



**Spektroskopische Untersuchungen zu Struktur-  
und Substitutionsabhängigkeiten von  
Ionisationsenergien an Indolderivaten**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

**Sascha Wiedemann**

aus Leverkusen

Düsseldorf, November 2009

aus dem Institut für Physikalische Chemie I  
der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. R. Weinkauff

Koreferent: PD Dr. M. Schmitt

Tag der mündlichen Prüfung:

18.11.2009





# Inhaltsverzeichnis:

1. Einleitung .....	1
2. Gewählte Zielsubstanzen .....	16
2.1.  Modellsysteme für flexible Moleküle .....	16
2.2.  Verwendete Substanzen und Testmoleküle .....	21
3. Theoretische und apparative Grundlagen .....	26
3.1. Spektroskopische Grundlagen .....	26
3.1.1.  Beschreibung elektronischer Übergänge, der Franck-Condon-Faktor .....	33
3.1.2.  Die Ionisation von Molekülen .....	38
3.2. Die Photoelektronen-Spektroskopie (PES) .....	47
3.3. Zero Kinetic Energy - (ZEKE) und Mass Analysed Threshold Ionisation - (MATI) Spektroskopie .....	52
3.3.1.  Grundlagen der ZEKE - Spektroskopie .....	54
3.3.2.  Pulsfeldionisation (PFI) und Rydbergzustände .....	60
3.3.3.  Grundlagen der MATI – Spektroskopie .....	63
3.4. Apparative Grundlagen .....	65
3.4.1.  Die Entwicklung des Überschallstrahls .....	65

3.4.2.	Die Kühlung im Überschallstrahl: Exp. Beobachtungen .....	69
3.4.3.	Beurteilung der Kühleffizienz der einzelnen Trärgase .....	72
3.4.4.	Das Photoelektronen-Spektrometer (theor. Überlegungen) .....	76
3.4.5.	Bestimmung des mechanischen Delays der Düse ....	87
3.5	Einige Grundlagen für theoretische Rechnungen .....	90
4.	Methodik und exp. Aufbau .....	96
4.1.	Experimenteller Aufbau .....	99
4.1.1.	Der Probeneinlass in der Einlasskammer .....	103
4.1.2.	Die bewegliche Ionenquelle .....	108
4.1.3.	Das Photoelektronen (PE)-Spektrometer: Die (Elektronen-) Energiemessung .....	112
4.1.4.	Das Zwei-Farben-Laser-System .....	115
4.2.	Das Vakuumsystem .....	118
4.3.	Der Detektor .....	119
4.3.1.	Elektronendetektion .....	119
4.3.2.	Massenspektrometrie zum Nachweis der Ionen ....	122
4.4.	Messelektronik und Auswerteprogramm .....	124
4.4.1.	Aufnahme der REMPI-Spektren .....	124
4.4.2.	Aufnahme der PE-Spektren .....	126

4.5.	Anforderungen an die PE-Apparatur .....	127
4.6.	Die Eichung der einzelnen Komponenten .....	130
4.6.1.	Eichung des Flugzeit-Massenspektrometers .....	130
4.6.2.	Eichung der PE-Apparatur .....	132
4.6.3.	Eichung der Laser .....	133
5.	Messungen und Auswertungen .....	134
5.0	Indol und 3-Methylindol .....	136
5.1	3-Methoxyindol (5-MI) .....	137
5.1.1.	REMPI-Spektrum .....	137
5.1.2.	PE-Spektrum (über den $S_0 - S_1$ – Ursprung) .....	143
5.1.3.	Doppelresonantes Zweifarben – Ionisationsspektrum .....	146
5.1.4.	ZEKE – Spektrum .....	148
5.1.5.	Zusammenfassung der Ergebnisse des 5-MI .....	150
5.2	5-Methoxytryptamin (5-MT) .....	152
5.2.1	REMPI-Spektrum .....	152
5.2.2	PE-Spektren .....	156
5.2.3	Doppelresonante Zweifarben – Ionisationsspektren .....	161
5.2.4	Zusammenfassung der Ergebnisse des 5-MT .....	162
5.3	Melatonin (N-Acethyl-5-Methoxytryptamin) .....	164
5.3.1	REMPI-Spektren .....	165

5.3.2	PE-Spektren .....	169
5.4	Veränderung der Ionisationsenergien in Abhängigkeit der Indolsubstitution (vom Indol zum Melatonin).....	173
5.5	Das zyklische Dipeptid cyclo-Gly-Phe (cGF) .....	181
5.5.1	REMPI-Spektrum .....	183
5.5.2	PE-Spektren .....	187
5.6	Das zyklische Dipeptid cyclo-Phe-Trp .....	190
5.6.1	Die Trp-Seite des cyclo-Phe-Trp .....	193
5.6.2	Veränderung der Ionisationsenergie .....	203
5.6.3	Die Phe-Seite des cyclo-Phe-Trp .....	206
5.6.4	Kurzes Fazit über die Wechselwirkungen im Bichromophor .....	211
6.	Zusammenfassung und Ausblick .....	214
6.1.	Zusammenfassung .....	214
6.2.	Ausblick .....	220
6.3.	<i>Conclusion and abstract</i> .....	222
7.	Literaturverzeichnis .....	225
8.	Anhänge .....	235
8.1.	Abkürzungsverzeichnis .....	235
8.2.	Danksagung .....	237
8.3.	Erklärung .....	238









## 1 Einleitung:

Makromoleküle bilden eine wichtige Basis für viele Stoffe des täglichen Lebens. Beispiele finden sich in biologischen Strukturen und biochemischen Prozessen oder auch in der Industrie bei polymeren Werkstoffen. In der Natur bestehen viele wichtige molekulare Komponenten aus Peptiden, Proteinen und Nukleinbasen. Diese sind modular aufgebaut.

Der modulare und sequenzielle Aufbau der Peptide und Proteine aus Aminosäuren (Primärstruktur) wird von der DNA festgelegt. Dabei werden die Aminosäuren zu Kettenmolekülen zusammengefügt. Es gibt 20 natürliche Aminosäuren. Dementsprechend ist die Sequenzvielfalt und daraus folgend die Strukturvielfalt von Peptiden und Proteinen sehr groß. Sie sind verantwortlich für die biologische Aktivität und dem Aufbau aller Organismen auf der Erde. Die typische Länge biologisch aktiver Proteine liegt zwischen 60 und 600 Aminosäuren. Jedoch sind auch viel größere Peptide bekannt. Die meisten der 20 natürlichen Aminosäuren sind chiral. In der Natur kommen sie alle nur in der L-Form vor. In der Forschung kennt und verwendet man noch andere Aminosäuren und -derivate sowie die jeweiligen Stereoisomere. In der vorliegenden Arbeit werden nur die L-Formen verwendet.

## 1 Einleitung:

---

Die Struktur wird in mehrere Ordnungsebenen aufgeteilt. Die Primärstruktur eines Peptids ist die Abfolge der Aminosäuren. Die Sekundärstruktur beinhaltet die Lage der Seitenketten. Bei der Tertiärstruktur handelt es sich um die Anordnung der gesamten Kette im Raum, d.h. ob sie linear ausgestreckt, gefaltet oder sogar wie eine Helix um eine imaginäre Mittelachse gedreht ist. Die Quartärstruktur letztendlich beschreibt die Lage der Ketten untereinander. Sie können z.B. umeinander gewunden sein (Doppelhelix) oder parallel zueinander liegen (kristalline Struktur).

Die Sequenz eines Peptids beschreibt die Reihenfolge, in der die einzelnen Aminosäuren kondensiert sind. Dabei gibt es bei linearen Peptiden immer zwei endständige Aminosäuren. Das Ende, welches noch die Carbonsäuregruppe trägt, wird als C-Terminus oder c-terminales Ende bezeichnet, entsprechend das Ende mit der Aminogruppe als N-Terminus oder n-terminales Ende. Die verwendete Nomenklatur nennt die Aminosäure am N-Terminus als erstes im Namen ( $\text{H}_2\text{N-Gly-Ala-COOH}$  heißt somit Glycin-Alanin oder kurz Gly-Ala).

Die räumliche Struktur der Peptid- oder Proteinkette – genauer die Sekundär- und Tertiärstruktur - hängt von vielen Faktoren ab. Zum einen ist die räumliche Ausrichtung der Seitenketten der

## 1 Einleitung:

---

Aminosäuren zu nennen, zum anderen die nicht-kovalenten Wechselwirkungen (wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, van-der-Waals-Wechselwirkungen, etc.). Dabei wird zwischen intermolekularen und intramolekularen Wechselwirkungen unterschieden. Intermolekulare Wechselwirkungen sind Bindungen zur Umgebung (Nachbar- oder Lösungsmittelmoleküle). Bei intramolekularen Wechselwirkungen gehören die beiden lokalen Gruppen zu ein und demselben Molekül.

Die Bedeutung der Struktur ist vielfältig. Sie ist wichtig für die molekulare Erkennung des Substrats oder die biologische Aktivität (enzymatische Aktivität, Blocken). Die statische Form ist dabei eine Möglichkeit der Struktur und stellt nur einen kleinen Anteil der Eigenschaften dar. Auch die Flexibilität und die Möglichkeit der Umlagerung zu anderen Konformeren können in Gegenwart des Substrats wichtig sein. Das Verständnis der biologischen Aktivität eines Proteins ist deshalb so schwierig zu erhalten, da Enzym und Substrat während der Kontaktierung erhebliche strukturelle Anpassungen eingehen können. Für medizinische Anwendungen hätte man aber gerne strukturell starre Substanzen, um die Wirkung auf ein Substrat begrenzen zu können. In zyklischen Peptiden ist die Bewegungsfreiheit und Strukturvielfalt stark eingeschränkt. Sie sind deshalb auch Gegenstand der Peptid- und Wirkstoffforschung

## 1 Einleitung:

---

[KES99, KES00]. Ein Beispiel eines zyklischen Peptides, das als Wirkstoff zum Einsatz kommt, ist das Grammicidin S. Aber auch zyklische Dipeptide wurden schon im Hinblick auf die Krebstherapie untersucht [GRA00].

Aminosäuren haben grundsätzlich den gleichen strukturellen Aufbau. Bis auf wenige Ausnahmen besitzen sie in der Mitte eine Ethylgruppe, die in Position 1 und 2 substituiert ist. Am einen Ende des Ethyls sind eine Aminogruppe und eine Carbonsäuregruppe. Diese beiden Gruppen geben den Aminosäuren ihren Namen und bilden durch Kondensationsreaktionen die Peptidkette. Die Gruppe am anderen Ende des Ethyls bestimmt die Aminosäure selbst. Die Struktur, die nicht zu der Peptidkette gehört, wird Seitenkette genannt. Die entscheidet über die chemischen Eigenschaften der Aminosäure.

Drei der Aminosäuren haben eine Besonderheit, eine chromophore Seitenkette. Damit ist eine funktionelle Gruppe gemeint, die besonders leicht Photonen absorbiert. Sie zeichnen sie dadurch aus, dass sie einen großen Absorbtiionsquerschnitt besitzen und auf Grund ihres  $\pi$  - Systems auf rotwelligeres Licht absorbieren als die anderen Aminosäuren. Gemeint sind die Aminosäuren Tryptophan (mit Indol als Chromophor), Phenylalanin (Benzol) und Tyrosin (Phenol). Sie

## 1 Einleitung:

---

sind darum beliebte Forschungsobjekte für Spektroskopiker, weil sie leicht vermessen werden können.

Der vorhin erwähnte Aufbau aus  $\alpha$ ,  $\beta$  substituierter Ethylgruppe hat viele Funktionen im menschlichen Körper. Als Beispiel seien die Neurotransmitter erwähnt, die Signale im Gehirn weiterleiten. Ein Grundstoff, aus dem viele dieser Neurotransmitter sind, ist Phenylethylamin. Es besitzt an einem Ende eine Aminogruppe und am anderen Ende eine Phenylgruppe. Es ist leicht aus der Aminosäure Phenylalanin zugänglich, da nur die Carbonsäuregruppe abgespalten werden muss. In vielen Lebensmitteln ist die Warnung aufgedruckt, dass eine Phenylalaninquelle enthält ist. Viele Menschen reagieren mit einer Unverträglichkeit auf diese Substanz. Einer der Gründe könnte die strukturelle Ähnlichkeit sein, die eben erwähnt wurde.

Auch mit der Indolgruppe statt der Phenylgruppe existieren viele Substanzen im Organismus. Erwähnt seien hier das Tryptamin selbst, das Serotonin (5-Hydroxytryptamin), das Melatonin (5-Methoxy-N-Acetyltryptamin) und das Halluzinogen Psilocin (4-Hydroxy-N,N-dimethyltryptamin). Am letzten Molekül erkennt man, dass viele Drogen und drogenähnliche Substanzen den gleichen Grundaufbau haben wie Neurotransmitter, bewirken sie doch ähnliche Effekte im

## 1 Einleitung:

---

Gehirn, wenngleich in viel stärkerem Ausmaße. Das macht diese Substanzklasse für uns interessant.

Eine wichtige Eigenschaften zur Beschreibung von Molekülen sind ihre elektronischen Eigenschaften. Darum zählen vor allem ihre Ionisationsenergie. Ein ionisiertes Molekül liegt als Radikal vor und ist damit sehr reaktiv. Gleichzeitig ist es damit auch sehr gefährlich für den menschlichen Organismus. Darum gibt es viele Gegenmaßnahmen, um zu verhindern, dass diese freien Radikale im Körper Schaden anrichten können. Ein bekannter Radikalfänger ist Ascorbinsäure, Vitamin C.

Eine weitere wichtige elektronische Eigenschaft von Molekülen ist die Lage ihrer angeregten Zustände wie z.B. der  $S_1$ - oder der  $S_2$ -Zustände etc. Es ist bekannt, dass viele Moleküle im angeregten Zustand ihre chemischen Eigenschaften teilweise sehr stark ändern (z.B. wird das pyramidale Ammoniak planar) oder sogar Reaktionen eingehen, die sie sonst nicht eingehen würden. Ein Beispiel dieser unerwünschten Reaktionen ist die Dimerisierung von Thymin. Bei Thymindimeren handelt es sich um eine DNA-Mutation, welche durch UV-Strahlung induziert wird. Dabei verbinden sich zwei auf einem DNA-Doppelstrang übereinander liegende Thymin-Basen kovalent zu einem Dimer. Besonders anfällig für eine solche

## 1 Einleitung:

---

Mutation sind Hautzellen, die dem Sonnenlicht ausgesetzt sind. Aus diesem Grund werden Thymindimere als eine wesentliche Ursache für die Entstehung von Hautkrebs diskutiert [ALB01]. Darum ist es wichtig diese Eigenschaften zu untersuchen. Doch die Fähigkeit, Photonen zu absorbieren, ist nicht nur negativ für Organismen. Die Photosynthese von Pflanzen ist darauf ausgelegt, mittels geeigneter Moleküle erst die Photonen zu absorbieren, dann auf andere Moleküle zu übertragen und von dort aus in Form von chemischer Energie zu speichern. Das ist nur möglich, wenn sie alle beteiligten Moleküle in direkter Nachbarschaft zueinander befinden. Darum finden die allermeisten Prozesse auch im Lösungsmittel statt.

Jedoch sind Informationen über diese elektronischen Eigenschaften im Lösungsmittel wegen den inhomogenen Verbreiterungsmechanismen schwierig zu erhalten. Wir schlagen hier deshalb einen Weg ein, bei welchem durch einen Vergleich von experimentellen Daten in der Gasphase und theoretischen Daten eine Strukturbestimmung erfolgt. Da die Gasphasenspektren scharf sind, erhalten sie exakte Informationen über die Moleküleigenschaften. Dadurch wird eine Überprüfung und Eichung der theoretischen Methoden möglich. Da sich die Theorie durch die Entwicklung neuer Methoden und dem Bau neuer leistungsfähiger Computer in Zukunft schnell weiterentwickeln wird, kann sie später sicherlich den

## 1 Einleitung:

---

Transfer in das Lösungsmittel leisten. In der Summe ist dieser Ansatz systematisch. Er wird bereits jetzt und in der Zukunft noch verstärkt als Screening-Methode für die Medikamentensuche verwendet. Nähere Informationen zu den gewählten Zielmolekülen siehe Kapitel 2.

Ziel dieser Arbeit ist es, von ausgesuchten Substanzen die elektronischen Eigenschaften wie die  $S_0 - S_1$  - Übergangsenergien und vor allem die Ionisationsenergien in Abhängigkeit ihrer Konformation und ihrer Struktur zu bestimmen. Die Substanzen sollen der o.g. Struktur entsprechen und eine relevante Funktion im Organismus haben. Die Wahl fiel auf das Melatonin. In Kombination mit dem 5-Methoxyindol (dem Chromophor des Melatonins) und dem 5-Methoxytryptamin (der Zwischenstufe) bildet sich eine zusammenhängende Messreihe. Tryptophan selbst besitzt die geringste Ionisationsenergie aller Aminosäure und ist deswegen am einfachsten zu ionisieren. Zudem ist Indol selber ein sehr gut untersuchtes Molekül und für Spektroskopie am leichtesten zugänglich, wodurch auch 5-Methoxyindol einfach spektroskopisch zugänglich sein sollte. Hier können viele frühere Daten als Vergleich herangezogen werden.

## 1 Einleitung:

---

Ein zweiter Weg, der bestritten wurde und von dem die ersten Schritte gemacht wurden, ist die Fortsetzung meiner Diplomarbeit [WEI04, WIE03]. Hier wurde das zyklische Dipeptid cyclo-Gly-Trp untersucht. Es wurde der Ansatz gewählt, in wie weit ein zweiter Chromophor die elektronischen Eigenschaften des ersten Chromophors verändert. Gesucht wurde ein zyklisches Dipeptid, welches aus zwei verschiedenen chromophoren Aminosäuren besteht. Gewählt wurde das cyclo-Phe-Trp, mit der Phenylgruppe als zweiter Chromophor. Damit man Aussagen treffen kann, wie sich die Eigenschaften des Phenylrings ändern, muss er auch isoliert untersucht werden. Darum wurde hier als zusätzliche Substanz das cyclo-Gly-Phe gewählt, da die Glycinseitenkette keine zusätzlichen Konformere ausbildet.

Zyklische Peptide haben gegenüber linearen Peptiden zwei Vorteile. Zum einen sind sie weniger polar, da ihre polaren Endgruppen in einer Amidbindung gebunden sind. Die benötigte Düsentemperatur während der Messung ist damit geringer im Vergleich zur Messung von linearen Dipeptiden. Zum anderen ist die Anzahl der thermisch besetzten Konformere geringer. Es ist wichtig, die Anzahl der thermisch besetzbaren Konformere und ihre relative Energie zueinander zu kennen. Sie erleichtert uns nachher die Auswertung.

## 1 Einleitung:

---

In dieser Arbeit wurden verschiedene Methoden gewählt, um die elektronischen Eigenschaften zu untersuchen. Als Vergleich werden Indol und 3-Methylindol ausgewählt, die als reine Chromophore die einfachsten Moleküle bilden und somit als Basis für die komplexeren Moleküle dienen. Von allen fünf Zielsubstanzen (5-Methoxyindol, 5-Methoxytryptamin, Melatonin, cyclo-Gly-Phe und cyclo-Phe-Trp) wurden REMPI-Spektren zur Bestimmung der  $S_0-S_1$ -Übergangsenergien gemessen. Mit Hilfe dieser Übergangsenergien wurden Photoelektronenmessungen zur Ermittlung der Ionisationsenergien durchgeführt. Ziel war es, vor allem die Veränderung der Ionisationsenergie zu bestimmen.

Dabei kommen vor allem zwei Effekte zum Tragen. Der erste Effekt ist die Anlagerung einer Seitenkette am Indolring (Substitution). Dabei muss man noch unterscheiden zwischen dem induktiven Effekt (I-Effekt) und dem mesomeren Effekt (M-Effekt). Beim induktiven Effekt wird die Ladung nur partiell verändert (die Elektronendichte im Chromophor wird verändert). Beim mesomeren Effekt wird mind. eine Doppelbindung bewegt (hierbei verändert sich die Anzahl der Elektronen). Dadurch kann man mindestens eine neue mesomere Grenzformel zeichnen. Eine Erhöhung der Ladungsdichte oder der Ladung im Ring wird als +I-Effekt bzw. als +M-Effekt bezeichnet. Eine Alkylgruppe hat einen +I-Effekt und

## 1 Einleitung:

---

keinen M-Effekt. Dabei wird die Stärke des +I-Effektes um so größer je länger die Gruppe ist. Mit jedem weiteren Kettenglied wird die Steigerung aber kleiner, da hauptsächlich das erste Atom in der Kette für den Effekt verantwortlich ist und der induktive Effekt stark abstandsabhängig ist. Mit steigender Kettenlänge sollte die Ionisationsenergie immer weiter fallen, aber die Unterschiede immer kleiner werden. Die Methoxygruppe hingegen hat einen -I-Effekt und einen +M-Effekt. Da der mesomere Effekt echte Ladungen verschiebt, der induktive Effekt aber nur Ladungsdichten, überwiegt der +M-Effekt den -I-Effekt der Methoxygruppe. Wir erwarten also, dass sich die Ionisierungsenergie im 5-Methoxyindol deutlicher absenkt als beim 3-Methylindol (im Vergleich zum Indol). Beim 5-Methoxytryptamin, in welchem beide Seitenketten vorhanden sind, sollte sich die Absenkung der Ionisierungsenergie verstärken, da sich beide Gruppen gegenseitig nicht stark behindern. Sie verhalten sich möglicherweise additiv. Ob die gesamte Absenkung größer, kleiner oder vergleichbar der Summe beider Einzelabsenkung ist, darüber kann an dieser Stelle nur spekuliert werden. Eine genaue Antwort erhalten wir erst nach den Messungen.

Die erste Messreihe ist 5-Methoxyindol, 5-Methoxytryptamin und Melatonin. Nach den REMPI-Spektren wurden PE-Spektren und danach doppelresonante Zweifarben-REMPI-Ionisationsspektren

## 1 Einleitung:

---

aufgezeichnet. Bei der letzt genannten Methode ist die Auflösung der Ionisationsenergie besser als bei den PE-Messungen. Die dabei benutzte Apparatur wurde so umgebaut, dass wir in der Lage waren, zeitlich kurz hintereinander REMPI- und PE-Spektren aufzuzeichnen. Vom 5-Methoxyindol gelang es sogar, ein hochaufgelöstes doppelresonantes ZEKE – Spektrum zu messen, welches von allen gewählten Methoden zur Bestimmung der Ionisationsenergie die beste Energieauflösung hat. Weiterhin galt es, die aus Literaturdaten bestimmte Zuordnung der Konformere (5-Methoxyindol [in Vorbereitung] und 5-Methoxytryptamin [MSC09b] durch Dr. M. Schmitt sowie Melatonin [ZWI04] durch Prof. T. Zwier) durch unsere Ergebnisse zu bestätigen. Die dabei erzielten PE-Spektren sind in ihrer Art einzigartig, da die untersuchten Substanzen in ihrer Masse und in ihrer Komplexität größer sind als die bislang mittels PES untersuchten Moleküle.

In der zweiten Messreihe wurden von den beiden zyklischen Dipeptiden cyclo-Gly-Phe und cyclo-Phe-Trp REMPI-Spektren und Photoelektronenspektren aufgezeichnet (das cyclo-Phe-Trp wurde dabei aber nur lokal über die Trp-Seite ionisiert, da wir unser Augenmerk auf die Tryptophan-Derivate gelegt haben). Die Veränderung der Ionisationsenergie sollte auch hier untersucht werden. Gegenüber Melatonin wird eine zweite Aminbindung in der

## 1 Einleitung:

---

Seitenkette hinzugefügt, die in Form eines Diamidrings vorliegen. Jedoch wurde mehr Augenmerk darauf gelegt, wie sich die elektronischen Eigenschaften und die Struktur des Indolchromophors verändern, wenn ein zweiter Chromophor zusätzlich im Molekül vorhanden ist. Im Gegensatz zu den drei Melatoninderivaten sind von den zyklischen Dipeptiden keine Vorarbeiten bekannt (Ausnahme: das cyclo-Gly-Trp wurde in unserem Arbeitskreis vermessen [WEI04, WIE03]), so dass alle erlangten Ergebnisse vollständig neu waren. Hier mussten dann eigene theoretische Rechnungen durchgeführt und die daraus erhaltenen stabilsten Konformere bestimmt werden. Diese Strukturen wurden dann mit den experimentellen Ergebnissen verglichen und eine erste Zuordnung der Strukturen gemacht.

Weitere Informationen zu den spektroskopischen Grundlagen sind in Kapitel 3 zu finden, während die Ergebnisse in Kapitel 5 dargelegt sind.

Bei den Messungen ist es wichtig, einige Nebenbedingungen unbedingt einzuhalten. Da die untersuchten Substanzen teilweise hitze- oder oxidationsempfindlich sind, müssen definierte Bedingungen während der Messungen über die gesamte Messzeit konstant herrschen. In der Düse herrscht dabei eine Temperatur von

## 1 Einleitung:

---

bis zu 180°C, da erst in diesem Temperaturbereich der Dampfdruck von den beiden schwersten Molekülen (Melatonin, cyclo-Phe-Trp) hoch genug für die Messung ist. Deshalb muss die verwendete Düse stabil laufen und zuverlässig auf diese Temperatur geheizt werden können. Außerdem darf das Düsenmaterial keine katalytischen Eigenschaften haben, da sonst die Moleküle sofort fragmentieren oder oxidieren und für die Messung verloren sind. Die Zeitspanne, über der die Düse konstant laufen muss, beträgt mehrere Stunden. Die Substanzen sind häufig so empfindlich, dass sie nur einen Heizzyklus aushalten. Deshalb ist es notwendig, dass über Stunden hinweg die gleichen definierten Bedingungen vorherrschen, um komplexe Messungen wie die PE- oder die ZEKE- Spektroskopie durchführen zu können. Die reine Vorbereitungszeit, bestehend aus dem Abschalten der Turbopumpe, dem Belüften der Vorkammer, dem Wechseln der Probe, dem ordnungsgemäßen Einbau mit allen Zuleitungen und Anschlüssen, dem erneuten Evakuieren und dem Hochheizen dauert etwa vier Stunden und ist für die hydrophilen bzw. oxidationsempfindlichen Substanzen (5-Methoxytryptamin und Melatonin) notwendig, um sie möglichst wasser- und sauerstofffrei zu halten.

Der Aufbau und die Bedingungen wurden so gewählt, dass das Signal der Probe in der Düse auch nach 10 Stunden noch stabil lief.

## 1 Einleitung:

---

Dazu waren mehrere Umbauten an einer partiell vorhandenen Apparatur notwendig, wie z.B. den Neubau der Düse inklusive regelbarer Heizung aus einem speziellen Kunststoffmaterial und den Auf- und Einbau einer beweglichen Ionenquelle. Weiterhin musste für die Messung eine komplexe Zwei-Laser-Anordnung aufgebaut und justiert werden. Der genaue experimentelle Aufbau ist in Kapitel 4 zu finden.

### 2 **Gewählte Zielsubstanzen**

In diesem Kapitel wird erläutert, welche Zielsubstanzen untersucht wurden und insbesondere welches Interesse an den dabei erzielten Ergebnissen besteht. Weiterhin wird erläutert, welche experimentellen Probleme auftreten können und welches Molekül als Test- und Eichsubstanz verwendet wurde.

#### 2.1 **Modellsysteme für flexible Moleküle**

Die Vergleiche zwischen experimentell gemessenen und theoretischen Daten bilden inzwischen einen wichtigen Eckpfeiler des naturwissenschaftlichen Arbeitens. Die übliche Vorgehensweise besteht bislang meist darin, dass zuerst Informationen aus den Experimenten gewonnen werden. Nur in den seltensten Fällen können jedoch diese Informationen vollständig ausgewertet und analysiert werden. Dies gilt vor allem für flexible Moleküle, bei denen eine Vielzahl von niederenergetischen Schwingungen existieren, die die Spektren verkomplizieren. Danach müssen die einzelnen Übergänge den jeweiligen Konformeren zugeordnet werden. Oft lassen sich die Spektren der möglichen Konformere mit Hilfe theoretischer Rechnungen voraussagen. Durch einen Vergleich von Theorie und Experiment kann dann häufig eine eindeutige

## 2 Gewählte Zielsubstanzen

Zuordnung der Spektren gemacht werden. Oft sind Spektren in der Gasphase scharf und liefern qualitativ sehr hochwertige Information, weswegen hier in der Gasphase gearbeitet wurde. Diese Informationen sind dann wiederum für Theoretiker interessant und wichtig, damit sie ihre Rechnungen eichen können.

Diese neue Strategie ist in der Zukunft auch auf biochemisch relevante Moleküle anwendbar, da moderne Desorptionsverfahren ein Überführen großer, sonst thermisch labiler Moleküle in die Gasphase erlauben. Zu diesen biochemisch relevanten Molekülen gehören unter anderem Peptide und DNA-Fragmente sowie andere Makromoleküle und deren Derivate. Sie haben zahlreiche Aufgaben im Organismus. Sie dienen als Stützproteine in der Muskulatur, katalysieren Reaktionen in Form von Enzyme oder sorgen als Membranen in den Zellwänden unter anderem für die Stabilität. Makromoleküle, z.B. auf Basis eines Porphyrinringes (Hämoglobin, Chlorophyll) sind essentiell beim Stoffwechsel. Melatonin hingegen hat als wichtiger Botenstoff oder Neurotransmitter im Gehirn eine große Relevanz in der Natur. Deshalb ist ein Verständnis für die Struktur dieser Moleküle von außerordentlicher Bedeutung. In dieser Arbeit wurde viel Aufwand auf die Konstruktion einer katalytisch inaktiven Düse gelegt, so dass es auch möglich war, die zu

## 2 Gewählte Zielsubstanzen

---

untersuchenden Substanzen thermisch in die Gasphase zu bringen, ohne auf Desorptionsverfahren zurückgreifen zu müssen.

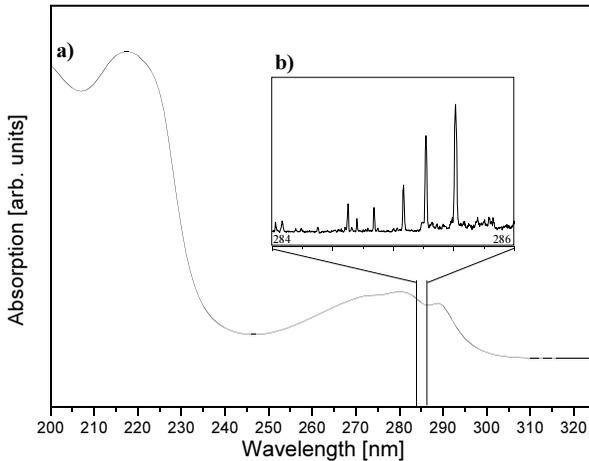


Abb. 2.1: a) zeigt das UV-VIS-Spektrum von cyclo-Glycin-Tryptophan in einem 1:2 Wasser/Acetonitril-Gemisch. Zum Vergleich ist in b) ein kleiner Bereich herausvergrößert, in dem das R2PI-Gasphasenspektrum zu sehen ist. Die Informationsdichte ist bei b) viel größer. Hier lassen sich Schwingungen und der Ursprung auflösen, was in einem Flüssigspektrum nicht möglich ist.

Der Vorteil von Untersuchungen in der Gasphase liegt in den scharfen Spektren und in der Möglichkeit des direkten Vergleiches mit der Theorie. In Abb. 2.1a ist als Beispiel ein UV-VIS-Lösungsmittel-Spektrum von cyclo-Glycin-Tryptophan in Wasser/Acetonitril 1:2 abgebildet. Zum Vergleich ist in b) das R2PI-Gasphasenspektrum des S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub>-Überganges gezeigt. Man erkennt

## 2 Gewählte Zielsubstanzen

---

deutlich den Unterschied von Flüssigphase zur Gasphase. Im Gasphasenspektrum sind wesentlich mehr Informationen, z.B. über Schwingungen, als im Lösungsmittelspektrum enthalten.

Biochemisch relevante supramolekulare Strukturen sind jedoch in den meisten Fällen so groß, dass sie nicht mit konventionellen Messmethoden in der Gasphase direkt untersucht werden können. Also wählte man einen indirekten Weg und zerlegte sie in sinnvolle Untereinheiten. Als kleinste Untereinheiten von Peptiden wurden isolierte Aminosäuren und als erste Untereinheiten von DNA Nukleinbasen und Nucleotide vermessen [GER02, KAR93, KLEIN, MON02, NIR99, NOL, PIU00, PIU01, RIZ90, SUK76, SUK87]. Der nächste Schritt bestand darin, aus den Aminosäure-Untereinheiten kleine Peptide, Oligopeptide, Dimere oder Cluster aufzubauen und zu vermessen [s.o., sowie COH00, MEI90]. Mit der Zeit werden diese Modellsysteme immer größer und die verwendeten Apparaturen immer empfindlicher und besser. Fernes Ziel ist es, die Makromoleküle selbst direkt in der Gasphase vermessen zu können. Geladene Moleküle lassen sich mit ESI (Elektrospray-Ionisation) [ALE84, FEN90] oder MALDI („*matrix assisted laser desorption ionization*“) [HIL88a, HIL88b, TAN88] in die Gasphase bringen. Die Schwierigkeit, Aminosäuren und Peptide thermisch in die Gasphase zu bekommen, liegt am hohen Siedepunkt bzw. am geringen

## 2 Gewählte Zielsubstanzen

---

Dampfdruck. Dies ist auf die polaren Endgruppen zurückzuführen, die im Festkörper relativ starke intermolekulare H-Bindungen ausbilden. Blockiert man die Endgruppen, so kann man auch Dipeptide (auch Oligopeptide) ohne Probleme durch Heizen in die Gasphase bekommen [GER02]. Ein anderes Konzept, die polaren Endgruppen zu vermeiden, ist die Untersuchung von zyklischen Peptiden, was zugleich auch die Konformerenvielfalt stark einschränkt und darum die Spektren zusätzlich vereinfacht.

In der vorliegenden Arbeit sollen die zu untersuchenden Moleküle durch thermisches Verdampfen in die Gasphase überführt und vermessen werden. Wir beschränken uns deshalb auf zyklische Dipeptide und kleinere Indolderivate mit einer begrenzten Anzahl von polaren funktionellen Gruppen. Als zusätzliche Vergleichssubstanzen werden Indol und 3-Methylindol mit in die Auswertungen einbezogen. Der Unterschied zwischen Indol und 5-Methoxyindol liegt nur in der Methoxygruppe. Dieser Unterschied soll auch ermittelt werden. Zudem soll mit dem 3-Methylindol der erste Schritt zu einer längeren Seitenkette in Position 3 simuliert werden.

### 2.2 Verwendete Substanzen und Testmoleküle

Es gibt drei Aminosäuren, deren Seitenketten einen Chromophor mit großem konjugierten  $\pi$  - System beinhalten. Diese Aminosäuren sind wegen ihre großen Absorbtiionsquerschnitte und der Absorbtiionswellenlänge im einfach zugänglichen Bereich von 250-290nm für Spektroskopiker von besonderem Interesse.

Die drei Aminosäuren, die einen Chromophor als Seitenkette haben, sind Tryptophan (Indol), Phenylalanin (Benzol) und Tyrosin (Phenol). In Klammer stehen die jeweiligen Chromophore. In der vorliegenden Arbeit beschäftigen wir uns hauptsächlich mit Molekülen, die Indol oder ein Derivat davon beinhalten. Die Wahl von Phenylalanin als zweite chromophore Aminosäure im cyclo-Phe-Trp dient dazu, die elektronischen und konformellen Wechselwirkungen beider Chromophore zu untersuchen. Dazu ist es erforderlich, zwei verschiedene Aminosäuren zu wählen, da sonst zusätzliche Effekte auftreten können, die wir im Rahmen dieser Arbeit nicht untersuchen wollen.

Wir gehen in dieser Arbeit zwei Wege. Der erste Weg lag darin, ein bekanntes und wichtiges Molekül des menschlichen Organismus zu untersuchen, welches Indol oder ein Derivat als aktive Gruppe hat.

## 2 Gewählte Zielsubstanzen

---

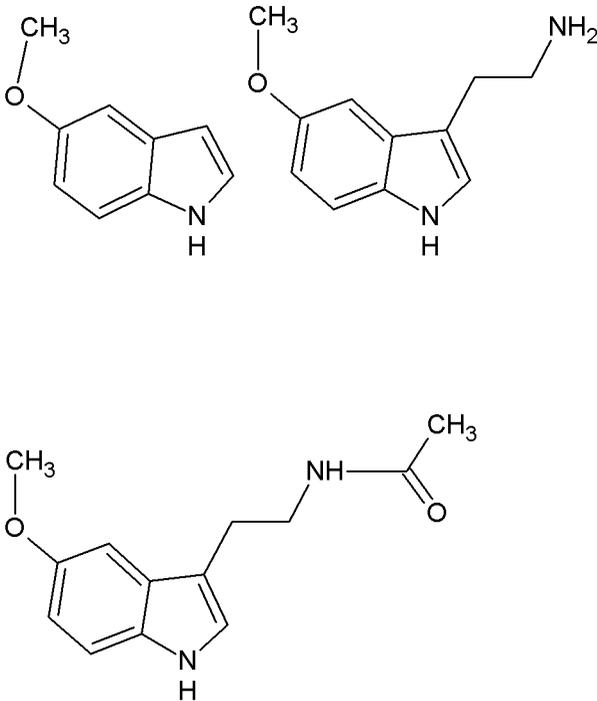


Abb. 2.2: Links oben die Struktur von 5-Methoxyindol, rechts oben die Struktur von 5-Methoxytryptamin und links unten die Struktur von Melatonin, jeweils in der Trans-Konformation der Methoxygruppe.

Die Wahl fiel auf Melatonin. Melatonin ist N-Acetyl-5-Methoxytryptamin. Als funktionelle Gruppen haben wir hier das 5-Methoxyindol und eine Amidgruppe, wie sie in Peptiden vorkommt. Melatonin ist ein vergleichsweise komplexes Molekül und so wurden vorher auch Moleküle untersucht, die eine einfachere Struktur als Melatonin haben, mit diesem aber verwandt sind. In unserem Fall sind es 5-Methoxyindol als reiner Chromophor (sozusagen die

## 2 Gewählte Zielsubstanzen

Grundstufe) und 5-Methoxytryptamin als Zwischenstufe. Anhand dieser drei Substanzen lässt sich gut ermitteln, wie sich bestimmte Eigenschaften wie Ionisationsenergie, Anzahl und Struktur der stabilsten Konformere etc. mit zunehmender Komplexität verändern. Die drei Strukturen sind in Abb. 2.2 dargestellt.

■  
Besonders die Veränderung der Ionisationsenergie soll in dieser Arbeit herausgearbeitet werden. Dabei kommen prinzipiell zwei Effekte zum Tragen. Zum einen fügen wir in der Reihe Indol, 3-Methylindol, 5-Methoxyindol, 5-Methoxytryptamin zum Melatonin hin in Position 3 eine immer länger werden Gruppe ein (Ethylamin bzw. N-Acethylethylamin). Zum zweiten können sich Konformere ausbilden, in denen sich diese Gruppe zum Indolring hin faltet und dadurch intramolekulare Bindungen ausbilden kann. Während der erste Effekt in allen Konformeren eines Moleküls gleich ist, ist der zweite stark abhängig von der Konformation. Es soll herausgearbeitet werden, wie groß der Effekt der einzelnen Konformationen auf die Ionisationsenergie ist. Dazu dienen wie bereits erwähnt auch Indol und 3-Methylindol als Vergleich, da der Unterschied zum 5-Methoxyindol nur in der Methoxygruppe liegt. Die Ionisationsenergie vom Indol soll selber bestimmt werden, vom 3-Methylindol dienen Literaturdaten. Die dabei erhaltenen Informationen werden zusätzlich benutzt, um die

## 2 Gewählte Zielsubstanzen

Konformerenzuordnung aus Literaturdaten und Kooperationsarbeiten (5-Methoxyindol [in Vorbereitung] und 5-Methoxytryptamin [MSC09b] durch Dr. M. Schmitt in Kooperation sowie Melatonin [ZWI04] durch Prof. T. Zwier) zu bestätigen.

Zum anderen führten wir die Messungen fort, die mit meiner Diplomarbeit begonnen wurden [WEI04, WIE03]. Dort wurde das zyklische Dipeptid cyclo-Gly-Trp vermessen. Hier stellte sich die weiterführende Frage, ob und wie zwei Chromophore, die örtlich nah beieinander liegen, sich gegenseitig beeinflussen. Diese Wechselwirkungen der Chromophore untereinander beeinflussen im neutralen Grundzustand auch die Konformation. Im angeregte Zustand ist ein Energietransfer möglich und im Kation ein Ladungstransfer. Deshalb war ein interessantes Molekül cyclo-Phe-Trp, also die Kombination aus Indol und Benzol als chromophore Seitenketten. Damit die erhaltenen Ergebnisse sinnvoll ausgewertet werden konnten, wurde noch cyclo-Gly-Phe vermessen, mit Benzol als einzigem Chromophor. So konnte ein Vergleich angestellt werden zwischen der Chromophor – Diamidring – Wechselwirkung und der Chromophor – Chromophor – Wechselwirkung. Zudem wurde es einfacher, die Unterschiede herauszuarbeiten. Möglichkeiten, wie sich die beiden Chromophore beeinflussen, sind ein Energietransfer

## 2 Gewählte Zielsubstanzen

---

im angeregten, oder sogar ein Ladungstransfer im Kation. Die entsprechenden Strukturen sind in Abb. 2.3 dargestellt.

Als Testmolekül, um die Apparatur auf die Funktionsweise zu überprüfen und die wichtigsten Parameter einzustellen, diente 5-Methoxyindol. Die Substanz ist dem Indol sehr ähnlich und dank des sehr guten Wirkungsquerschnittes für UV-Anregung eine gute Eichsubstanz für die Apparatur. Dazu ist es der Chromophor von Melatonin (s.o.). Mit den Daten der ZEKE-Messung von 5-Methoxyindol wurden nachträglich alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Photoelektronen-Messungen geeicht.

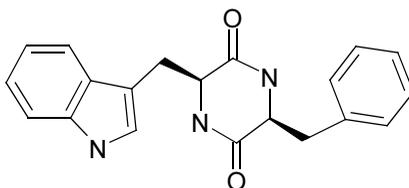


Abb. 2.3: Die Strukturen der zyklischen Dipeptide cyclo-Gly-Trp (links oben), cyclo-Gly-Phe (rechts oben) und cyclo-Phe-Trp. Cyclo-Gly-Trp dient in dieser Arbeit als Vergleichssubstanz. Seine Eigenschaften sind aus eigenen Vorarbeiten bekannt [WEI04, WIE03].

## **3 Theoretische und apparative Grundlagen**

In diesem Kapitel werden die nötigen Grundlagen näher erläutert. Dazu zählen die spektroskopischen, apparative Grundlagen zum Experiment und eine kurze Beschreibung der theoretischen Grundlagen, die Basis für die Rechnungen sind. Zu den spektroskopischen Grundlagen gehören u.a. die Mechanismen bei der Photoanregung und verwendeten Methoden sowie Überlegungen, wie sich die Ionisationsenergie in Abhängigkeit der Konformation oder der Substitution ändern könnte. Es werden auch Vermutungen angestellt, die die Qualität der Photoelektronen-Spektren betreffen.

Zu den apparativen Grundlagen gehören Erläuterungen zur Kühlung im Überschallstrahl, zur Wahl des richtigen Trägergases, theoretische Überlegungen zum Photoelektronen-Spektrometer inklusiver der relevanten Felder, sowie die Bestimmung des mechanischen Delays der Düse (beeinflusst maßgeblich die Öffnungszeit der Düse).

### **3.1 Spektroskopische Grundlagen**

In dieser Arbeit werden elektronische Eigenschaften wie  $S_0$ - $S_1$  – Übergangsenergien (Übergang vom elektronischen Grundzustand in den ersten elektronisch angeregten Zustand) und Ionisationsenergien

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

untersucht. REMPI-Spektroskopie (**R**esonante **M**ulti-**P**hotonen-**I**onisation) an kalten Molekülen liefert in erster Linie die Informationen zur Lage und zur Schwingungsspektroskopie des  $S_1$ -Zustandes. Die REMPI-PES oder kurz PES (**P**hoto-**E**lektronen-**S**pektroskopie) liefert Informationen der Ionisationsenergie und zu Schwingungen im Kationen-Grundzustand. Die doppelresonante Zweifarben-REMPI-Ionisations- und insbesondere die ZEKE-Spektroskopie (*zero kinetic energy*) besitzen eine bessere Elektronenauflösung als die PES mit ihren energetischen Elektronen und liefern deshalb genauere Informationen.

In erster Linie werden in dieser Arbeit die Änderungen der Ionisationsenergien in Abhängigkeit von Struktur- und Substitutionsänderungen untersucht. Als zweiten wichtigen Punkt werden wir für die einzelnen Konformere eine Zuordnung zwischen gemessenem Spektrum und theoretisch berechneter Struktur treffen (cyclo-Gly-Phe und cyclo-Phe-Trp), oder eine bereits von anderen Arbeitskreisen getroffene Zuordnungen bestätigen (5-Methoxytryptamin [MSC09b], Melatonin [ZWI04]). Dazu nutzen wir vor allem die PE-Spektren und in geringerem Maß die REMPI-Spektren. Die Konformere der Moleküle, die wir untersuchen, teilen sich grob in zwei Arten von Strukturmotiven auf: Gauche und Anti. Gauche bedeutet, dass sich das Molekül rückfaltet und dabei

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

intramolekulare Bindungen ausbildet. Anti bedeutet dass die Seitenkette vom Chromophor wegzeigt und darum keine intramolekularen Bindungen existieren. In den von uns zu untersuchenden Molekülen sind diese intramolekularen Bindungen fast immer attraktive NH -  $\pi$  - Bindungen (entspricht einer Dipol-induzierter Dipol-Wechselwirkung), bestehend aus dem Amin der Seitenkette (5-Methoxytryptamin, Melatonin) bzw. des Diamidringes und dem  $\pi$  - System des Chromophors (5-Methoxyindol, Indol oder Benzol). In seltenen Fällen gibt es auch eine attraktive CH -  $\pi$  - Bindung, von der Seitenkette zum jeweiligen Chromophor, die aber im Normalfall schwächer ist als die oben genannte NH -  $\pi$  - Bindung, weil die CH-Gruppe fast unpolar ist. Wir nehmen an dieser Stelle vorweg, dass wir im Laufe der Messungen nur ein Anti-Konformer finden, während die anderen allesamt Gauche-Strukturen besitzen.

Durch Rückfaltung erzeugte intramolekulare van der Waals - Bindungen stabilisieren das gefaltete Konformer und erzeugen dadurch für diese Struktur eine höhere Besetzung. Vereinfacht gesagt bedeutet das, dass (bei gleicher Lebensdauer im  $S_1$ ) je intensiver ein Übergang eines Konformers im REMPI-Spektrum ist, desto stärker ist die Bindung der Rückfaltung im neutralen  $S_0$ . Zudem gibt es oft den Nebeneffekt, dass attraktive Wechselwirkungen (zwischen Seitenkette und Chromophor) den  $S_0$ - $S_1$ -Übergang rot verschieben,

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

d.h. die Übergangsenergie wird geringer. Das liegt daran, dass das negative  $\pi$  - System im  $S_1$  größer wird. Mit dieser Systematik lassen sich zumindest Gauche- von Anti-Strukturen eindeutig voneinander unterscheiden.

Die Stärke der Bindung im neutralen Molekül hat außerdem direkte Auswirkungen auf das Photoelektronen-Spektrum. Während der Messung eines PE-Spektrums wird das Molekül ionisiert, d.h. im  $\pi$  - System des Chromophors wird ein Elektron entfernt. Aus der vorher attraktiven Wechselwirkung im Neutralen wird eine repulsive im Kation. Die repulsive Kraft im Kation ist fast immer stärker als die attraktive Bindung im Neutralen, denn erstere ist eine Wechselwirkung zwischen Dipol und Ladung, während die zweite eine Dipol - induzierter Dipol-Wechselwirkung ist. Daraus folgt, dass der stabilisierende Effekt im Neutralen im Kation ins Gegenteil umgekehrt wird. Allein aus der Tatsache, dass die beiden Effekte unterschiedlich stark sind, ermöglicht uns, Aussagen aus den PE-Spektren zu ziehen. Wären sie gleich groß (mit gleichem Vorzeichen) würden sich die Effekte aufheben und alle PE-Spektren sähen gleich aus. Für die Qualität der PE-Spektren hat dieser Effekt ebenso direkte Auswirkungen. Erzeugen wir eine Ladung im Chromophor verändert sich die Struktur des Moleküls stark. Die vorher attraktive Bindung geht auseinander und die Seitenkette bzw.

