

Kapitel 3

Ultrakurzzeitspektroskopie von isolierten Biochromophoren

Dieses Kapitel widmet sich den photophysikalischen bzw. -chemischen Eigenschaften der Bioaromate Pyrrol, Indol und Adenin unter isolierten Bedingungen. In [Abbildung 3.1](#) sind entsprechende Strukturformeln der Moleküle abgebildet. Allen ist gemein, dass elektropositiver Wasserstoff an elektronegativen Stickstoff bindet, welcher seinerseits an das jeweilige π -Elektronensystem gekoppelt ist. Man spricht auch von aromatischen Amino-(NH₂)- oder Azin-(NH)-Gruppen [[FRe99](#)]. Indol entspricht dem chromophoren Seitenkettenrest der Aminosäuren Tryptophan, als dessen Untereinheit auch das Pyrrol aufgefasst werden kann. Adenin repräsentiert eine Purinbase der DNS und zeichnet sich vor allem durch eine Vielzahl von Stickstoff-Heteroatomen aus.

Trotz ihrer strukturellen Gemeinsamkeiten verhalten sich die Moleküle, wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird, nach optischer Anregung im nahen UV-Bereich teilweise sehr unterschiedlich. Die Gründe hierfür sind vor allem in ihrer jeweiligen elektronischen Struktur zu suchen.

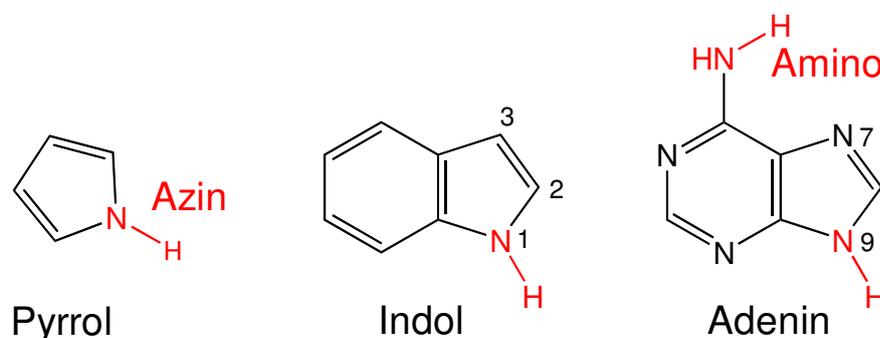


Abbildung 3.1: Strukturformeln der für diese Arbeit relevanten aromatischen Biochromophore.

3.1 Stand der Forschung

Zahlreiche Publikationen sind den photophysikalischen Eigenschaften der in Abbildung 3.1 gezeigten Verbindungen gewidmet. Es soll hier ein grober Überblick gegeben werden, wobei sich das Hauptaugenmerk auf die elektronische Spektroskopie unter isolierten Bedingungen, d. h. in der Gasphase oder in einer Matrix-Umgebung richtet. Viele der unten beschriebenen spektroskopischen Eigenschaften waren lange Zeit nur ansatzweise verstanden. Ein wesentlicher Schritt zu besserem Verständnis war die von W. Domcke und A.L. Sobolewski aufgestellte Hypothese des repulsiven $\pi\sigma^*$ -Zustands [SDo99], auf die daher im Abschnitt 3.1.2 näher eingegangen wird.

3.1.1 Spektroskopische Befunde zum Pyrrol- und Indol-Monomer

Das Pyrrol-Monomer

Abbildung 3.2 zeigt das Gasphasen-UV-Absorptionsspektrum des Pyrrols, welches von Bavia *et al.* [BBT76] im Bereich von 270 bis 195 nm erhalten wurde. Man erkennt ein Maximum bei 210 nm (5.9 eV) und eine schwach ausgeprägte Schulter um 240 nm (5.17 eV). Ein weiteres Maximum findet sich bei 165 nm. Diese Charakteristika sind auch in anderen Arbeiten dokumentiert [MOr69, FMK76, CWM80, PWG98].

Lange Zeit mangelte es an einer plausiblen Erklärung für die breite und unstruk-

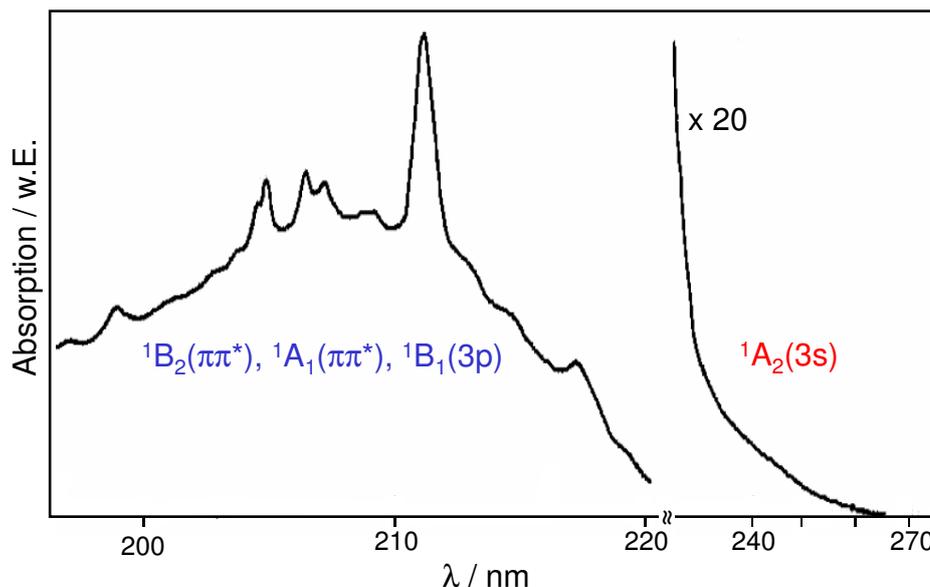


Abbildung 3.2: UV-Absorptionsspektrum von Pyrrol-Dampf (25°C) nach [BBT76]. Die Zuordnung der spektralen Bereiche entspricht derjenigen von Roos *et al.* [RMM02].

turierte Form der Absorptionsbanden, was eine Reihe theoretischer Gruppen zu intensiven *ab initio*-Rechnungen basierend auf der relativ hohen Symmetrie des Pyrrols (Punktgruppe C_{2v}) motivierte [SMN93, CGS99, WMH00, SDo00b, RMM02, CWe03, PWi03]. Die in Abbildung 3.2 gezeigte grobe Zuordnung für 220 bis 195 nm geht auf eine neuere Arbeit von Roos *et al.* [RMM02] zurück.

Während die schwache Schulter um 240 nm von Mullen *et al.* [MOr69] und McDiarmid *et al.* [MXi96] anhand experimenteller Daten mit dem 1A_1 -Valenzzustand identifiziert wurde, gilt mittlerweile als sicher, dass es sich vielmehr um einen aufgrund seiner Symmetrie dipolverbotenen $^1A_2(3s)$ -Rydberg-Zustand handelt [BBT76, CGS99]. Eine direkte optische Anregung ist nur durch vibronische Kopplung mit den höher gelegenen $\pi\pi^*$ -Zuständen (1B_2 , 1A_1) möglich, welche durch Schwingungsmoden mit b_1 - bzw. a_2 -Symmetrie induziert wird [RMM02]. Dieser Mechanismus entspricht der Herzberg-Teller-Kopplung, die beispielsweise auch im ($^1B_{2u} \leftarrow ^1B_{1g}$)-Bandensystem des Benzols beobachtet wird [Hol96]. Die 1A_2 -Übergänge zeichnen sich durch eine verschwindend kleine Oszillatorstärke aus [CGS99].

Eine Besonderheit im photophysikalischen Verhalten des Pyrrols ist, dass es nach elektronischer Anregung keine Fluoreszenz zeigt. Dies ist im Gegensatz zu N-Methylpyrrol,¹ für das Fluoreszenzanregungsspektren gemessen werden konnten [MXi96]. Offensichtlich existiert ein schneller strahlungsloser Zerfallsmechanismus, der die Fluoreszenz löscht und an die N–H-Bindung gekoppelt ist. In Unterkapitel 3.1.2 wird gezeigt, dass dieser im direkten Zusammenhang mit dem oben beschriebenen 1A_2 -Zustand steht.

Die Spektroskopie des Indols

Die Schwingungsbewegungen im Grundzustand des Indols konnten durch Infrarot- und Ramanstudien [SZw86, MVe92] hinlänglich gut charakterisiert werden, so dass eine Zuordnung zu Normalmoden möglich ist. Im Gegensatz dazu existierten lange Zeit Unstimmigkeiten bzgl. der Interpretation einer Vielzahl vibronischer Banden der angeregten Singulett-Zustände. Abbildung 3.3 zeigt ein von Strickland *et al.* gemessenes Gasphasen-UV-Absorptionsspektrum [SHB70]. Es gibt den spektralen Bereich von 290 bis 240 nm wieder, in dem die beiden unteren $\pi\pi^*$ -Zustände S_1 und S_2 angesiedelt sind. Sie werden nach Platt'scher Notation [Pla49] auch als 1L_b - und 1L_a -Zustand bezeichnet. Bei kürzeren Wellenlängen finden sich zwei weitere, stärker ausgeprägte $\pi\pi^*$ -Zustände mit Maxima bei 206 nm (1B_b) bzw. 195 nm (1B_a) [Ili87, SRo96]. Die Zuordnung der S_1 -Banden in Abbildung 3.3 ($\sim 285 - 272$ nm) erfolgte gemäß einer früheren Analyse von Hollas [Hol63], während der ca. 1450 cm^{-1} über der $S_1(0-0)$ -Bande eingezeichnete S_2 -Ursprung erstmalig in der Arbeit von Strickland *et al.* bestimmt wurde. Diese

¹Das H-Atom am Stickstoff ist durch eine Methylgruppe ersetzt

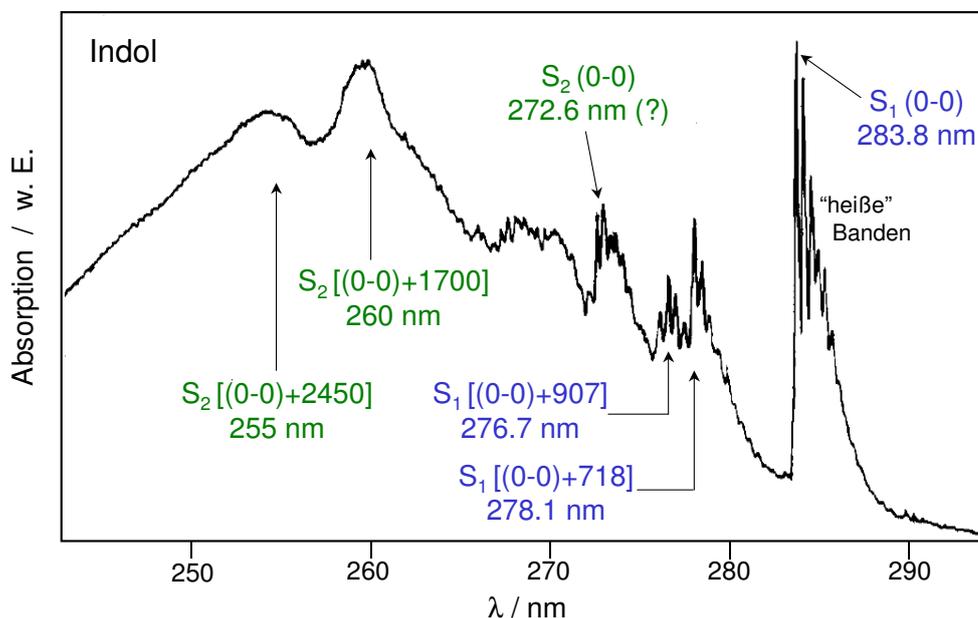


Abbildung 3.3: UV-Absorptionsspektrum von Indol-Dampf (70°C) nach [SHB70]. Die gezeigte Bandenzuordnung entspricht derjenigen von Hollas [Hol63] bzw. Strickland *et al.* [SHB70]. Die Lage des S_2 -Ursprungs ist nicht eindeutig. In den eckigen Klammern ist der jeweilige Abstand zur (0-0)-Bande in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

Position war über einen langen Zeitraum hinweg Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion [NAM83, HWA83, BEJ84, BDO89, BGD93, BMJ95, VSK97]. Es ist heute jedoch allgemein anerkannt, dass das Spektrum unterhalb von ca. 275 nm zunehmend durch den S_2 -Zustand mit seinem großen Übergangsmoment dominiert wird. Grundlage hierfür sind vor allem polarisationsaufgelöste Zweiphotonen-Anisotropiemessungen, die von Callis und Mitarbeitern [SYS90, Cal93, FSC95] sowie Cable [Cab90] im Jet bzw. in der Matrix durchgeführt wurden.

Die Eigenschaften der beiden $\pi\pi^*$ -Zustände werden in einer Reihe theoretischer Arbeiten aus den Gruppen um Callis [VCa94, CVS95, SCa95], Serrano-Andrés [SRo96, SBo00, BSe00] und Sobolewski [SDo99, DJP03] beschrieben. Verglichen mit dem Grundzustand zeigt die S_1 -Geometrie abgesehen von einer leichten Expansion in der Molekülebene keine wesentliche Änderung [SBo00]. Dies ist im Einklang mit den im niederenergetischen Bereich gemessenen Absorptions- bzw. Fluoreszenzanregungsspektren [NAM83, BGD93] und lässt sich anhand des prominenten $S_1(0-0)$ -Übergangs in Abbildung 3.3 verifizieren. Die berechneten S_2 -Geometrien weichen demgegenüber relativ stark von der S_0 -Geometrie ab [SCa95, SBo00]. Das Dipolmoment des „lokal angeregten“ S_1 -Zustands ($\mu = 0.85$ D [SRo96]) ist in Größe und Richtung dem des Grundzustands ($\mu = 1.86$ D) ähnlich, während für den „Ladungstransfer“- S_2 -Zustand ($\mu = 5.69$ D)

große Unterschiede gefunden werden (siehe auch Abb. 3.6). Callis *et al.* [SCa95] sagten eine schwache Kopplung zwischen den beiden Zuständen vorher, während Sobolewski *et al.* [DJP03] aufgrund des geringen energetischen Abstands von einer durch In-Plane-Moden vermittelten, starken Kopplung ausgingen.

Abbildung 3.4 zeigt von Jortner *et al.* [BEJ84] sowie Hager *et al.* [HDW87] mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzähltechnik erhaltene Fluoreszenzlebensdauern in Abhängigkeit von der Überschussenergie relativ zum S_1 -Ursprung. Die Diskrepanz der jeweiligen Messwerte, welche alle im Bereich mehrerer Nanosekunden liegen, wurde nicht geklärt. Für zunehmende Energie ist ein kontinuierlicher Abfall der Lebensdauern erkennbar. Auffällig ist die bei 1000 cm^{-1} auftretende Stufe, die in Übereinstimmung mit den oben erwähnten Anisotropiestudien als weitere Hinweis dafür gelten kann, dass hier die Anregung des S_2 -Zustands einsetzt, wenngleich die Autoren ihr Ausreten nicht diskutieren.

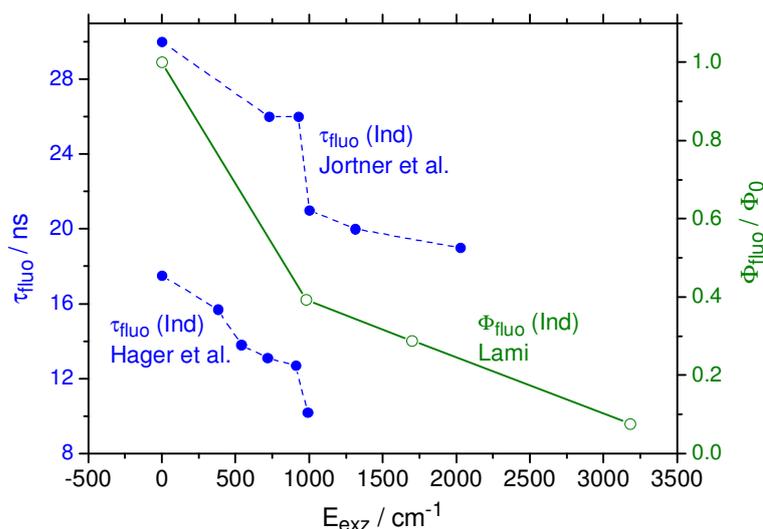


Abbildung 3.4: Fluoreszenzlebensdauern τ_{fluo} [BEJ84, HDW87] und relative Fluoreszenzquantenausbeuten $\Phi_{\text{fluo}}/\Phi_0$ [Lam77] von Indol als Funktion der Überschussenergie E_{exz} .

Parallel zu den Lebensdauern fällt auch die u.a. von Lami [Lam77] gemessene Fluoreszenzquantenausbeute mit zunehmender Exzessenergie rapide ab (durchgezogene Linie in Abb. 3.4). Hager [HDW87] erklärte beide Befunde mit einer Konversion des $^1\pi\pi^*$ -Zustands zu isoenergetischen hoch schwingungsangeregten Triplett-Zuständen (Intersystem-Crossing, ISC). Ein solcher nichtstrahlender Kanal, der mit dem Fluoreszenzprozess konkurriert, wurde auch von Ilich [Ili87] nach Auswertung von Gasphasen-Absorptions-, Anregungs- und Emissionsspektren in Erwägung gezogen. Er entwickelte das in Abbildung 3.5 gezeigte photophysikalische Modell, welches neben dem Intersystem-Crossing auch eine mögliche interne Konversion des S_1 - und S_2 - zum S_0 -Zustand

berücksichtigt. Als dritten strahlungslosen Zerfallsmechanismus schlugen Glasser und Lami [GLa81] sowie Hager *et al.* [HDW87, DLO90] gestützt auf vergleichende Studien am 1-Methylindol und am 2,3-Dimethylindol eine ultraschnelle Deaktivierung des S_2 -Zustands durch N–H-Bindungsbruch vor. Dieser Annahme widersprachen jedoch Arbeiten von Callis *et al.* [SYS90], die in Zweiphotonen-Fluoreszenzanregungsspektren des Indols Banden mit ausgeprägtem S_2 -Charakter fanden.

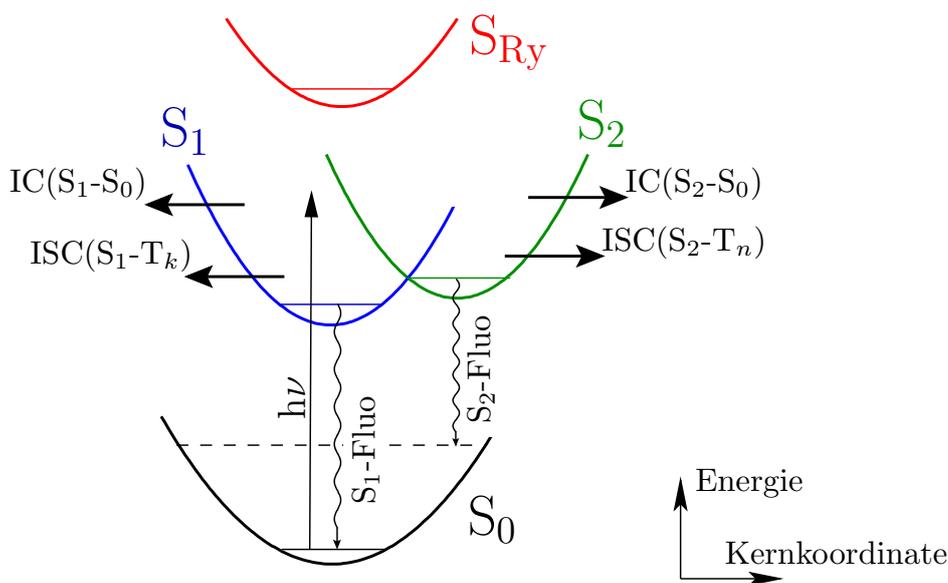


Abbildung 3.5: Photophysikalisches Modell für Indol nach Ilich [Ili87]. IC: Internal Conversion (Interne Konversion); ISC: Intersystem-Crossing; Fluo: Fluoreszenz.

Das photophysikalische Modell in Abbildung 3.5 deutet außer den besprochenen Zerfallkanälen zwei weitere Besonderheiten an. So ging Ilich davon aus, dass die Fluoreszenzemission nicht nur vom S_1 -, sondern ebenso vom S_2 -Zustand aus erfolgt. Diese Behauptung basiert auf der abrupten Änderung der Emissionsspektren, die er genauso wie Bickel *et al.* [BDO89] beim Übergang zu höheren Anregungsenergien feststellen konnte. Für $E_{\text{exz}} \geq 1000 \text{ cm}^{-1}$ ähnelt die Gestalt der Spektren zunehmend derjenigen, welche Callis *et al.* [VCa94, CVS95] theoretisch im Falle der S_2 -Fluoreszenz vorhersagten. Die Emissionsbanden werden breit und weisen eine signifikante Stokes-Verschiebung auf. Offensichtlich existiert zwischen den $\pi\pi^*$ -Zuständen keine interne Konversion im klassischen Sinne (schnell und irreversibel, siehe Kapitel 2.1.1), wenngleich eine Kopplung nicht ausgeschlossen werden kann.

