

Teilprojekt A4: **Steuerung ultraschneller photoinduzierter chemischer Elementarprozesse in freien Metall-Molekülkomplexen und Molekülclustern**

Teilprojektleiter: **Prof. Wolfgang Radloff**
Dienstanschrift: **Max-Born-Institut (MBI)**
Max-Born-Str. 2A, 12489 Berlin

Kommunikation: Tel: +49 30 6392 1240 Fax: +49 30 6392 1259
E-Mail: radloff@mbi-berlin.de

Teilprojektleiter: **Dr. Claus-Peter Schulz**
Dienstanschrift: **Max-Born-Institut (MBI)**
Max-Born-Str. 2A, 12489 Berlin

Kommunikation: Tel: +49 30 6392 1252 Fax: +49 30 6392 1259
E-Mail: cps@mbi-berlin.de

Fachgebiet und
Arbeitsrichtung: **Photochemische Reaktionen, Cluster-Dynamik,**
Lösungsprozesse

Keywords: Photochemical Reactions, Cluster Dynamics, Solvation Processes

Summary of results in the funding period 2001-2004

The goal of the Project A4 is the analysis and control of ultrafast photoinduced reactions in metal-molecule complexes and molecular clusters. Prototypical cluster systems were studied, partially in continuation of investigations already started in the previous funding period but mainly directed to new, highly topical cluster systems of biological relevance. The studies are concentrated in two sub-projects: UP1 Control of chemical reactions in prototypical molecular cluster systems, and UP2 Chromophores solvated in molecular clusters.

In UP1 the efforts were continued to control the fragmentation behaviour of $(\text{NH}_3)_n$ clusters after photoexcitation. The reduction of protonated ions by a pump-control-probe scheme was systematically analyzed for the trimer $(\text{NH}_3)_3$ and larger cluster $(\text{NH}_3)_n$ at varying excitation and control parameters. Time-dependent photoelectron spectra (FEICO) were interpreted for the trimer *ab initio* on the basis of calculated potential surfaces and lead to a full understanding of the different dynamical processes on the fs time scale. As a second example the control of an electron transfer (harpooning) reaction in the van der Waals complex $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$ was studied. Based on our previous observation of stable product formation of BaF on the fs time scale ($\sim 300\text{fs}$) after electronic excitation of the $\tilde{\text{A}}$ state we were now able to demonstrate that the product formation rate can be considerably increased by selective excitation of the C-H

vibrational mode in the parent cluster (IR control pulse at 3.4 μm). The potential and limitations of this method have been elucidated.

In UP2 we have concentrated on the indole molecule – the chromophore of the amino acid tryptophan – in clusters of polar molecules like NH_3 and H_2O . In particular the photoinduced H atom transfer reaction in these cluster systems has been studied in detail. Here the succession of the different process steps has been analyzed for the first time on fs/ps time scale. In agreement with corresponding theoretical predictions the cluster systems excited to the $\pi\pi^*$ electronic state relax very fast ($\sim 50\text{fs}$) by internal conversion into the dark $\pi\sigma^*$ state. For indole(NH_3)_n clusters this process is followed (in sub ps) by the transfer of the H atom of the indole NH group to the (NH_3)_n cluster. After that, a reorientation of the cluster structure occurs on the ps time scale. The different process steps have been elucidated by time-resolved photoelectron spectroscopy. For the indole(H_2O)_n clusters no H transfer reaction could be detected, probably due to the endothermic character of the reaction. The drastic difference between the indole-ammonia and the indole-water cluster system has been confirmed by ab initio calculated potential curves of the heterodimers. According to general theoretical models which describe the crucial role of the $\pi\sigma^*$ state also for the photoinduced dynamics of larger biologically relevant systems (e.g. the DNA bases), the results obtained for the indole chromophore can be treated as decisive for the whole class of aromatic biological molecules with the azine (NH) bond.

Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 2001-2004

Im Teilprojekt standen die Analyse und selektive Beeinflussung von ultraschnellen photoinduzierten Reaktionen in Metall-Molekül-Komplexen und molekularen Clustern im Mittelpunkt. Die Arbeiten wurden an ausgewählten prototypischen Cluster-Systemen durchgeführt, wobei es sich teilweise um die Fortführung von bereits begonnenen Untersuchungen handelte, darüber hinaus aber richtungweisende Ergebnisse an neuen, derzeit hochaktuellen biologisch relevanten Systemen erhalten wurden. Die Arbeiten konzentrierten sich auf zwei Unterprojekte: UP1 Kontrolle chemischer Reaktionen in prototypischen Molekülcluster-Systemen und UP2 Chromophore in einer Solvat-Umgebung

In UP1 wurden die Arbeiten zur Steuerung des Fragmentationsverhaltens von photoangeregten (NH_3)_n Clustern fortgesetzt. Der von uns erstmals demonstrierte Pump- Kontroll-Probe

Mechanismus an einem molekularen Cluster demonstriert worden wurde nun systematisch unter variierten Anregungs- und Kontroll-Parametern für das Trimer $(\text{NH}_3)_3$ und größere $(\text{NH}_3)_n$ Cluster analysiert. Für das Trimer konnten aufgrund zeitabhängiger Photoelektronenspektren (FEICO) konnten mit Hilfe von *ab-initio* Potentialflächen alle wesentlichen Prozesse auf der fs-Zeitskala vollständig verstanden werden. Als weiteres Beispiel konnte die gezielte Beeinflussung einer Elektronentransfer-(Harpooning)-Reaktion für den van der Waals gebundenen Komplex $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$ beobachtet werden. Die fs-Anregung des Systems in den elektronischen $\tilde{\text{A}}$ -Zustand führt zur Bildung des stabilen Endprodukts BaF auf der fs-Zeitskala ($\approx 300\text{fs}$). Wir konnten zeigen, dass die Produkt-Bildungsrate durch selektive Schwingungsanregung mit einem fs-Laserimpuls bei $3,4\mu\text{m}$ (C-H Schwingung im elektronischen Grundzustand) deutlich gesteigert werden kann. Die Möglichkeiten und Grenzen dieser Methode wurden weitestgehend aufgeklärt. Auch am Verständnis der komplexen Fragmentationsprozesse im OCIO -Molekül und in $\text{OCIO}(\text{H}_2\text{O})_n$ wurde weiter gearbeitet [SRN01].

