

MO 43 Biomolecules I

Zeit: Mittwoch 14:00–16:00

Raum: H10

MO 43.1 Mi 14:00 H10

Rotationally resolved electronic spectroscopy of biomolecular building blocks — ●MICHAEL SCHMITT, MARCEL BÖHM, CHRISTIAN RATZER und CHAU VU — Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstrasse 26.43.02, 40225 Düsseldorf

The large variety of possible conformers even of small biomolecular building blocks can easily be mapped to the experimentally determined spectra via their moments of inertia. On the other hand, rotationally resolved electronic spectra of large molecules are very congested due to their large moments of inertia. Classical techniques of line position assigned fits cannot be applied since a multitude of lines is overlapping within their line widths. In these cases, where classical techniques break down, the automated fitting based on genetic algorithms (GA) is very advantageous. Beyond the possibility of structure determinations in different electronic states, the line intensities and line shapes in the spectra can be used to obtain information about the excited state life time and about the electronic nature of the excited state via the transition dipole moment orientation. The applicability of the method will be shown exemplarily for the tryptamine system and the N-acetyltryptophaneylester (NATE). In the case of tryptamine the energetic ordering of the excited states is examined for various conformers. NATE is an example of a protected amino acids, that opens the way to the high resolution spectroscopy of small peptides. The stationary points on the conformational landscape of NATE will be explored using the combination of rotationally resolved LIF spectroscopy and the GA based fitting strategy.

MO 43.2 Mi 14:15 H10

Photofragment spectroscopy of small protonated Biomolecules — ●DIRK NOLTING — Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, Max-Born-Str. 2a, 12489 Berlin

A combination of an electrospray ion source and a Paul trap was used to investigate the spectroscopic properties of protonated model chromophores like adenine and tryptophan in the gas phase. The energy of an UV photon is above the dissociation energy, therefore the absorption of one or several photons can lead to a statistical dissociation. This can be used to probe the absorption spectra of protonated molecules. The experiments indicate that some of the relaxation pathways known from their neutral counterparts are also present in the ionic species but there are also new relaxation and dissociation pathways unique to protonated species.

MO 43.3 Mi 14:30 H10

Nachweis starker excitonischer Pigment-Pigment-Kopplung in photosynthetischen Antennenkomplexen mittels Nichtlinearer Polarisationspektroskopie in der Frequenzdomäne — ●BERND VOIGT¹, MARIA KRIKUNOVA², DIETER LEUPOLD¹, HEIKO LOKSTEIN¹ und RALF MENZEL¹ — ¹Universität Potsdam, Am Neuen Palais 10, 14469 Potsdam — ²Universität Hamburg, Luruper Chaussee 149, 22761 Hamburg

Die spektroskopischen Charakteristika der Subbanden in Absorptionsprofilen lichtsammlender photosynthetischer Komplexe werden sowohl durch Pigment-Pigment- als auch Pigment-Protein-Wechselwirkungen bestimmt. Strukturbedingt kann der Energietransfer (EET) zwischen den Pigmenten Förster- oder excitonischen Charakter haben und ist durch Pump-Probe-Messungen in der Zeitdomäne nur schwer aufzuklären. Nichtlineare Polarisationspektroskopie in der Frequenzdomäne (NLPF) bietet die Möglichkeit, die Art der Wechselwirkung direkt zu unterscheiden. Für den Lichtsammelkomplex LHC II konnte in Verbindung mit site-directed mutagenesis-Studien ein stark excitonisch gekoppeltes Chlorophyll (Chl) a-Homo-Dimer mit Beteiligung benachbarten Chls b nachgewiesen werden. Neueste hochaufgelöste (2.72 bzw. 2.5 Å) LHC II-Strukturmodelle bestätigten diese Befunde. Der ähnliche Komplex CP29 zeigt ebenfalls starke excitonische Chl a/Chl b-Wechselwirkungen. Für das Peridinin-Chl a-Protein (PCP) wurden starke excitonische Carotenoid/Carotenoid-Wechselwirkungen in S2 gezeigt. Dieser Beitrag wurde von der DFG im Rahmen des SFB 429 gefördert.

MO 43.4 Mi 14:45 H10

Inelastic electron interaction (ionization/attachment) of biomolecules embedded in superfluid He droplets — ●STEPHAN DENIFL¹, FABIO ZAPPA^{1,2}, INGO MÄHR¹, PAUL SCHEIER¹, and TILMANN D. MÄRK¹ — ¹Institut für Ionenphysik, Leopold-Franzens Universität Innsbruck, Technikerstr. 25, A-6020 Innsbruck, Austria — ²UNESA, Rio de Janeiro, Brasil

Since the pioneering experiments by Sanche and coworkers [1] demonstrating that low energy electrons can damage plasmid DNA we have also started a series of measurements concerning inelastic electron interaction (ionization/attachment) with compounds of the DNA. First measurements were carried out with isolated biomolecules in the gas phase [2]. We extend now these measurements by embedding the biomolecules in helium droplets which leads to the formation of bio-molecular clusters. We study the behavior of these clusters upon ionization and electron attachment using a double focusing mass spectrometer and compare the results with those from isolated gas phase molecules.

This work was supported by FWF (Wien), the EU commission (Brussels, through the EPIC network and the COST Action P9). F.Z gratefully acknowledges a post-doc grant from Brazilian agency CNPq.

