

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Themengebiete der vorliegenden Arbeit. . . . .	3
1.2	Extraterrestrische und terrestrische solare Bestrahlungsstärke. . . . .	4
1.3	Schematische Darstellung des repulsiven $^1\pi\sigma^*$ -Zustands. . . . .	5
2.1	Überblick über das Femtosekunden-Pump-Probe-Experiment. . . . .	9
2.2	Konische Durchschneidung zweier Potentialflächen. . . . .	15
2.3	Beispiele zur Detektion photoinduzierter Prozesse. . . . .	19
2.4	Überblick über das Clark-System. . . . .	25
2.5	Überblick über das Multicolor-System. . . . .	26
2.6	Schema einer Molekularstrahlapparatur. . . . .	28
2.7	Geschwindigkeitsverteilung vor und nach der adiabatischen Expansion. . . . .	29
2.8	Molekularstrahlapparatur mit linearem Flugzeitmassenspektrometer. . . . .	31
2.9	Blockdiagramm zur Aufnahme zeitabhängiger Ionensignale. . . . .	33
2.10	Messkammer mit Photoelektronenspektrometer. . . . .	36
2.11	Blockdiagramm zur Aufnahme der FEICO-Spektren. . . . .	37
2.12	Koinzidenzdiagramm zu Indol-Ammoniak-Clustern $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ . . . . .	39
2.13	Gesamte, echte und falsche Koinzidenzrate. . . . .	39
2.14	Zwei-Niveau-Systems und Viel-Niveau-System. . . . .	42
2.15	Simuliertes Pump-Probe-Signal im kohärenten und inkohärenten Grenzfall. . . . .	45
3.1	Strukturformeln der für diese Arbeit relevanten Biochromophore . . . . .	49
3.2	UV-Absorptionsspektrum von Pyrrol-Dampf (25°C). . . . .	50
3.3	UV-Absorptionsspektrum von Indol-Dampf (70°C). . . . .	52
3.4	Fluoreszenzlebensdauern und Fluoreszenzquantenausbeuten von Indol. . . . .	53
3.5	Photophysikalisches Modell für Indol nach Ilich. . . . .	54
3.6	Potentialkurven und Dipolmomente des Indols. . . . .	56
3.7	Schematische Darstellung der konischen Durchschneidungen. . . . .	57
3.8	$\sigma^*$ -Molekülorbitale von Indol und Pyrrol. . . . .	58
3.9	UV-Spektrum des isolierten Adenins nach Kim <i>et al.</i> . . . . .	60

3.10	Zeitabhängige Ionensignale für Krypton und Wasser sowie Xenon und Wasser. . . . .	63
3.11	Einfarben-Flugzeitmassenspektren des Pyrrols. . . . .	65
3.12	Ionensignal für $H^+$ und $Pyrrol^+$ als Funktion der Verzögerungszeit. . . . .	67
3.13	Mögliche Bildungswege für $H^+$ -Ionen. . . . .	68
3.14	Potentialkurven bzw. -flächen des Pyrrols nach Domcke <i>et al.</i> . . . . .	70
3.15	Translationsenergieverteilung der H-Atom-Fragmente nach Temps <i>et al.</i> . . . . .	71
3.16	U-Rohr zur Überführung des Indols in die Gasphase. . . . .	73
3.17	Zeitabhängige Indol $^+$ -Signale auf der Kurzzeitskala. . . . .	74
3.18	Zeitabhängiges Indol $^+$ -Signal auf der Langzeitskala. . . . .	75
3.19	Energieniveauschema des Indols. . . . .	76
3.20	Elektronenspektren des Indols ( $\lambda_{pu} = 250$ nm, $\lambda_{pr} = 400$ nm). . . . .	79
3.21	Elektronenspektren des Indols ( $\lambda_{pu} = 263$ nm, $\lambda_{pr} = 395$ nm). . . . .	80
3.22	Zeitabhängiges Indol $^+$ -Signal bei $\lambda_{pu} = 200$ nm. . . . .	86
3.23	Ofen zum Überführen des Adenins in die Gasphase. . . . .	89
3.24	Zeitabhängige Ionensignale des Adenins bei $\lambda_{pu} = 250$ nm sowie bei $\lambda_{pu} = 263$ nm. . . . .	90
3.25	Pump-Probe-Photoelektronenspektren des Adenins aus der Gruppe um Stolow. . . . .	91
3.26	Photophysikalisches Modell des Adenins nach Broo. . . . .	92
4.1	Strukturformel des Phenols. . . . .	97
4.2	Schematische Darstellung der Potentialkurven von Phenol-( $H_2O$ ) und Phenol-( $NH_3$ ). . . . .	98
4.3	$S_1$ -Protonentransfermodell für Phenol-( $NH_3$ ) $_n$ nach Syage. . . . .	99
4.4	Optimierte Strukturen für Indol( $H_2O$ ) $_n$ -Cluster. . . . .	102
4.5	Strukturen für das Adenin-Dimer sowie Adenin-( $H_2O$ ) $_2$ . . . . .	105
4.6	Pump-Probe-Massenspektren der Indol-Ammoniak-Cluster. . . . .	108
4.7	Kurzzeit-Ionentransienten für IndNH( $NH_3$ ) $_1^+$ und IndND( $ND_3$ ) $_1^+$ . . . . .	110
4.8	Langzeit-Ionentransienten für IndNH( $NH_3$ ) $_1^+$ und IndND( $ND_3$ ) $_1^+$ . . . . .	111
4.9	Kurzzeit-Ionentransienten für IndNH( $NH_3$ ) $_2^+$ und IndND( $ND_3$ ) $_2^+$ . . . . .	113
4.10	Langzeit-Ionentransienten für IndNH( $NH_3$ ) $_2^+$ und IndND( $ND_3$ ) $_2^+$ . . . . .	114
4.11	Kurzzeit-Ionentransienten für IndNH( $NH_3$ ) $_3^+$ und IndND( $ND_3$ ) $_3^+$ . . . . .	115
4.12	Langzeit-Ionentransienten für IndNH( $NH_3$ ) $_3^+$ und IndND( $ND_3$ ) $_3^+$ . . . . .	116
4.13	Energieniveauschema des Indol-Ammoniak-Heterodimers. . . . .	118
4.14	Intermolekulare Torsionsmode im Indol-Ammoniak-Heterodimer. . . . .	122
4.15	Langzeit-Ionentransiente des Indol-Ammoniak-Heterodimers für eine breite sowie eine enge Clusterverteilung. . . . .	124

