

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Photophysik und Photochemie der Biochromophor-Moleküle Pyrrol, Indol und Adenin sowie der Cluster-Spezies Indol(NH₃)_n, Indol(H₂O)_n, (Adenin)₂ and Adenin(H₂O)_n mit zeitaufgelösten Methoden untersucht. Das Hauptanliegen ist, die Bedeutung eines optisch verbotenen, repulsiven $^1\pi\sigma^*$ -Zustands und seiner Dynamik aufzuklären. Die verwendeten experimentellen Methoden umfassen die Femtosekunden-Pump-Probe-Spektroskopie im nahen UV-Bereich, Molekularstrahltechniken, Flugzeitmassenspektrometrie und Photoelektronen-Photoionen-Koinzidenz-Detektion. Viele Resultate werden mit Hilfe von *ab initio*-Rechnungen gedeutet.

Für Pyrrol konnte die Existenz des $\pi\sigma^*$ -Zustands zweifelsfrei durch den Femtosekunden-Nachweis des abdissoziierten Wasserstoffs in einem neuartigen Pump-Probe-Schema nachgewiesen werden. Für Indol deuten die experimentellen Ergebnisse auf eine simultane Anregung der langlebigen $\pi\pi^*$ -Zustände 1L_a and 1L_b bei 239 – 263 nm, jedoch nicht auf eine Kopplung mit dem $\pi\sigma^*$ -Zustand hin. Die Photophysik des Adenins wird durch einen energetisch tief liegenden $n\pi^*$ -Zustand bestimmt.

Die Cluster Indol(NH₃)_n zeigen eine komplexe Dynamik auf der fs- und ps-Zeitskala. Für kleine Cluster ($n \leq 3$) wird sowohl die ultraschnelle interne Konversion $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$ als auch ein exothermer H-Atom-Transfer vom Indol zum NH₃ innerhalb von 1 ps beobachtet. Eine anschließende *abfallende* Dynamik auf der Langzeitskala (einige 10 ps) wird als Umorientierung, IVR und/oder nichtadiabatisches Tunneln $\pi\sigma^* \rightarrow S_0$ diskutiert. Für größere Cluster sind die ultraschnellen Vorgängen nicht zu beobachten, während eine *ansteigende* Dynamik auf der ps-Zeitskala eindeutig auf eine strukturelle Umorientierung nach dem H-Transfer zurückgeführt werden kann. Dieses unterschiedliche Verhalten für $n \geq 4$ kann durch geänderte Franck-Condon-Faktoren im Ionisationsprozess bzw. eine Proton-Transfer-Geometrie im Ionenzustand erklärt werden. Für $n \leq 6$ erfährt ein geringer Anteil der Cluster eine ps-Dissoziation nach dem H-Transfer, welche zu den Radikalen NH₄(NH₃)_{n-1} führt. Durch eine KETOF-Analyse wird der Einfluss von NH₃-Abdampfvorgängen in den Clusterionen untersucht.

Die Cluster Indol(H₂O)_n zeigen ebenfalls eine interne Konversion $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$ nach Photoanregung, allerdings keinen vollständigen H-Transfer, welcher hier endothermen Charakter aufweist. Entsprechend dem Fehlen des Transfers gibt es keinen Hinweis auf eine Umorientierung in größeren Clustern bzw. auf eine Fragmentationsreaktion.

Im (Adenin)₂ konkurriert der $n\pi^*$ -Zerfall mit dem $\pi\sigma^*$ -Zerfall, welcher – wie im Indol – in polarer Umgebung aufgrund des großen $\pi\sigma^*$ -Dipolmoments an Bedeutung gewinnt. Aus dem gleichen Grund kann die für Adenin(H₂O)_n beobachtete Dynamik fast ausschließlich dem Übergang $\pi\pi^* \rightarrow \pi\sigma^*$ zugeschrieben werden.

