

Kapitel 5

Neue Modellvorstellung zur

Primärreaktion

Die Analyse der Messergebnisse zeigt, dass die 0,5 ps-Zeitkonstante die Primärreaktionsdynamik dominiert. Für den S_1 -Zerfall, die Photozyklusproduktentstehung und die Isomerisierung des all-trans-Retinalchromophors in die 13-cis-Konfiguration wird die Zeitkonstante von 0,5 ps bestimmt. Die Verbindung der Prozesse mit dieser Zeitkonstante wurde zwar diskutiert, wie man in den Reaktionschemata (Abbildung 1.3, Abbildung 1.5) in Kapitel 1.1.1.1 erkennt, allerdings ohne dass es bisher einen zeitaufgelösten spektroskopischen Beweis dafür gab. Durch klare Messergebnisse wird mit der vorliegenden Arbeit der Nachweis erbracht, dass die Isomerisierung mit der Bildung des J-Zustands einhergeht. Dieses Ergebnis bildet eine wichtige Stütze für das diskutierte Modellbild aus der Abbildung 1.3 nach Dobler et al. und Mathies et al. [Dob1988; Mat1988; Har1996].

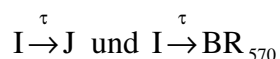
Es ist bemerkenswert, dass sich die 13-cis-Absorptionsdifferenzbande im Fingerprint-Bereich ab 1 ps, also auch während des J-K-Übergangs, nicht mehr verändert. Daraus lässt sich für das Modell schließen, dass die Isomerisierung abgeschlossen ist und die Trennung der Reaktionszweige nicht auf der elektronischen Grundzustandsoberfläche ablaufen kann. Es muss also ausgeschlossen werden, dass bei 1194 cm^{-1} eine Bande mit 0,5 ps entsteht, die einen um die $C_{13}=C_{14}$ -Bindung, 90° -verdrehen Chromophor widerspiegelt, der dann je nach Reaktionszweig die entsprechende Konfiguration annimmt.

Die anderen Reaktionsmodelle, die eine Verzweigung auf der S_1 -Oberfläche annehmen [Has1996; Gai1997; Kan1993; Ye1999], stehen nicht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen dieser Arbeit. Eine Verzweigung auf der S_1 -Oberfläche bedeutet, dass es zwei

unterschiedliche S_1 -Zerfälle geben muss, die aber im IR-Spektrum nicht beobachtet wurden. Für die Wiederbesetzung des BR_{570} -Zustands wird im nichtreaktiven Zweig der Modelle nach Hasson et al. [Has1997] eine Zeitkonstante von 0,75 ps angenommen, die nicht mit den gemessenen 1 bis 2 ps übereinstimmt.

5.1 Erweitertes Reaktionsschema

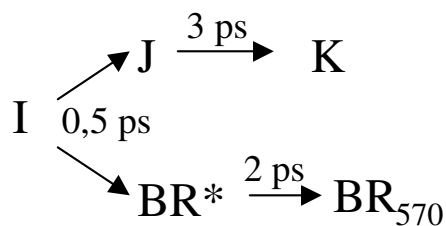
Da es einige Ergebnisse gibt, die nicht in das Modellbild von Dobler et al. und Mathies et al. passen, muss das Reaktionsschema erweitert werden. Der Unterschied zwischen den Zeitkonstanten für die Entstehung des ersten Photoprodukts J und den Rückgang des Bleichsignals in den charakteristischen Spektralbereichen führt zu dem entscheidenden Schluss, dass die beiden Zustände I^1 und BR_{570} nicht gemäß:



entstehen können, da sie nicht die gleiche apparente Zeitkonstante zeigen. Da τ mit 0,5 ps durch den S_1 -Zerfall zuverlässig im sichtbaren Spektralbereich bestimmt wurde und die Entstehung von J ebenfalls mit 0,5 ps abläuft, muss zwischen I und BR_{570} ein weiterer Zustand liegen, der die Entstehung von BR_{570} mit 1 bis 2 ps erklärt. Deshalb wird der Zustand BR^* eingeführt, der durch die heißen Schwingungsübergänge der Moleküle mit der all-trans-Chromophorkonfiguration geprägt wird. Er entsteht mit 0,5 ps und zerfällt mit 1 bis 2 ps.