4.16	Untergrund-Photoelektronenspektren der Cluster $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ ( $n \leq 3$ ).	126
4.17	Elektronenspektren des Clusters $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_1$ .	127
4.18	Elektronenspektren des Clusters $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_2$ .	128
4.19	Elektronenspektren des Clusters $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_3$ .	129
4.20	Über verschiedene Energiebereiche integriertes Elektronensignal des Heterodimers $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_1$ als Funktion der Verzögerungszeit.	131
4.21	Residuen der für das Heterodimer erhaltenen Kurzzeit-Ionentransienten und hieraus durch Fouriertransformation bestimmte Amplitudenspektren.	132
4.22	Intermolekulare Biegeschwingungen im Indol-Ammoniak-Heterodimer.	133
4.23	Definition der für die Rechnungen relevanten Koordinaten des Indol-Ammoniak-Heterodimers.	135
4.24	Potentialenergie des $S_0$ -, des $\pi\sigma^*$ - und des $D_0^+$ -Zustands als Funktion der Koordinate $r$ .	136
4.25	Akkumulierter Franck-Condon-Überlapp zur Abschätzung der $\pi\sigma^*$ -Anregungseffizienz im Heterodimer.	139
4.26	Kontur-Diagramm der $\pi\sigma^*$ -Zustandsfläche und der Wahrscheinlichkeitsverteilung $ \eta_{00}(R, r) ^2$ .	140
4.27	Zu verschiedenen Zeiten $\tau$ berechnete Wahrscheinlichkeitsverteilungen $ \chi^{\pi\sigma^*}(R, r) ^2$ .	141
4.28	Potentialschnitte des $\pi\sigma^*$ -Zustands entlang des Winkels $\theta$ .	142
4.29	Potentialenergie des $S_0$ -, des $\pi\sigma^*$ - und des $D_0^+$ -Zustands als Funktion der Koordinate $R$ .	144
4.30	Potentielle Energie des $\pi\sigma^*$ -H-Transfer-Zustands und des $S_0$ -Protonentransfer-Zustands als Funktion von $r$ .	146
4.31	Abgeschätzte $\pi\sigma^*$ -Lebensdauer für $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_1$ und $\text{IndND}(\text{ND}_3)_1$ basierend auf nichtadiabatischen Tunneln.	146
4.32	Ionentransienten für $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_4^+$ und $\text{IndND}(\text{ND}_3)_4^+$ auf der Kurzzeitskala.	148
4.33	Ionentransienten für $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_4^+$ und $\text{IndND}(\text{ND}_3)_4^+$ auf der Langzeitskala.	149
4.34	Ionentransienten für $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_5^+$ und $\text{IndND}(\text{ND}_3)_5^+$ auf der Kurzzeitskala.	150
4.35	Ionentransienten für $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_5^+$ und $\text{IndND}(\text{ND}_3)_5^+$ auf der Langzeitskala.	151
4.36	Ionentransienten für $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_6^+$ und $\text{IndND}(\text{ND}_3)_6^+$ auf der Kurzzeitskala.	152
4.37	Ionentransienten für $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_6^+$ und $\text{IndND}(\text{ND}_3)_6^+$ auf der Langzeitskala.	153