Die zweite Besonderheit bezieht sich auf die mögliche Existenz eines Rydberg-artigen Zustands S_{Ry} bei noch höheren Anregungsenergien. Ein solcher war vor Ilich schon von Lami [Lam77, Lam77b] bei $\lambda \approx 222 \text{ nm}$ (5.59 eV) postuliert worden und ist auch in späteren spektroskopischen Arbeiten erwähnt [ANo92, ISe94]. Es sollte sich in Analogie

zur ersten Absorptionsbande des Ammoniak um die am Stickstoff lokalisierte Anregung eines $2p\text{-}\pi$ -Elektrons in ein $3s$ -Rydberg-Orbital handeln. In Kapitel 3.1.2 wird dieser Aspekt noch einmal aufgegriffen.

Während zahlreiche Publikationen die Eigenschaften der angeregten neutralen $\pi\pi^*$ -Zustände zum Thema haben, existieren nur relativ wenige Veröffentlichungen, die sich mit ionischen Zuständen auseinandersetzen. In frühen Arbeiten sind für verschiedene Indol-Derivate (He-I)-Gasphasen-Photoelektronenspektren von Dolby *et al.* [DHK76] sowie Domelsmith *et al.* [DMH77] dokumentiert. Für Indol wurden drei ionische Zustände mit π -Symmetrie gefunden, deren vertikale Ionisationspotentiale ca. 7.9, 8.4 und 9.8 eV betragen. Hager *et al.* [HIS85] bestimmten das unterste adiabatische Ionisationspotential mittels resonanter Zweiphotonenionisation zu 7.76 eV. Spätere ZEKE (Zero-Kinetic-Energy) [VSK97] und MATI (Mass-Analyzed-Threshold-Ionization) [UJG00] Studien bestätigten dieses Ergebnis und gaben zudem Auskunft über einige Schwingungsfrequenzen im ionischen Grundzustand.

3.1.2 Nichtstrahlender Zerfall: Der ${}^1\pi\sigma^*$ -Zustand

Wie im vorangehenden Kapitel angedeutet, konnte das Phänomen der fehlenden Fluoreszenz im Pyrrol bzw. im Indol bei höheren Überschussenergien (vgl. Abb. 3.4) in früheren Arbeiten nicht zufrieden stellend erklärt werden. Die von Lami und Hager formulierte Hypothese eines prädissoziativen $S_2({}^1L_a)$ -Zustands des Indols [GLa81,DLO90] hielt dem Vergleich mit anderen experimentellen Resultaten nicht stand und erklärt zudem nicht das Verhalten des Pyrrols. Demmer *et al.* [DLW94] schlugen für Indol-Derivate basierend auf isotonenabhängig gemessenen Emissionsspektren und Lebensdauern erstmalig die Existenz eines prädissoziativen *dritten* Zustands vor. Für einen solchen gab es bis auf die von Lami und Ilich [Lam77,Ili87] bei höheren Anregungsenergien (5.59 eV) postulierte Rydberg-Bande (vgl. Abb. 3.5) keinen spektroskopischen Hinweis. Serrano-Andrés und Roos [SRo96] konnten diese Bande einem ($4a'' \rightarrow 3p$)-Übergang zuordnen, machten jedoch keine Aussage über einen etwaigen prädissoziativen Charakter. Allerdings fanden sie darüber hinaus in ihren Rechnungen für tiefere Anregungsenergien (4.85 eV, 256 nm) einen weiteren Rydberg-Übergang ($5a'' \rightarrow 3s$). Die entsprechende elektronische Wellenfunktion ist von einer ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-Konfiguration geprägt, und das berechnete Dipolmoment ist mit 12.31 D sehr viel größer als das des S_1 - bzw. S_2 -Zustands. Äquivalente Ergebnisse ergaben sich auch für den ${}^1A_2(3s)$ -Rydberg-Zustand des Pyrrols (siehe Kapitel 3.1.1), dessen Dipolmoment zu 9.33 D bestimmt wurde [SMN93].

Domcke und Sobolewski kombinierten das Konzept der Rydberg-Zustände mit dem einer Prädissoziation entlang der N–H-Bindung und entwickelten so basierend auf

den Ideen von Lami und in Anlehnung an Demmer *et al.* ein allgemeines Modell [SDo00b, SDD02] für den nichtstrahlenden Zerfall in aromatischen Biomolekülen mit Azin- oder Aminogruppen. Im Mittelpunkt dieses Modells stehen die bezüglich einer N–H-Koordinate repulsiven Potentialflächen der Rydberg-artigen ${}^1\pi\sigma^*$ -Zustände.

Eines der ersten Moleküle, an welchem das ${}^1\pi\sigma^*$ -Modell demonstriert wurde, war das Indol [SDo99], dessen Potentialkurven in Abbildung 3.6 auf der linken Seite gezeigt sind. Für die Berechnung der angeregten Zustände wurden deren Geometrien für jeden N–H-Abstand in C_s -Symmetrie zunächst optimiert, um im Anschluss die Energie an der jeweiligen Stelle der Hyperfläche zu ermitteln.² Das Ergebnis sind die „Pfade minimaler Energie“ (Minimum-Energy-Path, MEP). Die vertikale Anregungsenergie des $\pi\sigma^*$ -Zustands (irreduzible Darstellung A'') liegt ca. 0.4 bzw. 0.7 eV oberhalb der des $S_2(\pi\pi^*)$ - bzw. $S_1(\pi\pi^*)$ -Zustands (beide irreduzible Darstellung A'). Seine Potentialkurve kreuzt sowohl die beiden $\pi\pi^*$ -Kurven als auch die des Grundzustands S_0 . Die Kreuzungen repräsentieren symmetrie-erlaubte konische Durchschneidungen (vgl. Kapitel 2.1.1), sobald Out-of-Plane-Schwingungsmoden mit a'' -Symmetrie berücksichtigt werden. Diese Situation ist in Abbildung 3.7 schematisch anhand der adiabatischen S_0 -, $S_{1(2)}(\pi\pi^*)$ - und $S_3(\pi\sigma^*)$ -Zustandsfläche gemäß Referenz [SDo00b] veranschaulicht. Die

²In diesem Fall wurden die Rechnungen auf CIS- bzw. CASPT2-Niveau [Jen99] durchgeführt.

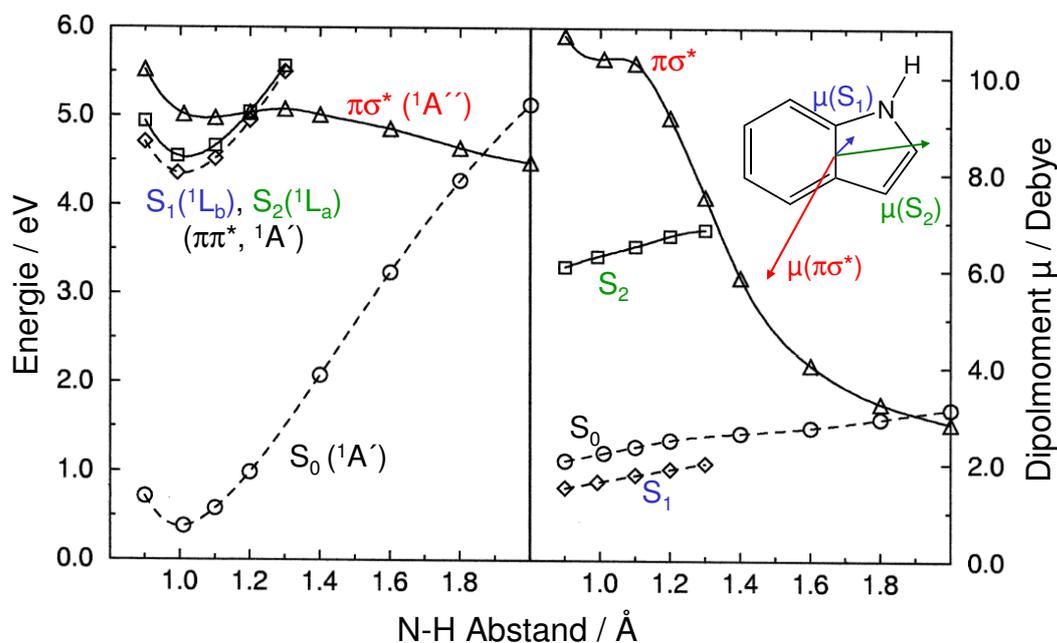


Abbildung 3.6: Potentialkurven und Dipolmomente des Indols als Funktion des N–H-Abstands. Die eingefügte Zeichnung zeigt Richtung und Größe der Dipolmomente in der optimierten Grundzustandsgeometrie (die Pfeile entsprechen Vektoren in der Molekülebene). Beide Graphiken stammen aus [SDo99].

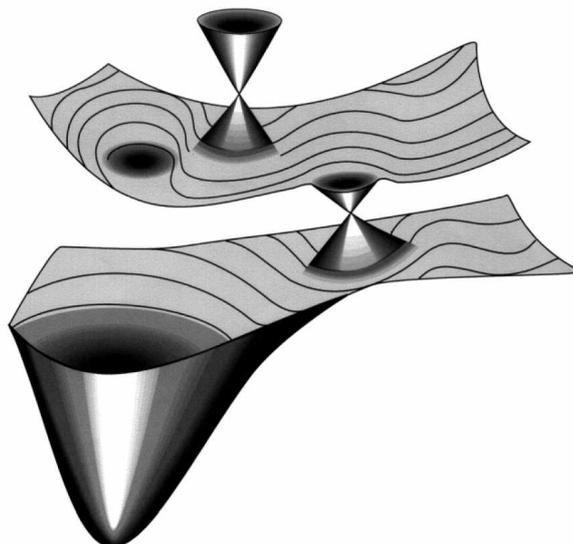


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der konischen Durchschneidungen der $\pi\sigma^*$ - mit der $\pi\pi^*$ -Zustandsfläche (oberer Doppelkegel) sowie der $\pi\pi^*$ - mit der S_0 -Fläche (unterer Doppelkegel). Die Abbildung entstammt Referenz [SDo00b].

obere Durchschneidung induziert auf der jeweiligen $\pi\pi^*$ -Fläche eine Barriere bezüglich der H-Atom-Auslenkung. Nach den Rechnungen [SDo99] sollte es für Indol bei Anregungsenergie von ca. 5 eV möglich sein, diese Barriere zu überwinden, so daß eine H-Atom-Abspaltung bzw. vermittelt durch die untere Durchschneidung eine interne Konversion zum Grundzustand als potenzielle Zerfallsmechanismen in Frage kommen. Nach den von Serrano-Andrés und Roos berechneten Oszillatorstärken [SRo96] sollte die Wahrscheinlichkeit für eine direkte optische Anregung des Indol- $\pi\sigma^*$ -Zustands aufgrund der Überlapp-Auswahlregel [KMi95] verschwindend klein sein.

Die Darstellung in Abbildung 3.7 stellt eine Vereinfachung dar, da im allgemeinen Fall die Kopplungsmoden der oberen und unteren konischen Durchschneidung unterschiedlich sind. Ein Beispiel hierfür ist das mit der Punktgruppe C_{2v} zu klassifizierende Pyrrol, bei dem der unterste ${}^1\pi\sigma^*$ -Zustand mit dem ${}^1A_2(3s)$ Zustand (vgl. Kap. 3.1.1) gleichzusetzen ist. Für die entsprechende Potentialkurve wurde eine ähnliche Gestalt wie für Indol berechnet [SDo00, SDo00b]. Moden mit b_1 -Symmetrie führen hier zu einer konischen Durchschneidung des $A_2(\pi\sigma^*)$ -Zustands mit dem $B_2(\pi\pi^*)$ -Zustand, während a_2 -Schwingungen die Kopplung ($\pi\sigma^* \leftrightarrow S_0$) bewirken. Zudem existieren noch andere niederenergetische $\pi\pi^*$ - und $\pi\sigma^*$ -Zustände. Die theoretische Vorhersage für Pyrrol ist, dass die unterste repulsive $A_2(\pi\sigma^*)$ -Hyperfläche entweder direkt über eine Herzberg-Teller-Kopplung (siehe Kapitel 3.1.1) oder indirekt durch interne Konversion der darüber liegenden $\pi\pi^*$ -Zustände populiert wird und damit in jedem Fall die Photochemie des Moleküls im Sinne einer H-Atom-Elimination bestimmt. Dieser Ansatz erklärt,

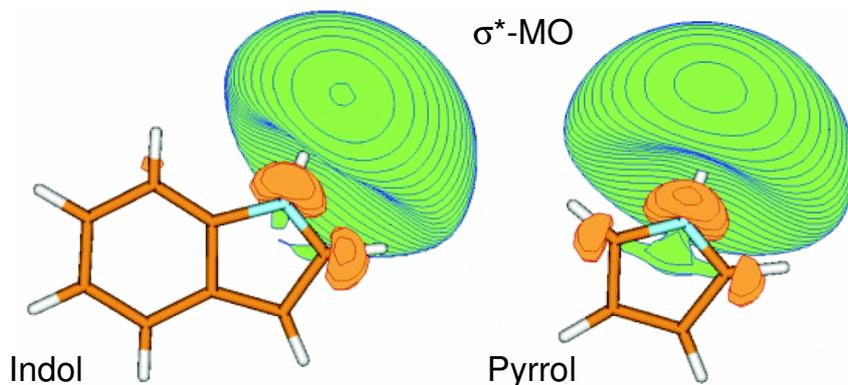


Abbildung 3.8: σ^* -Molekülorbitale (MO) von Indol und Pyrrol nach [SDD02]. Unterschiedliche Farben bzw. Grautöne markieren unterschiedliche Vorzeichen der Wellenfunktion.

warum keine Fluoreszenz beobachtet wird.

Abbildung 3.8 zeigt die von Domcke und Sobolewski mit Hilfe diffuser Atomorbitalfunktionen berechneten σ^* -Molekülorbitale für Pyrrol und Indol [SDD02]. Deutlich zu erkennen ist die an der jeweiligen N–H-Bindung lokalisierte Knotenfläche, welche die repulsive Eigenschaft des $\pi\sigma^*$ -Zustands widerspiegelt. Der Rydberg-artige Charakter äußert sich in der diffusen Gestalt der Wellenfunktion im Bereich des Wasserstoffatoms. Bei der Promotion eines Elektrons von einem π -Molekülorbital des Grundzustands in das σ^* -Orbital wird mehr als eine Elektronenladung vom aromatischen Ring auf das Wasserstoffatom übertragen [SDo99]. Daraus resultiert die Polarität und das große Dipolmoment des $\pi\sigma^*$ -Zustands, was aus der rechten Seite von Abbildung 3.6 für kleine N–H-Abstände ersichtlich wird. Bei einer Auslenkung des H-Atoms wird das Dipolmoment abrupt kleiner, denn dieser Vorgang spiegelt die Dissoziation zu einem neutralen Wasserstoffatom und einem neutralen Indolyl- bzw. Pyrrolylradikal wider. Das σ^* -Orbital kollabiert zum 1s-Orbital des Wasserstoffs.

Es existieren mittlerweile erste nicht zeitaufgelöste Studien, die darauf hinweisen, dass das beschriebene $\pi\sigma^*$ -Modell und der damit verbundene strahlungslose Zerfallsmechanismus die wahren Verhältnisse für einige Monomere richtig wiedergeben. Lee *et al.* [BNL94] untersuchten die Photodissoziation von Pyrrol nach Anregung bei 248 nm mittels Photofragment-Translationsspektroskopie. Sie fanden zwei N–H-Fragmentationskanäle mit sehr unterschiedlichen kinetischen Energien bezüglich der H-Atome. Temps *et al.* [WKR03, WRK04] wiederholten das Experiment bei 243 nm, wobei sie die Wasserstoffatome durch (2+1)-resonante Mehrphotonenionisation (REMPI) mit einem winkelauflösenden Flugzeitmassenspektrometer detektierten. Auch sie fanden zwei Kanäle; einen mit einer engen, anisotropen sowie einen mit einer breiten, isotropen Ge-

schwindigkeitsverteilung. Sie ordneten den ersten der H-Atom-Dissoziation auf der $\pi\sigma^*$ -Potentialfläche zu, während der zweite auf statistische Fragmentationprozesse nach interner Konversion in den vibratorisch hoch angeregten Grundzustand zurückgeführt wurde. Einen eindrucksvollen spektroskopischen Beleg für den photoinduzierten N–H-Bindungsbruch fanden Zwier *et al.* [DLZ03] in vibronischen Spektren verschiedener Indol-Derivate, die mit Hilfe von Doppelresonanz- bzw. Lochbrennmethode erhalten wurden. Im Gegensatz zum reinen Indol, zeigten 3-Methylindol sowie Tryptamin keine N–H-Streckschwingung im $\pi\pi^*$ -Zustand, während entsprechende C–H-Streckschwingungen gut detektiert werden konnten. Auch dieses Resultat wurde im Sinne des oben beschriebenen nichtstrahlenden Zerfallkanals interpretiert.

Das große Dipolmoment des $\pi\sigma^*$ -Zustands legt nahe, dass es möglich sein sollte, den energetischen Abstand zwischen diesem und den relevanten $\pi\pi^*$ -Zuständen durch ein äußeres elektrisches Feld zu beeinflussen. Dedonder-Lardeux *et al.* stellten diesbezüglich theoretische Untersuchungen [DJP03] an und fanden, dass der repulsive Rydberg-Zustand im Falle des Indols bei geringen Feldstärken tatsächlich energetisch unterhalb der anderen angeregten Singulett-Zustände lokalisiert ist. Dieses Ergebnis hat große Bedeutung für die photophysikalischen Eigenschaften von Indol bzw. Tryptophan in einer Solvensumgebung, welche im Kapitel 4 besprochen werden.

3.1.3 Untersuchungen zum Adenin-Monomer

Wie bei Pyrrol und Indol wurde auch für Adenin theoretisch die Existenz niederenergetischer $\pi\pi^*$ - und $\pi\sigma^*$ -Zustände festgestellt (einen Überblick gibt [CCH04]). Zusätzlich ist hier jedoch die Photophysik im nahen UV-Bereich durch Singulett-Zustände mit $n\pi^*$ -Konfiguration geprägt. Tabelle 3.1 zeigt Beispiele für vertikale Übergangsennergien, die von zwei theoretischen Gruppen mit unterschiedlichen Methoden berechnet wurden. Andere Autoren erhielten vergleichbare Resultate [FSR97, HBA97, Bro98, MTT01b, SDo02c]. Dabei fällt auf, dass der $n\pi^*$ -Zustand in den *ab initio*-Rechnungen (CASPT2, CIS) energetisch oberhalb der $\pi\pi^*$ -Zustände angesiedelt ist, während er in den Dichtefunktionalrechnungen dem untersten angeregten Zustand entspricht. Die Tabelle berücksichtigt lediglich das stabilere 9H-Isomer (bzw. Tautomer) des Adenins, welches die in Abbildung 3.1 gezeigte Strukturformel besitzt. Im ebenfalls möglichen 7H-Tautomer ist der im 9H-Tautomer an der 9-Position lokalisierte Wasserstoff an der 7-Position zu finden.

Abbildung 3.9 zeigt ein von Kim *et al.* [KJK00] mittels resonanter Mehrphotonenionisation im Molekularstrahl erhaltenes UV-Spektrum des Adenins. Im unteren Energiebereich sind einige gut aufgelöste vibronische Banden erkennbar, die bei höheren Energien in ein unstrukturiertes Absorptionskontinuum übergehen. Die mit „D“ gekennzeichnete

Tabelle 3.1: Berechnete vertikale Übergangsenergien der untersten Singulett-Zustände des 9H-Adenins. Die Werte in Klammern geben die jeweilige Differenz zur Energie in wässriger Lösung. Die Bezeichnungen „CIS“ steht für „Configuration-Interaction-Singles“, „TDDFT“ für „Time-dependent-Density-Functional-Theory“ [Jen99].

Autoren	Methode	Zustand	$E_{\text{vert}} / \text{eV}$
Mishra <i>et al.</i> [MSM00]	CIS ^a	$\pi\pi^*$	4.62 (-0.02)
		$\pi\pi^*$	4.71 (+0.01)
		$n\pi^*$	4.72 (+0.41)
Shukla <i>et al.</i> [SLe04]	TDDFT	$n\pi^*$	4.86
		$\pi\pi^*$	4.97
		$\pi\pi^*$	5.20
		$\pi\sigma^*$	5.23

^amit Skalierungsfaktor: 0.70

Bande bei 36108 cm^{-1} (4.48 eV) wurde dem Ursprung des ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang zugeordnet, worin Einigkeit mit anderen experimentellen Gruppen besteht [LVF01,PNV01]. Weniger Konsens herrschte bezüglich der A-Bande, die von Kim *et al.* als Ursprung des $n\pi^*$ -Zustands gesehen wurde, während Lühns *et al.* [PNV01] an dieser Stelle einen Übergang des 7H-Adenins diskutierten. Nir *et al.* [NPK02] konnten die Interpretation von Kim bestätigen und sahen dagegen in der schwachen B-Bande einen Hinweis für die seltener auftretende 7H-Verbindung. Keine der Gruppen konnte die beiden theoretisch vorhergesagten $\pi\pi^*$ -Zustände separat identifizieren.

