

# Kapitel 4

## Biochromophore in polarer Clusterumgebung

Da die meisten biochemischen Reaktionen unter Anwesenheit bzw. Beteiligung von Wasser ablaufen, ist der Effekt von polaren Solvensmolekülen auf die Struktur und Dynamik von biologisch relevanten Chromophoren von eminenter Bedeutung. Wie in Kapitel 1 herausgestellt wurde, sind dabei insbesondere Experimente mit finiten Systemen, d.h. mit Chromophor-Solvens-*Clustern* von Interesse. Sie weisen eine gegenüber Chromophor-Solvens-*Lösungen* verminderte Komplexität auf und bilden darüber hinaus unter Umständen die in der Natur anzutreffenden Verhältnisse besser ab, als es dort der Fall ist.

Unter „Solvens“ wird in dieser Arbeit zumeist Ammoniak oder Wasser verstanden. Hauptuntersuchungsobjekt sind die Indol-Ammoniak-Cluster (Kap. 4.2). Es werden allerdings auch Ergebnisse zu Indol-Wasser-Komplexen (Kap. 4.3) sowie den Systemen Adenin-Wasser und (Adenin)<sub>2</sub> (Kap. 4.4) präsentiert. Das folgende Unterkapitel beschreibt zunächst den relevanten Stand der Forschung.

### 4.1 Stand der Forschung

#### 4.1.1 Indol in der kondensierten Phase

Mehr als 300 Veröffentlichungen erscheinen pro Jahr, in denen die Fluoreszenz von Tryptophan bzw. Indol für Struktur- und Dynamikuntersuchungen an Proteinen ausgenutzt wird [VCa01]. Grund hierfür ist unter anderem, dass verschiedene spektroskopische Eigenschaften stark von der lokalen Umgebung abhängen, in der sich der chromophore Seitenkettenrest der Aminosäure befindet [TWe57, WTe57, TKZ78, MPL83, BMB94, HZA97, EKE01]. Zu nennen sind dabei vor allem die anormal große und stark

solvensabhängige Stokes-Verschiebung [Cre84, Cal97] sowie die in polarer Lösung verminderte Fluoreszenzquantenausbeute [Cre84, CBa98].

Die Stokes-Verschiebung konnte im Rahmen des erstmals von Lami und Glasser [LG186] vorgeschlagenen „ $^1L_a$ - $^1L_b$ -Inversionsmodells“ erklärt werden. Danach ist der  $^1L_a$ -Zustand aufgrund seines großen Dipolmoments (Abb. 3.6) in polarer Umgebung im Gegensatz zum Monomer energetisch unterhalb des  $^1L_b$ -Zustands lokalisiert und prägt mit seinen strukturellen Eigenschaften die Fluoreszenz. Experimentelle [AJR86, RCa87, CDi03] und theoretische [LCh95, SRo96, Cal97, VCa01] Arbeiten bestätigten die Richtigkeit dieser Annahme.

Die verminderte Quantenausbeute deutete auf einen solvensabhängigen, strahlungslosen Zerfallkanal hin. Als möglicher Mechanismus wurde die photoinduzierte Bildung solvatisierter bzw. hydratisierter Elektronen  $e_{aq}^-$  diskutiert, welche erstmals von Grossweiner *et al.* [GSZ63, JGr66] nach UV-Blitzphotolyse von Indol in Wasser spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. Die Schwelle der Ionisation in wässriger Lösung konnte von Bernas *et al.* [BGA80] zu 4.35 eV (285 nm) bestimmt werden. Steen *et al.* [Ste74] untersuchten die spektrale Ionisationsquantenausbeute und fanden im Bereich von 260 bis 210 nm (4.77 bis 5.9 eV) einen Anstieg, der mit einem Abfall der Fluoreszenz korreliert war.

Der Ablauf der Photoionisation ist bis heute Gegenstand der Diskussion. Bent *et al.* [BHa75] äußerten als erste die Vermutung, dass die Bildung solvatisierter Elektronen von einem höher angeregter Singulett-Zustand aus erfolgen könnte. Lee *et al.* [LRo84, LRo85] bestimmten Ionisationsraten für verschiedenen Indol-Methanol/Wasser-Mischungen als Funktion der Temperatur und ermittelten eine thermische Aktivierungsenergie von 43.4 kJ/mol ( $\sim 0.45$  eV). Sie nahmen an, dass ein „Wasserkäfig“ von  $4 \pm 1$   $H_2O$  Molekülen am Indol als effektiver Elektronenakzeptor fungiert. Femtosekundenzeitaufgelöste Absorptionmessungen von Peon *et al.* [PHP99, PHK02] zeigten, dass die Elektronenfreisetzung nach Anregung bei  $\sim 260$  nm in weniger als 1 ps erfolgt und auf einer Zeitskala von 600 ps keine Rekombinationsreaktion nach sich zieht. In analogen Studien fanden Riedle *et al.* [BBL04] eine Zeitkonstante von 80 fs und bestimmten die Quantenausbeute der Photoionisation zu  $45 \pm 15$  %. Sie schlossen hieraus, dass unmittelbar nach Photoanregung verschiedene Kanäle offen sind, wobei ca. die Hälfte der angeregten Moleküle ein Elektron verliert, während die andere Hälfte in einem fluoreszierendem Zustand verbleibt.

Die Photoionisation war nicht der einzige Mechanismus, der mit dem strahlungslosen Zerfall von Indol in Verbindung gebracht wurde. Basierend auf vergleichenden Fluoreszenzexperimenten mit Indol und 1-Methylindol schlugen Tatischeff *et al.* [TKZ78] eine N-H-Prädissoziation vor. Yu *et al.* [YCM92] fanden für methylysubstituierte Indol-Derivate einen photoinduzierten H/D Austausch und gingen von einem Protonentransfer

im angeregten Zustand (Excited-State-Proton-Transfer, ESPT) aus. Für reines Indol in polaren Lösemitteln konnte ein solcher auf der ps-Zeitskala allerdings nicht festgestellt werden [PHP99].

### 4.1.2 Phenol-Solvens-Cluster

Neben dem Tryptophan spielt auch die Aminosäure Tyrosin eine wichtige Rolle als photoreaktives Zentrum in Proteinen. Der chromophore Seitenkettenrest entspricht hier dem Bioaromaten Phenol, welcher in Abbildung 4.1 gezeigt ist. Die Hydroxygruppe (OH) ist mit den Azin- bzw. Aminogruppen der in Abbildung 3.1 dargestellten Moleküle eng verwandt. Dementsprechend kann von ähnlichen photophysikalischen Eigenschaften ausgegangen werden. Der in Kapitel 3.1.2 vorgestellte  $\pi\sigma^*$ -Zerfallskanal sollte auch im Phenol existieren.

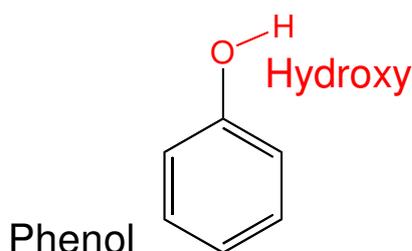


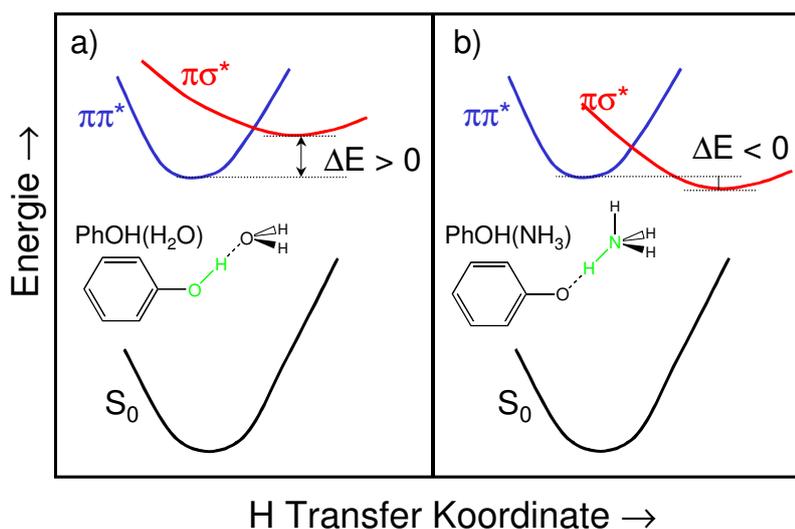
Abbildung 4.1: Strukturformel des Phenols.

Im folgenden werden ausgewählte theoretische und experimentelle Studien zu Phenol-Wasser- und insbesondere Phenol-Ammoniak-Clustern vorgestellt, die eine wesentliche Bedeutung für die Diskussion und Interpretation der entsprechenden Indol-Experimente (Kap. 4.2 und 4.3) haben.

#### Theoretische Vorhersagen

Am Beispiel des Phenols untersuchten Domcke und Sobolewski die Rolle des in Kapitel 3.1.2 vorgestellten, nichtadiabatisch besetzten  $\pi\sigma^*$ -Zustands in Biochromophor-Solvens-Clustern [SDo01]. Ihre Rechnungen führten sie zu dem Schluss, dass die Photoaktivität dieser Spezies durch einen *quasi-konzertierten Elektronen-Protonen-Transfer* bestimmt sein sollte.

Ähnlich wie für das Indol-Monomer (vgl. Abb. 3.6) wurden für Phenol, Phenol-(H<sub>2</sub>O)<sub>1,3</sub> und Phenol-(NH<sub>3</sub>)<sub>1</sub> die Pfade minimaler Energie auf der S<sub>0</sub>-, der S<sub>1</sub>( $\pi\pi^*$ )- und der S<sub>2</sub>( $\pi\sigma^*$ )-Zustandsfläche entlang der Protonen- bzw. Wasserstofftransfer-Koordinate berechnet. Abbildung 4.2 gibt die wesentlichen Ergebnisse schematisch wieder. Während für den  $\pi\sigma^*$ -Zustand des isolierten Phenols ebenso wie bei Indol zwei Kreuzungen (mit S<sub>1</sub> und S<sub>0</sub>) berechnet wurden, fehlt die zweite konische Durchschneidung



**Abbildung 4.2:** Schematische Darstellung der Potentialkurven von Phenol-(H<sub>2</sub>O) (a) und Phenol-(NH<sub>3</sub>) (b) entlang der intramolekularen Wasserstofftransfer-Reaktionskoordinate (nach [SDo01]).

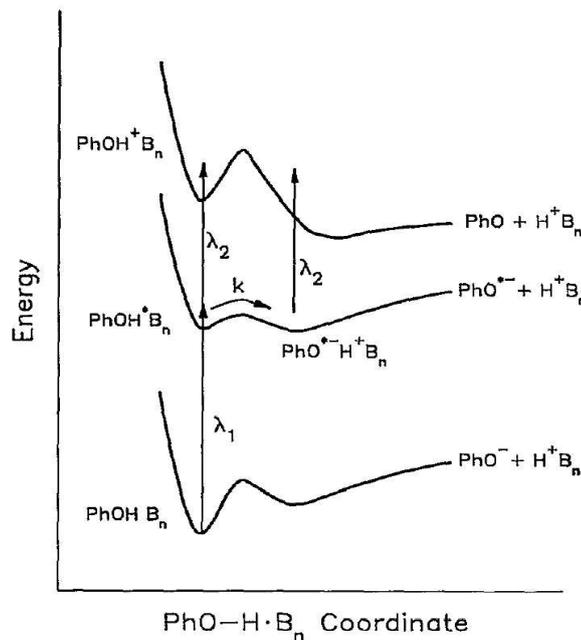
in den Chromophor-Solvens-Clustern. Stattdessen zeichnet sich der Rydberg-artige Zustand durch ein Minimum aus, welches auf eine stabile H-Transfer-Struktur hindeutet. Nach optischer Anregung des  $\pi\pi^*$ -Zustands findet bei genügend großer Überschussenergie ein nichtadiabatischer Übergang zum jeweiligen  $\pi\sigma^*$ -Zustand statt. Dieser Übergang wird von einem Elektronentransfer vom Chromophor- zum Solvensmolekül begleitet, denn ein beträchtlicher Anteil der elektronischen Ladung ist hiernach am Solvens in einem diffusen  $\sigma^*$ -Molekülorbital lokalisiert. Gemäß dem Gradienten der  $\pi\sigma^*$ -Potentialkurve bewegt sich im Anschluss auch das Proton der Hydroxygruppe in Richtung des H<sub>2</sub>O bzw. NH<sub>3</sub> Moleküls und folgt damit dem Elektron, woraus in der Summe der Transfer eines Wasserstoffatoms resultiert. Für Phenol-(H<sub>2</sub>O) ist diese Reaktion stark endotherm ( $\Delta E > 0$ ), während sie für Phenol-(NH<sub>3</sub>) exothermen Charakter ( $\Delta E < 0$ ) aufweist. Zudem liegt das  $\pi\sigma^*$ -Minimum bei H<sub>2</sub>O näher am Chromophoren als bei NH<sub>3</sub>. Die unterschiedlichen Solvenseigenschaften lassen sich mit der bekannten Tatsache erklären, das Wasser eine kleinere Protonenaffinität besitzt als Ammoniak (691 bzw. 854 kJ/mol [IOH02]).

Daigoku *et al.* [DIS03] führten kürzlich weitergehende Berechnungen bezüglich des  $\pi\sigma^*$ -Zustands in Phenol-Ammoniak-Komplexen PhOH(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> durch und konzentrierten sich dabei v.a. auf dynamische Prozesse, die sich nach der H-Atom-Transferreaktion vollziehen. Sie fanden eine hohe Wahrscheinlichkeit für Isomerisierungsreaktionen in Form von H-Atom-Umlagerungen und/oder NH<sub>3</sub>-Migrationen in der NH<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub>-Region der Cluster. Das Phenoxyradikal spielt dabei eine untergeordnete Rolle.

Nach Domcke und Sobolewski findet das Konzept des konzertierten Elektronen-Protonen-Transfers auch bei anderen aromatischen Biomolekülen (wie z.B. Indol) Anwendung. Darüber hinaus wird es im Hinblick auf die Struktur solvatisierter Elektronen [SDo02] wie auch als möglicher Mechanismus der Photoazidität [DSO03] diskutiert. Es reiht sich ein in eine Reihe biologisch relevanter Reaktionen, die unter dem Begriff des Protonen-gekoppelten Elektronentransfers einzuordnen sind [CNo98, Ham02, May04].

### Experimentelle Studien

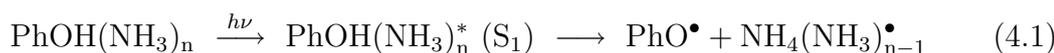
Die im letzten Abschnitt behandelten theoretischen Vorhersagen für Phenol-Ammoniak-Cluster  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_n$  fanden eine experimentelle Bestätigung. In frühen Studien zu diesem System ging man allerdings statt von einem konzertierten Elektronen-Protonen-Transfer (bzw. H-Transfer) von einem einfachen Protonentransfer (Excited-State-Proton-Transfer, ESPT) bei größeren Clustern ( $n \geq 4,5$ ) im  $S_1$ -Zustand aus [SJT88, JLR90]. So interpretierten Syage und Steadman ihre Daten aus Pikosekunden-zweit aufgelösten Pump-Probe-Experimenten mit Photoionen [SSy90, SSt91] und Photoelektronen- [Sya93, Sya94] Nachweis im Rahmen des in Abbildung 4.3 gezeigten ESPT-Modells. Danach vollzieht sich nach Anregung der Cluster  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 5,6,7$ ) mit der Pumpwellenlänge  $\lambda_1$  die Protonentransferreaktion mit der Rate  $k \approx (60 \text{ ps})^{-1}$ . Die hierdurch im  $S_1$ -Zustand generierten Spezies  $\text{PhO}^{*-}\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$  fragmentieren nach Ionisation mit der Probewellenlänge  $\lambda_2$ , weshalb im Experiment ein



**Abbildung 4.3:** Ursprüngliches  $S_1$ -Protonentransfermodell für Phenol- $(\text{NH}_3)_n$  Cluster ( $n \geq 5$ ) nach Syage [SSt91]. „B“ steht für „ $\text{NH}_3$ “.

zeitlicher Abfall der  $\text{PhOH}^+(\text{NH}_3)_n$  Ionensignale bzw. ein Anstieg der  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$  Signale mit der Rate  $k$  zu beobachten ist.

Spätere Arbeiten stellten das Modell in Frage. So zeigten Martrenchard-Barra *et al.* [MDJ99] in einem VUV-Experiment, dass der Protonentransfer für  $n = 6$  oder  $7$  bereits im Grundzustand stattfindet und die von Syage für diese Clustergröße gefundene ps-Dynamik einer neuen Interpretation bedurfte. Einen weiteren Anlaß hierfür gaben Nanosekunden-zeitaufgelöste Pump-Probe-Experimente von Pino *et al.* [PDG99, PGD00]. Nach selektiver Anregung des  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_2$ -Clusters verzeichneten sie bei einer Probewellenlänge von  $290 \text{ nm}$  ( $4.28 \text{ eV}$ ) einen Anstieg des  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$ -Ionensignals, während bei einer Wellenlänge von  $355 \text{ nm}$  ( $3.49 \text{ eV}$ ) überhaupt kein  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$  detektiert wurde. Basierend auf Arbeiten von Fuke *et al.* [FTM94], in denen das Ionisationspotential des neutralen  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)$ -Radikals zu  $3.88 \text{ eV}$  bestimmt worden war, wurden diese Resultate im Sinne eines dissoziativen H-Atom-Transfer-Mechanismus noch folgendem Schema gedeutet:



Ishiushi *et al.* [ISS00] konnten nach Anregung des  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_3$ -Clusters mittels Doppelresonanz-Lochbrennmethode das IR-Spektrum des im neutralen Zustand gebildeten  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$ -Photoprodukts aufnehmen und bestätigten damit die obige Hypothese. Das ältere Reaktionsmodell von Syage musste revidiert werden, und der Widerspruch zu früheren experimentellen Ergebnissen wurde auf Abdampfprozesse im angeregten und/oder ionischen Zustand der Phenol-Ammoniak-Cluster zurückgeführt [DDJ02].

Die neueren experimentellen Ergebnisse und Gleichung 4.1 sind im Einklang mit dem oben vorgestellten  $\pi\sigma^*$ -Reaktionsmodell für Phenol-Solvens-Cluster. Weitere Anhaltspunkte lieferten Grégoire *et al.* in Pump-Probe-Messungen mit einer Zeitauflösung von  $10 \text{ ps}$  [GDJ00]. Nach Anregung der  $S_1(0-0)$ -Bande des  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_{2(3)}$ -Clusters erhielten sie eine Lebensdauer von  $400$  ( $50$ ) ps, welche sich für  $n = 2$  auf  $60 \text{ ps}$  verkürzt, sobald die intermolekulare N–H-Streckschwingung vibronisch mit angeregt wurde. In deuterierten Clustern  $\text{PhOD}(\text{ND}_3)_{2,3}$  hingegen wurden Lebensdauern gemessen, die um ca. eine Größenordnung länger waren [HKB93, GDJ01]. Die Abhängigkeit der Zeitkonstanten von Clustergröße, Überschussanregungsenergie und Isotopensubstitution lässt sich gut mit der in Abbildung 4.2b erkennbaren Barriere für den H-Atom-Transfer (Übergang von  $S_1$ - zu  $\pi\sigma^*$ -Zustand) und einem damit verbundenen Tunnelmechanismus erklären. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang auch die Tatsache, dass die Fluoreszenzlebensdauern der entsprechenden  $\text{PhOH}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster mit  $15$ ,  $6$  und  $18 \text{ ns}$  für  $n = 1, 2$  und  $3$  [LBC88, LCo90] nicht mit einer H-Atom-Transfer-Reaktion vereinbar sind. Dies stimmt mit den theoretischen Vorhersagen einer hohen Barriere

sowie des endothermen Charakters (vgl. Abb. 4.2a) für diese Clusterspezies überein.

In neueren Arbeiten untersuchten Ishiushi *et al.* eingehender die Reaktionsprodukte  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$  der dissoziativen H-Atom-Transfer-Reaktion in Phenol-Ammoniak-Clustern. Durch Pikosekunden-zeitaufgelöste IR-Studien [ISD01] sowie verschiedene Doppelresonanz-Lochbrennverfahren [IDS02,IDS02b] konnten sie zeigen, dass für  $n = 3$  und 4 unterschiedliche Isomere aus der Fragmentation resultieren. Neben der jeweils stabilsten Struktur existieren auch metastabile Produkte, die zum Teil die Geometrie des Reaktandenkomplexes widerspiegeln, was als „Memory-Effekt“ bezeichnet wurde.

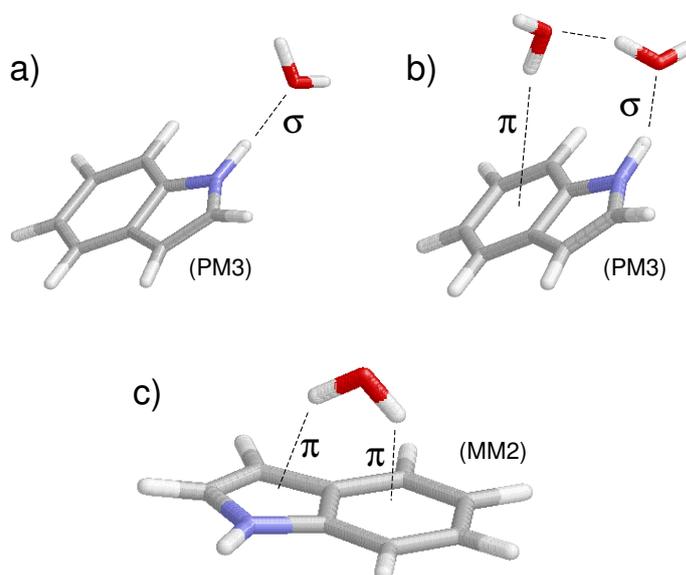
### 4.1.3 Indol-Solvens-Cluster

#### Theoretische Vorhersagen

In der Mehrzahl an theoretischen Publikationen zu Indol-Solvens-Clustern steht Wasser als Solvens im Mittelpunkt des Interesses. Das Hauptaugenmerk ist zumeist auf die Struktur der Komplexe im  $S_0$ -Zustand gerichtet. So stellte Fang [Fan99] Berechnungen zu Indol-Wasser-Clustern  $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_n$  mit  $n = 1, 2$  auf CIS- bzw. CASSCF-Niveau<sup>1</sup> an und fand für das Heterodimer ( $n = 1$ ) eine stabile Geometrie, in der das Solvensmolekül über eine quasilineare N–H...OH<sub>2</sub>- $\sigma$ -Bindung an Indol gebunden ist. Abbildung 4.4a zeigt eine auf semiempirischem Niveau (PM3) optimierte Struktur, die derjenigen von Fang entspricht. Für  $n = 2$  wurde eine nichtplanare Struktur ermittelt, in der das Wasser eine Dimer-Brücke zwischen der N–H-Bindung des Indols und der  $\pi$ -Elektronenwolke des Indol-Phenylrings ausbildet (Abb. 4.4b). Spätere Arbeiten kamen zu ähnlichen Ergebnissen [MPC00,SKC04]. Erst kürzlich konnte Tanja van Mourik [Mou04] zeigen, dass vor allem in bisherigen DFT-Rechnungen, welche dafür bekannt sind, Dispersionswechselwirkungen zu vernachlässigen [KMM98], der Einfluss von Indol-Wasser- $\pi$ -Bindungen unterschätzt wurde. Ihre *ab initio*-MP2-Rechnungen ergaben auch für das Heterodimer eine  $\pi$ -gebundene Struktur, die derjenigen in Abbildung 4.4c – berechnet durch die Kraftfeld-Methode MM2 – ähnelt. Der energetische Abstand zur (stabilsten) Struktur in Teilgraphik (a) beträgt lediglich 0.036 eV.

Nur wenige theoretische Arbeiten sind den photophysikalischen Prozessen in Indol-Solvens-Clustern gewidmet. Domcke und Sobolewski publizierten *ab initio*-Studien zum Indol-Wasser [SDo00c] wie auch zum verwandten Pyrrol-Wasser [SDo00] und kamen hinsichtlich des  $\pi\sigma^*$ -Zerfallkanals zu ähnliche Schlussfolgerungen wie im Falle des Phenols (Kap. 4.1.2). Ein interessantes Ergebnis ergab sich für die Anregungsenergien der angeregten Singulett-Zustände des Indols in Abhängigkeit von der Anzahl an gebundenen Wassermolekülen ( $n = 0, 1, 2, 3$ ). Für  $n = 1$  erfahren alle drei Zustände ( $^1L_b(\pi\pi^*)$ ,

<sup>1</sup>Die in diesem Abschnitt erwähnten Rechenmethoden (CIS, CASSCF, DFT, MP2, PM3, MM2) sind u.a. in Referenz [Jen99] beschrieben.



**Abbildung 4.4:** Optimierte Strukturen für Indol( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_n$ -Cluster berechnet auf semiempirischen PM3-Niveau (Teilgraphiken (a) und (b) für  $n = 1$  und 2) sowie durch die Kraftfeld-Methode MM2 (Teilgraphik (c) für  $n = 1$ ). Die PM3-Strukturen entsprechen denjenigen von Fang [Fan99], während das Kraftfeld ein mit den Rechnungen von van Mourik [Mou04] vergleichbares Resultat liefert.

$^1L_a(\pi\pi^*)$  und  $^1A''(\pi\sigma^*)$ ) eine energetische Absenkung, deren Ausmaß ungefähr proportional zur Größe des jeweiligen Dipolmoments und damit für den  $\pi\sigma^*$ -Zustand am größten ist (vgl. Abb. 3.6). Daran wird deutlich, wie sehr der Zerfallkanal in polarer Umgebung an Bedeutung gewinnt. Die Anlagerung weiterer Solvensmoleküle hat auf die  $\pi\pi^*$ -Zustände nur einen geringen Effekt, während die Energie des  $\pi\sigma^*$ -Zustands sukzessive weiter sinkt und sich für große  $n$  asymptotisch einem Wert von 4.35 eV annähert. Dieser entspricht der Ionisationsschwelle von Indol in Wasser (Kap. 4.1.1), was einen Zusammenhang zwischen  $\pi\sigma^*$ -Zustand und Photoionisation erkennen lässt.

## Experimentelle Studien

Mehrere Arbeiten zu Indol in polarer Clusterumgebung beschäftigen sich mit spektroskopische Eigenschaften in Abhängigkeit von Polarität und Anzahl der Solvensmoleküle. Hager *et al.* [HWa84] fanden für Heterodimercluster eine signifikante Korrelation zwischen der relativ zum Monomer gemessenen Rotverschiebung  $\Delta\nu$  der  $S_1(0-0)$ -Bande und der Protonenaffinität des jeweiligen Solvens. Für Wasser ist  $\Delta\nu = -135 \text{ cm}^{-1}$ , während für die stärkere Base Ammoniak  $-227 \text{ cm}^{-1}$  erhalten wurde. Auch das adiabatische Ionisationpotential ist verschieden stark verschoben [HIS86]. Für Indol-( $\text{H}_2\text{O}$ ) $_1$  beträgt es 7.39 eV; für Indol-( $\text{NH}_3$ ) $_{1(2)}$  ergaben sich 7.23(7.20) eV (vgl. Indol: 7.76 eV).

Mit Hilfe von Fluoreszenzemissionsspektren demonstrierten Demmer *et al.* [DLW94] sowie Short und Callis [SCa00] wie sich der energetische Abstand zwischen dem  $^1L_a$ - und dem  $^1L_b$ -Zustand als Funktion von Polarität und Clustergröße quasi „einstellen“ lässt. Weitere interessante Aspekte zu diesem Gesichtspunkt sind in rückblickenden Arbeiten von Zwier *et al.* [Zwi96, CHZ98] zusammengefasst.

Auch die Struktur kleiner Indol-Wasser-Cluster ist experimentell untersucht worden [HCG98, KPK98, CHZ98, CZw99, CDS00]. Die Ergebnisse stimmen mit denen der theoretischen Rechnungen im Wesentlichen übereinstimmen. Die Bindungsenergie der N–H...OH<sub>2</sub>- $\sigma$ -Bindung im Heterodimer konnte von Mons *et al.* [MDT99] zu 210 meV bestimmt werden. In einer frühen Arbeit fanden Hager *et al.* [HIS86] auch Hinweise auf eine  $\pi$ -gebundene Struktur gemäß Abbildung 4.4c.

Anders als bei den Phenol-Ammoniak-Clustern, finden sich für entsprechende Indol-Komplexe nur relativ wenige Veröffentlichungen, die sich mit einem nichtstrahlenden Zerfallsmechanismus im Sinne des  $\pi\sigma^*$ -Reaktionsmodells von Domcke und Sobolewski beschäftigen. Dass ein solcher Zerfall für Indol in polarer Clusterumgebung von Bedeutung ist, folgte für Nibu *et al.* [NAM83] und Hager *et al.* [Hwa84, HDW87] aus den von ihnen bestimmten Fluoreszenzquantenausbeuten bzw. -lebensdauern. Allerdings nahmen sie als möglichen Mechanismus noch einen Triplettübergang bzw. einen prädissoziativen S<sub>2</sub>( $^1L_a$ )-Zustand an. Die zuletzt genannte Option wurde von Demmer *et al.* [DLW94] ausgeschlossen. Ausgehend von isotoopenabhängigen zeitaufgelösten Photoionisations-Experimenten am 3-Methylindol-(NH<sub>3</sub>)-Cluster konnten sie einen Zusammenhang zwischen dem nichtstrahlenden Zerfall und dem  $^1L_a$ -Zustand ausschließen.

Einen wesentlichen Beitrag zur Aufklärung des Zerfallsmechanismus in Indol-Ammoniak-Clustern lieferten Dedonder-Lardeux *et al.* [DGJ01] mit Nanosekunden-Pump-Probe-Experimenten ähnlich wie beim Phenol-Ammoniak-System (Kap. 4.1.2). Im Zweifarben-Massenspektrum bei langen Verzögerungszeiten (800 ns) registrierten sie auch für Indol protonierte Ammoniak-Cluster NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n-1</sub>. Im Analogieschluss wurde dieses Ergebnis wie in Gleichung 4.1 mit einem dissoziativen H-Atom-Transfer im  $\pi\sigma^*$ -Zustand des Indols begründet. Anders als bei Phenol konnten die Reaktionsprodukte jedoch nicht im Einfarben-Massenspektrum nachgewiesen werden. Aufgrund der verwendeten Laserimpulsdauer von  $\sim 10$  ns wurde daher davon ausgegangen, dass die Gesamtreaktion in angeregten IndNH(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-Clustern sehr viel langsamer ( $> 10$  ns) abläuft als in PhOH(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>.

Für reine Indol-Wasser-Cluster IndNH(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> gab es bislang keinen Hinweis auf die Existenz des  $\pi\sigma^*$ -Zustands. Dian *et al.* [DLZ03] gelang für IndNH(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> die Aufnahme eines S<sub>1</sub>-IR-Spektrums im Bereich der N–H-Streckschwingung, und sie stellten keinen signifikanten Unterschied zum S<sub>0</sub>-Spektrum fest. Ein solcher wäre im Falle eines H-Atom-Transfers zu erwarten gewesen, weshalb davon ausgegangen wurde, dass die

Energielücke zwischen  $S_1$ - und  $\pi\sigma^*$ -Zustand zu groß für eine effektive Kopplung ist.

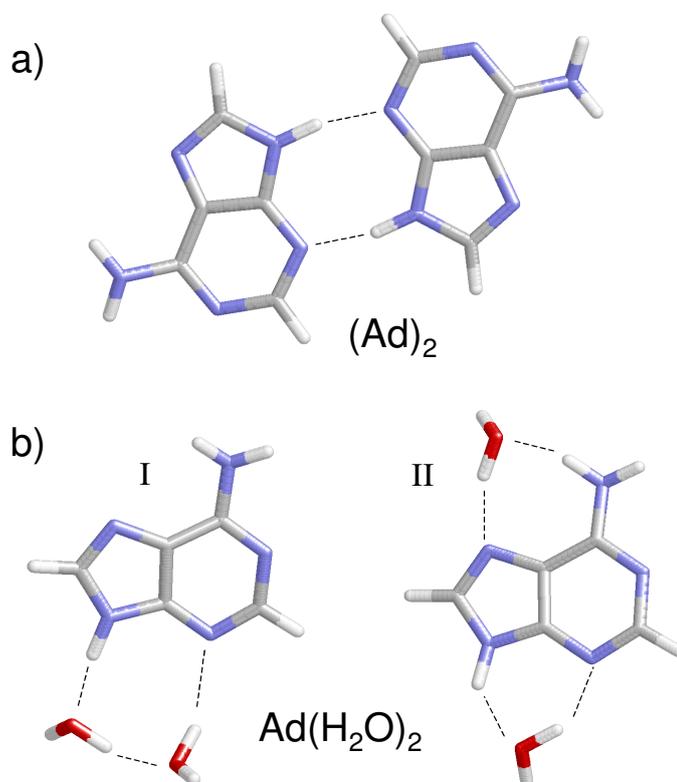
#### 4.1.4 Adenin-Cluster

Ein guter Überblick über den derzeitigen Stand der Forschung zu Nukleinbasen in der kondensierten Phase findet sich in einem kürzlich erschienen Artikel von Kohler *et al.* [CCH04]. Zu Adenin-Clustern sind dort nur vereinzelte Aussagen gemacht, weshalb hier auf die wesentlichen Arbeiten eingegangen wird.

##### Adenin-Basenpaare

Die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen verschiedenen und gleichartigen Nukleinbasen bestimmen maßgeblich die statischen und dynamischen Eigenschaften des DNS-Polynukleotids. Eine Hauptrolle spielen dabei elektrostatische Wasserstoffbrückenbindungen und über Dispersionskräfte stabilisierte gestapelte Strukturen. Anschauliche Beispiele hierfür sind in einer theoretischen Arbeit von Kabeláč und Hobza [KH01] zu finden, in welcher die Potentialzustandsflächen aller zehn möglichen Basenpaarkombinationen der DNS-Basen Adenin, Guanin, Thymin und Cytosin untersucht wurden. Für das Adenin-Dimer ( $\text{Ad}$ )<sub>2</sub> wurde das globale Minimum bei einer Geometrie mit symmetrischen  $\text{NH}\dots\text{N}/\text{N}\dots\text{NH}$ -Wasserstoffstoffbrückenbindungen gefunden, wie sie in Abbildung 4.5a gezeigt ist. Plützer *et al.* [PHK03] fanden keine Hinweise für diese spezielle Struktur in den von ihnen mittels Doppelresonanzverfahren aufgenommenen vibronische Spektren. Stattdessen beobachteten sie asymmetrische Wasserstoffbrückenverknüpfungen.

Die strukturellen Aussagen liefern wertvolle Hinweise hinsichtlich möglicher intermolekularer photochemischer Prozesse, die in den Basenpaaren in Konkurrenz zur intramolekularen Relaxationsdynamik treten können. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang, dass in verschiedenen Arbeiten von Plützer *et al.* [PHK03, PHK03b] für den  $\pi\pi^*(0-0)$ -Übergang in Adenin-Basenpaaren eine Rotverschiebung von mehr als 1000  $\text{cm}^{-1}$  relativ zum Adenin-Monomer registriert wurde. Dabei ist zu beachten, dass neben lokal angeregten  $\pi\pi^*$ -Zuständen auch Ladungstransfer- $\pi\pi^*$ -Zuständen existieren, in denen das HOMO-Orbital der einen Base und das LUMO-Orbital der anderen einfach besetzt sind. Sobolewski und Domcke [SD04] führten Rechnungen zum Guanin-Cytosin-Basenpaar durch und fanden, dass als photochemischer Relaxationskanal ein Protonentransfer im Ladungstransfer- $\pi\pi^*$ -Zustand mit anschließender Konversion zum Grundzustand in Frage kommt. Eine experimentelle Bestätigung für die Existenz dieses Mechanismus gelang erst kürzlich am Max-Born-Institut [SSR04].



**Abbildung 4.5:** Auf semiempirischen PM3-Niveau optimierte Strukturen für das Adenin-Dimer (a) sowie Adenin- $(H_2O)_2$  ((b)I und II). Die Geometrien entsprechen grob den von Hobza *et al.* [KH01, HKR04] berechneten Minima.

### Adenin-Wasser-Cluster

Die Komplexierung des Adenins mit Wasser beeinflusst dessen Struktur in bemerkenswerter Weise. So fanden Gu und Leszczynski [GLE99] in einer DFT-Studie, dass das 7H-Tautomer des Chromophoren in wässrigen Lösungen stark in Erscheinung treten sollte. Hobza *et al.* [HKR04] präsentierten aufwendige *ab initio*-Rechnungen kleiner Adenin-Wasser-Cluster  $Ad(H_2O)_{n=1,2}$  und ermittelten als stabilste Strukturen die des 9H-Tautomeren wie sie in Abbildung 4.5b für  $n = 2$  abgebildet sind. Größere Cluster wurden von Subhanov *et al.* [SSG03] untersucht.

Kim *et al.* waren die ersten, die  $Ad(H_2O)_n$ -Cluster im Molekularstrahl untersuchten. So konnten sie die Ionisationspotentiale für  $n = 0, 1, 2$  und  $3$  zu 8.45, 7.95, 7.80 und 7.70 eV bestimmen [KLH96]. In einer späteren Publikation [KKJ00] wiesen sie auf anormal kleine Ionensignalintensitäten hin, die für die Cluster relativ zum Adenin<sup>+</sup>-Signal in resonanter Zweiphotonenionisation bei 266 nm erzielt wurden. Sie erklärten diese mit einem entlang der Adenin... $(H_2O)_n$ -Koordinate repulsiven  $n\pi^*$ -Zustand, dessen Besetzung im Cluster durch interne Konversion ultraschnell erfolgen sollte. In einem

Femtosekundenexperiment [KLK02] wurde die Zeitkonstante für die vermeintliche Konversion und anschließende Spaltung der Adenin... $(\text{H}_2\text{O})_n$ -Bindung zu 200 fs bestimmt. In Kapitel 4.4.2 wird erläutert, warum diese Interpretation vermutlich nicht zutreffend ist.

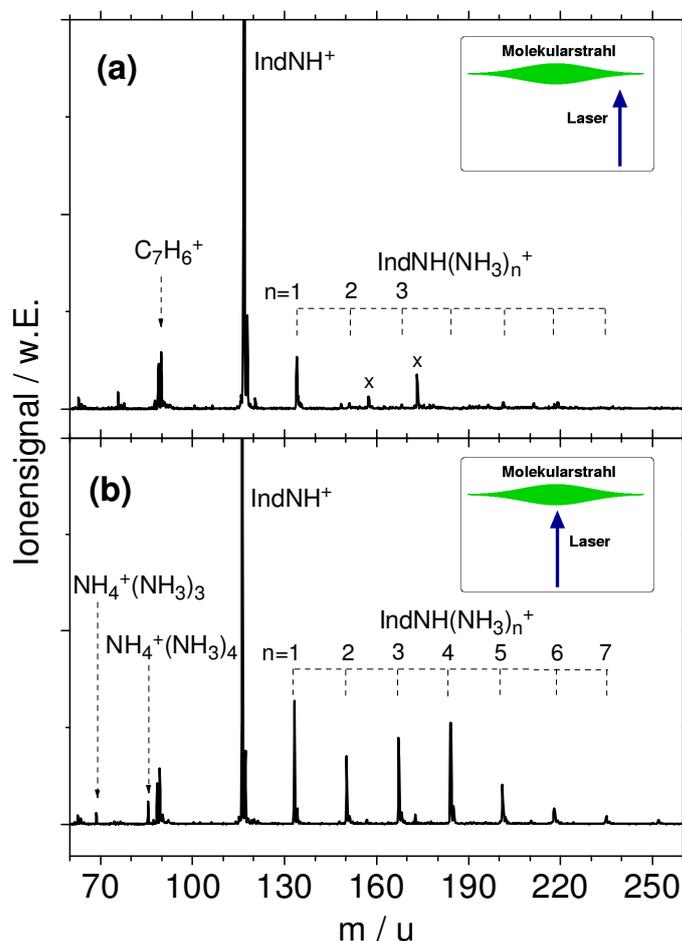
## 4.2 H-Transfer-Reaktion in Indol-Ammoniak-Clustern

In Kapitel 4.1.2 wurde der photoinduzierte H-Atom-Transfer als quasi konzertierter  $\pi\sigma^*$ -Elektronen-Protonen-Transfer am Beispiel der *Phenol*-Ammoniak-Cluster eingehend erläutert. Das an *Indol*-Ammoniak-Clustern durchgeführte Nanosekunden-Pump-Probe-Experiment von Dedonder-Lardeux *et al.* (siehe Kap. 4.1.3) lieferte einen ersten Hinweis darauf, dass eine gleichartige Reaktion auch in diesen Biochromophor-Solvens-Komplexen stattfindet. Eine Aufgabenstellung dieser Arbeit war es, das Indol-Ammoniak-System mit Hilfe der Femtosekundenspektroskopie zu untersuchen und die relevanten dynamischen Prozesse des H-Transfers im Detail aufzudecken. Dabei galt es unter anderem zu klären, wie sich die Rolle des  $\pi\sigma^*$ -Zustands im Indol bei Anwesenheit polarer Solvensmoleküle im Vergleich zum Monomer (Kap. 3.3) ändert.

Das Kapitel 4.2 macht den Hauptteil der vorliegenden Arbeit aus. Nach einer kurzen Beschreibung verschiedener messtechnischen Details werden kleine und große Mischcluster  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$  voneinander getrennt behandelt (Kap. 4.2.2 und 4.2.4). An gegebener Stelle (Kap. 4.2.3) sind die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen von H.-H. Ritze beschrieben. Das separate Unterkapitel 4.2.5 widmet sich den Fragmentradikalen  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ , die hier erstmals zeitaufgelöst als Produkte eines dissoziativen H-Transfers nachgewiesen werden konnten. Dem Problem des Abdampfens von  $\text{NH}_3$ -Molekülen wurde unter anderem mit Hilfe einer KETOF-Analyse (Kap. 4.2.6) besondere Beachtung geschenkt, um etwaigen Fehlaussagen hinsichtlich der Abhängigkeit der Clusterdynamik von der Anzahl an gebundenen Solvensmolekülen vorzubeugen. Im letzten Abschnitt 4.2.7 des Kapitels werden die erhaltenen Ergebnisse im Rahmen eines Photoreaktionsmodells der Indol-Ammoniak-Cluster zusammenfassend dargestellt.

### 4.2.1 Durchführung der Messungen

Das Indol wurde, wie bereits anhand von Abbildung 3.16 beschrieben, bei leicht erhöhter Temperatur im Durchflussstrom in die Gasphase überführt. Der zur Erzeugung der Cluster  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$  notwendige Ammoniak war dabei dem Trägergas Helium bzw. Argon je nach gewünschten Bedingungen mit einem Volumenanteil von 0.4 – 3 % oder 5 – 8 % beigemischt. Mittels der unterschiedlichen Konzentrationen, der Düsenöffnungs-dauer und durch den Zeitpunkt der Wechselwirkung zwischen Molekularstrahl- und Laserimpuls (vgl. Kap. 2.3.1) kann die Clusterverteilung in einem weiten Bereich kontrolliert eingestellt werden. Für die Experimente dieser Arbeit wurden zwei Verteilungen mit  $n \leq 2(3)$  und  $n \leq 6(7)$  gewählt. Abbildung 4.6 zeigt entsprechende typische Massenspektren, welche sich aus einer Pump-Probe-Ionisation mit einer Verzögerungs-



**Abbildung 4.6:** Typische Pump-Probe-Massenspektren der Indol-Ammoniak-Cluster für (a) eine enge ( $n \leq 1(2)$ ) und (b) eine breite ( $n \leq 6(7)$ ) Clusterverteilung. Die Verzögerungszeit zwischen Pump- ( $\lambda_{pu} = 263$  nm) und Probe- ( $\lambda_{pr} = 395$  nm) Impulsen betrug hier  $\tau = 300$  ps. Das Ion  $C_7H_6^+$  entspricht einem Indol-Fragment; die mit (x) gekennzeichneten Peaks basieren auf den Mischclustern Ar-Indol und Ar-Indol-NH<sub>3</sub>. Die eingefügten Graphiken stellen schematisiert die entsprechende Wechselwirkung zwischen Molekularstrahl- und Laserimpuls dar.

zeit  $\tau = 300$  ps zwischen Pump- und Probe-Impulsen ergaben. In beiden Fällen ist die Indol-Konzentration so niedrig, dass keine homogenen Cluster der Art  $(\text{IndNH})_n$  ( $n > 1$ ) beobachtet werden. Deutlich sind hingegen die Indol-Ammoniak-Mischcluster sowie die Fragmentionen  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_3$  und  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_4$  bei breiter Verteilung zu erkennen. Das Indol-Fragment-Ion  $C_7H_6^+$  und die in einigen Messungen detektierten Mischcluster mit Argon (Ar-Indol und Ar-Indol-NH<sub>3</sub>) spielen bezüglich der weiter unten vorgestellten Dynamikmessungen keine Rolle.

Die fünf zur Aufnahme der Ionentransienten eingesetzten Pumpwellenlängen  $\lambda_{pu} =$

250, 258, 263, 274 und 282 nm wurden in den meisten Messungen mit Hilfe der TOPAS-Einheiten am Multicolor-System (Kap. 2.2.2) mit einer Fluenz von  $F_{pu} \approx 0.5 - 1 \text{ mJ/cm}^2$  erzeugt. Die Probewellenlänge lag zumeist bei 395 oder 400 nm ( $F_{pr} \approx 5 \text{ mJ/cm}^2$ ). Lediglich für die in Abschnitt 4.2.5 beschriebene Detektion der Fragmentradikale  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$  wurden zur Ionisation die intensiven fundamentalen Laserimpulse direkt verwendet ( $\lambda_{pr} = 800 \text{ nm}$ ,  $F_{pr} \approx 25 \text{ mJ/cm}^2$ ).

Die gezeigten FEICO-Spektren der Indol-Ammoniak-Cluster wurden bei  $\lambda_{pu} = 263 \text{ nm}$  mit entsprechend verminderten Laserfluenzen aufgenommen. Weitere Messungen bei  $\lambda_{pu} = 258$  und  $274 \text{ nm}$  führten zu vergleichbaren Resultaten und sind hier nicht wiedergegeben. Da reines Ammoniak  $\text{NH}_3$  zum Verzögerungszeitpunkt  $\tau = 0$  ein intensives nichtresonantes Ionensignal zeigt, mussten die entsprechenden Clusterspektren korrigiert werden, um falsche Koinzidenzen auszuschließen. Hierzu wurde, wie in Kapitel 2.3.3 erläutert, ein gewisser Anteil des Gesamtelektronenspektrums von den Einzelspektren subtrahiert. Weiterhin ist bezüglich der FEICO-Darstellungen zu berücksichtigen, dass die Anzahl der pro Verzögerungszeit registrierten Laserschüsse nicht stets die gleiche ist, da bei der Auswertung Messserien mit unterschiedlichen Schrittparametern kombiniert wurden. Das Signal-Rausch-Verhältnis variiert daher leicht. Allgemein basiert die Fehlerberechnung auf der Poisson-Statistik.

Um mehr Informationen über die Natur der photoinduzierten Prozesse zu gewinnen, wurden auch Pump-Probe-Experimente mit deuterierten Clustern der Art  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_n$  durchgeführt. Außer deuteriertem Ammoniak (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.) enthalten diese  $d_1$ -Indol, bei welchem lediglich der an der 1-Position – d.h. am Stickstoff (vgl. Abb. 3.1) – lokalisierte Wasserstoff durch Deuterium substituiert ist. Für Details zur Herstellung dieser Substanz sei auf Anhang A.2 verwiesen.

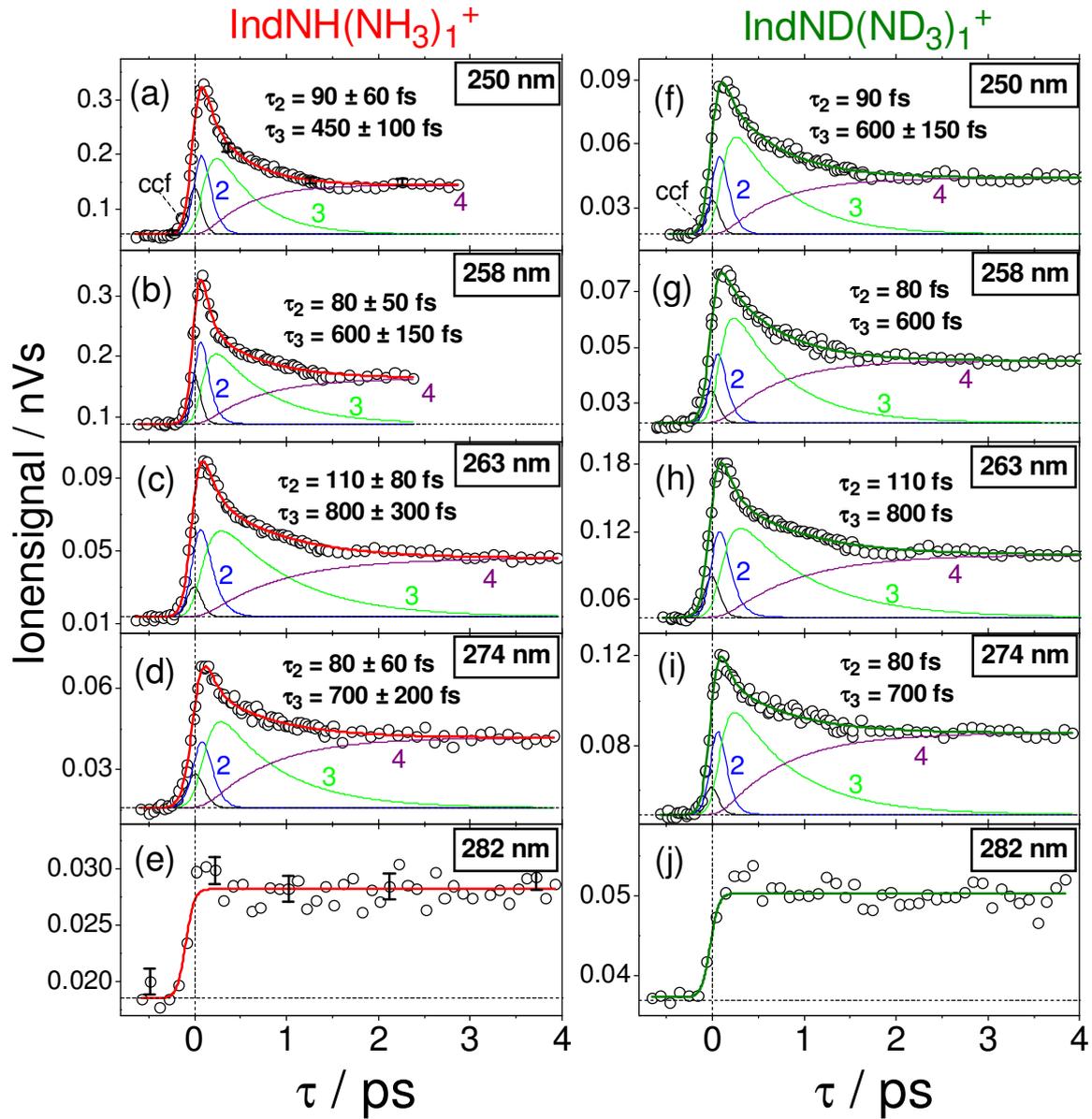
### 4.2.2 Kleine Mischcluster $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ ( $n \leq 3$ )

In diesem Abschnitt wird die photoinduzierte Dynamik der Mischcluster  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$  mit  $n \leq 3$  besprochen. Sie zeichnet sich sowohl auf der Kurzzeitskala als auch auf der Langzeitskala durch zu größeren Verzögerungszeiten hin abnehmende Pump-Probe-Signale aus. Ein gänzlich anderes Verhalten wird für die Cluster mit  $n \geq 4$  beobachtet, weshalb diese erst später in Kapitel 4.2.4 vorgestellt werden.

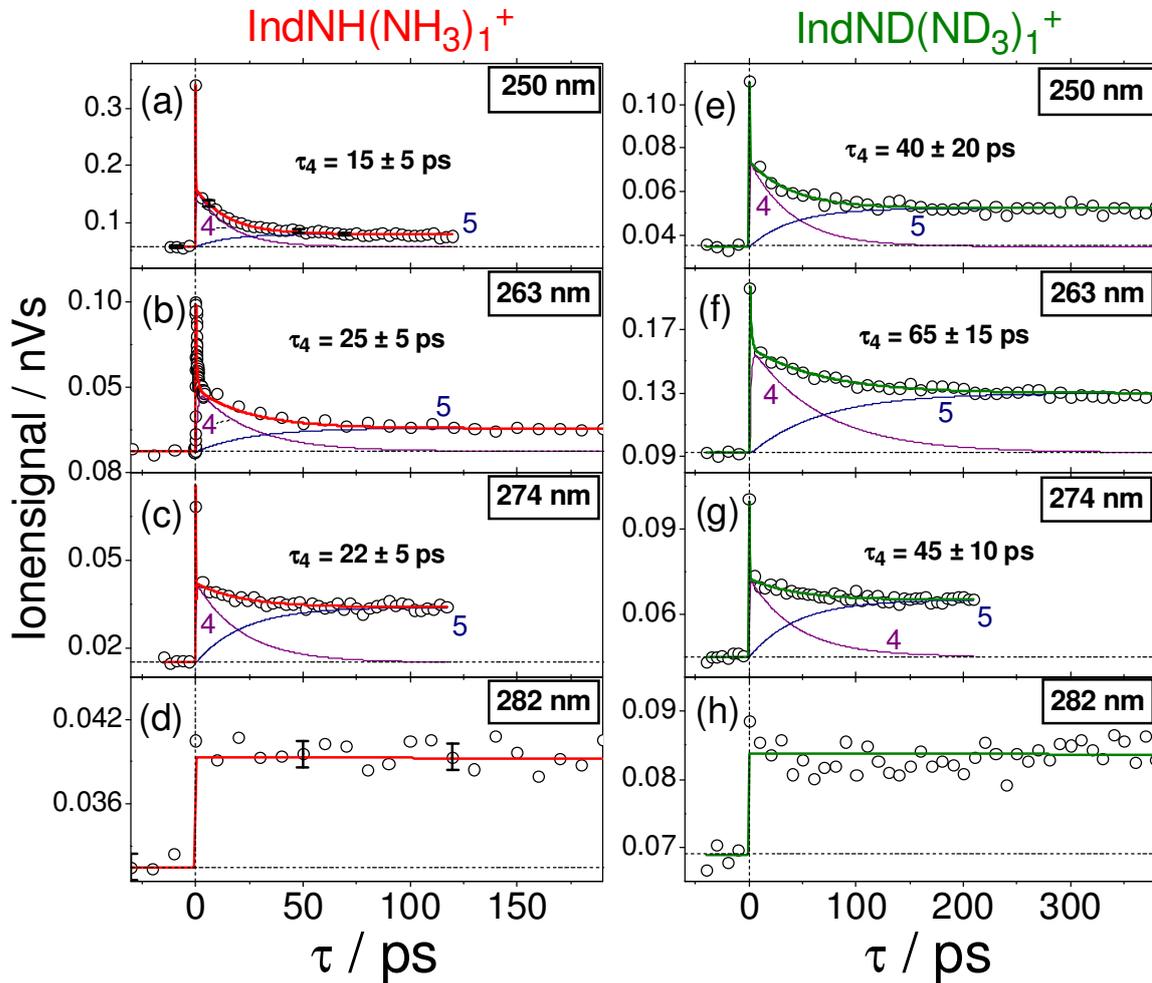
#### Zeitabhängige Ionensignale

##### *Experimentelle Resultate*

Die Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen die für das Heterodimer  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_1^+$  bei verschiedenen Pumpwellenlängen erhaltenen Ionttransienten auf der Kurz- sowie der Langzeitskala. Auf der rechten Seite der Darstellung finden sich die direkt vergleichbaren



**Abbildung 4.7:** Kurzzeit-Ionentransienten für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_1^+$  (a–e) und  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_1^+$  (f–j) bei verschiedenen Pumpwellenlängen  $\lambda_{pu} = 250 - 282$  nm. Die Daten wurden bei einer engen Clusterverteilung aufgenommen. Ordinatenwerte für unterschiedlichen Wellenlängen sind nur näherungsweise miteinander vergleichbar. Details zu den aus unterschiedlichen Anteilen zusammengesetzten Fitkurven und den Zeitkonstanten sind im Text erläutert. Bei  $\tau = 0$  wurde jeweils ein nichtresonanter Ionisationsanteil („ccf“) mit berücksichtigt.

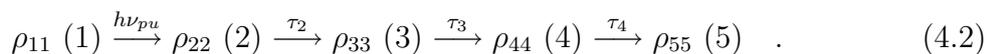


**Abbildung 4.8:** Langzeit-Ionentransienten für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_1^+$  (a–d) und  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_1^+$  (e–h) bei verschiedenen Pumpwellenlängen  $\lambda_{pu} = 250 - 282 \text{ nm}$ . Die Daten basieren auf einer engen Clusterverteilung. Details zu den aus unterschiedlichen Anteilen zusammengesetzten Fitkurven und den Zeitkonstanten sind im Text erläutert.

Transienten der deuterierten Spezies  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_1^+$ . Die Daten entstammen durchweg Messungen mit engen Clusterverteilungen gemäß Abbildung 4.6a, was auch an den teilweise sehr kleinen Ordinatenwerten abgelesen werden kann. Letztere sind direkt mit dem jeweiligen Signal-Rausch-Verhältnis korreliert, welches sich in erster Näherung aus der Streuung der Messpunkte um die Fitkurven ergibt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur wenige ausgewählte Fehlerbalken eingezeichnet, die auf einer aus mehreren Messserien ermittelten Standardabweichung basieren.

