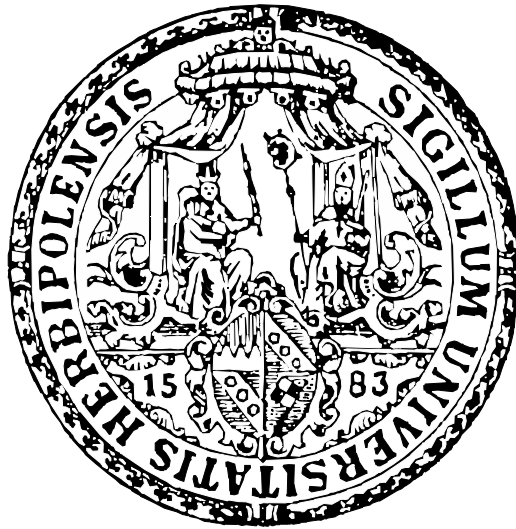


ELEKTRONISCHE SPEKTROSKOPIE UND PHOTODISSOZIATIONSVERHALTEN VON HETEROCYCLISCHEN BIOMOLEKÜLEN



DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES
NATURWISSENSCHAFTLICHEN DOKTORGRADES
DER JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

vorgelegt von
Michael Schneider
aus Bad Kissingen

Würzburg, 2009

Eingereicht am
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie.

1. Gutachter:
2. Gutachter:
der Dissertation.

1. Prüfer:
2. Prüfer:
3. Prüfer:
des öffentlichen Promotionskolloquiums.

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	IX
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Elektronische Zustände	5
2.1.1. Adiabatische Potentialhyperflächen	5
2.1.2. Rovibronische Übergänge	7
2.1.3. Desaktivierungsprozesse	10
2.2. Photodissoziationsreaktionen	14
2.2.1. Photofragment-Dopplerspektroskopie	16
2.2.2. Bestimmung der Photodissoziations-Geschwindigkeit	18
2.2.3. Photofragment-Imaging	18
2.3. Experimentelle und methodische Details	22
2.3.1. TOF-MS	22
2.3.2. Verwendete Lasersysteme	23
2.3.3. Molekularstrahlquelle	24
2.3.4. Resonante Multiphotonen-Ionisation	24
2.3.5. Photoionisation von Wasserstoffatomen	26
2.3.6. Photofragment-Anregungs-Spektroskopie	26
2.3.7. Berechnung der Dissoziationsenergien	27
3. Pyrimidine	29
3.1. Thymin	31
3.1.1. Zeitaufgelöste Messungen	33
3.1.2. Dopplerprofile	35
3.1.3. Imaging-Experimente	36
3.1.4. Diskussion	38

3.2. Uracil	41
3.2.1. Zeitaufgelöste Messungen	43
3.2.2. Dopplerprofile	45
3.2.3. Photofragment-Images	46
3.2.4. Messungen an N,N-Dideuterouracil	47
3.2.5. Diskussion	48
3.3. 5-Methylcytosin	50
3.3.1. Dopplerprofile bei 27420/82259 cm ⁻¹	52
3.3.2. Dopplerprofile bei 41129 cm ⁻¹	53
3.4. Gesamtbetrachtung	55
4. Purin	57
4.1. Photodissoziationsverhalten	58
4.1.1. Zeitaufgelöste Messungen	59
4.1.2. Dopplerprofile	62
4.2. Elektronisches Spektrum	62
4.2.1. Photofragment-Anregungs-Spektrum	63
4.3. [1+1']-REMPI-Spektrum	64
4.3.1. Bandenkontur	66
4.3.2. Deuterierungsexperiment	67
4.3.3. Diskussion	68
5. Diskussion	71
6. Zusammenfassung	75
7. Summary	77
A. Entwickelte Software	79
A.1. TOF.lvclass	79
A.2. TOFTool	81
A.3. Dye-Scan	83
A.4. Quickdye	85
A.5. DG-Center	86
A.6. Integrate Spectra	87
A.7. Doppler_Gauss_LM	88

B. DFT-Rechnungen	91
B.1. Thymin	91
B.2. Uracil	94
B.3. 5-Methylcytosin	96
B.4. Purin	101
Danksagung	105
Abbildungsverzeichnis	107
Literaturverzeichnis	111

Abkürzungsverzeichnis

ASCII	American Standard Code for Information Interchange
CCD	Charge Coupled Device
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DNA	Desoxyribonucleinsäure (Desoxyribonucleic Acid)
IC	Internal Conversion
IE	Ionisierungsenergie
ISC	Intersystem Crossing
IVR	Intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung (Intramolecular vibrational redistribution)
LIF	Laserinduzierte Fluoreszenz
Nd:YAG	Neodym-dotiertes Yttriumaluminiumgranat
NMR	Kernspinresonanz (Nuclear magnetic resonance)
REMPI	Resonanzverstärkte Multiphotonenionisation
RNA	Ribonucleinsäure (Ribonucleic acid)
TOF-MS	Flugzeit-Massenspektrometrie
UV	Ultraviolett
VUV	Vakuum-Ultraviolett

1. Einleitung

In den Zellen aller höheren Lebewesen dient die DNA (Desoxyribonukleinsäure) als dauerhafter Informationsträger, in dem die gesamte Erbinformation gespeichert ist. Veränderungen der DNA-Sequenz sind normalerweise schädlich für die Zelle, weil sie dadurch wichtige Proteine nicht mehr synthetisieren kann und in ihrer Funktion beeinträchtigt wird. Häufig führt das zum Tod der Zelle. Im schlimmsten Fall können derartige Mutationen jedoch auch Krebs auslösen.

Ein möglicher Auslöser für DNA-Schäden sind photochemische Reaktionen, die insbesondere bei der Entstehung von Sonnenbrand und Hautkrebs von Bedeutung sind. Diese werden durch Absorption von UV-Strahlung ausgelöst.

Die Zucker- und Phosphatmoleküle des Strangs spielen hierbei keine Rolle, da diese erst bei Wellenlängen ≤ 200 nm absorbieren^[1] und dieser kurzwellige Anteil der Sonnenstrahlung wirksam durch die Atmosphäre gefiltert wird.^[1]

Die RNA-Base Uracil sowie die DNA-Basen Adenin, Guanin, Cytosin und Thymin jedoch absorbieren bereits bei Wellenlängen ≤ 310 nm^[1] und werden dabei elektronisch angeregt. Moleküle in elektronisch angeregten Zustände sind in der Regel ausgesprochen reaktiv und können photochemische Reaktionen mit anderen Molekülen in der Umgebung eingehen. Die Photodimerisierung von benachbarten Pyrimidinbasen^[2] ist ein häufig auftretendes Beispiel für derartige Photoreaktionen.

Eine effiziente Konkurrenz zu schädlichen photochemischen Reaktionen ist allerdings durch schnelle strahlungslose Desaktivierungsprozesse gegeben. Die Lebensdauern angeregter Zustände der DNA-Basen befinden sich größtenteils im Subpicosekundenbereich, was mit einer sehr geringen Fluoreszenzquantenausbeute und gleichzeitig einer hohen Photostabilität einhergeht.^[3-5] Diese Photostabilität könnte einer der Gründe sein, warum sich gerade diese Moleküle im Verlauf der Evolution als Informationsspeicher der Zelle etabliert haben.

Verschiedene Faktoren sind für die strahlungslose Desaktivierung angeregter Zustände

von Bedeutung. In der DNA-Makrostruktur können Wechselwirkungen gestapelter π -Elektronensysteme eine wichtige Rolle spielen: Die elektronische Energie kann zum Beispiel in Form von Excitonen über den Strang dissipiert werden.^[6]

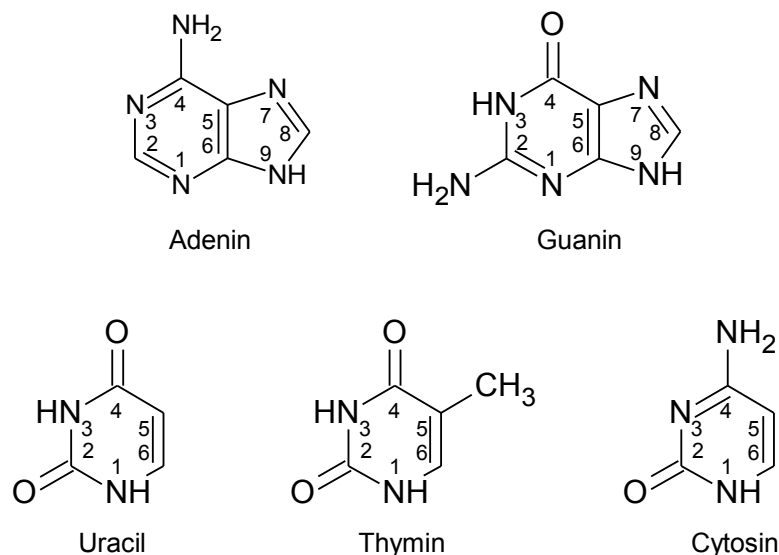


Abbildung 1.1.: Die Nucleobasen in ihren kanonischen Tautomeren.

Eine weitere wichtige Rolle für das Verständnis der Desaktivierungsprozesse spielen intrinsische Eigenschaften der Basen selbst. Deren Kenntnis erlaubt es, die Eigenschaften zu identifizieren, die durch Wechselwirkungen mit benachbarten Molekülen oder durch die Makrostruktur der DNA zustande kommen. Um diese zu studieren, stellt die Spektroskopie an isolierten Molekülen in der Gasphase ein wertvolles Instrument dar. Die vibronischen Zustände können hierbei wesentlich präziser charakterisiert werden als in Lösung. So wurden im vergangenen Jahrzehnt hochauflösende vibronische Spektren der Basen Adenin,^[7,8] Guanin^[9] und Cytosin^[10] veröffentlicht. Von Uracil und Thymin konnten nur breite, strukturarme Spektren gemessen werden, womöglich aufgrund starker Kopplung benachbarter elektronischer Zustände.^[11] Insbesondere Adenin wurde in den vergangenen Jahren sowohl experimentell^[7,8,12-14] als auch theoretisch^[15-18] intensiv untersucht. Da Adenin durch thermische Desorption in die Gasphase überführt werden kann und ein ausgeprägtes Spektrum besitzt, ist es im besonderen Fokus zahlreicher Gruppen gelandet. Eine viel diskutierte Frage hierbei beschäftigt sich mit der Beteiligung von dissoziativen $\pi\sigma^*$ -Zuständen an der strahlungslosen Desaktivierung des Moleküls.

Domcke und *Sobolewski* diskutierten als erste, dass Adenin nach einer initialen $\pi\pi^*$ -

Anregung durch eine konische Durchschneidung in einen $\pi\sigma^*$ -Zustand wechseln kann, der zum Bruch der N9-H-Bindung im kanonischen Tautomer führt.^[16,17] Die Existenz dieses Reaktionspfades konnte später experimentell bestätigt werden,^[12,13] unter Anderem durch Photofragment-Dopplerspektroskopie.^[12]

Im Verlauf dieser Arbeit wurden die Basen Thymin, Uracil und 5-Methylcytosin sowie Purin, das den heterocyclischen Grundkörper des Adenins darstellt, bezüglich ihres Photodissoziationsverhaltens untersucht, um festzustellen, ob bei der strahlungslosen Desaktivierung dieser Moleküle ebenfalls $\pi\sigma^*$ -Zustände beteiligt sind. Neben vereinzelten Photofragment-Imaging-Messungen wurde der Großteil der Messergebnisse mit Photofragment-Dopplerspektroskopie gewonnen.

Purin als Basischromophor des Adenins und Isomeren wie 2-Aminopurin, wurde überraschenderweise bisher kaum untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit konnte neben den Messungen zum Photodissoziationsverhalten auch das vibronische Spektrum des niedrigstens Zustands gemessen werden. Hierbei kam sowohl resonante Multiphotonen-Ionisationsspektroskopie als auch Photofragment-Anregungsspektroskopie zum Einsatz.

2. Grundlagen

2.1. Struktur und Dynamik elektronisch angeregter Zustände

2.1.1. Adiabatische Potentialhyperflächen

Die stationären Zustände eines Moleküls werden durch seine zeitunabhängige Schrödingergleichung beschrieben:

$$\hat{H}\Psi = E \cdot \Psi \quad (2.1)$$

Gibt die Anwendung des Hamiltonoperators \hat{H} auf eine Wellenfunktion Ψ dieselbe Wellenfunktion mit einem reellen Faktor E zurück, so beschreibt die Wellenfunktion Ψ einen Eigenzustand des Moleküls und der Faktor E ist die Energie dieses Zustands.

Der Hamiltonoperator setzt sich aus den verschiedenen kinetischen und potentiellen Energiekomponenten der Molekülbestandteile zusammen:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} \quad (2.2)$$

\hat{T}_e beschreibt die Bewegung der Elektronen, \hat{T}_n die Bewegung der Kerne, \hat{V}_{ee} beschreibt die repulsiven Potentiale der Elektronen untereinander, \hat{V}_{nn} dasselbe analog für die Kerne und \hat{V}_{ne} die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Kernen und Elektronen.

Meist wird zur Beschreibung der elektronischen Wellenfunktionen eines Moleküls die Born-Oppenheimer-Näherung^[19] angewandt. Da sich die Elektronen im Molekül um Größenordnungen schneller bewegen als das Kerngerüst, kann dieses näherungsweise als statisch angesehen werden. Dabei fällt der kinetische Energieanteil der Kerne \hat{T}_n weg und das Kern-Kern-Potential \hat{V}_{nn} ist für die jeweilige Anordnung konstant.

Die elektronische Schrödingergleichung lautet:

$$\hat{H}_e \Psi_e = (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}) \Psi_e = E_e \cdot \Psi_e \quad (2.3)$$

Die statischen Kernkoordinaten gehen nur als Parameter in die Rechnung ein. Die Energie eines elektronischen Zustands E_e ist durch den Term \hat{V}_{ne} abhängig von der Kernposition und fließt daher als Potentialanteil in die Kernschrödingergleichung mit ein:

$$\hat{H}_n \Psi_n = (\hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + E_e) \Psi_n = E_n \cdot \Psi_n \quad (2.4)$$

Die Gesamtenergie des Moleküls setzt sich aus der elektronischen und der Energie der Kerne zusammen:

$$E = E_e + E_n \quad (2.5)$$

Entsprechend dem Adiabatensatz der Quantenmechanik^[20] verbleibt ein Molekül im selben Quantenzustand, sofern sich die Geometrie unendlich langsam ändert. Unter

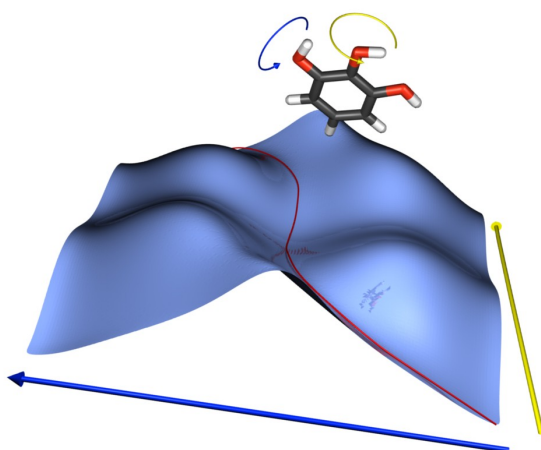


Abbildung 2.1.: Ein Beispiel für eine Potentialfläche, bei der zwei Torsionswinkel variiert wurden. Der Pfad mit geringstem Potential ist als rote Linie markiert. Die Sattelpunkte auf diesem Pfad stellen die Übergangszustände für die Konformationsänderung dar.

dieser Annahme ist es möglich, für jeden definierten elektronischen Zustand eine Potentialhyperfläche der potentiellen Energie in Abhängigkeit von den Kernkoordinaten zu erstellen. Diese besitzt genauso viele Dimensionen wie das Molekül Schwingungsfreiheitsgrade. Da chemische Reaktionen mit Veränderungen der Kernkoordinaten einhergehen, bewegt sich das Molekül im Reaktionsverlauf über diese Potentialhyperfläche. Hierbei werden Pfade bevorzugt, die möglichst wenig Energieaufwand erfordern. Lokale Potentialminima stellen thermodynamisch (meta)stabile Zwischenstufen dar, das globale Minimum die stabilste Struktur. Übergangszustände erscheinen als Sattelpunkte.

Das heißt, es existiert ein Potentialmaximum auf der Reaktionskoordinate, während das Potential auf allen anderen Koordinaten minimal ist. In vielen Fällen lässt sich der Reaktionsverlauf näherungsweise auf wenige relevante Koordinaten eingrenzen, et-

wa Bindungsabstände oder Bindungs- und Torsionswinkel. Dann lässt sich der Potentialverlauf des Reaktionspfades anschaulich in einem ein- oder zweidimensionalen Plot darstellen (siehe Abb. 2.1).

2.1.2. Rovibronische Übergänge

Bei der elektronischen Spektroskopie sind stets mehrere elektronische Zustände mit ihren entsprechenden Wellenfunktionen Ψ_e beteiligt. Bei der Absorption eines UV-Photons wird ein elektronisch angeregter Zustand erreicht, der eine andere Potentialhyperfläche besitzt als der Grundzustand. Aufgrund des unterschiedlichen Potentials besitzt der angeregte Zustand unterschiedliche Schwingungswellenfunktionen Ψ_v als der Grundzustand. Die Trägheitsmomente des Moleküls werden durch die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse im angeregten Zustand ebenfalls beeinflusst. Daher wirkt sich die Anregung auch auf die Rotationswellenfunktionen Ψ_r aus.

Die Intensität des elektronischen Übergangs ist proportional zum Betragsquadrat des Übergangsmoments M . Dieses berechnet sich aus den Wellenfunktionen $\Psi''_{e,v,r}$ des Grundzustands bzw. $\Psi'_{e,v,r}$ des angeregten Zustands und dem elektronischen Übergangsdipolmomentoperator $\hat{\mu}_e$ durch Integration über den gesamten Raum τ :

$$M = \underbrace{\int \Psi'_e \hat{\mu}_e \Psi''_e d\tau}_{M_e} \cdot \underbrace{\int \Psi'_v \Psi''_v d\tau}_{\text{Franck-Condon}} \cdot \underbrace{\int \Psi'_r \Psi''_r d\tau}_{\text{Hönl-London}} \quad (2.6)$$

Der erste Term stellt das elektronische Übergangsmoment M_e dar, das die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den beiden elektronischen Zuständen beschreibt. Der zweite Term beschreibt den Anteil der Schwingungswellenfunktionen und wird als *Franck-Condon-Faktor* bezeichnet. Der dritte Term, der *Hönl-London-Faktor*, beschreibt den Einfluss der Rotationswellenfunktionen.

Charaktere elektronisch angeregter Zustände

Bei elektronischer Anregung geschlossenschaliger Moleküle wird meist ein Elektron aus einem bindenden (π , σ) oder nichtbindenden (n) Orbital in ein antibindendes Orbital (π^* , σ^*) angeregt. So sind anschließend zwei Orbitale nur noch mit einem Elektron besetzt. Der elektronische Zustand wird dann durch diese beiden Orbitale charakterisiert. Erfolgt beispielsweise eine Anregung aus einem π -Orbital in ein π^* -Orbital, so wird

der Zustand als $\pi\pi^*$ -Zustand bezeichnet. Bei Anregung aus einem n-Orbital in ein π^* -Orbital spricht man von einem $n\pi^*$ -Zustand. In der Regel sind $n\pi^*$ -Übergänge aufgrund der Symmetrie verboten oder zumindest im Vergleich zu $\pi\pi^*$ -Übergängen sehr schwach ausgeprägt. Optisch dunkle Zustände können jedoch auch durch interne Konversion aus einem höheren, optisch hellen Zustand besetzt werden. Auf diese Weise wird zum Beispiel im Adenin nach einer $\pi\pi^*$ -Anregung ein $\pi\sigma^*$ -Zustand erreicht, der selbst optisch dunkel ist.

Rotationsfeinstruktur

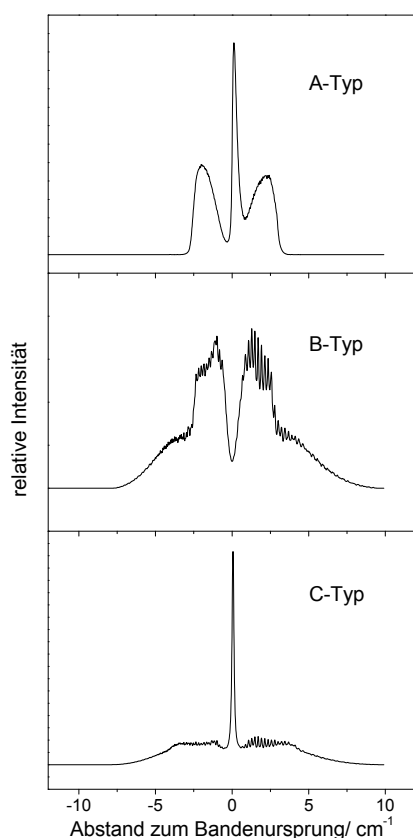


Abbildung 2.2.: Simulierte Bandenkonturen vom Typ A, B und C zur Veranschaulichung. Erstellt mit PGOPHER^[21]

ebenfalls stark ausgeprägt sind. *B*-Typ-Banden besitzen keinen Q-Zweig. In *C*-Typ-Banden dominiert der Q-Zweig, P- und R-Zweig treten mit schwächerer Intensität auf.

Da bei großen Molekülen die Trägheitsmomente sehr groß sind, liegen die Rotationsniveaus sehr eng zusammen ($<0.1 \text{ cm}^{-1}$) und können daher nur noch mit sehr hochauflösenden Methoden zugeordnet werden. Bei Verwendung konventioneller gepulster Farbstofflaser (Auflösung ca. 0.2 cm^{-1}) wird die Rotationsstruktur daher lediglich in Form verschmolzener Bandenkonturen deutlich. In Anlehnung an die Rotations-Schwingungs-Spektroskopie im Infraroten können aus der Form dieser Bandenkonturen Rückschlüsse auf die Ausrichtung des Übergangsdipolmoments bezüglich der Hauptträgheitsachsen in einem asymmetrischen Rotor gezogen werden. Die Achse mit dem geringsten Trägheitsmoment wird per Definition mit *a* bezeichnet, die Achse *b* besitzt ein mittleres Trägheitsmoment und *c* das größte. Je nach Ausrichtung des rovibronischen Übergangsmoments relativ zu den Hauptträgheitsachsen ergeben sich recht charakteristische Bandenprofile (siehe Abb. 2.2), die mit *A*-, *B*- und *C*-Typ bezeichnet werden.

A-Typ-Banden zeichnen sich durch die Anwesenheit eines Q-Zweigs aus, wobei P- und R-Zweig

Schwingungsstruktur

Im Gegensatz zur Schwingungsspektroskopie an Molekülen im Grundzustand, bei der die Grundschiwingung dominiert und Oberschwingungen nur mit sehr schwacher Intensität gemessen werden, wird die Intensität bei der vibronischen Spektroskopie durch die *Franck-Condon*-Faktoren bestimmt. Die Schwingungswellenfunktionen im Grundzustand und in den elektronisch angeregten Zuständen unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen elektronischen Potentiale zum Teil deutlich. Im Regelfall werden durch die elektronische Anregung Bindungen geschwächt, wodurch das Potentialminimum bei größeren Bindungslängen anzutreffen ist als im Grundzustand.

Entscheidend für die Übergangswahrscheinlichkeit ist der Überlapp der beteiligten Schwingungswellenfunktionen. Im Molekularstrahl erfolgt die Anregung der Moleküle üblicherweise aus dem Schwingungsgrundzustand. Abb. 2.3 zeigt die eindimensionalen Potentialkurven zweier elektronischer Zustände mit den zugehörigen Schwingungszuständen.

Die Betragsquadrate der beteiligten Wellenfunktionen sind eingezeichnet. Es ist deutlich erkennbar, dass die Grundzustandswellenfunktion $\Psi''_{v=0}$ mit der angeregten Wellenfunktion $\Psi'_{v=2}$ besser überlappt als mit dem Schwingungsgrundzustand $\Psi'_{v=0}$ des elektronisch angeregten Zustands. Die Intensität des entsprechenden Übergangs wird daher stärker ausfallen. Dies wird als vertikaler Übergang bezeichnet, die Kerngeometrie verändert sich hierbei nicht. Theoretische Arbeiten diskutieren häufig vertikale Übergangsenergien.^[22] Beim Vergleich mit vibronischen Spektren ist dabei jedoch zu beachten, dass der Übergang $\Psi'_{v=0} \leftarrow \Psi''_{v=0}$, der im Spektrum als Bandenursprung beobachtet wird, im Regelfall kein vertikaler Übergang ist.

In der Schwingungsstruktur vibronischer Spektren können daher auch höhere Ober-

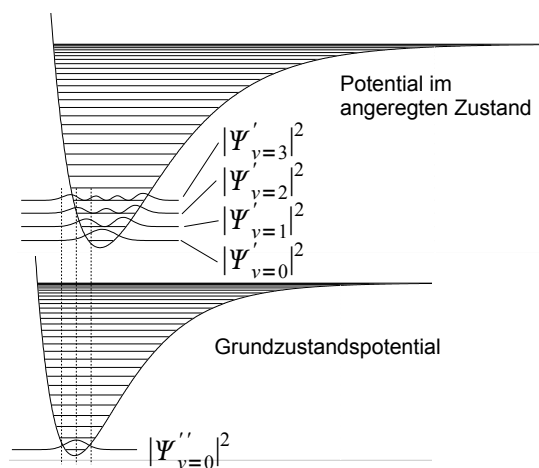


Abbildung 2.3.: Gezeigt sind zwei Potentialkurven mit den zugehörigen Schwingungsniveaus. Eingezeichnet sind einige Aufenthaltswahrscheinlichkeiten im angeregten Zustand und die des Grundzustands. Anhand der Überlappung ist deutlich zu erkennen, dass der Übergang zwischen den Schwingungsgrundzuständen nicht der wahrscheinlichste ist.

schwingungen mit starker Intensität auftreten, was sich im Spektrum durch regelmäßige Progressionen bemerkbar macht. Kombinationsschwingungen, insbesondere mit stark absorbierenden Normalmoden, sind ebenfalls häufig anzutreffen.

2.1.3. Desaktivierungsprozesse

Es existiert eine Reihe von Möglichkeiten, wie ein elektronisch angeregtes Molekül seine Energie wieder abgeben kann. Die wichtigsten Desaktivierungsprozesse sind:

- Schwingungsrelaxation (*SR*) durch Stöße mit Stoßpartnern *S*.
- Fluoreszenz, oder spontane Emission (*SE*).
- Phosphoreszenz (*P*).
- Internal Conversion (*IC*).
- Intersystem Crossing (*ISC*).
- Intramolekulare Umverteilung von Schwingungsenergie (Intramolecular vibrational redistribution, *IVR*).
- Photochemische Reaktionen (*PC*) mit anderen Molekülen M_i , zum Beispiel Photodimerisierungsreaktionen.
- Unimolekulare Reaktionen, z.B. Photodissoziation oder Umlagerungen (*U*).

Die Geschwindigkeit, mit der ein angeregter Zustand der Population N^* depopuliert wird, ist von allen diesen Faktoren abhängig. Findet keine weitere Anregung statt, gilt:

$$\frac{dN^*}{dt} = - \left(k_{SR} \cdot c(S) + k_{IVR} + k_{SE} + k_{PC} \cdot \prod c(M_i) + \sum k_{U_i} + k_{IC} + k_{ISC} + k_P \right) \cdot N^* \quad (2.7)$$

Die Prozesse stehen miteinander in Konkurrenz. Wenn ein Prozess deutlich schneller abläuft als alle anderen, so wird er den Desaktivierungspfad dominieren.

Schwingungsrelaxation

Bei der Schwingungsrelaxation wird die Schwingungsenergie durch Stöße auf andere Moleküle übertragen, in der Regel Lösungsmittelmoleküle. Als Resultat erwärmt sich die Lösung. Diese Stoßprozesse finden auf einer Zeitskala von 10^{-11} – 10^{-9} s^[23] statt, was deutlich schneller ist als die Fluoreszenz. Daraus ergibt sich die *Kasha*-Regel, die be-

sagt, dass Fluoreszenz im Lösung üblicherweise aus dem Schwingungsgrundzustand des elektronisch angeregten Zustands erfolgt. Da im Molekularstrahl zum Zeitpunkt der Anregung keine Stöße mehr erfolgen, spielen Schwingungsrelaxationsprozesse bei unseren Messungen keine Rolle.

Photochemische Reaktionen mit anderen Molekülen

Moleküle in angeregten elektronischen Zuständen stellen hochreaktive Intermediate dar, die aufgrund ungepaarter Elektronen bereitwillig mit geeigneten Partnern reagieren. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann sehr schnell sein. Im Fall der Photodimerisierung von benachbarten Thyminbasen in der DNA läuft die Reaktion in etwa 10^{-12} s ab, sofern die Anordnung der Moleküle zueinander optimal ist.^[24]

Die Quantenausbeute für derartige Reaktionen ist in der DNA jedoch sehr gering,^[24] weshalb andere Desaktivierungsprozesse dominieren. Bei der Untersuchung isolierter Basen im Molekularstrahl spielen bimolekulare Reaktionen prinzipbedingt keine Rolle.

Internal Conversion

Als Internal Conversion (IC) wird der Übergang eines Moleküls aus einem elektronisch angeregten Zustand in einen darunter liegenden ohne Änderung der Spinmultiplizität bezeichnet. Diese Prozesse spielen eine Schlüsselrolle bei der strahlungslosen Desaktivierung von angeregten elektronischen Zuständen. Der Übergang erfolgt hierbei meist in einen hochangeregten Schwingungszustand des niedrigeren elektronischen Zustands. Diese hochangeregten Zustände besitzen in der Regel eine hohe Zustandsdichte, sodass sie ein Pseudokontinuum bilden, in welches der Übergang erfolgt. Ein Spezialfall der Internal Conversion ist ein nichtadiabatischer Prozess. Die Born-Oppenheimer-Näherung ist in diesem Fall

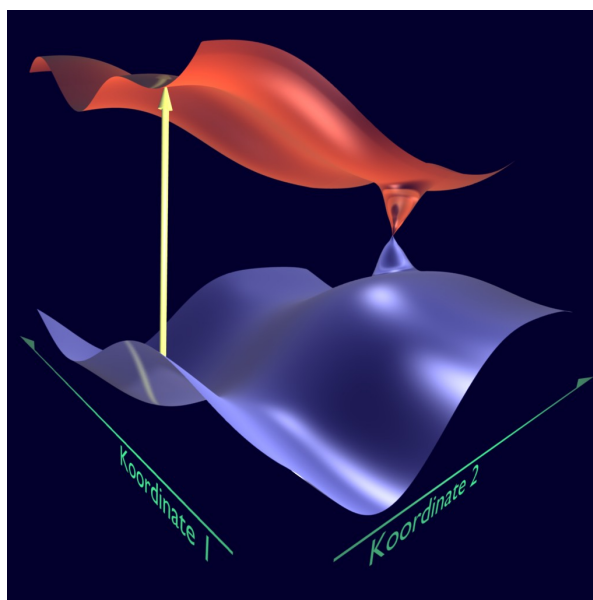


Abbildung 2.4.: Zwei Potentialflächen nähern sich aneinander an und wechselwirken nichtadiabatisch miteinander. Der Schnittpunkt der beiden Flächen wird als konische Durchschneidung bezeichnet. Internal Conversion zwischen zwei Zuständen kann bei dieser Molekülgeometrie sehr schnell stattfinden.

nicht mehr gültig. Vielmehr wechselwirken die beteiligten Zustände an bestimmten Positionen ihrer Potentialhyperflächen miteinander, sodass keine klare Zuordnung des Systems zu einem der beiden elektronischen Zustände mehr möglich ist. An diesen Stellen gehen die Potentialhyperflächen fließend ineinander über. In einem zweidimensionalen Potentialflächenbild nähern sich die beiden Potentiale kegelförmig aneinander an und schneiden sich in einem Punkt. Daher spricht man von konischen Durchschneidungen (Conical Intersections, siehe Abb. 2.4). Die Geschwindigkeit von IC-Prozessen ist häufig davon abhängig, wie schnell nach Franck-Condon-Anregung die Molekülgeometrie eine konische Durchschneidung erreicht. Typische IC-Raten bewegen sich zwischen 10^{-7} und 10^{-12} s,^[25] können aber, meist unter Beteiligung von konischen Durchschneidungen, auch im Subpicosekundenbereich liegen.^[26]

Intersystem Crossing

Beim Intersystem Crossing handelt es sich um einen strahlungslosen Übergang zwischen zwei Potentialhyperflächen unterschiedlicher Spinmultiplizität. Voraussetzung hierfür ist, dass die beiden Potentialhyperflächen energetisch nah beieinander liegen und dass eine Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen vorliegt. In organischen Molekülen tritt Spin-Bahn-Kopplung häufig bei ausgedehnten elektronischen Systemen mit Heteroatomen auf. Die Raten von ISC-Prozessen sind in der Regel deutlich langsamer als die von Internal-Conversion-Prozessen, typischerweise auf einer Zeitskala von 10^{-8} – 10^{-3} s.^[25]

Fluoreszenz

Die Fluoreszenz ist ein spontaner Emissionsprozess, deren Intensität I_f vom Einsteinkoeffizienten A_{21} der spontanen Emission abhängt, und damit in dritter Potenz von der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ des emittierten Photons. Fluoreszenz erfolgt auf einer Nanosekundenzeitskala.^[25] Das Auftreten von Fluoreszenz ist daher ein Indikator dafür, dass die angeregten Zustände lang genug existieren, um auch photochemische Reaktionen auszulösen.

Phosphoreszenz

Wie die Fluoreszenz ist auch die Phosphoreszenz ein spontaner Emissionsprozess, der jedoch unter Wechsel der Spinmultiplizität stattfindet. Aufgrund des Spinverbots treten Phosphoreszenzprozesse nur auf, wenn eine nennenswerte Spin-Bahn-Kopplung der

Elektronen vorliegt. Die Lebensdauern befinden sich auf einer Zeitskala von 10^{-7} – 10^{-5} s.

Intramolekulare Schwingungsumverteilung (IVR)

Nach einem IC-Prozess sind Moleküle üblicherweise in einem hoch angeregten Schwingungsniveau. Schwingungsenergieniveaus rücken mit zunehmender Quantenzahl immer dichter zusammen; die Zustandsdichte ist in hoch angeregten Schwingungsmoden sehr groß. Daher findet, passende Symmetrie vorausgesetzt, eine Umverteilung der Energie in andere Schwingungsmoden statt. Über die Zeit verteilt sich so die Schwingungsenergie über alle zur Verfügung stehenden Freiheitsgrade. Wird hierbei eine dissoziative Schwingungsmode über ihre Dissoziationsenergie hinaus angeregt, so kommt es zu einer Photodissoziationsreaktion. IVR-Prozesse laufen auf einer Zeitskala von 10^{-11} s bis 10^{-9} s ab,^[27] ähnlich wie Stoßrelaxation auch.

Unimolekulare Reaktionen

Unimolekulare Reaktionen treten ebenfalls häufig als Folge elektronischer Anregung auf. Umlagerungen, intramolekulare Ringschluss- oder Ringöffnungsreaktionen und Photodissoziationsreaktionen können auftreten. Für diese Arbeit sind Photodissoziationsreaktionen von besonderer Bedeutung. Bei der Photodissoziation wird ein Teil der Anregungsenergie in kinetische Energie der Fragmente umgewandelt. Die Untersuchung dieses kinetischen Energieprofils lässt Rückschlüsse auf den vorliegenden Desaktivierungspfad zu. Die Geschwindigkeit von Photodissoziationsreaktionen ist zum einen abhängig von der Art des Mechanismus als auch von der Überschussenergie im Molekül. Ausführlicher soll dies im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

2.2. Photodissoziationsreaktionen

Photodissoziationsprozesse stellen einen wichtigen strahlungslosen Desaktivierungspfad dar, insbesondere in der Gasphase. In Molekularstrahlexperimenten kann die Energie, die durch elektronische Anregung in das Molekül gepumpt wird, nicht durch Stöße an andere Teilchen abgegeben werden. Schwingungsrelaxation findet daher nicht statt. Stattdessen wird, sofern kein strahlender Zerfall stattfindet, die Energie durch andere Prozesse wie IC und IVR im Molekül verteilt. Ist die Energie hoch genug, können Bindungen im Molekül brechen.