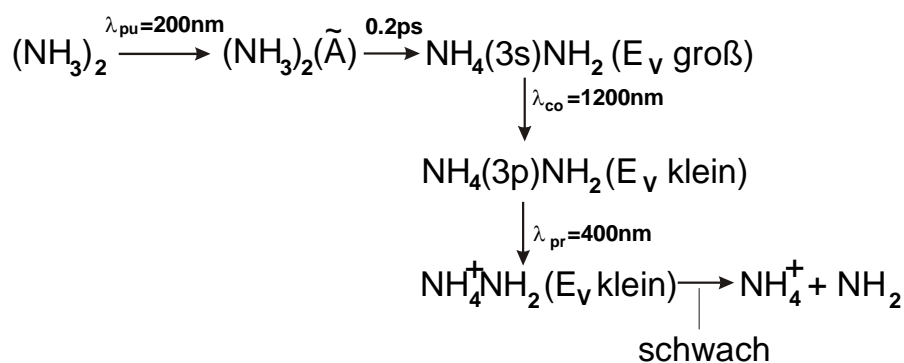
In UP2 wurden die Arbeiten zu laserinduzierten Kurzzeitdynamik an Metall-Molekülclustern ($\text{Na}(\text{NH}_3)_n$, $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_n$) weitgehend abgeschlossen. Im Mittelpunkt der Arbeiten stand jetzt das biologisch interessante System Indol (Chromophor der Aminosäure Tryptophan) in Clustern von polaren Solvens-Molekülen (NH_3 , H_2O) und die photoinduzierte H-Atom-Transfer-Reaktion. In Übereinstimmung mit entsprechenden theoretischen Vorhersagen führt die Anregung des Clustersystems in den $\pi\pi^*$ Elektronenzustand zunächst durch ultraschnelle ($\approx 50\text{fs}$) interne Konversion in den dunklen $\pi\sigma^*$ Zustand. Im Falle der $\text{Indol}(\text{NH}_3)_n$ Cluster schließt sich daran der Transfer des H-Atoms aus der NH-Gruppe des Indols zum $(\text{NH}_3)_n$ Cluster (in sub-ps) an, dem dann eine Umorientierung der Clusterstruktur auf der ps-Zeitskala folgt. Die einzelnen Prozessschritte konnten durch zeitabhängige Photoelektronenspektroskopie (FEICO) aufgeklärt werden. Für die $\text{Indol}(\text{H}_2\text{O})_n$ Cluster ließ sich die H-Transfer-Reaktion nicht nachweisen. *Ab-initio* Potentialkurven für das Heterodimer bestätigen den drastischen Unterschied zwischen dem Indol-Ammoniak und Indol-Wasser. In Übereinstimmung mit den theoretischen Modellen, welche die wesentliche Bedeutung des $\pi\sigma^*$ Zustands für die photoinduzierte Dynamik auch größerer Komplexe herausstellen - insbesondere für die Photochemie der Nucleinbasen - können die für das Indol-Chromophor erhaltenen Resultate als modellhaft für das Verhalten von aromatischen, biologisch interessanten Molekülen mit Azin(NH)-Bindung angesehen werden.

Einzelberichte aus dem letzten Berichtszeitraum (01.07.2001-30.06.2004)

UP1 Kontrolle chemischer Reaktionen in prototypischen Molekülcluster-Systemen

Ammoniak-Cluster $(\text{NH}_3)_n$, die resonant in den elektronischen \tilde{A} -Zustand angeregt werden, unterliegen nach ihrer Ionisation (R2PI) einer starken Fragmentation. Das ist dadurch bedingt, dass die Cluster sowohl im \tilde{A} -Zustand als auch im Ionenzustand durch ultraschnellen H-Atom Transfer bzw. Protonentransfer in energetisch tiefer liegende Potentialminima gelangen, so dass die Schwingungsenergie in beiden Zuständen deutlich erhöht wird. Dies führt zu einer drastischen Fragmentation der Cluster. Dieser Dissoziationsprozess kann durch die Einstrahlung eines geeigneten Femtosekunden-Kontrollimpulses drastisch reduziert werden. Der Kontrollimpuls wird dabei z. B. 1-2 ps nach dem Femtosekunden-Pumpimpuls der Wellenlänge $\lambda_{\text{pu}} = 200 \text{ nm}$ eingestrahlt, d.h. zu einer Zeit, in der die Cluster zu einem beträchtlichen Teil in dem H-Transfer-Zustand $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4(3s)\text{NH}_2$ vorliegen. Die Wellenlänge des Kontrollimpulses wird nun so gewählt, dass mit ihm der darüber gelegene elektronische Zustand $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4(3p)\text{NH}_2$ angeregt wird und das mit einer deutlich verringerten Überschussenergie E_v . Die Ionisation aus diesem Zustand führt zum Protonentransfer-Zustand $(\text{NH}_3)_{n-2}\text{NH}_4^+\text{NH}_2$, der aus Franck-Condon Gründen die gleiche Reduzierung der Schwingungsenergie erfährt, so dass die Fragmentation der Clusterionen stark verringert wird.

Für das Ammoniak-Dimer ($n = 2$) lässt sich das Pump-Kontroll-Probe Schema wie folgt darstellen (siehe [FSR01b]):



Die *ab-initio* Berechnung der betreffenden Potentialflächen ergab einen Abstand $\Delta E(\text{NH}_4(3s \rightarrow 3p)\dots\text{NH}_2) = 1,5 \text{ eV}$, so dass die Einstrahlung des Kontrollimpulses mit $\lambda_{\text{co}} = 1200 \text{ nm}$ ($1,03 \text{ eV}$) eine Reduzierung der Schwingungsenergie um rund $\Delta E_v = 0,5 \text{ eV}$ bewirkte. Auf diese Weise führte die nachfolgende Ionisation durch den Probeimpuls mit $\lambda_{\text{pr}} = 400 \text{ nm}$ zu einer Verringerung des Fragmentationsanteils $\text{NH}_4^+ / (\text{NH}_3)_2^+$ um den Faktor 4 ([FSR01b]).

Die Grundlagen der Untersuchungen zu diesem Kontroll-Szenario wurden anschließend systematisch auf größere Ammoniak-Cluster erweitert. Insbesondere für das Trimer $(\text{NH}_3)_3$ konnten detaillierte Resultate erhalten werden [FRS02b]. Wesentliche Voraussetzungen für den Erfolg dieser Arbeiten waren auch hier die in unserer Gruppe erarbeitete Methode der fs-zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie für Cluster und die für die Auswertung unerlässliche Kenntnis der ab-initio berechneten Potentialflächen. Die Potentialflächen für die H-Transfer-Zustände $\text{NH}_3\text{NH}_4(3s)\text{NH}_2$ und $\text{NH}_3\text{NH}_4(3p)\text{NH}_2$ sowie den Protonentransfer-Zustand $\text{NH}_3\text{NH}_4^+\text{NH}_2$ wurden für die lineare Clustergeometrie berechnet. Der Energieabstand zwischen den beiden H-Transfer-Zuständen ergab sich zu $\Delta E(\text{NH}_3\text{NH}_4(3s \rightarrow 3p)\dots\text{NH}_2) = 1.2 \text{ eV}$. Dieser Wert konnte durch die Analyse der gemessenen Photoelektronenspektren mit guter Genauigkeit bestätigt werden. Die Auswertung der zeitabhängigen Signale lieferte für den angeregten H-Transfer-Zustand des Trimers $\text{NH}_3\text{NH}_4(3p)\text{NH}_2$ Lebensdauern, die in Abhängigkeit von der Kontrollimpuls-Wellenlänge 1400, 1200, 832 nm im Bereich von 0,3...2,7 ps lagen. Für $(\text{ND}_3)_3$ ergaben sich deutlich größere Lebensdauern im Intervall von 1...32ps. Diese Ergebnisse lassen sich in Übereinstimmung mit den theoretischen Abschätzungen durch nichtadiabatische Kopplung des angeregten H-Transfer Zustands mit dem darunter liegenden niedrigsten Zustand $\text{NH}_3\text{NH}_4(3s)\text{NH}_2$ erklären. Analoge Resultate im Hinblick auf Lebensdauer und Isotopieeffekt wurden auch für die größeren Cluster $(\text{NH}_3)_n$, $n > 3$, erhalten [FRS02a]. Danach verringert sich die Lebensdauer des angeregten H-Transfer Zustands mit zunehmender Clustergröße, da die nichtadiabatische Kopplung mit wachsender Dichte der Energieniveaus verstärkt wird: für die Wellenlänge $\lambda_{\text{co}} = 832 \text{ nm}$ sinkt beispielsweise die Lebensdauer von 2,7 ps für $n = 3$ auf 0,15 ps für $n = 6$ [FRS02a].