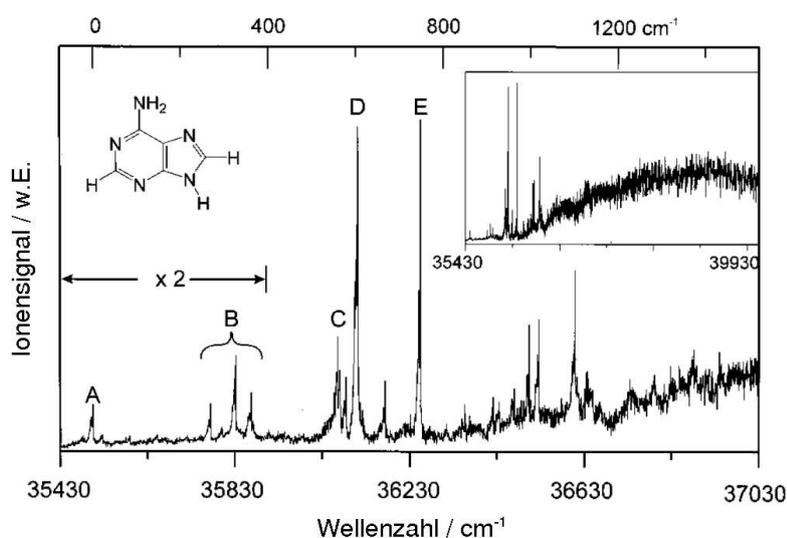


Abbildung 3.9: Vibronisch aufgelöstes UV-Spektrum des isolierten Adenins nach Kim *et al.* [KJK00]. Das im Inneren der Graphik abgebildete Spektrum gibt den höherenergetischen Bereich wieder.

Die diffuse Gestalt des UV-Spektrums oberhalb von 36600 cm^{-1} ($\sim 4.5\text{ eV}$) wurde von Anfang an mit einem ultraschnellen Zerfallsmechanismus in Zusammenhang gebracht. Der erste direkte Beweis für diese Vermutung gelang Fischer *et al.* [LVF01,Fis03] in einem Pikosekunden-zeitaufgelösten Pump-Probe-Experiment, in dem sie nach optischer Anregung bei 277 nm (4.48 eV) eine Zerfallszeitkonstante von 9 ps ermittelten. Kim *et al.* [KLJ02,KJK03] benutzten in einem Femtosekunden-Experiment eine kürzere Pumpwellenlänge von 267 nm (4.64 eV) und erhielten 1 ps als Zeitkonstante. Bei der Interpretation ihrer Messergebnisse beriefen sie sich auf ein von Broo [Bro98] vorgeschlagenes Relaxationsmodell (siehe auch Abb. 3.26). In diesem wird davon ausgegangen, dass der primär angeregte $\pi\pi^*$ -Zustand induziert durch Out-of-Plane-Ringfaltungsmoden mit dem $n\pi^*$ -Zustand schwach vibronisch koppelt (siehe Kapitel 2.1.1) und dadurch eine interne Konversion möglich wird. Anschließend sollte in gleicher Weise ein Übergang vom $n\pi^*$ - in den elektronischen Grundzustand erfolgen. Hinweise für die vibronische Kopplung zwischen den beiden angeregten Singulett-Zuständen fanden Kim *et al.* auch in Fluoreszenzmissionsspektren, die vor kurzem veröffentlicht wurden [KKP04]. Eine weitere Bestätigung des Zerfallsmechanismus gelang Stolorow *et al.* [USZ04,USZ04b] mittels Femtosekunden zeitaufgelöster Photoelektronenspektren. Ihre Resultate werden in Kapitel 3.4.2 eingehender diskutiert.

Domcke und Sobolewski [SDo02c] schlugen einen alternativen nichtstrahlenden Zerfallsmechanismus für Adenin vor, der im Wesentlichen mit dem übereinstimmt, der am Beispiel des Indols bzw. des Pyrrols in Kapitel 3.1.2 bereits beschrieben wurde. Durch zwei konische Durchschneidungen ermöglicht der ${}^1\pi\sigma^*$ -Zustand eine schnelle Relaxation vom primär angeregten ${}^1\pi\pi^*$ - in den elektronischen Grundzustand. Eine Besonderheit der Nukleinbase ist, dass außer der Azingruppe auch die Aminogruppe (siehe Abb. 3.1) für diesen Mechanismus als Reaktionszentrum in Frage kommen. Allerdings mussten Kim *et al.* [KJK03] feststellen, dass ihre Zeitkonstante von 1 ps weder durch Methylierung noch durch Deuterierung des Adenins signifikant beeinflusst wird, was unter Annahme des $\pi\sigma^*$ -Modells zu erwarten gewesen wäre. Sie schlossen daraus, dass dieser Mechanismus im Falle des Monomers nicht zum Tragen kommt.

Domcke und Sobolewski entwickelten noch ein zweites photochemisches Reaktionsmodell für Nukleinbasen, das sich an entsprechende Arbeiten zum Ethylen (siehe z.B. [KVM03]) anlehnt. Darin schlagen sie die Verdrillung (Twisting) einer lokalen C=C Doppelbindung im $\pi\pi^*$ -Zustand vor, welche zu einer vermiedenen Kreuzung mit dem Grundzustand führt [SDo04].

3.2 Ultraschnelle H-Atom-Eliminierung in Pyrrol

Die spektroskopischen Eigenschaften sowie der mit dem $A_2(\pi\sigma^*)$ -Zustand gekoppelte nichtstrahlende Zerfallsmechanismus des Pyrrols wurden in Kapitel 3.1.1 bzw. 3.1.2 behandelt. Im Rahmen dieser Arbeit stellte sich die Frage, ob es möglich ist, den von Lee *et al.* sowie Temps *et al.* präsentierten indirekten Nachweis für eine ultraschnelle H-Atom-Abspaltung *direkt*, d.h. in Echtzeit, zu erbringen. Hierzu wurde eine neuartige Pump-Probe-Technik eingesetzt, bei der die Möglichkeiten des Multicolor-Lasersystems (Kap. 2.2.2) in ihrer vollen Bandbreite ausgeschöpft werden konnten.

Das Probeschema entspricht dem einer produktspezifischen Detektion, wie sie anhand von Abbildung 2.3d erläutert wurde. Die aus der $\pi\sigma^*$ -Dissoziation resultierenden neutralen H-Atome sollten durch (2+1)-resonante Mehrphotonenionisation (REMPI) über den Lyman- α -Übergang $2^2P \leftarrow 1^2S$ bei einer Wellenlänge von $\lambda_{pr} = 243$ nm nachgewiesen werden. In Experimenten mit Nanosekunden-Laserimpulsen ist der Lyman- α -Nachweis eine gängige Methode, auf der auch die Untersuchungen von Temps *et al.* neben vielen anderen (siehe z.B. [ZJY02, TSR04]) basieren. Bislang existierten jedoch keine entsprechenden Erfahrungen mit Femtosekundenlasern, da sich allgemein die Anregung einer schmalbandigen atomaren Resonanz mit spektral breiten Impulsen als extrem schwierig erweist. Wie im folgenden beschrieben ist, gelang eine derartige Ionisation des Wasserstoffs dennoch hier erstmalig. Die erhaltenen Resultate bezüglich der Photodissoziationsdynamik des Pyrrols sind im Einklang mit denen, welche von der Gruppe um Temps veröffentlicht wurden.

3.2.1 Vorbemerkungen zum Experiment

Pyrrol stellt unter Normalbedingungen eine gelbliche Flüssigkeit mit einem Dampfdruck von etwa 10 mbar [DFG93] dar. Es konnte daher gut in das in Abschnitt 2.3.2 beschriebene evakuierte Reservoir verdampft werden, um anschließend zusammen mit dem Trägergas Helium und geringen Mengen an Xenon oder Krypton eine Gasmischung mit einem Volumenanteil von 0.1 bis 0.2 % der Substanz herzustellen.

Die Pump- und Probewellenlängen von $\lambda_{pu} = 250$ nm (4.96 eV) und $\lambda_{pr} = 243$ nm (5.1 eV) wurden mit Hilfe der TOPAS-Einheiten am Multicolor-System (Kap. 2.2.2) erzeugt. Um einen relativ effizienten Mehrphotonenübergang zu gewährleisten, wurden die Strahlen relativ stark in der Molekularstrahl-Wechselwirkungszone fokussiert. Die Laserfluenz der Pumpimpulse betrug so $F_{pu} \approx 90$ mJ/cm² bei einer Peakintensität von $\sim 6 \cdot 10^{11}$ W/cm², während für die Probe-Impulse $F_{pr} \approx 160$ mJ/cm² ($\sim 10^{12}$ W/cm²) erreicht wurde. Der Schätzwert für die Rabi-Frequenz (Gl. 2.46) behält trotz der Fokussierung seine Gültigkeit, da die Oszillatorstärken bzw. die Übergangsdipolmomente der vibronischen Übergänge des Pyrrols bei 250 nm entsprechend klein ausfallen (vgl.

Abb 3.2 und [RMM02]). Wegen der hohen Intensitäten konnte in den Experimenten auch Wasser nachgewiesen werden, welches in der Molekularstrahlapparatur als Untergrundgas stets vorhanden ist.

Abbildung 3.10a zeigt unabhängig von den Pyrrol-Messungen aufgenommene zeitabhängige Ionensignale von Krypton und Wasser (das Krypton-Signal wurde für die Darstellung entsprechend skaliert). In beiden Fällen tritt zum Zeitpunkt des Überlapps von Pump- und Probe-Impuls eine nichtresonante Überhöhung auf, die entsprechend den Ionisationspotentialen ($IP(Kr)=14$ eV, $IP(H_2O)=12.62$ eV [LBL88]) mit einer Intensitätskreuzkorrelationsfunktionen dritter Ordnung (Cross-Correlation-Type-Function, ccf) angepasst wurde:

$$ccf(\tau) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dt I_{pu}(t) I_{pr}^2(t - \tau) \quad . \quad (3.1)$$

Dabei resultierte in diesem Fall für das Intensitätsprofil der Laserimpulse ein Sekanshyperbolicus (Gl. 2.45) mit einer vollen Halbwertbreite von $\tau_L = 180 \pm 30$ fs (τ_L wurde hier wie auch in allen folgenden Auswertungen für Pump- und Probe-Impulse gleich gesetzt). Aufgrund dieses relativ großen Wertes muss bei diesem speziellen Experiment davon ausgegangen werden, dass die Impulse einen gewissen Chirp aufwiesen.

In Abbildung 3.10b ist die H_2O^+ -Ionentransiente aufgetragen, die gleichzeitig mit den an Pyrrol durchgeführten Pump-Probe-Messungen erhalten wurde. Aus ihr konnte wie in Abbildung 3.10a der Nullpunkt der Verzögerungszeit $\tau = 0$ und die Laserimpulsbrei-

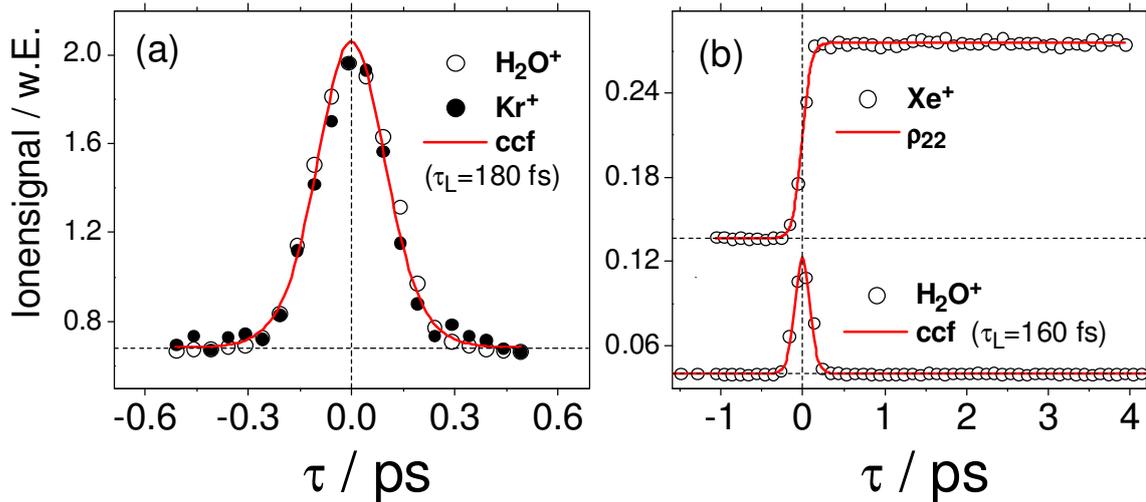


Abbildung 3.10: Zeitabhängige Ionensignale für Krypton und Wasser (a) sowie Xenon und Wasser (b) ($\lambda_{pu} = 250$ nm, $\lambda_{pr} = 243$ nm, Verzögerung: τ). Der Datensatz aus (b) entstammt der gleichen Messserie wie diejenigen in Abb. 3.12. ccf: „Cross-Correlation-Type-Function“.

te von hier 160 ± 30 fs ermittelt werden. Das zusätzlich dargestellte Xenon-Ionensignal verdeutlicht, auf welche Weise der räumliche sowie zeitliche Überlapp von Pump- und Probe-Impuls optimiert wurde. Die Xe-Atome zeichnen sich durch einen langlebigen Zustand $5p^5(^2P_{3/2})6p[1/2]_{J=0}$ aus [Moo58, SJP03], der durch Zweiphotonen-Absorption bei 250 nm angeregt und durch ein Photon bei 243 nm ionisiert werden kann. Es ergibt sich ein stufenförmiger Anstieg des Ionensignals beim Übergang zu positiven Verzögerungszeiten, welcher eine bequeme „Nullsuche“ ermöglicht. Da es sich um eine kohärente Anregung handelt, sollte die Hälfte der maximalen Signalthöhe für $\tau > 0$ erreicht werden (vgl. Abb. 2.15), was im Experiment nicht deutlich wird. Bei dieser Betrachtung wird allerdings der Chirp des Pumpimpulses außer Acht gelassen. Ein solcher kann bei einem resonanten Übergang zu einer effektiven Verschiebung des Zeitnullpunkts $\tau = 0$ führen, wenn die instantane Laserfrequenz schon vor oder erst hinter dem Impulsmaximum gleich der Resonanzfrequenz wird. Dieses Phänomen wurde nicht weiter untersucht, muss aber bei der Auswertung der Iontentransienten berücksichtigt werden.

3.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Einfarben-Flugzeitmassenspektren

Im ersten Schritt der Untersuchungen am Pyrrol wurden einfache Flugzeitmassenspektren ohne Zeitauflösung aufgenommen. Hieraus können bereits wesentlichen Aussagen abgeleitet werden. Abbildung 3.11 zeigt zwei solcher Spektren, die sich jeweils durch Mittelung über $2 \cdot 10^4$ Laserschüsse bei 243 nm bzw. 250 nm ergaben. Die Laserintensität betrug in beiden Fällen ca. $6 \cdot 10^{11}$ W/cm². Neben dem ausgeprägten Mutterion sind die für Pyrrol typischen Fragmentionen im Bereich $m = 38 - 41$ u sowie bei $m = 28$ u zu erkennen. Die Entstehung dieser Fragmente ist von Willet und Baer [WBa80] sowie Rennie *et al.* [RJP99] eingehend untersucht worden. Ihre Ergebnisse sind, soweit für diese Arbeit relevant, in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Die dort vermerkten Auftrittspotentiale bzw. thermochemischen Barrieren liegen alle oberhalb von 12 eV, so dass bei 243(250) nm mindestens 3 Photonen absorbiert werden müssen. Möglicherweise handelt es sich dabei um eine (1+2)-resonante Mehrphotonenionisation.

Bei 243 nm ist auch im Kanal $m = 1$ u ein Peak erkennbar, der bei 250 nm nicht auftaucht. Gemäß Zeile 9 in Tabelle 3.2 liegt das Auftrittspotential für H⁺ bei 17.71 eV, wofür die Absorption von mindestens 4 Photonen erforderlich wäre. Wie am 250 nm-Spektrum ersichtlich ist, tritt ein solcher Prozess bei den gewählten Intensitäten nicht in Erscheinung. Der Peak bei $m = 1$ u muss daher auf neutrale Wasserstoffatome zurückgeführt werden, die selektiv über den (2+1)-REMPI-Prozess detektiert werden. Dabei müssen die Atome entsprechend der Laserimpulslänge ultraschnell innerhalb von 160

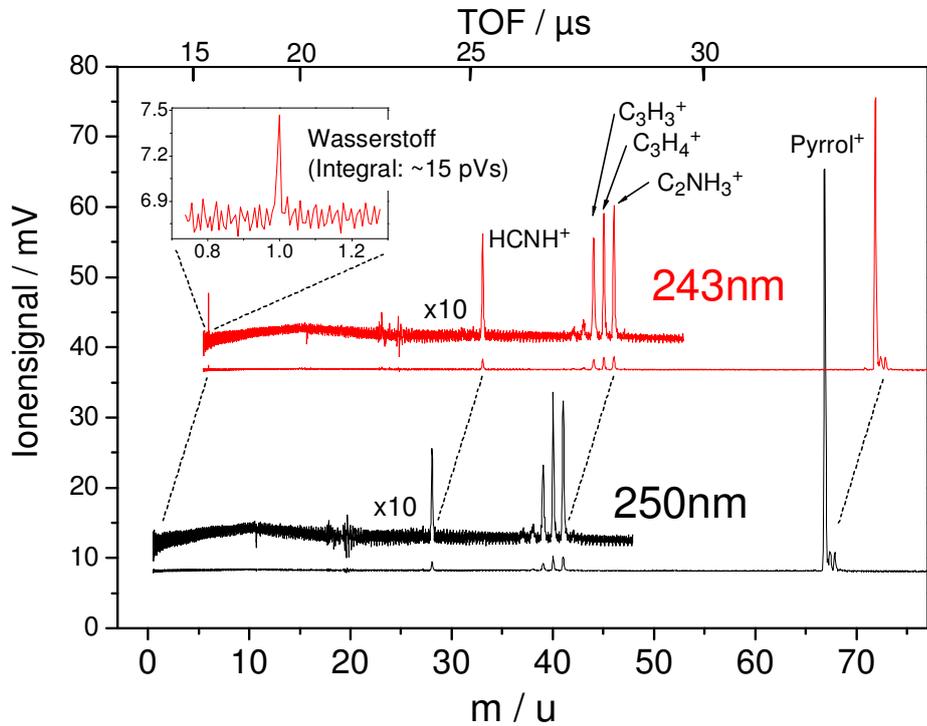


Abbildung 3.11: Durch Femtosekundenimpulse bei 243 nm bzw. 250 nm erhaltene Einfarbigen-Flugzeitmassenspektren des Pyrrols. Die Laserintensitäten betragen etwa $6 - 7 \cdot 10^{11} \text{ W/cm}^2$. Die Zuordnung der Massenpeaks basiert auf [WBa80] bzw. [RJP99]. Bei 243 nm ist ein deutliches Signal für $m = 1 \text{ u}$ zu erkennen.

fs gebildet werden. Es lässt sich plausibel begründen, dass hierfür nur eine Fragmentation des Pyrrols in dem über Herzberg-Teller-Kopplung angeregten neutralen $A_2(\pi\sigma^*)$ -Zustand (vgl. Kap. 3.1.1) in Frage kommt. Prinzipiell wären auch die Reaktionskanäle 1 und 5 aus Tabelle 3.2 denkbar. Während allerdings Reaktion 5 eine Vierphotonen-Ionisation voraussetzt und daher genauso wie Reaktion 9 vernachlässigbar ist, kann Reaktion 1 aufgrund des verschwindend kleinen $C_4H_4N^+$ -Signals bei $m = 66 \text{ u}$ (Integral: $\sim 5 \text{ nVs}$; vgl. H^+ : $\sim 15 \text{ nVs}$) ausgeschlossen werden. Abgesehen hiervon wäre für die postulierte *schnelle* Fragmentation ein repulsiver Ionenzustand erforderlich, für den es keinerlei Anhaltspunkte gibt.

Dies ist im Gegensatz zum $A_2(\pi\sigma^*)$ -Zustand, der sowohl bei 250 nm als auch bei 243 nm angeregt werden kann. Nach der Anregung dissoziieren die Pyrrol-Moleküle extrem schnell, und die resultierenden H-Atome können als Dissoziationsprodukte bei 243 nm innerhalb der Impulsdauer selektiv nachgewiesen werden. Die geringe Intensität des H^+ -Signals kann dabei sowohl auf die schwache Effizienz des (2+1)-REMPI-Prozesses als auch auf die kleine Oszillatorstärke der vibronischen $\pi\sigma^*$ -Übergänge [RMM02] zurückgeführt werden. Als eine Begründung dafür, dass der REMPI-Nachweis mit Femtose-

Tabelle 3.2: Auftrittspotentiale bzw. thermochemische Barrieren und mögliche Fragmentationsreaktionen für verschiedene Pyrrol-Ionenfragmente nach Rennie *et al.* [RJP99].