Geht man von diesem Modellbild und der spektralen Zuordnung der C=C-Streckschwingung des K-Zustands aus, müsste die Entstehung der Absorptionsdifferenzbande bei 1519 cm^{-1} mit 2 bis 3 ps erwartet werden. Durch den Global Fit oder der SVD-Analyse wird keine solche Dynamik bei 1519 cm^{-1} separiert. Man sieht vielmehr eine breite Produktbande um 1515 cm^{-1} entstehen, die die Dynamik des J-Zustands auch im Bereich der Markerbande für den K-Zustand zeigt. Um Klarheit zu bekommen, ob der J-K-Übergang nach den Modellvorstellungen abläuft, werden die J- und K-Spektren mit dem folgenden Modell simuliert und mit den Experimenten verglichen.

Überträgt man die experimentell bestimmten Zeitkonstanten in das Reaktionsschema, erhält man:



¹ Minimum des S_1 -Zustands

Des weiteren werden folgende Messergebnisse in der Simulation berücksichtigt. Das Maximum der positiven C=C-Streckschwingungsbande liegt nach 1 ps bei 1511 cm^{-1} , nach 12 ps hat sie ihr Maximum bei 1515 cm^{-1} . Für die Simulation von BR₅₇₀ und der positiven Banden des I-J-K-Zweigs gibt es eine spektrale Zuordnungen der Spezies. Für BR* wird keine spektrale Zuordnung getroffen. Es werden mit Lorentz-Banden die BR₅₇₀-Absorption bei 1529 cm^{-1} , die K-Bande bei 1515 cm^{-1} und die J-Bande bei 1511 cm^{-1} simuliert. Die I-

