

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Femtosekunden-zeitaufgelöste Messungen an kleinen, biologisch relevanten Molekülsystemen in der Gasphase vorgestellt. Zum einen galt es zu klären, welche Bedeutung das von Domcke und Sobolewski eingeführte Konzept der $^1\pi\sigma^*$ -Zustände [SDD02] für die UV-Photophysik und damit Photostabilität der isolierten Biochromophore Pyrrol, Indol und Adenin spielt (Kap. 3). Des Weiteren stand – ebenfalls unter dem Gesichtspunkt des $\pi\sigma^*$ -Konzepts – die Untersuchung photoinduzierter Prozesse in Biochromophor-Solvens-Clustern im Mittelpunkt des Interesses (Kap. 4). Als Schwerpunkt kristallisierte sich hierbei die H-Transfer-Reaktion in Indol-Ammoniak-Komplexen heraus.

Allgemein stellt die Gasphasen-Femtosekundenspektroskopie biologisch relevanter Moleküle und Cluster ein sich progressiv entwickelndes Forschungsgebiet dar, welches auf internationalen Foren mit großem Interesse diskutiert wird. Es wurde bislang nur von wenigen Arbeitsgruppen aufgegriffen, weshalb die hier präsentierten Messungen Pioniercharakter besitzen.

Einzelresultate

Im *Pyrrol-Monomer* (Kap. 3.2) wird der repulsive $\pi\sigma^*$ -Zustand im nahen UV-Bereich (250 nm) durch Herzberg-Teller-Kopplung mit $\pi\pi^*$ -Zuständen direkt angeregt und zeigt eine ultraschnelle Relaxationsdynamik. Dies konnte hier erstmalig in Echtzeit durch den Nachweis der Abspaltung neutraler Wasserstoffatome gezeigt werden. Dabei wurde ein neuartiges Pump-Probe-Experiment durchgeführt, bei welchem die H-Atom-Detektion bei 243 nm durch Ionisation über einen resonanten Zweiphotonen-Prozess *mit Femtosekundenimpulsen* erfolgte. Es wurden die Zeitkonstanten $\tau_1 \approx 100$ fs und $\tau_2 \approx 1$ ps gefunden, welche jeweils mit der direkten Dissoziation auf der $^1\pi\sigma^*$ -Zustandsfläche bzw. einem IVR-Prozess in dem durch die interne Konversion $\pi\sigma^* \rightarrow S_0$ besetzten elektronischen Grundzustand identifiziert werden konnten. Für zukünftige Studien wären

analoge Messungen mit Deuterium-substituierten Pyrrol-Molekülen interessant. Es ließen sich Hinweise auf eine Schwingungsprädissoziation bzw. eine Barriere auf der $\pi\sigma^*$ -Zustandsfläche (vgl. Abb. 3.14) erwarten.

Im *Indol-Monomer* (Kap. 3.3) tritt der $\pi\sigma^*$ -Zustand für Wellenlängen oberhalb von 240 nm (5.17 eV), anders als in theoretischen Arbeiten vorhergesagt, nicht in Erscheinung. Die zeitabhängigen Ionen transienten liefern keinen Hinweis auf eine schnelle Relaxation. Entsprechende FEICO-Spektren deuten vielmehr darauf hin, dass im Wellenlängenbereich 239 – 263 nm eine quasi simultane Anregung der beiden langlebigen Singulett- $\pi\pi^*$ -Zustände L_a und L_b stattfindet. Bei $\lambda_{pu} = 200$ nm wird eine ultraschnelle Zerfalldynamik beobachtet, die mit einem $\pi\sigma^*$ -Zustand im Zusammenhang stehen könnte. Als Fortführung der Untersuchungen zum isolierten Indol-Chromophor böten sich Pump-Probe-Messungen mit Indol-Derivaten wie dem 3-Methylindol oder dem 2,3-Dimethylindol an. Verschiedene spektroskopische Arbeiten [FCa96, HDW87, DLO90] lassen vermuten, dass der $\pi\sigma^*$ -Zustand hier energetisch tiefer angesiedelt ist, und somit unter Umständen ein Relaxationskanal wie im Pyrrol existiert.

Der Zerfallsmechanismus im *Adenin-Monomer* (Kap. 3.4) wird vorwiegend durch einen tief liegenden $n\pi^*$ -Zustand in der Konversionssequenz $\pi\pi^* \rightarrow n\pi^* \rightarrow S_0$ bestimmt. Ähnlich wie im Indol geben die hier präsentierten Ionen transienten keinen Hinweis auf die Beteiligung des $\pi\sigma^*$ -Zustands.