4.38	Kurzzeit-Ionentransiente für $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_7^+$ . . . . .	156
4.39	Elektronenspektren des Clusters $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_4$ . . . . .	157
4.40	Elektronenspektren des Clusters $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_5$ . . . . .	158
4.41	Elektronenspektren des Clusters $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_6$ . . . . .	159
4.42	Schema zur Erklärung des für größere Verzögerungszeiten zunehmenden Franck-Condon-Überlapps. . . . .	161
4.43	Vergleichende Darstellung der Photoelektronen-Spektren von $\text{IndND}(\text{ND}_3)_n$ und $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ . . . . .	162
4.44	$\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$ -Ionensignale in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Pumpimpulsen bei 263 nm und Probe-Impulsen bei 395 nm. . . . .	163
4.45	Ionentransienten für $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$ und $\text{ND}_4^+(\text{ND}_3)_{n-1}$ bei $\lambda_{pu} = 263$ nm und $\lambda_{pr} = 800$ nm. . . . .	165
4.46	Mögliche H-Transfer-Strukturen des Clusters $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_3$ . . . . .	167
4.47	Von Ishiuchi <i>et al.</i> berechneter Reaktionspfad für die Isomerisierungsreaktion $\text{NH}_3\text{-NH}_3\text{-NH}_4 \rightarrow \text{NH}_3\text{-NH}_4\text{-NH}_3$ . . . . .	169
4.48	Ionentransienten für $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$ und $\text{ND}_4^+(\text{ND}_3)_{n-1}$ bei $\lambda_{pu} = 282$ nm und $\lambda_{pr} = 400$ nm. . . . .	170
4.49	Ionentransienten für $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$ und $\text{ND}_4^+(\text{ND}_3)_{n-1}$ bei $\lambda_{pu} = 250$ nm und $\lambda_{pr} = 400$ nm. . . . .	171
4.50	Elektronenspektren des Fragmentradikals $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4$ . . . . .	173
4.51	Abdampf-Modell nach Dedonder-Lardeux <i>et al.</i> . . . . .	175
4.52	Pump-Probe-Flugzeitmassenspektrum für $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n^+$ ( $0 \leq n \leq 3$ ). . . . .	176
4.53	Elektronenspektren des Clusterions $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_3^+$ bei breiter Cluster- verteilung. . . . .	178
4.54	Über verschiedene Energiebereiche integriertes Elektronensignal des Clusterions $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_3^+$ als Funktion der Verzögerungszeit. . . . .	179
4.55	Mögliche Potentialverläufe entlang der $\text{NH}_3$ -Fragmentationskoordinate im Ionenzustand der Indol-Ammoniak-Cluster. . . . .	180
4.56	Ergebnisse der Pump-Probe-KETOF-Analyse für $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ -Komplexe bei den Cluster- verteilungen $n \leq 1(2)$ und $n \leq 3$ . . . . .	182
4.57	Ergebnisse der Pump-Probe-KETOF-Analyse für $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ -Komplexe bei den Cluster- verteilungen $n \leq 4$ und $n \leq 6$ . . . . .	183
4.58	Reaktionsmodell für kleine $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster mit $n \leq 3(4)$ . . . . .	185
4.59	Reaktionsmodell für große $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster mit $n \leq (4), 5, 6$ . . . . .	188
4.60	Reaktionsmodell für große $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster mit $n \geq (6)7$ . . . . .	189
4.61	Überführen von Indol und Wasser in die Gasphase. . . . .	191
4.62	Massenspektren der Indol-Wasser-Cluster $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ . . . . .	192