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

der Diamidring entfernt sich vom Chromophor. Die resultierende Geometrieänderung erlaubt bevorzugt Übergänge in höhere Schwingungszustände, die dicht beieinander liegen, und das PE-Spektrum wird unscharf. Vereinfacht gesagt je stärker die vormals attraktive Bindung desto stärker die Geometrieänderung bei der Ionisation desto unschärfer das PE-Spektrum.

Ähnliche Überlegungen lassen sich auch zur Höhe der Ionisationsenergie treffen. Zunächst einmal muss erwähnt werden, dass es zwei Arten von Ionisationsenergien gibt, die vertikale und die adiabatische. Im Modell der Potentialtöpfe gibt es eine senkrechte Anregung ins Kation. Bei einer Geometrieänderung bei der Ionisation verändert sich der Gleichgewichtsabstand. Wir regen dann nicht in den Grundzustand an, sondern in einen schwingungsangeregten Zustand. Dieser liegt energetisch oberhalb vom Schwingungsgrundzustand des Kations. Die gemessene Ionisationsenergie entspricht dann der vertikalen Ionisationsenergie. Das bedingt, dass die Ionisationsenergie aus dem PE-Spektrum schlechter bestimmt werden kann.

Die Ionisationsenergie, die direkt zum schwingungslosen Grundzustand des Kations führt, heißt adiabatische Ionisationsenergie. Sie lässt sich nur dann genau bestimmen, wenn es

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

keine starke Geometrieänderung bei der Ionisation gibt. In diesem Fall gibt es einen scharfen Beginn des PES. Dies ist jedoch oft nicht der Fall. Die Ionisationsschwelle liegt dann zwischen den beiden Ionisationsenergien. Die Ionisationsenergie liegt dann, bezogen auf die adiabative, zu hoch.

Aus diesen Vorüberlegungen lassen sich bereits vorab einige Schlussfolgerungen ziehen, bevor wir das erste PE-Spektrum gefahren haben. Wir erwarten, dass uns die stabileren Konformere unschärfere PE-Spektrum erzeugen. Zudem sollte das Anti-Konformer ein schärferes PE-Spektrum machen als das Gauche-Konformer (siehe Melatonin Kap. 5.3.2). Zudem sollten Anti-Konformere deutlich niedrigere Ionisationsenergien aufweisen als Gauche-Konformere. Beim 5-Methoxytryptamin lassen sich genaue Vorhersagen jedoch nur schwer machen. Sicher ist nur, dass die drei Gauche-Konformere ähnliche Eigenschaften bzgl. der Ionisation zeigen sollten, wobei für das instabilste neutrale Konformer das schärfste PE-Spektrum erwartet wird. Ob es bzgl. der Ionisationsenergie allerdings oberhalb oder unterhalb der anderen Konformere liegt ist nicht vorhersagbar. Sie sind chemisch so ähnlich dass man nicht sagen kann, wie stark sich die Umkehr der attraktiven Wechselwirkung in den einzelnen Konformeren auswirkt.

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Wir erwarten aber, dass wir für die Gauche-Konformere keine scharfen PE-Spektren messen können.

Bei den hier verwendeten Molekülen sind die elektronischen Anregungen für optische Dipolübergänge erlaubt und die Symmetrie ist niedrig. Dennoch kann man aus den Spektren mit Hilfe von spektroskopischen Erfahrungswerten wichtige Aussagen gewinnen. Zum Beispiel wird bei vertikalen elektronischen Übergängen die Intensität von Schwingungsanregungen in  $S_1$  durch das Franck-Condon-Prinzip erklärt. Eine Auswertung der Intensitäten der vibronischen Übergänge liefert Informationen zu Geometrieänderungen zwischen Anfangs- und Endzustand der elektronischen Anregung. Die Geometrieänderung ist typischerweise beim  $S_0$ - $S_1$  – Übergang klein und beim Übergang ins Ion groß. Die Wirklichkeit kann noch viel komplizierter sein. Bei der Anregung kann sich im angeregten Zustand das interne Koordinatensystem der Normalkoordinaten ändern. Dann entsprechen die Intensitäten der Übergänge nicht den Franck-Condon-Faktoren. In Rahmen dieser Arbeit wird auf den Duschinsky-Effekt nicht weiter eingegangen.

In großen flexiblen Molekülen gibt es viele Schwingungs-Freiheitsgrade. Darunter sind auch viele niederenergetische Schwingungen (Ausnahme 5-Methoxyindol). Die anharmonischen

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Terme der Potentialfunktionen führen zu Kopplungen zwischen den Schwingungen. Diese Kopplungen lassen sich in zwei Ursachen unterteilen. Während bei der Fermiresonanz nur zwei Zustände koppeln (Kopplung eines ersten Obertons mit einer anderen Schwingung im Quantenzustand 1, falls die Energieresonanz und das Bewegungsmuster stimmt), können bei der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung (kurz: IVR) viele isoenergetische Zustände koppeln. Auf beide Kopplungsmechanismen wird in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen.

#### **3.1.1 Beschreibung elektronischer Übergänge, der Franck-Condon-Faktor**

Die Symmetrie der beteiligten Zustände ist ein wichtiges Hilfsmittel bei der Interpretation von Spektren. Sie kann Aussagen darüber treffen, ob ein Übergang erlaubt ist oder nicht. Auch können symmetrieverbotene Übergänge durch Kopplungen an Intensität gewinnen [HER66].

Alle in dieser Arbeit untersuchten Moleküle besitzen keine oder nur eine niedrige Symmetrie (5-Methoxyindol hat eine Spiegelebene), so dass man andere Hilfen zur Untersuchung der Spektren heranziehen

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

muss. So kann die Intensität der Übergänge Hinweise über die Franck-Condon-Faktoren geben und somit wichtige Daten zu Strukturänderungen liefern (unter Vernachlässigung des Duschinsky-Effektes). Auch lassen sich direkte Schlüsse über die thermischen Besetzungen der einzelnen Konformere ziehen (bei gleichen  $S_1$ -Lebensdauern und gleichen Übergangsdipolmomenten).

Die spektroskopischen Methoden, die in dieser Arbeit verwendet wurden (REMPI, PES und ZEKE), basieren auf der elektronischen Anregung von Molekülen mit Licht (hier Laserlicht). Hierbei ändern sich neben dem elektronischen Zustand oft auch der Schwingungs- und Rotationszustand des Moleküls. Da die Lichtanregung so schnell erfolgt, dass sich die Kerne dabei nicht bewegen, bleibt das Kerngerüst beim Übergang zunächst unverändert. Es kann angenommen werden, dass die Elektronenbewegung sehr viel schneller ist als die Kernbewegung. Die Elektronen können auf Bewegung der Kerne sofort reagieren. Das ist möglich, weil die Kerne deutlich schwerer sind als die Elektronen.

Darum kann man die Elektronen- von der Kernbewegung zu separieren. Das bedeutet, man kann in der Schrödinger-Gleichung beide Teile voneinander separieren. Nach dem Separationsansatz wird bei einem festgelegten Kernabstand die elektronische

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Wellenfunktion gesucht, die die kleinste Gesamtenergie besitzt. Anschließend wird der Kernabstand variiert und erneut die beste elektronische Wellenfunktion gesucht. Als Ergebnis erhält man eine Abhängigkeit der Energie vom Kernabstand. Der Kernabstand, bei dem die geringste Energie herauskommt, ist der stabilste Abstand und wird Gleichgewichtsabstand genannt. Der Fehler, die Kernbewegung zu vernachlässigen, ist gering. Sie ist um so geringer je schwerer die Kerne sind.

Quantenchemisch gesprochen wirkt der Dipoloperator nur auf dem elektronischen Teil der Gesamtwellenfunktion. Die beiden Anteile  $\Psi_e$  (elektronisch) und  $\Psi_{\text{vib}}$  (vibronisch) können gemäß der Born-Oppenheimer-Näherung in der Gesamtwellenfunktion separiert werden. Das Übergangsdipolmoment  $M$  ergibt sich dann aus der Wellenfunktion  $\Psi'' = \Psi_e'' \cdot \Psi_{\text{vib}}''$  des unteren und der Wellenfunktion  $\Psi' = \Psi_e' \cdot \Psi_{\text{vib}}'$  des oberen Zustandes sowie dem Dipoloperator  $\mu$  als:

$$M \sim \langle \Psi_e' \Psi_{\text{vib}}' | \mu | \Psi_e'' \Psi_{\text{vib}}'' \rangle$$

Da  $\mu = \mu_e$  gilt:

$$M \sim \langle \Psi_e' | \mu | \Psi_e'' \rangle \langle \Psi_{\text{vib}}' | \Psi_{\text{vib}}'' \rangle$$

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

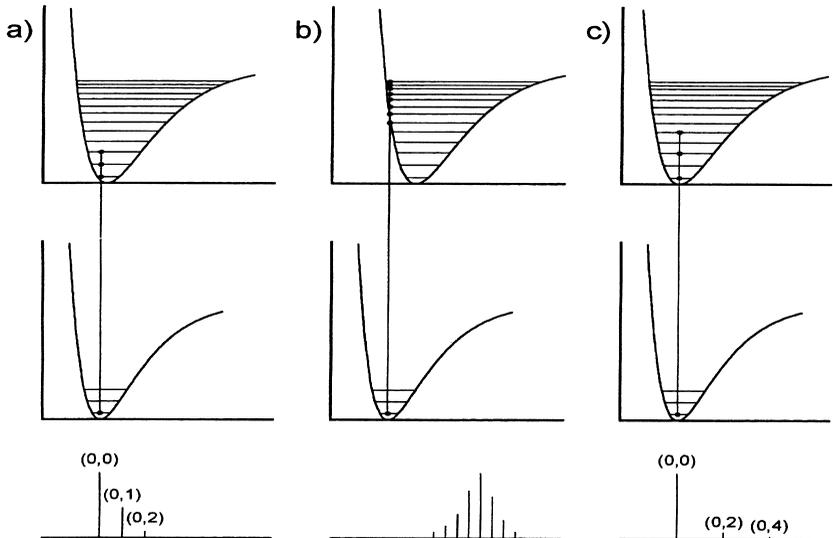


Abb. 3.1: Die Schwingungsübergänge bei elektronischer Anregung. a) Bei geringer Änderung der Gleichgewichtslage ändert sich die Schwingungsquantenzahl wenig. b) Bei starker Änderung der Gleichgewichtslage ändert sie sich stark. Der intensivste Übergang liegt bei hohen Quantenzuständen. c) Bei einer asymmetrischen Koordinate erhält man eine Vorzugsauswahlregel ( $\Delta v = 0, 2, 4, \dots$ ).

Der zweite Faktor ist das Überlappungsintegral der Schwingungswellenfunktionen im Anfangs- und Endzustand. Sein Betragsquadrat heißt Franck-Condon-Faktor. Da die Schwingungswellenfunktionen nur innerhalb eines elektronischen Zustandes orthogonal sind, ist der Franck-Condon-Faktor für Schwingungsübergänge bei einer elektronischen Anregung nicht mehr durch die Regel  $\delta_{ij} = 0$  für  $i \neq j$  und  $\delta_{ij} = 1$  für  $i = j$  gegeben. Für

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Übergänge, die symmetrieeerlaubt sind, muss das direkte Produkt der irreduziblen Darstellungen von Anfangs- und Endzustand die totalsymmetrische irreduzible Darstellung enthalten. Somit erzwingt der Franck-Condon-Faktor, dass die im Grundzustand vorhandene Schwingungssymmetrie bei einem elektronisch erlaubten Übergang erhalten bleibt. Daneben können auch unsymmetrische Schwingungen mit geringer Intensität auftreten. Diese gewinnen dann durch Kopplungen an höher angeregte elektronische Zustände geeigneter Symmetrie an Intensität, wie dies bei der Herzberg-Teller-Kopplung der Fall ist.

Die Intensitäten der Schwingungen und ihrer Obertöne im Verhältnis zum Grundzustand lassen auf Geometrieänderungen in der jeweiligen Normalkoordinate schließen. In Abb. 3.1 ist dieser Zusammenhang schematisch gezeigt. Sind sich die beiden elektronischen Zustände in der betrachteten Reaktionskoordinate ähnlich, so ändert sich die Schwingungsquantenzahl nur gering (a). Bei starker Geometrieänderung erhält man eine lange Progression in dieser einen Schwingung (b). Der intensivste Übergang liegt bei relativ hohen Quantenzahlen. Zu beachten ist, dass eine starke Geometrieänderung vom Neutralen zum Kationen große Auswirkungen auf das bei der Ionisation freiwerdende Elektron hat, was sich direkt auf die Qualität der Photoelektronen-Spektren

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

auswirkt. Bei einer asymmetrischen Koordinate gibt es starke Auswahlregel. Hier ist der 0-0-Übergang besonders dominant.

Bei kleinen Unterschieden der Potentialhyperflächen zwischen Ausgangs- und Endzustand ergibt sich eine Franck-Condon-Vorzugsauswahlregel ( $\Delta v = 0$ ). Dies wird zum Beispiel oft beim Übergang von einem Rydberg-Zustand in den Ionengrundzustand beobachtet. Diese Franck-Condon-Überlegungen gelten für den  $S_0$ - $S_1$ -Übergang wie auch für den  $S_1$ - $D_0$ -Übergang ( $D_0$ : elektronischer Grundzustand des Kations).

#### **3.1.2 Die Ionisation von Molekülen**

Bei der Ionisation eines isolierten Moleküls wird mit einem Photon ein Elektron aus dem Molekül ausgelöst. Die Überschussenergie wird aus Gründen der Energieerhaltung in kinetische Energie des Elektrons umgewandelt. Das Molekül hat jedoch Schwingungen und Rotationen, die bei diesem Prozess geändert werden können, so dass verschiedene Elektronenenergien auftreten können. Die Messung der Elektronenenergie ist das Prinzip der Photoelektronen-Spektroskopie.

### Die Ein-Photonen-Ionisation

Im einfachsten Fall reicht schon die Energie eines Photons aus, um das absorbierende Molekül zu ionisieren (s. Abb. 3.2). Natürlich muss bei der Ionisation wie beim Photoeffekt die Bedingung

$$h\nu \geq IE$$

erfüllt werden. Da dabei jedes Photon ionisieren kann, werden keine hohen Anforderungen an die Intensität der Lichtquelle gestellt. Man kann also auch eine kontinuierliche leistungsschwache Lampe verwenden. Meist werden He- Lampen ( $h\nu=21,4$  eV) eingesetzt.

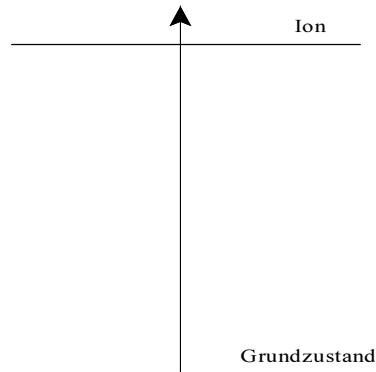


Abb. 3.2: Reicht ein Photon aus, um zu ionisieren, spricht man von einer Ein-Photonen-Ionisation. Die Erzeugung des dabei benötigten monochromatischen hochenergetischen Strahlung ist jedoch schwierig.

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Da aber die Photonenenergie sehr groß sein muss (typisch Vakuum UV:  $\lambda < 130 \text{ nm}$ ) und solche Photonen schwierig zu erzeugen sind (und zudem die Lampen nicht monochromatisch sind) suchte man nach Alternativen. Als weiteres Problem kommt hinzu, dass Licht dieser Wellenlängen in der Luft absorbiert wird und daher in speziellen Leitungen geführt werden muss. Diese Leitungen müssen entweder unter Vakuum gehalten werden oder mit einem Edelgas gefüllt sein.

#### **Die Mehr-Photonen-Ionisation**

Anstatt eines Photons, welches die gesamte benötigte Energie beinhaltet, können auch mehrere Photonen nacheinander absorbiert werden. Allgemein muss (für  $n$  verwendete Photonen) gelten:

$$n \cdot h\nu \geq IP$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass das Molekül mehrere Photonen absorbiert, hängt stark davon ab, ob diese resonant mit molekülinternen Zuständen oder nicht-resonant absorbiert werden.

Man spricht von allgemein von der Multiphotonen-Ionisation (MPI oder MUPI). Man benutzt den Begriff REMPI („*resonance enhanced*

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

*multiphoton ionization*“), wenn man die Mehrphotonenanregung über einen resonanten Zwischenzustand meint, aber die Anzahl der verwendeten Photonen offen lässt. Man verwendet schließlich noch die Abkürzung  $R(n+m)PI$ , wenn man eine resonante Multiphoton-Ionisation mit  $n$  Photonen bis zur Resonanz und  $m$  Photonen bis zur Ionisation meint. Wir verwenden mehrheitlich die letzte Bezeichnung. Setzt man in einem Experiment unterschiedliche Wellenlängen ein, so kann man zum Beispiel die Bezeichnung  $R(n'+m'')PI$  verwenden. Hier wurden  $n$  Photonen der Wellenlänge 1 bis zur Resonanz eingesetzt und  $m$  Photonen der Wellenlänge 2 bis zur Ionisation.

#### **Die Resonante Zwei-Photonen-Ionisation ( $R1+1PI$ )**

Bei der resonanten Anregung wird das Elektron auf ein elektronisches Niveau des Moleküls, z.B. den  $S_1$ -Zustand, gehoben (s. Abb. 3.3). Dabei können zusätzlich gleichzeitig auch Schwingungen und Rotationen angeregt werden. Die angeregten Niveaus (z.B. von Indol, Benzol und anderen Aromaten) haben typischerweise einige ns Lebensdauern. Natürlich müssen bei einer  $R2PI$  die Bedingungen

$$h\nu = \Delta E(S_0-S_1) \text{ und } h\nu = \Delta E(S_1-D_0)$$

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

erfüllt werden.  $D_0$  ist hierbei der Kationen-Grundzustand.

Die resonante Photoanregung mit nachfolgender Ionisation ist, neben der Ein-Photonen-Ionisation, die häufigste Methode einer Photoionisation. Da die Anregung durch das erste Photon resonant ist, wird keine sehr hohe Laserpulsintensität benötigt ( $10^4$ - $10^7$  W/cm<sup>2</sup>). Die Verwendung einer Lampe ist jedoch nicht mehr möglich, da ja innerhalb der Lebensdauer des  $S_1$  ein weiteres Photon zur Ionisation absorbiert werden muss. Die Intensität von Lampen reicht dafür in der Regel nicht mehr aus.

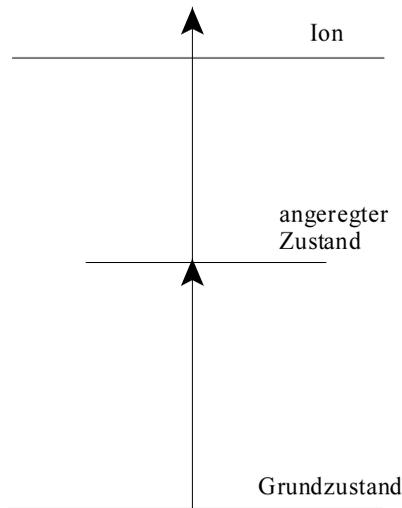


Abb. 3.3: Die resonante Zwei-Photonen-Ionisation. Hierbei regt man erst einen molekülinternen Zustand an und ionisiert dann mit einem zweiten Photon.

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Die R2PI ist auch eine Spektroskopiemethode, die eine Spektroskopie der angeregten Zustände ermöglicht. Man kann den Ionisationsschritt als Nachweisschritt ansehen. Da die Probenmoleküle ionisiert werden, kann man die Methode auch als Ionisationsquelle für ein Massenspektrometer verwenden. Man erhält somit Spektroskopie und Masse einer Substanz gleichzeitig. Diese Methode ist besonders wichtig für die Spektroskopie von Komplexen und Clustern, da deren Größe vorher beim Einlass nicht festlegbar ist.

Im Prinzip kann die Anregung zum Zwischenzustand  $R(n+1)PI$  oder die Anregung zur Ionisation  $R(1+n)PI$  auch durch mehrere Photonen erreicht werden, deren Anregungsprozess nicht-resonant ist. Man braucht dann allerdings sehr viel höhere Photonenintensitäten (siehe unten). Dabei sind weitere darauf folgende Anregungsschritte, z.B. im Ion, unvermeidbar.

#### **„Mehr-Farben-Ionisation“**

Bei den oben genannten Beispielen wurden alle Anregungsschritte mit einem Laser durchgeführt, das heißt, die Energie jedes Photons ist gleich (innerhalb der Laserbandbreite). Koppelt man zwei Laser mit unterschiedlichen Wellenlänge in das Experiment ein, liegt ein

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

sogenanntes Zwei-Farben-Experiment vor. Üblicherweise haben die beiden Laser unterschiedliche Intensitäten. Der ionisierende Schritt wird oft mit einer größeren Intensität durchgeführt. Dabei kann eine Ionisation durch den ersten Laser völlig vermieden werden.

Wichtig ist hier wieder, dass die Resonanzbedingung für die elektronische Anregung erfüllt ist, und dass die Energie, die das Molekül mit zwei absorbierten Photonen aufnimmt, ausreicht, um es zu ionisieren (s. Abb. 3.4).

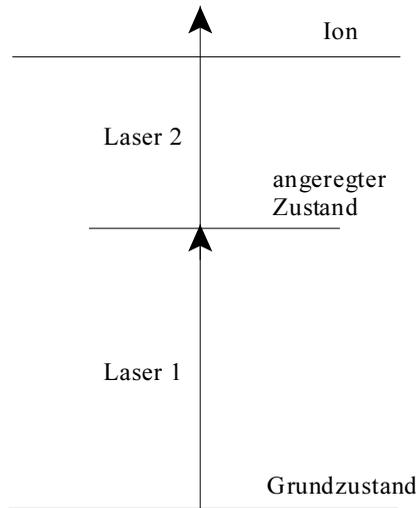


Abb. 3.4: Zwei-Farben-REMPI: Nach der resonanten Anregung wird ein Photon einer anderen Energie absorbiert. Sie müssen zeitlich nah hintereinander absorbiert werden, da der angeregte Zustand nur eine bestimmte Lebensdauer hat.

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Durch die Wahl der Energie des zweiten Lasers kann die Überschussenergie bei der Ionisation limitiert werden, die das Elektron maximal als kinetische Energie mitnehmen kann. Wir setzen die R(1+1')PI deshalb zur Regulierung der Photoelektronenenergie bei der PES ein, um so die Auflösung der PE zu optimieren.

#### **Die nicht-resonante Mehrphotonen-Anregung**

Experimentell wurde nachgewiesen, dass ein Molekül bei sehr hohen Laserintensitäten ( $I=10^7-10^9 \text{ W/cm}^2$ ) auch mehrere Photonen absorbieren kann, die nicht-resonant mit molekülinternen Zuständen sind [GOE31]. Quantenmechanisch geht man davon aus, dass beim nichtresonanten Anregungsschritt ein sogenannter kurzlebiger virtueller Zustand angeregt wird. Innerhalb von kürzester Zeit muss ein weiteres Photon absorbiert werden. Deshalb braucht man sehr hohe Laserintensitäten. Die Lebensdauer des virtuellen Niveaus ist sehr kurz und darum nach Heisenberg breit (Energieunschärfe).

Der virtuelle Zustand ist aufgrund seiner kurzen Lebensdauer nicht mehr mit der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung beschreibbar. Um die zeitabhängige Wellenfunktion des virtuellen Zustandes zu generieren, verwendet man eine Linearkombination der reellen

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Zustände multipliziert mit einer zeitabhängigen Exponentialfunktion. Anschaulich heißt dies, dass die Lebensdauer der reellen weitab gelegenen Zustände so verkürzt wird, dass die Energieunschärfe der reellen Zustände bis zum energetischen Ort des virtuellen Zustandes reicht.

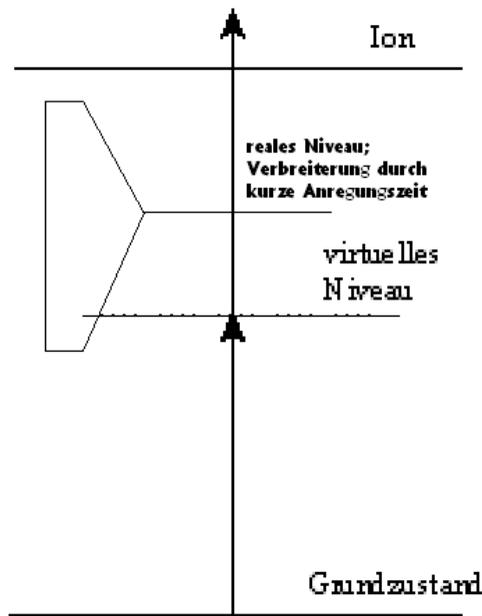


Abb. 3.5: Bei der nicht-resonante Ionisation wird nicht ein vorhandener Zustand angeregt, sondern ein sog. virtuelles Niveau. Das ist möglich, weil die Anzahl der Photonen sehr hoch ist.

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Natürlich lässt sich dieses Prinzip der nicht-resonanten Anregung auch auf mehr als zwei Photonen erweitern. Die Laserintensität muss dann entsprechend höher sein.

## **3.2 Photoelektronen – Spektroskopie (PES):**

### **Grundlagen und Geschichte der Photoelektronen-Spektroskopie**

Die Photoelektronen-Spektroskopie (PES) beruht auf dem lichtelektrischen Effekt, auch Photoeffekt genannt. Die ersten Untersuchungen dazu wurden 1887 von H. Hertz [HER87] durchgeführt. Ein Jahr später beschrieb Hallwachs 1888 auf der Basis dieser Untersuchung die Gesetzmäßigkeit des lichtelektrische Effektes [HAL88]. Ein deutlicher Schritt vorwärts wurde 1905 durch Einstein gemacht. Er deutete die bis dahin unverständenen Ergebnisse mit der Lichtquantehypothese [EIN95]. Danach ist es möglich, mit einem Photon ein Elektron aus Materie (Oberflächen, Festkörper, Flüssigkeiten, Gase) herauszulösen. Dazu muss die Photonenenergie ausreichend hoch sein. Die Energie, die mindestens nötig ist, um ein Elektron herauszulösen, ist von Material abhängig und wird Auslösearbeit genannt. Das herausgelöste Elektron erhält die Differenz aus Photonenenergie und Auslösearbeit (siehe Abb. 3.6) als kinetische Energie.

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

---

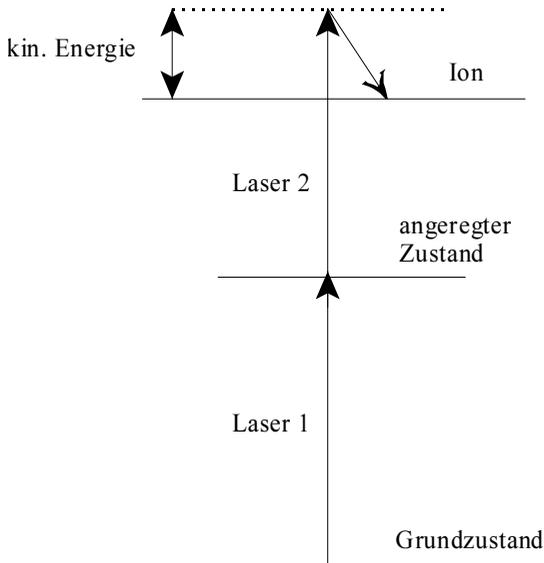


Abb. 3.6: Umwandlung von Photonenenergie in kinetische Energie des Elektrons. Durch eine Variation der Wellenlänge des ionisierenden Lasers ist eine variable Einstellung der Elektronenenergie möglich.

Bei der Photoelektronen-Spektroskopie misst man bei fester Photonenenergie die kinetische Energie der herausgelösten Elektronen. Bei bekannter Photonenenergie  $E = h\nu$  und gemessener kinetischer Energie der Elektronen lässt sich die Energie zwischen Anfangs- und Endzustand berechnen:

$$\begin{aligned} \square E_{\text{absorbiert}} &= E_{\text{Ion}} - E_{\text{Grundzustand}} \\ &= E_{\text{Endzustand}} - E_{\text{Anfangszustand}} \\ &= E_{\text{Photon}} - E_{\text{kin.Energie}} \end{aligned}$$

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Dieses Prinzip liegt in verschiedenen Variationen allen Photoelektronenmessungen zugrunde und ist auf Oberflächen, Atome und Moleküle übertragbar. Um die Energie der Elektronen zu bestimmen, werden Energieanalysatoren verwendet, die entweder mit magnetischen und/oder elektrischen Feldern arbeiten oder auf Flugzeit- bzw. Wellenlängenmessungen beruhen.

Die Energieauflösung ist ein wichtiges Kriterium für die Güte eines PE-Spektrums. Während es zu Beginn noch nicht möglich, war Schwingungen oder gar Rotationen aufzulösen [KIM80, KIM85], konnte mit Entwicklung der Schwellenenergie-Photoelektronen-Spektroskopie (*threshold*-PES) eine deutliche Verbesserung der Energieauflösung erzielt werden [BAE69]. Die Methode beruht darauf, dass mit Hilfe eines kleinen elektrischen Feldes und einer Schlitzblende die extrem niederenergetischen Photoelektronen aus dem Ionisationsvolumen separiert und anschließend auf den Detektor gelenkt werden. Die höherenergetischen Elektronen werden von dem kleinen E-Feld kaum beeinflusst und fliegen der normalen Winkelverteilung nach allen Seiten weg. Für sie ist also die Nachweiswahrscheinlichkeit wesentlich kleiner. Gemessen wird dann die Intensität der sehr niederenergetischen Elektronen (Schwellenelektronen) bei fester Extraktionsspannung in Abhängigkeit der Wellenlänge des Ionisationslichtes. Durch

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Verringerung der Elektronenenergie konnte die praktische Auflösung  $\Delta E$  verbessert werden.

Allgemein gilt für fast alle PE-Methoden, dass die gerade noch auflösbare Strukturabstände  $\Delta E$  mit steigendem  $E$  abnehmen. Einerseits ist für die Auflösung bestimmter Zustände, z.B. von Schwingungen, eine gewisse Mindestauflösung nötig, andererseits würde man auch gerne einen großen Energiebereich des Moleküls simultan spektroskopieren. Dafür ist es nötig, eine Auflösung  $\Delta E$  zu haben, die unabhängig von der Elektronenenergie  $E$  dafür ausreichend ist. Flugzeit-Energieanalysatoren (TOF, engl.: „*time-of-flight*“) haben gegenüber den abstimmbaren Energieanalysatoren den Vorteil, dass das ganze Energiespektrum simultan aufgezeichnet werden kann. Auf Grund der gerade noch praktikablen Fluglängen, liefert die TOF-Methode jedoch nur für Elektronenenergien unter 1eV eine gute Auflösung.

Durch die Entwicklung gepulster abstimmbarer Laser ist es möglich geworden, resonante Übergänge mit hoher Effizienz durchzuführen (s. Kap 3.2). Dies ermöglicht auch die Ausführung von resonanten Mehrphotonen-Anregungen für die Ionisation. 1982 benutzten erstmals Anderson et al. gepulste Farbstofflaser für die PE-Spektroskopie [AND82]. Dabei wurde ein resonanter

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Zweiphotonenschritt (R2PI) zur Ionisation genutzt. Die Multiphoton-Ionisations-Photoelektronen-Spektroskopie (MPI - PES) zeichnet sich durch eine deutliche Steigerung der Auflösung und der Selektivität aus [BOE78, ZAN78, COM80, LIN84]. Da der resonante Anregungsschritt molekül-, zustands- und sogar konformerenselektiv ist, ist diese Methode auch eine wertvolle Doppelresonanzmethode. Unter Verwendung der gut erreichbaren Laserwellenlängen ist im Allgemeinen nur der Ionengrundzustand anregbar. Von diesem läßt sich aber eine Schwingungsanalyse durchführen[WAL91].

Die Voraussetzung für exakte Flugzeitmessungen ist die genaue Messung des Startzeitpunktes und der Ankunftszeit der Elektronen. Der Startzeitpunkt wird durch eine gepulste Ionisation realisiert (Laserpulsdauer <10ns). Ein kleiner Teil der Elektronen fliegen nach der Ionisation zum Detektor (idealerweise durch ein feldfreies Flugrohr der Länge L). Dort werden sie beschleunigt, treffen auf den Detektor und werden verstärkt. Dieses Einzelteilchensignal wird als Stoppsignal verwendet. Die Flugzeit, also die Zeit vom Ionisieren (Start) bis zum Detektieren (Stop), hängt von der kinetischen Energie, die sich aus der Überschussenergie des Photons über den jeweiligen Ionenzustand ergibt, ab. Sie lässt sich berechnen mit der Formel  $E_{\text{kin}} = (m \cdot L^2) / (2 \cdot t^2)$ . Mittels eines Start-Stop-Systems (hier verwendet) oder eines Vielkanalanalysators lassen sich die

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

einzelnen Flugzeiten aufzeichnen. Die Vorteile der Flugzeitmessungen liegen in der Konstanthaltung aller apparativen Parameter während der Messung. Weder die Laserwellenlänge, noch eine Spannung oder ein Magnetfeld müssen geändert werden. Dies ist gerade bei Kurzzeitalasersystemen mit ps- oder fs-Laserpulsen von Vorteil. Desweiteren hängen die Intensitäten bei den jeweiligen Elektronenenergien nur von der Gesamtelektronenanzahl ab, die registriert wird. Im Gegensatz zu Abstimmmethoden haben jegliche Fluktuationen wie zum Beispiel der Laserintensität oder der Neutralteilchendichte keinen Einfluß auf das Photoelektronenspektrum.

#### **3.3 Zero Kinetic Energy - (ZEKE) und Mass Analysed Threshold Ionisation - (MATI) Spektroskopie**

Im Folgenden wird neben den Grundlagen auch kurz die Historie beschrieben, wie es zu der Entwicklung der ZEKE – und der MATI – Spektroskopie gekommen ist. Wegen dem kleinen Raumwinkel trifft nur etwa jedes 5000ste Elektron den Detektor. Durch eine Elektronenoptik wollte man mehr Elektronen abbilden als durch Zufall auf den Detektor treffen. Dabei stellte man fest, dass es zwei Sorten von Elektronen gibt, eine schnelle und eine langsame Sorte. Die schnellen Elektronen lieferten eine schlechte Auflösung,

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

während die langsamen Elektronen eine bessere lieferten. Dann verzögerte man den Abzugspuls, um die schnellen von den langsamen zu trennen. Dabei stellte man fest, dass man eine große Verzögerung einstellen konnte und trotzdem noch Signal hatte. Das widersprach der Annahme, dass die Elektronen aus einem Ion-Elektron-Paar stammten und die schnellen Elektronen wegfliegen. Weiterhin stellte man fest, dass die Auflösung der langsamen Elektronen nicht schlechter wurde, wenn man die Anzahl der Teilchen erhöhte. Normalerweise müsste durch eine größere Anzahl von Ionen und Elektronen die Coulombkräfte zunehmen und dadurch die Auflösung verschlechtern. Die Erklärung war, dass die langsamen Elektronen nicht aus Ionen-Elektronen-Paaren kamen, sondern noch im Molekül gebunden waren. Sie kamen aus den Rydbergzuständen.

Dies gilt für Neutralteilchen. Im Anion gibt es keine Rydbergzustände. Historisch bedingt wird aber weiterhin sowohl für Anionen als auch für Neutrale der Begriff ZEKE verwendet.

### 3.3.1 Grundlagen der ZEKE-Spektroskopie

Im Jahre 1984 gelangen Müller-Dethlefs, Sander und Schlag [MÜL84] mit der Entwicklung der ZEKE-Spektroskopie der Durchbruch bezüglich der Auflösung. Hierbei werden die Moleküle auf einen langlebigen Rydberg-Zustand angeregt, die knapp unterhalb der Ionisationsschwelle liegen. [LIN96, DIE96a, DIE96b]. Der Nachweis erfolgt dann durch eine gepulste Feldionisation der Rydbergzustände.

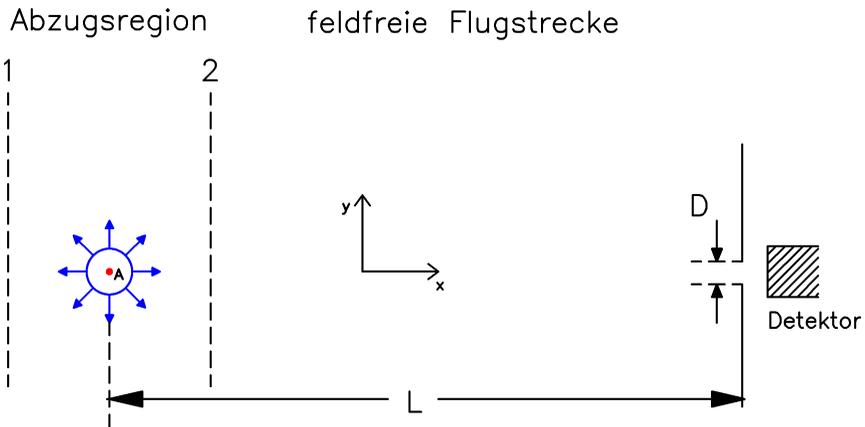


Abb. 3.7: Aufbau einer klassischen Apparatur für ZEKE – Spektroskopie mit den Ionisationsort A, der Fluglänge L und der Detektorgröße D. Die beiden Blenden 1 und 2 erzeugen ein repulsives Feld Richtung Detektor.

ZEKE-Spektroskopie bezeichnet eine besondere Form der Photoelektronenspektroskopie, bei der formal Elektronen ohne

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

kinetische Energie erzeugt werden (oder Elektronen mit einer geringen kinetische Energie). Diese Elektronen werden durch Anlegen eines Abzugsfeldes vom Kation entfernt und detektiert. Der Detektor ist in der Regel ein ToF-MS (*time of flight* - Massenspektrometer), wobei die Flugzeit der Elektronen direkt mit der kinetischen Energie der Elektronen wie oben beschrieben zusammenhängt.

Bei der Erzeugung von den ‚Null Energie Elektronen‘ wird der Photoeffekt angewendet. Dabei werden mittels eines Lasers Photonen erzeugt, die vom Molekül absorbiert werden. Sobald die Austrittsarbeit erreicht ist (durch  $n$  Photonen, siehe Kap 3.2) entsteht ein Elektron – Kation – Paar. Die dabei entstehenden Elektronen werden durch ein elektrisches Feld in  $x$  - Richtung abgelenkt und auf einen Detektor beschleunigt. Ein schematischer Aufbau ist in Abb. 3.7 dargestellt. Zwischen den Blenden 1 und 2 wird eine Potentialdifferenz (das Abzugsfeld) angelegt, die auf die Elektronen repulsiv wirken. Dabei können im Prinzip alle Elektronen, die bei der Ionisation entstehen, nachgewiesen werden. Jedoch gibt es einen Anteil an Elektronen, die bereits kinetische Energie haben, sobald sie entstehen. Gründe dafür sind Stöße mit anderen Teilchen, noch im Molekül gespeicherte Schwingungsenergie, eine geringe Überschussenergie des Lasers oder Feldionisation (auf die

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Feldionisation wird weiter unten gesondert Bezug genommen). Es gibt also zwei Arten von Elektronen, die gewünschten ‚Null Energie Elektronen‘ und Elektronen mit kinetischer Energie, sogenannte ‚kinetische Elektronen. Während die gewünschten Elektronen in der Nähe der Kationen verbleiben, können sich die kinetischen Elektronen radial in jede Richtung von Ionisationsort entfernen. Sie besitzen also eine Quergeschwindigkeit zur  $x$  – Richtung. Der Detektor hat eine aktive Fläche mit dem Durchmesser  $D$ , in der er ankommende Elektronen nachweisen kann. Alle anderen Elektronen sind für ihn unsichtbar und für die Auflösung nicht von Bedeutung. Besitzen die Elektronen aber eine zusätzliche Geschwindigkeit in  $x$  – Richtung, so können sie von Detektor nachgewiesen werden. Je nach Vorzeichen kommen sie aber früher oder später als die ‚Null Energie Elektronen‘ an. Das Signal am Detektor wird breiter und die Auflösung schlechter.

Null Elektronen treten allerdings nicht nur direkt am Ionisationspotential auf, sondern auch bei höheren Energien. Das ist der Fall, wenn die Anregungsenergie so groß ist, dass resonant Schwingungen bzw. Rotationen im Kation angeregt werden können. Dann wird das Molekül ionisiert, die Schwingungsenergie verbleibt aber im Molekül. Im Ionenspektrum (REMPI) werden diese Schwingungsniveaus als Stufen nachgewiesen. Da das Ionensignal

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

immer erst bei der nächsten Schwingungsresonanz ansteigt, beobachtet man ein stufenförmiges Gesamtionensignal. Wie oben erklärt, werden bei der ZEKE Spektroskopie keine Elektronen mit kinetischer Energie nachgewiesen und man erhält ein hochaufgelöstes Spektrum des Ions, da jede Stufe einem resonanten Übergang entspricht. In Abb. 3.8 sieht man den Vergleich von einem Ionen- zu einem ZEKE – Spektrum mit dem zugehörigen Jablonski – Schema. Hierbei konnten mit ZEKE Auflösungen bis 1meV erreicht werden (etwa  $8 \text{ cm}^{-1}$ ).

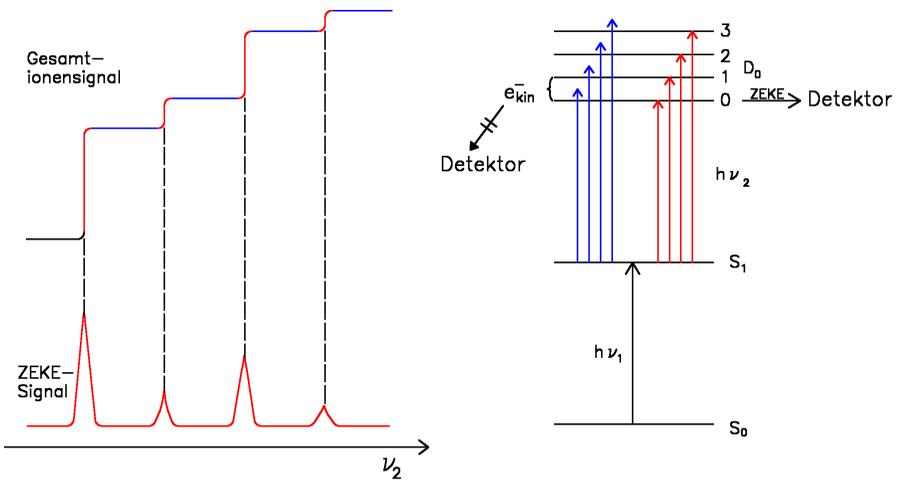


Abb. 3.8: Links der Vergleich eines Gesamtionenspektrums (Stufenspektrum) mit einem aufgelösten ZEKE Spektrum. Rechts eine schematische Darstellung der dazugehörigen Übergänge in einem Termschema (aus: [Sch98]).

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

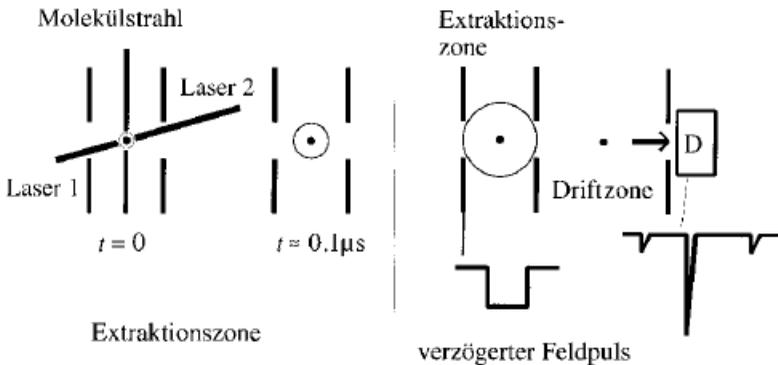


Abb. 3.9: Prinzip der verzögerten Pulsfeldextraktion. Mit steigender Verzögerung entfernen sich die kinetischen Elektronen immer weiter, während die ZEKE-Elektronen am Ionisationsort verharren. Der Abzugspuls trennt sie vom Molekülumpf ab und der Detektor misst das Signal [Mül98].

Durch den Gewinn in der Auflösung konnten inzwischen viele neue molekulare Fragestellungen beantwortet werden [SCH94]. Bei der ZEKE-Spektroskopie ist man weitestgehend unabhängig von Streufeldern und Kontaktpotentialen, da die Energiemessungen auf Wellenlängenmessungen beruhen, die mit hoher Genauigkeit und Reproduzierbarkeit laufen. Da dies bei den Standard-Photoelektronen-Spektroskopie-Methoden nicht der Fall ist, aber auch wegen der guten Auflösung hat die ZEKE-Spektroskopie in Experimenten mit Multiphotonen-Anregung die anderen Methoden fast vollständig verdrängt. Bei der MATI-Methode („*mass analyzed threshold ionization*“) werden an Stelle der Elektronen die Ionen

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

nachgewiesen [ZHU91]. Dies hat den Vorteil eines Massennachweises, wie er für Komplexe und Cluster, aber auch für thermisch labile Moleküle wichtig ist, mit dem Nachteil, dass die Intensität des Signal deutlich geringer ist als bei der ZEKE-Messung.

Eine noch bessere Auftrennung zwischen ZEKE - und nicht ZEKE - Elektronen erreicht man dadurch, dass nach der Erzeugung der Elektronen durch einen Laserpuls einige  $\mu\text{s}$  (ca. 0.1-5) gewartet wird, bevor man das elektrische Abzugsfeld anlegt (verzögerter Abzugspuls) [Sch98]. Dadurch entfernen sich alle nicht ZEKE - Elektronen vom Entstehungsort, was für die ZEKE - Elektronen nicht möglich ist. Am Detektor treten damit 3 Signale auf (siehe Abb. 3.9) wobei es sich bei dem Signal 2 um das ZEKE-Signal handelt. Das erste Signal sind die kinetischen Elektronen, die in Richtung Detektor geflogen sind, und das zweite sind die Elektronen, die in die Gegenrichtung geflogen sind, dann aber durch das Abzugsfeld ihre Richtung geändert haben und einen Teil der Flugstrecke doppelt zurücklegen mussten. Ist die Verzögerung groß genug, verschwindet das dritte Signal, da die Elektronen auf die Blende 1 treffen und dort entladen werden. Mit dieser Technik wurden Auflösungen im Bereich von ca.  $1\text{cm}^{-1}$  erreicht werden [Mül89].

#### **3.3.2 Pulsfeldionisation (PFI) und Rydbergzustände**

Eine entscheidende weitere Verbesserung erreichte die ZEKE-Spektroskopie durch die Beteiligung von Rydbergzuständen (s. Abb. 3.10). Rydbergzustände sind Niveaus mit sehr hohen Quantenzahlen ( $n > 150$ ), die energetisch knapp unterhalb der Ionisationsschwelle liegen (wenige  $\text{cm}^{-1}$ ). Ist die Anregungsenergie also knapp geringer als die Ionisierungsenergie, wird ein Elektron in einen Rydbergzustand angeregt. Im Gegensatz zu den Zuständen mit Quantenzahlen  $n < 150$  wechselwirken die hohen Rydbergzustände weniger stark mit dem Molekülumpf und werden nicht so schnell über strahlungslose Übergänge deaktiviert. Diese von Reiser 1988 entdeckten hohen Rydbergzustände haben Lebensdauern von typischerweise einigen  $10\mu\text{s}$  und können durch Pulsfeldionisation (PFI) nachgewiesen werden [Rie99]. Sie liegen üblicherweise in einer Region von  $6\text{cm}^{-1}$  unterhalb der Ionisierungsenergie. Dieser Bereich hat aufgrund der ungewöhnlich langen Lebensdauer dieser Zustände den Namen „*magic region*“. Die Zustände in der „*magic region*“ werden hier auch als ZEKE-Zustände (ZEKE states) bezeichnet. Nach Chupka beruht die Verlängerung der Lebensdauer zwischen höheren und niedrigeren Rydbergzuständen auf einer Mischung aus dem Drehimpuls  $l$  und seiner Projektion  $m_l$ , was sich in einer Lebensdauer  $\tau \propto n^5$  statt  $n^3$  manifestiert [Chu93].