Für Indol und Adenin ändert sich die durch Impulse im nahen UV-Bereich (~ 240 – 280 nm) induzierte Dynamik entscheidend, sobald die Chromophore in eine polare Clusterumgebung eingebettet sind. Der $\pi\sigma^*$ -Zustand ist hier aufgrund seines großen Dipolmoments energetisch stark abgesenkt und der entsprechende Relaxationskanal wird bedeutsam. Die Art der dynamischen Prozesse, und wie diese in Erscheinung treten, hängt allerdings stark von den spezifischen Solvens-Molekülen ab.

In *Indol-Ammoniak-Clustern* (Kap. 4.2) vollzieht sich die Dynamik auf der fs- und ps-Zeitskala und es werden strukturell bedingte Unterschiede in Abhängigkeit von der Clustergröße gefunden. Die Experimente – insbesondere eine KETOF-Analyse – zeigen, dass hierbei ein mögliches Abdampfen von 1 – 2 NH_3 -Molekülen im Ionenzustand vor allem größerer Komplexe berücksichtigt werden muss. Abgesehen hiervon ergaben sich folgende Aussagen:

- Für kleine Mischcluster mit bis zu 3 – 4 angebondenen NH_3 -Molekülen (vgl. Abb. 4.58) wird der primär angeregte $\pi\pi^*$ -Zustand in sehr kurzen Zeiten ($\tau_2 < 100$ fs) durch interne Konversion in den $\pi\sigma^*$ -Zustand überführt, was insbesondere anhand des Übergangs von einer Ein-Probephotonen- zu einer Zwei-Probephotonen-Ionisation in den FEICO-Spektren deutlich wird. Auf der $\pi\sigma^*$ -Zustandsfläche erfolgt dann innerhalb weniger 100 fs ($\tau_3 \approx 600$ fs) der Transfer des H-

Atoms der NH-Gruppe im Indol zu einem NH_3 -Molekül der Solvathülle. Diese Kurzzeitdynamik konnte durch *ab initio*-Rechnungen bestätigt werden. Eine im Anschluss zu beobachtende Pikosekunden-Dynamik ($\tau_4 \approx 20 - 100$ ps) wird auf Umorientierungs- und IVR-Prozesse in den Clustern zurückgeführt, was auch mit dem hier auftretenden Isotopeneffekt im Einklang ist. Die theoretischen Ergebnisse geben allerdings auch Hinweise darauf, dass sich in kleinen Clustern auf der Langzeitskala ein durch nichtadiabatisches Tunneln induzierter Übergang vom $\pi\sigma^*$ - in den elektronischen Grundzustand vollzieht.

- In größeren Mischclustern mit 4 – 6 angebondenen NH_3 -Molekülen (vgl. Abb. 4.59) finden die interne Konversion $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$ und der H-Transfer vom Chromophor zum Solvens ebenfalls statt. Beide Prozesse (τ_2, τ_3) werden allerdings nicht direkt beobachtet, was darauf zurückgeführt werden kann, dass im Ionenzustand eine gegenüber den kleinen Clustern geänderte Gleichgewichtsgeometrie in Form einer Proton-Transfer-Konfiguration vorliegt. Hieraus resultiert ein schlechter Franck-Condon-Überlapp für die Ionisation sowohl des $\pi\pi^*$ - als auch des $\pi\sigma^*$ -Zustands auf der Kurzzeitskala. Auf der Langzeitskala nähert sich allerdings die $\pi\sigma^*$ -Geometrie durch eine Umorientierung (mit der isotopenabhängigen Zeitkonstante $\tau_4 \approx 20$ ps) an die des Ionenzustands an, woraus zeitlich ansteigende Ionen- und Elektronensignale resultieren.
- Große Indol-Ammoniak-Cluster mit mehr als 6 gebundenen NH_3 -Molekülen (vgl. Abb. 4.60) liegen im Grundzustand bereits als Proton-Transfer-Spezies vor, weshalb nach optischer Anregung zwar die interne Konversion $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$, jedoch kein H-Transfer auftritt. Die Pump-Probe-Experimente offenbaren eine Dynamik mit $\tau'_4 \approx 1$ ps, die nicht nur bezüglich ihrer Isotopenabhängigkeit ähnliche Eigenschaften wie die τ_4 -Dynamik der kleineren Cluster aufweist. Es kann hier von einer begrenzten Umorientierung im $\pi\sigma^*$ -Zustand ausgegangen werden.
- Für ein Subensemble der Indol-Ammoniak-Cluster mit bis zu 6 Solvens-Molekülen erfolgt die Bildung von Fragmentradikalen der Art $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ im Pikosekunden-Bereich ($\tau_f \approx 80 - 200$ ps). Ein hinsichtlich der Dynamik beobachteter Isotopeneffekt deutet darauf hin, dass wie im Falle der τ_4 -Dynamik Umorientierungs- und IVR-Prozesse in den Bildungsmechanismus involviert sind. Ein weiterer, hinsichtlich der Fragment-Signalintensitäten gefundener Isotopeneffekt gibt Aufschluss über eine in den kleinen Fragmenten ($n \leq 3 - 4$) auftretende Tunnelisomerisierung. Die Fragmentation ist ein direkter Beweis für den zuvor im Elterncluster erfolgten H-Transfer auf der $\pi\sigma^*$ -Potentialfläche, der Voraussetzung für die Fragmentbildung ist. Für die großen Indol-Ammoniak-Cluster, in welchen kein Transfer stattfindet, werden folgerichtig keine Fragmente beobachtet.