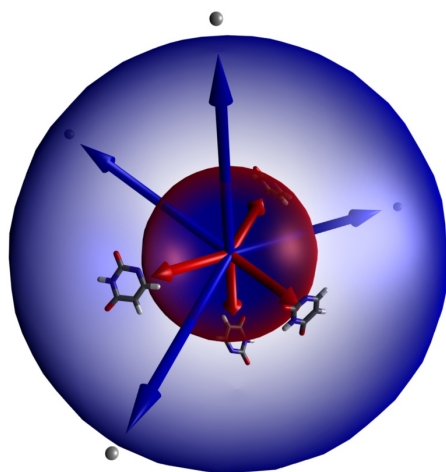


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der Geschwindigkeitsvektoren zweier Fragmente und der zugehörigen Newton-Sphären. Aufgrund der geringen Masse besitzt das Wasserstoffatom eine viel größere Geschwindigkeit, die zugehörige Newton-Sphäre ist deutlich größer.

stets über 99 % der kinetischen Energie. Für die folgenden Auswertungen wurde deshalb näherungsweise davon ausgegangen, dass die Energie des Wasserstoffatoms der gesamten kinetische Energie der Fragmente entspricht. Die Geschwindigkeitsvektoren der Fragmente gleicher kinetischer Energie spannen eine Kugelfläche im Geschwindigkeitsraum auf, eine so genannte Newton-Sphäre. Aus möglicherweise vorhandener Anisotropie der Newton-Sphären können Rückschlüsse auf die Größenordnung der Dissoziationsgeschwindigkeit sowie über den Winkel zwischen Übergangsdipolmoment und Reaktions-

Ein Teil der ursprünglich eingestrahelten Energie wird benötigt, um die Dissoziationsbarriere zu überwinden. Der Rest, die sogenannte Überschussenergie E_e verteilt sich auf Rotations- und Schwingungsenergie im Molekül und auf die kinetische Energie der Fragmente. Die gesamte kinetische Energie $E_{kin}(ges)$ ist entsprechend der Impulserhaltung auf die Fragmente A und B der Massen m_A und m_B wie folgt verteilt:

$$E_{kin}(A) = E_{kin}(ges) \cdot m_B / (m_{AB}) \quad (2.8)$$

$$E_{kin}(B) = E_{kin}(ges) \cdot m_A / (m_{AB}) \quad (2.9)$$

Alle untersuchten Moleküle besitzen molare Massen $M > 100$ amu. Bei Dissoziation in ein Wasserstoffatom und ein Restmolekül erhält das Wasserstoffatom daher

koordinate gewonnen werden. Die Untersuchung der kinetischen Energieverteilung, die sich aus der radialen Geschwindigkeitsverteilung der Fragmente ergibt, liefert ebenfalls wertvolle Informationen über den Charakter der Reaktion.

Statistische Photodissoziation

Die Energie kann sich statistisch über das Molekül verteilen, als Resultat wird eine dissoziative Schwingungsmode über die Dissoziationsenergie hinaus angeregt. Daraufhin wird ein Atom oder ein größeres Fragment abgespalten. Charakteristisch für diese Form der Photodissoziation ist, dass ein Großteil der Überschussenergie im Molekülfragment oder den Fragmenten als Schwingungsenergie verbleibt.^[28] Im Normalfall erfolgt die statistische Photodissoziation langsamer als die Molekülrotation. In Folge dessen besteht kein Zusammenhang mehr zwischen dem Vektor des Übergangsdipolmoments und der Dissoziationskoordinate im Moment des Zerfalls. Auf ein Ensemble von Molekülen bezogen bedeutet dies, dass die Richtungen, in die die Fragmente dissoziieren, isotrop verteilt sind. Die Fragmentgeschwindigkeiten bei einer statistischen Photodissoziation folgen einer thermischen Verteilung nach *Maxwell-Boltzmann*. Da vor der Dissoziation eine Umverteilung der Energie über das ganze Molekül erfolgt, wird nur ein geringer Anteil der Überschussenergie E_e als kinetische Energie der Fragmente frei. Der kinetische Energieerwartungswert für Aromaten $\langle E_{kin} \rangle$ liegt üblicherweise zwischen 10 und 20 % der Überschussenergie.^[28]

Direkte Photodissoziation

Wird durch eine konische Durchschneidung ein Zustand erreicht, in dem antibindende σ -Orbitale besetzt werden, so kann Photodissoziation direkt aus diesem Zustand erfolgen. *Sobolewski* und *Domcke* schlugen einen derartigen Mechanismus für Adenin und andere Heterocyclen vor.^[16,17] Dieser Mechanismus konnte für Adenin bestätigt werden.^[12,14] Auch in anderen Systemen wie Pyrrol^[29] oder Dimeren von 2-Aminopyridin^[30] liegt dieser Pfad vor.

Bei der direkten Photodissoziation fließt ein deutlich größerer Anteil der Überschussenergie in die Reaktionskoordinate, die Fragmente erhalten daher einen größeren Teil der Überschussenergie als kinetische Energie. Für Adenin wurde ein Wert von 40–50 % gemessen.^[12] Die Reaktionsraten können schneller sein als eine Rotationsperiode. In diesem Fall besteht noch eine Beziehung zwischen dem Vektor des Übergangsdipolmoments

und dem Geschwindigkeitsvektor des Fragments: Die zugehörige Newton-Sphäre ist anisotrop.

Es gibt verschiedene experimentelle Methoden, mit deren Hilfe die kinetische Energieverteilung und zum Teil auch die Anisotropieeigenschaften der beteiligten Newton-Sphären untersucht werden können. In dieser Arbeit kam hierzu in erster Linie Photofragment-Dopplerspektroskopie zum Einsatz. Die Messungen am Thymin und Uracil wurden zusätzlich durch Slice-Imaging-Messungen^[31] am *FORTH/IESL* in *Heraklion/Griechenland* ergänzt.

2.2.1. Photofragment-Dopplerspektroskopie

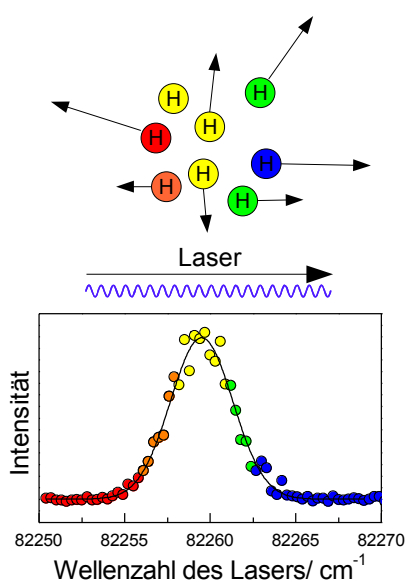


Abbildung 2.6.: Prinzip der Dopplerspektroskopie. Gebildete Wasserstoffatome besitzen verschiedene Geschwindigkeiten und bewegen sich in unterschiedliche Richtungen. Relevant ist nur die Vektorkomponente entlang der Ausbreitungsrichtung des Lasers. Die Farben zeigen an, an welcher Stelle im Dopplerprofil welches Wasserstoffatom detektiert wird.

Wellenzahl aufgetragen. Die Lyman- α -Resonanz des Wasserstoffatoms liegt bei 82258.92 (${}^2P_{1/2} \leftarrow {}^2S_{1/2}$) bzw. 82259.28 cm^{-1} (${}^2P_{3/2} \leftarrow {}^2S_{1/2}$). Die Feinstrukturaufspaltung entspricht in etwa der spektralen Bandbreite des verwendeten Farbstofflasers in der 6. Har-

Bei der Dopplerspektroskopie wird über die Dopplerverbreiterung einer resonanten Absorption die Geschwindigkeitsverteilung der Fragmente entlang der Ausbreitungsrichtung des Lasers gemessen. Konkret wurden in dieser Arbeit Wasserstoff- und Deuteriumfragmente anhand der Verbreiterung der Lyman- α -Linie untersucht. Wird in einem kartesischen Koordinatensystem die Ausbreitungsrichtung des Lasers mit y bezeichnet, so ergibt sich der Geschwindigkeitsanteil v_y eines detektierten Teilchens entlang dieser Achse aus der Wellenzahl der Dopplerverschiebung $\Delta\tilde{\nu}$:

$$v_y = \frac{\Delta\tilde{\nu} \cdot c_0}{\tilde{\nu}_0} \quad (2.10)$$

c_0 ist die Vakuumlichtgeschwindigkeit und $\tilde{\nu}_0$ die Resonanzwellenzahl des ruhenden Fragments. Zur Aufnahme von Dopplerprofilen von Wasserstoff wird der Ionisationslaser über die Lyman- α -Linie des Wasserstoffs durchgestimmt und die Intensität des H^+ -Ionensignals im Massenspektrum gegen die

monischen (0.3 cm^{-1}). Sie wurde bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Es wurden zwei verschiedene Ansätze verwendet, um die kinetische Energieverteilung aus den Dopplerprofilen zu ermitteln.

Im Falle einer statistischen Photodissoziation folgt die kinetische Energie der Fragmente einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Das Dopplerprofil entspricht dann einer perfekten Gaußkurve. Durch einen einfachen Gauß-Fit kann die Halbwertsbreite $\Delta_h \tilde{\nu}$ und daraus die Translationstemperatur T_T ermittelt werden:

$$T_T = \frac{c_0^2 \cdot M_H \cdot \Delta_h \tilde{\nu}^2}{8 \cdot \ln 2 \cdot R \cdot \tilde{\nu}_0^2} \quad (2.11)$$

Hierbei ist M_H die molare Masse des Protons, R die allgemeine Gaskonstante und $\tilde{\nu}_0$ die Wellenzahl des gemessenen Übergangs. Aus der Translationstemperatur lässt sich mit der Boltzmannkonstanten k_b der Erwartungswert der kinetischen Fragmentenergie $\langle E_{kin} \rangle$ berechnen:

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{3}{2} k_b \cdot T_T \quad (2.12)$$

Ein zweiter, allgemeinerer Ansatz die kinetische Energieverteilung zu ermitteln, ist eine *Forward Convolution*-Methode. Aus einer angenommenen Verteilungsfunktion $P(fT)$ ^[32] wird ein Dopplerprofil simuliert und die Parameter a und b der Funktion $P(fT)$ so lange optimiert, bis das Dopplerprofil mit dem gemessenen übereinstimmt.

$$P(fT) = (fT)^a \cdot (1 - fT)^b \quad (2.13)$$

$$fT = E_{kin}/E_e \quad (2.14)$$

Die Variable fT stellt den Anteil der Überschussenergie dar, der als kinetische Energie der Fragmente frei wird. Der Erwartungswert $\langle fT \rangle$ dieses Anteils lässt sich dann aus der Funktion $P(fT)$ errechnen und daraus wiederum der kinetische Energieerwartungswert:

$$\langle fT \rangle = \frac{\int P(fT) \cdot E \cdot dE}{\int P(fT) \cdot dE} \quad (2.15)$$

$$\langle E_{kin} \rangle = \langle fT \rangle \cdot E_e \quad (2.16)$$

Die Messungen an Thymin und Uracil wurden mithilfe dieser Simulation ausgewertet.^[33]

2.2.2. Bestimmung der Photodissoziations-Geschwindigkeit

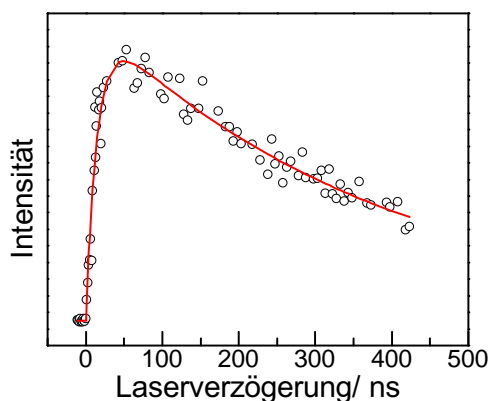


Abbildung 2.7.: Ein typischer Delayscan, bei dem die Intensität des Wasserstoffsignals gegen die Delayzeit zwischen den zwei Laserpulsen aufgetragen ist. Die durchgezogene Linie entspricht einem biexponentiellen Fit.

dass die Wasserstoffatome mit der Zeit die Ionisationsregion verlassen. N ist eine Normierungskonstante.

Die Geschwindigkeit langsamer Photodissoziationsreaktionen kann untersucht werden, indem die Verzögerung zwischen Anregungs- und H-Detektionslaser variiert wird und die Intensität des Wasserstoffsignals I_H gegen die Verzögerungszeit t aufgetragen wird.

Aus dem Anstieg des Wasserstoff-Signals kann die Geschwindigkeitskonstante k_H der Reaktion bestimmt werden. Hierzu wird eine biexponentielle Funktion an die Messwerte angepasst:

$$I_H(t) = N \cdot (e^{-k_2 \cdot t} - e^{-k_H \cdot t}) \quad (2.17)$$

Die Konstante k_2 beschreibt den Abfall der Kurve, der dadurch zustande kommt,

2.2.3. Photofragment-Imaging

Die Dopplerspektroskopie liefert nur einen begrenzten Einblick in die Geschwindigkeitsverteilung der Fragmente. Die gesamte Newton-Sphäre wird auf eine Dimension, die Achse entlang der Ausbreitungsrichtung des Lasers, reduziert. Die Auflösung wird dabei maßgeblich von der spektralen Bandbreite des Lasers und der Feinstrukturaufspaltung beeinflusst. Diese betragen zusammen bereits $0.4\text{--}0.5\text{ cm}^{-1}$, was einem Fehler in der Geschwindigkeit von ca. $1500\text{--}1800\text{ m/s}$ entspricht. Desweiteren ist es schwer, aus einem Dopplerprofil Aussagen über Anisotropieeigenschaften der Newtonsphäre zu treffen.

Abhilfe bietet das Photofragment-Imaging. Bei diesem Verfahren kommen bildgebende Ionendetektoren zum Einsatz. Während konventionelle Ionendetektoren lediglich ein elektrisches Signal liefern, aus dem die Flugzeit der Ionen bestimmt werden kann, wird hierbei auch der Detektionsort des Fragments auf einem phosphoreszierenden Schirm als

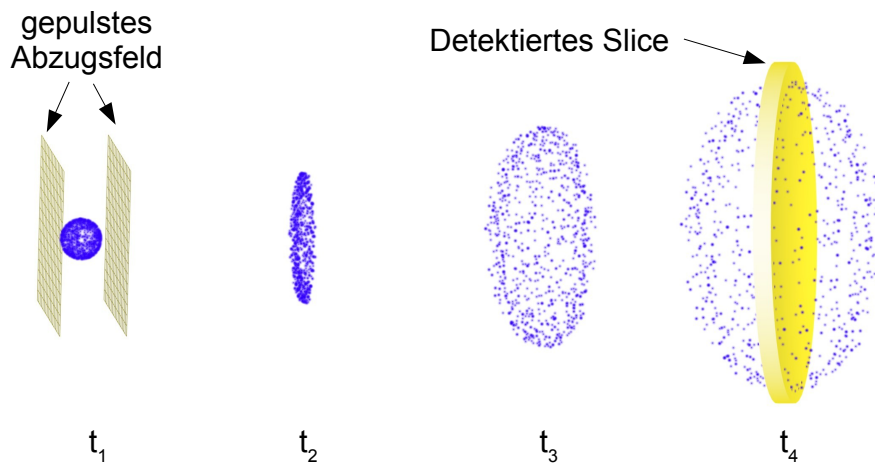


Abbildung 2.8.: Prinzip des Slice-Imaging-Verfahrens. Das Abzugsfeld (links) wird gegenüber der Photofragmentation und -ionisation verzögert betrieben, sodass die Fragmente Zeit haben, sich unbeschleunigt im Raum auszubreiten (bis Zeit t_1). Nach Anlegen der Abzugsspannung befinden sich die Ionen auf der linken Seite länger im elektrischen Feld und werden daher stärker beschleunigt als die auf der rechten Seite. So erfolgt bereits früh eine Raumfokussierung (t_2), danach breitet sich die Sphäre auf der Flugachse wieder aus. Bei Ankunft am Detektor (t_4) ist die Wolke bereits mehrere 100 ns auseinandergezogen, sodass durch gepulstes Schalten des Detektors nur eine Scheibe der Ionenwolke abgebildet wird.

leuchtender Punkt dargestellt. Eine Kamera zeichnet die Fragmentimages auf, die über eine Anzahl von Schüssen akkumuliert werden. Es entsteht dabei eine zweidimensionale Projektion der Fragmentwolke auf die Detektorfläche, und damit indirekt der Newton-Sphäre.^[34] Durch Rekonstruktionstechniken wie der inversen Abel-Transformation oder Basissatz-Expansion^[35] kann aus der zweidimensionalen Projektion wieder die dreidimensionale Struktur der Sphäre reproduziert werden.

Beim Slice-Imaging^[31] handelt es sich um eine spezielle Variante des Photofragment-Imaging, die keine inverse Abel-Transformation erfordert und gleichzeitig eine Verbesserung der Auflösung ermöglicht. Die Ionenwolke wird durch verzögertes Anlegen des Extraktionsfelds auf der Flugachse so aufgeweitet, dass sie innerhalb mehrerer hundert Nanosekunden am Detektor auftritt. Der Ionendetektor wird gepulst betrieben und bildet daher nur ein Zeitfenster von 10-20 ns auf dem Leuchtschirm ab. Auf diese Weise kann eine Scheibe in der Mitte der Ionenwolke abgebildet werden, aus der sich die radiale Geschwindigkeitsverteilung und die Anisotropieeigenschaften verhältnismäßig einfach ermitteln lassen.

Jeder Bildpunkt wird durch seine Polarkoordinaten (r, θ) beschrieben (Siehe Abb. 2.9).

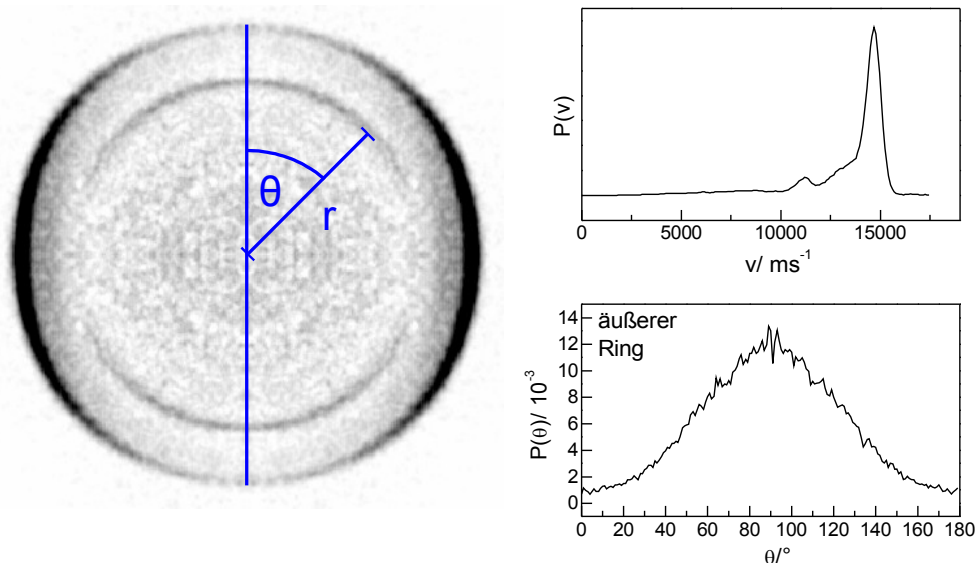


Abbildung 2.9.: Auswertung der Slice-Images. Die Position jedes Bildpunkts ist gegeben durch den Winkel θ und den Abstand vom Mittelpunkt r . Jeder Punkt wird bei der Integration gewichtet mit einem Faktor $r \sin \theta$.

Die radiale Verteilung ermittelt sich durch Integration der Intensitäten $I(r, \theta)$ über den Abstand vom Bildmittelpunkt r mit einem Wichtungsfaktor $r \sin \theta$:

$$P(r) = N \cdot \int_0^{\pi} r \sin \theta \cdot I(r, \theta) d\theta \quad (2.18)$$

N ist hierbei ein Normierungsfaktor, der sich aus der Beziehung $\int_0^{\infty} P(r) dr = 1$ ergibt.

Der Abstand r ist direkt proportional zur Fragmentgeschwindigkeit v , sodass sich die Geschwindigkeitsverteilung direkt aus der radialen Verteilung berechnen lässt, indem r durch $v = r/t_f$ substituiert wird und die Verteilungsfunktion erneut normiert wird. t_f ist die Zeit zwischen Entstehung der Fragmente und Detektion auf dem Imaging-Detektor.

Zur Ermittlung der Anisotropie einer Newton-Sphäre wird die Verteilungsfunktion über den Winkel θ durch Integration zwischen den minimalen und maximalen Radien auf dem Image r_{min} und r_{max} bestimmt:

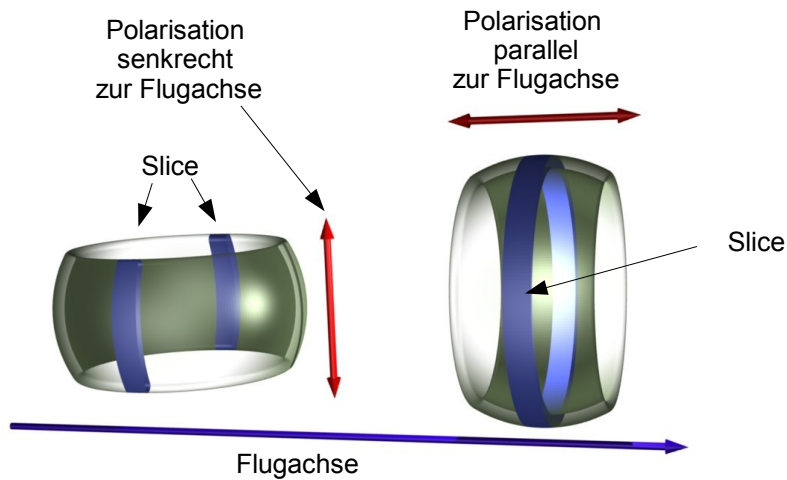


Abbildung 2.10.: Anisotropie in Abhängigkeit von der Laserpolarisation. Anisotropie im Slice-Image kann nur bei Laserpolarisation senkrecht zur Flugrichtung beobachtet werden (links). Das Image mit paralleler Polarisation (rechts) dient als Referenz.

$$P(\theta) = N \cdot \int_{r_{min}}^{r_{max}} I(r, \theta) dr \quad (2.19)$$

Hierbei werden Images mit verschiedener Polarisation des Fragmentationslasers verglichen (siehe Abb. 2.10). Ist die Newton-Sphäre anisotrop, so kann dies im Slice-Image nur beobachtet werden, wenn die Laserpolarisation senkrecht zur Flugachse (x-Polarisation) ausgerichtet ist. Bei paralleler Ausrichtung (z-Polarisation) kann das Image keine Anisotropie zeigen, da die Sphäre zylindersymmetrisch ist und der Schnitt senkrecht zur Hauptsymmetrieachse erfolgt.

Das Image bei z-Polarisation dient daher als Referenz. Die daraus gewonnene Verteilung $P_z(\theta)$ stellt eine Normierungsfunktion dar, durch die die Verteilungsfunktion $P_x(\theta)$ bei x-Polarisation dividiert wird, um die Winkelabhängigkeit der Fragmentverteilung zu bestimmen.

2.3. Experimentelle und methodische Details

2.3.1. Massenspektrometrie

Sämtliche Messungen in dieser Arbeit wurden unter Verwendung von Flugzeit-Massenspektrometrie (TOF-MS) durchgeführt. Mit Ausnahme der Imaging-Experimente kam ein Wiley-McLaren-Aufbau^[36] zum Einsatz, bei dem die gebildeten Ionen in einem konstanten elektrischen Feld senkrecht zur Molekularstrahlrichtung abgezogen werden. Ziel der Wiley-McLaren-Anordnung ist es, alle Ionen gleicher Masse zur gleichen Zeit am Detektor auftreffen zu lassen, unabhängig vom exakten Ort der Ionisation. Die Flugstrecke beträgt 50 cm, die angelegte Gesamtspannung zwischen 1110 und 1120 V. Die Spannungsverteilung auf die beiden Felder erfolgte durch einen Spannungsteiler, dessen Einstellung auf optimale Auflösung reguliert wurde. Die Umrechnung der Flugzeiten in Massen erfolgte anhand einer Zweipunktkalibrierung mit bekannten Referenzsubstanzen (z.B. Propyliodid, ionisierte Trägergasatome, Protonen). Die verwendete Formel zur Umrechnung der gemessenen Flugzeitspur t_i in die Massenspur m_i ist in Gleichung 2.20 angegeben. m_1 und m_2 sind die Referenzmassen, t_1 und t_2 die zugehörigen Flugzeiten.

$$m_i = \frac{t_i + \frac{t_1 - t_2 \cdot \sqrt{\frac{m_1}{m_2}}}{\sqrt{\frac{m_1}{m_2}} - 1}}{\frac{t_1 - t_2}{\sqrt{m_1} - \sqrt{m_2}}} \quad (2.20)$$

Eine Intensitätsanpassung zur Wahrung der Flächentreue wurde unterlassen, da die dargestellten Massenspektren nicht zum quantitativen Vergleich verschiedener Masskanäle verwendet wurden. Die Flächenkorrektur führt bei Anwesenheit von Wasserstoffsignalen dazu, dass die Signale von Molekülonen im Vergleich zum Wasserstoff winzig erscheinen. Daher sind derart konvertierte Massenspektren schlecht geeignet, die Anwesenheit bestimmter Ionen zu verbildlichen. Sofern über Ionensignale integriert wurde, erfolgte dies stets an unkonvertierten Flugzeitspuren.

Zur einfacheren Handhabung der Massenspektren in LabView-Programmen wurde eine LabView-Klasse „TOF.lvclass“ entwickelt, welche in Anhang A beschrieben ist und die auch in zwei Messprogrammen zum Einsatz kommt.

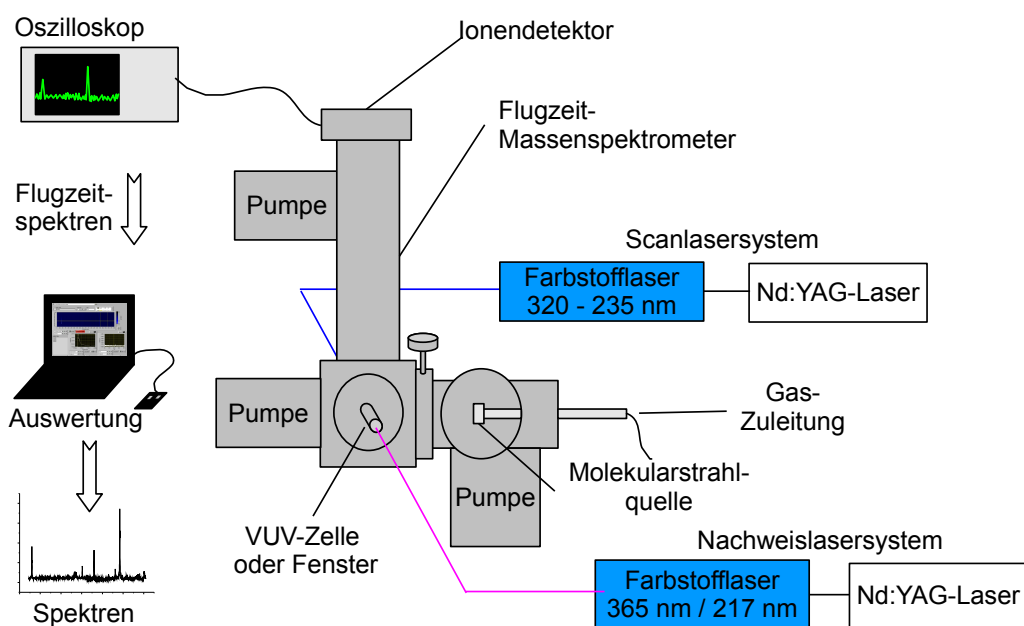


Abbildung 2.11.: Experimenteller Aufbau aus Flugzeit-Massenspektrometer und zwei durchstimmbaren Lasersystemen. Bei Experimenten mit Wasserstoffdetektion kam die VUV-Zelle zum Einsatz, für $[1+1']$ -REMPI-Messungen wurde ein einfaches Quarzfenster verwendet.

2.3.2. Verwendete Lasersysteme

Messungen in Würzburg

Für alle Experimente mit Ausnahme der Imaging-Messungen wurden zwei frequenzverdoppelte, gepulste Farbstofflaser verwendet (*Sirah Cobra Stretch/Sirah Precision Scan*). Die Pulslängen betragen typischerweise zwischen 10 und 20 ns. Gepumpt wurde mit der zweiten bzw. dritten Harmonischen verschiedener Nd:YAG-Laser. Am *Precision Scan* kam stets ein *Spectra-Physics LAB170* in der zweiten Harmonischen zum Einsatz. Für die Doppler-Experimente am Uracil und die älteren Messungen am Thymin wurde als Pumplaser am *Cobra* ein *Continuum Surelite SLI 10* in der dritten Harmonischen verwendet, für sämtliche weiteren Messungen ein *Quanta Ray DCR* in der zweiten oder dritten Harmonischen. Der *DCR* besitzt einen Jitter von ca. 5 ns, weshalb die zeitliche Auflösung bei der Aufnahme von Delay-Kurven geringfügig schlechter ausfällt als bei den Messungen mit dem *Surelite*.

Imaging-Messungen

Die Photofragment-Imaging-Messungen am Uracil wurden, wie auch die älteren Messungen am Thymin, am IESL-FORTH in Heraklion/Kreta durchgeführt. Die Anregung des Uracils erfolgte durch einen gepulsten optischen parametrischen Oszillator (*Spectra Physics MOPO*), der durch einen Nd:YAG-Laser gepumpt wurde. Die Messungen am Thymin erfolgten in einem Einfarbenexperiment, bei dem die Ionisation der Wasserstoffatome durch einen [2+1]-REMPI-Prozess bei 41129 cm^{-1} erfolgte.

Die Detektion der Wasserstoffatome beim Uracil erfolgte durch ein Lyman- α -Detektionsschema mit Frequenzverdreifung. Die Fundamentale eines Excimer-gepumpten Farbstofflasers (*Lambda-Physik*) bei 27420 cm^{-1} wurde hierzu in eine Gaszelle mit einer Krypton/Argon-Mischung fokussiert. Die Pulsenergie in der Fundamentalen betrug zwischen 12 und 15 mJ, die Pulslänge zwischen 10 und 20 ns.

2.3.3. Molekularstrahlquelle

Bei der verwendeten Molekularstrahlquelle handelt es sich um ein modifiziertes General-Valve-Magnetventil, das im Detail bereits an mehreren Stellen beschrieben wurde.^[37–39] Die Quelle kann bei Betrieb im Vakuum bis $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ beheizt werden, wobei die festen Proben verdampft und in einen beheizten Trägergasstrom überführt werden. Die Pulslängen bei der Expansion betragen typischerweise $200\text{--}300\text{ }\mu\text{s}$.

2.3.4. Resonante Multiphotonen-Ionisation

Neben der Messung von laserinduzierter Fluoreszenz (LIF) spielt vor allem die resonante Multiphotonenionisation (REMPI) eine wichtige Rolle in der elektronischen Spektroskopie. Hierbei wird ein durchstimmbarer Laser (L1) über den Bereich, in dem ein Molekül rovibronische Anregungen besitzt, gescannt. Wird das Molekül resonant angeregt, so kann es aus dem angeregten Zustand durch ein zweites Photon ionisiert werden. Im Vergleich zu einer nichtresonanten Multiphotonenionisation ist dieser Prozess um ein Vielfaches wahrscheinlicher und die Intensität des Ionensignals im Massenspektrum wird deutlich verstärkt. Die Ionisation kann durch ein Photon derselben Farbe erfolgen ([1+1]-REMPI) oder, falls das Ionisationspotential so nicht erreicht wird, durch ein energiereicheres Photon aus einem zweiten Laser (L2, [1+1']-REMPI).

Gegenüber der laserinduzierten Fluoreszenz besitzt die REMPI-Spektroskopie den Vorteil der Massenselektivität. Es ist sichergestellt, dass das beobachtete Signal mit der Masse des untersuchten Moleküls korreliert. Die Methode ist sehr empfindlich: Nahezu jedes angeregte Molekül wird auch ionisiert und detektiert.^[40]

Einschränkungen beim $[1+1']$ -REMPI können auftreten, wenn der Laser L2 selbst stark absorbiert wird, sodass die Moleküle unabhängig vom Anregungslaser L1 immer ionisiert werden. Dies kann vorkommen, da die Zustandsdichte der Moleküle bei höheren Anregungsenergien oft sehr hoch ist.

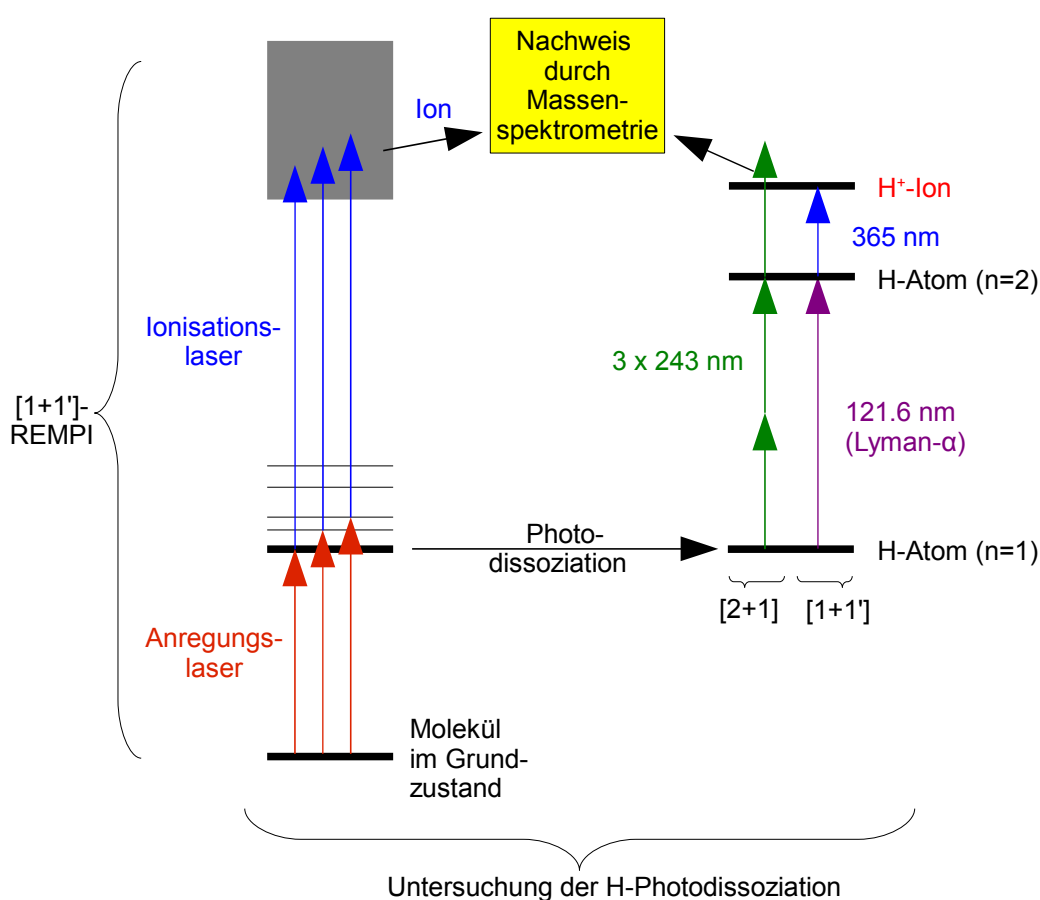


Abbildung 2.12.: Schematische Darstellung der durchgeführten Experimente. Bei der REMPI-Spektroskopie am Molekül wird das Signal des Molekülions gegen die Anregungswellenzahl aufgetragen. Die Ionisation gebildeter Wasserstoffatome zur Untersuchung der Photodissoziation kann entweder durch $[1+1']$ -REMPI oder durch $[2+1]$ -REMPI erfolgen.

2.3.5. Photoionisation von Wasserstoffatomen

Die meisten Experimente in dieser Arbeit beschäftigen sich mit Messungen an gebildeten Wasserstoffatomen in Folge von Photodissoziationsreaktionen. Als hochempfindliche und selektive Detektionsmethode für diese Wasserstoffatome hat sich die resonante Multiphotonenionisation mithilfe von Lyman- α -Strahlung bewährt. Hierbei wird ein Laserpuls bei 365 nm in eine Zelle mit ca. 100 mbar Krypton fokussiert. In schmalen Energiebereichen oberhalb der Resonanzfrequenz elektronischer Übergänge besitzen Gase eine negative Dispersion, was ein Phase-Matching der eingestrahlten Welle mit ihrer dritten harmonischen ermöglicht. Im Krypton kommt dabei der Übergang $4s^24p^5(^2P_3/2)1s^6 \leftarrow 4s^24p^6$ bei 123.58 nm zum Einsatz.^[41] Die Energie der verwendeten Laserpulse bei 365 nm betrug in unseren Experimenten 8–16 mJ.