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

---

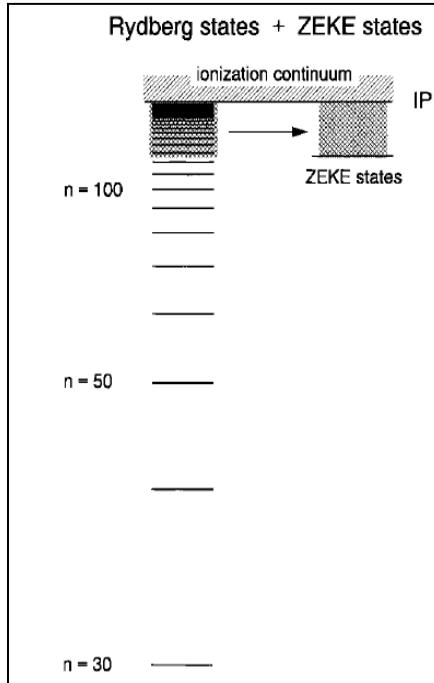


Abb. 3.10: Schematische Darstellung von Rydberg- und ZEKE-Zuständen [Hel98].

In der PFI – ZEKE - Spektroskopie wird nun in diesen magischen Bereich angeregt und durch ein angelegtes gepulstes Feld ionisiert. Elektronen, die durch Autoionisation entstehen, können durch ein vorheriges, kleines elektrisches Feld (etwa 100mV/cm) abgetrennt werden. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes wird gleichzeitig das Ionisationspotential (in  $\text{cm}^{-1}$ ) um etwa den Betrag

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

$4\sqrt{F}$  ( $F$  = elektrische Feldstärke in V/cm; siehe Abb. 3.11) abgesenkt. Näheres findet sich unter [Lin94].

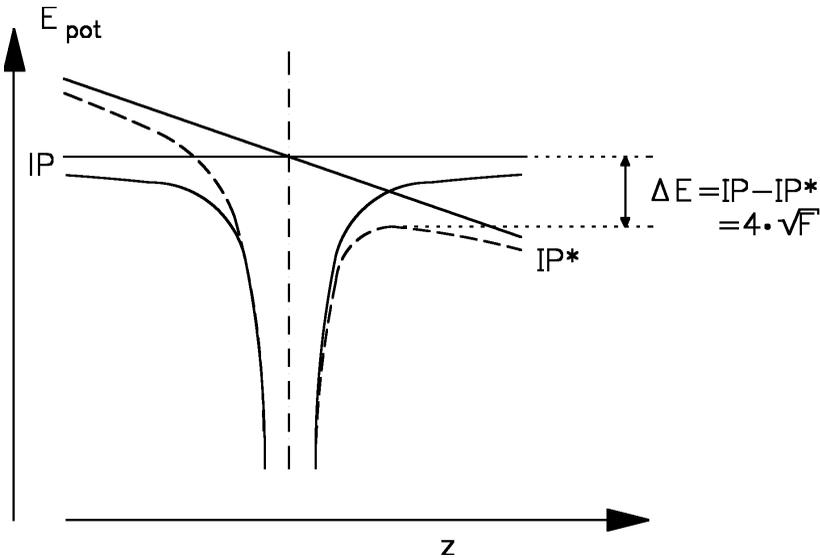


Abb. 3.11: Absenkung des IP durch ein elektrisches Feld. Gemäß dieser Formel müssen alle Ionisationsenergien korrigiert werden.

Alle Rydbergzustände der „magic region“ oberhalb des neuen Ionisationspotentials (IP) liegen ionisieren. Man bezeichnet diese und die, die durch Autoionisation entstanden sind, als direkte oder kinetische Elektronen. Alle in der „magic region“ verbliebenen Elektronen werden nun durch Anlegen eines zweiten, stärkeren Feldes ionisiert (durch eine weitere Absenkung des Ionisationspotentials) und zum Detektor beschleunigt. Da sie aber

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

später als die direkten Elektronen den Detektor erreichen, kann man sie getrennt nachweisen.

#### **3.3.3 Grundlagen der MATI-Spektroskopie**

Mit der Technik der PFI - ZEKE lassen sich nunmehr auch Schwingungszustände des Kations messen. Diese Technik wird als MATI (mass analysed threshold ionization) bezeichnet. Ihr Aufbau entspricht dem der PFI - ZEKE, mit dem Unterschied, dass die Kationen detektiert werden und nicht die Elektronen. Das hat zur Folge, dass sehr viel höhere elektrische Felder eingesetzt werden müssen, um die direkten Ionen, die sich aufgrund ihrer höheren Massen im Vergleich zu Elektronen schwerer beschleunigen lassen, von den Rydberg-Neutralen zu trennen (ca. 1V/cm). Das führt dazu, dass ein größerer Teil der „*magic region*“ (etwa  $4\text{cm}^{-1}$ ) ionisiert wird. Daher ist ein MATI-Signal in der Regel kleiner als ein entsprechendes ZEKE-Signal. In Falle der MATI-Spektroskopie ist darauf zu achten, die Trennungsspannung nicht zu hoch zu wählen, um nicht die gesamte „*magic region*“ zu ionisieren.

Der Vorteil der MATI im Gegensatz zur ZEKE ist, dass durch den Nachweis von Ionen nun eine Massenselektion möglich ist. So kann

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

man z.B. in einem Gemisch aus Clusterionen massenselektive Schwingungsspektren aufnehmen. Auch die Störung durch kleinste elektrische Felder ist bei Ionen deutlich geringer als für Elektronen, so dass bei der MATI-Methode im Bereich des Abzugsfeldes keine  $\mu$ -Metall Abschirmung, wie bei der ZEKE-Methode, nötig ist.

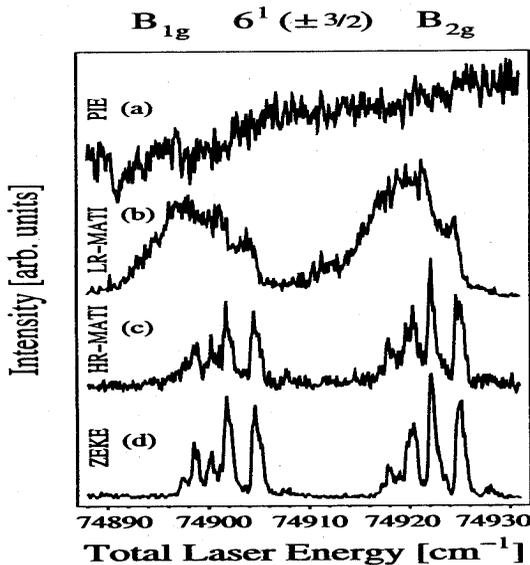


Abb. 3.12: Rotationsaufgelöstes Spektrum des Benzols durch Verwendung der ZEKE/PFI bzw. der MATI Technik unter Verwendung kleiner elektrischer Trennfelder und Ionisation nur eines kleinen Bereichs der Rydbergzustände. HR = High resolution MATI. Das Low resolution (LR-) MATI Spektrum wurde mit Hilfe nur eines elektrischen Trennfeldes charakterisiert [Die94]

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Die MATI - sowie die ZEKE – Spektroskopie mittels PFI ermöglichen eine spektrale Auflösung in der Bandbreite des verwendeten Laser (ca.  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ ). Hierzu wird durch gezielte gepulste elektrische Felder nur ein kleiner Teil der Rydbergzustände, nämlich die am höchsten liegenden, ionisiert. Man verwendet also 3 elektrische Felder; ein kleines um die direkten von den Rydbergneutralen zu trennen, ein weiteres kleines um die hohen Rydbergzustände zu ionisieren und ein drittes hohes für alle verbleibenden Rydbergzustände. Man erhält so also 3 Signale. Wählt man nun Feld 2 nur so hoch, dass genau  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  der magic region ionisiert wird, erhält man die spektrale Auflösung des Lasers. Die Intensität der Signale nimmt allerdings ab. Durch das Verwenden mehrerer Abzugsfelder erhält man die HR – MATI (high resolution – MATI). Ein Vergleich eines PES mit ZEKE und MATI von Benzol ist in der Abb. 3.12 zu sehen.

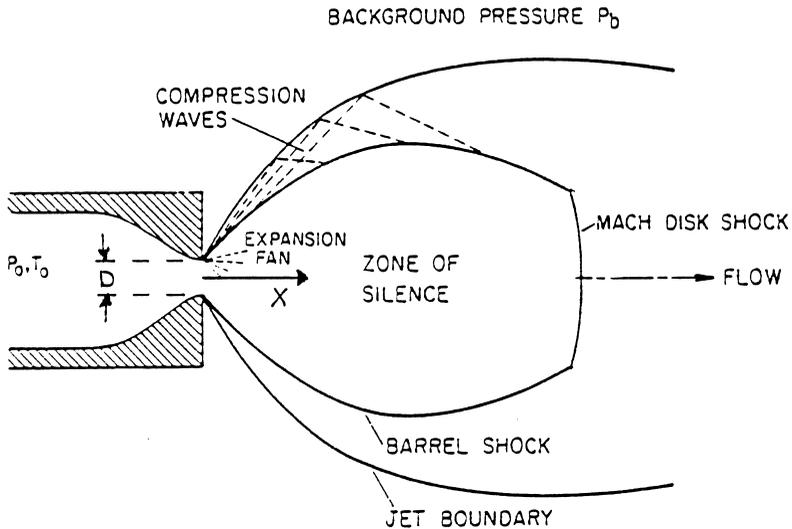
### **3.4 Apparative Grundlagen**

#### **3.4.1 Die Entwicklung des Überschallstrahl**

Ein sehr entscheidender Schritt für die hochauflösende Spektroskopie war die Entwicklung des Überschallstrahls [KAN51, SMA77,

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

LEV81, SCO88]. Diese Technik benutzt zur Erzeugung eines Molekularstrahls anstatt einer effusiven Einlassquelle die adiabatische Expansion eines Gases ins Vakuum (s.Abb. 3.13).



#### Continuum free-jet expansion.

Abb. 3.13: Eine Darstellung des Überschallstrahls. Bei der Expansion ins Vakuum werden die Moleküle in der Mitte am meisten gekühlt. Bevor der Überschallstrahl zusammenbricht werden die inneren Moleküle von den äußeren durch den Skimmer getrennt (in dieser Abbildung nicht gezeigt).

Das unter hohem Druck (typischerweise 2-6 bar) stehende Gas strömt in einen Bereich mit viel geringerem Druck und dehnt sich stark aus. Es kommt zu einem Abkühleffekt. Dabei erreicht es eine

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

mittlere Strömungsgeschwindigkeit, die höher ist als die lokale Schallgeschwindigkeit. Zudem ist die Verteilung um diese Geschwindigkeit schmal, was einer geringeren Temperatur als vor der Expansion entspricht (s. Abb. 3.14). Verwendet man als Trägergas Edelgase, die keine inneren Freiheitsgrade besitzen, und mischt die Probenmoleküle in geringer Konzentration (max. 5%) bei, so erhält man einige weitere Vorteile:

- (i) Die Probenmoleküle kühlen sehr stark ab, was zur Folge hat, dass die gemessenen Spektren deutlich vereinfacht sind, da auch die inneren Freiheitsgrade nur wenig angeregt sind.
- (ii) Die Temperatur ist so gering, dass molekulare Komplexe sogenannte Cluster gebildet werden können, die durch die schwachen van der Waals-Wechselwirkung oder H-Brückenbindungen gebunden sind. Durch Zugeben von Wasser in die Trägergaszufuhr lassen sich Wassercluster bilden, die ebenfalls durch REMPI untersucht wurden. In sehr guter Näherung sind die Moleküle nach der Expansion stoßfrei, d.h. sie unterliegen keiner Wechselwirkungen
- (iii) mehr mit der Umgebung. Somit lassen sich die intrinsischen Eigenschaften der isolierten Moleküle und Cluster messen.

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

- (iv) Der Jet weist eine sehr schmale transversale Geschwindigkeitsverteilung auf. Dadurch ist eine dopplerfreie Spektroskopie möglich.

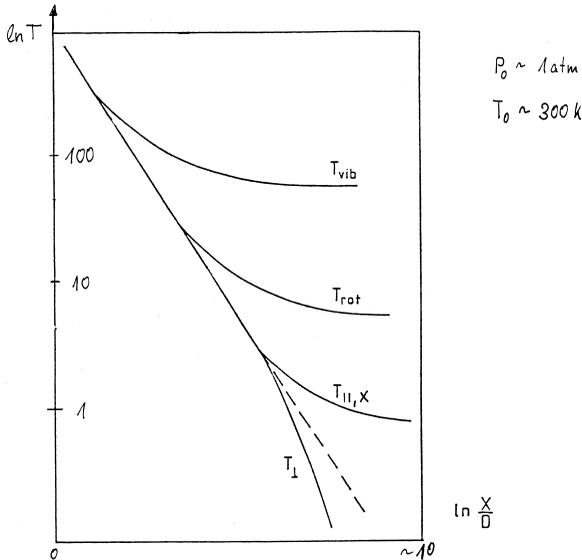


Abb. 3.14: Temperaturverlauf bei der Expansion: Beachte, dass Schwingungen wesentlich schlechter gekühlt werden als Rotationen.

Hiermit ist es möglich, die internen Freiheitsgrade eines Moleküls (Schwingungen, Rotationen, Translation senkrecht zur Ausbreitungsrichtung) zu kühlen. Die Kühlung der internen Freiheitsgrade hängt stark von ihrer Energie ab. Dabei wird die Rotationsenergie stark gekühlt, die Schwingungsenergie weniger. Der Vorteil des Überschallstrahls ist generell, dass die

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Schwingungen und Rotationen „ausgefroren“ werden und sich danach die meisten Probenmoleküle im schwingungslosen Grundzustand befinden. Dadurch werden die sogenannten Heißen Banden („*hotbands*“), Übergänge von höheren Schwingungszuständen ausgehend, reduziert. Dies steigert die Übersichtlichkeit der Spektren und verbessert die Auflösung entscheidend, da sich sonst die Spektren überlagern würden. Die Vorteile des resonanten Multiphotonen-Ionisations-Verfahrens kommen erst in der Kombination mit dem Überschallstrahl voll zur Geltung. Nur dann ist es möglich, einzelne Zustände selektiv zu untersuchen.

#### **3.4.2 Die Kühlung im Überschallstrahl: Exp. Beobachtungen**

Bei der Aufnahme eines REMPI-Spektrums zeigt sich, dass die Expansionsbedingungen für eine gute Schwingungskühlung sehr kritisch sind. Sowohl der Hintergrundgasdruck in der Düse, die Verzögerungszeit Düsenöffnung-Laserpuls als auch die relative Anordnung zwischen Düse und Skimmer war sehr wichtig, um kalte Spektren zu erhalten.

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

---

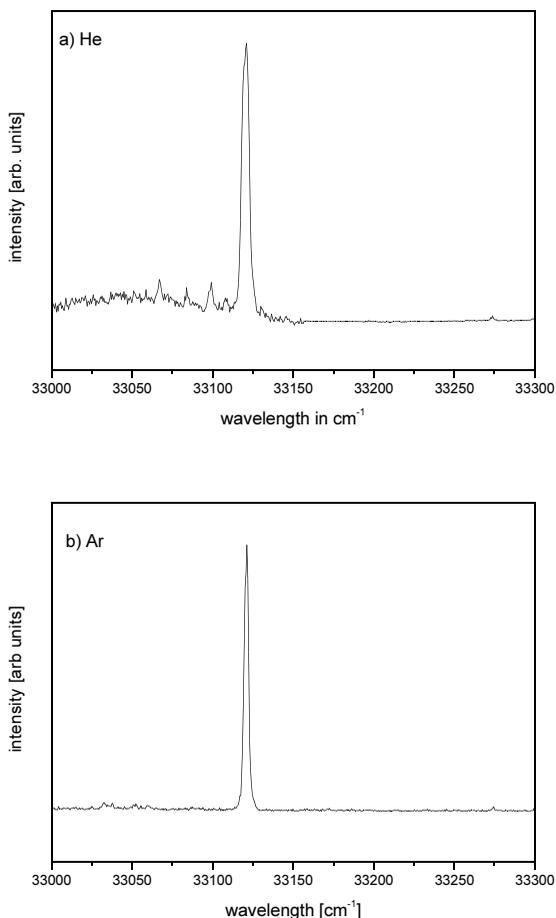


Abb. 3.15: Der Bereich um den  $S_0$ - $S_1$ -Ursprungs von 5-MI mit a) He als Trägergas (oben) und b) Ar als Trägergas (unten). Der Hintergrunddruck in der Düse war in beiden Fällen 4 bar. In b) erkennt man deutlich, dass sich die heißen Banden unterhalb des Ursprungs deutlich zurückgebildet haben. Für das leichteste der untersuchten Moleküle ist Ar ein besseres Trägergas als He und wird es für die anderen Moleküle erst recht sein.

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Sogenannte heiße Banden („*hot bands*“) befinden sich normalerweise im niederenergetischen Bereich des  $S_0$ - $S_1$ -Spektrums, energetisch unterhalb des Ursprungs. Sie kommen durch Übergänge aus schwingungsangeregten Molekülen zustande. Ihre Präsenz macht es schwierig zu entscheiden, ob in diesem Bereich Übergänge anderer Konformer oder Übergängen von Clustern (z.B. mit Trägergas oder Wasser) vorliegen.

Die Tatsache, dass für die untersuchten Substanzen die Schwingungskühlung schlecht ist, ist nicht unerwartet, alleine schon deshalb, da die meisten der Moleküle viele niederenergetische Moden besitzen und bei Düsentemperaturen von bis zu  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ca.  $450\text{ K}$ ) viele Moden thermisch stark angeregt sind. Wir versuchten die Kühlung zu optimieren, in dem wir zum Beispiel einen ähnlichen Frequenzbereich des Spektrums von 5-Methoxyindol mit zwei verschiedenen Trägergasen gemessen haben (siehe Abb. 3.15). Mit Hilfe dieser beiden Spektren kann man nun Rückschlüsse auf den Einfluss des Trägergases auf die Kühlung der Probensubstanz studieren. Ein Vergleich der beiden Spektren in Abb. 3.15 zeigt, dass Ar offenbar die beste Kühlung der Schwingungsfreiheitsgrade ermöglicht. Bei He gibt es viele heiße Banden, die sich nur bei hohem He-Druck eliminieren lassen. Dieser müsste mit der Masse

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

der Substanz sehr stark ansteigen. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit ausschließlich Ar als Trägergas verwendet.

Deutliche Veränderung der relativen Intensitäten der Übergänge bei Verwendung verschiedener Edelgase könnte auch durch die Anwesenheit verschiedener Konformere bedingt sein. Sind nämlich die Barrierenhöhen zwischen den Konformeren unter  $400 \text{ cm}^{-1}$  [RUO90], so kann in einer Ar-Expansion besser als in einer He-Expansion die Konformerenpopulation zum stabileren Konformer verschoben werden. Beim 5-MI kommt dieser Fall nicht vor, da das zweite Konformer zu hochenergetisch ist [Energiedifferenz  $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ ]. In meiner Diplomarbeit habe ich ähnliche Messungen am zyklischen Dipeptid cyclo-Gly-Trp durchgeführt und konnte ebenfalls keinen Unterschied feststellen, da dort ebenfalls nur ein Konformer vorhanden war [WEI04].

#### **3.4.3 Beurteilung der Kühleffizienz der einzelnen Trägergase**

Die Kühlung mittels Jet ist sehr wichtig. Nur so ist es möglich für große Moleküle mit vielen Schwingungen, die erst bei sehr hohen Temperaturen in die Gasphase übergehen, übersichtliche und gut

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

aufgelöste Spektren zu erhalten. Die Kühleffizienz hängt dabei generell von mehreren Punkten ab:

- (i) Der Masse des Trägergases im Verhältnis zur Masse der Probensubstanz, also der Energie des Impulsübertrages beim Stoß.
- (ii) Dem Stoßquerschnitt.
- (iii) Den inneren Freiheitsgraden des Trägergases.
- (iv) Dem Druck des Trägergases in der Düse.
- (v) Den sonstigen apparativen Bedingungen wie Abstand und Orientierung Düse-Skimmer, Verzögerungszeit Düsenöffnung-Laserpuls etc. ....
- (vi) Prozentualer Anteil der Probe am ausströmenden Gas.

Für den Vergleich zwischen den Edelgasen He, Ne und Ar spielen nur die ersten beiden Punkte eine Rolle. Es werden Edelgase verwendet, um Beiträge durch interne Freiheitsgrade des Trägergases minimal zu halten (iii). Punkt (iii) ist also für alle Edelgase gleich. Die Punkte (iv) bis (v) sind Parameter, die konstant gehalten werden können. Der prozentuale Anteil der Probenmoleküle am Trägergas ist in allen Experimenten sicher unter 5% (vi).

Zur Diskussion der Punkte (i) und (ii): Die Kühlung kommt durch die Stöße des Trägergases mit den Probenmolekülen zustande. Dabei wird vibronische Energie der Probenmoleküle in translatorische

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Energie des Trägergases umgewandelt. Bei der Expansion werden alle Teilchen auf gleiche Geschwindigkeit beschleunigt und man erhält letztlich stoßfreie Bedingungen („Zone der Stille“). Ein Problem liegt wohl in der Massendifferenz zwischen dem Trägergas und der Probenmoleküle. Auf Grund der unterschiedlichen Masse sind die thermischen Geschwindigkeiten von He (Masse 4 Da) und Ar (Masse 40 Da) sehr verschieden: He ist schnell und Ar relativ langsam. Alle verwendeten Trägergase sind jedoch wesentlich schneller als 5-MI mit der Masse 147 Da. Es kommt also in der ersten Phase des Überschallstrahls zu einer Beschleunigung der Probenmoleküle. Da dabei die Stöße energetisch sind, kommt es möglicherweise sogar zu einem internen Aufheizen der Probenmoleküle.

Bei großen Edelgasen wie Ar ist der Geschwindigkeitsunterschied nicht so groß und die Kühlung ist effizienter. Auch die Energien, die in einem Stoß mit dem Trägergas übertragen werden können, sind sehr unterschiedlich und hängen vor allem vom Verhältnis der Massen ab.

Bezüglich der Stoßquerschnitte ist klar, dass die Stoßquerschnitte mit der Größe der Atome, also der Masse, zunehmen. Dabei ist bekannt, dass Helium aufgrund seines kleinen Impulses eine de Broglie-

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Wellenlänge besitzt, die größer ist als der geometrische Querschnitt, also häufiger stößt als klassisch berechnet wird. Da aber der Impulsübertrag wegen der kleinen Masse des He von 4 Da gering ist, wird erwartet, dass die Kühlleistung des He nur für kleinere Moleküle ausreichend ist. Die Testsubstanz weist eine Masse von 147 Da auf, das 36fache der He-Masse, aber nur das 2,5fache der Argonmasse. Man erwartet also, dass das schwere Gas Ar nach dieser Argumentation besser kühlt.

Betrachtet man in Abb. 3.15 nur den Bereich unterhalb des Ursprungs, erkennt man deutlich Unterschiede in der Kühlleistung der Gase He und Ar. Die Übergänge bzw. das Rauschen, das dazwischen zu sehen ist, kommt von den heißen Banden. Je stärker sie auftreten, desto schlechter wurde das Molekül gekühlt. Wie Abb. 3.15 zeigt, sinkt die Kühlleistung der verwendeten Trägergase für unser Probenmolekül in der Reihenfolge  $\text{Ar} > \text{He}$  ab. Da die anderen untersuchten Moleküle, wird Argon das Trägergas der Wahl sein. Die schwereren Edelgase, Krypton und besonders Xenon, erzielen die besten Kühlergebnisse, sind aber preislich sehr hoch, so dass nur selten und in besonderen Anwendung verwendet werden.

Jedoch sind die schwereren Edelgase als Trägergas nicht uneingeschränkt geeignet. Mit steigender Masse und damit auch

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

steigender Größe bilden die Edelgase verstärkt eine Bindung zum Probenmolekül aus. Es bilden sich Cluster, die das Experiment erschweren. Diese Cluster sind nur schwach gebunden und sind häufig im Massenspektrum nicht zu sehen. Sie sind aber zum Zeitpunkt der Ionisation vorhanden und fliegen erst danach auseinander. Die Masse, die detektiert wird, entspricht der Muttermasse, jedoch ist das Molekül zum Zeitpunkt der Ionisation der Cluster. Da sich die Eigenschaften des Cluster deutlich von denen der Muttermasse unterscheiden, erhält man ein anderes Spektrum als das gewünschte. Erkennt man während der Messung nicht, dass es sich um das Spektrum des Clusters handelt (oder findet es später noch heraus), so erkennt man auch nicht, dass es das falsche Spektrum ist und interpretiert es dementsprechend falsch. Dieser Effekt kommt häufig vor und sollte bei der Interpretation immer beachtet werden.

#### **3.4.4 Das Photoelektronen-Spektrometer (theor. Überlegungen)**

Wie erwähnt gibt es verschiedene Typen von PE-Spektrometern. Die einfachste Möglichkeit die kinetische Energie der bei der Laser-Photoionisation freigesetzten Elektronen zu messen ist eine

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Flugzeitmessung. Aus der Flugzeit und bekannten Photonenenergie lässt sich dann die Ionisationsenergie des Moleküls berechnen.

Wichtige Vorbedingungen für eine exakte Laufzeitmessung sind, dass

- (i) das Flugrohr völlig feldfrei ist (siehe unten),
- (ii) die Elektronen durch einen gepulsten Laser freigesetzt werden (hier 5-10 ns),
- (iii) das Zeitmesssystem genau genug die Flugzeit bestimmen kann.

Als Zeitmesssystem wurde ein "Start-Stop"-Messsystem (Fa. Canberra) mit einer minimalen Zeitauflösung von 30 ps verwendet. Die Flugzeit wird als Zeitdifferenz zwischen dem Startsignal (wird durch den Laserpuls über eine Photodiode generiert) und dem Stoppsignal (Nachweis des Elektrons in Mikrokanalplatten) gemessen. Aus der Flugzeit berechnet sich die kinetische Energie der Elektronen zu

$$E = \frac{mL^2}{2t^2} \quad m = \text{Elektronenmasse, } L = \text{Flugstrecke}$$

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Der Energiefehler  $\Delta E$  auf Grund der Laserpulsdauer  $\Delta t$  berechnet sich als Ableitung der Energie nach der Zeit zu:

$$\Delta E = -\frac{mL^2}{t^3} \Delta t$$

Es ist folglich günstig, die Flugzeit  $t$  der Elektronen groß zu wählen, um eine möglichst gute Energieauflösung  $\Delta E$  zu bekommen. Da die Elektronen eine sehr kleine Masse besitzen, kann dies nur erreicht werden, wenn die kinetische Energie der Elektronen klein gewählt wird. Bei der Einfarben-PES ist die Überschussenergie typischerweise sehr groß (600-900meV), wodurch die Auflösung schlecht ist. Darum wurden auch Zweifarben-Ionisationsspektren aufgezeichnet, die genauere Ionisationsenergien lieferten.

Als Folge der geringen Masse und der geringen Energien der Elektronen ist es erforderlich, magnetische und elektrische Felder abzuschirmen. Eine hohe Feldfreiheit ist nur sehr schwer zu realisieren. Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über alle relevanten Felder gegeben werden.

#### **Relevante Felder**

In der Elementarphysik wurden im Zusammenhang mit Fallexperimenten von sehr niederenergetischen Teilchen im Gravitationsfeld viele dieser Effekte bereits untersucht [DAR92, HOL93, WIT67, WIT76]. Die wichtigsten Kräfte, die auf Teilchen wirken, sind im Einzelnen die Wechselwirkungen mit:

- (i) elektrischen Feldern und Feldgradienten
- (ii) magnetischen Feldern und Feldgradienten
- (iii) mit dem Gravitationsfeld der Erde
- (iv) dem Strahlungsfeld des Lasers
- (v) Oberflächeneffekten wie Bildladungseffekte, inhomogene Oberflächenpotentiale und thermoelektrische Felder

Bei der PE-Spektroskopie spielen nur elektrische und magnetische Felder sowie Oberflächeneffekte eine wichtige Rolle.

#### **Magnetfelder**

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Magnetische Felder lenken durch die Lorenz-Kraft die Elektronen senkrecht zu ihrer Geschwindigkeit ab. Durch eine geeignete Führung der Elektronen längs der magnetischen Feldlinien lässt sich ein Sammeleffekt erreichen, der in sog. magnetischen Flaschen ausgenutzt wird [KRU82, HAN95]. Für die hochauflösende PES ist jedoch jedes Magnetfeld störend, da die Elektronen nicht gradlinig fliegen, also längere Wege haben bzw. überhaupt nicht ankommen.

Die magnetische Abschirmung in der verwendeten Apparatur wird durch zwei konzentrische  $\mu$ -Metallrohre erzeugt.  $\mu$ -Metall ist eine weichmagnetische Metalllegierung aus Eisen, Nickel und Kupfer mit einer hohen Permeabilität ( $\mu_r$  von 20.000 [VAC88]). Das Erdmagnetfeld und andere Störfelder greifen senkrecht in den Mantel des  $\mu$ -Metallrohrs hinein, werden in der Rohrwand um den Hohlraum herumgeführt und treten auf der Rückseite aus. Zwei Rohre ineinander haben dabei einen besseren Abschirmfaktor als es der bloßen Summe der Abschirmfaktoren der Einzelrohre entsprechen. Ihre Abmessungen betragen 160 beziehungsweise 190 mm im Durchmesser bei einer Wandstärke von jeweils 1,5 mm. Die magnetische Abschirmung resultiert in einem Restfeld von 0,3  $\mu$ T. Wenn das Restmagnetfeld senkrecht zur Flugbahn der Elektronen steht, wird der Fehler gemäß der Lorenzkraft maximal. Eine

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Abschätzung ergibt, dass dieser Effekt auf die PE-Spektren einen Fehler von bis zu  $2 \text{ cm}^{-1}$  bewirken kann [SCH95].

Ursachen für das Restfeld liegen in den relativ großen Löchern in den beiden  $\mu$ -Metallrohren, die den Zugriff mit dem Laser und dem Überschallstrahl ermöglichen. Äußere magnetische Wechselfelder, wie z.B. durch die Turbopumpe (10kHz), werden ebenfalls abgeschirmt. Sie sind normalerweise am Ionisationsort schwächer als das Erdmagnetfeld, da sie zusätzlich durch die entstehenden Wirbelströme abgeschwächt werden.

Das gilt besonders für die Ionenquelle, die daher ohne magnetische Materialien gebaut werden musste, was sich besonders durch das Ersetzen aller Edelstahlteile bemerkbar machte.

#### **Elektrische Felder und Oberflächeneffekte**

Das Flugrohr befindet sich in einer Hochvakuumkammer (bis  $10^{-8}$  mbar) und in den  $\mu$ -Metallrohren. Dadurch werden alle äußeren elektrischen Felder (sowohl Gleich- als auch Wechselfelder) ausreichend abgeschirmt. Dennoch haben elektrische Störfelder im Flugrohr gravierende Auswirkungen in Bezug auf die Auflösung und

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

die Messung der Absolutenergie der Elektronen. Die vier Hauptursachen für die Entstehung dieser elektrischen Störfelder sind:

- (i) Raumladungseffekte durch die Ionen
- (ii) Felddurchgriffe durch die Öffnungen im Flugrohr
- (iii) Kontaktpotentiale durch mikroskopisch unterschiedliche Oberflächenbereiche
- (iv) Kontaktspannungen durch inhomogene Oberflächenbelegung

#### (i) Raumladung

Mit Raumladungen sind die Elektronen-Ionen-Paare im Laserfokus gemeint. Sie entstehen bei der Ionisation der Zielsubstanz, aber auch von Restgasteilchen. Dieser Raumladungseffekt wirkt jedoch nicht auf alle Elektronen in gleicher Stärke. Zunächst unmittelbar nach der Ionisation sind alle Ladungen am Ionisationsort ausgeglichen. Die schnellen Elektronen werden folglich vom Raumladungseffekt kaum betroffen sein. Sind die hochenergetischen Elektronen aber weg, bleibt eine signifikante Menge an positiver Überschussladung am Ionisationsort übrig. Für die niederenergetischen Elektronen führt das dazu, dass sie geringfügig, aber messbar, abgebremst werden.

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Dieser Effekt lässt sich prinzipiell durch eine geringe Zahl von Ionen und Elektronen optimieren. In der Praxis werden dazu die Laserintensität und der Restgasdruck auf ein Minimum reduziert. Beachtet man jedoch die schlechte PE-Transmission von  $5 \cdot 10^{-2}$ , so wird deutlich, dass immer ein Kompromiss zwischen guter Auflösung und vernünftiger Zählrate gefunden werden muss.

Durch einen optimierten Probeneinlass (kurze Öffnungszeit der Düse), eine relativ geringe Wiederholrate (10Hz) und ein hohes Saugvermögen der Vakuumpumpen bei optimalem Saugquerschnitt lässt sich die Restgasionisation deutlich reduzieren. Dabei haben sich besonders Kryopumpen wegen ihrem hohen Saugvermögen für Aromaten bewährt. Die Untergrundelektronen, die durch Streulicht an der Wand entstehen (Photoeffekt), kann man weitgehend durch Verwendung eines Brewsterfensters, eines Blenden- und Linsensystems zur Strahlformung des Lasers und einer Behandlung der Oberflächen mit Graphit vermeiden.

#### (ii) Felddurchgriffe:

Prinzipiell verursachen die Detektor- und die Ionenquellenspannungen Felddurchgriffe in das PE-Flugrohr, die vermieden werden müssen. Dazu sind geschlossene Metallabschirmungen und Metall-Gitter geeignet. Bei Gittern ist zu

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

beachten, dass keine vollständige Abschirmung erreicht werden kann. Gegebenenfalls sollten zwei Gitter in kurzem Abstand eingesetzt werden. Es muss darauf geachtet werden, dass alle metallischen Teile in der Apparatur elektrisch leitend verbunden sein. In der verwendeten Ionenquelle wurde auf allen drei Blenden ein Cu-Gitter angebracht.

#### (iii) Kontaktpotentiale verschiedener Kristallstrukturen in der Oberfläche:

Stellt man sich die Frage, welches Potential über einer Metalloberfläche herrscht, so muss man eine mikroskopische Betrachtungsweise wählen, um die wichtigen Effekte zu verstehen. Unterschiedliche Metalle haben eine unterschiedliche Austrittsarbeit. Kontaktiert man zwei Metalle, resultiert eine Kontaktspannung, die von geladenen Teilchen in der Nähe der Oberfläche gespürt werden. Diese Kontaktspannungen heben sich in geschlossenen Stromkreisen auf, wenn alle Kontaktstellen gleiche Temperatur besitzen. Haben sie unterschiedliche Temperaturen, so wirkt der Stromkreis als Thermoelement [GER89]. Naiv kann man glauben, diese Effekte durch die Verwendung von einheitlichen Materialien vermeiden zu können. Eine genauere Recherche zeigt jedoch, dass auch unterschiedliche Kristallmodifikationen oder Gitterebenen an der Oberfläche unterschiedliche Auslösearbeiten besitzen (bis zu 0,5 V

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Unterschied für verschiedene Goldmodifikationen [CRC92]). Zwischen Mikrokristallen unterschiedlicher Modifikationen tritt ebenfalls eine Kontaktspannung auf. Um den Einfluss der verschiedenen Auslösearbeiten möglichst gering zu halten, kann man versuchen, die Flecken (engl.: *patches*) zu verkleinern und alle Oberflächen möglichst weit von der Elektronenflugbahn entfernt zu halten. Die statistische Häufigkeit der einzelnen Kristallschnitte pro Fläche sollte im ganzen Flugrohr gleich hoch sein, denn dann sieht das Elektron nur noch ein gemittelttes Potential, welches überall gleich groß ist. Das Rohr wäre in dem Fall feldfrei. Leider zeigt die Praxis, dass es keine Fertigungsverfahren gibt, die eine solche Gleichverteilung garantiert. Es kann in Gegenteil noch schlimmer sein, da die mikroskopischen Kristalldomänen einer ständigen Fluktuation unterliegen, die stark von der momentanen lokalen mechanischen Spannungen und der Temperatur abhängt.

Für die Beschichtung der Innenwand eignet sich letztlich am besten kolloidales Graphit mit sehr kleiner Partikelgröße besonders gut (Aquadag™ oder sog. HOPG (*“highly bulk pyrolytic graphite”*) [CAM91a, CAM91b]). Bei der Apparatur wurde aus verarbeitungstechnischen Gründen eine Beschichtung mit Aquadag™ vorgenommen. Viele Gruppen benutzen ebenfalls diese Graphitlösung. Aquadag™ ist eine Dispersion aus kolloidalem

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Graphit in Wasser [ACH94]. Die Graphitpartikel haben eine tellerförmige Struktur mit einem Durchmesser von typischerweise  $1\mu\text{m}$  und einer Dicke von etwa  $20\text{nm}$ . Diese Form bewirkt, dass sich die Partikel bevorzugt flach auf der Oberfläche legen [CAM91b]. Die der Oberfläche zugewandten Flächen sind alle gleich. Ein Problem ist das Ausheizen der Wasseranteile, das mehrere Wochen bei etwa  $150^\circ\text{C}$  dauert und auch während des laufenden Betriebes beibehalten werden sollte. Da sich die Graphitoberfläche auch bei Temperaturen über  $200^\circ\text{C}$  nicht in ihren Eigenschaften verändert, ist sie eine ideale Bedeckung für ein PE-Spektrometer. Auf Grund der Ähnlichkeiten mit Aktivkohle können Fremdteilchen leicht eingebettet werden, weswegen mit einem Alterungseffekt zu rechnen ist [KAR89].

(iv) Kontaktspannungen durch inhomogene Oberflächenbedeckung:  
Glaubt man, mit Graphit eine ideale Oberflächenschicht zu haben, zeigt sich, dass auch die Oberflächenbedeckung wichtig ist. Durch sie werden je nach Bedeckungsgrad ebenfalls lokal unterschiedliche Auslösearbeiten hervorgerufen. Es handelt sich im Prinzip um den gleichen Effekt wie bei den Kristallstrukturen. Bei einem Druck von  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar befindet sich im Schnitt noch mindestens eine Monoschicht von Restgasmolekülen auf der Flugrohroberfläche. Ist diese Bedeckung jedoch im Rohr inhomogen (z. B. in der Nähe des

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Probeneinlasses besonders dick und in der Nähe der Pumpe besonders dünn), kommt es zu Streufeldern. Besonders schwer flüchtige Moleküle wie Aromaten, Probenmoleküle, Pumpenöl und Wasser sind für diesen Effekt verantwortlich. Sie müssen sorgfältig ausgeheizt werden. Weiterhin sollten Vakuumpumpen ohne Ölballast benutzt werden, wie z.B. Kryopumpen.

#### **Kurze Zusammenfassung**

Gerade die elektrischen Störfelder machen sich bei den Messungen bemerkbar. Sie verschlechtern die Auflösung und führen je nach Gesamtsituation zu falschen Absolutenergien der Photoelektronenspektren, da die Elektronen je nach Ausrichtung beschleunigt oder abgebremst werden. Sie gilt es zu vermeiden.

#### **3.4.5 Bestimmung des mechanischen Delays der Düse**

Das Delay (die Zeitverzögerung), welches zwischen dem Öffnen der Düse und dem Laser (hier: dem Triggersignal des Q-Switch) vorhanden ist, setzt sich aus zwei Teilen zusammen, einem konstanten und einem variablen.

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

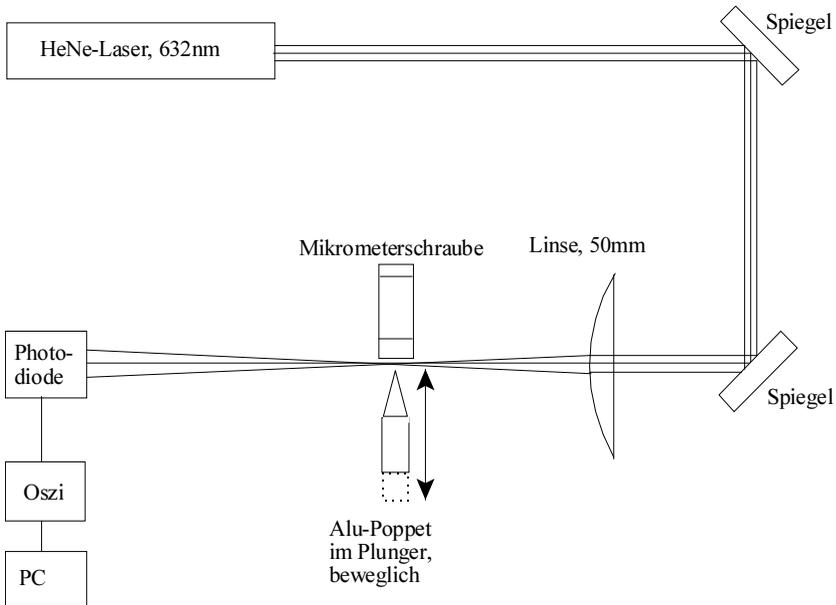


Abb. 3.16: Aufbau des Versuchs zur Bestimmung des mech. Öffnungsdelays eines GV-Pulsers zur Abschätzung des mechanischen Anteils an der Gesamtöffnungszeit der Düse.

Der variable Teil ist die Flugzeit der Teilchen im Gasstrom vom Verlassen der Düse bis zum Erreichen des Kreuzungspunktes mit dem Laser. Sie hängt von der kinetischen Energie des Trägergases ab und kann aus der Temperatur berechnet werden. Der konstante Teil ist das mechanische Delay zwischen elektrischen Puls zum Öffnen der Düse und dem tatsächlichen Öffnen der Düse. Er ist eine Gerätekonstante, die u.a. abhängig ist vom Material, von der Temperatur oder dem Druck. Er soll durch das folgende Experiment abgeschätzt werden.

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Die mechanische Öffnungszeit ist wichtig, wenn man das Trägergas häufig wechseln will. Rechnet man das gesamte Delay auf die Masse des neuen Trägergases um, erhält man einen Fehler, der groß genug sein kann, um kein Signal mehr zu erhalten. Mit der Abschätzung der mechanischen Öffnungszeit erhält man einen wesentlich kleineren Fehler.

Ein HeNe-Laser dient als Quelle und wird über einen Fokus auf eine Photodiode abgebildet. In den Fokus wird von oben eine Mikrometerschraube und von unten der Stößel so angebracht, dass der Laserstrahl gerade so noch durch die entstehende Öffnung passt. Wird der Stößel jetzt über den Pulser betrieben, nimmt die Lichtintensität ab, wenn der Stößel die Mikrometerschraube trifft und damit den Laserstrahl abblockt. Der Verlauf kann mittels eines Oszilloskops verfolgt werden. Abb. 3.16 zeigt den Versuchsaufbau.

Etwa  $70\mu\text{s}$  nach dem Steuerpuls öffnet sich die Düse (siehe Abb. 3.17). Um Schwankungen zu verhindern und um eine ausreichend hohe Teilchendichte zu garantieren, setzt man sich nicht an den Beginn der aufsteigenden Flanke, sondern knapp dahinter. Mit dieser Korrektur kann man das Öffnungsdelay auf  $100\mu\text{s}$  abschätzen.

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

---

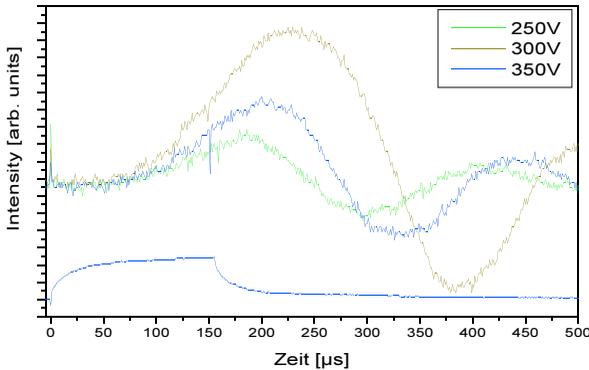


Abb. 3.17: Abhängigkeit der Lichtintensität auf der Photodiode je nach eingestellter Öffnungsspannung bei gleicher Pulsbreite. Das positive Signal entspricht etwa der Öffnungszeit. Der untere Puls ist der elektronische Steuerpuls.

### 3.5 Einige Grundlagen für theoretische Rechnungen

Die verschiedenen Strukturen von Peptiden und Proteinen sind Minima auf der Energiehyperfläche der Dimension  $3N-6$  ( $N$  = Anzahl der Atome im Molekül) und werden als Konformere bezeichnet. Um von einem Konformer in ein benachbartes Konformer zu gelangen, werden wie oben beschrieben eine oder mehrere Rotationen um eine oder mehrere Bindungen vollzogen. Deshalb wird auch oft die Bezeichnung Rotamere verwendet. Dabei ändert sich der Diederwinkel zwischen den Atomgruppen (die Winkel  $N$  und  $\Psi$ ). Die Barriere zwischen den Konformeren wird als

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Übergangszustand bezeichnet (siehe Abb. 3.18). Führt man dem Molekül genug Energie zu, um die Energiebarriere zu überschreiten, kann man ein anderes Konformer erzeugen. Die Isomerisierung wird analog zur RRKM-Theorie behandelt [MAR51, MAR52]. Dabei berücksichtigt man die Schwingungs-Zustandsdichten im Ausgangsmolekül und im Übergangszustand.

Bei Standardbedingungen ( $T = 25^\circ\text{C} = 298\text{K}$  entspricht einer Energie von etwa  $200\text{ cm}^{-1}$ ) können nur Energiebarrieren, die kleiner als  $200\text{ cm}^{-1}$  sind effizient überwunden werden. Da es in einer natürlichen Umgebung immer zu Energiefluktuationen kommt, also immer ein kleiner Teil der Moleküle die Reaktion durchführen kann, erreicht man nach unendlich langer Wartezeit meist ein thermisches Gleichgewicht zwischen den Konformeren. Die statistische Konformer-Besetzung kann theoretisch mit der Boltzmann-Verteilung berechnet werden (unter Vernachlässigung der Entartung):

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{e^{-\frac{E_j}{kT}}}$$

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

---

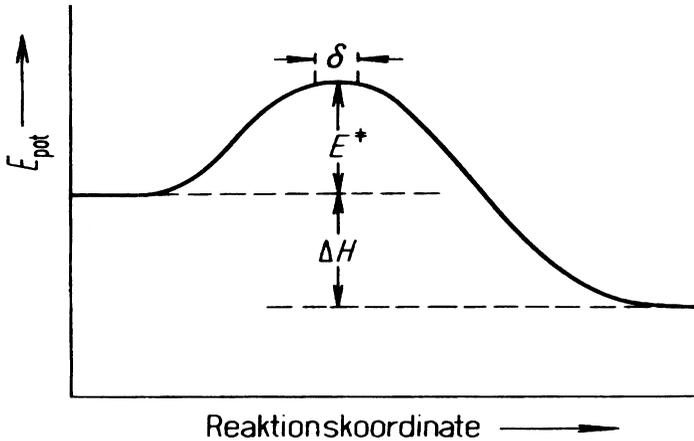


Abb. 3.18: Der Reaktionsverlauf einer Konformerenumwandlung: um vom linken in der rechten Zustand zu gelangen, muss die Energie  $E^\ddagger$  zugeführt werden. Sie kennzeichnet auch die Energiebarriere oder Aktivierungsenergie. Der Zustand  $\delta$  ist der Übergangszustand.  $\Delta H$  ist die Energiedifferenz zwischen beiden Konformeren [WED97].

Dabei ist zu beachten, dass auch die Besetzungen aller Schwingungszustände der einzelnen Konformere mit einbezogen werden müssen (Zustandsfunktion). Ihre energetische Lage ist im Allgemeinen nicht bekannt. Sie werden deshalb oft nicht berücksichtigt. Dies kann zu erheblichen Fehlern führen, insbesondere wenn es sich um gefaltete (rigide) oder lineare (flexible) Strukturen handelt. Zu beachten ist aber, dass mit steigender Temperatur die Besetzung der Schwingungen steigt

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

(s.Abb. 3.19). Darum ist es, wie bereits vorher erwähnt, unerlässlich, bei den Messungen mit Hilfe des Ultraschallstrahls die Zielsubstanz zu kühlen, um heiße Banden zu verhindern.