Der für die größeren Cluster $n \geq 3$ gefundenen Mechanismus für die Relaxation des H-Transfer Zustands unterscheidet sich prinzipiell von dem für das Dimer $\text{NH}_4(3p)\text{NH}_2(\tilde{X})$ erhaltenen Ergebnis [FRS02b]. Dort ist die kurze Lebensdauer ($\sim 130\text{fs}$) isotopenunabhängig und nicht durch interne Konversion, sondern durch die Kreuzung mit der Potentialkurve des repulsiven $\text{NH}_4(3s)\text{NH}_2(\tilde{A})$ -Zustands bedingt.

Die von uns für die Ammoniak-Cluster erhaltenen Ergebnisse demonstrieren, wie unter Anwendung von ab-initio Rechnungen und Photoion-Photoelektron-Koinzidenzexperimenten die Prozesse vollständig verstanden werden können, die der gezielten Beeinflussung der Fragmentationsprozesse in molekularen Clustern zugrunde liegen.

Während im vorhergehenden Abschnitt ein Pump- und Kontroll-Szenario unter Einbeziehung der H-Transfer-Reaktion in $(\text{NH}_3)_n$ Clustern diskutiert wurde, soll nun eine alternative Me-

thode zur selektiven Beeinflussung einer Elektronentransfer-Reaktion in einem Van der Waals Cluster behandelt werden. Wie bereits in der vorherigen Förderperiode demonstriert, wird durch Einstrahlung eines resonanten fs-Impulses bei 618 nm in den Ba...FCH₃ Komplex eine Intracluster-Harpooning-Reaktion initiiert, die zur Bildung des stabilen BaF-Produkts führt. Wie die detaillierte Analyse der zeitaufgelösten Photoion- und Photoelektron-Signale ergab, findet nach der primären Anregung des elektronischen \tilde{A} -Zustands von Ba...FCH₃ zunächst eine interne Konversion zum nächst niederen \tilde{A}' -Zustand statt ($\tau_{IC} = 270$ fs), an die sich innerhalb von 50 fs die Reaktion zu BaF anschließt [SRF01, SFR01]. Die interne Konversion liefert die notwendige Schwingungsenergie, um im \tilde{A}' -Zustand die Reaktionsbarriere zu überschreiten. Regt man den repulsiven \tilde{A}' -Zustand mit fs-Impulsen bei 745 nm direkt an, so erhält man kein BaF-Reaktionsprodukt, sondern nur den ultraschnellen Zerfall des Elternclusters [SRR02b].

Eine Anregung des elektronischen \tilde{B} -Zustands bei 540 nm führt dagegen nach interner Konversion zu den tiefer liegenden Elektronenzuständen ($\tau_{IC} = 70$ fs) zu einem ähnlichen Reaktionsverlauf wie über den \tilde{A} -Zustand und damit zur BaF-Produktbildung [SRR02b].

Unser Anliegen, die Harpooning-Reaktion zu kontrollieren, bestand nun darin, die für den Start der Reaktion notwendige Schwingungsenergie durch selektive Schwingungsvoranregung im elektronischen Grundzustand in das Ba...FCH₃ System einzubringen. Auf diese Weise sollte bei anschließender Anregung in den elektronischen \tilde{A}' -Zustand die Reaktion überhaupt erst ermöglicht, bei Anregung in den \tilde{A} -Zustand deutlich verstärkt werden. In dem fs-zeitaufgelösten Dreifarbenexperiment wird zunächst der fs-IR-Kontrollimpuls zur Schwingungsanregung und einige ps danach der Reaktions-Impuls (bei 745 nm oder 618 nm) eingestrahlt. Die Ionisation von Elterncluster und Produkten erfolgt durch den zeitlich verzögert durchstimmbaren Probe-Impuls bei 400 nm. Wie eine aus der gemeinsamen Arbeit mit dem Theorieprojekt C2 hervorgegangene Publikation zeigt [LMO04], führt die Wellenlänge des Kontrollimpulses bei 3,4 μ m zur Anregung der C-H Valenzschwingung im Ba...FCH₃ Cluster, die wiederum zumindest partiell an die C-F Schwingungsmode ankoppelt. Die Effizienz der Schwingungsanregung ist allerdings begrenzt, da für den Kontroll-Impuls bei 3,4 μ m mit der Impulslänge von etwa 100 fs zwar immerhin 4 μ J Impulsenergie zur Verfügung standen, das Übergangsdipolmoment der C-H Schwingung ($\mu_{CH} \approx 0,1D$) aber relativ klein ist. Die daraus resultierende Intensität des IR-Impulses lag bei relativ starker Fokussierung (Durchmesser etwa 0,25mm) somit bei $2 \cdot 10^{10} \text{W/cm}^2$. Diese Intensität ist allerdings auf die relativ große spektrale Breite der Laserimpulse (ca. 150cm^{-1}) verteilt, so dass die Anregung der extrem schmalen IR-Absorptionslinie nur mit geringer Effizienz möglich ist – anders ausgedrückt:

bei der Anregung mit kurzen Laserimpulsen kommt es nicht allein auf die Intensität an, sondern auf das Quadrat des zeitlichen Integrals über die Feldstärke. Die Anregungswahrscheinlichkeit ist somit proportional zu Impulsenergie und Impulsdauer. Somit sind der Anregung dieser Schwingung mit den verfügbaren und sinnvollen fs-Laserimpulsen grundsätzliche Grenzen gesetzt. Dies ist im Infrarotgebiet besonders kritisch, denn der Keldysh-Parameter $\gamma \propto (I_p/I\lambda^2)^{1/2}$ (I_p = Ionisationspotenzial, I = Laserintensität, λ = Wellenlänge) ist in unserem Falle bereits bei 2.15, d.h. die Intensität liegt nur um einen Faktor 4 bis 5 unter der Feldionisationsgrenze. Neben der lasertechnischen Grenze arbeiten wir also auch sehr dicht an der grundsätzlichen physikalischen Grenze für diese Methode.

Wie die theoretischen Abschätzungen (Teilprojekt C1) und unsere experimentellen Ergebnisse belegen, konnte aber trotz dieser Einschränkungen ein deutlicher Effekt der selektiven Schwingungsvoranregung erhalten werden. In Abb. 1 ist links die Zeitabhängigkeit des BaF⁺-Produktsignals für die Reaktions-Wellenlänge $\lambda_{pu} = 745$ nm (a) bzw. $\lambda_{pu} = 618$ nm (b) und Ionisation durch den Probeimpuls bei $\lambda_{pr} = 400$ nm dargestellt, wie sie in analoger Weise in früheren Experimenten ohne IR-Vorimpuls gemessen wurde.