Alternativ, falls VUV-Erzeugung nicht möglich ist oder Photonen bei 365 nm für das Experiment störend wirken, können Wasserstoffatome auch über einen [2+1]-REMPI-Prozess ionisiert werden. Hierzu ist ein Laser bei 243 nm erforderlich, der in die Ionisationsregion des Massenspektrometers fokussiert wird, um eine ausreichende Photodichte für die Zweiphotonen-Anregung des Lyman- α -Übergangs zu erreichen. Die Ionisation ist hierbei nicht annähernd so effizient wie die Photoionisation mittels VUV bei 121.6 nm. Die H-Signale fallen in der Regel deutlich schwächer aus.

2.3.6. Photofragment-Anregungs-Spektroskopie

Bei der Photofragment-Anregungs-Spektroskopie handelt es sich um eine indirekte Methode, das elektronische Anregungsspektrum von Molekülen zu messen. Wird ein Molekül resonant mit UV-Laserpulsen angeregt, so besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, dass Moleküle entweder direkt oder nach Absorption eines weiteren Photons dissoziieren (vgl. Abschnitt 2.2). Meist werden hierbei Wasserstoffatome freigesetzt, die wiederum mithilfe von VUV-Photoionisation nachgewiesen werden können. Die Methode konnte bei kleineren Molekülen wie Ethin erfolgreich angewendet werden,^[42] funktioniert aber auch bei größeren Molekülen wie den hier untersuchten Heterocyclen. Die erzielten Spektren stimmen im wesentlichen mit den entsprechenden REMPI-Spektren überein. Die Methode bietet sich an, wenn [1+1]-REMPI-Spektroskopie aufgrund eines sehr hohen Ionisationspotentials nicht möglich ist und in einer [1+1']-REMPI-Anordnung der Ionisationslaser allein bereits zu viel Ionensignal liefert. Aufgrund der fehlenden Massenselektivität ist die Methode allerdings nur sinnvoll, wenn garantiert ist, dass ausschließlich

die zu untersuchende Substanz vorliegt und keine eventuellen Zersetzungsprodukte für die resonante Photodissoziation verantwortlich sind.

2.3.7. Berechnung der Dissoziationsenergien

Um die Dissoziationsenergien für die Auswertung der Photofragment-Messungen ungefähr zu bestimmen, wurden DFT-Rechnungen mithilfe des *BB1K*-Funktionals^[43] und des *aug-cc-pVDZ*-Basissatzes in Gaussian03^[44] durchgeführt.

Hierzu wurde die Geometrie des Moleküls und der entsprechenden radikalischen Fragmente, die nach einer H-Dissoziation zurückbleiben können, optimiert und die Normalmoden berechnet. Die Molekülenergie wurde als Summe von elektronischer und Nullpunktsschwingungsenergie berechnet. Die ungefähre Dissoziationsenergie ergibt sich dann aus der Energiedifferenz der Produkte (Fragment + Wasserstoffatom) und des Ausgangsmoleküls.

3. Photodissoziation von Pyrimidinderivaten

Von den drei Pyrimidinbasen Cytosin, Uracil und Thymin sind nur die letzteren beiden durch thermische Desorption zugänglich. Ein strukturiertes REMPI-Spektrum von Cytosin konnte mithilfe von Laserdesorption gemessen werden.^[10] Hierbei wurden Spektren zweier Tautomere aufgenommen, die in unterschiedlichen spektralen Bereichen absorbieren. Das kanonische Keto-Tautomer besitzt einen Bandenursprung bei 29935 cm^{-1} , das Enol-Tautomer bei 36316 cm^{-1} . Uracil und Thymin (5-Methyluracil) sind thermisch gut zugänglich, besitzen jedoch kein strukturiertes elektronisches Spektrum. Beide Moleküle zeigen einen kontinuierlichen Anstieg des Photoionisationssignals ab ca. 36000 cm^{-1} .^[11]

Transientenabsorptions-Messungen^[45] in Lösung an Uracil, Thymin und Cytosin zeigen zwei unterschiedliche Zerfallsraten für die Desaktivierung des ersten angeregten Zustands. Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren an den Pyrimidinbasen zeigen sogar drei Raten auf.^[46]

Im Rahmen dieser Arbeit sowie der vorangegangenen Diplomarbeit^[39] wurde die Photodissoziationsdynamik der drei Pyrimidinderivate Thymin, Uracil und 5-Methylcytosin untersucht, um daraus Rückschlüsse auf die beteiligten elektronischen Zustände zu ziehen.

Dies ist insbesondere im Vergleich zum Adenin von Interesse. *Sobolewski* und *Domcke* schlugen für Adenin und diverse andere heterocyclische Moleküle einen Desaktivierungspfad vor, in dessen Verlauf eine direkte Photodissoziation stattfindet.^[17] Hierbei geht das Molekül nach Anregung eines $\pi\pi^*$ -Zustands durch eine konische Durchschneidung zunächst in einen $\pi\sigma^*$ -Zustand über. In diesem Zustand wird ein antibindendes σ^* -Orbital besetzt, das an der Bindung zwischen einem Heteroatom (N, O) und einem Wasserstoffatom lokalisiert ist. Aus diesem Zustand kann eine schnelle Desaktivierung in den Grundzustand erfolgen. In der Gasphase führt dieser Zustand aufgrund seines repulsiven Charakters zum Bindungsbruch und damit zur Bildung von Wasserstoffato-

men. Durch Photodissoziationsexperimente^[12] und zeitaufgelöste Messungen^[14] konnte gezeigt werden, dass dieser Desaktivierungspfad im Adenin präsent ist. Photodissoziationsexperimente an den Pyrimidinen sollten zeigen, über welchen Mechanismus hier die Dissoziation erfolgt und ob ein vergleichbarer Kanal vorhanden ist.

3.1. Thymin

Die Arbeiten am Thymin^[39,47] wurden zum Teil bereits im Rahmen der vorangegangenen Diplomarbeit durchgeführt. Die Ergebnisse werden hier jedoch vollständig diskutiert. Es wurde Photofragment-Dopplerspektroskopie und Photofragment-Slice-Imaging angewandt, um die Geschwindigkeitsverteilung und eine eventuelle Anisotropie der beteiligten Newton-Sphäre zu untersuchen. Ebenso wurden zeitaufgelöste Messungen durchgeführt, um die Bildungsgeschwindigkeit der H-Atomfragmente zu untersuchen. In der Gasphase tritt Thymin ausschließlich in der kanonischen Keto-Form auf (siehe Bild in Tabelle 3.1), wie durch IR-spektroskopische Untersuchungen an Thymin-Dampf belegt wurde.^[48] Andere Tautomere werden daher hier nicht diskutiert.

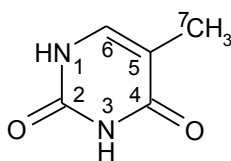
DFT-Rechnungen mit *BB1K*-Funktional^[43] und *aug-cc-pVDZ*-Basissatz^[44] ergeben für die Wasserstoffatome am Thymin Dissoziationsenergien zwischen 359 und 501 kJ/mol, wobei eine Dissoziation an der Methylgruppe die niedrigste Energie erfordert (siehe Tab. 3.1).

Thymin (*Sigma-Aldrich*, $\geq 99\%$, nicht weiter aufgereinigt) wurde bei 215 °C Quelltemperatur in einem Molekularstrahl mit Argon expandiert und das Photodissoziationsverhalten bei verschiedenen Anregungswellenzahlen zwischen 37037 und 42017 cm^{-1} untersucht.

Abb. 3.1 zeigt Massenspektren von Thymin in Abhängigkeit von den beteiligten Lasern. Der Anregungslaser wurde bei 1.1 mJ und 38461 cm^{-1} betrieben. Der Detektionslaser besaß eine Pulsenergie von 15 mJ bei 27420 cm^{-1} (365 nm). Thyminmoleküle werden durch den Anregungslaser ionisiert, was sich durch den Peak bei $m/z=126$ amu bemerkbar macht. Zur Überschreitung des Ionisationspotentials von 8.82 eV^[49] sind dabei zwei Photonen notwendig. Schwach erkennbar ist ein Signal bei $m/z = 40$ amu, das auf teilweise Stoßionisation des Trägergases Argon zurückzuführen ist. Clustersignale sind in den Massenspektren nicht vorhanden.

Die Abhängigkeit der Signalintensitäten ist in Abb. 3.2 dargestellt. Sowohl das Signal des Thyminions als auch das Signal des Wasserstoffatoms hängen quadratisch von der Leistung des Anregungslasers ab. Dies deutet bereits darauf hin, dass ein Zweiphotonenprozess für die Bildung der Wasserstoffatome verantwortlich ist. Das Signal des Thymin-Kations, das ebenfalls durch einen Zweiphotonenprozess gebildet wird, zeigt das gleiche Verhalten.

3. Pyrimidine



Position	kJ/mol	cm ⁻¹
N1	394	≈ 32900
N3	501	≈ 41900
C6	460	≈ 38400
C7	359	≈ 30000

Tabelle 3.1.: Berechnete Wasserstoff-Dissoziationsenergien von Thymin im kanonischen Tautomer.

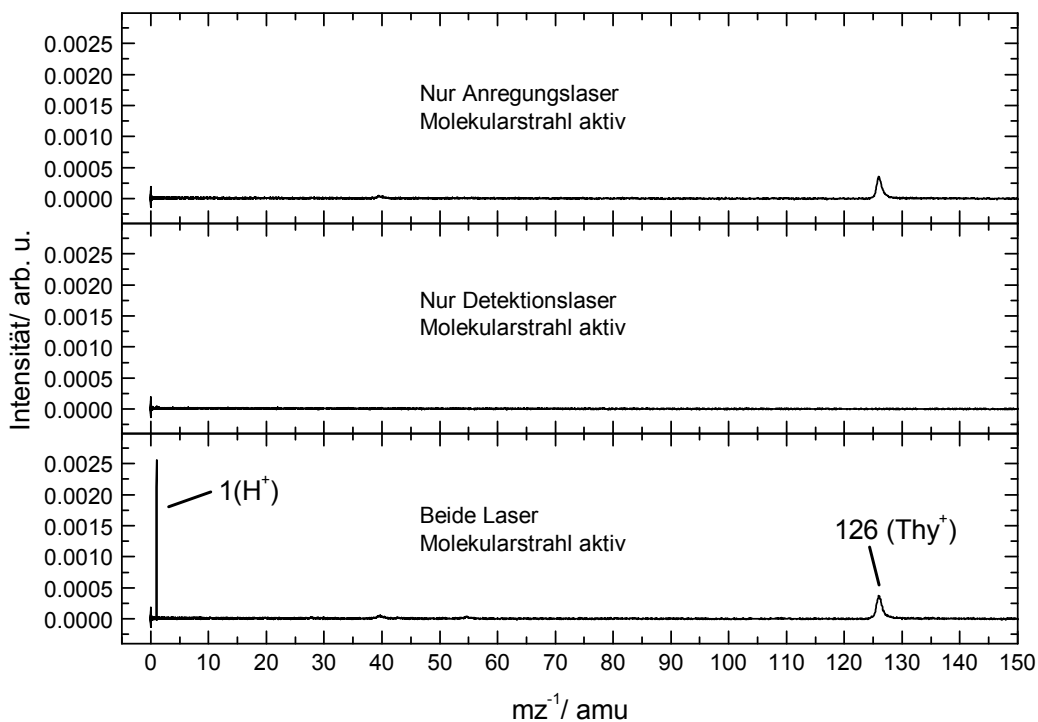


Abbildung 3.1.: Massenspektren von Thymin. Der Anregungslaser wurde mit 1.1 mJ bei 38462 cm⁻¹ betrieben. Der Abfragelaser hatte eine Pulsenergie von 15 mJ bei 365 nm. deutlich erkennbar ist, dass der Abfragelaser allein kaum Wasserstoffatome aus dem Thymin freisetzt, bei gleichzeitigem Betrieb beider Laser tritt eine massive Verstärkung des Protonen-Signals auf. Schwach erkennbar ist ein Signal bei m/z = 40 amu, das auf teilweise Stoßionisation des Trägergases Argon zurückzuführen ist.

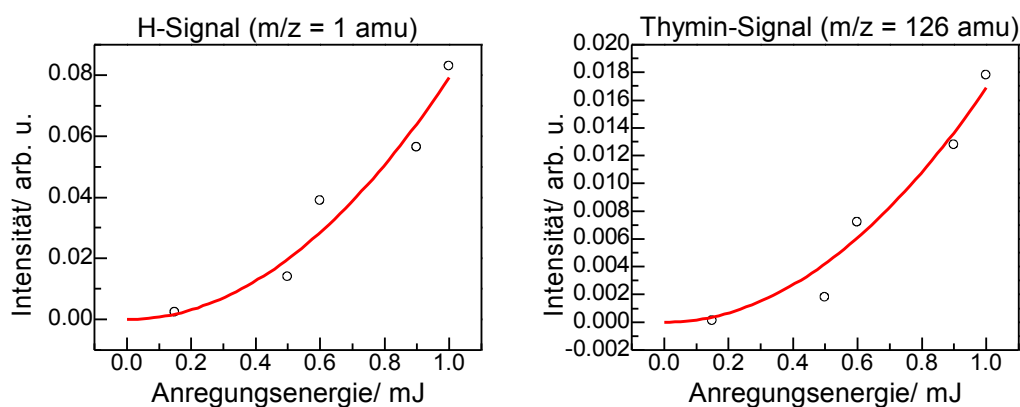


Abbildung 3.2.: Leistungsabhängigkeit der Signale im Massenspektrum von Thymin bei 38461 cm^{-1} (260 nm). Sowohl das Thyminsignal, das durch eine Zweiphotonenionisation zustande kommt, als auch das Wasserstoff-Signal steigen mit einer quadratischen Abhängigkeit von der Pulsenergie des Anregungslasers.

Es kann allerdings ausgeschlossen werden, dass die Photodissoziation aus dem Thymin-Ion erfolgt. Synchrotron-VUV-Experimente,^[49] bei denen die Auftretensenergien von ionischen Fragmenten untersucht wurden, zeigen zwei Pfade auf, in deren Verlauf Wasserstoffatome aus dem Thymin-Ion freigesetzt werden (Siehe Abb. 3.3). Beide Pfade erfordern hohe Anregungsenergien, die nur durch mindestens drei Photonen des Anregungslasers aufgebracht werden könnten. Dies ist bei den vorliegenden Pulsenergien bis 1.1 mJ nicht sehr wahrscheinlich. Außerdem müssten ionische Fragmente bei $m/z=54\text{ amu}$ oder $m/z=82\text{ amu}$ im Massenspektrum sichtbar sein, was nicht der Fall ist.

3.1.1. Zeitaufgelöste Messungen

Delayscans wurden bei Pulsenergien zwischen 0.5 und 1.1 mJ und verschiedenen Anregungswellenzahlen zwischen 37037 und 42017 cm^{-1} aufgenommen. In allen Fällen steigt das Protonensignal auf der Zeitskala der verwendeten Laserpulse an. Es kann daher lediglich die Aussage getroffen werden, dass die Dissoziationsreaktion in weniger als 10 ns stattfindet. Exemplarisch ist ein Delayscan in Abb. 3.4 abgebildet.

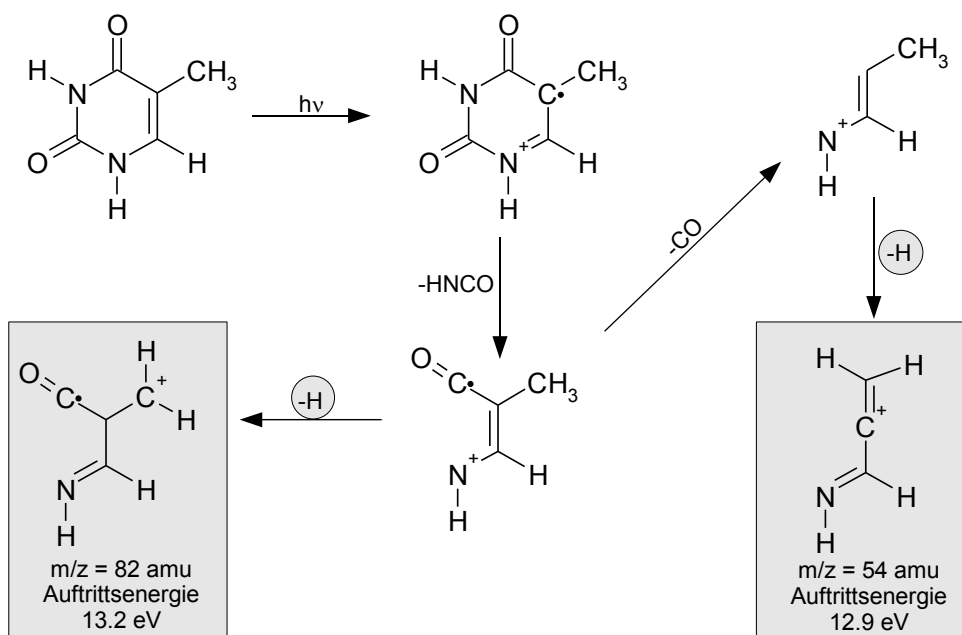


Abbildung 3.3.: Auszug aus dem VUV-Fragmentierungsschema^[49] des Thymin-Kations. Die beiden Kanäle, bei denen Wasserstoffatome freigesetzt werden, sind nur bei sehr hohen Anregungsenergien von 12.9 bzw. 13.2 eV zugänglich, was mindestens eine Dreiphotonenabsorption erfordern würde.

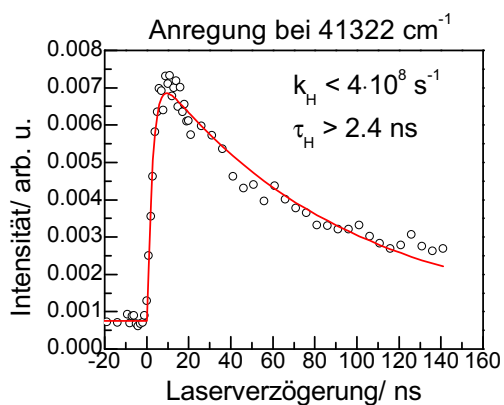


Abbildung 3.4.: Delayscan von Thymin. Der Anregungslaser wurde bei 0.7 mJ und 41322 cm⁻¹ (243 nm) betrieben. Die Anstiegszeit repräsentiert die zeitliche Auflösung der verwendeten Lasersysteme.

3.1.2. Dopplerprofile

Bei verschiedenen Anregungswellenzahlen zwischen 37037 und 42017 cm^{-1} und Anregungslaserpulsenergien zwischen 0.3 und 1.1 mJ wurden Dopplerprofile der Wasserstoffatomfragmente aufgenommen.

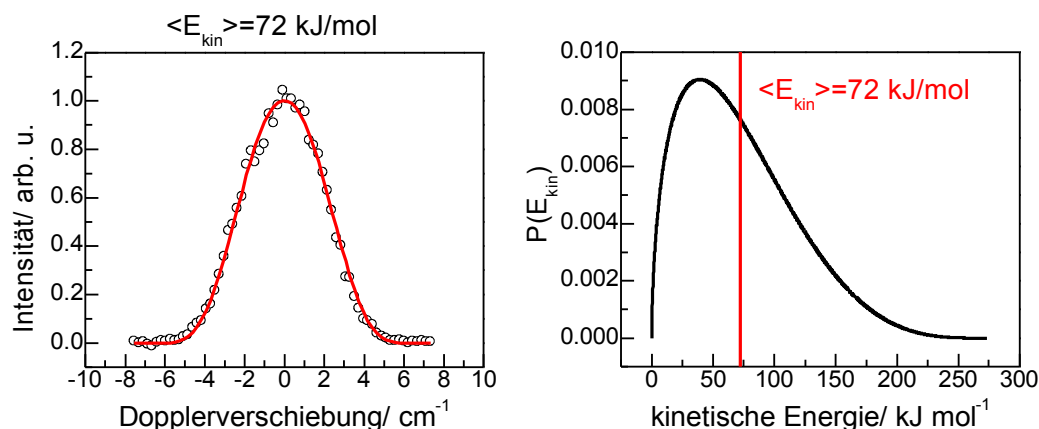


Abbildung 3.5.: Ein Dopplerprofil von Thymin bei 38462 cm^{-1} und 1.1 mJ Pulsenergie. Im rechten Bild ist die zugehörige kinetische Energieverteilung abgebildet, die aus einer Simulation gewonnen wurde.

Die beobachteten Dopplerprofile sind allesamt zu breit für einen Einphotonenprozess. Die maximale Überschussenergie für einen Einphotonenprozess wäre etwa 100 kJ/mol bei 38462 cm^{-1} . Bereits der kinetische Energieerwartungswert der Fragmente liegt zwischen 60 und 80 kJ/mol . Die Flanken der Dopplerprofile zeigen, dass noch bei Dopplerverschiebungen bis zu 6 cm^{-1} Signal vorliegt. Entsprechend der Dopplerbeziehung (Gleichung 2.10) entspricht dies einer maximalen kinetischen Fragmentenergie von 240 kJ/mol , was nur noch durch einen Zweiphotonenprozess erklärt werden kann.

Für die Auswertung der Dopplerprofile und die Bestimmung des kinetischen Energieerwartungswertes kam die *Forward-Convolution*-Methode zum Einsatz, die bereits in Abschnitt 2.2.1 beschrieben wurde. Die Profile sind allerdings Gaussförmig, sodass ein Gauss-Fit annähernd die gleichen Ergebnisse liefert.

Die Form der Dopplerprofile ändert sich nicht mit Variation der Pulsenergie des Anregungslasers. Ebenso ist keine signifikante Abhängigkeit der Dopplerprofilbreite von der Anregungswellenzahl zu beobachten. Die Gauss-Form deutet auf eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Fragmentenergien hin und damit auf einen statistischen Dissoziationsprozess.

Für einen Zweiphotonenprozess beträgt die maximale Überschussenergie bei 38462 cm^{-1} ca. 560 kJ/mol . Betrachtet man die Energieerwartungswerte der H-Fragmente unter Annahme einer Zweiphotonenabsorption, so ergeben sich Anteile an der Überschussenergie zwischen 10 und 20 %, was für statistische Zerfallsprozesse in aromatischen Systemen ein üblicher Wert ist.^[28]

3.1.3. Imaging-Experimente

Zusätzlich zur Dopplerspektroskopie wurde die Photofragmentation des Thymins auch mittels Slice-Imaging untersucht. Die Experimente wurden am *IESL/FORTH* in *Heraklion/Griechenland* durchgeführt. Thymin wurde hierzu, wie auch bei den anderen Experimenten, in einem gepulsten Molekularstrahl in eine Vakuumkammer expandiert. Die Anregung der Moleküle erfolgte, ebenso wie die Ionisation der gebildeten Wasserstoffatome, mit demselben Laser (Spectra-Physics MOPO-SL 730). Dieser wurde durch eine 300 mm-Linse in die Ionisationsregion fokussiert. Die Ionisation der Wasserstoffatome erfolgt hierbei nicht über Lyman- α -Photonen, sondern über einen [2+1]-REMPI-Prozess, in dessen Verlauf drei Photonen bei ca. 41129 cm^{-1} absorbiert werden. Der Laser wurde mit ca. 2 mJ/Puls betrieben.

Auch bei diesem Experiment tritt eine Dopplerverschiebung in Abhängigkeit von der Fragmentgeschwindigkeit entlang der Laserausbreitungsachse auf. Daher muss der Laser über einen Bereich von einigen cm^{-1} um die Zweiphotonen-Resonanz des Wasserstoffs durchgestimmt werden, um alle Fragmente zu erfassen. Währenddessen werden kontinuierlich die Signale des Imaging-Detektors mit einer CCD-Kamera erfasst und auf einem Rechner die erfassten Bilder akkumuliert, um das gesamte Bild zu erhalten.

Die kinetische Energieverteilung, die aus dem Image ermittelt wurde, ist in Abb. 3.6 dargestellt. Im wesentlichen handelt es sich um eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung, was sich mit den Erkenntnissen aus den Dopplerprofilen deckt. Der kinetische Energieerwartungswert wurde bei 75 mJ ermittelt, was ebenfalls die Ergebnisse der Dopplerspektroskopie bestätigt.

Zur Prüfung auf mögliche Anisotropie der Fragmentverteilung wurde ein Image mit Laserpolarisation senkrecht zur Flugrichtung des Molekularstrahls zum Detektor aufgenommen. Als Referenz dient ein Image, das mit Polarisation entlang der Flugachse ermittelt wurde (vgl. Abschnitt 2.2.3). Aus beiden Images wurde die Winkelverteilung ermittelt und normiert (siehe Abb. 3.7).

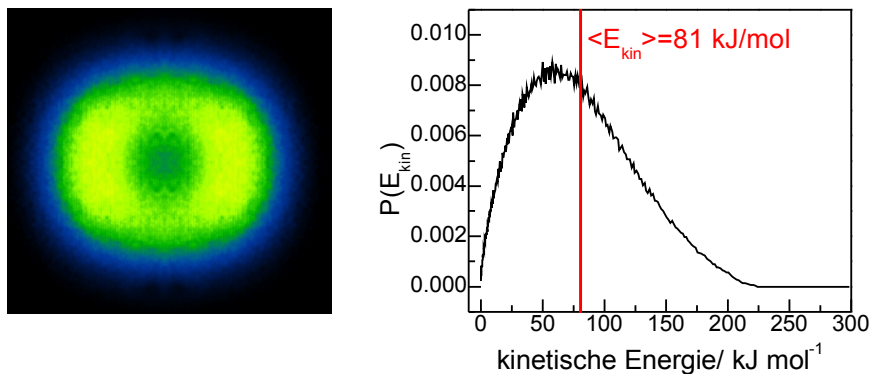


Abbildung 3.6.: Im linken Bild ist ein Photofragment-Image von Thymin bei 2 mJ und 41129 cm^{-1} abgebildet. Der rechte Graph zeigt die kinetische Energieverteilung, die aus dem Image bestimmt wurde. Der kinetische Energieerwartungswert liegt bei 75 kJ/mol und ist damit vergleichbar mit den Doppler-Experimenten.

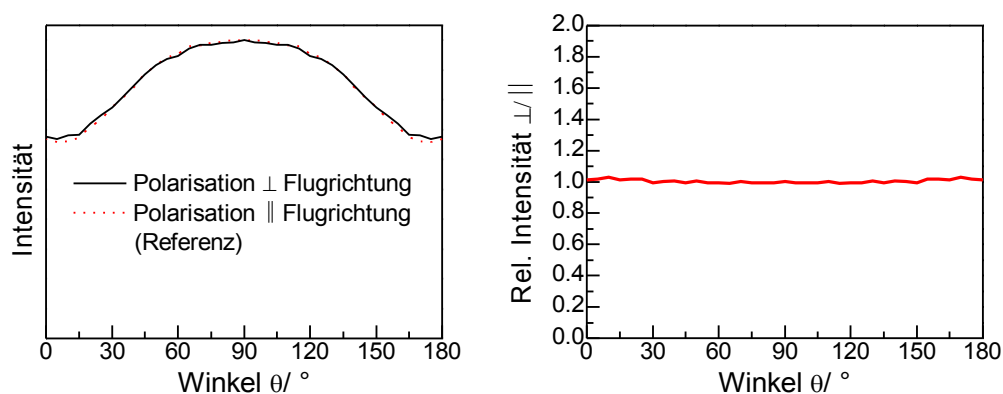


Abbildung 3.7.: Winkelverteilung der Thymin-Images. Im linken Diagramm ist die Winkelverteilung mit Laserpolarisation senkrecht und parallel zur Flugrichtung dargestellt. Der rechte Graph zeigt den Quotienten aus beiden. Dieser beträgt an allen Stellen 1, es ist kein Anzeichen für Anisotropie zu erkennen.

Die normierte Winkelverteilung ist bei beiden Messungen identisch. Der Quotient aus beiden beträgt an allen Stellen 1, was bedeutet, dass keine Anisotropie vorliegt. Auch dieses Ergebnis liegt im Einklang mit einem statistischen Dissoziationsprozess.

3.1.4. Diskussion

Die Photodissoziation im Thymin findet unabhängig von der eingestrahnten Wellenzahl oder Pulsenergie über einen statistischen Zweiphotonenprozess statt. Photodissoziation aus dem ionischen Zustand kann ausgeschlossen werden, da die entsprechenden Fragmentierungspfade sehr hohe Energie erfordern.^[49] Die dafür erforderliche Dreiphotonenabsorption ist bei der Leistung des unfokussierten Anregungslasers nicht wahrscheinlich. Außerdem sind die ionischen Fragmente, die im Verlauf dieser Dissoziationspfade auftreten müssten, in unseren Massenspektren nicht vorhanden.

Femtosekunden-zeitaufgelöste Photoelektronenspektren^[46] und Transienten-Ionisationspektren^[50,51] zeigen, dass zwei verschiedene Prozesse auf unterschiedlichen Zeitskalen an der Desaktivierung von Thymin beteiligt sind. Ein schneller Prozess mit einer Lebensdauer von ca. 100 fs^[51] wird mit einem IC-Prozess in Verbindung gebracht, in dessen Verlauf das Molekül direkt aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand übergeht. In theoretischen Untersuchungen konnten konische Durchschneidungen identifiziert werden, über die dieser Prozess mit hoher Effizienz erfolgen kann.^[52] Die hohe Geschwindigkeit dieses Prozesses ist wahrscheinlich verantwortlich dafür, dass Thymin kein strukturiertes elektronisches Spektrum besitzt. Unsere Untersuchungen liefern keine Informationen über diesen Prozess, da dabei keine Photodissoziation stattfindet. Vielmehr wird die Energie statistisch auf die Schwingungsmoden des Moleküls verteilt, sodass in einer einzelnen Mode nicht mehr genug Energie für die Photodissoziation zur Verfügung steht.

Ein zweiter, langsamerer Desaktivierungspfad mit einer Lebensdauer von über 100 ps^[50] führt über einen optisch dunklen Zustand, in den das Molekül ebenfalls durch eine konische Durchschneidung gelangen kann. Die Existenz dieses Zustands wurde neben den bereits erwähnten zeitaufgelösten Messungen^[46,50,51] auch durch nanosekunden-zeitaufgelöste $[1+1']$ -REMPI-Spektroskopie nachgewiesen.^[53] Sowohl theoretische^[52,54,55] als auch experimentelle Arbeiten stimmen darin überein, dass es sich bei dem dunklen Zustand um den niedrigsten angeregten $n\pi^*$ -Zustand handelt. Dieser liegt energetisch unterhalb des $\pi\pi^*$ -Zustands. Ein Teil der Moleküle in diesem Zustand kann durch Intersystem Crossing auch einen Triplett-Zustand bevölkern. Theoretische Arbeiten^[56,57] weisen

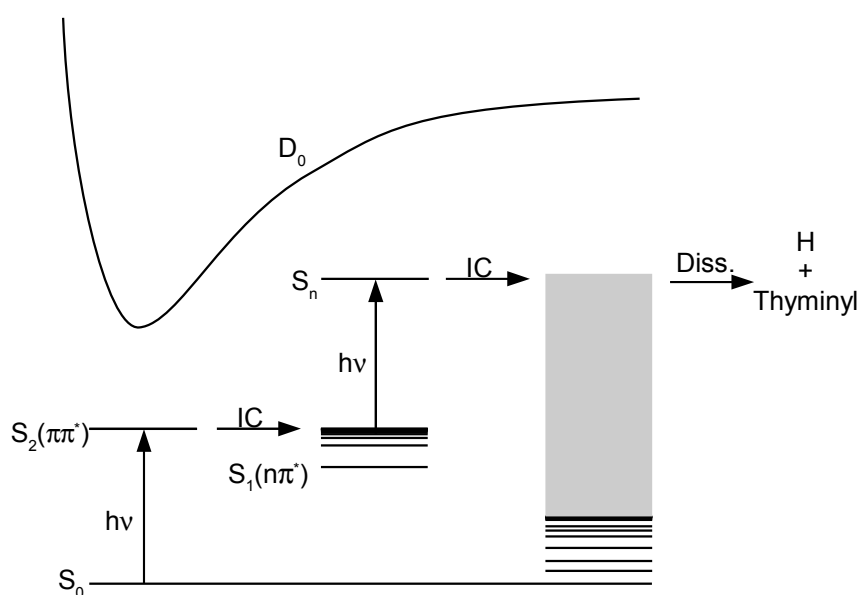


Abbildung 3.8.: Vorgeschlagener Dissoziationsmechanismus im Thymin. Nach Anregung in den ersten angeregten $\pi\pi^*$ -Zustand findet eine interne Konversion in einen dunklen Zustand S_d statt. Ein zweites Photon regt das Molekül von dort in einen hoch angeregten Zustand S_n an. Das Molekül wird hierbei nicht ionisiert, wahrscheinlich wegen eines schlechten Franck-Condon-Überlapps mit dem ionischen Zustand D_0 . Aus dem Zustand S_n geht das Molekül durch interne Konversion wieder in den elektronischen Grundzustand über, jedoch auf einem Niveau mit sehr hoher Schwingungsenergie. Aus diesem Zustand erfolgt dann die beobachtete Photodissoziation.

darauf hin, dass der niedrigste $^1n\pi^*$ -Zustand durch signifikante Spin-Bahn-Kopplung in einen $^3\pi\pi^*$ -Zustand wechseln kann. Dunkle $\pi\sigma^*$ -Zustände werden in Rechnungen einhellig oberhalb des niedrigsten $\pi\pi^*$ -Zustands gefunden. Daher erscheint ein weiterer Desaktivierungspfad unter Beteiligung von $\pi\sigma^*$ -Zuständen unwahrscheinlich.

Unsere Beobachtungen stehen im Einklang mit diesen Erkenntnissen. Sowohl die kinetische Energieverteilung der Fragmente als auch die isotrope Verteilung der Fragmente bestätigen einen statistischen Dissoziationsprozess nach Zweiphotonenabsorption. Es wurden keinerlei Anzeichen für eine direkte Dissoziation gefunden, wie sie bei Beteiligung von $\pi\sigma^*$ -Zuständen zu erwarten wäre. Eine Erklärung liefert folgender Mechanismus (siehe Abb. 3.8): Die Absorption eines Photons führt zunächst in den ersten angeregten $\pi\pi^*$ -Zustand, aus welchem ein Teil der Moleküle durch ein zweites Photon ionisiert wird, was den Peak im Massenspektrum bei $m/z = 126$ amu erklärt. Ein anderer Teil der Moleküle geht in den optisch dunklen $n\pi^*$ -Zustand über, aus dem ein weiteres

Photon absorbiert werden kann. Hierbei findet keine Ionisation statt, vermutlich wegen eines schlechten Franck-Condon-Überlapps mit dem ionischen Zustand D_0 . Statt dessen findet ein weiterer IC-Prozess statt, in dessen Verlauf das Molekül in einen hochangeregten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands wechselt. Aus diesem findet dann die beobachtete statistische Photodissoziation statt. Alternativ könnten Dissoziationspfade aus Triplett-Zuständen auftreten. Aufgrund der schnellen Reaktionsrate ist jedoch nicht davon auszugehen, dass dies der primäre Prozess ist.

3.2. Uracil

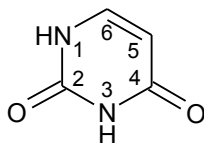
Die RNA-Base Uracil unterscheidet sich vom Thymin durch die fehlende Methylgruppe am Kohlenstoff-Atom C5 (zur Nummerierung siehe Schema in Tabelle 3.2). Wie Thymin kommt auch Uracil in der Gasphase nur in der kanonischen Keto-Form vor, was ebenfalls durch Infrarotspektren in der Gasphase belegt wurde.^[48]

Wie für Thymin wurden auch für Uracil DFT-Rechnungen (*BB1K*^[43]/*aug-cc-pVDZ*^[44]) durchgeführt, um die Dissoziationsenergien der Wasserstoffatome an verschiedenen Positionen zu vergleichen. Die berechneten X-H-Dissoziationsenergien (X=C, N) sind in Tabelle 3.2 aufgeführt. Es wird deutlich, dass die niedrigste Dissoziationsenergie mit 430 kJ/mol deutlich höher liegt als im Thymin (359 kJ/mol). Ebenso liegt das Ionisationspotential von Uracil mit 9.15 eV etwas höher als das des Thymins (8.82 eV), wie durch Photoionisationsmessungen mit VUV-Synchrotron-Strahlung ermittelt wurde.^[49]

Um die Photodissoziation zu charakterisieren, kamen sowohl Photofragment-Dopplerspektroskopie als auch Photofragment-Imaging zu Einsatz. Die Imaging-Experimente beschränken sich dabei auf die undeuterte Spezies. Die Ionisation der Wasserstoffatome erfolgte sowohl bei der Dopplerspektroskopie als auch bei den Imaging-Experimenten durch einen [1+1']-REMPI-Prozess mit Lyman- α -VUV-Photonen.