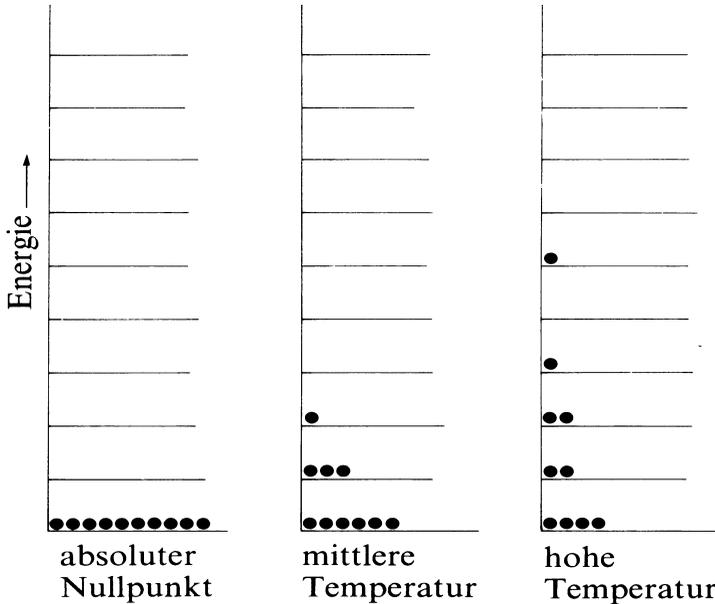


Abb. 3.19: Die statistische thermische Verteilung der einzelnen Niveaus bei verschiedenen Temperaturen, berechnet nach der Boltzmann-Verteilung [ATK90].

Mittlerweile gibt es viele Computerprogramme und theoretische Methoden, die es einem ermöglichen, die Energie und die Struktur der Konformere zu berechnen. Die Qualität der Rechnung hängt von der Methode ab. Man unterscheidet prinzipiell Kraftfeldmethoden (AM1, PM3), ab initio - Methoden (HF, MP2) und Dichtefunktionalmethoden (B3LYP PW91 etc.). Die Kraftfeldmethoden enthalten

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

Parametersätze für Atomabstände und Kraftkonstanten. Sie erlauben zwar schnelle Berechnungen auch von großen Systemen, aber ihre Qualität hängt von der Qualität der Parameter ab. Meist werden diese an Röntgenkristallstrukturen angepasst. Probleme werden insbesondere für geladene Systeme erwartet.

Ab initio - Methoden (HF, MP2) versuchen die Atomabstände und die Kraftkonstanten aus quantenmechanischen Gesetzen zu berechnen. Auf Grund der großen Anzahl von Elektronen sind Näherungen erforderlich. Diese betreffen zum einen die Anzahl und Güte der atomaren Wellenfunktionen (Basissatz: 6-31G, 6-311G, 6-311G\*, etc), aber auch den Grad der Elektronenkorrelation (MP2, MP4)

Dichtefunktionalmethoden DFT (B3LYP PW91 etc.) beschreiben die Bindung zwischen den Atomen nicht mehr als Orbitale, sondern als globale Elektronendichte. Sie enthalten die Elektronenkorrelation, sind aber wesentlich zeitsparender als MP2. Die Qualität der DFT-Rechnungen hängt jedoch ebenfalls vom verwendeten Basissatz für die Atome ab. Es ist wohl bekannt, dass DFT-Methoden die intermolekulare Elektronenkorrelation unterschätzen und MP2 diese überschätzt. In der Praxis wird man oft die Methode wählen, die

### 3 Theoretische und apparative Grundlagen

bezogen auf die Größe des Moleküls die höchste Genauigkeit verspricht.

Zur Berechnung wird zunächst mit einem Zeichenprogramm das Molekül gemäß seiner chemischen Bindungen aufgebaut. Anschließend wird eine Geometrieoptimierung durchgeführt. Dabei beginnt man oft mit der Methode, die den geringsten Rechenaufwand verspricht. Die erhaltenen Strukturen werden dann je nach Bedarf mit Methoden höherer Genauigkeit nachoptimiert. Je nach Anfangsgeometrie erhält man eine andere Endgeometrie und eine andere Energie. Prinzipiell findet jedes Optimierungsprogramm nur das nächste Minimum. Man hat also nie die Sicherheit, dass alle Minima gefunden werden. Nur mit speziellen Methoden ist eine weitgehend zuverlässige Suche nach den Konformeren möglich.

Die optimierten Strukturen und deren Energie kann man sich von den Programmen ausgeben lassen. Nach der Geometrieoptimierung muss eine Berechnung der Schwingungsfrequenzen durchgeführt werden, um Sattelpunkte zu erkennen. Die Schwingungen erlauben gleichzeitig einen Vergleich zum Experiment.

### 4 METHODIK UND EXP. AUFBAU

Ziel dieser Arbeit war die partielle Strukturaufklärung von Indolderivaten mit spektroskopischen Methoden in der Gasphase, darunter REMPI- (resonante Multiphotonen-Ionisation), PE- (Photoelektronen), doppelresonante Zweifarben-Ionisations- und ZEKE-Spektroskopie (*zero kinetic energy*). Der Schwerpunkt wurde dabei auf die Aufzeichnung der PE-Spektren verwendet. Die Hoffnung war, dass die Geometrieänderung, erzeugt durch die Änderung der Ladung bei der Ionisation, Informationen über die neutrale Struktur preisgeben würde. Durch die Verwendung der ZEKE-Spektroskopie sollten darüber hinaus Ionisationsenergien mit hoher Genauigkeit bestimmt werden. Besonderes Augenmerk wurde darauf gelegt, sowohl Kationen als auch Elektronen in kurzen Zeitabständen hintereinander untersuchen zu können, um eine möglichst eindeutige Korrelation zwischen Masse und Struktur sowie optischem Spektrum zu erhalten. Der Großteil dieser Arbeit beschäftigt sich demzufolge mit der apparativen Seite des Experimentes. Die Möglichkeit, innerhalb kurzer Zeit Ionen und Elektronen untersuchen zu können, erleichtert die Messungen ungemein. Zum einen können viele verschiedene Methoden fast koinzident verwendet werden, zum anderen neigen die untersuchten Substanzen dazu, über Nacht Wasser und Sauerstoff aus der

#### 4 Methodik und exp. Aufbau

---

Umgebung zu binden. Häufig mussten deswegen die Proben am gleichen Tag präpariert werden, an denen auch die Messungen stattfanden. Dieses Problem konnte durch eine zeitnahe Analyse der Ionen erkannt und damit vermieden werden, was zu einer deutlichen Zeitersparnis führte.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die während der Diplomarbeit wieder in Betrieb genommene PE-Apparatur erneut umgebaut und den Bedingungen großer, thermisch instabiler Moleküle angepaßt. Danach wurden Messungen an Indolderivaten (5-Methoxyindol, 5-Methoxytryptamin und Melatonin [N-Acetyl-5-Methoxytryptamin]) sowie schlussendlich in Weiterführung der Diplomarbeit cyclo-Gly-Phe und cyclo-Phe-Trp) durchgeführt. Am Anfang der Entwicklung stand eine Apparatur, in der im Elektronen-Flugrohr elektrische und magnetische Felder weitgehend eliminiert wurden [LEH97]. Diese sollte den Bedingungen, die für große, thermisch instabile Moleküle nötig sind, angepasst werden. Der Umbau wurde nötig, um sowohl REMPI- als auch hochwertige PE-Spektren in kurzer zeitlicher Abfolge gemessen werden konnten. Dazu wurde besonders die Ionenquelle den Erfordernissen entsprechend konstruiert. Sie wurde auf Laufschienen aufgebaut, um sie beweglich zu machen. Für REMPI und ZEKE – Messungen wurde sie an den Ionisationsort gefahren und funktioniert regulär wie eine Ionenquelle. Für die PE –

#### 4 Methodik und exp. Aufbau

---

Messungen, wo die Elektronen extrem sensitiv auf Oberflächen reagieren, konnte sie komplett herausgefahren werden, so dass die Elektronen keine Oberflächen mehr sehen (Entfernung Ionisationsort zu oberster Blende  $>5$  cm).

Damit war es möglich, kurz hintereinander sowohl ein REMPI – als auch ein PE-Spektrum der gleichen Substanz aufnehmen zu können. Die Kombination mit einem Massenspektrometer erlaubte es, eine Massenanalyse durchzuführen. Dadurch konnten Fragmente, Wassercluster, etc erkannt und von der Muttermasse (entspricht der gewünschten Zielsubstanz) unterschieden werden. Zur Aufnahme von PE-Spektren ist es unabdingbar, nur die Muttermasse als Massensignal vorliegen zu haben. Andere Massen verfälschen das PE-Spektrum, da für jede andere Masse ein weiteres PE-Spektrum das gewünschte überlagert. Anhand der Massenspektren und der anschließend gemessenen REMPI-Spektren lässt sich auch die Kühlung optimieren. Reicht die Kühlung nicht aus, um ein gutes REMPI-Spektrum zu generieren, erhält man auch kein ein gutes PE-Spektrum. Dann muss man die apparativen Parameter so weit ändern, dass ein gutes REMPI-Spektrum gemessen werden kann. Vorher ist die Messung von PES nicht zu empfehlen.

### 4.1 Experimenteller Aufbau

Ziel war, eine Apparatur zu konstruieren, mit der man mit Hilfe von Zwei-Farben-Laseranregungen große Moleküle untersuchen kann. Dabei sollten sowohl die Kationen als auch die Elektronen untersucht werden. Dazu wurde eine vorhandene Photoelektronenapparatur umgerüstet. Es wurden folgende Umbauten durchgeführt:

- 1) Konstruktion einer nichtkatalytisch aktiven Düse, die auf Temperaturen von bis zu 300°C geheizt werden kann, um thermisch instabile Moleküle unzerstört in die Gasphase zu bringen.
- 2) Eine bewegliche Ionenquelle, um neben den Kationen (REMPI) auch Elektronen (PES, ZEKE) messen zu können. Bei der PES darf sich die Ionenquelle nicht am Ionisationsort befinden. Wegen der Empfindlichkeit der Elektronen gegenüber kleinsten magnetischen Feldern wurden bei der Konstruktion nur nichtmagnetische, vakuumtaugliche Materialien verwendet.
- 3) Die Beschaltung des Flugzeitdetektors wurde geändert, damit je nach Messmethode sowohl Kationen als auch Elektronen nachgewiesen werden können.
- 4) Der Aufbau einer Zwei-Farben-Laseranordnung, um Doppelresonanz-Messungen durchführen zu können

## 4 Methodik und exp. Aufbau

---

(Stufenspektren zur Ermittlung der Ionisationsenergie, ZEKE; in Zukunft auch MATI).

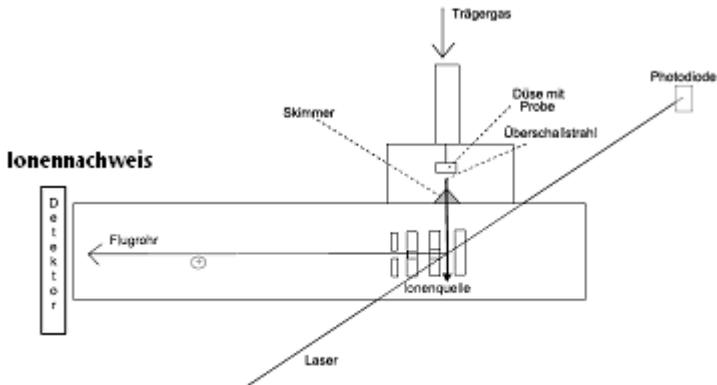


Abb. 4.1: Der schematische Aufbau der Apparatur in der REMPI-Anordnung. Hierbei ist die Ionenquelle aktiv. Der Detektor ist so beschaltet, dass er dem Nachweis der Kationen dient. In der Düse befindet sich die Probe, wird dort per Heizen verdampft, mit Hilfe des Trägergases ins Vakuum als Überschallstrahl expandiert und über einen Skimmer zum Ionisationsort gebracht. Dort werden die Moleküle mittels eines Laser ionisiert und die Kationen durch die Ionenquelle auf den Detektor abgelenkt, der das Signal aufnimmt.

Die Apparatur bestand aus einer Einlasskammer mit der Düse und dem Skimmer, dem Ionisationsort mit der beweglichen Ionenquelle und dem Flugzeit-Photoelektronen-Spektrometer (hier kurz PE-Spektrometer) mit dem Detektor, welches auch als Kationendetektor fungierte (s. Abb. 4.1). Der Vorteil, ein Massenspektrometer mit dem

#### 4 Methodik und exp. Aufbau

---

PE-Spektrometer zur kombinieren, liegt darin, dass zunächst mit Hilfe der resonanten Zweiphotonen-Ionisation (R2PI)  $S_0$ - $S_1$ -Spektren der zu untersuchenden Substanzen aufgezeichnet werden können. Dabei erlaubt im Allgemeinen der Massennachweis eine eindeutige Zuordnung zwischen dem optischen Spektrum und der Substanz.

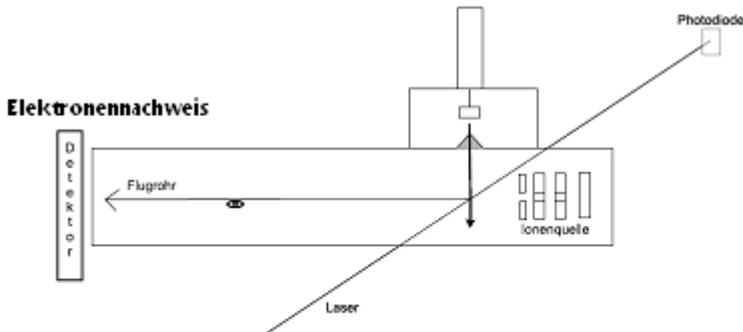


Abb. 4.2: Die Apparatur in der PES – Anordnung. Die Ionenquelle wird vom Ionisationsort entfernt komplett mit Kurzschlusssteckern auf Masse gelegt, um die Elektronen nicht zu stören. Sie wird dadurch inaktiv. Der Detektor wird in seiner Beschaltung verändert, um Elektronen nachweisen zu können.

Danach können bei einer auf einen Übergang stabilisierten Laser-Wellenlänge PE-Spektren aufgezeichnet werden. Dazu muss nur die Ionenquelle aus dem Ionisationsort herausgefahren und die Beschaltung des Detektors geändert werden (s. Abb. 4.2). Dieses

#### 4 Methodik und exp. Aufbau

---

Vorgehen stellt sicher, dass auch für das PE-Spektrum ideale Bedingungen für die Kühlung und die Laseranregung herrschen und die Elektronen tatsächlich nur von einer Spezies stammen. In vielen PE-Apparaturen anderer Forschergruppen ist diese Kontrolle nicht möglich.

Bei der ZEKE – Anordnung wird die Ionenquelle wieder hereingefahren. Sie lenkt im Gegensatz zur REMPI – Anordnung die entstehenden Elektronen zum Detektor, der entsprechend für den Elektronennachweis betrieben wird (s. Abb. 4.3).

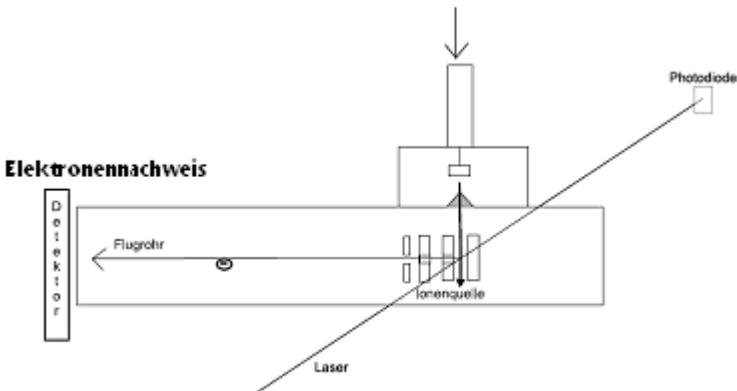


Abb. 4.3: Die Apparatur in der ZEKE – Anordnung. Die Ionenquelle ist am Ionisationsort und lenkt die Elektronen auf den Detektor. Dieser ist zum Nachweis der Elektronen beschaltet.

## 4 Methodik und exp. Aufbau

---

Im Folgenden sollen die einzelnen Komponenten der Apparatur näher beschrieben werden.

### 4.1.1 Der Probeneinlass in der Einlasskammer

Große Moleküle sind schwer flüchtig und besitzen viele niederenergetische Schwingungen (zum Teil mit Energien von wenigen Wellenzahlen). Um sie durch Verdampfen in die Gasphase zu überführen, muss die Temperatur teilweise bis auf 200°C erhöht werden. Bei solchen Temperaturen sind jedoch viele der niederenergetischen Schwingungen der flexiblen Moleküle besetzt, so dass die resultierende Vielzahl der Übergänge die Spektren breit und unstrukturiert erscheinen lässt.

Um dieses Problem zu lösen, wird nach dem thermischen Verdampfen die Probe durch eine Koexpansion mit Edelgas in einem Überschallstrahl gekühlt. Dabei werden Schwingungen des Moleküls auf Translationen des Trägergases übertragen. Damit das Trägergas die Probenmoleküle ideal abkühlen kann, muss das Verhältnis von Probenmolekülen zu Trägergasatomen klein sein. Gleichzeitig müssen ausreichend Probenmoleküle in die Vakuumkammer gelangen, um ein stabiles und messbares Ionensignal zu erzeugen.

#### 4 Methodik und exp. Aufbau

---

Typisch ist ein Proben/Trägergasverhältnis von 5%. Üblicherweise werden als Trägergas Atome und speziell inerte Edelgase verwendet, um (i) die Komplexbildung mit der Probe und (ii) die Anwesenheit weiterer möglicherweise besetzter Schwingungsfreiheitsgrade zu vermeiden. Weitere Parameter der Expansion sind der Trägergasdruck und die Temperatur, die Öffnungszeit sowie der Durchmesser des Expansionskanals von der Düse.

Aus dem kegelförmig expandierenden Überschallstrahl (s. Abb. 3.13) wird nur der Mittelbereich in die Vakuumkammer des PE-Spektrometers zum Ionisationsort gelassen. Diese örtliche Selektion wird durch einen Skimmer erreicht, der den mittleren Bereich des Molekularstrahls durchlässt, aber die Randteilchen abblockt und nach außen lenkt. Der geometrische Aufbau des Skimmers entspricht einem kegelförmigen Hütchen mit Loch in der Mitte. Diese Formgebung erlaubt, dass nur die Teilchen den Ionisationsort erreichen können, deren Translationsgeschwindigkeit senkrecht zur Ausbreitungsrichtung (nahe) null ist.

#### **Die heizbare, nichtkatalytisch aktive Düse**

Die heizbare Düse ist ein wichtiger Teil der Apparatur. Auf ihre Konzeption und auf ihren Aufbau wurde deshalb viel Wert gelegt.

#### 4 Methodik und exp. Aufbau

---

Während Indol und die kleineren Derivate bereits bei geringen Temperaturen ( $< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) in die Gasphase gehen, erhöht sich die benötigte Temperatur mit steigender Molmasse erheblich. Für Melatonin und cyclo-Phe-Trp sind bereits Temperaturen von  $150\text{--}170^{\circ}\text{C}$  notwendig. Bei diesen Temperaturen ist aber nicht auszuschließen, dass Fragmentierung oder Oxidation eintreten kann, besonders wenn sich noch Restspuren von Sauerstoff in der Leitung befinden.

Für die Konstruktion der Düse muss folglich Folgendes beachtet werden:

- (i) Um zu verhindern, dass aufgrund der hohen Temperaturen die Isolationen am Elektromagneten, der den Stößel bewegt, schmelzen, wurde der elektromechanische Bereich von geheizten Evaporationsvolumen örtlich getrennt. Bei Bedarf kann zusätzlich der Elektromagnet von außen mit Wasser gekühlt werden, per Thermostat sind Kühlungen bis  $80^{\circ}\text{C}$  problemlos möglich.
- (ii) Die Temperatur des Düsenkopfs muss exakt reproduzierbar auf wenige Grad regelbar sein. Dies ist wichtig, da das Temperaturfenster zwischen einer

#### 4 Methodik und exp. Aufbau

---

ausreichenden Sublimation und der thermischen Zerstörung oft sehr klein ist. Ein weiterer Grund für die Konstanz ist, dass die Substanz bei zu starker Temperaturschwankung lokal aufschmelzen kann und sich dadurch die aktive Oberfläche stark verkleinert. Dafür wurde ein P-Regler mit integriertem Thermoelement verwendet.

- (iii) Da nicht sicher ist, in wie weit die Temperatur des Düsenkopf mit der des Heizelements übereinstimmt, wurden zwei Thermoelemente angebracht, einmal am Heizelement selbst und einmal zur Kontrolle in der Nähe des Probenvolumens am Düsenkopf.
- (iv) Die Rückdiffusion der Probe in die saubere Gasleitung wurde durch eine extra angebrachte Engstelle weitestgehend minimiert.
- (v) Metall kann durch eine katalytische Wirkung die Zersetzung der Probenmoleküle beschleunigen. Deshalb wurde der Düsenkopf teilweise aus einem speziellen Keramikmaterial angefertigt und der Stößel sowie das Verlängerungsstück zwischen Düsenkopf und Elektromagnet aus einem speziellen Hochtemperaturkunststoff geformt.

#### 4 Methodik und exp. Aufbau

---

Entscheidend ist, dass die Düse über einen Zeitraum von mehreren Stunden stabil läuft und ein konstantes Signal erzeugt. Bei Bedingungen von 180°C Innentemperatur in der Düse lief das aufgebaute System über zehn Stunden stabil.

F.Lehrer entwickelte 1997 die konventionelle Methode der PES weiter und legte besonderen Wert auf ein vollständig feldfreies Elektronenflugrohr [LEH97]. Dabei wurde die Auflösung von PES auf einen Wert von 1 meV ( $8 \text{ cm}^{-1}$ ) verbessert. Die Methode wird Nullfeld-Photoelektronen-Spektroskopie genannt, da weitgehend Feldfreiheit im Flugrohr erreicht werden konnte. Die Aufgabengebiete, denen er sich widmete, sind schwingungsaufgelöste Übersichtsspektren und Ionisationspotentiale, Bestimmung von Franck-Condon-Faktoren, Nachweis von Zwischenzustandsdynamiken und autoionisierenden Zuständen. In dieser Arbeit werden besonders die ersten zwei Punkte aufgegriffen und in Kooperation mit anderen Daten eine Strukturaufklärung betrieben.

### 4.1.2 Die bewegliche Ionenquelle

Die Konstruktion der beweglichen Ionenquelle nahm einen Großteil der Zeit in Anspruch und bildet das Herzstück der Anlage. Ihr galt das Hauptaugenmerk des Konstruktionsteils der Arbeit.

Bei der Messung über ein ToF-MS (*time of flight* - Massenspektrometer) hängt die Auflösung neben der Geschwindigkeit der Teilchen vor allem von der Länge der Flugstrecke ab. Je länger die Flugstrecke, desto besser ist die Trennung einzelner Signale. Um das lange Flugrohr des PE-Spektrometers auch für die Ionen nutzen zu können, wurde zum einen der Detektor so konstruiert, dass er durch eine Änderung der

Beschaltung neben Elektronen auch Ionen nachweisen kann. Die Ionen werden am Ionisationsort erzeugt, durch die Ionenquelle auf den Detektor umgelenkt und dann nachgewiesen. Zum anderen musste die Ionenquelle beweglich sein, damit auch PE-Spektren aufgenommen werden konnten. Dazu wurden die Blenden auf einer Laufschiene aufgebaut. Mit Hilfe einer Drehschiebedurchführung wurde die Ionenquelle aus dem Ionisationsort herausgefahren. Durch den großen Hub der Durchführung (>10cm) ist der Abstand der obersten Blende zum Ionisationsort ca. 5 cm. Um zu gewährleisten,

## 4 Methodik und exp. Aufbau

dass die Blenden entladen sind und keine statischen Felder erzeugen, die die Elektronen beeinflussen können, werden sie mit Hilfe von Kurzschlußsteckern auf Masse gelegt und bei der Konstruktion graphitisiert. Dadurch wird gewährleistet, dass die Elektronen nicht durch die Ionenquelle gestört werden.

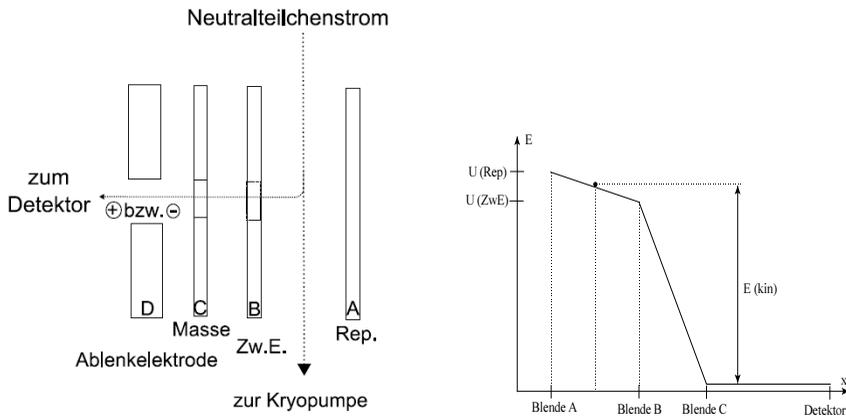


Abb. 4.4: Links ist der schematische Aufbau der Ionenquelle zu sehen. Die Düsenkammer befindet sich oberhalb, der Detektor rechts vom Ionisationsort. Die Blende A wurde auf 2000 V geschaltet, Blende B auf 1500 V und Blende C liegt auf Masse. Mit Hilfe der Ablenkelektrode können die Ionen, falls sie eine zu große Quergeschwindigkeit haben, eine Korrektur ihrer Flugbahn erhalten. Rechts ist vereinfacht das ortsabhängige Potential graphisch dargestellt. Die Spannungen beschleunigen das Ion nach der Ionisation mit der Energie  $E_{kin}$  in Richtung Detektor. Zwischen Blende C und dem Detektor liegt das 71,8 cm lange ToF-Flugrohr.

#### 4 Methodik und exp. Aufbau

---

Eine Besonderheit der Ionenquelle ist weiterhin der Aufbau aus vier Blenden (s. Abb. 4.4). Die erste Blende (A) ist die Repellarblende (Rep) und die darauf folgende ist die sogenannte Zwischenblende (B) oder Zwischenelektrode (ZwE). Auf halber Strecke zwischen beiden ist der Ionisationsort. Hier werden die entstandenen Ionen bzw. Elektronen vom Rest des Neutralteilchenstroms getrennt. Beschaltet werden die beiden Blende so, dass die entstehenden Teilchen (egal ob Ionen oder Elektronen) ein abstoßendes Potential zu spüren bekommen. Dabei liegt die Spannung der Zwischenblende etwa auf 70% der Spannung der Repellarblende. Die dritte Blende (C) liegt auf Masse. Dadurch bilden die Potentiallinien einen leichten Fokus aus und bündeln die geladenen Teilchen. Über die Löcher der drei Blenden wurde ein Kupfergitter gespannt, um die Abbildungseigenschaften der Ionenquelle zu verbessern. Eine klassische Ionenquelle verfügt über diese drei Blenden.

Die vierte Blende jedoch ist anders im Aufbau. Die Teilchen werden durch die Ionenquelle in x-Richtung zum Detektor hin beschleunigt ( $v_x$ ). Sie besitzen aber weiterhin ihre Geschwindigkeit in z-Richtung ( $v_z$ ), bezogen auf den Detektor also eine Quergeschwindigkeit (in Abb. 4.8 von oben nach unten). Das kann dazu führen, dass die Teilchen den Detektor nicht mehr treffen, wenn das Verhältnis  $v_z/v_x$  zu ungünstig wird. Dieser Effekt wird umso stärker, je schwerer das

#### 4 Methodik und exp. Aufbau

---

Molekül (bedingt durch seine größere Massenträgheit). Um das zu kompensieren wurde eine zweigeteilte vierte Blende eingebaut, bei der beide Teile unterschiedlich beschaltet werden können. Sie funktioniert wie ein elektronischer Kondensator. Somit ist es möglich, die Quergeschwindigkeit zu kompensieren und die Teilchen wieder auf den Detektor hin abzulenken. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen ist der Effekt schon bei 200 Da so groß, dass das Massensignal nahezu verschwindet. Und selbst bei 5-Methoxyindol mit einer Masse von 147 Da wird das Signal deutlich kleiner. Die verwendeten Ablenkspannungen liegen bei etwa 100-200V und sind damit schon verhältnismäßig groß.

Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Konstruktion waren die verwendeten Materialien. Besonders während der ZEKE – Messungen sind die Oberflächen und Bauteile der Ionenquelle in der Nähe der entstehenden Elektronen. Ein magentisches Material kann daher zu Fehlern innerhalb der Flugzeit der Elektronen beitragen, da es kleiner Felder erzeugt, auf die Elektronen wegen ihrer kleinen Masse nachweisbar reagieren. Es wurde daher viel Wert auf unmagentische Materialien wie Messing, Aluminium und Keramik gelegt. Edelstahl und besonders Eisen musste komplett vermieden werden.

### **4.1.3 Das Photoelektronen-Spektrometer: Die (Elektronen-)Energiesmessung**

Als Methode zur Messung der Energie der Elektronen dient wie erwähnt in dieser Arbeit die Flugzeitmessung. In einem feldfreien Flugrohr werden an einem Ende unterhalb der Einlasskammer die Probenmoleküle mit einem gepulsten UV-Laser ionisiert. Die freigesetzten Photoelektronen fliegen radial nach allen Seiten weg. Nur der Anteil, der entlang des Flugrohres emittiert wird und zufällig den Detektor trifft, wird nachgewiesen. Der Laser definiert den Startzeitpunkt und die Detektion des Elektrons am Detektor den Endzeitpunkt der Flugzeit. Aus dieser lässt sich direkt die kinetische Energie berechnen.

Elektronen besitzen eine geringe Masse, hier eine geringe Energie, aber dennoch eine hohe Geschwindigkeit. Deshalb bringt die energieaufgelöste Messung von Elektronen verschiedene apparative Schwierigkeiten mit sich. Aufgrund der kleinen Masse und der geringen Energie führen bereits kleinste Felder innerhalb der Flugstrecke zu einer Ablenkung oder Störung. Die hohen Geschwindigkeiten der Elektronen fordern außerdem eine genaue Flugzeitmessung.

## 4 Methodik und exp. Aufbau

---

Für eine gute Spektroskopie sollte die Absolutposition der Übergänge richtig und die Auflösung besser als  $10 \text{ cm}^{-1}$  sein. Dabei kann der Photoelektronennachweis in drei kritische Phasen eingeteilt werden:

### 1. Die Ionisation

Um einen ausreichenden Überlapp zwischen Laser und Probe zu gewährleisten und genug Intensität und einen genauen Startort zu haben, muß der Laserpuls zeitlich kurz ( $<10\text{ns}$ ) und der Laserfokus klein ( $<100\mu\text{m}$ ) sein. Eine Photodiode erzeugt ein Triggersignal für den Start der Zeitmessung. Es dürfen aber auch nicht zu viele Ionen-Elektronen-Paare gebildet werden, weil sonst durch Coulomb-Wechselwirkungen Störungen untereinander entstehen. Andererseits müssen genügend Elektronen gebildet werden, da nur etwa jedes 5000. Elektronen nachgewiesen werden kann (die Elektronen fliegen radial in jede Raumrichtung weg und die Fläche des Detektors auf einer Kugel mit dem Radius der Flugstrecke entspricht etwa  $1/5000$ ).

### 2. Die Driftstrecke:

Der entscheidende Faktor für die Energieauflösung und die Energieabsolutposition ist das feldfreie Flugrohr. D.h. innerhalb des Flugrohres sind alle elektrischen und magnetischen Felder

#### 4 Methodik und exp. Aufbau

---

sehr klein ( $\mu$ -Metallabschirmung, graphitierte Oberfläche). Zudem dürfen keine Untergrundelektronen entstehen, die entweder durch Streulicht aus den Wänden oder durch Restgasionisation entstehen.

#### 3. Die Detektion:

Beim Detektorsignal besonders wichtig ist eine steile Anstiegsflanke ( $<1\text{ns}$ , fungiert als Stop-Signal). Weiterhin muß die Wahrscheinlichkeit, Elektronen nachzuweisen, möglichst groß sein.

Alle den drei obigen Bedingungen lassen sich in der verwendeten Apparatur befriedigend erfüllen. Ausführliche theoretische Betrachtungen über relevante Felder etc. sind in Kapitel 3.4.4 dargelegt.

Um auf den MCPs (*mikro channel plates*, Vielkanalplatten) neben den Elektronen auch Kationen in dem PE-Spektrometer nachweisen zu können wurde die äußere Beschaltung des Detektors geändert. Dazu wurde eine eigene Widerstandreihe aufgebaut, mit deren Hilfe die nötigen Spannungen an die MCPs angelegt werden konnten. Dabei treffen die Kationen auf eine negativ geladene Oberfläche und lösen dort Elektronen heraus. Nachfolgend werden diese Elektronen

## 4 Methodik und exp. Aufbau

---

verstärkt. Das Endsignal dient (wie für die Elektronen) wieder als Eingangssignal für die Messelektronik.

### **4.1.4 Das Zwei-Farben-Lasersystem**

Die REMPI - und die PE-Spektren wurden mit **einem** Laser aufgenommen. Hierbei übernahm der Laser sowohl die resonante Anregung des  $S_1$  (erstes Photon) als auch die Ionisation (zweites Photon). Dazu wurde der Laser mit höherer Leistung betrieben, da das zweite Photon innerhalb der  $S_1$  – Lebensdauer absorbiert werden muss. Die Überschussenergie der Anregung spielte bei den REMPI-Messungen keine Rolle, solange die Ionisation möglich ist. Bei den PE-Messungen beeinflusste diese Überschussenergie jedoch maßgeblich die Energieauflösung der Elektronen.

Bei den doppelresonanten Messungen (Zweifarb-REMPI-Ionisationsstufenspektren, ZEKE), bei denen es galt, exakt den  $S_1$  –  $D_0$  – Übergang zu bestimmen, wurden **zwei** Laser verwendet. Mit den resonanten Experimenten kann dann die Ionisationsenergie sehr genau bestimmt werden.

Der apparative Aufbau ist am Beispiel für Indol in Abb. 4.5 gezeigt. Der erste Laser (Laser 1 mit  $\lambda_1$ ) wird auf einen selektierten  $S_0$ - $S_1$ -

#### 4 Methodik und exp. Aufbau

---

Übergang eingestellt und mit dem zweiten Laser (Laser 2 mit  $\lambda_2$ ) wird ionisiert. Bei dem verwendeten Lasersystem handelt es sich um zwei Farbstofflaser, die von einem Nd:YAG – Laser gepumpt werden. Die Pulse beider Farbstofflaser müssen zeitlich sehr gut synchronisiert sein, damit sie nur wenige ns aufeinander folgen. Die Pumpwellenlänge ist die zweite Harmonische des Nd:YAG - Lasers bei 532 nm (bis 500 mJ/Puls). Der Pumplaserstrahl wird mittels eines Strahlteilers 20:80 aufgeteilt und in die beiden Farbstofflaser gelenkt. Der erste Farbstofflaser ist von der Firma Lumonics, der zweite ein von der Firma Sirah umgebauter Lambda Physik. Der erste Farbstofflaser, Laser 1, wurde je nach Molekül mit Rhodamin G (cyclo-Phe-Trp, Anregung des Trp), Rhodamin B (5-Methoxytryptamin und 5-Methoxyindol) oder einer Rhodamin B / Rhodamin 101 - Mischung (Melatonin) sowie Coumarin 153 (cyclo-Gly-Phe und cyclo-Phe-Trp, Anregung des Phe) betrieben. Das erhaltene Laserlicht wird in einem nichtlinearen BO III Kristall frequenzverdoppelt und die Fundamente vom UV-Licht mit einer Pellin-Broka-Prismenanordnung getrennt. Das UV-Licht (260-315 nm) wird dann über mehrere Spiegel und Prismen in die Apparatur gelenkt. Laser 2 wurde mit Styryl 8 oder Styryl 11. Das rote Laserlicht (740-840 nm) wird in einem KDP-Kristall verdoppelt und kurz vor der Apparatur in einem dielektrischen Spiegel, der als Kantenfilter dient, mit dem Licht des ersten Lasers überlagert. Der

## 4 Methodik und exp. Aufbau

dielektrische Spiegel reflektiert unter  $45^\circ$  fast 100% des Lichtes von Laser 2 (250-350 nm) und transmittiert ca. 90% des Lichtes des Lasers 1 (370-420 nm). Typische Pulsenergien waren 10 - 50  $\mu\text{J}/\text{Puls}$  (Laser 1 und PES) und 100 - 300  $\mu\text{J}/\text{Puls}$  (Laser 2 sowie Laser 1 für REMPI).

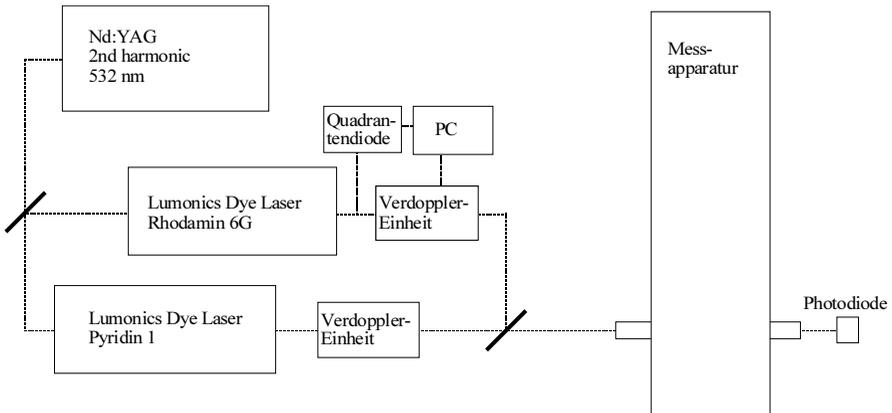


Abb. 4.5: Schematischer Aufbau des Lasersystems und des Experiments am Beispiel von Indol.

Um zu garantieren, dass der Verdoppler immer im idealen Winkel arbeiten kann, wird bei Fehlstellung des Kristalls die Asymmetrie des UV-Strahls verwendet. Dazu wird ein Teil des UV-Lichtes auf eine Quadrantendiode abgebildet, deren beide linke und rechte Kanäle zusammengeschaltet sind. Das Links-Rechts-Signal wird mittels eines Steuerprogramms parallel zur Messung ausgewertet. Bei Abweichungen von der idealen Position regelt die Schrittmotorsteuerung den Winkel des Kristalls nach.

### 4.2 Das Vakuumsystem

Das verwendete Vakuumsystem besteht aus der Vorkammer (Düsenkammer) und der Hauptkammer (Hochvakuumkammer, Messkammer). Als Messgerät dient der gleiche Detektor in der jeweils benötigten Beschaltung. Die jeweiligen Anordnungen der Ionenquelle sind in den Abb. 4.1 (für REMPI), Abb. 4.2 (für PES) und Abb. 4.3 (für ZEKE) zu sehen.

In der Vorkammer befindet sich die Düse, bestehend aus einem „General Valve – Pulser“ sowie einem Stößel, einer Verlängerung und dem zweiteiligen Düsenkopf, der als Probengefäß dient. Umgeben ist der Düsenkopf von einer Heizung, bestehend aus einem extra angefertigten Heizring, der sich eng an den Düsenkopf befestigen lässt. Im Düsenkopf selber befindet sich die Probe. Das Trägergas nimmt die thermische erhitze Probe mit und kühlt sie außerhalb der Düse im Überschallstrahl ab. Durch den nachfolgenden Skimmer wird der Molekülstrahl an den Ränder abgeschnitten, so dass nur die in der Mitte befindlichen Probenteilchen in die Hauptkammer kommen. Gepumpt wird die Vorkammer von einer Turbopumpe (Saugvermögen 1000 l/s). In der Hauptkammer finden dann die Ionisierung und die Spektroskopie der Teilchen statt. Je nach Messmethode befindet sich

## 4 Methodik und exp. Aufbau

---

die Ionenquelle am Ionisationsort (REMPI, ZEKE) oder außerhalb (PES). Die Teilchen (Ionen bei REMPI, Elektronen bei ZEKE) werden um  $90^\circ$  abgelenkt und treffen am Ende eines linearen TOFs auf den Detektor. Gepumpt wird die Hauptkammer von einer weiteren Turbopumpe (600 l/s) und einer Kryopumpe mit 800 l/s für  $N_2$ . Der Molekularstrahl, der nicht ionisiert wurde, sowie die bei der PES entstehenden Ionen fliegen geradewegs weiter in eine unterhalb der Ionenquelle befindlichen Kryopumpe und werden dadurch sofort dem System entzogen.

### **4.3 Der Detektor**

#### **4.3.1 Elektronendetektion**

Zum Nachweis der Photoelektronen wird ein zweistufiger Detektor verwendet, der auch den ursprünglichen Detektor bildete, bevor die Apparatur umgebaut wurde. Er besteht aus zwei hintereinander geschalteten Mikrokanalplatten (MCP = „*multi channel plates*“). In Abb. 4.6 ist der Aufbau schematisch dargestellt. Die erzeugten Photoelektronen fliegen zu Beginn durch zwei Abschirmgitter, wo sie auf 225 eV beschleunigt werden. Anschließend lösen sie in der ersten MCP Sekundärelektronen aus. Dieser Puls wird durch die

## 4 Methodik und exp. Aufbau

zweite MCP verstärkt, trifft auf die Auffangplatte und wird als letztes über Kondensatoren auf ein massenahes Potential ausgekoppelt. Die Pulshöhe beträgt für ein Elektron ca. 30-50 mV (an 50 Ohm). Der Nachweispuls des Elektrons dient als Stopp-Signal für die Zeitmesselektronik. Er sollte deshalb eine möglichst steile Anstiegsflanke haben. Die Anstiegszeit liegt üblicherweise bei etwa 1 ns.

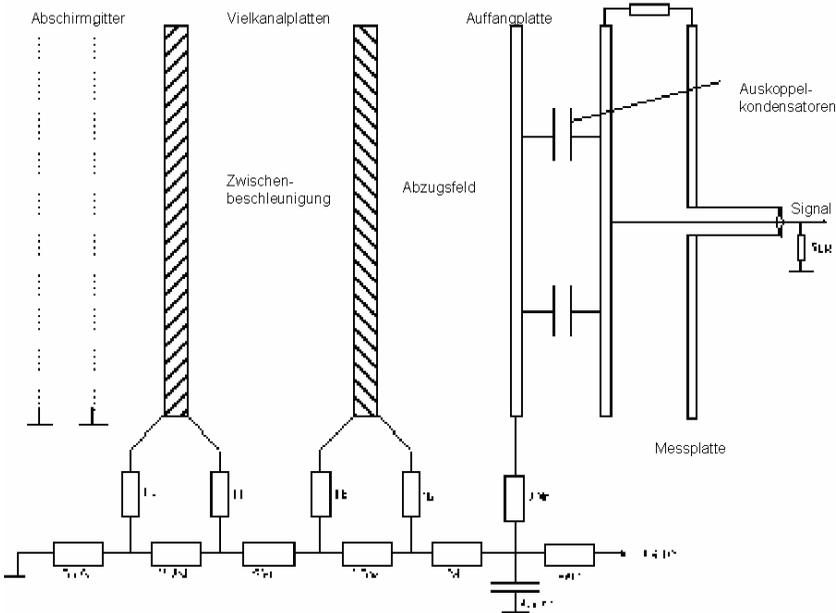


Abb. 4.6: Aufbau und Schaltung des Elektronendetektors. Ändert man die anliegenden Spannungen, so lassen sich auch Ionen detektieren, was den großen Vorteil hat, dass kein Umbau notwendig ist und eine hohe Flexibilität beim Experimentieren gewährleistet wird.

#### 4 Methodik und exp. Aufbau

Die Elektronen müssen mindestens auf 200 V nachbeschleunigt werden, um effizient nachgewiesen werden zu können. Der Felddurchgriff, der von dieser Beschleunigungsspannung des Detektors herrührt, hat im Wesentlichen drei Auswirkungen auf die Messgenauigkeit der Elektronenenergie:

- (i) Das Flugrohr ist nicht mehr feldfrei. Dadurch wird die einfache Beziehung zur Berechnung der kinetischen Energie  $E = (m \cdot L^2) / (2 \cdot t^2)$  nicht mehr exakt und das Ergebnis wird besonders für niederenergetische Elektronen ungenau.
- (ii) Der Felddurchgriff ist kissenförmig und beschleunigt dadurch Elektronen in der Mitte stärker als am Rand. Dadurch verschlechtert sich die Auflösung.
- (iii) Weiterhin wirkt der kissenförmige Felddurchgriff als Linse, die niederenergetische Elektronen, die eigentlich den Detektor verfehlen würden, noch einfängt. Dieser Sammeleffekt bewirkt eine fälschliche Intensitätserhöhung von Übergängen niederenergetischer Elektronen. Zwischen einer Elektronenenergie von 15 bis 40 meV beträgt dieser Effekt bei der hier verwendeten Apparatur immerhin ca. 50%. Dieser Fehler wurde im

## 4 Methodik und exp. Aufbau

---

Auswerteprogramm bei der Umrechnung von Flugzeit in Energie berücksichtigt.

Die MCP's haben einen aktiven Durchmesser von 40 mm. Bei einer Flugstrecke von 718 mm führt dies zu einer geometrischen Transmission von 1/5000. Das bedeutet, dass bei isotroper Elektronenemission nur jedes 5000ste Elektron detektiert wird.

### **4.3.2 Massenspektrometrie zum Nachweis der Ionen**

In der verwendeten Apparatur wurde das Konzept des schnell wechselbaren Elektronen- und Ionen-Nachweises verwirklicht. Dies ist wichtig, um sicherzustellen, dass die nachgewiesenen Elektronen auch von der richtigen Substanz stammen. Diesbezügliche Probleme kann es geben, wenn (i) die Probe thermisch nicht stabil ist und neutrale Fragmente mit einem Absorptionsverhalten entstehen, das dem des Muttermoleküls ähnlich ist, oder wenn (ii) Probenmolekül-Trägergas-Cluster oder Wasser-Cluster entstehen. Im Gegensatz zur Elektronen-Ionen-Koinzidenztechnik ist aber die Korrelation Elektron-Ion in unserer Apparatur nur dann gewährleistet, wenn ausschließlich Ionen der Zielsubstanz beobachtet werden. Der Ionennachweis hat also nur eine Kontrollfunktion (nicht eine Selektionsfunktion wie bei der Koinzidenztechnik).

Da die Ionen quantitativ durch die Ionenquelle in Richtung Detektor abgelenkt werden können, ist die Nachweiswahrscheinlichkeit groß im Vergleich zu den Elektronen, die eine Transmission von nur 5000:1 besitzen. Darum eignet sich das Ionensignal auch hervorragend für die Justage der apparativen Parameter. Darunter zählen die örtliche Position der Düse zum Skimmer, die Öffnungszeit der Düse, die Verzögerungszeit zwischen Düsenöffnung und Laserpuls, die Laserenergie, die Laserwellenlänge, das Strahlprofil des Lasers und die Position des Laserfokus sowie die Ablenkspannung an der Ablenklende in der Ionenquelle.

Ein weiterer Vorteil dieses Aufbaus ist die Möglichkeit,  $S_0$ - $S_1$ -Zwischenzustandsspektren (REMPI-Spektren) zu fahren, während man eigentlich PE-Spektren messen will. Dies ist mit geringem Aufwand möglich. Anhand der Rotationsenvelope eines Zwischenzustandniveaus kann man die Güte der Kühlung bewerten, wie sie aus der Überschallexpansion resultiert. Die minimale Breite der Rotationsenvelope korrespondiert mit einer optimalen Kühlung.

Da die Parameter mittels iterativer Verfahren immer wieder neu optimiert werden mussten, ist der Justageaufwand teilweise beträchtlich. Es hat sich jedoch gezeigt, dass eine einmal gefunden

## 4 Methodik und exp. Aufbau

---

Justage innerhalb eines Messtages soweit konstant blieb, dass man mehrere Stunden messen konnte.