Im Gegensatz zum Indol-Monomer (vgl. Abb. 3.17 und 3.18) zeigen die Clustertansienten eine ausgeprägte Dynamik, die sich als Signalabfall für  $\tau > 0$  bemerkbar macht. Eine nähere Betrachtung ergibt, dass sich die Kurvenverläufe im Modell der

um Ratengleichungen erweiterten Bloch-Gleichungen (vgl. Kap. 2.4.2) zumeist durch zwei Zeitkonstanten auf der Kurzzeitskala ( $\tau_2, \tau_3 < 1$  ps) und eine Zeitkonstante auf der Langzeitskala ( $\tau_4 \approx 10 - 100$  ps) charakterisieren lassen. Die Existenz der kürzesten Zeitkonstante ( $\sim 100$  fs) ist dabei insbesondere durch die relativ sichere Festlegung des experimentellen Zeitnullpunkts z.B. anhand der Indol<sup>+</sup>-Transiente (vgl. Kap. 3.3.2) begründet. Allgemein liegt den Fitkurven das folgende kinetische Reaktionsschema zugrunde:

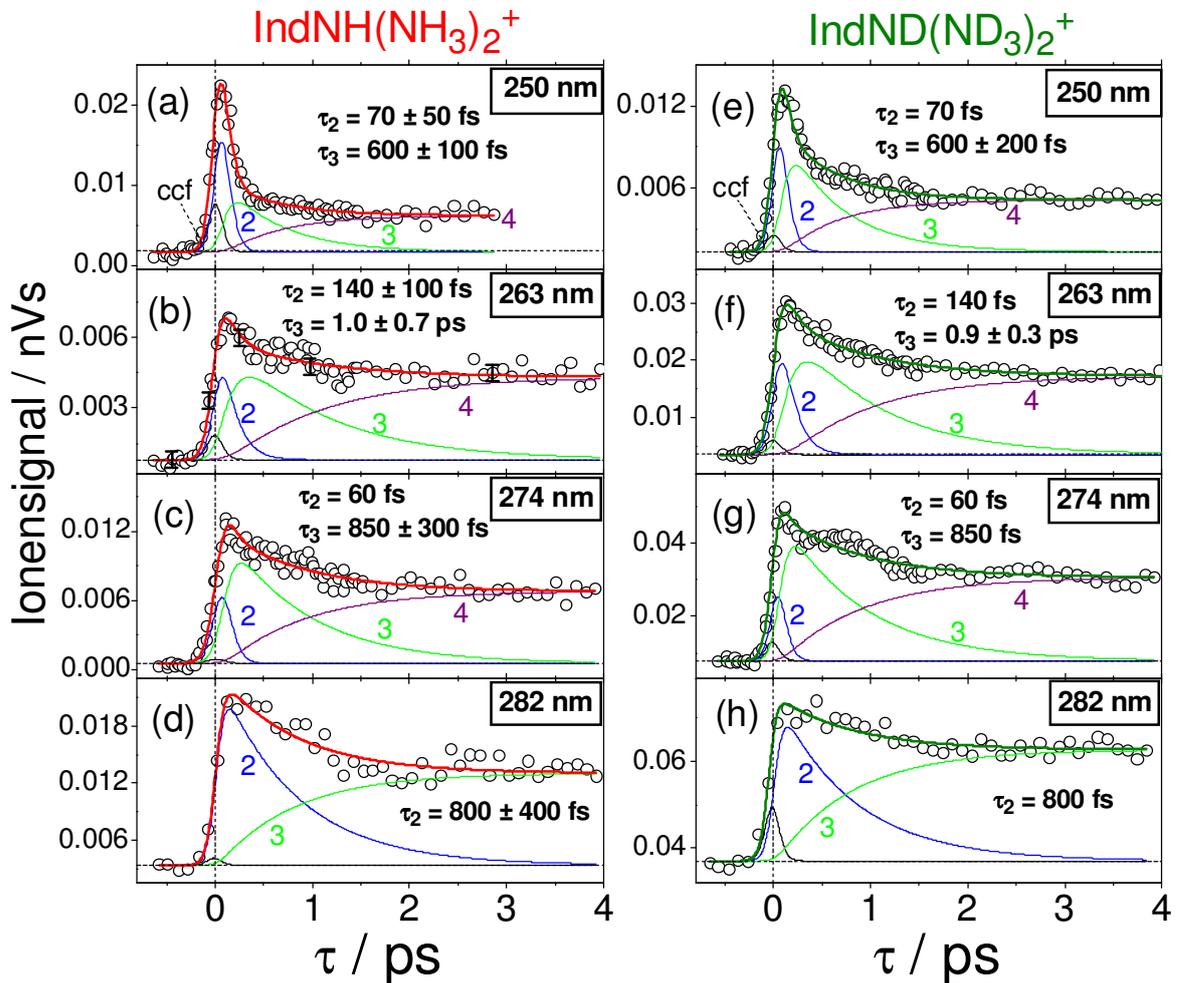


Dabei wird entsprechend den Ergebnissen zum Indol-Monomer (Kap. 3.3.2) der Schritt der optischen Anregung bzw. die anfängliche Dynamik im Sinne des inkohärenten Grenzfalls behandelt. Das gesamte modellierte Ionensignal ergibt sich gemäß Gleichung 2.48 als Superposition der Anteile  $\rho_{ii}$  ( $i > 1$ ), wobei auch eine Kreuzkorrelationsfunktion zur Erfassung nichtresonanter Pump-Probe-Beiträge bei  $\tau = 0$  mit berücksichtigt wird. Die in Klammern angegebenen Zahlen in Gleichung 4.2 entsprechen den markierten Anteilen aus den Abbildungen der Transienten. Eine Ausnahme hinsichtlich der Annahme dreier separater Zeitkonstanten stellen die bei  $\lambda_{pu} = 282$  nm aufgenommenen Daten dar (Abb. 4.7e,j und Abb. 4.7d,h). Weder auf der Kurz- noch auf der Langzeitskala wird hier eine Dynamik beobachtet.

Die transienten Ionensignale des Clusters IndNH(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> ( $n = 2$ ) sind in den Abbildungen 4.9 (Kurzzeitskala) und 4.10 (Langzeitskala) aufgetragen. Die Art der Darstellung ist analog zum Heterodimer. Gleiches gilt für die Erstellung der Fitkurven nach Gleichung 4.2. Interessanterweise zeigt sich dabei auch bei  $\lambda_{pu} = 282$  nm eine Kurzzeitdynamik (Abb. 4.9d,h), wenngleich diese im Gegensatz zu den kürzeren Pumpwellenlängen nur durch eine Zeitkonstante bestimmt ist.

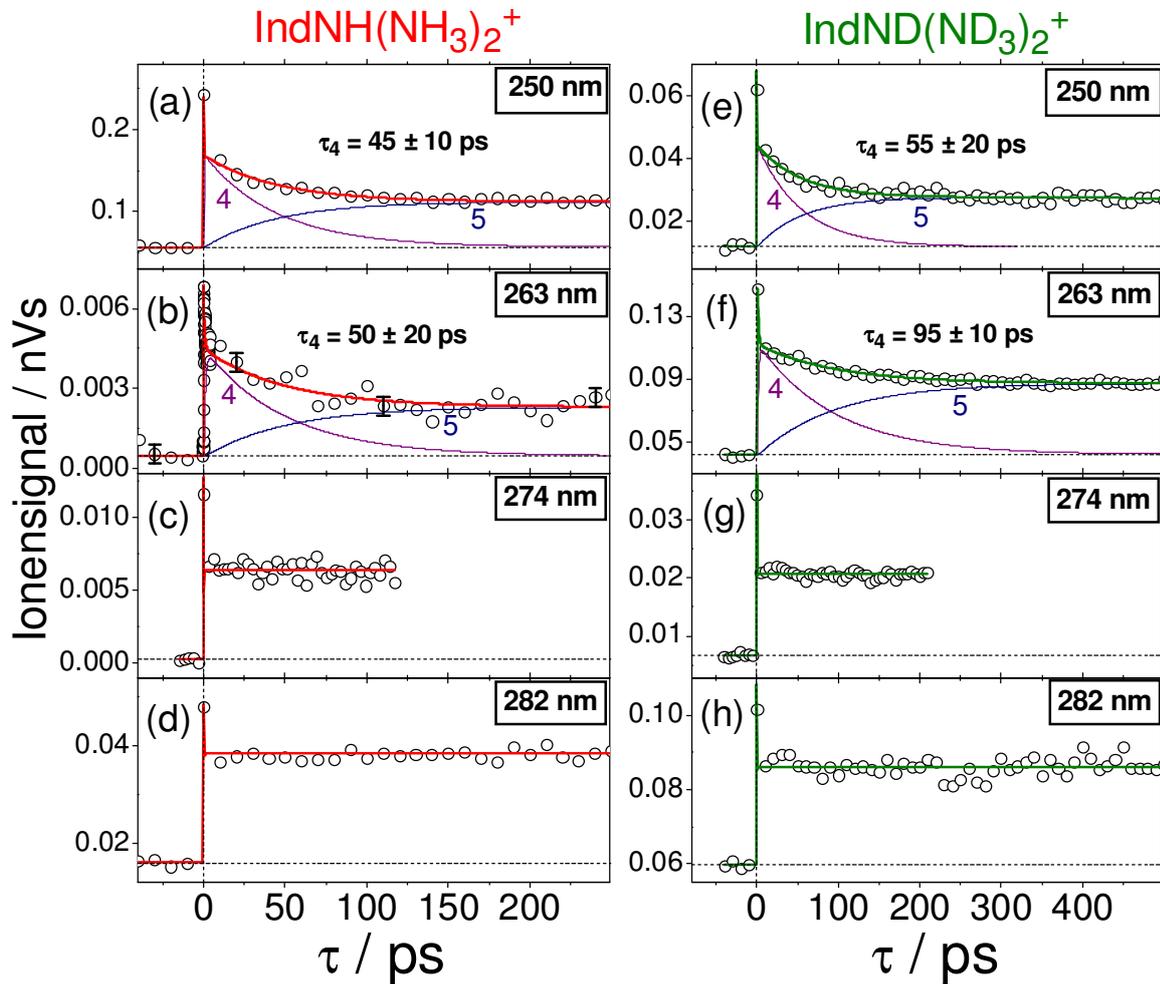
Die Abbildungen 4.11 und 4.12 zeigen die für  $n = 3$  erhaltenen Signale. Auf der Kurzzeitskala sind dabei teilweise Daten gegenüber gestellt, die unterschiedlichen Pumpwellenlängen entsprechen. Dieser Umstand hängt damit zusammen, dass hier nur in zwei Fällen – für IndNH(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> bei  $\lambda_{pu} = 282$  nm und für IndND(ND<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> bei  $\lambda_{pu} = 274$  nm – auf einer engen Clusterverteilung basierende Ionentransienten in auswertbarer Form aufgenommen wurden. Den Daten der Langzeitskala liegt ausschließlich eine breite Verteilung zugrunde. Hinsichtlich der Pumpwellenlänge von 282 nm ist zu bemerken, dass sich zusätzlich zu einer wie bei  $n = 2$  zu detektierenden Kurzzeitkonstante (Abb. 4.11c) auch ein ausgeprägter Signalabfall auf der Langzeitskala ergibt (Abb. 4.12d,h)

Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die aus den Anpassungen erhaltenen Werte für die Zeitkonstanten  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  und  $\tau_4$  der nicht deuterierten und deuterierten Mischcluster ( $n \leq 3$ ). Dabei ist auch die Anregungswellenlänge  $\lambda_{pu} = 258$  nm mit einbezogen, welche graphisch lediglich in Abbildung 4.7 berücksichtigt wird. Die angegebenen Fehlerbereiche spiegeln die mit der Anpassung verbundene Unsicherheit wider, welche in



**Abbildung 4.9:** Kurzzeit-Ionentransienten für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_2^+$  (a–d) und  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_2^+$  (e–h) bei verschiedenen Pumpwellenlängen. Die Art der Darstellung entspricht Abbildung 4.7, wobei die Ordinatenwerte auch hier nicht direkt vergleichbar sind.

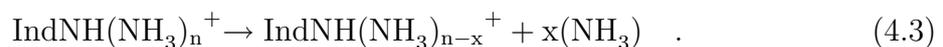
erster Linie durch das jeweilige Signal-Rausch-Verhältnis sowie die Unkenntnis der den einzelnen Anteilen  $\rho_{ii}$  zuzuordnenden Ionisationseffizienzen  $P_i$  (vgl. Gl. 2.48) bedingt ist. Im Falle der Kurzzeitkonstante  $\tau_2$  hängt der Fehler auch mit der limitierten Zeitauflösung und dem unbekanntem Beitrag des nichtresonanten Pump-Probe-Signals zusammen. Bei den deuterierten Clustern wurde in einigen Fällen auf eine Fehlerangabe verzichtet, wenn kein deutlicher Isotopeneffekt auszumachen war. Dies trifft auf alle Zeitkonstanten der Kurzzeitskala ( $\tau_2, \tau_3$ ) zu. Des Weiteren ist auch dort kein Fehlerbereich angegeben, wo der Verlauf der Ionentransiente keine eindeutige Festlegung der entsprechenden Zeitkonstante erlaubt. Ein Beispiel ist die für  $n = 3$  bei breiter Clusterverteilung aufgenommene Kurzzeitdynamik (Abb. 4.11a,b,d,e). Der zeitliche Abfall der Ionensignale ist hier nur sehr schwach ausgeprägt und lässt insbesondere eine Bestim-

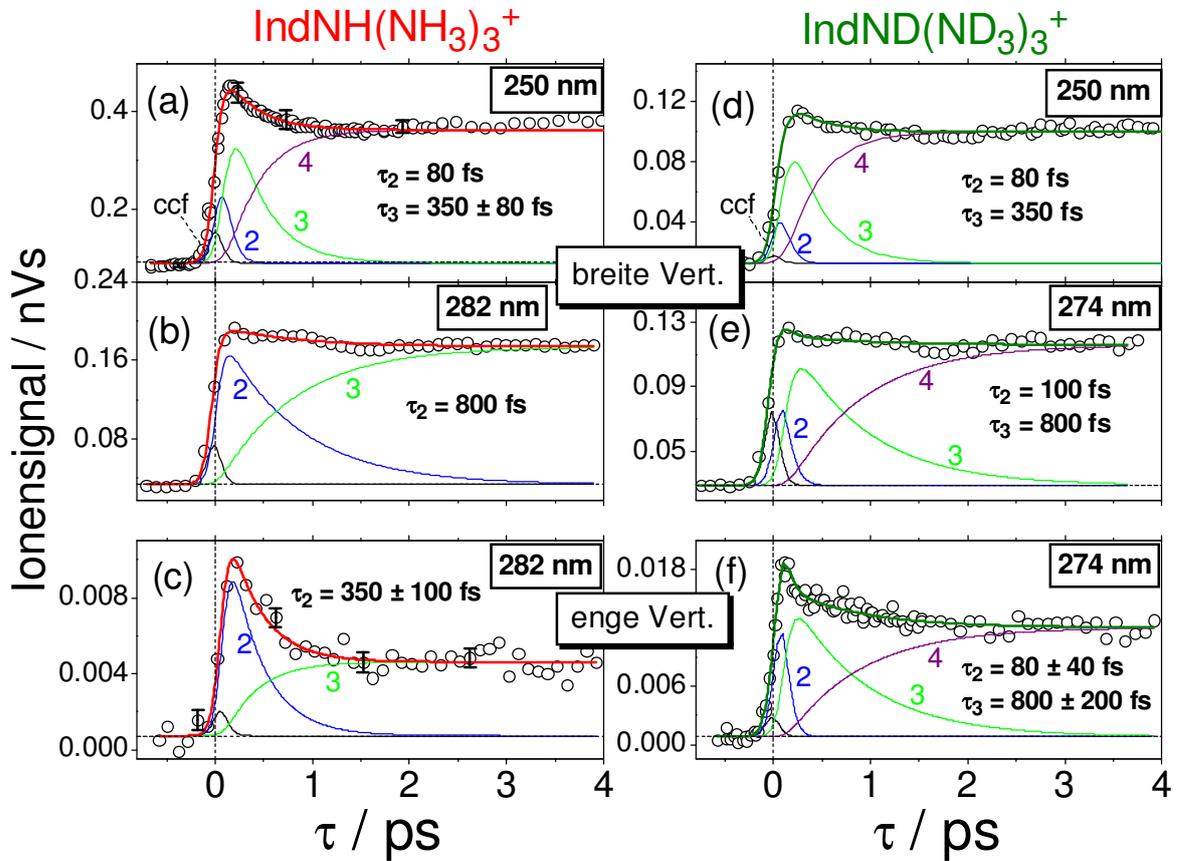


**Abbildung 4.10:** Langzeit-Ionentransienten für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_2^+$  (a–d) und  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_2^+$  (e–h) bei verschiedenen Pumpwellenlängen. Die Art der Darstellung entspricht Abbildung 4.8.

mung von  $\tau_2$  nicht zu. Allerdings zeigen die bei der engen Verteilung aufgenommenen Transienten (Abb. 4.11c,f), dass die Dynamik in ähnlicher Weise verläuft wie für die kleineren Cluster. Dies kommt auch durch die überall gleich geartete Pikosekunden-Dynamik (Abb. 4.8, 4.10, 4.12) zum Ausdruck. Zur Anpassung der Transienten in Abbildung 4.11 wurde daher in jedem Fall ein zu den Clustern  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_1$  bzw.  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_2$  äquivalentes kinetisches Modell angenommen.

Der für  $n = 3$  dokumentierte Unterschied zwischen enger und breiter Clusterverteilung ist, wie in Kapitel 4.2.6 gezeigt wird, auf Fragmentationsprozesse in den durch den Probeprozess generierten Ionen zurückzuführen. Sie können folgendermaßen wiedergegeben werden:

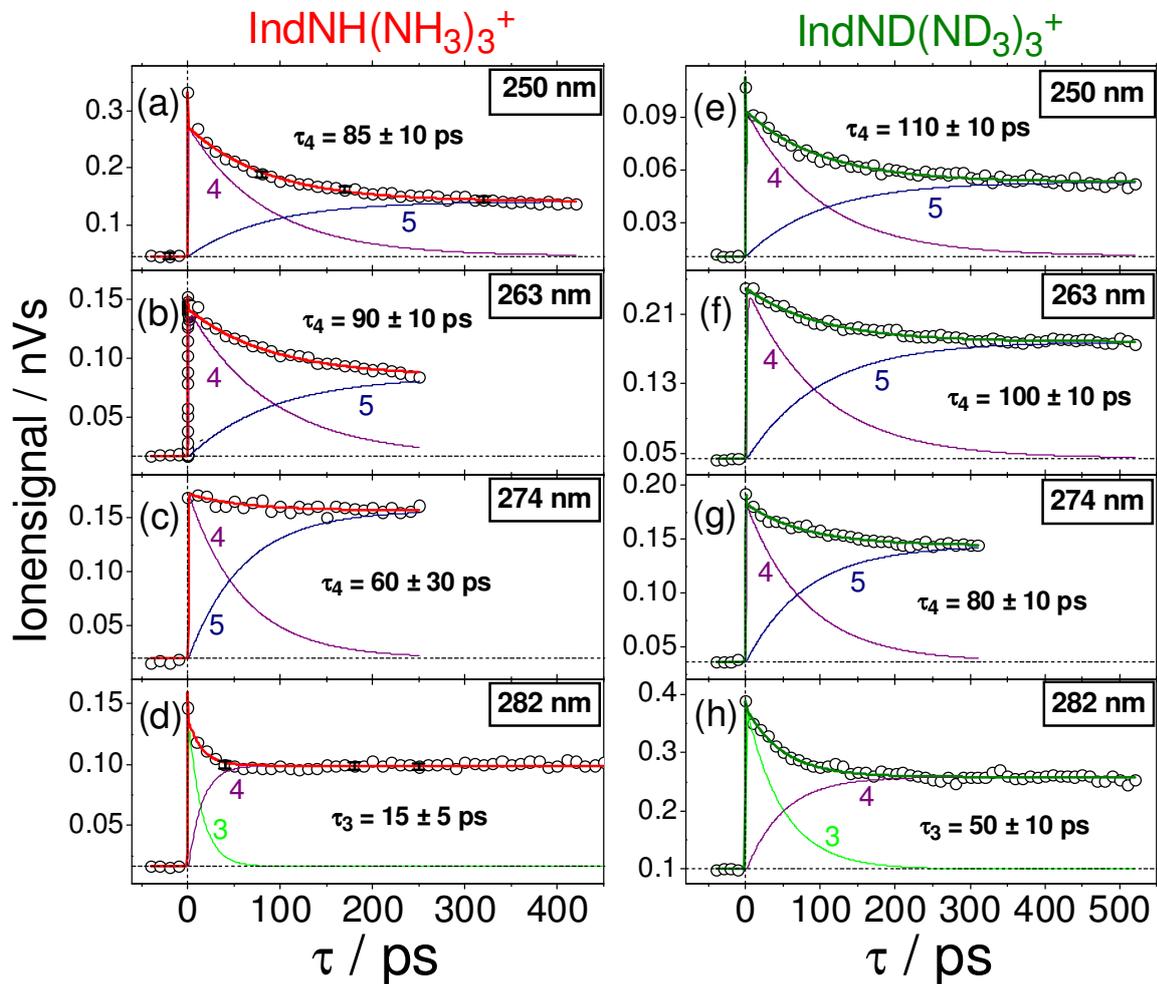




**Abbildung 4.11:** Kurzzeit-Ionentransienten für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_3^+$  (a–c) und  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_3^+$  (d–f) bei verschiedenen Pumpwellenlängen. Die in den Teilgraphiken a,b,d, und e aufgetragenen Datenpunkte basieren auf einer breiten Clusterverteilung, während in den Teilgraphiken c und f die Ergebnisse einer engen Clusterverteilung ( $n \leq 3$ ) dokumentiert sind. Die Fitkurven sind im Text erläutert.

Dieses Abdampfen vollzieht sich auf der Nano- bzw. Mikrosekunden-Zeitskala und steht in keinem Zusammenhang mit der Dynamik in den angeregten neutralen Zuständen, wengleich es deren Beobachtbarkeit unter Umständen einzuschränken vermag. Dieser für breite Verteilungen nicht zu vernachlässigende Aspekt wird im Zusammenhang mit den großen Mischclustern (Kap. 4.2.4) weiter erörtert. Hier kann festgehalten werden, dass vor allem die für  $n = 3$  registrierte Langzeitdynamik (Abb. 4.12), welche auf tendenziell breiteren Clusterverteilungen basiert, aufgrund der Abdampfprozesse mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist. Die generelle Aussagekraft der Ionentransienten sowie der hieraus bestimmten Zeitkonstanten  $\tau_4$  wird dadurch jedoch nicht geschmälert.

Bei der Diskussion der mit den Zeitkonstanten in Tabelle 4.1 verbundenen Fehler ist stets zu beachten, dass das Reaktionsschema 4.2 die dynamischen Prozesse in den Clustern lediglich modellhaft wiederzugeben vermag. Im folgenden wird eine entsprechende



**Abbildung 4.12:** Langzeit-Ionentransienten für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_3^+$  (a–d) und  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_3^+$  (e–h) bei verschiedenen Pumpwellenlängen. Allen Daten liegt eine breitere Clusterverteilung ( $n \leq 4 - 5$ ) zugrunde. Ansonsten entspricht die Art der Darstellung Abbildung 4.8.

physikalische Interpretation zunächst für die Kurzzeitdynamik und im Anschluss für die Langzeitdynamik gegeben. Sie basiert auf dem in den Kapiteln 4.1.2 und 4.1.3 eingeführten  $\pi\sigma^*$ -Reaktionsmodell für Biochromophor-Solvens-Cluster.

#### Diskussion der Kurzzeitdynamik

Als Ausgangspunkt zur Diskussion der aus den Ionentransienten abgeleiteten Dynamik dient das in Abbildung 4.13 gezeigte Energieniveauschema des Indol-Ammoniak-Heterodimers  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_1$ . Es ergibt sich aus spektroskopischen, der Literatur entnommenen Daten bezüglich der adiabatischen Energien des  $S_1(L_b)$ - sowie des  $D_0^+$ -Zustands und quantenchemischen Rechnungen zum  $S_3(\pi\sigma^*)$ -Zustand, welche von H.-H. Ritze am

**Tabelle 4.1:** Aus den Ionentransienten erhaltene Zeitkonstanten  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  und  $\tau_4$  der Cluster  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_{n=1,2,3}$  (H) und  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_{n=1,2,3}$  (D) bei fünf verschiedene Pumpwellenlängen  $\lambda_{pu}$ . Für Details und Interpretation: siehe Text.

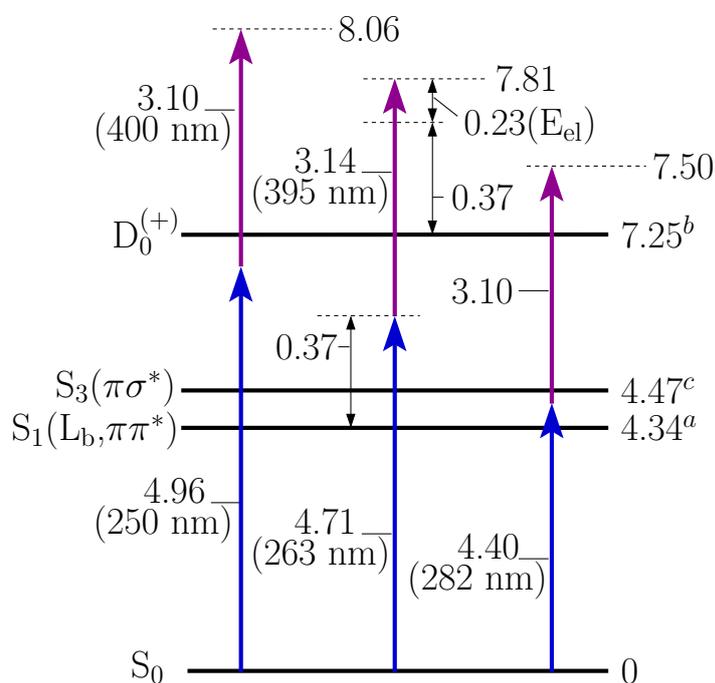
| n | $\lambda_{pu}/\text{nm}$ | $\tau_2/\text{fs}$ |                    | $\tau_3/\text{fs}$ |                    | $\tau_4/\text{ps}$      |                          |
|---|--------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|--------------------------|
|   |                          | H                  | D                  | H                  | D                  | H                       | D                        |
| 1 | 250                      | $90 \pm 60$        | $\sim 90$          | $450 \pm 100$      | $600 \pm 150$      | $15 \pm 5$              | $40 \pm 20$              |
|   | 258                      | $80 \pm 50$        | $\sim 80$          | $600 \pm 150$      | $\sim 600$         | $20 \pm 5$              | $40 \pm 10$              |
|   | 263                      | $110 \pm 80$       | $\sim 110$         | $800 \pm 300$      | $\sim 800$         | $25 \pm 5$              | $65 \pm 15$              |
|   | 274                      | $80 \pm 60$        | $\sim 80$          | $700 \pm 200$      | $\sim 700$         | $22 \pm 5$              | $45 \pm 10$              |
|   | 282                      | n. b. <sup>a</sup> | n. b. <sup>a</sup> | n. b. <sup>a</sup> | n. b. <sup>a</sup> | $> 10^3$                | $> 10^3$                 |
| 2 | 250                      | $70 \pm 50$        | $\sim 70$          | $600 \pm 100$      | $600 \pm 200$      | $45 \pm 10$             | $55 \pm 20$              |
|   | 258                      | $\sim 80$          | $\sim 80$          | $600 \pm 100$      | $\sim 600$         | $40 \pm 15$             | $50 \pm 20$              |
|   | 263                      | $140 \pm 100$      | $\sim 140$         | $1000 \pm 700$     | $900 \pm 300$      | $50 \pm 20$             | $95 \pm 10$              |
|   | 274                      | $\sim 60$          | $\sim 60$          | $850 \pm 300$      | $\sim 850$         | $> 10^3$                | $> 10^3$                 |
|   | 282                      | $800 \pm 400$      | $\sim 800$         | n. b. <sup>a</sup> | n. b. <sup>a</sup> | $> 10^3$                | $> 10^3$                 |
| 3 | 250                      | $\sim 80$          | $\sim 80$          | $350 \pm 80$       | $\sim 350$         | $85 \pm 10$             | $110 \pm 10$             |
|   | 258                      | n. g. <sup>b</sup> | n. g. <sup>b</sup> | n. g. <sup>b</sup> | n. g. <sup>b</sup> | $80 \pm 20$             | n. g. <sup>b</sup>       |
|   | 263                      | $\sim 80$          | $\sim 100$         | $\sim 800$         | $\sim 800$         | $90 \pm 10$             | $100 \pm 10$             |
|   | 274                      | n. g. <sup>b</sup> | $80 \pm 40$        | n. g. <sup>b</sup> | $800 \pm 200$      | $60 \pm 30$             | $80 \pm 10$              |
|   | 282                      | $350 \pm 100$      | n. g. <sup>b</sup> | n. b. <sup>a</sup> | n. g. <sup>b</sup> | $15 \pm 5$ ( $\tau_3$ ) | $50 \pm 10$ ( $\tau_3$ ) |

<sup>a</sup> „n. b.“: nicht beobachtbar    <sup>b</sup> „n. g.“: nicht gemessen

MBI durchgeführt wurden (vgl. Kap. 4.2.3). Der für den  $\pi\sigma^*$ -Zustand berechnete Wert von 4.47 eV bezieht sich dabei auf eine optimierte Struktur der Art  $\text{IndNH}\dots\text{NH}_3$ , in welcher das H-Atom der Azin-Gruppe wie im  $S_0$ -Zustand am Indolyl-Rest lokalisiert ist. Das mit einer H-Transfer-Geometrie  $\text{IndN}\dots\text{NH}_4$  assoziierte globale Minimum liegt mit 4.0 eV noch wesentlich tiefer (siehe auch Abb. 4.29). Für nähere Details zu den Rechnungen sei auf Abschnitt 4.2.3 verwiesen. Die spektroskopischen Arbeiten zum  $S_1(L_b)$ - und  $D_0^+$ -Zustand des  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_2$ -Clusters [HIS86] ergeben gegenüber dem Heterodimer lediglich eine Rotverschiebung von 20 bzw. 50 meV. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass sich die Energieniveauschemata der größeren Indol-Ammoniak-Cluster bis  $n = 3$  von Abbildung 4.13 grundsätzlich nur wenig unterscheiden.

Bei einem Vergleich mit Abbildung 3.19 fällt auf, dass durch die Anbindung eines  $\text{NH}_3$ -Moleküls sowohl der ionische Grund- als auch der  $\pi\sigma^*$ -Zustand mit 0.51 bzw. 0.2 eV relativ zum Indol-Monomer sehr viel stärker abgesenkt werden als der  $L_b$ -Zustand, wo die Differenz der Energien lediglich 0.03 eV beträgt.<sup>2</sup> Eine Ursache hierfür ist die

<sup>2</sup>Eine berechnete Energiedifferenz von 0.3 eV zwischen dem  $\text{IndNH-S}_0$ - und dem  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)\text{-S}_0$ -



**Abbildung 4.13:** Energieniveauschema des Indol-Ammoniak-Heterodimers. Drei verschiedene Pump- und Probephotonenenergien sind durch Pfeile angedeutet. Die für die einzelnen Zustände angegebenen Werte entsprechen Übergangsenergien aus dem Grundzustand in eV. Sie basieren auf den folgenden Quellen: <sup>a</sup> [HWa84]; <sup>b</sup> [HIS86]; <sup>c</sup> von H.-H. Ritzte berechneter Wert für den  $\pi\sigma^*$ -Zustand in seiner optimierten, nicht der H-Transfer-Struktur entsprechenden Geometrie.

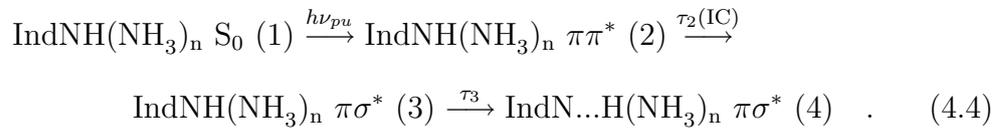
Wechselwirkung der positiven Ionenladung bzw. des ausgeprägten  $\pi\sigma^*$ -Dipolmoments (vgl. Abb. 3.6) mit dem polaren Solvensmolekül. In ähnlicher Weise ist im Sinne des  $L_a$ - $L_b$ -Inversionsmodells (Kap.4.1.1) auch eine stärkere Absenkung des  $S_2(L_a)$ -Zustands zu erwarten. Da keine eindeutigen spektroskopischen Hinweise hierauf existieren, wurde der  $L_a$ -Zustand in Abbildung 4.13 nicht eingezeichnet. Es ist allerdings davon auszugehen, dass bei den hier verwendeten Pump- und Probephotonenenergien eine Anregung *beider*  $\pi\pi^*$ -Zustände mit vergleichbarer Überschussenergie möglich sein sollte.

Der Abstand zwischen dem  $\pi\pi^*$ - und dem  $\pi\sigma^*$ -Zustand ist im Falle der Cluster sehr viel geringer als für das Indol-Monomer. Es sollte daher nach der optischen Anregung mit großer Wahrscheinlichkeit die von Domcke und Sobolewski prognostizierte interne Konversion (Kap. 3.1.2) stattfinden, welche für das isolierte Chromophor ausgeschlossen werden musste (Kap. 3.3.2). Die Zeitkonstante  $\tau_2$  ist ein direkter experimenteller Hinweis auf diesen nichtadiabatischen Prozess und kann entsprechend gedeutet werden. Einen endgültigen Beweis liefern die FEICO-Spektren, welche später vorgestellt

---

Zustand ist in Abb. 4.13 nicht vermerkt, da die  $S_0$ -Energie jeweils als Nullreferenz gesetzt wurde.

werden. Der Übergang vom  $\pi\pi^*$ - in den  $\pi\sigma^*$ -Zustand repräsentiert allerdings nur den ersten Schritt des quasi konzertierten Elektronen-Protonen-Transfers, wie er nach den Ausführungen in den Kapiteln 4.1.2 und 4.1.3 für Biochromophor-Solvens-Cluster der hier besprochenen Art zu erwarten ist. Unmittelbar nach der internen Konversion liegt der  $\pi\sigma^*$ -Zustand in einer metastabilen, gleichsam „naszierenden“ Konfiguration vor, die der Theorie zufolge durch eine schnelle Umlagerung des Azin-Protons vom Indol-Chromophor zum Ammoniak-Solvens aufgelöst werden kann. Es liegt nahe, die Zeitkonstante  $\tau_3$  mit diesem Vorgang in Zusammenhang zu bringen, so dass sich die Kurzzeitdynamik insgesamt durch ein Schema der folgenden Art charakterisieren lässt:



Dabei muss  $\tau_3$  jedoch nicht ausschließlich und direkt auf der Protonenbewegung basieren. Es sind auch andere schnelle, hiermit gekoppelte Vorgänge auf der  $\pi\sigma^*$ -Zustandsfläche denkbar, die in gleicher Weise zu einer Reduktion der Ionisationsrate führen können. Ein Beispiel hierfür wird zusammen mit den theoretischen Resultaten in Kapitel 4.2.3 erörtert. Die prinzipielle Existenz der Protonenumlagerung bzw. des H-Transfers kann an dieser Stelle als gesichert vorausgesetzt werden. Ein direkter Beweis ist die Detektion der schon angesprochenen Fragmentradikale  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ , welche in Kapitel 4.2.5 besprochen werden.

Wie bereits erläutert wurde, sind die für die Kurzzeitkonstanten bestimmten Werte in Tabelle 4.1 mit einer relativ großen Unsicherheit verbunden. Es ist aus diesem Grund nicht möglich, etwaige Änderungen von  $\tau_2$  in Abhängigkeit von der Pumpwellenlänge bei  $\lambda_{pu} = 250 - 274$  nm festzustellen. Solche sind in einem Bereich von  $\pm 30$  fs nicht auszuschließen. Für  $\tau_3$  lässt sich unter Umständen für die Clustergrößen  $n = 1$  und  $n = 2$  eine Tendenz zu größeren Werten mit zunehmenden  $\lambda_{pu}$  erahnen. Ein Grund hierfür könnte die abnehmende Überschussenergie im  $\pi\pi^*$ - bzw.  $\pi\sigma^*$ -Zustand sein, wodurch der Protonentransfer und/oder die oben postulierten, hiermit gekoppelten Prozesse möglicherweise geringfügig langsamer verlaufen.

Weder für  $\tau_2$  noch für  $\tau_3$  wird im Pumpwellenlängenbereich 250 – 274 nm ein ausgeprägter Isotopeneffekt gefunden. Offenbar verläuft der quasi konzertierte Elektronen-Protonen-Transfer für die isotopomeren Indol-Ammoniak-Cluster in ähnlicher Weise. Eine wirkungsvolle energetische Barriere kann somit ausgeschlossen werden. Dies ist klar im Gegensatz zu den am Phenol-Ammoniak-System erzielten Resultaten (vgl. Kap. 4.1.2). Die dort bestimmten Lebensdauern sind stark isotonenabhängig und zudem um eine Größenordnung länger als die in Tabelle 4.1 aufgelisteten Kurzzeitkonstanten. Es ist daher davon auszugehen, dass die interne Konversion zum  $\pi\sigma^*$ -Zustand und/oder

die sich daran anschließende Dynamik in  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_n$  gänzlich anders verläuft als in  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ . Dabei ist allerdings in Rechnung zu stellen, dass die Überschussenergie bei der Anregung der Cluster in den Indol-Experimenten größer ausfällt als in den Pikosekunden-Studien zum Phenol-Ammoniak.

Beim Vergleich der Clustergrößen  $n = 1$  und  $n = 2$  sind anhand der Kurzzeitkonstanten keine wesentlichen Unterschiede festzustellen (Ausnahme:  $\lambda_{pu} = 282$  nm). Die in den Abbildungen 4.7 und 4.9 angegebenen Ordinatenwerte zeigen jedoch, dass die Signalstärken für  $n = 1$  mit zunehmender Pumpwellenlänge tendenziell abnehmen, während für  $n = 2$  kein derartiger Effekt beobachtet wird, obwohl die Daten bei jeweils identischen Bedingungen gewonnen wurden. Zum Teil kann dieser Sachverhalt durch die experimentellen Gegebenheiten bzw. eine für größere Pumpwellenlängen leicht verbreiterte Clusterverteilung erklärt werden. Darüber hinaus liegt die Vermutung nahe, dass die Anregungswahrscheinlichkeit des Heterodimers für niedrigere Pumpenergien stärker zurückgeht als die der größeren Cluster. Eine solche Schlussfolgerung ist plausible, wenn man die Rotverschiebung berücksichtigt, die spektroskopisch im Falle des  $S_1(\pi\pi^*)$ -Zustands beim Übergang von  $n = 1$  nach  $n = 2$  bestimmt wurde (s.o. und [HIS86]).

Ein ausgeprägter Unterschied zwischen dem Heterodimer und den größeren Clustern ergibt sich bei einer Pumpwellenlänge von 282 nm (4.40 eV). Wie die Abbildungen 4.7e und j zeigen, wird für  $n = 1$  keine Kurzzeitdynamik ( $\tau_2, \tau_3$ ) mehr beobachtet, während für  $n = 2$  (Abb. 4.9d,h) und  $n = 3$  (Abb. 4.11c) immer noch ein klarer zeitlicher Abfall des Ionensignals zu erkennen ist. Offenbar liegt hier eine von der Clustergröße abhängige Schwelle vor, durch welche die in Gleichung 4.4 beschriebenen Prozesse der internen Konversion  $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$  und der Protonenumlagerung effektiv verhindert werden. Ein prinzipiell denkbarer Isotopeneffekt tritt dabei nicht in Erscheinung. Als erster Hinweis auf die Schwelle kann aus dem Niveauschema 4.13 abgelesen werden, dass die Anregungsenergie von 4.40 eV bereits unterhalb der dort angegebenen (vertikalen)  $\pi\sigma^*$ -Übergangsenergie von 4.47 eV liegt, womit die interne Konversion aus energetischen Gründen erschwert sein sollte. Die unten vorgestellten theoretischen Rechnungen zum Heterodimer liefern eine noch weitergehende quantitative Begründung für die experimentell festgestellte Schwellenenergie. Für  $n = 2(3)$  scheint eine solche, falls sie existiert, erst bei kleineren Werten ( $< 4.4$  eV) lokalisiert zu sein. Aufgrund des großen  $\pi\sigma^*$ -Dipolmoments ist es auch denkbar, dass der  $L_b(\pi\pi^*)$ -Zustand bei  $n = 2$  energetisch höher als der  $\pi\sigma^*$ -Zustand liegt, so dass die interne Konversion nach Anregung des  $\pi\pi^*$ -Zustands prinzipiell immer möglich ist.

Die Anpassung der Transienten in den Abbildungen 4.9d,h und 4.11c ergibt als weiteres interessantes Ergebnis, dass sich die Kurzzeitdynamik für  $n > 1$  bei  $\lambda_{pu} = 282$  nm mit lediglich einer Zeitkonstanten  $\tau_2$  hinreichend charakterisieren lässt. Ihr Wert liegt

für  $n = 2$  mit  $\sim 800$  fs in dem Bereich, welcher bei den kürzeren Pumpwellenlängen mit der nach der internen Konversion einsetzenden Dynamik ( $\tau_3$ ) in Verbindung gebracht wird. Man kann daher vermuten, dass die Konversion bei 282 nm, d.h. bei schwacher vibronischer Anregung, infolge vergleichbarer Ionisationswahrscheinlichkeiten des  $\pi\pi^*$ - und  $\pi\sigma^*$ -Zustands nicht mehr detektiert wird, obwohl sie sich auch hier ultraschnell innerhalb von  $\sim 100$  fs vollzieht. Die 282 nm-Konstante  $\tau_2$  entspräche dann den  $\tau_3$ -Konstanten bei 250 – 274 nm. Für diese Annahme spricht der Befund eines zu längeren Pumpwellenlängen im Bereich unterhalb von 282 nm hin abnehmenden Signalanteils „2“ in den IndNH(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Kurzzeittransienten (Abb. 4.9a–c bzw. 4.9e–g), womit gleichsam eine Abnahme der  $\pi\pi^*$ -Ionisationswahrscheinlichkeit indiziert wird.

Gegen diese Annahme spricht allerdings die für IndNH(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> bei 282 nm erhaltene Kurzzeitkonstante von nur 350 fs. Sie ist wesentlich kürzer als die für  $\tau_3$  erhaltenen Werte bei höheren Pumpphotonenenergien (vgl. z.B. Abb. 4.11f), was wenig verständlich ist, falls davon ausgegangen wird, dass beide Zeitkonstanten den gleichen physikalischen Prozess beschreiben. Es erscheint daher eine andere Interpretation eher wahrscheinlich, nach der  $\tau_2$  auch bei 282 nm auf die interne Konversion zurückzuführen ist. Sie verläuft hier allerdings langsamer als bei den kürzeren Pumpwellenlängen, da im  $\pi\pi^*$ -Zustand weniger Schwingungsenergie zum Erreichen der konischen Durchschneidung mit dem  $\pi\sigma^*$ -Zustand zur Verfügung steht. Der Unterschied zwischen  $n = 2$  ( $\tau_2 = 800$  fs) und  $n = 3$  ( $\tau_2 = 350$  fs) lässt sich mit einer für den größeren Cluster stärker ausgeprägten Annäherung zwischen den beiden relevanten Zustandsflächen begründen. Bei dieser Interpretation bleibt jedoch fraglich, ob auch die Protonenumlagerung bei 282 nm wie bei den kürzeren Pumpwellenlängen stattfindet, da keine Kurzzeitkonstante  $\tau_3$  registriert wird. Es ist denkbar, dass hierfür nicht genügend Energie zur Verfügung steht. Eine andere Möglichkeit wäre, dass sie quasi parallel zur internen Konversion verläuft und somit zeitlich nicht von dieser unterschieden werden kann.

#### *Diskussion der Langzeitdynamik*

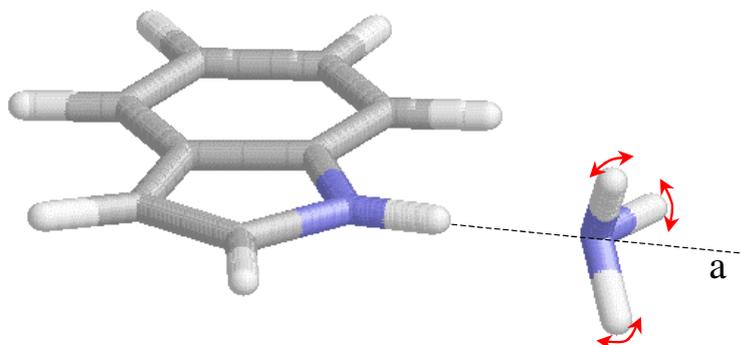
Die in den Abbildungen 4.8, 4.10 und 4.12 gezeigten Langzeit-Ionentransienten zeigen für  $\lambda_{pu} < 282$  nm einen Pikosekunden-Abfall mit der Zeitkonstante  $\tau_4$ , dessen charakteristische Eigenschaften für alle Clustergrößen ähnlich sind. Nach den obigen Ausführungen zur Kurzzeitdynamik muss dieser Abfall einen Prozess auf der  $\pi\sigma^*$ -Zustandsfläche nach erfolgtem H-Transfer widerspiegeln. Findet die interne Konversion wie bei der 282 nm-Anregung des Heterodimers nicht statt, so ist auch keine Pikosekunden-Dynamik zu beobachten (Abb. 4.8d und h). Zudem scheint eine gewisse Mindestenergie im  $\pi\sigma^*$ -Zustand erforderlich zu sein. Hierfür spricht der auf der Langzeitskala für die niedrigste Anregungsenergie gemessene Signalverlauf des IndNH(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup> (Abb. 4.10d und h), wo trotz der auf der Kurzzeitskala erfolgten internen Konversion (Abb. 4.9d und h) kein

Pikosekunden-Abfall beobachtet wird.

Bei einem Vergleich der  $\tau_4$ -Werte in Tabelle 4.1 fällt auf, dass diese bei den höheren Anregungsenergien ( $\lambda_{pu} < 282$  nm) mit zunehmender Clustergröße ansteigen, wobei im Rahmen der angegebenen Fehler keine Abhängigkeit von der Pumpwellenlänge festzustellen ist. Während für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_1$  ca. 20 ps resultieren, ergeben sich für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_2$  und  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_3$  ungefähr 40 bzw. 80 ps. Dieser Sachverhalt kann erklärt werden, wenn davon ausgegangen wird, dass  $\tau_4$  mit einer internen Umorientierung und/oder Schwingungsenergieumverteilung gekoppelt ist. Da die größeren Cluster mehr Freiheitsgrade besitzen, tritt bei diesem Equilibrierungsprozess gegenüber den kleinen Clustern eine gewisse Verzögerung auf. Es ist denkbar, dass die Langzeitkonstante den Übergang der angeregten Indol-Ammoniak-Cluster in eine stabile, schlechter ionisierbare  $\pi\sigma^*$ -Gleichgewichtskonfiguration widerspiegelt, welche bei der Anpassung der Transienten (Abb. 4.8, 4.10, 4.12) durch den Anteil „5“ repräsentiert ist. Als Fortsetzung zu Gleichung 4.4 lässt sich die Dynamik dann in folgender Weise schematisch erfassen:



Bei allen Clustergrößen ist für diesen Reaktionsschritt ein mehr oder weniger stark ausgeprägter Isotopeneffekt zu verzeichnen. Er kann unter anderem durch die Beteiligung intermolekularer Torsionsmoden im Equilibrierungsprozess erklärt werden. Abbildung 4.14 veranschaulicht eine solche am Beispiel des Heterodimers. Die H/D-Substitution sollte bei einer derartigen Schwingungsbewegung zu einer Verlängerung der Zeitkonstante  $\tau_4$  um einen Faktor von  $\sqrt{2}$  führen. Insbesondere für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_1$  werden jedoch auch Faktoren  $> 2$  beobachtet (vgl. Tab. 4.1). Möglicherweise hängt dies mit niederenergetischen Barrieren zusammen, die in den der Pikosekunden-Dynamik zugrundeliegenden Prozessablauf involviert sind. Solche sind bei Intracluster-



**Abbildung 4.14:** Intermolekulare Torsionsmode im Indol-Ammoniak-Heterodimer. Die Pfeile deuten eine Drehung der  $\text{NH}_3$ -Einheit um die mit „a“ gekennzeichnete Achse an, welche der Ausrichtung der Wasserstoffbrückenbindung entspricht.

Umorientierungsvorgängen leicht vorstellbar. Ihr Auftreten äußert sich allerdings nicht in einer Wellenlängenabhängigkeit. Die Ursache hierfür könnte sein, dass die relevanten Schwingungsmoden aufgrund von Franck-Condon-Faktoren unabhängig von der Pump photonenergie immer mit einer vergleichbaren Quantenzahl angeregt werden.

Der im Schema 4.5 angenommene Übergang zu einer Gleichgewichtskonfiguration auf der  $\pi\sigma^*$ -Zustandsfläche stellt nicht die einzige plausible Interpretation für die Zeitkonstante  $\tau_4$  der kleinen Mischcluster dar. So ist es nach den Ausführungen zum dissoziativen H-Transfer in Phenol-Ammoniak-Clustern (Kap. 4.1.2, Gl. 4.1) auch denkbar, dass der Signalabfall auf der Langzeitskala durch eine zu den Fragmentradikalen  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$  führende Dissoziation bedingt ist. Wie bereits erwähnt, wurden die Radikale sowohl von Dedonder-Lardeux *et al.* als auch im Rahmen dieser Arbeit gefunden. Im entsprechenden Kapitel 4.2.5 wird allerdings gezeigt, dass ihre Bildung nicht direkt mit der Zeitkonstanten  $\tau_4$  korreliert ist.

Eine andere mögliche Alternative zu Gleichung 4.5 ist die Annahme eines Pikosekunden-Übergangs vom  $\pi\sigma^*$ - in den  $S_0$ -Zustand:



In der Tat ergeben die theoretischen Resultate von H.-H. Ritze einen Hinweis darauf, dass eine derartige interne Konversion im Falle des Heterodimers stattfinden könnte, weshalb dieser Relaxationskanal in Kapitel 4.2.3 im Detail behandelt wird.

Bei allen Interpretationsansätzen ist zu diskutieren, warum das Ionensignal in keiner der gezeigten Transienten für lange positive Verzögerungszeiten auf den Wert zurückgeht, der bei negativen Verzögerungszeiten als Untergrundsignal gemessen wird. Ausgehend von Gleichung 4.5 ist dies relativ gut einzusehen, da die stabile  $\pi\sigma^*$ -Konfiguration „5“ eine gegenüber dem Grundzustand erhöhte Ionisationseffizienz aufweisen sollte und auf der hier betrachteten Zeitskala nicht zerfällt. Nimmt man hingegen an, dass  $\tau_4$  wie in Gleichung 4.6 einer internen Konversion zum Grundzustand entspricht, so ist die Nachweisbarkeit des Anteils „5“ nicht ohne weiteres einsehbar, da es sich um eine hoch schwingungsangeregte Spezies handeln muss. Eine solche unterliegt der Gefahr einer Fragmentation. Letzterer spielt sich jedoch unter Umständen auf der hier nicht betrachteten Nanosekunden-Zeitskala ab, so dass sie kein Ausschlusskriterium für die Gültigkeit von Gleichung 4.6 darstellt.

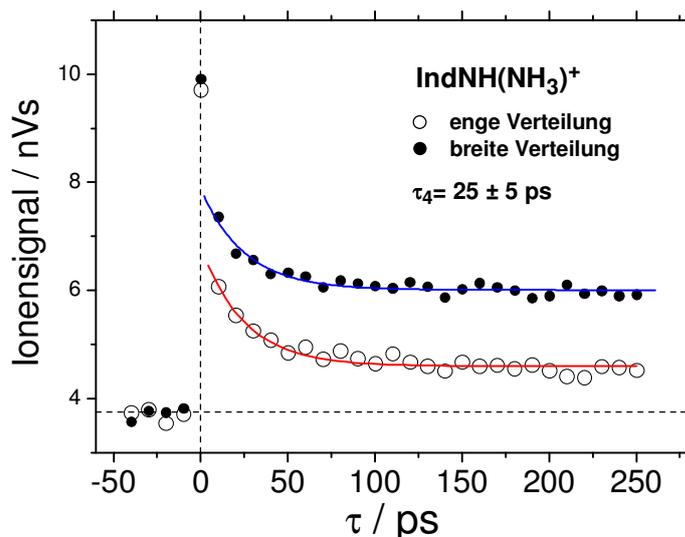
Darüber hinaus ist es möglich, dass die auf der Kurz- und Langzeitskala beobachtete Dynamik nur einem Subensemble der angeregten Cluster zuzuordnen ist. Unter Umständen vollzieht sich nicht bei allen Indol-Ammoniak-Komplexen eine interne Konversion wie in Gleichung 4.4. Die Wahrscheinlichkeit hierfür könnte viel kleiner als 100 % sein. Dies gilt umso mehr, sofern verschiedene Strukturisomere – wie beispielsweise

se Cluster mit einer Indol-Ammoniak- $\pi$ -Bindung – im Molekularstrahl vorliegen.<sup>3</sup> Das konstante Ionensignal „5“ bei langen Verzögerungszeiten ist dann möglicherweise auf einfach angeregte Cluster im  $\pi\pi^*$ -Zustand zurückzuführen, die aufgrund ihrer Geometrie nicht photoreaktiv sind und ähnlich wie das Indol-Monomer (Kap. 3.3) erst auf der Nanosekundenzeitskala zerfallen.

Abgesehen von den bisherigen Erklärungsansätzen sind bei der Deutung des für große  $\tau$  auftretenden Signalanteils auch Fragmentationsprozesse in den Ionen wie in Gleichung 4.3 zu berücksichtigen. Ein eindeutiger Beleg hierfür sind die in Abbildung 4.15 parallel aufgetragenen Ionentransienten, welche für eine enge sowie eine breite Clusterverteilung bei  $\lambda_{pu} = 263$  nm aufgenommen wurden. Deutlich ist der für die breite Verteilung stärkere Signalanteil bei positiven Verzögerungszeiten zu erkennen, der nur auf die Fragmentation größerer Mischcluster zurückgeführt werden kann. Auch für die enge Verteilung können derartige Prozesse nicht vollständig ausgeschlossen werden, wenn sie auch extrem vermindert in Erscheinung treten (vgl. Kap. 4.2.6). Interessanterweise ergibt die exponentielle Anpassung der Transienten in Abbildung 4.15 jeweils dieselbe Langzeitkonstante von  $\sim 25$  ps. Offenbar beeinflussen die Fragmentationsvorgänge die Dynamik nicht entscheidend. Ein ähnliches Verhalten konnte erst kürzlich auch für Pyrrol-Ammoniak-Cluster festgestellt werden [DDJ04].

Bislang wurden vorwiegend die Ergebnisse für Pumpwellenlängen unterhalb von 282

<sup>3</sup>Hinweise hierfür gibt es im Falle der Indol-Wasser-Komplexe (Kap. 4.1.3 und 4.3.3).



**Abbildung 4.15:** Langzeit-Ionentransiente des Indol-Ammoniak-Heterodimers für eine breite sowie eine enge Clusterverteilung ( $\lambda_{pu} = 263$  nm). Die exponentielle Anpassung ergibt in beiden Fällen den gleichen Wert für  $\tau_4$ . Die Daten der engen Verteilung wurden für die Darstellung entsprechend skaliert.

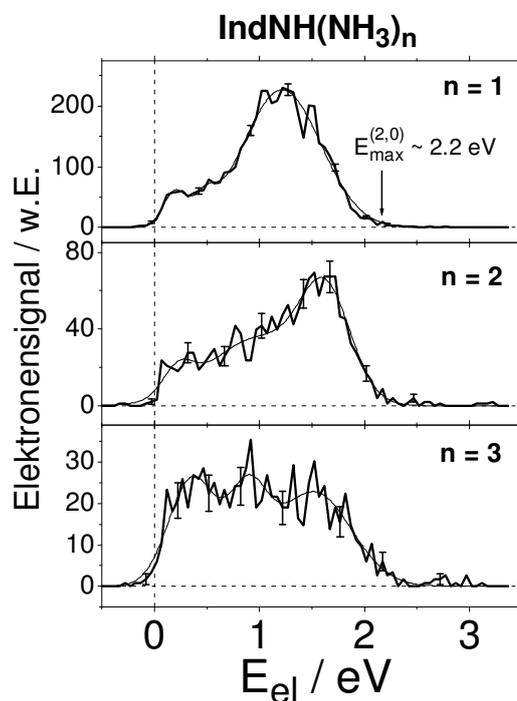
nm diskutiert. Eine interessante Gegebenheit ist für die Clustergröße  $n = 3$  beim Vergleich der hier erhaltenen Langzeitkonstanten mit denjenigen bei  $\lambda_{pu} = 282$  nm festzustellen, welche in Tabelle 4.1 ebenfalls unter „ $\tau_4$ “ eingeordnet sind. Letztere sind deutlich kürzer (15 ps bzw. 50 ps) und zeigen einen sehr viel stärker ausgeprägten Isotopeneffekt als im Falle der kleineren Pumpwellenlängen (siehe auch Abb. 4.12). In Analogie zur Kurzzeitdynamik legt dies auch hier die Vermutung nahe, dass der zeitliche Signalabfall bei der kleineren Anregungsenergie auf einen anderen physikalischen Prozess zurückzuführen ist. Eventuell spiegelt die Pikosekunden-Zeitkonstante bei 282 nm den mit dem Protonentransfer gekoppelten Prozess wider, welcher für  $\lambda_{pu} = 250 - 274$  nm mit der Kurzzeitkonstanten  $\tau_3 \approx 1$  ps assoziiert wird. Der prägnante Isotopeneffekt könnte ein Hinweis auf eine energetische Barriere sein, welche zu der Verzögerung führt. Diese Interpretation passt gut zu der Vorstellung einer ebenfalls bei 282 nm verzögerten internen Konversion, welche im Zusammenhang mit der Kurzzeitdynamik für  $n = 2$  und  $n = 3$  bereits diskutiert wurde.

Die hier präsentierten Ergebnisse zur Pikosekundendynamik der kleinen Mischcluster  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$  können mit den in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Experimenten zum Phenol verglichen werden. So ähneln die Zeitkonstanten  $\tau_4$  jenen, welche von Syage *et al.* [SSt91] für  $\text{PhOH}(\text{NH}_3)_n$  gemessen wurden. Allerdings waren die Ergebnisse dort auf Clustergrößen  $n \geq 5$  beschränkt, wo gemäß Martrenchard-Barra *et al.* [MDJ99] bereits ein Protonentransfer im elektronischen Grundzustand zu verzeichnen ist. Die hier für  $n \leq 3$  dokumentierten Zeitkonstanten sind jedoch nach den obigen Ausführungen mit einem H-Transfer im angeregten Zustand verknüpft. Es ist daher zu vermuten, dass die für Indol-Ammoniak und Phenol-Ammoniak gefundenen Pikosekunden-Zerfälle unterschiedliche physikalische Ursachen haben.

### FEICO-Spektren

Durch das Messen zeitaufgelöster Photoelektronenspektren wird der zur Analyse der Cluster-Dynamik erforderliche Informationsraum um eine Dimension erweitert. Wie in Kapitel 2.1.2 ausgeführt wurde, liegt dabei das Hauptaugenmerk auf den Änderungen der Franck-Condon-Faktoren im Probe-Ionisationsübergang. Aus diesen lassen sich beispielsweise Aussagen zu nichtadiabatischen Prozessen ableiten. Bezüglich der Mischcluster  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$  ( $n \leq 3$ ) stand speziell die endgültige Aufklärung der Kurzzeitdynamik bzw. ein direkter Nachweis des Übergangs  $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$  im Mittelpunkt des Interesses. In der Mehrzahl der Messserien wurde  $\lambda_{pu} = 263$  nm und  $\lambda_{pr} = 395$  nm gewählt. Bei anderen Wellenlängen ergaben sich entsprechende Ergebnisse.

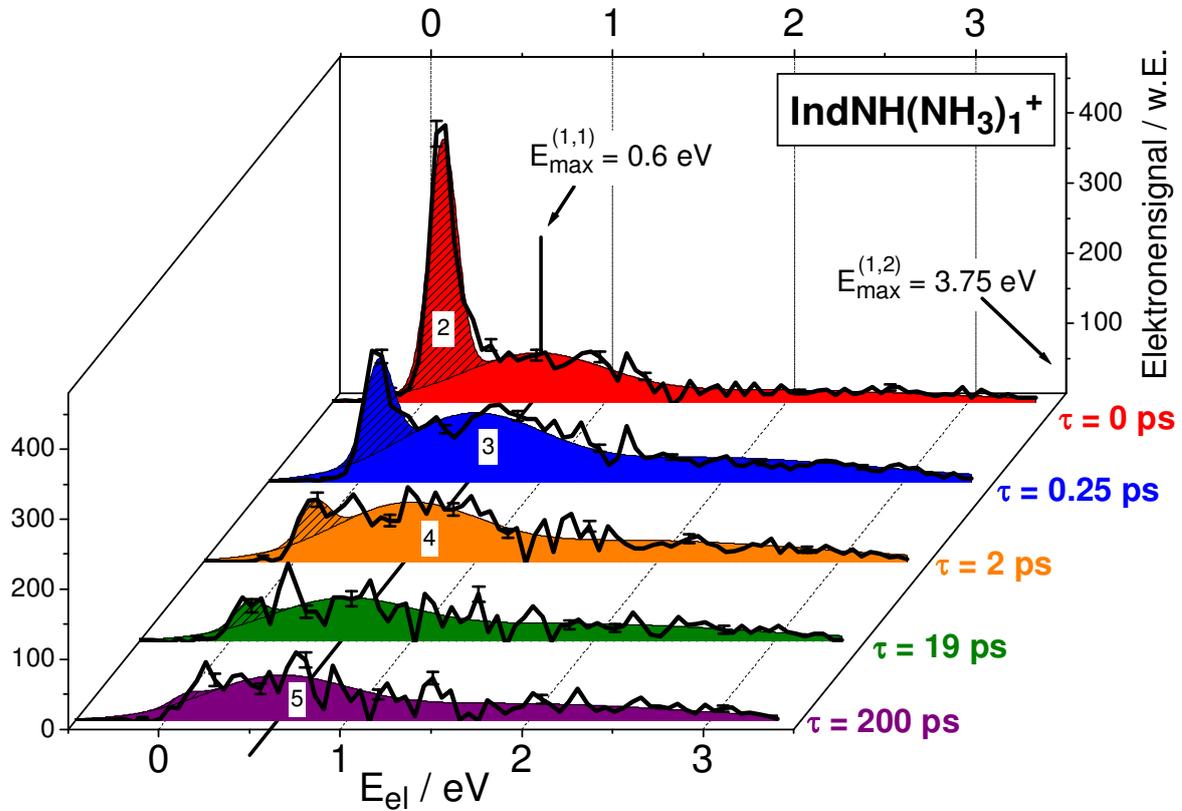
Abbildung 4.16 zeigt Photoelektronenspektren, welche für die verschiedenen Clustergrößen bei negativen Verzögerungszeiten  $\tau < 0$  erhalten wurden. Sie stellen das Einfarben-FEICO-Untergrundsignal dar. Wie für das Indol-Monomer (Abb. 3.20 und



**Abbildung 4.16:** Untergrund-Photoelektronenspektren der Cluster IndNH(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> ( $n \leq 3$ ) für negative Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Probe-Impulsen ( $\lambda_{pu} = 263$  nm,  $\lambda_{pr} = 395$  nm). Die angepassten Kurven (dünne Linien) beruhen auf einer Superposition von drei Gauß-Funktionen.