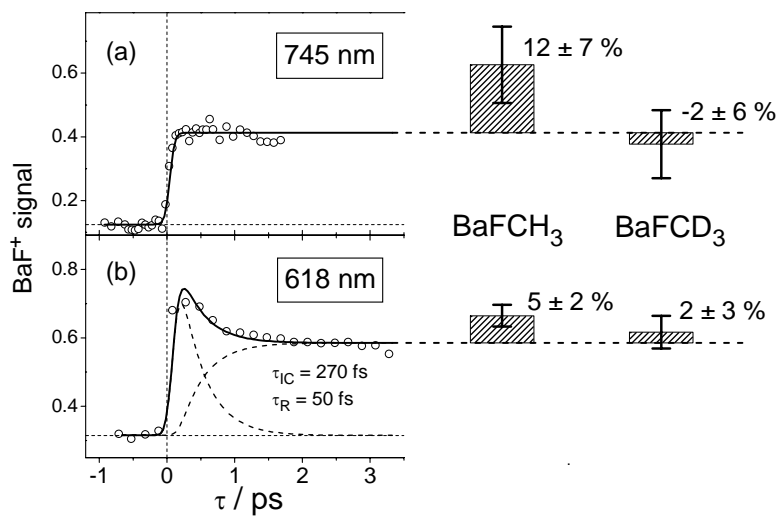


Abb.1 BaF⁺-Produktsignal, erhalten im 3-Farben Kontroll-Pump-Probe Experiment mit $\lambda_{co} = 3,4 \mu\text{m}$, $\lambda_{pu} = 745$ nm (a) bzw. $\lambda_{pu} = 618$ nm (b), $\lambda_{pr} = 400$ nm. Links: Zeitabhängiges Signal ohne Kontrollimpuls Rechts: BaF⁺ Signalzuwachs für Ba...FCH₃ nach Einstrahlung des Kontrollimpulses 1 ps vor dem Pumpimpuls; kein Zuwachs für Ba...FCD₃

Im rechten Teil von Abb. 1 ist die relative Zunahme des Produktsignals BaF⁺ wiedergegeben, die erhalten wird, wenn der Elternkomplex Ba...FCH₃ durch den IR-Kontrollimpuls bei $\lambda_{co} = 3,4 \mu\text{m}$ etwa 1 ps vor dem Pumpimpuls angeregt wird. Der Nachweis erfolgte hier durch

den Probeimpuls 3 ps nach dem Pumpimpuls. Wie man erkennt, sind die statistischen Schwankungen der gemessenen Signalerhöhung trotz langer Mittelung (ca. $4 \cdot 10^4$ Impulse) relativ groß. Eine eindeutige Bestätigung für den gemessenen Effekt erhielten wir durch eine Wiederholung des Experiments bei identischen Laserparametern, aber dem Austausch von CH_3F durch CD_3F im Gasreservoir der Clusterquelle. Bei gleichen Messzeiten und vergleichbaren Fehlergrenzen (siehe Fig. 1, rechts) wird für $\text{Ba}\dots\text{FCD}_3$ keine BaF -Signaländerung durch IR-Voranregung beobachtet. Da die C-D Valenzschwingung bei längeren Wellenlängen (ca. $4,4 \mu\text{m}$) liegt, war hier mit dem IR-Kontrollimpuls bei $3,4 \mu\text{m}$ keine Schwingungsvoranregung möglich.

Damit ist die kontrollierte Beeinflussung der Harpooning-Reaktion in $\text{Ba}\dots\text{FCH}_3$ Clustern durch selektive Schwingungsvoranregung eindeutig demonstriert. Die Größe des gemessenen Effekts für $\lambda_{\text{pu}} = 745 \text{ nm}$ ist vergleichbar mit der aus der theoretischen Behandlung folgenden Abschätzung [LMO04]. Gleichzeitig werden an diesem Beispiel auch die Grenzen einer Schwingungsanregung im elektronischen Grundzustand mit fs-Laserimpulsen deutlich. Zum einen wirken die in der Regel kleinen Übergangsdipolmomente für reine Schwingungsanregung begrenzend (im Gegensatz dazu führte der oben beschriebene, durch den IR-Kontrollimpuls induzierte elektronische Übergang in $(\text{NH}_3)_n$ -Clustern zu einer sehr effizienten Besetzung des angeregten H-Transfer-Zustands). Zum anderen sind fs-Laserimpulse wegen ihrer inhärent großen Spektralbreite generell für die Anregung schmalbandiger Schwingungsübergänge weniger geeignet. Für derartige Experimente empfiehlt sich daher die selektive IR-Anregung mit ps oder ns Laserimpulsen, an die sich dann entsprechende Experimente zur fs-Dynamik anschließen lassen.

UP2 Chromophore in einer Solvat-Umgebung

In diesem Unterprojekt waren die Arbeiten auf das biologisch interessante System des Indol-Chromophors in Clustern von polaren Solvensmolekülen wie NH_3 und H_2O konzentriert. Für Indol, das Chromophor der Aminosäure Tryptophan, war aus theoretischen Arbeiten [1,2] bekannt, dass die Photophysik entscheidend durch einen dunklen Rydberg-ähnlichen $\pi\sigma^*$ -Zustand geprägt wird, der durch interne Konversion über den optisch angeregten $\pi\pi^*$ -Zustand besetzt wird. In diesem Zustand ist ein signifikanter Anteil der Elektronenladung entlang der N-H Bindung vom N- zum H-Atom verschoben. Bei Anlagerung von $(\text{H}_2\text{O})_n$ Clustern sollte

die Elektronenladung vollständig vom Indol-Molekül abgetrennt und im Cluster solvatisiert sein [2]. Analoge Studien an Phenol(NH₃)_n Clustern [3] ergaben, dass simultan mit dem Elektronentransfer ein Protonentransfer und somit im Endeffekt ein H-Atom Transfer erfolgt. Erste Experimente mit ns Laserimpulsen zeigten [4], dass auch für Indol(NH₃)_n Cluster ein solcher H-Transfer möglich ist.

Im Mittelpunkt unserer Arbeiten stand nun die Analyse der photoinduzierten H-Transfer-Reaktion in Indol(NH₃)_n und Indol(H₂O)_n Clustern, wobei sowohl deren Dynamik als auch die Energetik aufgeklärt werden sollten. Dazu wurden Pump-Probe Experimente mit fs-Laserimpulsen durchgeführt, bei denen sowohl die zeitabhängigen Ionensignale als auch die Spektren der koinzidenten Photoelektronen ausgewertet wurden.

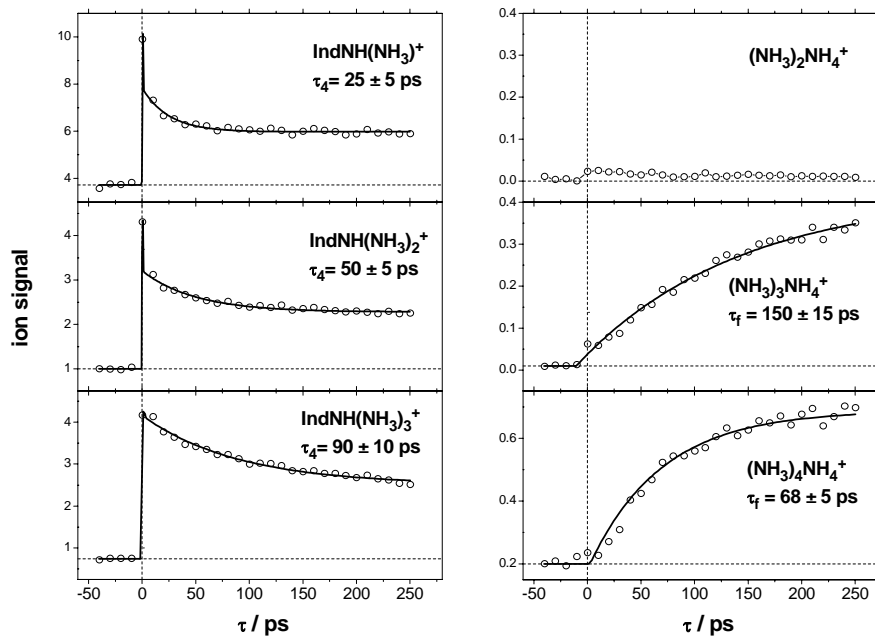


Abb. 2 Ionensignale von Indol(NH₃)_n Clustern und deren Fragmenten (NH₃)_{n-1}NH₄ als Funktion der Verzögerungszeit τ zwischen Pump (263 nm) und Probe (395 nm) Impulsen