### **4.4 Messelektronik und Auswertprogramm**

Der Nachweis positiver und negativer Teilchen für die Messungen erfolgte mit dem gleichen Detektor. Im Gegensatz dazu besteht die gesamte Messelektronik aus zwei nahezu unabhängigen Bereichen: (i) Der Datenaufnahme für die PE-Spektroskopie und (ii) der Datenaufnahme für die REMPI – und die ZEKE – Spektren.

Generell besteht jede dieser zwei Schienen der Datenaufnahme aus je drei Komponenten: Dem analogen Bereich, einer Analog-Digital-Wandlung und einem Aufnahme- und Auswertprogramm. Die Einzelteile, aus denen die oberen drei Punkte jeweils aufgebaut sind, sind für die Ionen / ZEKE anders als für die Photoelektronen. Sie sollen im Folgenden kurz dargestellt und erklärt werden.

#### **4.4.1 Aufnahme der REMPI-Spektren**

Die Ionen werden mit etwa 1800 V auf den Detektor beschleunigt. Genau wie bei den Elektronen werden ca. 40% der auftreffenden

#### 4 Methodik und exp. Aufbau

---

Ionen in dem zweistufigen Mikrokanal-Detektor um einen Faktor von  $\sim 10^6$  verstärkt. Dieses Ionensignal wird direkt durch zwei Integratoren mit Zeitfenster durchgeschleift und am Oszilloskop sichtbar gemacht. Das Zeitfenster wird auf die gewünschte Masse (also Flugzeit) eingestellt, um massenselektive REMPI-Spektren aufzeichnen zu können. Durch die Zwei-Integratoren-Anordnung ist es möglich, entweder parallel zwei Massen (Muttermasse / Fragment oder Muttermasse / Cluster) oder die gleiche Masse mit zwei unterschiedlichen Empfindlichkeiten aufzuzeichnen. Die Empfindlichkeit jedes Integrators wird so eingestellt, dass eine möglichst große Dynamik erhalten wird. Das über einige ms konstante Ausgangssignal des Integrators wird von einer AD-Wandlerkarte in digitale Amplitudenwerte umgewandelt und vom PC ausgelesen. Mittels eines LabVIEW-Programmes (© Dr. Dirk Nolting) werden die Daten für jeden Wellenlängenpunkt akkumuliert, die Wellenlänge geändert sowie die Daten auf dem Bildschirm angezeigt und abgespeichert. Die Wiederholrate liegt bei diesem Experiment bei 10 Hz. Typischerweise werden pro Wellenlängenmesspunkt zwanzigmal alle Messpunkte aufgezeichnet und gemittelt, so dass man etwa 1 s für einen Wellenlängenpunkt braucht.

### 4.4.2 Aufnahme der PE-Spektren

Ca. 40% der auf den Detektor einfallenden Elektronen werden von einem Mikrokanal-Detektor detektiert. Die mit einer Energie von ca. 200 eV auftreffenden Elektronen werden dabei ca. um einen Faktor  $10^6$  verstärkt. Dieses Signal wird in einem schnellen Verstärker nachverstärkt, so dass man etwa für ein Elektron ein Signal von 30-50 mV an 50 Ohm erhält. Der nachgeschaltete „*constant fraction discriminator*“ reagiert nur auf Signale einer bestimmten Signalhöhe. Dabei generiert er ein Normsignal (5 V), das er zeitlich exakt auf den steilsten Flankenbereich des Signals bezieht. Die Zeitmessung erfolgt mit einem hochgenauen Start-Stopp-Zeitmesssystem (max. Auflösung 30 ps). Dieses wird durch den Laserpuls gestartet (über eine Photodiode) und durch das Elektronensignal angehalten. Ein Zeit-zu-Amplituden-Konverter (TAC, „*Time-to-Amplitude Converter*“) wandelt die Start-Stopp-Zeitdifferenz in eine Spannungsamplitude um. Diese wird von einem schnellen, hochgenauen Analog-zu-Digital-Konverter in eine Zahl gewandelt. Die Zahl wird direkt in eine Speicherkarte eingelesen und an einen PC übergeben. Damit die Messung sehr schnell ablaufen kann (theoretisch sind Wiederholraten bis kHz möglich) handelt es sich bei der Speicherkarte um ein sog. „*histogramming memory*“, bei welchem für jeden Datenwert (Zeit) die Ereignisse (Anzahl der

## 4 Methodik und exp. Aufbau

---

Photoelektronen mit dieser Ankunftszeit) gezählt werden. Das kommerzielle Programm zum Darstellen dieser Informationen heißt „MCA“, Die binären Daten des MCA-Programms werden von einem angepassten Analyseprogramm PES (© Dipl. Phys. Gerald Schmied) eingelesen und zu PE-Spektren konvertiert. Je nach Anzahl von Übergängen im PE-Spektrum und Untergrund braucht man 2000 bis 20 000 gezählte Elektronen.

### **4.5 Anforderungen an die Photoelektronen-Apparatur**

Es folgt eine kurze Erläuterung, warum die konventionelle PE-Spektroskopie bei der Untersuchung von nicht-flüchtigen Substanzen von Vorteil sein könnte. Prinzipiell gibt es verschiedene physikalische Methoden zur Bestimmung der Energie geladener Teilchen. Die Methoden, die zum Beispiel auf einer Ablenkung der geladenen Teilchen - hier der Elektronen - beruhen, sind jedoch nicht in der Lage, die Information aller Elektronen mit verschiedenen Energien simultan auszuwerten. Sie müssen schrittweise über den Energiebereich abgestimmt werden. Durch Variation der Stärke der Ablenkung werden dann nach und nach verschiedene Energiebereiche ausgewertet. Gleiches gilt auch für die oben erwähnte ZEKE-Spektroskopie (siehe Kap. 3.4): Die Laserenergie wird schrittweise abgestimmt und nur Elektronen aus einem kleinen

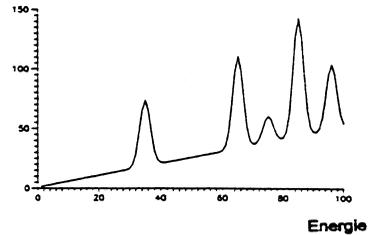
## 4 Methodik und exp. Aufbau

Energie-Bereich von Rydberg-Zuständen werden zur Detektion zugelassen.

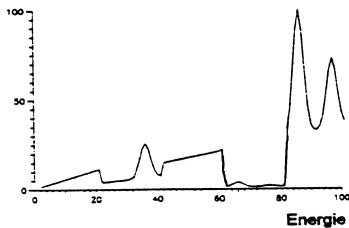
a) Teilchendichte



b) Intensität



c) Intensität



d) Intensität

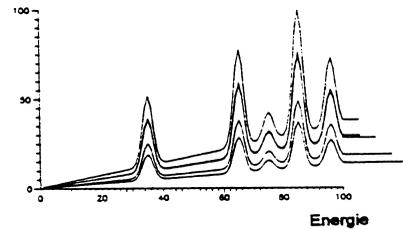


Abb. 4.7: Einfluss der Neutralteilchen-Schwankungen a) auf das Photoelektronen-Spektrum. Das richtige PE-Spektrum ist in b) gezeigt. Für Energiemess-Methoden, die einen Abstimmvorgang benötigen wird das Spektrum von der Neutralteilchendichte-Schwankung beeinflusst (c). Bei der Flugzeit-Photoelektronen-Spektroskopie. (d) wird für jeden Messzyklus das gesamte Spektrum aufgezeichnet, und alle Intensitäten, gleich welcher Energie, im selben Maße betroffen. Mit zunehmender Meßzeit steigen alle Spektrenbereiche in gleicher Relation an.

#### 4 Methodik und exp. Aufbau

---

Der Nachteil der Abstimmmethoden ist, dass während der Messung oft über mehrere Stunden alle anderen Versuchsparameter konstant gehalten werden müssen. So beeinflusst zum Beispiel eine Schwankung der Neutralteilchen-Dichte direkt die Intensität der PE-Spektren (siehe Abb. 4.7 a). Solche Dichteschwankungen über lange Zeiträume sind beim thermischen Verdampfen von großen thermisch labilen Molekülen - wie hier verwendet - nicht ungewöhnlich. Unter extremen Bedingungen (breites Spektrum, große Schwankungen in der Neutralteilchendichte) können sie die Aufzeichnung von reproduzierbaren PE-Spektren verhindern.

Der Vorteil der Energieanalyse durch die Flugzeit der Elektronen liegt darin, dass sie (i) technisch einfach umzusetzen ist und (ii) ohne Veränderungen irgendwelcher experimenteller Parameter alle Elektronen mit unterschiedlichsten Energien erfasst und ausgewertet werden können. Als Folge wird das PE-Spektrum überhaupt nicht von Neutralteilchenschwankungen beeinflusst (siehe Abb. 4.12d). Dieser Vorteil war die Haupt-Motivation, hier die Flugzeitmessung zur Bestimmung der Photoelektronenenergie zu wählen.

## 4.6 Die Eichung der einzelnen Komponenten

### 4.6.1 Eichung des Flugzeit-Massenspektrometers

Die Eichung des Massenspektrometers wird wie folgt durchgeführt. Anhand eines Massenspektrums (Abb. 4.8), das mit einem Oszilloskop aufgenommen wurde, kann man die Flugzeit eines bekannten Moleküls, wie z.B. des Indols ( $t_1$ ) messen und die Flugzeit des gesuchten Moleküls, wie z.B. cyclo-Gly-Trp ( $t_2$ ) berechnen. Die Massen des Indols ( $m_1=117$  Da) und des Dipeptids cyclo-Gly-Trp ( $m_2=243$  Da) sind bekannt.

Da sich im TOF-Massenspektrometer die Massen  $m_1$  zu  $m_2$  verhalten wie das Quadrat der Flugzeiten  $t_1^2$  zu  $t_2^2$ , lässt sich die Flugzeit der zu untersuchenden Substanz nach

$$t_1^2 = t_2^2 \cdot \frac{m_1}{m_2}$$

korrelieren. Kennt man die Flugzeit des Indols, kann man die Flugzeit des zyklischen Dipeptids sehr zuverlässig berechnen. Findet man nun ein Signal, lässt sich schnell überprüfen, ob es vom Indol

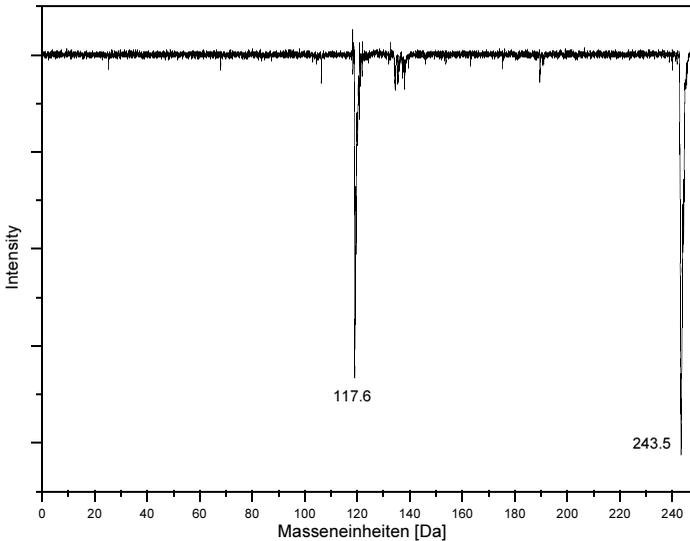


Abb. 4.8: Gemeinsames Massenspektrum von Indol mit cyclo-Gly-Trp. Mit Hilfe der Flugzeit des Indols lässt sich schnell die Flugzeit der Zielsubstanz, hier cyclo-Gly-Trp, berechnen. Dies hilft bei der Suche, wenn noch kein Signal gefunden wurde. Weiterhin lassen sich so durch geschickte Wahl der Integrator-Zeitfenster massenselektive Spektren aufzeichnen.

oder von der Substanz kommt. Die Flugzeit des jeweils anderen ist schnell berechnet und ein Blick an diesem Punkt gibt uns die Entscheidung. Kommt bei der niedrigeren Flugzeit ein deutliches Signal, ist letzteres Indol und das ursprüngliche die Probensubstanz. Gleiches gilt natürlich auch umgekehrt. Die Flugzeit hängt von den eingestellten Parametern ab. Bei einem definierten Satz kommt eine

## 4 Methodik und exp. Aufbau

---

bestimmte Masse immer zur gleichen Flugzeit. Ändert man also die wesentlichen Parameter nicht, findet man das Signal in der Nähe der letzten Messung wieder.

### 4.6.2 Eichung der PE-Apparatur

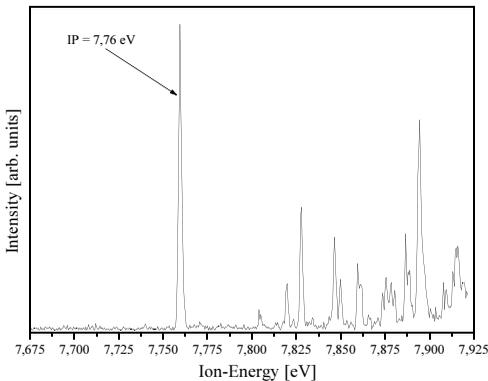


Abb. 4.9: PE-Spektrum von Indol, aufgenommen mit der verwendeten Apparatur. Ein Vergleich mit dem ZEKE-Spektrum [VON97] zeigt die Qualität. Die Auflösung beträgt 1 meV.

Aus dem PE-Spektrum des Indols (siehe Abb. 4.9) lässt sich die Absolutabweichung des Nullpunktes der PE-Apparatur bestimmen, da ein hochgenaues ZEKE-Spektrum existiert [VON97]. Bei nachfolgenden PE-Messungen kann dieser Fehler dann korrigiert werden. Da die ZEKE-Spektren bereits zugeordnet und veröffentlicht sind, werden unsere gemessenen Spektren nicht umfangreich

#### 4 Methodik und exp. Aufbau

---

ausgewertet. Sie dienen nur zur Eichung und als Justagehilfe. Der Fehler der PE-Apparatur ist weitgehend konstant mit 22meV, die Auflösung beträgt 1 meV ( 8 cm<sup>-1</sup> ).

Nachdem vom 5-Methoxyindol eine erfolgreiche ZEKE – Messung durchgeführt wurde, wurde das Photoelektronenspektrometer an dann mit Hilfe dieser Messung geeicht.

#### **4.6.3 Eichung der Laser**

Jeder Laser hat das Problem, dass die Wellenlänge, die er intern ausgibt, nicht mit der Wellenlänge übereinstimmt, die das erzeugte Laserlicht hat. Die Absolutverschiebung muss bei der Auswertung berücksichtigt werden. Durch die Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Dr. M. Schmitt waren die S<sub>0</sub> – S<sub>1</sub> – Anregungsenergien von 5-Methoxyindol und 5-Methoxytryptamin genauestens bekannt. Für das Melatonin wurden die Messungen von T. Zwier herangezogen [ZWI02]. Mit Hilfe eines parallel laufenden Iod-Spektrums wurden die Verschiebungen der Übergänge beim cyclo-Gly-Phe und beim cyclo-Phe-Trp bestimmt.

### 5 Messungen und Auswertungen

In diesem Kapitel beschäftigen wir uns mit der Interpretation und Auswertung der Spektren, die wir mit den verschiedenen Messmethoden erhalten haben. Eine typische Abfolge der Messungen eines bis dahin unbekanntes Moleküls beginnt mit einem REMPI. Aus dem REMPI-Spektrum erhalten wir die Übergänge, die durch vibronische  $S_0$ - $S_1$ -Anregungen eines oder möglicherweise verschiedener Konformere erzeugt werden. Mit den bekannten Übergangsenergien werden Einfarben-PE-Spektren aufgezeichnet, die uns neben den Ionisationsenergien im Idealfall die Schwingungsfrequenzen des Kationen-Grundzustandes der verschiedenen Konformere liefern sollen. Mit Hilfe der daraus bekannten Ionisationsenergien werden doppelresonante Zweifarben-Ionisationsspektren (sog. Stufenspektren) gemessen, um die Ionisationsenergie genauer bestimmen zu können. Dies ermöglicht uns nachfolgend die Messung von ZEKE-Spektren, die mit sehr hoher spektraler Auflösung durch Abstimmen des Lasers gefahren werden und deshalb eine sehr genaue Vormessung der Ionisationsenergie benötigen. Die ZEKE – Messung ist die apparativ aufwendigste Messung, liefert aber die höchste Energiegenauigkeit. Eine typische Abfolge ist also REMPI-, PE-, Stufen- und ZEKE-Spektrum. Mit dieser Abfolge steigert sich auch die Schwierigkeit

## 5 Messungen und Auswertungen

---

der Messungen. REMPI braucht nur einen Laser und misst Kationen, für die PES werden die Elektronen gemessen, das Stufenspektrum misst mit zwei Lasern (einer wird in der Wellenlänge festgehalten, einer wird durchgestimmt) doppelresonant die Kationen und letztlich bei der ZEKE werden doppelresonant die Rydbergelektronen mittels Feldionisation gemessen.

In den folgenden Kapiteln werden die gemessenen Substanzen und das Ziel der Messungen beschrieben. Dabei wurde nicht von jeder Substanz die gesamte Abfolge an Messungen durchgeführt, wie sie gerade eben erwähnt wurde. Das liegt vor allem daran, dass man für die ZEKE – Messung bereits gute Vorinformationen braucht und auch eine ausreichende Intensität des Signals. So wurde nur beim 5-Methoxyindol ein ZEKE-Spektrum aufgenommen. Weiterhin konnten nicht bei allen Konformere des 5-Methoxytryptamins und des Melatonins Stufenionisationsspektren aufgenommen werden, weil sie entweder nicht aussagekräftig waren (Konformer B des 5-MT; der Anstieg war so flach, dass der Ursprung nicht bestimmbar war) oder die Ionisationsenergie war so niedrig, dass wir keinen passenden Laserfarbstoff für den zweiten Laser bekamen (Konformer B des Melatonin; die Wellenlänge des Lasers würde >850nm betragen).

### 5.0 Indol und 3-Methylindol

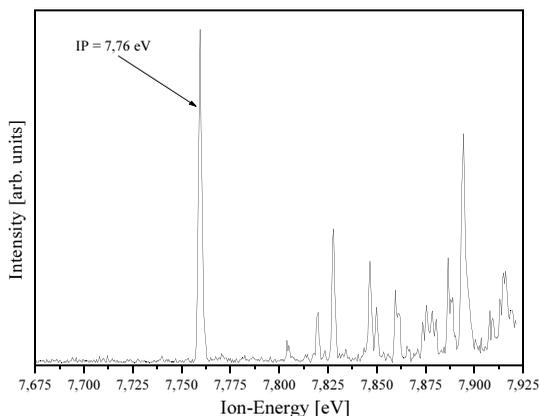


Abb. 5.0: Das PE-Spektrum vom Indol. Die Ionisationsenergie beträgt 7,76 eV mit einer Halbwertsbreite von  $\sim 3$  meV. Aus dem Spektrum sieht man auch, welche Auflösungen mit unserer Apparatur möglich sind.

Im Folgenden sollen kurz die wichtigsten Daten von Indol vorgestellt werden. Sie wurden zu Beginn dieser Arbeit durchgeführt. Da die Daten vom Indol bereits durch zahlreiche Arbeitsgruppen veröffentlicht worden sind dienen die Ergebnisse nur als Vergleichsdaten. In Rahmen dessen wird hier nur das von uns gemessene PES gezeigt (s. Abb. 5.0). Die Daten vom 3-Methylindol dient ausschließlich dem Vergleich und werden im Rahmen dieser Arbeit nicht gemessen. Die  $S_0$ - $S_1$ -Übergangsenergien beider Moleküle stammen aus [BER84]. Die Ionisationsenergie von Indol beträgt 7,76 eV und die von 3-Methylindol 7,512 eV [HAY83].

### 5.1 5-Methoxyindol (5-MI)

#### 5.1.1 REMPL-Spektrum

Das Ziel ist es, Messungen am Melatonin durchzuführen. Melatonin ist N-Acetyl-5-Methoxytryptamin und damit schon ein recht komplexes Molekül. Im Allgemeinen misst man von komplexen Molekülen zuerst kleinere Derivate, und steigert sich dann von klein zu groß. Die kleinste Einheit dieser Reihe ist Indol. Im Vergleich mit 3-Methylindol und 5-Methoxyindol soll zum einen der Effekt der Seitenkette untersucht werden. Als zweites soll ab dem 5-Methoxytryptamin zusätzlich der Effekt der Konformere (sprich der Faltung inklusive Rückbindung) untersucht werden.

5-Methoxyindol ist der Chromophor vom Melatonin. Darum gibt es ein berechtigtes Interesse, zuerst die chromophore Gruppe alleine zu vermessen. Durch den Vergleich mit Indol und anschließend mit 5-Methoxytryptamin lassen sich dann die Spektren des Melatonins einfacher auswerten und interpretieren (Kap. 5.3). Das 5-Methoxytryptamin ist ein Zwischenschritt auf dem Weg zum Melatonin und wird in Kap.5.2 besprochen.

## 5 Messungen und Auswertungen

---

5 - MI besitzt zwei Konformere, die sich nur in der Position der Methoxygruppe unterscheiden (s. Abb. 5.1a und b; dabei befindet sich der Stickstoff unten links). Im Vergleich zum Indol kommen noch weitere Schwingungen hinzu, die sich aus Bewegungen an der Methoxygruppe ergeben. Die Spektren vom 5-MI sollten deshalb zwar ähnlich denen des Indol sein, aber komplexer, besonders im niederfrequenten Bereich.

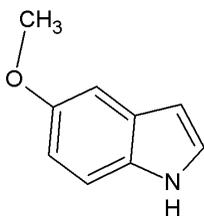
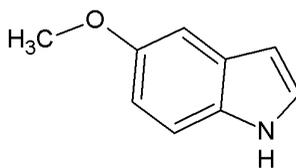


Abb. 5.1a: trans 5 - Methoxyindol



5.1b: cis 5 - Methoxyindol

Eine MRCI – Rechnung (aus dem Arbeitskreis Dr. M. Schmitt [*in preparation*]) ergibt, dass die trans - Struktur die stabilere ist und die cis – Struktur energetisch um  $353\text{ cm}^{-1}$  höher liegt. Diese relativ hohe Energiedifferenz lässt die Vermutung zu, dass nur das trans - Konformer signifikant besetzt ist. Das REMPI-Spektrum von 5-MI, expandiert und gekühlt in Ar, ist in Abb. 5.2 gezeigt. Neben dem vermutlichen Ursprung A sind acht weitere zum Teil relativ intensive Übergänge zu sehen. Diese Übergänge können im Prinzip Schwingungen zum Ursprung A eines Konformers oder Ursprünge anderer Konformere sein.

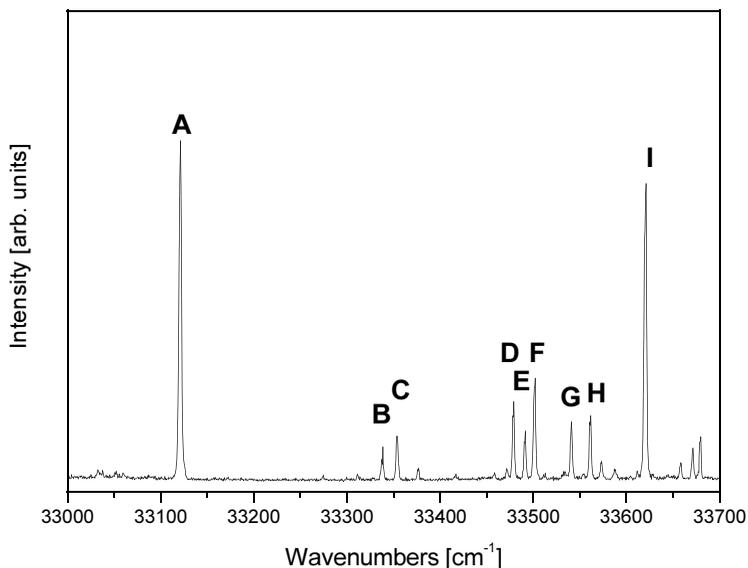


Abb. 5.2: REMPI-Spektrum von 5-MI expandiert im Überschallstrahl mit 6 bar Ar. Da im Bereich von  $-200$  bis  $+200$   $\text{cm}^{-1}$  keine Übergänge zu sehen sind, lässt sich daraus schließen, dass wahrscheinlich nur ein Konformer besetzt ist. Ein Grund dafür könnte natürlich sein, dass der  $S_1$  – Zustand des cis – Konformers kurzlebig ist. Oberhalb des Ursprungs A sind erst nach mehr als  $200$   $\text{cm}^{-1}$  weitere Übergänge zu erkennen. Beim Indol liegen die ersten Schwingungen bei  $\sim 500$  und  $\sim 800$   $\text{cm}^{-1}$ . Ein Vergleich zeigt, dass es hier weitere Schwingungen hinzukommen, die vermutlich der Methoxygruppe zuzuordnen sind.

Die Übergänge in Abb. 5.2 ergeben ein leicht zu interpretierendes Muster. Aufgrund der Struktur sind vom 5-MI mehr niederfrequente Schwingungen zu erwarten als bei Indol. Jedoch ist zu vermuten,

## 5 Messungen und Auswertungen

dass sie nur geringe Franck-Condon-Faktoren besitzen und dadurch intensitätsschwach sind. Im Bereich von  $-200$  bis  $+200 \text{ cm}^{-1}$  um den Ursprung herum liegen üblicherweise die weiteren Ursprünge anderer Konformere. Da aber in diesem Bereich kein signifikanter Übergang zu erkennen ist, liegt 5-MI sehr wahrscheinlich nur in der trans - Struktur vor. Das zweite Konformer ist entweder nicht besetzt oder besitzt im angeregten Zustand nur eine kurze Lebensdauer. Eine weitere Möglichkeit ist, dass der  $S_0 - S_1$  - Übergang erheblich verschoben ist und darum hier entweder nicht gemessen oder nicht erkannt wurde.

Der  $S_0 - S_1$  - Übergang des trans - Konformers beträgt  $33120 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ . Die Messungenauigkeit dieser Übergangsenergie setzt sich im Wesentlichen aus zwei Teilen zusammen. Der erste und größere Fehler kommt durch die Schrittweite beim Abstimmen der Laserwellenlänge. Da einerseits die Wellenlänge nicht beliebig genau geändert werden kann und zudem die Anzahl der Messpunkte die Messgeschwindigkeit bestimmt, musste ein Kompromiss gefunden werden. Die gewählte Schrittweite betrug  $0,01 \text{ nm}$ , im genutzten Wellenlängenbereich entspricht dies einer Schrittweite von  $0,6 \text{ cm}^{-1}$ . Weiterhin kommt als zweite Ungenauigkeit die Lasereichung mittels des Indolspektrums dazu. Die dort gewählte Schrittweite von  $0,003 \text{ nm}$  ergibt eine Ungenauigkeit von  $0,2 \text{ cm}^{-1}$ .

## 5 Messungen und Auswertungen

Im schlechtesten Fall beträgt also die Messungenauigkeit der Energie im Vakuum  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ . Durch die Kooperation mit Dr. Michael Schmitt mit Hilfe der von ihm aufgenommenen hochauflösenden UV-Spektren konnte der Ursprung eindeutig zu  $33120,5 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden.

<i>Übergang</i>	<i>Energie [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</i>	<i>Rel. Energien [<math>\text{cm}^{-1}</math>] Bezogen auf A</i>	<i>Zuordnung</i>
<b>A</b>	33120,5	0	O <sup>0</sup> trans - Konformer
<b>B</b>	33338	218	a <sup>1</sup> (Methoxygruppe)
<b>C</b>	33353	233	b <sup>1</sup> (Methoxygruppe)
<b>D</b>	33479	359	c <sup>1</sup>
<b>E</b>	33491	371	d <sup>1</sup>
<b>F</b>	33502	382	e <sup>1</sup>
<b>G</b>	33541	421	f <sup>1</sup>
<b>H</b>	33562	442	g <sup>1</sup>
<b>I</b>	33622	502	h <sup>1</sup> (OOP vom Ring, ähnlich Indol)

Tabelle 5.1: Die  $S_0 - S_1$  - Übergangsenergien des 5-MI. Es handelt es sich vermutlich nur um das Spektrum des trans-Konformers, so dass alle Übergänge zu Schwingungen dieses Konformers gehören. Ein Vergleich mit den Schwingungen des Indols zeigt, dass es viel mehr niederfrequente Schwingungen im 5-MI gibt. Diese kommen offensichtlich von der Anwesenheit der Methoxygruppe. Um eine eindeutige Zuordnung treffen zu können, müssen noch weitere Rechnungen durchgeführt werden.

In Tabelle 5.1 sind die Anregungsenergien der ersten zehn vibronischen  $S_0 - S_1$  - Übergänge des 5 - MI aufgelistet. Eine Zuordnung ist schwierig, da aus den Intensitäten nicht ersichtlich ist,

## 5 Messungen und Auswertungen

ob es sich um Grundtöne ( $v_i = 1$ ), um Obertöne ( $v_i > 1$ ) oder um kombinierte Schwingungen ( $v_i \neq 0, v_j \neq 0$ ) handelt. Im Normalfall sind letztere intensitätsschwächer als ihre Grundtöne. Eine Progression ( $v = 0, 1, 2, \dots$ ) ist jedoch nicht zu erkennen. Daher wird die Zuordnung so getroffen, als ob es sich um unabhängige Schwingungen handelt.

Ein Vergleich lässt sich mit den Schwingungen vom Indol durchführen. Die Indolschwingungen sollten sich hier weitestgehend reproduzieren lassen (mit kleinen Abweichungen wegen der zusätzlichen Methoxygruppe). Alle anderen Schwingungen sollten dann von der Methoxygruppe kommen. Die *out-of-plane* (OOP) Schwingung des Indols liegt typischerweise bei etwa  $400 \text{ cm}^{-1}$  oder etwas höher. Geht man wie beim Indol davon aus, dass es sich dabei um eine intensive Schwingung handelt, kommt am ehesten der Übergang I dafür in Frage. Rein von der Energie der Indol-OOP-Schwingung her können es auch die Übergänge G oder H sein. Alle anderen Schwingungen sollten dann wie erwähnt von der Methoxygruppe stammen. Eine eindeutige Zuordnung kann nur über weitergehende Messungen (z.B. IR) und mittels Rechnungen erzielt werden. Dabei ist zu beachten, dass es sich um Schwingungen in einem angeregten Zustand handelt und deswegen per se schwieriger zu rechnen sind als Schwingungen im Grundzustand.

### 5.1.2 PE-Spektrum (über den $S_0 - S_1$ - Ursprung)

Bei der PE-Spektroskopie werden nicht die Kationen, sondern die entstehenden Elektronen energieaufgelöst nachgewiesen. Die Theorie und durchgeführten Änderungen an der Apparatur sind in Kap. 4 nachzulesen.

Abb. 5.3 zeigt das Einfarben – PE – Spektrum von 5-MI. Der erste Übergang kennzeichnet die Ionisationsenergie und beträgt  $7,405 \text{ eV} \pm 0,005$ . Dahinter verbirgt sich ein Entfernen des Elektrons aus dem HOMO des 5-MI. Nachfolgende Übergänge gehören zu Schwingungen des Kations. Hierbei bleibt ein Teil der Anregungsenergie im Molekülion als Schwingungsenergie zurück. Aus den Elektronenenergien lassen sich die Schwingungsfrequenzen des Kations bestimmen. Ein Vergleich mit Indol ( $IE = 7,76 \text{ eV}$ ) zeigt eine deutliche Absenkung der Ionisationsenergie. Dies kann nur in der Methoxygruppe in Position 5 begründet liegen. Die Methoxygruppe hat sowohl einen +I - als auch einen +M – Effekt. I-Effekt bedeutet induktiver Effekt und bezeichnet eine Veränderung der Elektronendichte auf Grund von unterschiedlichen Elektronegativitäten der beteiligten Atome (+I- Effekt für Erhöhung und –I-Effekt für Erniedrigung). M-Effekt steht für mesomere Effekt und bedeutet, es gibt mind. eine mesomere Grenzformel gibt,

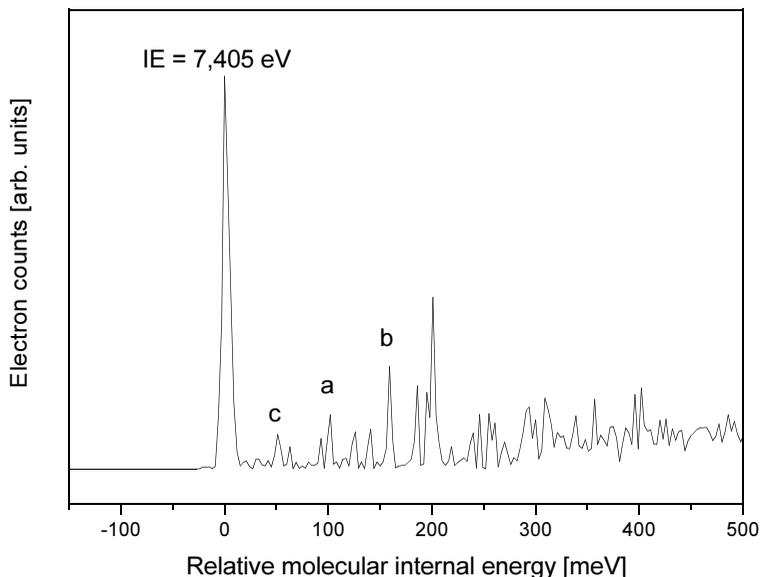


Abb. 5.3: Zu sehen ist das Einfarben – PES des 5-MI über den Ursprung. Die Struktur mit einem dominanten ersten Übergang und mehreren gut aufgelösten weiteren Übergängen ist denen des Indols sehr ähnlich. Im hinteren Bereich des Spektrums nahm die Dichte der Übergänge zu und verbreiterte so das Spektrum. Das erklärt, warum die höher energetischen Schwingungen nicht mehr aufgelöst werden konnten. Eine Überschussenergie von etwa 700 meV bei der Ionisation erklärt auch, warum die Auflösung hier noch nicht optimal war (ca. 6 meV). Die Ionisationsenergie beträgt 7,405 eV. Im Gegensatz zum Indolspektrum gibt es auch hier Schwingungen unterhalb von  $500\text{ cm}^{-1}$ , die vermutlich zu der Methoxygruppe gehören. Die Übergänge bei  $800\text{ cm}^{-1}$  (a) und  $1300\text{ cm}^{-1}$  (b) könnten entsprechende Streckschwingungen des Indolringes sein. Übergang c bei  $400\text{ cm}^{-1}$  entspricht vermutlich der OOP-Indolschwingung.

## 5 Messungen und Auswertungen

in der ein Elektronenpaar in diese Gruppe geht (-M-Effekt) oder von dieser Gruppe zur Verfügung gestellt wird (+M-Effekt). Im vorliegenden Fall haben wir eine Alkylkette (+I-Effekt, kein M-Effekt) und eine Methoxygruppe (+M-Effekt und -I-Effekt, aber der M-Effekt überwiegt deutlich). Beide Effekte zusammen erhöhen die Elektronendichte im Ring und bewirken dadurch eine Absenkung der Ionisationsenergie um gut 350 meV. Den Effekt der erhöhten Elektronendichte im Ring kann man auch im REMPI-Spektrum sehen, da bereits die erste elektronische Anregung vom Indol zum 5-MI niedriger wurde.

Aufgrund der guten Auflösung des Einfarben – PES von 5-MI (Halbwertsbreite des ersten Übergangs beträgt  $\sim 6$  meV) konnte im weiteren Verlauf auch ein ZEKE – Spektrum aufgenommen werden.

### **5.1.3 Doppelresonantes Zweifarben - Ionisationsspektrum**

Um die Ionisationsenergie noch genauer bestimmen zu können als mit der Photoelektronen – Spektroskopie wird ein doppelresonantes Zweifarbenexperiment durchgeführt. Dazu wird mit dem ersten Laser und fester Wellenlänge in den  $S_1$  angeregt. Die Intensität des

## 5 Messungen und Auswertungen

---

ersten Lasers ist dabei so gering, dass kein Ionensignal erzeugt wird. Ein zweiter Laser wird zeitlich etwas später (hier 5 ns) eingekoppelt und in seiner Wellenlänge verändert. Nur wenn die Energie dieser Photonen ausreicht, um das bereits angeregte Molekül zu ionisieren, entstehen Kationen und damit ein Signal. Das Signal steigt mit der Photonenenergie schnell an und erreicht danach ein Plateau (s. Abb. 5.4).

Die Summe aus der Energie beider Laser am unteren Ende der Stufe ist die Ionisationsenergie. Das Zweifarben-Ionisationsspektrum ergibt eine Ionisationsenergie von 7,406 eV. Die Genauigkeit dieser Messung liegt mit etwa 1 meV deutlich unter der Halbwertsbreite des Origins bei der PE – Messungen und ist damit viel genauer in der Absolutposition. Das liegt daran, dass es bei der PES immer zu Verschiebungen kommt. Es ist Zufall, dass in diesem Fall die beiden Ionisationsenergien fast identisch sind.

## 5 Messungen und Auswertungen

---

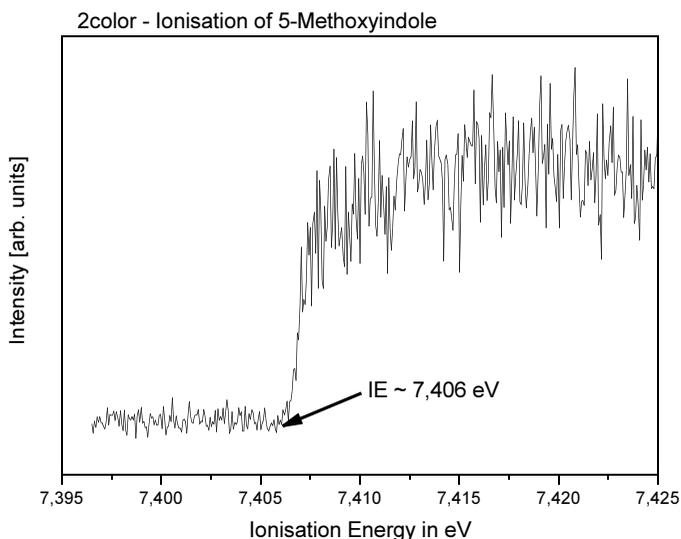


Abb. 5.4: Bestimmung der Ionisationsenergie mit Hilfe von doppelresonanter REMPI. Dazu wird der  $S_0$ - $S_1$  – Übergang mit dem ersten Laser angeregt und der zweite Laser in der Wellenlänge verändert. Sobald die Energie des zweiten Lasers ausreicht, um den  $S_1$  – Ion – Übergang durchzuführen steigt das Signal stark an, da erst jetzt Ionen gebildet werden. Anschließend bleibt das Signal hier konstant, da weder im REMPI-Spektrum noch im PES im Messbereich Übergänge gesehen wurden. Würden wir hier einen Übergang treffen, gäbe es eine weitere Stufe.

Eine weitere Erhöhung der Photonenenergie hat keinen Einfluß auf das Spektrum. Erst wenn intern eine Schwingung im Kation angeregt werden kann kommt eine weitere Stufe. Das Spektrum im Abb. 5.4 endet aber nur 20meV oberhalb der Ionisationsenergie, das entspricht  $160\text{ cm}^{-1}$ . Sowohl im REMPI (Abb. 5.2) als auch im PES (Abb. 5.3)

## 5 Messungen und Auswertungen

werden in diesem Energiebereich keine weiteren Übergänge gefunden, was ist Übereinstimmung mit dem Ionisationsspektrum aus Abb. 5.4 steht.

### **5.1.4 ZEKE - Spektrum**

Abb. 5.5 zeigt das ZEKE-Spektrum des 5-MI. Die daraus bestimmte Ionisationsenergie beträgt 7,408 eV und liegt im Vergleich mit den beiden o.g. Messungen etwas höher. Da die ZEKE-Messung von allen durchgeführten Messungen zur Bestimmung der Ionisationsenergie die genaueste Messung war und die beste Ablesegenauigkeit hat, kommt ihr der größte Wahrheitsgehalt zu.

Zu dem Zeitpunkt, in dem die Ionisation stattfindet, befinden sich die Teilchen im feldfreien Raum. Das verbleibende E-Feld, was die Elektronen noch beeinflusst kann, ist klein und demzufolge ist auch der Energiefehler klein.

Die Halbwertsbreite im ZEKE-Spektrum beträgt etwa 0,5 meV oder  $4 \text{ cm}^{-1}$  und ist damit auch die beste von allen Messungen. Genauso wie bei der PE-Messung erkennt man eine Schwingungsstruktur, die zum Kation des 5-MI gehört. In Abb. 5.5 wurde der Bereich ent-

## 5 Messungen und Auswertungen

---

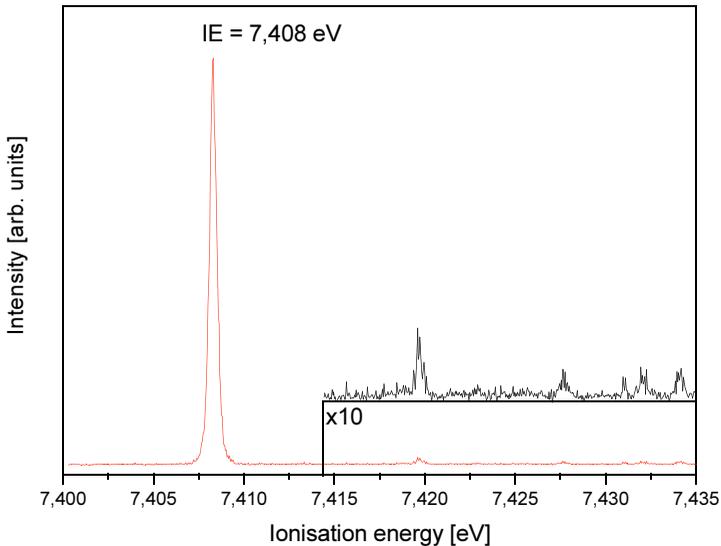


Abb. 5.5: ZEKE-Spektrum des 5-MI. Die Ionisationsenergie beträgt 7,408 eV. Die Strukturen bei höheren Energie wurde herausvergrößert, um sie besser sehen zu können. Sie entsprechen den Schwingungen des Kations. Zu beachten ist, dass das Spektrum nur 35meV lang ist. Das bedeutet, dass die intensiveren Schwingungen bei  $>400\text{ cm}^{-1}$  noch nicht zu sehen sind. Das erklärt auch die geringe Intensität der Strukturen. Sie sind als schwache Übergänge unterhalb der Schwingung c im PES in der Abb. 5.3 zu identifizieren.

sprechend vergrößert, um die höherenergetischen Übergänge besser erkennen zu können. Wiederum muss beachtet werden, dass der Messbereich oberhalb des Ursprungs nur etwa  $240\text{ cm}^{-1}$  beträgt. Die intensiveren Übergänge im PES kommen erst bei höheren Energie.

## 5 Messungen und Auswertungen

Das schließt die OOP – Schwingungen des Indolrings als Erklärung für die beobachteten Strukturen aus. Übrig bleiben als Erklärungen Schwingungen der Methoxygruppe. Die geringe Intensität der Schwingungen deutet auf geringe Frank-Condon-Faktoren hin, was ebenfalls auf Schwingungen der Methoxygruppe hindeutet.

### **5.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse des 5-MI**

Wir konnten im vorangegangenen Kapitel viele Informationen über das 5-MI gewinnen. Wir konnten zeigen, dass vom 5-MI in dem gemessenen Bereich des REMPI-Spektrums nur ein Konformer nachweisbar ist. Aus der Kooperation mit Dr. M. Schmitt wissen wir, dass es sich um das trans-Konformer handelt. Im REMPI-Spektrum sind deutlich mehr Schwingungsübergänge zu sehen als im Indolspektrum. Jedoch sind die niedrigsten Schwingungen des Indols (OOP) auch beim 5-MI zu erkennen. Hier wurde eine intuitive Zuordnung getroffen. Die restlichen Schwingungen stammen von der Methoxygruppe.

Aus dem PE-Spektrum haben wir zum einen die Ionisationsenergie des 5-MI bestimmen können. Sie liegt mit 7,41eV im Vergleich zum Indol um 360meV niedriger. Dieser Unterschied kommt von der Methoxygruppe, die durch ihren +I- Effekt und ihren +M-Effekt die

## 5 Messungen und Auswertungen

Elektronendichte im Ring deutlich erhöht und dadurch eine Ionisation vereinfacht. Zudem ist das PE-Spektrum vom 5-MI so scharf, dass wir eine Schwingungsstruktur im Kation erkennen können. Auch hier zeigt ein Vergleich mit dem entsprechenden Indol-PES, dass die Indolschwingungen auch hier erkannt werden können. Jedoch ist die Auflösung schlechter als im Indol. Auch das hat seine Ursache in der Methoxygruppe, die viele niederfrequente Schwingungen besitzt (das sahen wir schon im REMPI-Spektrum).

Aus einem Zweifarben-REMPI-Spektrum und schlussendlich aus einem ZEKE-Spektrum konnte die Ionisationsenergie mit einer hohen Energiegenauigkeit zu 7,408 eV bestimmt werden. Im ZEKE-Spektrum ist auch eine schwache Schwingungsstruktur zu erkennen. Da der Energiebereich der Messung nur gut  $200 \text{ cm}^{-1}$  lang war konnten die Schwingungen aus dem Indol nicht nachgewiesen werden. Die gemessenen Schwingungsübergänge gehören demzufolge zu Schwingungen der Methoxygruppe.

### 5.2 5-Methoxytryptamin (5-MT)

#### 5.2.1 REMPI - Spektren

5-Methoxytryptamin besitzt den gleichen Chromophor wie 5-Methoxyindol, besitzt zusätzlich noch eine Ethylaminseitenkette in Position 3. Durch diese Seitenkette erhöht sich die Anzahl der möglichen Konformere gegenüber dem 5 – Methoxyindol enorm. Dr. Michael Schmitt [MSC09b] findet insgesamt vierzehn Konformere, je sieben in der trans- und in der cis-Strukturfamilie (cis/trans bezogen auf die Methoxygruppe in Position 5). Von diesen liegen die ersten drei innerhalb von  $100\text{ cm}^{-1}$  energetisch beieinander. Während das nächste etwa  $200\text{ cm}^{-1}$  höher liegt als das stabilste Konformer, liegen die anderen über  $400\text{ cm}^{-1}$  höher. Die Umgebungsenergie  $kT$  bei der Heiztemperatur von etwa  $130^\circ\text{C}$  beträgt etwa  $310\text{ cm}^{-1}$ . Daher erwarteten wir, drei bis vier Konformere im REMPI - Spektrum zu finden, wobei das vierte Konformer, wenn überhaupt, nur in geringer Intensität auftauchen sollte. Abb. 5.6 zeigt die Strukturen der vier stabilsten Konformere mit der entsprechenden Nomenklatur gemäß der Tryptamin-Nomenklatur [MSC09a]. In Tabelle 5.2 sind die relativen Energien zueinander eingetragen.

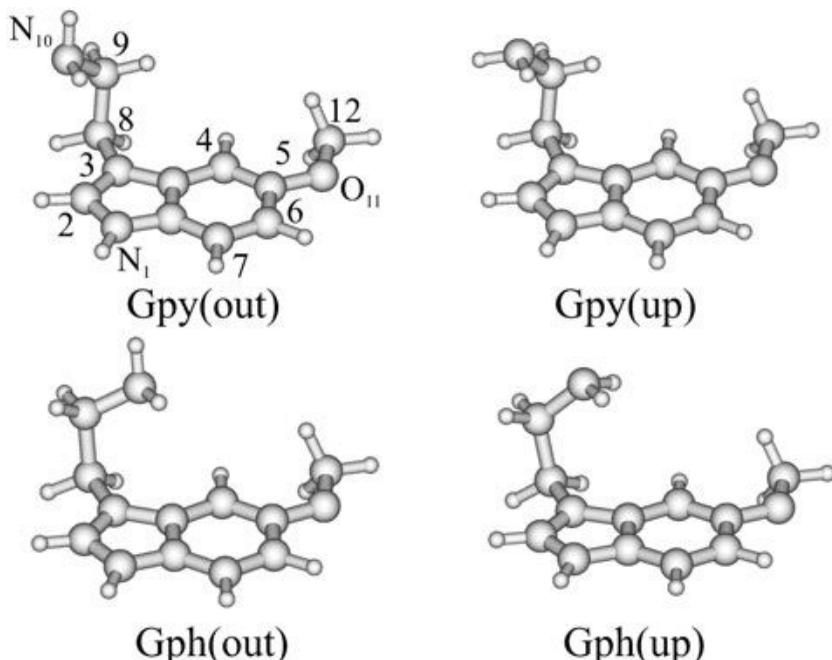


Abb. 5.6: Die vier stabilsten Konformere des 5 – Methoxytryptamins. Sie liegen allesamt in der Trans-Struktur vor. Die Stabilitäten sind, angefangen vom stabilsten: Gph(out) [links unten], Gpy(up) [rechts oben], Gpy(out) [links oben] und Gph(up) [rechts unten]. Die Nomenklatur ist analog der Nomenklatur vom Tryptamin gewählt [MSC09a].