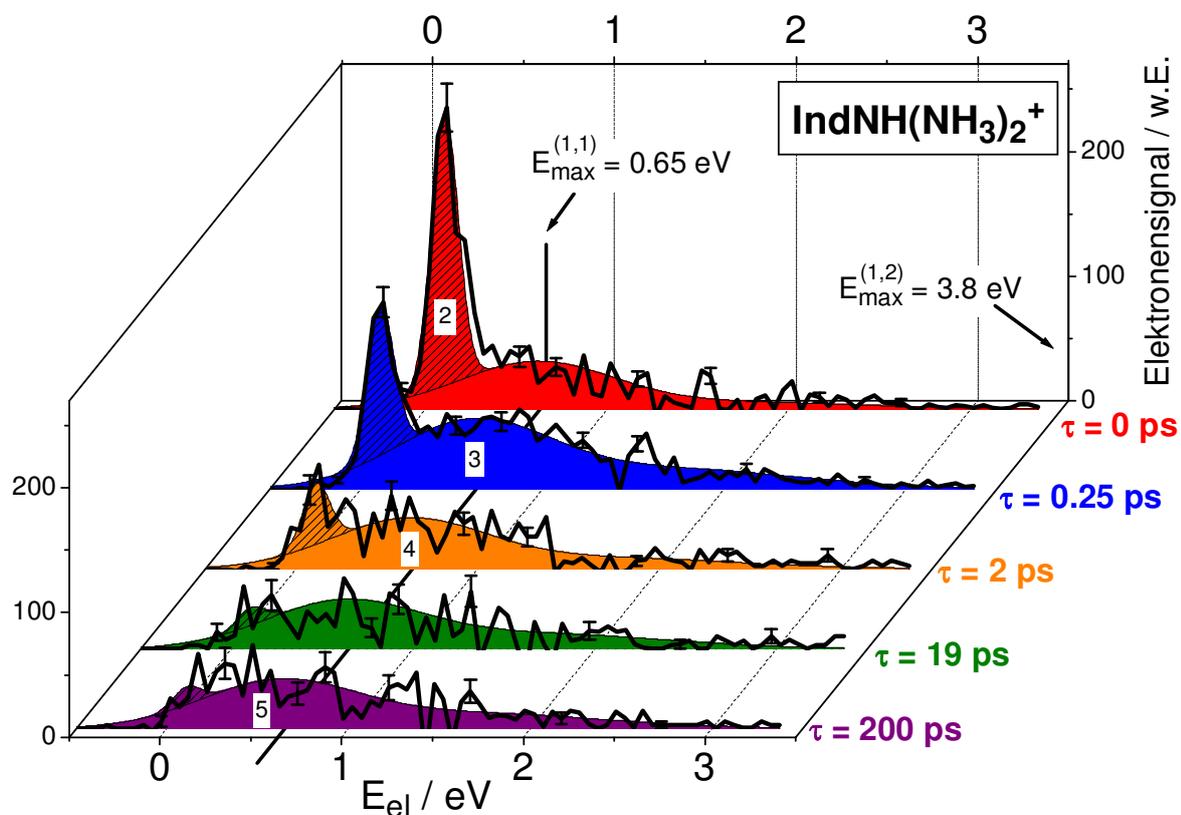
3.21) ist auch hier eine maximal mögliche Elektronenenergie  $E_{\max}^{(m,l)}$  markiert, welche sich gemäß Gleichung 3.3 aus der Absorption von  $m$  Pump- und  $l$  Probephtonen unter Berücksichtigung des Cluster-Ionisationspotentials ergibt. Für das Untergrundsignal gilt  $(m, l) = (2, 0)$  bzw.  $(m, l) = (0, 3)$ , wobei der Absorption von 2 Pumpphotonen aufgrund der Resonanz mit dem ( $S_0 \rightarrow \pi\pi^*$ )-Übergang eine größere Bedeutung beizumessen ist. Für  $n = 1$  und  $n = 2$  ist ersichtlich, dass das Maximum der Elektronenenergieverteilung ca.  $0.5 - 1$  eV unterhalb von  $E_{\max}^{(2,0)}$  angesiedelt ist. Dies kann durch eine resonante Zwischenanregung des  $S_1(\pi\pi^*)$ -Zustands erklärt werden. Für das Heterodimer folgt hieraus eine Schwingungsanregung von  $0.37$  eV (siehe Abb. 4.13), die gemäß der Propensity-Regel als Mindestenergie in das Ion zu transferieren ist. Hieraus resultiert die verminderte Elektronenenergie. Weitere Aussagen zu den Untergrundspektren sind kaum möglich, da über die Eigenschaften des jeweiligen  $D_0^+$ -Zustands der Cluster nur wenig bekannt ist. Auch die mögliche Existenz höherer Ionenzustände ist zu berücksichtigen.

In den Abbildungen 4.17, 4.18 und 4.19 sind die Pump-Probe-FEICO-Spektren der Mischcluster bis  $n = 3$  aufgetragen, die sich bei engen Clusterverteilungen ergaben. Die Untergrundsignale entsprechend Abbildung 4.16 wurden subtrahiert. Jedes Spektrum



**Abbildung 4.17:** Elektronenspektren des Clusters  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_1$  für verschiedene Verzögerungszeiten  $\tau$  zwischen Pump- und Probe-Impulsen bei enger Clusterverteilung. Das Untergrundsignal ( $\tau < 0$ ) wurde subtrahiert. Die schwach eingezeichneten Fehlerbalken beruhen auf Poisson'scher Fehlerstatistik. Eingetragen sind die maximal möglichen Elektronenenergien bei Ein- und Zwei-Probephotonen-Absorption ( $E_{\text{max}}^{(1,1)}$  und  $E_{\text{max}}^{(1,2)}$ ). Die angepasste Kurve basiert auf einer Überlagerung von drei Gauß-Funktionen. Das Ein-Probephotonen-Signal wird ungefähr durch die schraffierten Flächen wiedergegeben. Die Zahlenwerte in den Spektren entsprechen den bei den Ionentransiente angegebenen Signalanteilen (vgl. Abb. 4.7 und 4.8).

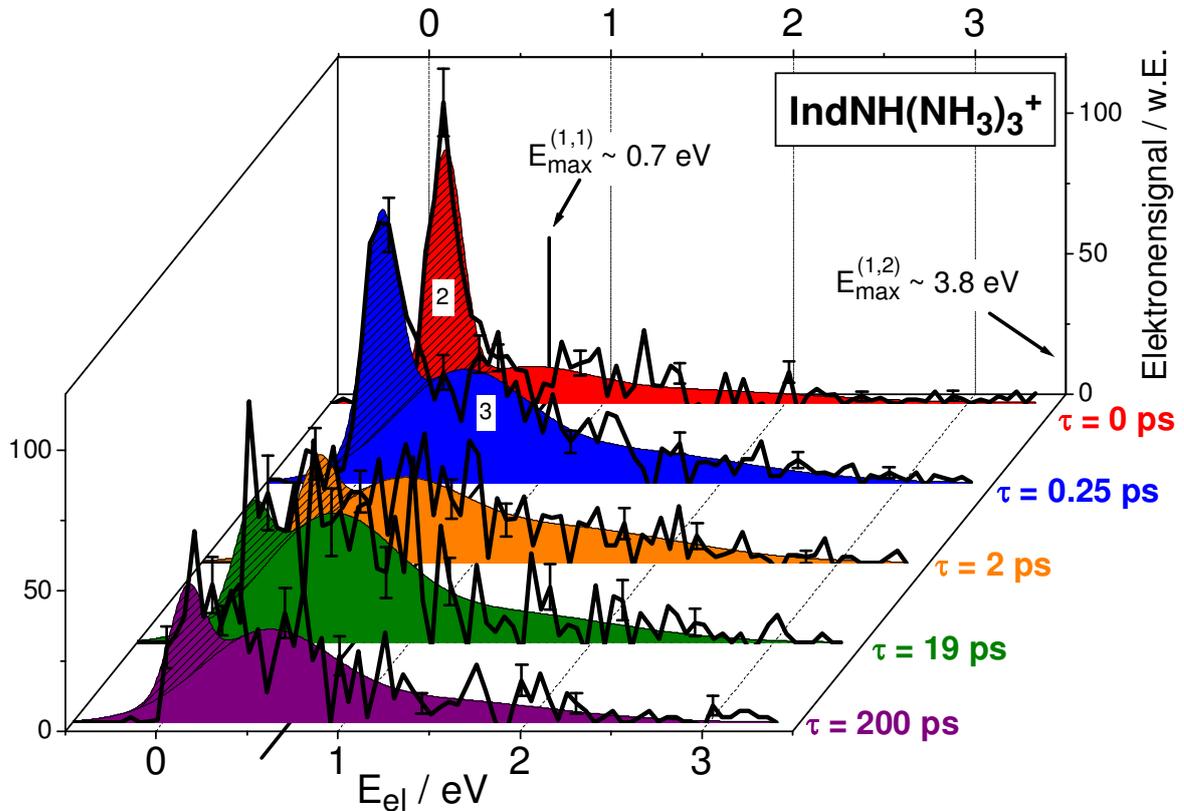
wurde als Überlagerung dreier Gauß-Funktionen angepasst, wobei deren Maximum-Position sowie Breite für jede Verzögerungszeit bei einer Clustergröße dieselbe ist. In den Abbildungen sind auch die maximal möglichen Elektronenenergien bei Ein- und Zwei-Probephotonen-Absorption ( $E_{\text{max}}^{(1,1)}$  und  $E_{\text{max}}^{(1,2)}$ ) eingetragen. Aus diesen wird ersichtlich, dass der bei niedrigen Energien lokalisierte Gauß-Anteil, welcher durch die schraffierten Flächen markiert ist, mit dem durch Ein-Probephotonen-Ionisation generierten Elektronensignal im Bereich  $0 < E_{\text{el}} < E_{\text{max}}^{(1,1)}$  identifiziert werden kann. Tabelle 4.2 fasst die bezüglich dieses Anteils erhaltenen Ergebnisse der Anpassung zusammen. Demgegenüber ergibt sich das Zwei-Probephotonen-Signal im Bereich  $0 < E_{\text{el}} < E_{\text{max}}^{(1,2)}$  in Näherung aus der Summe der beiden anderen Gauß-Anteile (nicht schraffierte Flächen



**Abbildung 4.18:** Elektronenspektren des Clusters  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_2$  für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Probe-Impulsen bei enger Clusterverteilung. Die Art der Darstellung entspricht derjenigen in Abbildung 4.17.

in den Abbildungen).

Die beiden Signalanteile (ein und zwei Probephotonen) zeigen hinsichtlich ihrer Dynamik ein gänzlich unterschiedliches Verhalten. Insbesondere anhand der Abbildungen 4.17 und 4.18 wird deutlich, wie der bis ca. 0.4 eV heranreichende Ein-Probephotonen-Peak (Tabelle 4.2) innerhalb der ersten 250 fs rapide abfällt, um bei späteren Verzögerungszeiten  $\tau \geq 2$  ps nur noch schwach in Erscheinung zu treten. Dieser auch in Abbildung 4.20 anhand der Gauß-Integrale dokumentierte Abfall ist offensichtlich mit der aus den Kurzzeit-Ionentransienten (Abb. 4.7, 4.9, 4.11) bekannten ultraschnellen Dynamik korreliert, welche dort für  $\lambda_{\text{pu}} < 282$  nm durch den Signalanteil „2“ erfasst wird. Im Reaktionsschema 4.4 entspricht dies der  $\tau_2$ -Dynamik nach der optischen Anregung. Eine hinreichend genaue, unabhängige Bestimmung der Zeitkonstante  $\tau_2$  ist anhand der FEICO-Spektren allerdings nicht möglich, da hierfür zu wenig koinzidente Signale bei einer nur begrenzten Anzahl an Verzögerungszeiten gemessen wurden. Der für  $\tau = 0$  stark ausgeprägte Peak spiegelt einen guten Franck-Condon-Überlapp für den Einphotonen-Übergang aus dem primär angeregten  $\pi\pi^*$ -Zustand in den  $\text{D}_0^+$ -Zustand



**Abbildung 4.19:** Elektronenspektren des Clusters  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_3$  für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Probe-Impulsen bei enger Clusterverteilung. Die Art der Darstellung entspricht derjenigen in Abbildung 4.17.

wider. Aus Abbildung 4.13 kann abgelesen werden, dass die durch den Pumpimpuls bei 263 nm im  $S_1$ -Zustand deponierte Schwingungsenergie von 0.37 eV bei Annahme der Propensity-Regel zu einer Elektronenenergie von 0.23 eV nach der 395 nm-Ionisation führen sollte. Das Peakmaximum ist bei ca. 0.1 eV lokalisiert, was in guter Übereinstimmung mit dem abgeschätzten Wert ist. Die Abweichung kann auf eine geringfügig geänderte Clustergeometrie im Ionenzustand zurückgeführt werden.

Nach Gleichung 4.4 ist die mit  $\tau_2$  verbundene Depopulation des  $\pi\pi^*$ -Zustands („2“) begleitet von einer Population des  $\pi\sigma^*$ -Zustands, der aus seiner anfänglichen Konfiguration „3“ innerhalb von  $\tau_3 \approx 800$  fs zu einer schlechter ionisierbaren Konfiguration „4“ relaxiert. Diese  $\pi\sigma^*$ -Dynamik ist deutlich anhand des Zwei-Probephotonen-Signals in den Abbildungen 4.17-4.19 zu verifizieren. Von 0 bis 0.25 ps wird hier ein Anstieg beobachtet, an den sich von 0.25 bis 2 ps ein leichter Abfall anschließt. Abbildung 4.20 belegt diesen Sachverhalt am integrierten Elektronensignal des Heterodimers. Offensichtlich weist der  $\pi\sigma^*$ -Zustand im Gegensatz zum  $\pi\pi^*$ -Zustand keinen signifikanten Franck-Condon-Überlapp für die Ein-Probephotonen-Ionisation auf. Dies hängt ver-

**Tabelle 4.2:** Ergebnisse der Ein-Probephotonen-Gauß-Anpassung der für die Cluster  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_{n=1,2,3}$  gemessenen FEICO-Spektren. Gegeben sind die Maximum-Position  $E_{\text{Peak}}$ , die volle Halbwertsbreite FWHM sowie ein oberes energetisches Limit  $E_{\text{Limit}}$ , welches in Näherung bei  $1/e^4$  der maximalen Peakintensität gesetzt wurde.

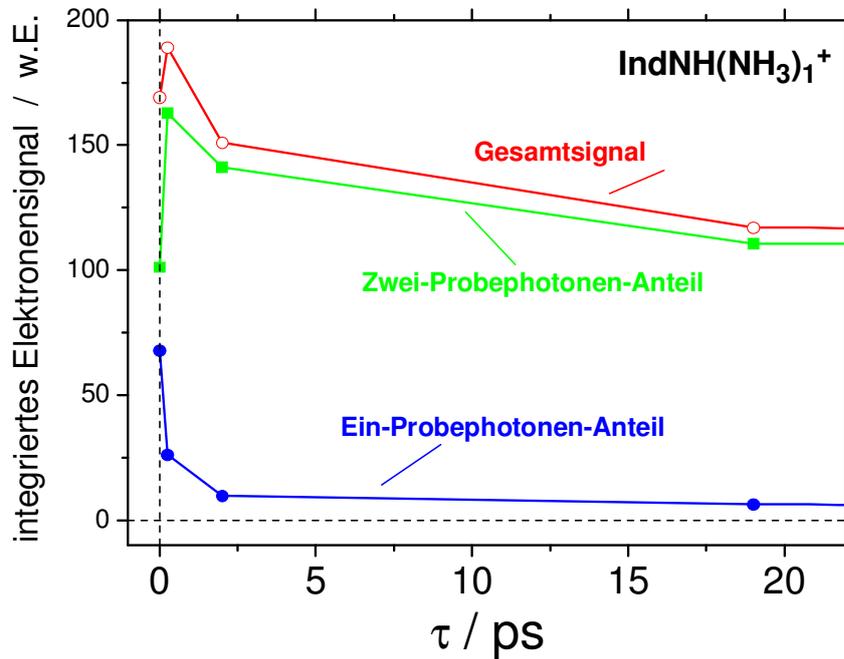
| Cluster                       | $E_{\text{Peak}} / \text{eV}$ | FWHM / eV       | $E_{\text{Limit}} / \text{eV}$ |
|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_1$ | $0.11 \pm 0.02$               | $0.18 \pm 0.02$ | $\sim 0.33$                    |
| $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_2$ | $0.11 \pm 0.01$               | $0.18 \pm 0.01$ | $\sim 0.33$                    |
| $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_3$ | $0.13 \pm 0.01$               | $0.22 \pm 0.02$ | $\sim 0.39$                    |

mutlich mit einer stark unterschiedlichen Geometrie zusammen. Auch das Zwei-Probephotonen-Signal liefert einen Hinweis hierauf. Das Maximum der Energie ist hier bei sehr niedrigen Elektronenenergien  $< 1 \text{ eV}$  angesiedelt, was gleichbedeutend mit einer sehr hohen Schwingungsanregung im Ion zu sehen ist.<sup>4</sup> Die nur bei ähnlichen Geometrien gültige Propensity-Regel ist nicht erfüllt. Dies scheint insbesondere für die Clustergröße  $n = 3$  zu gelten, wo bei kleinen Energien ein besonders stark ausgeprägtes  $\pi\sigma^*$ -Maximum auftritt.

Auf der Langzeitskala fällt das Zwei-Probephotonen-Signal für  $n = 1$  und  $2$  langsam weiter ab ( $\tau = 19$  und  $200 \text{ ps}$  in den Abb. 4.17, 4.18). Es spiegelt damit die Abbau der Population „4“ und den gleichzeitigen Aufbau einer Population „5“ wider. Ob letztere wie in Gleichung 4.5 mit dem  $\pi\sigma^*$ - oder wie in Gleichung 4.6 mit dem  $S_0$ -Zustand korreliert ist, kann anhand der FEICO-Spektren nicht entschieden werden. In jedem Fall überwiegt nach wie vor die Zwei-Probephotonen-Ionisation. Das bezüglich des Signalabfalls abweichende Verhalten für  $n = 3$  (Abb. 4.19) kann auf Messungenauigkeiten zurückgeführt werden. Allgemein ist bei dieser Clustergröße ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis festzustellen.

Zusammenfassend für diesen Abschnitt kann vor allem festgehalten werden, dass mit Hilfe der FEICO-Spektren erstmals ein direkter Nachweis der internen Konversion  $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$  in Indol-Ammoniak-Clustern erbracht wurde. Dabei wurde das unterschiedliche Ionisationsverhalten der beiden elektronischen Zustände ausgenutzt. Während in dem einen Fall vorwiegend ein Probephoton absorbiert wird, werden in dem anderen Fall zwei Probephotonen bevorzugt. Die Situation ähnelt derjenigen, welche in Kapitel 2.1.2 anhand von Abbildung 2.3b diskutiert wurde. Die Energieauflösung im Elektronenspektrum erlaubt eine deutliche Unterscheidung der beteiligten Zustände. Dies wird anhand von Abbildung 4.20 deutlich. Durch das zeitabhängige Gesamtsignal, welches einer Ionentransiente entspricht, kann die Kurzzeitkonstante  $\tau_2$  nur indirekt detektiert

<sup>4</sup>Eventuell spielen hier auch höhere Ionenzustände eine Rolle.



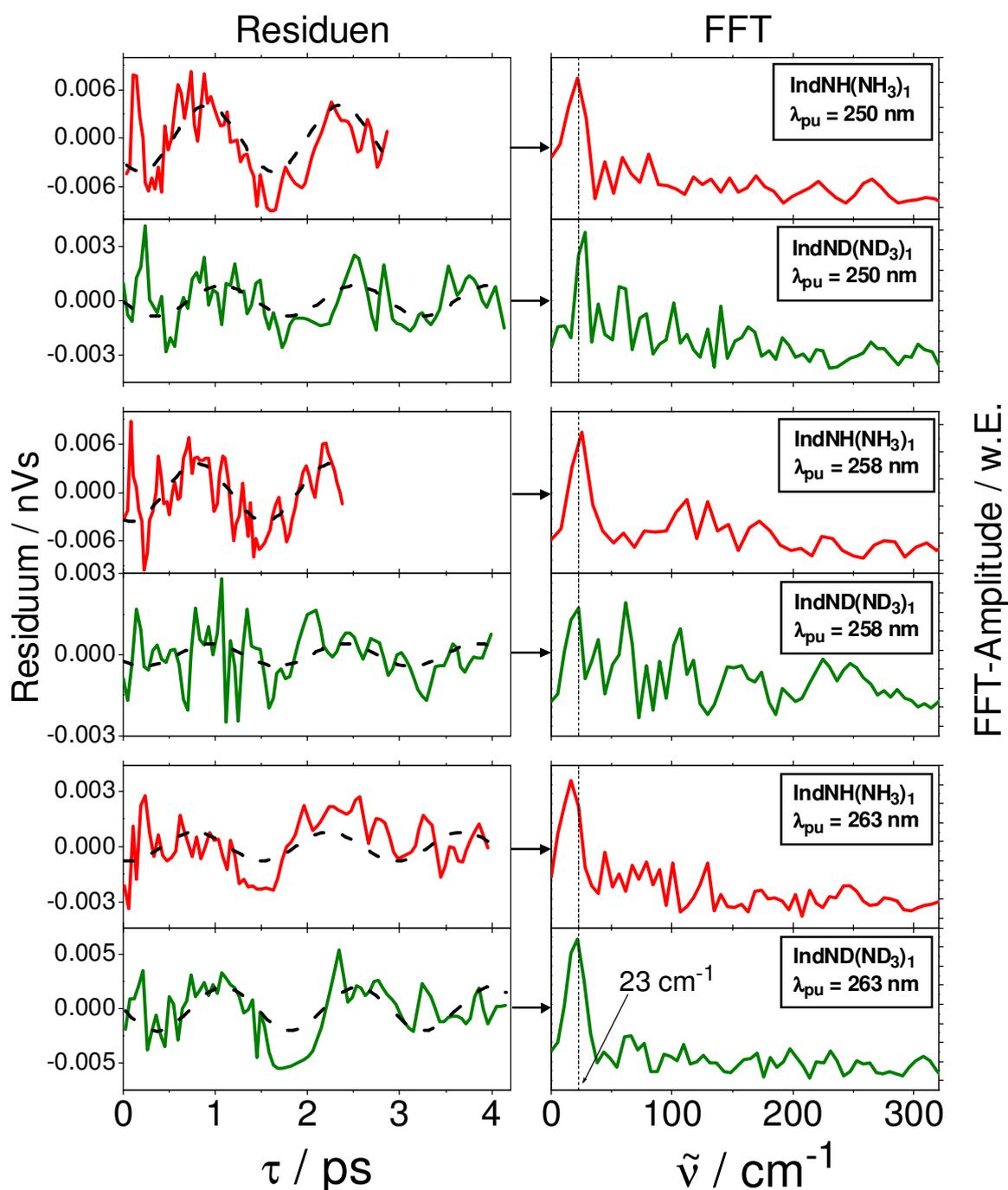
**Abbildung 4.20:** Über verschiedene Energiebereiche integriertes Elektronensignal des Heterodimers  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_1$  als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$ . Die oberste Kurve spiegelt das jeweilige Gesamtsignal wider, welches sich als Summe der Integrale aller drei Gauß-Anteile ergibt. Es entspricht den Ionentransienten in Abb. 4.7. Darunter ist das Zwei-Probephotonen-Signal (Summe aus Gauß-Anteil 2 und 3) sowie das Ein-Probephotonen-Signal (Gauß-Anteil 1) wiedergegeben.

werden. Erst mittels des abseparierten Ein-Probephotonen-Signals ist eine eindeutige Identifikation möglich.

### Wellenpaketdynamik im Heterodimer

Bei näherer Betrachtung der Kurzzeit-Ionentransienten des Indol-Ammoniak-Heterodimers (deutert wie nicht deutert) in Abbildung 4.7 fällt für  $\lambda_{pu} \leq 263$  nm insbesondere im Bereich von  $\tau = 1 - 3$  ps eine sehr schwach ausgeprägte Modulation des Ionensignals auf. Sie deutet die Existenz einer im Cluster photoinduzierten Wellenpaketdynamik an und wurde daher genauer untersucht. Dabei wurde in ähnlicher Weise verfahren wie bei der Analyse von Quantenschwebungen im Schwefelkohlenstoff  $\text{CS}_2$  [Far01] oder im 4-Piperidino-Benzonitril [YTF04].

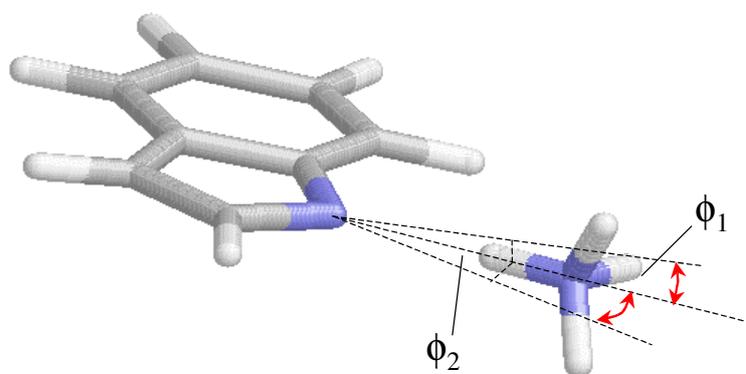
Auf der linken Seite in Abbildung 4.21 sind die Residuen aufgetragen, welche sich aus der Differenz zwischen den Fitkurven und den gemessenen Signalen aus Abbildung 4.7 ergeben. Es wurden dabei lediglich positive Verzögerungszeiten  $\tau > 0$  berücksichtigt. Gleiches gilt für die diskrete Fouriertransformation (Fast-Fourier-Transformation,



**Abbildung 4.21:** Residuen (links) der für das Heterodimer bei  $\lambda_{pu} \leq 263 \text{ nm}$  erhaltenen Kurzzeit-Ionentransienten aus Abbildung 4.7 und hieraus durch Fouriertransformation (FFT) bestimmte Amplitudenspektren (rechts). Die Residuen stellen die Differenz zwischen den Fitkurven und den gemessenen Signalen dar. Sie wurden durch Sinuskurven (gestrichelt) mit einer festgesetzten Perioden von 1.45 ps (entsprechend der Wellenzahl  $\tilde{\nu} = 23 \text{ cm}^{-1}$ ) angepasst.

FFT), die für jede Wellenlänge bei beiden Isotopomeren durchgeführt wurde. Die resultierenden Amplitudenspektren sind als Funktion der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  auf der rechten Seite der Abbildung gezeigt. Trotz der teilweise stark verrauschten Residuen ist hier in jedem Fall ein Maximum im Bereich von  $20 \text{ cm}^{-1}$  zu finden. Dieser Wert scheint unabhängig vom betrachteten Isotopomer sowie der Pumpwellenlänge zu sein. Aus den Maxima aller FFT-Spektren konnte konkret eine mittlere Wellenzahl von  $23 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden. Sie entspricht einer zeitlichen Periode von 1.45 ps. Mit dieser Periode wurden Sinusfunktionen an die Residuen angepasst, wobei als Anpassungsparameter lediglich die jeweilige Phase und Amplitude variiert wurden. Das in Form der gestrichelten Kurven wiedergegebene Ergebnis zeigt, dass die Phase von einem Residuum zum nächsten nur geringfügig schwankt. Dies belegt, dass tatsächlich eine reproduzierbare Modulation der zeitabhängigen Ionensignale und kein zufälliger Effekt vorliegt.

Die Ergebnisse können im Sinne einer kohärenten Wellenpaketdynamik interpretiert werden. Die ermittelte Wellenzahl spricht für eine Beteiligung niederfrequenter, vermutlich intermolekularer Schwingungsmoden im Cluster. Als solche kommen beispielsweise Biegeschwingungen in Frage, wie sie in Abbildung 4.22 veranschaulicht sind. Dabei wird von einer H-Transfer-Geometrie ausgegangen, wie sie gemäß den Ausführungen der vorangehenden Abschnitte kurze Zeit nach der Anregung des  $\pi\sigma^*$ -Zustands zu erwarten ist. Die Schwingungsbewegung entspricht einer Auslenkung der  $\text{NH}_4$ -Einheit entlang der Winkelkoordinate  $\phi_1$  bzw.  $\phi_2$ . Der Indolyl-Rest kann aufgrund seiner relativ großen Masse als im Raum fixiert angenommen werden. Ein für die Biegeschwingungswellenzahl zu erwartender Isotopeneffekt läge in der Größenordnung von  $\tilde{\nu}_{\text{D}}/\tilde{\nu}_{\text{H}} = \sqrt{18/22} = 0.9$  und kann somit bei der hier vorliegenden Messungengenauigkeit nicht detektiert werden. Die fehlende Wellenlängenabhängigkeit ist ein Indiz dafür, dass die kohärente Anregung der Schwingungsniveaus aufgrund näherungsweise gleicher



**Abbildung 4.22:** Intermolekulare Biegeschwingungen im H-Transfer-Zustand des Indol-Ammoniak-Heterodimers. Die Auslenkung der  $\text{NH}_4$ -Einheit relativ zum Indolyl-Rest findet jeweils entlang der Winkelkoordinate  $\phi_1$  bzw.  $\phi_2$  statt.

Franck-Condon-Faktoren bei allen Energien in ähnlicher Weise erfolgt. Die beispielsweise bei  $\lambda_{pu} = 250$  nm verglichen mit 263 nm sehr viel größere Überschussenergie findet sich nach der Anregung vermutlich in anderen Schwingungsmoden, welche in die beobachtbare Wellenpaketdynamik nicht direkt involviert sind. Bemerkenswert ist zudem, dass die interne Konversion  $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$  die Kohärenz der intermolekularen Schwingungszustände offenbar wenig beeinträchtigt. Für eine Bestimmung möglicher Dephasierungseffekte reicht die Qualität der Datensätze leider nicht aus.

Bei längeren Pumpwellenlängen konnte ein Phänomen der hier beschriebenen Art nicht detektiert werden, was auf das sehr viel schlechtere Signal-Rausch-Verhältnis der Iontentransienten zurückzuführen ist. Ähnliche Gründe können auch im Falle der größeren Cluster angeführt werden, wo die Residuen ebenfalls keine aussagekräftigen Rückschlüsse zulassen. Biegeschwingungen der oben beschriebenen Art sollten hier zudem noch niederfrequenter ausfallen, so dass die untersuchten Zeitskalen für eine Detektion der Modulationen ungeeignet sind.

### 4.2.3 Theoretische Studien zum Heterodimer

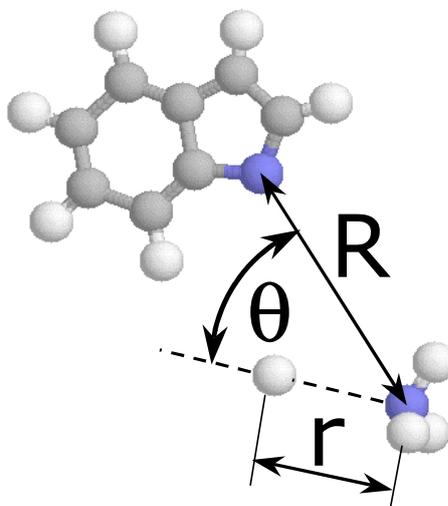
Im vorangehenden Kapitel wurde bei der Diskussion der Kurz- und Langzeitdynamik bereits mehrfach auf die theoretischen Ergebnisse von H.-H. Ritze hingewiesen. Sie liefern wertvolle Hinweise zur Erklärung der experimentell beobachteten Phänomene und sollen daher in diesem Zusammenhang hier vorgestellt werden.

#### Potentialhyperflächen

Am Anfang der theoretischen Studien standen *ab initio*-Berechnungen der Potentialflächen des  $S_0$ -, des angeregten  $\pi\sigma^*$ - sowie des ionischen  $D_0^+$ -Zustands für das Heterodimer  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_1$ . Dabei kamen das Software-Paket MOLPRO [WKn88] und der „Split-Valence-Double-Zeta“-Basissatz 6-31G\*\* [BPH80, GBP82] zum Einsatz, wobei letzterer zusätzlich um diffuse s- und p-Funktionen an den Stickstoff- sowie den an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatomen erweitert wurde [SDo99]. Die Berechnung der Potentialflächen erfolgte in  $C_s$ -Symmetrie in einem durch die drei Koordinaten  $R$ ,  $r$  und  $\theta$  aufgespannten Konfigurationsraum, welcher in Abbildung 4.23 definiert ist. Für jeden Punkt der Hyperflächen wurden die übrigen Koordinaten des Clusters zunächst über die CASSCF-Methode optimiert, bevor die Energie auf MRCI-Niveau ermittelt wurde.<sup>5</sup>

Abbildung 4.24 zeigt die auf diese Weise in zwei Dimensionen bei  $\theta = 0$  erhaltenen Potentialkurven der drei Zustände. Die Abzisse entspricht der N–H-Koordinate  $r$ ,

<sup>5</sup>CASSCF: Complete-Active-Space-Self-Consistent-Field; MRCI: Multireference-Configuration-Interaction [Jen99].

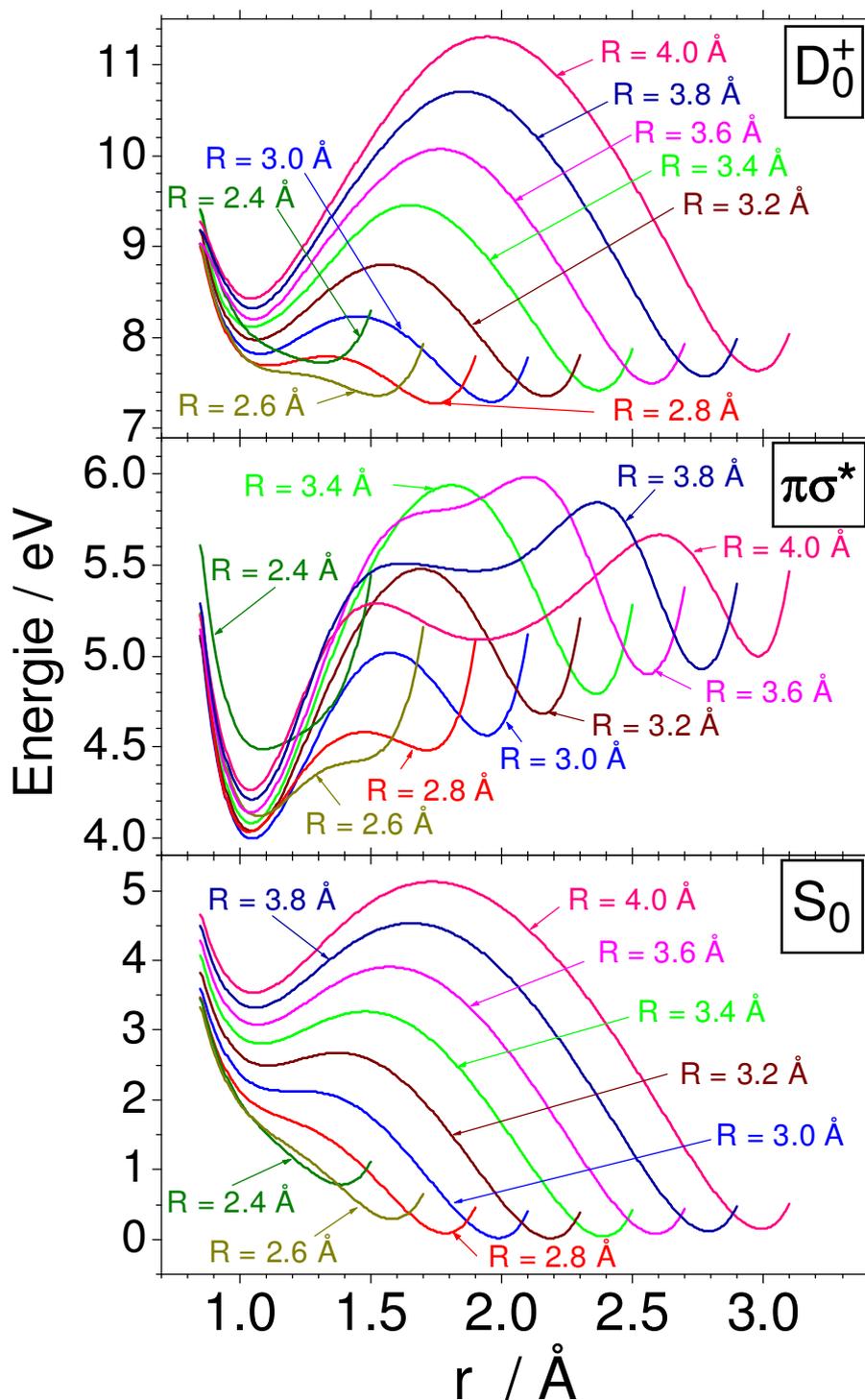


**Abbildung 4.23:** Definition der für die Rechnungen relevanten Koordinaten des Indol-Ammoniak-Heterodimers.

während die einzelnen Kurven unterschiedlichen Werten der N–N-Koordinate  $R$  zuzuordnen sind. Einige charakteristische Eigenschaften, welche auch für die Photophysik des Komplexes sowie für deren mögliche Detektion relevant sind, lassen sich hieran direkt ablesen. Entscheidend ist jeweils das Auftreten zweier unterschiedlicher Kernkonfigurationen. Die Erste, welche auch als vertikal bezeichnet werden kann, zeichnet sich dadurch aus, dass das H-Atom der Azingruppe (NH) am Indolyl-Rest lokalisiert ist, und es gilt:  $R - r \approx 1 \text{ \AA}$ . Bei der Zweiten handelt es sich um die so genannte H- bzw. Proton-Transfer-Konfiguration, bei welcher das H-Atom am Ammoniak zu finden ist:  $r \approx 1 \text{ \AA}$ .

Das globale Minimum des Grundzustands (0 eV) bei  $R = 3.2 \text{ \AA}$  und  $r = 2.1 \text{ \AA}$  entspricht der vertikale Konfiguration  $\text{IndNH}\dots\text{NH}_3$ . Für  $R > 3.0 \text{ \AA}$  tritt als zweites, lokales Minimum auch die Proton-Transfer-Konfiguration  $\text{IndNH}^-\dots\text{NH}_4^+$  in Erscheinung. Ein ähnliches Verhalten der  $S_0$ -Hyperfläche wird auch im Ammoniak-Dimer beobachtet [FRS99]. Wie weiter unten erläutert ist, spielt das zweite Minimum unter Umständen eine wichtige Rolle hinsichtlich der Pikosekunden-Dynamik im optisch angeregten Heterodimer.

Der  $\pi\sigma^*$ -Zustand zeigt sein globales Minimum bei 4.0 eV für  $R = 2.97 \text{ \AA}$  und  $r = 1.05 \text{ \AA}$ . Dies entspricht einer H-Transfer-Geometrie der Art  $\text{IndN}\dots\text{NH}_4$ . Die Orbitalbesetzung zeigt, dass es sich *nicht* um eine Proton-Transfer-Konfiguration handelt. Die Potentialkurven in Abbildung 4.24 illustrieren deutlich die Möglichkeit eines photoinduzierten H-Transfers, wie er im Zusammenhang mit der Kurzzeitdynamik der kleinen Mischcluster bereits postuliert wurde (vgl. Gl. 4.4). Wie weiterhin ersichtlich ist, sollte der Prozess für  $R \leq 2.8 \text{ \AA}$  ohne die Beteiligung einer Barriere verlaufen. Eine solche ist



**Abbildung 4.24:** Potentialenergie des  $S_0$ -, des  $\pi\sigma^*$ - und des  $D_0^+$ -Zustands im Indol-Ammoniak-Heterodimer als Funktion der Koordinate  $r$  für unterschiedliche N-N-Abstände  $R$ .

allerdings für grössere  $R$ -Werte zu erkennen und führt hier zum Auftreten eines lokalen Minimums für die vertikale Konfiguration IndNH...NH<sub>3</sub>.

Der ionische Grundzustand  $D_0^+$  weist gewisse Parallelen zum  $S_0$ -Zustand auf, insofern als auch hier das H-Atom der Azingruppe im globalen Minimum ( $R = 2.84 \text{ \AA}$ ,  $r = 1.82 \text{ \AA}$ ) am Indolyl-Rest zu finden ist. Die Proton-Transfer-Geometrie IndN...NH<sub>4</sub><sup>+</sup> zeigt erst für größere  $R$ -Werte ein ausgeprägtes lokales Minimum. Die Potentialfläche bzw. Geometrie im Ion weicht damit stark von der des  $\pi\sigma^*$ -Zustands ab. Die gleiche Aussage war als Hypothese bereits bei der Diskussion der FEICO-Spektren formuliert worden. Abbildung 4.24 kann somit als Begründung herangezogen werden, warum die Ionisation aus dem  $\pi\sigma^*$ -Zustand eher mit zwei Probephtonen und außerhalb des Geltungsbereichs der Propensity-Regel vonstatten geht. Für den  $\pi\pi^*$ -Zustand gilt dies nicht, da dessen Geometrie derjenigen des  $S_0$ - bzw.  $D_0^+$ -Zustands im wesentlichen ähneln sollte.

An dieser Stelle ist ein Vergleich mit dem Ammoniak-Dimer-Kation lohnend, wo im Gegensatz zum  $D_0^+$ -Zustand aus Abbildung 4.24 die Transfer-Struktur NH<sub>4</sub><sup>+</sup>...NH<sub>2</sub> energetisch niedriger liegt als die vertikale Struktur NH<sub>3</sub><sup>+</sup>...NH<sub>3</sub> [GAH91,AMS96]. Weiterhin ist bekannt, dass die Bindungsenergie für zusätzliche Ammoniak-Moleküle bei NH<sub>4</sub><sup>+</sup>...NH<sub>2</sub> größer ist als für NH<sub>3</sub><sup>+</sup>...NH<sub>3</sub> [Par00]. Es ist daher zu erwarten, dass auch im Falle der Cluster IndNH(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> beim Übergang zu größeren Komplexen die Proton-Transfer-Geometrie zum globalen Minimum wird. Für  $n = 2, 3$  ist allerdings gut vorstellbar, dass die ionischen Potentialflächen noch ähnlich wie beim Heterodimer gestaltet sind.

## Quantendynamische Rechnungen

Ausgehend von den berechneten Daten aus Abbildung 4.24 führte H.-H. Ritze auch zweidimensionale quantendynamische Rechnungen zum angeregten  $\pi\sigma^*$ -Zustand durch. In einem ersten Schritt wurden hierzu durch Lösen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung die entsprechenden Schwingungseigenzustände  $\eta_v^{\pi\sigma^*}(R, r)$  mit den Eigenfrequenzen  $\omega_v^{\pi\sigma^*}$  bestimmt. Unter Berücksichtigung sämtlicher anharmonischer Effekte kam dabei die Methode der „Discrete-Variable-Representation“ (DVR) zum Einsatz.<sup>6</sup> In einem weiteren Schritt kann aus den Eigenfunktionen unter Annahme eines geeigneten Energieintervalls (s.u.) ein Wellenpaket  $\chi^{\pi\sigma^*}(R, r)$  auf der  $\pi\sigma^*$ -Zustandsfläche konstruiert werden, dessen zeitliche Entwicklung anhand der jeweiligen Phasenfaktoren  $e^{-i\omega_v^{\pi\sigma^*}t}$  verfolgt wird (vgl. Gl. 2.7 und 2.8).

Bei der Konstruktion des Wellenpakets muss berücksichtigt werden, dass der  $\pi\sigma^*$ -

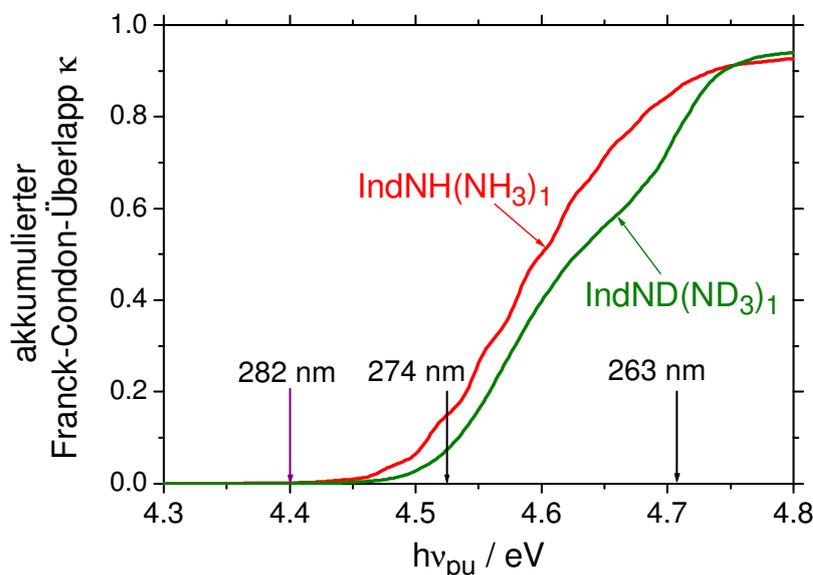
<sup>6</sup>Dabei handelt es sich um eine numerische Lösung der Schrödinger-Gleichung mittels einer polynomiellen Ortsdiskretisierung des Hamilton-Operators, wobei die Matrix der potentiellen Energie diagonal wird und durch die Werte an bestimmten Stützstellen gegeben ist [Sza93,Sch98].

Zustand „nur“ indirekt durch interne Konversion über den  $\pi\pi^*$ -Zustand populierte wird. In Näherung kann die Anregungswahrscheinlichkeit der einzelnen Zustandsfunktionen  $\eta_v^{\pi\sigma^*}(R, r)$  dennoch gemäß Gleichung 2.8 aus ihrem Überlapp mit der  $S_0$ -Grundschwingungseigenfunktion  $\eta_{00}(R, r)$  bestimmt werden. Dabei wird vorausgesetzt, dass die N–H-Streckschwingung der Azingruppe beim Pumpübergang nicht angeregt wird (dafür gibt es experimentelle und theoretische Hinweise [SR06, DLZ03]) und in der ultraschnellen internen Konversion nicht als Promoting-Mode fungiert. Auch der N–N-Abstand wird für den ersten Anregungsschritt und die Konversion als konstant angenommen. Letztere verläuft so schnell, dass unter anderem die intermolekulare Streckbewegung als quasi „eingefroren“ betrachtet werden kann. In den betrachteten Moden liegt keine signifikante Störung der Schwingungskohärenz vor. Allerdings ist grundsätzlich nicht bekannt, wie viel Energie nach dem Übergang aus dem  $\pi\pi^*$ -Zustand in den zahlreichen weiteren Schwingungsmoden des Heterodimers – wie z.B. in den Indol-Gerüstschwingungen – enthalten ist. Somit ist im zweidimensionalen Konfigurationsraum von einer effektiven Anregungsenergie auszugehen, die kleiner ist als die des Pumpphotons, d.h.  $E_{\text{eff}} \leq h\nu_{pu}$ .

Um die Anregungseffizienz des  $\pi\sigma^*$ -Zustands in Abhängigkeit von  $h\nu_{pu}$  abzuschätzen, wurde der so genannte „akkumulierte Franck-Condon-Überlapp“  $\kappa(h\nu_{pu})$  berechnet, der in folgender Weise definiert ist:

$$\kappa(h\nu_{pu}) = \sum_{v=0}^{v(h\nu_{pu})} |\langle \eta_{00}(R, r) | \eta_v^{\pi\sigma^*}(R, r) \rangle|^2 . \quad (4.7)$$

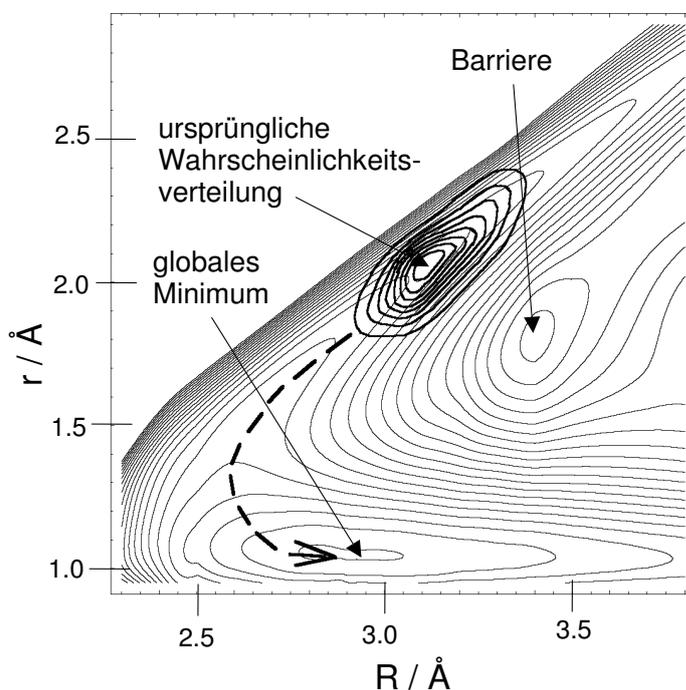
Es handelt sich um die Summe der Franck-Condon-Faktoren ( $S_0 \rightarrow \pi\sigma^*$ ) aller bei einer gegebenen Anregungsenergie erreichbaren vibronischen Schwingungsniveaus. Das Ergebnis der Berechnung ist in Abbildung 4.25 für die beiden Isotopomere IndNH(NH<sub>3</sub>)<sub>1</sub> und IndND(ND<sub>3</sub>)<sub>1</sub> aufgetragen. Anhand der Kurven ist ablesbar, ab welcher Energie ein Übergang in den  $\pi\sigma^*$ -Zustand aus Franck-Condon-Gründen *prinzipiell* und mit welcher relativen Wahrscheinlichkeit möglich ist. Im Bereich  $4.45 \text{ eV} \leq h\nu_{pu} \leq 4.75 \text{ eV}$  ist ein steiler Anstieg von  $\kappa$  zu verzeichnen, der asymptotisch zu einem maximalen Wert von 1 führt. Der dabei schwach ausgeprägte Isotopeneffekt basiert im wesentlichen auf der Nullpunktsenergie des vibratorischen Grundzustands. Bei ca. 4.8 eV ist das gesamte Franck-Condon-Fenster der  $\pi\sigma^*$ -Anregung abgedeckt. Unterhalb von 4.45 eV hingegen ist der Abbildung zufolge keine interne Konversion zu erwarten. Diese Feststellung ist in bemerkenswerter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund, dass bei 282 nm (4.4 eV) im Heterodimer keine Kurz- und Langzeitdynamik mehr beobachtet wird (siehe Abb. 4.7 und 4.8). Das Auftreten der Schwellenenergie findet somit eine quantitative Erklärung, und es ergibt sich ein weiterer Beleg dafür, dass die Zeitkonstante  $\tau_2$  tatsächlich mit der Konversion zusammenhängt.



**Abbildung 4.25:** Akkumulierter Franck-Condon-Überlapp nach Gleichung 4.7 zur Abschätzung der  $\pi\sigma^*$ -Anregungseffizienz im Heterodimer als Funktion der Anregungsenergie  $h\nu_{pu}$ .

Ein interessanter Aspekt ist, dass der Franck-Condon-Überlapp zwischen der  $\eta_{00}$ -Funktion und der niedrigsten Schwingungseigenfunktion im  $\pi\sigma^*$ -Zustand  $\eta_0^{\pi\sigma^*}$  verschwindend klein ist. In Abbildung 4.24 kann dies sofort anhand der bezüglich der  $r$ -Koordinate unterschiedlichen Gleichgewichtsgeometrien nachvollzogen werden ( $S_0$ :  $r_{\text{eq}} \approx 2 \text{ \AA}$ ;  $\pi\sigma^*$ :  $r_{\text{eq}} \approx 1.1 \text{ \AA}$ ). Hieran wird deutlich, dass die auf  $r$  bezogene N–H-Streckschwingung bei der  $\pi\sigma^*$ -Anregung mit mindestens einem Quant angeregt werden muss. Dies ergibt sich auch aus den im folgenden vorgestellten Dynamik-Rechnungen.

Abbildung 4.26 zeigt in einem Kontur-Diagramm die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $|\eta_{00}(R, r)|^2$  relativ zur zweidimensionalen  $\pi\sigma^*$ -Hyperfläche. Wie bereits angedeutet, wurde die Wellenpaketdynamik bei einer gegebenen Anregungsenergie  $E_{\text{eff}} \leq h\nu_{pu}$  mit Hilfe des Franck-Condon-Überlapps zwischen der Funktion  $\eta_{00}$  und den Funktionen  $\eta_V^{\pi\sigma^*}(R, r)$  in einem Energieintervall von  $E_{\text{eff}} \pm 0.1 \text{ eV}$  bestimmt. Das zu verschiedenen Verzögerungszeiten  $\tau$  erhaltene Ergebnis für die Wahrscheinlichkeitsverteilungen  $|\chi^{\pi\sigma^*}(R, r)|^2$  der Isotopomere  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_1$  und  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_1$  ist in Abbildung 4.27 dokumentiert. Zum Zeitpunkt  $\tau = 0$  ist noch kein signifikanter Beitrag der H-Transfer-Konfiguration ( $r \approx 1 \text{ \AA}$ ) zu erkennen. Für  $\tau = 150$  bzw.  $100 \text{ fs}$  hingegen liegt bereits ein wesentlicher Anteil der Wahrscheinlichkeitsverteilung im H-Transfer-Bereich, welcher bei  $\tau = 300$  bzw.  $200 \text{ fs}$  schließlich dominiert. Die beiden entlang der  $r$ -Koordinate auftretenden Maxima zeigen, dass die zugehörige N–H- bzw. N–D-Streckschwingung zum letztgenannten Zeitpunkt jeweils mit einem Quant angeregt ist. Weiterhin ist zu

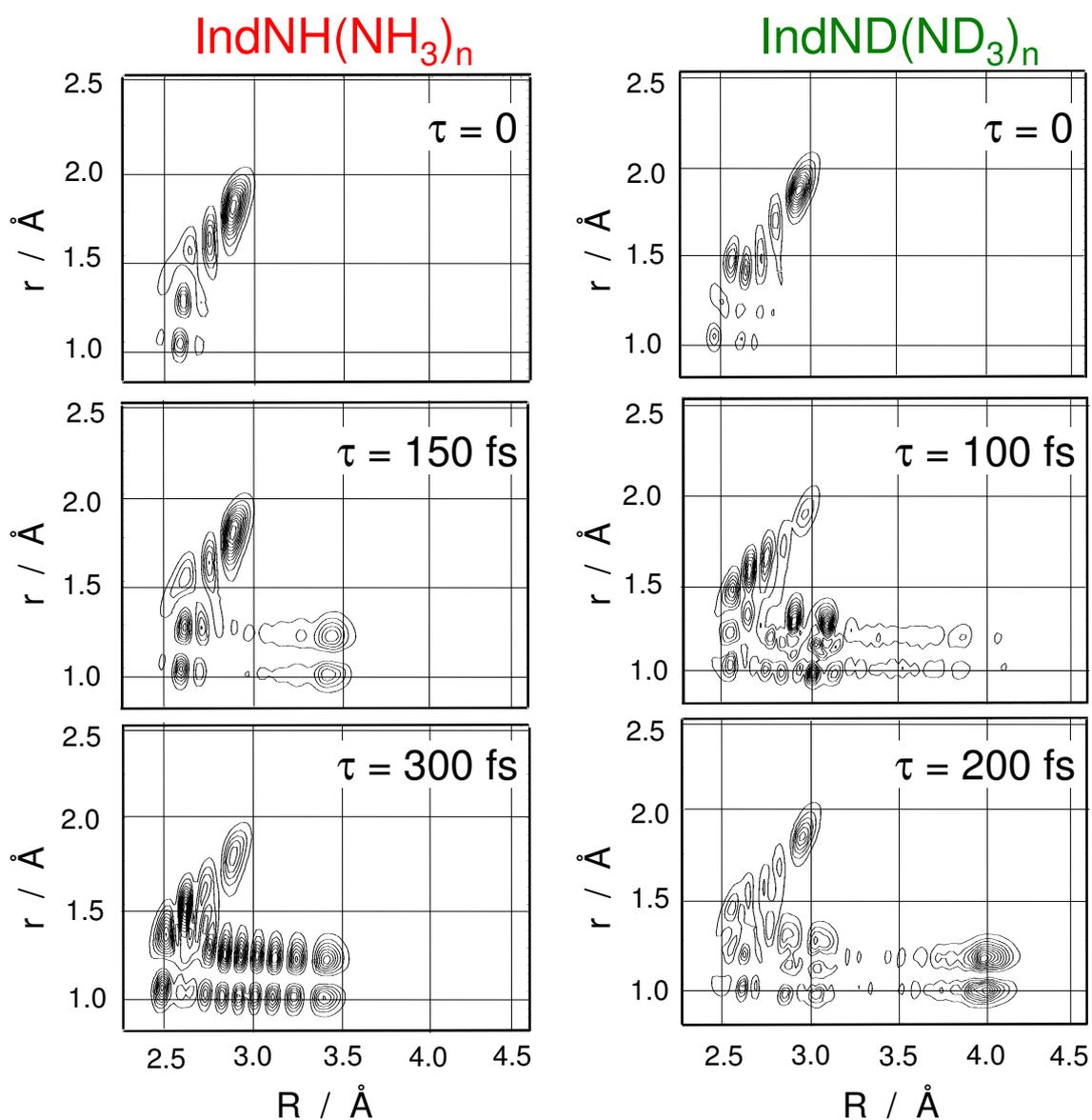


**Abbildung 4.26:** Kontur-Diagramm der  $\pi\sigma^*$ -Zustandsfläche (dünne Linien) und der Wahrscheinlichkeitsverteilung des Schwingungsgrundzustands  $|\eta_{00}(R, r)|^2$  (dicke Linien). Der energetische Abstand zwischen zwei der dünnen Konturlinien beträgt 0.1 eV.

erkennen, dass auch die N–N-Streckschwingung eine Anregung erfährt, wobei die entsprechende Amplitude im Falle der deuterierten Spezies mit  $\sim 4.0$  Å größer ausfällt als im Falle des nicht deuterierten Clusters ( $\sim 3.5$  Å). Qualitativ ergeben sich ähnliche Ergebnisse (hier nicht gezeigt) auch bei der Wahl höherer Anregungsenergien wie beispielsweise für 4.71 eV ( $\lambda_{pu} = 263$  nm).

Selbst bei längeren Verzögerungszeiten verbleibt ein gewisser Anteil der Funktion  $|\chi^{\pi\sigma^*}(R, r)|^2$  im Bereich der in Abbildung 4.26 hervorgehobenen ursprünglichen (vertikalen) Verteilung ( $R-r \approx 1$  Å). Dies lässt sich mit den experimentellen Ergebnissen der FEICO-Spektren (Abb. 4.17 und 4.18) gut vereinbaren. Dort wird für größere  $\tau$ -Werte ein gewisser Restanteil im Ein-Probephotonen-Bereich beobachtet. Er kann unter Umständen auf ein Subensemble der Indol-Ammoniak-Cluster zurückgeführt werden, bei welchen zwar die interne Konversion  $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$ , allerdings nicht die anschließende Protonenumlagerung stattfindet. Für diese Cluster ist somit die Ionisation mit nur einem Probephoton aufgrund der zum  $D_0^+$ -Zustand ähnlichen Geometrie (Abb. 4.24) weiterhin möglich. Einen Hinweis auf die Existenz derartiger Spezies kann aus Abbildung 4.27 abgelesen werden.