	Masse / u	Ionenfragment und Reaktion	Auftrittspotential oder thermochem. Barriere / eV
1	66	$C_4H_4N^+ + H$	13.05
2	41	$CH_3NC^+ + C_2H_2$	14.09
3		$CH_3CN^+ + C_2H_2$	14.40
4	40	$C_3H_4^+ + HCN$	12.31
5		$C_2NH_2^+ + C_2H_2 + H$	16.53
6	39	$C_3H_3^+ + CH_2N$	12.61
7	38	$C_3H_2^+ + CH_3N$	12.26
8	28	$HCNH^+ + C_3H_3$	12.31
9	1	H^+	17.71

kunden-Impulsen überhaupt möglich ist, kann man sich vorstellen, dass beim nichtresonanten Zweiphotonenübergang nicht zwangsläufig zwei gleichenergetische Photonen aus einem Laserimpuls involviert sein müssen. Es existiert hier ein gewisser Spielraum hinsichtlich der Wechselwirkung energetisch unterschiedlicher Photonen, deren Gesamtenergie allerdings stets exakt zum 2^2S -Zustand führen muss. Durch die spektrale Breite der Impulse wird damit die REMPI-Wahrscheinlichkeit effektiv erhöht.

Ionentransienten

Nachdem mit Hilfe der Femtosekunden-Massenspektren die Existenz eines schnellen Zerfallkanals nachgewiesen werden konnte, sollten durch die Pump-Probe-Experimente nähere Informationen zu der hiermit verbundenen Dynamik gewonnen werden. Abbildung 3.12 zeigt die auf dem Massenkanälen $m = 1$ u (H^+) sowie $m = 67$ u (Pyrrol⁺) erhaltenen Ionentransienten. Für die Darstellung wurden zwei Messserien mit einer jeweiligen Schrittweite von 100 bzw. 200 fs kombiniert. Jeder der gezeigten Messpunkte entspricht einer Mittelung über $3.6 \cdot 10^4$ Laserschüsse. Angesichts der Ähnlichkeit der gewählten Pump- und Probewellenlänge deutet der für H^+ (Teilbild a) erkennbare asymmetrische Kurvenverlauf bereits an, dass ein resonanter Prozess involviert sein muss. Während das Signal für $\tau < 0$ keine Dynamik zeigt, wird für $\tau > 0$ ein steiler Anstieg beobachtet, der nach ca. 6 ps in ein Plateau mündet. Bei $\tau = 0$ ergibt sich ein Peak, der den Charakter einer Kreuzkorrelationsfunktion aufweist. Im Gegensatz

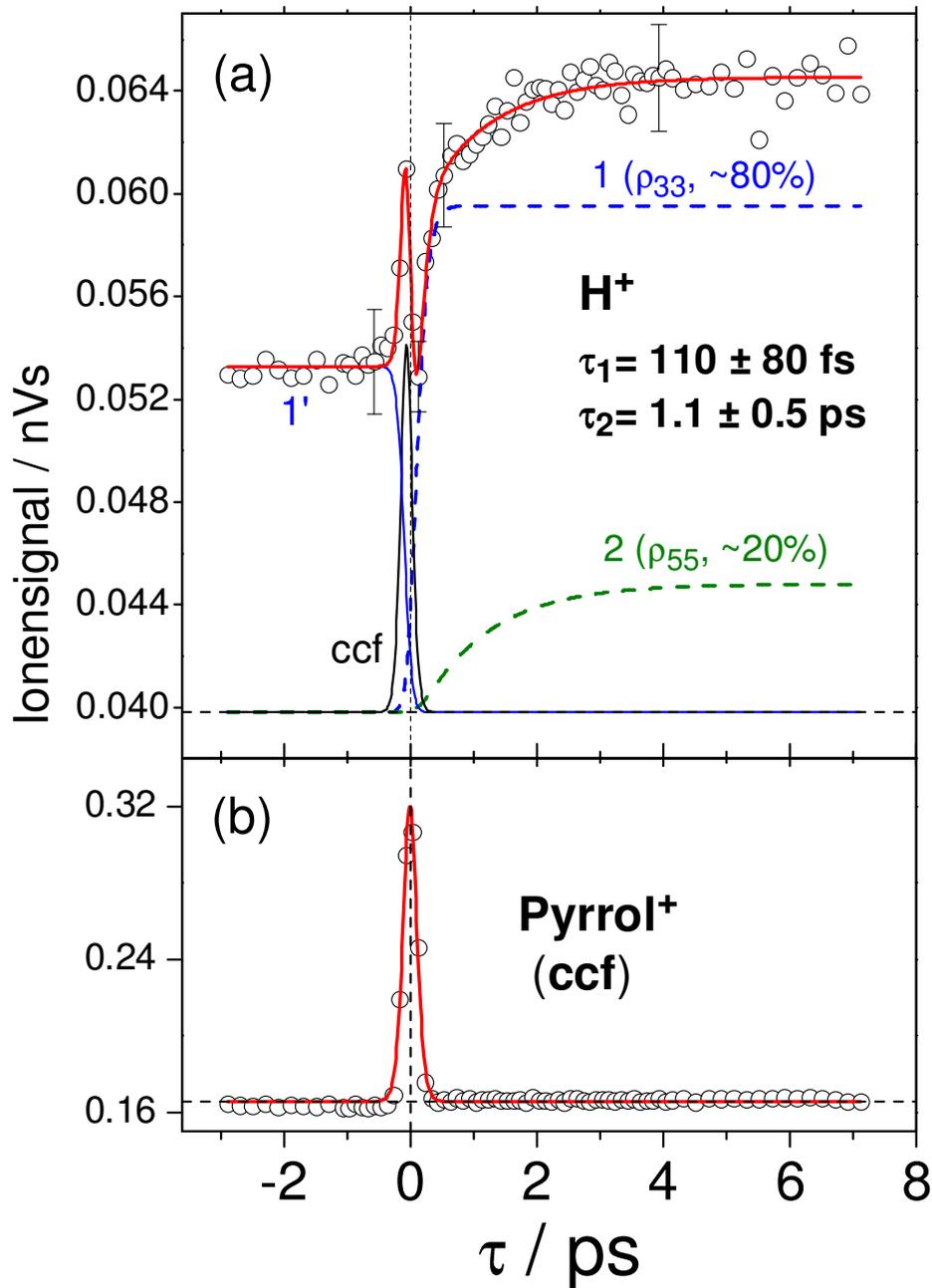


Abbildung 3.12: Ionensignal für H^+ und Pyrrol^+ als Funktion der Verzögerungszeit τ zwischen Pump- (250 nm) und Probe- (243 nm) Impulsen. Die Datensätze entstammen derselben Messserie wie diejenigen aus Abbildung 3.10b. Details zu den Fitkurven finden sich im Text.

zu diesem relativ komplexen Verhalten zeichnet sich das zeitabhängige Pyrrol⁺-Signal (Teilbild b) fast ausschließlich durch eine nichtresonante Überhöhung am Verzögerungszeitnullpunkt aus.

Zur Anpassung der in Abbildung 3.12a gezeigten Transiente mittels der um Rattengleichungen erweiterten optischen Bloch-Gleichungen (Kap. 2.4.2) mussten mehrere Anteile berücksichtigt werden. Das Untergrundsignal ist, wie die Massenspektren in Abbildung 3.11 zeigen, allein dem 243 nm-Impuls zuzuschreiben. Die zugrundeliegenden Prozesse (Anregung, Dissoziation und Ionisation innerhalb eines Impulses) sind in Abbildung 3.13a schematisch dargestellt. Des Weiteren ergeben die Experimente ein konstantes Zweifarben-Ionensignal für negative Verzögerungszeiten, welches anhand von Schema 3.13b erklärt werden kann. Als „Pumpwellenlänge“ fungieren hier die 243 nm, und es werden ähnlich wie beim Untergrundsignal Wasserstoffatome über den Lyman- α -Übergang angeregt. Allerdings erfolgt die Ionisation in diesem Fall durch den zeitlich verzögerten 250 nm-„Probe-Impuls“, woraus eine Stufenfunktion für $\tau < 0$ resultiert. Sie wurde bei der Anpassung durch den Beitrag „1“ in Abbildung 3.12a berücksichtigt. Zur Erfassung des Peaks bei $\tau = 0$ wurde eine Kreuzkorrelationsfunktion „ccf“ wie in Gleichung 3.1 angenommen. Bei genauer Betrachtung der Transiente fällt auf, dass der Anteil „ccf“ gegenüber dem anhand des H₂O⁺-Signals (Abb. 3.10b) bestimmten Zeitnullpunkt leicht verschoben ist. Dieser Umstand kann darauf zurückgeführt werden, dass das Kreuzkorrelationssignal einen resonanten Teilbeitrag enthält, wie er in Abbildung 3.13c illustriert ist. Dabei erfolgt die Anregung des $\pi\sigma^*$ -Zustands bei 250 nm, und die abdissoziierten H-Atome werden bei 243 nm in den 2²S-Zustand

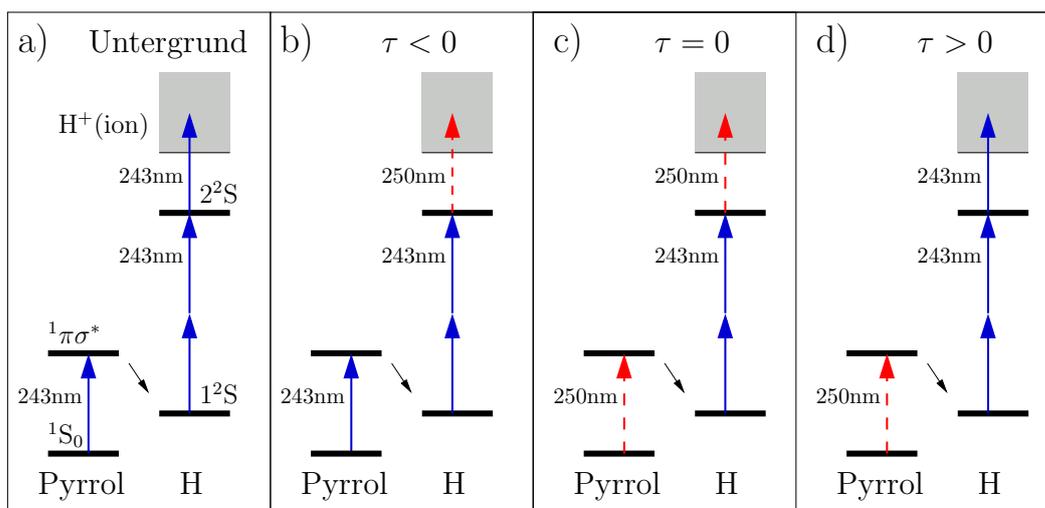
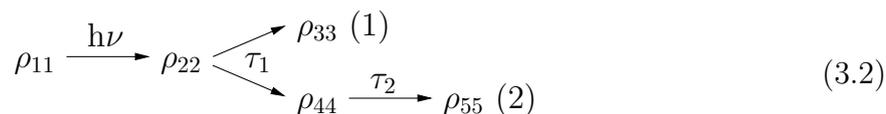


Abbildung 3.13: Mögliche Bildungswege für H⁺-Ionen, die zur Transiente in Abbildung 3.12a beitragen.

überführt. Falls die beiden Impulse zeitlich überlappen, kann die anschließende Ionisation wiederum bei 250 nm stattfinden. Da die Impulse mit großer Wahrscheinlichkeit gechirpt sind, resultiert wie bei der in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Xe^+ -Ionenresonanz für den resonanten Übergang eine effektive Verschiebung des Zeitnullpunkts. Aus der Anpassung wurde ein Wert von -30 fs abgeleitet. Diese Verschiebung musste auch bei der Auswertung der Dynamik für $\tau > 0$ berücksichtigt werden, für die sich der eigentlich interessierende, in Abbildung 3.13d dargestellte, Vorgang als verantwortlich erweist. Der 250 nm-Pumpimpuls regt den repulsiven $\pi\sigma^*$ -Zustand an, und der Verlauf der Dissoziation kann zeitverzögert durch (2+1)-REMPI nachvollzogen werden.

Es ist deutlich erkennbar, dass sich das zeitabhängige H^+ -Signal für $\tau > 0$ aus einer Überlagerung zweier mit den Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 ansteigender Beiträge ergibt. Folgendes Reaktionsschema wurde der Anpassungsprozedur zugrunde gelegt (zum physikalischen Hintergrund: siehe unten):



Für die Zeitkonstante τ_1 des ultraschnellen Signalanstiegs wurde ein Wert von 110 ± 80 fs erhalten, während sich die Zeitkonstante des etwas langsameren Anstiegs zu $\tau_2 = 1.1 \pm 0.5$ ps ergab. Die relativ großen Fehlerintervalle hängen hauptsächlich mit der Anpassungsprozedur selbst zusammen, bei welcher der Zeitnullpunkt wie oben beschrieben nicht eindeutig vorgegeben war. In einem solchen Fall ist es schwer möglich, mit hinreichender Genauigkeit Zeitkonstanten abzuleiten, die kürzer als die verwendete Laserimpulsdauer sind. Diese Unzulänglichkeit ändert jedoch nichts an den prinzipiellen Aussagen hinsichtlich der Dynamik auf zwei unterschiedlichen Zeitskalen.

Zur Interpretation der Resultate sei auf die Potentialkurven in Abbildung 3.14 verwiesen, welche aus Arbeiten von Domcke *et al.* [SDo00, VLM04] übernommen sind. Teilbild (a) zeigt den Schnitt der S_0 -, der $A_2(\pi\sigma^*)$ - und der $B_2(\pi\pi^*)$ -Zustandsfläche entlang der N–H-Streckkoordinate. Die symmetrie-erlaubte Kreuzung zwischen $\pi\sigma^*$ - und Grundzustand erweist sich im mehrdimensionalen Kernkonfigurationsraum als konische Durchschneidung. Werden insbesondere die für die Zustände relevanten Kopplungsmoden berücksichtigt, so ergibt sich ein photochemischer Trichter, wie er in Teilbild (b) für den etwas höherenergetischen $B_1(\pi\sigma^*)$ -Zustand gezeigt ist. In Teilbild (a) ist diese Situation mit Hilfe der gestrichelten Linien angedeutet.

Wie bereits erläutert, gewinnt der unterste ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-Übergang seine Intensität durch Herzberg-Teller-Kopplung an höhere ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergänge (siehe Kap. 3.1.1). Da letztere bei 250 nm um mehr als 0.5 eV von der Resonanz entfernt sind [RMM02], kann davon ausgegangen werden, dass der Pumpimpuls direkt ein Wellenpaket auf der repulsiven

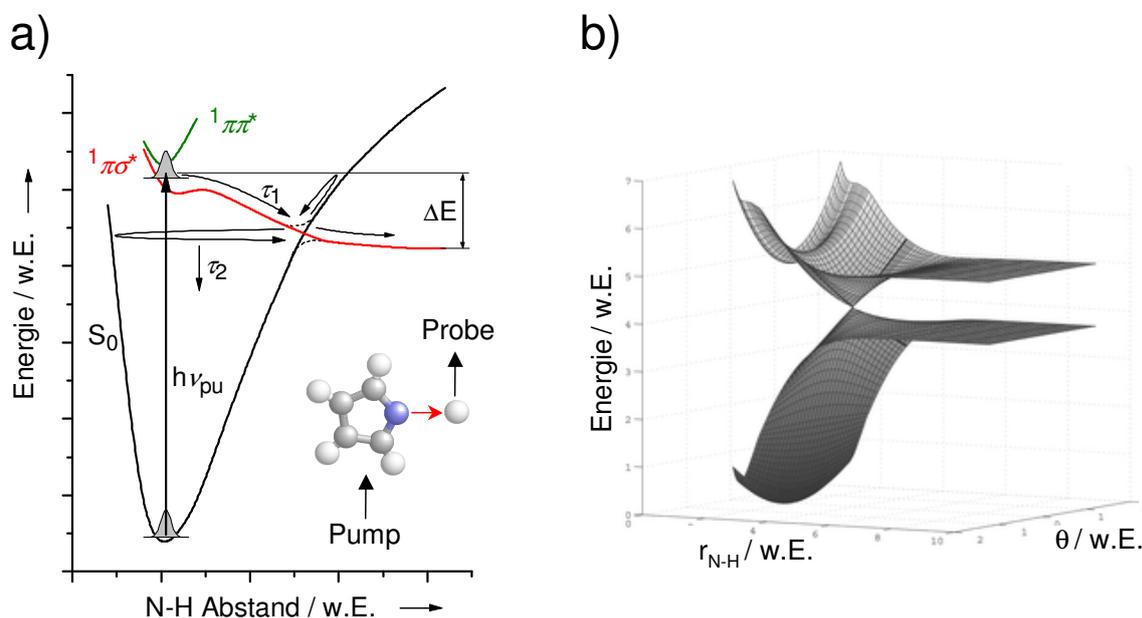


Abbildung 3.14: Potentialkurven bzw. -flächen des Pyrrols nach Domcke *et al.* [SDo00, VLM04]. In (a) ist die nach optischer Anregung mögliche Wellenpaketdynamik entlang der N–H-Streckkoordinate angedeutet. Die Zeitkonstante τ_2 hängt mit einer Schwingungsenergieumverteilung im elektronischen Grundzustand zusammen. Teilbild (b) zeigt den photochemischen Trichter, der sich zwischen dem $B_1(\pi\sigma^*)$ - und dem S_0 -Zustand ausbildet. θ bezeichnet die relevante Kopplungsmode.

$A_2(\pi\sigma^*)$ -Zustandsfläche anregt. Es folgt eine ultraschnelle Propagation in Richtung des photochemischen Trichters und die damit verbundene *direkte* Dissoziation von H-Atomen mit der Zeitkonstante $\tau_1 \approx 0.1$ ps. Dieser Prozess drückt sich in dem Term ρ_{33} in Gleichung 3.2 aus. Der relativ große Wert für τ_1 hängt möglicherweise mit der in beiden Teilbildern von Abbildung 3.14 erkennbaren Barriere zusammen, die von Domcke *et al.* im Bereich der Grundzustandsgeometrie für die $\pi\sigma^*$ -Zustände des Pyrrols vorhergesagt wird. Es ist nicht auszuschließen, dass der Fragmentation ein Tunnelprozess vorgeschaltet ist.

Die Zeitkonstante τ_2 hängt mit einem *indirekten* Photodissoziationsmechanismus zusammen. Sobald das Wellenpaket nach der Zeit τ_1 den photochemischen Trichter erreicht, besteht eine gewisse Wahrscheinlichkeit für eine interne Konversion zum vibratorisch hoch angeregten elektronischen Grundzustand des Pyrrols, welcher in Gleichung 3.2 durch den Term ρ_{44} vertreten ist. Das Wellenpaket vollführt hier eine sehr schnelle oszillatorische Bewegung, und die Fragmentation von H-Atome ist möglich, solange die gesamte Schwingungsenergie in der N–H-Mode oberhalb der Dissoziationschwelle liegt, welche durch die untere gestrichelte Linie in Abbildung 3.14a angedeutet ist.

Die Dissoziation selbst kann als Rückkonversion zum $\pi\sigma^*$ -Zustand am Umkehrpunkt gedeutet werden. Die Periode der Oszillationsbewegung sollte im Bereich von ca. 10 fs angesiedelt sein und ist somit in dem hier vorgestellten Experiment nicht zugänglich. Durch interne Schwingungsenergieumverteilung wird die Energie der N–H-Mode auf andere Schwingungskordinaten transferiert, was zu einer Beschränkung der H-Atom-Bildung auf Zeiten im Bereich der Zeitkonstante $\tau_2 \approx 1$ ps führt. Um dieses interne vibratorische „Kühlen“ zu erfassen, wurde der Term ρ_{55} in Gleichung 3.2 eingeführt.