In Abb. 2 sind die zeitabhängigen Ionensignale der Elterncluster Indol(NH₃)_n⁺ und der Produktcluster (NH₃)_{n-1}NH₄⁺ auf der ps-Zeitskala dargestellt. Dabei betrug die Energie des Pumpphotons 4,71 eV (263 nm), d.h. lag um 0,37 eV über dem niedrigsten $\pi\pi^*$ -Zustand von Indol(NH₃)₁. Zusammen mit der Probephoton-Energie von 3,14 eV (395 nm) war eine Überschussenergie von 0,6 eV für Indol(NH₃)₁⁺ gegeben, da dessen Ionisationspotential bei

7,25 eV liegt [SHL02]. Wie in Abb. 2 erkennbar, wächst die Zerfallszeit τ_4 der Elterncluster mit zunehmender Clustergröße n . Das Signal für die Produktbildung mit der Zeitkonstante τ_1 weist einen drastischen Einbruch beim Übergang von $(\text{NH}_3)_3\text{NH}_4^+$ zum nächst kleineren Produkt $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_4^+$ auf. Das ist der direkte Beweis für die Bildung der neutralen Produkt-Radikale $(\text{NH}_3)_{n-1}\text{NH}_4$ als Folge der H-Transfer Reaktion, da für $(\text{NH}_3)_3\text{NH}_4$ das Ionisationspotential mit 2,97 eV kleiner, für $(\text{NH}_3)_2\text{NH}_4$ mit 3,31 eV aber größer als die Probephotonen-Energie von 3,14 eV ist.

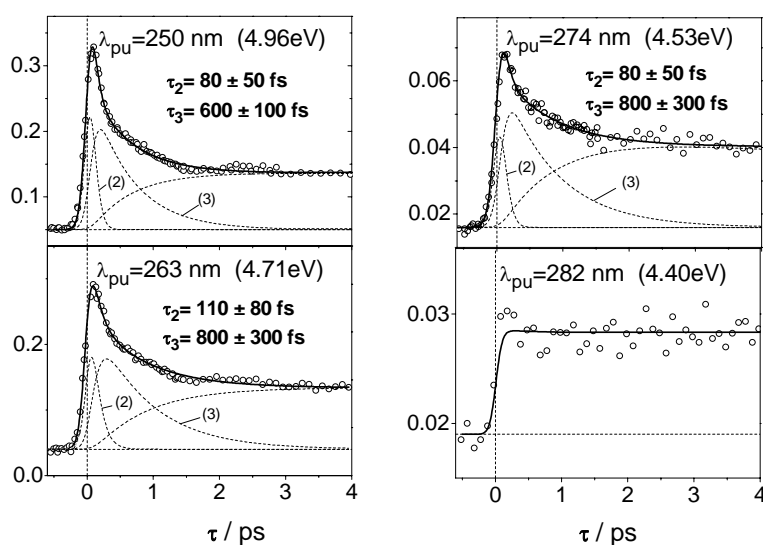


Abb. 3 *Indol* $(\text{NH}_3)_1^+$: Zeitabhängige Signale für verschiedene Pump-Wellenlängen λ_{pu} und die Probe-Wellenlänge $\lambda_{\text{pr}} = 400 \text{ nm}$. Die ausgezogenen Kurven sind theoretische Fitkurven gemäß dem Modell (siehe Text)

Im sub-ps Bereich wurde für die Elterncluster eine relativ komplexe Dynamik gefunden. In Abb. 3 ist als Beispiel das Ionensignal für das Heterodimer für 4 verschiedene Pumpwellenlängen wiedergegeben. Für die 3 kürzeren Wellenlängen $\lambda_{\text{pu}} = 250, 263, 274 \text{ nm}$ stellt sich der Signalverlauf jeweils als Überlagerung von 2 Anteilen mit den Zeitkonstanten τ_2 und τ_3 heraus, während für die längste Wellenlänge $\lambda_{\text{pu}} = 282 \text{ nm}$ keine Kurzzeitdynamik beobachtet wird. Die Interpretation dieser beiden Anteile gelang durch die Auswertung der zugehörigen Photoelektronenspektren in Kombination mit eigenen theoretischen ab-initio basierten Abschätzungen [RLS]. In Abb. 4 sind links die Elektronenspektren für das Heterodimer für 4 verschiedene Verzögerungszeiten τ zwischen Pump (263 nm)- und Probe (395 nm)-Impuls dargestellt (vgl. [LSH03b]). Wie man sieht, nimmt der dicht oberhalb $E_{\text{el}} = 0$ gemessene Peak

von $\tau = 0$ zu $\tau = 250$ fs drastisch ab, was sich nur durch eine ultraschnelle Änderung der elektronischen Struktur des Clusters durch interne Konversion erklären läßt.

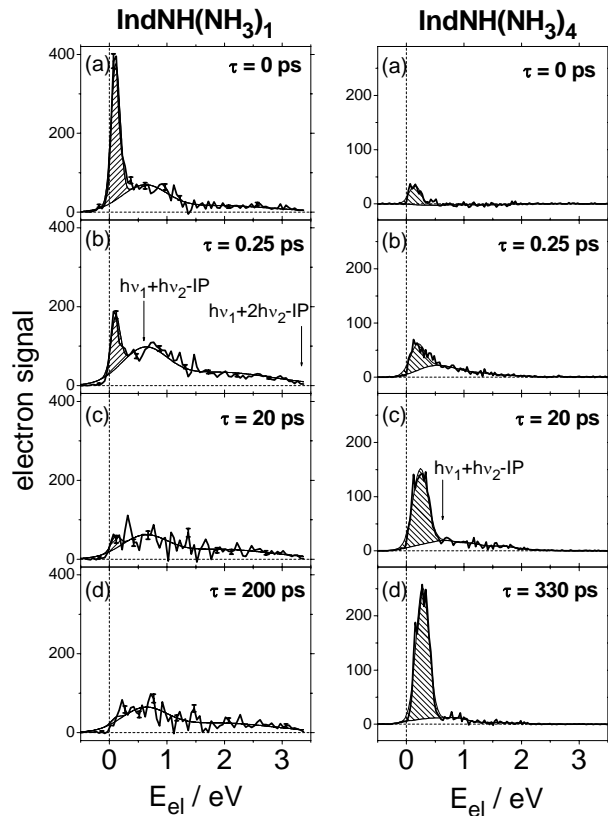


Abb. 4 Elektronenspektren für $\text{Indol}(\text{NH}_3)_1^+$ und $\text{Indol}(\text{NH}_3)_4^+$ für verschiedene Verzögerungszeiten τ zwischen Pump (263 nm) und Probe (395 nm) Impulsen

Da die energetische Lage dieser Peaks sehr gut mit den Franck-Condon Relationen („propensity rule“) korrespondiert (Überschussenergie im $\pi\pi^*$ -Zustand: 0,37 eV , im Ion: 0,6 eV), kann seine rapide Abnahme mit der Zeitkonstante τ_2 nur als Widerspiegelung der internen Konversion vom primär angeregten $\pi\pi^*$ -Zustand zu dem oben charakterisierten $\pi\sigma^*$ -Zustand verstanden werden. Diese Schlussfolgerung wird auch durch den Signalverlauf bei $\lambda_{\text{pu}} = 282$ nm (siehe Abb. 3) bestätigt. Wie aus unserer theoretischen Arbeit folgt, liegt die vertikale Anregungsenergie des $\pi\sigma^*$ -Zustands von $\text{Indol}(\text{NH}_3)_1$ bei 4,47 eV [RLS], so dass bei der Pump photon-Energie von 4,4 eV eine Konversion von $\pi\pi^*$ zu $\pi\sigma^*$ aus energetischen Gründen nicht möglich ist.