Gemäß den dynamischen Rechnungen sollte der H- bzw. D-Transfer nach Anregung des  $\pi\sigma^*$ -Zustands größtenteils innerhalb von 200 – 300 fs ablaufen. Die aus den Io-

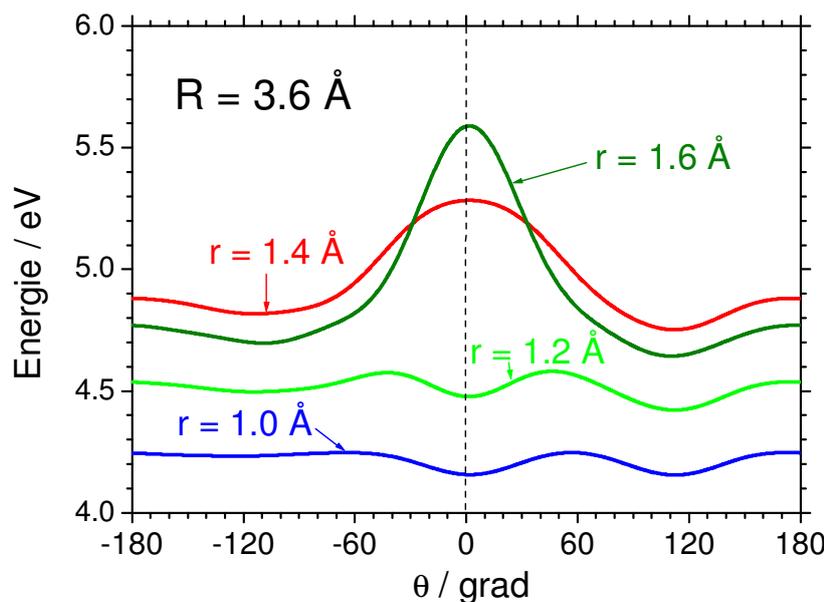


**Abbildung 4.27:** Zu verschiedenen Zeiten  $\tau$  berechnete Wahrscheinlichkeitsverteilungen  $|\chi^{\pi\sigma^*}(R, r)|^2$  für IndNH(NH<sub>3</sub>)<sub>1</sub> bei  $E_{\text{eff}} = 4.49$  eV (links) und IndND(ND<sub>3</sub>)<sub>1</sub> bei  $E_{\text{eff}} = 4.51$  eV (rechts).

nenstransienten abgeleitete Zeitkonstante  $\tau_3$  von 600 – 800 fs (vgl. Tab. 4.1) scheint daher nicht allein mit diesen Prozess zusammenzuhängen, wie dies durch Gleichung 4.4 zunächst suggeriert wird. Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass auch andere mit dem Transfer gekoppelte Vorgänge involviert sein können. Möglicherweise ist in  $\tau_3$  sowohl die zum Erreichen der H-Transfer-Geometrie benötigte Zeit als auch die Lebensdauer dieser Konfiguration enthalten. Ein Beispiel für den mit dieser Vorstellung verbundenen Relaxationskanal wird im folgenden diskutiert.

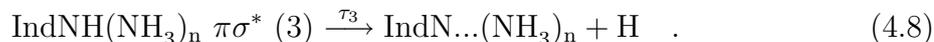
### Alternative Zerfallkanäle auf der Kurz- und Langzeitskala

Die bislang gemachte Annahme  $\theta = 0$  ist bei großen  $R$ -Auslenkungen, wie sie offenbar im Verlauf der  $\pi\sigma^*$ -Dynamik auftreten, unter Umständen nicht gerechtfertigt. Als weiterer Freiheitsgrad wurde von H.-H. Ritze daher auch der  $\text{NH}_4$ -Rotationswinkel (Abb. 4.23) in die Berechnungen mit einbezogen. Abbildung 4.28 zeigt Potentialschnitte entlang des Winkels, die für verschiedene  $r$ -Werte bei einem relativ großen intermolekularen Abstand  $R$  von 3.6 Å erhalten werden. Es wurden auch (hier nicht gezeigte) Schnitte für kleinere  $R$  (3.0 Å) berechnet, bei denen sich für  $\theta = 0$  ein ausgeprägtes lokales Minimum zeigt. Ein solches ist in Abbildung 4.28 lediglich für  $r \leq 1.2$  Å schwach zu erkennen. Für größere  $r$  wird es durch ein lokales *Maximum* ersetzt, so dass beispielsweise für  $r = 1.4$  Å eine Verdrehung der  $\text{NH}_4$ -Einheit möglich wird. Weiterhin liegt für  $|\theta| \geq 40^\circ$  die zu 1.6 Å zuzuordnende Kurve niedriger als diejenige für 1.4 Å,



**Abbildung 4.28:** Potentialschnitte des  $\pi\sigma^*$ -Zustands entlang des Winkels  $\theta$  für verschiedene Werte  $r$  und einen festen Wert  $R = 3.6$  Å (vgl. Abb. 4.23).

was impliziert, dass in Folge der Verdrehung eine H-Atom-Elimination gemäß  $\text{NH}_4 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}$  in Frage kommt. Eine genauere dynamische Rechnung, die hier nicht im Detail wiedergegeben wird, ergibt für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_1$ , dass der gesamte Winkelraum innerhalb von ca. 400 fs zugänglich sein sollte, falls eine N–N-Auslenkung von bis zu 4 Å sowie eine einfache Anregung ( $v=1$ ) der auf  $r$  bezogenen N–H-Streckschwingung vorliegt. Abbildung 4.27 deutet an, dass beide Bedingungen nach dem H-Transfer erfüllt sind. Die genannte zeitliche Dauer fällt ungefähr in den mit  $\tau_3$  assoziierten Bereich, so dass parallel zu Gleichung 4.4 eine H-Elimination als möglicher Relaxationskanal im  $\pi\sigma^*$ -Zustand angenommen werden kann:



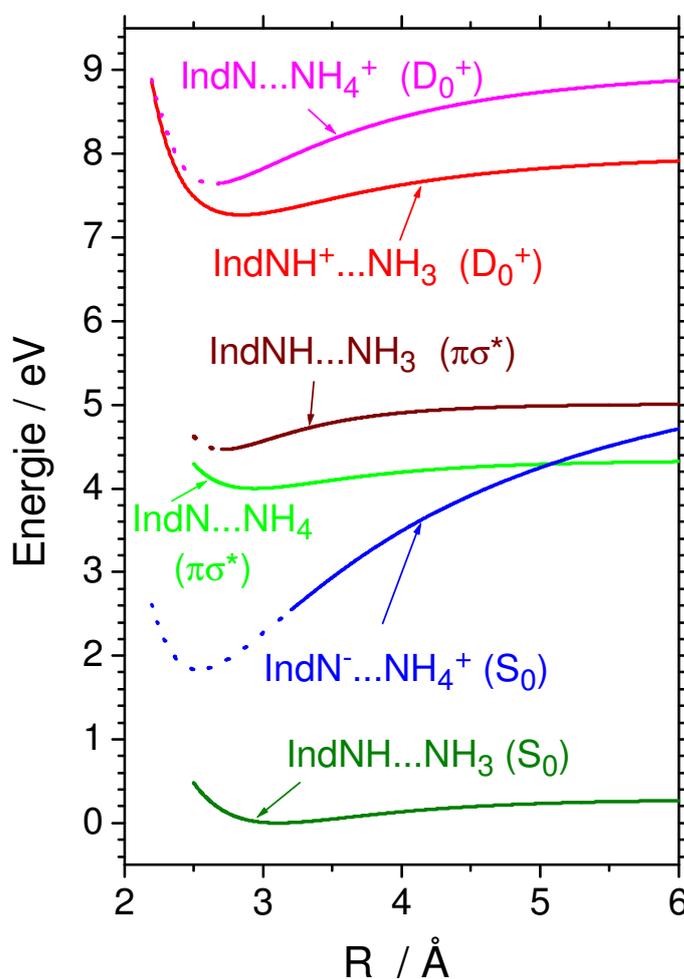
Für den deuterierten Cluster  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_1$  ist für einen Prozess dieser Art eine zweifache Anregung ( $v=2$ ) der N–D-Streckschwingung erforderlich. Sowohl hier als auch im nicht deuterierten Cluster ist allerdings nicht notwendigerweise eine N–N-Auslenkung bis zu 4 Å vonnöten. In beiden Isotopomeren kann alternativ bei  $R \approx 3$  Å eine mit der N–H(D)-Anregung einhergehende kinematische Kopplung auftreten, die zu einem resonanten Energietransfer von der dem Indol zugewandten Streckkoordinate der  $\text{NH}_4$ -Einheit auf eine der drei um  $109.47^\circ$  abgewandten Koordinaten führt. Hiernach sollte genauso wie oben die H(D)-Elimination stattfinden, denn die Endsituation ist äquivalent zu derjenigen, welche sich bei einer Verdrehung um  $|\theta| = 109.47^\circ$  ergibt. Die Zeitkonstante der Kopplung liegt einer Abschätzung zufolge ebenfalls im Bereich einiger 100 fs und könnte daher mit  $\tau_3$  identifiziert werden.

Es sei an dieser Stelle allerdings erwähnt, dass sich bislang keine experimentellen Hinweise auf einen Zerfallkanal wie in Gleichung 4.8 finden ließen. So schlug beispielsweise der Versuch fehl, die im Eliminationschritt generierten neutralen H Atome wie bei Pyrrol (Kap. 3.2) zeitaufgelöst zu detektieren. Vermutlich ist hierfür jedoch die geringe Detektionseffizienz des H-Nachweises verantwortlich. Die Existenz des Zerfalls kann anhand dieses Negativ-Ergebnisses nicht ausgeschlossen werden. Unter Umständen hängt die leichte Abhängigkeit der Zeitkonstante  $\tau_3$  von der Pumpwellenlänge, welche anhand von Tabelle 4.1 im Ansatz festgestellt werden konnte, mit der für die Reaktion nötigen Anregung der N–N- bzw N–H-Mode zusammen. Ein ebenfalls zu erwartender Isotopeneffekt wurde allerdings, wie besprochen, nicht gefunden.

Mit Sicherheit tritt die H-Atom-Elimination, falls sie existiert, in Konkurrenz zu anderen Prozessen auf. Ein Beleg hierfür ist das Auftreten der Langzeitdynamik in den Indol-Ammoniak-Clustern. So ist beispielsweise denkbar, dass in einem Subensemble der Heterodimere eine Deaktivierung der nach dem H-Transfer angeregten N–H- bzw. N–D-Streckschwingung durch anharmonische Kopplung an  $\text{NH}_4$ -Biegeschwingun-

gen vorliegt.<sup>7</sup> Eine Reaktion wie in Gleichung 4.8 ist dann nicht zu erwarten und andere Relaxationskanäle werden zugänglich. Abbildung 4.29 gibt einen Hinweis auf einen solchen. Es sind hier die Energien der drei elektronischen Zustände  $S_0$ ,  $\pi\sigma^*$  und  $D_0^+$  als Funktion des intermolekularen Abstands  $R$  aufgetragen. Dabei wurden sowohl die vertikale als auch die H- bzw. Proton-Transfer-Geometrien berücksichtigt. Der N–H-Abstand  $r$  entspricht jeweils dem lokalen bzw. globalen Minimum aus Abbildung 4.24. Als Besonderheit fällt die konische Durchschneidung zwischen dem  $\pi\sigma^*$ -Zustand in der

<sup>7</sup>Einen Hinweis auf solche Fermi-Resonanzen liefern die für die Kationen  $\text{NH}_4^+$  bzw.  $\text{ND}_4^+$  gemessenen Schwingungsfrequenzen [MLe96].

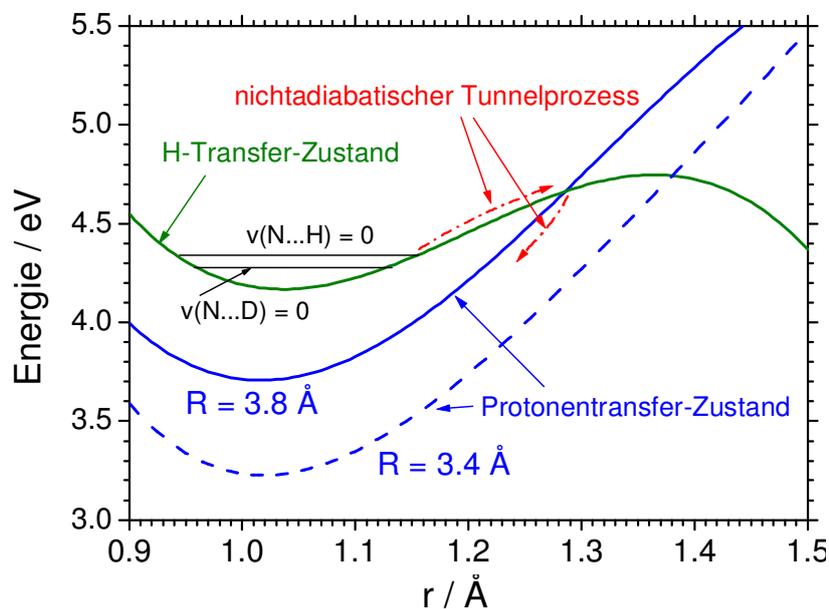


**Abbildung 4.29:** Potentialenergie des  $S_0$ -, des  $\pi\sigma^*$ - und des  $D_0^+$ -Zustands im Heterodimer als Funktion der Koordinate  $R$ . Für jeden Zustand sind zwei unterschiedliche Geometrien berücksichtigt, wobei der N–H-Abstand  $r$  dem jeweiligen lokalen oder globalen Minimum aus Abbildung 4.24 entspricht. Für kleine  $R$ , wo kein solches Minimum existiert, wurden die Kurven mit festgehaltenem  $r$  fortgesetzt (gestrichelte Linien).

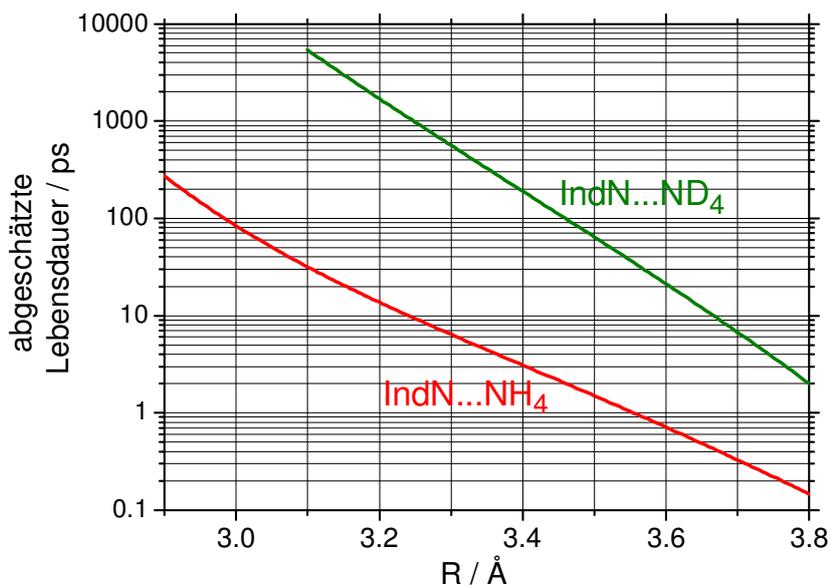
H-Transfer-Geometrie und dem elektronischen Grundzustand in der Proton-Transfer-Geometrie auf. Offenbar wird hier, d.h. für  $R \approx 5 \text{ \AA}$ , eine durch interne Konversion in den Grundzustand vermittelte Deaktivierung des  $\pi\sigma^*$ -Zustands möglich. Sie wurde bei der Diskussion der Langzeitdynamik bereits als alternative Interpretation der Zeitkonstante  $\tau_4$  betrachtet (vgl. Gl. 4.6). Da Abbildung 4.29 die Energien von optimierten Geometrien wiedergibt, ist sogar zu erwarten, dass der nichtadiabatische Übergang bei signifikant kleineren Werten von  $R$  stattfinden kann. Eine genauere Analyse ergibt, dass die wahre (vertikale) konische Durchschneidung bei  $R = 4.3 \text{ \AA}$  und  $r = 1.05 \text{ \AA}$  lokalisiert ist. Dieser Bereich des Konfigurationsraums sollte nach der H-Transfer-Reaktion zugänglich sein (vgl. Abb.4.27).

Eine weitere Möglichkeit für den Übergang  $\pi\sigma^* \rightarrow S_0$  ist in Abbildung 4.30 veranschaulicht. Die Darstellung zeigt Potentialkurven des  $\pi\sigma^*$ -H-Transfer-Zustands und des  $S_0$ -Protonentransfer-Zustands als Funktion des N–H-Abstands  $r$  für eine Winkelauslenkung von  $\theta = 109.47^\circ$ . Diese Situation ist äquivalent zu derjenigen, in welcher eine der dem Indol abgewandten N–H-Koordinaten der  $\text{NH}_4$ -Einheit bei  $\theta = 0$  betrachtet wird. Während das mit  $S_0$  assoziierte  $\text{NH}_4^+$ -Potential einen steilen Anstieg für größere  $r$  zeigt, ergibt sich für das Potential des neutralen Ammoniums ( $\pi\sigma^*$ ) eine Barriere. Aus diesem gegensätzlichen Verhalten resultiert eine Kreuzung der Zustände, die je nach betrachteten  $R$  unterschiedlich weit vom N–H-Gleichgewichtsabstand entfernt ist. Existiert im Protonentransfer-Zustand ein mit dem vibronischen Grundzustand der H-Transfer-Konfiguration resonantes Schwingungsniveau, so ist ein nichtadiabatischer Tunnelprozess denkbar, wie er in Abbildung 4.30 angedeutet ist. In einem quasiklassischen Ansatz wurde für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_1$  und  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_1$  eine entsprechende Lebensdauer des  $\pi\sigma^*$ -Zustands in Abhängigkeit von der N–N-Auslenkung  $R$  abgeschätzt.<sup>8</sup> Das Ergebnis ist in Abbildung 4.31 dokumentiert. Im Falle des nicht deuterierten Heterodimers ergeben sich bei einem nach Abbildung 4.27 plausiblen Wert von  $R \approx 3.2 \text{ \AA}$  Lebensdauern im Pikosekundenbereich, die mit der experimentell bestimmten Zeitkonstante  $\tau_4$  (vgl. Tab. 4.1) in guter Übereinstimmung sind. Es ist daher angebracht, die interne Konversion zum elektronischen Grundzustand als einen auf dieser Zeitskala möglichen Relaxationskanal (neben anderen) in Erwägung zu ziehen. Ein Vergleich mit den Ergebnissen zum deuterierten Cluster zeigt allerdings, dass die Lebensdauern dort bei einem gegebenen  $R$ -Wert um ein bis zwei Größenordnungen länger ausfallen. Hier liegt eine deutliche Diskrepanz zu dem experimentell bestimmten Isotopeneffekt von  $\sim 2.7$  vor.

<sup>8</sup>Dabei wird die Tunnelwahrscheinlichkeit gemäß einer Funktion der Art  $\exp(-2/\hbar \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m(V(r) - E)} dr)$  berechnet [LLi79] und mit 3 multipliziert (wegen der drei um  $109.47^\circ$  abgewandte N–H-Bindungen im  $\text{NH}_4$ ). Die Übergangswahrscheinlichkeit  $\pi\sigma^* \rightarrow S_0$  wird willkürlich zu 0.5 angenommen. Eine Multiplikation mit der Periode der N–H-Streckschwingung ergibt die Lebensdauer.



**Abbildung 4.30:** Potentielle Energie des  $\pi\sigma^*$ -H-Transfer-Zustands und des  $S_0$ -Protonentransfer-Zustands als Funktion von  $r$  bei  $\theta = 109.47^\circ$  (vgl. Abb. 4.23). Der Weg des möglichen nichtadiabatischen Tunnelprozesses ist eingezeichnet.



**Abbildung 4.31:** Abgeschätzte  $\pi\sigma^*$ -Lebensdauern für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_1$  und  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_1$  basierend auf dem in Abb. 4.30 angedeuteten nichtadiabatischen Tunnelprozess.

Sie kann jedoch dadurch erklärt werden, dass für  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_1$  nach dem H-Transfer größere N–N-Auslenkungen und damit stark reduzierte Lebensdauern vorliegen (vgl. Abb. 4.27).

Es ist fraglich, ob eine interne Konversion zum  $S_0$ -Zustand auch für die größeren Indol-Ammoniak-Cluster mit  $n = 2$  und  $n = 3$  als möglicher Prozess auf der Langzeitskala in Frage kommt. Der geringere Isotopeneffekt, der hier im Vergleich zum Heterodimer beobachtet wird, könnte ein Hinweis darauf sein, dass dem nicht so ist. Zumindest sollte eine eingeschränkte Tunnelwahrscheinlichkeit vorliegen, da die um  $109.47^\circ$  abgewandten NH-Gruppen mit großer Wahrscheinlichkeit in Wasserstoffbrückenbindungen zu anderen Ammoniak-Molekülen involviert sind. Insbesondere auf die noch größeren Mischcluster mit  $n \geq 4$ , welche in Kapitel 4.2.4 besprochen werden, trifft dies zu, so dass hier eher Equilibrierungsprozesse wie in Gleichung 4.5 zu erwarten sind.

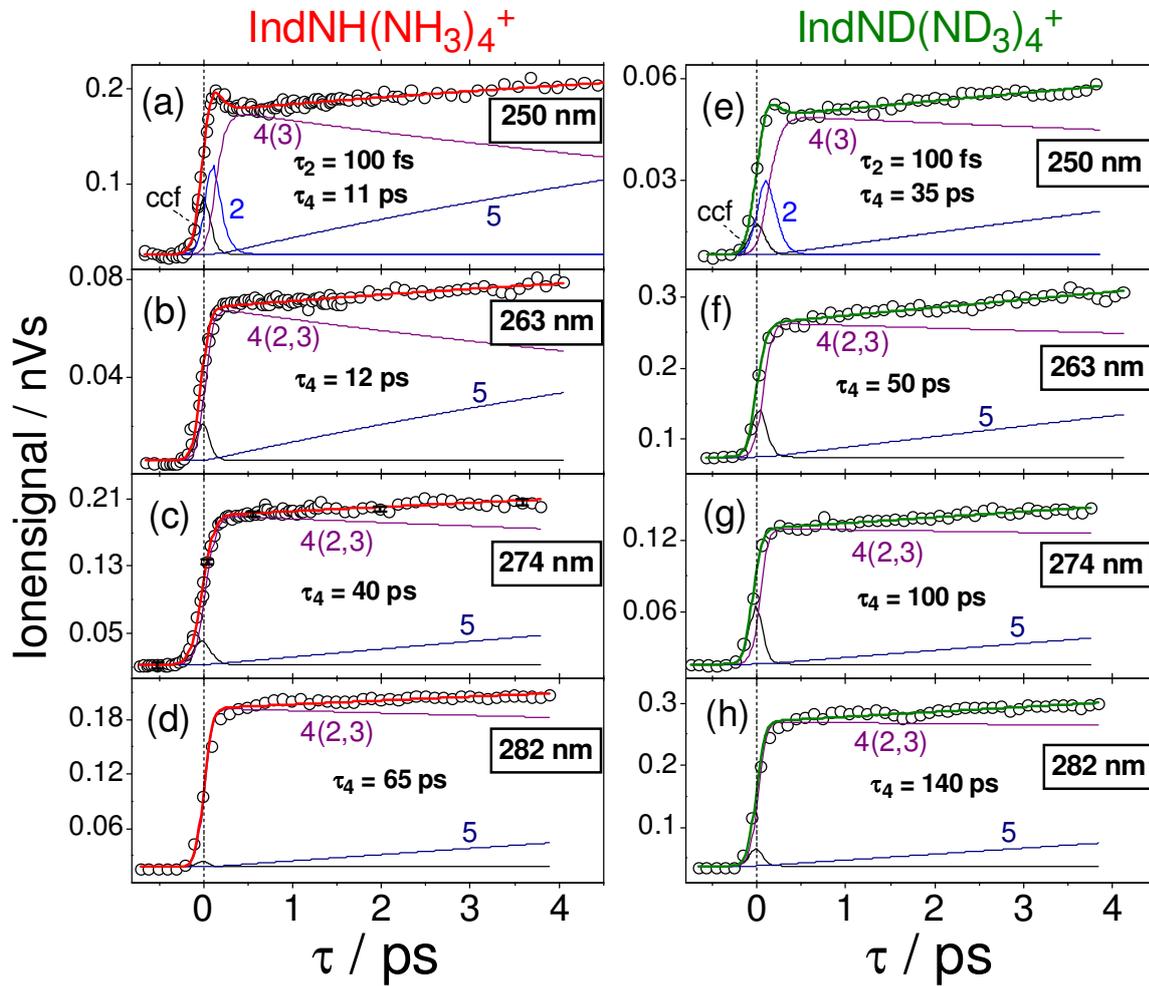
#### 4.2.4 Große Mischcluster $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ ( $n = 4, 5, 6$ )

Ähnliche photophysikalische Prozesse wie bei den kleinen Indol-Ammoniak-Cluster (Kap. 4.2.2) werden auch für größere Komplexe erwartet. Einen konkreten Hinweis auf die  $\pi\sigma^*$ -Dynamik stellt der von von Dedonder-Lardeux *et al.* auf der Nanosekunden-Zeitskala erbrachte Nachweis der Fragmentradikalen  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$  ( $n = 3, 4, 5$ ) dar (siehe Kap. 4.1.3). Die diesbezüglich im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Femto- bzw. Pikosekunden-Studien werden erst in Kapitel 4.2.5 vorgestellt. Hier wird zunächst auf die Dynamik der großen Mischcluster selbst eingegangen, wobei sich das Hauptaugenmerk auf die Clustergrößen  $n = 4, 5$  und  $6$  richtet. Es zeigen sich signifikante Unterschiede gegenüber den kleinen Mischclustern, die auf geänderte strukturelle Eigenschaften hindeuten.

#### Zeitabhängige Ionensignale

Die Darstellung der für die großen  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster mit  $n = 4, 5, 6$  erhaltenen Kurz- und Langzeit-Ionentransienten erfolgt in den Abbildungen 4.32–4.37 analog wie im Falle der kleinen Komplexe. Nicht deuterierte und deuterierte Isotopomere sind jeweils für unterschiedliche Wellenlängen gegenüber gestellt. Alle Daten basieren auf einer breiten Clusterverteilung gemäß Abbildung 4.6b.

Als herausragender Unterschied gegenüber den in den Abbildungen 4.7–4.12 gezeigten Transienten der kleinen Cluster fällt auf, dass im Gegensatz zu dem dort typischen *Abfall* des Ionensignals hier zumeist ein *Anstieg* gemessen wird. Dies gilt für die Kurz- wie auch für die Langzeitskala. Lediglich bei  $\lambda_{pu} = 250$  nm ist bei allen Clustern der relativ kleine Beitrag einer ultrakurzen Zerfallsdynamik mit einer Zeitkonstanten von ca. 100 fs zu erkennen. Abgesehen hiervon dominiert jedoch die Bildungsdynamik mit

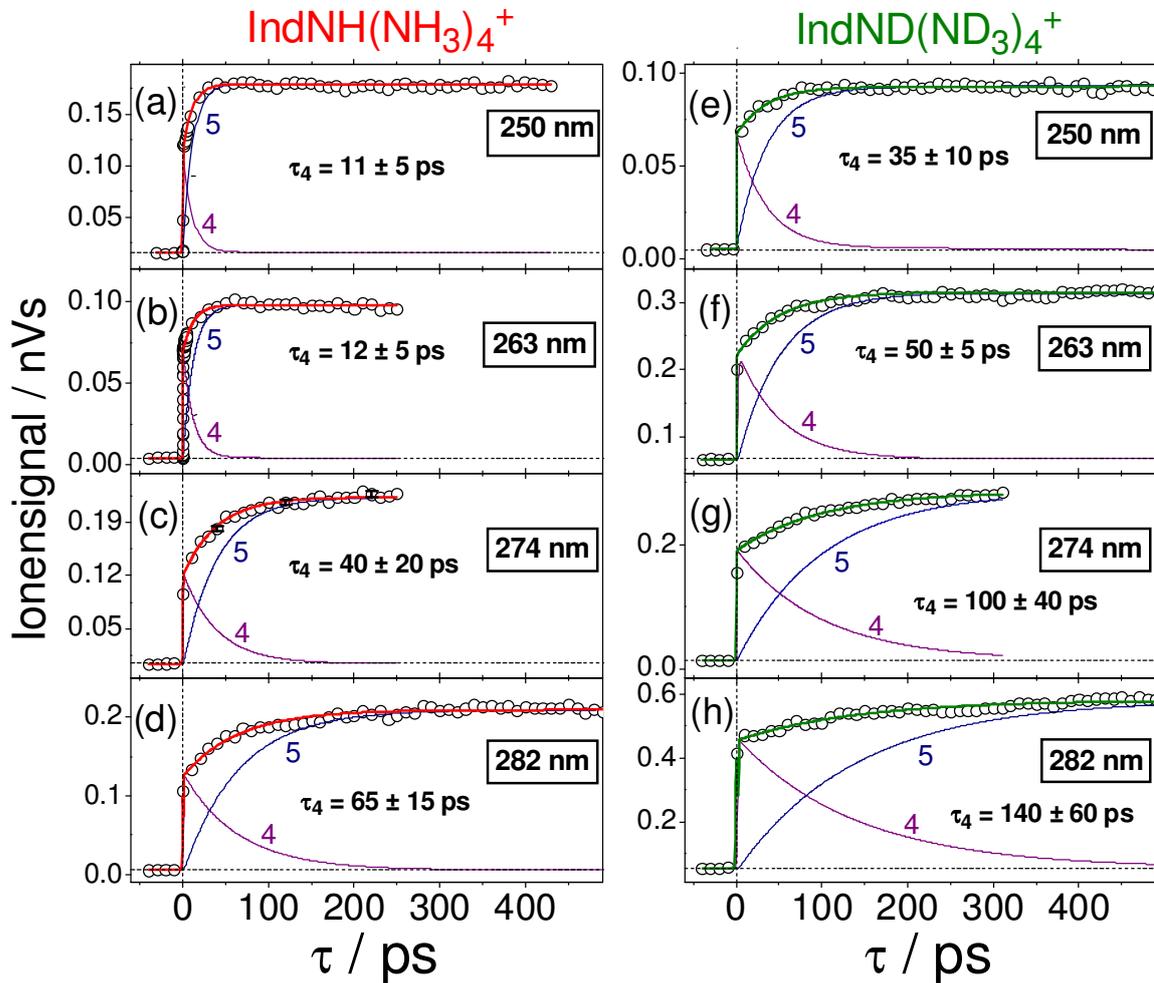


**Abbildung 4.32:** Ionentransienten für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_4^+$  (a–d) und  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_4^+$  (e–h) bei verschiedenen Pumpwellenlängen  $\lambda_{pu} = 250 - 282 \text{ nm}$  auf der Kurzzeitskala. Die Daten wurden bei einer breiten Clusterverteilung ( $n \leq 6$ ) aufgenommen. Details zu den angepassten Kurven sind im Text erläutert. Bei  $\tau = 0$  wurde jeweils ein nichtresonanter Ionisationsanteil („ccf“) mit berücksichtigt.

Zeitkonstanten im Bereich von 10 – 200 ps ( $\tau_4$  für  $n = 4, 5$ ) und/oder 0.5 – 2 ps ( $\tau'_4$  für  $n = 5, 6$ ). Das den Fitkurven zugrundeliegende kinetische Reaktionsschema entsprechend Gleichung 4.2 lässt sich für  $n = 4, 5$  in folgender Weise formulieren:



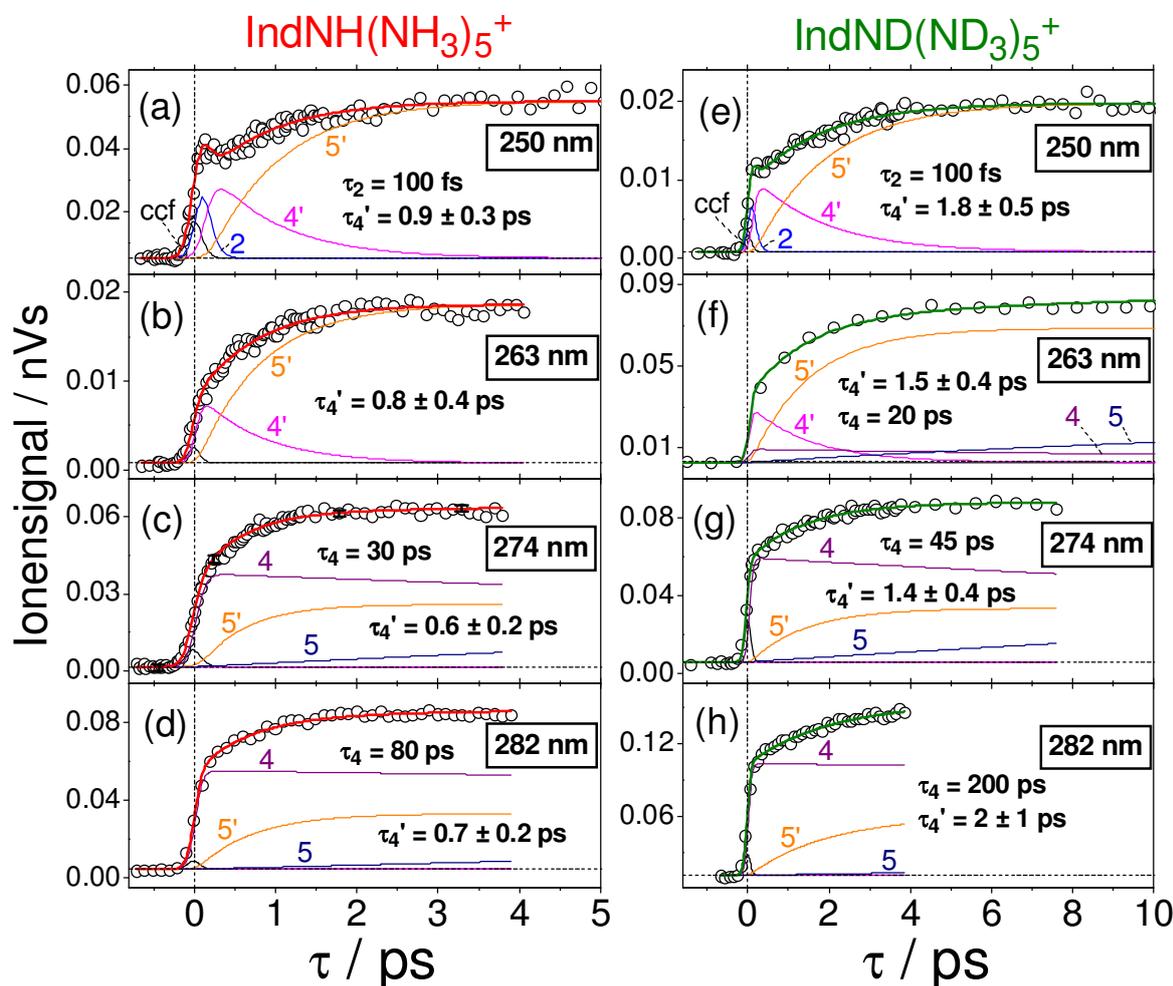
Die Verwendung des Index „4“ erfolgt in Anlehnung an für kleine Mischcluster erhaltenen Resultate, was weiter unten näher erläutert ist. Für  $n = 5, 6$  kommen in Gleichung 4.9 entsprechende Beiträge mit  $\rho'_{ii}$  und  $\tau'_4$  hinzu, die allerdings nur für  $n = 5$  (Abb. 4.34) parallel zu denen mit  $\rho_{ii}$  berücksichtigt werden. Die Gründe hierfür werden



**Abbildung 4.33:** Ionentransienten für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_4^+$  (a–d) und  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_4^+$  (e–h) bei verschiedenen Pumpwellenlängen  $\lambda_{pu} = 250 - 282 \text{ nm}$  auf der Langzeitskala. Für Details zur Anpassung: siehe Text.

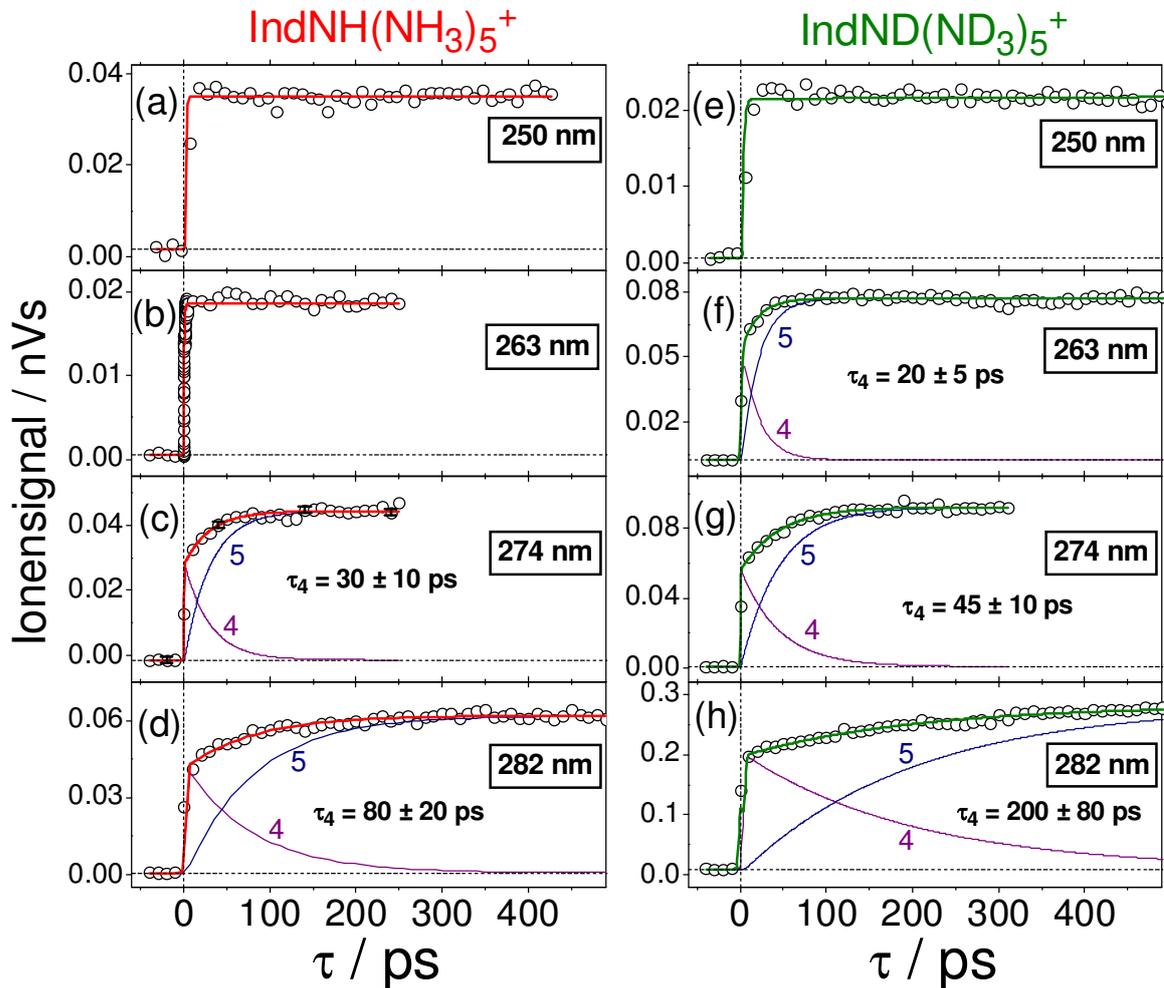
an gegebener Stelle erläutert. Ein Überblick über die aus den Anpassungen erhaltene Zeitkonstanten findet sich Tabelle 4.3. Hinsichtlich der angegebenen Fehlerintervalle gelten ähnliche Aussagen, wie sie im Hinblick auf die Dynamik der kleinen Mischcluster gemacht wurden (Kap. 4.2.2).

Bei der Diskussion der in den Abbildungen gezeigten Transienten stellt sich zunächst die Frage, warum hier keine abfallende Kurzzeitdynamik beobachtet wird, welche wie im Falle der Cluster mit  $n \leq 3$  Ausdruck eines quasi konzertierten Elektronen-Protonen-Transfers im Sinne des  $\pi\sigma^*$ -Reaktionsmodells wäre. In der Einleitung zu diesem Kapitel wurde bereits darauf hingewiesen, dass eine Dynamik dieser Art auch für Cluster mit  $n > 3$  zu erwarten ist. Wie in Kapitel 4.2.5 anhand der Fragmentradikale gezeigt wird, existieren direkte Beweise für diese Annahme. Es ist allerdings



**Abbildung 4.34:** Ionentransienten für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_5^+$  (a–d) und  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_5^+$  (e–h) bei verschiedenen Pumpwellenlängen auf der Kurzzeitskala. Die Art der Darstellung entspricht Abbildung 4.32. Details zur Anpassung – insbesondere zum Auftreten der mit und ohne Apostrophe markierten Anteile – sind im Text zu finden.

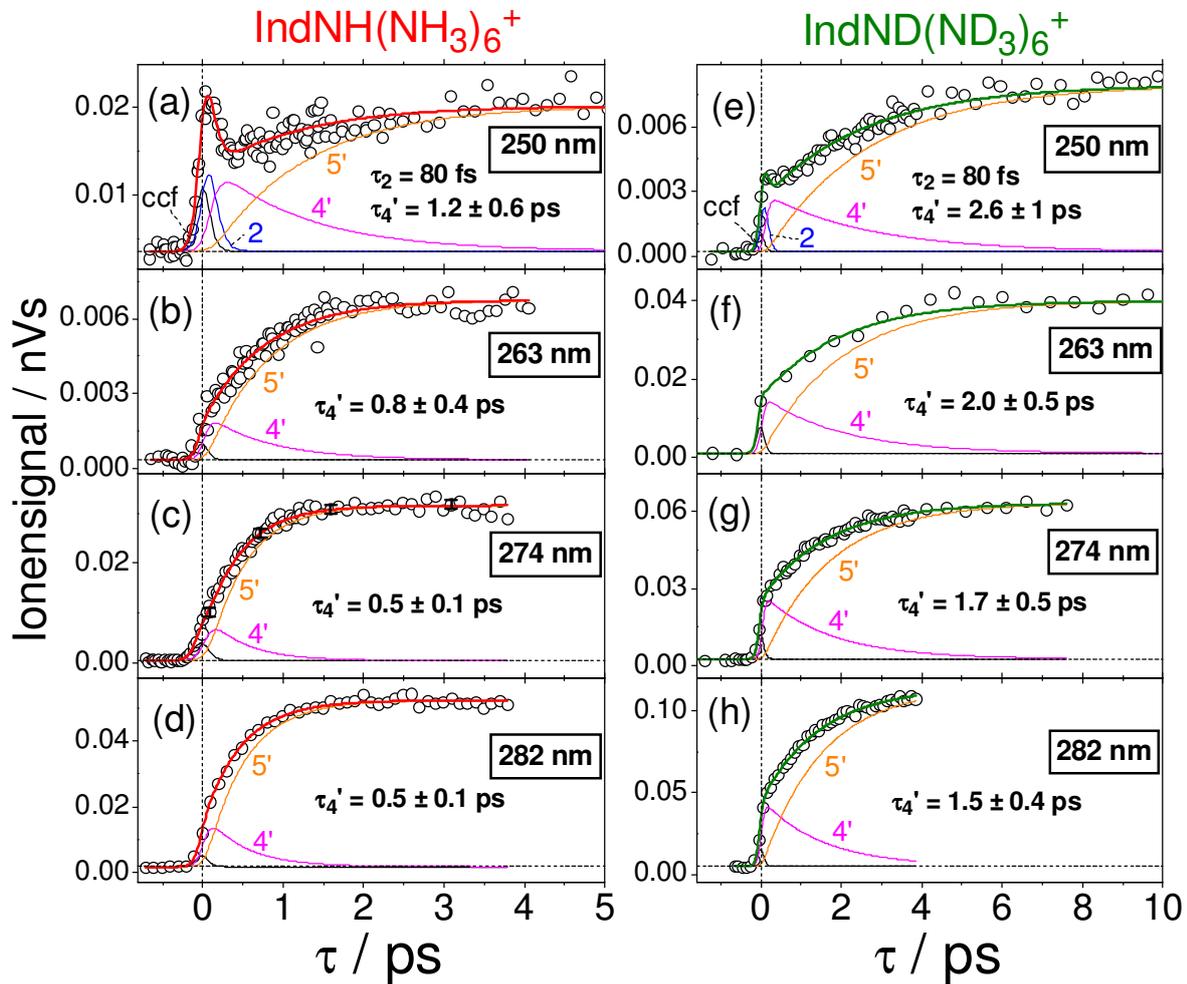
zu berücksichtigen, dass die interne Konversion  $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$  in den Misch- bzw. Elternclustern bei der hier gewählten Form der Pump-Probe-Spektroskopie nur dann detektierbar ist, wenn sich die Ionisationseffizienz in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit  $\tau$  ändert (siehe Kap. 2.1.2). Im modellierten Ionensignal nach Gleichung 2.48 kommt dies durch unterschiedliche Werte der mit den Anteilen  $\rho_{ii}$  (bzw.  $s_{ii}$ ) verknüpften Gewichtungsfaktoren  $P_i$  zum Ausdruck. Sie repräsentieren die Ionisationswahrscheinlichkeit der beteiligten „Zustände“ im kinetischen Modell. So gilt für  $n \leq 3$ :  $P_2(\pi\pi^*) > P_3(\pi\sigma^*) > P_4(\pi\sigma^*)$ . Für  $n = 4$  oder  $5$  liegt demgegenüber mit großer Wahrscheinlichkeit der Fall  $P_2(\pi\pi^*) \approx P_3(\pi\sigma^*) \approx P_4(\pi\sigma^*)$  vor. Eine Detektion der Kurzdynamik ist somit prinzipiell nicht möglich, da der Probeprozess keine Diskriminierung



**Abbildung 4.35:** Ionentransienten für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_5^+$  (a–d) und  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_5^+$  (e–h) bei verschiedenen Pumpwellenlängen  $\lambda_{pu} = 250 - 282 \text{ nm}$  auf der Langzeitskala. Die Art der Darstellung entspricht Abbildung 4.33.

der Anteile „2“, „3“ und „4“ zulässt. Bei der Anpassung der Transienten kommt diese Interpretation durch die generelle Verwendung des Index „4“ zum Ausdruck.

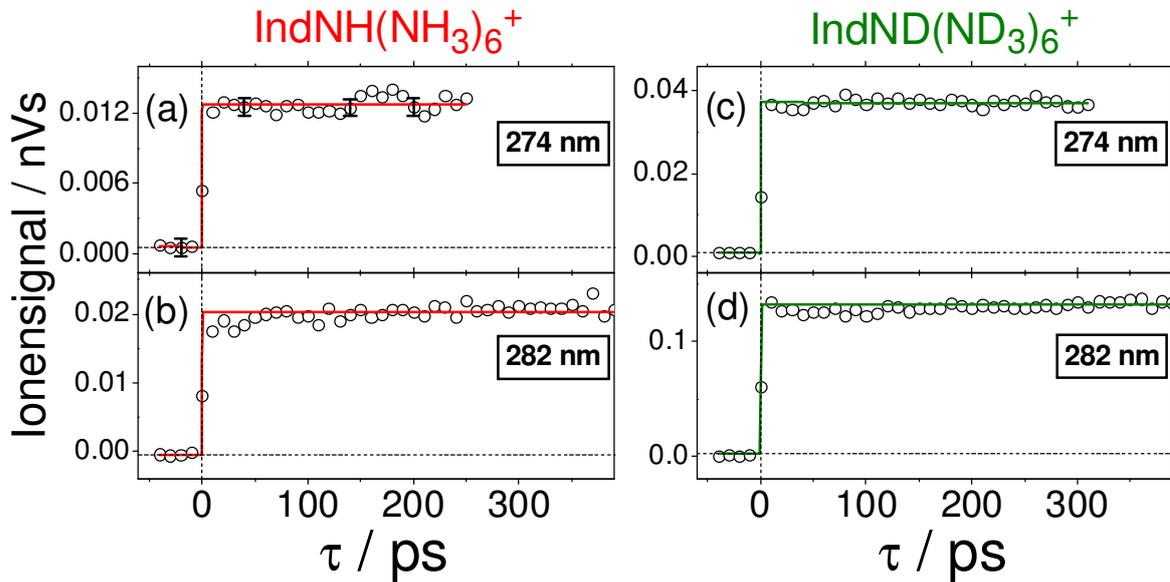
Die Ursache für das Auftreten quasi identischer Ionisationswahrscheinlichkeiten ab einer Clustergröße  $n > 3$  ist darin zu suchen, dass eine im Vergleich zu  $n \leq 3$  gänzlich unterschiedliche Geometrie im Ionenzustand vorliegt. Bei der Besprechung der FEI-CO-Spektren wird sich zeigen, dass aus diesem Grund sowohl der primär besetzte  $\pi\pi^*$ -Zustand als auch der  $\pi\sigma^*$ -Zustand in seiner unmittelbar nach dem H-Transfer auftretenden Konfiguration eine aus Franck-Condon-Gründen gleichermaßen verminderte Ein-Probephotonen-Ionisationseffizienz aufweisen. Eine Ausnahme stellt diesbezüglich die Pumpwellenlänge  $\lambda_{pu} = 250 \text{ nm}$  dar. Die hier beobachtete Kurzdynamik ist vermutlich auf einen höheren vibronisch angeregten  $\pi\pi^*$ -Zustand zurückzuführen, der



**Abbildung 4.36:** Ionentransienten für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_6^+$  (a–d) und  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_6^+$  (e–h) bei verschiedenen Pumpwellenlängen auf der Kurzzeitskala. Die Art der Darstellung entspricht Abbildung 4.32.

sich wie bei den kleinen Cluster durch ein Probephoton effizient ionisieren lässt, so dass  $P_2(\pi\pi^*) > P_3(\pi\sigma^*)$  anzusetzen ist.

Der leichte Anstieg, der in den Kurzzeit-Transienten für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_4^+$  (Abb. 4.32) registriert wird, spiegelt den Anfang der Langzeitdynamik aus Abbildung 4.33 wider. Sie vollzieht sich nach der oben postulierten internen Konversion im  $\pi\sigma^*$ -Zustand. Die ermittelten Zeitkonstanten  $\tau_4$  liegen im Bereich von 10 – 100 ps. Dies entspricht den für  $n \leq 3$  ermittelten Lebensdauern auf der Langzeitskala (vgl. Tab. 4.1). Es liegt daher nahe, hier wie dort einen mit intermolekularen Torsionsmoden sowie niedrigerenergetischen Barrieren gekoppelten Equilibrierungsprozess auf der  $\pi\sigma^*$ -Hyperfläche entsprechend Gleichung 4.5 anzunehmen. Für diesen Analogieschluss spricht auch der vergleichbare Isotopeneffekt, wengleich dieser mit einem Faktor von 2 – 3 für das



**Abbildung 4.37:** Ionentransienten für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_6^+$  (a,b) und  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_6^+$  (c,d) bei den Pumpwellenlängen  $\lambda_{pu} = 250$  und  $282$  nm auf der Langzeitskala. Bei den kürzeren Pumpwellenlänge werden entsprechende Signalverläufe ohne erkennbare Dynamik erhalten.

Verhältnis  $\tau_4(\text{D})/\tau_4(\text{H})$  bei  $n = 4$  geringfügig größer ausfällt als im Falle der kleinen Cluster. Eventuell ist hierfür eine stärkere Beteiligung der Barrieren bei der Equilibrierung verantwortlich. Auch die ausgeprägtere Wellenlängenabhängigkeit von  $\tau_4$  in Abbildung 4.33 lässt sich unter dieser Annahme erklären.

Der deutlichste Unterschied gegenüber den kleinen Clustern ist die Tatsache, dass die  $\pi\sigma^*$ -Gleichgewichtskonfiguration (Anteil „5“ in Gl. 4.5) offenbar eine größere Ionisationswahrscheinlichkeit aufweist als die mit dem Anteil „4“ zu identifizierende Spezies. Während für  $n \leq 3$  eindeutig  $P_4 > P_5$  gilt, ist hier  $P_4 < P_5$  zu setzen. Dieser Befund schließt mit großer Wahrscheinlichkeit eine interne Konversion in den  $S_0$ -Zustand aus, wie sie für die kleinen Cluster – insbesondere für das Heterodimer – als mögliche Deutung für  $\tau_4$  in Erwägung gezogen wurde (vgl. Gl. 4.6). Anhand der weiter unten vorgestellten FEICO-Spektren wird gezeigt, dass vielmehr die  $\pi\sigma^*$ -Equilibrierung zu einer Annäherung an die Geometrie des Ionenzustands und damit zu einer erhöhten Ein-Probephotonen-Ionisationseffizienz führt.

Auch für den Cluster  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_5$  (bzw. das entsprechende Isotopomer) wird bei Pumpwellenlängen  $\geq 263$  nm eine Pikosekunden-Dynamik beobachtet (Abb. 4.35), die in gleicher Weise wie oben zu interpretieren ist. Allerdings zeigt sich hier bei allen untersuchten Wellenlängen zusätzlich eine mit der Zeitkonstante  $\tau'_4$  ansteigende Kurzzeitdynamik (Abb. 4.34). Für  $n = 6$  (Abb. 4.36,4.37) wird diese sogar ausschließlich

**Tabelle 4.3:** Aus den Ionentransienten erhaltene Zeitkonstanten der Cluster  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_{n=4,5,6}$  (H) und  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_{n=4,5,6}$  (D) bei fünf verschiedene Pumpwellenlängen  $\lambda_{pu}$ . Für Details und Interpretation: siehe Text.

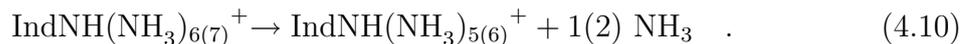
| n | $\lambda_{pu}/\text{nm}$ | $\tau_2/\text{fs}$ |            | $\tau_4/\text{ps}$ |                    | $\tau'_4/\text{ps}$ |                    |
|---|--------------------------|--------------------|------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
|   |                          | H                  | D          | H                  | D                  | H                   | D                  |
| 4 | 250                      | $\sim 100$         | $\sim 100$ | $11 \pm 5$         | $35 \pm 10$        | —                   | —                  |
|   | 258                      |                    |            | $15 \pm 10$        | $25 \pm 5$         | —                   | —                  |
|   | 263                      | n. b. <sup>a</sup> |            | $12 \pm 5$         | $50 \pm 5$         | —                   | —                  |
|   | 274                      |                    |            | $40 \pm 20$        | $100 \pm 40$       | —                   | —                  |
|   | 282                      |                    |            | $65 \pm 15$        | $140 \pm 50$       | —                   | —                  |
| 5 | 250                      | $\sim 100$         | $\sim 100$ | n. b. <sup>a</sup> | n. b. <sup>a</sup> | $0.9 \pm 0.3$       | $1.8 \pm 0.5$      |
|   | 258                      |                    |            | n. g. <sup>b</sup> | n. g. <sup>b</sup> | n. g. <sup>b</sup>  | n. g. <sup>b</sup> |
|   | 263                      | n. b. <sup>a</sup> |            | n. b. <sup>a</sup> | $20 \pm 5$         | $0.8 \pm 0.4$       | $1.5 \pm 0.4$      |
|   | 274                      |                    |            | $30 \pm 10$        | $45 \pm 10$        | $0.6 \pm 0.2$       | $1.4 \pm 0.4$      |
|   | 282                      |                    |            | $80 \pm 20$        | $200 \pm 80$       | $0.7 \pm 0.2$       | $2 \pm 1$          |
| 6 | 250                      | $\sim 80$          | $\sim 80$  | —                  | —                  | $1.2 \pm 0.6$       | $2.6 \pm 0.9$      |
|   | 258                      |                    |            | —                  | —                  | n. g. <sup>b</sup>  | n. g. <sup>b</sup> |
|   | 263                      | n. b. <sup>a</sup> |            | —                  | —                  | $0.8 \pm 0.4$       | $2.0 \pm 0.5$      |
|   | 274                      |                    |            | —                  | —                  | $0.5 \pm 0.1$       | $1.7 \pm 0.5$      |
|   | 282                      |                    |            | —                  | —                  | $0.5 \pm 0.1$       | $1.5 \pm 0.4$      |

<sup>a</sup> „n. b.“: nicht beobachtbar    <sup>b</sup> „n. g.“: nicht gemessen

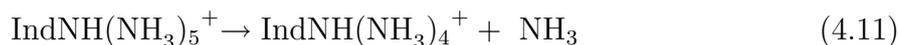
beobachtet. Der Isotopeneffekt  $\tau'_4(\text{D})/\tau'_4(\text{H})$  fällt mit Werten von 2 – 3 in denselben Bereich wie er bei  $\tau_4$  gemessen wird. Es ist daher vermutlich von vergleichbaren, wenn auch auf unterschiedlichen Zeitskalen verlaufenden Prozessen auszugehen (daher die Beibehaltung des Index „4“). Konkret sind hiermit IVR- und Umorientierungsvorgänge unter Beteiligung von Torsionsmoden und gewissen energetischen Barrieren gemeint. Der Isotopeneffekt für die kleinen  $\tau'_4$ -Werte schließt eine Identität mit der Kurzzeitdynamik ( $\tau_2, \tau_3$ ) der kleinen Mischcluster aus.

Die Tatsache, dass für  $n = 4$  lediglich  $\tau_4$ , für  $n = 6$  lediglich  $\tau'_4$  und nur für  $n = 5$  beide Zeitkonstanten parallel beobachtet werden, ist ein Hinweis darauf, dass die zugrundeliegenden Prozesse nicht direkt miteinander gekoppelt sind. Vielmehr werden im Falle der mittleren Clustergröße zwei verschiedene Subensembles detektiert, die eine voneinander abweichende Dynamik zeigen. Die im Hinblick auf das Auftreten von  $\tau_4$  gefundene Abhängigkeit von der Pumpphotonenenergie (Abb. 4.35) lässt vermuten, dass die Entstehung der Subensembles auf energieabhängige Fragmentationsreaktionen im Ionenzustand zurückzuführen ist. Bei dieser Interpretation wird davon ausgegangen,

dass die längere Zeitkonstante  $\tau_4$  prinzipiell und ausschließlich bis zu einer Clustergröße  $n = 5$  oder  $n = 6$  auftritt, während den größeren Komplexen  $n \geq 6$  oder  $n \geq 7$  die kürzere Zeitkonstante  $\tau'_4$  zuzuordnen ist. Allerdings zerfällt ein gewisser Anteil der großen Cluster unter Verlust von einem oder zwei Ammoniak-Molekülen in folgender Weise:

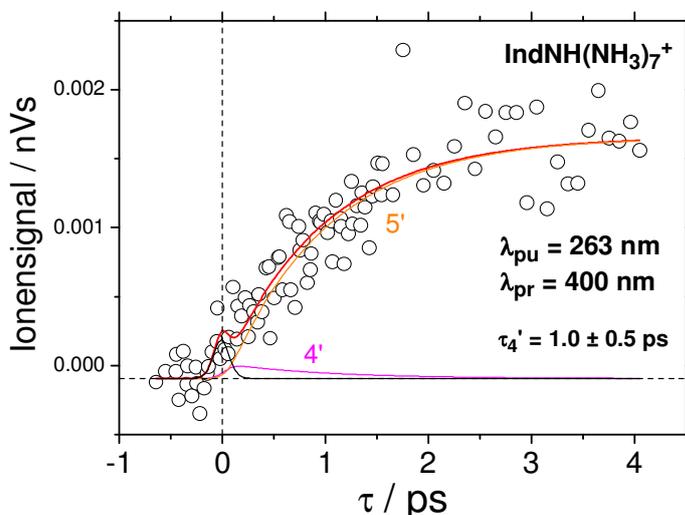


Auf die nachweisbare Existenz derartiger Prozesse wurde bereits an diversen Stellen in Kapitel 4.2.2 hingewiesen (vgl. Gl. 4.3 sowie Abb. 4.11 und 4.15). Sie führen dazu, dass die Zeitkonstante  $\tau'_4$  auch auf den kleineren Massen bis  $n = 5$  zu detektieren ist. Bei den niedrigeren Pumpwellenlängen (250 und 263 nm) ist die Überschussenergie im Ion unter Umständen so hoch, dass die eigentliche Langzeitdynamik  $\tau_4$  für  $n = 5$  fast vollständig durch eine Fragmentation gemäß Gleichung 4.10 überdeckt wird. Auch die Reaktion



trägt hierzu bei. Als Konsequenz werden die Transienten (Teilgraphiken a,b,e,f in Abb. 4.34) überwiegend von den Anteilen „4“ und „5“ dominiert. Ist die Anregungsenergie jedoch geringer ( $\lambda_{pu} = 274$  und 282 nm), so treten im zunehmenden Maße auch die „Langzeit“-Anteile „4“ und „5“ in Erscheinung (Teilgraphiken c,d,g,h in Abb. 4.34 und Abb. 4.35).