Das vorgestellte Reaktionsmodell lässt sich gut mit den Resultaten der nicht zeitaufgelösten Experimente von Lee *et al.* sowie Temps *et al.* (Kap. 3.1.2) in Einklang bringen. Beide Gruppen fanden zwei N–H-Fragmentationskanäle mit unterschiedlichen kinetischen Energien. Abbildung 3.15 zeigt die von Temps *et al.* gemessene Translationsenergieverteilung $P(E)$ der H-Atome, welche als Überlagerung zweier Anteile angepasst wurde. Der bei ca. 6400 cm^{-1} lokalisierte Peak (Channel A) wurde der *direkten* Dissoziation auf der repulsiven $\pi\sigma^*$ -Zustandsfläche zugeschrieben, welche nach den obigen Ausführungen mit der Zeitkonstante $\tau_1 \approx 0.1$ ps verläuft. Bei diesem Prozess sollte fast die gesamte verfügbare Energie ΔE (vgl. Abb. 3.14a) in die kinetische Energie der H-Atome transferiert werden, woraus wie im Experiment von Temps eine eher enge Energieverteilung resultiert. Bei der *indirekten* Dissoziation (τ_2) ist hingegen zu erwarten, dass die Verteilung aufgrund der Prozesse der Schwingungsenergieumverteilung eher breit und zu niedrigeren Energien hin verschoben ausfällt. Dies entspricht genau dem Verhalten des zweiten Anteils in Abbildung 3.15 (Channel B). Aus dem Flächen-

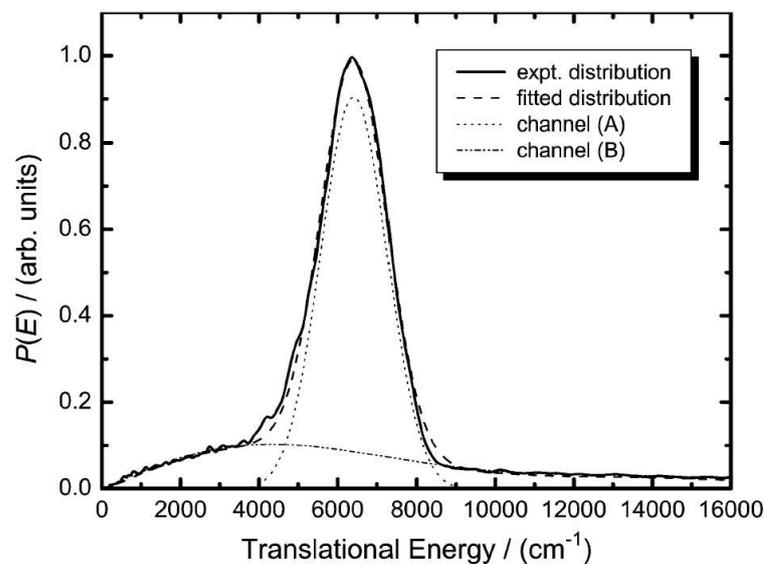


Abbildung 3.15: Translationsenergieverteilung $P(E)$ der H-Atom-Fragmente nach Temps *et al.* [WKR03].

integral der beiden Anteile konnten Temps *et al.* ein Verhältnis von 3:1 (Channel A : Channel B) ableiten. Die Anpassung für die H^+ -Transiente in Abbildung 3.12a ergab ein Verhältnis von ca. 4:1 ($\rho_{33}:\rho_{55}$). Es ist also eine ungefähre Übereinstimmung zu verzeichnen. Die Abweichung ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass das Femtosekunden-Experiment mögliche weitere Fragmentationskanäle auf der Nanosekunden-Zeitskala nicht erfasst.

Zum Abschluss dieses Abschnitts sei noch auf das zeitabhängige Pyrrol⁺-Signal in Abbildung 3.12b eingegangen. Es wurde ähnlich wie die H_2O^+ -Transiente (Abb. 3.10b) mit einer Kreuzkorrelationsfunktion angepasst. Die ultraschnelle Wellenpaketbewegung auf der repulsiven $\pi\sigma^*$ -Fläche konnte anhand dieser Daten nicht erfasst werden. Unter Umständen ist dies darauf zurückzuführen, dass der für den Probeprozess relevante Franck-Condon-Bereich sehr schnell verlassen wird (vgl. Abb. 2.3d). Ebenfalls wahrscheinlich ist, dass aufgrund der kleinen ($\pi \rightarrow \sigma^*$)-Oszillatorstärke nur sehr wenige Pyrrol-Moleküle in einem Einphotonen-Prozess angeregt werden, und die schnelle $\pi\sigma^*$ -Dynamik nahezu vollständig von einem echten nichtresonanten Kreuzkorrelationspeak überdeckt wird. An dieser Stelle sei auch erwähnt, dass ebenso auf dem Massenkanal des Pyrrolyl-Radikals $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}^\bullet$ keine Hinweise für die H-Atom-Fragmentation gefunden werden konnten, wofür neben einem hohen Ionisationspotential auch ein schlechter Franck-Condon-Überlapp im Probeprozess verantwortlich sein kann.

3.2.3 Zusammenfassung

Pyrrol zeigt nach UV-Photoanregung eine ultraschnelle Abspaltung neutraler H-Atome, die hier erstmalig in einem Pump-Probe-Experiment mit fs-Laserimpulsen nachgewiesen wurden. Die dabei detektierte ultraschnelle Zeitkonstante $\tau_1 \approx 100$ fs kann der direkten Dissoziation auf der $^1\pi\sigma^*$ -Zustandsfläche zugeordnet werden. Eine zweite Zeitkonstante $\tau_2 \approx 1$ ps hängt vermutlich mit einer indirekten Fragmentation in dem durch die interne Konversion $\pi\sigma^* \rightarrow \text{S}_0$ besetzten elektronischen Grundzustand zusammen und spiegelt eine interne IVR-„Kühlung“ der N–H-Streckschwingungsmode wider. Es lässt sich festhalten, dass der $\pi\sigma^*$ -Zustand eindeutig die Photophysik des Pyrrols bestimmt.

3.3 Das Indol-Monomer

Wie in Kapitel 3.1.2 ausgeführt wurde, prognostizierten Domcke und Sobolewski ausgehend von den von ihnen berechneten Potentialkurven (Abb. 3.6), dass bei Anregungsenergien um 5 eV für Indol eine indirekte Besetzung des $\pi\sigma^*$ -Zustands und damit in gleicher Weise wie bei Pyrrol (siehe vorheriges Kapitel) ein schneller nicht-radiativer

Zerfallsmechanismus möglich sein sollte. Eine Aufgabenstellung dieser Arbeit war es, diese Hypothese mit Hilfe des Pump-Probe-Ionisationsexperiments zu überprüfen. Dabei wurden auch FEICO-Spektren aufgenommen. Die in 3.3.2 beschriebenen Resultate zum Indol konnten teilweise mittels *ab initio*-Rechnungen interpretiert werden, welche erst kürzlich von H.-H. Ritze durchgeführten wurden und an gegebener Stelle erläutert sind. Abgesehen hiervon sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass für die Diskussion der Ergebnisse mehrfach auf den in Kapitel 3.1 vermittelten Stand der Forschung zurückgegriffen wird.

3.3.1 Experimentelle Details

Indol liegt unter Normalbedingungen als weiße, intensiv riechende Festsubstanz mit einem relativ hohen Dampfdruck von 0.02 mbar [DFG93] vor. Letzterer steigt bei Erwärmung bis zum Schmelzpunkt (ca. 53 °C) bis auf 0.1 mbar, so dass das Überführen in die Gasphase im Helium-Durchflussstrom mit Hilfe eines äußeren Wasserbads möglich ist. Abbildung 3.16 zeigt den entsprechenden Aufbau.

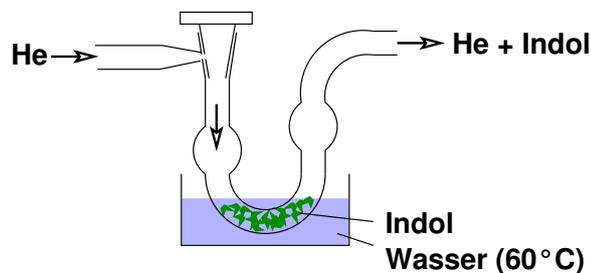


Abbildung 3.16: U-Rohr zur Überführung des Indols in die Gasphase.

In den Pump-Probe-Experimenten kamen unterschiedliche Wellenlängen in den Bereichen $\lambda_{pu} = 239 - 263$ nm und $\lambda_{pr} = 310 - 400$ nm zum Einsatz (vgl. Kap. 2.2.2). Typischerweise betragen die Laserfluenzen $F_{pu} \approx 1$ mJ/cm² und $F_{pr} \approx 10 - 50$ mJ/cm². Da Indol in der Regel nicht die einzige Substanz im Molekularstrahl war, musste bei der Aufnahme der Elektronenspektren auf die FEICO-Technik (Kap. 2.3.3) zurückgegriffen werden. Dementsprechend waren die Fluenzen hier stark reduziert (auf etwa 20 - 50 %), um eine Anzahl von lediglich 0.05 - 0.1 Ionisationsereignissen pro Impuls sicher zu stellen.

3.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Zeitabhängige Ionensignale

In Abbildung 3.17 sind ultrakurzzeitaufgelöste Indol⁺-Signale für verschiedene Pump-Probe-Wellenlängenkombinationen aufgetragen. Ihr stufenförmiger Verlauf spiegelt die Anregung eines langlebigen Zustands ohne ausgeprägte Dynamik wider. In Teilbild (d) ist zudem eine parallel aufgenommene Ethen⁺-(C₂H₄⁺)-Transiente gezeigt. Sie repräsentiert im Wesentlichen eine effektive Kreuzkorrelationsfunktion,³ die zur Bestimmung des experimentellen Zeitnullpunkts und der Laserimpulsbreite (hier: $\tau_L = 140$ fs) herangezogen werden kann. Aus der Abbildung ist ersichtlich, dass das Ethen⁺-Ma-

³Etwaige dynamische Prozesse im C₂H₄-Molekül spielen sich bei den gewählten Anregungsenergien auf einer Zeitskala von ca. 10 fs ab [SLR04] und können daher hier vernachlässigt werden.

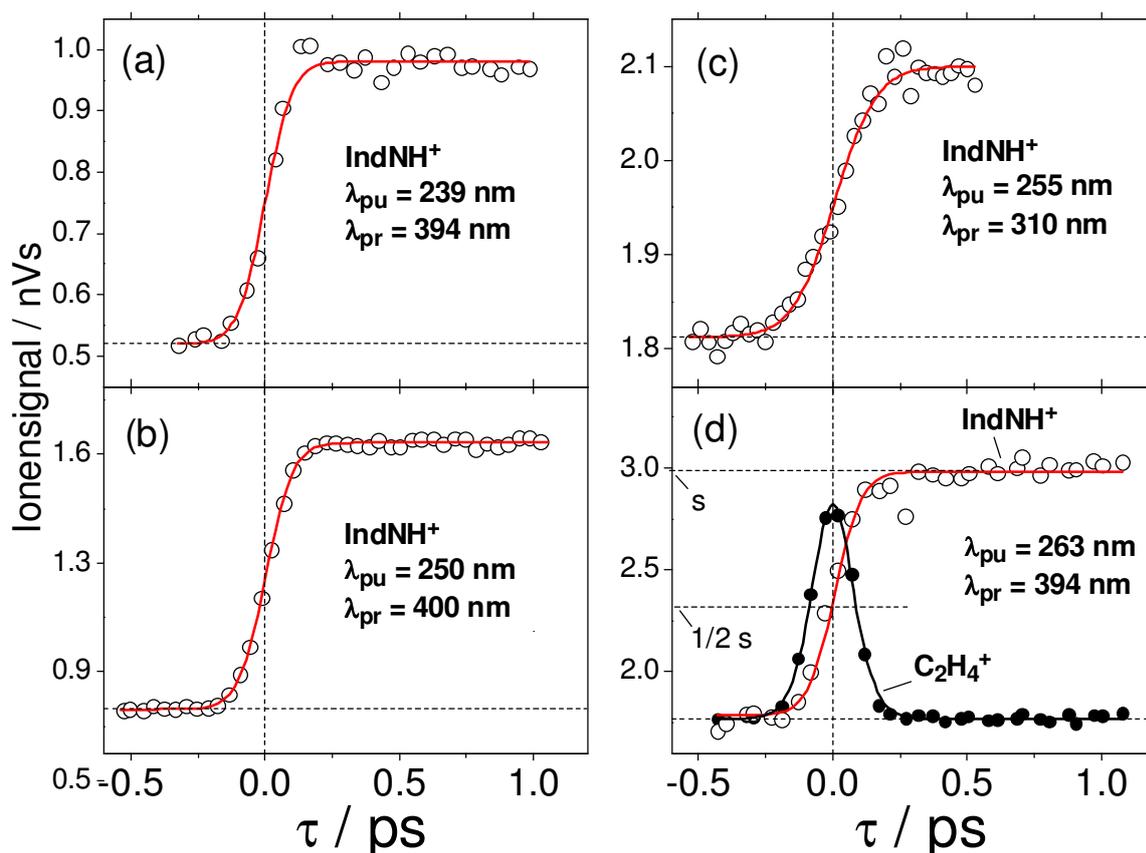


Abbildung 3.17: Zeitabhängige Indol⁺-Signale (IndNH⁺) auf der Kurzzeitskala für verschiedene Pump- (λ_{pu}) und Probe- (λ_{pr}) Wellenlängen. In (d) ist eine parallel aufgenommene C₂H₄⁺-Transiente aufgetragen. Die Laserimpulsbreite betrug jeweils $\tau_L = 140$ fs (Ausnahme: Teilbild (c): $\tau_L = 180$ fs). Details zu den angepassten Kurven sind im Text zu finden.

ximum – entsprechend $\tau = 0$ – ungefähr dort lokalisiert ist, wo das Indol⁺-Signal die Hälfte seines maximalen Werts erreicht („1/2 s“ versus „s“). Ein solches Verhalten wird im Modell der optischen Bloch-Gleichungen für eine Licht-Materie-Wechselwirkung im inkohärenten Grenzfall bzw. für die kohärente Anregung eines Quasi-Kontinuums erwartet (vgl. die Diskussion der Grenzfälle in Kap. 2.4.1 sowie Abb. 2.15). Es kann daher davon ausgegangen werden, dass Indol im hier untersuchten Anregungsfenster eine Vielzahl dicht beieinander liegender rovibronischer Zustände aufweist, was anhand des UV-Spektrums in Abbildung 3.3 auch verifizierbar ist. Zur Erstellung der Fitkurven in Abbildung 3.17 wurde gemäß der Bloch'schen Näherung von einem Zwei-Niveau-System mit langlebigen Zuständen und schneller Dephasierung ausgegangen. Ein ähnliches Vorgehen erwies sich schon in früheren Experimenten zu Benzol-Ammoniak-Clustern als sinnvoll [RFS96]. Bemerkenswert ist dabei der Nebeneffekt, dass die Indol⁺-Transiente auf diese Weise in anderen Experimente, die später in dieser Arbeit vorgestellt werden, dazu genutzt werden konnte, den experimentellen Zeitnullpunkt auch ohne die Hilfe von Ethen oder von ähnlichen Substanzen festzulegen.

Wie Abbildung 3.18 zeigt, bleibt das Indol-Ionensignal bei $\lambda_{pu} = 263$ nm auch auf einer längeren Zeitskala bis zu 300 ps weitgehend konstant. Analoge Signalverläufe konnten auch bei den anderen Pumpwellenlängen verzeichnet werden. Die zur Anpassung angenommene Lebensdauer des angeregten Zustands von 10 ns tritt in der Abbildung kaum in Erscheinung. Sie wurde anhand der von Jortner *et al.* sowie Hager

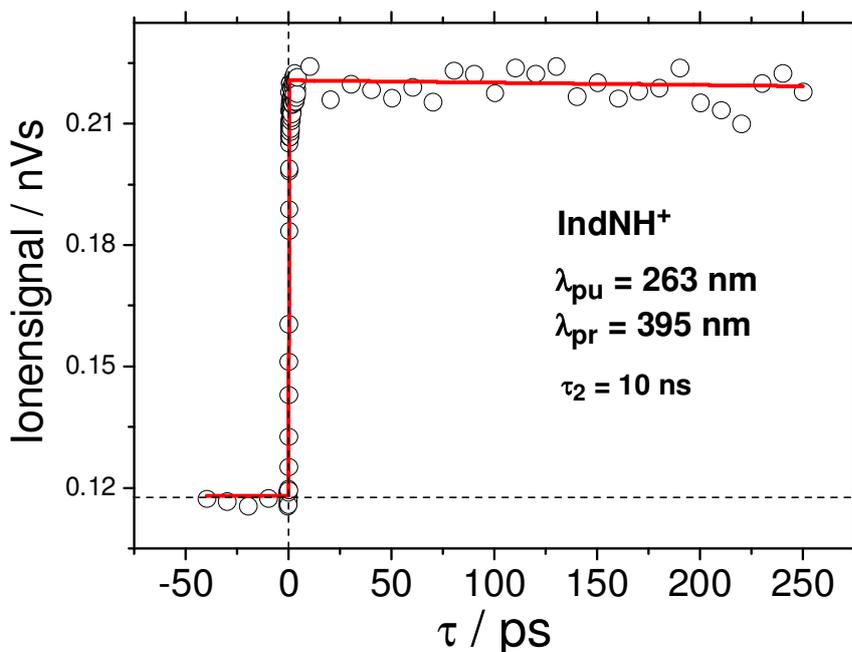


Abbildung 3.18: Zeitabhängiges Indol⁺-Signal auf der Langzeitskala bei einer Pumpwellenlänge von 263 nm.

et al. bestimmten Fluoreszenzlebensdauern (vgl. Abb. 3.4) abgeschätzt.

Die Tatsache, dass bei allen Pumpphotonenenergien dasselbe Verhalten und kein Anzeichen für eine Kurzzeitdynamik beobachtet wird, ist angesichts des in Kapitel 3.1.2 vorgestellten $\pi\sigma^*$ -Reaktionsmodells zunächst überraschend. Abbildung 3.19 zeigt in einem Niveauschema des Indols unter anderem die adiabatischen und vertikalen Übergangsenergien der untersten Singulettzustände. Die zusätzlich eingezeichneten Ionenzustände werden weiter unten im Zusammenhang mit den FEICO-Spektren diskutiert.

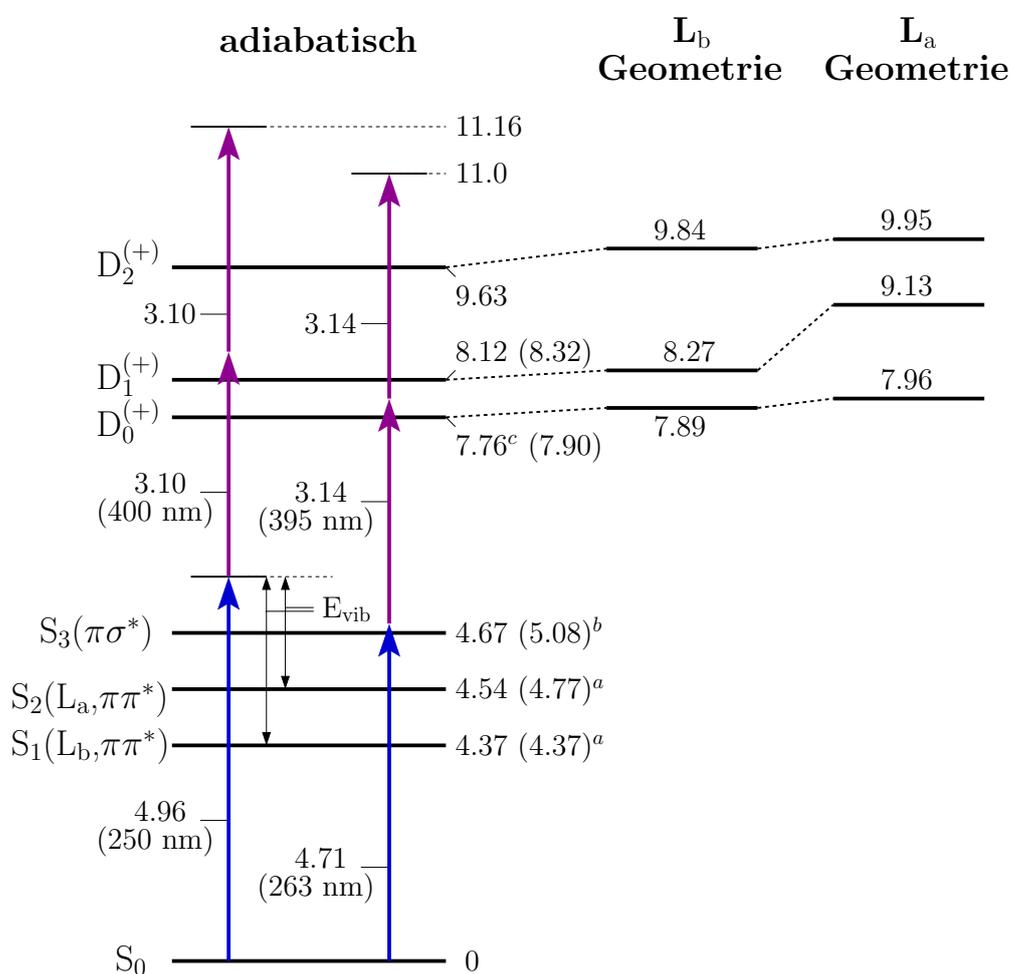


Abbildung 3.19: Energieniveauschema des Indols sowie durch Pfeile angedeutete Pump- und Probephotonenenergien entsprechend Abb. 3.17b, 3.17d sowie Abb. 3.20, 3.21. Alle Werte sind in „eV“ angegeben. In den Klammern stehen die vertikalen Übergangsenergien ausgehend von S_0 -Zustand. Für die Ionenzustände $D_{0,1,2}^{(+)}$ sind zusätzlich die Energieniveaus in L_b - bzw. L_a -Geometrie eingezeichnet. Soweit nicht anders vermerkt, wurde die angezeigten Werte durch *ab initio*-Rechnungen von H.-H. Ritze bestimmt (Details im Text). Ansonsten gelten folgende Referenzen: ^a [SHB70]; ^b [DJP03]; ^c [HIS85].