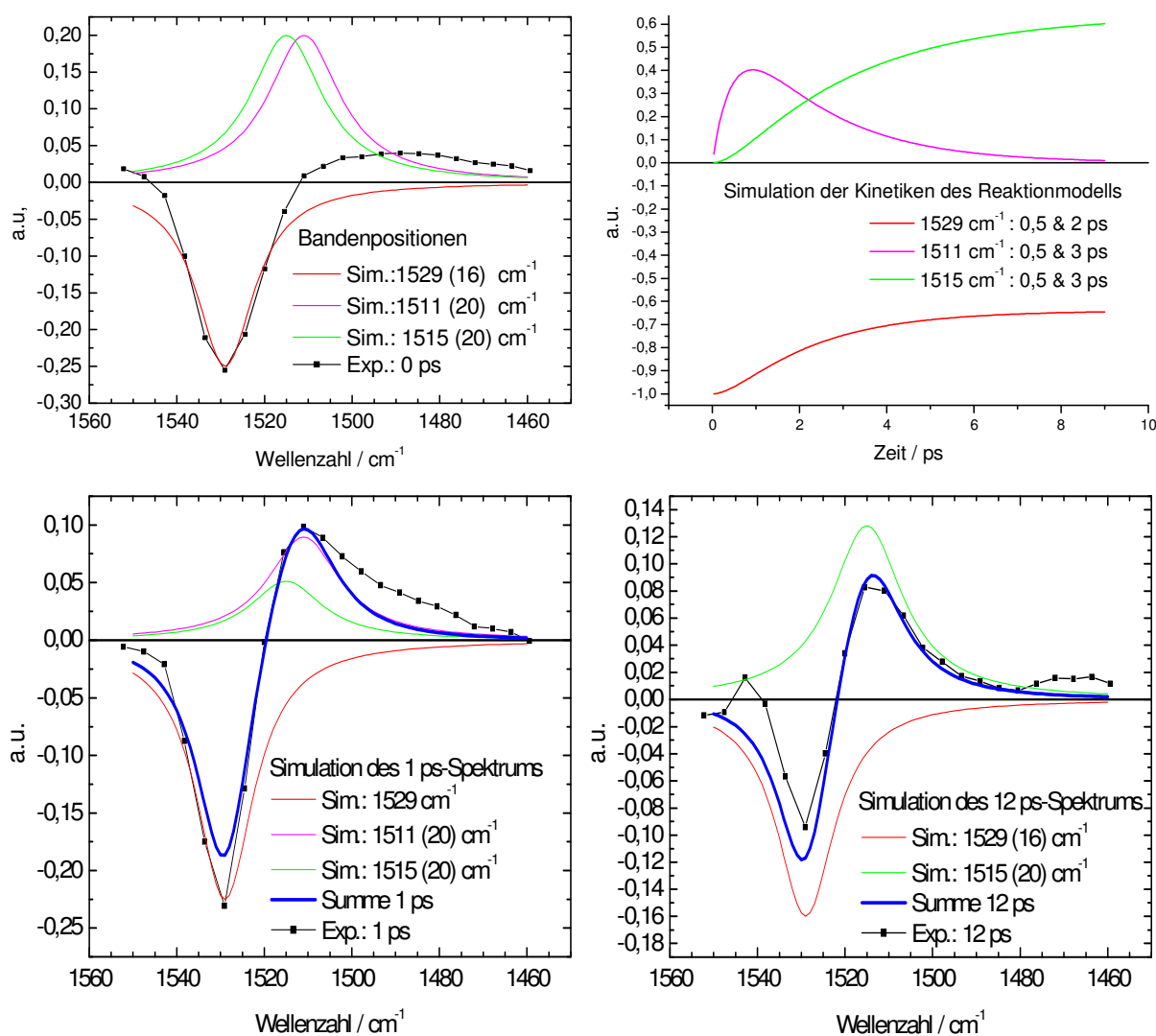


Abbildung 5.1:

Simulation der 1 ps- und 12 ps-Spektren im Ethylenbereich: Oben links: Die experimentell ermittelte BR₅₇₀-Bande bei 1529 cm^{-1} bei 0 ps hat eine Breite von 16 cm^{-1} . Die J-Bande bei 1511 cm^{-1} und die K-Bande bei 1515 cm^{-1} haben eine Breite von 20 cm^{-1} (Lorentz-Bande). Oben rechts: Die Bandendynamik für 1511 , 1515 und 1529 cm^{-1} wird nach dem obigen Reaktionsschema simuliert. Unten links: Mit der simulierten Dynamik werden die Banden für 1 ps skaliert. Das simulierte 1 ps-Spektrum stimmt im Bereich des J-Bandenmaximums mit dem experimentellen 1 ps-Spektrum überein. Die Differenz bei niedrigeren Wellenzahlen entsteht dadurch, dass das simulierte 1 ps-Spektrum keine heißen Zustände berücksichtigt. Unten rechts: Nach 12 ps stimmen experimentelle und simulierte Spektren überein, da die heißen Banden zerfallen sind.

Absorptionsbande (oder S_1 -Absorption) liegt bei 1570 cm^{-1} und damit außerhalb des simulierten Spektralbereichs.

Mit Hilfe des Reaktionsschemas und den eingesetzten Zeitkonstanten wird die Dynamik für jede einzelne Spezies (Absorptionsdifferenzbande) bestimmt. Für die Simulation besteht das Modell aus zwei Reaktionsabläufen mit Reaktionen erster Ordnung der Art: $A \rightarrow B \rightarrow C$. Die Lösung der entsprechenden Differentialgleichung ist eine Summe von Exponentialfunktionen, in die die Zerfallszeiten eingegeben werden. Im obigen Modell zerfällt I gemäß der Quantenausbeute: 64 % nach J und 36 % nach BR*. Das Verhältnis wird in den Amplituden berücksichtigt. Für die Simulation werden nur Schwingungsübergänge $v_0 \rightarrow v_1$ berücksichtigt, über die spektrale Lage der Absorption der Übergänge $v_n \rightarrow v_{n+1}$ in BR* kann keine genaue Annahme gemacht werden.

Beim Vergleich des simulierten 1 ps-Spektrums mit dem experimentellen Spektrum stellt man fest, dass es Übereinstimmungen in den Lagen der Bandenmaxima und im spektralen Muster bei 1519 cm^{-1} gibt. Bei niedrigeren Wellenzahlen im Bereich um 1500 cm^{-1} sind jedoch klare Differenzen zu sehen. Dies ist der Bereich in dem die heißen Schwingungsbanden absorbieren (Kapitel 4.7.2.1). Dort kann das Modell das Experiment nicht simulieren, weil in dem Spektrum die positiven Banden, die von den heißen Schwingungsübergängen ($v_n \rightarrow v_{n+1}$) kommen, nicht berücksichtigt werden. Im experimentellen 12 ps-Spektrum tragen sie aufgrund der 2 ps-Zerfallszeit nicht mehr zur Absorptionsbande bei: das simulierte 12 ps-Spektrum stimmt sehr gut mit der K-Bande bei 1515 cm^{-1} überein.