Die Ursache für den „Sprung“ von der Langzeitkonstanten  $\tau_4$  auf die Kurzzeitkonstante  $\tau'_4$  könnte das Auftreten einer Proton-Transfer-Geometrie im elektronischen Grundzustand der Cluster sein. Auf der Potentialfläche des Indol-Ammoniak-Heterodimers in Abbildung 4.24 äußert sich eine solche lediglich als lokales Minimum. Die Ergebnisse zu Phenol-Ammoniak-Clustern (Kap. 4.1.2) lassen vermuten, dass dieses Minimum bei der Anbindung weiterer  $\text{NH}_3$ -Moleküle zu einem globalen wird. Eine Bestätigung für diese Annahme wird im Zusammenhang mit der Detektion der Fragmentradikale  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$  in Kapitel 4.2.5 gegeben. Es kann vorweg genommen werden, dass für Clustergrößen  $n \geq 7$  die  $S_0$ -Proton-Transfer-Geometrie vorherrschen sollte. Wie die bei  $\lambda_{pu} = 263$  nm erhaltene Transiente in Abbildung 4.38 zeigt, wird auch hier eine Kurzzeitdynamik beobachtet. Der  $\tau'_4$ -Dynamik ist daher im Gegensatz zur  $\tau_4$ -Dynamik vermutlich kein H-Transfer im angeregten Zustand vorgeschaltet. Eine interne Konversion  $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$  ist allerdings nach wie vor anzunehmen. Dabei sollte das H-Atom der Azingruppe bereits kurz nach der optischen Anregung an der der Gleichgewichtskonfiguration „5“ entsprechenden Position lokalisiert sein. Gleiches kann für andere Atomgruppierungen im Cluster angenommen werden. Die Equilibrierungsdynamik ist aus diesem Grund vermutlich relativ schnell abgeschlossen. Im Falle der kleineren Cluster ist nach der internen Konversion hingegen zunächst die H-Transfer-Reaktion sowie unter Umständen eine Anzahl weiterer Umlagerungsprozesse vonnöten.



**Abbildung 4.38:** Kurzzeit-Ionentransiente für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_7^+$  bei  $\lambda_{pu} = 263 \text{ nm}$  und  $\lambda_{pr} = 400 \text{ nm}$ .

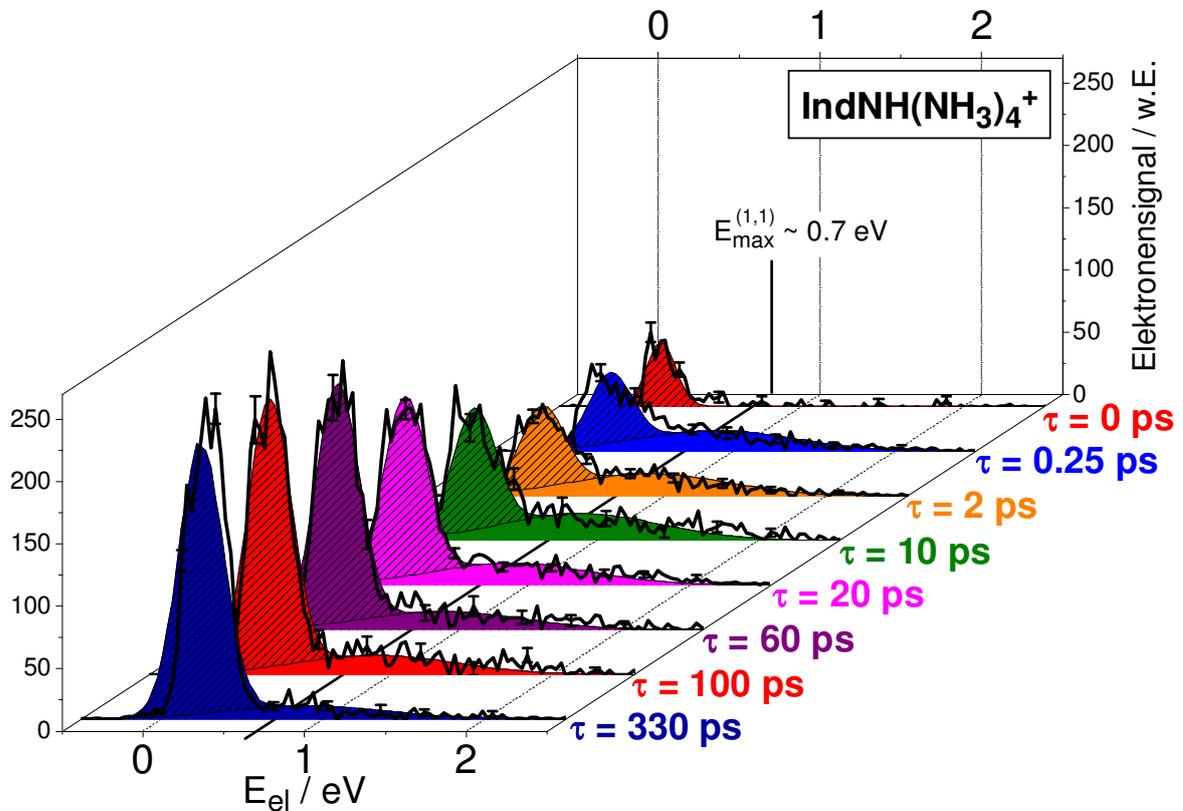
Insgesamt resultiert hieraus eine Verzögerung der Equilibrierung, auf welcher das festgestellte Verhältnis  $\tau_4/\tau_4'$  beruhen könnte.

Es sei noch ein kurzer Vergleich mit der von mehreren Gruppen beobachteten Dynamik der Phenol-Ammoniak-Cluster angestellt (Kap. 4.1.2). Zeitlich ansteigende Ionensignale insbesondere auf der Kurzzeitskala wurden dort nicht gemessen. Dies belegt, dass sich Indol und Phenol hinsichtlich ihrer Photophysik nicht vollständig analog verhalten, obgleich dies durch theoretische Arbeiten zum Teil nahe gelegt wird.

## FEICO-Spektren

In den Abbildungen 4.39, 4.40 und 4.41 sind die mit den Clusterionen  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_4^+$ ,  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_5^+$  und  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_6^+$  in Koizidenz gemessenen zeitabhängigen Elektrenspektren aufgetragen. Nicht nur hinsichtlich der Dynamik, sondern auch mit Bezug auf die Energetik ist hier ein deutlicher Unterschied gegenüber den entsprechenden Signalen der kleinen Cluster  $n \leq 3$  (Abb. 4.17–4.19) zu verzeichnen. Die Spektren wurden jeweils durch eine Superposition von zwei Gauß-Kurven angepasst. Die bei niedrigeren Energien lokalisierte Kurve (schraffierte Flächen) markiert den Bereich der Ein-Probephotonen-Ionisation. Es ist ersichtlich, dass der aus den Ionentransienten bekannte zeitliche Signalanstieg fast ausschließlich hieraus hervorgeht. Die Zwei-Probephotonen-Ionisation spielt nur eine untergeordnete Rolle. Gleiches gilt für das nicht eingezeichnete Untergrundspektrum ( $\tau < 0$ ), welches so gut wie vernachlässigt werden kann.

Entsprechend der Transiente in Abbildung 4.33b wird für die Clustergröße  $n = 4$  (Abb. 4.39) ein maximales Elektronensignal erst bei  $\tau \approx 60 \text{ ps}$  erreicht. Für  $n = 5$

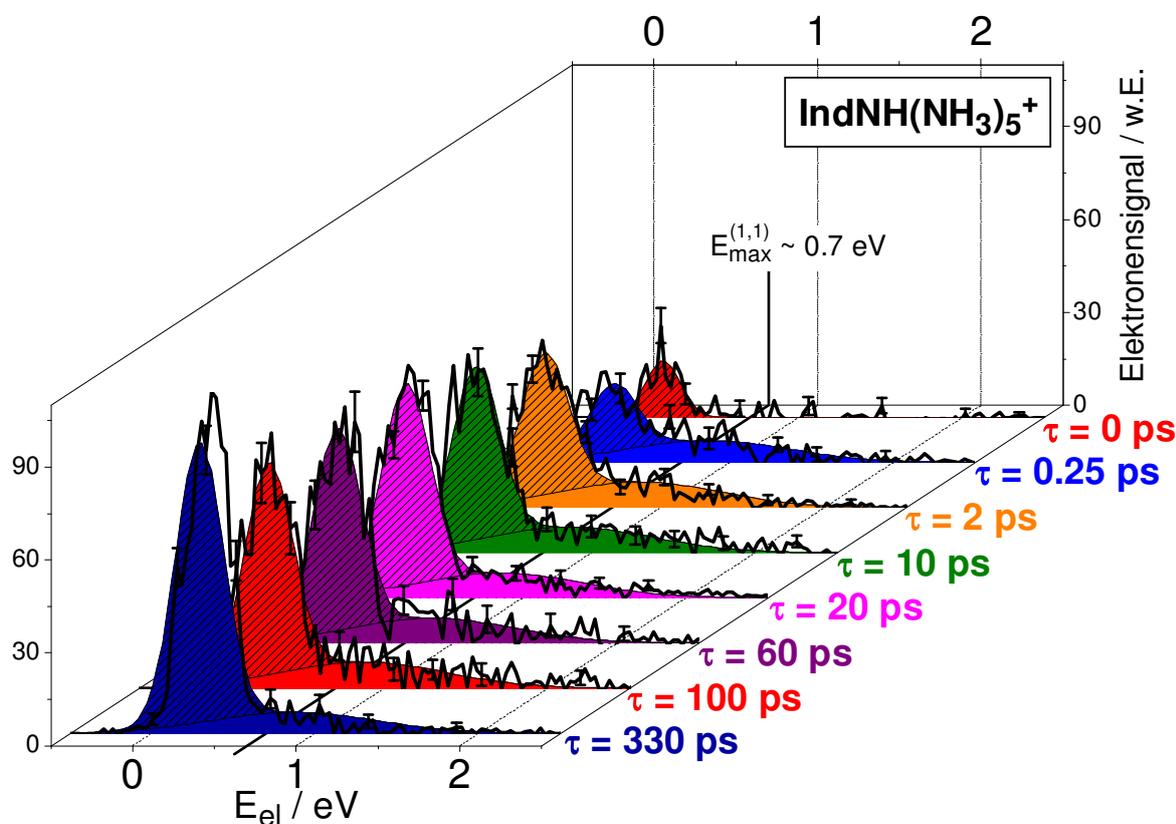


**Abbildung 4.39:** Elektronenspektren des Clusters  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_4$  für verschiedene Verzögerungszeiten  $\tau$  zwischen Pump- ( $\lambda_{pu} = 263 \text{ nm}$ ) und Probe- ( $\lambda_{pr} = 395 \text{ nm}$ ) Impulsen bei breiter Clusterverteilung. Die schwach eingezeichneten Fehlerbalken beruhen auf Poisson'scher Fehlerstatistik. Die angepasste Kurve ergibt sich aus einer Überlagerung von zwei Gauß-Funktionen, von denen die erste (schraffierte Flächen) ungefähr das Ein-Probephotonen-Signal markiert.

(Abb. 4.40) folgt nach einem abrupten Signalanstieg von 0.25 auf 2 ps ein nur schwach ausgeprägtes Weiterwachsen bis hin zu  $\tau = 20 \text{ ps}$ . Es spiegelt sich das in Abbildung 4.34 dokumentierte parallele Auftreten der beiden Zeitkonstanten  $\tau_4$  und  $\tau'_4$  wider. Für  $n = 6$  (Abb. 4.41) ergeben sich ab einer Verzögerungszeit von 2 ps keine signifikanten Änderungen mehr im Spektrum, wie es gemäß der Kurzzeitkonstante  $\tau'_4$  (Abb. 4.36) zu erwarten ist.

Tabelle 4.4 gibt einen Überblick über die aus den Anpassungen erhaltenen Parameter der Ein-Probephotonen-Gauß-Funktion. Dabei ist zunächst festzuhalten, dass sie für alle hier betrachteten Clustergrößen ähnlich ausfallen, unabhängig davon ob eine Lang- oder Kurzzeit-Dynamik registriert wird. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass den Zeitkonstanten  $\tau_4$  und  $\tau'_4$  ein gleich gearteter physikalischer Prozess zugrunde liegt.

Ein Vergleich mit dem Ein-Probephotonen-Signal der kleinen Mischcluster  $n \leq 3$

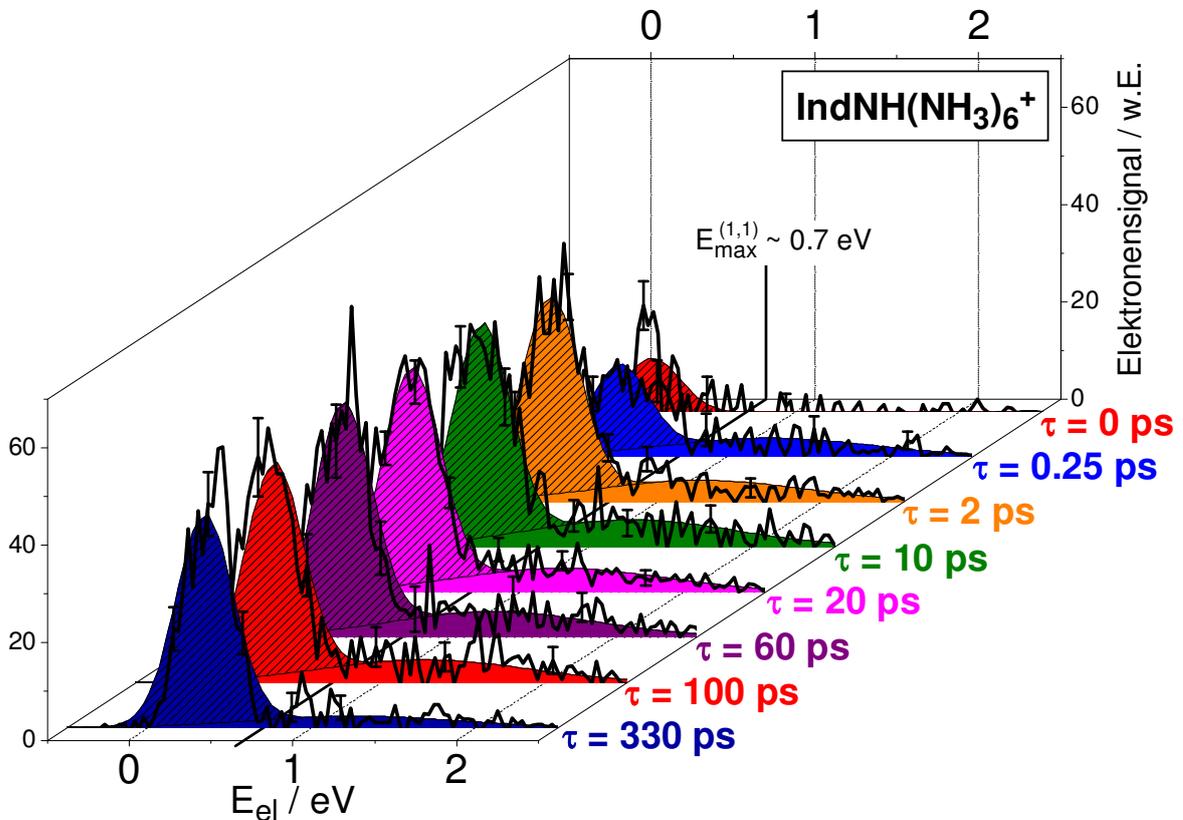


**Abbildung 4.40:** Elektronenspektren des Clusters  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_5$  für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Probe-Impulsen bei breiter Clusterverteilung. Die Art der Darstellung entspricht derjenigen in Abbildung 4.39.

(Tab. 4.2) zeigt, dass die Peaks signifikant zu höheren Photoelektronenenergien verschoben und fast doppelt so breit sind. Anhand der angegebenen oberen energetischen Grenzen kann gemäß

$$\text{IP}_{\text{vert}} \approx h\nu_{pu} + h\nu_{pr} - E_{\text{Limit}} \quad (4.12)$$

für das vertikale Ionisationspotential  $\text{IP}_{\text{vert}}$  der Cluster ein Wert von  $\sim 7.1$  eV abgeschätzt werden. Er ist deutlich kleiner als für die Cluster mit  $n \leq 3$ , wo sich Werte von  $\sim 7.5$  eV ergeben hatten. Der Grund hierfür sollte eine geänderte Geometrie im Ionenzustand sein, wie sie schon im Zusammenhang mit der für  $n = 4$  nicht zu beobachtenden Kurzzeitdynamik diskutiert wurde. Bei der Besprechung der theoretischen Ergebnisse in Kapitel 4.2.2 war bereits darauf hingewiesen worden, dass das globale  $\text{D}_0^+$ -Minimum bei größeren  $n$  einer Proton-Transfer-Geometrie der Art  $\text{IndN}\dots\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$  entspricht, während für kleine  $n$  wie im Falle des Indol-Ammoniak-Heterodimers die vertikale Struktur  $\text{IndNH}^+\dots\text{NH}_3(\text{NH}_3)_{n-1}$  dominiert (vgl. Diskussion zu Abb. 4.24). Ein Übergang von der einen zur anderen Struktur kann den Sprung des Ionisationspotentials ( $n = 3$  versus  $n = 4$  bzw. 5) erklären. Hiervon zu unterscheiden ist der



**Abbildung 4.41:** Elektronenspektren des Clusters  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_6$  für verschiedene Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Probe-Impulsen bei breiter Clusterverteilung. Die Art der Darstellung entspricht derjenigen in Abbildung 4.39.

außerdem diskutierte Sprung von  $\tau_4$  nach  $\tau'_4$ , welcher im Sinne einer Proton-Transfer-Geometrie im  $S_0$ -Zustand für  $n \geq 6$  oder  $n \geq 7$  interpretiert wurde.

Eine bei großen Clustern geänderte Geometrie im  $D_0^+$ -Zustand macht auch plausibel, warum für kleine Verzögerungszeiten lediglich ein schwaches Ein-Probephotonen-Elektronensignal gemessen wird. Sowohl der primär angeregte  $\pi\pi^*$ - als auch der  $\pi\sigma^*$ -Zustand in seiner „naszierenden“ Konfiguration weisen einen schlechten Franck-Condon-Überlapp für den Ionisationsprozess auf. Der Signalanstieg für  $\tau > 0$  beweist jedoch, dass die Zustände populiert werden. Offensichtlich wird der Franck-Condon-Überlapp des  $\pi\sigma^*$ -Zustands zu größeren Verzögerungszeiten hin besser. Mit der im vorherigen Abschnitt gegebenen Interpretation der Zeitkonstanten  $\tau_4$  bzw.  $\tau'_4$  im Sinne einer Umorientierung kann man sich dieses Verhalten beispielsweise anhand von Abbildung 4.42 klarmachen. Nach der internen Konversion  $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$  ( $\tau_0 \rightarrow \tau_1$ ) liegt die Gleichgewichtsgeometrie entlang einer für das Franck-Condon-Integral relevanten Koordinate  $r$  beim Wert  $r_1$  und weicht damit stark von der Gleichgewichtsgeometrie  $r_2$  des  $D_0^+$ -Zustands ab. Der Überlapp der Kernwellenfunktionen für eine Ein-Probephotonen-

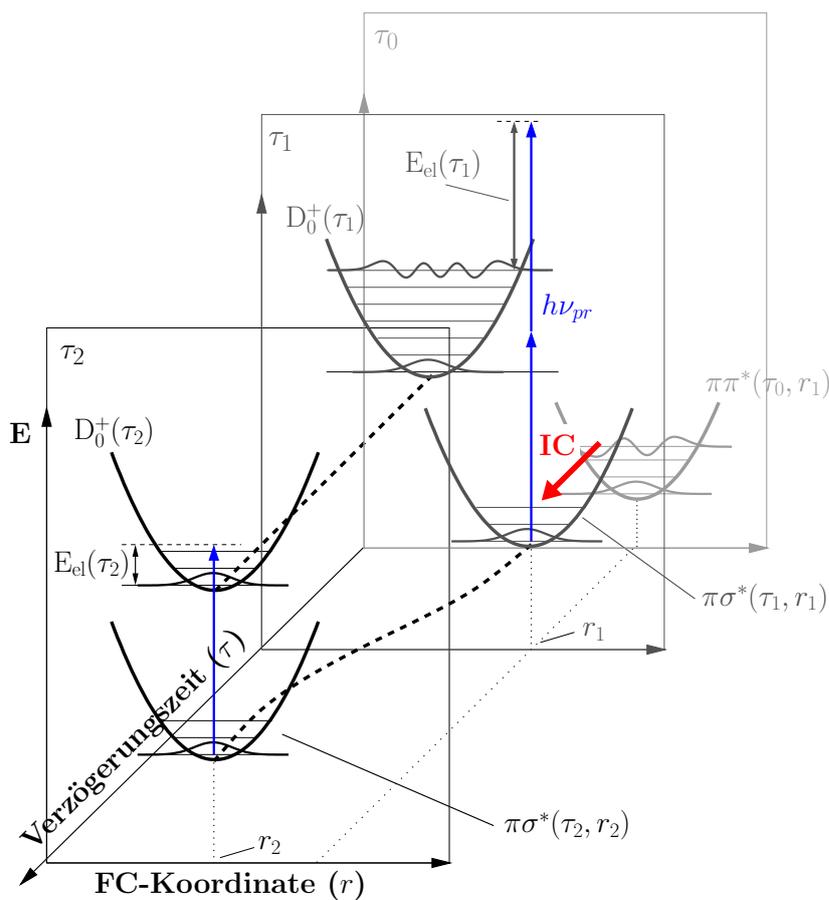
**Tabelle 4.4:** Ergebnisse der Ein-Probephotonen-Gauß-Anpassung der für die Cluster  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_{n=4,5,6}$  gemessenen FEICO-Spektren. Entsprechend Tab. 4.2 sind Maximum-Positionen  $E_{\text{Peak}}$ , volle Halbwertsbreiten FWHM sowie die oberen energetischen Grenzen  $E_{\text{Limit}}$  (bei  $1/e^4$ -Abfall der maximalen Peakintensität) angegeben.

| Cluster                       | $E_{\text{Peak}} / \text{eV}$ | FWHM / eV       | $E_{\text{Limit}} / \text{eV}$ |
|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_4$ | $0.24 \pm 0.01$               | $0.32 \pm 0.01$ | $\sim 0.62$                    |
| $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_5$ | $0.29 \pm 0.02$               | $0.34 \pm 0.01$ | $\sim 0.70$                    |
| $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_6$ | $0.35 \pm 0.01$               | $0.41 \pm 0.03$ | $\sim 0.84$                    |

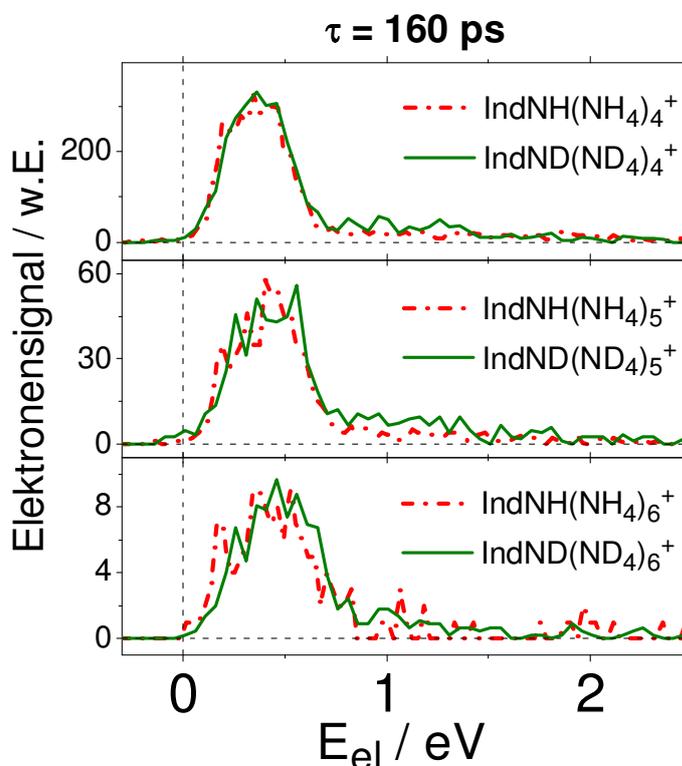
Ionisation ist verschwindend gering. Es tritt vorwiegend die Zwei-Probephotonen-Ionisation auf. Während der sich anschließenden Equilibrierung ( $\tau_1 \rightarrow \tau_2$ ) findet allerdings eine Annäherung der Geometrien statt (gestrichelte Linien in der Graphik), und das Franck-Condon-Integral der Ein-Probephotonen-Ionisation wächst. Die Situation ist analog zu derjenigen, welche in Kapitel 2.1.2 anhand von Abbildung 2.3c erläutert wurde. Abgesehen von dem im Experiment nur im Ansatz nachzuvollziehenden Einfluss der Zwei-Probephotonen-Ionisation spiegeln die FEICO-Spektren einen derartigen Vorgang wider.

Im realen Cluster entspricht der Reaktionskoordinate eine komplexe Bewegung im mehrdimensionalen Kernkonfigurationsraum. Der bezüglich der Dynamik gefundene Isotopeneffekt (Tab. 4.3) zeigt, dass hierbei mit großer Wahrscheinlichkeit NH- bzw. ND-Atomgruppen beteiligt sind. In Abbildung 4.43 sind Elektronenspektren der deuterierten und nicht deuterierten Komplexe ( $n = 4, 5, 6$ ) zum Zeitpunkt  $\tau = 160$  ps vergleichend dargestellt. Es ist klar ersichtlich, dass hinsichtlich der Energetik kein Unterschied zwischen den Isotopomeren auftritt. Der Isotopeneffekt muss somit mit der Umorientierung selbst zusammenhängen. Ebenfalls denkbar wären unterschiedliche Franck-Condon-Wahrscheinlichkeiten im Ionisationsprozess, die jedoch anhand der Spektren ausgeschlossen werden können.

Eventuell entspricht die Franck-Condon-Koordinate  $r$  einer Umlagerung von Ammoniak-Molekülen in den Mischclustern. Es ist zu vermuten, dass  $\text{NH}_3$  in der oben erwähnten Proton-Transfer-Gleichgewichtsgeometrie des  $\text{D}_0^+$ -Zustands vornehmlich an der  $\text{NH}_4$ -Einheit angelagert ist, da hier die positive Ladung lokalisiert ist. In der nicht relaxierten Form des  $\pi\sigma^*$ -Zustands finden sich hingegen möglicherweise auch Solvens-Moleküle, die beispielsweise per  $\pi$ -Bindung zunächst am Indol-Molekül gebunden sind. Ein effizienter Übergang in den Ionenzustand setzt in diesem Fall eine Migration in Richtung der  $\text{NH}_4$ -Einheit voraus. Ähnliche Überlegungen werden auch im Zusammenhang mit der Entstehung der Fragmentradikale im folgenden Abschnitt angestellt.



**Abbildung 4.42:** Vereinfachtes Schema zur Erklärung des für größere Verzögerungszeiten zunehmenden Franck-Condon-(FC)-Überlapps im Probe-Ionisationsprozess. Die Franck-Condon-relevante Koordinate  $r$  entspricht hier der Reaktionskoordinate. Weitere Erklärungen finden sich im Text.



**Abbildung 4.43:** Vergleichende Darstellung der Photoelektron-Spektren von  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_n$  und  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 4, 5, 6$ ) zum Verzögerungszeitpunkt  $\tau = 160$  ps. Die Spektren der deuterierten Cluster wurden entsprechend skaliert. Es ist hinsichtlich der Energetik kein Unterschied festzustellen

#### 4.2.5 Fragmentradikale $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$

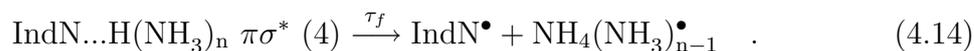
Die in den Kapiteln 4.1.2 und 4.1.3 beschriebenen Nanosekunden-Experimente zu Phenol- und Indol-Ammoniak-Clustern basierten im wesentlichen auf der Detektion der neutralen Fragmentradikale  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ . Sie führte zu der Annahme eines dissoziativen H-Transfer-Mechanismus nach optischer Anregung des  $S_1$ -Zustands (vgl. Gl. 4.1). Auch in den beiden vorangehenden Kapiteln wurde an verschiedenen Stellen zur Deutung der für die Mischcluster  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$  gemessenen Pump-Probe-Signale auf die Existenz der Radikale hingewiesen. Im vorliegenden Abschnitt wird demonstriert, dass ihre Entstehung einen gewissen Teil der komplexen Dynamik ausmacht, welche sich an die interne Konversion  $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$  als primären photophysikalischen Prozess in diesem System anschließt.

### Zeitabhängige Ionensignale

Abbildung 4.44 zeigt Transienten, welche für die Ionen  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$  bei einer Pumpwellenlänge von 263 nm (4.71 eV) und einer Probewellenlänge von 395 nm (3.14 eV) aufgenommen wurden. Deutlich ist für  $n > 3$  ein Anstieg im Pikosekundenbereich zu erkennen, welcher jeweils durch eine exponentielle Funktion der Form

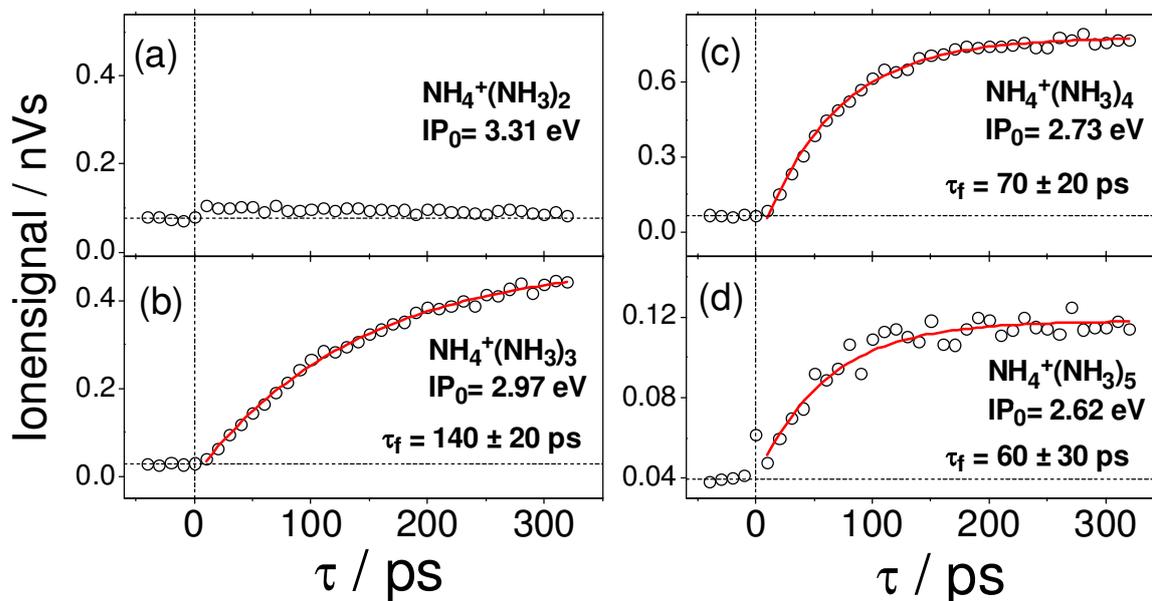
$$I_{ion}(\tau) = a [1 - e^{-\tau/\tau_f}] \quad (4.13)$$

angepasst wurde.<sup>9</sup> Für  $n \leq 3$  wird eine entsprechende Dynamik bei den hier gewählten experimentellen Bedingungen nicht beobachtet. Dieser Sachverhalt ist leicht zu erklären, wenn davon ausgegangen wird, dass die  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$ -Signale auf die Fragmentradikale zurückzuführen sind, deren Bildung sich als Fortsetzung zu Gleichung 4.4 in folgender Weise beschreiben lässt:



Die von Fuke *et al.* [FTM94] bestimmten Radikal-Ionisationspotentiale (siehe Abbildung) liegen für  $n \leq 3$  oberhalb und für  $n > 3$  unterhalb der verwendeten Probe-Photonenenergie. Die geringe Effizienz der somit für die Detektion der kleinen Cluster

<sup>9</sup>Eine Berücksichtigung der endlichen Impulsbreiten (bzw. eine Faltung) ist auf der hier betrachteten Zeitskala nicht erforderlich.



**Abbildung 4.44:**  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$ -Ionensignale in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen Pumpimpulsen bei 263 nm (4.71 eV) und Probe-Impulsen bei 395 nm (3.14 eV). Die angepassten Kurven stellen einen einfach exponentiellen Anstieg gemäß Gleichung 4.13 dar. Die angegebenen Ionisationspotentiale ( $\text{IP}_0$ ) stammen aus [FTM94].

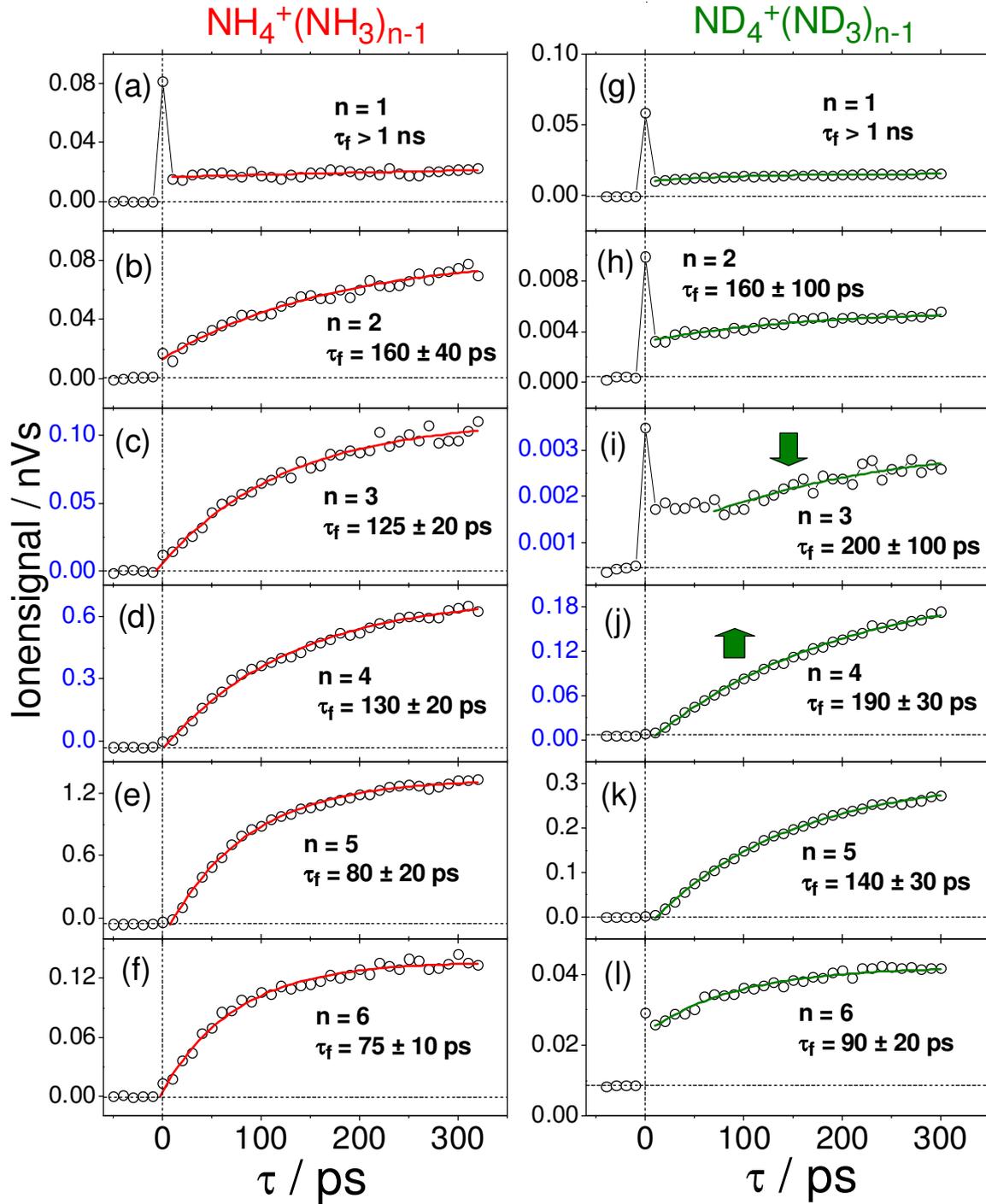
erforderlichen Zweiphotonen-Ionisation ist die Ursache für das Fehlen des auch hier zu erwartenden Signalanstiegs.

Zur weiteren Analyse wurden Messungen durchgeführt, bei welchen als Probewellenlänge die Ti:Saphir-Fundamente bei 800 nm (1.55 eV) mit der hohen Laserfluenz von  $F_{pr} \approx 25 \text{ mJ/cm}^2$  zum Einsatz kam. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.45 für unterschiedliche Isotopomere aufgetragen. Eine Absorption von zwei Probephotonen führt hier wie in Abbildung 4.44 zur Detektion eines Signalanstiegs für Fragmentcluster mit  $n > 3$ . Aufgrund der hohen Laserintensität ist jedoch zusätzlich die Absorption von drei Probephotonen möglich, weshalb nun auch Fragmente mit  $n \leq 3$  ionisiert werden. Der geringere Dreiphotonen-Absorptionsquerschnitt macht sich durch eine abfallende Signalintensität beim Übergang von den großen zu den kleinen Ionen bemerkbar (vgl. Ordinatenwerte in Abb. 4.45). In den Teilgraphiken (a), (g), (h) und (i) sind die Signale so schwach, dass auch ein nichtresonantes Pump-Probe-Signal für  $\tau = 0$  beobachtet wird. Weiterhin ist hier für  $\tau > 0$  ein stufenförmiger Signalanstieg zu erkennen, der auf die (geringfügige) Fragmentation von  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n^+$ -Ionen zurückzuführen ist. Die Pfeile in den Graphiken (i) und (j) signalisieren einen besonders starken Intensitätsabfall im Falle der deuterierten Cluster, dessen Ursache weiter unten diskutiert wird.

Das Auftreten neutraler Ammonium-Ammoniak-Radikale nach Gleichung 4.14 ist ein eindeutiger Beweis für den H-Atom-Transfer-Mechanismus im  $\pi\sigma^*$ -Zustand bei allen gezeigten Clustergrößen. Ein etwaiger Protonentransfer kann ausgeschlossen werden, da er zu geladenen Ammonium-Ammoniak-Ionen  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$  führen sollte.

Für Clustergrößen  $n > 6$  konnten in keiner der Messungen Ionen transienten wie in Abbildung 4.44 bzw. 4.45 erhalten werden. In Analogie zum Phenol-Ammoniak-System (Kap. 4.1.2 und [GDJ01]) kann dies darauf zurückgeführt werden, dass hier im Grundzustand der  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster eine Proton-Transfer-Konfiguration vorliegt und kein H-Transfer im angeregten Zustand auftritt. Wie die quantendynamischen Rechnungen (Kap. 4.2.3, Abb. 4.27) zeigen, ist letzterer mit einer Anregung der N–H- und N–N-Streckschwingung im Bereich der Indol-Azingruppe korreliert und kann damit als „treibende Kraft“ für die Fragmentationsreaktion angesehen werden. Fehlt diese, so ist die Bildung neutraler Fragmentradikale nach der optischen Anregung nicht zu erwarten, selbst wenn eine interne Konversion  $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$  erfolgt.

Durch die Feststellung einer  $S_0$ -Proton-Transfer-Geometrie für große Cluster findet die in Kapitel 4.2.4 gegebene Interpretation für den Sprung  $\tau_4 \rightarrow \tau'_4$  eine Bestätigung. Vermutlich besteht schon für  $n = 6$  eine Koexistenz von protonierten und nicht protonierten Clusterspezies im Molekularstrahl. Ein Hinweis hierauf ist die um einen Faktor von 10 geringere Signalintensität, die für  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_5$  im Verhältnis zu  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_4$  registriert wird (Teilgraphiken f und e). Dasselbe gilt im Falle der Isotopomere (Teilgraphiken k und l), wobei die der  $\text{ND}_4^+(\text{ND}_3)_5$ -Transiente unterlagerte Stufe für positive



**Abbildung 4.45:** Ionentransienten für  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$  (a–f) und  $\text{ND}_4^+(\text{ND}_3)_{n-1}$  (g–l) bei  $\lambda_{pu} = 263 \text{ nm}$  und  $\lambda_{pr} = 800 \text{ nm}$ . Die Fitkurven entsprechen Gleichung 4.13. Die Pfeile in (i) und (j) deuten auf einen besonders starken Signalabfall beim Übergang  $n = 4 \rightarrow n = 3$  hin.

Verzögerungszeiten durch ein Isotop des Indols bedingt ist, welches auf dem gleichen Massenskanal detektiert wird.

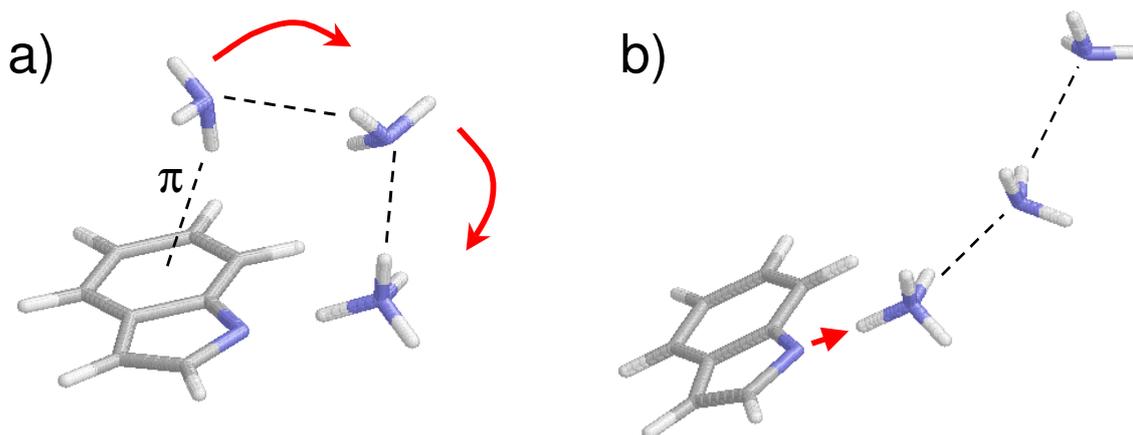
Die für  $n = 2 - 6$  ermittelten Zeitkonstanten  $\tau_f$  liegen alle im Bereich von 60 bis 200 ps (siehe auch Tab. 4.5). Dieses Ergebnis steht klar im Widerspruch zu der von Dedonder-Lardeux *et al.* veröffentlichten Studie [DGJ01]. Wie in Kapitel 4.1.3 ausgeführt wurde, gingen die Autoren dort von einer Bildungszeit im Nanosekundenbereich aus. Die hier präsentierten Iontentransienten widerlegen diese Schlussfolgerung eindeutig. Bemerkenswert ist dabei, dass die sich entsprechenden  $\tau_f$ -Werte für  $\lambda_{pr} = 395$  nm und  $\lambda_{pr} = 800$  nm im Rahmen ihrer Fehler identisch sind. Dies impliziert, dass die gemessene Dynamik nicht durch etwaige Fragmentationsprozesse – wie beispielsweise ein Abdampfen von  $\text{NH}_3$ -Molekülen – beeinträchtigt wird, sobald die intensiveren Laserimpulse zur Ionisation verwendet werden.

Angesichts des Befunds, dass die bei den kleinen Misch- bzw. Elternclustern detektierten Zeitkonstanten (Tab. 4.1) ähnlich wie Anstiegszeiten der Fragmente im Pikosekundenbereich angesiedelt sind, muss die Frage nach einer direkten Korrelation zwischen  $\tau_4$  und  $\tau_f$  im Sinne einer Zerfallsreaktion gestellt werden. Eine solche kann für die großen Elterncluster  $n = 4, 5$  mit Sicherheit ausgeschlossen werden, da hier eine ansteigende Dynamik beobachtet wird (vgl. z.B. Abb. 4.33). Auch für  $n \leq 3$  ist eine direkte Korrelation nicht gegeben. So beläuft sich  $\tau_4$  für  $n = 2$  und  $\lambda_{pu} = 263$  nm auf einen Wert von  $\sim 50$  ps, während  $\tau_f$  mit  $\sim 160$  ps um einen Faktor 3 größer ausfällt. Ein extremer Unterschied ist im Falle des Heterodimers zu verzeichnen, wo  $\tau_4$  lediglich 25 ps beträgt. Der leichte Anstieg des  $\text{NH}_4^+$ -Signals hingegen deutet eine Zeitkonstante im Nanosekunden-Bereich an.

Es ist anzunehmen, dass nur ein sehr geringer Anteil der Elterncluster gemäß Gleichung 4.14 fragmentiert. Hierfür spricht die relativ geringe Signalstärke der Fragmentionen (siehe z.B. Abb. 4.6b). Das Argument wiegt umso schwerer angesichts der Tatsache, dass die Ammonium-Ammoniak-Radikale aufgrund ihrer den Alkaliatomen ähnlichen Elektronenkonfiguration [FTM94] eine vergleichsweise hohe Ionisationswahrscheinlichkeit aufweisen. Die Bildung der Fragmente vollzieht sich vermutlich parallel zu den anderen in den Kapiteln 4.2.2 und 4.2.4 diskutierten  $\pi\sigma^*$ -Relaxationsprozessen der Elterncluster und kann in deren Langzeit-Iontentransienten (z.B. Abb. 4.8 oder 4.33) nicht detektiert werden, da nur ein relativ kleines Subensemble betroffen ist. Ein Grund für die Stabilität der  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ -Komplexe gegenüber der Fragmentation könnte das parallele Auftreten verschiedenartiger Bindungen zwischen Indol und Ammoniak sein. So sind  $\pi$ -Bindungsisomere wie im Falle des  $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_2$  in Abbildung 4.4b denkbar. Abbildung 4.46a zeigt eine mögliche derartige Struktur für die H-Transfer-Konfiguration des  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_3$ .

Bezüglich des Bildungsmechanismus der Fragmentradikale kann ein rein repulsiver

Zerfall aufgrund der Länge der Zeitkonstanten ausgeschlossen werden. Vermutlich ist eine Akkumulation von Schwingungsenergie in den für die Dissoziation verantwortlichen Moden erforderlich. Hieran sind IVR-Vorgänge und eventuell auch eine Umorientierung gekoppelt. So kann man sich beispielsweise vorstellen, dass sich die  $\text{NH}_3$ -Moleküle im Elterncluster zunächst in geeigneter Weise an die während des H-Transfers generierte  $\text{NH}_4$ -Einheit anlagern müssen, bevor ein gemeinsames Abfragmentieren erfolgen kann. Stabilisierende  $\pi$ -Bindungen (s.o.) sind bei diesen Vorgang zu brechen. Abbildung 4.46 veranschaulicht exemplarisch eine solche Umorientierung, die möglicherweise zu einem gewissen Energiegewinn in den Dissoziationsmoden führt. Der Prozess kann im Indol-Ammoniak-Heterodimer nicht auftreten, was als Begründung für den nur schwachen Signalanstieg angesehen werden kann, welcher für  $\text{NH}_4^+$  bzw.  $\text{ND}_4^+$  beobachtet wird (Abb. 4.45a,g).



**Abbildung 4.46:** Mögliche H-Transfer- $\pi\sigma^*$ -Strukturen des Clusters  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_3$ . In (a) ist eine gegenüber der Fragmentation metastabile Konfiguration mit  $\pi$ -Bindung gezeigt, welche durch geeignete Umlagerung (gekrümmte Pfeile) in die labile Konfiguration (b) überführt werden kann. Die Strukturen wurden lokal für den Grundzustand auf semiempirischen PM3-Niveau optimiert.

Schwingungsenergieumverteilung und/oder Umorientierungen wurden auch bei der Interpretation der Langzeitdynamik der Elternclustern diskutiert. Insofern kann eine *indirekte* Korrelation zwischen den Lebensdauern  $\tau_4$  und den Bildungskonstanten  $\tau_f$  vermutet werden. Es ist allerdings ausgeschlossen, dass die Fragmentradikale von der mit dem Anteil „5“ zu assoziierenden Clusterspezies (vgl. z.B. Abb. 4.8 und 4.33 sowie Gl. 4.5 und 4.6) abstammen. Sie bildet für große  $\tau$  auf der hier betrachteten Zeitskala eine konstante Population. Käme letztere als potenzielle Quelle für  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$  in Frage, so sollte – selbst bei geringer Fragmentationswahrscheinlichkeit – für lange Verzögerungszeiten ein konstantes Weiterwachsen der Radikal-Signale zu beobachten

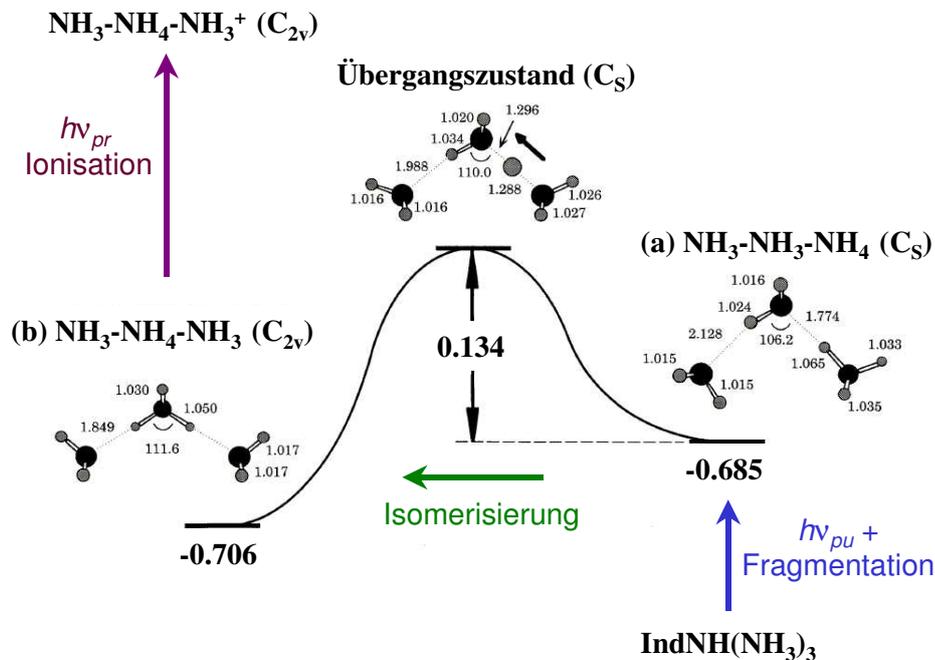
sein, was offensichtlich nicht der Fall ist. Es liegt daher nahe, von einer Barriere auf der  $\pi\sigma^*$ -Hyperfläche auszugehen, welche die Clusterspezies „5“ von dem gegenüber der Fragmentation metastabilen Bereich des Konfigurationsraums separiert. Mit dieser Vorstellung ist die Annahme einer Verzweigung auf der Potentialhyperfläche des  $\pi\sigma^*$ -Zustands verbunden, die in einem frühen Stadium der Langzeitdynamik wirksam ist und die Existenz eines potenziell fragmentierenden Cluster-Subensembles sicherstellt. Für eine bildliche Darstellung dieses Aspekts sei auf die Abbildungen in Kapitel 4.2.7 verwiesen.

Es ist an dieser Stelle lohnend, einen Vergleich mit dem verwandten Phenol-Ammoniak-System anzustellen (siehe Kap. 4.1.2). Für den von Syage *et al.* beobachteten 60 ps-Anstieg der  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$ -Signale ( $n = 5, 6, 7$ ) kommt nach Pino *et al.* als Ursache ebenfalls der Transfer eines neutralen Wasserstoffatoms im optisch angeregten Zustand in Frage (vgl. Gl. 4.1). Vermutlich verläuft die Bildung der Fragmentradikale für Phenol-Ammoniak ähnlich wie für Indol-Ammoniak. Allerdings bestimmt die Dissoziation hier wie dort die Dynamik der Elterncluster nicht in dominierender Weise. Mit den Fragmentradikalen selbst setzte sich vor allem die Gruppe um Ishiuchi [ISS00, ISD01, IDS02, IDS02b, DIS03, IDH04] auseinander. Als für die hier präsentierten Studien relevantes Ergebnis ist dabei die spektroskopische Detektion mehrere isomerer Spezies für  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$  und  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_3$  zu nennen. Neben Strukturen, welche die Konfiguration im Elterncluster widerspiegeln („Memory Effekt“), wurden dabei auch andere, stabilere Isomere gefunden. Angesichts dieses Befunds ist zu diskutieren, ob die Zeitkonstante  $\tau_f$  unter Umständen weniger mit der Bildung der Radikale als vielmehr mit einer *nach* der Bildung in diesen stattfindenden Isomerisierungsreaktion zusammenhängt.

Aufschlussreich ist unter diesem Gesichtspunkt der Isotopeneffekt, welcher in Abbildung 4.45 zum Ausdruck kommt. Für das Verhältnis  $\tau_f(\text{D})/\tau_f(\text{H})$  wird für die meisten Clustergrößen ein Wert von 1.2 – 1.7 erhalten. Dies entspricht ungefähr dem Bereich, welcher sich im Falle der Langzeitkonstante  $\tau_4$  bei den Elternclustern (vgl. Tab. 4.1 und 4.3) ergibt. Es kann daher eine ähnliche Begründung – wie beispielsweise die Beteiligung von Torsionsmoden bei der Umorientierung – angenommen werden. Ein sehr viel größerer Effekt wird beim Vergleich der Signalstärke von  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_2$  ( $n = 3$ , Abb. 4.45c,i) gegenüber der von  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_3$  ( $n = 4$ , Abb. 4.45d,j) beobachtet. Während im Falle der nicht deuterierten Fragmente ein Verhältnis von ungefähr 7 resultiert, ergibt sich bei den isotopomeren Verbindungen ein Wert von 180. Ein derartig großer Unterschied kann nur auf das Vorhandensein einer energetischen Barriere zurückgeführt werden. Ishiushi *et al.* stellten zur Deutung ihrer spektroskopischen Resultate quantenchemische Rechnungen an, in denen sie eine solche für die Isomerisierungsreaktion im  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$ -Radikal fanden [ISD01]. Abbildung 4.47 zeigt den berechneten Reak-

tionspfad. Beim Übergang von der asymmetrischen Struktur  $\text{NH}_3\text{-NH}_3\text{-NH}_4$  (a) zur symmetrischen, stabilsten Struktur  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{-NH}_3$  (b) ist eine Barriere von 0.134 eV zu überwinden. Das vertikale Ionisationspotential bezüglich der symmetrischen Struktur stimmt fast exakt mit dem adiabatischen Ionisationspotential überein [FTM94]. Dies deutet auf eine vergleichbare Geometrie im Ionenzustand und eine damit verbundene relativ hohe Ionisationswahrscheinlichkeit für die Spezies (b) hin. Nach dem dissoziativen H-Transfer im  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_3$ -Cluster sollte allerdings wegen des „Memory Effekt“ [SJK00,IDS02b] eher die schlechter ionisierbare asymmetrische Struktur (a) vorherrschen, wie es in Abbildung 4.46b angedeutet ist. Ein leichteres Tunneln durch die Barriere in Abbildung 4.47 führt zu der erhöhten Ionisationseffizienz der  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2$ -Radikale gegenüber den  $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_2$ -Radikalen und erklärt somit den Isotopeneffekt. Es ist dabei wichtig, zu betonen, dass sich der Tunnelprozess bzw. die Isomerisierung lediglich hinsichtlich der Signalstärke, nicht aber in der Zeitkonstante  $\tau_f$  äußert. Letztere wird von IVR- und Umlagerungsvorgängen im Elterncluster *vor* der Fragmentation bestimmt.

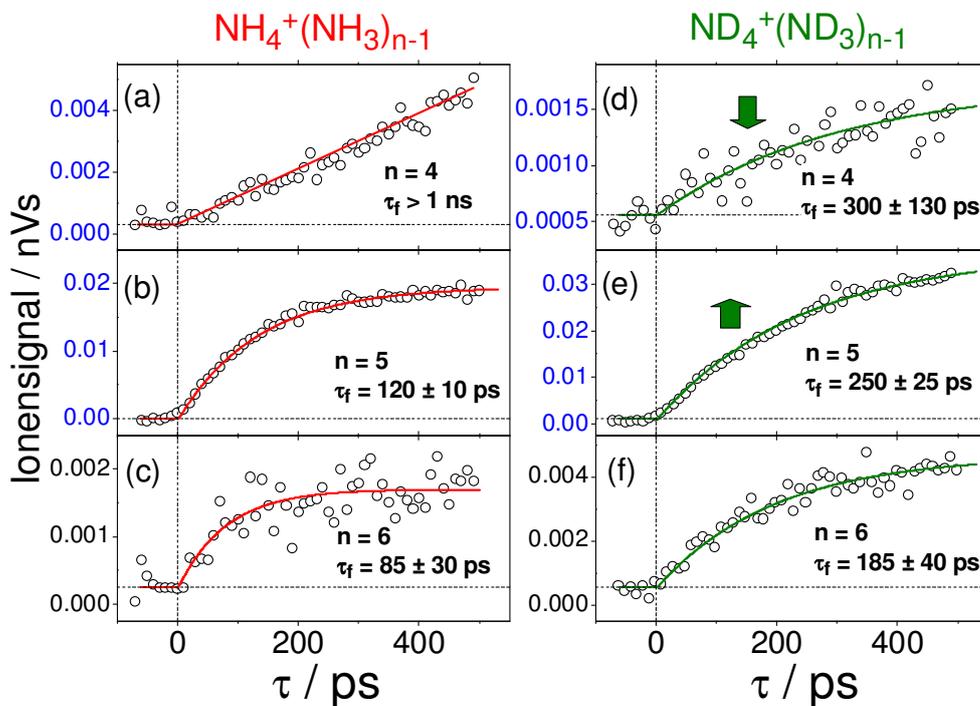
Die Beobachtbarkeit des beschriebenen Tunnelleffekts hängt vornehmlich von der internen Energie der Fragmentradikale sowie von der Höhe der energetischen Barriere ab. Für  $n = 4$  ist letztere lediglich im Bereich von  $\sim 0.04$  eV angesiedelt [DIS03], weshalb



**Abbildung 4.47:** Von Ishiuchi *et al.* [ISD01] berechneter Reaktionspfad für die Isomerisierungsreaktion  $\text{NH}_3\text{-NH}_3\text{-NH}_4$  (a)  $\rightarrow$   $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{-NH}_3$  (b). Angegeben sind die Gesamtbindungsenergien in eV (ohne Berücksichtigung von Nullpunktsschwingungen).

hier bei einer Pumpwellenlänge von 263 nm kein wesentlicher Effekt zu erkennen ist (vgl. Ordinatenwerte in Abb. 4.45d und j). Entsprechendes gilt für größere Fragmente. Für  $n = 2$  spielt eine Isomerisierung gemäß Abbildung 4.47 eine weniger bedeutende Rolle, weshalb der Signalabfall beim Übergang vom nicht deuterierten zum deuterierten Fragment (Abb. 4.45c und i) weniger drastisch ausfällt als für  $n = 3$ .