Uracil (*Sigma-Aldrich*, $\geq 99\%$) und *N, N*-Dideuterouracil (*CDN Isotopes*) wurden ohne weitere Aufreinigung auf Glaswolle in das Probengefäß der Molekularstrahlquelle eingebracht und bei 200–230 °C in einem Molekularstrahl mit Argon bzw. Helium ins Vakuum expandiert. Das Photodissoziationsverhalten wurde bei verschiedenen Anregungsenergien zwischen 38461 cm⁻¹ und 42553 cm⁻¹ untersucht. Die Leistung des Anregungslasers wurde zwischen 0.2 und 1.3 mJ variiert.

Aus den Massenspektren (Abb. 3.9) ist ersichtlich, dass Uracil im Gegensatz zu Thymin nicht durch den Anregungslaser allein ionisiert wird. Die Energie der Lyman- α -Photonen des Ionisationslasers ist zwar höher als die Ionisationsschwelle, es findet jedoch trotzdem keine Ionisation statt. Erst wenn beide Laser aktiv sind, tritt das Ionensignal des Uracils auf. Cluster konnten im Massenspektrum nicht beobachtet werden. Das Wasserstoffsignal tritt ebenfalls nur auf, wenn der Anregungslaser aktiv ist. Es existiert kein Hintergrundsignal, das durch den Ionisationslaser allein hervorgerufen würde. Daher konnte auch bei der Aufnahme der Dopplerprofile auf eine Hintergrundmessung verzichtet werden.



Position	kJ/mol	cm ⁻¹
N1	430	≈ 36000
C5	487	≈ 40700
N3	499	≈ 41700
C6	512	≈ 42800

Tabelle 3.2.: Berechnete Wasserstoff-Dissoziationsenergien von Uracil im kanonischen Tautomer.

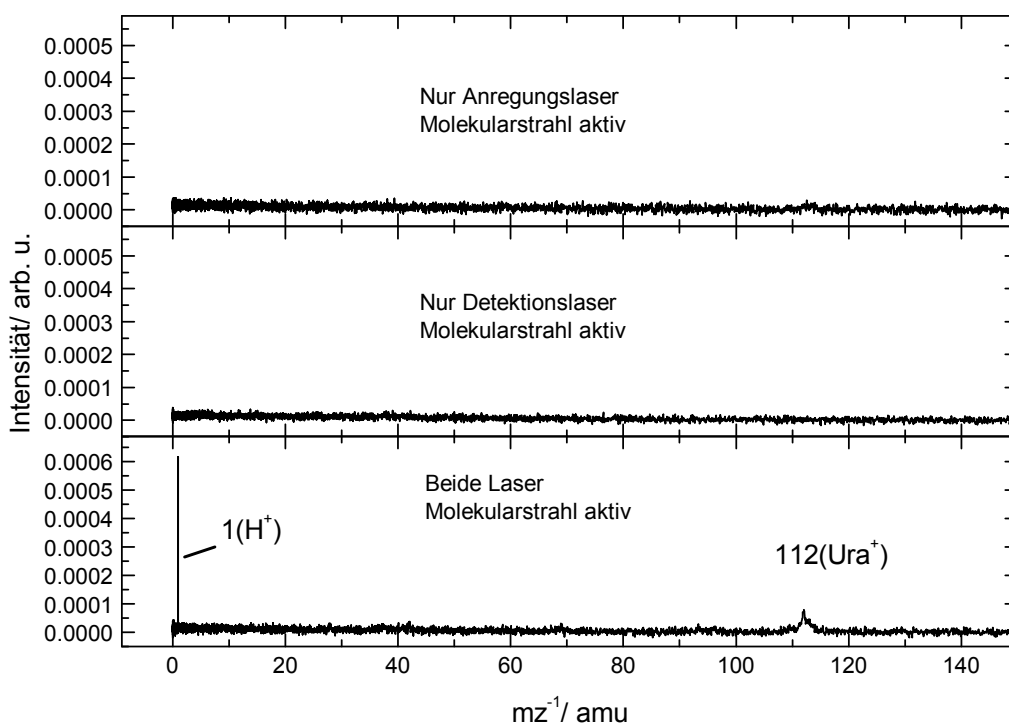


Abbildung 3.9.: Massenspektren von Uracil. Der Anregungslaser wurde mit 1.1 mJ bei 40161 cm⁻¹ betrieben, der Abfragelaser mit 12 mJ bei 27420 cm⁻¹. Der Anregungslaser allein ist nicht ausreichend, um Uracil zu ionisieren. Wird nur der Detektionslaser eingestrahlt, ist ebenfalls kein Signal zu erkennen.

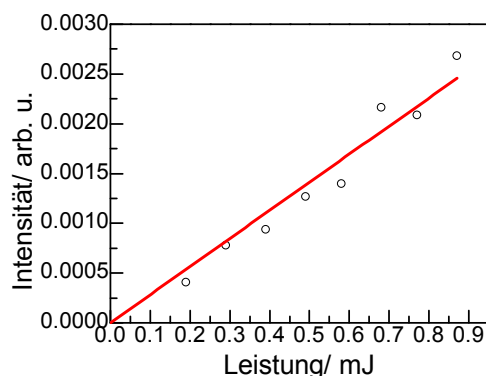


Abbildung 3.10.: Die Intensität des H-Signals in ist gegen die Leistung des Anregungslasers bei 40161 cm^{-1} (249 nm) aufgetragen. Die Kurve folgt einem annähernd linearen Verlauf. Dies deutet darauf hin, dass die Absorption des ersten Photons der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Photodissoziation ist.

Betrachtet man die Intensität des Wasserstoffsignals in Abhängigkeit von der Leistung des Anregungslasers (siehe Abb. 3.10), so zeigt sich ein annähernd linearer Verlauf. Dies deutet darauf hin, dass die Absorption des ersten Photons der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Photodissoziation ist.

Wie auch im Thymin kann dissoziative Photoionisation als Ursprung der detektierten Wasserstoffatome ausgeschlossen werden. Die Auftretensenergien ionischer Uracil-Fragmente, die ebenfalls durch VUV-Synchrotron-Experimente^[49] ermittelt wurden, zeigen, dass Wasserstoffatome aus dem Uracilylkation erst ab einer Anregungsenergie von 13.4 eV auftreten können. Auch hierzu wären wieder drei Photonen des Anregungslasers notwendig, was aufgrund der niedrigen Intensitäten von maximal 1.3 mJ pro Puls unwahrscheinlich ist. Dies wird dadurch bestätigt, dass keine Signale an den Fragmentkanälen $m/z = 40\text{ amu}$ oder 68 amu beobachtet werden, die mit den ionischen Fragmentationskanälen einhergehen sollten.

3.2.1. Zeitaufgelöste Messungen

Es wurden Delayscans von Uracil bei verschiedenen Anregungsenergien aufgenommen. In Abb. 3.12 ist ein Delayscan bei 40161 cm^{-1} (249 nm) abgebildet. Delayscans bei 38461 cm^{-1} , 39600 cm^{-1} und 42553 cm^{-1} zeigen dasselbe Verhalten. Das gleiche gilt für die ^1H - und ^2D -Signale der deuterierten Spezies bei 39600 cm^{-1} . Der Anstieg des Was-

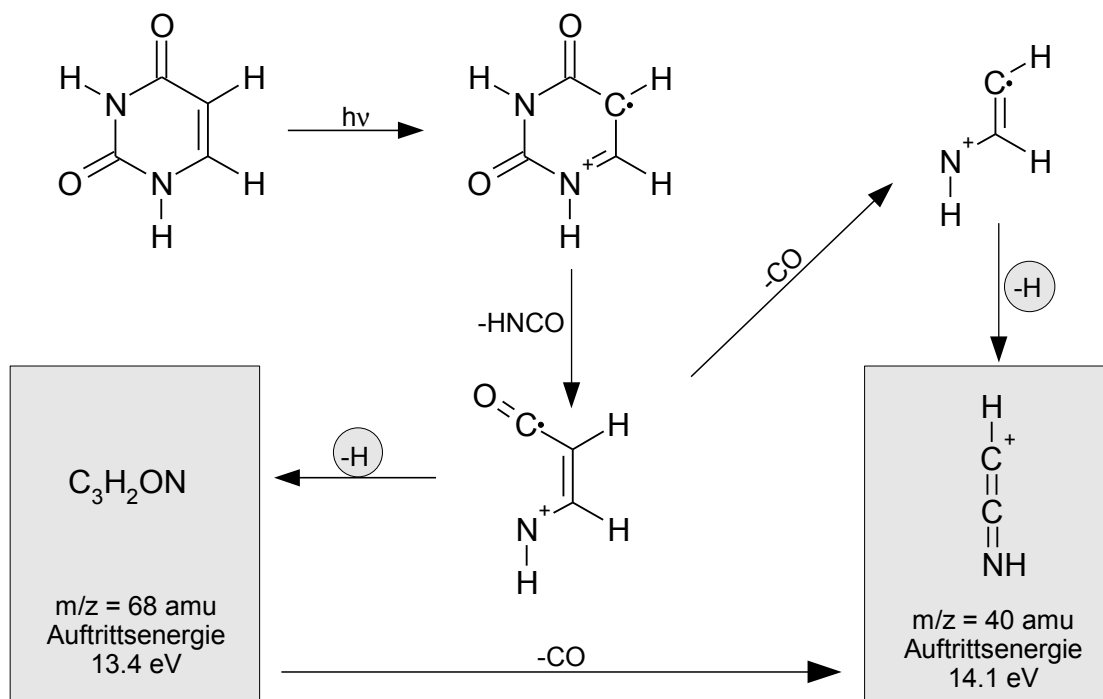


Abbildung 3.11.: Auszug aus dem VUV-Fragmentierungsschema^[49] des Uracilkations mit Auftrittsennergien. Die Freisetzung von Wasserstoffatomen aus dem Ion erfolgt erst ab Anregungsenergien > 13.4 eV. Hierzu müssten drei Photonen des Anregungslasers absorbiert werden, was bei der eingestrahelten Leistung unwahrscheinlich ist.

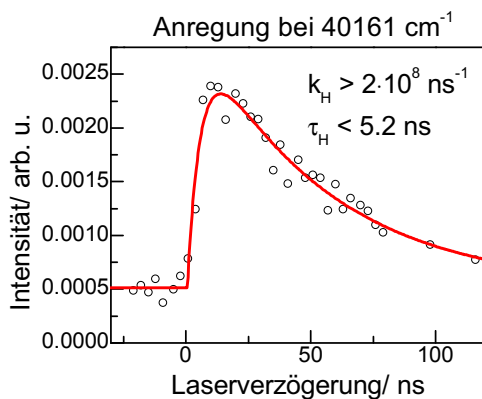


Abbildung 3.12.: Delayscan von Uracil. Der Anregungslaser wurde bei 0.7 mJ und 40161 cm^{-1} (249 nm) betrieben. Die Anstiegszeit repräsentiert die zeitliche Auflösung der verwendeten Lasersysteme.

serstoffsignals ist, wie beim Thymin auch, auf der Zeitskala der verwendeten Laser und kann daher nicht aufgelöst werden. Aus der Messung kann lediglich geschlossen werden, dass die Photodissoziationsreaktion in weniger als 5-10 ns abläuft.

3.2.2. Dopplerprofile

Bei 38461, 39600, 40161 und 42553 cm^{-1} wurden Dopplerprofile von undeutertem Uracil aufgenommen. Die kinetische Energieverteilung wurde durch die Dopplerfit-Simulation aus den Profilen ermittelt. Die Form der Profile und die Geschwindigkeitsverteilungen sind unabhängig von Anregungsenergie und Anregungslaserintensität. Abb. 3.13 zeigt exemplarisch ein Dopplerprofil bei 40161 cm^{-1} und 1.25 mJ Pulsenergie des Anregungslasers. Daneben ist die simulierte Geschwindigkeitsverteilung abgebildet. Die

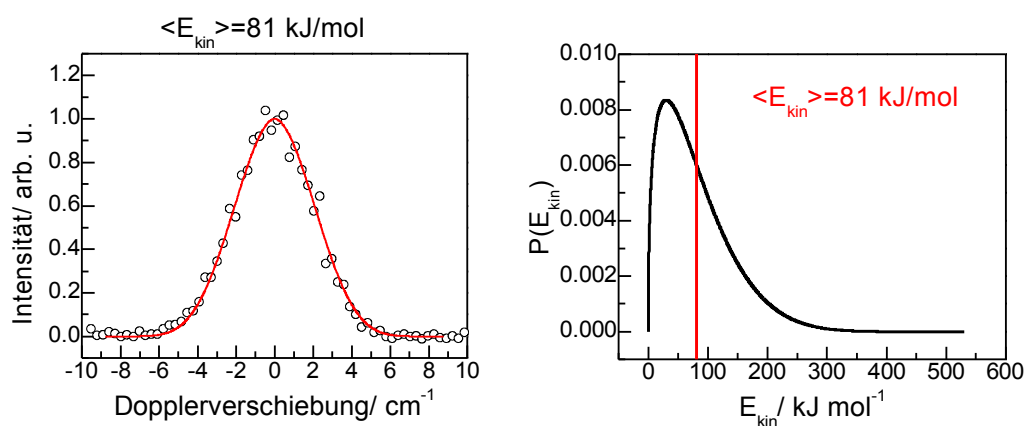


Abbildung 3.13.: Ein Dopplerprofil von Uracil bei 40161 cm^{-1} (249 nm) und 1.25 mJ Pulsenergie. Im rechten Bild ist die simulierte kinetische Energieverteilung dargestellt.

Dopplerprofile sind durchgehend gaußförmig, was für eine statistische Dissoziationsreaktion spricht. Die kinetische Energieverteilung der Wasserstofffragmente entspricht einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung. Die breite Form der Dopplerprofile lässt sich, wie auch im Thymin, nur durch einen Zweiphotonenprozess begründen: Die maximalen Dopplerverschiebungen, die aus den Flanken des Profils abgeschätzt werden können, betragen ca. 6 cm^{-1} . Dies entspricht gemäß der Dopplerbeziehung einer maximalen kinetischen Energie von ca. 240 kJ/mol, was weit über der höchsten Überschussenergie für einen Einphotonenprozess (ca. 50 kJ/mol bei 40161 cm^{-1}) liegt. Die kinetischen Energieerwartungswerte, die aus den simulierten Geschwindigkeitsverteilungen ermittelt wurden, schwanken zwischen 60 und 85 kJ/mol. Diese Werte liegen zwischen 10 und 20 % der

Überschussenergie für einen Zweiphotonenprozess (ca. 530 kJ/mol bei 40161 cm^{-1}). Auch dies sind typische Werte für statistische Photodissoziationsreaktionen an aromatischen Molekülen.^[28]

3.2.3. Photofragment-Images

Auch am Uracil wurden Photofragment-Imaging-Messungen durchgeführt. Uracil wurde bei 200 °C in 300 mbar Helium ins Vakuum expandiert und bei 1.7 mJ und 39600 cm^{-1} angeregt. Der verwendete Laser (Spectra Physics MOPO) wurde mit einer 300 mm-Linse leicht in den Molekularstrahl fokussiert. Im Gegensatz zum Thymin kam zur Detektion der Wasserstoffatome ein [1+1']-REMPI-Schema mit Lyman- α -VUV zur Anwendung. Die Protonen wurden zum Imaging-Detektor beschleunigt und Slice-Images der Fragmentwolken aufgenommen.

Im Verlauf des Experiments wurden die Gitter der verwendeten Ionenoptik durch deponiertes Uracil verunreinigt. Eine zuverlässige Kalibrierung der Messung war deshalb nicht mehr möglich. Aus den aufgenommenen Images können daher lediglich qualitative Aussagen über das Anisotropieverhalten der Photofragmentation gezogen werden.

Das resultierende symmetrisierte Image ist in Abb. 3.14 dargestellt. Daneben ist die Winkelverteilung der Photofragmente abgebildet. Es handelt sich hierbei wieder um den Quotienten aus Messungen mit Laserpolarisation senkrecht und parallel zur Flugachse. Die Winkelverteilung ist annähernd isotrop. Dies spricht ebenfalls für eine statistische Photodissoziation.

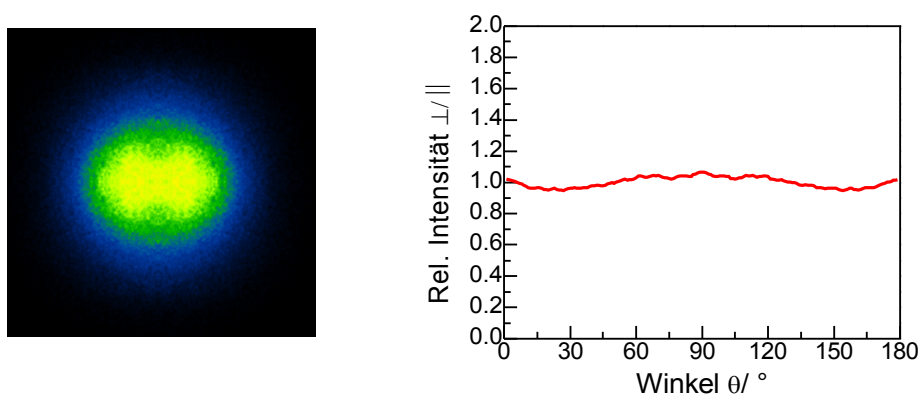


Abbildung 3.14.: Photofragment-Image von Uracil und die zugehörige Winkelverteilung.

3.2.4. Messungen an N,N-Dideuterouracil

Von N,N-Dideuterouracil wurden Dopplerprofile und Delayscans aufgenommen, um eine mögliche Regioselektivität der Photodissoziation zu prüfen und die Beteiligung von Tunneleffekten für die Dissoziationsreaktionen zu untersuchen. Die zeitaufgelösten Messungen bei 39600 cm^{-1} (Abb. 3.15) zeigen das gleiche Verhalten wie die Delayscans des undeuterten Uracils. Sowohl der Anstieg des Fragmentsignals im ^1H -Kanal als auch der des ^2D -Signals ist auf der Zeitskala der verwendeten Laser. Es kann kein Unterschied zwischen den Fragmentationsraten an deuterierten und undeuterten Positionen gemessen werden.

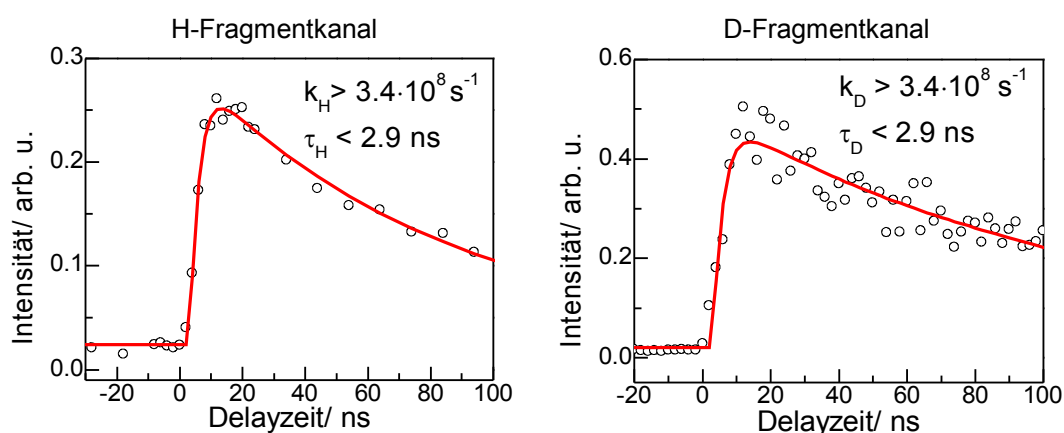


Abbildung 3.15.: Delayscans von N,N-Dideuterouracil mit Anregungslaser bei 39600 cm^{-1} . Sowohl die die Photodissoziation von ^1H als auch die von ^2D -Atomen ist auf der Zeitskala der verwendeten Laser. Es ist dabei kein Unterschied zwischen den beiden Isotopen erkennbar.

Die Dopplerprofile von N,N-Deuterouracil sind in Abb. 3.16 gezeigt. Der Anregungslaser wurde hierbei bei 39600 cm^{-1} und 1.25 mJ betrieben. Es wird deutlich, dass keine Regioselektivität bei der Photodissoziation vorhanden ist. Die Signale von Wasserstoff- und Deuteriumatomen sind in etwa gleich stark.

Die kinetischen Energieerwartungswerte von ^1H und ^2D , die über die Translationstemperatur aus der Halbwertsbreite eines Gauß-Fits berechnet wurden, liegen beide bei ca. 70 kJ/mol und sind damit vergleichbar mit denen des undeuterten Uracils. Auch hier gibt es keinen signifikanten Unterschied zwischen den beiden Isotopen.

Das Deuterierungsexperiment stützt die Interpretation, dass es sich bei der Photodissoziation des Uracils um eine statistische Photodissoziation nach Zweiphotonenabsorption

handelt.

Sollten im Verlauf der Desaktivierung Tunnelprozesse unter Beteiligung der stickstoffgebundenen Wasserstoffatome auftreten, so müssten diese mit Deuteriumatomen deutlich langsamer ablaufen. Da kein Unterschied zwischen dem Photodissoziationsverhalten von Wasserstoffatomen und Deuterium festzustellen ist, können Tunnelprozesse ausgeschlossen werden.

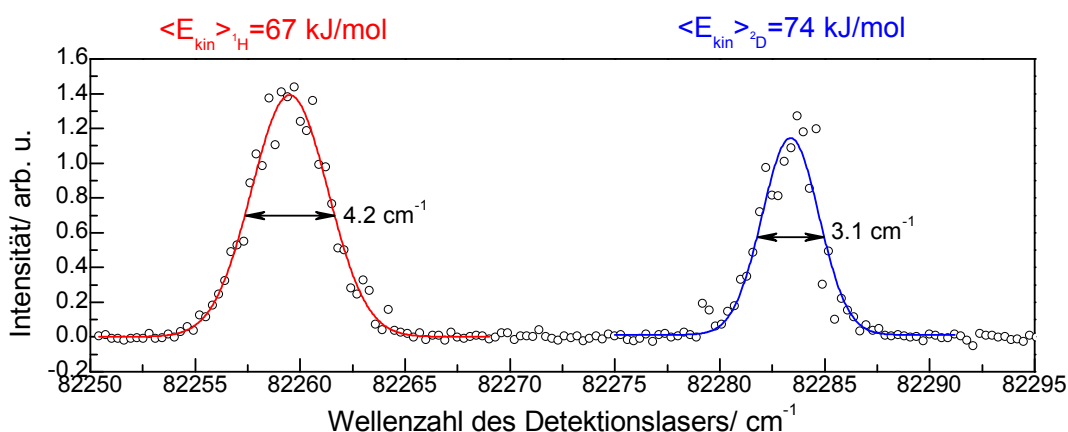


Abbildung 3.16.: Dopplerprofile von N,N-Dideuterouracil. Die Anregung erfolgte bei 39600 cm^{-1} . Sowohl die Signalintensität als auch die kinetische Energieverteilung von ^1H - und ^2D -Atomen ist vergleichbar. Es kann keine Regioselektivität der Photodissoziation nachgewiesen werden. Auch ergeben sich keine Hinweise auf eine Beteiligung von Tunnelprozessen.

3.2.5. Diskussion

Das Photodissoziationsverhalten des Uracils ist im wesentlichen vergleichbar mit dem des Thymins. Auch hier tritt eine statistische Photodissoziation nach Absorption zweier Photonen auf. Auf die Beteiligung von $\pi\sigma^*$ -Zuständen wie im Adenin wurde ebenfalls kein Hinweis gefunden. Das Erklärungsmodell für den Photodissoziationsmechanismus ist daher analog zu dem des Thymins.

Nach Absorption des ersten Photons und Anregung in den niedrigsten $\pi\pi^*$ -Zustand geht das Molekül durch Internal Conversion schnell in einen $n\pi^*$ -Zustand über, aus welchem ein zweites Photon absorbiert wird. Aus dem daraus resultierenden hochange-

regten Zustand findet Internal Conversion in einen hochangeregten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands statt, aus welchem das Molekül in einer statistischen Dissoziation Wasserstoff verliert.

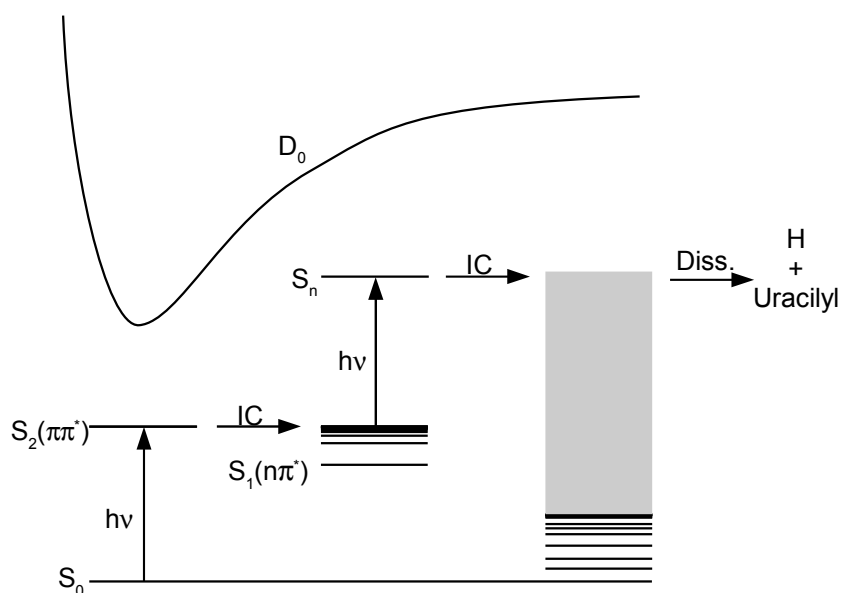


Abbildung 3.17.: Dissoziationsmechanismus des Uracils. Nach Anregung in den ersten angeregten $\pi\pi^*$ -Zustand findet eine interne Konversion in den darunter liegenden $n\pi^*$ -Zustand statt. Ein zweites Photon regt das Molekül von dort in einen hoch angeregten Zustand an, aus dem interne Konversion in den elektronischen Grundzustand erfolgt. Anschließend erfolgt statistische Photodissoziation aus dem Grundzustand.

Entsprechend theoretischer Arbeiten^[58] könnte das Molekül durch einen ISC-Prozess vom $^1n\pi^*$ -Zustand in einen Triplettzustand vom Typ $^3\pi\pi^*$ wechseln. Die nahezu lineare Abhängigkeit des Wasserstoffsignals von der Anregungslaserleistung legt jedoch nahe, dass die Absorption des ersten Photons der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die Photodissoziation ist und die Absorption des zweiten Photons schneller erfolgt. Aufgrund der typischerweise langsamen Raten von ISC-Prozessen spricht dies gegen die Absorption des zweiten Photons aus dem Triplett-Zustand.

3.3. 5-Methylcytosin

Die DNA-Base Cytosin kann durch thermische Desorption nicht in die Gasphase überführt werden. Statt dessen wurde die methylierte Spezies 5-Methylcytosin untersucht. 5-Methylcytosin wird in Zellen durch Methyltransferasen gebildet und spielt eine Rolle bei der Erkennung unterschiedlicher DNA-Fragmente in der Zelle.^[59] 5-Methylcytosin könnte bei der Entstehung von Hautkrebs eine besondere Rolle spielen, da bei Bestrahlung entsprechender DNA-Segmente mit natürlichem Sonnenlicht eine deutlich höhere Häufigkeit von Pyrimidin-Photodimeren festgestellt wurde.^[60]

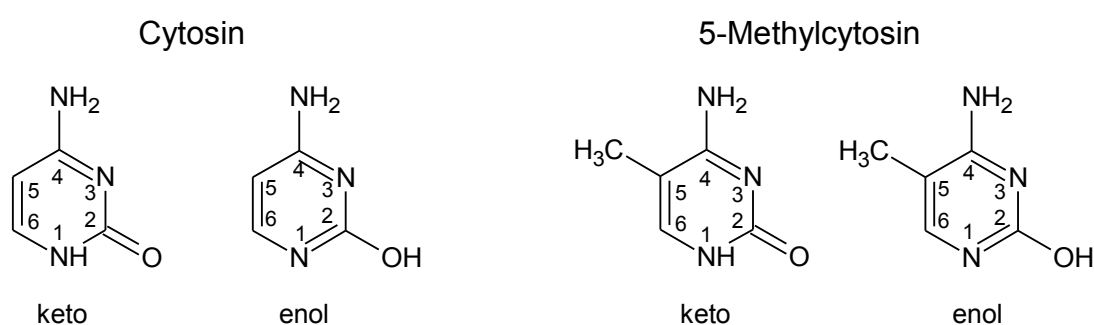


Abbildung 3.18.: Die in der Gasphase vorkommenden Tautomere von Cytosin und 5-Methylcytosin. Die Keto-Tautomere weisen ein REMPI-Spektrum zwischen 31200 und 32200 cm^{-1} auf, die Enol-Tautomere zwischen 36000 und 37600 cm^{-1} .^[10]

REMPI-Experimente an Cytosin und 5-Methylcytosin zeigen jeweils für beide Moleküle Spektren in zwei verschiedenen Bereichen, die verschiedenen Tautomeren der Moleküle zugeordnet wurden.^[10] Das kanonische Keto-Tautomer des Cytosins besitzt ein Spektrum zwischen ca. 31600 und 32200 cm^{-1} , während das Keto-Tautomer des 5-Methylcytosins bereits ein Spektrum zwischen ca. 31200 und 31600 cm^{-1} aufweist. Die in der Gasphase ebenfalls vorhandenen Enol-Tautomere der Moleküle besitzen weniger deutlich strukturierte Spektren in der Region zwischen 36000 und 37600 cm^{-1} .

Für beide Tautomere des 5-Methylcytosins wurden DFT-Rechnungen ($BB1K^{[43]}/aug-cc-pVDZ^{[44]}$) zur Bestimmung der Dissoziationsenergie an den verschiedenen Wasserstoff-Positionen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Aus den Rechnungen ist erkennbar, dass eine homolytische Wasserstoff-Dissoziation an der Methylgruppe deutlich leichter stattfindet als an den anderen möglichen Positionen. Dies deckt sich auch mit den Rechnungen am Thymin, bei dem ebenfalls eine Dissozia-



keto-Form			enol-Form		
Position	kJ/mol	cm ⁻¹	Position	kJ/mol	cm ⁻¹
C6	454	≈ 38000	C6	433	≈ 36200
N1	405	≈ 33900	O	456	≈ 38200
<i>amino-N</i>	430	≈ 36000	<i>amino-N</i>	403	≈ 33700
<i>methyl-C</i>	360	≈ 30100	<i>methyl-C</i>	363	≈ 30313

Tabelle 3.3.: Berechnete Wasserstoff-Dissoziationsenergien der beiden relevanten Tautomere des 5-Methylcytosins.

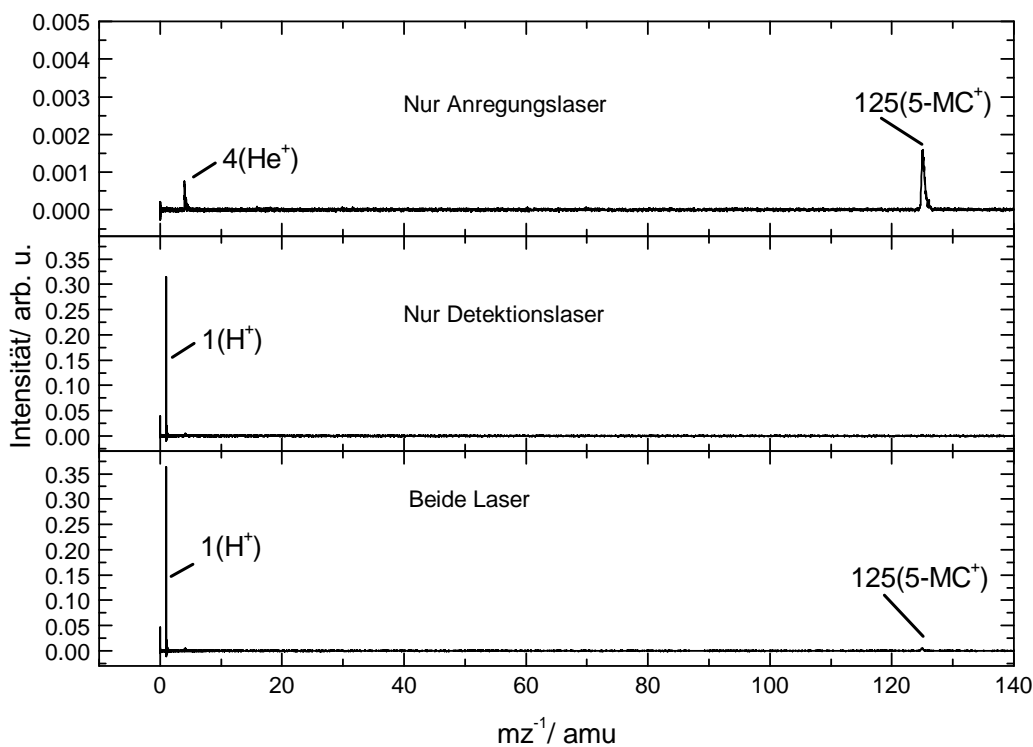


Abbildung 3.19.: Massenspektren von 5-Methylcytosin bei einer Quelltemperatur von 220 °C. Der Anregungslaser wurde bei 37100 cm⁻¹ und ca. 1 mJ betrieben. Es ist deutlich erkennbar, dass der Detektionslaser allein bereits massiv Wasserstoffatome aus dem Molekül freisetzt. Der Anregungslaser hat keinen weiteren Effekt auf die Intensität des Wasserstoffsignals.

tion in Methylposition thermodynamisch begünstigt ist. Im Rahmen des methodischen Fehlers sind die H-Dissoziationsenergien beider 5-Methylcytosin-Tautomere an der Methylgruppe identisch.

Für unsere Experimente wurde 5-Methylcytosin (*Alfa Aesar*, 99%) bei ca. 220 °C in einem Molekularstrahl mit Helium ins Vakuum expandiert. Massenspektren sind in Abb. 3.19 dargestellt. Deutlich wird daraus, dass ein starkes Wasserstoff-Signal auftritt, sobald der Lyman- α -Detektionslaser aktiv ist. Das Wasserstoffsignal ist völlig unabhängig von der Aktivität des Anregungslasers, was bei Anregungslaserwellenzahlen von 36327 cm^{-1} und 37000 cm^{-1} getestet wurde.

Da kein Zweifarbenkontrast vorliegt, konnten keine zeitaufgelösten Messungen zur Bestimmung der Dissoziationsrate durchgeführt werden.

3.3.1. Dopplerprofile bei 27420/82259 cm^{-1}

Aufgrund des fehlenden Zweifarbenkontrasts wurden die Dopplerprofile mit dem Lyman- α -Detektionslaser ohne zusätzlichen Anregungslaser aufgenommen. Es ist hierbei anzunehmen, dass das Molekül mehrere Photonen der Laserfundamentalen bei 27420 cm^{-1} absorbiert und anschließend dissoziiert. Die Leistung des Lasers wurde in der Fundamentalen zwischen 2 und 12 mJ variiert.