4.63	Kurzzeit-Ionentransienten für $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ und $\text{IndND}(\text{D}_2\text{O})_n^+$ bei enger Clusterverteilung und $\lambda_{pu} = 240$ nm. . . . .	193
4.64	Kurzzeit-Ionentransienten entsprechend Abbildung 4.63 bei $\lambda_{pu} = 250$ nm. . . . .	194
4.65	Kurzzeit-Ionentransienten für $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ bei breiter Clusterverteilung und $\lambda_{pu} = 250$ nm. . . . .	195
4.66	Definition der für die Rechnungen relevanten Koordinaten des Indol-Wasser-Heterodimers. . . . .	197
4.67	Potentialenergie des $S_0$ - und des $\pi\sigma^*$ -Zustands als Funktion der Koordinate $r$ . . . . .	197
4.68	Langzeit-Ionentransienten für $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ und $\text{IndND}(\text{D}_2\text{O})_n^+$ bei enger Clusterverteilung. . . . .	198
4.69	Langzeit-Ionentransienten für $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ bei breiter Clusterverteilung. . . . .	199
4.70	Schnitte durch die $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_1$ - $\pi\sigma^*$ -Hyperfläche entlang der Koordinate $r$ und entlang der Koordinate $r'$ . . . . .	201
4.71	Elektronenspektren des Clusters $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_1$ . . . . .	203
4.72	Relativer Anteil des Ein- und Zwei-Probephotonen-Signals aus Abbildung 4.71 am Gesamtelektronensignal. . . . .	204
4.73	Reaktionsmodell für $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster. . . . .	205
4.74	Massenspektrum der Ionen $\text{Adenin}^+$ , $\text{Adenin}(\text{H}_2\text{O})_1^+$ , $\text{Adenin}(\text{H}_2\text{O})_2^+$ und $(\text{Adenin})_2^+$ . „Ad“: Adenin. . . . .	207
4.75	Ionensignale des Adenin-Dimers als Funktion der Verzögerungszeit. . . . .	208
4.76	$\sigma^*$ -Molekülarbitale im Adenin. . . . .	209
4.77	Schema zur Erklärung der Aktivierung des $\pi\sigma^*$ -Zerfallkanals im Adenin-Dimer. . . . .	210
4.78	Ionensignale der Mischcluster $\text{Adenin}(\text{H}_2\text{O})_1$ und $\text{Adenin}(\text{H}_2\text{O})_2$ als Funktion der Verzögerungszeit. . . . .	212
4.79	Energetische Absenkung des Amino- und des Azin- $\pi\sigma^*$ -Zustands des Clusters $\text{Adenin}(\text{H}_2\text{O})_1$ relativ zum Adenin-Monomer. . . . .	213
4.80	Mögliche Modelle zur Erklärung der Blauverschiebung des ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Übergangs in Adenin-Wasser-Clustern. . . . .	214
A.1	$\text{Xe}^+$ -Elektronensignal. . . . .	221
A.2	$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum $d_1$ -Indols. . . . .	223
B.1	Beschleunigungsregion und Driftstrecke des Wiley-McLaren Flugzeitmassenspektrometers. . . . .	225
B.2	Pump-Probe-Flugzeitmassenspektren der Indol-Ammoniak-Cluster bei einer Abzugsspannung von 1000 V und 100 V. . . . .	227

---

B.3	Flugzeit verschiedener Ionen als Funktion der inversen Beschleunigungsfeldstärke $E_s^{-1}$ . . . . .	228
B.4	Breite der Flugzeitmassenpeaks verschiedener Ionen in Abhängigkeit von der inversen Beschleunigungsfeldstärke $E_s^{-1}$ . . . . .	229
C.1	Schematische Darstellung des ortsauflösenden Photoionendetektors. . . . .	232
C.2	Anordnung der Anodensegmente und Zusammenfassung zu Spalten und Zeilen. . . . .	233
C.3	Blockdiagramm zur Aufnahme orts aufgelöster Ionensignale. . . . .	234
C.4	Anodenbild der Referenzmessung mit einer Halogenlampe. . . . .	237
C.5	Toluol <sup>+</sup> -Massenpeaks bei verschiedenen Abzugsspannungen. . . . .	240
C.6	Anodenbilder für Toluol <sup>+</sup> bei verschiedenen Flugzeiten. . . . .	240
C.7	Schwerpunktskoordinaten $x_0$ und $y_0$ der Toluol <sup>+</sup> -Auftreffzone als Funktion der Flugzeit. . . . .	241
C.8	Photoreaktionsmodell des OCIO nach Stert <i>et al.</i> . . . . .	242
C.9	OCIO <sup>+</sup> - und ClO <sup>+</sup> -Ionensignale als Funktion der Verzögerungszeit. . . . .	243
C.10	Massenspektrum des OCIO-Pump-Probe-Experiments. . . . .	244
C.11	Anodenbild und kinetische Energieverteilung für OCIO <sup>+</sup> . . . . .	244
C.12	Anodenbilder und kinetische Energieverteilungen für ClO <sup>+</sup> . . . . .	246