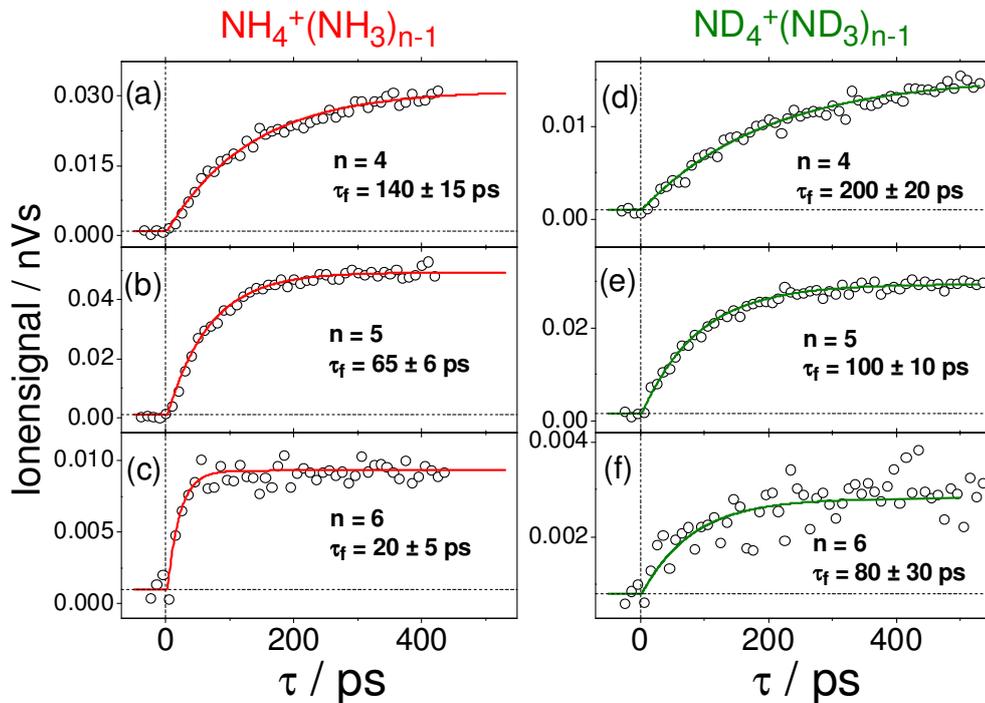
In Abbildung 4.48 ist die Bildung der Fragmentradikale nach einer optischen Anregung bei  $\lambda_{pu} = 282$  nm gezeigt. Die Probewellenlänge beträgt hier 400 nm (3.1 eV), so dass Radikale mit  $n \leq 3$  wie in Abbildung 4.44 nicht detektiert werden. Die für die deuterierten Spezies eingezeichneten Pfeile (Teilgraphik (d) und (e)) signalisieren, dass hier hinsichtlich der Ionenintensitäten beim Vergleich der Clustergrößen  $n = 4$  und  $n = 5$  ein ähnlicher Effekt beobachtet wird wie in Abbildung 4.45 beim Vergleich von  $n = 3$  und  $n = 4$ . Das  $\text{ND}_4^+(\text{ND}_3)_3$ -Signal ist um einen Faktor von 30 schwächer als das  $\text{ND}_4^+(\text{ND}_3)_4$ -Signal, während für  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_3$  und  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_4$  ein Verhältnis von lediglich 5 resultiert. Auch hier kann man eine Isomerisierung gemäß Abbildung 4.47 als Ursache annehmen. Offenbar ist die interne Energie der Fragmentradikale bei der Anregungsenergie von 4.4 eV so gering, dass die Barriere von 0.04 eV für  $n = 4$  einen Tunnelprozess induziert. Die Bildungszeitkonstante  $\tau_f$  wird hierdurch wiederum nicht beeinflusst.



**Abbildung 4.48:** Ionentransienten für  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$  (a-c) und  $\text{ND}_4^+(\text{ND}_3)_{n-1}$  (d-f) bei  $\lambda_{pu} = 282$  nm und  $\lambda_{pu} = 400$  nm.

Ein interessantes Verhalten tritt im Falle des nicht deuterierten Fragments  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_3$  in Abbildung 4.48 auf.  $\tau_f$  ist hier im Nanosekundenbereich angesiedelt, während bei den größeren Clustern Zeitkonstanten um 100 ps resultieren. Auch bezüglich des Isotopeneffekts zeigt sich ein drastischer Unterschied. Das Verhältnis  $\tau_f(\text{D})/\tau_f(\text{H})$  liegt für  $n = 5$  und  $n = 6$  in Analogie zu  $\lambda_{pu} = 263$  nm bei einem Wert von 2. Für  $n = 4$  wird es jedoch deutlich kleiner als 1 („inverser Isotopeneffekt“). Offensichtlich liegt eine isotopen- und größenabhängige Reduktion der Dissoziationswahrscheinlichkeit bzw. eine Verzögerung der hiermit gekoppelten IVR- und Umlagerungsprozesse vor. Eine Ursache könnte sein, dass die Niveaudichte der Dissoziationsmoden für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_4$  bei der gewählten Anregungsenergie so gering wird, dass die IVR-Kopplung sehr schwach ausfällt. Möglicherweise ist nur die Anregung einiger weniger Schwingungsquanten möglich. Für  $\text{IndND}(\text{ND}_3)_4$  treten diese Effekte aufgrund der kleineren Eigenschwingungsfrequenzen weniger stark in Erscheinung, was die endliche Zeitkonstante von  $\sim 300$  ps erklärt.

Exemplarisch sind in Abbildung 4.49 Fragment-Iontransienten gezeigt, die sich bei einer Pumpwellenlänge von 250 nm und einer Probewellenlänge von 400 nm ergaben. Hinsichtlich der Zeitkonstanten ist auch hier bei allen Clustergrößen ein deutlicher Isotopeneffekt zu finden. Die Signalintensitäten verhalten sich demgegenüber einheitlich, und es macht sich kein Tunneleffekt bemerkbar. Es sei auch noch einmal darauf hin-



**Abbildung 4.49:** Ionentransienten für  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$  (a-c) und  $\text{ND}_4^+(\text{ND}_3)_{n-1}$  (d-f) bei  $\lambda_{pu} = 250$  nm und  $\lambda_{pu} = 400$  nm.

gewiesen, dass wie bei den anderen Anregungsenergien keine Fragmente mit  $n \geq 7$  beobachtet werden und dass das Signal für  $n = 6$  bedeutend schwächer ausfällt als für  $n = 5$  bzw.  $n = 4$ .

Dasselbe gilt auch für die Pumpwellenlängen 258 und 274 nm, die hier in bildlicher Form nicht dargestellt sind. Tabelle 4.5 gibt einen vergleichenden Überblick über die auch hier aus den Anpassungen erhaltenen Zeitkonstanten. Dabei sticht folgender Gesichtspunkt besonders hervor: Die für  $n \leq 4$  erhaltenen  $\tau_f$ -Werte sind zumeist um einen Faktor von  $\sim 2$  größer als die entsprechenden Zeitkonstanten bei  $n = 5$  und  $n = 6$ . Es liegt also ein deutlicher Sprung hinsichtlich der Bildungsdynamik der Fragmente vor. Da die Bildung mit der jeweiligen Struktur der Elterncluster korreliert ist, sollte auch dort ein derartiger Effekt zu beobachten sein. Wie in den Kapiteln 4.2.2 und 4.2.4 dargelegt wurde, zeigt sich der gravierende Unterschied der  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ -Dynamik allerdings beim Übergang von  $n = 3$  nach  $n = 4$ . Diese bezüglich der „Schwellclustergröße“ auftretende Diskrepanz könnte auf die bereits mehrfach angesprochene disso-

**Tabelle 4.5:** Aus den Ionentransienten erhaltene Bildungskonstanten  $\tau_f$  der Fragmentradikale  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$  (H) und  $\text{ND}_4(\text{ND}_3)_{n-1}$  (D) bei fünf verschiedene Pumpwellenlängen  $\lambda_{pu}$ . Für  $n \leq 3$  wurden die Daten mit intensiven Probe-Impulse bei 800 nm mittels Mehrphotonenionisation aufgenommen.

| n | $\lambda_{pu}/\text{nm}$ | $\tau_f/\text{ps}$ |                    | n | $\lambda_{pu}/\text{nm}$ | $\tau_f/\text{ps}$ |           |
|---|--------------------------|--------------------|--------------------|---|--------------------------|--------------------|-----------|
|   |                          | H                  | D                  |   |                          | H                  | D         |
| 1 | 250                      | n. g. <sup>a</sup> | n. g. <sup>a</sup> | 4 | 250                      | 140 ± 15           | 200 ± 20  |
|   | 258                      | n. g. <sup>a</sup> | n. g. <sup>a</sup> |   | 258                      | 110 ± 30           | 145 ± 20  |
|   | 263                      | > 1 ns             | > 1 ns             |   | 263                      | 130 ± 20           | 190 ± 30  |
|   | 274                      | n. g. <sup>a</sup> | n. g. <sup>a</sup> |   | 274                      | 200 ± 100          | > 1 ns    |
|   | 282                      | n. g. <sup>a</sup> | n. g. <sup>a</sup> |   | 282                      | > 1 ns             | 300 ± 130 |
| 2 | 250                      | n. g. <sup>a</sup> | n. g. <sup>a</sup> | 5 | 250                      | 65 ± 6             | 100 ± 10  |
|   | 258                      | n. g. <sup>a</sup> | 220 ± 200          |   | 258                      | 70 ± 20            | 100 ± 10  |
|   | 263                      | 160 ± 40           | 160 ± 100          |   | 263                      | 80 ± 20            | 140 ± 30  |
|   | 274                      | n. g. <sup>a</sup> | n. g. <sup>a</sup> |   | 274                      | 90 ± 20            | 200 ± 50  |
|   | 282                      | n. g. <sup>a</sup> | n. g. <sup>a</sup> |   | 282                      | 120 ± 10           | 250 ± 25  |
| 3 | 250                      | n. g. <sup>a</sup> | n. g. <sup>a</sup> | 6 | 250                      | 20 ± 5             | 80 ± 30   |
|   | 258                      | n. g. <sup>a</sup> | 130 ± 100          |   | 258                      | 65 ± 15            | 80 ± 20   |
|   | 263                      | 125 ± 20           | 200 ± 100          |   | 263                      | 75 ± 10            | 90 ± 20   |
|   | 274                      | n. g. <sup>a</sup> | n. g. <sup>a</sup> |   | 274                      | 85 ± 20            | 140 ± 50  |
|   | 282                      | n. g. <sup>a</sup> | n. g. <sup>a</sup> |   | 282                      | 85 ± 30            | 185 ± 40  |

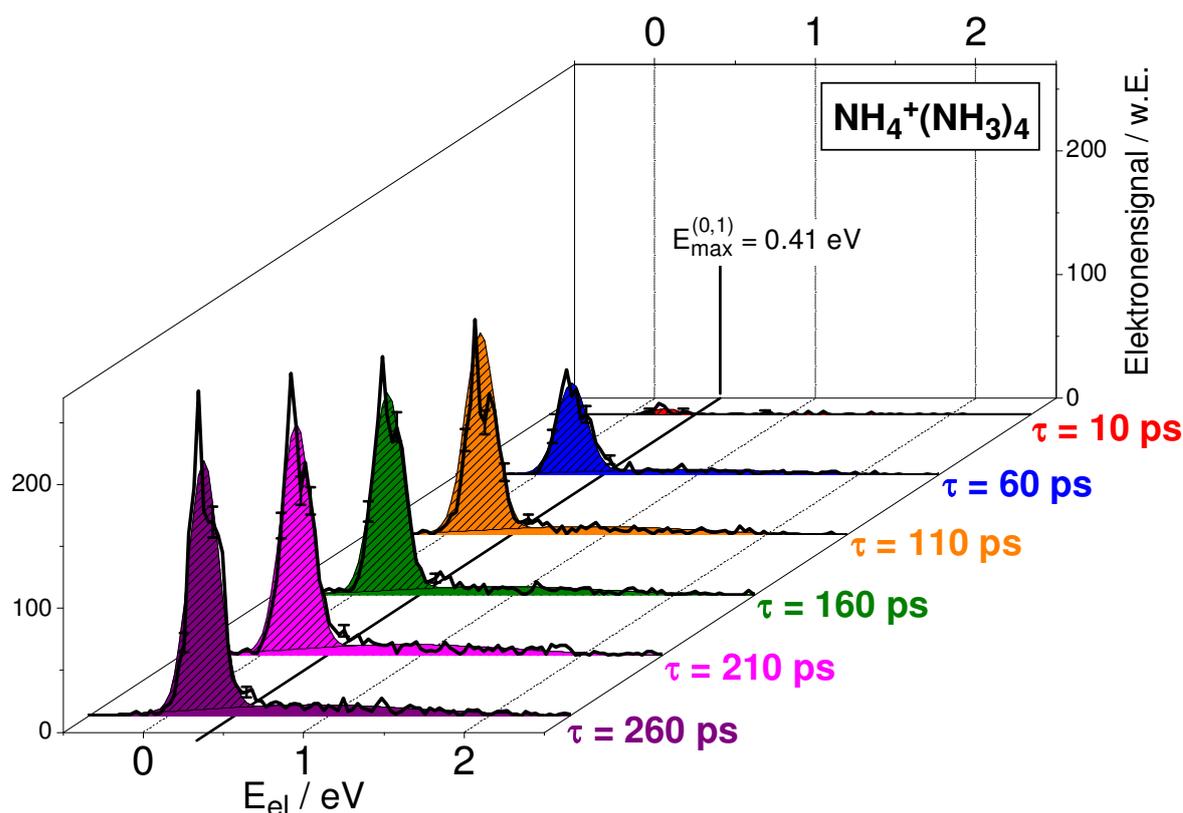
<sup>a</sup> „n. g.“: nicht gemessen

ziative Ionisation der Elterncluster zurückzuführen sein. Eventuell ergibt sich hieraus bedingt durch eine Reaktion wie in Gleichung 4.11 eine effektive Verschiebung des dort zu detektierenden Sprungs. Eine weitere Analyse dieses Aspekts erfolgt in Kapitel 4.2.6.

### FEICO-Spektren

Auch für die Fragmentradikale konnten FEICO-Spektren aufgenommen werden. Aufgrund der gegenüber den Elternclustern sehr viel geringeren Signal-Intensitäten ergaben sich dabei allerdings nur für  $n = 5$  und  $4$  akzeptable Datensätze.

Abbildung 4.50 zeigt die in Koinkidenz zum  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_4$ -Ion gemessenen zeitabhängigen Elektronensignale. Für  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_3$  werden fast identische Ergebnisse erhalten. Der zeitliche Anstieg des integrierten Spektrums entspricht dem der Ionensignale in Abbildung 4.44 bzw. 4.45. Wie im Falle der großen Elterncluster wurde die Anpas-



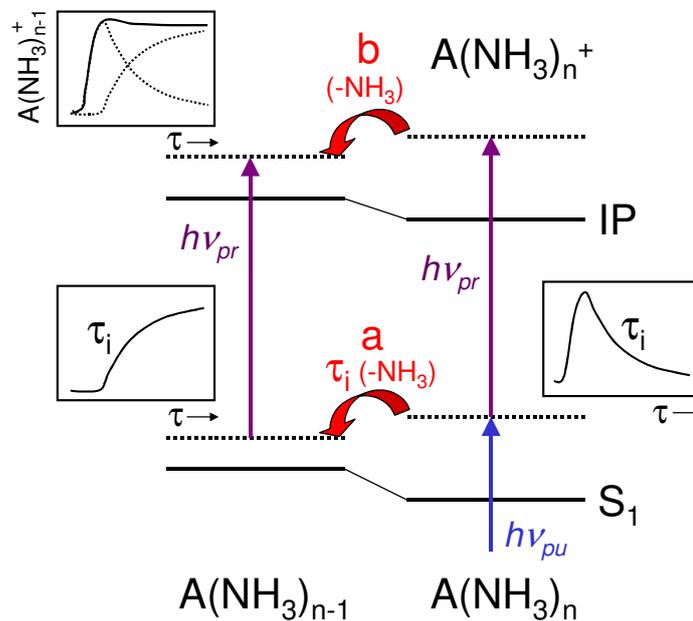
**Abbildung 4.50:** Elektronenspektren des Fragmentradikals  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_4$  für verschiedene Verzögerungszeiten  $\tau$  zwischen Pump- ( $\lambda_{pu} = 263 \text{ nm}$ ) und Probe- ( $\lambda_{pr} = 395 \text{ nm}$ ) Impulsen. Die schwach eingezeichneten Fehlerbalken beruhen auf Poisson'scher Fehlerstatistik. Die angepasste Kurve beruht auf einer Überlagerung von zwei Gauß-Funktionen, von denen die erste (schraffierte Flächen) ungefähr das Ein-Probephotonen-Signal markiert.

sung als Überlagerung von zwei Gauß-Funktionen vorgenommen. Dabei ergibt sich für den im niederenergetischen Bereich angesiedelten Peak eine Maximum-Position von  $0.217 \pm 0.001$  eV und eine volle Halbwertsbreite von  $0.219 \pm 0.003$  eV. Das hieraus abschätzbare obere energetische Limit (Signalabfall um  $1/e^4$  der maximalen Intensität) liegt mit  $\sim 0.48$  eV höher als im Falle der Ein-Probephotonen-Peaks der kleinen Mischcluster (Tab. 4.2) und niedriger als für die großen Komplexe (Tab. 4.4). Dies demonstriert die eigenständige Energetik der Fragmentradikale. Das adiabatische Ionisationspotential für  $n = 5$  wurde zu 2.73 eV bestimmt [FTM94], so dass bei der Absorption von einem Probephoton (3.14 eV) eine maximale Elektronenenergie von 0.41 eV resultiert. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem oberen Limit des niederenergetischen Peaks. Da das maximale Elektronensignal bei ca. 0.2 eV lokalisiert ist, muss von einer Schwingungsanregung im Ion ausgegangen werden. Die insbesondere bei  $\tau = 110$  ps zu erkennende Schulter im Spektrum könnte auf eine vibronische Unterstruktur hindeuten, die allerdings nicht weiter analysiert wurde.

#### 4.2.6 Abdampfen von $\text{NH}_3$

Bei der Diskussion der  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n^+$ -Transienten wurde bereits mehrfach auf ein mögliches Abdampfen von  $\text{NH}_3$ -Molekülen im Ionenzustand der Mischcluster hingewiesen (vgl. z.B. Gl. 4.3, 4.11 und 4.10). In diesem Kapitel soll näher als bisher erörtert werden, welche Konsequenzen hieraus für die beobachteten photophysikalischen bzw. -chemischen Phänomene zu ziehen sind.

Eine vergleichbare Analyse wurde von Knochenmuss [Kno99] sowie Dedonder-Lardeux *et al.* [DGJ01b] am verwandten System der Naphthol-Ammoniak-Cluster durchgeführt. In der zuletzt genannten Arbeit wird neben der Fragmentation im Ionenzustand auch ein durch Pikosekunden-IVR-Prozesse bedingtes Abdampfen im neutralen  $S_1$ -Zustand der Cluster in Betracht gezogen. Abbildung 4.51 fasst die wesentlichen Aspekte dieses Reaktionsmodells zusammen. Danach wird der Chromophor-Ammoniak-Cluster  $\text{A}(\text{NH}_3)_n$  durch den Pumplaser ( $h\nu_{pu}$ ) mit einer gewissen Überschussenergie optisch angeregt und verliert im Anschluss ein  $\text{NH}_3$ -Molekül mit der Zeitkonstanten  $\tau_i$  (Fragmentation „a“). Der Probe-Laser ( $h\nu_{pr}$ ) ionisiert sowohl die entstehende Spezies  $\text{A}(\text{NH}_3)_{n-1}$  als auch die verbleibenden Reaktandenkomplexe. Letztere zerfallen jedoch auch im Ionenzustand gemäß des Fragmentationswegs „b“. Die auf dem  $\text{A}(\text{NH}_3)_{n-1}^+$ -Massenkanal zu detektierende Dynamik setzt sich folglich aus einem ansteigenden und einem abfallenden Anteil zusammen. In Abhängigkeit von der Ionisationseffizienz der beteiligten Clustergrößen sowie der jeweiligen Überschussenergien dominiert entweder der eine oder der andere Anteil bzw. es kann zu einer nahezu vollständigen Kompensation kommen.



**Abbildung 4.51:** Abdampf-Modell für Chromophor-Ammoniak-Cluster  $A(NH_3)_n$  nach Dedonder-Lardeux *et al.* [DGJ01b]. Details zur Graphik sind im Text erläutert.

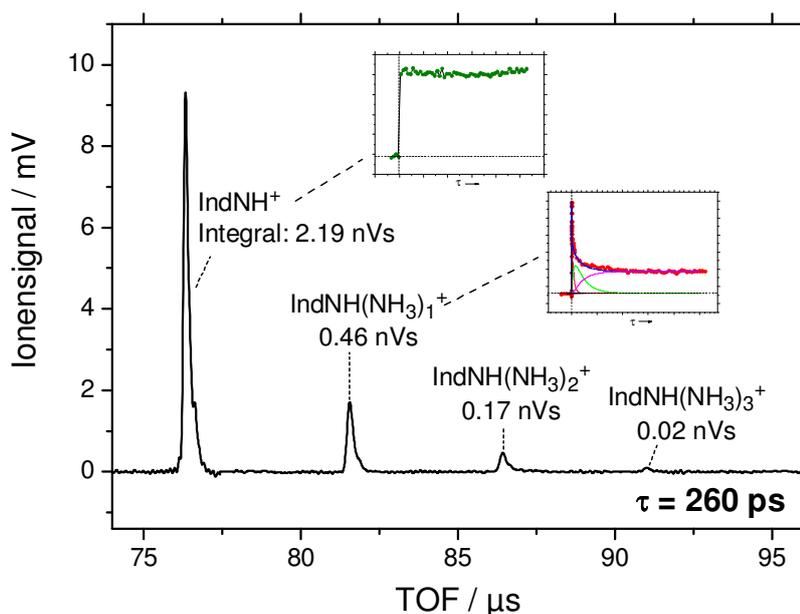
Dieses Abdampf-Modell hat zu einer kontrovers geführten Debatte hinsichtlich der Photochemie der Naphthol-Ammoniak-Cluster geführt, die sich ansatzlich auch auf die Diskussion der Indol-Ammoniak-Dynamik ausgeweitet hat. Im folgenden wird allerdings gezeigt, dass keine der in den Kapitel 4.2.2 und 4.2.4 präsentierten Zeitkonstanten mit einer Fragmentation wie in Abbildung 4.51 im Zusammenhang steht.

### Fragmentation im neutralen Zustand

Insbesondere für die Langzeitkonstanten  $\tau_4$  der Indol-Ammoniak-Cluster (vgl. Tab. 4.1 und 4.3) könnte ein ähnlicher Vorgang, wie er in Abbildung 4.51 veranschaulicht ist, prinzipiell vermutet werden. Es lässt sich allerdings plausibel begründen, dass ein Abdampfen von  $NH_3$ -Molekülen im neutralen angeregten  $\pi\pi^*$ - oder  $\pi\sigma^*$ -Zustand auf der für diese Arbeit relevanten Zeitskala unterhalb von einer 1 ns mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann.

Im Falle der kleinen Mischcluster  $n \leq 3$  sollte, falls die Zerfallszeitkonstante  $\tau_4$  einen Zerfall gemäß  $IndNH(NH_3)_n \rightarrow IndNH(NH_3)_{n-1} + NH_3$  widerspiegelt, ein entsprechender Signalanstieg auf der jeweilig kleineren Clustermasse resultieren. Dies gilt insbesondere für  $n = 1$ , d.h. es wäre ein Pikosekunden-Anstieg der Indol<sup>+</sup>-Transiente zu erwarten. Ein solcher wird in keiner Messung beobachtet (siehe Kap. 3.3). Dieser Umstand kann nicht darauf zurückgeführt werden, dass das Indol<sup>+</sup>-Signal gegenüber dem des Heterodimers zu groß ist, um die Detektion eines Anstiegs mit hinreichendem

Kontrastverhältnis zu gewährleisten. In dem für eine enge Clusterverteilung typischen Flugzeitmassenspektrum, wie es in Abbildung 4.52 gezeigt ist, fällt das Integral des  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_1^+$ -Peaks verglichen mit  $\text{Indol}^+$  nur um einen Faktor von ca. 4 – 5 kleiner aus. Auch ein auf Ionenfragmentation beruhender Kompensationseffekt gemäß Abbildung 4.51 ist im Falle des Indols ausgeschlossen. Hierfür spricht die Tatsache, dass der Signalverlauf unabhängig von der gewählten Pumpwellenlänge bzw. Überschussenergie ist. Außerdem ist zu beachten, dass für das Heterodimer neben der Lang- auch eine Kurzzeitdynamik beobachtet wird, die mit Sicherheit nicht auf einem  $\text{NH}_3$ -Abdampfprozess basiert, was beispielsweise anhand der FEICO-Spektren in Abbildung 4.17 zu verifizieren ist. Daher sollte, selbst bei Annahme der Anstieg/Abfall-Kompensation auf der Langzeitskala, die dann zu postulierende Fragmentation im Ion zumindest auf der Kurzzeitskala als  $\text{Indol}^+$ -Signalabfall in Erscheinung treten, was offenbar nicht der Fall ist. Ganz allgemein scheint der Fragmentationsweg „b“ für das Heterodimer keine Rolle zu spielen.



**Abbildung 4.52:** Pump-Probe-Flugzeitmassenspektrum für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n^+$  ( $0 \leq n \leq 3$ ). Die eingefügten Graphiken zeigen zugehörige Langzeit-Ionentransienten des Indols bzw. des Heterodimers.

Die Zeitkonstanten  $\tau_4$  bzw.  $\tau'_4$  der großen Mischcluster  $n = 4, 5, 6$  beschreiben eine ansteigende Dynamik. Stünde diese mit einer  $\text{NH}_3$ -Elimination im neutralen Zustand im Zusammenhang, so sollte sich bei größeren Clustermassen eine entsprechende abfallende Dynamik zeigen. Eine solche wird nicht beobachtet. Zudem ist  $\tau'_4$  in einem Bereich von 1 ps angesiedelt. Für eine auf IVR-Prozessen basierende Fragmentationsreaktion ist dieser Wert unrealistisch klein. Es wäre ein repulsiver Zustand anzunehmen, wofür

es keinerlei Anhaltspunkte gibt.

Als Fazit kann festgehalten werden, dass die im Falle der Indol-Ammoniak-Cluster gefundene Dynamik nicht auf einem Abdampfen von  $\text{NH}_3$ -Molekülen beruht. Die Situation scheint hier von der des Naphthol-Ammoniak-Systems abzuweichen, wenngleich sie auch dort noch nicht eindeutig geklärt ist. Es ist anzunehmen, dass Abdampf-Prozesse erst auf der Nanosekunden-Zeitskala bedeutend werden. Insofern können sie bei den hier gezeigten Experimenten durchaus nach der Probe-Ionisation in Erscheinung treten, womit sich der folgenden Abschnitt auseinandersetzt.

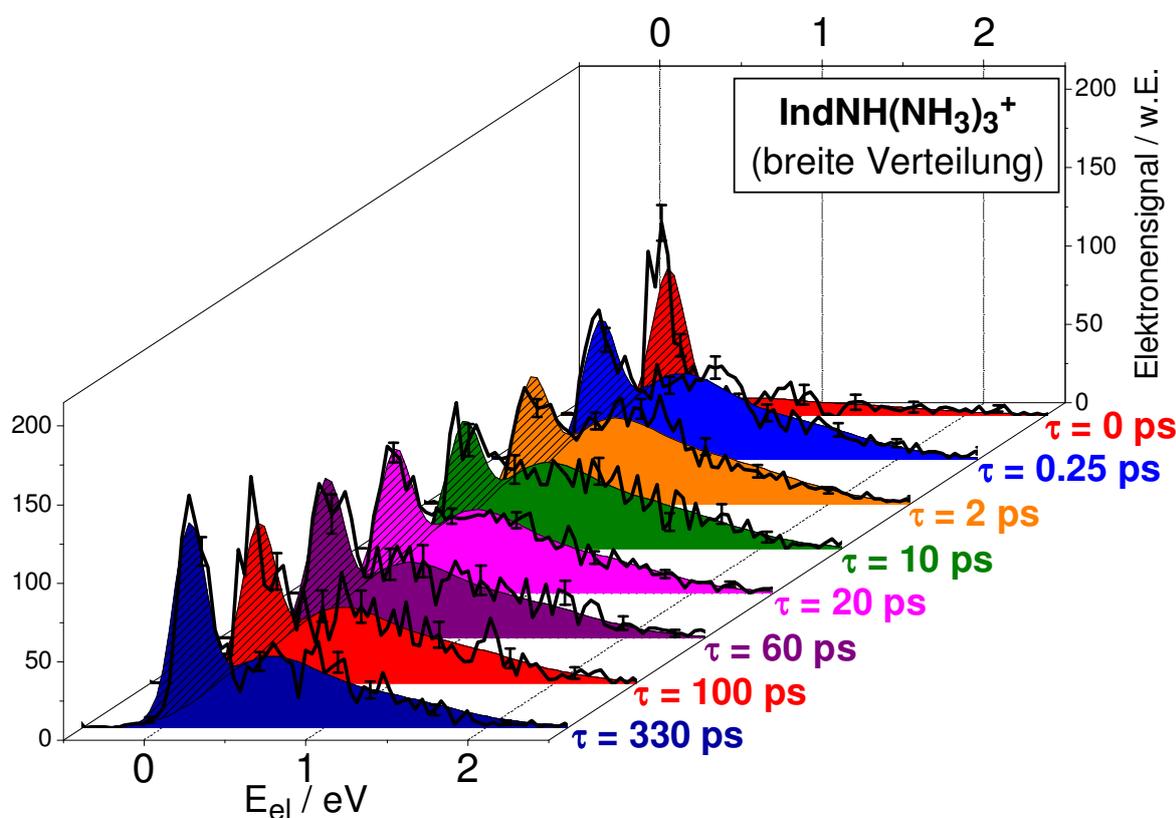
### Fragmentation im Ionenzustand

Das Abdampfen von  $\text{NH}_3$ -Molekülen im Ionenzustand der  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster gemäß Gleichung 4.3 wurde in den Kapiteln 4.2.2 und 4.2.4 eher indirekt anhand der für unterschiedliche Clusterverteilungen bzw. Anregungsenergien beobachteten Gestalt der Ionentransienten diskutiert. Eine direktere Analyse gelingt beispielsweise mit Hilfe der FEICO-Spektren.

In Abbildung 4.53 sind solche für das Clusterion  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_3^+$  aufgetragen, wobei hier im Gegensatz zu Abbildung 4.19 eine breite Clusterverteilung zugrunde liegt. Gegenüber der engen Clusterverteilung sind drastische Unterschiede zu verzeichnen. Das Ein-Probephotonen-Signal wird hier sowohl für kurze als auch für lange Verzögerungszeiten detektiert. Abbildung 4.54 zeigt das entsprechende Integral der im niedrigerenergetischen Bereich angepassten Gauß-Kurve (Gauß 1) als Funktion der Verzögerungszeit. Auf der Kurzzeitskala bis  $\tau = 2$  ps ergibt sich analog zu den Messungen bei enger Verteilung (vgl. Abb. 4.20) ein deutlicher Signalabfall, der mit der Zeitkonstanten  $\tau_2$  identifiziert werden kann. Hieran schließt sich jedoch ein Signalanstieg auf der Langzeitskala an, wie er nur für die größeren Mischcluster typisch ist (siehe z.B. Abb. 4.39). Als Ursache hierfür kommt ausschließlich eine  $\text{NH}_3$ -Fragmentation in den Ionen  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n^+$  mit  $n > 3$  in Frage. Die eigentliche  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_3$ -Dynamik zeigt sich demgegenüber wie auch bei der engen Verteilung im Pikosekunden-Abfall des Zwei-Probephotonen-FEICO-Signals.

Es wird hieran erneut deutlich, wie wertvoll die Photoelektronenspektren bei der Auswertung von Pump-Probe-Daten sind. In dem der Ionentransiente entsprechenden vollständig integrierten Elektronensignal kompensiert sich die ansteigende und abfallende Dynamik sowohl auf der Kurz- als auch auf der Langzeitskala derart, dass keine signifikante zeitliche Änderung festzustellen ist. Erst durch die gesonderte Betrachtung der Ein- bzw. Zwei-Probephotonen-Ionisation können die von kleinen und großen Mischclustern herrührenden Signalanteile separiert bestimmt werden. Gleichzeitig ergibt sich damit ein eindeutiger Beleg für die Existenz der  $\text{NH}_3$ -Fragmentation im Ion.

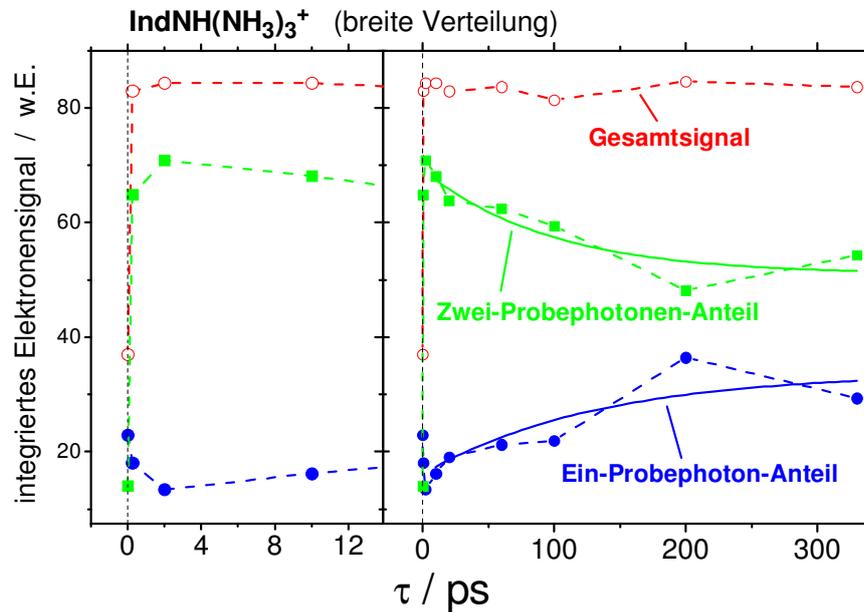
Es stellt sich die Frage, wie sehr die Abdampfprozesse bei der Interpretation der



**Abbildung 4.53:** Elektronenspektren des Clusterions  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_3^+$  für verschiedene Verzögerungszeiten  $\tau$  zwischen Pump- (263 nm) und Probe- (395 nm) Impulsen bei breiter Clusterverteilung. Das Untergrundsignal ( $\tau < 0$ ) wurde subtrahiert. Die angepasste Kurve basiert auf einer Überlagerung von drei Gauß-Funktionen. Das Ein-Probephotonen-Signal wird durch die schraffierten Flächen ungefähr markiert.

bisher präsentierten Ergebnisse zu berücksichtigen sind. Im Falle der kleinsten Mischcluster  $n \leq 2$  kann zunächst festgehalten werden, dass sich auch bei breiten Clusterverteilungen keine mit [Abbildung 4.53](#) vergleichbaren FEICO-Spektren ergaben. Ein prominenter Einfluss der Fragmentation größerer Cluster kann hier ausgeschlossen werden. Dies ist im Einklang mit der bereits anhand von [Abbildung 4.15](#) gemachten Feststellung, dass sich die Langzeitkonstante  $\tau_4$  des Heterodimers beim Übergang von der engen zur breiten Verteilung nur unwesentlich ändert. Es ist anzunehmen, dass die  $\text{NH}_3$ -Abspaltung hinsichtlich der für die kleinen Cluster bei einer engen Verteilung beobachteten Dynamik ([Kap. 4.2.4](#)) allgemein zu vernachlässigen ist.

Eine derartige Aussage kann für die großen Cluster nur bedingt gemacht werden. Die Interpretation der hier gemessenen Zeitkonstante sollte zwar prinzipiell unbeeinflusst bleiben. Es ist allerdings fraglich, ob die für den Übergang von  $n = 3$  nach  $n = 4$  gefundenen Änderungen der Iontentransienten und FEICO-Spektren tatsächlich bei die-

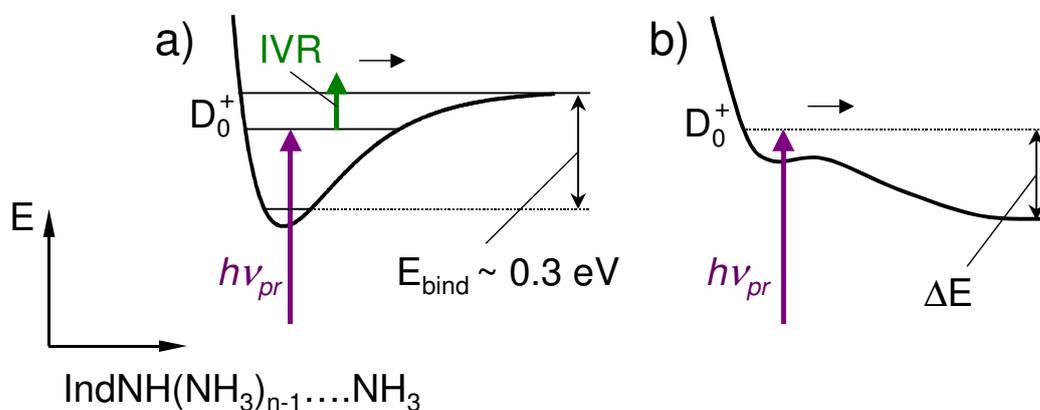


**Abbildung 4.54:** Über verschiedene Energiebereiche integriertes Elektronensignal des Clusterions  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_3^+$  bei breiter Verteilung als Funktion der Verzögerungszeit  $\tau$ . Die oberste Kurve spiegelt das jeweilige Gesamtsignal wider, welches sich als Summe der Integrale aller drei Gauß-Anteile ergibt. Darunter ist das Zwei-Probephotonen-Signal (Summe aus Gauß-Anteil 2 und 3) sowie das Ein-Probephotonen-Signal (Gauß-Anteil 1) wiedergegeben. Die Kurzzeitskala ist links gesondert hervorgehoben.

sen Clustergrößen vorliegen, oder im realen System erst bei Clustern mit höheren  $n$ -Werten auftreten. Die  $\text{NH}_3$ -Fragmentation könnte mit Bezug auf die Anzahl an gebundenen Solvens-Molekülen zu einer effektiven Verschiebung der beobachtbaren Effekte führen. Angesichts der Tatsache, dass die in Koinzidenz mit  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_4^+$  gemessenen Elektronenspektren (Abb. 4.39) keine Anzeichen der für die kleinen Mischcluster gemessenen Signale zeigen, lassen sich folgende Aussagen machen:

- Falls sich der tatsächliche Übergang von abfallender zu ansteigender Dynamik zwischen  $n = 4$  und  $n = 5$  vollzieht (Option 1), muss für *alle*  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_4^+$ -Spezies mindestens ein  $\text{NH}_3$ -Molekül vollständig abdampfen, während bei  $n = 5$  1 – 2  $\text{NH}_3$ -Moleküle erforderlich sind, da die Dynamik der großen Cluster bis  $n = 3$  beobachtet wird.
- Findet der Übergang zwischen  $n = 5$  und  $n = 6$  statt (Option 2), so ergibt sich für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_5^+$  ein Verlust von mindestens 2 und für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_6^+$  von 2 – 3  $\text{NH}_3$ -Molekülen.
- Entsprechend folgt für einen Übergang zwischen  $n = 6$  und  $n = 7$  (Option 3):  
 $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_6^+ \rightarrow 3 \text{ NH}_3$     und     $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_7^+ \rightarrow 3 - 4 \text{ NH}_3$

Wie im folgenden gezeigt wird, ist Option 1 am wahrscheinlichsten. Zu Option 3 ist zu sagen, dass sich zwischen  $n = 6$  und  $n = 7$  auch der Übergang zur Proton-Transfer-Geometrie im elektronischen Grundzustand der Cluster vollzieht (siehe Kap. 4.2.5) und somit eine mögliche Korrelation mit der beobachteten Anstiegsänderung vermutet werden könnte. Allerdings ist aus energetischen Gründen bereits der Verlust von zwei bis drei  $\text{NH}_3$ -Molekülen (Option 2) relativ unwahrscheinlich. Für Ammonium-Ammoniak-Clusterionen der Art  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$  ist bekannt, dass die  $\text{NH}_3$ -Bindungsenergien für  $n = 4 - 6$  im Bereich von  $0.3 - 0.5$  eV angesiedelt sind [FTM94]. Für die großen  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n^+$ -Ionen sind ähnliche Werte zu erwarten. Die ionische Zustandsfläche sollte entlang der  $\text{NH}_3$ -Fragmentationskoordinate ähnlich wie in Abbildung 4.55a geartet sein. Die  $D_0^+$ -Überschussenergie in den hier vorgestellten Experimenten beläuft sich bei Ein-Probephotonen-Ionisation, welche für  $n \geq 4$  ausschlaggebend ist, auf maximal  $0.7 - 0.8$  eV, was anhand der FEICO-Spektren in den Abbildungen 4.39–4.41 verifiziert wurde (die maximale Elektronenenergie  $E_{\text{max}}^{(1,1)}$  entspricht gleichzeitig der maximal möglichen Überschussenergie im Ion). Das bei  $E_{\text{el}} \approx 0.3$  eV lokalisierte Maximum der FEICO-Spektren deutet zudem an, dass für die Mehrzahl der Cluster lediglich  $0.4 - 0.5$  eV nach der Ionisation für den statistischen Prozess des Abdampfens zur Verfügung stehen. Mehr als  $1 - 2$   $\text{NH}_3$ -Moleküle sind daher vermutlich nicht betroffen.

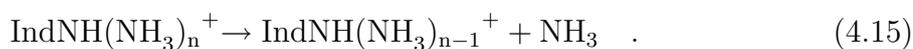


**Abbildung 4.55:** Mögliche Potentialverläufe entlang der  $\text{NH}_3$ -Fragmentationskoordinate im Ionenzustand  $D_0^+$  der Indol-Ammoniak-Cluster. In (a) tritt in Höhe der Bindungsenergie  $E_{\text{bind}}$  eine Dissoziationschwelle auf, die nach der Ionisation durch IVR-Prozesse zu überwinden ist. In (b) erfolgt aufgrund des repulsiven Charakters der Hyperfläche eine direkte Dissoziation.

Ein Abdampfen von bis zu 4 Solvens-Molekülen (Option 3) wäre nur dann theoretisch denkbar, wenn anders als bei den Ammonium-Ammoniak-Clustern eine verschwindend geringe  $\text{NH}_3$ -Bindungsenergie und ein quasi repulsiver Ionenzustand für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n^+$  vorläge. Abbildung 4.55b veranschaulicht schematisch diese hypothetische Situation.

Sie sollte aufgrund der Potentialdifferenz  $\Delta E$  zu relativ hohen kinetischen Energien der bei der Fragmentation generierten Spezies ( $\text{NH}_3$  und  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_{n-1}^+$ ) führen.

Um nähere Informationen unter anderem zu diesem Aspekt zu erlangen, wurde eine KETOF- (Kinetic-Energy-Time-of-Flight) Analyse angestellt. Das Verfahren, welches die Bestimmung von Schätzwerten für die mittlere kinetische Energie der betrachteten Fragmentationen erlaubt, ist ausführlich in Anhang B beschrieben. Die Abbildungen 4.56 und 4.57 zeigen die für verschiedene Clusterverteilungen und  $\tau$ -Werte erhaltenen Ergebnisse. Außer den entsprechenden Massenspektren sind die mittleren Geschwindigkeiten  $\langle v_f \rangle$  und gesamte kinetische Energie  $\langle E_{\text{ges}} \rangle$  dargestellt. Letztere basieren im Falle der  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ -Komplexe auf der Annahme einer einfachen  $\text{NH}_3$ -Fragmentation gemäß:



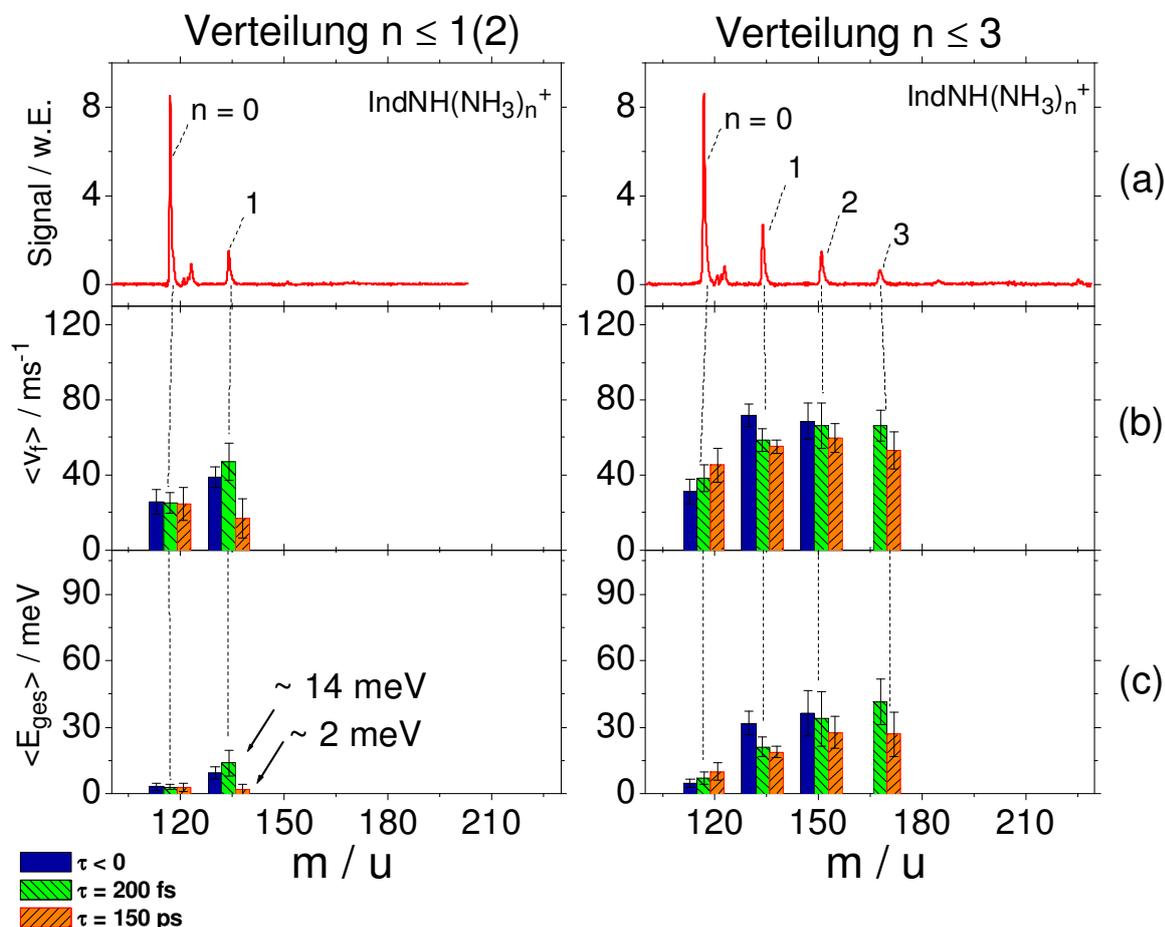
Aus Energie- und Impulserhaltung ergibt sich dann:

$$\langle E_{\text{ges}}(m) \rangle = \frac{1}{2} m \langle v \rangle^2 \left( \frac{m}{m_{\text{NH}_3}} + 1 \right) \quad . \quad (4.16)$$

Als wesentliches Resultat ist zunächst festzuhalten, dass im Falle der engen Verteilung  $n \leq 1(2)$  (Abb. 4.56) für das Heterodimer insbesondere bei  $\tau = 150$  ps extrem niedrige Fragmentenergien erhalten werden. Offenbar ist der Anteil der im Ion zerfallenden Cluster hier nahezu vollständig vernachlässigbar, wie es oben bereits postuliert wurde. Interessanterweise ergibt sich beim Übergang von der kurzen zur langen Verzögerungszeit ein ausgeprägter Abfall der mittleren Ionengeschwindigkeit. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass die Langzeit-Anteile „5“ der Ionten transienten (vgl. z.B. Abb. 4.10) überwiegend auf photoinaktive Strukturisomere der kleinen Mischcluster zurückzuführen sind, wie sie an entsprechender Stelle in Kapitel 4.2.2 diskutiert wurden. Diese könnten aufgrund ihrer Geometrie von der Ionenfragmentation weniger betroffen sein als die photoreaktiven Cluster, welche das Ionensignal bei kurzen Verzögerungszeiten dominieren.

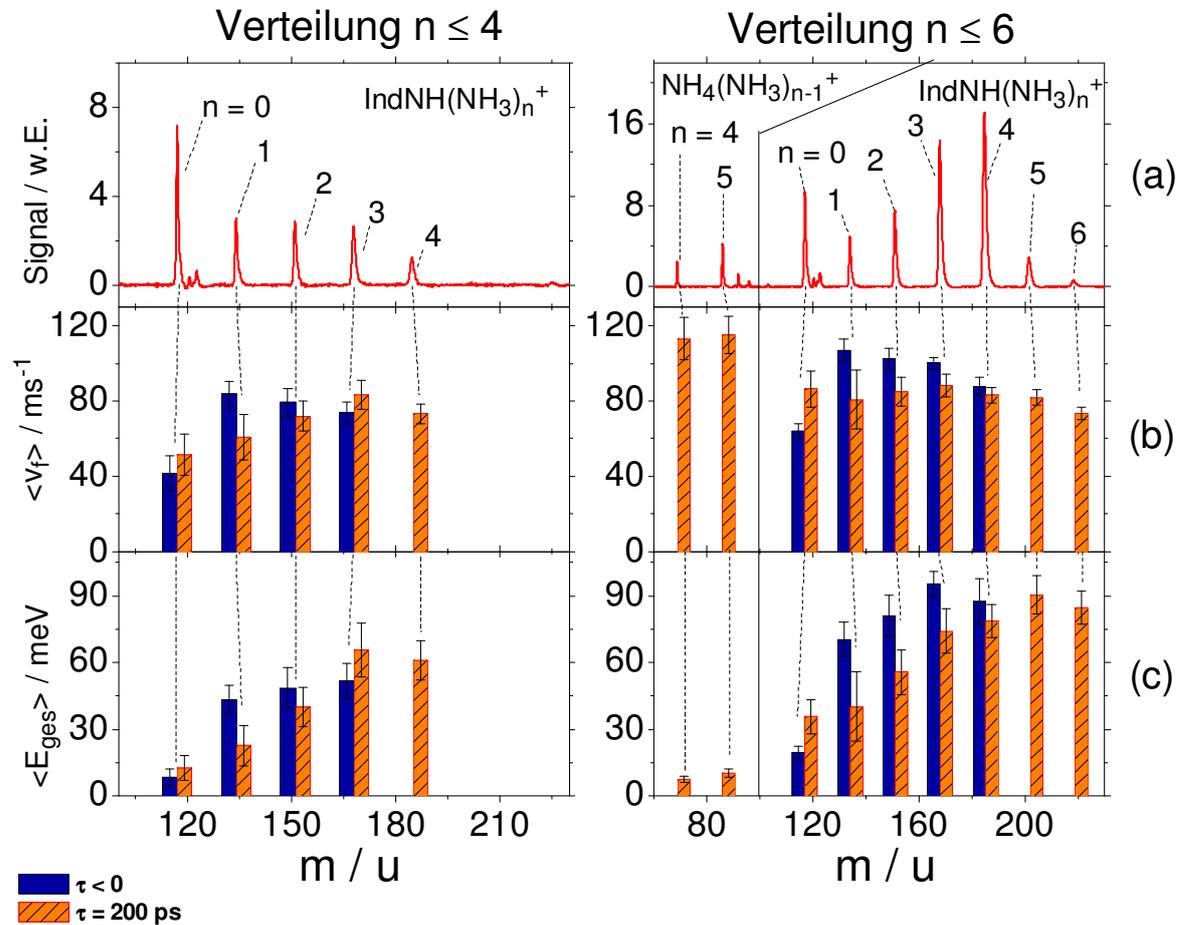
Der bezüglich der kinetischen Energien gegebene Unterschied zwischen der kurzen und langen Verzögerungszeit fällt bei der breiteren Clusterverteilung  $n \leq 3$  geringer aus. Es ist allerdings insgesamt ein Anwachsen der Energien zu verzeichnen, welches sich für noch breitere Verteilungen (Abb. 4.57) weiter fortsetzt. Allein dieser Befund macht deutlich, dass zumindest für kleine Ionenmassen ( $n \leq 3$ ) ein Ensemble von fragmentierten und nicht fragmentierten Spezies vorliegt, welches sich anteilmäßig in Abhängigkeit von der Clusterverteilung ändert. Eine ausschließliche Dominanz der Fragmentation kann ausgeschlossen werden.

Die mittleren kinetischen Gesamtenergien liegen alle in einem Bereich unterhalb von 90 meV. Sie stimmen damit gut mit jenen überein, welche von Dedonder-Lardeux *et*



**Abbildung 4.56:** Ergebnisse der Pump-Probe-KETOF-Analyse für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n^+$ -Komplexe bei zwei verschiedenen Clusterverteilungen  $n \leq 1(2)$  (links) und  $n \leq 3$  (rechts). Die Teilgraphiken (a), (b) und (c) zeigen bei niedriger Beschleunigungsspannung aufgenommene Massenspektren, die zugehörigen mittleren Geschwindigkeiten  $\langle v \rangle$  und die hieraus mit Gleichung 4.16 berechnete mittlere kinetische Gesamtenergie  $\langle E_{\text{ges}} \rangle$  der angenommenen Fragmente (siehe Text). Hinsichtlich der Wellenlängen gilt:  $\lambda_{pu} = 263$  nm und  $\lambda_{pu} = 395$  nm.

*al.* im Falle der Naphthol-Ammoniak-Cluster erhalten wurden [DGJ01b]. Insbesondere im Pump-Probe-Signal ( $\tau > 0$ ) ist ein steter Anstieg der Energien bei Übergang zu größeren Clustermassen zu verzeichnen. Es ist daher vor allem für  $n \geq 3 - 4$  von einer nicht unerheblichen Beteiligung der Fragmentation auszugehen. Allerdings ergibt sich keinerlei Anhaltspunkt für einen repulsiven Ionenzustand entsprechend Abbildung 4.55b. Für einen solchen wären sehr viel größere kinetische Energien im eV-Bereich zu erwarten. Es ist daher anzunehmen, dass die oben vorgestellten Optionen 2 und 3 kaum eine Rolle spielen, wenngleich sie nicht vollständig ausgeschlossen werden können. Die hier angewandte KETOF-Analyse liefert lediglich Schätzwerte und lässt keine Aussagen



**Abbildung 4.57:** Ergebnisse der Pump-Probe-KETOF-Analyse für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ -Komplexe bei zwei verschiedenen Clusterverteilungen  $n \leq 4$  (links) und  $n \leq 6$  (rechts). Die Art der Darstellung entspricht Abbildung 4.56. Für die breite Verteilung sind auch die für die Fragmentradikale  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$  erhaltenen Daten dargestellt, wobei hier die Berechnung der gesamten kinetischen Energie auf Gleichung 4.17 basiert.

über die mögliche Anzahl an abfragmentierenden  $\text{NH}_3$ -Molekülen zu.

Die Daten deuten auf einen Fragmentationsmechanismus gemäß Abbildung 4.55a unter Beteiligung von ein bis zwei Solvens-Molekülen wie in Option 1 hin. Dementsprechend ist es gut möglich, dass die für das Zeitverhalten der Cluster zwischen  $n = 3$  und  $n = 4$  beobachtete „Schwelle“ in Wahrheit zwischen  $n = 4$  und  $n = 5$  angesiedelt ist. Zu dieser Vorstellung passt auch der für die Fragmentradikale bei den gleichen Clustergrößen beobachtete Sprung der Bildungszeitkonstante  $\tau_f$  (vgl. Diskussion zu Tab. 4.5). Der mit Option 3 gekoppelte Übergang zur Proton-Transfer-Geometrie im  $S_0$ -Zustand äußert sich vermutlich eher im Sprung  $\tau_4 \rightarrow \tau'_4$ , welcher in Kapitel 4.2.4 diskutiert wurde.

Ein interessantes Ergebnis der KETOF-Analyse stellen die für die Fragmentradikale

gemessenen kinetischen Energien dar. Die in Kapitel 4.2.5 gezeigten Daten machen deutlich, dass ein Abdampfen von  $\text{NH}_3$ -Molekülen im Ionenzustand hier weitgehend vernachlässigt werden kann. Ansonsten wäre die für das Auftreten der  $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1}$ -Signale in Abbildung 4.44 gefundene Abhängigkeit von der Clustergröße nicht erklärbar, denn sie folgt den spezifischen Ionisationspotentialen. Die Berechnung von  $\langle E_{\text{ges}} \rangle$  in Abbildung 4.57 beruht vielmehr auf der beschriebenen Fragmentation im neutralen  $\pi\sigma^*$ -Zustand:



In Gleichung 4.16 ist daher  $m_{\text{NH}_3} = 17$  u durch  $m_{\text{IndN}} = 116$  u zu ersetzen, weshalb die Energien trotz der größeren mittleren Geschwindigkeiten sehr viel kleiner als im Falle der Mischcluster ausfallen. Die niedrigen Werte im Bereich von nur 10 meV sind dennoch überraschend. Die  $\pi\sigma^*$ -Potentialfläche sollte entlang der Fragmentationskoordinate ähnlich wie in Schema 4.55b repulsiven Charakter aufweisen. Allerdings ist die dort nur schwach angedeutete Barriere hier vermutlich sehr viel stärker ausgeprägt, so dass die Bildung der Radikale wie in Abbildung 4.55a unter Beteiligung von IVR-Prozesse verläuft. Der niedrige Energiewert deutet an, dass die Potentialfläche hinter der Barriere extrem flach verläuft und dementsprechend während des Fragmentationsvorgangs ein nur marginaler Transfer von potentieller in kinetische Energie erfolgt. Der repulsive Charakter scheint so gut wie vernachlässigbar zu sein.