Aus den theoretischen Betrachtungen folgt ferner, dass für den Transfer des H-Atoms vom Indol zum NH_3 -Molekül auf der $\pi\sigma^*$ -Potentialfläche Zeiten im Bereich einiger 100 fs benö-

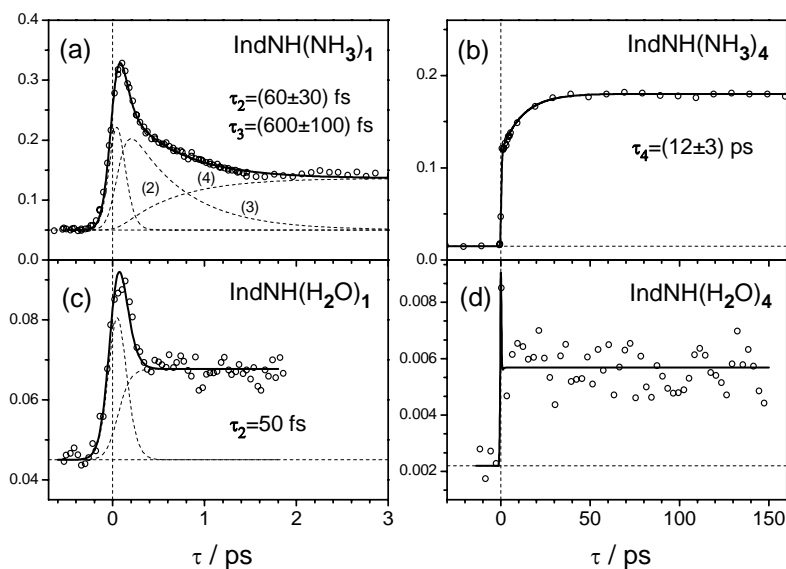


Abb. 5 Vergleich der zeitabhängigen Ionensignale von Indol(NH_3)₁ (a), Indol(NH_3)₄ (b), Indol(H_2O)₁ (c) und Indol(H_2O)₄ (d). Pump-Wellenlänge $\lambda_{\text{pu}} = 250 \text{ nm}$, Probe-Wellenlänge $\lambda_{\text{pr}} = 400 \text{ nm}$

In Korrelation mit der Umorientierung zur Gleichgewichtsgeometrie GG (5) mit der Zeitkonstanten τ_4 kann ausreichend Schwingungsenergie in der intermolekularen Bindung akkumulieren, so dass ein Teil der IndN(NH_3)_{n-1}NH₄ Komplexe fragmentiert und zur Bildung der Clusterradikale (NH_3)_{n-1}NH₄ mit der Zeitkonstante τ_f führt (siehe Abb. 2) [LSH02]. Generell ließen sich nur Fragmentensignale bis $n = 6$ nachweisen. Für $n > 6$ verläuft die H-Transfer Reaktion im elektronischen Grundzustand der Indol(NH_3)_n Cluster und ist daher mit unseren Methoden nicht mehr zu beobachten.

Wir haben ein Großteil der Experimente mit deuterierten Clustern IndND(ND_3)_n wiederholt und die Zeitkonstanten der einzelnen Prozessschritte für den D-Transfer bestimmt [LSH03c]. Dabei stellte sich heraus, dass im sub-ps Bereich, d. h. für die Zeitkonstanten τ_2 und τ_3 , kein Isotopieeffekt auftritt, die entsprechenden Prozesse also ohne Barriere ablaufen. Im ps-Bereich wurde dagegen sowohl für die Reorientierung mit τ_4 als auch die Produktbildung mit τ_f ein Isotopieeffekt gemessen, der für die Elterncluster – abhängig von Clustergröße n und Pumpwellenlänge λ_{pu} – einen Faktor 1,2 bis 4,0 ausmachte. Dazu wurden verschiedene Interpretationsmodelle diskutiert, wie z. B. geringe Barrieren zwischen verschiedenen Isomeren der beiden Isotopomere. Eine vollständige Erklärung des Isotopieeffektes steht allerdings noch aus.

Im Verlauf des Berichtszeitraumes wurde ferner die Dynamik der photoinduzierten Prozesse in Indol(H₂O)_n Clustern untersucht und mit der in den Indol(NH₃)_n Clustern verglichen (siehe [LSH03d]). Die Experimente wurden mit den gleichen Laserparametern ausgeführt, da sich die spektroskopischen Parameter beider Systeme nur wenig unterscheiden [5]. In Abb. 5c, d sind typische Ergebnisse dargestellt, die für Indol(H₂O)₁ und Indol(H₂O)₄ nach Anregung bei $\lambda_{pu} = 250$ nm und Ionisation bei $\lambda_{pr} = 400$ nm erhalten wurden. Das Indol(H₂O)₁⁺ Signal zeigt den schnellen Signalabfall mit $\tau_2 = 50$ fs, der dem vergleichbaren Signalabfall bei Indol(NH₃)₁⁺ entspricht und daher als Folge der internen Konversion vom primär angeregten $\pi\pi^*$ -Zustand zum $\pi\sigma^*$ -Zustand verstanden werden kann. Es fehlt aber bei Indol(H₂O)₁⁺ der sich anschließende Abfall mit τ_3 , der für Indol(NH₃)₁⁺ bei $\tau_3 = 600$ fs liegt und dem H-Transfer auf der $\pi\sigma^*$ -Potentialfläche zugeordnet wurde. In ähnlicher Weise fehlt für Indol(H₂O)₄⁺ (Abb. 5d) der Signalanstieg mit τ_4 , der für Indol(NH₃)₄⁺ mit $\tau_4 = 12$ ps als Folge der Umorientierung der Clusterstruktur nach dem H-Transfer identifiziert wurde. Da es uns darüber hinaus nicht gelang, trotz extrem hoher Intensitäten des Probeimpulses (bis zu 10^{13} W/cm² für $\lambda_{pr} = 800$ nm) protonierte Wassercluster (H₂O)_{n-1}H₃O⁺ als Produkt einer möglichen H-Transfer Reaktion nachzuweisen, kamen wir zu dem Schluss, dass eine solche Reaktion in Indol(H₂O)_n Clustern nicht (oder nur in nicht messbarer Quantität) stattfindet.