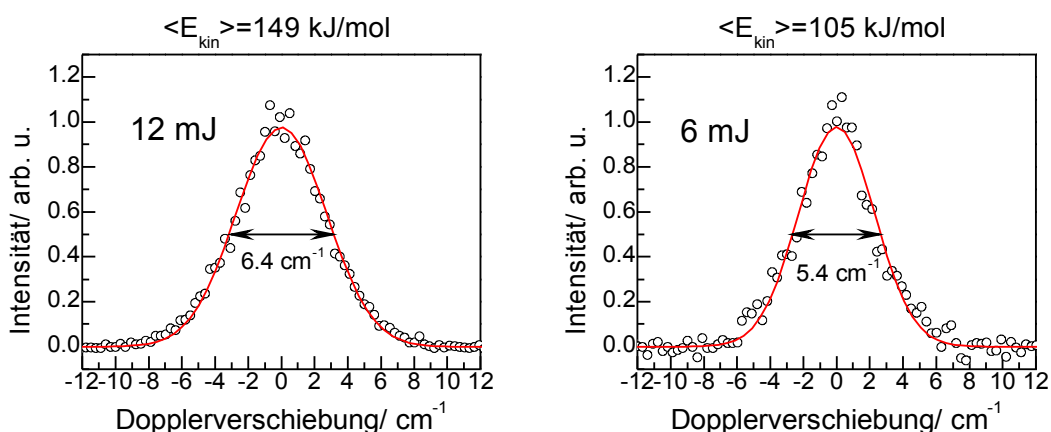


Abbildung 3.20.: Dopplerprofile von 5-Methylcytosin bei 27420/82259 cm^{-1} . Das linke Profil wurde bei 12 mJ Laserleistung aufgenommen, das rechte bei 6 mJ.

Zur Auswertung wurde eine Gaußkurve an die Dopplerprofile gefittet und aus der Halbwertsbreite über die Translationstemperatur der kinetische Energieerwartungswert be-

rechnet. Die Dopplerprofile sind abhängig von der Laserleistung unterschiedlich breit. Bei 12 mJ beträgt die Halbwertsbreite 6.4 cm^{-1} , bei 9 mJ 5.8 cm^{-1} und bei 6 mJ noch 5.4 cm^{-1} . Bei tieferen Leistungen ist das Signal/Rausch-Verhältnis zu schlecht, um eine seriöse Auswertung zuzulassen. Aus den Halbwertsbreiten ergeben sich kinetische Energieerwartungswerte von ca. 150, 120 und 105 kJ/mol , in Reihenfolge abnehmender Laserleistung. Die maximalen Dopplerverschiebungen, die aus den Flanken der Dopplerprofile abgeschätzt wurden, betragen bei allen Profilen etwa $7\text{--}8 \text{ cm}^{-1}$, was entsprechend der Dopplerbeziehung einer maximalen kinetischen Energie zwischen 330 und 430 kJ/mol entspricht.

Ein Photon bei 27420 cm^{-1} reicht entsprechend der Rechnungen nicht aus, die Photo-dissoziation auszulösen. Bei einer Zweiphotonenabsorption beträgt die maximale Überschussenergie ca. 300 kJ/mol , was nicht ausreicht, um die schnellsten Wasserstoffatome, die die Flanken der Dopplerprofile bilden, zu erklären. Daher muss davon ausgegangen werden, dass zumindest ein Teil der gebildeten Wasserstoffatome aus einem Dreiphotonenprozess stammt. Es werden jedoch auch Wasserstoffatome durch Zweiphotonenprozesse freigesetzt, weshalb die Halbwertsbreite der Dopplerprofile mit abnehmender Leistung kleiner wird.

3.3.2. Dopplerprofile bei 41129 cm^{-1}

Um 5-Methylcytosin neben 27420 cm^{-1} bei einer weiteren Anregungswellenzahl untersuchen zu können, wurden auch Messungen bei 41129 cm^{-1} durchgeführt. Bei diesem Einfarbenexperiment wurde der Laser bei einer Leistung von 1.1 mJ mit einer 300 mm -Linse in die Ionisationsregion der Vakuumapparatur fokussiert. Die Ionisation der gebildeten Wasserstofffragmente erfolgte durch einen [2+1]-REMPI-Prozess mit drei Photonen bei 41129 cm^{-1} .

Um die Dopplerprofile aufzunehmen, wurde der Laser zwischen 41110 und 41147 cm^{-1} durchgestimmt. Da die Dopplerverschiebungen hierbei auf 41129 cm^{-1} bezogen sind und nicht wie in allen anderen Fällen auf 82259 cm^{-1} , bewirkt die gleiche Fragmentgeschwindigkeit v_y nur die halbe Dopplerverschiebung $\Delta\tilde{\nu}$. Die Profile erscheinen daher grundsätzlich schmaler als die Profile, die mit VUV-Detektion aufgenommen wurden.

Abb. 3.21 zeigt ein Dopplerprofil von 5-Methylcytosin bei 41129 cm^{-1} . Die maximale Dopplerverschiebung beträgt ca. 3 cm^{-1} , was einer Fragmentgeschwindigkeit von ca. 22000 m/s oder einer kinetischen Energie von 240 kJ/mol entspricht. Die maximale Über-

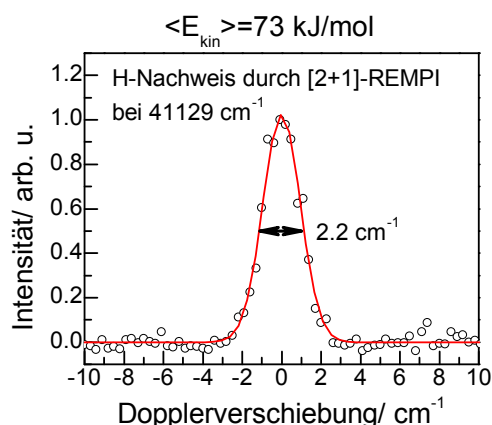


Abbildung 3.21.: Dopplerprofil von 5-Methylcytosin bei 41129 cm^{-1} . Die Ionisation der Wasserstoffatome erfolgte durch einen [2+1]-REMPI-Prozess mit Photonen bei 41129 cm^{-1} . Die Dopplerverschiebungen fallen daher gegenüber einem Profil bei 82259 cm^{-1} deutlich kleiner aus, die kinetische Energie der Fragmente ist jedoch im wesentlichen dieselbe.

schussenergie für einen Einphotonenprozess würde ca. 130 kJ/mol betragen, die Breite der Dopplerprofile muss daher auf einen Zweiphotonenprozess zurückgeführt werden.

Aus der Halbwertsbreite von 2.2 cm^{-1} wurde über die Translationstemperatur ein kinetischer Energieerwartungswert von ca. 73 kJ/mol berechnet. Dies entspricht für einen Zweiphotonenprozess bei 41129 cm^{-1} einem Anteil an der Überschussenergie (ca. 630 kJ/mol) von 12 %, was wiederum im typischen Bereich für statistische Photodissoziationsprozesse liegt.^[28]

Die Dopplerprofile des 5-Methylcytosins bei $27420/82259 \text{ cm}^{-1}$ und 41129 cm^{-1} zeigen allesamt ein statistisches Dissoziationsverhalten nach Absorption von zwei oder drei Photonen. Bei $27420/82259 \text{ cm}^{-1}$ liegen Zweiphotonen- und Dreiphotonenprozesse nebeneinander vor. Mit zunehmender Intensität des Lasers nimmt die Häufigkeit der Dreiphotonenprozesse zu, was sich darin zeigt, dass die Dopplerprofile breiter werden.

Die Dopplerprofile bei 41129 cm^{-1} wurden nur in einem Leistungsbereich zwischen 1.1 und 1.3 mJ aufgenommen und deuten dort auf einen Zweiphotonenprozess hin.

In beiden Fällen spricht sowohl die Gaußform der Profile als auch der Erwartungswert der kinetischen Energie für einen statistischen Photodissoziationsprozess.

Keines der Dopplerprofile liefert einen Hinweis auf einen direkten Dissoziationsprozess

unter Beteiligung eines $\pi\sigma^*$ -Zustands. Insofern decken sich die Ergebnisse im wesentlichen mit denen des Thymins oder des Uracils. Da 5-Methylcytosin in mindestens zwei Tautomeren in der Gasphase vorliegt,^[10] kann nicht klar bestimmt werden, welche der Tautomere an der beobachteten Photodissoziation beteiligt sind. Daher kann aus den Ergebnissen auch keine detailliertere Aussage über den Mechanismus getroffen werden. Es wäre jedoch zumindest für das keto-Tautomer durchaus plausibel, wenn die Photodissoziation über einen ähnlichen Mechanismus verläuft wie im Thymin oder Uracil.

3.4. Gesamtbetrachtung

Bei den drei untersuchten Pyrimidinbasen Thymin, Uracil und 5-Methylcytosin wurde in allen Fällen ein statistischer Photodissoziationsmechanismus beobachtet. Somit konnte keine Beteiligung von repulsiven $\pi\sigma^*$ -Zuständen, wie sie im Adenin beobachtet wurden,^[12,13] gefunden werden. Vielmehr ist davon auszugehen, dass die Moleküle nach der ersten $\pi\pi^*$ -Anregung schnell durch interne Konversion in einen darunter liegenden, dunklen $n\pi^*$ -Zustand wechseln, aus dem ein zweites Photon absorbiert wird. Aus dem daraus folgenden hoch angeregten Zustand geht das Molekül schließlich durch einen weiteren IC-Prozess wieder in den elektronischen Grundzustand über, aus welchem die statistische Photodissoziation stattfindet.

Allerdings ist die Beteiligung von Triplettzuständen an der Photodissoziationsreaktion nicht endgültig geklärt. Sowohl im Uracil^[58] als auch im Thymin^[56,57] sagen theoretische Arbeiten aus, dass eine signifikante Spin-Bahn-Kopplung zwischen dem niedrigsten $n\pi^*$ -Singulettzustand und dem darunter liegenden, niedrigsten $\pi\pi^*$ -Triplettzustand existiert und somit Intersystem Crossing effizient möglich ist.

Falls das zweite Photon allerdings aus diesem Triplettzustand absorbiert würde, so muss auch der Wechsel in den elektronischen Grundzustand, aus dem die Photodissoziation erfolgt und der wiederum ein Singulettzustand ist, durch einen ISC-Prozess erfolgen.

Da ISC-Prozesse in der Regel deutlich langsamer ablaufen als IC-Prozesse, ist wahrscheinlich, dass eine Photodissoziation unter Beteiligung von Triplett-Zuständen nicht der primäre Mechanismus ist. Es kann jedoch auch nicht ausgeschlossen werden, dass ein Teil der Wasserstoffatome über diesen Kanal gebildet wird.

4. Elektronisches Spektrum und Photodissoziationsdynamik von Purin

Die DNA-Bausteine Adenin und Guanin basieren, ebenso wie die Alkaloide Coffein und Theobromin oder das Stoffwechselprodukt Harnsäure auf dem Purin-Grundgerüst. Insbesondere die intensiv untersuchte Nucleobase Adenin (6-Aminopurin) unterscheidet sich nur durch eine Aminogruppe vom Purin. Die Lebensdauer elektronisch angeregter Zustände im Adenin ist im Subpikosekundenbereich, was mit einer sehr niedrigen Fluoreszenzquantenausbeute und einer hohen Photostabilität einhergeht.^[4] Im Gegensatz dazu besitzt das strukturisomere 2-Aminopurin eine sehr ausgeprägte Fluoreszenz, weshalb es auch als fluoreszierendes Adenin-Analogon in der Biochemie zum Einsatz kommt.^[61]

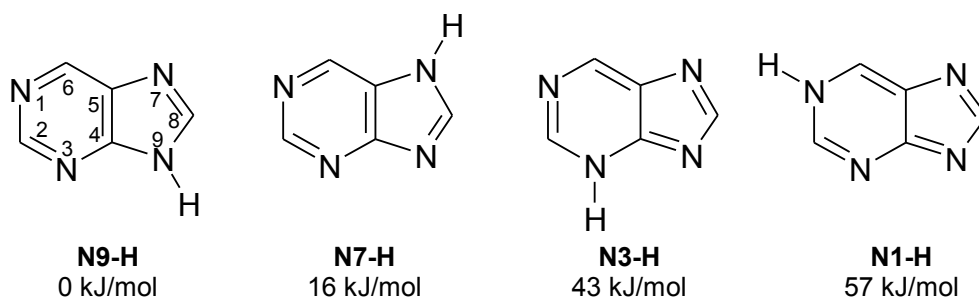


Abbildung 4.1.: Die Tautomere des Purins und ihre ΔG^0 -Werte bezogen auf das thermodynamisch stabilste Tautomer. Werte entnommen aus der Literatur.^[62]

Angesichts dieses drastischen Unterschieds in der Photophysik zweier scheinbar sehr ähnlicher Purinderivate ist es überraschend, dass Purin selbst, welches in beiden Derivaten das wichtigste Chromophor darstellt, spektroskopisch kaum charakterisiert wurde.

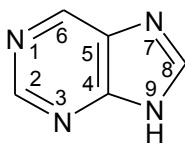
Von den Purin-Tautomeren (siehe Abb. 4.1) sind die wichtigsten das N9-H- sowie das N7-H-Tautomer. Das N9-H-Tautomer ist thermodynamisch etwas stabiler, das N7-H-Tautomer besitzt jedoch das größere Dipolmoment.^[62] In fester Form liegt die N7-H-Form vor, wie Kristallstrukturen belegen.^[63] In Lösung kommen beide Tautomere vor, es ist jedoch abhängig von der Polarität des Lösungsmittels, welche dominiert.^[64] Rotationsspektren zeigen, dass im Molekularstrahl fast ausschließlich das thermodynamisch stabilere N9-H-Tautomer vorliegt.^[65]

Im Kristall konnte der niedrigste angeregte Zustand des N7-H-Purins durch Tieftemperatur-Absorptionsmessungen bei 31403 cm^{-1} lokalisiert werden.^[66] Anhand der Polarisationsausrichtung der Absorption wurde auf einen $n\pi^*$ -Charakter des Übergangs geschlossen. Das Ionisationspotential des N9-H-Purins beträgt 9.5 eV und ist damit etwa 1.1 eV höher als das des Adenins.^[67] CASPT2-Rechnungen finden den niedrigsten angeregten $n\pi^*$ -Zustand des Purins bei 3.76 eV (ca. 30300 cm^{-1}) und den niedrigsten $\pi\pi^*$ -Zustand bei 4.66 eV (ca. 37600 cm^{-1}).^[22] Die Aussagekraft dieser berechneten Werte ist jedoch begrenzt, da es sich um vertikale Anregungsenergien handelt: So ergeben äquivalente Rechnungen für Adenin^[68] den niedrigsten $\pi\pi^*$ -Zustand im Adenin mit 5.13 eV (ca. 41400 cm^{-1}) und den niedrigsten $n\pi^*$ -Zustand mit 6.15 eV (ca. 49600 cm^{-1}). Die entsprechenden experimentellen Werte für den 0-0-Übergang betragen jeweils 36105 cm^{-1} ($\pi\pi^*$) bzw. 35503 cm^{-1} ($n\pi^*$).^[7] Dies demonstriert deutlich die Diskrepanz zwischen theoretischen und experimentellen Werten.

4.1. Photodissoziationsverhalten

Im Vergleich mit Adenin und den bereits diskutierten Pyrimidinbasen ist auch das Photodissoziationsverhalten des Purins von Interesse. Während sich bei den Pyrimidinbasen ein einheitliches Bild ergibt, in dem Photodissoziation grundsätzlich nach Zweiphotonenabsorption statistisch erfolgt, tritt beim Adenin auch direkte Photodissoziation auf, insbesondere bei hohen Anregungsenergien.^[12, 16]

Rechnungen ergeben für die homolytischen Dissoziationsenergien im Purin Werte zwischen 434 und 472 kJ/mol (siehe Tabelle 4.1). Die drei schwächer gebundenen Wasserstoffatome in den Positionen C2, C6 und N9 unterscheiden sich hierbei nicht wesentlich. Für die Rechnungen kam, wie bei allen anderen Molekülen, die Kombination aus dem BB1K-Hybridfunktional^[43] und dem *aug-cc-pVDZ*-Basissatz von *Gaussian03*^[44] zum Einsatz.



Position	kJ/mol	cm ⁻¹
C2	443	≈ 37100
C6	435	≈ 36300
C8	472	≈ 39500
N9	434	≈ 36300

Tabelle 4.1.: Berechnete Wasserstoff-Dissoziationsenergien von 9-H-Purin. Die Dissoziationsenergien in den Positionen C2, C6 und N9 unterscheiden sich nicht wesentlich.

Bei den drei verwendeten Anregungswellenzahlen (33003, 35714 und 40000 cm⁻¹, entsprechend Energien von 395, 427 und 479 kJ/mol) tritt allerdings grundsätzlich immer Photodissoziation auf, auch wenn die Energie einzelner Photonen deutlich unter der Dissoziationsenergie der drei schwächer gebundenen H-Atome liegt. Dies ist bereits ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Dissoziation nach Mehrphotonenanregung stattfindet. Massenspektren in Abhängigkeit von den verwendeten Lasern sind in Abb. 4.2 dargestellt. Purin wird durch die Lyman- α -Strahlung des H-Detektionslasers ionisiert, es tritt jedoch kaum Wasserstoffsignal auf, das deutlich stärker wäre als das Hintergrundsignal ohne Molekularstrahl. Bei aktivem Anregungslaser (40000 cm⁻¹) tritt das Wasserstoffsignal um einen Faktor 20 verstärkt auf und dominiert das Massenspektrum.

4.1.1. Zeitaufgelöste Messungen

Delayscans (siehe Abb. 4.3) bei 40000 cm⁻¹ zeigen einen schnellen Anstieg des Wasserstoffsignals, der auf der Zeitskala der Laserpulse liegt. Die Rate der Dissoziation ist schneller als die zeitliche Auflösung der verwendeten Laser. Weitere Aussagen können aus dem Delayscan nicht entnommen werden. Die gemessene Ratenkonstante ist langsamer als bei den Messungen an den Pyrimidinbasen, dies ist jedoch auf unterschiedliche experimentelle Bedingungen zurückzuführen. Der bei diesen Messungen verwendete *Spectra Physics DCR* besitzt einen Jitter von ca. 5 ns, was die Zeitauflösung des Experiments verschlechtert.

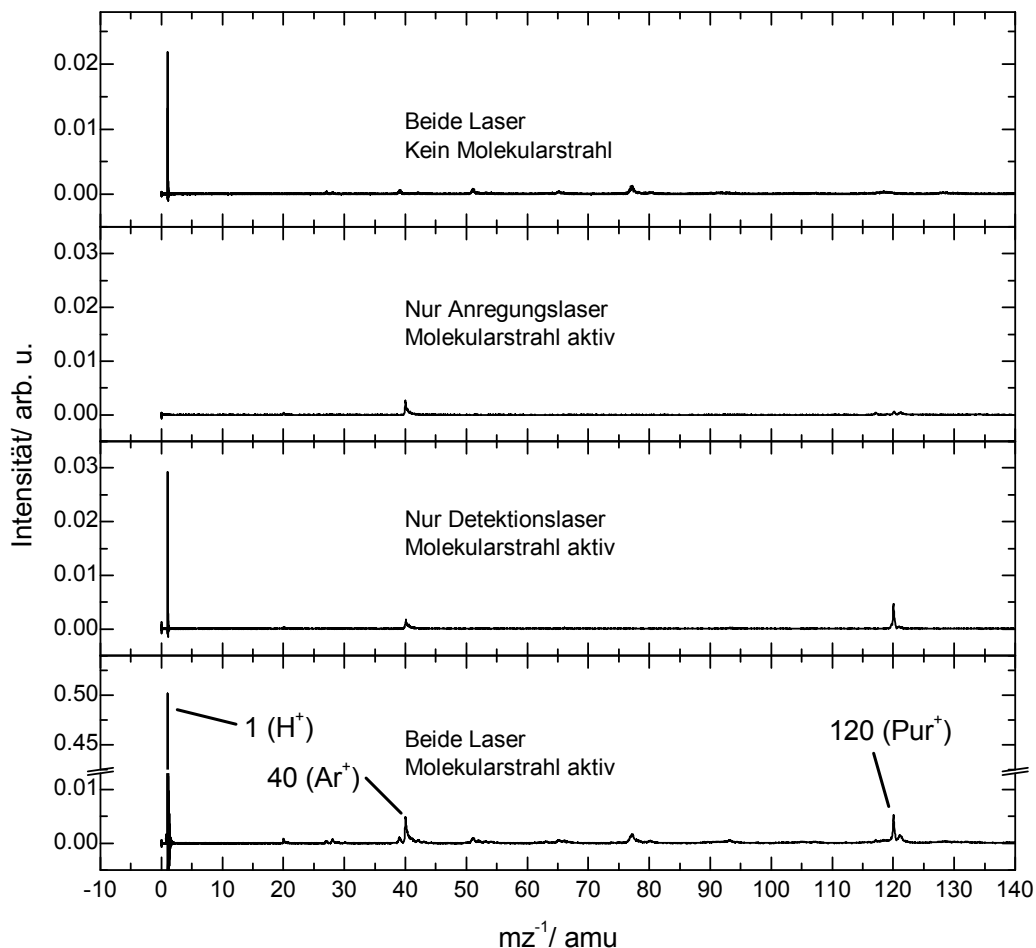


Abbildung 4.2.: TOF-Massenspektren bei verschiedenen Bedingungen. Der Anregungslaser wurde bei 0.6 mJ und 40000 cm^{-1} betrieben. Der Detektionslaser besaß 15.5 mJ bei 27420 cm^{-1} und wurde in Krypton frequenzverdreifacht. Bei Abwesenheit des Molekularstrahls sind diverse Hintergrundsignale zu erkennen, die auf Verunreinigungen in der Apparatur zurückzuführen sind. Ein Wasserstoffsignal ist vorhanden, jedoch mit verhältnismäßig schwacher Intensität. Bei aktivem Molekularstrahl wird Purin durch den Detektionslaser ionisiert (siehe Signal bei $m/z = 120$ amu). Das Wasserstoffsignal ist nur geringfügig stärker als der Hintergrund. Des weiteren wird das Trägergas Argon zu geringen Anteilen ionisiert, was den Peak bei $m/z = 40$ amu verursacht. Wird nur der Anregungslaser eingestrahlt, ist nur ein schwaches Purinsignal zu erkennen, das gegenüber dem Hintergrund kaum ausgeprägt ist. Sind beide Laser und der Molekularstrahl aktiv, wird das Wasserstoffsignal um den Faktor 20 verstärkt.

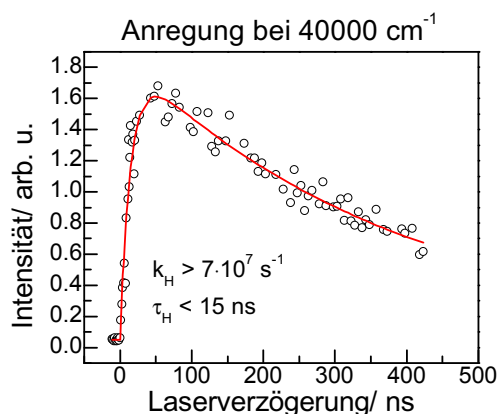


Abbildung 4.3.: Zeitlicher Verlauf des Wasserstoffsignals in Abhängigkeit von der Verzögerung zwischen den Laserpulsen. Die kurze Anstiegszeit von 15 ns liegt auf der Zeitskala der Laserpulse. Die Dissoziationsgeschwindigkeit ist daher mindestens so schnell wie die Anstiegszeit des Laserpulses.

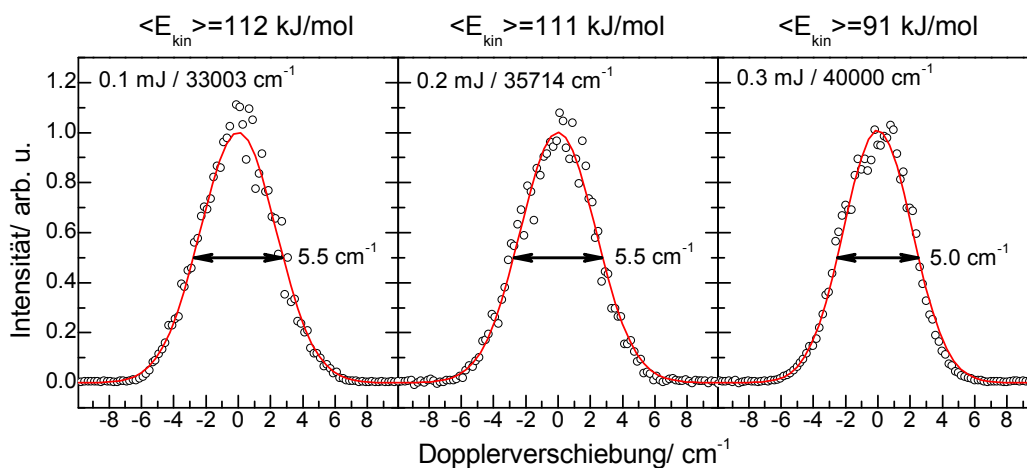


Abbildung 4.4.: Einige typische Dopplerprofile von Purin. Die Form und Breite der Profile ist im Wesentlichen unabhängig von der Leistung und der Wellenzahl des Anregungslasers. Die Profile sind breit, was auf einen Zweiphotonenprozess hinweist und besitzen die Form einer Gaußkurve. Es ist daher von einem statistischen Zerfallsprozess auszugehen.

4.1.2. Dopplerprofile

Es wurden Dopplerprofile bei 33003, 35714 und 40000 cm^{-1} aufgenommen. Die Profile sind unabhängig von der Anregungswellenzahl breit und gaußförmig. Exemplarisch ist ein Dopplerprofil bei 200 $\mu\text{J}/35714 \text{ cm}^{-1}$ in Abb. 4.4 abgebildet. Die Auswertung der Profile erfolgte durch einen Gaußfit. Der kinetische Energieerwartungswert wurde über die Translationstemperatur aus der Halbwertsbreite berechnet. Im gezeigten Profil beträgt die Halbwertsbreite ca. 5.5 cm^{-1} , was einem kinetischen Energieerwartungswert von 110 kJ/mol entspricht. Für einen Zweiphotonenprozess beträgt die maximale Überschussenergie ca. 420 kJ/mol. Der kinetische Energieanteil beträgt somit ca. 26 % der Überschussenergie. In Verbindung mit der perfekten Gaußform des Profils deutet dies auf einen statistischen Prozess hin.^[28] Die Flanken des Dopplerprofils zeigen noch bei Dopplerverschiebungen von $\pm 6 \text{ cm}^{-1}$ Signal. Aus der Dopplerbeziehung berechnet sich daraus eine maximale kinetische Energie von 240 kJ/mol.

Bei den untersuchten Anregungsenergien stimmt das Photodissoziationsverhalten im Wesentlichen mit dem der untersuchten Pyrimidinbasen überein. Die Form der Dopplerprofile ist unabhängig von der Leistung des Anregungslasers. Zumindest bei den ausgewählten Anregungswellenlängen konnte kein Hinweis auf eine direkte Photodissoziation gefunden werden. Anzumerken ist dabei, dass auch die Dopplerprofile bei 40000 cm^{-1} , bei denen die eingestrahlte Energie über der Dissoziationsenergie liegt, das gleiche Verhalten zeigen. Die Photodissoziation erfolgt nach Zweiphotonenanregung in einem statistischen Prozess. Über welche Zustände die Dissoziation im Detail verläuft, kann aus den bestehenden Daten nicht abgeleitet werden.

4.2. Elektronisches Spektrum

Das elektronische Spektrum des niedrigsten angeregten elektronischen Zustands von Purin konnte im Verlauf dieser Arbeit gemessen werden. Hierbei kamen zwei verschiedene Methoden zur Anwendung: Photofragment-Anregungsspektroskopie und $[1+1']$ -REMPI-Spektroskopie. Um die Art der Schwingungsmoden besser charakterisieren zu können wurde zusätzlich ein $[1+1']$ -REMPI-Experiment an deuteriertem Purin durchgeführt.

4.2.1. Photofragment-Anregungs-Spektrum

Aufgrund des hohen Ionisationspotentials ist ein Einfarben-REMPI-Spektrum des Purins unterhalb von ca. 38000 cm^{-1} nicht mehr zugänglich. Bei Mehrphotonen-Anregung tritt unabhängig vom Überschreiten der Ionisationsenergie Photofragmentation auf. Es liegt nahe, die entstehenden Wasserstoffatome als indirekten Nachweis der vibronischen Anregung des Moleküls zu detektieren. Der Vorteil hierbei gegenüber einem Zweifarben-REMPI-Spektrum ist zum einen die völlige Unabhängigkeit vom IP, zum anderen stören keine weiteren UV-Photonen im Bereich zwischen 30000 und 50000 cm^{-1} , in dem die Messungen stattfinden.

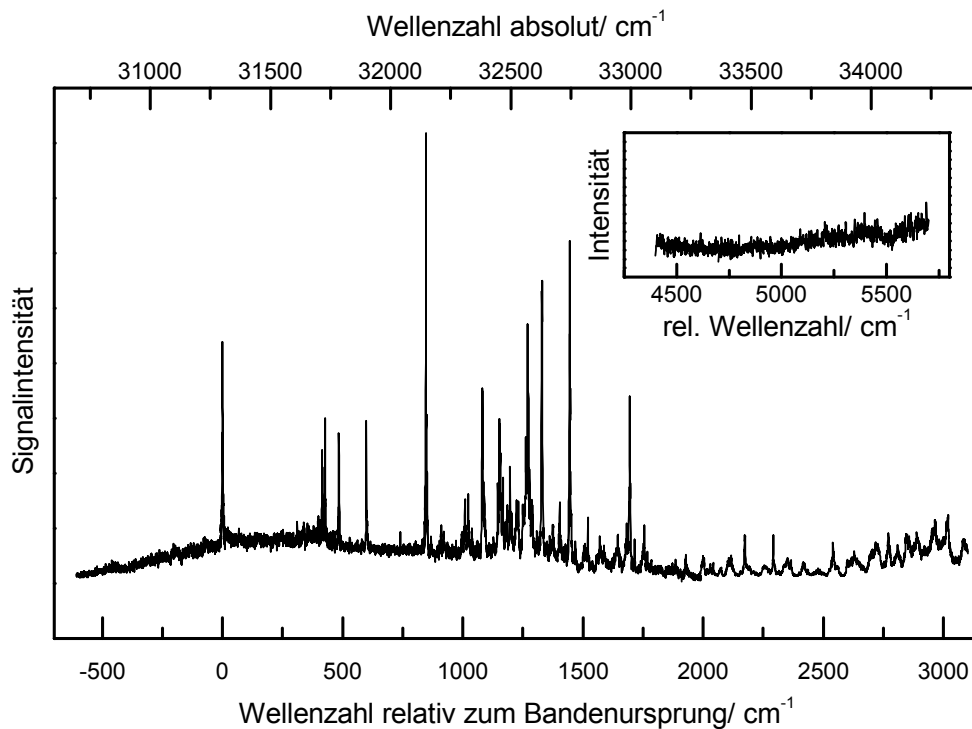


Abbildung 4.5.: Das Photofragment-Anregungsspektrum des Purins zwischen 30600 und 33300 cm^{-1} . Der Bandenursprung ist bei 31300 cm^{-1} zu finden, eine ausgeprägte Schwingungsstruktur kann bis über 3000 cm^{-1} vom Ursprung noch aufgelöst werden.

Das Photofragment-Anregungsspektrum des Purins im Bereich zwischen 30700 cm^{-1} und 34500 cm^{-1} ist in Abbildung 4.5 abgebildet. Bei höheren Energien geht das Spektrum in ein kontinuierliches Signal über, in dem keine Schwingungsstruktur mehr zu erken-

nen ist (siehe kleiner Einschub). Ein schwingungsaufgelöstes Spektrum höher angeregter Zustände konnte bei den untersuchten Wellenzahlen bis 40000 cm^{-1} nicht gefunden werden. Die Messung erfolgte mit einer Pulsenergie des Anregungslasers (*Cobra Stretch*) zwischen 0.6 und 1.0 mJ , je nach Wellenlänge. Der Anregungslaser wurde durch optogalvanische Messungen bei 638.2991 und 640.2246 nm (in Luft) kalibriert. Der Detektorlaser (*Precision Scan*) wurde mit 15 mJ bei 365 nm betrieben. Die gemessenen Wellenzahlen wurden in Vakuumwellenzahlen umgerechnet. Der Ursprung des Spektrums liegt bei 31300 cm^{-1} . Eine ausgeprägte Schwingungsstruktur ist über einen weiten Bereich von über 3000 cm^{-1} erkennbar. Die ersten deutlichen Schwingungsbanden sind ab ca. 400 cm^{-1} sichtbar. Es wurde daher vom Ursprung ausgehend bis -500 cm^{-1} gemessen, um sicherzustellen, dass dort keine Banden mehr vorkommen und so die Position des Ursprungs zu bestätigen. Es wurde keine Korrektur für die Laserintensität vorgenommen, sodass die relativen Intensitäten nur begrenzte Aussagekraft haben.

4.3. [1+1']-REMPI-Spektrum

Auf Basis der aus dem Photofragment-Anregungsspektrum-Spektrum gewonnenen Informationen wurde im Bereich zwischen 31290 und 33200 cm^{-1} ein [1+1']-REMPI-Spektrum aufgenommen. Hierzu wurde der Anregungslaser (*Precision Scan*) über den entsprechenden Bereich durchgestimmt und der Ionisationslaser (*Cobra Stretch*) bei einer festen Wellenlänge von 217 nm (ca. 0.5 mJ) betrieben. Die Pulsenergie des Anregungslasers betrug zwischen 0.6 und 1 mJ . Die exakte Position des Lasers wurde durch optogalvanische Messungen bei 638.2991 und 640.2246 nm (an Luft) bestimmt. Das Spektrum des Purins ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Die gemessenen Wellenzahlen in Luft wurden in Wellenzahlen im Vakuum umgerechnet.

Das Spektrum stimmt im wesentlichen mit dem Photofragment-Anregungsspektrum überein, einige Peaks sind jedoch klarer erkennbar. In diesem Spektrum wurde ebenfalls keine Korrektur für die Laserintensität vorgenommen.

In der Schwingungsstruktur sind zwei deutliche Peaks besonders hervorzuheben, die mit a_1 und b_1 bezeichnet sind. Ausgehend von diesen beiden Banden lassen sich die meisten der höherfrequenten Peaks als Kombinationsbanden mit anderen niederfrequenten Schwingungen erklären.

Alternativ zu dieser Interpretation könnten die Peaks bei 428 , 846 , 1273 und 1694 cm^{-1}

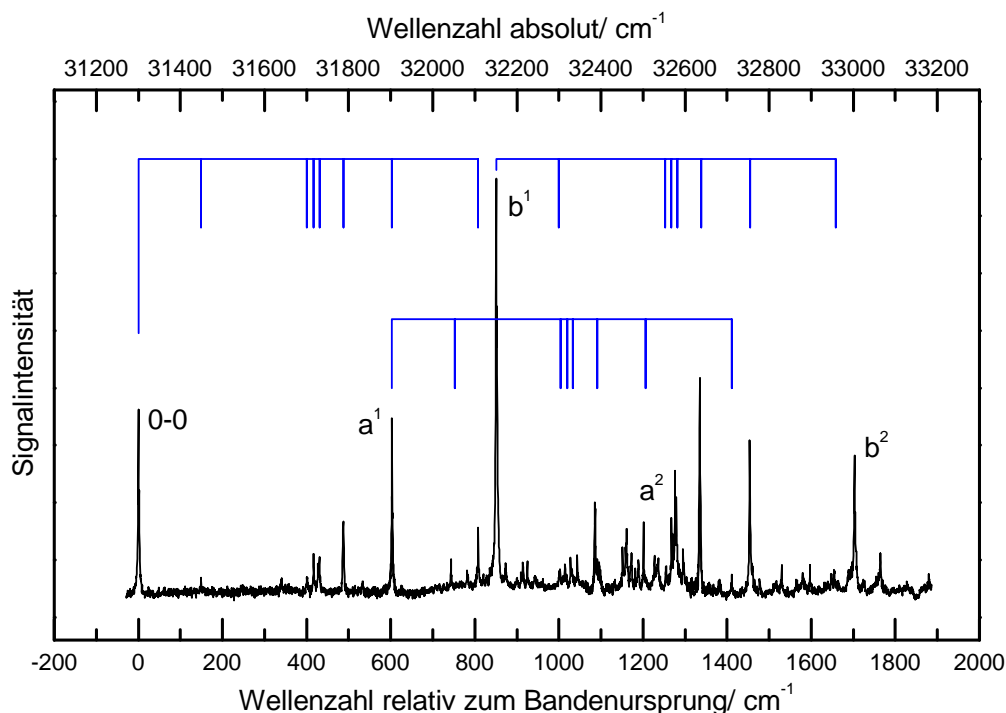


Abbildung 4.6.: Das $[1+1']$ -REMPI-Spektrum des Purins. Der Bandenursprung liegt bei 31300 cm^{-1} . Die Schwingungsstruktur im niederfrequenten Bereich bis 800 cm^{-1} findet sich in Form von Kombinationsbanden mit den intensiven Schwingungen a^1 und b^1 im restlichen Spektrum wieder.