Die Abweichungen in der Grundzustandsbande sind mit Überlagerungen durch nicht berücksichtigte Banden zu erklären. Gegenüber der 1529 cm^{-1} -Bande liegt zu höheren Wellenzahlen hin verschoben, die Absorption der C=C-Streckschwingung im elektronisch angeregten Zustand, die im 1 ps-Spektrum die Absorptionsdifferenz bei 1540 cm^{-1} gegenüber der Simulation verringern könnte. Bei 12 ps wird durch eine positive Absorption der gleiche Effekt verursacht. In Diller et al. [Dil1998] werden die Abweichungen durch eine zweite K-Bande, die bei 1530 cm^{-1} absorbiert, erklärt. Die Simulation zweier gleich intensiver K-Banden findet hier im Bereich von 1515 cm^{-1} keine Übereinstimmung. Eine Aufteilung mit anderen Amplitudenverhältnissen wäre eine Möglichkeit, die experimentellen Daten auf der "blauen" Flanke der 1529 cm^{-1} -Bande zu erklären. Es wäre genauso möglich, dass diese Bande der Proteinreaktion zu zuordnen ist.

Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Differenz in der 1529 cm^{-1} -Bande zwischen dem experimentellen und dem simulierten Spektrum auf die "rote" Schulter der 1511 cm^{-1} -Bande zurückzuführen. Im Spektrum bei 1 ps machen sich heiße all-trans-Banden als rotverschobener, positiver Beitrag bemerkbar, der in der BR₅₇₀-Bande gegenüber der kalten simulierten BR₅₇₀-Bande fehlt. Daran wird deutlich, dass zum 1 ps-Spektrum heiße all-trans-Schwingungszustände beitragen. Für die Simulation werden die heißen Schwingungsbanden

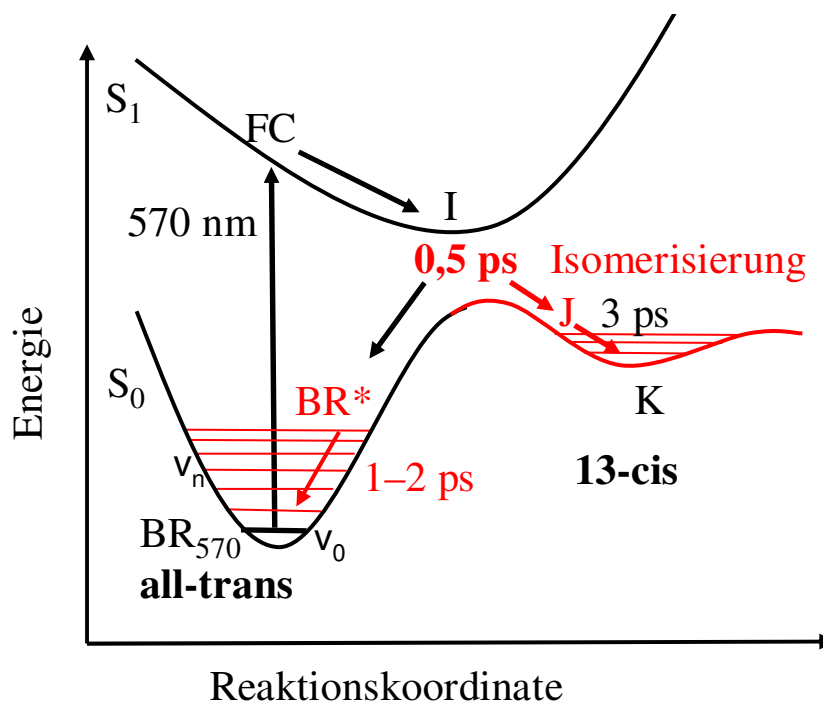


Abbildung 5.2:

Erweitertes Potentialbild. Das Potentialbild von [Dob1988; Mat1988] (Abbildung 1.3) wird durch die wichtigsten Ergebnisse (rot) der hier vorgestellten fs-IR-Absorptionsdifferenzmessungen ergänzt. Die 0,5 ps-Zeitkonstante beschreibt den S_1 -Zerfall, die Isomerisierung und die J-Entstehung. Der BR*- und der J-Zustand werden durch die heißen Schwingungsübergänge geprägt.