Auch in *Indol-Wasser-Clustern* (Kap. 4.3 und Abb. 4.73) ist nach der optischen Anregung eine ultraschnelle interne Konversion $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$ zu beobachten ($\tau_2 \approx 80$ fs). Allerdings findet kein bzw. ein nur unvollständiger H-Transfer im $\pi\sigma^*$ -Zustand statt, was in Übereinstimmung mit theoretischen Erwartungen ist. Eine Zeitkonstante τ_3 existiert ebensowenig wie die Bildung von Fragmentradikalen der Art $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_{n-1}$. Auch im neutralen bzw. im ionischen Grundzustand spielen H- bzw. Proton-Transfer-Konfigurationen eine vernachlässigbare Rolle. Allerdings zeigt sich für die kleinen Mischcluster eine isotopenabhängige Dynamik mit Zeitkonstanten von $\tau_4 \approx 15 - 70$ ps, welche durch ein sequentielles nichtadiabatisches Tunneln $\pi\sigma^* \rightarrow \text{S}_0$ unter Beteiligung der $\pi\sigma^*$ -H-Transfer- bzw. S_0 -Proton-Transfer-Geometrie erklärt werden kann.

Bei den *Adenin-Clustern* (Adenin)₂ und $\text{Adenin}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}$ (Kap. 4.4) tritt die Relaxation über den $\pi\sigma^*$ -Zustand in Konkurrenz zu derjenigen über den $n\pi^*$ -Zustand. Während für das Adenin-Dimer eine deutliche Verringerung des $n\pi^*$ -Beitrags im Vergleich zum Monomer gefunden wird, scheint er in den Wasser-Mischclustern vernachlässigbar klein zu sein. Die gefundene ultraschnelle Zeitkonstante $\tau_2 \approx 100$ fs kann hier fast ausschließlich der Konversion $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$ zugeordnet werden. Eine Bestätigung dieser Interpretation durch FEICO-Spektren steht noch aus.

Fazit

Die Zielstellung dieser Arbeit konnte erfüllt werden. Der von Domcke und Sobolewski vorhergesagte ultraschnelle $\pi\sigma^*$ -Zerfallkanal wurde bei den hier behandelten Bioaromaten erstmalig in Echtzeit detektiert, wodurch seine Existenz zweifelsfrei bewiesen ist. Mit der Femtosekunden-zeitaufgelösten Wasserstoffdetektion kam im Falle des Pyrrol-Monomers eine neuartige Pump-Probe-Technik zum Einsatz, die auch für zukünftige Experimente relevant sein wird. Bei Indol, wo die $\pi\sigma^*$ -Relaxation nicht intrinsisch vorliegt, sondern erst in polarer Umgebung in Erscheinung tritt, konnten Mikrosolvatationseffekte in Clustern gemessen und detailliert aufgeklärt werden. Als besonders hilfreich erwies sich dabei die Aufnahme transientser Photoelektronenspektren mit Hilfe der FEICO-Technik. Die Tatsache, dass es gelang, einen Teil der experimentellen Resultate basierend auf *ab initio*-Rechnungen zu interpretieren, belegt, wie wertvoll die durchgeführten Gasphasen-Studien an finiten Systemen sind. An einem komplexen System in der kondensierten Phase ist eine derartige Analyse der ungestörten Elementarreaktionen nicht möglich.

Dennoch sind die Ergebnisse auf makroskopische Systeme übertragbar. Dies zeigt sich beispielsweise anhand des Vergleichs zwischen der für wässrige Indol-Lösungen gefundenen, biologisch wichtigen UV-Photoionisation und der im Rahmen dieser Arbeit aufgeklärten ($\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$)-Kurzzeitdynamik in den entsprechenden Clustern. Zudem ist es leicht vorstellbar, dass die komplexe Dynamik auf der $\pi\sigma^*$ -Hyperfläche, welche

beispielsweise bei Indol-Ammoniak-Komplexen auftritt, auch unter natürlichen Bedingungen zum Tragen kommt. Die diskutierten Relaxationsvorgänge auf der Pikosekunden-Langzeitskala, wie Umorientierung, IVR oder der Übergang in den elektronischen Grundzustand, stehen im direkten Zusammenhang mit der Dissipation der zuvor absorbierten UV-Photonenenergie. Hierin liegt vermutlich der Schlüssel zur Aufklärung der Photostabilität aromatischer Chromophore in biologischen Systemen, und diese Arbeit liefert diesbezüglich einen ersten Beitrag.

