

DISSERTATION

**Untersuchung der ultraschnellen
Relaxationsdynamik in Carotinoiden mit
zeitaufgelöster nicht-linearer Spektroskopie**

Marie Sophie Marek

INAUGURAL - DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Diplomchemikerin Marie Sophie Marek
aus Schwalmstadt

Heidelberg am Neckar 2013
Tag der mündlichen Prüfung: 03.05.2013

**Untersuchung der ultraschnellen
Relaxationsdynamik in Carotinoiden mit
zeitaufgelöster nicht-linearer Spektroskopie**

Gutachter:

Prof. Dr. Marcus Motzkus

Prof. Dr. Petra Tegeder

*Diese Arbeit wurde durch ein Promotionsstipendium
des „Fonds der chemischen Industrie“ gefördert.*

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird die ultraschnelle Relaxationsdynamik in Carotinoiden nach Photoanregung mit zeitaufgelöster nicht-linearer Spektroskopie untersucht. Besonderes Augenmerk liegt hierbei auf der frühen Dynamik im Bereich von weniger als 100 fs nach der Anregung. Als spektroskopische Methode wird *Pump-Degenerate Four Wave Mixing* (Pump-DFWM) angewandt, eine zweidimensionale Methode, die eine gleichzeitige Beobachtung der Populations- und der Schwingungsdynamik erlaubt. Um eine eindeutige Interpretation des komplizierten Pump-DFWM-Signals zu gewährleisten, werden numerische Simulationen des Signals implementiert. Auf dieser Grundlage werden allgemeine Charakteristiken des Pump-DFWM-Signals komplexer Moleküle und die Einflüsse experimenteller Parameter wie Impulsdauer und Chirp analysiert.

Carotinoide sind natürliche Pigmente, die eine wichtige Rolle in der Photosynthese spielen, deren interne Relaxationsmechanismen nach Anregung mit sichtbarem Licht jedoch noch immer nicht geklärt sind. Die Eigenschaften der angeregten Zustände von Carotinoiden hängen stark von der Konjugationslänge N , der Anzahl an konjugierten Doppelbindungen, ab. Als typisches Carotinoid wird in dieser Arbeit zunächst Lycopin ($N = 11$) untersucht. Hierbei zeigt sich, dass der Schlüssel zur Klärung der Frage, ob zusätzliche dunkle Zustände eine Rolle in der Relaxation spielen, ein langlebiges Pump-DFWM-Signal bei frühen Verzögerungen ist. Dieses Signal kann einer stimulierten Emission vom angeregten Zustand in einen schwingungsangeregten Grundzustand (hot- S_0) zugeordnet werden. Für Lycopin gibt es keine Hinweise auf die Beteiligung zusätzlicher Zustände. Der Vergleich verschiedener Carotinoide mit unterschiedlichen Konjugationslängen im Bereich von $N = 9$ bis 13 zeigt jedoch, dass bei $N = 10$ einige ungewöhnliche Charakteristiken im Signal auftreten. Auch Messungen an β -Carotin und Lutein, deren effektive Konjugationslänge durch aus der Konjugationsebene herausgedrehte Jonon-Ringe vermindert ist, in verschiedenen Lösungsmitteln bestätigen dies. Das Erscheinen eines zusätzlichen Absorptionssignals bei frühen Verzögerungen, ein späteres Auftreten der stimulierten Emission sowie Interferenzerscheinungen in den Schwingungsspektren von Spheroidin und Lutein weisen deutlich auf eine Mischung des ursprünglich angeregten Zustands mit einem zusätzlichen dunklen Zustand hin. Während es keine Hinweise auf zusätzliche dunkle Zustände in den übrigen Carotinoiden gibt, kann deren Beteiligung an der Relaxation für $N = 10$ damit gezeigt werden.

Abstract

Main aspect of this work is the investigation of the ultrafast relaxation dynamics following photoexcitation in carotenoids using time-resolved nonlinear spectroscopy. Special attention is paid to the early dynamics of less than 100 fs after excitation. The chosen spectroscopic method is pump-degenerate four wave mixing (pump-DFWM), a two-dimensional technique which allows for the simultaneous observation of population and vibrational dynamics. Numerical model simulations of the signal are implemented in order to provide unambiguous interpretation of the complicated pump-DFWM signal. This permits analysis of the general characteristics of the pump-DFWM signal of complex molecules as well as the influence of experimental parameters such as pulse length and chirp.