des 13-cis-Produkts der 1511 cm^{-1} -Bande, also dem J-Zustand, zugeordnet. Es lässt sich aber nicht genau quantifizieren, wie sich die Beiträge auf die heißen 13 cis-Produktbanden und die all-trans-Grundzustandsbanden aufteilen. Im Rahmen der Simulation wird BR* mit den heißen all-trans-Banden identifiziert, die im 1 ps-Spektrum die Differenz zwischen Simulation und Experiment im Bereich von 1500 cm^{-1} verursachen. Es kann angenommen werden, dass die Energie, die im reaktiven Zweig für den Photozyklus genutzt wird, im nichtreaktiven Zweig vollständig über die heißen Schwingungszustände relaxiert. Die heißen all-trans-Grundzustandsbanden haben somit möglicherweise einen größeren Anteil an der "roten" Schulter als die 13-cis-Banden.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die Simulation der Messergebnisse eine aussagekräftige Bestätigung für das um den Zustand BR* erweiterte Modell (Abbildung 5.2) liefert.

5.2 Ausblick

Die Dynamik auf der S_1 -Oberfläche von bR ist vielfältig untersucht und theoretisch modelliert worden. Jedoch ein detailliertes zweidimensionales Potentialbild von der S_1 -Oberfläche ist nicht bekannt. Aufgrund von Ergebnissen an bR-ähnlichen Molekülen hat sich das folgende zweidimensionale Potentialbild durchgesetzt, das häufig auf die S_1 -Dynamik im bR übertragen wird. Es wird angenommen, dass nach der Anregung des Grundzustands BR₅₇₀ eine schnelle Relaxierung entlang einer hochfrequenten C=C-Streckschwingungsmode aus dem Franck-Condon-Bereich (Abbildung 5.3) heraus geschieht. Danach folgt die Bewegung entlang einer Torsionskoordinate. Dieses Modell wird von Berechnungen am protonierten Schiff Base-Retinal gestützt [Gar1997].

Da diese Prozesse auf der S_1 -Oberfläche innerhalb von 200 fs ablaufen, lassen sie sich nicht einwandfrei mit einer Systemantwort von 200 fs und dem hier erreichten Signal-zu-Rausch-Verhältnis auflösen. Es ist aber möglich, innerhalb der Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustands Momentaufnahmen des IR-Spektrums zu bekommen. Diese Spektren zeigen, dass die C=C-Streckschwingungsmode mit ihrer starken Kopplung an das π -Elektronensystem eine Absorptionsdifferenzbande ergibt, welche durch die Ergebnisse der bR5.12-Experimente identifiziert werden konnte (Kapitel 4.8.2). Die Veränderung der C=C-Bindung im S_1 -Zustand an dieser Bande spektral und zeitlich aufzulösen, ist eine zukünftige Herausforderung.

Weiterhin wurden anhand von Wellenpaketdynamik im elektronisch angeregten Zustand niederfrequente Torsionsschwingungen des Chromophors beobachtet [Zin2001, Kob1001]. Da interessanterweise die HOOP-Bande bei 956 cm^{-1} im 0 ps-Spektrum zu sehen ist, liegt die Interpretation nahe, dass die Torsionsschwingungen die HOOP-Schwingungen beeinflussen. Die HOOP-Banden zerfallen aber nicht gleichzeitig mit dem S_1 -Zustand,

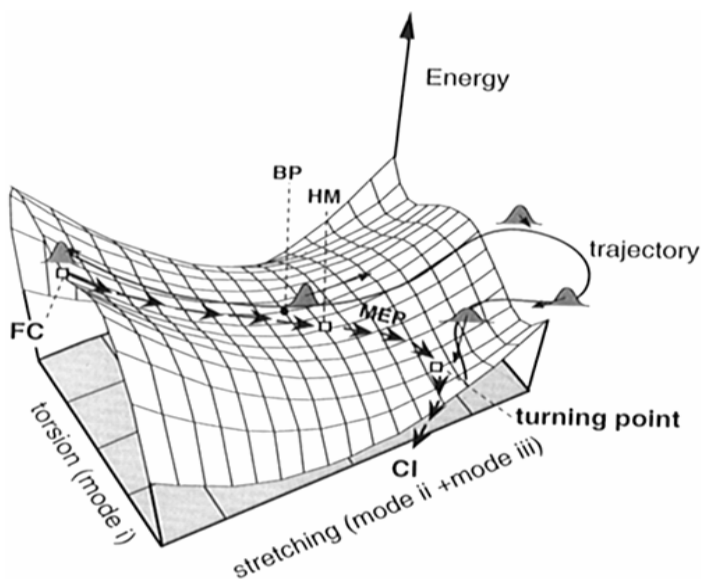


Abbildung 5.3:

