$\text{YAH}^-$ 의 전자전이 스펙트럼은 측정된 파장 영역에서 폭이 넓은 두 개의 피크를 가지고 있다(Fig. 1). 더 긴 파장 영역까지(296 nm까지) 스펙트럼을 얻어 보았으나 이 두 피크 이외의 다른 피크는 관측되지 않았다. 두 피크의 중심은 대략  $35500(4.40 \text{ eV})$ 과  $36350 \text{ cm}^{-1}(4.51 \text{ eV})$ 에 위치해 있으며 그 폭은 약  $500\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$  정도로 측정되었다.

이렇듯 넓은 폭을 가진 피크가 관측되는 이유는 첫째,  $\text{YAH}^+$ 의 전자적으로 들뜬 에너지 상태의 생존시간이 매우 짧기 때문일 수 있다. 둘째, 서로 다른 이형태체들이 기체상에서 공존하기 때문일 수 있다. 서로 다른 전자전이 에너지를 갖는 여러  $\text{YAH}^+$  이형태체들의 피크들이 한 스펙트럼에 나타나게 되면서 이 피크들 간의 겹침으로 인해 넓은 폭을 갖는 피크가 관측될 수 있다. 셋째, 뜨거운 띠(hot band) 때문일 수 있다. 낮은 진동수를 갖는 진동모드의 경우 상온에서는  $\nu=0$ 인 진동에너지 준위뿐 아니라  $\nu=1, 2, \dots$  등의 진동에너지 준위로 들뜬 이온들이 상당 수 존재하게 된다.  $\nu=0$  뿐 아니라 이와 같이 들뜬 진동 에너지 준위로부터의 전자 전이가 전자전이 스펙트럼에 나타나는 경우(hot band) 이들 피크 간의 겹침으로 인해 넓은 폭을 갖는 피크가 전자전이 스펙트럼에 나타나게 된다.

하지만, 이 세가지 이유 중 첫째 이유는  $\text{YAH}^+$ 의 경우에 해당되지 않을 가능성이 매우 높다. 왜냐 하면, Rizzo와 그의 공동연구원들에 의해 얻어진  $\text{YH}^+$ 의 전자전이 스펙트럼을 보면,<sup>8</sup> 상온에서 얻은 스펙트럼에는 넓은 폭을 갖는 피크들만 관측된 데 반해 같은 파장영역에서, 6 K의 낮은 온도에서 얻은 스펙트럼에는 매우 잘 분리된 좁은 폭을 갖는 피크들이 관측되었기 때문이다. 만일, 상온에서 관측된 넓은 폭의 피크들이 전자적으로 들뜬 에너지 준위의 짧은 생존시간 때문이라면, 낮은 온도에서 관측하더라도 그 피크의 폭은 변하지 않아야 한다. 실제로, 들뜬 에너지 준위에서 짧은 생존시간을 갖는 트립토판의 경우에는, 6 K로 온도를 낮춰 적은 전자전이 스펙트럼에 상온에서 관측되었던 넓은 폭의 피크가 그대로 관

측되었다.<sup>8</sup> Kang *et al.*은 266 nm에 의해 들뜬  $\text{YH}^+$ 의 생존시간은 22 ps으로 트립토판의 380fs보다 훨씬 길다고 보고하였다.<sup>11</sup> 따라서, 같은 분자인 티로신을 제외한 흡수단으로 가진  $\text{YAH}^+$ 의 경우 전자적으로 들뜬 에너지 준위의 생존시간이  $\text{YH}^+$ 의 그것과 비슷하게 다소 길 것으로 예측된다. 결론적으로,  $\text{YAH}^-$ 의 전자전이 스펙트럼에서 관측되는 넓은 피크의 경우는 위의 첫째 이유 때문이라기 보다는 둘째와 셋째 이유 때문인 것으로 볼 수 있다. 그러나, 현 단계에서 둘째와 셋째 이유 중 어떤 요인이 피크의 폭 넓힘 현상에 더 크게 기여했는지를 밝혀내기는 불가능하다.