$\tilde{\nu}_v/\text{ cm}^{-1}$	Zuordnung	Intensität	$\tilde{\nu}_v/\text{ cm}^{-1}$	Zuordnung	Intensität
0	0-0	stark	1009	$a^1 2^1/a^1 3^1$	schwach
149^*	1^1	schwach	1022.5	$a^1 3^1/a^1 4^1$	schwach
400^*	2^1	schwach	1038.5	$a^1 4^1$	schwach
414.5	3^1	mittel	1080.5	$a^1 5^1$	mittel
428	4^1	mittel	1196.5	a^2	schwach
484.5	5^1	mittel	1249	$b^1 2^1$	schwach
599	a^1	stark	1262	$b^1 3^1$	mittel
740	$a^1 1^1$	mittel	1273	$b^1 4^1$	mittel
782^*	6^1	schwach	1330	$b^1 5^1$	stark
808^*	7^1	mittel	1445	$a^1 b^1$	stark
846.5	b^1	sehr stark	1694.5	b^2	stark
995.5	$b^1 1^1/a^1 2^1$	schwach			

Tabelle 4.2.: Ausgewählte Banden im elektronischen Spektrum des Purins. Die relativen Positionen wurden größtenteils aus dem Photofragment-Anregungsspektrum entnommen, nur die mit * markierten stammen aus dem REMPI-Spektrum.

als Schwingungsprogression der Bande bei 428 cm^{-1} interpretiert werden. Mit diesem Erklärungsansatz lassen sich jedoch keine der anderen Banden zufriedenstellend zuordnen. Deshalb wurde dieser Erklärungsansatz verworfen.

4.3.1. Bandenkontur

Auch wenn die Rotationsstruktur der vibronischen Banden nicht detailliert aufgelöst werden kann, so kann die Bandenkontur zumindest Rückschlüsse zulassen, in welche Richtung das Übergangsdipolmoment orientiert ist.

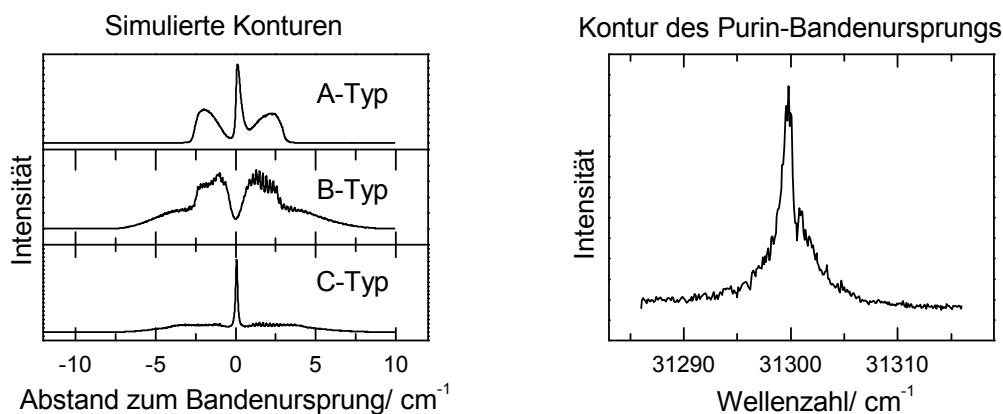


Abbildung 4.7.: Links sind simulierte Bandenkonturen von A-Typ, B-Typ und C-Typ-Spektren dargestellt, im rechten Graphen die REMPI-Bandenkontur des Purins. Die Bande besitzt die Form eines C-Typ-Übergangs.

In Abb. 4.7 ist die REMPI-Bandenkontur des Ursprungspeaks in höherer Auflösung abgebildet. Deutlich erkennbar ist ein stark dominanter Q-Zweig mit schwächer ausgeprägtem P- und R-Zweig. Diese Bandenkontur ist typisch für einen C-Typ-Übergang entlang der Achse mit dem höchsten Trägheitsmoment, also senkrecht zur Molekülebene. C-Typ-Rotationsstrukturen sind typisch für $n\pi^*$ -Übergänge, und treten auch beim niedrigsten $n\pi^*$ -Zustand im Adenin auf.^[69] Dies harmoniert mit den Messungen am N7-H-Purin im Kristall, in dem in derselben spektralen Region ebenfalls ein $n\pi^*$ -Zustand identifiziert wurde.

4.3.2. Deuterierungsexperiment

$n\pi^*$ -Übergänge erfordern aus Symmetriegründen die Aktivität von Out-of-Plane-Schwingungen. Sofern Wasserstoffatome an den entsprechenden Schwingungen beteiligt sind, sollte sich bei Deuterierung eine deutliche Verschiebung der zugehörigen Übergänge ergeben.

Mit dem Ziel, die Position von entsprechenden Out-of-Plane-Schwingungen besser charakterisieren zu können, wurde ein Deuterierungsexperiment durchgeführt. Dazu wurde Purin hierzu wiederholt für 2-3 Stunden bei 90 °C in D₂O gerührt und das Lösungsmittel anschließend durch Destillation entfernt.

Im Massenspektrum erscheinen für die Probe drei Peaks: Einer für das undeuterte Purin bei $m/z=120$ amu, für das monodeuterte Purin bei $m/z=121$ amu und für das bideuterte Purin ein schwaches Signal bei 122 amu.

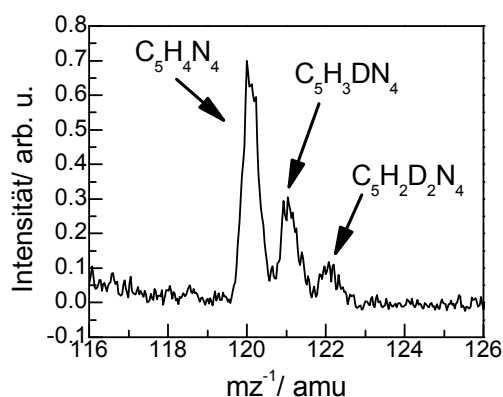


Abbildung 4.8.: Die Massenpeaks des deuterierten Purins. Es ist deutlich zu erkennen, dass Purin sowohl undeutert, monodeutert und dideutert vorliegt.

Die deuterierte Purinprobe zeigt im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 4.9) in D₂O drei Peaks für die Protonen in den Positionen C2, C6 und C8. Protonen an N9 oder N7 tauschen schnell mit dem Lösungsmittel aus und erscheinen nicht im NMR-Spektrum. Die Integrale der Protonensignale an C2 und C6 (Peaks A und B im NMR-Spektrum) sind gleich intensiv, während das Protonensignal an C8 deutlich schwächer erscheint. Aus den Massen- und ¹H-NMR-Spektren lässt sich schließen, dass Purin in N9- und C8-Position deuteriert wurde.

Das REMPI-Spektrum des Massenkanals $m/z=121$ amu ist in Abb. 4.10 gezeigt. Da zwei Isomere vorliegen, treten am Bandenursprung zwei Peaks auf. Dies folgt aus der geringfügig unterschiedlichen Nullpunktsschwingungsenergie der beiden Spezies: Die gesamte Nullpunktsschwingungsenergie E_{vib}^0 des Moleküls in einem gegebenen elektronischen Zustand lässt sich aus der Summe der Schwingungswellenzahlen $\tilde{\nu}_i$ aller Normalmoden wie folgt berechnen:

$$E_{vib}^0 = \frac{1}{2} \sum_i hc\tilde{\nu}_i \quad (4.1)$$

Die Konstante h ist das Plancksche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit. Bei Deuterierung in unterschiedlichen Positionen verändern sich einige Normalmoden unterschiedlich. Dies wirkt sich auch auf die Nullpunktsschwingungsenergien im Grund- und im angeregten Zustand aus.

Diese Doppelpeaks kommen im gesamten Spektrum vor, es finden sich jedoch kaum größere relative Verschiebungen der Peaks zum Ursprung. CASSCF-Rechnungen^[70] ergeben für den niedrigsten $n\pi^*$ -Zustand im Adenin, dass in der stabilsten Geometrie das C2-Atom mit dem zugehörigen Wasserstoffatom aus der Sechsring-Ebene heraus gekippt ist. Folglich müsste bei der Anregung des Zustands eine Out-of-Plane-Schwingung am Sechsring auftreten. Da die Deuterierung im Experiment lediglich am Fünfringsystem stattfand, kann über Out-of-Plane-Schwingungen am Sechsring keine direkte Erkenntnis gewonnen werden. Der gering ausgeprägte Isotopeneffekt zeigt jedoch deutlich, dass bei den beobachteten Schwingungen keine massive Geometrieänderung der deuterierten Gruppen stattfindet, und somit auch keine Out-of-Plane-Schwingungen am Fünfring lokalisiert sind. Dies deckt sich mit den theoretischen Erkenntnissen.

4.3.3. Diskussion

Das REMPI-Spektrum des Purins unterscheidet sich grundlegend vom Spektrum des Adenins. Im Adenin liegen der niedrigste $n\pi^*$ -Zustand und der niedrigste $\pi\pi^*$ -Zustand eng beieinander (um 36100 cm^{-1}). Diese Nähe bewirkt eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen den beiden Zuständen und wird dafür verantwortlich gemacht, dass im Adeninspektrum nur wenige Banden über einen relativ kleinen Bereich von ca. 600 cm^{-1} klar aufgelöst sind. Jenseits davon besteht das Spektrum nur noch aus einem kontinuierlich ansteigenden Signal ohne erkennbare Struktur.^[7,8] Die aufgelöste Schwingungsstruktur lässt sich nicht klar zuordnen, da das gesamte System durch die Wechselwirkung der beiden Zustände stark gestört ist.

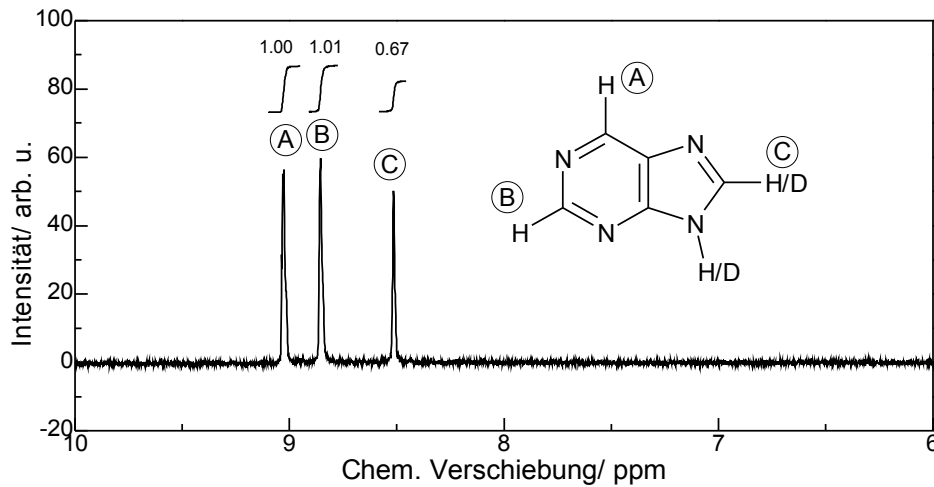


Abbildung 4.9.: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von deuteriertem Purin in D_2O . Es treten drei Peaks auf, die den Protonen an den Kohlenstoffatomen zugeordnet werden können. Die Protonen an den Stickstoffatomen zeigen kein Signal, da sie schnell mit dem Lösungsmittel austauschen. Der Vergleich der Integrale zeigt, dass das Protonensignal *C* schwächer ausgeprägt ist als die anderen beiden. Daraus lässt sich schließen, dass ein Teil der Protonen an dieser Position durch Deuterium ersetzt wurde.

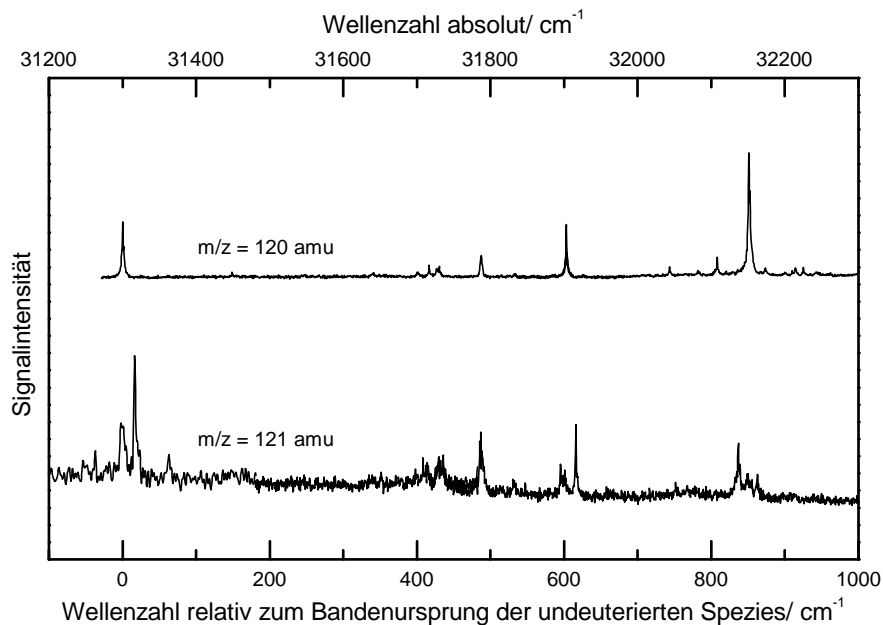


Abbildung 4.10.: $[1+1']$ -REMPI-Spektrum des monodeuterierten Purins (untere Spur). Zum Vergleich ist darüber das REMPI-Spektrum der undeuterierten Spezies abgebildet.

Im Purin hingegen liegt niedrigste angeregte Zustand, ein $n\pi^*$ -Zustand, mit einem Bandenursprung von 31300 cm^{-1} bei deutlich kleinerer Energie als im Adenin. Das Spektrum ist über einen breiten Spektralbereich von über 2000 cm^{-1} detailliert aufgelöst, was auf eine hohe Lebensdauer des angeregten Zustands hinweist. Die höherenergetisch absorbierenden Banden können größtenteils durch Kombinationsschwingungen von niedrig absorbierenden Banden erklärt werden. Dabei sind keine Anzeichen einer Wechselwirkung mit anderen elektronischen Zuständen zu erkennen. Der niedrigste $\pi\pi^*$ -Zustand im Purin konnte nicht lokalisiert werden, muss jedoch deutlich höher liegen als der beobachtete $n\pi^*$ -Zustand. Mögliche Out-of-Plane-Schwingungen sind wahrscheinlich am Sechsring des Purins lokalisiert, da ein Deuterierungsexperiment am Fünfring keinen starken Isotopeneffekt auslöst. Die Photofragment-Anregungsspektroskopie hat sich in diesem Fall als gutes Werkzeug erwiesen, den niedrigsten angeregten Zustand unabhängig vom IP zu untersuchen.

5. Diskussion

Bei der Untersuchung der Photodissoziationsprozesse von Thymin, Uracil und 5-Methylcytosin, sowie auch beim Purin, ging es um die Frage, über welche Zustände die ursprünglich angeregten Zustände deaktiviert werden. Untersucht werden sollten dabei auch Gemeinsamkeiten und Unterschiede in den Molekülen untereinander und im Vergleich zu anderen Molekülen wie Adenin.

Insbesondere wurde die Beteiligung von $\pi\sigma^*$ -Zuständen am Desaktivierungspfad geprüft. *Domcke* und *Sobolewski* diskutierten, dass ein $\pi\sigma^*$ -Zustand unter anderem bei der strahlungslosen Desaktivierung von Adenin eine wichtige Rolle spielt.^[16,17] Später konnte die Existenz dieses Pfades beim Adenin^[12-14] und anderen Molekülen wie Pyrrol^[29] experimentell bestätigt werden.

Im Gegensatz dazu konnten wir bei keinem der untersuchten Moleküle Hinweise auf einen vergleichbaren Mechanismus finden. In allen Fällen fanden wir einen statistischen Photodissoziationsprozess vor, der nach Absorption mehrerer Photonen erfolgt. Auch bei Variation von Anregungslaserwellenzahl oder -pulsenergie wurde keine grundlegende Änderung des Dissoziationsmechanismus festgestellt.

Zeitaufgelöste Experimente an den Pyrimidinbasen Uracil, Thymin und Cytosin deuten darauf hin, dass die strahlungslose Desaktivierung über mehrere Pfade mit verschiedenen Geschwindigkeiten verläuft. Transientenabsorptionmessungen an den Pyrimidinbasen in Lösung ergaben für jedes der drei Moleküle zwei unterschiedliche Desaktivierungsraten des ersten angeregten Zustands.^[45] Eine schnelle Komponente im Bereich von wenigen Picosekunden wird bei allen drei Pyrimidinbasen auf einen IC-Prozess zurückgeführt, bei dem das Molekül von einem angeregten $\pi\pi^*$ -Zustand durch eine konische Durchschneidung in den Grundzustand wechselt. Eine zweite, langsamere Komponente mit Lebensdauern zwischen 10 und 30 ps wird bei allen drei Molekülen durch einen IC-Prozess in einen langlebigen, dunklen $n\pi^*$ -Zustand begründet. Dies ist im Übereinstimmung mit theoretischen Ergebnissen, die konische Durchschneidungen zwischen dem niedrigsten $\pi\pi^*$ -Zustand und dem niedrigsten $n\pi^*$ -Zustand der Pyrimidinbasen finden.^[52, 71, 72]

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Photodissoziationsprozesse in den Pyrimidinbasen Thymin und Uracil verlaufen höchstwahrscheinlich ebenfalls über den niedrigsten $n\pi^*$ -Zustand der Moleküle. Nach vorheriger Anregung in den stark absorbierenden $\pi\pi^*$ -Zustand findet ein IC-Prozess in den langlebigen dunklen Zustand statt. Von dort wird ein weiteres Photon absorbiert. Aus dem resultierenden Zustand erfolgt interne Konversion in den Grundzustand, aus dessen hoher Schwingungsanregung die statistische Photodissoziation resultiert. Es ist davon auszugehen, dass 5-Methylcytosin demselben Mechanismus folgt. Aufgrund der ungeklärten Frage, welche Tautomere für die beobachtete Photodissoziation verantwortlich sind, ist die Interpretation jedoch nur bedingt möglich.

Unklar bleibt bei der Interpretation, ob Triplett-Zustände für die Photodissoziation ebenfalls eine Rolle spielen. So sagen mehrere Paper aus, dass in den Pyrimidinen effizientes Intersystem Crossing durch starke Spin-Bahn-Kopplung möglich ist.^[57,58] Hierbei würde aus dem dunklen $^1n\pi^*$ -Zustand ein ISC-Prozess in den darunter liegenden, niedrigsten $^3\pi\pi^*$ -Zustand stattfinden. Das für die Photodissoziation nötige zweite Photon würde dann aus dem niedrigsten Triplettzustand in einen höheren Triplettzustand führen. Von dort müsste allerdings ein weiterer ISC-Prozess in den elektronischen Grundzustand erfolgen, um die statistische Photodissoziation zu verursachen. Aufgrund der gegenüber IC-Prozessen deutlich geringeren Raten ist davon auszugehen, dass ein Mechanismus unter Beteiligung von ISC-Prozessen nicht der primäre Prozess ist. Es kann allerdings auch nicht ausgeschlossen werden, dass ein Teil der beobachteten Wasserstoffatome über einen solchen Prozess gebildet wird.

Im Uracil und Thymin ist der niedrigste $n\pi^*$ -Zustand an der C4=O-Gruppe lokalisiert.^[73] Die C=O-Gruppen spielen somit eine wichtige Rolle beim Desaktivierungsprozess der Pyrimidinbasen. Dies ist ein wichtiger Punkt beim Vergleich mit Adenin, das keine C=O-Gruppen besitzt und dessen Desaktivierungsverhalten einem anderen Mechanismus folgt. Beim Purin konnte allerdings ebenfalls kein Hinweis auf direkte Photodissoziation gefunden werden. Anders als beim Adenin^[12-14] findet im Purin bei allen verwendeten Anregungswellenzahlen ein statistischer Dissoziationsprozess statt. Dies ist wahrscheinlich auf die stark unterschiedliche elektronische Struktur des Purins im Vergleich zum Adenin zurückzuführen.

Der niedrigste angeregte Zustand im Purin liegt mit 31300 cm^{-1} weit unterhalb dem des Adenins, dessen Ursprung bei ca. 35503 cm^{-1} liegt.^[7] Beim beobachteten Purin-Spektrum handelt sich um einen $n\pi^*$ -Übergang, wie aus Festkörpermessungen,^[66] theo-

retischen Betrachtungen^[22] und der Rotationskontur des Ursprungspeaks, die einem *C*-Typ entspricht, zu erkennen ist. Er besitzt ein strukturiertes vibronisches Spektrum, das bis über 3000 cm^{-1} vom Ursprung noch strukturierte Banden zeigt. Dies ist interessant im Vergleich zum Adenin, bei dem das Spektrum bereits nach wenigen strukturierten Banden in ein Kontinuum übergeht. Beim Adenin wird dieser Effekt auf starke vibronische Kopplung des $n\pi^*$ -Zustands mit dem annähernd isoenergetischen $\pi\pi^*$ -Zustand zurückgeführt. Dies ist beim Purin offensichtlich nicht der Fall, da die Zustände weiter auseinander liegen. Vom energetisch höher liegenden $\pi\pi^*$ -Zustand^[22] des Purins konnte im untersuchten Wellenzahlenbereich kein strukturiertes Spektrum gemessen werden. Genauere Kenntnisse über diesen Zustand wären jedoch von Interesse, um die Unterschiede zum Adenin besser beschreiben zu können.

Die Schwingungsstruktur des $n\pi^*$ -Übergangs zeigt im wesentlichen Gerüstschwingungen unterhalb von 850 cm^{-1} . Die meisten Peaks oberhalb 850 cm^{-1} können als Kombinationsbanden mit zwei stark ausgeprägten Schwingungsmoden bei 599 und 846 cm^{-1} interpretiert werden, die von uns mit *a* und *b* bezeichnet wurden.

Ein Deuterierungsexperiment, bei dem Wasserstoffatome am Fünfring des Purins durch Deuterium substituiert wurden, zeigt keinen ausgeprägten Isotopeneffekt für den $n\pi^*$ -Übergang. Daraus ist zu schließen, dass die Wasserstoffatome am Purin-Fünfring keinen großen Anteil an den beobachteten Schwingungsmoden nehmen.

Diese Beobachtung korreliert mit Rechnungen zur Geometrie des $n\pi^*$ -Zustands im Adenin,^[70] bei dem eine Out-of-Plane-Verzerrung des Sechsrings erfolgt, der Fünfring jedoch weitgehend unbeeinträchtigt bleibt.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Pyrimidinbasen Thymin, Uracil und 5-Methylcytosin hinsichtlich ihres Photodissoziationsverhaltens untersucht. Hierbei kam Photofragment-Dopplerspektroskopie und bei Thymin und Uracil auch Photofragment-Imaging zum Einsatz.

Uracil und Thymin, die beide nur in ihrem kanonischen Tautomer in der Gasphase vorliegen, absorbieren hierbei zwei Photonen, unabhängig von der Anregungswellenzahl oder der Pulsenergie des Anregungslasers. Die Dissoziation erfolgt in beiden Fällen aus dem neutralen Molekül und nicht durch dissoziative Photoionisation. Sowohl der kinetische Energieerwartungswert der H-Fragmente, als auch die Gaußform der Dopplerprofile sind typisch für einen statistischen Photodissoziationsprozess. Beim 5-Methylcytosin verursacht bereits der Abfragelaser, der zur Ionisation der Wasserstoffatome eingesetzt wird, dass die Moleküle dissoziieren. Zweifarbenkontrast durch einen zusätzlichen Anregungslaser konnte nicht beobachtet werden. Bei $27420/82259\text{ cm}^{-1}$ werden abhängig von der Leistung des Lasers zwei oder drei Photonen bei 27420 cm^{-1} absorbiert. Bei 41129 cm^{-1} werden zwei Photonen absorbiert. In beiden Fällen erfolgt eine statistische Photodissoziation, was sowohl aus dem kinetischen Energieerwartungswert der Fragmente als auch aus der Gaußform der Dopplerprofile ersichtlich ist.

In keinem Fall wurde für die Pyrimidinbasen ein Hinweis auf einen direkten Photodissoziationsmechanismus unter Beteiligung von $\pi\sigma^*$ -Zuständen gefunden. Vielmehr ist davon auszugehen, dass die Moleküle nach einer $\pi\pi^*$ -Anregung zunächst durch interne Konversion in einen darunter liegenden $n\pi^*$ -Zustand wechseln, aus welchem ein zweites Photon absorbiert wird. Aus dem daraus resultierenden hoch angeregten Zustand findet schließlich interne Konversion in den hoch schwingungsangeregten Grundzustand statt, aus dem die Photodissoziation statistisch erfolgt.

Die Beteiligung von Triplettzuständen am Photodissoziationsmechanismus kann nicht völlig ausgeschlossen werden, insbesondere, da verschiedene neuere Arbeiten^[57, 58, 74] darauf hinweisen, dass aus dem niedrigsten $^1n\pi^*$ -Zustand der Pyrimidinbasen effizientes

Intersystem Crossing in den niedrigsten $^3\pi\pi^*$ -Zustand möglich ist.

Um die Frage nach der Beteiligung von Triplett-Zuständen bei der Photodissoziation zufriedenstellend beantworten zu können, müssten die Bildungsraten der Wasserstoffatome mit einer besseren Zeitauflösung gemessen werden. Dies wäre durch Experimente mit Femtosekundenlasern in der Gasphase zu realisieren.

Vom Purin, das das Basischromophor des Adenins bildet, wurde ebenfalls das Photodissoziationsverhalten bei verschiedenen Wellenzahlen untersucht. Es findet bei den ausgewählten Wellenzahlen ebenfalls eine statistische Photodissoziation nach Zweiphotonenanregung statt. Dies wird aus der Gaußform der Dopplerprofile und dem kinetischen Energieerwartungswert der H-Fragmente ersichtlich. Somit konnte auch hier kein Hinweis auf direkte Photodissoziation aus einem $\pi\sigma^*$ -Zustand beobachtet werden.

Es gelang, das elektronische Spektrum des niedrigsten angeregten elektronischen Zustands von Purin aufzunehmen. Hierbei kamen sowohl Photofragment-Anregungsspektroskopie als auch $[1+1']$ -REMPI-Spektroskopie zum Einsatz. Die Spektren, die mit beiden Methoden gewonnen wurden, sind im Wesentlichen identisch. Der Bandenursprung liegt bei 31300 cm^{-1} . Es zeigt sich eine ausgeprägte Schwingungsstruktur über einen Bereich von mehr als 2000 cm^{-1} . Die meisten Peaks des Spektrums lassen sich auf Kombinationsschwingungen einiger intensiver Schwingungsmoden im Bereich bis ca. 850 cm^{-1} vom Ursprung zurückführen.

Die Rotationskontur des Ursprungs deutet auf einen C -Typ-Übergang hin, was für einen $n\pi^*$ -Übergang typisch ist.^[69] Dies ist in Übereinstimmung mit der Theorie,^[22] die als niedrigsten angeregten Zustand einen $n\pi^*$ -Zustand angibt

Zur besseren Charakterisierung der Schwingungsbanden wurde ein Experiment mit deuteriem Purin durchgeführt. Die Monodeuterierung ergab zwei Isomere mit Deuterium in C8 und N9-Position, was aus einer Aufspaltung der vibronischen Peaks und aus einem ^1H -NMR-Spektrum ersichtlich ist. Abgesehen davon treten keine großen Veränderungen in den Schwingungsfrequenzen auf, was darauf hindeutet, dass die substituierten Wasserstoffatome am Purin-Fünfring an den beobachteten Schwingungsmoden nur gering beteiligt sind. Out-of-Plane-Schwingungsmoden, wie sie bei einem $n\pi^*$ -Übergang zu erwarten sind, treten daher wahrscheinlich nur am Sechsring des Purins auf, was auch im Einklang mit der Theorie für das Adenin ist.^[70]

7. Summary

Within the course of this work, the pyrimidine bases thymine, uracil and 5-methyl cytosine have been examined regarding their photodissociation characteristics. For this purpose, photofragment Doppler spectroscopy and, in case of thymine and uracil, photofragment imaging were employed. Uracil and thymine, both existing only as their canonical tautomers in the gas phase, absorb two photons before dissociation. This is independent of the excitation wavenumber or pulse energy of the excitation laser. In both cases, dissociation occurs from the neutral molecule and not by dissociative photoionization. The expectation value of the kinetic energy of the H fragments, as well as the gaussian shape of the Doppler profiles, are typical for statistical photodissociation. In 5-methyl cytosine, the probe laser that is used for ionizing the hydrogen atoms causes photodissociation to an amount that no two photon contrast with an additional excitation laser can be observed. At $27420/82259\text{ cm}^{-1}$ two or three photons at 27420 cm^{-1} are absorbed, depending on laser power. At 41129 cm^{-1} two photons are absorbed. In both cases, statistical photodissociation occurs, which is apparent both from the expectation value of the hydrogen fragment kinetic energy as well as the gaussian shape of the Doppler profiles.

No evidence was found for direct photodissociation via $\pi\sigma^*$ states in the pyrimidine bases. Rather, it is assumed that the molecules after initial $\pi\pi^*$ excitation undergo internal conversion to a $n\pi^*$ state from which another photon is absorbed. From the resulting highly excited state internal conversion occurs to the vibrationally hot electronic ground state, from which the molecule dissociates in a statistical manner.

The contribution of triplet states to the photodissociation cannot be ruled out, especially since several newer works^[57,58,74] point out that efficient intersystem crossing is possible from the lowest $^1n\pi^*$ state to the lowest $^3\pi\pi^*$ state.

To satisfactory answer the question about contribution of triplet states in the photodissociation process, the formation rates of hydrogen atoms should be measured with better time resolution. This could be done by gas phase experiments with femtosecond

lasers.

The photodissociation of Purine, which constitutes the base chromophor of adenine, was also examined at several wavenumbers. At the selected wavenumbers, photodissociation also occurs in a statistical process after absorption of two photons. This is apparent from the Gaussian shape of the Doppler profiles and the expectation value of the hydrogen fragment kinetic energy. Thus, no evidence could be found of direct photodissociation via $\pi\sigma^*$ states, as is the case with the pyrimidines.

The electronic spectrum of the lowest excited electronic state of purine could be measured. For this, photofragment excitation spectroscopy as well as $[1+1']$ -REMPI spectroscopy were employed. The spectra gained by both methods are basically identical. The band origin is at 31300 cm^{-1} . A rich vibrational structure across more than 2000 cm^{-1} is apparent. Most peaks can be assigned to combination bands with a few selected intensive vibrations in the range of ca. 550 cm^{-1} from the band origin.

The rotational shape of the band origin points to a C -type excitation, which is common in $n\pi^*$ transitions.^[69] This is in agreement with theory,^[22] that also shows an $n\pi^*$ state as lowest excited state in purine. To better characterise the vibrational bands an experiment with deuterated purine was performed. The monodeuteration yielded two isomers with deuterium in C8 and N9 position, as shown by splitting of vibronic peaks and by ^1H NMR. Apart from that, no major changes in vibrational frequencies occur. This shows that the substituted hydrogen atoms at the five-membered ring have only little contribution to the observed vibrational modes. Out of plane vibrational modes, as are to be expected with an $n\pi^*$ transition, are probably limited to the six-membered ring of purine, as is in agreement with theoretical examinations of adenine.^[70]

A. Entwickelte Software

Im Verlauf dieser Arbeit wurden etliche Programme in LabView erstellt, die sowohl die Messdatenerfassung als auch die Auswertung der Daten stark vereinfachen. Zur Dokumentation sollen sie hier kurz mit ihren wichtigsten Funktionen aufgeführt werden.

A.1. TOF.lvclass

Bei der LabView-Klasse *TOF.lvclass* handelt es sich nicht um ein Programm, sondern einen Grundbaustein, auf dem einige Programme aufsetzen und der zum einfachen Umgang mit Flugzeit-Massenspektren bei zukünftigen Projekten dienen kann. Die zentrale Datenstruktur besteht aus folgenden Elementen:

TOF: Array aus Fließkommazahlen doppelter Genauigkeit, in dem die Flugzeiten gespeichert sind.

Intensität: Array aus Fließkommazahlen doppelter Genauigkeit, der die Intensitäten des TOF-Spektrums enthält. Dieser Array muss die gleiche Dimension besitzen wie der Array *TOF*

m/z 1 und m/z 2: Zwei Fließkommazahlen doppelter Genauigkeit als Referenzdaten zur Massenkalisierung.

TOF 1 und TOF 2: Zwei Fließkommazahlen doppelter Genauigkeit als Referenzdaten zur Massenkalisierung.

Info: String, in dem beliebige Beschreibungen abgelegt werden können.

Spectrum present: Boolescher Wert, der anzeigt, ob ein Spektrum im Objekt gespeichert ist oder nicht. Wichtig für die Fehlerbehandlung

Caldata present: Boolescher Wert, der anzeigt, ob sinnvolle Kalibrierdaten vorliegen. Wichtig für die Fehlerbehandlung

Als Methoden der Klasse existieren verschiedene dynamische LabView-VIs, die die Funktionen der Klasse bereitstellen. In allen diesen Methoden ist eine Fehlerbehandlung implementiert. Liegt am Fehlereingang bereits ein Fehler vor, so wird die Methode nicht ausgeführt. Am Fehlerausgang werden bei unsachgemäßer Verwendung der Methoden Fehlermeldungen ausgegeben.

TOF_input.vi

Diese Methode nimmt zwei Zahlen-Arrays **TOF** und **Intensität** als Input auf und versucht, die gleichnamigen Objektvariablen damit zu überschreiben. Hierbei wird geprüft, ob die beiden Arrays überhaupt Daten enthalten, ob sie gleich groß sind und ob die TOF-Werte monoton steigend sind. Ist eines dieser Kriterien nicht erfüllt, so wird ein Fehler ausgegeben.

TOF_input_from_Lecroy.vi

Diese Methode bietet eine sehr bequeme Möglichkeit, TOF-Spektren mit dem *LeCroy Waverunner LT342*-Oszilloskop aufzunehmen bzw. diese auszulesen. Hierbei muss der GBIB-Port des Oszilloskops übergeben werden, Der Kanal, über welchen gemittelt wird, die Spur, die dazu verwendet wird und die Anzahl der Sweeps, über die akkumuliert werden soll. Bei I/O-Fehlern wird eine entsprechende Meldung ausgegeben. Nach erfolgreicher Ausführung dieser Methode findet sich das gemessene TOF-Spektrum in den beiden Arrays **TOF** und **Intensität**.

TOF_setcal.vi

Mit dieser Methode können dem Objekt Kalibrierdaten in Form von vier Zahlen übergeben werden, die in die Variablen **TOF 1**, **TOF 2**, **m/z 1** und **m/z 2** geschrieben werden, sofern sie plausibel sind. **TOF 2** muss größer sein als **TOF 1** und **m/z 2** muss größer sein als **m/z 1**. Sonst wird ein Fehler ausgegeben.

TOF_out.vi

Hiermit werden die Arrays **TOF** und **Intensität** ausgegeben. Enthalten diese Arrays keine Werte, so wird eine Fehlermeldung ausgegeben.

TOF_calout2.vi

Diese Methode gibt kalibrierte Massenspektren aus, sofern gültige TOF-Spektren und Kalibrierdaten in den entsprechenden Variablen vorliegen. Eine Intensitätskorrektur zum Flächenerhalt kann mit der booleschen Option **Jacobian** aktiviert werden.

Fehlen Spektrum oder Kalibrierdaten, so wird eine Fehlermeldung ausgegeben.

TOF_save_tabelle.vi

Die Arrays **TOF** und **Intensität** werden in eine tabellenförmige Textdatei geschrieben. Enthalten diese Arrays keine Werte oder treten Probleme beim Schreiben der Datei auf, so wird eine Fehlermeldung ausgegeben.

TOF_integrate_peak.vi

Mit dieser Methode kann das Integral eines Peaks im TOF-Spektrum berechnet werden. Integrationsgrenzen können entweder als TOF-Werte angegeben werden oder als Indexwerte der Arrays **TOF** und **Intensität**. Liegt kein Spektrum vor, so wird eine Fehlermeldung ausgegeben.

A.2. TOFTool

TOFTool ist ein bequemes Frontend, das die Möglichkeiten der Klasse TOF.lvclass ausnutzt, um die Aufnahme und Kalibrierung von Massenspektren zu vereinfachen.

Sämtliche eingestellten Parameter werden in der Datei tofsettings.xml gespeichert, die im Verzeichnis %DocumentRoot% (Bei Windows XP der Ordner "Eigene Dateien") abgelegt ist.