Carotenoids are natural pigments which play a crucial role in photosynthesis. The relaxation pathway after excitation with visible light of these molecules, however, is still not clear. The properties of the excited states of carotenoids depend strongly on the conjugation length N . This work starts with the investigation of lycopene ($N = 11$) as a typical member of the carotenoid family. It is shown that a long-living pump-DFWM signal at early delays is key to the answer of the question whether additional dark states play any role in the relaxation. This signal is assigned to a stimulated emission from the excited state to a vibrationally hot ground state (hot- S_0). No hints for a participation of additional states are found for lycopene. Comparison of several carotenoids with different conjugation lengths from $N = 9$ to 13 as well as measurements of the closed-chain carotenoids β -carotene and lutein in different solvents, however, reveal unusual characteristics in the signal around $N = 10$. The appearance of an additional absorption signal, a delay of the stimulated emission as well as interferences in the vibrational spectra of spheroidene and lutein point to a mixing of the initially excited state with an additional dark state. Hence, participation of a dark state in the relaxation pathway for $N = 10$ is shown while no hints are found for additional dark states in all other carotenoids.

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

Artikel

- "*Direct Observation of a Dark State in Lycopene Using Pump-DFWM*", M.S. Marek, T. Buckup und M. Motzkus; Journal of Physical Chemistry B **2011**, *115*, 8328.
- "*Highlighting short-lived excited electronic states with pump-DFWM*", M.S. Marek, T. Buckup, R.J. Cogdell und M. Motzkus; in Vorbereitung.
- "*Vibrational dynamics of carotenoids ($N = 9 - 13$) investigated by pump-DFWM*", M.S. Marek, T. Miki, T. Buckup, R.J. Cogdell und M. Motzkus; in Vorbereitung.

Buchkapitel

- "*On the investigation of excited state dynamics with (Pump-) Degenerate Four Wave Mixing*", T. Buckup, J.P. Kraack, M.S. Marek und M. Motzkus; Eingeladener Beitrag (Kapitel) für das Springer Buch über "ULTRAFAST PHENOMENA IN MOLECULAR SCIENCES", Springer Series in Chemical Physics, Editoren: R. de Nalda und L. Bañares, **2013**, in Druck.

Tagungsbände

- "*New Insights into the Excited State Relaxation Network of Carotenoids*", T. Buckup, M.S. Marek und M. Motzkus, Ultrafast Phenomena XVII **2010**, 577.

Vorträge

- "*Time-resolved investigation of the ultrafast dynamics of Lycopene using Pump-Degenerate Four Wave Mixing experiment*", M.S. Marek, T. Buckup und M. Motzkus, DPG Frühjahrstagung **2009**.
- "*Investigation of the hot- S_0 model with an excitation energy dependence experiment*", T. Buckup, M.S. Marek und M. Motzkus, DPG Frühjahrstagung **2010**.
- "*New insights into the excited state relaxation network by simulation of Pump-DFWM in carotenoids*", M.S. Marek, T. Buckup und M. Motzkus, DPG Frühjahrstagung **2010**.

-
- "*Dependence of the ultrafast initial dynamics of carotenoids on the conjugation length (N) studied by multidimensional spectroscopy*", M.S. Marek, T. Buckup und M. Motzkus, DPG Frühjahrstagung **2011**.
 - "*Time-Resolved Vibrational Spectroscopy of a Short-lived Dark Electronic State*", M.S. Marek, T. Buckup und M. Motzkus, DPG Frühjahrstagung **2013**.

Posterpräsentationen

- "*Detailed simulation of time-resolved four wave mixing in carotenoids using the Brownian oscillator model*", M.S. Marek, T. Buckup und M. Motzkus, DPG Frühjahrstagung **2010**.
- "*New Insights into the Excited State Relaxation Network of Carotenoids*", T. Buckup, M.S. Marek und M. Motzkus, Ultrafast Phenomena **2010**.
- "*Multidimensional Nonlinear Spectroscopy on Carotenoids*", M.S. Marek, T. Buckup und M. Motzkus, Center for Quantum Dynamics Heidelberg **2011**.
- "*Dependence of the ultrafast initial dynamics of carotenoids on the conjugation length (N) studied by multidimensional spectroscopy*", M.S. Marek, T. Buckup und M. Motzkus, TRVS **2011**.
- "*Dependence of the ultrafast initial dynamics of carotenoids on the conjugation length (N) studied by pump-DFWM*", M.S. Marek, T. Buckup und M. Motzkus, Femtochemistry **2011**.
- "*Ultrafast dynamics in carotenoids of different conjugation lengths N studied by multidimensional spectroscopy*", M.S. Marek, T. Miki, T. Buckup und M. Motzkus, Center for Quantum Dynamics Heidelberg **2012**.
- "*Open chain carotenoids with $N = 9-13$ conjugated double bonds studied by multidimensional spectroscopy*", T. Miki, M.S. Marek, T. Buckup und M. Motzkus, DPG Frühjahrstagung **2013**.