Für den „dunklen“ $S_3(\pi\sigma^*)$ -Zustand sind die aktuellsten theoretischen Resultate von Sobolewski *et al.* [DJP03] wiedergegeben, welche als relativ verlässlich angesehen werden können. Die beiden durch Pfeile angedeuteten Pumpphotonenenergien bei 250 und 263 nm (4.96 und 4.71 eV) übersteigen die adiabatische $\pi\sigma^*$ -Energie (4.67 eV), so dass eine interne Konversion nach Anregung des $S_1(\pi\pi^*)$ - bzw. $S_2(\pi\pi^*)$ -Zustands energetisch möglich sein sollte. Dies gilt umso mehr bei $\lambda_{pu} = 239$ nm (5.19 eV, Abb. 3.17a), wo auch die vertikale $\pi\sigma^*$ -Energie deutlich überschritten wird. Die Ionentransienten zeigen jedoch kein Anzeichen für einen elektronischen Übergang. Dieser Umstand kann nicht auf eine zufällige Übereinstimmung der Ionisationswahrscheinlichkeiten des $S_{1(2)}$ - und S_3 -Zustands zurückgeführt werden. In einem solchen Fall wäre für eine andere Probenwellenlänge wie in Abbildung 3.17c ein Effekt zu erwarten gewesen. Offensichtlich findet die theoretisch vorhergesagte Konversion $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$ im Indol-Monomer nicht statt. Das Molekül verbleibt auf der hier betrachteten Zeitskala von einigen 100 ps im primär angeregten $S_{1(2)}$ -Zustand.

Vermutlich liegt die Energie des $\pi\sigma^*$ -Zustands zu hoch für einen effizienten Populationstransfer. Im Konversionsmodell nach Bixon und Jortner (Kap. 2.1.1 und [BJo68]) ist dies anhand der in Fermis Goldener Regel 2.9 eingehenden Zustandsdichte ρ leicht verständlich, da davon ausgegangen werden kann, dass letztere bei vorgegebener Photonenenergie im $\pi\pi^*$ -Zustand sehr viel größer ist als im $\pi\sigma^*$ -Zustand. Zudem ist für den Transfer die Anregung einer a'' -Promoting-Mode erforderlich, wodurch die effektive $\pi\sigma^*$ -Übergangsenergie noch einige 0.01 eV nach oben rutscht. Im Modell der konischen Durchschneidung (Kap. 2.1.1) kann andererseits argumentiert werden, dass das angeregte $\pi\pi^*$ -Schwingungswellenpaket aufgrund der großen Anzahl an beteiligten Schwingungsmoden den photochemischen Trichter nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit anläuft, zumal dieser unter Umständen entfernt von der Franck-Condon-Region des Pumpprozesses lokalisiert ist.

Der $\pi\sigma^*$ -Zustand kann nach dem Gesagten als nichtstrahlender Zerfallsmechanismus im Indol ausgeschlossen werden. Zu dieser Feststellung passt auch das negative Ergebnis, dass es für Indol nicht gelang, in ähnlicher Weise wie für Pyrrol (Kap. 3.2.2) eine H-Atom-Dissoziation nachzuweisen. Der von Lami gefundene Abfall der Fluoreszenzquantenausbeute mit zunehmender $\pi\pi^*$ -Exzessenergie (vgl. Abb. 3.4) muss daher auf andere Prozesse zurückgeführt werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen vermuten, dass das relativ alte, photophysikalische Modell von Ilich (Abb. 3.5) in dieser Hinsicht die wahren Verhältnisse am ehesten wiedergibt. Das dabei angenommene Intersystem-Crossing bzw. eine etwaige interne Konversion zum elektronischen Grundzustand muss allerdings auf der Nanosekunden-Zeitskala ablaufen, welche in den oben demonstrierten Pump-Probe-Experimenten nicht zugänglich ist. Wahrscheinlich hängen die von Hager *et al.* sowie Jortner *et al.* gemessenen effektiven Fluoreszenzlebensdauern (Abb. 3.4)

direkt mit einem derartigen nichtstrahlenden Zerfall zusammen.

Bislang wurde nicht näher darauf eingegangen, welcher $\pi\pi^*$ -Zustand im Pumpprozess tatsächlich populiert wird. Die in Kapitel 3.1.1 beschriebenen spektroskopischen Arbeiten deuten darauf hin, dass bei den hier gewählten Photonenenergien der $S_2(L_a)$ -Zustand dominieren sollte. Allerdings ist der energetische Abstand zum $S_1(L_b)$ -Zustand mit 0.17 eV so klein, dass die von Sobolewski *et al.* formulierte Annahme einer starken vibronischen Kopplung zutreffen sollte. Die Ionen transienten in Abbildung 3.17 zeigen, dass eine solche nicht im Sinne einer klassischen schnellen und irreversiblen internen Konversion zu Tage tritt. Dagegen ergeben die im folgenden präsentierten Pump-Probe-Photoelektronenspektren Anhaltspunkte dafür, dass bedingt durch die Kopplung von einer quasi simultanen Besetzung der Zustände ausgegangen werden kann.

FEICO-Spektren

Die Abbildungen 3.20 und 3.21 zeigen die für verschiedene Verzögerungszeiten τ gemessene Photoelektronenspektren, welche sich für die Wellenlängen $\lambda_{pu(pr)} = 250(400)$ nm und $\lambda_{pu(pr)} = 263(395)$ nm ergaben. Die Ordinate („Elektronensignal“) repräsentiert in willkürlichen Einheiten die normierte Anzahl an gemessenen koinzidenten Elektronen in einem Energieintervall ΔE_{el} von 40 meV. Die markierten Werte $E_{max}^{(m,l)}$ stehen für die maximal mögliche Elektronenenergie, die prinzipiell bei der Absorption von m Pump- und l Probephtononen erhalten werden kann, sofern keine interne Energie im generierten Photoion verbleibt. Es gilt:

$$E_{max}^{(m,l)} = mh\nu_{pu} + lh\nu_{pr} - IP_0 \quad , \quad (3.3)$$

wobei $IP_0 = 7.76$ eV das adiabatische Ionisationspotential des untersten Ionenzustands ($D_0^{(+)}$ in Abb. 3.19) darstellt. Da die interne Photoionenenergie E_{ion} nach den Ausführungen in Kapitel 2.1.2 maßgeblich von den Franck-Condon-Überlappintegralen im Ionisationsschritt abhängt, gilt für die Elektronenenergie $E_{el}(\tau)$ in allgemeiner Form:

$$0 < E_{el}(\tau) = E_{max}^{(m,l)} - E_{ion}(\tau) \leq E_{max}^{(m,l)} \quad . \quad (3.4)$$

In den Abbildungen 3.20 und 3.21 ist das jeweilige Untergrundsignal für $\tau < 0$ im Wesentlichen auf die Absorption von zwei Pumpphotonen zurückzuführen. Die hierbei maximal erreichbare Energie $E_{max}^{(2,0)}$ von 2.16 eV für $\lambda_{pu} = 250$ nm und 1.66 eV für $\lambda_{pu} = 263$ nm wird nicht überschritten. Von den Spektren bei $\tau > 0$ wurde der Untergrund subtrahiert. Es ist hier ersichtlich, dass die maximale Elektronenenergie für die Absorption von zwei Probephtononen entsprechend $(m, l) = (1, 2)$ erreicht wird ($E_{max}^{(1,2)} = 3.40$ bzw. 3.24 eV). In den 250 nm-Spektren (Abb. 3.20) ist zudem für niedrige Elektronenenergien eine ausgeprägte Schulter zu erkennen, welche sich durch die

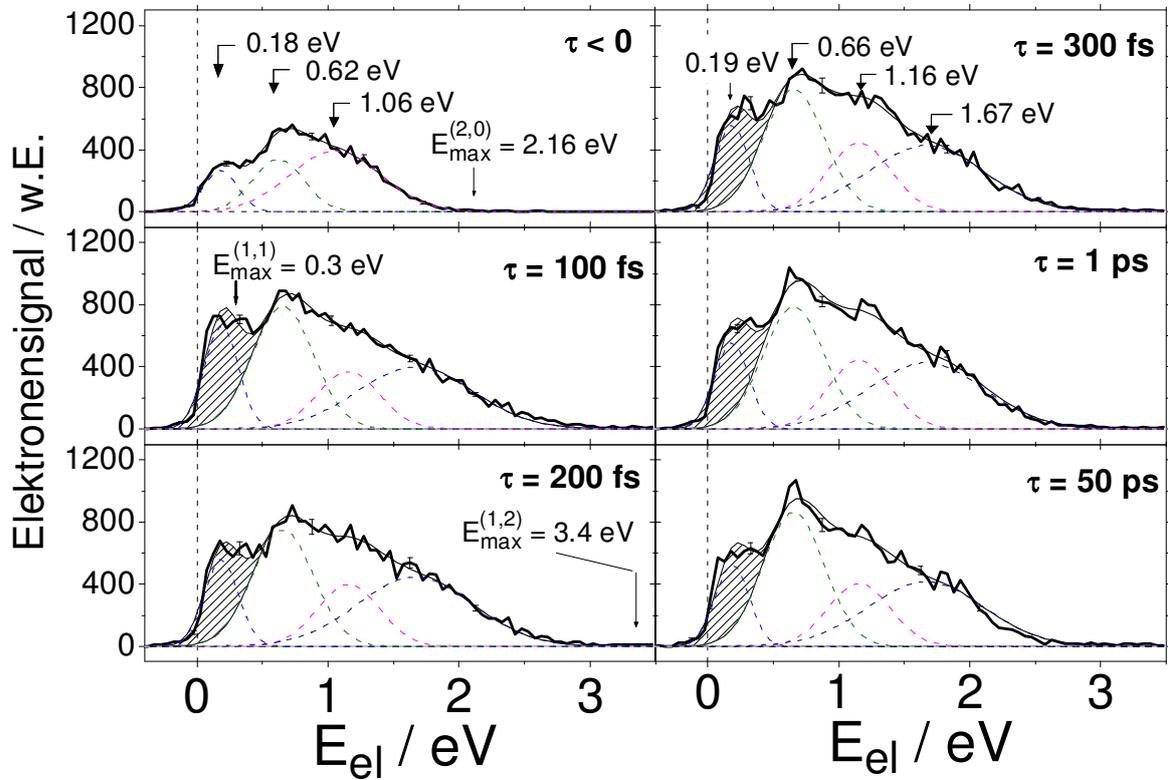


Abbildung 3.20: Elektronenspektren des Indols für verschiedene Verzögerungszeiten τ zwischen Pump- und Probe-Impulsen ($\lambda_{pu} = 250$ nm, $\lambda_{pr} = 400$ nm). Das Untergrundsignal für $\tau < 0$ ist in den Signalen für $\tau > 0$ nicht mehr enthalten. Die schwach eingezeichneten Fehlerbalken beruhen auf Poisson'scher Fehlerstatistik. Eingetragen sind sowohl die maximal möglichen Elektronenenergien $E_{\max}^{(m,l)}$ (siehe Text) als auch die jeweiligen Maxima der Gauß-Funktionen, mit denen die Spektren in Superposition angepasst wurden (gestrichelte und dünne Linien). Die schraffierte Fläche markiert ungefähr den Ein-Probephotonen-Signalanteil.

Absorption von einem Probephoton ergibt ($E_{\max}^{(1,1)} = 0.30$ eV). Ein vergleichbarer Effekt tritt bei $\lambda_{pu} = 263$ nm nur sehr viel schwächer in Erscheinung.

Entsprechend den Ionensignalen in den Abbildungen 3.17 und 3.18 ändern sich auch die Elektronensignale nicht signifikant in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit. Dies kann als endgültiger Beweis dafür angesehen werden, dass im Indol-Monomer auf der betrachteten Zeitskala keine merkliche Dynamik stattfindet. Die Ionentransienten lassen eine derartige Schlussfolgerung nur bedingt zu, da es durchaus denkbar wäre, dass sich die Struktur der Spektren zeitlich verändert, während das integrierte Gesamtsignal – entsprechend dem Ionensignal – konstant bleibt. Ein solcher Fall liegt hier nicht vor.

Für eine weitergehende Analyse wurden die Spektren durch eine Superposition von Gauß-Funktionen angepasst. Das Untergrundsignal bei $\lambda_{pu} = 250$ nm lässt sich mit drei

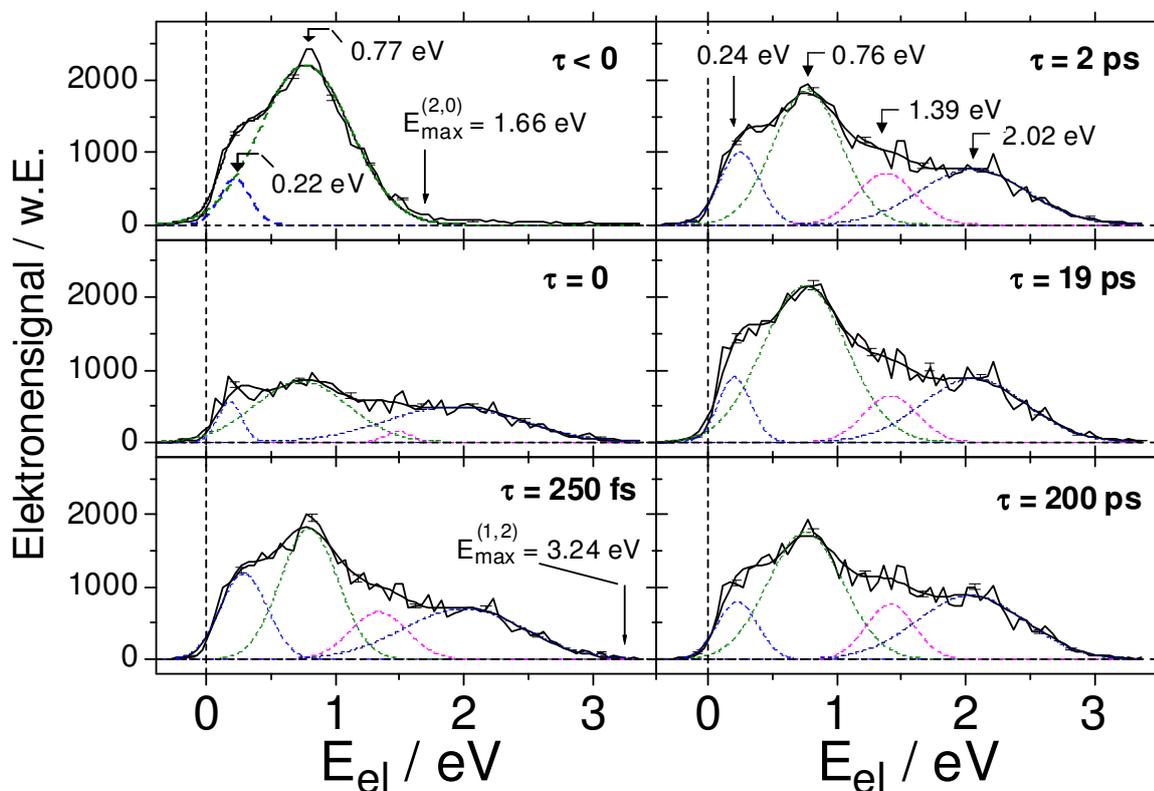


Abbildung 3.21: Elektronenspektren des Indols für verschiedene Verzögerungszeiten τ zwischen Pump- und Probe-Impulsen ($\lambda_{pu} = 263$ nm, $\lambda_{pr} = 395$ nm). Die Art der Darstellung entspricht derjenigen in Abb. 3.20.

solcher Funktionen wiedergeben, während in der entsprechenden Fitkurve bei $\lambda_{pu} = 263$ nm nur zwei enthalten sind. Für die Pump-Probe-Signale ($\tau > 0$) werden durchgehend vier Gauß-Kurven benötigt. Dabei wurden in einem ersten Anpassungsprozedere aus den bei einer Pumpwellenlänge für die verschiedenen Verzögerungszeiten gemessenen Spektren mittlere Breiten und Maximum-Positionen der Fitkurven ermittelt, die in einem zweiten Durchlauf dann konstant gehalten wurden. Die Resultate für die mittleren Positionen der Maxima sind in den Abbildungen 3.20 und 3.21 eingetragen und finden sich zudem in den Tabellen 3.3 und 3.4.

Die Tabellen enthalten außerdem theoretische Werte für Elektronenenergien, die mit Hilfe der in Abbildung 3.19 eingetragenen Ionisationspotentiale (IP) der untersten Indol-Ionenzustände $D_0^{(+)}$, $D_1^{(+)}$ und $D_3^{(+)}$ erhalten wurden. Die Potentiale ihrerseits basieren auf *ab initio*-Rechnungen von H.-H. Ritze (MBI). Bei diesen kamen das Software-Paket MOLPRO [WKn88] und der Basissatz „aug-cc-pVDZ“ [WDu93] zum Einsatz. Die Geometrien der Ionenzustände wurden auf CASSCF-Niveau [Jen99] optimiert, während die S_0 -, L_b - und L_a -Geometrie von Sobolewski *et al.* [DJP03] übernommen

Tabelle 3.3: Berechnete und aus der Gauß-Anpassung bestimmte Elektronenenergien des Indols für die Wellenlängen $\lambda_{pu} = 250$ nm und $\lambda_{pr} = 400$ nm (vgl. Abb. 3.20). Die Berechnung erfolgte gemäß Gleichung 3.5 (bzw. 3.6), wobei „IP“ aus Abbildung 3.19 abgelesen werden kann. Die grau unterlegten theoretischen Werte werden im Text näher diskutiert. Durch die unterschiedlichen Umrandungen werden mögliche Korrelationen zwischen experimentellen und theoretischen Werten angezeigt.

IP	Untergrund		Pump-Probe			
	$(2h\nu_{pu})$	$(2h\nu_{pu})^a$	$(h\nu_{pu}+h\nu_{pr})$	$(h\nu_{pu}+2h\nu_{pr})$	$(h\nu_{pu}+2h\nu_{pr})^a$	
$D_0^{(+)}$	adiab.	2.16	–	0.30	3.4	–
	L_b	2.03	1.44	0.17	3.27	2.68
	L_a	1.96	1.54	0.10	3.2	2.78
Gauß	1.06 ± 0.06		0.19 ± 0.01	1.67 ± 0.03		
$D_1^{(+)}$	adiab.	1.80	–	–	3.04	–
	L_b	1.65	1.06	–	2.89	2.30
	L_a	0.79	0.37	–	2.03	1.61
Gauß	0.62 ± 0.01		–	1.16 ± 0.03		
$D_2^{(+)}$	adiab.	0.29	–	–	1.53	–
	L_b	0.08	–	–	1.32	0.73
	L_a	–	–	–	1.21	0.79
Gauß	0.18 ± 0.01		–	0.66 ± 0.02		

^aberechnet nach Gleichung 3.6 unter Berücksichtigung von $E_{\text{vib}}(\pi\pi^*)$

werden konnten. Die Berechnungen der Ionisationspotentiale für die unterschiedlichen Geometrien (adiabatisch, vertikal (S_0), L_b , L_a) erfolgte auf CASPT2-Niveau, wobei hinsichtlich der vertikalen Potentiale eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von Domelsmith *et al.* (Kap. 3.1.1 und [DMH77]) zu verzeichnen ist. Hierauf aufbauend wurden die meisten der in den Tabellen gezeigten Elektronenenergien aus der jeweiligen absorbierten Photonenenergie und dem entsprechenden Ionisationspotential IP berechnet:

$$E_{\text{el}}^{\text{theo}}(\text{adiab.}, L_a, L_b) = mh\nu_{pu} + lh\nu_{pr} - \text{IP}(\text{adiab.}, L_a, L_b) \quad (3.5)$$

Sie stellen eine Art obere Grenze für E_{el} bei der Anregung des jeweiligen Ionenzustands in der betrachteten Geometrie dar. Als weitere Abschätzung wurde für die Energien in den mit dem Index a gekennzeichneten Tabellenspalten zusätzlich im Sinne der Propensity-Regel (Kap. 2.1.2) die Schwingungsenergie E_{vib} der beiden anregbaren $\pi\pi^*$ -

Tabelle 3.4: Berechnete und aus der Gauß-Anpassung bestimmte Elektronenenergien des Indols für die Wellenlängen $\lambda_{pu} = 263$ nm und $\lambda_{pr} = 395$ nm (vgl. Abb. 3.21). Die Darstellung ist analog zu Tabelle 3.3.