Die Bedienoberfläche bietet folgende Optionen:

TOF laden Ein bereits aufgenommenes TOF-Spektrum kann zum Betrachten oder Kalibrieren geladen werden. Die Datei muss als tabulatorseparierte zweispaltige ASCII-Datei vorliegen.

TOF aufnehmen Diese Funktion lässt das Oszilloskop über die eingestellte Zahl von Sweeps mitteln und liest die resultierende Spur ein.

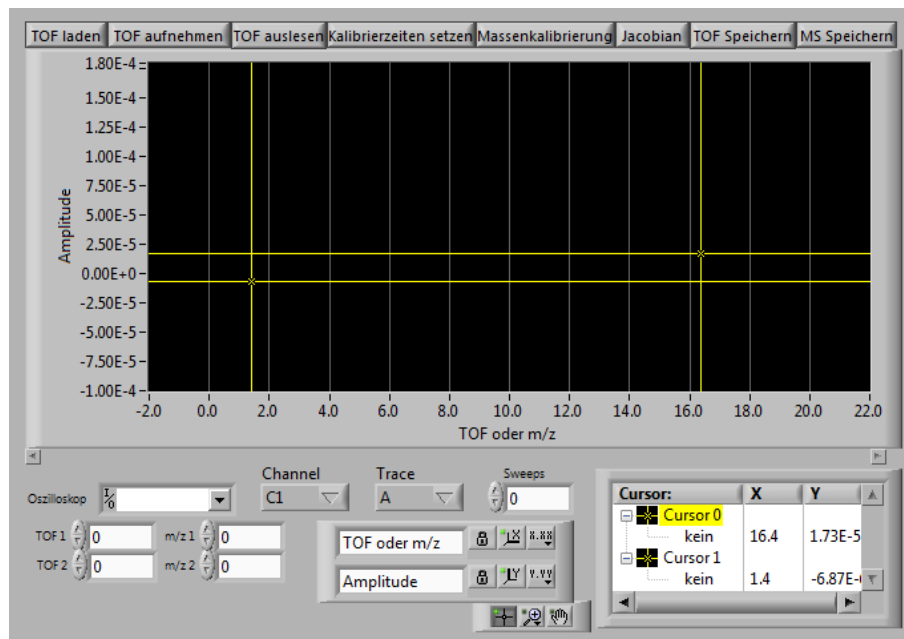


Abbildung A.1.: Frontpanel von TOFTool.vi

TOF auslesen Die eingestellte Spur des Oszilloskops wird ausgelesen, ohne dass neu aufgenommen wird.

Kalibrierzeiten setzen Die Positionen der beiden gelben Cursor im Graphen werden ausgelesen und die ermittelten Zeiten in die *TOF*-Felder der Kalibrierdaten eingetragen. Bei Kenntnis zweier Referenzmassen können so schnell und bequem die Kalibrierparameter eingetragen werden.

Massenkalibrierung mit oder ohne Jacobian Die Ansicht des Graphen kann zwischen massenkalibrierten Daten und Anzeige der TOF-Spektren umgeschaltet werden. Voraussetzung hierfür sind gültige Kalibrierparameter.

Die Jacobian-Korrektur ermöglicht, die Flächentreue bei der Umrechnung von Flugzeit Spuren in Massenspektren zu gewährleisten.

TOF speichern / MS speichern Es wird eine tabulatorseparierte zweispaltige ASCII-Datei geschrieben. Dies kann sowohl mit der TOF-Spur als auch mit dem kalibrierten Massenspektrum erfolgen.

A.3. Dye-Scan

Das Dye-Scan-Programm ist ein bequemes Werkzeug, um verschiedene Spektren (REM-PI, Laserinduzierte Fluoreszenz, Dopplerprofile, ...) aufzunehmen, bei denen ein Farbstofflaser über einen Bereich von Wellenzahlen durchgestimmt wird. Es können Start- und Endwellenzahlen des gewünschten Spektrums sowie das Intervall der einzelnen Messpunkte angegeben werden.

Nach dem Start errechnet das Programm aus den Angaben eine Reihe von Wellenzahlen und nimmt bei jeder dieser Wellenzahlen ein Flugzeitspektrum auf. Mithilfe der sog. „Smart Sweep“- Funktion können diese Werte so durchgemischt werden, dass zunächst ein grobes Spektrum mit großem Punkteintervall entsteht und im Verlauf des Scans die Bereiche dazwischen nach und nach in immer kleineren Intervallen gefüllt werden.

Auch hier kommt zur Aufnahme der Flugzeitspektren die Klasse *TOF.lvclass* zum Einsatz. Für jeden Messpunkt wird ein eigenes TOF-Objekt erzeugt. Bei den Messpunkt wird zunächst dem Farbstofflaser die Anweisung gegeben, die aktuelle Wellenzahl anzufahren. Anschließend wird durch die Methode *TOF_input_from_Lecroy.vi* dem Oszilloskop die Anweisung gegeben, über die vorgegebene Anzahl an Sweeps zu mitteln und das TOF-Spektrum ausgelesen.

Das aktuelle TOF-Spektrum wird im linken Graphen des Programms dargestellt. Dort lassen sich auch die Integrationsgrenzen für den zu untersuchenden Massenpeak über die grünen Cursors einstellen. Das aus den Integralen resultierende Spektrum wird im rechten Graphen stets aktuell angezeigt.

Das Programm besitzt eine Profilverwaltung, die es ermöglicht, häufig auftretende Parametersätze (zum Beispiel für Dopplerprofile) abzuspeichern, sodass diese nicht immer neu eingegeben werden müssen. Hierzu dienen das Dropdown-Menü „Profil“ am oberen Rand des Frontpanels, welches das ausgewählte Profil automatisch lädt, sowie die Knöpfe „Profil Speichern“ und „Neues Profil“. Die Profile werden in der Datei *dyescan-profiles.xml* im *%DocumentRoot%*-Ordner („Eigene Dateien“ bei Windows XP) gespeichert.

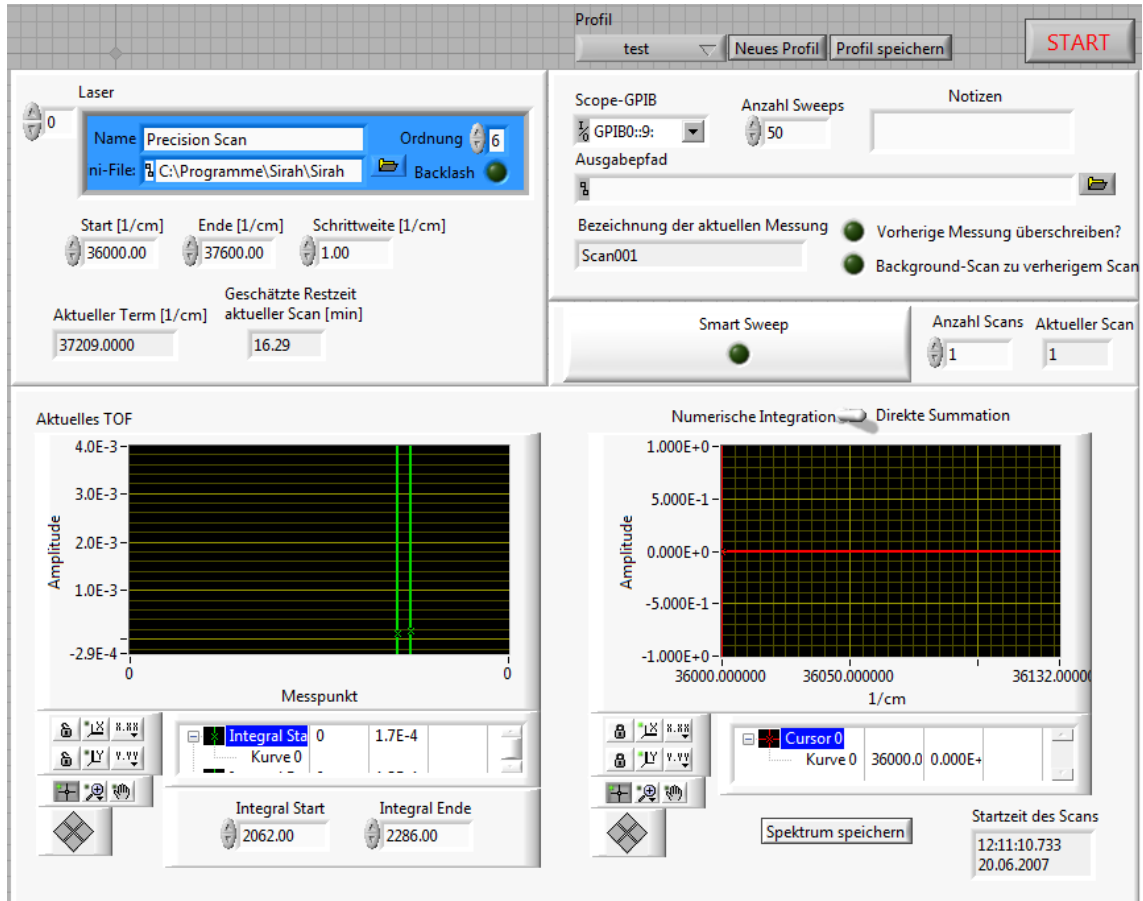


Abbildung A.2.: Das Frontpanel des Dye-Scan-Programms. Im oberen Bereich werden die nötigen Parameter eingegeben. Nach dem Start erscheint im linken Graph der unteren Hälfte stets das aktuell gemessene TOF-Spektrum. Durch Anpassung der beiden grünen Cursors werden die Integrationsgrenzen für den zu untersuchenden Peak festgelegt. Die resultierenden Integrale werden gegen die Wellenzahlen aufgetragen im linken Graph angezeigt und bilden das gemessene Spektrum bereits während der Messung live ab.

A.4. Quickdye

Die bei den Sirah-Farbstofflasern mitgelieferte Software „Sirah Control“ ist ausgesprochen mächtig und bietet die Möglichkeit, alle Parameter des Lasers einzustellen. Insbesondere bei der Grundeinstellung des Lasers ist es unverzichtbar. Es kann auch dazu verwendet werden, den Laser auf eine bestimmte Wellenlänge zu setzen.

Ein entscheidender Nachteil dieses Programms ist jedoch, dass es kontinuierlich eine Verbindung zum Laser offenhält und daher anderen, selbstgeschriebenen Programmen wie „Dye-Scan“ den Zugriff auf den Laser verweigert, während es geladen ist. Es muss daher immer beendet werden, bevor ein Scan gestartet wird. Dies ist ärgerlich, da es jedesmal einige Sekunden dauert, bis das Programm neu gestartet wird.

Abhilfe schafft das Programm Quickdye, das im Gegensatz zu Sirah Control nur eine Verbindung zum Laser aufbaut, wenn tatsächlich die Wellenlänge des Lasers abgerufen wird oder wenn man die Wellenlänge eines Lasers ändern will. Das Programm kann daher die ganze Zeit laufen. Das Programmfenster zeigt zwei Spalten für beide im La-

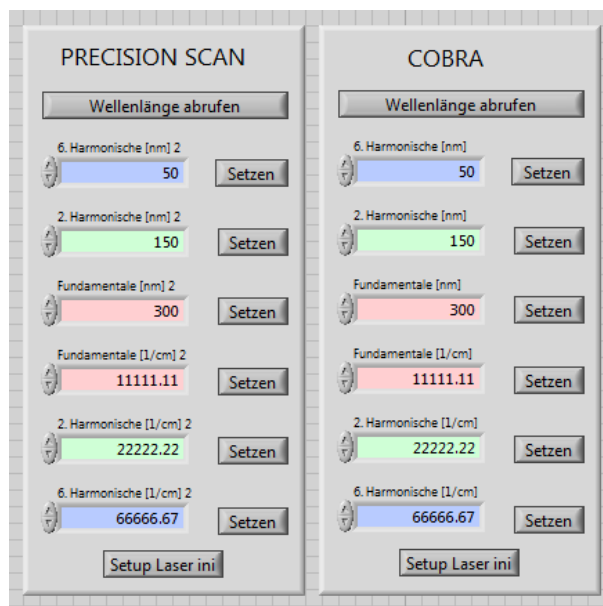


Abbildung A.3.: Frontpanel von Quickdye.

bor aufgestellten Farbstofflaser. Als Grundeinstellung muss dem Programm die Position der „Sirah Laser.ini“-Dateien der jeweiligen Laser mitgeteilt werden. Diese findet sich jeweils im Programmordner der Installation von Sirah Control, die für den jeweiligen Laser zuständig ist. In jeder der Spalten kann die Position des Lasers als Wellenlänge

oder Wellenzahl ausgelesen und eingegeben werden. Es stehen als eingabeoptionen die Fundamentale, die zweite Harmonische und die sechste Harmonische (wichtig für VUV-Erzeugung durch Verdreifachung) zur Verfügung.

A.5. DG-Center

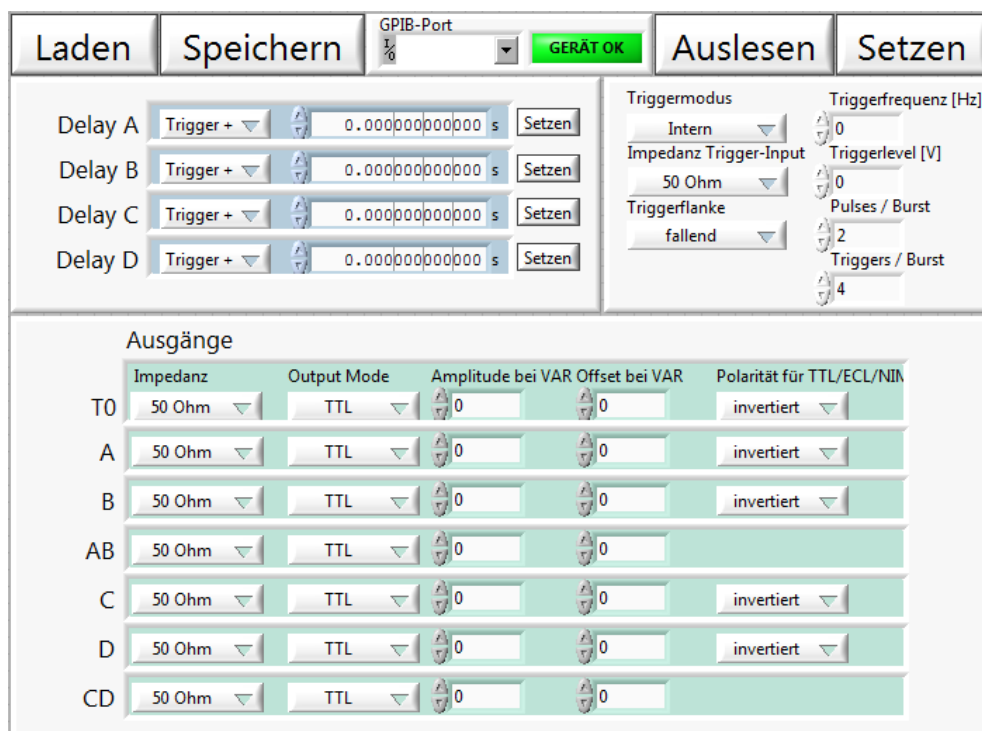


Abbildung A.4.: Das Frontpanel des Programms DG-Center.

Dieses Programm bietet die Möglichkeit, komplette Parametersätze von Stanford Research DG535-Delaygeneratoren auszulesen beziehungsweise zu schreiben. Hierzu gehören neben den Delayzeiten, die auch einzeln gesetzt werden können, auch die elektronischen Eigenschaften der Ausgangspulse sowie Einstellungen zum Triggersignal.

Die Datensätze können in Profildateien gespeichert werden und somit immer wieder verwendet werden.

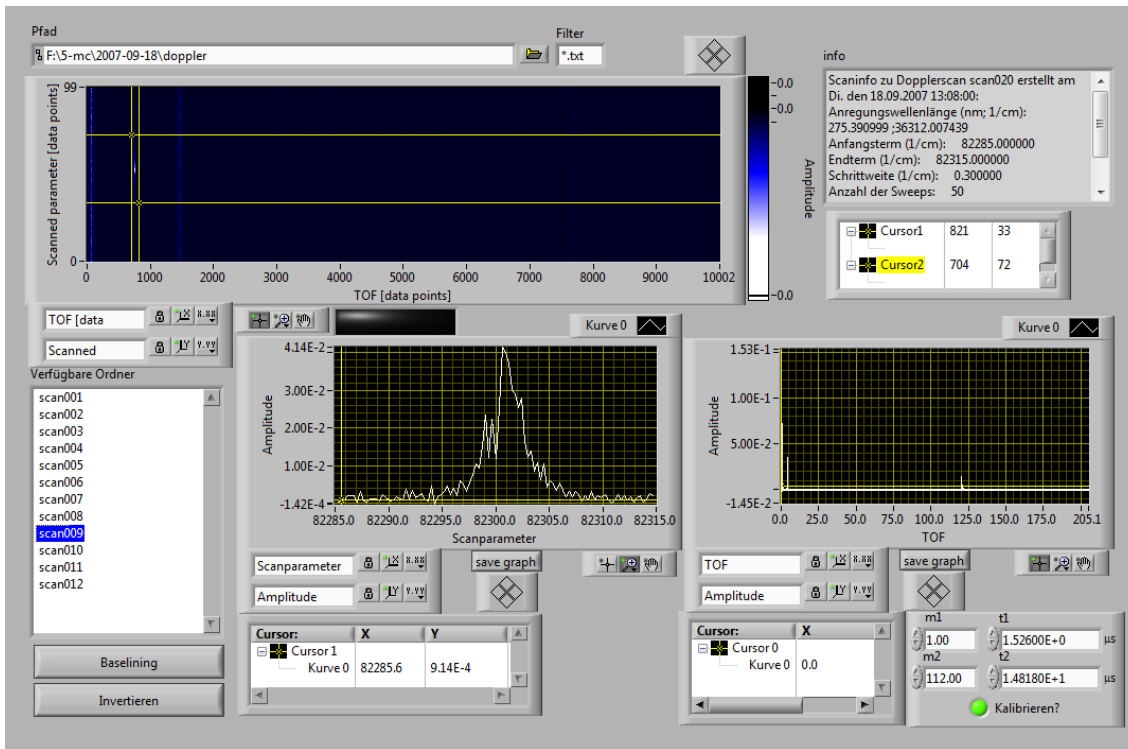


Abbildung A.5.: Das Frontpanel von Integrate Spectra.

A.6. Integrate Spectra

Das Programm Integrate Spectra dient dazu, gemessene Datensätze aus einer Reihe von TOF-Spektren übersichtlich darzustellen und durch numerische Integration über die Massenkanäle Spektren zu erstellen.

Die Datensätze müssen hierzu als Ordner mit Textdateien vorliegen, in denen die TOF-Spektren als Tabulatorseparierte Wertetabellen abgelegt sind. Unter Anderem speichern die Programme Dye-Scan und TOF-Tool ihre Daten in dieser Form. Der variierte Messparameter der Messreihe (z.B. Wellenzahl, Delayzeiten, Leistung, ...) muss als Zahlenwert am Beginn des Dateinamens des zugehörigen TOF-Spektrums stehen.

Als Pfad in der oberen Zeile wird der Ordner eingestellt, der den Messreihen übergeordnet ist. Die darunterliegenden Ordner, in denen die zu untersuchenden Datensätze gespeichert sind, werden in der Liste links unten aufgeführt. Wird dort ein Ordner ausgewählt, so werden alle Dateien in diesem Ordner eingelesen und in dem Farbkonturplot links oben dargestellt. Nach oben ist der variierte Parameter aufgetragen, der durch den Wert im Dateinamen definiert wird, nach rechts die Flugzeit.

Durch Anpassung der gelben Cursoren werden die Integrationsgrenzen festgelegt. Die Vertikalen Cursoren dienen hierbei zur Auswahl des Massenkanals, mit den horizontalen Cursoren kann ein Teil der Messreihe ausgewählt werden, um daraus durch Addition ein TOF-Spektrum aus mehreren zu bündeln. Der linke untere Graph zeigt das Integral über den selektierten Flugzeitausschnitt gegen den variierten Parameter an, der rechte das gebündelte TOF-Spektrum. TOF-Spektren können auch kalibriert werden, indem zwei Flugzeit/Massen-Paare angegeben werden. Dies ist analog zur entsprechenden Funktion im TOF-Tool.

Das Programm besitzt ebenso eine Funktion zur schnellen Anpassung der Basislinien aller TOF-Spektren in der Nachbarschaft eines Peaks. Hierzu wird mit den vertikalen Cursoren ein Bereich ausgewählt, in dem keine Massensignale auftreten. Dieser sollte möglichst nah an dem später zu integrierenden Peak liegen. Durch Druck auf den Button „Baselining“ wird in diesen Grenzen für jedes TOF-Spektrum der Mittelwert berechnet und anschließend von jedem Punkt des TOF-Spektrums abgezogen. Auf diesem Weg können Störungen im Spektrum, die durch periodische elektrische Störungen bei der Messung auftreten, ausgeglichen werden.

Für den Fall, dass ein Datensatz aufgenommen wird, bei dem die Signale auf dem Oszilloskop in die andere Richtung gehen, bietet das Programm die Möglichkeit, die gesamte Messdatenmatrix mit einem Knopfdruck zu invertieren. Hierbei wird jeder Intensitätswert mit (-1) multipliziert.

Die integrierten Spektren können schließlich gespeichert werden. Das Programm merkt sich sowohl den Ort, an dem die letzten Rohdaten eingelesen wurden als auch den Speicherort, an dem zuletzt ein integriertes Spektrum gespeichert wurde. Diese Pfade werden in der Windows-Registry unter HKEY_CURRENT_USER/Software/AKFsoft/integrate_spectra abgelegt.

A.7. Doppler_Gauss_LM

Im Fall einer statistischen Photodissoziation lassen sich Dopplerprofile durch eine Gaußkurve sehr gut annähern. Aus der Halbwertsbreite kann daraufhin die Translationstemperatur der Fragmente berechnet werden und daraus wiederum der Erwartungswert der kinetischen Energie.

Dieses Programm dient dazu, diesen Prozess schnell und bequem zu erledigen. Mithilfe

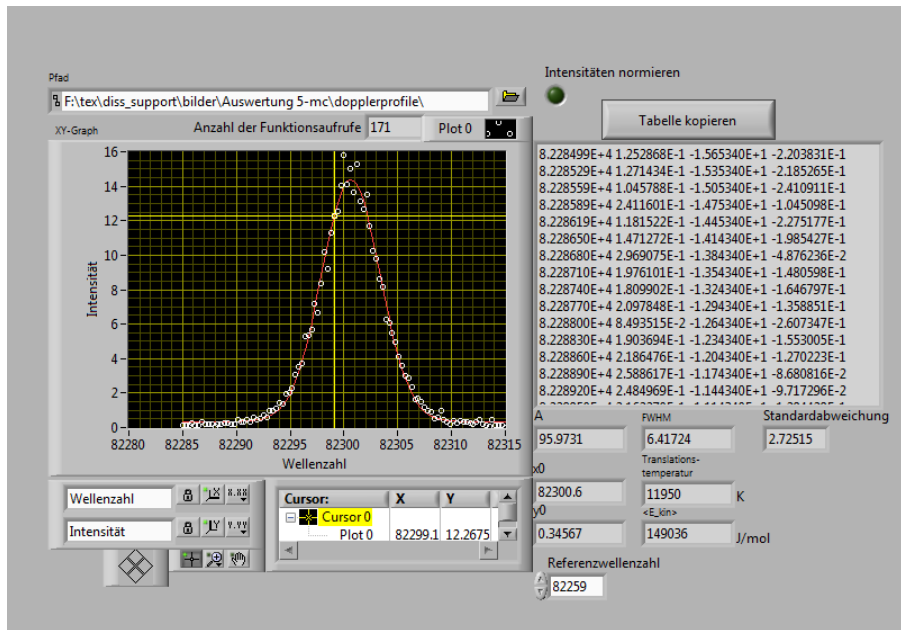


Abbildung A.6.: Frontpanel des Doppler_gauss_LM.vi.

des LabView-eigenen Levenberg-Marquardt-Fitprozesses wird eine Gaußfunktion an das Dopplerprofil angepasst. Die Translationstemperatur und der kinetische Energieerwartungswert werden aus der Halbwertsbreite berechnet.

Der Datensatz des Dopplerprofils wird auf der X-Achse auf den Mittelpunkt ausgerichtet und die Y-Werte der Basislinie auf 0 gesetzt. Optional können die Y-Werte so normiert werden, dass das Maximum der Gaußfunktion als 1 definiert wird.

Sowohl der Original-Datensatz als auch der so angepasste Datensatz werden in einer tabulatorseparierten Tabelle im Textfenster auf der linken Seite dargestellt. Mithilfe des Buttons „Tabelle kopieren“ wird dieser Text in die Zwischenablage kopiert.

Dies vereinfacht die anschließende Darstellung in Plotprogrammen wie beispielsweise Origin.

B. DFT-Rechnungen

Von allen untersuchten Molekülen wurden die Wasserstoff-Dissoziationsenergien berechnet. Im Verlauf dessen wurden Geometrien des undissoziierten Moleküls und der möglichen radikalischen Reste mithilfe des *BB1K*-Funktionals und des *aug-cc-pVDZ*-Basisatzes optimiert. Zur Berechnung der Molekülenergien wurden auch die Wellenzahlen der Normalmoden berechnet.

Die Atomkoordinaten der Moleküle sowie die berechneten Wellenzahlen der Normal-schwingungen sind im Folgenden aufgeführt:

B.1. Thymin

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C	0.0361	0.0000	-0.0464	N	-0.0133	0.0000	138.7315
C	108.0990	0.0000	222.7966	N	227.9292	0.0000	156.2692
C	238.7447	0.0000	19.8711	C	132.0672	0.0000	-61.4532
O	99.5114	0.0000	343.2658	C	139.7180	0.0000	-209.9256
O	-104.4117	0.0000	-61.1345	H	340.0579	0.0000	-18.3739
H	309.3332	0.0000	214.8301	H	-90.1401	0.0000	183.5525
H	89.1151	87.5720	-251.0081	H	243.3487	0.0000	-243.7299
H	89.1151	-87.5720	-251.0081				

Tabelle B.1.: Atomkoordinaten von Thymin. Alle Werte in pm.

115	148	161	269	308	398	413	467	557	584
619	714	764	790	808	827	940	995	1038	1078
1196	1244	1292	1414	1430	1433	1466	1480	1498	1564
1780	1835	1874	3113	3189	3212	3284	3703	3742	

Tabelle B.2.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von Thymin. Alle Werte in cm^{-1} .

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C	-87.7023	0.0000	-82.9836	C	-88.9664	0.0000	63.0786
N	35.6091	0.0000	119.6854	C	156.1930	0.0000	51.8203
N	153.0750	0.0000	-87.2890	C	36.9423	0.0000	-146.9592
O	-190.7086	0.0000	128.8828	O	260.1859	0.0000	112.7312
C	-216.7588	0.0000	-153.9387	H	39.1409	0.0000	-255.7737
H	40.9363	0.0000	220.2715	H	-275.8319	87.0918	-124.1609
H	-203.2673	0.0000	-261.9667	H	-275.8319	-87.0918	-124.1609

Tabelle B.3.: Atomkoordinaten von Thyminyl. Dissoziation in N1-Position. Alle Werte in pm.

84	119	150	279	282	407	409	454	567	619
714	753	759	798	816	959	964	1011	1040	1247
1279	1341	1399	1421	1445	1455	1465	1514	1554	1801
1808	3100	3165	3218	3224	3687				

Tabelle B.4.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von Thyminyl. Dissoziation in N1-Position. Alle Werte in cm^{-1} .

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C	55.9516	-79.5724	68.4713	C	54.1435	69.9214	66.2586
N	-20.7037	134.3009	-25.3363	C	-92.9522	69.4711	-113.7512
N	-90.4615	-78.0360	-110.7032	C	-20.7031	-148.0991	-25.3356
O	123.0237	124.9560	150.5515	O	-165.1870	110.7491	-202.1491
C	138.0502	-147.8585	168.9402	H	-24.9132	-256.4082	-30.4878
H	-148.2616	-121.0463	-181.4365	H	107.7279	-114.4066	268.5946
H	132.2219	-256.4020	161.8078	H	241.7478	-114.4066	159.0796

Tabelle B.5.: Atomkoordinaten von Thyminyl. Dissoziation in N3-Position. Alle Werte in pm.

42	70	174	270	287	383	419	432	542	575
671	686	771	783	808	882	963	989	1021	1194
1220	1332	1349	1399	1425	1429	1463	1558	1627	1682
1827	3096	3161	3218	3256	3657				

Tabelle B.6.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von Thyminyl. Dissoziation in N3-Position. Alle Werte in cm^{-1} .

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C	-93.1944	0.0000	-89.2601	C	-91.4401	0.0000	57.2288
N	34.8641	0.0000	115.6274	C	157.1300	0.0000	54.3201
N	147.4295	0.0000	-83.7725	C	27.5494	0.0000	-144.4495
O	-190.5046	0.0000	126.3650	O	262.6431	0.0000	112.4487
C	-224.6372	0.0000	-159.0590	H	233.9875	0.0000	-134.7010
H	36.8270	0.0000	216.2499	H	-282.8094	87.7650	-130.3544
H	-210.8047	0.0000	-267.0151	H	-282.8094	-87.7650	-130.3544

Tabelle B.7.: Atomkoordinaten von Thyminyl. Dissoziation in C6-Position. Alle Werte in pm.

101	108	157	252	261	397	420	456	507	558
618	699	758	765	788	814	987	1027	1063	1186
1272	1278	1421	1428	1460	1471	1482	1502	1778	1828
1876	3118	3194	3229	3703	3723				

Tabelle B.8.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von Thyminyl. Dissoziation in C6-Position. Alle Werte in cm^{-1} .

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C	-95.8272	-6.2427	-89.9688	C	-97.8867	-6.5710	57.7982
N	26.3303	1.5987	117.8388	C	149.4339	9.8424	57.5964
N	143.5085	9.6285	-79.0656	C	27.7318	2.0370	-151.2088
O	-197.8639	-13.2952	124.8320	O	253.1158	16.6391	119.1645
C	-216.7740	-14.1824	-156.5735	H	38.6806	2.9043	-258.7474
H	232.5108	15.5887	-125.0056	H	27.3875	1.5360	218.5066
H	-221.3145	-14.3435	-264.6802	H	-308.2182	-20.3264	-99.3186

Tabelle B.9.: Atomkoordinaten von Thyminyl. Dissoziation in Methylposition. Alle Werte in pm.

110	153	307	315	400	404	465	545	548	604
607	716	758	767	783	813	829	846	970	1017
1206	1259	1319	1411	1443	1468	1499	1564	1596	1852
1871	3242	3299	3363	3699	3740				

Tabelle B.10.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von Thyminyl. Dissoziation in Methylposition. Alle Werte in cm^{-1} .

B.2. Uracil

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
N	0.0000	0.0000	0.0000	C	0.0000	0.0000	136.3435
C	113.6167	0.0000	207.4191	C	240.8644	0.0881	138.1538
N	229.3259	0.0259	-0.6210	C	114.9177	-0.0652	-75.6417
O	349.9937	0.2206	189.9932	O	113.4184	-0.1741	-196.2888
H	-97.6991	-0.0223	182.9666	H	113.6826	0.0319	315.3153
H	315.4965	0.0915	-52.6763	H	-85.5508	-0.1344	-52.3579

Tabelle B.11.: Atomkoordinaten von Uracil. Alle Werte in pm.

157	172	395	408	524	550	569	589	712	750
797	799	846	1001	1002	1013	1115	1229	1277	1424
1441	1468	1557	1744	1849	1878	3290	3336	3699	3742

Tabelle B.12.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von Uracil. Alle Werte in cm^{-1} .

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
N	0.0000	0.0000	0.0000	C	0.0000	0.0000	136.8115
N	126.2707	0.0000	191.4328	C	240.2876	-0.1431	116.6687
C	237.4225	-0.2308	-17.3175	C	109.7231	-0.0846	-85.7464
O	-100.0688	0.0177	204.2224	O	93.2327	-0.0190	-205.4319
H	332.8494	-0.2030	172.8035	H	327.6143	-0.3121	-76.5376
H	-90.7829	0.1109	-43.5154				

Tabelle B.13.: Atomkoordinaten von Uracilyl. Dissoziation in N1-Position. Alle Werte in pm.

82	134	349	397	502	540	593	653	731	760
787	851	970	994	1009	1128	1213	1285	1416	1438
1463	1618	1773	1806	3287	3333	3695			

Tabelle B.14.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von Uracilyl. Dissoziation in N1-Position. Alle Werte in cm^{-1} .

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
N	0.0000	0.0000	0.0000	C	0.0000	0.0000	138.7618
N	121.4327	0.0000	203.7234	C	240.7648	-0.0320	137.8024
C	245.3369	-0.0615	3.9265	C	120.3128	-0.0542	-68.7575
O	-104.1306	0.0036	200.7401	O	113.5448	-0.0936	-191.5417
H	329.2664	-0.0351	200.1086	H	338.4522	-0.0903	-50.6602
H	117.4615	0.0126	304.0399				

Tabelle B.15.: Atomkoordinaten von Uracilyl. Dissoziation in N3-Position. Alle Werte in pm.

23	118	402	406	487	547	577	595	678	745
783	820	882	988	999	1108	1133	1224	1325	1409
1497	1575	1715	1754	3294	3331	3727			

Tabelle B.16.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von Uracilyl. Dissoziation in N3-Position. Alle Werte in cm^{-1} .

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C	0.0000	0.0000	0.0000	N	0.0000	0.0000	137.5335
C	115.1689	0.0000	212.0424	C	232.8970	0.0020	150.8301
C	249.9759	0.0043	7.7086	N	125.4216	0.0086	-55.9523
O	352.1037	0.0045	-55.9494	O	-101.6366	-0.0053	-64.9943
H	103.0439	-0.0017	319.6811	H	127.3298	0.0089	-156.7065
H	-90.6248	-0.0075	180.6526				

Tabelle B.17.: Atomkoordinaten von Uracilyl. Dissoziation in C5-Position. Alle Werte in pm.

151	170	348	386	516	547	560	575	686	771
792	796	917	991	1003	1166	1219	1381	1418	1448
1511	1741	1845	1872	3283	3687	3737			

Tabelle B.18.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von Uracilyl. Dissoziation in C5-Position. Alle Werte in cm^{-1} .

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C	0.0000	0.0000	0.0000	N	0.0000	0.0000	137.5782
C	113.8863	0.0000	212.5413	C	235.7226	0.0654	156.7165
C	247.8281	0.2268	12.3451	N	125.5669	0.1580	-54.3167
O	351.1294	0.4222	-50.3075	O	-101.5996	-0.1099	-65.0807
H	325.8834	0.0974	215.9839	H	129.4631	0.2732	-154.9146
H	-90.7707	-0.1837	180.2509				

Tabelle B.19.: Atomkoordinaten von Uracilyl. Dissoziation in C6-Position. Alle Werte in pm.

147	163	399	410	511	513	558	575	682	708
785	792	838	995	1025	1094	1256	1298	1426	1459
1503	1663	1830	1866	3325	3701	3740			

Tabelle B.20.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von Uracilyl. Dissoziation in C6-Position. Alle Werte in cm^{-1} .

B.3. 5-Methylcytosin

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C	-1.3534	-5.8160	1.3824	N	-0.1062	-4.4719	132.1402
C	117.8417	-0.2305	199.3080	N	233.6246	2.4659	120.6771
C	232.1522	1.1217	-13.9122	C	115.7909	-3.0803	-82.0948
O	129.7833	1.3709	319.8953	C	107.7951	-4.8043	-230.8569
N	-122.1472	-10.1487	-58.1572	H	319.8939	5.6299	171.8988
H	-203.3634	-11.7338	0.4398	H	-132.5864	-10.9432	-157.4750
H	58.7051	-95.3897	-267.8229	H	52.2768	81.2768	-269.4631
H	207.5133	-1.5787	-274.8043	H	328.4390	3.5655	-63.5667

Tabelle B.21.: Atomkoordinaten von 5-Methylcytosin (Keto-Tautomer). Alle Werte in pm.

100	111	201	215	271	290	370	424	494	549
588	598	652	767	783	815	818	952	953	1022
1075	1114	1213	1265	1343	1383	1428	1480	1485	1498
1535	1629	1659	1786	1839	3084	3148	3198	3271	3702
3727	3851								

Tabelle B.22.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von 5-Methylcytosin (Keto-Tautomer). Alle Werte in cm^{-1} .