Ausblick

Die vorgestellten Messungen stellen den Beginn neuartiger Untersuchungen zur Dynamik biologisch relevanter Systeme am Max-Born-Institut dar, die in den kommenden Jahren fortgeführt werden sollen. An dieser Stelle sei auf thematische bzw. methodische Weiterentwicklungen eingegangen, die teilweise bereits angearbeitet worden sind.

Neben Pyrrol, Indol und Adenin sind andere Verbindungen – isoliert oder in Clustern – von Interesse, die entweder in der Natur anzutreffen sind oder diesbezüglich Modellcharakter besitzen. Im Hinblick auf diese Arbeit wäre vor allem die Aminosäure Tryptophan in Ammoniak- und/oder Wasser-Mischclustern von Relevanz. Erste spektroskopische Studien [SKS02] existieren hier bereits. Ferner sind die anderen DNA- bzw. RNA-Basen (Guanin, Cytosin, Thymin, Uracil) von großem Interesse. Der Übergang von homogenen und heterogenen Basen-Dimeren bis hin zu kleinen DNA-Strängen stellt eine Herausforderung für die Zukunft dar. Gleiches gilt für die Verbindungsklasse der Zucker, welche ebenfalls bereits in das Blickfeld der Molekularstrahl-Spektroskopiker geraten ist [TSi02, JKT03].

Mit der Komplexität der zu untersuchenden Systeme steigen allerdings auch die Erfordernisse an die Techniken, mit welchen diese in die Gasphase zu überführen sind. Eine Vielzahl von Substanzen wird sich in Öfen gemäß Abbildung 3.23 bei Temperaturen bis zu 280 °C verdampfen lassen. Liegen sehr niedrige Dampfdrücke vor, so ist an die Implementierung neuer Techniken, wie beispielsweise das LILBID-Verfahren von Brutschy *et al.* [KAB96, CLF02] zu denken. Eine interessante Alternative könnte auch ein Aufbau mit Ultraschall-Zerstäuber sein, wie er von Yamada *et al.* [YSM03] entwickelt wurde.

Bei größeren molekularen Systemen ist zu beachten, dass diese in einer Vielzahl von isomeren Formen wie Keto-Enol-Tautomeren oder Rotationskonformeren im Molekularstrahl vorliegen. Eine selektive Anregung mit fs-Laserimpulsen ist nicht möglich. Um dennoch eine isomerenspezifische Ultrakurzzeitspektroskopie zu ermöglichen, kann auf die aus Nanosekundenexperimenten bekannte Lochbrennmethode (siehe z.B. [Zwi01]) zurückgegriffen werden. In einem Dreifarbenexperiment wird hier die Dynamik mit und ohne Einstrahlen eines Pikosekunden-Laserimpulses gemessen, wobei letzterer in

Resonanz z.B. mit einem vibronischen Übergang des interessierenden Isomers ist. Das Differenzsignal ergibt die gewünschte Transiente.

Als weitere methodische Entwicklung wird die Ergänzung der FEICO-Technik mit winkelauflösenden Elektronen- und/oder Ionendetektoren angestrebt. Ein erster Schritt in diese Richtung ist in Anhang C dokumentiert. Im Endstadium sind multidimensionale Koinzidenzmessungen zu erwarten, welche zusätzliche Informationen bezüglich der kinetischen Anfangsenergien der detektierten Teilchen sowie den entsprechenden räumlichen Verteilungen liefern. Hiermit gekoppelt wären Aussagen zu etwaigen Clusterfragmentationsprozessen und zum Charakter der beteiligten elektronischen Zustände.

Nicht zuletzt ist auch zu erwähnen, dass derzeit am Max-Born-Institut an einer neuen Generation von Lasersystemen gearbeitet wird. So werden in naher Zukunft Femtosekundenimpulse mit weniger als 100 fs Dauer im VUV-Bereich bis 150 nm zur Verfügung stehen. Ein weiteres Ziel ist der Aufbau eines Systems mit einer Wiederholrate von 10 kHz und einer Einzelimpulsenergie von 3 mJ, wobei insbesondere die große Wiederholfrequenz für die Koinzidenzmessungen von Vorteil wäre.

Insgesamt existiert somit ein ganzes Repertoire an neuen experimentellen Ansätzen, die auch in Zukunft spannende und überraschende Ergebnisse auf diesem Gebiet der Kurzzeitspektroskopie erwarten lassen.