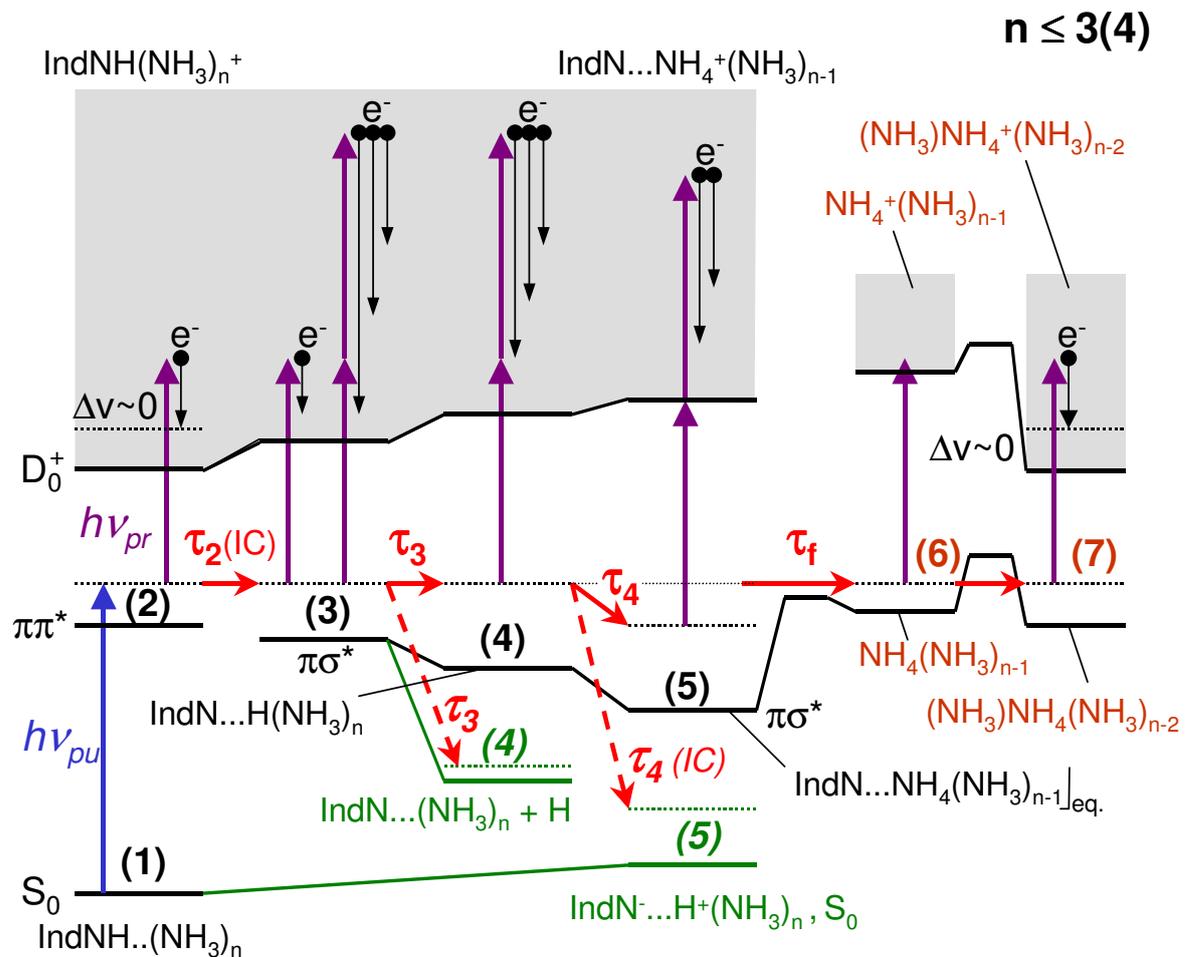
In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass erst kürzlich von David *et al.* eine vergleichbare Studie zu Pyrrol-Ammoniak-Clustern veröffentlicht wurden [DDJ04]. Für die Fragmentcluster  $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$  mit  $n = 3, 4, 5$  sind dort Geschwindigkeiten von 700 bis 1000 m/s dokumentiert, woraus sich kinetische Gesamtenergien im Bereich von 0.6 eV ergeben. Die eklatante Diskrepanz zu den hier präsentierten Resultaten kann auf eine stark abweichende Form der  $\pi\sigma^*$ -Potentialfläche im Pyrrol-System zurückgeführt werden. Hierfür sprechen auch die im Rahmen der Studie gefundenen Bildungszeitkonstanten im Bereich von  $\sim 20$  ps, die um ein Vielfaches kleiner sind als im Falle der Indol-Ammoniak-Cluster (Kap. 4.2.5). Es ist auch zu berücksichtigen, dass die Anregungsüberschussenergie bei David *et al.* 1.5 eV betrug, während sie sich in den hier präsentierten KETOF-Experimenten auf nur 0.4 eV beläuft.

## 4.2.7 Zusammenfassende Darstellung des Reaktionsmodells

Die in den vorangehenden Kapiteln präsentierten Ergebnisse wurden im Sinne einer komplexen Reaktionsdynamik erklärt und sollen hier zusammenfassend und im Rahmen des verwendeten Modells dargestellt werden. Wenngleich die zugrundeliegenden Annahmen vermutlich eine Simplifizierung der wahren in Indol-Ammoniak-Clustern

auftretenden Verhältnisse darstellen, erscheinen sie angesichts der zugänglichen experimentellen und theoretischen Informationen als plausibel. Die im folgenden vorgenommene Unterteilung orientiert sich, ähnlich wie dies schon zuvor geschehen ist, an der Größe der Cluster.

Abbildung 4.58 fasst das für die kleinen  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ -Komplexe mit  $n \leq 3(4)$  erarbeitete Reaktionsmodell zusammen. Es ist zu berücksichtigen, dass die entsprechenden dynamischen Prozesse möglicherweise bis zur Clustergröße  $n = 4$  auftreten, jedoch aufgrund der in Kapitel 4.2.6 besprochenen Fragmentationprozesse im Ionenzustand nur für  $n \leq 3$  beobachtet werden. Die in Klammern angegebenen Ziffern in der Abbildung entsprechen denjenigen, welche bei der Diskussion der Messergebnisse verwendet wurden und in den diversen Reaktionsgleichungen angegeben sind. Die grau unterlegte



**Abbildung 4.58:** Reaktionsmodell für kleine  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster mit  $n \leq 3(4)$ . Die punktierten horizontalen Linien deuten die Schwingungsenergie im angeregten Zustand sowie im Ionenzustand unter Annahme der Propensity-Regel  $\Delta v = 0$  an. Weitere Details sind im Text erläutert.

Fläche kennzeichnet das im Probeprozess angeregte Ionisationskontinuum der Cluster. Nach unten ist es durch die ionische  $D_0^{(+)}$ -Hyperfläche abgegrenzt, deren postulierter energetischer Verlauf entlang des Reaktionspfads durch die Höhe der eingezeichneten horizontalen Balken markiert ist. Gleiches gilt für den darunter liegenden  $\pi\sigma^*$ -Zustand. Der auf dem Reaktionsweg wachsende Abstand zwischen den unteren und den oberen Balken spiegelt quasi ein sich änderndes vertikales Ionisationspotential wider, worin sich gleichzeitig die unterschiedlichen Geometrien des  $\pi\sigma^*$ - und  $D_0^{(+)}$ -Zustands ausdrücken (vgl. Abb. 4.24). Die punktierten horizontalen Linien symbolisieren die im angeregten neutralen Zustand zur Verfügung stehende Schwingungsenergie, welche bei einem effizienten Übergang in den Ionenzustand gemäß der Propensity-Regel erhalten bleiben sollte ( $\Delta v \approx 0$ ). Letzteres gilt allerdings nur, falls sich die jeweiligen Geometrien entsprechen. Im Ionenzustand sind die punktierten Linien daher nur dort eingezeichnet, wo dies zutrifft. Es ist allerdings zu beachten, dass die im Ionisationsprozess Franck-Condon-aktiven Moden unter Umständen nicht direkt mit der Reaktionskoordinate zusammenhängen, was im Reaktionsmodell nicht zum Ausdruck kommt

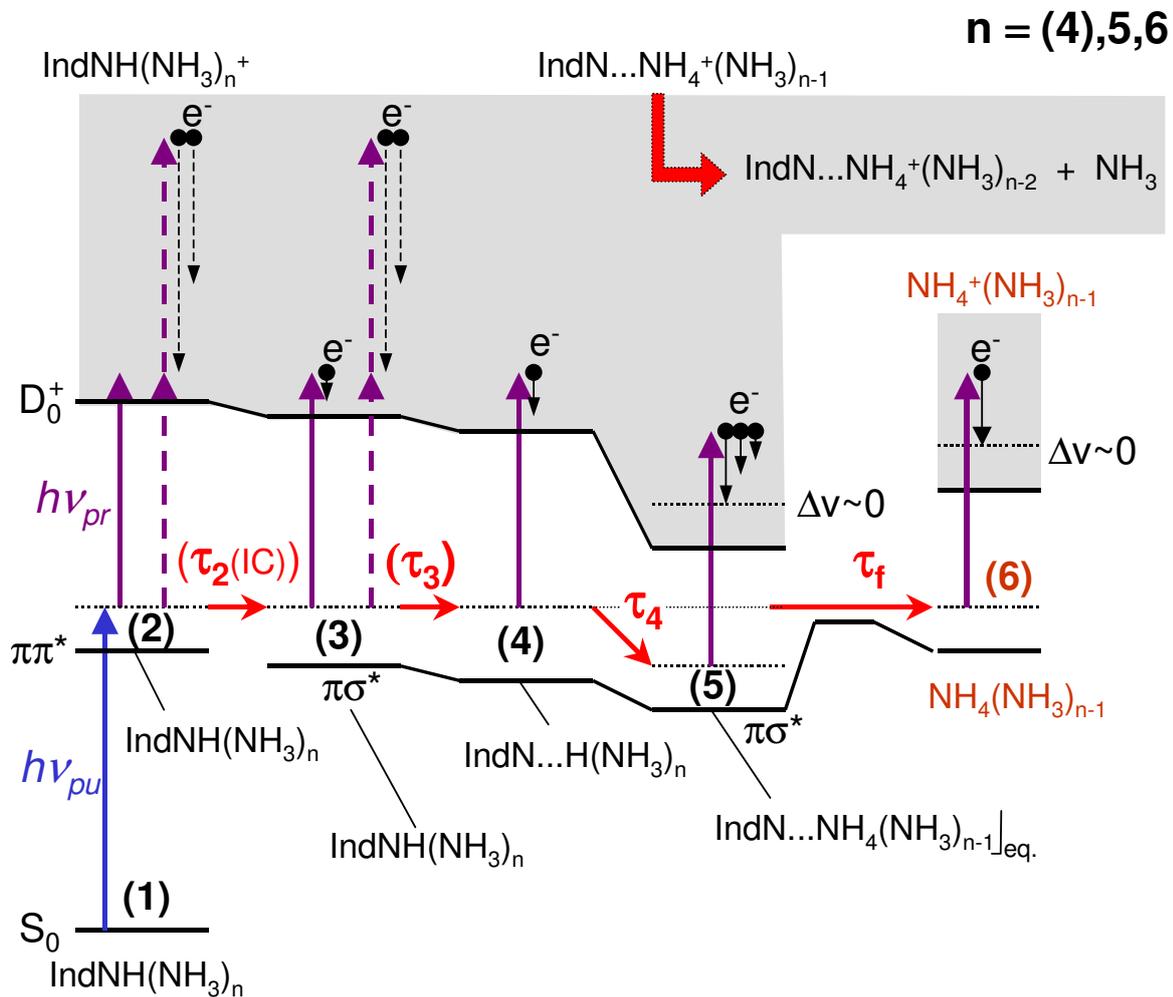
Folgende Aussagen konnten hinsichtlich der Photophysik der kleinen Mischcluster abgeleitet werden und lassen sich anhand von Abbildung 4.58 nachvollziehen:

- Durch ein Pumpphoton ( $h\nu_{pu}$ ) wird der  $\pi\pi^*$ -Zustand (2) der  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster angeregt, welcher sich bei kurzen Verzögerungszeiten effizient mit einem Probephoton ( $h\nu_{pr}$ ) ionisieren lässt. Aufgrund der zum  $D_0^{(+)}$ -Zustand ähnlichen Geometrie gilt dabei näherungsweise die Propensity-Regel  $\Delta v = 0$  (vgl. Abb. 4.17 für  $\tau = 0$ ).
- Mit der Zeitkonstanten  $\tau_2 \approx 100$  fs zerfällt der  $\pi\pi^*$ -Zustand durch interne Konversion zum  $\pi\sigma^*$ -Zustand in der „naszierenden“ Konfiguration (3) mit diffuser  $\sigma^*$ -Elektronenverteilung (Gl. 4.4). Auf der gleichen Zeitskala findet eine erste Bewegung des H-Atoms der Indol-Azingruppe statt (vgl. Abb. 4.27). Die Geometrie des  $\pi\sigma^*$ -Zustands weicht von der des  $D_0^{(+)}$ -Zustands ab, was in der Abbildung durch den Anstieg des vertikalen Ionisationspotentials angedeutet ist. Dementsprechend resultiert ein schlechter Franck-Condon-Überlapp für die Ein-Probephotonen-Ionisation und die Zwei-Probephotonen-Absorption gewinnt an Bedeutung ( $\tau = 0.25$  ps in Abb. 4.17). Für  $\lambda_{pu} \geq 282$  nm findet die interne Konversion beim Heterodimer ( $n = 1$ ) nicht statt.
- Innerhalb der Zeit  $\tau_3 \approx 600$  fs distanziert sich das H-Atom vollständig vom Indolyl-Rest, und es resultiert die Konfiguration (4) des  $\pi\sigma^*$ -Zustands. Die Absorption von nur einem Probephoton spielt nunmehr eine untergeordnete Rolle ( $\tau = 2$  ps in Abb. 4.17).

- Die alternative Interpretation der Zeitkonstante  $\tau_3$  im Sinne einer H-Atom-Elimination (siehe Kap. 4.2.3 bzw. Gl. 4.8) wird in Abbildung 4.58 durch den gestrichelten Pfeil und die kursive Schreibweise angezeigt. Ursache für diesen Prozess ist eine Rotationsbewegung der  $\text{NH}_4$ -Gruppe bzw. eine kinematische Kopplung zwischen verschiedenen N–H-Streckschwingungen.
- Die Zeitkonstante  $\tau_4 \approx 20 - 100$  ps wird unter anderem als Cluster-Equilibration gedeutet (Gl. 4.5). Das eingezeichnete Absinken des  $\pi\sigma^*$ -Potentials hin zur Konfiguration (5) symbolisiert die dabei involvierten Umorientierungsvorgänge, während die gleichzeitige Beteiligung von IVR-Prozessen mit dem angedeuteten Verlust der für die Ionisation zur Verfügung stehenden Schwingungsenergie korreliert ist. Der beobachtete Isotopeneffekt kann durch Torsionsmoden (Abb. 4.14) und niederenergetische Barrieren erklärt werden.
- Im Anfangsstadium der  $\tau_4$ -Dynamik treten IVR-Prozesse auf, die für ein Subensemble der Mischcluster zur Bildung der Fragmente (6) mit der Zeitkonstante  $\tau_f$  führen. Die Gleichgewichtskonfiguration (5) ist in diesen Prozess aufgrund einer energetischen Barriere nicht mehr involviert. Bei den hier betrachteten Clustergrößen, wie beispielsweise  $n = 3$ , findet nach der Dissoziation eine Tunnelreaktion zum Fragmentisomer (7) statt (vgl. Abb. 4.47). Erst dieses kann effizient ionisiert werden.
- Als alternative Deutung der Zeitkonstante  $\tau_4$  (gestrichelter Pfeil) wurde die interne Konversion zum elektronischen Grundzustand in seiner Proton-Transfer-Geometrie diskutiert (Gl. 4.6 und Kap. 4.2.3).

Die beschriebenen dynamischen Prozesse spielen auch in größeren  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ -Komplexen mit  $n \leq (4), 5, 6$  eine Rolle, wenngleich sie hier anders in Erscheinung treten. Abbildung 4.59 verdeutlicht die Zusammenhänge. Als wesentlicher Unterschied zu Abbildung 4.58 fällt auf, dass das  $\text{D}_0^{(+)}$ -Potential hier genau wie das  $\pi\sigma^*$ -Potential entlang des Reaktionpfads als abfallend eingezeichnet ist. Dies betont die gemachte Annahme, dass im Ion eine im Vergleich zu den kleinen Clustern geänderte Gleichgewichtsgeometrie vorliegt, die der Proton-Transfer-Konfiguration entspricht. Für die Pump-Probe-Messungen ist weiterhin von Bedeutung, dass im Falle der breiten Clusterverteilungen mit großer Wahrscheinlichkeit das Abdampfen eines  $\text{NH}_3$ -Moleküls im Ionenzustand auftritt (Kap. 4.2.6). Die oben beschriebene Strukturänderung vollzieht sich daher vermutlich nicht – wie beobachtet – beim Übergang  $n = 3 \rightarrow n = 4$ , sondern eher beim Übergang  $n = 4 \rightarrow n = 5$ . Ebenso ist die für  $n = 6$  gemessene Dynamik größtenteils auf Cluster mit  $n \geq 7$  (siehe unten) zurückzuführen.

Folgende Feststellung ergaben sich für die mittleren Clustergrößen  $n = (4), 5, 6$ :



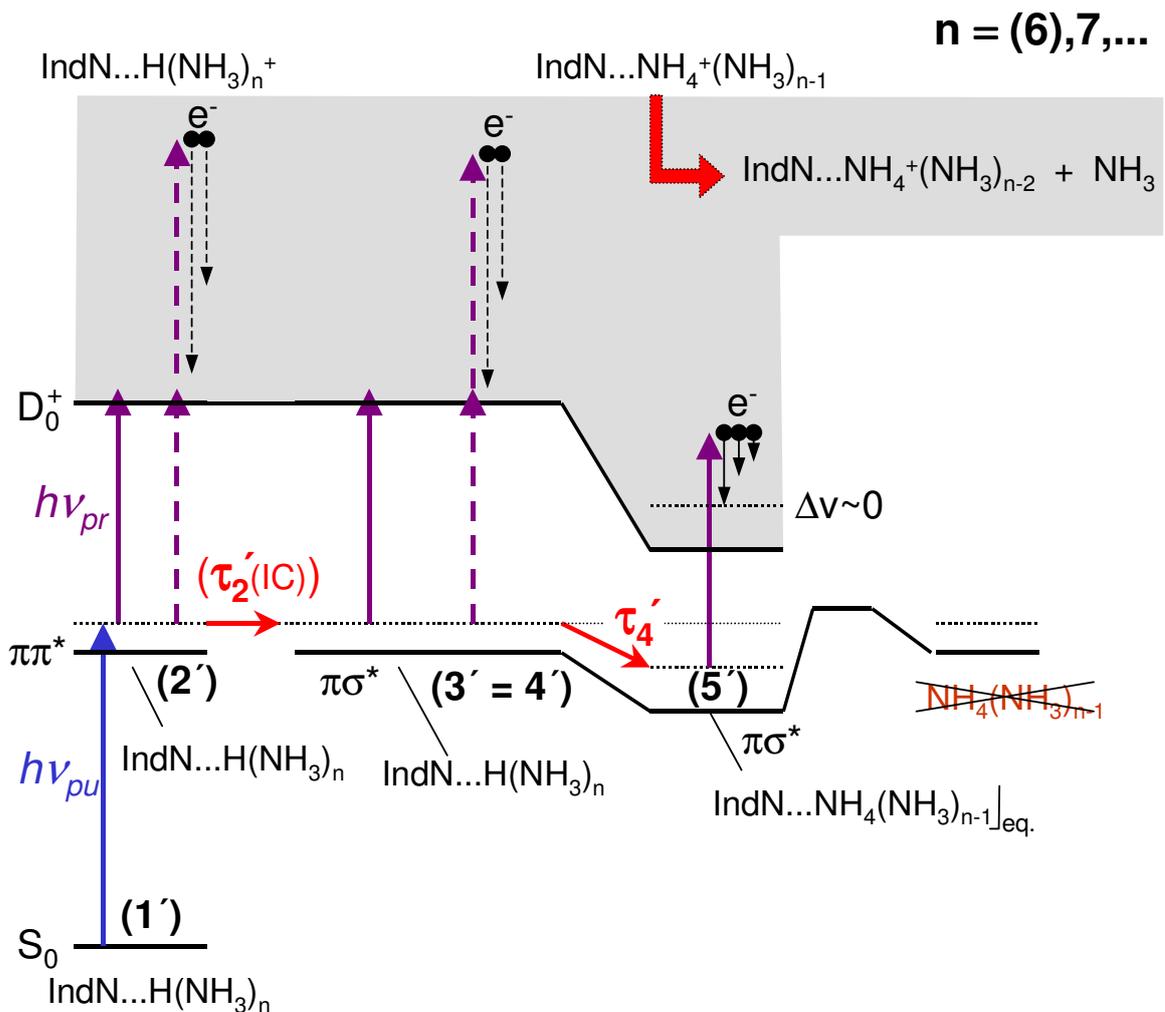
**Abbildung 4.59:** Reaktionsmodell für große IndNH(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-Cluster mit  $n \leq (4),5,6$ . Für Details: siehe Text.

- Nach der Anregung des  $\pi\pi^*$ -Zustands findet genauso wie bei den kleinen Clustern eine interne Konversion zum  $\pi\sigma^*$ -Zustand und anschließend ein quasi konzertierter Elektronen-Protonen-Transfer statt ( $\tau_2, \tau_3$ ). Er wird allerdings nicht beobachtet, da der Franck-Condon-Überlapp für die Ein-Probephotonen-Ionisation vor wie nach der Konversion schlecht ist. Die geänderte Gleichgewichtsgeometrie im Ion schließt die Propensity-Regel aus. Lediglich bei  $\lambda_{pu} = 250$  nm ist eine gewisse Kurzzeitdynamik auszumachen. Der im Schema angedeutete Zwei-Probephotonen-Übergang wird experimentell nur schwach beobachtet (vgl. Abb. 4.39).
- Auf der Pikosekunden-Zeitskala ( $\tau_4 \approx 20$  ps) nähert sich die Geometrie des  $\pi\sigma^*$ -Zustands durch eine Umorientierung von der Konfiguration (4) zur Konfiguration (5) an diejenige des  $D_0^{(+)}$ -Zustands an, so dass ein guter Einphotonen-Franck-

Condon-Überlapp für lange Verzögerungszeiten resultiert. Die Propensity-Regel ist nunmehr erfüllt.

- Wie bei den kleineren Clustern ergibt sich auch hier die Bildung von Fragmentradikalen (6). Sie werden effizient durch ein Probenphoton ionisiert, und es wird keine „Tunnelisomerisierung“ beobachtet.

Die noch größeren  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ -Komplexe ( $n \geq (6), 7$ ), welche in Abbildung 4.60 behandelt sind, zeichnen sich dadurch aus, dass neben der Proton-Transfer-Geometrie im  $D_0^{(+)}$ -Zustand eine ebensolche auch im  $S_0$ -Zustand vorliegt. Dies hat folgende Konsequenzen:



**Abbildung 4.60:** Reaktionsmodell für große  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster mit  $n \geq (6), 7$ . Für Details: siehe Text.

- Nach der optischen Anregung findet kein H-Transfer statt. Die interne Konversion  $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$  ist hingegen zu erwarten, wenngleich sie analog zu Abbildung 4.59 nicht in Erscheinung tritt.
- Die Zeitkonstante  $\tau'_4 \approx 1$  ps spiegelt einen ähnlichen Prozess wider wie  $\tau_4$  im Falle der mittleren Clustergrößen. Die unterschiedlichen Zeitskalen sind darin begründet, dass für  $n \geq 7$  aufgrund der schon vorliegenden H-Transfer-Geometrie nur noch wenige Atombewegungen zum Erreichen der Gleichgewichtskonfiguration (5') erforderlich sind. Nichtsdestoweniger führen auch sie zu einem ausgeprägten Anwachsen des Ein-Probephotonen-Franck-Condon-Überlapps.
- Da kein H-Transfer stattfindet, ist auch keine wesentliche Streckschwingungsanregung in der Umgebung der Indolyl-Ammonium-Bindung zu erwarten. In Abbildung 4.60 wird dies durch eine im Vergleich zu den kleineren Clustern geringere Überschussenergie (Zustand (2'), (3'), (4')) angedeutet. Eine Schwingungsanregung ist vermutlich wesentlich für die Bildung der Fragmentradikale, welche bei großen Clustern nicht beobachtet werden. Die Überschussenergie ist daher unterhalb der entsprechenden Barriere lokalisiert.

Die Abbildungen 4.58–4.60 dokumentieren die Vielfältigkeit der photoinduzierten  $\pi\sigma^*$ -Dynamik im Indol-Ammoniak-System. Ein Vergleich mit den für das Indol-Monomer erhaltenen Resultaten (Kap. 3.3) macht deutlich, welche entscheidende Rolle hierbei der Solvathülle zukommt. Die Experimente zeigen eine ausgeprägte, strukturell bedingte Abhängigkeit der photophysikalischen Clustereigenschaften von der Anzahl an gebundenen  $\text{NH}_3$ -Molekülen. Im Mittelpunkt steht dabei das Auftreten von H-Transfer- bzw. Proton-Transfer-Strukturen im  $\pi\sigma^*$ -,  $D_0^+$ - und  $S_0$ -Zustand der Cluster. Es ist fraglich, ob sich die präsentierten Schlussfolgerungen auf andere polare Solvatumgebungen übertragbar sind. Der direkte Vergleich mit Wasser wird im folgenden Kapitel ange stellt.

## 4.3 Photophysikalische Prozesse in Indol-Wasser-Clustern

Von einem rein biologischen Standpunkt aus gesehen erscheinen die im vorherigen Kapitel beschriebenen Studien zu Indol-Ammoniak-Clustern aufgrund des eher in den Bereich der Anorganik einzuordnenden Solvens nicht unmittelbar relevant zu sein. Bei dieser vordergründigen Sichtweise wird allerdings außer Acht gelassen, dass in molekularbiologischen Systemen wie Proteinen Wechselwirkungen denkbar sind, welche denen in Mischclustern mit  $\text{NH}_3$ -Molekülen nahe kommen. Dennoch war es natürlich im Rahmen dieser Arbeit unumgänglich, auch die Wechselwirkung zwischen Indol und dem biologisch wichtigen  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül zu untersuchen. Die entsprechenden Ergebnisse sind in diesem Kapitel dargestellt.

Bei der Diskussion der experimentellen Resultate wird an mehreren Stellen auf die in Kapitel 4.1 beschriebenen Studien anderer Forschungsgruppen verwiesen. Es ist erwähnenswert, dass außer im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit bislang noch keine Pump-Probe-Experimente mit Indol-Wasser-Clustern veröffentlicht wurden. Als direkter Vergleich bieten sich lediglich die zeitaufgelösten Messungen in der kondensierten Phase (Kap. 4.1.1) an.

### 4.3.1 Experimentelle Details

In Abbildung 4.61 ist der in den meisten hier gezeigten Messungen verwendete Aufbau skizziert, mit welchem Indol zusammen mit Wasser in die Gasphase überführt wurde. Wegen der möglichen Kondensation von Wasser und der damit verbundenen Gefahr von Spannungsüberschlägen musste anstelle der Piezodüse das General-Valve-Ventil verwendet werden. Zur gezielten Einstellung der Clusterverteilung wurde ausschließlich die zeitliche Verzögerung zwischen Laser- und Düsenimpuls (Kap. 2.3.1) benutzt. Abbildung 4.62 zeigt entsprechende Massenspektren einer typischen engen und breiten Clusterverteilung. Es fällt auf, dass die  $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ -Signale sehr viel kleiner ausfallen

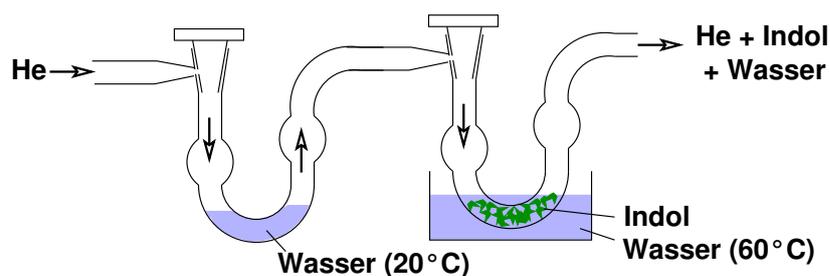
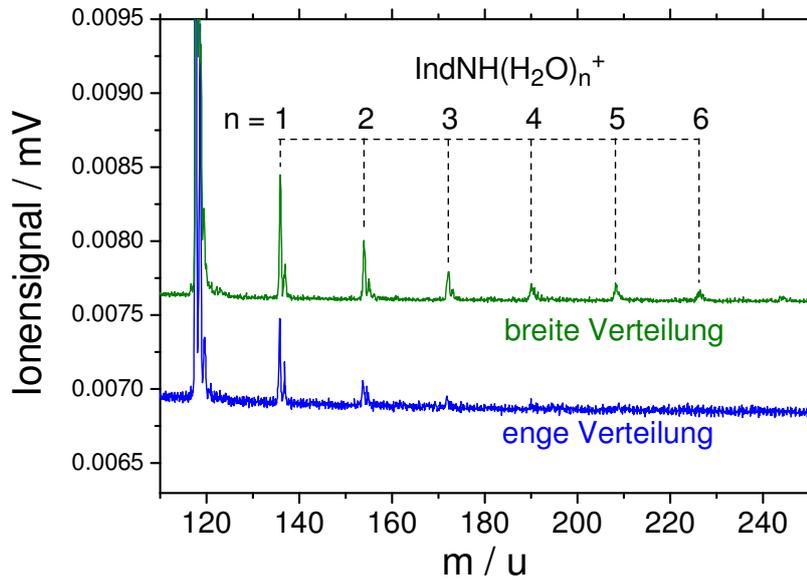


Abbildung 4.61: Überführen von Indol und Wasser in die Gasphase.



**Abbildung 4.62:** Massenspektren der Indol-Wasser-Cluster  $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  bei einer breiten sowie einer engen Clusterverteilung.

als die  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n^+$ -Signale (vgl. Abb. 4.6). Dieser Aspekt wird im Zusammenhang mit den zeitaufgelösten Elektronenspektren (Kap. 4.3.4) näher diskutiert. Zur Untersuchung etwaiger Isotopeneffekte kam außer  $d_1$ -Indol (Anhang A.2) deuteriertes Wasser  $\text{D}_2\text{O}$  (Merck) zum Einsatz. Die verwendeten Pumpwellenlängen lagen bei 240 – 250 nm ( $F_{pu} \approx 0.5 - 1 \text{ mJ/cm}^2$ ), während die Probe-Ionisation in der Regel bei 400 nm ( $F_{pr} \approx 50 \text{ mJ/cm}^2$ ) erfolgte.

### 4.3.2 Kurzzeit-Ionentransienten

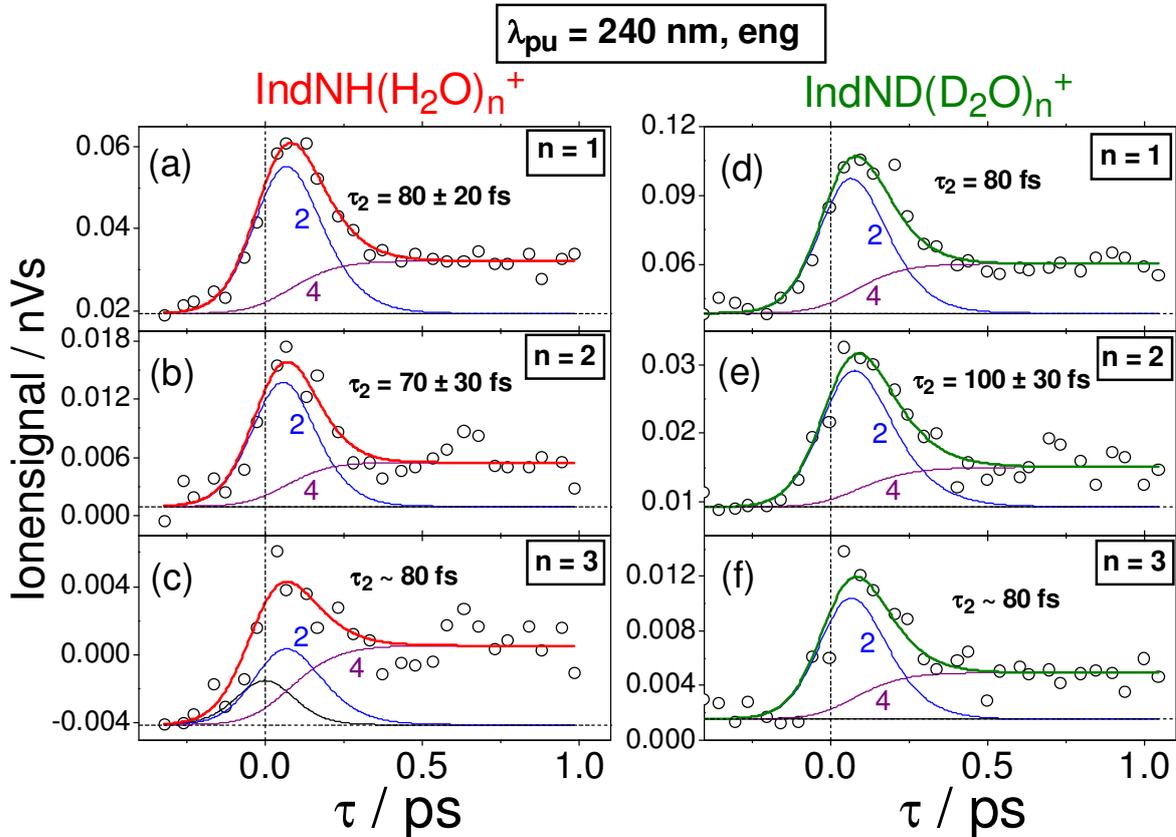
#### Experimentelle Resultate

In Abbildung 4.63 sind Kurzzeit-Ionentransienten der nicht deuterierten bzw. deuterierten Indol-Wasser-Cluster  $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_n$  bzw.  $\text{IndND}(\text{D}_2\text{O})_n$  aufgetragen, welche sich für eine enge Clusterverteilung ( $n \leq 3$ ) bei einer Pumpwellenlänge von  $\lambda_{pu} = 240 \text{ nm}$  ergaben. Entsprechende Daten für  $\lambda_{pu} = 250 \text{ nm}$  zeigt Abbildung 4.64.

Alle Transienten zeigen eine ultraschnelle Zerfalldynamik, die durch theoretische Fitkurven basierend auf dem folgenden kinetischen Reaktionsschema erfasst wird:



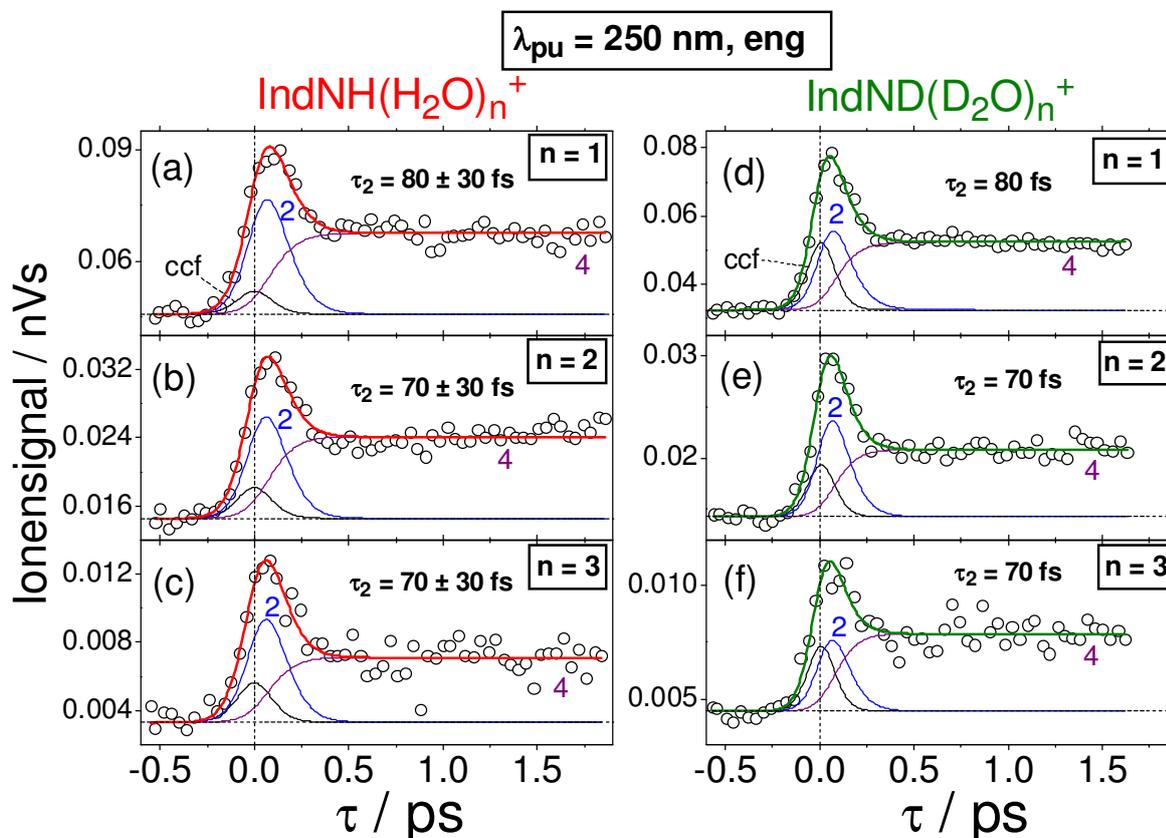
Wie im Falle des Indols (Kap. 3.3.2) bzw. der Indol-Ammoniak-Cluster (Kap. 4.2.2) wird dabei die optische Anregung und primäre Dynamik im Sinne des inkohärenten



**Abbildung 4.63:** Kurzzeit-Ionentransienten für  $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  (a–c) und  $\text{IndND}(\text{D}_2\text{O})_n^+$  (d–f) bei enger Clusterverteilung ( $n \leq 3$ ) und einer Pumpwellenlänge von  $\lambda_{pu} = 240 \text{ nm}$  ( $\lambda_{pr} = 400 \text{ nm}$ ). Details zu den Fitkurven sind im Text erläutert.

Grenzfalls (Kap. 2.4.1) behandelt. Zudem wurde bei der Anpassung die etwaige Beteiligung eines nichtresonanten Signalbeitrags („cf“) zum Zeitpunkt  $\tau = 0$  berücksichtigt. Die Zeitkonstanten  $\tau_2$  sind im Bereich von  $\sim 80 \text{ fs}$  angesiedelt, wobei im Rahmen der zur Verfügung stehenden Messgenauigkeit kein Isotopeneffekt festgestellt werden kann. Eine zweite Kurzzeitkonstante  $\tau_3$ , wie sie für die kleinen  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ -Cluster (Kap. 4.2.2) beobachtet wird, existiert für  $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_n$  nicht. Um diese Diskrepanz zum Ausdruck zu bringen, wurde in Gleichung 4.18 auf die Einführung eines Terms  $\rho_{33}$  verzichtet.

Abbildung 4.65 zeigt Kurzzeit-Ionentransienten, welche bei  $\lambda_{pu} = 250 \text{ nm}$  für eine breite Clusterverteilung ( $n \leq 6$ ) erhalten wurden. Im Vergleich zu Abbildung 4.64 ist keine Änderung hinsichtlich der Zeitabhängigkeit der Signale festzustellen. Interessanterweise wird der  $\tau_2$ -Zerfall im Unterschied zu den Indol-Ammoniak-Komplexen auch für die größeren Cluster mit  $n = 4 - 6$  beobachtet. Weiterhin fällt auf, dass insbesondere für  $n = 3$  in Abbildung 4.65c der konstante Signalbeitrag „4“ bei Verzögerungszeiten

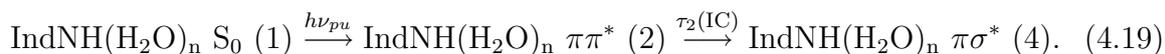


**Abbildung 4.64:** Kurzzeit-Ionentransienten entsprechend Abbildung 4.63 bei einer Pumpwellenlänge von  $\lambda_{pu} = 250 \text{ nm}$ .

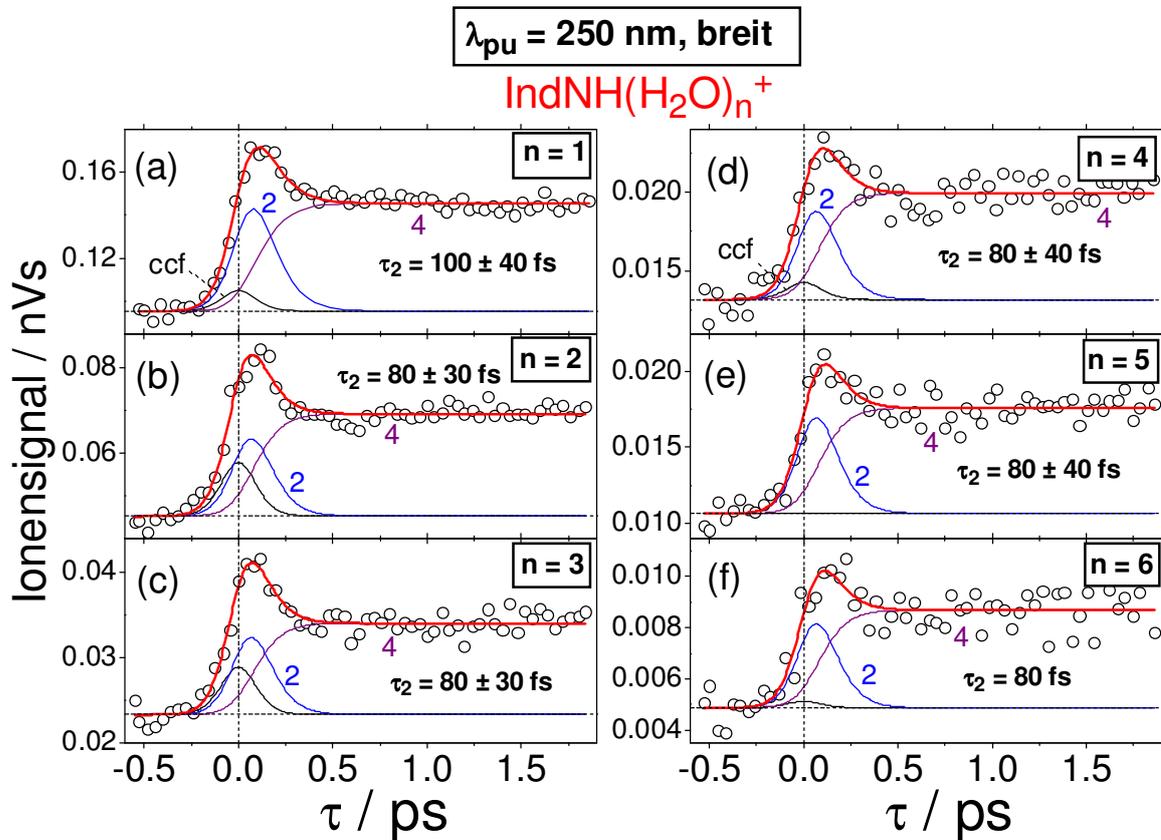
$\tau > 0.5 \text{ ps}$  stärker ausfällt als im Falle der engen Clusterverteilung (Abb. 4.64c). Dieser Umstand kann in Analogie zum Indol-Ammoniak-System auf ein Abdampfen von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen in den ionisierten Indol-Wasser-Mischclustern zurückgeführt werden (vgl. Abb. 4.15 und Kap. 4.2.6). Der Effekt ist allerdings nicht stark ausgeprägt und sollte bei der engen Clusterverteilung vernachlässigbar sein.

### Diskussion der Resultate

Es liegt nahe, die beobachtete Kurzzeitkonstante  $\tau_2$  wie bei den Indol-Ammoniak-Clustern mit der internen Konversion  $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$  in Verbindung zu bringen:



$\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_3$  weisen eine vergleichbare Polarität auf, so dass die Komplexbildung mit Indol in beiden Fällen zu einer merklichen Absenkung des  $\pi\sigma^*$ -Zustands gegenüber den  $\pi\pi^*$ -Zuständen führt. In neueren *ab initio*-Studien konnte H.-H. Ritze (MBI) zeigen, dass die adiabatische  $\pi\sigma^*$ -Anregungsenergie im Indol-Wasser-Heterodimer bei 4.48 eV



**Abbildung 4.65:** Kurzzeit-Ionentransienten für  $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  bei breiter Clusterverteilung ( $n \leq 6$ ) und einer Pumpwellenlänge von  $\lambda_{pu} = 250 \text{ nm}$ .

lokalisiert ist (siehe auch Abb. 4.67). Bei einer Anregungswellenlänge von 250 nm (4.96 eV) und insbesondere bei 240 nm (5.17 eV) sollte daher der schnelle nichtadiabatische Übergang in den dunklen, Rydberg-artigen Zustand leicht möglich sein. Die später in Kapitel 4.3.4 präsentierten FEICO-Spektren liefern einen weiteren Beleg dafür, dass diese Annahme zutrifft. Das augenscheinliche Fehlen eines Isotopeneffekts deutet wie im Indol-Ammoniak-System darauf hin, dass während der internen Konversion keine merkliche Barriere auftritt.

Mit großer Wahrscheinlichkeit spiegelt die Zeitkonstante  $\tau_2$  dieselbe Kurzzeitdynamik wider, welche von Peon *et al.* sowie Riedle *et al.* für wässrige Indol-Lösungen im Zusammenhang mit der Bildung solvatisierter Elektronen gemessen wurde (siehe Kap. 4.1.1). Der Übergang in den  $\pi\sigma^*$ -Zustand und die damit verbundene Generierung eines diffus verteilten  $\sigma^*$ -Elektrons kann daher mit der Photoionisation in Zusammenhang gebracht werden, wie dies von Domcke und Sobolewski vermutet wurde (Kap. 4.1.3 und [SDo00c]). Hinweise auf den von Lee *et al.* postulierten „Wasserkäfig“ von  $4 \pm 1$   $\text{H}_2\text{O}$  Molekülen, welcher als effektiver „Elektronenakzeptor“ fungieren soll, lassen sich

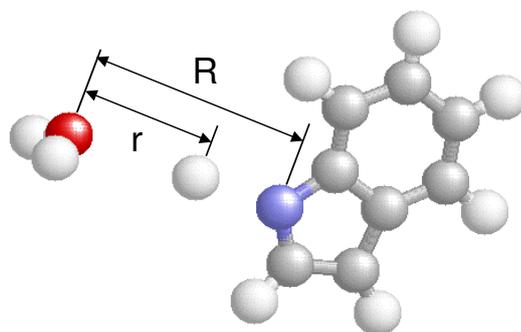
in den Clusterexperimenten nicht finden.

Der Verlauf der  $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ -Transienten ist nahezu unabhängig von der betrachteten Clustergröße. Die Kurzzeitdynamik ist überall ausgeprägt, und es ist kein Unterschied zwischen den großen und den kleinen Mischclustern festzustellen. Bei Indol-Ammoniak (Kap. 4.2.2 und 4.2.4) wurde ein solcher beobachtet und auf den möglichen Übergang zur Proton-Transfer-Konfiguration im Ionenzustand der Cluster zurückgeführt. Offenbar tritt eine derartige strukturelle Änderung bei den Indol-Wasser-Clusterionen nicht auf, was angesichts der unterschiedlichen Protonenaffinitäten von Wasser und Ammoniak (691 bzw. 854 kJ/mol [IOH02]) plausibel erscheint.

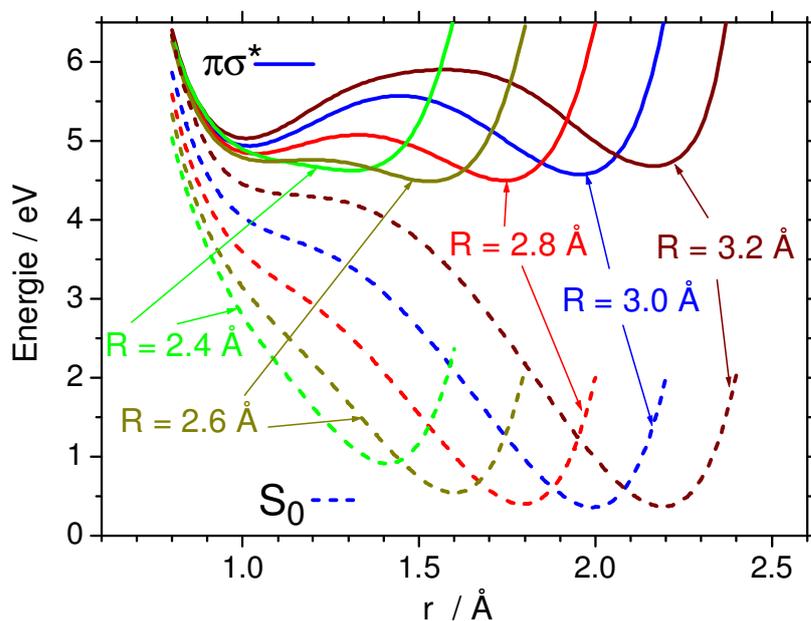
Im Gegensatz zu den kleinen  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ -Clustern, bei denen im Anschluss an die interne Konversion eine nachfolgende Zerfallsdynamik mit der Zeitkonstanten  $\tau_3 \approx 800$  fs einsetzt, existiert ein derartiger sekundärer Prozess für die  $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Spezies nicht. Die für  $\tau_3$  gegebenen Interpretationen (Gl. 4.4 und 4.8) stehen alle in einem direkten Zusammenhang mit der H-Transfer-Reaktion auf der  $\pi\sigma^*$ -Zustandsfläche. Im Analogieschluss muss davon ausgegangen werden, dass diese Reaktion in den Indol-Wasser-Clustern nicht oder nur unvollständig verläuft. Der Elektronentransfer – resultierend aus der internen Konversion zum  $\pi\sigma^*$ -Zustand – scheint keinen (quasi konzertierten) Protonentransfer nach sich zu ziehen. Diese Erkenntnis ist in völliger Übereinstimmung mit den theoretischen Erwartungen, welche von Domcke und Sobolewski am Beispiel der Phenol-Mischcluster formuliert wurden (Kap. 4.1.2 sowie [SDo01]). Hiernach sollte der H-Transfer für Ammoniak exothermen, jedoch für Wasser endothermen Charakter aufweisen.

Speziell im Falle des Indol-Wasser-Heterodimers konnte die Endothermizität von H.-H. Ritze auch durch *ab initio*-Rechnungen belegt werden. Er bestimmte die  $S_0$ - und die  $\pi\sigma^*$ -Hyperfläche in dem durch die Koordinaten  $r$  und  $R$  aus Abbildung 4.66 aufgespannten Konfigurationsraum.<sup>10</sup> Das Ergebnis ist in Abbildung 4.67 dargestellt. In beiden Zuständen ist das globale Minimum bei verhältnismäßig großen Werten für  $r$  und  $R$  sowie vergleichbar großen Werten von  $r$  zu finden, d.h. das H-Atom der Azin-Gruppe ist jeweils am Indolyl-Rest lokalisiert. Diese Struktur entspricht dem Franck-Condon-Bereich der optischen Anregung. Ungefähr 0.3 eV oberhalb des globalen Minimums zeigt sich auf der  $\pi\sigma^*$ -Potentialfläche für  $r \approx 1$  Å zudem das lokale Minimum der H-Transfer-Struktur. Sie ist für  $R \geq 2.8$  Å durch eine Barriere von 0.5 – 1.0 eV vom Franck-Condon-Bereich separiert. Die H-Transfer-Reaktion ist damit energetisch nicht begünstigt, und es ergibt sich eine quantitative Begründung für das Fehlen der Zeitkonstante  $\tau_3$  in den  $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ -Transienten.

<sup>10</sup>Die verwendeten Rechenmethoden sind in Kapitel 4.2.3 beschrieben.



**Abbildung 4.66:** Definition der für die Rechnungen relevanten Koordinaten  $r$  und  $R$  des Indol-Wasser-Heterodimers.



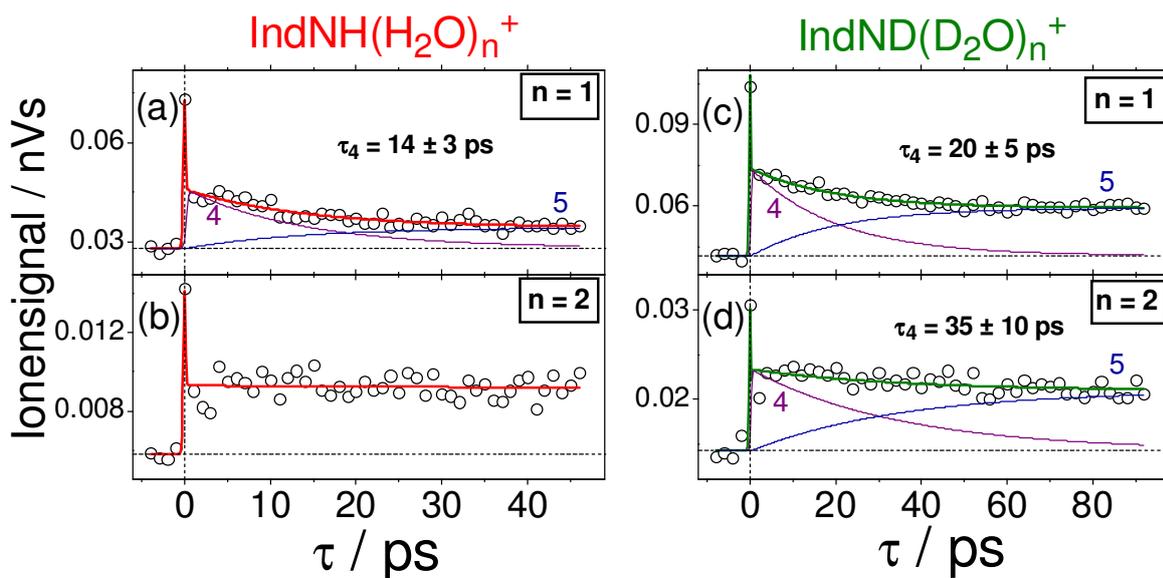
**Abbildung 4.67:** Potentialenergie des  $S_0$ - und des  $\pi\sigma^*$ -Zustands im Indol-Wasser-Heterodimer als Funktion der Koordinate  $r$  für unterschiedliche N-O-Abstände  $R$ . Hinsichtlich der übrigen Koordinaten liegt beiden Kurvenscharen die geometrieoptimierte  $\pi\sigma^*$ -Struktur zugrunde.

### 4.3.3 Langzeit-Ionentransienten

#### Experimentelle Resultate

Die Abbildungen 4.68 und 4.69 geben die Pikosekunden-Dynamik der Indol-Wasser-Cluster wieder, welche bei  $\lambda_{pu} = 250$  nm im Falle der engen sowie der breiten Clusterverteilung gemessen wurde. Für  $n \leq 3$  ist ein zeitlicher Abfall der Ionensignale zu erkennen, welcher in Analogie zu den Langzeit-Transienten der kleinen Indol-Ammoniak-Cluster (Kap. 4.2.2) mit einer Zeitkonstanten  $\tau_4$  im Bereich von 15 – 70 ps angepasst wurde. Bei langen Verzögerungszeiten  $\tau > 100$  ps ergibt sich ein konstantes Pump-Probe-Plateau, d.h. das Signal geht nicht auf den durch das Untergrundsignal bei  $\tau < 0$  gegebenen Wert zurück. Beim Vergleich der isotopomeren Heterodimere IndNH(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> (Abb. 4.68a) und IndND(D<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> (Abb. 4.68c) zeigt sich ein Isotopeneffekt von  $\tau_4(\text{D})/\tau_4(\text{H}) \approx 1.4$  (man beachte die unterschiedlichen Zeitskalen für nicht deuterierte und deuterierte Komplexe). In einigen Fällen lässt das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis keine hinreichend genaue Bestimmung von  $\tau_4$  zu. Dies gilt beispielsweise für den Cluster IndNH(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> in Abbildung 4.68b. Hier kann die Existenz der Langzeitkonstante erst im Falle der breiten Clusterverteilung (Abb. 4.69b), d.h. bei größeren Ionensignalen und längeren Verzögerungszeiten, mit Sicherheit festgestellt werden.

Bei den IndNH(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Clustern mit  $n = 4, 5, 6$  (Abb. 4.69d,e,f) ist keine signifi-



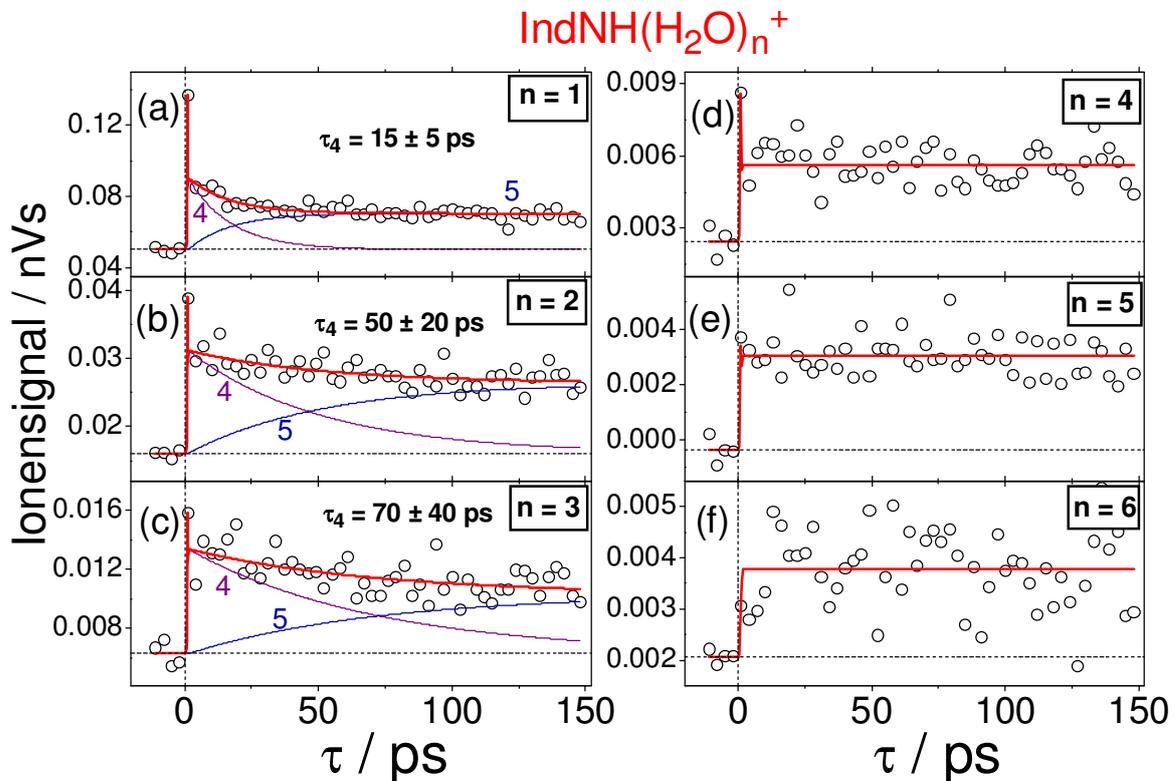
**Abbildung 4.68:** Langzeit-Ionentransienten für IndNH(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup> (a,b) und IndND(D<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>+</sup> (c,d) bei enger Clusterverteilung ( $n < 3$ ) und einer Pumpwellenlänge von  $\lambda_{pu} = 250$  nm ( $\lambda_{pr} = 400$  nm).

kante Signaländerung auf der Langzeitskala festzustellen. Insbesondere ergibt sich für  $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_4^+$  auch nicht der Übergang zu einer zeitlich ansteigenden Dynamik, wie dies für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_4^+$  (Kap. 4.2.4) beobachtet wurde. Stattdessen tritt in der entsprechenden Teilgraphik 4.69d wie auch bei den kleinen Clustern (Abb. 4.69a,b,c) deutlich der von der Kurzzeitdynamik herrührende Peak bei  $\tau \approx 0$  in Erscheinung.

Erwähnenswert ist die Tatsache, dass es in keinem der Langzeit-Experimente gelang, Fragmentationen der Art  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$  zu detektieren, die ein Hinweis auf einen dissoziativen H-Transfer im  $\pi\sigma^*$ -Zustand entsprechend Gleichung 4.17 gewesen wären. Hinsichtlich dieses Aspekts resultiert eine gewisse Sicherheit aus der Tatsache, dass selbst Probe-Impulse bei 800 nm mit Intensitäten von bis zu  $2 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$  ohne Erfolg eingesetzt wurden.

### Diskussion der Resultate

Die Zeitkonstante  $\tau_4$  könnte auf internen Umorientierungsvorgängen und/oder IVR-Prozessen im  $\pi\sigma^*$ -Zustand basieren, wie sie im Sinne einer Pikosekunden-Equilibration auch für die Indol-Ammoniak-Mischcluster diskutiert wurden (vgl. Gl. 4.5). Der



**Abbildung 4.69:** Langzeit-Ionentransienten für  $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_n^+$  bei breiter Clusterverteilung ( $n \leq 6$ ) und einer Pumpwellenlänge von  $\lambda_{pu} = 250 \text{ nm}$ .