Eine Durchsicht der entsprechenden Literatur ergab, dass auch für das ähnliche Phenol(H₂O)_n System bisher keine H-Transfer Reaktion nachgewiesen werden konnte. In den theoretischen Arbeiten zu Phenol(H₂O)_n und Phenol(NH₃)_n Clustern [6] wurde gezeigt, dass im letzteren Fall der H-Transfer Zustand energetisch deutlich abgesenkt ist im Vergleich zum vertikal angeregten Zustand, und damit der H-Transfer eine exotherme Reaktion darstellt. Im Gegensatz dazu liegt für Phenol(H₂O)_n Cluster nur ein schwach ausgeprägtes Minimum vor, so dass ein H-Transfer wenig wahrscheinlich ist.

Abschließend kann festgestellt werden, dass durch unsere Arbeiten die komplexen photoinduzierten Prozesse im System von Indol-Chromophor und Ammoniak- bzw. Wasser-Clustern weitgehend aufgeklärt werden konnten. Die Dynamik der verschiedenen, aufeinander folgenden Prozessschritte wurde analysiert und in Korrelation zu dem theoretisch ermittelten Verlauf der Potentialflächen für das Heterodimer interpretiert. Die wesentliche Rolle des $\pi\sigma^*$ -Zustands für die Photochemie der H-Transfer-Reaktion wurde dabei bestätigt. Die generelle Bedeutung dieser Ergebnisse besteht nun darin, dass entsprechende theoretische Arbeiten

[6,7] nahelegen, dass photochemische Prozesse in komplexeren biologisch relevanten Systemen, wie Aminosäuren und DNA-Basen, in ähnlicher Weise durch einen $\pi\sigma^*$ -Zustand bestimmt werden. Das gilt insbesondere für die DNA-Base Adenin, für die sowohl theoretische als auch erste experimentelle Ergebnisse vorliegen [6-8]. Um zu demonstrieren, dass sich letzteres System auch in der Solvatumgebung von $(\text{H}_2\text{O})_n$ Clustern mit den von uns erarbeiteten Methoden und den für das Indol-Chromophor gewonnenen Erkenntnissen analysieren lässt, sollen zum Abschluss dieses Berichts erste experimentelle Resultate an diesem System präsentiert werden. In Abb. 6 sind die zeitabhängigen Ionensignale für das Adenin-Monomer und -Dimer sowie für Adenin gebunden an ein oder zwei H_2O -Moleküle dargestellt.

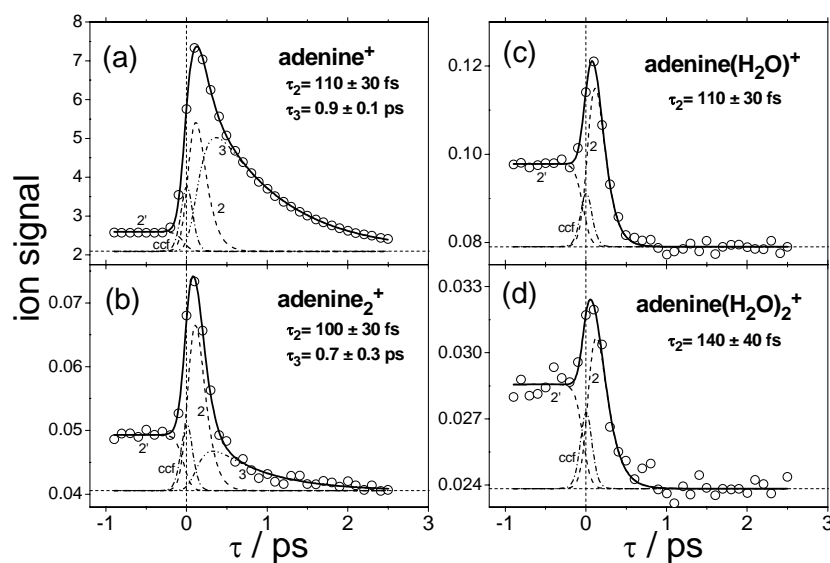


Abb. 6 Ionensignale von $(\text{Adenin})_{1,2}$ und $\text{Adenin}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}$ als Funktion der Verzögerungszeit τ zwischen Pump (250 nm) und Probe (400 nm) Impulsen. Die durchgezogenen Fitkurven stellen die Überlagerung der verschiedenen (gestrichelten) Anteile dar.

Wie für das Indol-Chromophor wurde auch hier für die Anregung die Pump-Wellenlänge von 250 nm und für die Ionisation die Probe-Wellenlänge von 400 nm benutzt. Für die Dynamik des Adenin-Monomers wurden Zeitkonstanten erhalten, die näherungsweise mit den Ergebnissen der Gruppe Stolow [USZ] übereinstimmen, während von der Kim-Gruppe [8] nur die längere Zeitkonstante τ_3 gefunden wurde. Die charakteristischen Änderungen im Zeitverhalten des Adenin-Dimers sowie der $\text{Adenin}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Cluster sind noch nicht verstanden (für $\text{Adenin}(\text{H}_2\text{O})_{1,2}$ wurden von Kim [9] bei $\lambda_{\text{pu}} = 262$ nm Zerfallskonstanten von 220 fs gemessen). Diese Ergebnisse stellen eine große Herausforderung für weitere experimentelle und theoretische

sche Arbeiten zur Photochemie dieses Systems sowie der weiteren DNA-Basen und ihrer Dimere dar.

Referenzen

- [1] A.L. Sobolewski, W. Domcke, Chem. Phys. Lett. 315 (1999) 293
- [2] A.L. Sobolewski, W. Domcke, Chem. Phys. Lett. 329 (2000) 130
- [3] A.L. Sobolewski, W. Domcke, J. Phys. Chem. A105 (2001) 9275
- [4] C. Dedonder-Lardeux, D. Grosswasser, C. Jouvét, S. Martrenchard, Phys. Chem. Commun. 4 (2001) 1
- [5] J. Hager, M. Ivanco, M.A. Smith and S.C. Wallace, Chem. Phys. 105 (1986) 397
- [6] A.L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux and C. Jouvét, Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 1093
- [7] A.L. Sobolewski, W. Domcke, Eur. Phys. J. D20 (2002) 369
- [8] H. Kang, B. Jung, and S.K. Kim, J. Chem. Phys. 118 (2003) 6717
- [9] H. Kang, K.T. Lee, S.K. Kim, Chem. Phys. Lett. 359 (2002) 213

Veröffentlichungen des Teilprojekts

2001

- TNM01** R. Takasu, K. Nishikawa, N. Miura, A. Sabu, K. Hashimoto, C. P. Schulz, I. V. Hertel and K. Fuke *Photodissociation spectroscopy of Li-H₂O and Li-D₂O complexes* J. Phys. Chem. **105** (2001) 6602-8
- SRN01** V. Stert, H.-H. Ritze, E. T. J. Nibbering, W. Radloff; *Ultrafast photochemistry in OClO molecules analyzed by femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy* Chem. Phys. **272** (2001), 99-110
- SRF01** V. Stert, H.-H. Ritze, P. Farmanara, W. Radloff; *Mechanism of the laser initiated ultrafast intracuster reaction in Ba...FCH₃ and Ba...FCD₃* Phys. Chem. Chem. Phys. **3** (2001), 3939-3945
- SHS01** V. Stert, L. Hesse, C.P. Schulz W. Radloff; *Photoinduced ultrafast dynamics in Ag(NH₃)_n clusters* Chem. Phys. Lett. **341** (2001) 501-506
- SFR01** V. Stert, P. Farmanara, H.-H. Ritze, W. Radloff, K. Gasmi, A. Gonzalez-Urena; *Femtosecond time-resolved electron spectroscopy of the intracuster reaction in Ba...FCH₃* Chem. Phys. Lett. **337** (2001) 299-305
- HBS01** I. V. Hertel, C. Bobbert, C. P. Schulz, P. Farmanara, H.-H. Ritze, V. Stert and W. Radloff, *Clusters with polar molecules: Ultrafast dynamics, time resolved photoelectron spectroscopy and femtosecond control, in The Physics and Chemistry of*