IP	Untergrund		Pump-Probe			
	$(2h\nu_{pu})$	$(2h\nu_{pu})^a$	$(h\nu_{pu}+h\nu_{pr})$	$(h\nu_{pu}+2h\nu_{pr})$	$(h\nu_{pu}+2h\nu_{pr})^a$	
$D_0^{(+)}$	adiab.	1.66	–	0.10	3.24	–
	L_b	1.53	1.19	–	3.11	2.77
	L_a	1.46	1.29	–	3.04	2.87
Gauß	0.77 ± 0.01		0.24 ± 0.04	2.02 ± 0.05		
$D_1^{(+)}$	adiab.	1.3	–	–	2.88	–
	L_b	1.15	0.81	–	2.73	2.39
	L_a	0.29	0.12	–	1.87	1.70
Gauß	0.22 ± 0.01		–	1.39 ± 0.04		
$D_2^{(+)}$	adiab.	–	–	–	1.37	–
	L_b	–	–	–	1.16	0.82
	L_a	–	–	–	1.05	0.88
Gauß	–		–	0.76 ± 0.02		

^aberechnet nach Gleichung 3.6 unter Berücksichtigung von $E_{\text{vib}}(\pi\pi^*)$

Zustände (L_a , L_b) berücksichtigt (siehe auch Abb. 3.19):

$$E_{\text{el}}^{\text{theo}}(L_a, L_b) = mh\nu_{pu} + lh\nu_{pr} - \text{IP}(L_a, L_b) - E_{\text{vib}}(L_a, L_b) \quad (3.6)$$

Es soll zunächst auf die beiden Untergrund-Elektronensignale $\tau < 0$ in den Abbildungen 3.20 und 3.21 eingegangen werden. Für $\lambda_{pu} = 250$ nm ergibt die Gauß-Anpassung drei Anteile, die jeweils bei 0.18 eV, 0.62 eV und 1.06 eV lokalisiert sind. Ordnet man den höchstenergetischen Anteil dem $D_0^{(+)}$ -Zustand zu, so wäre hiermit aufgrund der maximal erreichbaren Elektronenenergie von 2.16 eV eine relativ hohe Schwingungsanregung im Ion von $E_{\text{ion}} = 1.1$ eV verbunden (vgl. Tab. 3.3). Ein ähnliches Ergebnis ergibt sich bei einer Zuordnung zum $D_1^{(+)}$ -Zustand, wenn dessen adiabatisches Ionisationspotential in Gleichung 3.5 zugrunde gelegt wird ($E_{\text{ion}} \approx 0.7$ eV). Bei Annahme eines nichtresonanten Anregungsprozesses ist eine derartig hohe Anregung im Ion wenig wahrscheinlich, denn die Geometrien der beiden unteren Ionenzustände sollten sich nicht drastisch von der des S_0 -Zustands unterscheiden. Dies ergibt sich aus dem relativ geringen Unterschied der adiabatischen gegenüber den vertikalen Energien aus

Abbildung 3.19. Zudem konnten Hager *et al.* [HIS85] die Ionisationsschwelle bei 7.76 eV mittels resonanter Zweiphotonenionisation sehr scharf bestimmen, was nur bei Annahme ähnlicher Geometrien für den S_0 -, S_1 - und $D_0^{(+)}$ -Zustand plausibel ist. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Untergrundspektren vielmehr auf eine resonante Anregung über den L_b - bzw. den L_a -Zustand zurückzuführen sind. Der Anteil bei 1.06 eV kann in diesem Fall gut durch den Ionisationsübergang $L_b \rightarrow D_1^{(+)}$ erklärt werden. Wie aus Tabelle 3.4 hervorgeht, würde aus diesem eine Elektronenenergie von $E_{\text{el}}^{\text{theo}} = 1.06$ eV resultieren, wenn gemäß der Propensity-Regel (Gl. 3.6) zusätzlich die Schwingungsenergie im L_b -Zustand mit berücksichtigt wird. Angesichts der mit dieser Annahme verbundenen Unsicherheit ist die Übereinstimmung mit dem Experiment bemerkenswert. Entsprechend lässt sich der zweite stark ausgeprägte Gauß-Anteil bei 0.62 eV auf den Übergang $L_a \rightarrow D_1^{(+)}$ zurückführen, wobei hier ein Nichtberücksichtigen der Propensity-Regel die bessere Übereinstimmung mit dem Experiment liefert ($E_{\text{el}}^{\text{theo}} = 0.79$ eV). Dieser Umstand hängt vermutlich mit der im Vergleich zum $D_1^{(+)}$ -Zustand stark unterschiedlichen Gleichgewichtsgeometrie des neutralen angeregten L_a -Zustands zusammen, die sich unter anderem auch in dem ungewöhnlichen großen Anstieg der $D_1^{(+)}$ -Energie beim Übergang zur L_a -Geometrie manifestiert (siehe Abb. 3.19).

Wie aus Tabelle 3.4 hervorgeht, sind in ähnlicher Weise auch die beiden Gauß-Anteile im Untergrundspektrum bei $\lambda_{pu} = 263$ nm interpretierbar. Der bei 0.77 eV auftretende Peak könnte auf dem Übergang vom schwingungsangeregten L_b - in den $D_1^{(+)}$ -Zustand basieren ($E_{\text{el}}^{\text{theo}} = 0.81$ eV), und die schwache Schulter bei 0.22 eV kann einer Ionisation aus dem L_a - in den $D_1^{(+)}$ -Zustand zugeordnet werden, wobei in diesem Fall das Einbeziehen der L_a -Schwingungsenergie nur zu einem geringfügig schlechteren Ergebnis führt ($E_{\text{el}}^{\text{theo}} = 0.29$ eV ohne bzw. 0.12 eV mit Schwingungsenergie).

Beim Vergleich der Untergrundspektren in Abbildung 3.20 und 3.21 fällt auf, dass der vermutete L_a -Anteil bei $\lambda_{pu} = 250$ nm (0.62 eV) ähnlich stark ausgeprägt ist wie der L_b -Anteil (1.06 eV), während für $\lambda_{pu} = 263$ nm der L_b -Charakter (0.77 eV) dominiert. Dies entspricht den aus Kapitel 3.1.1 bekannten spektroskopischen Befunden, wonach bei Wellenlängen unterhalb von ca. 275 nm mit steigender Photonenenergie zunehmend eine $S_2(L_a)$ -Anregung zu erwarten ist. Es kann allerdings festgehalten werden, dass die Elektronenspektren Hinweise auf *beide* $\pi\pi^*$ -Zustände liefern. Bedingt durch eine starke vibronische Kopplung findet die Anregung quasi simultan statt, was in Übereinstimmung mit der theoretischen Vorhersage von Sobolewski *et al.* [DJP03] ist. Eine genauere Analyse dieses Sachverhaltes ist schwer möglich, da die entsprechenden Zustandsdichten unbekannt sind.

Eine Besonderheit im 250 nm-Untergrundspektrum (Abb. 3.20) ist die ausgeprägte Schulter bei niedrigen Elektronenenergien, welche gemäß der Gauß-Anpassung bei etwa 0.18 eV zentriert ist. Sie kann durch eine Ionisation in den $D_2^{(+)}$ -Zustand erklärt werden,

welche zu einer maximal möglichen Elektronenenergie von 0.29 eV führt. Bei $\lambda_{pu} = 263$ nm ist dieser Prozess mit zwei Photonen energetisch nicht möglich.

Auch die 250 nm-Pump-Probe-Spektren ($\tau > 0$ in Abb. 3.20) zeigen, wie schon erwähnt, eine Schulter im niederenergetischen Bereich, die hier auf die Ein-Probephotonen-Ionisation in den $D_0^{(+)}$ -Zustand zurückgeführt werden kann. Interessanterweise tritt dieser Prozess, welcher mit der bei 0.19 eV zentrierten Gauß-Kurve erfasst wird, gegenüber der Zwei-Probephotonen-Ionisation sehr viel schwächer in Erscheinung. Bei einem Probephoton resultiert als maximal mögliche Photoelektronenenergie ein Wert von 0.3 eV (siehe Tabelle 3.3). Geht man bezüglich des Pumpprozesses von einer primären Anregung des $S_1(L_b)$ -Zustands aus, so beträgt die hier eingebrachte Schwingungsenergie 0.59 eV und ist daher mit einem Probephoton nicht in das Ion transferierbar. Da, wie oben bereits angeführt, die Geometrien des S_1 - und des $D_0^{(+)}$ -Zustands ähnlich sind, resultiert aus dieser Nichterfüllbarkeit der Propensity-Regel eine relativ ineffiziente Ein-Probephotonen-Absorption. Eine ähnlich Aussage lässt sich auch bei einer angenommenen primären Anregung des $S_2(L_a)$ -Zustands ableiten, obwohl die Schwingungsenergie hier nur 0.42 eV beträgt. Da allerdings die Geometrien von S_2 - und S_1 - bzw. $D_0^{(+)}$ -Zustand stark voneinander abweichen (vgl. Kap. 3.1.1 und [SCa95, SBo00]), findet die Propensity-Regel in diesem Fall keine Anwendung. Die Situation des Ionisationsprozesses ist mit derjenigen vergleichbar, welche in Kapitel 2.1.2 anhand von Abbildung 2.3a erörtert wurde, weshalb auch im Fall der S_2 -Anregung eine ineffiziente Absorption von einem Probephoton zu erwarten ist.

Mit analogen Argumenten kann auch der kaum beobachtbare Ein-Probephotonen-Anteil in den Pump-Probe-Spektren bei $\lambda_{pu} = 263$ nm ($\tau > 0$ in Abb. 3.21) begründet werden. Aus Tabelle 3.4 ist zu entnehmen, dass hier höchstens 0.1 eV als Photoelektronenenergie erhalten werden können. Es ist daher anzunehmen, dass der niederenergetische Bereich der Elektronenspektren, welcher durch die bei 0.24 eV zentrierte Gauß-Kurve erfasst wird, bereits hauptsächlich auf eine Zwei-Probephotonen-Ionisation zurückzuführen ist.

Für beide Pumpwellenlängen zeichnen sich das Pump-Probe-Elektronensignal durch ein prominentes Maximum aus, welches mit Hilfe der Gauß-Anpassung bei 0.66 eV (250 nm) bzw. 0.76 eV (263 nm) lokalisiert werden konnte. Der Vergleich mit den theoretischen Elektronenenergien in den Tabellen 3.3 und 3.4 zeigt, dass es sich gut mit dem Ionisationsübergang $L_b \rightarrow D_2^{(+)}$ unter Beachtung der Propensity-Regel vereinbaren lässt. Mit $E_{el}^{theo} = 0.73$ eV bei $\lambda_{pu} = 250$ nm bzw. $E_{el}^{theo} = 0.82$ eV bei $\lambda_{pu} = 263$ nm wird dabei auch die wellenlängenabhängige Verschiebung von 0.1 eV in Übereinstimmung mit dem Experiment reproduziert. Dasselbe Ergebnis lässt sich auch aus dem Übergang $L_a \rightarrow D_2^{(+)}$ ableiten, so dass die Natur des primären angeregten Zustands nicht eindeutig ist. Dies ist in Einklang mit der oben gemachten Feststellung einer quasi simultanen

Anregung der beiden $\pi\pi^*$ -Zustände, welche auch als ultraschnelle Equilibrierung der elektronischen Wellenfunktion aufgefasst werden kann. Ein Hinweis auf diesen Prozess könnte die leichte Änderung der Photoelektronenspektren in Abbildung 3.21 beim Übergang von $\tau = 0$ zu längeren Verzögerungszeiten $\tau > 0$ sein. Insbesondere der bei 0.76 lokalisierte Peak gewinnt jenseits des experimentellen Zeitnullpunkts deutlich an Intensität.

Für größere Photoelektronenenergien fallen die Pump-Probe-Spektren fast monoton bis auf Null ab. Eine adäquate Interpretation ist aufgrund ihrer eher strukturlosen Gestalt kaum möglich. So fällt es schwer, die für $\lambda_{pu} = 250$ nm bei 1.16 eV und für $\lambda_{pu} = 263$ nm bei 1.39 eV angepasste Gauß-Funktion komplementär zuzuordnen. Vermutlich handelt es sich hierbei um vibronische Strukturen im Übergangsbereich zwischen der $D_2^{(+)}$ - und der $D_1^{(+)}$ -Ionisation. Die bei noch höheren Energien angesiedelten Gauß-Kurven lassen sich eventuell wie auch die prominenten Banden in den Untergrundspektren auf $(\pi\pi^* \rightarrow D_1^{(+)})$ -Übergänge zurückführen. Unter Annahme der Propensity-Regel scheint dabei der bei 1.67 eV lokalisierte Peak in den 250 nm-Spektren mit dem L_a -Zustand korreliert zu sein ($E_{el}^{theo} = 1.61$ eV), während für die bei 263 nm auftretende Schulter um 2.02 eV eher der L_b -Zustand in Frage kommt ($E_{el}^{theo} = 2.39$ eV). Dies wäre eine weitere Bestätigung für die oben besprochene Bevorzugung der L_b -Anregung im Falle größerer Pumpwellenlängen.

Interessanterweise lassen sich bei hohen Photoelektronenenergien keine Strukturen finden, die eindeutig einer $D_0^{(+)}$ -Ionisation zugeordnet werden können. Offenbar scheint diese weniger effizient zu verlaufen, was unter Umständen mit der Natur des Zweiphotonen-Prozesses zusammenhängt. Eine Abgrenzung zwischen $D_0^{(+)}$ - und $D_1^{(+)}$ -Zustand ist genauso wie die zwischen $D_1^{(+)}$ - und $D_2^{(+)}$ -Zustand aufgrund der stark überlappenden rovibronischen Bandensysteme kaum auszumachen. Die Hauptursache hierfür ist in den Eigenschaften des Pump-Probe-Vorgangs zu suchen. In dem von Domelsmith *et al.* [DMH77] mittels Einphotonen-Ionisation (He I) gemessenen Gasphasen-Elektronenspektrum des Indols sind die diskreten Banden der unterschiedlichen Ionenzustände relativ deutlich zu erkennen. Ein Vergleich mit den hier präsentierten Mehrphotonen-Pump-Probe-Spektren ist nicht direkt möglich. Durch die Zwischenanregung der beiden vibronisch gekoppelten $\pi\pi^*$ -Zustände mit stark unterschiedlichen Geometrien wird ein sehr breiter Franck-Condon-Bereich für den Ionisationsprozess zugänglich. Das Spektrum verliert seinen diskreten Charakter. Diese Beobachtung ist ein weiterer Beleg dafür, dass bei der Analyse der FEICO-Spektren, wie oben geschehen, die geometrischen und energetischen Eigenschaften *aller* beteiligten Zustände mit einbezogen werden müssen.

Anregung bei 200 nm

Die vorangehenden Abschnitte haben gezeigt, dass im Indol-Monomer im nahen UV-Bereich bis 239 nm (5.19 eV) keine Kurzzeitdynamik und insbesondere auch keine Besetzung des $\pi\sigma^*$ -Zustands stattfindet, wie dies von theoretischer Seite postuliert worden war. In einem separaten Experiment wurde eine Pumpwellenlänge von 200 nm (6.20 eV) eingesetzt. Sie wurde nach einer Standardmethode [RKN93] als Summenfrequenz der dritten Harmonischen und der Fundamentalen der Ti:Saphir-Oszillator-Impulse (vgl. Kap. 2.2) gewonnen. Für die Pump-Probe-Messungen am Indol-Monomer kam außerdem eine Probewellenlänge von 400 nm zum Einsatz.

Abbildung 3.22 zeigt die Indol⁺-Kurzzeittransiente, welche auf dem 200 nm-Pumpprozess basiert. Sie unterscheidet sich stark von den in Abbildung 3.17 gezeigten Signalverläufen. Ein Vergleich der in nVs gegebenen Werte auf den Ordinatenachsen zeigt bereits, dass im höherenergetischen Bereich eine sehr viel effizientere Anregung und Ionisation des Indols möglich ist. Sehr wahrscheinlich ist das Pump-Probe-Signal hier lediglich auf eine Ein-Probephotonen-Ionisation zurückzuführen (entsprechende Elektronenspektren wurden nicht gemessen).

Es ist eine ausgeprägte Kurzzeitdynamik zu beobachten, die mit Hilfe der optischen Bloch-Gleichungen und einer Zeitkonstanten von $\tau_2 = 80 \pm 20$ fs angepasst werden

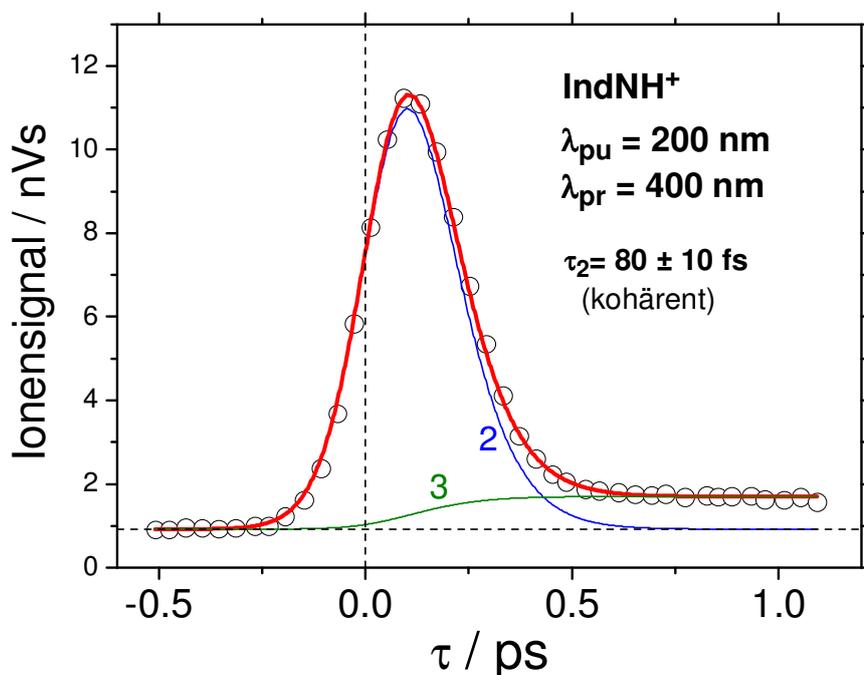


Abbildung 3.22: Zeitabhängiges Indol⁺-Signal bei $\lambda_{pu} = 200$ nm und $\lambda_{pr} = 400$ nm. Die Anpassung erfolgte gemäß dem kohärenten Grenzfall (Gl. 2.40).

konnte. Der relativ kleine Fehlerbereich ergibt sich aus dem ausgezeichneten Signal-Rausch-Verhältnis der Transiente. Bemerkenswert ist, dass die Anpassung nur bei Annahme einer hinreichend großen Dephasierungszeitkonstante möglich ist (siehe Kap. 2.4.1 zum kohärenten Grenzfall). Offensichtlich liegt bei 200 nm im Indol im Gegensatz zum Wellenlängenbereich 239 – 263 nm kein Quasi-Kontinuum von Zuständen vor. Ein solches ist auch nicht zu erwarten, da nach den Ausführungen in Kapitel 3.1.1 bei 206 nm der prominente ${}^1B_b(\pi\pi^*)$ -Zustand angesiedelt ist (siehe auch [SRo96]). Es ist sehr wahrscheinlich, dass der 200 nm-Pumpimpuls eine niedere vibronische Bande desselben anregt.

Die Ursache der Dynamik kann nicht eindeutig geklärt werden. Unter Umständen handelt es sich um die interne Konversion zu den unteren $\pi\pi^*$ -Zuständen. Möglich wäre natürlich auch der Übergang in einen $\pi\sigma^*$ -Zustand, wobei durchaus der von Lami und Ilich [Lam77, Ili87] postulierte Rydberg-Zustand bei 222 nm bzw. 5.59 eV (vgl. Abb. 3.5) involviert sein könnte. Nach dem $\pi\sigma^*$ -Reaktionsmodell (Kap. 3.1.2) wäre dann allerdings ein vollständiger Zerfall der Moleküle zu erwarten. Der Anteil „3“ in Abbildung 3.22 zeigt, dass diese Situation im hier betrachteten Fall nicht eintritt. Entweder muss von einem zur obigen Konversionsdynamik in Konkurrenz tretenden Prozess ausgegangen werden, der zu einer stabilen angeregten Spezies führt, oder die Dynamik selbst ergibt ein langlebiges Reaktionsprodukt, welches sich durch eine schlechtere Ionisierbarkeit auszeichnet. Ohne quantendynamische Rechnungen kann dieser Aspekt nur spekulativ erörtert werden.

3.3.3 Zusammenfassung

Bei Anregungswellenlängen im Bereich von 239 – 263 nm findet die in theoretischen Arbeiten postulierte interne Konversion $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$ im Indol-Monomer nicht statt. Im Gegensatz zu Pyrrol scheint der $\pi\sigma^*$ -Zustand hier energetisch zu hoch zu liegen. Vermutlich lässt sich die Photophysik des Indols im Rahmen des Ilich'schen Modells (Abb. 3.5) mit auf der Nanosekunden-Zeitskala ablaufenden Prozessen wie z.B. Intersystem-Crossing erklären. Lediglich bei $\lambda_{pu} = 200$ nm tritt in den hier gezeigten Experimenten ein Femtosekunden-Zerfall auf, der mit einer $\pi\sigma^*$ -Dynamik im Zusammenhang stehen könnte.