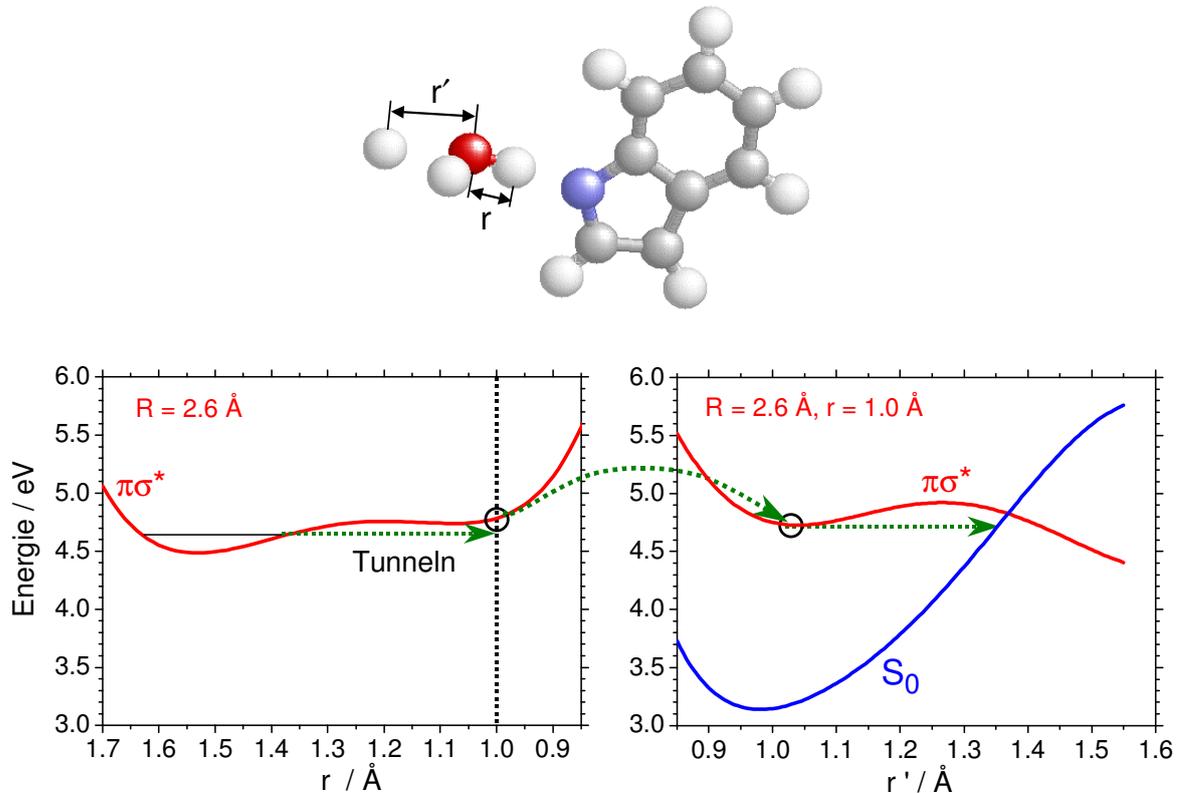
für  $n = 1$  beobachtete Isotopeneffekt wäre dann hier wie dort auf eine Beteiligung intermolekularer Torsionsmoden bzw. niederenergetischer Barrieren zurückzuführen. Träfe diese Interpretation zu, so wäre es allerdings fraglich, warum für große Mischcluster keine Langzeitdynamik beobachtet wird, denn Equilibrierungsprozesse sollten auch hier in Erscheinung treten.

Das Umorientierungs- bzw. IVR-Modell beruht in der bisher diskutierten Weise auf der Annahme einer H-Transfer-Reaktion, welche im Indol-Ammoniak-System quasi den auslösenden Schritt der Clusterequilibration darstellt. Die Aussagen zur  $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Kurzzeitdynamik (Kap. 4.3.2) haben jedoch gezeigt, dass diese Reaktion in Indol-Wasser-Komplexen vermutlich nicht abläuft. Für diese Feststellung spricht zudem das beschriebene Negativ-Ergebnis hinsichtlich einer möglichen Detektion von  $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$ -Fragmentradikalen. Es ist daher anzunehmen, dass  $\tau_4$  mit einem andersartigen Prozess im Zusammenhang steht.

Als eine alternative Ursache der Langzeitdynamik in den kleinen Indol-Ammoniak-Clustern wurde die interne Konversion vom  $\pi\sigma^*$ - in den  $\text{S}_0$ -Zustand vorgeschlagen (vgl. Gl. 4.6). Die in Kapitel 4.2.3 vorgestellten Berechnungen zum Heterodimer  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_1$  haben gezeigt, dass hierbei das nichtadiabatische Tunneln eines  $\text{NH}_3$ -Wasserstoffatoms als Mechanismus in Frage kommt (siehe Abb. 4.30). Ein analoger Prozess kann auch für die Indol-Wasser-Cluster vermutet werden.

H.-H. Ritze stellte entsprechende theoretische Studien zum Heterodimer  $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_1$  an, deren wesentlichen Ergebnisse im unteren Teil von Abbildung 4.70 zusammengefasst sind. Auf der linken Seite ist die für  $R = 2.6 \text{ \AA}$  berechnete  $\pi\sigma^*$ -Energie als Funktion der Koordinate  $r$  aufgetragen. Der Potentialverlauf ist durch die aus Abbildung 4.67 bekannte Barriere bezüglich des Übergangs zur H-Transfer-Konfiguration ( $r \approx 1 \text{ \AA}$ ) charakterisiert. Dennoch besitzt der Wasserstoff der Indol-Azingruppe eine von Null verschiedene Aufenthaltswahrscheinlichkeit im H-Transfer-Bereich, denn es sind die O–H–N-Nullpunktsschwingung sowie ein möglicher Tunnelprozess (gestrichelter Pfeil in der Abbildung) zu berücksichtigen. Die rechte Seite zeigt einen für  $r = 1 \text{ \AA}$  berechneten Schnitt der  $\pi\sigma^*$ -Hyperfläche entlang der dem Indol abgewandten O–H-Koordinate  $r'$  (vgl. Strukturformel im oberen Teil der Abb.). Bei  $r' \approx 1.35 \text{ \AA}$  existiert eine Kreuzung mit der Zustandsfläche des elektronischen Grundzustands. Hieran wird deutlich, dass ebenso wie im Ammoniak-Mischcluster auch im  $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_1$  ein durch Tunneln induzierter nichtadiabatischer Übergang zum Grundzustand möglich ist. Er könnte für die Pikosekunden-Dynamik mit  $\tau_4$  verantwortlich sein. Der Unterschied zu  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_1$  besteht vorwiegend darin, dass es sich im hier besprochenen Fall um ein quasi sequentielles Tunnel handelt, in das zwei H-Atome involviert sind.

Unter Annahme eines Tunnelmechanismus für  $\tau_4$  findet auch der Isotopeneffekt eine adäquate Erklärung. Darüber hinaus erscheint es plausibel, dass ein derartiger Vorgang



**Abbildung 4.70:** Oben: Definition der Koordinate  $r'$  im Indol-Wasser-Heterodimer. Unten: Schnitte durch die  $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_1\text{-}\pi\sigma^*$ -Hyperfläche entlang der Koordinate  $r$  (links) und entlang der Koordinate  $r'$  (rechts). Die gestrichelten Pfeile deuten das mögliche nichtadiabatische Tunneln zum  $S_0$ -Zustand an.

für größere Mischcluster mit  $n \geq 4$  nicht beobachtet wird. Vermutlich sind die potenziellen Tunnelkoordinaten  $r'$  hier in Wasserstoffbrückenbindungen zu anderen  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen eingebunden. Die Gestalt der  $\pi\sigma^*$ -Potentialkurve weicht dann von derjenigen ab, welche in Abbildung 4.70 gezeigt ist, und die Kreuzung mit der  $S_0$ -Zustandsfläche verliert an Bedeutung.

Das konstante Pump-Probe-Ionensignal, welches für alle Clustergrößen bei langen Verzögerungszeiten beobachtet wird (Abb. 4.68 und 4.69), kann unterschiedliche Ursachen haben. Für kleine Cluster sollte es die Zwei-Probephotonen-Ionisation aus dem  $S_0$ -Zustand „5“ repräsentieren, welcher nach der internen Konversion des  $\pi\sigma^*$ -Zustands „4“ besetzt wird. Insbesondere bei größeren Clustern ist darüber hinaus denkbar, dass nicht-photoreaktive Clusterspezies involviert sind, bei denen nach der optischen Anregung weder die Konversion  $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$  noch der Übergang  $\pi\pi^* \rightarrow S_0$  stattfinden. Ein Zerfall erfolgt hier erst im Nanosekunden-Bereich durch Fluoreszenz, und es resultiert ein konstantes Ionensignal auf der Pikosekunden-Zeitskala. Einen Anhaltspunkt für die Annahme solcher photoinaktiver Spezies liefern auch die Strukturrechnungen

von van Mourik (Kap. 4.1.3), wo  $\pi$ -Bindungsisomere wie in Abbildung 4.4c gefunden wurden. Es ist leicht vorstellbar, dass die Absenkung des  $\pi\sigma^*$ -Zustands in derartigen  $\pi$ -Konfigurationen aufgrund der relativ großen Entfernung zwischen der Azingruppe und dem  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül sehr viel weniger ausgeprägt ist als in den  $\sigma$ -Konfigurationen (Abb. 4.4a). Eine interne Konversion ist dann unter Umständen nicht möglich.

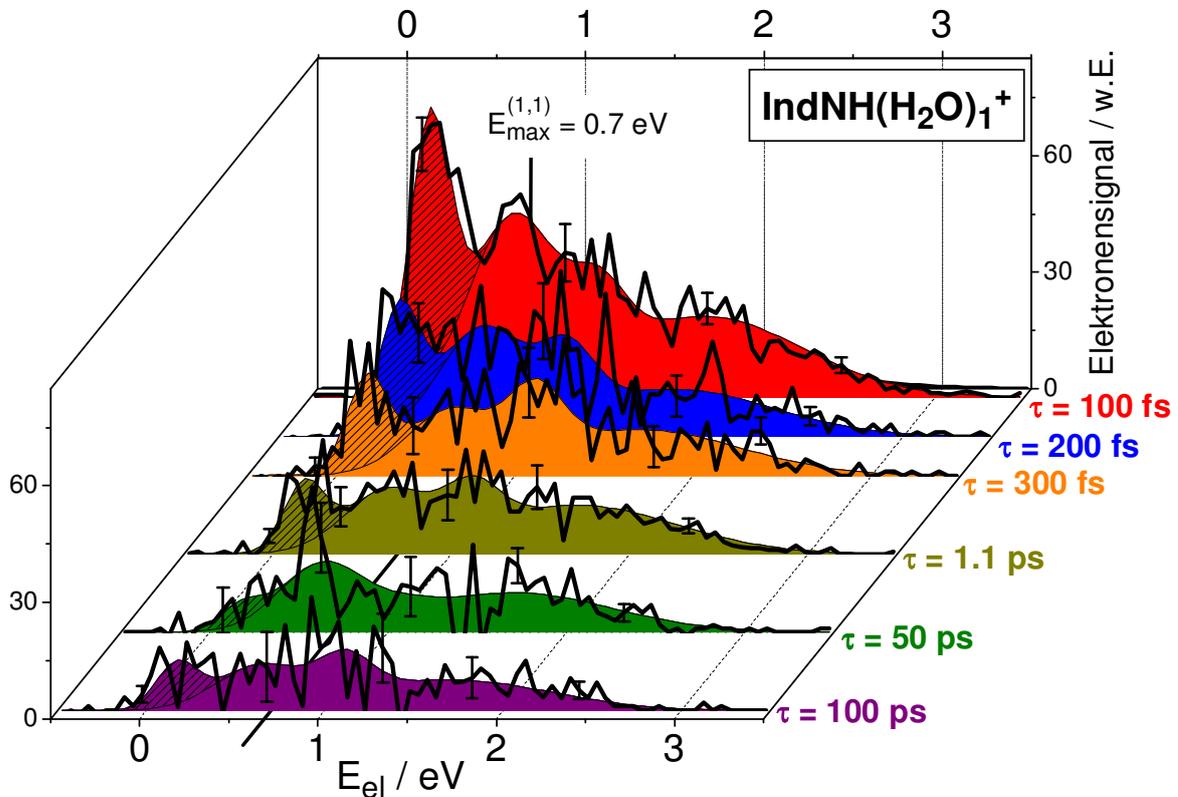
Möglicherweise erklärt das Auftreten von  $\pi$ -Bindungsisomeren auch die Ergebnisse zu Indol in wässriger Lösung, wo Riedle *et al.* für die Photoionisation eine Ausbeute von lediglich 45 % feststellten (siehe Kap. 4.1.1). Wie bereits erläutert wurde, kann die Photoionisation als quasi gleichbedeutend mit der Besetzung des  $\pi\sigma^*$ -Zustands angesehen werden, so dass die verbleibenden 55 % jene Indol-Moleküle repräsentieren, in welchen die interne Konversion  $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$  z.B. aufgrund einer  $\pi$ -artigen Anbindung an die primäre  $\text{H}_2\text{O}$ -Solvathülle nicht stattfindet.

#### 4.3.4 FEICO-Messungen

Die in Kapitel 4.3.2 gegebene Deutung der Kurzzeitkonstanten  $\tau_2$  im Sinne eines nichtadiabatischen Übergangs vom  $\pi\pi^*$ - in den  $\pi\sigma^*$ -Zustand wird durch Ergebnisse der FEICO-Spektroskopie untermauert. Abbildung 4.71 zeigt derartige Elektronenspektren, welche in Koinzidenz mit dem Heterodimer-Clusterion  $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_1^+$  aufgenommen wurden. Entsprechende Daten ergaben sich auch für die größeren Mischcluster.

Die Spektren wurden (nach Subtraktion des Untergrundsignals für  $\tau < 0$ ) durch eine Überlagerung von vier Gauß-Funktionen angepasst, wobei deren Maximum-Position und Breite für alle Verzögerungszeiten dieselbe ist. Die maximal mögliche Elektronenenergie im Falle der Absorption von einem Pump- und einem Probephoton  $E_{\text{max}}^{(1,1)}$  (Gl. 3.3) liegt entsprechend dem vertikalen Ionisationspotential des Heterodimers (7.39 eV [HIS86]) bei  $\sim 0.7$  eV. Hieraus ist ersichtlich, dass der bei kurzen Verzögerungszeiten prominente Peak im niederenergetischen Bereich dem Ein-Probephotonen-Elektronensignal entspricht. Er wird durch eine Gauß-Kurve bei  $0.17 \pm 0.03$  eV angenähert wiedergegeben (schraffierte Fläche in der Abbildung).

Der  $S_1(\pi\pi^*)$ -Zustand im Heterodimer ist bei 4.36 eV lokalisiert (Kap. 4.1.3 und [HWa84]). Bei einer Anregungswellenlänge von 250 nm (4.96 eV) ergibt sich somit eine Überschussenergie von  $E_{\text{vib}}(\pi\pi^*) \approx 0.6$  eV. Unter Annahme der Propensity-Regel im Ionisationsprozess folgt hieraus eine Elektronenenergie im Bereich von 0.1 eV, was mit der Lage des niederenergetischen Peaks gut übereinstimmt. Es ist also davon auszugehen, dass sich im Ein-Probephotonen-Signal in Abbildung 4.71 gleichsam die Besetzung des  $\pi\pi^*$ -Zustands widerspiegelt. Der rapide Abfall von 100 fs bis hin zu 1.1 ps zeugt somit von der Depopulation desselben aufgrund der internen Konversion zum  $\pi\sigma^*$ -Zustand. Dabei ist allerdings zu beachten, dass sich auch im Zwei-Probephotonen-Signal

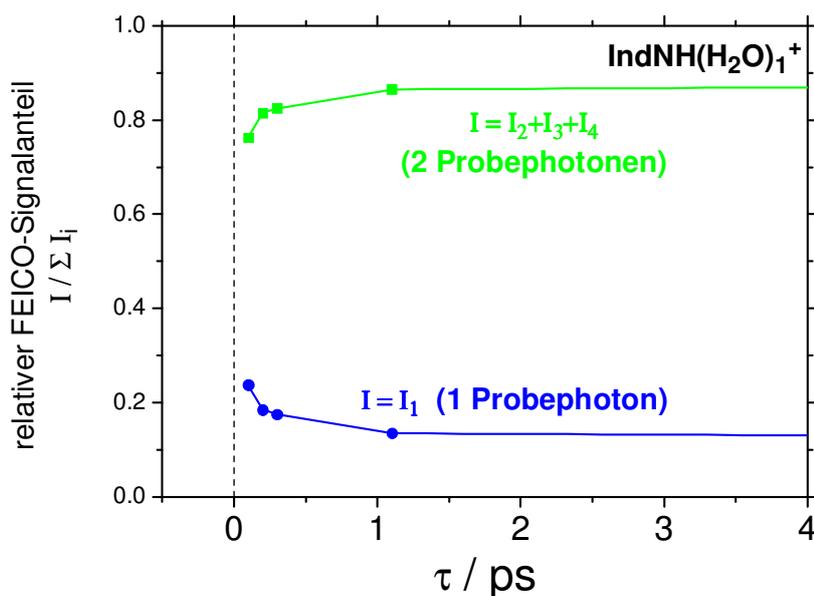


**Abbildung 4.71:** Elektronenspektren des Clusters  $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_1$  für verschiedene Verzögerungszeiten  $\tau$  zwischen Pump- (250 nm) und Probe- (400 nm) Impulsen bei enger Clusterverteilung. Die angepasste Kurve basiert auf einer Überlagerung von vier Gauß-Funktionen. Das Ein-Probephotonen-Signal ist durch die schraffierten Flächen grob markiert.

ein Abfall auf dieser Zeitskala ergibt (siehe Abb. 4.71). Letzterer ist jedoch weniger stark ausgeprägt als derjenige im Ein-Probephotonen-Bereich. Dies wird in Abbildung 4.72 deutlich, wo der relative Anteil des Ein- und Zweiphotonen-Signals am Gesamtsignal als Funktion der Verzögerungszeit aufgetragen ist. Es ist klar ersichtlich, dass sich das Elektronenspektrum innerhalb der ersten Pikosekunde anteilmäßig zugunsten der Zwei-Probephotonen-Ionisation verschiebt. Die Ursache hierfür ist die mit der internen Konversion gekoppelte Änderung der elektronischen Struktur im Cluster. Die Abnahme des aus der  $\pi\pi^*$ -Ionisation resultierenden Zwei-Probephotonen-Signals wird durch den Anstieg des entsprechenden  $\pi\sigma^*$ -Signals überlagert.

Offenbar wird der primär besetzte  $\pi\pi^*$ -Zustand nicht nur mit einem, sondern auch mit zwei Probephotonen effizient ionisiert. Die Situation ist somit anders als im Falle der kleinen Indol-Ammoniak-Mischcluster, wo die  $\pi\pi^*$ -Ionisation hauptsächlich auf *einem* Probephoton beruhte und die interne Konversion  $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$  durch einen Kurzzeit-Anstieg im Zweiphotonen-Bereich charakterisiert war (vgl. Abb. 4.17). Der Franck-

Condon-Überlapp für den Einphotonen- $(\pi\pi^* \rightarrow D_0^+)$ -Übergang scheint für  $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_n$  schlechter zu sein als für  $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$  ( $n \leq 3$ ). Dies erklärt auch die verglichen mit den Ammoniak-Mischclustern kleinen Ionensignale der Wasser-Mischcluster. Als Ursache ist eine unterschiedliche Geometrie bezüglich des  $\pi\pi^*$ - und/oder  $D_0^+$ -Zustands in den beiden Clusterspezies anzunehmen.



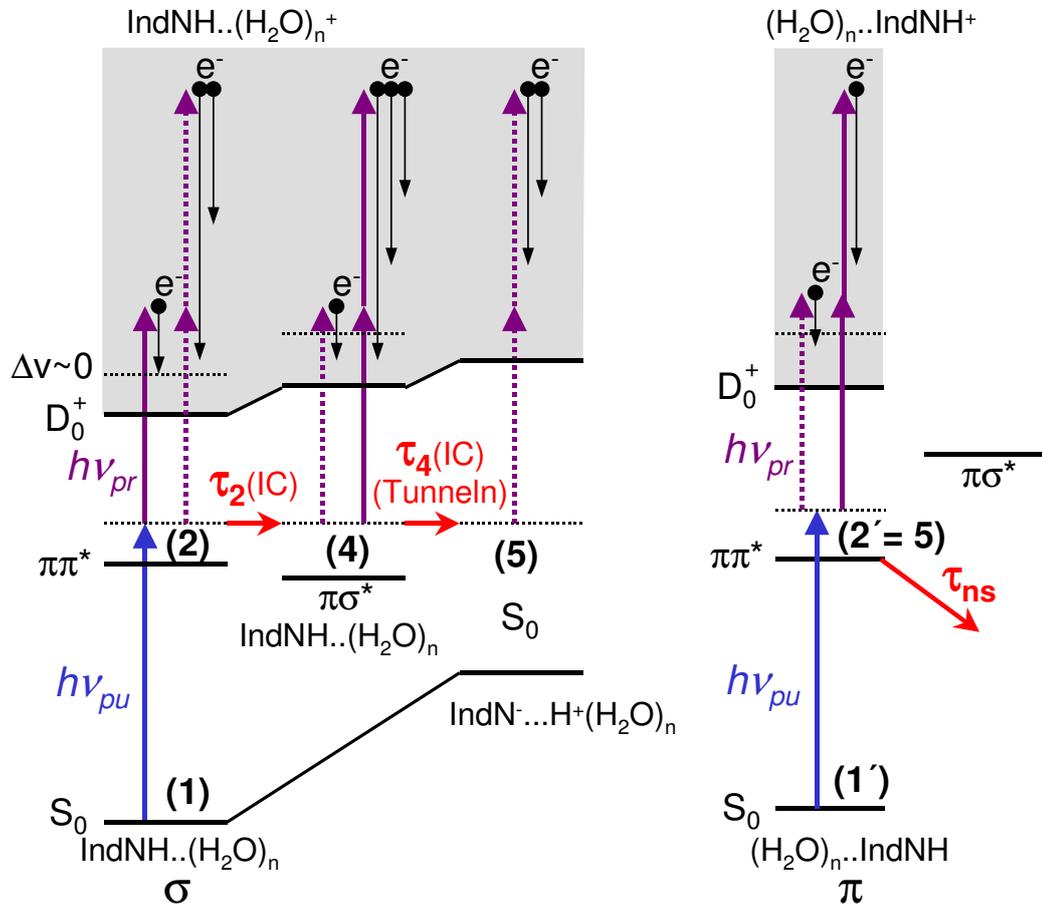
**Abbildung 4.72:** Relativer Anteil des Ein- und Zwei-Probephotonen-Signals aus Abbildung 4.71 am Gesamtelektronensignal als Funktion der Verzögerungszeit. „ $I_i$ “ bezeichnet das Integral der  $i$ -ten Gauß-Funktion; „ $\sum I_i$ “ steht für das gesamte integrierte Signal.

### 4.3.5 Zusammenfassende Darstellung des Reaktionsmodells

In diesem Abschnitt soll eine zusammenfassende Übersicht über das in den vorherigen Kapiteln entwickelte Photoreaktionsmodell für Indol-Wasser-Cluster gegeben werden. Im Mittelpunkt steht dabei Abbildung 4.73, welche in ähnlicher Weise aufgebaut ist, wie die entsprechenden Darstellungen zum Indol-Ammoniak-System in Kapitel 4.2.7. Die grau unterlegte Fläche symbolisiert wiederum das Ionisationskontinuum. Eine Unterteilung nach Clustergrößen entfällt im hier betrachteten Fall, da für  $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_n$  keine signifikanten Effekte gefunden wurden, die eine solche rechtfertigen würden.

Folgende Aussagen lassen sich hinsichtlich der Photophysik der Indol-Wasser-Cluster festhalten:

- Die überwiegende Mehrzahl der Mischcluster wird durch ein Pumpphoton ( $h\nu_{pu}$ ) aus der  $S_0$ -Konfiguration (1) – mit Indol-Wasser- $\sigma$ -Bindung – heraus in den  $\pi\pi^*$ -



**Abbildung 4.73:** Reaktionsmodell für  $\text{IndNH}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster. Details sind im Text erläutert.

Zustand (2) angeregt, welcher bei kurzen Verzögerungszeiten gut durch ein Probenphoton ( $h\nu_{pr}$ ) unter Erfüllung der Propensity-Regel ( $\Delta v \approx 0$ ) ionisiert werden kann. Allerdings tritt in etwas schwächerem Maße auch die Ionisation durch zwei Probenphotonen in Erscheinung, was in der Abbildung durch die gestrichelte Pfeile angedeutet ist.

- Mit der Zeitkonstanten  $\tau_2 \approx 80$  fs zerfällt der  $\pi\pi^*$ -Zustand durch interne Konversion zum  $\pi\sigma^*$ -Zustand (4). Für diesen dominiert die Zweiphotonen-Ionisation gegenüber der immer noch schwach ausgeprägten Einphotonen-Ionisation. Dieses Verhalten ist unabhängig von der betrachteten Clustergröße. Anders als in den kleinen Indol-Ammoniak-Clustern findet im  $\pi\sigma^*$ -Zustand kein bzw. ein nur unvollständiger H-Transfer vom Chromophor zum Solvens statt. Eine entsprechende Zeitkonstante  $\tau_3$  existiert daher nicht.
- Der Zerfall des  $\pi\sigma^*$ -Zustands mit der Zeitkonstanten  $\tau_4$  im Bereich von 15 – 70

ps basiert vermutlich auf einer internen Konversion in den  $S_0$ -Zustand (5). Als Mechanismus kommt ein sequentielles nichtadiabatisches Tunneln unter Beteiligung der  $\pi\sigma^*$ -H-Transfer- bzw.  $S_0$ -Proton-Transfer-Geometrie in Frage (Abb. 4.70). Bei größere Clustern ( $n \geq 4$ ) ist dieser Vorgang nicht ausgeprägt.

- Anders als bei den Indol-Ammoniak-Komplexen ist auf der Pikosekunden-Zeitskala keine Bildung von Fragmentradikalen der Art  $H_3O(H_2O)_{n-1}$  festzustellen.
- Ein gewisser Anteil der Cluster (vorwiegend bei größeren  $n$ ) liegt vermutlich vor der Pumpenanregung in einer  $S_0$ -Konfiguration (1') – mit Indol-Wasser- $\pi$ -Bindung – vor, welche sich durch eine höhere vertikale Anregungsenergie des  $\pi\sigma^*$ -Zustands auszeichnet. Nach der optischen Anregung in den  $\pi\pi^*$ -Zustand (2') findet daher die interne Konversion nicht statt. Der angeregte Zustand zerfällt erst auf der Nanosekunden-Zeitskala beispielsweise durch Fluoreszenz ( $\tau_{ns}$ ). Ein sich derart verhaltendes Cluster-Subensemble könnte mitverantwortlich für den bei langen Verzögerungszeiten  $\tau > 100$  ps quasi konstanten Signalanteil in den Ionentransienten sein.

Insgesamt unterscheidet sich die Photoreaktivität der Indol-Wasser-Cluster relativ stark von der der Indol-Ammoniak-Cluster. Die Ursache hierfür ist weniger in einer unterschiedlich ausgeprägten Polarität der Solvathülle zu suchen. Sie scheint vergleichbar zu sein, denn in beiden Fällen wird der  $\pi\sigma^*$ -Zustand des Indols aufgrund seines großen Dipolmoments energetisch soweit abgesenkt, dass er als Zerfallkanal in Erscheinung tritt. Der Unterschied liegt vielmehr bei den chemischen Eigenschaften der Solvens-Moleküle. Wasser besitzt eine geringere Wasserstoffaffinität als Ammoniak. Das Auftreten von Proton- bzw. H-Transfer-Strukturen im  $\pi\sigma^*$ -,  $D_0^+$ - und  $S_0$ -Zustand, welches für die Dynamik der  $NH_3$ -Mischcluster eine wesentliche Bedeutung hatte, wird daher hier nicht beobachtet.

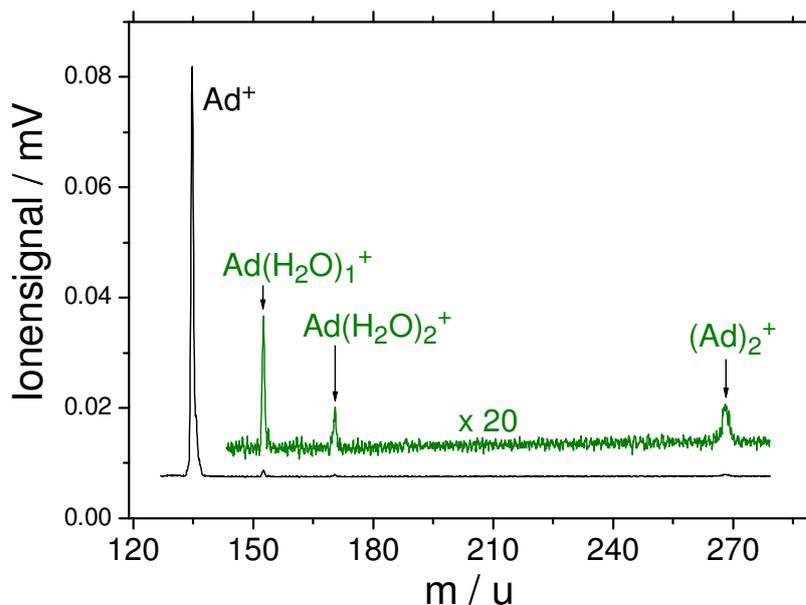
Es ist schwer, hieraus eine Aussage für biologisch relevantere Systeme mit Indol-Untereinheiten abzuleiten. Vermutlich treten in diesen sowohl  $NH_3$ -artige als auch die  $H_2O$ -artige Wechselwirkungen in Erscheinung.

## 4.4 Adenin in Clustern

Die bisher präsentierten Clusterstudien widmeten sich ausschließlich den photophysikalischen Eigenschaften des prototypischen Chromophors Indol in polarer Clusterumgebung. Im folgenden sind Untersuchungen zum Adenin dokumentiert, die in gewisser Weise eine Erweiterung der Indol-Experimente darstellen. Der Grund hierfür ist die vergleichsweise hohe Komplexität der Adenin-Struktur. Die Vielzahl an Stickstoff-

Heteroatomen bzw. freien Elektronenpaaren (siehe Abb. 3.1) bedingt das Auftreten niederenergetischer  $n\pi^*$ -Zuände, welche – wie in Kapitel 3.4 gezeigt wurde – eine wesentliche Rolle für die Photoreaktivität des Moleküls spielen. Darüber hinaus verfügt das Adenin im Gegensatz zum Indol über mehr als eine potenzielle Wasserstoffbrücken-Bindungsstelle (vgl. Abb. 4.5). Dies ist gerade im Hinblick auf Clusterstudien von Interesse, denn es existieren verschiedene Strukturisomere, deren Charakterisierung das Thema vieler bisher auf diesem Gebiet veröffentlichter Arbeiten ist (Kap. 4.1.4). Aufgrund der biologischen Bedeutung richtet sich dabei ein besonderes Augenmerk auch stets auf das Adenin-Dimer. Es stellt den Spezialfall eines Basenpaares dar, dessen Studium erste Hinweise auf die Photochemie in DNS-Molekülen liefert. Das Homodimer repräsentiert gewissermaßen einen Biochromophor-Solvens-Cluster, bei dem Chromophor und Solvens identisch ist.

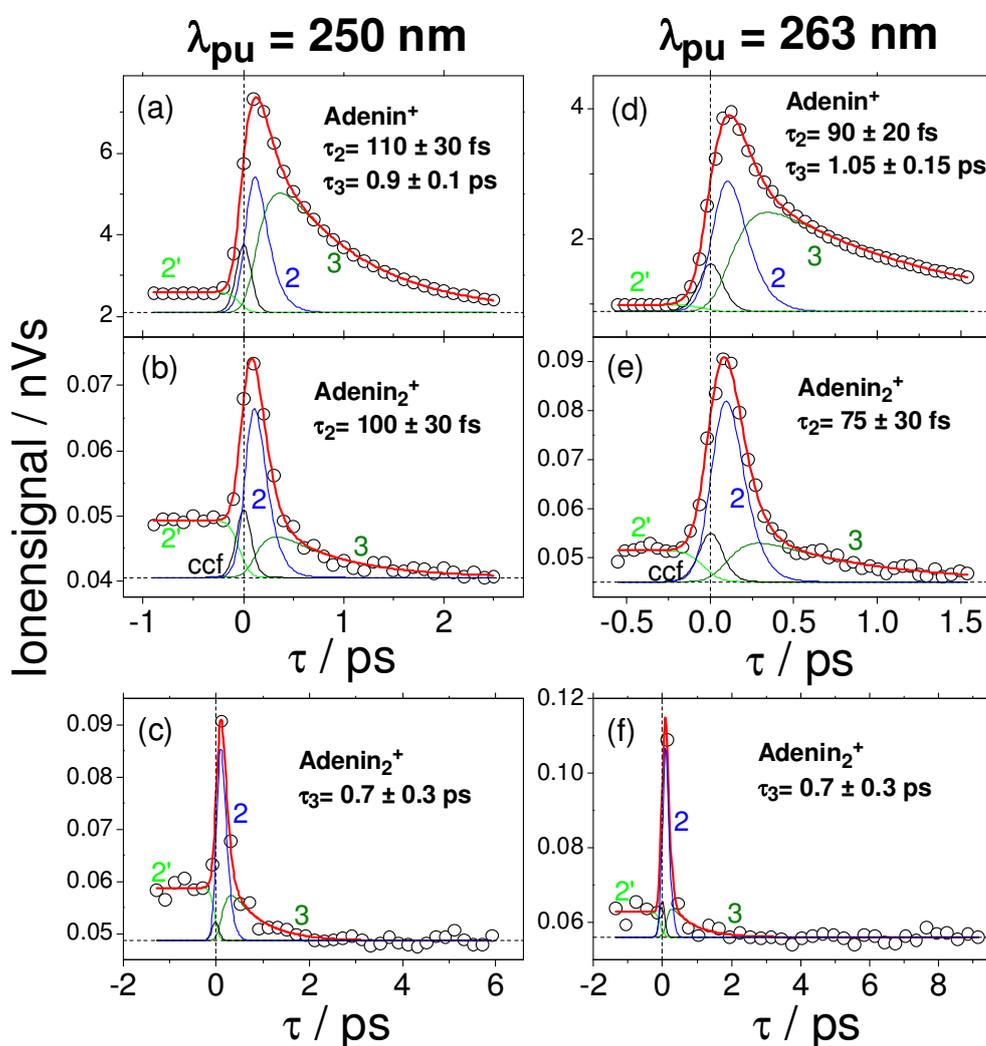
Der  $\pi\sigma^*$ -Zustand spielt für die Photophysik des Adenin-Monomers (Kap. 3.4) eine nahezu vernachlässigbare Rolle. Das Hauptanliegen der im Rahmen dieser Arbeit angestellten Clusteruntersuchungen war es, herauszufinden, ob sich diese Situation ähnlich wie bei Indol in einer polaren Umgebung ändert. Da die entsprechenden Pump-Probe-Signale parallel zu denen am Monomer durchgeführt wurden, sind die experimentellen Bedingungen identisch zu jenen, welche dort beschrieben sind (siehe auch Kap. 3.4.1). Für die Erzeugung der Adenin-Wasser-Cluster kam ein ähnlicher Aufbau wie in Abbildung 4.61 zum Einsatz. Abbildung 4.74 zeigt ein entsprechendes, für die Messungen typisches Massenspektrum.



**Abbildung 4.74:** Massenspektrum der Ionen Adenin<sup>+</sup>, Adenin(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup>, Adenin(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>+</sup> und (Adenin)<sub>2</sub><sup>+</sup>. „Ad“: Adenin.

#### 4.4.1 Das Adenin-Dimer

In Abbildung 4.75 sind die zeitabhängigen Ionensignale des Adenin-Dimers bei den Pumpwellenlängen  $\lambda_{pu} = 250$  nm und  $\lambda_{pu} = 263$  nm auf zwei verschiedenen Zeitskalen dargestellt. Zum Vergleich sind in den Teilgraphiken (a) und (d) auch nocheinmal die Monomer-Transienten aus Abbildung 3.24 abgebildet. Den Daten liegt eine sehr enge Clusterverteilung gemäß Abbildung 4.74 zugrunde. Bei breiteren Verteilungen ergeben sich störende Artefakte in den Transienten, die auf eine Ionenfragmentation größerer



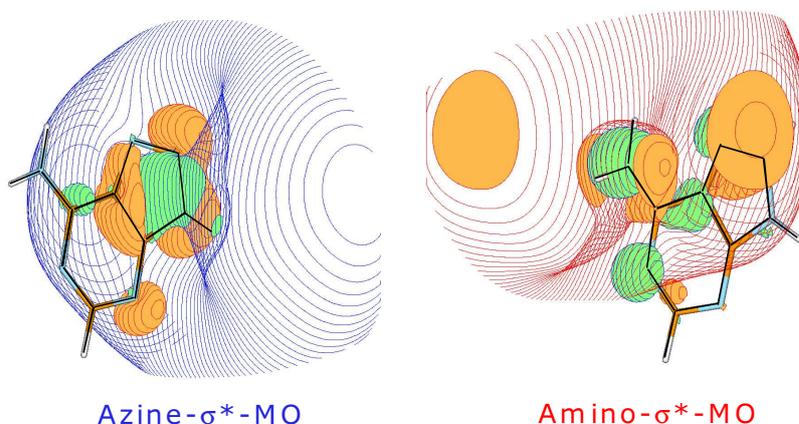
**Abbildung 4.75:** Ionensignale des Adenin-Dimers (Teilgraphiken (b),(c),(e) und (f)) als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- (250 bzw. 263 nm) und Probe- (400 nm) Impulsen. Die Daten wurden auf einer kurzen Zeitskala (oben) sowie einer langen Zeitskala (unten) aufgenommen. Zum Vergleich sind in den Teilgraphiken (a) und (d) die entsprechenden Monomer-Transienten aus Abbildung 3.24 aufgetragen.

Cluster zurückzuführen sind.

Die Anpassung der Transienten erfolgte in derselben Weise wie beim Adenin-Monomer (Kap. 3.4.2). Es wird eine Dynamik mit zwei Zeitkonstanten  $\tau_2 \approx 70 - 100$  fs und  $\tau_3 \approx 0.7$  ps beobachtet, welche den Anteilen „2“ und „3“ der Fitkurven zuzuordnen sind. Darüber hinaus wurde im modellierten Signalverlauf eine nichtresonante Zweifarben-Ionisation zum Zeitpunkt  $\tau = 0$  sowie ein konstantes „Probe-Pump“-Signal für negative Verzögerungszeiten  $\tau < 0$  berücksichtigt. Für eine mögliche Erklärung zu letzterem Beitrag sei auf die Diskussion der Monomer-Transienten verwiesen.

Die Zeitkonstanten  $\tau_2$  und  $\tau_3$  stimmen im Rahmen der angegebenen Fehlergrenzen für Adenin<sup>+</sup> und (Adenin)<sub>2</sub><sup>+</sup> überein. Dies rechtfertigt die Annahme, dass in beiden Fällen dieselben dynamischen Prozesse, d.h. die von Broo vorgeschlagenen internen Konversionen  $\pi\pi^* \rightarrow n\pi^*$  und  $n\pi^* \rightarrow S_0$  in Erscheinung treten (vgl. Reaktionsmodell in Abb. 3.26). Allerdings ist klar ersichtlich, dass eine *unterschiedliche Gewichtung* der Anteile „2“ und „3“ im Monomer und Dimer vorliegt. Da die Anteile jeweils mit der Population des  $\pi\pi^*$ - bzw.  $n\pi^*$ -Zustands gekoppelt sind, lässt sich hieraus schließen, dass der  $n\pi^*$ -Beitrag im Dimer relativ zum  $\pi\pi^*$ -Beitrag sehr viel geringer ausfällt als im Falle des Monomers. Dieser Befund deutet auf die Existenz eines zum ( $\pi\pi^* \rightarrow n\pi^*$ )-Übergang in Konkurrenz stehenden Zerfallkanals hin, welcher in gleicher Weise innerhalb von ca. 100 fs zu einer Deaktivierung des  $\pi\pi^*$ -Zustands führt und dessen Endzustand selbst keinen merklichen Beitrag zum Ionensignal liefert.

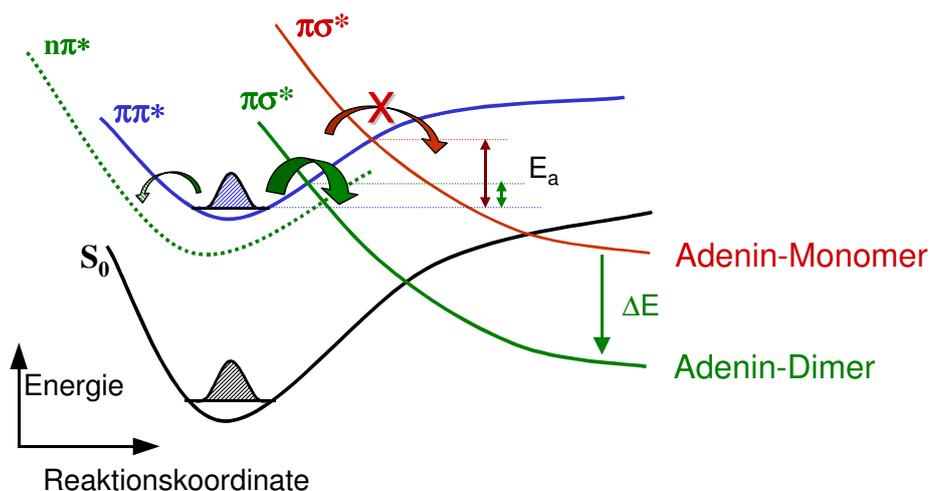
Als konkurrierender Zerfallsmechanismus kommt der von Domcke und Sobolewski (Kap. 3.1.3 und [SDo02c]) prognostizierte nichtadiabatische Übergang in den  $\pi\sigma^*$ -Zustand in Frage, welcher für das Monomer nur geringe Bedeutung hat. Abbildung 4.76 verdeutlicht, warum dies im Cluster anders ist. Es sind die diffusen  $\sigma^*$ -Molekülorbitale



**Abbildung 4.76:**  $\sigma^*$ -Molekülorbitale des an der Azingruppe (links) bzw. der Amino-Gruppe (rechts) lokalisierten  $\pi\sigma^*$ -Zustands im Adenin. Die Darstellung beruht auf Rechnungen von H.-H. Ritze.

der beiden für Adenin relevanten  $\pi\sigma^*$ -Zustände dargestellt, welche jeweils an der Azin- bzw. der Aminogruppe lokalisiert sind. Sie ähneln in ihrer Gestalt jenen, welche in Abbildung 3.8 für Indol und Pyrrol gezeigt wurden. Die stark delokalisierte und vom aromatischen Ring distanzierte Elektronenverteilung bedingt hier wie dort ein großes Dipolmoment. Wie im Indol ist es daher leicht vorstellbar, dass der  $\pi\sigma^*$ -Zustand in polarer Umgebung eine stärkere energetische Absenkung erfährt, als die angeregten Singulettzustände  $\pi\pi^*$  und  $n\pi^*$ . Die Konsequenz hieraus ist schematisch in Abbildung 4.77 wiedergegeben. Durch die relative Absenkung  $\Delta E$  wird die Aktivierungsenergie des  $\pi\sigma^*$ -Zerfallkanals  $E_a$  derart erniedrigt, dass er effizient in Konkurrenz zur Konversion  $\pi\pi^* \rightarrow n\pi^*$  tritt.

Angesichts der in Abbildung 4.5a (Kap. 4.1.4) gezeigten Gleichgewichtsstruktur des Adenin-Dimers ist zu berücksichtigen, dass die im Schema 4.77 angedeutete Reaktionskoordinate sowohl an den „inneren“, in die Dimer-Wasserstoffbrückenbindung involvierten Azingruppen, als auch an den „äußeren“ Aminogruppen lokalisiert sein kann. Analoge Aussagen können im Falle anderer Strukturisomere getroffen werden. Dieser Sachverhalt ist von Interesse im Hinblick auf die Frage, warum der  $\pi\sigma^*$ -Zustand nicht als separater Beitrag in den Ionentransienten in Erscheinung tritt. Lediglich der  $n\pi^*$ -Konkurrenzkanal ist in Form des Signalanteils „3“ erkennbar. Möglicherweise erfolgt nach der  $\pi\sigma^*$ -Besetzung eine schnelle Dissoziation, die im Falle einer „äußeren“ Reaktionskoordinate zu neutralen Wasserstoffatomen und im Falle einer „inneren“ Reaktionskoordinate zu einem H-Transfer und der Bildung von Radikalen der Art Adenin-H $\bullet$  führt. Hünig *et al.* [HPS04] fanden in ihren kürzlich veröffentlichten Nanosekunden-Experimenten Hinweise auf die zuletzt genannte Option.



**Abbildung 4.77:** Schema zur Erklärung der Aktivierung des  $\pi\sigma^*$ -Zerfallkanals im Adenin-Dimer durch die energetische Absenkung  $\Delta E$  gegenüber dem Monomer. Die Aktivierungsenergie  $E_a$  entlang der Zerfallskoordinate wird deutlich erniedrigt.

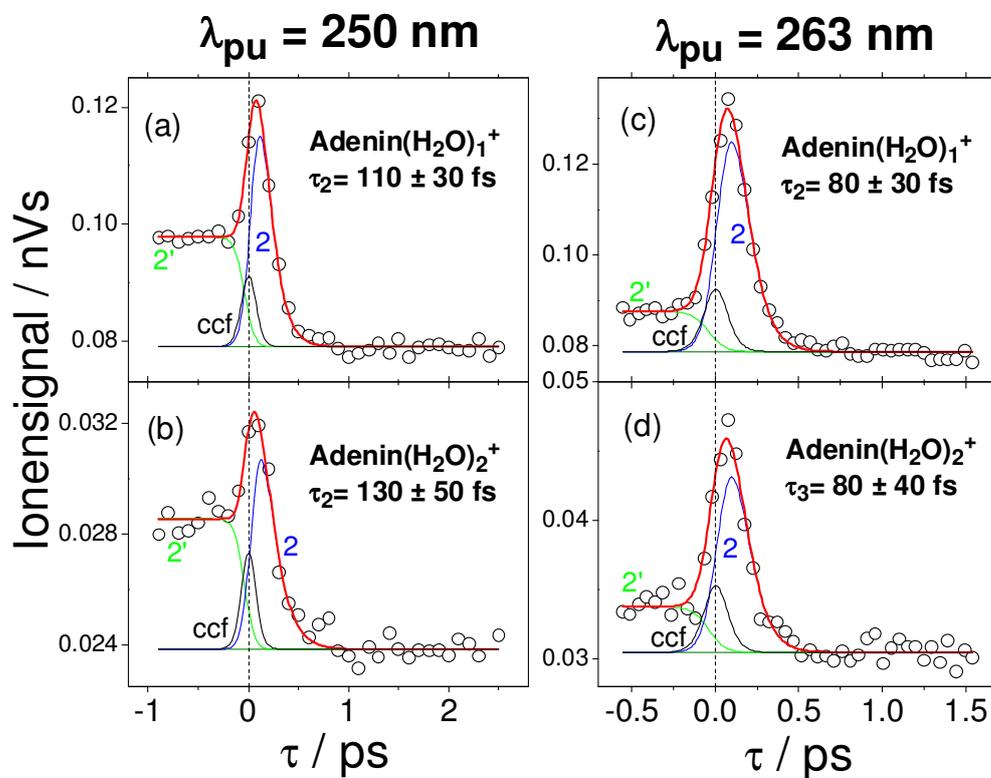
Der Reaktionsmechanismus in Abbildung 4.77 basiert auf der Annahme, dass sowohl die optische Anregung als auch der sich anschließende Zerfall an nur einem Adenin-Molekül im Basendimer lokalisiert sind. Das andere Molekül fungiert vornehmlich als „Solvens“, welches lediglich indirekt durch sein Dipolmoment auf den Zerfallsmechanismus Einfluss nimmt. Diese Annahme ist angesichts der dem Adenin-Monomer entsprechenden Dynamik (Kap. 3.4.2) gerechtfertigt. Es sollte allerdings erwähnt werden, dass im Basendimer auch clusterspezifische Relaxationskanäle denkbar sind, die im Monomer prinzipiell nicht auftreten können. So wurde bereits in Kapitel 4.1.4 darauf hingewiesen, dass beispielsweise die Möglichkeit des Übergangs in einen Ladungstransfer- $\pi\pi^*$ -Zustand zu berücksichtigen ist, wie er vor kurzem am Max-Born-Institut für das 2-Aminopyridin-Dimer nachgewiesen wurde [SSR04]. Ein weiterer photoreaktiver Mechanismus wäre der so genannte „doppelte“ Protonentransfer, welcher von Douhal *et al.* [DKZ95] am Beispiel des (Azaindol)<sub>2</sub>-Clusters beschrieben wurde. In beiden Fällen verläuft allerdings die Dynamik auf längeren Zeitskalen, als sie in den hier gezeigten Experimenten zum Adenin-Dimer auftreten, weshalb derartige Interpretationen mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden können.

#### 4.4.2 Adenin-Wasser-Cluster

Das Massenspektrum in Abbildung 4.74 zeigt auch die Peaks der beiden Mischclusterionen Adenin(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub><sup>+</sup> und Adenin(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub><sup>+</sup>, welche in ihrer Intensität mit dem (Adenin)<sub>2</sub><sup>+</sup>-Signal ungefähr übereinstimmen. Die entsprechenden Ionentransienten sind in Abbildung 4.78 dargestellt. Als herausragender Unterschied zu den zeitabhängigen Adenin<sup>+</sup>- und (Adenin)<sub>2</sub><sup>+</sup>-Signalen (Abb. 4.75) fällt auf, dass nur noch die Kurzzeitkonstante  $\tau_2 \approx 100$  fs beobachtet wird, während die Konstante  $\tau_3$  nicht mehr in Erscheinung tritt. Hinsichtlich des konstanten Zweifarben-Signals „2“ zu negativen Verzögerungszeiten gelten die gleichen Aussagen, wie sie bei der Diskussion der Monomer-Transienten gemacht wurden (vgl. Kap. 3.4.2).

In Anlehnung an die Diskussion im vorherigen Abschnitt kann das Fehlen der  $\tau_3$ -Dynamik dahingehend interpretiert werden, dass der  $n\pi^*$ -Zustand für die Photophysik der Adenin-Wasser-Cluster quasi bedeutungslos wird. Offenbar ist der schnelle Zerfall des primär angeregten  $\pi\pi^*$ -Zustands nunmehr lediglich auf die schnelle interne Konversion zum  $\pi\sigma^*$ -Zustand zurückzuführen. Die Ursache hierfür ist vermutlich, dass die H<sub>2</sub>O-Moleküle aufgrund ihres großen Dipolmoments den  $\pi\sigma^*$ -Zustand gemäß Abbildung 4.77 energetisch noch weiter absenken, als dies beim Adenin-Dimer der Fall war. Die Aktivierungsenergie  $E_a$  wird somit noch geringer und der ( $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$ )-Übergang dominiert das Relaxationsgeschehen.

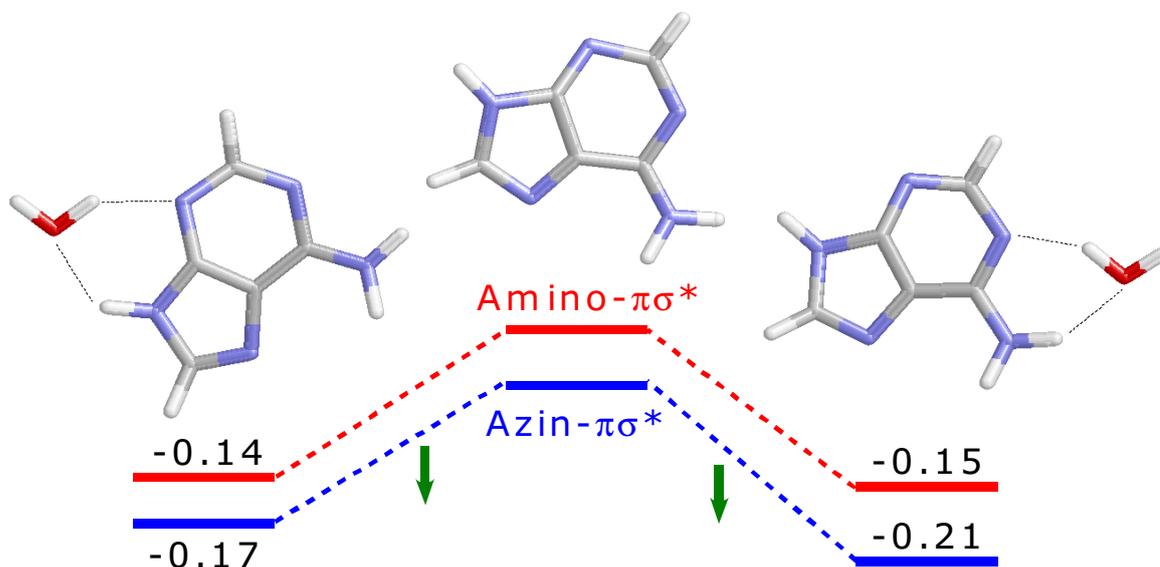
Um diese Interpretation quantitativ zu untermauern, führte H.-H. Ritze *ab initio*-



**Abbildung 4.78:** Ionensignale der Mischcluster Adenin(H<sub>2</sub>O)<sub>1</sub> und Adenin(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- (250 bzw. 263 nm) und Probe- (400 nm) Impulsen.

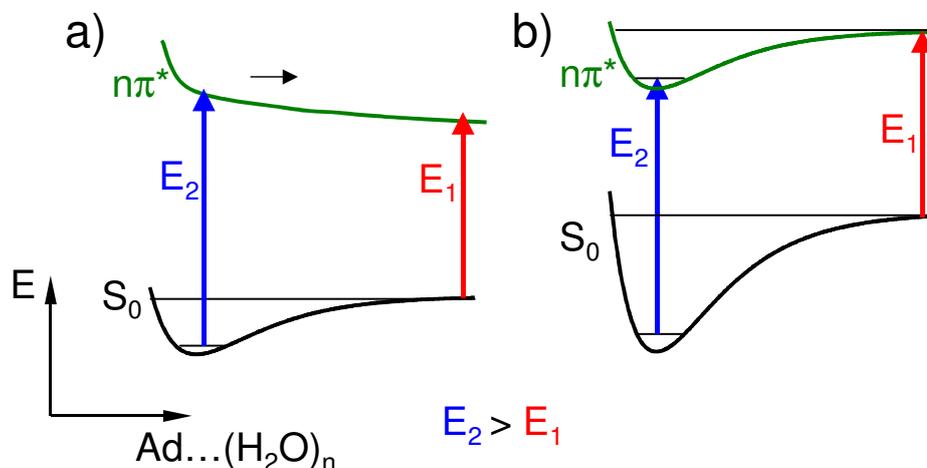
Rechnungen zu den an der Azin- bzw. der Aminogruppe lokalisierten  $\pi\sigma^*$ -Zuständen für verschiedene Bindungsisomere des Adenin-Wasser-Heterodimers durch (bzgl. der verwendeten Rechenmethoden: siehe Kap. 4.2.3). Abbildung 4.79 zeigt die Resultate. In allen betrachteten Fällen liegt die energetische Absenkung des  $\pi\sigma^*$ -Zustands relativ zum Adenin-Monomer im Bereich von 0.15 – 0.2 eV. Für das Adenin-Dimer werden kleinere Werte im Bereich von 0.1 eV erhalten (hier nicht gezeigt). Die Differenz von bis zu 0.1 eV ist vermutlich die Ursache für das unterschiedliche photophysikalische Verhalten der Clusterspezies. Weiterhin lassen die theoretischen Ergebnisse vermuten, dass die Reaktionskoordinate des Zerfalls an der Azingruppe lokalisiert ist, denn der Azin- $\pi\sigma^*$ -Zustand erfährt eine geringfügig stärkere Absenkung als der Amino- $\pi\sigma^*$ -Zustand. Dieser Befund ist unabhängig davon, an welcher Stelle das H<sub>2</sub>O-Molekül angebunden ist.

Zum Abschluss des Kapitels sei noch auf die in Kapitel 4.1.4 beschriebenen Ergebnisse von Kim *et al.* eingegangen. Sie fanden in ihren Pump-Probe-Messungen zu Adenin-Wasser-Clustern eine Zerfallszeitkonstante von 200 fs und erklärten diese mit einer schnellen Fragmentation auf der entlang der Adenin...(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>-Koordinate vermeintlich



**Abbildung 4.79:** Energetische Absenkung des Amino- und des Azin- $\pi\sigma^*$ -Zustands für verschiedene Bindungsisomere des Clusters Adenin( $\text{H}_2\text{O}$ )<sub>1</sub> relativ zum Adenin-Monomer. Die in eV angegebenen Werte entstammen *ab initio*-CASPT2-Rechnungen von H.-H. Ritze.

repulsiven  $n\pi^*$ -Zustandsfläche [KLL02]. Diese Interpretation basierte auf der Annahme einer Blauverschiebung des ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Übergangs im Adenin, sobald der Bioaromat mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen komplexiert wird [KKJ00]. Abbildung 4.80a verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Blauverschiebung und Repulsivität. Zwar wurde eine  $n\pi^*$ -Blauverschiebung in der Tat von Mishra *et al.* [MSM00] und Mennucci *et al.* [MTT01b] berechnet (siehe auch Tabelle 3.1). Allerdings ist diese eher auf eine durch Wasserstoffbrückenbindung bedingte Stabilisierung des  $S_0$ -Zustands zurückzuführen als auf eine Destabilisierung des  $n\pi^*$ -Zustands [CCH04]. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 4.80b wiedergegeben. Ein etwaiger repulsiver Charakter des  $n\pi^*$ -Zustands lässt sich somit aus der Blauverschiebung nicht zwingend ableiten, was die Argumentation für einen  $n\pi^*$ -Zerfallsmechanismus entkräftet. Darüber hinaus setzt das Dissoziationsmodell von Kim voraus, dass die Wassermoleküle in größeren Clustern quasi wie eine „Traube“ an das Chromophor gebunden sind, so dass eine *einfache* Dissoziationskoordinate resultiert. Sowohl die Struktur II in Abbildung 4.5b als auch die beiden energetisch vergleichbaren Bindungsisomere in Abbildung 4.79 deuten an, dass diese Voraussetzung in größeren Clustern nicht gegeben ist. Auch aus diesem Grund spielt ein etwaiger  $n\pi^*$ -Zerfall vermutlich keine Rolle für die Photophysik der Adenin-Wasser-Cluster. Das oben beschriebene  $\pi\sigma^*$ -Reaktionsmodell erscheint auch im Hinblick auf die Ergebnisse zum Adenin-Monomer und Adenin-Dimer sehr viel plausibler.



**Abbildung 4.80:** Mögliche Modelle zur Erklärung der Blauverschiebung ( $E_2 > E_1$ ) des ( $n \rightarrow \pi^*$ )-Übergangs in Adenin-Wasser-Clustern. Teilgraphik (a) gibt die Kim'sche Vorstellung [KKJ00] eines repulsiven  $n\pi^*$ -Zustands wieder, während Teilgraphik (b) von der eher realistischen, unterschiedlich hohen  $\text{Ad}\dots(\text{H}_2\text{O})_n$ -Bindungsenergie im  $S_0$ - bzw.  $n\pi^*$ -Zustand ausgeht. Der die Photophysik im Cluster bestimmende  $\pi\sigma^*$ -Zustand ist hier nicht eingezeichnet.

#### 4.4.3 Zusammenfassung

Im Adenin-Dimer sowie in Adenin-Wasser-Clustern tritt der im Adenin-Monomer (Kap. 3.4) festgestellte  $n\pi^*$ -Relaxationskanal in Konkurrenz zu der von Domcke und Sobolewski prognostizierten internen Konversion  $\pi\pi^* \rightarrow n\pi^*$ . Ausschlaggebend ist das große  $\pi\sigma^*$ -Dipolmoment, welches in polarer Umgebung zu einer Stabilisierung des Rydberg-artigen Zustands gegenüber den anderen Zuständen führt. Im Falle der Adenin-Wasser-Cluster kann ein  $n\pi^*$ -Zerfall fast gänzlich ausgeschlossen werden. Ein diesbezüglich gemachter Interpretationsansatz von Kim *et al.* [KKJ00] lässt sich plausibel widerlegen.