Inhaltsverzeichnis

1	Einführung.....	1
2	Stand der Forschung.....	7
2.1	Carotinoide	7
2.2	Pump-DFWM	16
3	Simulation des Pump-DFWM-Signals	19
3.1	Entstehung des Signals im Vier-Wellen-Misch-Prozess	20
3.2	Die verschiedenen Vier-Wellen-Misch-Methoden.....	23
3.3	Berechnung des FWM-Signals	27
3.3.1	Die Polarisation	28
3.3.2	Die Antwortfunktion	31
3.3.3	Die Linienverbreiterungsfunktion	36
3.4	Simulationen.....	41
3.4.1	Beiträge zum DFWM-Signal	41
3.4.2	Berechnung des Pump-DFWM-Signals mit echter Impulsdauer	44
4	Experimentelle Umsetzung.....	50
4.1	Experimenteller Aufbau	50
4.2	Probenzubereitung	54
4.3	Auswertung des Pump-DFWM-Signals	54
5	Charakterisierung des Pump-DFWM-Signals	58
5.1	Nullpunktbestimmung	58
5.1.1	Simulation des XPM-Signals	59
5.1.2	Kohärenzpeak im Pump-DFWM-Signal	67
5.2	Chirpabhängigkeit	71
5.3	Einfluss molekularer Charakteristiken	76

5.3.1	Die Lebensdauern der angeregten Zustände	76
5.3.2	Das Übergangsdipolmoment	79
5.3.3	Absorption und Emission	80
6	Ultraschnelle Dynamik der Carotinoide	82
6.1	Pump-DFWM an Lycopin	82
6.1.1	Populationsdynamik	83
6.1.2	Schwingungsdynamik	85
6.1.3	Interpretation des Signals	87
6.1.4	Simulation des Pump-DFWM-Signals von Lycopin	90
6.2	Carotinoide verschiedener Kettenlängen	99
6.2.1	Populationsdynamik	99
6.2.2	Schwingungsdynamik	103
6.2.3	Interpretation	110
6.3	Lösungsmittelabhängigkeit	128
6.3.1	β -Carotin	129
6.3.2	Lutein	136
6.4	Abschließende Diskussion	138
7	Zusammenfassung und Ausblick	142
8	Anhang	149
8.1	Feynman-Diagramme und Formeln für die PE- und DQC-Prozesse	149
8.2	Simulation des DFWM-Signals von Lycopin	153
8.3	Vergleich der Signale aufgereinigter und nicht aufgereinigter Carotinoid-Proben.	154
8.4	Simulation des XPM-Signals für ungechirpte Probe-Impulse	159
	Literaturverzeichnis	161
	Danksagung	174

Abkürzungsverzeichnis

BBO	β -Barium-Borat
BChl	Bakteriochlorophyll
Car	Carotinoid
CARS	Coherent anti-Stokes Raman Scattering
CCD	Charge Coupled Device
Chl	Chlorophyll
CI	Configuration Interaction
CPA	Chirped Pulse Amplifier
CPM	Colliding Pulse Mode-locked
DFWM	Degenerate Four Wave Mixing
DQC	Double Quantum Coherence
ESA	Excited State Absorption
ET	Electron Transfer
FC	Franck-Condon
FFT	Fast Fourier Transformation
FSRS	Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy
FWHM	Full Width at Half Maximum
FWM	Four Wave Mixing
GVD	Group Velocity Dispersion
HPLC	High-Performance Liquid Chromatography
IC	Internal Conversion
IP	Initial Pump
IR	Infrarot
ISRS	Impulsive Stimulated Raman Scattering
IVS	Impulsive Vibrational Spectroscopy
<i>nc</i> -OPA	non-collinear Optical Parametric Amplifier
NIR	Near Infrared
PE	Photon Echo
PMT	Photo Multiplier Tube
Pr	Probe

Pu	Pump
RWA	Rotating Wave Approximation
SE	Stimulated Emission
SEP	Stimulated Emission Pumping
St	Stokes
TA	Transiente Absorption
UV	Ultraviolett
VB	Valence Bond
VIS	Visible
XPM	Cross Phase Modulation