Konformation	Gph(out)	Gpy(up)	Gpy(out)	Gph(up)
Rel. Energy [cm <sup>-1</sup> ]	0	89	93,4	203,9

Tabelle 5.2: Die vier stabilsten Konformere von 5-MT und ihre relativen Stabilitäten zueinander. Die Rechnungen wurde auf dem Niveau DFT- D (B3LYP – D / TZVP) durchgeführt. Im Verhältnis zur Umgebungsenergie von über 200cm<sup>-1</sup> sind vermutlich alle vier Konformere besetzt.

## 5 Messungen und Auswertungen

In Abb. 5.7 wird das gemessene REMPI-Spektrum von 5-MT gezeigt. Hierbei sind vier  $S_0 - S_1$  - Übergänge zu erkennen. Das steht in Übereinstimmung mit der erwarteten Besetzung aus den theoretisch berechneten Stabilitäten (Tab. 5.2). Somit scheint es sich um die vier Konformere zu handeln. Die Zuordnung stammt von Dr. M. Schmitt, mit dessen Arbeitsgruppe zusammen die Untersuchung dieses Moleküls durchgeführt wurde [MSC09b]. Er fand heraus, dass sich die Stabilitäten aus der Rechnung von den Stabilitäten im Experiment unterscheiden. Er fand zudem heraus, dass es sich bei Übergang D um eine Schwingung von Konformer A handelt und nicht um ein eigenständiges Konformer. Das stabilste Konformer im Experiment ist ein Gpy-Konformer, bei dem die Amingruppe eine NH-Bindung zum pyrrolischen Teil des Indolrings ausbildet. Diese Bindung ist eine attraktive intramolekulare nicht-kovalente Rückbindung, die im weiteren Verlauf dieses Textes bis auf wenige Ausnahmen nur noch als Rückbindung bezeichnet wird. Diese Struktur haben wir bei anderen Molekülen aus dieser Arbeit auch als stabilste Struktur identifiziert (Melatonin, cyclo-Gly-Trp, cyclo-Phe-Trp). Es scheint so zu sein, dass die gewählte Rechenmethode nur unzureichend die intramolekularen Wechselwirkungen beschreiben kann. Aus diesem Grund ist es wichtig, experimentelle Daten mit den theoretischen zu vergleichen, damit die Theoretiker ihre Methoden weiter verbessern können.

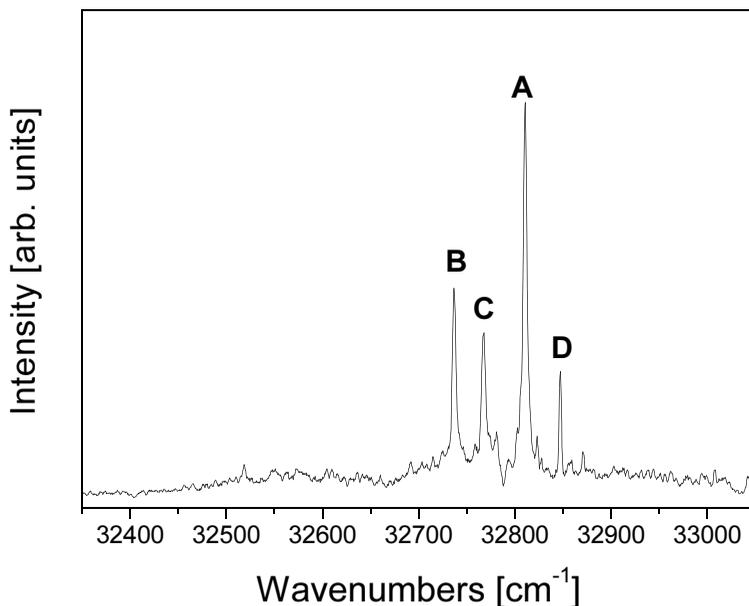


Abb. 5.7: Das REMPI von 5-MT. Es sind deutlich vier Übergänge zu erkennen, wobei die Übergänge A-C eine breitere Struktur aufweisen, während D schmaler ist. Gemäß [MSC09b] handelt es sich bei den Übergängen A-C um drei Konformere und bei Übergang um eine Schwingung von Konformer A.

Durch PE-Messungen soll diese Zuordnung nun bestätigt werden. Weiterhin bekommen wir dann erste Ergebnisse, in welche Richtung sich die Ionisationsenergie verändert, wenn an dem 5-Methoxyindol eine Ethylamino-Gruppe in Position 3 ist.

## 5 Messungen und Auswertungen

<i>Übergang</i>	<i>Energie [cm<sup>-1</sup>]</i>	<i>Zuordnung</i>
<b>A</b>	32808,1	Konf. A (Gpy(out))
<b>B</b>	32733,8	Konf. B (Gph(up))
<b>C</b>	32763,5	Konf. C (Gpy(up))
<b>D</b>	32847,6 (A+39,5)	Schwingung von A

Tabelle 5.3: Die REMPI Übergangsenergien des 5-MT in Wellenzahlen mit ihrer Zuordnung. Bestätigt wurde die Zuordnung von Dr. M. Schmitt [MSC09b]. Ein Vergleich mit Tab. 5.2 zeigt, dass sich die Reihenfolge der gerechneten Stabilitäten zu den gemessen verändert hat.

### 5.2.2 PE-Spektren

Abb. 5.8 zeigt die Einfarben-PE-Spektren von den drei Übergängen A-C des 5-MT. Sowohl die Ionisationsenergie als auch die Struktur der Spektren sind unterschiedlich. Die Ionisationsenergie selber ist schon eine Information und auch aus der Struktur lassen sich Schlüsse ziehen. Zeigt ein PES keine Struktur und einen sanften Anstieg liegt eine relativ starke Geometrieänderung vor. Das PE-Spektrum über den Übergang B (Abb. 5.8) ist breit und zeigt einen langsamen Anstieg des Signals. Das deutet auf eine große Geometrieänderung hin, die vermutlich aus einer starken Wechselwirkung zwischen der Seitenkette und dem Indolring stammt. Durch die Änderung der Ladung im Indolring bei der Ionisation wird eine vorher attraktive Wechselwirkung repulsiv und

## 5 Messungen und Auswertungen

beide Gruppen entfernen sich voneinander. Genauso lässt sich sagen, dass bei C die vergleichbare Wechselwirkung nur sehr schwach ausgebildet ist, da die PE-Struktur scharf ist. A liegt diesbezüglich im Verhalten zwischen B und C.

Obige Folgerungen lassen sich auch anhand der Ionisationsenergien bestätigen. Wenn die Wechselwirkung zwischen der NH-Gruppe der Seitenkette und dem  $\pi$  - System des Indols groß wird, findet eine nichtkovalente intramolekulare Rückbindung statt, die wir Selbstsolvatation nennen. Die Selbstsolvatation ist im neutralen Grundzustand immer attraktiv, d.h. sie wirkt stabilisierend. Diese Stabilisierung verstärkt sich oft im  $S_1$ -Zustand, da sich bei der Anregung das  $\pi$  - System etwas vergrößert. Im Kation hingegen kehrt sich dieser Effekt ins Gegenteil um. Im  $\pi$  - System befindet sich nun eine Ladung und die vorher attraktive Anziehung wird zu einer repulsiven Abstoßung. Dies äußert sich in einer Änderung der Konformation, was eine Geometrieänderung zur Folge hat. Diese Zusammenhänge finden sich in den PE-Spektren wieder. Wie man in Abb. 5.8 sehen kann ist das PE-Spektrum über den Übergang B unscharf. Bei Konformer C ist die Geometrieänderung am schwächsten, was man deutlich im PES erkennen kann. Konformer A liegt in seinen Eigenschaften diesbezüglich dazwischen.

## 5 Messungen und Auswertungen

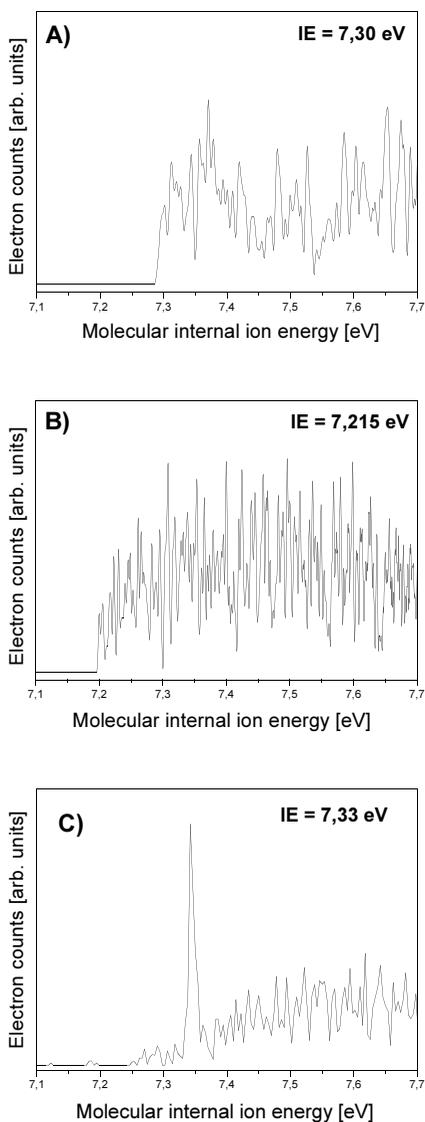


Abb. 5.8: Die (1+1)PE-Spektren der drei Konformere A, B und C von oben nach unten. A zeigt eine nur schwach ausgeprägte Struktur, während B einen sanften Anstieg ohne Struktur hat. B scheint eine stärkere Geometrieänderung während der Ionisation zu erfahren als A. C wiederum zeigt einen gut erkennbaren Ursprung und eine schwache Schwingungsstruktur. Die  $S_1$ -Ion-Geometrieänderung bei C ist sehr schwach. Weiterhin erkennt man, dass sich die Ionisationsenergien je nach Art der Struktur verändert. Je ausgeprägter die Struktur ist, desto höher ist die Ionisationsenergie. C mit der schärfsten Struktur liegt bei 7,342 eV, während B mit seiner unscharfen Struktur bei 7,215 eV liegt. A liegt mit 7,30 eV in der Mitte.

## 5 Messungen und Auswertungen

---

In der  $S_1$ -Übergangsenergie lässt sich dieses Verhalten wieder finden. Die Energien der Gpy-Konformere liegen oberhalb des Gph-Konformers, was ebenfalls dafür spricht, dass die Bindung in Konformer B stärker ist als in den beiden anderen. Das zeigt sich auch in den PES, den das PES von Konformer ist am unschärfsten. Bei Konformer A ist eine schwache Struktur zu erkennen. Die Geometrieänderung ist groß genug, um die Struktur zu verbreitern, aber nicht so groß, dass die Struktur völlig verschwindet. Beide Konformere müssen sich ähnlich sein. Der Unterschied muss dann von der Stellung der Aminogruppe kommen. Konformer A ist (out) und Konformer C ist (up). Offensichtlich reicht dieser geringe Unterschied aus, um die Auflösung zu verschlechtern. Konformer B ist zwar auch ein (up) Konformer, jedoch hängt die Aminogruppe über dem Phenylring, was offenbar einen größeren Einfluss hat.

Ein Vergleich mit 5-Methoxyindol zeigt, dass alle drei Konformere von 5-MT bezüglich der Ionisationsenergie unterhalb von der des 5-MI liegen. Diese Absenkung kann entweder durch die oben erwähnte Selbstsolvatation kommen oder dadurch, dass eine aliphatische Seitenkette in Position 3 vorhanden ist. Die Seitenkette ist lang genug, um eine gefaltete Struktur zu erzeugen (Gauche). Dadurch ist die Bindung, die zur Selbstsolvatation führt, überhaupt er möglich.

## 5 Messungen und Auswertungen

Es gibt also vereinfacht zwei Effekte, die die Ionisationsenergie beeinflussen. Der eine Effekt ist der +I-Effekt der Ethylbrücke und der anderen ist die im Neutralen attraktive N-H -  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen der Aminogruppe und dem Indolring, die im Kation repulsiv wird. Die Unterschiede in der IE in den drei Konformeren des 5-MT kann nur durch die unterschiedliche Stärke dieser Selbstsolvatation erklärt werden, da sie alle die gleiche Ethylbrücke besitzen. Zwischen den Konformere B und C ist dieser Effekt am größten. Er beträgt etwa 130 meV. Dabei hat Konformer C die schwächste intramolekulare Bindung und ist strukturell dem 5-MI am ähnlichsten. 5-MI hat eine Ionisationsenergie von 7,408 eV. Das sind 66 meV höher als Konformer C vom 5-MT. Jedoch ist auch bei Konformer C ein kleiner Solvatationseffekt vorhanden, sonst wäre die Struktur nicht stabiler als die Anti-Strukturen, bei denen das Moleküle komplett entfaltet ist. Der Anteil der Ethylbrücke muss als unter 66 meV liegen. Der Unterschied ist aber nicht sehr groß, so dass unsere einfachen Überlegungen keine vollständige Erklärung bieten können. Die Abhängigkeit des induktiven Effekts der Seitenkette in Abhängigkeit der Kettenlänge kann am Beispiel von Alkylbenzolen in der Doktorarbeit von Dr. F. Lehrer nachgeschlagen werden [LEH97].

## 5 Messungen und Auswertungen

Vergleicht man die 66 meV, um die Konformer C stabiler ist als 5-MI, mit dem 130 meV, um die Konformer B stabiler ist als Konformer C, so erkennt man deutlich, dass die Selbstsolvatation einen sehr viel größeren Effekt auf die Ionisationsenergie hat als die Seitenkette. Das erklärt auch gut, warum Konformer C eine scharfe Struktur zeigt (nicht so scharf wie beim 5-MI, welches keinen Solvatationseffekt hat). Je stärker die Solvatation dann wird, desto unschärfer wird das PES und desto niedriger wird die Ionisationsenergie. Offensichtlich muss dann bei Konformer C, obwohl es ebenso ein Gauche-Konformer ist, die Selbstsolvatation klein sein. Konformer B ist dabei am stärksten betroffen und Konformer A liegt in dieser Hinsicht in der Mitte.

### **5.2.3 Doppelresonante Zweifarben – Ionisationsspektren**

In Abb. 5.9 sind die entsprechenden Zweifarben-Ionisationsspektren abgebildet über die  $S_0$ - $S_1$ -Übergänge der Konformere A und C. Über Konformer B war leider keine Messung möglich, da die Intensität des Zweifarbensignals zu gering war, um eindeutige Aussagen treffen zu können. Ein Vergleich mit den PE-Spektren gibt uns weitere Informationen. Bei den Konformeren A und C stimmen die hier ermittelten Ionisationsenergien gut mit denen aus den PES

## 5 Messungen und Auswertungen

übereinander (7,30 eV zu 7,31 eV bei A und 7,34 zu 7,33 eV bei C). Die hiermit ermittelten Ergebnisse sind genauer als die aus den PES, da die Energiegenauigkeit besser ist. Die gemessene Ionisationsenergie wurde mit Hilfe der Korrekturformel um das elektrische Feld korrigiert.

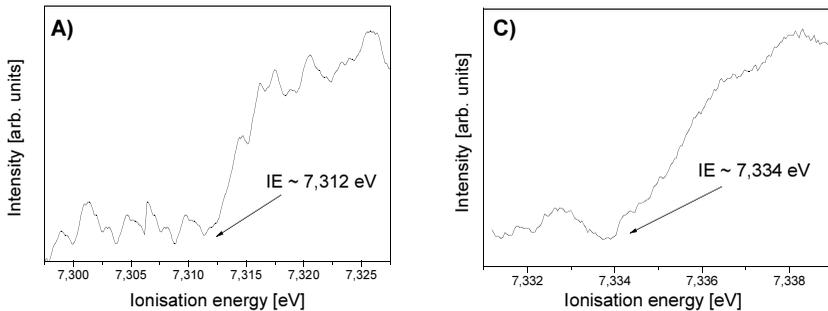


Abb. 5.9: Die Zweifarben - Ionisationsspektren über die Konformere A (links) und C (rechts) des 5 – MT. Bei Konformer A erhält man eine Ionisationsenergie von 7,31 eV und bei Konformer C von 7,33 eV. Konformer B konnte nicht vermessen werden, da die Intensität zu gering war.

### **5.2.4 Kurze Zusammenfassung der Ergebnisse des 5-MT**

Wir konnten zeigen, dass in dem von uns untersuchten Energiebereich drei Konformere des 5-MT im Überschallstrahl nachgewiesen werden konnte. Von allen drei Konformere konnte wir mittels PES die Ionisationsenergie bestimmen, von den Konformere

## 5 Messungen und Auswertungen

A und C sogar mit einer guten Genauigkeit durch doppelresonante Zweifarben-Ionisationsspektren. Ein Vergleich der Konformere untereinander bzgl. der Ionisationsenergie ergab, dass zwei Effekte die Ionisationsenergie bestimmen. Zum einen ist es der bereits bekannte Effekt, dass eine Verlängerung der Seitenkette am Chromophor die IE erniedrigt. Das konnten wir dadurch zeigen, dass die IE gegenüber dem 3-Methylindol noch weiter absank. Weiterhin sahen wir in den PE-Spektren, dass sich die drei Konformere sowohl in ihrer IE als auch in der Auflösung der Spektren unterschied. Obwohl alle drei Konformere zur Gauche-Strukturfamilie gehören, ergab die Ionisation über den  $S_1$ -Übergang des Konformer C eine scharfe PE-Struktur. Zudem lag die IE höher als bei den beiden anderen Konformeren. Eine Erklärung ist, dass die Rückbindung die IE erhöht und damit die Erniedrigung der Seitenkette teilweise wieder negiert. Der Unterschied der IE der drei Konformer ist aber nur gering.

Die Tatsache, dass Konformer C eine scharfe PE-Struktur zeigt, ist aber nur schwer zu erklären. Das würde bedeuten, dass sich während der Ionisation die Geometrie des Konformer C nur wenig ändert, denn sonst hätte es dieselbe PE-Struktur wie die beiden anderen Konformere. Wie wir schon zuvor festgestellt haben, erzeugt die Änderung der Rückbindung (aus der attraktiven NH -  $\pi$  - Bindung

## 5 Messungen und Auswertungen

---

wird eine repulsive NH - + - Bindung, bei der eine volle Ladung im Ring vorhanden ist) die Änderung in der Geometrie vom Neutralen zum Kation. Bei Konformer C scheint es nun so zu sein, dass die Änderung der Bindungsstärke nur gering ist, so dass es auch nur eine geringe Geometrieänderung im Kation zur Folge hat. Zur Klärung dessen müssen Rechnungen zur kationischen Struktur gemacht werden.

### **5.3 Melatonin (N-Acethyl-5-Methoxytryptamin)**

In den beiden vorherigen Kapiteln wurden mit 5-Methoxyindol und 5-Methoxytryptamin die beiden wichtigsten Bausteine bzw. Fragmente des Melatonins vermessen. Im Folgenden wird das Melatonin selbst untersucht und die dabei gewonnenen Ergebnisse mit den zuvor erzielten verglichen.

Voruntersuchungen am Melatonin wurden von Prof. T. Zwier [ZWI02] durchgeführt. Darunter sind umfangreiche Untersuchungen, um die Struktur der Konformere auszuklären inklusive der Berechnungen der stabilsten Konformere sowie der Nomenklatur und einer Zuordnung. In dieser Arbeit werden dazu passende PE-Messungen durchgeführt, mit denen diese Zuordnung bestätigt werden soll. Sie sollen uns zudem weitere Informationen liefern, wie

## 5 Messungen und Auswertungen

sich die Ionisationsenergie in Abhängigkeit der Konformation ändert. In Abb. 5.10 sind die Strukturen der beiden stabilsten Konformere gezeigt. Es handelt sich um ein Anti- und ein Gauche-Konformer. Im Rahmen dieser Arbeit haben wir uns auf diese beiden Konformere beschränkt. Interessant ist wie sich die Ionisationsenergie in Abhängigkeit der Konformation (die im Gegensatz zum 5-MT gravierend sein sollte) ändert. Dazu liefern diese beiden Konformere ausreichend Informationen, so dass die anderen Konformere dafür nicht untersucht werden müssen.

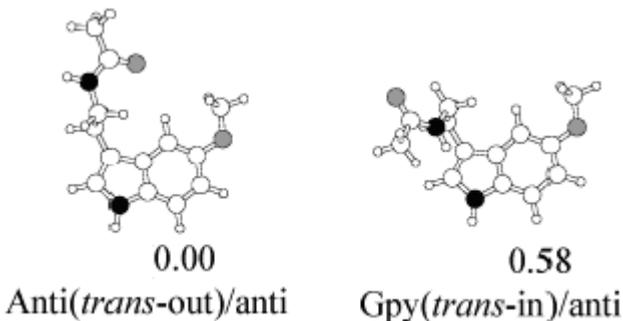


Abb. 5.10: Die beiden stabilsten Konformere des Melanin, entnommen aus [ZWI02]. Die Zahlen unter den Strukturen geben die relativen Energien in kcal/mol an. 0,58 kcal/mol entsprechen etwa  $200 \text{ cm}^{-1}$ . Im Experiment drehen sich die Stabilitäten um. Damit ist wie beim 5-MT ein Gauche-Konformer das stabilste.

### **5.3.1 REMPI - Spektren**

Prof. T. Zwier konnte mit der LIF-Methode (*light induced fluorescence*) zeigen, dass vier Konformere des Melatonins im

## 5 Messungen und Auswertungen

Überschallstrahl besetzt sind. In dieser Arbeit haben wir uns darauf beschränkt, den Energiebereich zwischen  $32570$  und  $32730 \text{ cm}^{-1}$  zu untersuchen. Hier befinden sich die beiden am stärksten besetzten Konformere sowie einige ihrer Schwingungen.

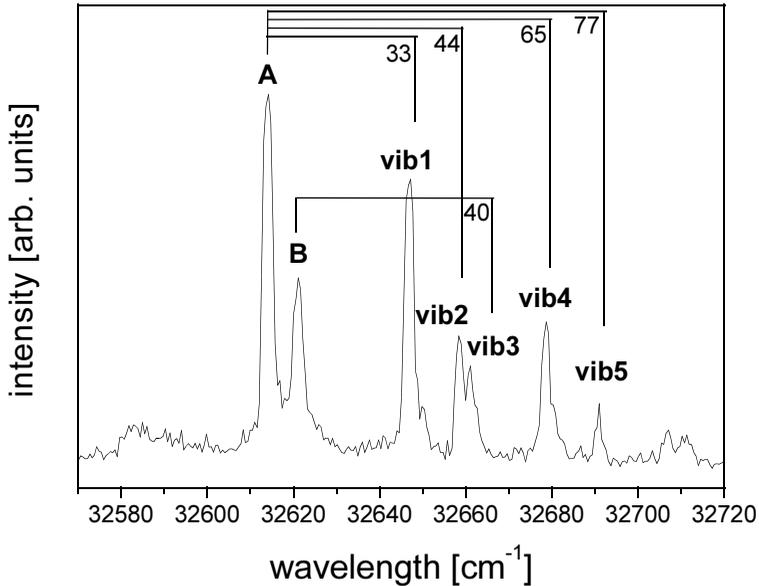


Abb. 5.11: Das REMPI-Spektrum des Melatonin. Gemäß der Zuordnung von Prof. T. Zwier [ZWI02] handelt es sich bei A und B um zwei Konformere. Da die anderen von ihm gefundenen Konformere nicht in diesem Wellenlängenbereich liegen, muss es sich bei den anderen Übergängen um Schwingungen handeln. Eine intuitive Zuordnung der Schwingungsenergien ist eingezeichnet.

## 5 Messungen und Auswertungen

Das REMPI – Spektrum über diesen Bereich ist in Abb. 5.11 zu sehen. Laut [ZWI02] handelt es sich bei den beiden stabilsten Konformeren um das Anti(trans-out)/anti und das Gpy(trans-in)/anti. Dabei bezeichnet der erste Teil die Stellung der gesamten Seitenkette zum Indolring (Anti für aufgefaltet, Gpy für übereinanderstehend zum Pyrrolring und Gph übereinanderstehend zum Phenylring gemäß Nomenklatur des Tryptamins (siehe auch [MSC09a]), in/out ist das freie Elektronenpaar der Amingruppe, das letzte Anti bezeichnet die Stellung der Methoxygruppe zur indolischen NH-Gruppe). Besonders interessant ist, dass wir große Unterschiede in den PE-Spektren erwarten. Die Anti-Struktur (aufgefaltet) verspricht eine scharfe Struktur im PE – Spektrum, da hier keine große Geometrieänderung zu erwarten ist. Es sollte ein deutlicher Unterschied in den PE-Spektren bestehen zwischen den beiden Konformeren, was uns eine Zuordnung der  $S_1$ -Schwingungen später erleichtern wird. Außerdem erwarten wir zwischen den Konformeren deutliche Unterschiede in den Verschiebungen der Ionisationsenergien.

In Tabelle 5.4 sind die  $S_0$ - $S_1$ -Übergangsenergien des Melatonins aufgelistet sowie einer ersten intuitiven Schwingungszuordnung. Für eine exakte Zuordnung müssen wir PE-Messungen hinzuziehen, die einen weitere Informationen liefern.

## 5 Messungen und Auswertungen

Übergang	Energie [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Rel. Energien [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intuitive Zuordnung
<b>A</b>	32614	0	Konf. A
<b>B</b>	32621	0	Konf. B
<b>Vib 1</b>	32647	<u>A+33</u> / B+26	Schwingung von A?
<b>Vib 2</b>	32658	<u>A+44</u> / B+37	Schwingung von A?
<b>Vib 3</b>	32661	A+47 / <u>B+40</u>	Schwingung von B?
<b>Vib 4</b>	32679	<u>A+65</u> / B+58	Schwingung von A?
<b>Vib 5</b>	32691	<u>A+77</u> / B+70	Schwingung von A?

Tabelle 5.4:  $S_0$ - $S_1$ -Übergangsenergien der ersten beiden Konformere sowie von fünf niederenergetischen Schwingungen des Melatonins. Eine Zuordnung, welche Schwingung zu welchem Konformere gehört, kann an dieser Stelle noch nicht eindeutig getroffen werden. Eine Vermutung wäre, dass Vib 4 = 2\* Vib1 (zu A) und Vib 5 = Vib1 + Vib2 (ebenfalls zu A) ist. Somit wären Vib1, 2, 4 und 5 Schwingungen von A, während Vib3 zu beiden Konformeren gehören könnte. Vermutlich gehört Vib 3 zu Komformere B, da es unwahrscheinlich ist, dass B keine Schwingungen hätte. Die dazugehörigen Energien sind unterstrichen. Sie entsprechen der Zuordnung aus Abb. 5.11.

Aus einem Vergleich der Schwingungsenergien können wir erste Rückschlüsse ziehen, ob es sich um Grundtöne oder Obertöne handelt. So könnte Vib4 ein Oberton von Vib1 sein (annähernd

## 5 Messungen und Auswertungen

---

doppelte Energie) und Vib5 könnte eine Kombinationsschwingung von Vib1 und Vib2 sein. Eine Untersuchung der Schwingungen mittels Einfarben – PES kann uns hier weitere Informationen liefern. Sind die Struktur der PE-Spektren sowie die Ionisationsenergien ähnlich, handelt es sich vermutlich um die Schwingung ein und derselben Konformers.

### **5.3.2 PE-Spektren**

In Abb. 5.12 sind die Einfarben-PE-Spektren von den beiden intensivsten Konformere des Melatonins sowie der ersten vier Schwingungsübergänge dargestellt. Vergleicht man sowohl die Strukturen in den Spektren als auch vor allem die Ionisationsenergien, erkennt man deutlich, dass es sich bei den Schwingungen 1, 2 und 4 um Schwingungen des Konformers A handelt, während Schwingung 3 zu Konformer B gehört. Das Spektrum zu Schwingung 5 wird hier nicht gezeigt, es entspricht aber vermutlich dem von Konformer A. Damit lässt sich nun eine eindeutige Zuordnung der Schwingungen treffen. Diese sind in Tabelle 5.5 präsentiert.

## 5 Messungen und Auswertungen

<b>Übergang</b>	<b>Energie [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Rel. Energien [cm<sup>-1</sup>]</b>	<b>Zuordnung</b>
<b>A</b>	32614	0	Gpy(trans-in)/anti
<b>B</b>	32621	0	Anti(trans-out)/anti
<b>Vib 1</b>	32647	A + 33	Schwingung von A
<b>Vib 2</b>	32658	A + 44	Schwingung von A
<b>Vib 3</b>	32661	B + 40	Schwingung von B
<b>Vib 4</b>	32679	A + 2*vib1	Schwingung von A
<b>Vib 5</b>	32691	A + Vib1 + Vib2	Schwingung von A

Tabelle 5.5: Die ersten beiden Konformere sowie die fünf niederenergetischsten Schwingungen inklusive der Zuordnung. Die Schwingungen 1-4 konnten wegen der gemessenen PES eindeutig zugeordnet werden. Bei Schwingung 5 ist die Zuordnung nur eine Vermutung. Jedoch passt die Energie zu einer Kombinationsschwingung aus den Schwingungen 1 + 2. Wir sehen, dass A mehr niederfrequente Schwingungen hat als B. Aus [ZWI02] wissen wir, dass A eine Gpy-Struktur ist, also eine gefaltete Struktur. Diese Struktur besitzt weniger Flexibilität und damit niederfrequenter Schwingungen als eine aufgefaltete Struktur. Das bestätigt die o.g. Zuordnung nochmals.

## 5 Messungen und Auswertungen

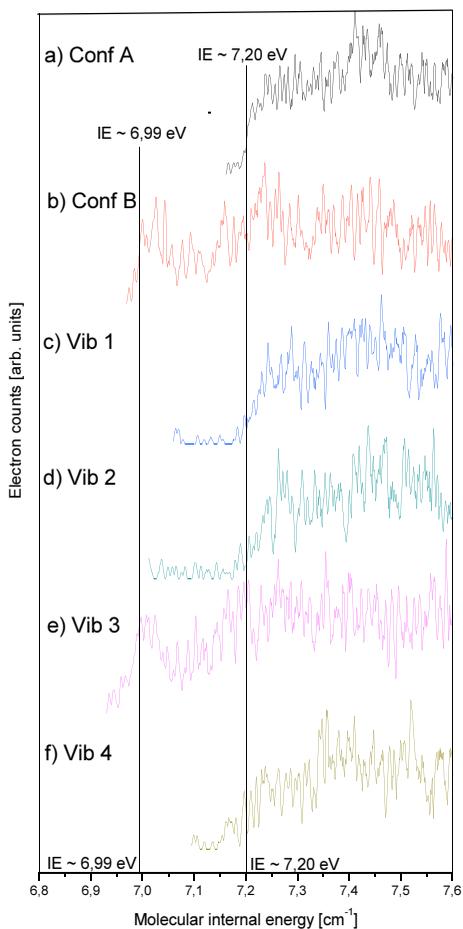


Abb. 5.12: PES-Spektren vom Melatonin, bei Anregung über die Übergänge der ersten beiden Konformere und die ersten vier Schwingungen. Die Strukturen und die Ionisationsenergien der PE-Spektren über die vibronischen Übergänge 1, 2 und die über 4 entsprechen dem Konformer A und die Schwingung 3 gehört zu Konformer B. Das PE-Spektrum über den vibronischen Übergang 5 wurde nicht gemessen, es gehört aber vermutlich auch zu A.

## 5 Messungen und Auswertungen

Aus dem Muster der PE-Spektren soll nun versucht werden, Rückschlüsse auf die Struktur der Konformere zu schließen. Gemäß der Richtlinie, dass sich unscharfe Spektren durch eine große

Geometrieänderung auszeichnen, während scharfe Spektren keine Geometrieänderung beinhalten, können wir Aussagen über die Stärke der Seitenkette – Indolring – Wechselwirkung treffen. In Konformer

A muss eine starke Wechselwirkung vorhanden sein, während in B nur eine schwache oder sogar gar keine Wechselwirkung vorhanden ist. Vergleichen wir es mit den schon bekannten zwei stabilsten Konformeren (laut der Theorie), einer Anti- und einer Gpy – Struktur, so muss es sich bei Konformer A um das Gpy-Konformer (unscharfes Spektrum weist auf eine starke Chromophor-Seitenkette-Bindung hin) und bei Konformer B um das Anti-Konformer (scharfes Spektrum weist auf eine schwache intramolekulare Wechselwirkung hin) handeln. Zu genau derselben Zuordnung kommt auch Prof. T. Zwiery (aus IR-UV-Doppelresonanzmessungen). In Tabelle 5.5 ist die endgültige Zuordnung zu entnehmen.

### **5.4 Veränderung der Ionisationsenergien in Abhängigkeit der Indolsubstitution (vom Indol zum Melatonin)**

In der Reihe Indol, 3-Methylindol, 5-Methoxyindol, 5-Methoxytryptamin und Melatonin verändert sich die Ionisationsenergie deutlich (s. Abb. 5.13). In Abb. 5.13 sind zum Vergleich auch die Ionisationsenergien von Indol und 3-Methylindol eingezeichnet. Man erkennt deutlich, dass sich die Ionisationsenergie mit wachsender Komplexität (Anzahl und Länge der Substitution am Indol) stetig verringert.

Dabei muss man die in der Einleitung erwähnten zwei Effekte getrennt voneinander betrachten. Der eine ist (i) die Abhängigkeit der IE von der Substitution und der andere ist (ii) die von der Konformation) Während die substituelle Abhängigkeit auf den induktiven und mesomeren Effekten der Seitenketten beruhen, beruhen die konformellen Abhängigkeiten auf der unterschiedlichen Stärke der Selbstsolvatation. Zwischen Indol und 3-Methylindol bzw. Indol und 5-Methoxyindol liegt der strukturelle Unterschied in der zusätzlichen funktionellen Gruppe, einmal Methyl und einmal Methoxy. Die Methoxygruppe in Position 5 hat offensichtlich den größeren Effekt als die Methylgruppe in Position 3. Im 5-MT sind beide Position besetzt und die Ionisationsenergie sinkt weiter ab, d.h.

## 5 Messungen und Auswertungen

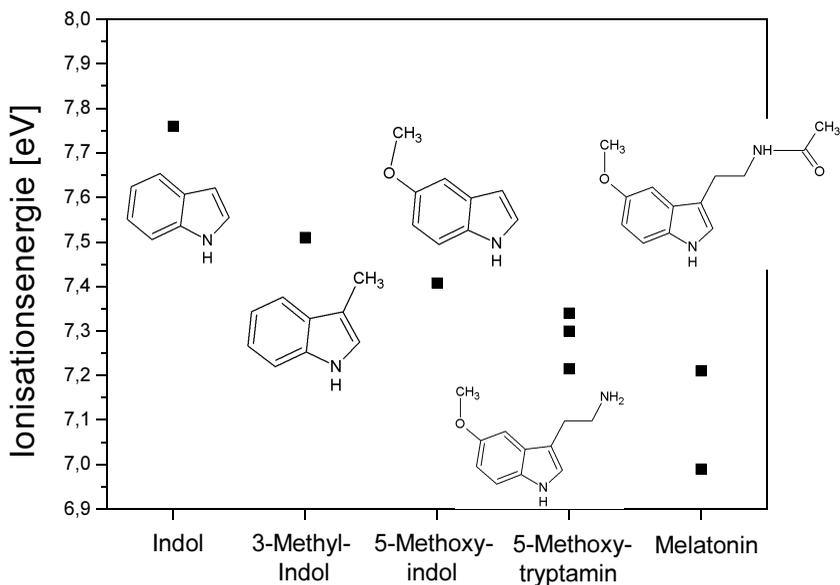


Abb. 5.13: Die Veränderung der Ionisationsenergie der untersuchten Substanzen ist hier abgebildet. Man erkennt, dass sowohl die Seitengruppen als auch die Konformation deutlichen Einfluss auf die IE haben. Wie erwartet und vorhergesagt senken beide Gruppen die IE und die Kombination aus beiden senkt die IE additiv. Die Unterschiede der IE der Konformere des 5-MT sind gering (alle drei sind Gauche-Strukturen, wobei die stärkere Absenkung von Konformer C etwas heraussticht), während der Unterschied der IE der beiden Konformere des Melatonins größer ist (Gauche und Anti). Weiteres sieht Text.

die Kombination aus beiden Gruppen additiv wirkt und erniedrigt die IE weiter. Zwischen den Konformeren des 5-MT sind die Unterschiede geringer. Während beide Gpy-Strukturen nahezu die

## 5 Messungen und Auswertungen

gleiche IE besitzen, liegt das Gph-Konformer etwas tiefer. Ein Vergleich der beiden Effekte, also der konformellen Unterschiede zum Effekt der zusätzlichen Seitenkette zeigt, dass sie in der Größe vergleichbar sind. Beide betragen etwa 100-120 meV. Zu beachten ist aber, dass in der Reihe Indol, 3-Methylindol und 5-Methoxyindol der erste Sprung der größte ist und dass die Absenkung der IE des 5-MT (vom Indol aus) scheinbar nicht der Summe aus Methyl- und Methoxygruppe entspricht.

Weiter unten werden wir jedoch feststellen, dass wir diese Aussage nicht mehr mit Gewissheit treffen können und sogar zu einem anderen Ergebnis kommen. Die Rückbindung, die beim 5-MT neu hinzukommt, erhöht die IE wieder. In wie weit die Erhöhung der IE durch die Rückfaltung den induktiven Effekt und die damit verbundene Absenkung durch die Seitenketten kompensieren kann können wir an dieser Stelle nicht sagen. Wir können aber folgern, dass in Konformeren des 5-MT, in denen es keine intramolekulare Bindung gibt, die IE noch unterhalb von der niedrigsten im Rahmen dieser Arbeit für da 5-MT gemessenen IE liegen muss. Die Methylgruppe in Position 3 senkt die IE um 250 meV und die Methoxygruppe in 5-Position um 350 meV. In der Summe sind das 600 meV. Ausgehend von 7,76 eV des Indol würde das eine theoretische IE von 7,16 eV ergeben (für Anti-Konformere des 5-

## 5 Messungen und Auswertungen

MT). Konformer B des 5-MT hat eine IE von 7,215 eV, also nur 55 meV höher als dieser theoretisch berechnete Wert. Ein Anti-Konformer des 5-MT hätte, ausgehend von den vorhin erwähnten Annahmen, demgemäß eine niedrigere IE als diese 7,215 eV und liegt damit in der Nähe des theoretisch berechneten Wertes von 7,16 eV zu erreichen. Dazu kommt, dass im 5-MT die Methylgruppe durch eine Ethylamingruppe substituiert wird, was die IE noch mehr erniedrigt als die Methylgruppe (etwas größerer +I-Effekt). Wir können also vermuten, dass beide Seitenketten (Methyl in Position 3, Methoxy in Position 5) die IE des Anti-Konformer des 5-MT in vollem Maße erniedrigen. Nur auf Grund der neuen intramolekularen Bindung liegen die Ionisationsenergien dieser drei Konformere des 5-MT oberhalb des theoretisch berechneten Wertes. Die Erhöhung der IE durch die Bindung ist somit größer als wir hier abschätzen können.

Ein Vergleich zeigt, dass die IE vom Indol zum 5-MT wegen des induktiven Effektes um durchschnittlich etwa 500 meV sinkt, während der Unterschied innerhalb der verschiedenen Konformer nur max. 120 meV entspricht (und damit auch kleiner ist als die 200 meV wegen der Rückbindung, s.o.). Die Änderung der IE auf Grund der Substitution ist also deutlich größer als die Änderung der IE auf Grund der Struktur. Jedoch vermuten wir, dass sich eine weitere

## 5 Messungen und Auswertungen

Verlängerung der Alkylseitenkette nicht mehr auf die IE auswirkt, da der Abstand zum Chromophor zu groß wird. Bereits beim Melatonin ist die weitere Absenkung der IE durch die zusätzliche Acetylgruppe am Amin nur gering. Nimmt man zum Vergleich das Gauche-Konformer des Melatonins zu den Gauche-Konformeren des 5-MT ist die Absenkung gerade mal 50-100 meV groß. Der Unterschied zwischen dem Gauche-Konformer und dem Anti-Konformer des Melatonins beträgt dagegen 200 meV. Hieran erkennt man, dass die Abhängigkeit durch die Substitution scheinbar immer kleiner wird, während die Abhängigkeit durch die Konformation immer größer wird oder zumindest gleich bleibt. Wir haben beim Melatonin dann endgültig festgestellt, dass die intramolekulare Bindung die IE erhöht, und damit die Absenkung der IE durch die längere Seitenkette teilweise kompensiert. Beim Konformer B des Melatonin gibt es keine intramolekulare Bindung, so dass die Absenkung der IE (etwa 420 meV gegenüber dem 5-MI) ausschließlich durch die Seitenkette kommen muss. Der Unterschied der IE von 200 meV innerhalb der beiden Konformere kommt dann durch die intramolekulare Bindung. Sie ist damit nur halb so stark wie die Absenkung der IE durch die N-Acetylethylaminseitenkette.

Mit dieser Berechnung, dass die intramolekulare Bindung die IE um etwa 200 meV erhöht, können wir versuchen, weitere Aussagen über

## 5 Messungen und Auswertungen

die Bindungsstärke der drei Konformere des 5-MT zu machen. Gehen wir von dem Konformer mit der höchsten IE aus (Konformer C, wobei Konformer A eine fast identische IE besitzt), so müsste die IE eines Anti-Konformers bei etwa 7,13 eV liegen ( $7,33 - 0,2$  eV), was in etwa der IE von 7,16 eV entspricht, die wir rein auf Grund der Seitenketteneffekte (Methyl in Position 3, Methoxy in Position 5) geschätzt hatten. Ein vereinfachter Ansatz ist, dass man aus der IE Rückschlüsse über die Stärke der Rückbindung machen kann. Je stärker die Bindung ist, desto höher müsste die IE liegen. Somit müsste die Bindungsstärke im Konformer B (mit einer IE von 7,215 eV) deutlich schwächer sein als die in den Konformeren A und C (IE von 7,30 bzw. 7,33 eV). Zugleich haben wir aber ebenfalls erkannt, dass eine starke Rückbindung nur ein unscharfes PE-Spektrum zulässt. Das steht im Widerspruch zu den Beobachtungen, die wir gemacht haben. Eine endgültige Erklärung, warum die PE-Struktur des Konformer B unscharf ist, trotz der schwachen Bindung, im Gegensatz zu Konformer C (starke Bindung und scharfes PE-Spektrum) ist auch an dieser Stelle nicht zu treffen. Die einfachen intuitiven Überlegungen, die wir oben gemacht haben, reichen hierfür nicht aus. Dazu sind weitere Rechnungen notwendig.

### **Kurzes Zwischenfazit**

Wir stellen fest, dass die Ionisationsenergie deutlich sowohl von der Struktur als auch von der Substitution beeinflusst wird. Die Substitutionen (zumindest die Gruppen, die wir in dieser Arbeit verwendet haben) erniedrigen die Ionisationsenergie des Chromophors. Die Gruppen haben wir bewusst gewählt. Melatonin, das letzte Molekül in dieser Messreihe, besitzt eine Amidbindung (R-NH-CO-R'), wie sie auch in Peptiden vorkommt. Die Ergebnisse, die wir im Rahmen dieser Arbeit erzielt haben, können wir möglicherweise zur Beschreibung von (größeren) Peptiden verwenden. Die IE ist eine wichtige Eigenschaft von Molekülen und Tryptophan ist die Aminosäure mit der geringsten aller Aminosäuren. Daher kann es mal wichtig werden zu wissen, wie sich die IE verändert, wenn das Tryptophan nicht mehr isoliert vorliegt, sondern z.B. in einem Peptid eingebaut ist.

Im Einzelnen haben wir festgestellt, dass zum einen die Verlängerung der Seitenkette, genauso wie erwartet, die Ionisationsenergie erniedrigt. Zum anderen haben wir festgestellt, dass die Rückbindung die Ionisationsenergie erhöht. Dennoch haben wir in der Reihe Indol – 3-Methylindol – 5-MI – 5-MI – Melatonin eine kontinuierliche Absenkung der Ionisationsenergie gemessen.

## 5 Messungen und Auswertungen

Das konnten wir dadurch erklären, dass (bei den hier untersuchten Systemen) die Abhängigkeit von der Substitution größer ist als die Abhängigkeit von der Struktur. Jedoch haben wir auch festgestellt (und haben uns das auch schon vorher theoretisch überlegt), dass die Abhängigkeit von der Substitution am größten ist, wenn die erste Gruppe neu hinzukommt (hier eine Methylgruppe). Verlängern wir die Seitenkette nur (Methyl, Ethyl, Ethylamin, N-Acetyethylamin, ...), so wird der zusätzliche Effekt immer kleiner, bis eine Verlängerung der Seitenkette keine Rolle mehr spielt, weil sie räumlich zu weit vom Chromophor entfernt ist. Dies wurde bereits bei Alkylbenzolen erkannt [LEH97].

Beim Melatonin konnte der Unterschied in der IE zwischen einem Gauche- und einem Anti-Konformer zu etwa 200 meV bestimmt werden. Der Unterschied liegt in der Rückbindung, die nur im Gauche-Konformer vorliegt. Es muss davon ausgegangen werden, dass die 200 meV Unterschied in den Ionisationsenergien der größte Unterschied ist, der gemessen werden kann. Konformere, die im Neutralen über repulsive Rückbindungen verfügen (die entsprechend im Kation attraktiv werden würden), sind bei den von uns untersuchten Substanzen thermisch nicht besetzt und spielen darum in der Auswertung keine Rolle.

## 5 Messungen und Auswertungen

---

In unseren Messungen konnten wir die strukturelle Abhängigkeit der Ionisationsenergie zu 200 meV bestimmen. Sie scheint sowohl im 5-MT als auch im Melatonin nachweisbar zu sein. Bei der substitutionellen Abhängigkeit müssen wir zwei Gruppen unterscheiden. Die Methoxygruppe in Position 5 senkt die IE um 350 meV. Die Methylgruppe in Position 3 senkt die IE um 250 meV. Gehen wir davon aus, dass die strukturelle Abhängigkeit im 5-MT wie im Melatonin etwa 200 meV beträgt, so senkt die Ethylamingruppe die IE um knapp 300 meV und ist damit etwas größer als die 250 meV durch die Methylgruppe.

### **5.5 Das zyklische Dipeptid cyclo-Gly-Phe (cGF)**

Das zyklische Dipeptid cyclo-Gly-Phe besteht aus den Aminosäuren Glycin und Phenylalanin. Die beiden Seitenketten sind entsprechend ein Wasserstoff beim Glycin (keine Konformationsentartung) und eine Benzylgruppe beim Phenylalanin. Letztere ist der Chromophor des Moleküls und kann in verschiedenen räumlichen Anordnungen zum Diamidring stehen. In Kombination mit theoretischen Rechnungen soll mittels Einfarben – REMPI – Messungen und Einfarben – PE – Spektren eine Zuordnung der Konformere versucht werden. Dazu werden ergänzend auch die Ionisationsenergien bestimmt.

