

# Ultrakurzzeitspektroskopie von isolierten und mikrosolvatisierten Biochromophoren

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)  
der Freien Universität Berlin

dem Fachbereich Physik vorgelegt von

Helmut Lippert  
aus Bonn

Berlin 2004

Berichterstatter: Prof. Dr. I.V. Hertel  
Prof. Dr. M. Wolf

Tag der mündlichen Prüfung: 14.02.2005

Die vorgestellten Arbeiten wurden durchgeführt am *Max-Born-Institut* für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie in Berlin-Adlershof.

Eine finanzielle Förderung erfolgte durch den Sonderforschungsbereich 450 „Analyse und Steuerung ultraschneller photoinduzierter Reaktionen“.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Experimentelle Grundlagen und Instrumentierung</b>	<b>9</b>
2.1	Grundlagen zur Femtosekundenspektroskopie . . . . .	10
2.1.1	Photoinduzierte Prozesse in Molekülen . . . . .	10
2.1.2	Detektion molekularer Dynamik in der Gasphase . . . . .	16
2.2	Ultrakurze Lichtimpulse . . . . .	21
2.2.1	Allgemeine Grundlagen . . . . .	21
2.2.2	Verwendete Lasersysteme . . . . .	23
2.3	Molekularstrahl- und Nachweistechiken . . . . .	27
2.3.1	Physikalische Vorgänge in Molekularstrahlen . . . . .	27
2.3.2	Molekularstrahlexperiment mit Ionennachweis . . . . .	31
2.3.3	Femtosekunden-Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenz-Spektroskopie (FEICO) . . . . .	34
2.4	Theoretisches Modell zur Datenanalyse . . . . .	40
2.4.1	Die Optischen Bloch-Gleichungen . . . . .	41
2.4.2	Praktische Anwendung der Gleichungen . . . . .	45
<b>3</b>	<b>Ultrakurzzeitspektroskopie von isolierten Biochromophoren</b>	<b>49</b>
3.1	Stand der Forschung . . . . .	50
3.1.1	Spektroskopische Befunde zum Pyrrol- und Indol-Monomer . . . . .	50
3.1.2	Nichtstrahlender Zerfall: Der $^1\pi\sigma^*$ -Zustand . . . . .	55
3.1.3	Untersuchungen zum Adenin-Monomer . . . . .	59
3.2	Ultraschnelle H-Atom-Eliminierung in Pyrrol . . . . .	62
3.2.1	Vorbemerkungen zum Experiment . . . . .	62
3.2.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	64
3.2.3	Zusammenfassung . . . . .	72
3.3	Das Indol-Monomer . . . . .	72
3.3.1	Experimentelle Details . . . . .	73

---

3.3.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	74
3.3.3	Zusammenfassung . . . . .	87
3.4	Zerfallsmechanismus des Adenins . . . . .	88
3.4.1	Überführen des Adenins in die Gasphase . . . . .	88
3.4.2	Resultate und Diskussion . . . . .	89
3.4.3	Zusammenfassung . . . . .	93
<b>4</b>	<b>Biochromophore in polarer Clusterumgebung</b>	<b>95</b>
4.1	Stand der Forschung . . . . .	95
4.1.1	Indol in der kondensierten Phase . . . . .	95
4.1.2	Phenol-Solvens-Cluster . . . . .	97
4.1.3	Indol-Solvens-Cluster . . . . .	101
4.1.4	Adenin-Cluster . . . . .	104
4.2	H-Transfer-Reaktion in Indol-Ammoniak-Clustern . . . . .	107
4.2.1	Durchführung der Messungen . . . . .	107
4.2.2	Kleine Mischcluster $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ ( $n \leq 3$ ) . . . . .	109
4.2.3	Theoretische Studien zum Heterodimer . . . . .	134
4.2.4	Große Mischcluster $\text{IndNH}(\text{NH}_3)_n$ ( $n = 4, 5, 6$ ) . . . . .	147
4.2.5	Fragmentradikale $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_{n-1}$ . . . . .	162
4.2.6	Abdampfen von $\text{NH}_3$ . . . . .	174
4.2.7	Zusammenfassende Darstellung des Reaktionsmodells . . . . .	184
4.3	Photophysikalische Prozesse in Indol-Wasser-Clustern . . . . .	191
4.3.1	Experimentelle Details . . . . .	191
4.3.2	Kurzzeit-Ionentransienten . . . . .	192
4.3.3	Langzeit-Ionentransienten . . . . .	198
4.3.4	FEICO-Messungen . . . . .	202
4.3.5	Zusammenfassende Darstellung des Reaktionsmodells . . . . .	204
4.4	Adenin in Clustern . . . . .	206
4.4.1	Das Adenin-Dimer . . . . .	208
4.4.2	Adenin-Wasser-Cluster . . . . .	211
4.4.3	Zusammenfassung . . . . .	214
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>215</b>
	<b>Anhänge</b>	<b>221</b>
<b>A</b>	<b>Allgemeine experimentelle Details</b>	<b>221</b>
A.1	Eichung des Elektronenspektrometers . . . . .	221
A.2	Herstellung des $d_1$ -Indols . . . . .	222

---

<b>B Das KETOF-Verfahren</b>	<b>225</b>
<b>C Der ortsauflösende Ionendetektor</b>	<b>231</b>
C.1 Funktionsweise des Detektors . . . . .	231
C.2 Details zur Auswertung . . . . .	236
C.3 Exemplarische Testmessungen . . . . .	239
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>249</b>

