

## Bewegte Ladungen – Strahlung lässt Moleküle tanzen

**Ein internationales Team unter Leitung der Forschungsgruppe von Prof. Dr. Markus Gühr im Institut für Physik und Astronomie der Universität Potsdam hat Ladungsbewegungen in lichtangeregten Molekülen von Thiouracil, einer modifizierten Nukleobase, beobachtet. Diese Klasse von Molekülen hat eine Vielzahl von medizinischen Anwendungen, einschließlich möglicher neuer Krebstherapien. Die Ergebnisse der am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY durchgeführten Laserexperimente wurden jetzt in der Fachzeitschrift Nature Communications publiziert. Sie eröffnen neue Möglichkeiten, die Ladungsflüsse innerhalb der Moleküllandschaft zu kartieren.**

Nahezu alle Energiequellen sind auf die Sonne als primäre Quelle angewiesen. Die Natur ist reich an effizienten und ökonomischen molekularen Maschinen, die Lichtenergie in veränderte chemische Bindungen, elektrischen Strom oder Wärme umwandeln können. Auf mikroskopischer Ebene erfolgt die Umwandlung des absorbierten Lichts in andere Energieformen durch einen elektrischen Ladungsfluss in den Molekülen.

Das hier untersuchte Molekül Thiouracil ( $C_4H_4N_2OS$ ) gehört zur Klasse der Thiobasen. Diese Moleküle werden aus den natürlich vorkommenden Nukleobasen – welche genetische Informationen zu DNA und RNA kodieren – gewonnen, indem ein oder mehrere Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt werden. Thiobasen haben eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten, wie z.B. Medikationen, die das Immunsystem nach Organtransplantationen herunterfahren, und möglicherweise auch die photoinduzierte Krebstherapie zur Zerstörung von Tumorzellen. Reguläre Nukleobasen leiten die durch UV-Anregung erhaltene Energie schnell ab und vermeiden so potenzielle Mutationen. Werden Thiobasen mit UV-Licht bestrahlt, gehen sie stattdessen in angeregte Zustände über, was zur Bildung einer reaktiven Form von Sauerstoff in der Nähe des Moleküls führt.

Das Team nutzte die Empfindlichkeit der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie für bestimmte Atome innerhalb eines Moleküls, um lichtangeregtes Thiouracil auf einer Femtosekunden-Zeitskala (1 Femtosekunde =  $10^{-15}$  s) zu untersuchen. Ein erster ultravioletter (UV) Lichtpuls regte Thiouracil an und löste eine ultraschnelle Ladungsbewegung innerhalb des Moleküls aus. Ein zweiter verzögerter Röntgenpuls ionisierte bestimmte Elektronen, die sich stark am Schwefelatom des Moleküls konzentrierten. Die Autoren beobachteten zeitabhängige Veränderungen in der Energie dieser Photoelektronen, die direkt den Ladungsfluss vom und zum Schwefelatom widerspiegeln.

David Picconi, theoretischer Chemiker und einer der korrespondierenden Autoren der Studie, fand den direkten Zusammenhang zwischen der Photoelektronenenergie und den Ladungsänderungen: „Wir haben modernste quantenchemische Berechnungen auf viele verschiedene molekulare Strukturen angewandt“, sagt er, „und dabei festgestellt, dass die UV-Anregung die Elektronendichte in der Nähe des Schwefelatoms verringert und durchweg zu einer niedrigeren Energie der durch die Röntgenstrahlen ausgestoßenen Photoelektronen führt. Das ist verständlich, denn bei geringerer Elektronendichte ist die Coulomb-Anziehung des Schwefelkerns stärker, ein höherer Anteil der Röntgenenergie wird für die Ionisation benötigt, und dem Photoelektron bleibt weniger Energie.“ Dieser Zusammenhang zwischen lokaler Ladung und Photoelektronenspektroskopie wurde bereits vom schwedischen Nobelpreisträger Kai Siegbahn für Moleküle ohne Lichtanregung formuliert. Die Autoren wenden nun genau dieselben Konzepte auf den lichtangeregten Zustand von Molekülen an.

Die experimentelle Studie erhellt den mikroskopischen Mechanismus, warum Thiobasen in potenziell schädliche Zustände übergehen. Dieser Prozess erwies sich als ziemlich komplex. Dennis Mayer, einer der Erstautoren der Publikation, bemerkt: „Unser erster Blick auf das Photoelektronensignal während des Experiments offenbarte keine besonders detaillierten Merkmale. Freie-Elektronen-Laser weisen viele Fluktuationen auf, aber glücklicherweise gibt es auch Diagnosemöglichkeiten, um diese zu messen. Die spätere Korrektur ergab schöne zeitabhängige Oszillationen in der kinetischen Energie der Photoelektronen.“ Die oszillierende Photoelektronenenergie und damit die oszillierende Ladung am Schwefelatom deutet darauf hin, dass das Molekül zwischen verschiedenen elektronischen Konfigurationen hin und her springt, bevor es sich schließlich im angeregten Zustand einpendelt.

Das Team führte die Studie an der Free-Electron Laser Facility FLASH 2 des DESY in Hamburg durch, in einer nach Kai Siegbahn benannten Experimentierhalle. Dort hatte die Potsdamer Gruppe die einmalige Chance, gemeinsam mit der FLASH-Facility ein neues Instrument für diese Art von Forschung zu bauen. Möglich wurde dies durch Drittmittel des Bundesministeriums für Bildung und Forschung. Fabiano Lever, einer der Erstautoren der Arbeit, berichtet: „Es war das erste Mal, dass ich an einem solchen Gemeinschaftsexperiment in einer großen Einrichtung teilgenommen habe, und ich hatte viel Spaß beim Bau des Instruments, vor allem bei der Arbeit an der Schnittstelle zu einer so großen und komplizierten Maschine wie FLASH.“

Die Arbeiten an FLASH wurden von einem internationalen Zusammenschluss von Wissenschaftlern aus Potsdam, vom DESY, der Universität Hamburg und dem Center for Free-Electron Laser Science, dem Heidelberger Institut für Theoretische Studien, der Universität Göteborg, dem European XFEL und dem SLAC National Accelerator Laboratory durchgeführt. Markus Gühr freut sich auf weitere spannende Experimente: „Bisher haben wir die Ladungsdynamik nur aus dem Blickwinkel eines bestimmten Atoms im Molekül betrachtet. Wenn wir dies auf verschiedene Atome ausdehnen, können wir eine vollständige dynamische Karte des Ladungsflusses innerhalb der Moleküllandschaft erstellen.“

Link zur Publikation: Mayer, D., Lever, F., Picconi, D. et al. Following excited-state chemical shifts in molecular ultrafast x-ray photoelectron spectroscopy. Nat Commun 13, 198 (2022).

<https://www.nature.com/articles/s41467-021-27908-y>