## 5 Messungen und Auswertungen

Es gibt mehrere Gründe, warum das zyklische Dipeptid cyclo-Gly-Phe spektroskopisch interessant ist. Zum einen ist es spektroskopisch bislang noch nicht charakterisiert. Besonders interessant ist es, die Relativanordnung des Phenylalanins zum Diamidring zu klären. Die Untersuchung dieses Dipeptids ist der Ausgangspunkt zur Untersuchung des bichromophoren zyklischen Dipeptids cyclo-Phe-Trp, bestehend aus den Aminosäuren Phenylalanin und Tryptophan. Vorarbeiten in unserem Arbeitskreis [WIE03, WEI04] beschäftigten sich mit dem zyklischen Dipeptid cyclo-Gly-Trp, für das die Relativlage des Indolringes zum Diamidring aufgeklärt werden konnte. Davon ausgehend soll nun untersucht werden, ob beide Chromophore im cyclo-Phe-Trp miteinander wechselwirken und wenn wie. Wenn sie lokal sind wäre es möglich, die getrennt voneinander spektroskopisch anzusprechen. In beiden Fällen ist es interessant, ob sich die Relativlagen der beiden Chromophore zum mittleren Diamidring gegenüber den Ein-Chromophoren-Dipeptiden verändern. Diese Wechselwirkung unter den Chromophoren kann sich in mehrere Mechanismen zeigen. Die einfachste Möglichkeit ist, dass sich durch den zweiten Chromophor die sterische Anordnung des ersten Chromophors ändert und damit die elektronischen Eigenschaften. So wäre z.B. im REMPI-Spektrum des ersten Chromophors eine Verschiebung gegenüber dem monochromophoren System zu erkennen. Die zweite Möglichkeit ist

## 5 Messungen und Auswertungen

ein FRET-Mechanismus nach Anregung in den lokalen  $S_1$  der Phe-Seite. Dieser würde die Lebensdauer des lokalen  $S_1$  verringern und damit das REMPI-Spektrum energetisch verbreitern. Die dritte Möglichkeit ist ein Ladungstransfer nach lokaler Ionisation der Phe-Seite.

Als letztes soll noch ermittelt werden, ob sich die Ionisationsenergie des Indols ändern, wenn man ein Phenylalanin als zweite Aminosäure einbaut anstatt des Glycins. Das könnte auch weitere Hinweise darauf geben, wie sich das Tryptophan in einem größeren Peptid verhält.

### **5.5.1 REMPI-Spektrum**

Zuerst wurden die REMPI-Messungen durchgeführt. Das  $S_0$ - $S_1$ -Spektrum ist in Abb. 5.14 dargestellt. In Tabelle 5.5 sind die drei Konformere des cyclo-Gly-Phe eingetragen mit ihren berechneten Relativenergien. Zum Vergleich sind weiterhin die Boltzmann-Besetzungen (bei der Düsentemperatur von  $\sim 130^\circ\text{C}$ , ohne Berücksichtigung von Entartungen) und die Intensitäten aus dem REMPI-Spektrum aufgelistet. Die DFT - Rechnungen wurden mittels B3LYP / 6-311++G\*\* als Basissatz durchgeführt. Es existieren

## 5 Messungen und Auswertungen

---

möglicherweise noch mehr Konformere, die aber in ihren Energien deutlich höher liegen, so dass sie nicht mehr thermisch besetzt sind. Die Strukturen der drei stabilsten Konformere sind in Abb. 5.15 dargestellt.

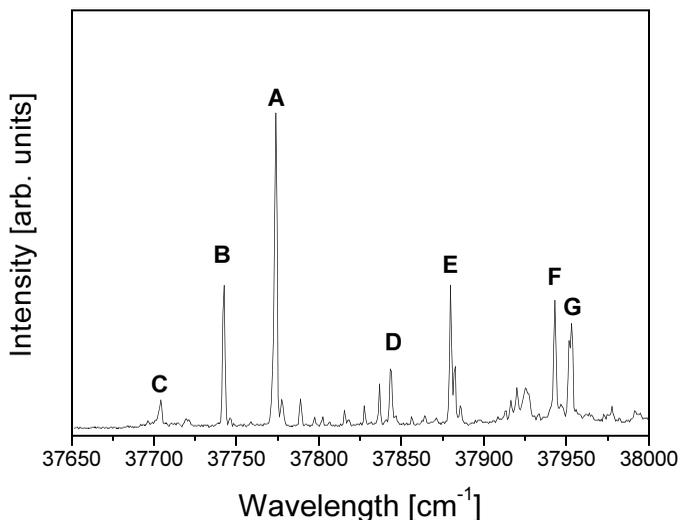


Abb. 5.14: Das REMPI von cyclo-Gly-Phe. Bei den Übergängen A und B handelt es sich sicher um zwei Konformere. Da Übergang C energetisch unterhalb von A und B liegt handelt es sich auch hier um ein eigenes Konformer (wir führen den Nachweis massenselektiv durch, so dass Fragmente oder Cluster ausscheiden). Der Rest der Übergänge sind Schwingungen. Vermutlich gehört Übergang D zu Konf. B<sub>cGF</sub> und Übergang E zu Konf. A<sub>cGF</sub>, da die beiden resultierenden Schwingungen ähnliche Energien hätten. Auf Grund der rel. hohen Intensitäten der Übergänge gehören F und G wahrscheinlich zu Konf. A<sub>cGF</sub>.

## 5 Messungen und Auswertungen

Konformer	$A_{\text{cGF}}$	$B_{\text{cGF}}$	$C_{\text{cGF}}$
Rel. Energien [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0	74	521
Boltzmann-Besetzung	1	0,78	0,18
Rel. Intensitäten	1	0,45	0,09

Tab. 5.5: Die relativen Energie der drei Konformere vom cyclo-Gly-Phe. Die Intensitäten von B und C liegen unter der geschätzten Besetzung nach Boltzmann (ohne Entartung). Beide sind jedoch deutlich im REMPI – Spektrum zu sehen. Alle drei Konformere können im Überschallstrahl ausgefroren und nachgewiesen werden. Die Temperatur der Düse betrug etwa  $130^{\circ}\text{C}$ .

Die Energiedifferenzen zwischen den einzelnen Konformeren spiegeln oft qualitativ das Intensitätsverhältnis im REMPI-Spektrum wider. Während Konformer  $A_{\text{cGF}}$  das am stärksten besetzte Konformer ist, liegt  $B_{\text{cGF}}$  ebenfalls in guter Besetzung vor. Das Verhältnis zwischen beiden Übergängen ist etwa 2:1. Konformer  $C_{\text{cGF}}$  hingegen ist nur schwach besetzt (11:1 im Verhältnis zu A). Anhand der theoretisch berechneten Relativenergien vermuteten wir bereits, dass es nur mit einer geringen Intensität messbar sein würde. Eine einfache Abschätzung nach Boltzmann zeigt, dass die Besetzung mit 18% ausreicht, um sie im Spektrum erkennen zu können. Die gemessene Intensität war aber mit 9% zu schwach, so dass kein PE-Spektrum des Konformer  $C_{\text{cGF}}$  aufgenommen werden konnte. Die einzelnen  $S_0 - S_1$  - Übergänge mit ihrer ersten Zuordnung sind in Tabelle 5.6 aufgelistet. Dabei wird davon

## 5 Messungen und Auswertungen

---

ausgegangen, dass es sich bei den Übergängen A – C um drei verschiedene Konformere handelt.

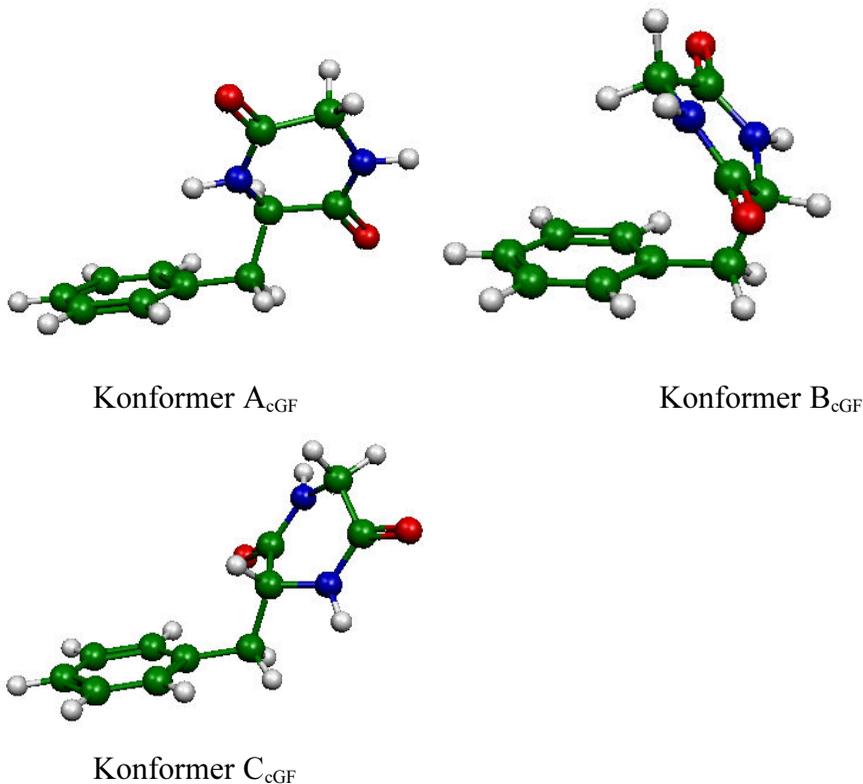


Abb. 5.15: Die berechneten Strukturen der drei stabilen Konformere des cyclo-Gly-Phe. Beim Konformer A<sub>cGF</sub> zeigt die NH-Gruppe des Diamidrings zum  $\pi$ -System des Phenylrings und bildet damit eine attraktive Wechselwirkung (Rückbindung) aus. Bei Konformer B<sub>cGF</sub> liegen die beiden Ringe wie bei einem V zusammen. Hier bildet sich eine schwache CH $\cdots$  $\pi$ -Wechselwirkung aus. Konformer A<sub>cGF</sub> und B<sub>cGF</sub> bilden eine Gauche-Struktur aus. Bei Konformer C<sub>cGF</sub> sind die beiden Ringe voneinander weggeklappt (Anti-Struktur). Hier sind nur geringe Wechselwirkungen zu erwarten.

## 5 Messungen und Auswertungen

Übergang	Energie [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Rel. Energien [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intuitive Zuordnung
<b>A</b>	37774	0	Konformer $A_{\text{cGF}}$
<b>B</b>	37743	0	Konformer $B_{\text{cGF}}$
<b>C</b>	37704	0	Konformer $C_{\text{cGF}}$
<b>D</b>	37844	$A+70 / \underline{B+101}$	Schwingung von $B_{\text{cGF}}$ ?
<b>E</b>	37880	$\underline{A+106} / B+137$	Schwingung von $A_{\text{cGF}}$ ?
<b>F</b>	37943	$\underline{A+169} / B+200$	Schwingung von $A_{\text{cGF}}$ ?
<b>G</b>	37953	$\underline{A+179} / B+210$	Schwingung von $A_{\text{cGF}}$ ?

Tab. 5.6: Die Übergänge der drei Konformere sowie die intensivsten Schwingungen. Eine Zuordnung der Schwingungen ist nicht eindeutig möglich, da hier kein Muster zu erkennen ist. Vermutlich gehört Übergang D zu Konformer  $B_{\text{cGF}}$  und Übergang E zu Konformer  $A_{\text{cGF}}$ . Beide Schwingungsenergie sind ähnlich groß. Da die Übergänge F und G in der Intensität höher liegen als D (und ähnlich zu Konformer  $B_{\text{cGF}}$  sind) gehören sie vermutlich zu Konformer  $A_{\text{cGF}}$ .

### 5.5.2 PE-Spektren

In Abb. 5.16 sind die Einfarben-PE-Spektren über die  $S_0$ - $S_1$ -Übergänge der Konformere  $A_{\text{cGF}}$  und  $B_{\text{cGF}}$  zu sehen. Die Ionisationsenergie von Konformer  $A_{\text{cGF}}$  beträgt ca. 8,32 eV und die von Konformer  $B_{\text{cGF}}$  ca. 8,375 eV. Über Konformer  $C_{\text{cGF}}$  konnte kein auswertbares PE-Spektrum aufgenommen werden, weil die R2PI-

## 5 Messungen und Auswertungen

---

Intensität zu schwach war. Darum war als Folge das PES-Signal-zu-Untergrund-Verhältnis zu schlecht.

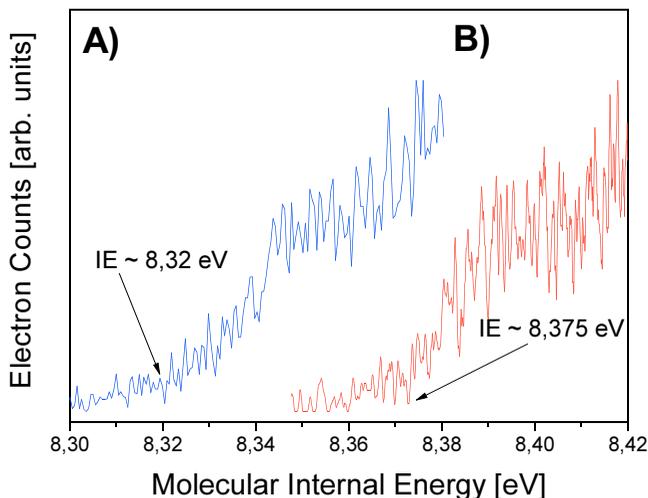


Abb. 5.16: Die PE-Spektren der Konformere  $A_{cGF}$  und  $B_{cGF}$  des cyclo-Gly-Phe. In beiden Fällen ist keine Struktur zu erkennen, so dass man nur die Ionisationsenergien aus den Spektren bestimmen kann. Sie betragen für Konformer  $A_{cGF}$  ca. 8,32 eV und für  $B_{cGF}$  ca. 8,375 eV. Der sanfte Anstieg und die fehlende Schwingungsstruktur deutet auf eine relativ große Geometrieänderung während der Ionisation hin.

Die Struktur der beiden PE-Spektren enthält keine Schwingungsinformation. Dies deutet darauf hin, dass beide Konformere des cyclo-Gly-Phe während der Ionisation eine starke

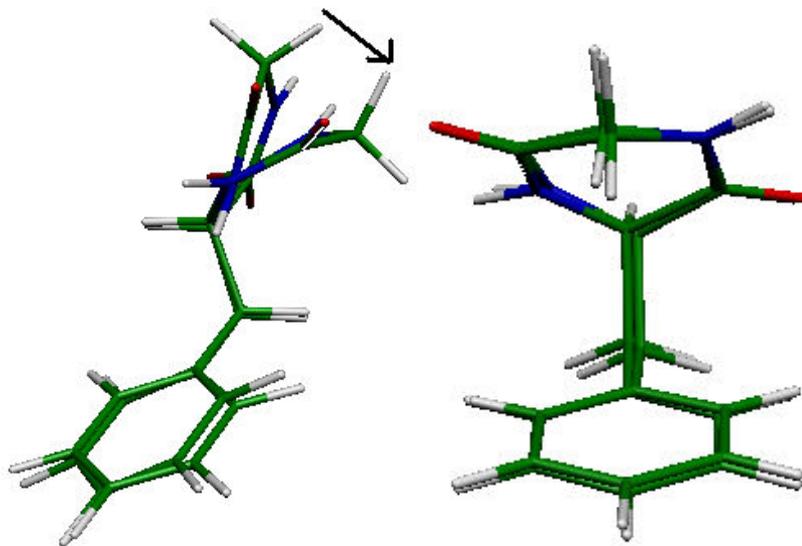


Abb. 5.17: cyclo-Gly-Phe: Vergleich, in wie weit sich die kationischen Strukturen von den neutralen Strukturen unterscheiden, links Konformer A<sub>cGF</sub> und rechts Konformer B<sub>cGF</sub>. Bei Konformer A<sub>cGF</sub> (links) erkennt man eine deutliche Änderung (der Diamidring klappt nach außen weg, siehe Pfeil), während bei Konformer B<sub>cGF</sub> (rechts) die Struktur nahezu identisch bleibt.

Geometrieänderung machen. In Abb. 5.17 sieht man von den beiden stabilsten Konformeren des cyclo-Gly-Phe jeweils die kationische Struktur im Vergleich zur neutralen Struktur. Links ist dieser Vergleich für Konformer A<sub>cGF</sub> und rechts für Konformer B<sub>cGF</sub> zu sehen. Man erkennt deutlich, dass die Geometrieänderung während der Ionisation des Konformer A<sub>cGF</sub> groß ist und die des Konformer B<sub>cGF</sub> klein. Demzufolge müsste die PE-Struktur des Konformer B<sub>cGF</sub> schärfer sein als die des Konformer A<sub>cGF</sub>. Das ist aber nicht zu

## 5 Messungen und Auswertungen

erkennen. Das deutet darauf hin, dass vermutlich während der Messung Untergrundelektronen entstanden sind, die das PE-Spektrum verfälschten. Deshalb kann aus den PE-Spektren nur die Ionisationsenergie bestimmt werden.

### **5.6 Das zyklische Dipeptid cyclo-Phe-Trp (cFW)**

In vorangehenden und zuvor beschriebenen Messungen beinhaltete das zyklische Dipeptid nur einen Chromophor, sei es der Indolring beim cyclo-Gly-Trp [WEI04, WIE03] oder der Phenylring im cyclo-Gly-Phe (s.Kap.5.4). Im cyclo-Phe-Trp werden beide Chromophore nun zusammengebracht. Dabei hofft man die Bindungsmotive der Chromophore zum Diamidring, wie sie in den Ein-Chromophoren-Systemen bekannt sind, wieder zu finden.

Im Folgenden soll untersucht werden, ob und wie sich die beiden Chromophore gegenseitig beeinflussen. Auf Grund der niedrigeren  $S_0 - S_1$  - Übergangsenergie und der niedrigeren Ionisationsenergie beim Tryptophan erwarten wir, dass sowohl die REMPI als auch die PE - Messung der Trp-Seite sehr ähnlich ist zu der im cyclo-Gly-Trp. Bei der Phe-Seite sieht das ganze aber anders aus. Im  $S_1$  des Phe besteht die Möglichkeit eines Energietransfers (ET) von der Phe-Seite zur Trp-Seite (siehe das elektron. Niveauschema in Abb. 5.18).

## 5 Messungen und Auswertungen

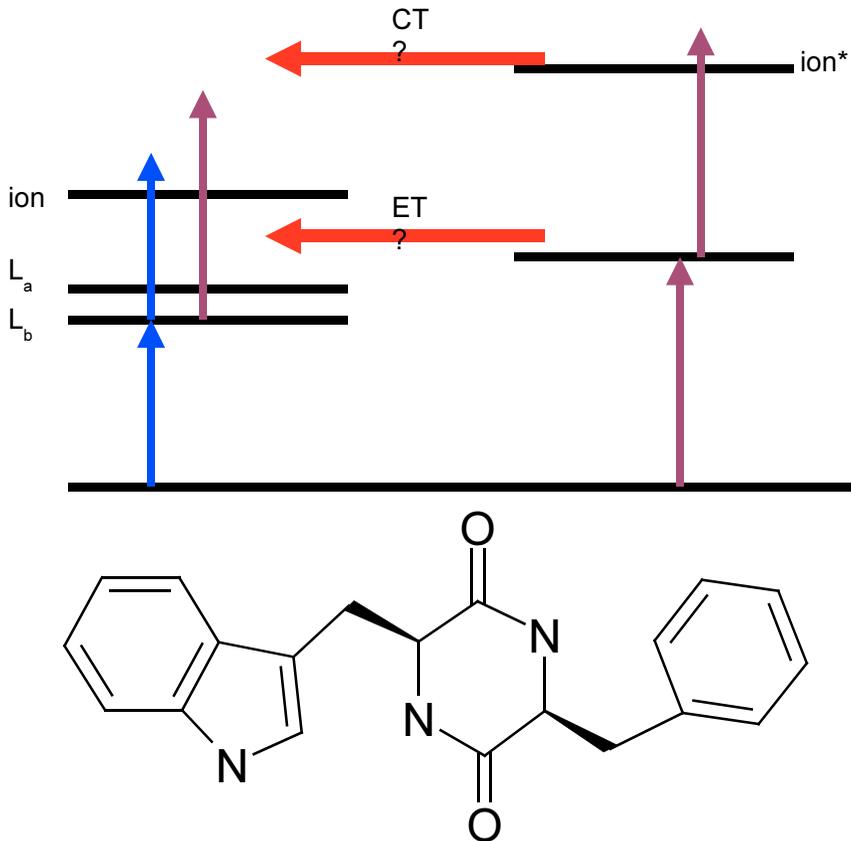


Abb. 5.18: Das elektronische Niveauschema vom cyclo-Phe-Trp. Der erste angeregte Zustand der Phe-Seite liegt energetisch oberhalb von dem des Trp. Dadurch ist es möglich, einen Teil der Energie auf das Trp zu übertragen. Die Kopplung für den FRET-Mechanismus sollte schwach sein, da beide Chromophore fast im  $90^\circ$  Winkel zueinander liegen (s.u.). Zudem ist es möglich, dass das lokal ionisierte Phe seine Ladung auf das Trp überträgt. Da das Trp eine niedrigere Ionisationsenergie hat ist dieser Zustand für die Ladung stabiler.

Dies müsste sich deutlich im REMPI – Spektrum abzeichnen und auch die PES – Messung sollte schwieriger werden, da es eine

## 5 Messungen und Auswertungen

Überlagerung zweier Ionisationsprozesse (lokal über Phe und nach einem ET über Trp) geben sollte. Zudem sollte es möglich sein, dass es außer dem ET im  $S_1$  auch einem Ladungstransfer im Kation gibt. Hierbei geht die Ladung vom ionisierten Phe auf das Trp über.

Das funktioniert deswegen, weil die Ionisationsenergie des Trp deutlich unterhalb des Phe liegt. Ähnliche Untersuchungen wurden bereits am N,N-Dimethylphenylethylamin durchgeführt [LEH05], wobei nachgewiesen werden konnte, dass der Ladungstransfer über die Ethylbrücke erfolgt.

Zuerst behandeln wir die Messungen über die Trp-Seite des cyclo-Phe-Trp (5.6.1). Im Rahmen von Kapitel 5.6.2 erfolgt die Auswertung über die Abhängigkeit der Ionisationsenergie. Danach wenden wir uns den bislang erfolgten Messungen der Phe-Seite zu (5.6.3). Als letztes folgt eine abschließende Diskussion über die Wechselwirkung zwischen beiden Chromophoren (5.6.4).

### 5.6.1 Die Trp-Seite des cyclo-Phe-Trp

#### **REMPI - Spektrum**

In Abb. 5.19 ist das REMPI-Spektrum von cyclo-Phe-Trp mit einer Ionisation über den lokalen  $S_1$  des Trp (unten) zu sehen. Zum Vergleich ist oben das REMPI-Spektrum vom cyclo-Gly-Trp zu sehen. Der Origin des  $S_1$  verschiebt sich um  $20\text{ cm}^{-1}$  vom  $35058$  auf  $35038\text{ cm}^{-1}$ . Die erste Schwingung im cyclo-Gly-Trp mit  $31\text{ cm}^{-1}$  ist im cyclo-Phe-Trp mit  $29\text{ cm}^{-1}$  ähnlich zu sehen (Übergang C). Dazu kommen weitere niederfrequente Übergänge im cyclo-Phe-Trp. Das ist nicht verwunderlich, da durch die Substitution des Glycins durch Phenylalanin aus einem Wasserstoff eine Benzylgruppe wurde. Dies ermöglicht viele weitere Schwingungen des Ringes gegenüber dem mittleren Diamidring. Aus der Tatsache, dass sich eine Schwingung des cyclo-Gly-Trp im cyclo-Phe-Trp wieder findet lässt vermuten, dass sich die Relativlage des Indolrings zum Diamidring durch die Substitution kaum verändert hat. Die Strukturen und die Beschreibungen sind weiter unten im Text und in Abb. 5.20 dargestellt. Die einzelnen  $S_0 - S_1$  - Übergänge mit ihrer ersten Zuordnung sind in Tab. 5.7 aufgelistet.

## 5 Messungen und Auswertungen

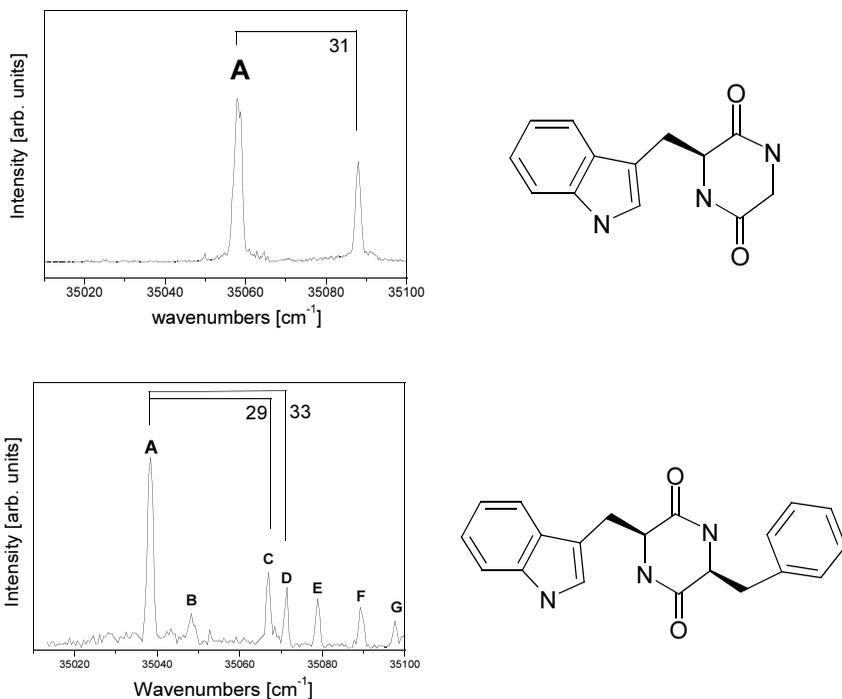


Abb. 5.19: Die REMPI-Spektren vom cyclo-Gly-Trp (oben) und vom cyclo-Phe-Trp, letzteres angeregt und ionisiert über die Trp-Seite. Man erkennt deutliche Gemeinsamkeiten zwischen den beiden Spektren. Der Ursprung der Anregung liegt nur um 20 cm<sup>-1</sup> tiefer als im cyclo-Gly-Trp und ist damit sehr ähnlich. Die erste Schwingung vom cyclo-Gly-Trp findet sich mit 31 cm<sup>-1</sup> ebenso im cyclo-Phe-Trp mit 29 bzw. 33 cm<sup>-1</sup> wieder. Vom cyclo-Gly-Trp konnte nur ein Konformer im Überschallstrahl nachgewiesen werden, obwohl die anderen Konformere energetisch nicht viel höher liegen [WEI04]. Beim cyclo-Phe-Trp sieht das anders aus, da wir aus den Messungen des cyclo-Gly-Phe wissen, dass dort drei Konformere vorhanden sind. Deshalb wurden drei Konformere im REMPI-Spektrum des Trp erwartet. Übergang B könnte zu einem dieser Konformere gehören. Bei den anderen Übergängen ist hier eine genaue Zuordnung unmöglich.

## 5 Messungen und Auswertungen

Übergang	Energie [cm <sup>-1</sup> ]	Rel. Energien [cm <sup>-1</sup> ]	Intuitive Zuordnung
<b>A</b>	35038	0	Konformer A <sub>cFW</sub>
<b>B</b>	35048	A+10 / 0	Konformer C <sub>cFW</sub> ?
<b>C</b>	35067	A+29	Schwingung von A <sub>cFW</sub> (wie cyclo-Gly-Trp) oder Konf. B <sub>cFW</sub> ?
<b>D</b>	35071	A+33	Schwingung von A <sub>cFW</sub> (wie cyclo-Gly-Trp) oder Konf. B <sub>cFW</sub> ?
<b>E</b>	35079	A+41	Schwingung von A <sub>cFW</sub>
<b>F</b>	35089	A+51	Schwingung von A <sub>cFW</sub>
<b>G</b>	35097	A+59	Konf. C <sub>cFW</sub> ?

Tabelle 5.7: Die Übergänge von der Trp – Seite des cyclo-Phe-Trp. Cyclo-Phe-Trp besitzt drei besetzte Konformere, die allesamt im REMPI-Spektrum erkennbar sein müssen. Ein Vergleich mit den Boltzmann-Besetzungen in Tab. 5.8 lässt vermuten, dass Übergang C oder D zum Konformer B<sub>cFW</sub> gehören und Übergänge B oder G zum Konformer C<sub>cFW</sub>. Im cyclo-Gly-Trp gibt es eine Schwingung mit der Energie von 31 cm<sup>-1</sup>. Sowohl Übergang C als auch D könnten die Entsprechung im cyclo-Phe-Trp sein.

Im REMPI-Spektrum des cyclo-Gly-Trp konnte kein zweites Konformer im Überschallstrahl gefunden werden konnte, im REMPI-Spektrum des cyclo-Phe-Trp (angeregt über die Trp-Seite) hingegen schon. Die Intensität ist aber deutlich geringer als nach der Boltzmann-Besetzung vermutet. Gemäß der Boltzmann-Besetzung

## 5 Messungen und Auswertungen

sollte auch das dritte Konformer im REMPI-Spektrum des cyclo-Phe-Trp gefunden werden. Dies ist scheinbar nicht der Fall. Man könnte meinen, dass in die Besetzung der Konformere im Überschallstrahl deutlich von der berechneten Boltzmann-Besetzung abweicht. Im REMPI-Spektrum der Phe-Seite wurden aber alle drei Konformere gefunden. Das bedeutet, dass wir auch im REMPI-Spektrum der Trp-Seite alle drei Konformere erkennen müssten. Jeder der Übergänge B-G könnte zu einem anderen Konformer gehören. In Tab. 5.8 sind die relativen Stabilitäten sowie die Boltzmann-Besetzungen aufgelistet. Ein einfacher Versuch einer Zuordnung wäre, die Boltzmann-Besetzung in den Intensitäten im REMPI-Spektrum wiederzufinden. Konformer  $B_{cFW}$  sollte demzufolge zu 41% besetzt sein. Übergang C hat 40% der Intensität und Übergang D hat 35%. Beide Übergänge können vom Konformer  $B_{cFW}$  stammen. Konformer  $C_{cFW}$  besitzt eine Boltzmann-Besetzung von 18%. Die Übergänge im REMPI-Spektrum mit einer vergleichbaren Intensität sind die Übergänge B und G. Da aber Übergänge B im Falle dessen, dass es eine Schwingung zu Konformer  $A_{cFW}$  wäre, eine Schwingungsenergie von nur etwa  $10 \text{ cm}^{-1}$  hätte, was unwahrscheinlich ist, ist am ehesten Übergang B der  $S_0$ - $S_1$ - Ursprung von Konformer  $C_{cFW}$ .

## 5 Messungen und Auswertungen

Konformer	A <sub>cFW</sub>	B <sub>cFW</sub>	C <sub>cFW</sub>
Rel. Energien [cm <sup>-1</sup> ]	0	184	356
Boltzmann-Besetzung	1	0,41	0,18

Tab. 5.8: Die relativen Stabilitäten der drei stabilsten Konformere vom cyclo-Phe-Trp. Zum Vergleich die berechnete Boltzmann-Besetzung (ohne Entartung). Alle anderen berechneten Konformere lagen in ihren Relativenergien jenseits von 400 cm<sup>-1</sup>. Die Rechnung wurde mittels DFT B3LYP / 6-31+G\* durchgeführt.

Eine genauere Zuordnung kann an dieser Stelle nicht gemacht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur der intensivste Übergang im REMPI näher untersucht. Um die beiden anderen Konformere ebenfalls identifizieren zu können, müssen die anderen Übergänge mit anderen Methoden näher untersucht werden. Erst dann kann entschieden werden, ob es sich dabei um Schwingungen des Konformers A<sub>cFW</sub> handeln oder ob das die Ursprünge der beiden fehlenden Konformere sind.

Abb. 5.20 zeigt die Strukturen der drei stabilsten Strukturen des cyclo-Phe-Trp. Die relativen Stabilitäten sind in Tab. 5.8 aufgelistet inklusiver ihrer Boltzmann-Besetzung. Die anderen Konformere, insgesamt wurden durch die Rechnung neun Konformere gefunden, liegen in ihren Energie oberhalb von 400 cm<sup>-1</sup> bezogen auf das stabilste Konformer. Möglicherweise können noch weitere Konformer im Überschallstrahl nachgewiesen werden, doch leider ist

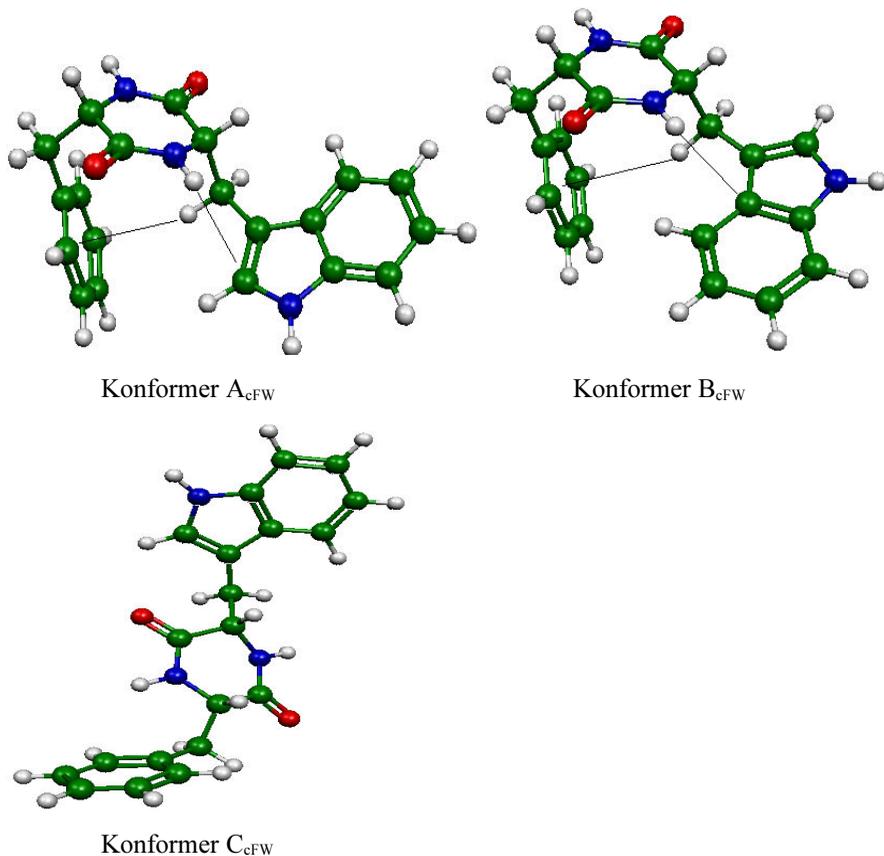


Abb. 5.20: Die Strukturen der drei stabilsten Konformere des cyclo-Phe-Trp. Oben ist das stabilste Konformer zu sehen. Hierbei ragt die eine NH-Gruppe des Diamidrings über den Pyrrolteil des Indolrings (ähnlich Gpy beim Tryptamin), während die CH-Gruppe der Methylbrücke vom Indol zum Phenylring zeigt. Die zweite Struktur in der Mitte unterscheidet sich in der Stellung des Indolrings. Die NH-Gruppe des Diamidrings weist zum Phenylteil des Indolrings (ähnlich Gph beim Tryptamin), das entspricht einer Drehung um 180°. Bei der dritten Struktur unten ist der Indolring in Anti-Stellung zum Diamidring, während eine NH des Diamidrings zum Phenylring zeigt.

## 5 Messungen und Auswertungen

die Auflösung nicht gut genug, um weitere Konformere zu identifizieren. Deshalb beschränken wir uns auf die stabilsten drei.

Bei der stabilsten Struktur (Konformer  $A_{\text{cfw}}$ ) handelt es sich um eine Gpy Anordnung des Diamidrings am Indolring, d.h. die näher liegende NH – Gruppe (entspräche im Vergleich der Amingruppe beim Tryptamin) zeigt zum Pyrrolring des Indols. Diese lokale Orientierung des Trp wurde schon beim cyclo-Gly-Trp als die stabilste erkannt. Weiterhin zeigt eine CH-Bindung der Methylgruppe, die den Indolring mit dem Diamidring verbindet, ziemlich mittig zum Phenylring und bildet eine offensichtlich attraktive CH -  $\pi$  - Bindung aus. Der Abstand zwischen dem H und den einzelnen Kohlenstoffen des Phenylrings betragen jeweils zwischen 3,2 und 3,4 Ang. In der stabilsten Struktur im cyclo-Gly-Phe zeigt die zweite NH – Gruppe zum Phenylring. Dadurch beeinflussen sich beide Ringe direkt untereinander. Da der Phenylring aber unpolar ist, wird er dadurch kaum verändert. Er reagiert aber auf die veränderte Rückfaltung, die nun statt zu einer NH- eine Bindung zu einer CH-Gruppe aufbaut. Auf die Indolgruppe hat die intramolekulare Wechselwirkung jedoch einen größeren Einfluss. Zwar liegt sie in der gleichen Orientierung wie im cyclo-Gly-Trp vor, unterliegt aber eine zusätzliche Wechselwirkung.

## 5 Messungen und Auswertungen

Das zweite Konformer (Konformer B<sub>cFW</sub>, liegt energetisch 184 cm<sup>-1</sup> oberhalb vom stabilsten Konformer, s. Tab. 5.8) unterscheidet sich vom ersten in der Stellung des Indolrings zum Diamidring. Er ist um 180° gedreht, was einer Gph Anordnung entspricht. Der Phenylring hat seine Position dabei nahezu nicht verändert. Dies entspricht von der Trp-Anordnung her dem zweitstabilsten Konformer des cyclo-Gly-Trp [WEI04]. Beim cyclo-Gly-Trp wurde die Relativenergie zwischen den beiden stabilsten Konformeren zu 194 cm<sup>-1</sup> berechnet. Dies lässt sich mit der unterschiedlichen Elektronendichte innerhalb des Indolrings erklären. Das Kohlenstoffatom im Pyrrolring, das der NH – Gruppe des Diamidrings am nächsten kommt, ist in seiner Mullikanladung deutlich negativer als das entsprechende in dem Phenylring vom Indol. Die NH -  $\pi$  - Wechselwirkung in der Gpy – Anordnung in Konformer A ist also deutlich attraktiver als in der Gph – Anordnung von Konformer B. Im cyclo-Gly-Trp konnte dieses Konformer nicht nachgewiesen werden. Im cyclo-Phe-Trp ist es nun aber vorhanden. Das bedeutet, dass der Phenylring diese zweitstabilste Trp-Diamidring-Anordnung stabilisiert.

Das dritte Konformer (Konformer C<sub>cFW</sub>, liegt energetisch 356 cm<sup>-1</sup> oberhalb vom stabilsten Konformer, s. Tab. 5.8) entspricht einer Anti - Anordnung für den Indolring in Bezug auf den Diamidring. Der Phenylring bildet nun eine NH -  $\pi$  - Rückbindung zum Diamidring.

## 5 Messungen und Auswertungen

Dieses Strukturmotiv ist das stabilste des cyclo-Gly-Phe. Das bedeutet, dass die Trp-Seite in den beiden stabilsten Konformeren dieses Strukturmotiv der Phe-Seite unterdrückt und statt dessen eine andere Struktur bevorzugt. Erst im Konformer C, wo die Trp-Seite in der Anti-Struktur vorliegt, kann sich die stabilste Struktur des Phe ausbilden. Die Erklärung ist, dass die Rückbindung des Trp stärker ist als die des Phe und damit energetisch die Struktur bestimmt.

### **PE-Spektrum (über den $S_0$ - $S_1$ -Ursprung von Konformer A<sub>cFW</sub>)**

Nachfolgend in Abb. 5.21 ist das PE-Spektrum von cyclo-Phe-Trp zu sehen, bei dem über die Trp-Seite über Übergang A angeregt und ionisiert wurde. Die Ionisationsenergie beträgt 7,66 eV und liegt damit etwa 50 meV unterhalb vom cyclo-Gly-Trp und etwa 100 meV unterhalb von Indol. Der Unterschied vom cyclo-Gly-Trp zum cyclo-Phe-Trp liegt an der Phe-Seitenkette. Sie verändert durch die intramolekulare Wechselwirkung leicht die elektronische Struktur des Indolrings zum Diamidring und begründet dadurch offensichtlich eine leichte Rotverschiebung der Ionisationsenergie.

Über den anderen Übergängen wurden keine PES aufgezeichnet, da sie zu intensitätsschwach waren. In Nachfolgearbeiten soll aber die Intensität der Übergänge gesteigert werden, so dass es möglich wird, auch über die anderen Übergänge PE-Spektren aufzunehmen. Dann

## 5 Messungen und Auswertungen

---

kann auch endgültig geklärt werden, welche der Übergänge zu den anderen Konformen gehören und welche Schwingungen sind.

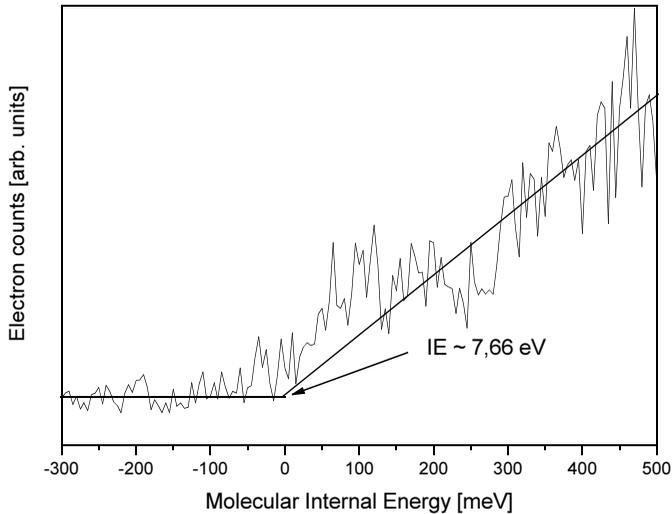


Abb. 5.21: Das PE-Spektrum des Konformers  $A_{cfw}$  des cyclo-Phe-Trp, wobei Anregung und Ionisation über die Trp-Seite vonstatten gingen. Die Struktur ist dem PES von cyclo-Gly-Trp sehr ähnlich, nur die Ionisationsenergie ist mit 7,66 eV knapp 50meV niedriger. Der sanfte Anstieg deutet auch hier auf eine große Geometrieänderung während der Ionisation hin.

### 5.6.2 Veränderung der Ionisationsenergie

In diesem Abschnitt betrachten wir die Veränderung der Ionisationsenergien in der Reihe Indol, 3-Methylindol, cyclo-Gly-Trp und cyclo-Phe-Trp (lokal ionisiert über das Trp). Sie ist in Abb. 5.23 dargestellt.

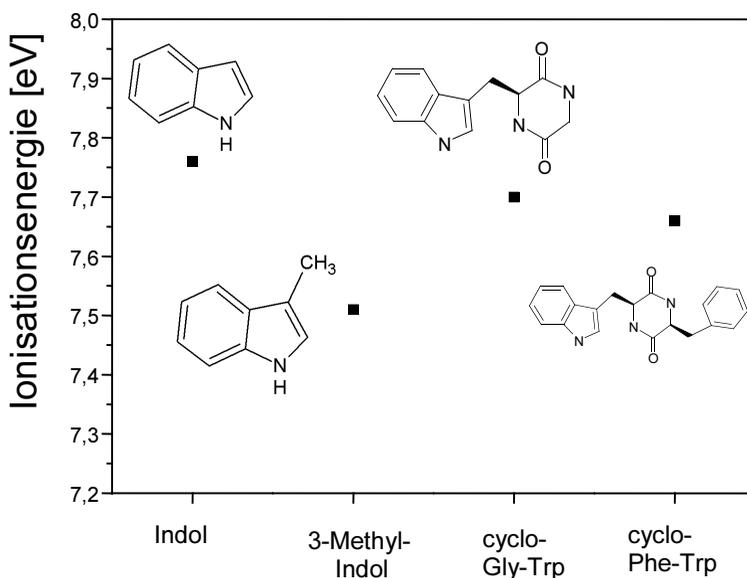


Abb. 5.23: Eine Übersicht über die Veränderung der Ionisationsenergie vom Indol über das cyclo-Gly-Trp zum cyclo-Phe-Trp. Das 3-Methylindol ist zum Vergleich mit eingetragen. Man erkennt deutlich, dass die Methylgruppe die IE deutlich erniedrigt, während die intramolekularen Wechselwirkungen in den zyklischen Dipeptide den Effekt negieren und die IE wieder erhöhen.

Die Erniedrigung der Ionisationsenergie der zyklischen Dipeptiden gegenüber der IE des Indol ist gering. Während eine einzelne Methylgruppe einen großen stabilisierenden Effekt hat (vom Indol zum Methylindol) ist dieser Effekt in den größeren Molekülen wieder weg. Die neu hinzugekommenen Rückbindungen in den neutralen Dipeptiden machen die Absenkung (durch die induktiven Effekte der Seitenkette) wieder rückgängig. Das passt mit den bereits erzielten Ergebnissen aus den vorangegangenen Kapiteln zusammen. Im neutralen cyclo-Gly-Trp ist die Rückbindung ebenfalls eine attraktive intramolekulare nicht-kovalente NH -  $\pi$  - Bindung, wie sie auch im 5-MT und im Melatonin (Konformer A<sub>MEL</sub>) vorkommt.

Der Unterschied in den Ionisationsenergie zwischen dem 3-Methylindol und dem cyclo-Gly-Trp beträgt etwa 200 meV. Das entspricht genau der Erhöhung der Ionisationsenergie, die wir beim Melatonin durch die Rückbindung beobachteten. In beiden Fällen ist es eine attraktive NH -  $\pi$  - Bindung im Neutralen und in beiden Fällen ist die NH-Gruppe Teil einer Amidbindung. Die chemische Umgebung an der Stelle der Rückfaltung ist in beiden Fällen ähnlich. Es bestätigt unsere vorherigen Interpretation, dass dieser Unterschied in der IE auch für die zyklischen Dipeptide gefunden wird.

## 5 Messungen und Auswertungen

Die Absenkung der Ionisationsenergie zwischen dem cyclo-Gly-Trp und dem cyclo-Phe-Trp beträgt knapp 50 meV. Im cyclo-Phe-Trp kommt zusätzlich noch eine neue intramolekulare Bindung zwischen dem Diamidring und dem Phenylring hinzu. Wie wir bereits herausgefunden haben, gibt es einen direkten Zusammenhang zwischen der Stärke der intramolekularen attraktive NH -  $\pi$  - Bindung im Neutralen und der Erhöhung der Ionisationsenergie. Scheinbar verändert die Phenylgruppe diese Bindung und schwächt sie im Neutralen etwas ab. Dadurch sinkt die Ionisationsenergie leicht. Die Substitution hat damit direkt nichts zu tun, weil die Substitution nicht am Indolchromophor stattfand. Sie kann dadurch nur indirekt über eine Änderung der Struktur Einfluss nehmen auf die Ionisationsenergie.

Mit den gewonnenen Informationen lässt sich ein Ausblick auf größere Peptide machen. Wir haben herausgefunden, dass die Ionisationsenergie erhöht wird, wenn sich im Tryptophan eine attraktive Bindung ausbildet, meistens eine NH -  $\pi$  - Bindung mit der Hauptpeptidkette. Sind in seiner unmittelbaren Nähe weitere Aminosäuren mit einem Chromophor, so ändert sich erneut die Ionisationsenergie. Dadurch müsste es möglich sein, Rückschlüsse über die chemische Umgebung im Peptid zu ziehen.

### 5.6.3 Die Phe-Seite des cyclo-Phe-Trp

#### **REMPI-Spektrum**

Das REMPI-Spektrum über die Phe-Seite des cyclo-Phe-Trp ist im Abb. 5.22 unten dargestellt und Tab. 5.9 listet die einzelnen Übergänge mit einer intuitiven Zuordnung auf. Wieder ist zum Vergleich in Abb. 5.22 das entsprechende Spektrum des Ein-Chromophor-Systems oben mit abgebildet. Man erkennt hier eine deutliche Verschlechterung der Auflösung der einzelnen Übergänge im cyclo-Phe-Trp. Ein möglicher Grund ist ein Energietransfer vom angeregten Phe in das Trp. Durch die konkurrierenden Prozess verkürzt sich die Lebensdauer des Phe-Zustandes, was eine Energieverbreiterung der Übergänge zur Folge hat. Beide Effekte zusammen, mehr Schwingungen und die Energieverbreiterung, ergeben die schlechtere Auflösung. Da die beiden Chromophore aber nahezu im  $90^\circ$  Winkel zueinander liegen (s.Abb. 5.20) ist die Kopplung offensichtlich schwach und die Energieverbreiterung durch den ET nur gering. Sie reicht aber aus, um das Spektrum sichtbar zu verbreitern. Es sind dennoch viele Gemeinsamkeiten zwischen den Phe-Spektren des cyclo-Gly-Phe und des cyclo-Phe-Trp zu erkennen. Zum einen finden wir jeweils drei Konformere. Sie entsprechen den Übergängen A – C. Da Schwingungsübergänge

## 5 Messungen und Auswertungen

immer energetisch höher liegen als der zugehörige Ursprung, sind die Übergänge B und C entweder andere Konformere oder heiße Banden. Da die Messungen mehrfach das gleiche Ergebnisse gebracht hat und heiße Banden normalerweise zahlreicher und breiter sind, handelt es sich wohl um weitere Konformere.