$\text{YAH}^+$ 의 전자전이 스펙트럼에서 관측된 두 피크가 어떤 에너지 준위로의 전이에 의한 것인가를 밝히기 위해 양자이론을 이용한 계산을 수행하였다. 먼저,  $\text{YAH}^+$ 의 가능한 여러 이형태체 중 가장 낮은 에너지를 갖는 구조를 찾기 위해 분자동역학 시뮬레이션(Molecular dynamics simulation)을 Gromacs 3.0 패키지를 이용하여 수행하였다. 시뮬레이션의 온도는 약 1500 K 정도로 높게 잡아 가능한 모든 이형태체의 구조를 찾을 수 있게 하였다. 이와 같은 방법으로 하여 찾은 이형태체들의 구조를 초기 구조로 하여 B3LYP/6-31-G\* 수준에서 DFT 계산으로 그 구조를 최적화하였다. 이렇게 얻어진 이형태체 중 가장 낮은 에너지를 갖는  $\text{YAH}^-$  구조와 구조변수를 Fig. 3과 Table 1에 각각 나타내었다. 그리고, 이 구조를 갖는  $\text{YAH}^-$ 의 전자전이 에너지를 B3LYP/6-31+G\* 수준에서 시간-

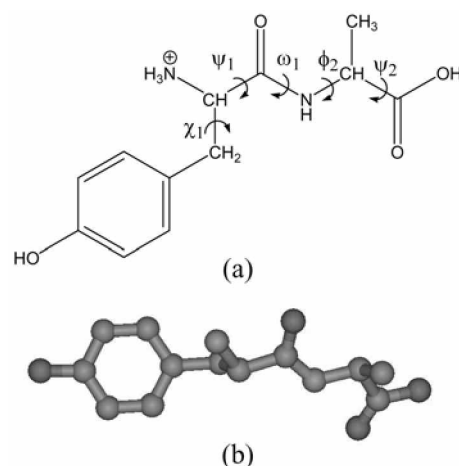


Fig. 3. (a) Definition of torsion angles for  $\text{YAH}^+$ . (b) The most stable structure of  $\text{YAH}^-$  optimized at the B3LYP/6-31+G(d) level.

Table 1. Backbone torsion angles and vertical singlet excitation energies of the most stable structure of YAH<sup>+</sup> optimized at the B3LYP/6-31-G(d) level

Backbone <sup>a</sup>					Excitation energy <sup>b</sup>	
$\chi_1$	$\nu_1$	$\omega_1$	$\phi_2$	$\nu_2$	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>
-50.9	163.7	174.3	-159.1	171.9	4.62	4.82

<sup>a</sup>Units in degrees, <sup>b</sup>Units in eV.

의론 밀도함수법(Time-dependent density functional method, TD-DFT)을 이용하여 계산하였고 그 값을 Table 1에 나타내었다.

계산으로부터 얻어진 전자전이 에너지의 절대값은 실험치 보다 약 0.2-0.3 eV 정도 더 높은 에너지를 갖는 것으로 계산되었고 두 에너지 준위간 에너지 격차도 실험 치에 비해 0.1 eV 더 큰 것으로 나타났다. 하지만, 들뜬 에너지 준위 계산에 있어서의 일반적인 에러범위를 고려할 때 위 계산 결과는 실험결과와 비교적 잘 일치한다고 볼 수 있다.

이론계산 결과와 실험 결과와의 비교를 통해 YAH<sup>+</sup>의 전자전이 스펙트럼에서 관측된 두 피크는 각각 S<sub>1</sub>과 S<sub>2</sub> 전이로 지정하였다. 이 두 전이에 관여하는 분자 오비탈 분석으로부터 두 전이는 모두 티로신의 벤젠 링에 있던  $\pi$  오비탈 전자가  $\pi^*$  오비탈로 전이하는  $\pi$ - $\pi^*$  전이에 의한 것으로 밝혀졌다.

