

Ultrakurzzeitspektroskopie von isolierten und mikrosolvatisierten Biochromophoren

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)
der Freien Universität Berlin

dem Fachbereich Physik vorgelegt von

Helmut Lippert
aus Bonn

Berlin 2004

Berichterstatter: Prof. Dr. I.V. Hertel
Prof. Dr. M. Wolf

Tag der mündlichen Prüfung: 14.02.2005

Die vorgestellten Arbeiten wurden durchgeführt am *Max-Born-Institut* für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie in Berlin-Adlershof.

Eine finanzielle Förderung erfolgte durch den Sonderforschungsbereich 450 „Analyse und Steuerung ultraschneller photoinduzierter Reaktionen“.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelle Grundlagen und Instrumentierung	9
2.1	Grundlagen zur Femtosekundenspektroskopie	10
2.1.1	Photoinduzierte Prozesse in Molekülen	10
2.1.2	Detektion molekularer Dynamik in der Gasphase	16
2.2	Ultrakurze Lichtimpulse	21
2.2.1	Allgemeine Grundlagen	21
2.2.2	Verwendete Lasersysteme	23
2.3	Molekularstrahl- und Nachweistechiken	27
2.3.1	Physikalische Vorgänge in Molekularstrahlen	27
2.3.2	Molekularstrahlexperiment mit Ionennachweis	31
2.3.3	Femtosekunden-Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenz-Spektroskopie (FEICO)	34
2.4	Theoretisches Modell zur Datenanalyse	40
2.4.1	Die Optischen Bloch-Gleichungen	41
2.4.2	Praktische Anwendung der Gleichungen	45
3	Ultrakurzzeitspektroskopie von isolierten Biochromophoren	49
3.1	Stand der Forschung	50
3.1.1	Spektroskopische Befunde zum Pyrrol- und Indol-Monomer	50
3.1.2	Nichtstrahlender Zerfall: Der $^1\pi\sigma^*$ -Zustand	55
3.1.3	Untersuchungen zum Adenin-Monomer	59
3.2	Ultraschnelle H-Atom-Eliminierung in Pyrrol	62
3.2.1	Vorbemerkungen zum Experiment	62
3.2.2	Ergebnisse und Diskussion	64
3.2.3	Zusammenfassung	72
3.3	Das Indol-Monomer	72
3.3.1	Experimentelle Details	73

3.3.2	Ergebnisse und Diskussion	74
3.3.3	Zusammenfassung	87
3.4	Zerfallsmechanismus des Adenins	88
3.4.1	Überführen des Adenins in die Gasphase	88
3.4.2	Resultate und Diskussion	89
3.4.3	Zusammenfassung	93
4	Biochromophore in polarer Clusterumgebung	95
4.1	Stand der Forschung	95
4.1.1	Indol in der kondensierten Phase	95
4.1.2	Phenol-Solvens-Cluster	97
4.1.3	Indol-Solvens-Cluster	101
4.1.4	Adenin-Cluster	104
4.2	H-Transfer-Reaktion in Indol-Ammoniak-Clustern	107
4.2.1	Durchführung der Messungen	107
4.2.2	Kleine Mischcluster $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ ($n \leq 3$)	109
4.2.3	Theoretische Studien zum Heterodimer	134
4.2.4	Große Mischcluster $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ ($n = 4, 5, 6$)	147
4.2.5	Fragmentradikale $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$	162
4.2.6	Abdampfen von NH_3	174
4.2.7	Zusammenfassende Darstellung des Reaktionsmodells	184
4.3	Photophysikalische Prozesse in Indol-Wasser-Clustern	191
4.3.1	Experimentelle Details	191
4.3.2	Kurzzeit-Ionentransienten	192
4.3.3	Langzeit-Ionentransienten	198
4.3.4	FEICO-Messungen	202
4.3.5	Zusammenfassende Darstellung des Reaktionsmodells	204
4.4	Adenin in Clustern	206
4.4.1	Das Adenin-Dimer	208
4.4.2	Adenin-Wasser-Cluster	211
4.4.3	Zusammenfassung	214
5	Zusammenfassung und Ausblick	215
	Anhänge	221
A	Allgemeine experimentelle Details	221
A.1	Eichung des Elektronenspektrometers	221
A.2	Herstellung des d_1 -Indols	222

B Das KETOF-Verfahren	225
C Der ortsauflösende Ionendetektor	231
C.1 Funktionsweise des Detektors	231
C.2 Details zur Auswertung	236
C.3 Exemplarische Testmessungen	239
Literaturverzeichnis	249