Übergang	Energie [cm <sup>-1</sup> ]	Rel. Energien [cm <sup>-1</sup> ]	Zuordnung
<b>A</b>	37742	0	Konformer A <sub>cFW</sub>
<b>B</b>	37735	0	Konformer B <sub>cFW</sub>
<b>C</b>	37717	0	Konformer C <sub>cFW</sub>
<b>D</b>	37830	u.a. B+101	Schwingung von B (cyclo-Gly-Phe)
<b>E</b>	37847	A+105	Schwingung von A (cyclo-Gly-Phe)

Tab. 5.9: Eine erste Zuordnung der Übergänge von der Phe – Seite des cyclo-Phe-Trp. Auf Grund des Intensitätsmusters und im Vergleich mit Boltzmann-Besetzungen aus Tab. 5.8 handelt es sich bei den ersten drei Übergänge vermutlich um drei Konformere. Da es wegen der breiten Banden schwierig ist, alle Schwingungen zu erkennen, wurden nur die zwei intensivsten hier aufgenommen. Unterhalb von D liegen sicher mehrere Banden, die nicht aufgelöst werden konnten. Darunter befindet sich vermutlich auch die alte Schwingung bei 101 cm<sup>-1</sup> von Konformer B<sub>cFW</sub> aus dem cyclo-Gly-Phe. E ist die alte Schwingung bei 106 cm<sup>-1</sup> von Konformer A<sub>cFW</sub>.

## 5 Messungen und Auswertungen

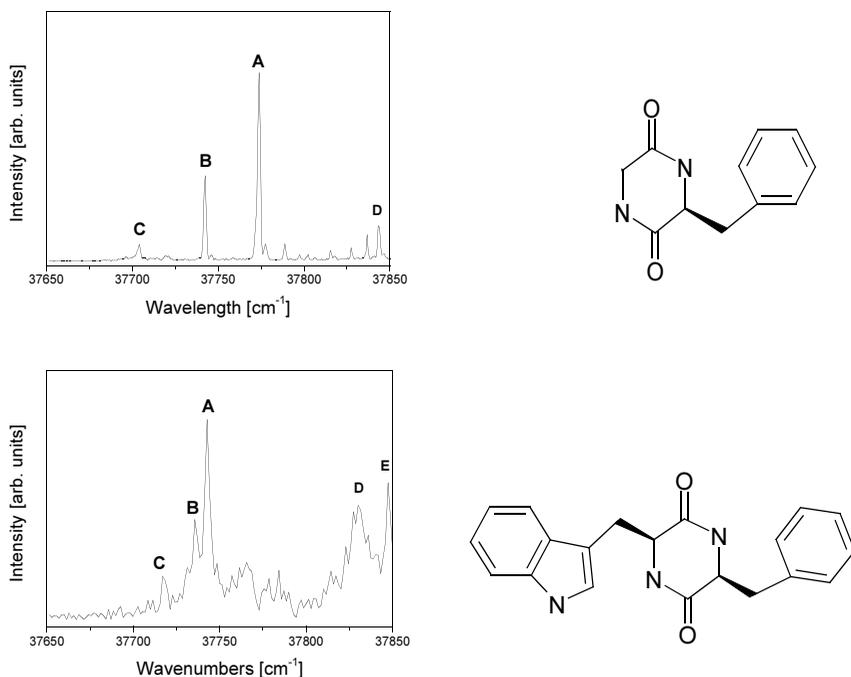


Abb. 5.22: Die REMPI-Spektren vom cyclo-Gly-Phe (oben) und vom cyclo-Phe-Trp, ionisiert lokal über den  $S_1$  des Phe. Beachte dass dieser angeregte Zustand nicht der globale  $S_1$  ist. Man erkennt dass die Struktur der einzelnen Übergänge im unteren Spektrum unschärfer ist. Die Begründung dafür liegt vermutlich in der Lebensdauer des Zustandes. Eine mögliche Erklärung wäre ein ET zum Trp rüber, der die Lebensdauer des lokalen  $S_1$  im Phe verringert und die Übergänge verbreitert. Unterhalb des intensivsten Überganges A erkennt man noch zwei weitere Übergänge (B, C). Das deutet auf zwei weitere Konformere hin. Der Übergang E im unteren Spektrum ist vermutlich die entsprechende Schwingung E im cyclo-Gly-Phe (hier nicht zu sehen, siehe Abb. 5.13) und ist mit  $104\text{ cm}^{-1}$  fast identisch mit den  $106\text{ cm}^{-1}$  von dort. Der Übergang D im unteren Bild zuzuordnen ist unmöglich, da dort sicher mehrere Schwingungen liegen.

## 5 Messungen und Auswertungen

Mit Hilfe der Boltzmann-Besetzungen in Tab. 5.8 können wir versuchen, eine Zuordnung der Konformere zu treffen. Übergang B im REMPI-Spektrum des cyclo-Phe-Trp besitzt eine relative Intensität von 48%. Laut Boltzmann sollte es zu 41% besetzt sein. Bereits bei der Zuordnung des REMPI-Spektrum über die Trp-Seite haben wir gesehen, dass die gemessenen Intensität gut mit den berechneten übereinstimmen. Übergang C im REMPI-Spektrum über die Phe-Seite hat eine relative Intensität von 23%, was auch vergleichbar ist mit den 18% von der Boltzmann-Berechnung. Die Reihenfolge der Übergangsenergien ist im cyclo-Phe-Trp die gleiche wie im cyclo-Gly-Phe. Zwar rutschen die drei Übergänge energetisch näher zusammen, aber dennoch ist Übergang A weiterhin der energetisch höchste und Übergang C der energetisch niedrigste. Wir können also ziemlich sein, dass es sich bei den Übergängen A-C auch um die Konformer  $A_{\text{cFW}} - C_{\text{cFW}}$  handelt.

Dazu findet sich eine Schwingungsenergie im Spektrum des cyclo-Phe-Trp, die der Schwingungsfrequenz aus dem cyclo-Gly-Phe sehr ähnlich ist. Die intensive Bande bei  $106 \text{ cm}^{-1}$  im Spektrum des cyclo-Gly-Phe (in Abb. 5.22 nicht mehr zu sehen, siehe dazu Abb. 5.14) findet sich im cyclo-Phe-Trp in einer relativ scharfen Bande bei  $104 \text{ cm}^{-1}$  wieder. Die Struktur unter Übergang D ist nur schwer zu interpretieren, da hier vermutlich mehrere Banden überlagert sind.

## 5 Messungen und Auswertungen

Die entsprechende Bande von Konformer  $B_{\text{cFW}}$  bei etwa  $100 \text{ cm}^{-1}$  könnte hier drunter liegen. Jedoch gehören vermutlich die meisten Banden, die die breite Struktur unter D bilden, zu Konformer  $A_{\text{cFW}}$ , weil sie in der Summe intensiver sind als Konformer  $B_{\text{cFW}}$  selbst.

Aus diesen Informationen lassen sich jetzt Vermutungen anstellen, ob und wie sich der Phenylring in seiner Relativlage zum mittleren Diamidring verändert hat. Die Konformere  $A_{\text{cFW}}$  und  $B_{\text{cFW}}$  liegen bzgl. ihrer  $S_0$ - $S_1$ -Übergangsenergie (lokal angeregt über die Phe-Seite) sehr dicht beieinander. Daraus kann man folgern, dass bei beiden der Phenylring das gleiche Bindungsmotiv hat wie im stabilsten Konformer des cyclo-Gly-Phe und sich nur der Indolring bewegt hat. Die entfernte Positionsänderung des Trp hat kaum Auswirkungen auf den Phe-Chromophor. Konformer  $C_{\text{cFW}}$  wiederum liegt in seiner lokalen  $S_0$ - $S_1$ -Übergangsenergie nur knapp unterhalb der anderen beiden Konformere und ist vergleichbar mit der Energiedifferenz der Konformere  $A_{\text{cGF}}$  und  $B_{\text{cGF}}$  im cyclo-Gly-Phe ( $25 \text{ cm}^{-1}$  zu  $31 \text{ cm}^{-1}$ ). Der strukturelle Unterschied zu den beiden anderen Konformeren ist möglicherweise auch hier nur im Strukturmotiv der Trp-Seite zu finden. Wie wir bereits wissen, bildet die Trp-Seite eine deutlich stärkere Rückbindung aus als die Phe-Seite. Die Phe-Seite richtet sich also sterisch nach der Trp-Seite, je

## 5 Messungen und Auswertungen

nachdem wie diese zum Diamidring steht. Diese Vermutung werden durch die Strukturen in Abb. 5.20 bestätigt.

### **5.6.4 Kurzes Fazit über die Wechselwirkungen im Bichromophor**

Wir konnten an hand der von uns gemessenen REMPI-Spektren zeigen, dass sich die Trp-Seite kaum gegenüber dem monochromophoren System ändert. Das stabilste Konformer  $A_{cGW}$  des cyclo-Gly-Trp besitzt das gleiche Strukturmotiv wie das stabilste Konformer  $A_{cFW}$  des cyclo-Phe-Trp. Weiterhin konnten wir das Strukturmotiv des Konformers  $B_{cGW}$  (welches beim cyclo-Gly-Trp nicht nachgewiesen werden konnte) im cyclo-Phe-Trp bei Konformer  $B_{cFW}$  wieder finden. Das Trp scheint also seine bevorzugten Struktur motive zu behalten, soweit sie nicht sterisch durch die neue Seitenkette ungünstig sind.

Unterschiedlich ist die Anzahl der beobachteten  $S_0$ - $S_1$ -Übergänge im REMPI-Spektrum bei Anregung über die Trp-Seite. Die Anzahl der Übergänge nimmt deutlich zu. Wir haben zum einen statt einem besetzten Konformer im cyclo-Gly-Trp nun drei besetzte Konformere im cyclo-Phe-Trp. Zum anderen haben wir in der

## 5 Messungen und Auswertungen

Phenylgruppe eine weitere flexible Seitenkette, die zusätzliche niederfrequente Schwingungen besitzt. Wir haben im Rahmen dieser Arbeit nur den ersten Übergang näher untersucht, so dass wir keine eindeutige Zuordnung treffen konnten, ob die weiteren Übergänge zu den beiden anderen Konformeren gehören oder zu Schwingungen von Konformer  $A_{cfw}$ . Wir haben aber mit Hilfe der uns bekannten Informationen einen intuitiven Vorschlag gemacht.

Die Phe-Seite wird dagegen sehr stark von der zusätzlichen Trp-Seitenkette beeinflusst. Aus dem REMPI-Spektrum konnten wir schliessen, dass sich vermutlich die Lebensdauer des lokalen  $S_1$  – Zustandes verringert. Dadurch haben wir energieverbreiterte Übergänge. Ein weiterer Grund ist die zusätzliche Trp-Seite, die ebenfalls neue niederfrequente Schwingungen besitzt. Die Kombination aus beiden Effekten erzeugt ein Spektrum, welches eine sichtbar schlechtere Auflösung hat als das REMPI-Spektrum des monochromophoren cyclo-Gly-Phe.

Wir konnten aber alle drei Konformere im Spektrum nachweisen. Unsicher ist ob sich noch weitere Konformere nachweisen lassen würden. Laut Rechnungen können weitere Konformere besetzt sein. Durch die schlechte Auflösung war es aber nicht möglich, sie zu

## 5 Messungen und Auswertungen

erkennen, weshalb wir uns auf die drei stabilsten Konformere beschränkt haben.

Die Struktur motive der Phe-Seite, die wir im cyclo-Gly-Phe als die stabilsten erkannt haben, waren nicht die stabilsten im cyclo-Phe-Trp. Hier dominieren die Struktur motive der Trp-Seite und die Phe-Seite richtet sich nach diesen Motiven aus. Erst in Konformer  $C_{cfw}$ , in dem die Trp-Seite eine Anti-Struktur ausbildet, wird das stabilste Strukturmotiv des cyclo-Gly-Phe ausgebildet. In den jeweiligen monochromophoren Systemen bildet das stabilste Konformer eine stabile Rückbindung aus. Jedoch ist die Rückbindung (eine attraktive intramolekulare nicht-kovalente NH -  $\pi$  - Rückbindung) auf der Trp-Seite deutlich stärker als die auf der Phe-Seite, da das Indol als Chromophor des Trp polarer ist als das Benzol des Phe. Somit bildet die Rückbindung des Trp die stabilere Rückbindung aus und das Phe orientiert sich so aus, wie es dann die stabilste Konformation besitzt. Die Struktur motive des Phe werden als von denen des Trp unterdrückt.

### 6 Zusammenfassung und Ausblick

#### 6.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, die Struktur- und Substitutionsabhängigkeit der Ionisationsenergie von Indolderivaten zu untersuchen. Diese Messungen wurde bislang noch nie durchgeführt und die hier erzielten Ergebnisse sind deshalb die ersten ihrer Art.

Dazu wurde zuerst eine bestehende Photoelektronenapparatur umgebaut. Es war notwendig, jede Zielsubstanz mittels Laserphotoanregung zu ionisieren und sowohl die Kationen als auch die Elektronen zeitlich kurz hintereinander nachzuweisen. Nur so kann sichergestellt werden, dass die experimentellen Bedingungen für die Photoelektronen-Spektroskopie optimal sind. Zuerst wurde eine neue Düse mit Heizung konzipiert, die in der Lage war, die thermisch relativ instabilen Zielsubstanzen über Stunden hinweg in ausreichender Menge zu sublimieren. Weiterhin wurde eine neuartige Ionenquelle gebaut, die über eine Distanz von fast 10cm beweglich ist. Zur Untersuchung der Elektronen mittels Photoelektronenspektroskopie ist es nämlich nötig, die Ionenquelle möglichst weit weg vom Ionisationsort herauszufahren. Durch die Beweglichkeit der Ionenquelle war es möglich, zuerst  $S_0$ - $S_1$ -REMPI-

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

---

Spektren aufzuzeichnen, direkt danach PE-Spektren aufzunehmen (Ionenquelle wurde herausgefahren) und anschließend noch Zweifarben-Ionisations- oder ZEKE-Spektren (Ionenquelle wieder hereingefahren) zu gewinnen. Für die Zweifarben-Ionisations- und die ZEKE-Spektren wurde zudem eine Zwei-Laser-Anordnung aufgebaut, um die doppelresonanten Anregungen durchführen zu können. Der Schwierigkeitsgrad dieser Experimente ist sehr hoch. Deshalb konnte nicht für alle Zielsubstanzen alle Meßmethoden angewandt werden.

Die untersuchten Zielmoleküle gehörten zu zwei Substanzreihen. Die erste Reihe war Indol, 3-Methylindol, 5-Methoxyindol, 5-Methoxytryptamin und Melatonin (N-Acetyl-5-Methoxytryptamin). Die zweite Reihe war Indol, 3-Methylindol, cyclo-Gly-Trp und cyclo-Phe-Trp. In beiden Reihen wurde nur das 3-Methylindol nicht im Rahmen dieser Arbeit gemessen, sondern die Daten aus Literaturstellen entnommen. Es diente rein als Vergleichssubstanz.

Bei der ersten Reihe ging es schwerpunktmäßig darum, die Veränderung der Ionisationsenergie des Indols zu untersuchen. Der erste Aspekt war die Veränderung auf Grund der substitutionellen Änderungen, die durch die neuen Seitenketten in Position 3 und/oder in Position 5 kamen. Wir fanden heraus, dass sich die

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

---

Ionisationsenergie innerhalb der Reihe stetig erniedrigte. Ursächlich sind induktive Effekte (+I-Effekt) der Alkylgruppe in Position 3 und mesomere Effekte (+M-Effekt) der Methoxygruppe in Position 5. Dabei zeigte sich (wie erwartet), dass sich die Ionisationsenergie kaum noch verändert, je länger die Seitenkette in Position 3 wird (der I-Effekt ist abstandsabhängig und der Abstand zum Chromophor wird zu groß).

Der zweite Aspekt, die Strukturabhängigkeit, beschreibt die Ionisationsenergie je nach Konformation des Moleküls. Sowohl das 5-Methoxytryptamin als auch das Melatonin besitzen mehr als ein thermisch besetztes Konformer im Überschallstrahl. Der größtmögliche Unterschied, die in der Struktur vorliegen kann, ist der Unterschied zwischen der Gauche- und der Anti-Struktur. Beim 5-Methoxytryptamin konnten wir diesen Unterschied nicht untersuchen, da alle drei gemessenen Konformer in der Gauche-Struktur vorlagen. Beim Melatonin hingegen gibt es ein Gauche- und ein Anti-Konformer. In der Gauche-Struktur gibt es eine intramolekulare Rückbindung der Amingruppe aus der Seitenkette zum  $\pi$  - System des Indolchromophors. Wir fanden heraus, dass die attraktive Bindung im Neutralen bei der Ionisation zu einer repulsiven Wechselwirkung wird. Als Folge davon ändert sich die Geometrie im Kation stark. Weiterhin konnten wir die strukturelle

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

---

Auswirkung der Rückbindung auf die Ionisationsenergie bestimmen. Sie erhöht die Ionisationsenergie und beträgt etwa 200 meV. Wir fanden also heraus, dass die Substitution die Ionisationsenergie erniedrigt, während die Konformation (in dem Fall die Rückbindung) im Allgemeinen eine Erhöhung bewirkt.

Die erhaltenen Ergebnisse versuchten wir, innerhalb der zweiten Substanzreihe wieder zu finden. Beim cyclo-Gly-Trp war wir nur ein thermisch besetztes Konformer im Überschallstrahl nachweisbar, welches in einer Gauche-Struktur dieselbe Rückbindung ausbildet, die wir schon in der ersten Substanzreihe festgestellt haben. Wir fanden ebenfalls eine Erhöhung der Ionisationsenergie um 200 meV (vom 3-Methylindol zu beiden Dipeptiden). Die Ionisationsenergien von cyclo-Gly-Trp und cyclo-Phe-Trp (Trp-Seite) unterscheiden sich kaum voneinander. Das bestätigt das Ergebnis der ersten Substanzreihe, dass der induktive Effekt mit steigender Kettenlänge immer kleiner wird.

Neben der Abhängigkeit der Ionisationsenergie haben wir in dieser Arbeit auch eine Zuordnung getroffen, welches Konformer zu welcher spektralen  $S_0$ - $S_1$ -Struktur gehört. Im Falle der ersten Messreihe haben wir die Zuordnungen aus Literaturdaten erfolgreich bestätigt. Besonders den Unterschied zwischen dem Gauche- und

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

---

dem Anti-Konformer des Melatonins konnten wir sehr gut und eindeutig in unseren Spektren nachweisen.

Bei der zweiten Messreihe gab es keine Literaturdaten, so dass wir versuchen mussten, die Konformationszuordnung selbst zu treffen. Mit Hilfe von selbst durchgeführten Rechnungen konnten wir in den monochromophoren Molekülen cyclo-Gly-Phe und cyclo-Gly-Trp die Struktur motive der Chromophore bzgl. des mittleren Diamidringes bestimmen. In den bichromophoren cyclo-Phe-Trp versuchten wir, diese Struktur motive wieder zu finden. Ein einfacher Ansatz war, dass aus den beiden stabilsten Strukturen der monochromophoren Systems das stabilsten Konformer des bichromophoren Dipeptids gebildet wird. Es zeigte sich jedoch, dass das Strukturmotiv des Tryptophans deutlich stärker auf die Gesamtstruktur einwirkt als das Strukturmotiv des Phenylalanins. Der Phenylchromophor richtet sich nach der Struktur des Tryptophans aus. Eine Erklärung ist die schon bekannte Rückbindung auf der Tryptophanseite, die es zwar auch auf der Phenylalaninseite gibt, die dort aber deutlich schwächer ist.

Zu guter Letzt eröffnete uns das bichromophore cyclo-Phe-Trp eine neue Substanzklasse. Wir wollten herausfinden, ob und wie sich die beiden Chromophore gegenseitig beeinflussen. Aus den Strukturen

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

---

der stabilsten Konformere haben wir schon erkannt, dass das Tryptophan mit seinem Strukturmotiv dominiert. In REMPI-Messungen konnten wir selektiv lokal die Trp- oder die Phe-Seite anregen. Dabei stellten wir im REMPI-Spektrum der Trp-Seite fest, dass sich Anzahl der Übergänge im gemessenen Energiebereich im Vergleich zu dem monochromophoren cyclo-Gly-Trp vergrößert hat, während die Auflösung vergleichbar ist. Die größere Anzahl an Übergängen führen wir auf zwei Ursachen zurück. Zum Einen sind vermutlich drei Konformere im cyclo-Phe-Trp besetzt gegenüber einem im cyclo-Gly-Trp. Zum Anderen kommen durch die zusätzliche Phe-Gruppe neue niederfrequente Schwingungen hinzu. Diese beiden Effekte erkennen wir auch im REMPI-Spektrum bei lokaler Anregung über die Phe-Seite. Die Auflösung jedoch ist deutlich schlechter im Vergleich zum monochromophoren cyclo-Gly-Phe. Hier kommt noch ein dritter Effekt hinzu. Die beobachtete Linienverbreiterung resultiert vermutlich aus einer Lebensdauerverkürzung des lokalen  $S_1$  des Phenylrings. Dieser könnte aus einem Energietransfer stammen. Die Verkürzung der Lebensdauer ist groß genug, dass das REMPI-Spektrum trotz der unaufgelösten Rotationsauflösung energetisch deutlichverbreitert ist. Der Effekt ist aber klein genug, um die spektrale Struktur nicht komplett verwischen zu können.

### 6.2 Ausblick

Die Untersuchungen zur Abhängigkeit der Ionisationsenergie hat neue, aufschlussreiche Ergebnisse geliefert. Jedoch konnten bei der ersten Substanzreihe nicht alle Konformere des 5-MT mittels Zweifarbenanregung untersucht werden. Hier gilt es, das fehlende Konformer noch zu untersuchen. Dazu ist es notwendig, das Zweifarbensignal zu erhöhen. Ein Ansatz wäre die Erhöhung der Teilchendichte durch eine weitere Verbesserung der Düse oder durch Laserdesorption statt thermischem Verdampfen. Weiterhin ist die Struktur einiger PE-Spektren vom 5-MT so vielversprechend, dass es sich lohnt, die Auflösung der Photoelektronen-Messung zu verbessern. Neben der Verbesserung der Strahlqualität des Lasers ist ein Umbau des MCP-Detektors angedacht. Der Einbau einer dritten MCP bedeutet eine weitere Verstärkungsstufe und damit ein größeres Signal, was uns auch bei den Zweifarbenmessungen hilft.

Ein weiterer Weg, die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse fortzuführen, ist die Untersuchung der Abhängigkeit der Ionisationsenergie von den beiden anderen chromophoren Aminosäuren, Phenylalanin und Tyrosin. Erste Ergebnisse über das Phenylalanin sind hier bereits durchgeführt worden, im Kapitel der zyklischen Dipeptide. Zudem sind über Benzol bzw. Phenol und

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

---

deren Derivate zahlreiche Literaturdaten vorhanden, so dass viele Vergleichsdaten existieren.

Ein sehr interessanter Weg ist die Fortsetzung der Untersuchungen an den bichromophoren Systemen. Hier sind nahezu keine Literaturdaten bekannt, und die stammen fast ausschließlich aus dem medizinischen Bereich. Das Thema wurde im Rahmen dieser Arbeit nur kurz behandelt und bietet noch viele Ansatzpunkte. Zum einen ist es interessant, den o.g. Energietransfer näher zu untersuchen. Dazu könnte nach einer lokalen Anregung der Phe-Seite (mit geringer Intensität) möglicherweise eine Ionisation über die Trp-Seite durchgeführt werden. Zum anderen haben wir vermutet, dass drei Konformere des cyclo-Phe-Trp thermisch besetzt sind und nachgewiesen wurden. Eine genaue Untersuchung mittels PES steht noch aus. Zudem kann man noch mit spektralem Lochbrennen die Anzahl der besetzten Konformere ermitteln und mittels IR/UV oder UV/UV – Doppelresonanz die Struktur der Konformere.

Solche Untersuchungen können auch mit Tyrosin als zweiter Aminosäure durchgeführt werden oder sogar mit zwei gleichen Aminosäuren.

### 6.3 Overview and abstract

Tryptophan (Trp) has the lowest ionisation energy of all aminoacids. Therefore the reactivity of Trp, especially concerning the ionisation or photoexcitation, is on a high level. Nevertheless Trp is one of the most important aminoacids for the human organism. The ionisation energy is an important electronical property and strongly addicted to its chemical environment. The indole derivatives (indole is the chromophore and the reactive group of Trp) we measured have different sidechains in position 3 and 5. Based on indole as the chromophore and reactive group we bought 5-methoxyindole, 5-methoxytryptamine, Melatonin, and two cyclic dipeptides, cyclo-gly-trp and cyclo-phe-trp. Each of these molecules, except for indole and 5-methoxyindole (the second conformer couldn't be measured), have a flexible sidechain and build out different stable conformers. Only two of the observed conformers are anti-conformers (conformer B of Melatonin and conformer C of cyclo-phe-trp). The rest are gauche-conformers and have an attractive non-covalent NH -  $\pi$  - bond in the neutral species caused by a backfolding of the sidechain. First of all we measured the  $S_0$ - $S_1$ -excitation energies of our substances and after that we used a couple methods of photoelectron spectroscopy to determine the ionisation energies in detail. Our experiments were carried out in gas phase. This was necessary to determine the effect of

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

---

the different structures of the conformers. After that we were able to compare the changes of the ionisation energy depending on the different sidechains (substitutional changes) with the changes of the ionisation energy depending on the different conformers (structural changes). The sidechain caused by the substitutional changes has a positive inductive effect and drops down the ionisation energy. The inductive effects increase with the length of the sidechain and if the sidechain becomes longer, the ionisation energy decreases. The biggest difference in the ionisation energy in our measurements occurs between indole and conformer B of Melatonin. It decreases from 7,76 eV (indole) to 6,99 eV (Melatonin). The ionisation energies of both cyclic dipeptides are little lower compared to indole. We found out, that the attractive non-covalent NH -  $\pi$  - bond in the neutral species becomes a repulsive bond in the cation. This increases the ionisation energy contrary to the inductive effect which decreases the ionisation energy. We determined the effect of the bond to 200 meV. It was found in each gauche-conformer.

In summary the two effects, the substitutional and the structural, change the ionisation energy in different ways. The substitutional changes based on indole are decreasing the ionisation energy with a direct correlation between the length of the sidechain and the reduction. On the other hand the structural changes are increasing the

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

---

ionisation energy. It was the first time we measured molecules of that size and complexity with photoelectronspectroscopy. Especially the dependency of the ionisation energy caused by structural and substitutional changes are new and nobody has done this before.

## 7 Literaturverzeichnis

- ACH94 Produktinformationen AquaDag™, Acheson Industries Deutschland,  
Dornstadt
- AL63 M.I. Al-Joboury, D.W. Turner; Molecular photoelectron spectroscopy;  
Part I. The hydrogen and nitrogen molecules; J. Chem. Soc., 5141  
(1963)
- AL64 M.I. Al-Joboury, D.W. Turner; Molecular photoelectron spectroscopy;  
Part II. A summary of ionization potentials; J. Chem. Soc., 4434  
(1964)
- ALB01 Alberts, Bray, Johnson, Lewis: *Lehrbuch der molekularen Zellbiologie*,  
2., korrigierte Auflage Wiley-VCH, Weinheim 2001, ISBN 3-527-  
30493-2, u.ä. Lehrbücher
- ALE84 M.L. Alexandrov, L.N. Gall, N.V. Krasnov, V.I. Nikolayev, B.I.  
Pavlenko, V.A. Shkurov; Rep. Acad. Sci. **277**, 379 (1984)
- AND82 S.L. Anderson, D.M. Rider, R.N. Zare; Multiphoton ionization  
photoelectron spectroscopy: A new method for determination  
vibrational structure of molecular ions; Chem. Phys. Lett. **93** (1),  
11 (1982)
- ATK90 P.W. Atkins; Physikalische Chemie; Lehrbuch (1990)
- BER84 R. Bersohn, U. Even and J. Jortner; Fluorescence excitation spectra of  
indole, 3-methyl indole, and 3-indole acetic acid in supersonic jets  
J. Chem. Phys. **80**, 1050 (1984)
- BOE78 U. Boesl, H.J. Neusser, E.W. Schlag; Two-Photon Ionization of  
Polyatomic Molecules in a Mass Spectrometer; Z. Naturforsch.  
**33a**, 1546 (1978)

## 7 Literaturverzeichnis

---

- CAM91a J.B. Camp, T.W. Darling, R.E. Brown; Macroscopic variations of surface potentials of conductors, *J. Appl. Phys.* **69** (10), 7126 (1991)
- CAM91b J.B. Camp, T.W. Darling, R.E. Brown; Effect of crystallites on surface potential variations of Au and graphite; *J. Appl. Phys.* **69** (10), 7126 (1991)
- COH00 R. Cohen, B. Brauer, E. Nir, L. Grace, M.S. de Vries, *J. Phys. Chem.* **104**, 6351 (2000)
- COM80 R.N. Compton, J.C. Miller, A.E. Carter; Resonantly enhanced multiphoton ionization of Xenon: Photoelectron Energy Analysis; *Chem. Phys. Lett.* **71** (1), 87 (1980)
- CRC92 Handbook of Chemistry and Physics; Ed. R.C. Weast; The Chemical Rubber Co.; Cleveland (1992)
- CHU93 W.A. Chupka; Factors affecting lifetimes and resolution of Rydberg states observed in zero electron-kinetic-energy spectroscopy; *J.Chem. Phys.* **98**, 4520 (1993)
- DAR92 T.W. Darling, F. Rossi, G.I. Opat, G.F. Moorhead; The fall of charged particles under gravity: A study of experimental problems; *Rev. Mod. Phys.*; **64** (1), 237 (1992)
- DIE94 H.-J. Dietrich, R. Lindner, K. Müller-Dethlefs; A new Ion detection scheme for ion spectroscopy equivalent to zero kinetic energy photoelectron spectroscopy; *J. Chem. Phys.* **101** (4), 3399 (1994)
- DIE96a H.-J. Dietrich, K. Müller-Dethlefs, L. Y. Baranov; Fractional Stark State Selective Electric Field Ionization of Very High- $n$  Rydberg States of Molecules; *Phys. Rev. Lett.* **76** (19), 3530 (1996)

## 7 Literaturverzeichnis

---

- DIE96b H.-J. Dietrich; Langlebige, molekulare Rydbergzustände in der ZEKE-Spektroskopie: Ionisationsdynamik und neue experimentelle Techniken; Doktorarbeit an der TU-München im Fachbereich Chemie (1996)
- EIN05 A. Einstein; Über die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunktes; Ann. d. Phys. (Leipzig) **17**, 132 (1905)
- EWS98 E.W. Schlag; ZEKE Spectroscopy; Cambridge University Press UK (1998)
- FEN90 J.B. Fenn, M. Mann, C.K. Meng, S.F. Wong, C.M. Whitehouse; Mass Spectrom. Rev. **9**, 37 (1990)
- GER02 M. Gerhards, C. Unterberg; Structures of the protected amino acid Ac-Phe-OMe and its dimer: A  $\beta$ -sheet model system in the gas phase, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 1760 (2002)
- GER89 C. Gerthsen, H.O. Kneser, H. Vogel; Physik; Springer-Verlag, Berlin (1989)
- GOE31 M. Göppert-Mayer; Ann. Physik **9**, 273 (1931)
- GRA00 C.J.M. Graz, G.D. Grant, S.C. Brauns, A. Hunt, H. Jamie, P.J. Milne; Cyclic Dipeptides in the Induction of Maturation for Cancer Therapy; J. Pharm. Pharmacol., **52**, 75 (2000)
- HAL88 W. Hallwachs; Ueber den Einfluss des Lichtes auf electrostatisch geladene Körper; Wied. Ann. **33**, 301 (1888)
- HAN95 H. Handschuh, G. Ganteför, W. Eberhardt; Vibrational spectroscopy of clusters using a "magnetic bottle" electron spectrometer; Rev. Sci. Instrum. **66** (7), 3838 (1995)
- HAY83 T.R. Hays, W.E. Henke, H.L. Selzle, E.W. Schlag; Fluorescence excitation and multiphoton ionization spectroscopy of 3-

## 7 Literaturverzeichnis

---

- methylindeole in a supersonic jet, *Chem. Phys. Lett.*, **97**, 4-5, 347-351(1983)
- HEL98 A. Held, E.W. Schlag; Zero Kinetic Energy Spectroscopy; *Acc. Chem. Res.* **31** (8), 467 (1998)
- HER66 G. Herzberg; *Molecular Spectra and Molecular Structure; III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*; Van Nostrand Reinhold Company, New York (1966)
- HER87 H. Hertz; Ueber den Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die electrische Entladung; *Wied. Ann.*, **31**, 983 (1887)
- HIL88a M. Karras, F. Hillenkamp; *Anal. Chem.* **60**, 2299 (1988)
- HIL88b M. Karras, D. Bachmann, U. Bahr, F. Hillenkamp; *Anal. Chem.* **57**, 2299 (1988)
- HOL93 M.H. Holzscheiter; Wie schnell fällt das Antiproton; *Phys. Bl.*; **49** (3), 197 (1993)
- KAN51 A. Kantrowitz, J. Grey; *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 328 (1951)
- KAR89 M. Karimi, G. Vidali; The adsorption of H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> and Ar on graphite: New theoretical results; *Surface Sci. Lett.* **208**, L73 (1989)
- KAR93 R. T.T. Karaiste, I.M. Atkinson, J.A. Shorter, A.E.W. Knight, F.R. Knee, *Anal. Chem.* 1993, **65**, 2776
- KES99 G. Hölzemann, S. L. Goodman, C. Rölz, H. Kessler; Cyclic RGD peptides with a novel mimetic; *Peptide Science - Present and Future (Proc. 1st International Peptide Symposium, Nov. 30 - Dec. 5, 1997, Kyoto, Japan)* Ed.: Y. Shimonishi; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 430-431 (1999)
- KES00 E. Lohof, E. Planker, C. Mang, F. Burkhart, M. A. Dechantsreiter, R. Haubner, H.-J. Wester, M. Schwaiger, G. Hölzemann, S. L. Goodman, H. Kessler; *Kohlenhydratderivate im Wirkstoffdesign*

## 7 Literaturverzeichnis

---

- am Beispiel von cyclischen av-selektiven RGD-Peptiden; *Angew. Chem.* **112**, 2868-2871 (2000); *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 2761-2764 (2000)
- KIM80 Handbook of HeI Photoelectron spectra of fundamental organic molecules; K. Kimura, S. Katsumata, Y. Achiba, T. Yamazaki, S. Iwata; Japan scientific societies Press, Tokyo, Halsted Press, New York (1980)
- KIM85 K. Kimura; Photoelectron Spectroscopy of Excited States, *Advan. Chem. Phys.* **60**, 161 (1985)
- KLEIN Kleinermanns and co-workers  
*J. Am. Chem. Soc.* **122**, 8091(2000)  
*Nature* **408**, 949 (2000)  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 5466 (2001)  
*J. Chem. Phys.* **155**, 4604 (2001)  
*J. Phys. Chem. A* **105**, 5106 (2001)  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 737 (2002)  
*Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 740 (2002) usw.
- KRU82 P. Kruit, F.H. Read; Magnetic field paralleliser for 2PI electronspectrometer and electron-image magnifier; *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 313 (1982)
- LEH05 L. Lehr, T. Horneff, R. Weinkauff, E.W. Schlag; Fs Dynamics after Local Photoionization: 2-Phenylethyl-N,N-dimethylamine as a Model System for Non-Resonant Downhill Charge Transfer in Peptides; *J. Phys. Chem. A* **109** (2005) 8074
- LEH97 F. Lehr; Doktorarbeit am Fachbereich Chemie der TU-München (1997)
- LEV81 D.H. Levy, *Science* **214**, 263 (1981)

## 7 Literaturverzeichnis

---

- LIN84 S.H. Lin, Y. Fujimura, N.J. Neusser, E.W. Schlag; Multiphoton Spectroscopy of Molecules, Quantum Electronics, Principles and Applications; Academic Press, New York (1984)
- LIN94 R. Lindner, H.-J. Dietrich, K. Müller-Dethlefs; Basic principles of ZEKE Spectroscopy. Optimized resolution and accurate ionization energy; Chemical Physics Letters **228**, 417 (1994)
- LIN96 R. Lindner; Rotationsaufgelöste Zero Kinetic Energy Spektroskopie am Benzol: Die Geometrie des Kations und der Jahn-Teller-Effekt; Doktorarbeit am Fachbereich Chemie der TU-München (1996)
- MAR51 R.A. Marcus, O.K. Rice; J. Phys. And Colloid Chem. **55**, 894 (1951)
- MAR52 R.A. Marcus; J. Chem. Phys. **20**, 359 (1952)
- MEI90 G. Meijer, M.S. de Vries, H.E. Hunziger, H.R. Wendt, Appl. Phys. B **51**, 395 (1990)
- MON02 M. Mons, I. Dimicoli, F. Piuzzi, Benjamin Tardivel, M. Elhanine, J. Phys. Chem. A **106**, 5088 (2002)
- MÜL84 K. Müller-Dethlefs, M. Sander, E.W. Schlag; TWO-COLOR PHOTOIONIZATION RESONANCE SPECTROSCOPY OF NO: COMPLETE SEPERATION OF RATATIONAL LEVELS OF NO+ AT THE IONIZATION THRESHOLD; Chem. Phys. Lett. **112**, 291 (1984)
- MÜL98 K. Müller-Dethlefs, E.W. Schlag; Anwendungen der Zero Kinetic Energy (ZEKE) Photoelektronen-spektroskopie; Angew. Chem. **110**, 1414 (1998)
- MSC09a M. Böhm, R. Brause, C. Jacoby, M. Schmitt; Conformational Relaxation Paths in Tryptamine; J. Phys. Chem A **2009**, 113, 448.455 (2009)

## 7 Literaturverzeichnis

---

- MSC09b T.B.C. Vu, I. Kalkman, W.L. Meerts, C. Brand, Y.N. Svartsov, S. Wiedemann, R. Weinkauff and M. Schmitt; The Conformational landscape of 5-methoxytryptamine studies by rotationally resolved fluorescence spectroscopy and resonant ionization spectroscopy; Phys. Chem. Chem. Phys., 2009 **11**, 2433-2440
- NIR99 E. Nir, L. Grace, M.S. Brauer, M.S. de Vries, J. Am. Chem. Soc. **121**, 4896 (1999)
- NOL D. Nolting, S. Zhang, S. Wiedemann, R. Weinkauff; Int. J. Mass. Spectrom. , in preparation
- PIU00 F. PiuZZi, I. Dimicoli, M. Mons, B. Tardivel, Q. Zhao, Chem. Phys. Lett. **320**, 282 (2000)
- PIU01 F. PiuZZi, M. Mons, I. Dimicoli, B. Tardivel, Q. Zhao, Chem. Phys. **270**, 205 (2001)
- REI88 Reiser, Habernicht, Müller-Dethlefs, Schlag; Chem. Phys. Lett. **152**, 119 (1988)
- RIZ90 T.R. Rizzo, D.H. Levy in Laser Mass spectrometry, Ed: D.M. Lubman, Oxford University Press, New York, 403 (1990)
- ROB25 H.R. Robinson; X-Ray Terms and Intensities; Phil. Mag. **50**, 241 (1925)
- RUO90 R.S. Ruoff, T.D. Klots, T. Emilsson, H.S. Gutowsky; J. Chem. Phys. B **93**, 3142 (1990)
- SCH95 G. Schmied; Hochauflösende Laser-Photoelektronen-Spektroskopie; Diplomarbeit am Fachbereich Chemie der TU-München (1995)
- SCH98 J. Schiedt, R. Weinkauff, D.M. Neumark, E.W. Schlag; Chem. Phys. **239**, 511(1998)
- SCO88 G. Scoles; Atomic and Molecular Beam Methods; Vol. 1, Oxford Uni. Press, New York (1988)

## 7 Literaturverzeichnis

---

- SIE67 K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrim, J. Hedman, G. Johansson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg; ESCA Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy; Almqvist & Boktryckery AB, Uppsala (1967)
- SMA77 R.E. Smalley, L.W. Wharton, D.H. Levy; Molecular Optical Spectroscopy with Supersonic Beams and Jets; Acc. Chem. Res. **10**, 139 (1977)
- SNO00 L.C. Snoek, E.G. Robertson, R.T. Kroemer, J.P. Simons, Chem. Phys. Lett. **321**, 49 (2000)
- SUK76 L.F. Sukhodub, I.K. Yanson; Stud. Biophys. **59**, 209; Nature **264**, 245 (1976)
- SUK87 L.F. Sukhodub; Chem. Rev. **87**, 589 (1987)
- TAN88 K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida; Rapid Comm. In Mass Spec. **2**, 151 (1988)
- TSA74 B. Tsai, T. Baer, M.L. Horovitz; A time-of-flight detection system for near threshold Photoelectron spectroscopy; Rev. Sci. Instrum. **45** (4), 494 (1974)
- TUR62 D.W. Turner, M.I. Al-Joboury; Determination of Ionization Potentials by Photoelectron Energy Measurement; J. Chem. Phys. **37** (12), 3007 (1962)
- VAC88 Magnetische Abschirmungen; Firmenschrift der VAC Vakuumschmelze Hanau (1988)
- VIL61 F.I. Vilesov, B.L. Kurbatov, A.N. Terenin; Energy Distribution of Electrons in Photoionization of Aromatic Amines in the Gaseous Phase; Sov. Phys. Dok. **6** (6), 490 (1961)

## 7 Literaturverzeichnis

---

- VON97 T. Vondrák, S.I. Sato, K. Kimura; Argon van der Waals Complex. A Zero Energy Kinetic Energy Photoelectron Study; *J. Phys. Chem. A* **101**, 2484 (1997)
- WAL88 J. W. Hager, S.C: Wallace; Two-Laser Photoionization Supersonic Jet Mass Spectrometry of Aromatic Molecules; *Anal. Chem.* **60**, 5 (1988)
- WAL91 K. Walter, K. Scherm, U .Boesl; Spectroscopy of Ionic Ground State of Monohalogenated Benzenes; *J. Phys. Chem.* **95** (3), 1188 (1991)
- WED97 G. Wedler; *Lehrbuch der physikalischen Chemie* (1997)
- WEI00 R. Weinkauff, F. Lehrer, E.W. Schlag, A. Metsala; Investigation of charge localization and charge delocalization in model molecules by multiphoton ionization photoelectron spectroscopy and DFT calculations; *Faraday Discuss.* **115**, 363 (2000)
- WEI02 Molecular physics of building blocks of life under isolated or defined conditions; *Eur. Phys. J. D* **20**, 309 (2002)
- WEI04 S. Wiedemann, A. Metsala, D. Nolting, R. Weinkauff; The dipeptide cyclic(glycyltryptophanyl) in the gas phase: A concerted action of density functional calculations, S<sub>0</sub>–S<sub>1</sub> two-photon ionization, spectral UV/UV hole burning and laser photoelectron spectroscopy; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2641-2649 (2004)
- WHI79 M.G. White, R.A. Rosenberg, G. Gabor, E.D. Poliakoff, G. Thornton, S.H. Southworth, D.A. Shirly; Time-of-flight photoelectron spectroscopy of gases using synchrotron radiation; *Rev. Sci. Instrum.* **50** (10), 1268 (1979)
- WIE04 S. Wiedemann; *Spektroskopie an Modellsystemen flexibler Moleküle: Cyclo-Glycin-Tryptophan*; Diplomarbeit im Institut für Physikalische Chemie I, Heinrich-Heine-Uni Düsseldorf (2003)

## 7 Literaturverzeichnis

---

- WIT67 F.C. Witteborn, W.M. Fairbank; Experimental comparison of the gravitational force on freely falling electrons and metallic electrons; *Phys. Rev. Lett.* **19** (18), 1049 (1967)
- WIT76 F.C. Witteborn, W.M. Fairbank; Apparatus for measuring the force of gravity on freely falling electrons; *Rev. Sci. Instrum.* **48** (1), 1 (1976)
- ZAN78 L. Zandee, R.B. Bernstein, D.A. Lichtin; Vibronic/mass spectroscopy via multiphoton ionization of a molecular beam: the I<sub>2</sub> molecule; *J. Chem. Phys.* **69** (7), 3427 (1978)
- ZHU91 L. Zhu, P. Johnson; Mass analyzed threshold ionization spectroscopy; *J. Chem. Phys.* **94** (8), 5769 (1991)
- ZWI04 B.C. Dian, G.M. Florio, J.R. Clarkson, A. Longarte, T.S. Zwier; Infrared-induced conformational isomerization and vibrational relaxation dynamics in melatonin and 5-methoxy-N-acetyl tryptophan methyl amide; *J. Chem. Phys.* **120** (19), 9033 (2004)

## 8 Anhänge

### 8.1 Abkürzungsverzeichnis

REMPI :	resonante Multiphotonen-Ionisation
PE :	Photoelektronen
PES:	Photoelektronenspektroskopie
ZEKE :	<i>zero kinetic energy</i>
MATI :	<i>mass analysed threshold ionisation</i>
5-MI :	5-Methoxyindol
5-MT :	5-Methoxytryptamin
Gly :	Glycin, 3-Buchstaben-Nomenklatur In Einbuchstaben-Nomenklatur: G
Phe :	Phenylalanin, 3-Buchstaben-Nomenklatur In Einbuchstaben-Nomenklatur: F
Trp :	Tryptophan, 3-Buchstaben-Nomenklatur In Einbuchstaben-Nomenklatur: W
S <sub>0</sub> :	elektronischer Grundzustand, Singulett
S <sub>1</sub> :	erster angeregter Zustand, Singulett
D <sub>0</sub> :	kationischer Grundzustand, Dublett
I-Effekt :	induktiver Effekt
M-Effekt :	mesomerer Effekt
IR :	infrarot

## 8Anhänge

---

UV :	ultraviolett
IE :	Ionisationsenergie
ToF-MS :	<i>time of flight</i> - Massenspektrometer
PFI :	Pulsfeldionisation
Da :	Dalton, Masseneinheit, Gewicht eines Protons

## **8.2 Danksagung**

Hiermit möchte ich allen Leuten danken, die mir im Rahmen meiner Promotion geholfen oder mich in der Zeit unterstützt haben. Dazu gehören besonders:

Herrn Prof. R. Weinkauff, meinem Doktorvater, für das Thema, die gute und intensive Betreuung und die Unterstützung,

Herrn PD M. Schmitt als Zweitgutachter,

Herrn Manfred Hucke, für die Einarbeitung und die Hilfe bei technischen Fragen in den ersten Jahren,

Frau Ursula Köhler für viele gute Worte und ihre tatkräftige Unterstützung bei formellen Fragen,

Dr. Dirk Nolting für das Messprogramm und sonstige zahlreiche Hilfestellungen im Labor,

Herrn Swen Siegert und Herrn Ferdinand Vogeler für tatkräftige Hilfen im Labor,

Herrn Dennis Muscutt, der eine große Hilfe in der letzten Phase der Promotion war,

und zuletzt meiner Frau Christiane und meinen Eltern für moralische Unterstützung und Geduld.

Danke Euch allen!

### **8.3 Erklärung**

Hiermit erkläre ich, Sascha Wiedemann, dass ich die Arbeiten, die im Rahmen der vorliegenden Dissertation gemacht wurden, selbständig und eigenhändig durchgeführt habe. Weiterhin erkläre ich, dass ich die Dissertation selbsttätig geschrieben und verfasst habe.

Dinslaken, den 13. Oktober 2009