여기서 한 가지 간과하지 말아야 할 것은 상온에서 얻은 YAH<sup>+</sup>의 전자전이 스펙트럼에는 기저상태에서 가장 안정한 구조를 갖는 이형태체의 전자전이뿐만 아니라 상온에서 존재할 수 있는 다른 가능한 모든 이형태체들의 전자전이 피크들도 포함되어 있다는 사실이다. 이들 피크의 위치와 스펙트럼 상에서 그들의 상대적인 기여도에 대한 연구는 현재 진행 중에 있다.

## 결 론

ESI와 QIT-ReTOF 질량분석기를 이용하여 YAH<sup>+</sup>의 전자전이 스펙트럼을 기체상에서 관측하였다. 이 스펙트럼에는 폭이 넓은 두 개의 피크가 관측되었으며 이 피크들의 폭넓어짐 현상은 상온에서 여러 이형태체들이 존재한다는 사실과 들뜬 진동에너지 준위로부터의 전자전이 즉, 뜨거운 띠(hot band)가 전자전이 스펙트럼에 기여하기 때문인 것으로 설명하

였다. 이 두 피크의 위치와 이론 계산 결과를 통해 예측된 전자전이 에너지를 비교함으로써 두 피크는 YAH<sup>+</sup>의 S<sub>1</sub>과 S<sub>2</sub> 전이에 의한 것임을 알 수 있었다.

분자나 이온의 전자전이 에너지는 분자나 이온이 갖는 구조에 따라 다른 값을 가진다. YAH<sup>+</sup>의 경우 역시 이 이온의 이형태체 구조에 따라 전자전이 에너지가 달라진다는 사실을 양자이론 계산을 통해 확인할 수 있다. 하지만, 그 차이가 그리 크지 않아 YAH<sup>+</sup>의 전자전이 스펙트럼만 가지고 이 스펙트럼에 기여한 YAH<sup>+</sup>의 이형태체 구조들을 명확하게 규명하기는 거의 불가능 하다. 더욱이, 상온에서 얻은 스펙트럼의 경우 일반적으로 관측되는 전이 피크의 폭넓어짐 현상은 이러한 전자전이 스펙트럼을 이용한 펩타이드 이온의 구조 규명을 더욱 어렵게 한다. 그러나, 한가지 고무적인 사실은 티로신과 알라닌 사이의 펩타이드 결합이 시스인 경우와 트랜스인 경우 그 전자전이 에너지의 차가 상당히 크게(20 nm 이상)나는 것으로 예측되었다는 것이다. 즉, 상온에서 얻은 전자전이 스펙트럼만 가지고도 펩타이드 결합이 시스인지 트랜스인지 정도는 규명할 수 있다는 것이다.

현재, 온도에 의한 전자전이 피크의 폭넓어짐 현상을 줄이기 위해 이온 트랩을 액체질소로 냉각시킨 상태에서 YAH<sup>+</sup>의 전자전이 스펙트럼을 얻는 연구를 진행하고 있으며 얻어진 실험결과와의 비교, 분석을 위한 보다 체계적이고 엄밀한 이론 계산도 함께 진행하고 있다.

이 논문은 2004년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2004-015-C00232).

## 인 용 문 헌

- Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 1999.
- de Vries, M. S.; Hobza, P. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 585.
- Rizzo, T. R.; Park, Y. D.; Levy, D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 277.
- Robertson, E. G.; Hockridge, M. R.; Jelfs, P. D.; Simons, J. P. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 11714.
- Zwier, T. S. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8827.
- Nolting, D.; Marian, C.; Weinkauff, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2633.

7. Talbot, F. O.; Tabarin, T.; Antoine, R.; Broyer, M.; Dugourd, P. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 074310.
  8. Boyarkin, O. V.; Mercier, S. R.; Kamariotis, A.; Rizzo, T. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2816.
  9. Yoon, T. O.; Choi, C. M.; Kim, H. J.; Kim, N. J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 619.
  10. Paizs, B.; Schnolzer, M.; Warnken, U.; Suhai, S.; Harrison, A. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2691.
  11. Kang, H.; Juvet, C.; Dedonder-Lardeux, C.; Martrenchard, S.; Gregoire, G.; Desfrancois, C.; Schermann, J.-P.; Barat, M.; Fayeton, J. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 394.
-