“ab initio“ Kalkulation [Gar1997] der Dynamik auf der S_1 -Oberfläche von 11-cis-PSBR. Das zweidimensionale Potentialbild hat eine C=C-Streckschwingungsmode und eine Torsionsmode als Reaktionskoordinaten. Die Trajektorie führt über eine konische Durchschneidung (CI) in den elektronischen Grundzustand. (MEP: Minimal Energy Pathway, BP: Bifurcation Point, HM: Twisting Point).

sondern zeigen im elektronischen Grundzustand eine langsamere Abnahme. Die bisherigen Ergebnisse aus dem HOOP-Bereich decken nur partiell diesen Spektralbereich ab. Um die Annahme über einen verdrehten Chromophor im S_1 -Zustand zu bestätigen, ist eine genauere Untersuchung notwendig.

Es wurde nachgewiesen, dass im bR-Molekül eine Wellenpaketdynamik vom elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand entlang einer konischen Durchschneidung übertragen wird. Dies haben Wang et al. [Wan1994] experimentell an dem Retinalprotein Rhodopsin gezeigt. Auf der Grundlage dieser Messungen wurden mit einer einfachen diabatischen Darstellung die Potentialoberflächen und die Dynamik simuliert (Abbildung 5.4) [Hah2000]. Für Bakteriorhodopsin sind ähnliche Potentialoberflächen denkbar, da sich die Proteine im Aufbau gleichen und ein zu bR vergleichbarer Isomerisierungsprozess (11-cis \rightarrow all-trans) stattfindet. Es wäre also interessant, mit einer Zeitauflösung < 30 fs die Prozesse auf der S_1 -Oberfläche im infraroten Spektralbereich zu untersuchen. So könnte unter anderem das Entstehen der HOOP-Banden zeitaufgelöst, und auf molekularer Ebene ein Nachweis der zweidimensionalen Potentialbilder erbracht werden.

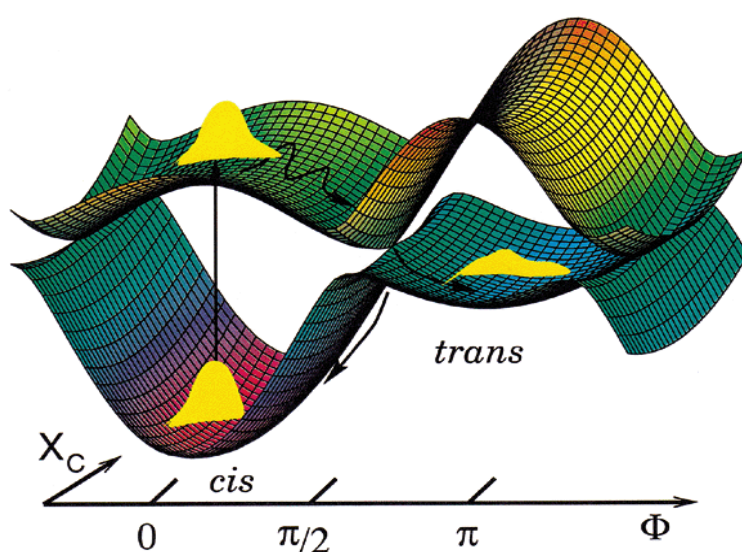


Abbildung 5.4:

Die adiabatischen Potentialflächen des zwei-Zustands-Modells der cis-trans-Isomerisierung in Rhodopsin. Das Wellenpaket (gelb) verzweigt bei der konischen Durchschneidung, die bei $\Phi = \pm\pi/2$ liegt. Mit den berechneten Potentialoberflächen wird die Dynamik der Photoreaktion simuliert [Hah2000].