Die gemessenen FEICO-Signale können im Sinne einer quasi simultanen Anregung der beiden Singulett-Zustände 1L_b und 1L_a gedeutet werden. Hierauf basierend können einzelne Strukturen der Elektronenspektren unter Anwendung der Propensity-Regel zugeordnet werden.

3.4 Zerfallsmechanismus des Adenins

In Kapitel 3.1.3 wurden die unterschiedlichen Modelle vorgestellt, welche bislang im Zusammenhang mit einem nichtradiativen Zerfallsmechanismus im photoangeregten Adenin diskutiert wurden. Im Rahmen dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob im Sinne von Broo [Bro98] niederenergetische $n\pi^*$ -Zustände eine Rolle in der photoinduzierten Dynamik des Aromaten spielen bzw. inwieweit das alternative $\pi\sigma^*$ -Relaxationsmodell von Domcke und Sobolewski [SDo02c] zum Tragen kommt. Hierzu wurde Pump-Probe-Ionentransienten aufgenommen. Gegenüber den von Kim *et al.* durchgeführten Messungen [KLJ02] konnten hieraus neue Schlussfolgerungen gezogen werden, welche mittlerweile durch Pump-Probe-Photoelektronenspektren von Stolow *et al.* [USZ04] bestätigt sind und dementsprechend diskutiert werden können.

3.4.1 Überführen des Adenins in die Gasphase

Der Dampfdruck des Adenins ist sehr viel geringer als der von Pyrrol oder Indol, so dass etwas mehr Aufwand erforderlich ist, um eine ausreichende Konzentration der Substanz im Molekularstrahl zu erlangen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Methode des Verdampfens bei hohen Temperaturen gewählt. Es sei an dieser Stelle allerdings darauf hingewiesen, dass heutzutage insbesondere für das Überführen größerer Moleküle in die Gasphase auch andere Techniken zum Einsatz kommen. Ein Beispiel hierfür ist die Laserdesorption (siehe z.B. [GHi03]) oder das Elektrospray-Verfahren (siehe [RLG04] und Referenzen darin). K. Tanaka und J. B. Fenn erhielten für entsprechende Arbeiten auf diesem Gebiet im Jahre 2002 den Nobelpreis für Chemie [Tan03, Fen03]. Eine neuere Entwicklung stellt die von Brutschy *et al.* eingeführte LILBID-Technik (Laser-Induced Liquid Beam(Bead) Ionization/Desorption) dar [KAB96, CLF02].

Abbildung 3.23 zeigt den Stahl-Ofen, der zum Verdampfen des Adenins verwendet wurde. Er ist direkt vor dem Ventil (General Valve, Kap. 2.3.2) platziert und war ursprünglich zur Erzeugung von Wasserclustern konzipiert worden. In das entsprechende Flüssigkeitsreservoir wurde ein mit der DNS-Base gefülltes Wägegglasgefäß eingebracht und mit Hilfe von Glaswolle fixiert. Während der Messung betrug die Temperatur des Ofens zwischen 190 und 200 °C. Um ein Kondensieren der Substanz im Bereich des Ventils zu vermeiden, wurde dieses etwas höher auf 200 bis 210 °C geheizt. Die Dichtungsmaterialien (Viton, Teflon) trugen genauso wie das Düsenventil bei diesen Temperaturen keine auffallenden Schäden davon. Am Skimmer wurde auch nach längerer Messzeit kein störender Adenin-Niederschlag beobachtet.

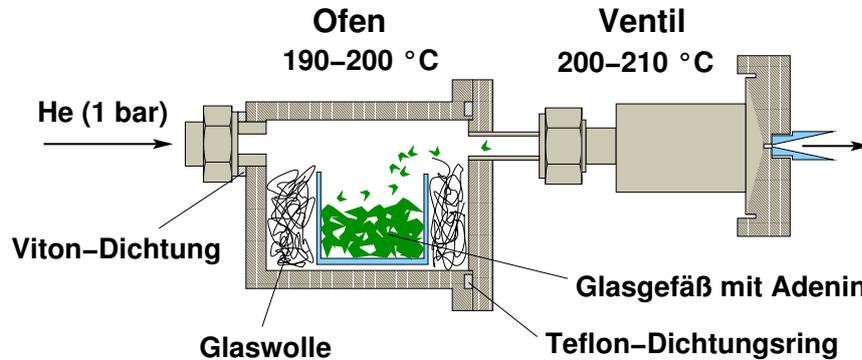


Abbildung 3.23: Ofen zum Überführen des Adenins in die Gasphase.

3.4.2 Resultate und Diskussion

In Abbildung 3.24 sind die Ionen transienten wiedergegeben, welche für das Adenin-Monomer bei einer Pumpwellenlänge von 250 nm bzw. 263 nm auf zwei verschiedenen Zeitskalen erhalten wurden. In beiden Fällen lag die Probewellenlänge bei 400 nm. Für die jeweils kürzere Zeitskala (Teilgraphiken (a), (b), (d) und (e)) ist auch das parallel aufgenommene Indol⁺-Signal gezeigt. Wie in Kapitel 3.3.2 erläutert wurde, kann es dazu verwendet werden, den experimentellen Zeitnullpunkt festzulegen, welcher etwa bei der halben maximalen Signalhöhe lokalisiert ist. Der mit diesem Verfahren einhergehende Fehler der Nullbestimmung beläuft sich auf ca. ± 20 fs.

Der Zeitnullpunkt geht direkt in die mit Ratengleichungen gekoppelten optischen Bloch-Gleichungen ein, mit deren Hilfe die transienten Adenin⁺-Signale angepasst wurden (vgl. Kap. 2.4.2). Die ausgeprägte Dynamik für positive Verzögerungszeiten kann dabei mit zwei Zeitkonstanten $\tau_2 \approx 100$ fs und $\tau_3 \approx 1$ ps wiedergegeben werden, welche den Anteilen „2“ und „3“ in Abbildung 3.24 zuzuordnen sind. Der Anteil „cef“ repräsentiert eine nichtresonante Zweifarben-Ionisation bei $\tau = 0$, welche in die Anpassung mit einbezogen werden muss, um ein optimales Ergebnis zu erhalten. Der relativ große Fehler für τ_2 von $\pm 20 - 30$ fs resultiert unter anderem aus der Unsicherheit bezüglich der mit den einzelnen Anteilen verbundenen relativen Ionisations-effizienz bzw. deren Gewichtung. Zudem ist bei der Anpassung ein konstantes Zweifarbensignal für negative Verzögerungszeiten zu berücksichtigen (Anteil „2“). Es muss auf die 400 nm-Mehrphotonen-Anregung eines langlebigen Adenin-Zustands zurückgeführt werden, dessen Identität nicht eindeutig geklärt werden konnte. Vorstellbar ist in diesem Zusammenhang beispielsweise ein hochenergetischer Rydberg-Zustand. Das „Probe-Pump“-Signal ist kein experimentelles Artefakt. Dasselbe Erscheinung wird von anderen Gruppen [Mon04] beobachtet und in ähnlicher Weise gedeutet.

Die ultrakurze Zeitkonstante τ_2 wurde in den Pump-Probe-Experimenten von Fi-

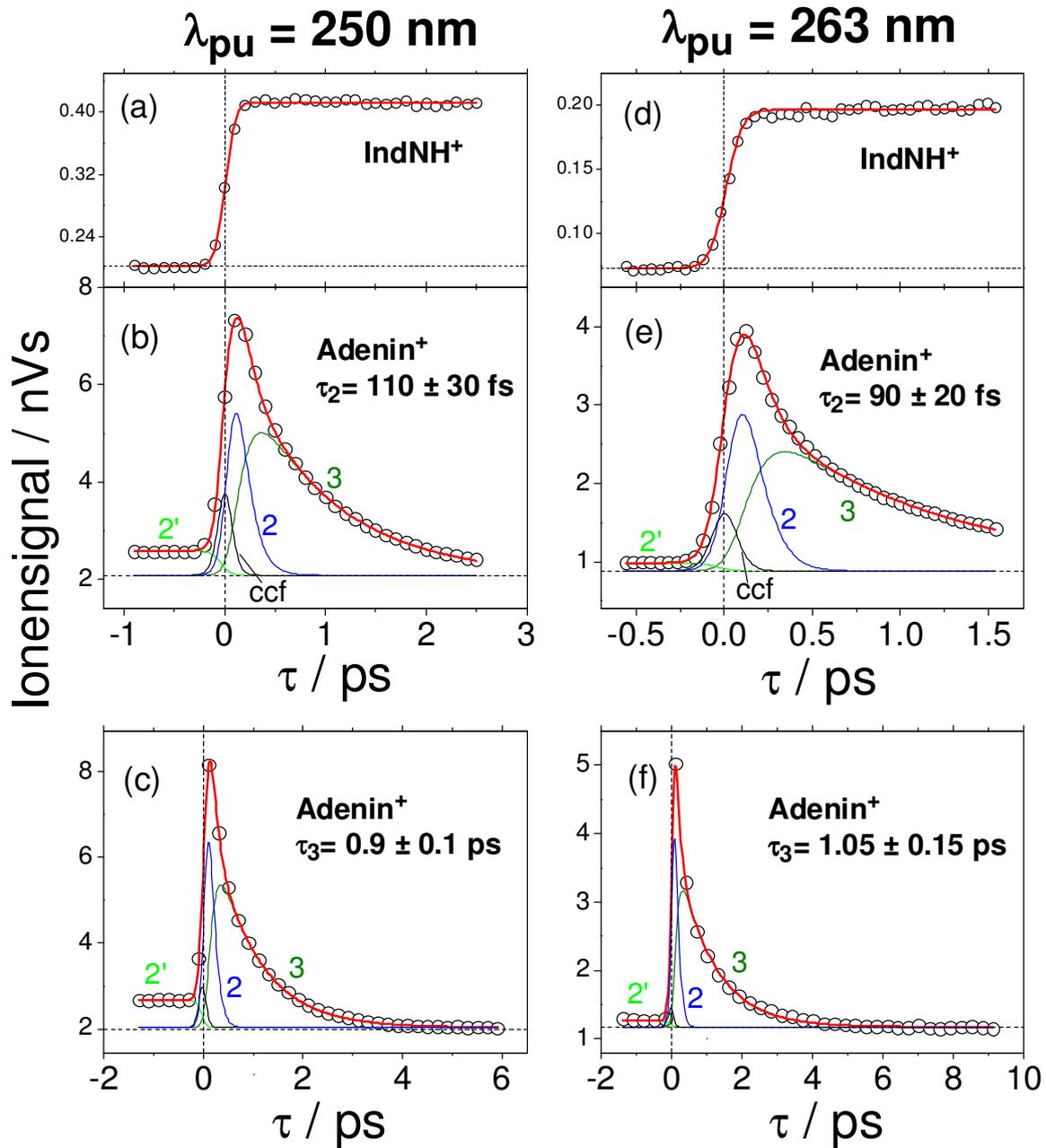


Abbildung 3.24: Zeitabhängige Ionensignale des Adenins bei einer Pumpwellenlänge von $\lambda_{pu} = 250 \text{ nm}$ (Teilgraphiken (b) und (c)) sowie bei $\lambda_{pu} = 263 \text{ nm}$ (Teilgraphiken (e) und (f)). Die Probewellenlänge lag bei 400 nm . Für die jeweils kürzere Zeitskala ist auch die Indol⁺-Transiente gezeigt, aus welcher der experimentelle Zeitnullpunkt bestimmt werden konnte (Teilgraphiken (a) und (d)). „ccf“: nichtresonanter Signalanteil.

scher *et al.* [LVF01] sowie von Kim *et al.* [KLJ02] nicht gefunden. Dies kann vor allem auf den dort nicht unabhängig bestimmten Zeitnullpunkt zurückgeführt werden, der hier mit guter Genauigkeit bekannt ist, so dass kein Zweifel an der Existenz der Kurzzeitdynamik besteht. Sehr wahrscheinlich ist sie mit dem schnellen Zerfall eines primär angeregten $\pi\pi^*$ -Zustands gekoppelt. Spektroskopisch konnten auf einen solchen Zustand keine Hinweise gefunden werden (siehe Kap. 3.1.3). Insofern wird an diesem Beispiel eine wesentliche Eigenschaft der Femtosekundenspektroskopie deutlich, die es prinzipiell erlaubt, auch kurzlebige Zustände nachzuweisen, die in einem Nanosekunden-Experiment nicht zugänglich sind.

Als Mechanismus des $\pi\pi^*$ -Zerfalls kommt gemäß den Ausführungen in Kapitel 3.1.3 ein Übergang in den $n\pi^*$ - oder den $\pi\sigma^*$ -Zustand in Frage. Die Gruppe um Stolow [USZ04] fand in ihren Femtosekunden-Pump-Probe-Elektronenspektren eindeutige Hinweise für die zuerst genannte Möglichkeit. Abbildung 3.25 zeigt zwei Spektren, die zu den Verzögerungszeiten $\tau \approx 100$ fs bzw. $\tau \approx 700$ fs bei $\lambda_{pu} = 250$ nm aufgenommen wurden. Basierend auf ihrer jeweiligen Koopman Korrelation [BZS99] mit dem π^{-1} - bzw. dem n^{-1} -Ionenzustand (vertikale Ionisationspotentiale: 8.48 und 9.58 eV [PPL76]) konnten der $\pi\pi^*$ - und der $n\pi^*$ -Zustand mit dem Signalanteil um 2.3 bzw. 1.2 eV in Relation gebracht werden. Bei der kurzen Verzögerungszeit (oberes Spektrum in Abb.

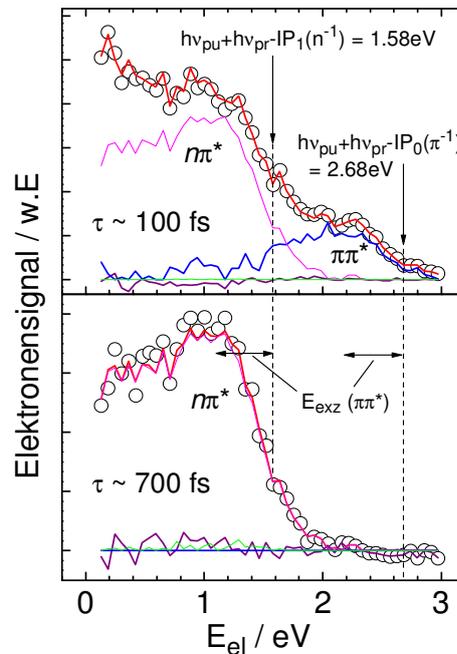


Abbildung 3.25: Pump-Probe-Photoelektronenspektren des Adenins bei $\tau \approx 100$ fs (oben) und $\tau \approx 700$ fs (unten) aus der Gruppe um Stolow [USZ04] ($\lambda_{pu} = 250$ nm, $\lambda_{pr} = 200$ nm). Die Daten wurden von T. Schultz zur Verfügung gestellt.

3.25) sind beide Anteile gut erkennbar. Dies deutet angesichts der zeitlichen Auflösung des Experiments (ca. 170 fs [USZ04]) auf eine fast simultane Besetzung der Zustände und eine damit verbundene starke vibronische Kopplung hin. Nach ca. einer halben Pikosekunde ist das $\pi\pi^*$ -Signal gänzlich verschwunden, und es dominiert der durch interne Konversion besetzte $n\pi^*$ -Zustand.

Die experimentellen Resultate aus Abbildung 3.24 und 3.25 sind im Einklang mit dem von Broo [Bro98] vorgeschlagenen Deaktivierungsmodell, welches im Schema 3.26 wiedergegeben ist. Nach der Photoanregung findet induziert durch eine geringe Auslenkung entlang der nicht weiter spezifizierten Out-of-Plane-Ringfaltungskordinate die Konversion $\pi\pi^* \rightarrow n\pi^*$ statt, welche mit der Zeitkonstanten $\tau_2 \approx 100$ fs beschrieben werden kann. Eine weitere Auslenkung führt in analoger Weise zu einer vermehrten Kopplung des $n\pi^*$ - mit dem S_0 -Zustand, so dass eine zweite interne Konversion möglich wird. Sie lässt sich mit der Zeitkonstanten $\tau_3 \approx 1$ ps in Verbindung bringen, welche auch von Kim *et al.* [KJK03] gefunden worden war.

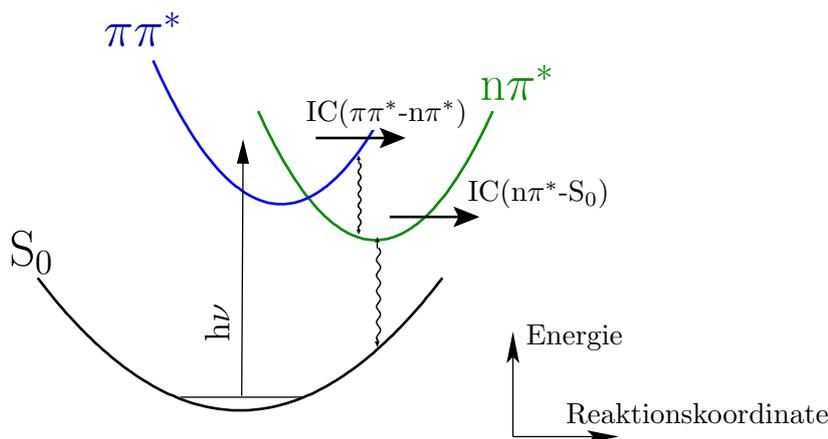


Abbildung 3.26: Photophysikalisches Modell des Adenins nach Broo [Bro98]. Die Reaktionskoordinate entspricht einer Out-of-Plane-Ringfaltungsmode.

Die gezeigten Experimente geben keinen Hinweis auf den von Domcke und Sobolewski prognostizierten Zerfall entlang der N–H-Koordinate auf der $\pi\sigma^*$ -Zustandsfläche. Es ist anzunehmen, dass der primär angeregte $^1\pi\pi^*$ -Zustand stärker mit dem $^1n\pi^*$ - als mit dem $^1\pi\sigma^*$ -Zustand koppelt. Unter Umständen ist die Situation bezüglich des $\pi\sigma^*$ -Zustands mit derjenigen vergleichbar, welche für das Indol-Monomer gefunden wurde (siehe Kap. 3.3.2). Es ist auch denkbar, dass der $\pi\sigma^*$ -Zerfall als schwächerer Konkurrenzkanal parallel zum $n\pi^*$ -Zerfall existiert, und somit in den Transienten von Abbildung 3.24 quasi „verborgen“ ist. So sollte eine H-Atom-Elimination auf der $\pi\sigma^*$ -Fläche sehr schnell innerhalb weniger 10 fs erfolgen und kann damit möglicherweise aufgrund der zur Verfügung stehenden Zeitauflösung nicht als separater Zerfallspro-

zess im Kurzzeitbereich identifiziert werden. Für diese Vermutung sprechen auch erst kürzlich durchgeführte Messungen aus den Gruppen um Kleinermanns [HPS04] sowie Fischer [ZRF04]. Beide fanden nach der Photoanregung des Adenins in nicht zeitaufgelösten Experimenten schnelle neutrale H-Atome, die unter Umständen auf die $\pi\sigma^*$ -Dissoziation zurückzuführen sind. Ein entsprechender zeitaufgelöster Nachweis wie im Falle des Pyrrols (vgl. Kap. 3.2.2) schlug bislang fehl, was mit der geringen Wahrscheinlichkeit für die interne Konversion $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$ zusammenhängen könnte.

Zum Abschluss dieses Kapitels sei auch erwähnt, dass sich das von Domcke und Sobolewski vorgeschlagene zweite Relaxationsmodell, welches auf der Verdrillung einer lokalen C=C Doppelbindung beruht (vgl. Kap. 3.1.3), anhand der Pump-Probe-Experimente nicht verifizieren lässt. Insbesondere ist dabei fraglich, auf welche Weise im Rahmen dieses Modells die Existenz von *zwei* Zeitkonstanten erklärbar ist. Hierfür wären eingehendere quantendynamische Rechnungen erforderlich.

3.4.3 Zusammenfassung

Die bei $\lambda_{pu} = 250$ bzw. 263 nm aufgenommenen Ionentransienten des Adenin-Monomers zeigen zwei Zeitkonstanten, die im Rahmen des von Broo [Bro98] vorgeschlagenen Deaktivierungsmodells interpretiert werden können. Danach entspricht die erste ($\tau_2 \approx 100$ fs), welche in früheren Messungen anderer Gruppen nicht gefunden wurde, der internen Konversion $\pi\pi^* \rightarrow n\pi^*$. Die zweite ($\tau_3 \approx 1$ ps) beschreibt den hierauf folgenden Übergang $n\pi^* \rightarrow S_0$.