1 Einführung

Die Möglichkeit, natürliche Photosynthese industriell nachzubilden und zur Energiegewinnung zu nutzen, würde viele Probleme der modernen Gesellschaft verringern. Der bekannteste Ansatz für die Nutzung des Sonnenlichts, die Stromgewinnung über Photovoltaik, ist aufgrund der hohen Kosten und der notwendigen Speichertechnologie jedoch nicht unumstritten. Von der Realisierung des eigentlichen Traums, genau wie Pflanzen Treibstoff direkt aus Sonnenlicht, Wasser und Kohlenstoffdioxid zu gewinnen, ist die Menschheit noch einige Schritte entfernt. Gerade in der vielversprechenden Richtung der direkten Imitation natürlicher Photosynthese hat die Forschung in den letzten Jahren allerdings stark zugenommen. Im Juli 2010 gab beispielsweise das US Department of Energy die Gründung eines neuen Zentrums für Energie-Innovationen bekannt, in welchem das California Institute of Technology zusammen mit dem Lawrence Berkeley National Laboratory und anderen kalifornischen Instituten eine Methode zur Gewinnung von Treibstoff direkt aus Sonnenlicht entwickeln soll.^[1] Dies zeigt das ausgeprägte Interesse an einer industriellen Nachahmung der Photosynthese, welche die Vorteile einer Unabhängigkeit von fossilen Energieträgern, einer Verringerung der Emissionen in die Umwelt sowie einer unbegrenzten Energiezufuhr durch die Sonne vereinigen würde.

Die große Herausforderung bei einer Nachahmung der natürlichen Photosynthese ist allerdings, diese erst einmal im Detail zu verstehen. Tatsächlich sind die genauen photophysikalischen und photochemischen Vorgänge während der Photosynthese noch immer nicht vollständig verstanden. Es ist bekannt, dass das Sonnenlicht von sogenannten Lichtsammelkomplexen absorbiert wird. In Abbildung 1.1 (a) ist beispielsweise der Lichtsammelkomplex LH2 des Bakteriums *Rps. acidophila* gezeigt. Dieser Komplex setzt sich aus Bakteriochlorophyll-Molekülen (rot und orange) sowie Carotinoiden (grün) zusammen, welche unterschiedliche Bereiche des natürlichen Sonnenspektrums absorbieren. Die BChl-Moleküle geben die absorbierte Energie direkt an das Reaktionszentrum weiter, wo Zucker aus Wasser und CO₂ gewonnen wird. Die Carotinoide hingegen, welche den vom BChl nicht erreichbaren blau-grünen Bereich des sichtbaren Lichts absorbieren, geben ihre Energie zunächst an das BChl weiter. In Konkurrenz zum Energietransfer vom Carotinoid auf das Bakteriochlorophyll steht die interne Konversion der Energie durch Relaxation innerhalb des Carotinoids, welche somit einen Verlustkanal darstellt (Abbildung 1.1 (b)). Gerade die

Vorgänge in diesem Verlustkanal, den man bei der künstlichen Photosynthese natürlich so klein wie möglich halten möchte, sind noch nicht vollständig geklärt.^[2] Dies liegt zum einen an der extremen Schnelligkeit des Relaxationsprozesses vom durch das Sonnenlicht angeregten S_2 -Zustand des Carotinoids in den darunter liegenden S_1 -Zustand, welcher innerhalb von etwa 100 fs (10^{-13} s) stattfindet. Zum anderen sind sowohl der S_1 -Zustand als auch möglicherweise zwischen S_2 und S_1 liegende weitere elektronische Zustände sogenannte "dunkle" Zustände, können also, anders als der S_2 -Zustand, durch Einphotonanregung nicht direkt vom Grundzustand aus erreicht werden. Solche dunklen Zustände spielen oftmals eine wichtige Rolle in der Photobiologie. Viele photophysikalische und photochemische Prozesse, die nach Lichtabsorption in biologischen Vorgängen wie z.B. dem Lichtsammeln in der Photosynthese,^[3] dem Sehprozess^[4] oder der lichtinduzierter Zerstörung von Gewebe^[5] stattfinden, werden stark durch die Anwesenheit dunkler Zustände beeinflusst. Insbesondere wenn diese Zustände nur eine sehr kurze Lebensdauer haben, sind sie äußerst schwierig direkt zu beobachten und ihre Existenz wird häufig indirekt durch ansonsten unerklärliche Beobachtungen gezeigt.