[1] B. Boudaiffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels and L. Sanche, *Science* 287 (2000) 1658

[2] S. Denifl, S.Ptasinska, M. Probst, J. Hrusak, P. Scheier and T.D. Märk, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 6562-6569

MO 43.5 Mi 15:00 H10

Ultra-sensitive Schwingungsspektroskopie sub-mikroskopischer Biomolekularer Systeme mittels CARS-Mikroskopie — ●STEPHAN BUSCH, ALEXANDER KOVALEV, ADAM MUSCHIELOK, NANDAKUMAR PATINCHARATH und ANDREAS VOLKMER — 3. Physikalisches Institut, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 57, 70550 Stuttgart, Deutschland

Die CARS-Mikroskopie ermöglicht die chemisch selektive Bildgebung auf der Grundlage des nichtlinearen optischen Phänomens der kohärenten anti-Stokes-Ramanstreuung (CARS: Coherent Anti-Stokes Raman Scattering), ohne dass die Probe mit Farbstoffen angefärbt werden müsste. Die intrinsischen molekularen Schwingungseigenschaften der Probe werden hierbei für die Kontrasterzeugung in einem optischen Mikroskop genutzt. Darüberhinaus ermöglicht die CARS Mikroskopie die ortsauflösende Schwingungsspektroskopie in der Frequenz- sowie in der Zeitdomäne. Unter Ausnutzung der intrinsischen optisch-heterodynen Detektion (OHD) des CARS Spektrums ist eine Verstärkung des Raman-resonanten Signals möglich. Dies erlaubt eine signifikant erhöhte Detektionssensitivität für die nichtinvasive und quantitative Spektroskopie. Dabei ist das gemessene CARS Signal die Interferenz des schwachen Raman-resonanten CARS Feldes des sub-mikroskopischen Objektes mit dem sehr viel intensiveren nicht-resonanten CARS der umgebenden Materie (z.B. Wasser). Letzteres agiert als lokales Oszillatorfeld in diesem OHD-CARS Detektionsverfahren. Eine Übersicht zu Anwendungen in der Biophysik wird gegeben.

MO 43.6 Mi 15:15 H10

Systematischer Vergleich zwischen THz-TDS- und FT-IR Spektroskopie — ●MARTIN RUMOLD, MATTHIAS HOFFMANN und HANSPETER HELM — Institut für Physik, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Stefan-Meier-Straße 19, 79104 Freiburg

In den letzten 15 Jahren hat sich die THz-Time-Domain-Spektroskopie als eigenständige spektroskopische Technik weit verbreitet. Mithilfe ultrakurzer Laserpulse können Absorptionsspektren im Bereich von 5 bis 120 cm^{-1} erhalten werden. Ein herkömmliches Fourier-Transform IR-Spektrometer mit einem heliumgekühltem Bolometer als Detektor ist ebenfalls in der Lage bis herab zu 30 cm^{-1} Daten zu liefern. Wir untersuchen die Leistungsfähigkeit beider Gerätetypen im genannten Wellenlängenbereich und erörtern ihre jeweiligen Vor- und Nachteile im Bezug auf Probenpräparation, Meßgeschwindigkeit, Vorbereitungszeit und Systemkosten. Zur Charakterisierung verwenden wir sowohl Biomoleküle als auch anorganische Substanzen aus der Festkörperchemie.

MO 43.7 Mi 15:30 H10

Photodissoziation von Thymin — ●MICHAEL SCHNEIDER¹, RAMAN MAKSIMENKA¹, THEOFANIS KITSOPOULOS² und INGO FISCHER¹ — ¹Institut für Physikalische Chemie, Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg — ²Institute of Electronic Structure and Laser (IESL), Foundation for Research and Technology Hellas (FORTH), P.O. Box 1527, GR-71110 Heraklion, Greece

Wir diskutieren die Photochemie und Photodissoziationsdynamik des Thymins, die durch Zweifarben-Photofragment-Dopplerspektroskopie und Einfarben-Slice-Imaging untersucht wurden. Thymin wird optisch in einen $\pi - \pi^*$ -Zustand angeregt, von dem bekannt ist, dass eine schnelle Deaktivierung erfolgt. Die H-Atom-Photofragmentspektren werden dominiert durch Zweiphotonenprozesse mit anschließendem statistischen Zerfall. Dies kann durch die Absorption eines zweiten Photons erklärt werden, welches das Molekül von einem langlebigen dunklen Zustand in einen hochangeregten Zustand überführt. Von diesem findet eine schnelle Deaktivierung in den Grundzustand statt. Es wurden keine Hinweise auf eine wichtige Rolle des angeregten $\pi - \sigma^*$ -Zustands gefunden, wie er in Adenin und anderen heterocyclischen Molekülen identifiziert wurde.

MO 43.8 Mi 15:45 H10

Tautomers and electronic states of jet-cooled 2-aminopurine investigated by double resonance spectroscopy and theory — ●KAI SEEFELD¹, CHRISTIAN PLÜTZER¹, DENNIS LÖWENICH¹, THOMAS HÄBER¹, ROLF LINDER¹, KARL KLEINERMANN¹, JÖRG TATCHEN² und CHRISTEL MARIAN² — ¹Institut für Physikalische Chemie I, Heinrich Heine Universität Düsseldorf, Universitätsstrasse 1, 40225 Düsseldorf — ²Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie, Heinrich Heine Universität Düsseldorf, Universitätsstrasse 1, 40225 Düsseldorf

We present resonant two-photon ionization (R2PI), IR-UV, and UV-UV double resonance spectra of jet-cooled 2-aminopurine (2AP) as well as Fourier Transform InfraRed (FTIR) gas phase spectra. 2AP is a fluorescing isomer of the nucleobase adenine. The results show that there is only one tautomer of 2AP which absorbs in the wavelength range 32300-34500 cm^{-1} . The comparison with the calculated IR spectra of 9H- and 7H-2AP points to 9H-2AP as the dominating tautomer in the gas phase but are too similar to allow an unambiguous assignment of the experimental spectra to the respective tautomer.

Hence, we determined vertical and adiabatic excitation energies of both tautomers employing combined density functional theory and multi-reference configuration interaction techniques.