Clusters, Proceedings of the 117th Nobel Symposium in Cluster Physics, ed. by Campbell, E. E. B. and Larson, M. 180-190 (Singapore, World Scientific 2001)

- FSR01a** P. Farmanara, V. Stert, W. Radloff and I.V. Hertel; *Ultrafast internal conversion in highly excited toluene monomers and dimers*
J. Phys. Chem. A **105** (2001) 5613-5617
- FSR01b** P. Farmanara, V. Stert, H.-H. Ritze, W. Radloff and I.V. Hertel; *Control of the fragmentation of excited ammonia clusters by femtosecond infrared laser pulses*
J. Chem. Phys. **115** (2001) 277-284
- Far01** P. Farmanara, *Femtosekunden-Laserspektroskopie an molekularen Modellsystemen und Clustern*, **Dissertation** (2001), I. V. Hertel and W. Radloff eds. (Freie Universität, Berlin, 2001)
- BSc01** C. Bobbert and C.P. Schulz, *Solvation and Chemical Reaction of Sodium in Water Clusters*, Eur. Phys. J. D **16** (2001) 95-97
- Bob01** C. Bobbert, *Reaktion, Solvation und Energietransfer in Natrium-Wasser-Clustern*, **Dissertation**, (2001), I. V. Hertel and C. P. Schulz eds. (Freie Universität, Berlin, 2001)

2002

- SRR02a** V. Stert, H.-H. Ritze, W. Radloff, K. Gasmi, A. Gonzalez-Ureña; *Wave packet dynamics on the repulsive potential surface of BaFCH₃ excited at 745 nm*
Chem. Phys. Lett. **355** (2002) 449-456
- SRR02b** V. Stert, H.-H. Ritze, W. Radloff; *Ultrafast intracuster reaction in BaFCH₃ excited to the electronic \tilde{B} state*
Chem. Phys. Lett. **354** (2002) 269-273
- SRR02c** V. Stert, H.-H. Ritze, W. Radloff, K. Gasmi, A. Gonzalez-Ureña; *Femtosecond time-resolved analysis of the laser-initiated intracuster reaction in BaFCH₃*; in *Femtochemistry and Femtobiologie*, A. Douhal and J. Santamaria eds. (World Scientific, Singapore, 2002) 122-126
- SHL02** V. Stert, L. Hesse, H. Lippert, C.P. Schulz, and W. Radloff; *Dynamics of Hydrogen Atom Transfer in Indole(NH₃)_n Clusters*
J. Chem. Phys. A **106** (2002) 5051-5053
- LSH02** H. Lippert, V. Stert, L. Hesse, C.P. Schulz, W. Radloff and I.V. Hertel; *Hydrogen atom transfer in indole(NH₃)_n clusters: formation dynamics of (NH₃)_{n-1}NH₄, n = 1-6, fragments*
Eur. Phys. J. D **20** (2002) 445-448
- FRS02a** P. Farmanara, H.-H. Ritze, V. Stert, W. Radloff, and I. V. Hertel; *Ultrafast dynamics in the excited hydrogen atom transfer states of ammonia clusters*
Eur. Phys. J. D **19** (2002) 193-209
- FRS02b** P. Farmanara, H.-H. Ritze, V. Stert, W. Radloff, and I. V. Hertel; *Ultrafast photodissociation dynamics and energetics of the electronically excited H atom transfer state of the ammonia dimer and trimer*
J. Chem. Phys. **116** (2002) 1443-1456

2003

- LSH03a** H. Lippert, V. Stert, L. Hesse, C.P. Schulz, I.V. Hertel and W. Radloff; *Indole(NH₃)_n Clusters: Hydrogen Atom Transfer Initiated by Femtosecond Laser pulses*
Ultrafast Phenomena XIII, R.J.D. Miller, M.M. Murnane, N. Scherer, and A.M. Weiner eds. (Springer-Verlag Berlin, 2003) 110-112
- LSH03b** H. Lippert, V. Stert, L. Hesse, C.P. Schulz, I.V. Hertel and W. Radloff; *Analysis of hydrogen atom transfer in photoexcited indole(NH₃)_n clusters by femtosecond time-resolved photoelectron spectroscopy*; J. Phys. Chem. A **107** (2003) 8239-50
- LSH03c** H. Lippert, V. Stert, L. Hesse, C.P. Schulz, I.V. Hertel, W. Radloff; *Isotope effect of the photoinduced H(D)-transfer reaction in indole-ammonia clusters*
Chem. Phys. Lett. **371** (2003) 208-216
- LSH03d** H. Lippert, V. Stert, L. Hesse, C.P. Schulz, I.V. Hertel and W. Radloff; *Ultrafast photoinduced processes in indole-water clusters*; Chem. Phys. Lett. **376** (2003) 40-8
- SBS03** C. P. Schulz, C. Bobbert, T. Shimosato, K. Daigoku, N. Miura and K. Hashimoto, *Electronically excited states of sodium-water-clusters*, J. Chem. Phys. **119** (2003) 11620-11629
- USZ** S. Ullrich, T. Schultz, M. Z. Zgierski and A. Stolow, *Direct observation of electronic relaxation dynamics in Adenine via time-resolved photoelectron spectroscopy*, J Am. Chem. Soc. (in press)
- SSH** C. P. Schulz, A. Scholz and I. V. Hertel, *Ultrafast energy redistribution in photoexcited sodium-ammonia clusters*, Isr. J. Chem. (in press)
- RLS** H.-H. Ritze, H. Lippert, V. Stert, W. Radloff and I. V. Hertel, *Theoretical study of the hydrogen atom transfer in the heterodimer indole-ammonia and comparison with experimental results*, J. Chem. Phys. (in press)
- LSS** H. Lippert, V. Stert, C. P. Schulz, I. V. Hertel and W. Radloff, *Comparison of ultrafast photoinduced processes in indole(NH₃)_n and indole(H₂O)₄ clusters*, in Femtochemistry VI, ed. by (Proceedings (World Scientific, 2004) in press
- LMO04** H. Lippert, J. Manz, M. Oppel G. Paramonov, W. Radloff, H.-H. Ritze and V. Stert, *Control of breaking strong versus weak bonds of BaFCH₃ by femtosecond IR+VIS laser pulses: theory and experiment*, Phys. Chem. Chem. Phys., submitted

Wissenschaftliche Mitarbeiter des Teilprojektes in der Förderungsperiode 2001-2004

Prof. Dr. Wolfgang Radloff, Dr. Claus-Peter Schulz, Prof. Dr. Ingolf Hertel, Dr. Volker Stert (bis 07/03), Dr. Hans-Hermann. Ritze, Dr. Thomas Schultz (seit 06/03), Dr. Valentin Petrov

Doktoranden: Lukas Hesse (bis 05/03), Helmut Lippert, Elena Samoilova (seit 12/03)