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C	0.4606	-0.4884	2.4736	C	-2.7621	-2.6995	145.8105
N	105.4369	-2.2923	217.8295	C	226.7122	-0.3659	153.7686
N	238.9371	1.9893	15.2101	C	128.3465	2.0609	-53.9134
N	-122.2504	-9.0383	209.4044	O	329.9699	-0.2168	219.8355
C	-123.1881	-1.5579	-79.0003	H	-120.5058	1.0931	309.1717
H	-207.1332	13.4420	161.5506	H	-184.4608	-89.2590	-55.7552
H	-184.5284	87.0063	-58.9571	H	-100.2199	-2.9275	-185.4676
H	137.9238	3.8738	-162.3534				

Tabelle B.23.: Atomkoordinaten von 5-Methylcytosinyl (Keto-Tautomer). Dissoziation in N1-Position. Alle Werte in pm.

88	180	202	250	294	297	377	412	487	544
572	602	727	748	810	820	948	970	1013	1045
1121	1263	1310	1335	1412	1427	1448	1475	1480	1505
1573	1654	1715	3081	3147	3207	3211	3689	3831	

Tabelle B.24.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von 5-Methylcytosinyl (Keto-Tautomer). Dissoziation in N1-Position. Alle Werte in cm^{-1} .

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C	-1.2996	0.0572	-0.9455	C	0.3290	0.0307	143.5358
N	107.6649	0.0001	218.6605	C	231.0060	-0.0067	163.6676
N	234.6149	0.0211	20.7732	C	123.3470	0.0494	-49.9078
N	-118.1095	0.0444	207.4557	O	336.5068	-0.0338	222.2582
C	-127.2872	0.0904	-80.6724	H	326.1697	0.0166	-20.7087
H	-117.5890	0.0003	307.6256	H	-204.9337	0.0253	158.0830
H	-188.1369	-88.4458	-59.7865	H	-188.1082	88.6394	-59.7578
H	-104.5727	0.1031	-187.1324				

Tabelle B.25.: Atomkoordinaten von 5-Methylcytosinyl (Keto-Tautomer). Dissoziation in C6-Position. Alle Werte in pm.

94	138	192	208	252	268	373	429	483	532
555	597	603	759	763	793	797	918	1011	1064
1090	1214	1268	1328	1421	1459	1487	1489	1520	1569
1661	1776	1850	3089	3152	3218	3702	3709	3852	

Tabelle B.26.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von 5-Methylcytosinyl (Keto-Tautomer). Dissoziation in C6-Position. Alle Werte in cm^{-1} .

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C	-0.7691	0.0191	-0.8453	C	-2.3281	-0.0296	143.0168
N	105.5372	-0.0459	219.4973	C	230.5887	-0.0151	162.0083
N	232.8601	0.0340	23.1583	C	122.6953	0.0502	-55.4402
N	-123.3016	-0.0602	204.0177	O	334.0884	-0.0279	224.4363
C	-126.6298	0.0334	-80.3959	H	324.7734	0.0566	-17.5332
H	-104.2332	-0.0925	304.2832	H	-187.4733	-87.5801	-57.3876
H	-187.4970	87.6118	-57.3170	H	-104.5019	0.0786	-187.1692
H	139.9171	0.0886	-162.3536				

Tabelle B.27.: Atomkoordinaten von 5-Methylcytosinyl (Keto-Tautomer). Dissoziation an der Aminogruppe. Alle Werte in pm.

84	112	186	278	294	381	419	488	558	562
605	663	749	768	820	822	939	981	1009	1076
1147	1197	1257	1296	1355	1397	1434	1468	1494	1494
1612	1730	1838	3115	3194	3208	3283	3531	3711	

Tabelle B.28.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von 5-Methylcytosinyl (Keto-Tautomer). Dissoziation an der Aminogruppe. Alle Werte in cm^{-1} .

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C	0.9363	-9.1897	-3.6880	C	-0.2845	-5.9220	142.5032
N	106.1164	0.9204	217.1414	C	230.2403	5.5542	161.4390
N	236.1611	2.4822	22.0269	C	128.1331	-4.4557	-57.5492
N	-118.4875	-10.0971	205.7580	O	333.9263	12.0107	223.6771
C	-113.6557	-16.3016	-82.3884	H	328.8592	5.9831	-16.4627
H	-117.8323	-8.1476	305.9156	H	-205.1659	-16.0157	156.6859
H	-213.4637	-19.9119	-41.1975	H	-105.4043	-18.3398	-190.2677
H	145.2976	-6.1120	-164.3627				

Tabelle B.29.: Atomkoordinaten von 5-Methylcytosinyl (Keto-Tautomer). Dissoziation in Methylposition. Alle Werte in pm.

63	142	199	315	347	373	401	444	492	545
592	594	659	690	764	794	815	835	872	952
988	1126	1224	1288	1347	1392	1476	1533	1534	1609
1649	1717	1837	3244	3290	3348	3707	3721	3859	

Tabelle B.30.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von 5-Methylcytosinyl (Keto-Tautomer). Dissoziation in Methylposition. Alle Werte in cm^{-1} .

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C	-1.9310	-0.2160	-2.0794	N	2.7725	0.1606	130.5547
C	123.3883	0.4272	185.2043	N	239.8083	-0.2353	124.0801
C	231.8499	-0.9107	-8.8087	C	114.5706	-0.7909	-80.7189
O	127.4693	1.1537	318.5814	C	109.4686	-0.6291	-229.6491
N	-124.9993	3.2795	-58.6986	H	-203.5675	-11.1768	1.7584
H	-136.0517	-18.5727	-155.6755	H	59.2506	-89.6780	-268.9960
H	56.3104	86.9715	-268.1151	H	210.1376	0.8559	-271.4395
H	326.8309	-1.4214	-61.7833	H	36.5530	1.8458	348.8065

Tabelle B.31.: Atomkoordinaten von 5-Methylcytosin (Enol-Tautomer). Alle Werte in pm.

126	183	231	268	289	322	361	471	498	525
555	558	604	760	795	812	840	995	1001	1041
1074	1135	1256	1282	1352	1375	1421	1443	1482	1498
1536	1554	1676	1716	1729	3081	3144	3199	3222	3698
3835	3929								

Tabelle B.32.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von 5-Methylcytosin (Enol-Tautomer). Alle Werte in cm^{-1} .

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C	-1.2724	0.0094	-1.1599	C	0.1923	-0.1593	139.8165
N	113.0805	-0.1104	210.8086	C	226.1403	0.5296	143.1778
N	237.7144	0.6611	11.1659	C	125.7843	0.3333	-52.2728
N	-115.2177	2.5650	210.5271	O	339.4701	0.8066	212.6341
C	-127.5425	0.4227	-80.2529	H	-109.2928	-11.7746	309.4822
H	-202.1977	-16.7916	165.1303	H	-188.0107	-88.7866	-60.6621
H	-189.0080	88.0154	-57.2340	H	-105.2056	2.2597	-186.7663
H	315.2443	0.9165	305.3685				

Tabelle B.33.: Atomkoordinaten von 5-Methylcytosinyl (Enol-Tautomer). Dissoziation in C6-Position. Alle Werte in pm.

124	150	230	250	272	319	358	490	500	528
551	558	601	747	765	809	813	991	1032	1063
1132	1242	1276	1382	1410	1444	1485	1494	1533	1547
1658	1678	1760	3083	3146	3218	3699	3837	3923	

Tabelle B.34.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von 5-Methylcytosinyl (Enol-Tautomer). Dissoziation in C6-Position. Alle Werte in cm^{-1} .

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C	-1.3304	0.1420	0.4146	C	-3.5171	-0.9275	142.5962
N	112.6515	-1.0028	213.5580	C	223.2901	-0.0170	145.3117
N	237.6016	1.1053	11.5058	C	125.4163	1.1593	-57.2988
N	-120.5508	-1.8099	203.7717	O	338.5981	-0.0625	211.7191
C	-126.3396	0.0748	-79.4474	H	-102.9384	-2.6049	304.0893
H	-185.6613	-88.9990	-57.8745	H	-188.7502	85.6491	-53.1151
H	-104.3641	3.2066	-186.1551	H	135.4424	2.0907	-165.5371
H	317.1413	-0.8712	305.1692				

Tabelle B.35.: Atomkoordinaten von 5-Methylcytosinyl (Enol-Tautomer). Dissoziation in Amino-Position. Alle Werte in pm.

50	115	206	291	323	367	452	491	569	570
598	704	765	784	809	828	978	1001	1030	1062
1169	1246	1280	1301	1371	1415	1429	1449	1466	1500
1545	1610	1671	3114	3191	3214	3231	3551	3919	

Tabelle B.36.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von 5-Methylcytosinyl (Enol-Tautomer). Dissoziation in Amino-Position. Alle Werte in cm^{-1} .

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
C	1.2292	-9.1086	-3.5390	C	0.2873	-7.8085	139.4433
N	111.8993	-0.8776	209.8456	C	225.7848	4.3688	142.0813
N	242.2103	2.3590	11.1806	C	130.2718	-4.4276	-58.6427
N	-115.2197	-11.3367	208.7574	O	337.2846	12.0380	214.5277
C	-113.8446	-14.1773	-82.6538	H	-109.1195	-21.5384	308.2146
H	-200.9799	-35.6184	163.6064	H	-213.8334	-13.7880	-41.4579
H	-105.2374	-16.0666	-190.5053	H	140.9004	-5.9631	-166.7925
H	310.5457	12.6394	306.5539				

Tabelle B.37.: Atomkoordinaten von 5-Methylcytosinyl (Enol-Tautomer). Dissoziation in Methyl-Position. Alle Werte in pm.

98	197	226	334	350	360	420	465	501	536
551	560	599	678	755	792	825	832	974	975
1023	1129	1258	1326	1344	1366	1427	1498	1535	1552
1645	1665	1692	3231	3238	3340	3704	3847	3925	

Tabelle B.38.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von (Enol-Tautomer). Dissoziation in Methyl-Position. Alle Werte in cm^{-1} .

B.4. Purin

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
N	0.5674	0.0000	1.1713	C	0.4752	0.0000	138.7266
C	131.2500	0.0000	188.1651	N	210.6386	0.0000	77.3978
C	126.3189	0.0000	-30.2046	C	-99.5000	0.0000	234.5657
N	-67.4309	0.0000	363.0960	C	61.7056	0.0000	396.2463
N	166.5249	0.0000	315.2252	H	-204.8593	0.0000	208.4978
H	83.4371	0.0000	502.4737	H	310.9015	0.0000	76.0627
H	164.6124	0.0000	-131.1922				

Tabelle B.39.: Atomkoordinaten von Purin. Alle Werte in pm.

237	252	431	454	567	578	637	669	681	831
836	926	931	967	976	1033	1115	1175	1238	1319
1349	1357	1414	1463	1487	1545	1599	1700	1732	3250
3264	3322	3753							

Tabelle B.40.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von Purin. Alle Werte in cm^{-1} .

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
N	0.6493	0.0000	1.7960	C	0.7401	0.0000	139.4133
C	132.1498	0.0000	188.2139	N	210.9671	0.0000	77.4559
C	126.1278	0.0000	-30.0568	C	-99.9668	0.0000	234.4943
N	-66.7248	0.0000	363.5981	C	60.5768	0.0000	391.5185
N	166.8286	0.0000	316.3360	H	-205.2955	0.0000	208.5783
H	311.2416	0.0000	75.7772	H	164.0790	0.0000	-131.1659

Tabelle B.41.: Atomkoordinaten von Purinyl. Dissoziation in C2-Position. Alle Werte in pm.

234	270	411	459	553	572	637	674	674	822
828	903	924	964	995	1113	1186	1236	1311	1345
1395	1438	1462	1521	1600	1682	1707	3261	3324	3751

Tabelle B.42.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von Purinyl. Dissoziation in C2-Position. Alle Werte in cm^{-1} .

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
N	0.4435	0.0000	-0.2134	C	-0.8785	0.0000	136.7307
C	129.8563	0.0000	187.8158	N	209.7743	0.0000	77.6701
C	126.4898	0.0000	-30.6531	C	-96.7192	0.0000	236.7076
N	-66.2980	0.0000	360.7072	C	62.9772	0.0000	397.8370
N	165.3783	0.0000	315.3151	H	83.7919	0.0000	504.0900
H	310.0869	0.0000	77.1177	H	165.5564	0.0000	-131.3119

Tabelle B.43.: Atomkoordinaten von Purinyl. Dissoziation in C6-Position. Alle Werte in pm.

236	254	466	470	564	576	621	658	682	815
833	872	921	971	990	1117	1202	1218	1319	1388
1400	1454	1469	1554	1604	1635	1759	3284	3326	3747

Tabelle B.44.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von Purinyl. Dissoziation in C6-Position. Alle Werte in cm^{-1} .

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
N	2.0871	0.0000	0.4016	C	0.1974	0.0000	139.4743
C	131.2096	0.0000	188.7928	N	211.6645	0.0000	77.0272
C	125.2460	0.0000	-27.6222	C	-99.9143	0.0000	234.6805
N	-67.6063	0.0000	363.3554	C	61.2398	0.0000	396.5998
N	166.1974	0.0000	315.3736	H	-205.2223	0.0000	208.5422
H	83.0168	0.0000	502.7975	H	311.8455	0.0000	74.0134

Tabelle B.45.: Atomkoordinaten von Purinyl. Dissoziation in C8-Position. Alle Werte in pm.

242	254	421	459	503	570	635	639	659	813
824	896	934	973	1030	1149	1175	1245	1337	1342
1367	1436	1476	1529	1640	1702	1742	3256	3267	3761

Tabelle B.46.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von Purinyl. Dissoziation in C8-Position. Alle Werte in cm^{-1} .

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
N	-4.4987	0.0000	6.4745	C	-2.3943	0.0000	138.5246
C	133.1056	0.0000	184.5753	N	217.2783	0.0000	73.9540
C	133.5993	0.0000	-24.2240	C	-103.2438	0.0000	236.0173
N	-69.4635	0.0000	363.4589	C	60.8875	0.0000	393.3861
N	166.5883	0.0000	310.5956	H	-208.7680	0.0000	210.5207
H	84.4611	0.0000	499.2329	H	164.4521	0.0000	-127.9132

Tabelle B.47.: Atomkoordinaten von Purinyl. Dissoziation in N9-Position. Alle Werte in pm.

207	230	363	472	506	554	585	657	815	822
865	925	948	979	1016	1095	1118	1171	1242	1309
1353	1396	1428	1533	1595	1640	1681	3253	3269	3306

Tabelle B.48.: Berechnete Schwingungswellenzahlen von Purinyl. Dissoziation in N9-Position. Alle Werte in cm^{-1} .

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen Personen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit und der ausgezeichneten Atmosphäre im zweiten Stock der PC beigetragen haben.

Prof. Dr. Ingo Fischer danke ich für die Überlassung des abwechslungsreichen Arbeitsgebietes, anregende Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima.

Dr. Wolfgang Roth danke ich für zahllose Diskussionen fachlicher und fachfremder Art. Für diese Arbeit seien insbesondere viele sinnvolle Literaturhinweise als auch wertvolle Anregungen bei der Auswertung des Purin-Spektrums hervorgehoben. Genauso möchte ich mich für die vielfältigen Beiträge zur AK-Gemeinschaft bedanken.

Bei Christof Schon möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit, auch schon während des Studiums, bedanken. Besonders würdigen möchte ich hierbei die vielen „kleinen“ Dinge, die sonst niemand machen will, die aber das Labor am Laufen halten. Ebenfalls nicht unerwähnt sollen die Unmengen an Muffins und anderen Backwaren sein, mit denen er den AK häufig versorgte.

Bei Prof. Dr. Theofanis N. Kitsopoulos und Dr. Luis Rubio-Lago bedanke ich mich für die Möglichkeit, die Imaging-Messungen am Thymin und Uracil durchzuführen.

Dank geht ebenfalls an meine ehemaligen F-Praktikanten Bernd Pfaffinger, Patrick Hemberger, Daniel Lang und Tilman Hain für ihre konstruktive Mitarbeit an den Projekten in dieser Arbeit. Insbesondere bei Patrick möchte ich mich auch für die spätere Zusammenarbeit und die lustige Zeit der Schweiz bedanken. Kathrin Fischer und Michael Steinbauer danke ich für das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit.

Dr. Raman Maksimenka und Dr. Bastian Noller danke ich für eine lustige gemeinsame Einarbeitungszeit, in der wir die technischen Tücken der Gasphasenspektroskopie gemeinsam meistern durften sowie etliche IT-bezogene Fachsimpeleien.

Dr. Stefan Dümmler und Markus „Johann“ Margraf danke ich für jede Menge Spaß im AK und das ein oder andere nächtliche Mittagessen in der Sanderau.

Juliane Köhler sei für die Begründung der Mettbrötchentradition sowie das Erkämpfen der Kaffemaschine gedankt.

Dr. Roland Colditz danke ich für viele interessante und oft unterhaltsame Gespräche am Mittagstisch.

Prof. Dr. Volker Engel danke ich für die Möglichkeit, als CIP-Pool-Admin zu arbeiten. Den anderen beiden Admins Dr. Philipp Marquetand und Jost Henkel danke ich für eine gute Zusammenarbeit sowie jede Menge anregende Diskussionen über Computer im allgemeinen und Linux im speziellen.

Zur einzigartigen Atmosphäre im zweiten Stock haben im Verlauf der Zeit neben den bereits genannten noch viele Andere beigetragen. Hierfür möchte ich mich noch bei unseren Lehramtskandidatinnen Carolin Sobotta, Sonja Lindenmeier und Barbara Buchner bedanken sowie bei unserem „jungen Bachelor“, Christian Eck. Ebenso geht Dank an die restlichen (teils ehemaligen) Mitglieder des AK Engel, namentlich Dr. Stefanie Gräfe, Dr. Joachim Seibt, Klaus Renziehausen, Robert Kritzer, Mirjam Falge und Alex Schubert.

Ebenfalls möchte ich den Mitarbeitern der Elektronik- und Feinmechanikwerkstätten für die technische Unterstützung danken.

Abbildungsverzeichnis

1.1. Die Nucleobasen in ihren kanonischen Tautomeren.	2
2.1. Beispiel für eine Potentialfläche.	6
2.2. Simulierte Bandenkonturen.	8
2.3. Franck-Condon-Prinzip.	9
2.4. Konische Durchschneidung.	11
2.5. Newton-Sphären bei Photodissoziation.	14
2.6. Prinzip der Dopplerspektroskopie.	16
2.7. Zeitaufgelöste Photofragmentationsmessung.	18
2.8. Prinzip des Slice-Imaging-Verfahrens.	19
2.9. Auswertung von Slice-Images.	20
2.10. Anisotropie in Abhängigkeit von der Laserpolarisation.	21
2.11. Experimenteller Aufbau.	23
2.12. REMPI und H-Detektion.	25
3.1. Massenspektren von Thymin.	32
3.2. Leistungsabhängigkeit der Signale im Thymin-Massenspektrum.	33
3.3. Auszug aus dem VUV-Fragmentierungsschema ^[49] des Thymin-Kations.	34
3.4. Delayscan von Thymin.	34
3.5. Dopplerprofil von Thymin mit simulierter Energieverteilung.	35
3.6. Photofragment-Image von Thymin und kinetische Energieverteilung.	37
3.7. Winkelverteilung der Thymin-Images.	37

3.8. Vorgeschlagener Dissoziationsmechanismus im Thymin.	39
3.9. Massenspektren von Uracil.	42
3.10. Leistungsabhängigkeit des H-Signals im Uracil.	43
3.11. Auszug aus dem VUV-Fragmentierungsschema des Uracilkations.	44
3.12. Delayscan von Uracil.	44
3.13. Dopplerprofil und simulierte Energieverteilung von Uracil.	45
3.14. Kinetische Energieverteilung aus dem Image von Uracil.	46
3.15. Delayscans von N,N-Dideuterouracil.	47
3.16. Dopplerprofile von N,N-Dideuterouracil.	48
3.17. Vorgeschlagener Dissoziationsmechanismus im Uracil.	49
3.18. Wichtige Tautomere von Cytosin und 5-Methylcytosin.	50
3.19. Massenspektren von 5-Methylcytosin.	51
3.20. Dopplerprofile von 5-Methylcytosin bei $27420/82259\text{ cm}^{-1}$	52
3.21. Dopplerprofil von 5-Methylcytosin bei 41129 cm^{-1}	54
4.1. Tautomere des Purins.	57
4.2. Massenspektren von Purin.	60
4.3. Delayscan von Purin.	61
4.4. Dopplerprofile von Purin.	61
4.5. Photofragment-Anregungsspektrum des Purins.	63
4.6. REMPI-Spektrum des Purins.	65
4.7. Bandenkontur des Bandenursprungs im Purin-Spektrum.	66
4.8. Massenpeaks von deuteriertem Purin.	67
4.9. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von deuteriertem Purin.	69
4.10. REMPI-Spektrum von monodeuteriertem Purin	69
A.1. Frontpanel von TOFTTool.	82
A.2. Frontpanel des Dye-Scan-Programms.	84

A.3. Frontpanel von Quickdye.	85
A.4. Frontpanel des Programms DG-Center.	86
A.5. Frontpanel des Programms Integrate Spectra.	87
A.6. Frontpanel des Gaußfit-Programms zur Auswertung von Dopplerprofilen.	89

Literaturverzeichnis

- [1] D. Voet, W. B. Gratzer, R. A. Cox, P. Doty, Absorption Spectra of Nucleotides, Polynucleotides and Nucleic Acids in the Far Ultraviolet, *Biopolymers*, **1**, (1963), 193–208.
- [2] R. Beukers, J. Ijlstra, W. Berends, The Effect of Ultraviolet Light on some Components of the Nucleic Acids. VI. The Origin of the U. V. Sensitivity of Deoxyribonucleic Acid, *Rec. Trav. Chim.*, **79**, (1960), 101–104.
- [3] P. R. Callis, Electronic states and luminescence of nucleic acid systems, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **34**, (1983), 329–357.
- [4] C. E. Crespo-Hernández, B. Cohen, P. M. Hare, B. Kohler, Ultrafast Excited-State Dynamics in Nucleic Acids, *Chem. Rev.*, **104**, (2004), 1977–2019.
- [5] H. Saigusa, Excited-state dynamics of isolated nucleic acid bases and their clusters, *J. Photochem. Photobiol. C*, **7**, (2006), 197–210.
- [6] C. E. Crespo-Hernández, B. Cohen, B. Kohler, Base stacking controls excited-state dynamics in A·T DNA, *Nature*, **436**, (2005), 1141–1144.
- [7] N. J. Kim, G. Jeong, Y. S. Kim, J. Sung, S. K. Kim, Resonant two-photon ionization and laser induced fluorescence spectroscopy of jet-cooled adenine, *J. Chem. Phys.*, **113**, (2000), 10051–10055.
- [8] D. C. Lührs, J. Viallon, I. Fischer, Excited state spectroscopy and dynamics of isolated adenine and 9-methyladenine, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, (2001), 1827–1831.
- [9] E. Nir, L. Grace, B. Brauer, M. S. de Vries, REMPI Spectroscopy of Jet-Cooled Guanine, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, (1999), 4896–4897.
- [10] E. Nir, M. Müller, L. I. Grace, M. S. de Vries, REMPI Spectroscopy of cytosine, *Chem. Phys. Lett.*, **355**, (2002), 59–64.

- [11] B. B. Brady, L. A. Peteanu, D. H. Levy, The Electronic Spectra of the Pyrimidine Bases Uracil and Thymine in a supersonic molecular beam, *Chem. Phys. Lett.*, **147**, (1988), 538–543.
- [12] M. Zierhut, W. Roth, I. Fischer, Dynamics of H-atom loss in adenine, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, (2004), 5178–5183.
- [13] I. Hünig, C. Plützer, K. Seefeld, K. A. Löwenich, M. Nispel, K. Kleinermanns, Photostability of Isolated and Paired Nucleobases: N–H Dissociation of Adenine and Hydrogen Transfer in its Base Pairs Examined by Laser Spectroscopy, *ChemPhysChem*, **5**, (2004), 1427–1431.
- [14] H. Satzger, D. Townsend, M. Z. Zgierski, S. Patchkovskii, S. Ullrich, A. Stolow, Primary Processes underlying the photostability of isolated DNA bases: Adenine, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **103**, (2006), 10196–10201.
- [15] A. Broo, A Theoretical Investigation of the Physical Reason for the Very Different Luminescence Properties of the Two Isomers Adenine and 2-Aminopurine, *J. Phys. Chem. A*, **102**, (1998), 526–531.
- [16] A. L. Sobolewski, W. Domcke, On the mechanism of nonradiative decay of DNA bases: ab initio and TDDFT results for the excited states of 9H-adenine, *Eur. Phys. J. D*, **20**, (2002), 369–374.
- [17] A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, Excited-state hydrogen detachment and hydrogen transfer driven by repulsive $^1\pi\sigma^*$ states: A new paradigm for nonradiative decay in aromatic biomolecules, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, (1002), 1093–1100.
- [18] L. Serrano-Andrés, M. Merchán, A. C. Borin, A Three-State Model for the Photo-physics of Adenine, *Chem. Eur. J.*, **12**, (2006), 6559–6571.
- [19] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. d. Phys.*, **389**, (1927), 457–484.
- [20] M. Born, Das Adiabatenprinzip in der Quantenmechanik, *Z. f. Phys.*, **40**, (1927), 167–192.
- [21] PGOPHER, a Program for Simulating Rotational Structure, C. M. Western, University of Bristol, <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>.
- [22] A. C. Borin, L. Serrano-Andrés, M. P. Fülcher, B. O. Roos, A Theoretical Study of the Electronic Spectra of N9 and N7 Purine Tautomers, *J. Phys. Chem. A*, **103**,

- (1999), 1838–1845.
- [23] D. C. Harris, M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy, An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*, Kapitel 5-6 (Dover Publications, Inc., New York, 1978).
- [24] W. J. Schreier, T. E. Schrader, F. O. Koller, P. Gilch, C. E. Crespo-Hernández, V. N. Swaminathan, T. Carell, W. Zinth, B. Kohler, Thymine Dimerization in DNA is an Ultrafast Photoreaction, *Science*, **315**, (2007), 625–629.
- [25] D. A. McQuarrie, J. D. Simon, *Physical Chemistry, A Molecular Approach*, Kapitel 15-1 (University Science Books, Sausalito, California, 1997), S. 594.
- [26] E. W.-G. Diau, S. De Feyter, A. H. Zewail, Direct observation of the femtosecond nonradiative dynamics of azulene in a molecular beam: The anomalous behavior in the isolated molecule, *J. Chem. Phys.*, **110**, (1999), 9785–9788.
- [27] D. B. Moss, C. S. Parmenter, Acceleration of intramolecular vibrational redistribution by methyl internal rotation. A chemical timing study of p-fluorotoluene and p-fluorotoluene-d₃, *J. Chem. Phys.*, **98**, (1993), 6897–6905.
- [28] J. Park, R. Bersohn, I. Oref, Unimolecular decomposition of methylsubstituted benzenes into benzyl radicals and hydrogen atoms, *J. Chem. Phys.*, **93**, (1990), 5700–5708.
- [29] A. J. van den Brom, M. Kapelios, T. N. Kitsopoulos, N. H. Nahler, B. Cronin, M. N. R. Ashfold, Photodissociation and photoionization of pyrrole following the multiphoton excitation at 243 and 364.7 nm, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, (2005), 892–899.
- [30] T. Schultz, E. Samoylova, W. Radloff, I. V. Hertel, A. L. Sobolewski, W. Domcke, Efficient Deactivation of a Model Base Pair via Excited-State Hydrogen Transfer, *Science*, **306**, (2004), 1765–1768.
- [31] C. R. Gebhardt, T. P. Rakitzis, P. C. Samartzis, V. Ladopoulos, T. N. Kitsopoulos, Slice Imaging: A new approach to ion imaging and velocity mapping, *Rev. Sci. Instr.*, **72**, (2001), 3848–3853.
- [32] S. N. North, A. J. Marr, A. Furlan, G. E. Hall, Nonintuitive Asymmetry in the Three-Body Photodissociation of CH₃COCN, *J. Phys. Chem.*, **101**, (1997), 9224–9236.
- [33] J. Buback, *QTDopplerfit*, Diplomarbeit, Universität Würzburg 2005.

- [34] A. T. J. B. Eppink, D. H. Parker, Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen, *Rev. Sci. Instr.*, **68**, (1997), 3477–3484.
- [35] V. Dribinski, A. Ossadtchi, V. A. Mandelshtam, H. Reisler, Reconstruction of Abel-transformable images: The Gaussian basis-set expansion Abel transform method, *Rev. Sci. Instr.*, **73**, (2002), 2634–2642.
- [36] W. C. Wiley, I. H. McLaren, Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution, *Rev. Sci. Instr.*, **26**, (1955), 1150–1157.
- [37] S. Dümmler, *Elektronische Spektroskopie von 1-Naphthol-Solvens-Clustern*, Diplomarbeit, Universität Würzburg 2003.
- [38] M. Zierhut, *Wasserstoffatomdynamik in Radikalen, Clustern und Biomolekülen*, Dissertation, Universität Würzburg 2004.
- [39] M. Schneider, *Photodissoziation von Biomolekülen*, Diplomarbeit, Universität Würzburg 2006.
- [40] W. Demtröder, *Laserspektroskopie, Grundlagen und Techniken*, Kapitel 6.3.3 (Springer, 2007), S. 277.
- [41] D. Cotter, Tunable narrow-band coherent VUV source for the Lyman-alpha region, *Opt. Comm.*, **31**, (1979), 397–400.
- [42] P. Löffler, D. Lacombe, A. Ross, E. Wrede, L. Schnieder, K. H. Welge, Photofragment action spectroscopy of the acetylene molecule in the vacuum ultraviolet, *Chem. Phys. Lett.*, **252**, (1996), 304–310.
- [43] Y. Zhao, B. J. Lynch, D. G. Truhlar, Development and Assessment of a new Hybrid Density Functional Model for Thermochemical Kinetics, *J. Phys. Chem. A*, **108**, (2004), 2715–2719.
- [44] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. J. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dan-

- nenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2004.
- [45] P. N. Hare, C. Crespo-Hernández, B. Kohler, Internal conversion to the electronic ground state occurs via two distinct pathways for pyrimidine bases in aqueous solution, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, **104**, (2007), 435–440.
- [46] S. Ullrich, T. Schultz, M. Z. Zgierski, A. Stolow, Electronic relaxation dynamics in DNA and RNA bases studied by time-resolved photoelectron spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, (2004), 2796–2801.
- [47] M. Schneider, R. Maksimenka, T. Kitsopoulos, L. R. Lago, I. Fischer, Photodissociation of Thymine, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, (2006), 3017–3021.
- [48] P. Colarusso, K. Zhang, B. Guo, P. F. Bernath, The infrared spectra of uracil, thymine and adenine in the gas phase, *Chem. Phys. Lett.*, **269**, (1997), 39–48.
- [49] H.-W. Jochims, M. Schwell, H. Baumgärtel, S. Leach, Photoion mass spectrometry of adenine, thymine and uracil in the 6–22 eV photon energy range, *Chem. Phys.*, **314**, (2005), 263–282.
- [50] H. Kang, K. T. Lee, B. Jung, Y. J. Ko, S. K. Kim, Intrinsic Lifetimes of the Excited State of DNA and RNA Bases, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, (2002), 12958–12959.
- [51] C. Camuel, M. Mons, F. Piuzzi, B. Tardivel, I. Dimicoli, M. Elhanine, Excited states dynamics of DNA and RNA bases: Characterization of a stepwise deactivation pathway in the gas phase, *J. Chem. Phys.*, **122**, (2005), 074316.
- [52] S. Perun, A. L. Sobolewski, W. Domcke, Conical Intersections in Thymine, *J. Phys. Chem. A*, **110**, (2006), 13238–13244.
- [53] Y. He, C. Wu, W. Kong, Decay Pathways of Thymine and Methyl-Substituted Uracil and Thymine in the Gas Phase, *J. Phys. Chem. A*, **107**, (2003), 5145–5148.
- [54] T. Gustavsson, Á. Bányász, E. Lazzarotto, D. Markovitsi, G. Scalmani, M. J. Frisch, V. Barone, R. Improta, Singlet Excited-State Behavior of Uracil and Thymine in Aqueous Solution: A Combined Experimental and Computational Study of 11 Uracil

- Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, (2006), 607–619.
- [55] J. Lorentzon, M. P. Fülcher, B. O. Roos, Theoretical Study of the Electronic Spectra of Uracil and Thymine, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, (1995), 9265–9273.
- [56] J. J. Serrano-Pérez, R. González-Luque, M. Merchán, L. Serrano-Andrés, On the Intrinsic Population of the Lowest Triplet State of Thymine, *J. Phys. Chem. B*, **111**, (2007), 11880–11883.
- [57] M. Etinski, T. Fleig, C. M. Marian, Intersystem Crossing and Characterization of Dark States in the Pyrimidine Nucleobases Uracil, Thymine, and 1-Methylthymine, *J. Phys. Chem. A*, **XXX**, (2009), accepted for Publication.
- [58] T. Climent, R. González-Luque, M. Merchán, L. Serrano-Andrés, On the intrinsic population of the lowest excited triplet state of uracil, *Chem. Phys. Lett.*, **441**, (2006), 327–331.
- [59] D. S. Shames, J. D. Minna, A. F. Gazdar, DNA Methylation in Health, Disease and Cancer, *Curr. Mol. Med.*, **7**, (2007), 85–102.
- [60] S. Tommasi, M. F. Denissenko, G. P. Pfeifer, Sunlight Induces Pyrimidine Dimers Preferentially at 5-Methylcytosine Bases, *Cancer Res.*, **57**, (1998), 4727–4730.
- [61] T. M. Nordlund, S. Andersson, L. Nilsson, R. Rigler, A. Gräslund, L. W. McLaughlin, Structure and Dynamics of a Fluorescent DNA Oligomer Containing the EcoRI Recognition Sequence: Fluorescence, Molecular Dynamics, and NMR Studies, *Biochemistry*, **28**, (1989), 9095–9103.
- [62] J. Catalán, On the absorption and emission spectra for the purine chromophore in weakly perturbative environments, *Chem. Phys.*, **303**, (2004), 205–218.
- [63] D. G. Watson, R. M. Sweet, R. E. Marsh, The Crystal and Molecular Structure of Purine, *Acta Cryst.*, **19**, (1965), 573–580.
- [64] N. C. Gonnella, J. D. Roberts, Studies of the tautomerism of purine and the protonation of purine, and its 7- and 9-methyl derivatives, by nitrogen-15 nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, (1982), 3162–3164.
- [65] W. Caminati, G. Maccaferri, P. G. Favero, L. B. Favero, Free jet absorption millimeter wave spectrum of purine, *Chem. Phys. Lett.*, **251**, (1996), 189–192.
- [66] M. J. Robey, I. G. Ross, On the electronic spectrum of purine, *Photochem. Photobiol.*, **21**, (1975), 363–365.

- [67] N. S. Hush, A. S. Cheung, Ionization Potential and Donor Properties of Nucleic Acid Bases and Related Compounds, *Chem. Phys. Lett.*, **34**, (1975), 11–13.
- [68] M. P. Fülcher, L. Serrano-Andrés, B. O. Roos, A Theoretical Study of the Electronic Spectra of Adenine and Guanine, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, (1997), 6168–6176.
- [69] Y. Lee, M. Schmitt, K. Kleinermann, B. Kim, Observation of Ultraviolet Rotational Band Contours of the DNA Base Adenine: Determination of the Transition Moment, *J. Phys. Chem. A*, **110**, (2006), 11819–11823.
- [70] L. Blancafort, Excited-State Potential Energy Surface for the Photophysics of Adenine, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, (2006), 210–219.
- [71] S. Matsika, Radiationless Decay of Excited States of Uracil through Conical Intersections, *J. Phys. Chem. A*, **109**, (2004), 7584–7590.
- [72] K. Tomić, J. Tatchen, C. M. Marian, Quantum Chemical Investigation of the Electronic Spectra of the Keto, Enol, and Keto-Imine Tautomers of Cytosine, *J. Phys. Chem. A*, **109**, (2005), 8410–8418.
- [73] M. K. Shukla, J. Leszczynski, TDDFT Investigation on Nucleic Acid Bases: Comparison with Experiments and Standard Approach, *J. Comp. Chem.*, **25**, (2004), 768–778.
- [74] M. Merchán, L. Serrano-Andrés, M. A. Robb, L. Blancafort, Triplet-State Formation along the Ultrafast Decay of Excited Singlet Cytosine, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, (2005), 1820–1825.