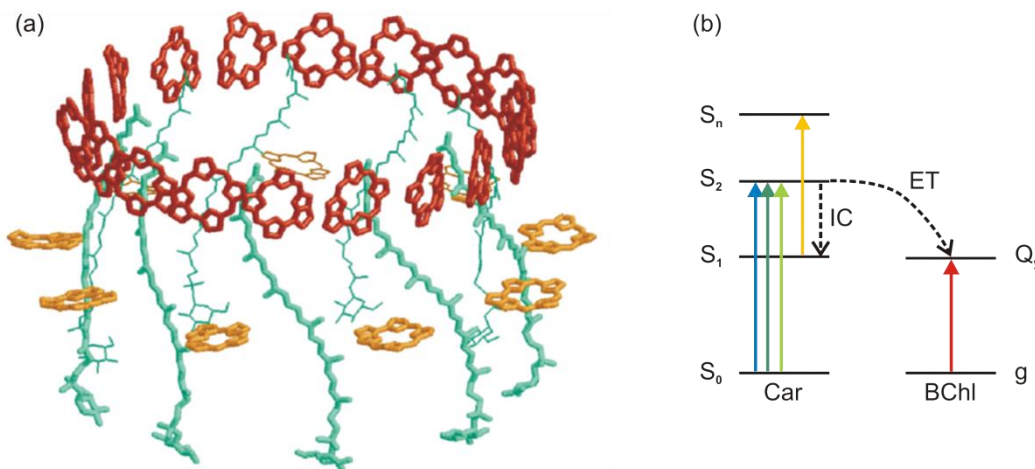


Abbildung 1.1: (a) Anordnung der Carotinoide und BChl-a Moleküle im LH2 Antenna-Komplex von *Rps. acidophila*, abgebildet mit Erlaubnis von Macmillan Publishers Ltd: Nature, Referenz [6], Copyright 2002. Die B800 BChl-a Moleküle sind in Orange wiedergegeben, die B850 BChl-a Moleküle in Rot. Die Carotinoide sind in Grün gezeigt. (b) Schematische Darstellung der wichtigsten Übergänge in Carotinoiden sowie des Energietransfers (ET) vom Carotinoid auf das BChl Molekül. Die Anregung vom Grundzustand S_0 in den S_2 -Zustand erfolgt im blau-grünen Wellenlängenbereich; nach einer internen Konversion (IC) in den S_1 -Zustand kann dieser im gelben Wellenlängenbereich in den S_n -Zustand angeregt werden.

Die Verfolgung solcher extrem schneller Prozesse wie der internen Konversion in Carotinoiden ist seit der Einführung von Femtosekundenimpulsen über die zeitaufgelöste

optische Spektroskopie möglich. Die hierbei am häufigsten eingesetzte Methode ist die transiente Absorption, bei der ein Anregungsimpuls (Pump-Impuls) das untersuchte System in den angeregten Zustand versetzt und die nachfolgende Dynamik mit einem zeitlich verzögerten Abfrageimpuls (Probe-Impuls) verfolgt wird. Bei der Untersuchung komplexer Systeme, wie sie selbst Carotinoide in Lösung außerhalb des Lichtsammelkomplexes darstellen, ergibt sich dabei jedoch die Schwierigkeit sowohl zeitlich als auch spektral überlappender Absorptionsbeiträge. Intensive Untersuchungen^[2] zeigten, dass diese Schwierigkeiten die Klärung der letzten ungelösten Fragen bezüglich der Energie-Deaktivierung von Carotinoiden allein über transiente Absorptionsexperimente verhindern. Auch in jahrelanger Forschung konnte nicht geklärt werden, wie die Energie vom S_2 - in den S_1 -Zustand fließt: Findet die Relaxation über eine konische Durchschneidung, also eine direkte Berührung der Potentialflächen dieser beiden Zustände statt? Sind die theoretisch vorhergesagten dunklen Zustände zwischen den beiden bekannten Zuständen beteiligt? Und welche Rolle spielt die Existenz verschiedener geometrischer Isomere der Carotinoide? Die Beantwortung dieser Fragen ist nur mit Hilfe elaborierterer spektroskopischer Methoden möglich.

Der vielversprechendste Weg hierfür ist die Einführung zusätzlicher Laserimpulse. In sogenannten Pump-Dump^[7-8] oder Pump-Repump-Experimenten^[9] sorgt ein zusätzlicher Laserimpuls zwischen der initialen Anregung und der Abfrage für eine Depopulierung des angeregten Zustands in einen anderen niedriger oder höher liegenden elektronischen Zustand. Über einen Vergleich der Ergebnisse von Messungen mit und ohne den zusätzlichen Impuls können wertvolle Informationen über die molekulare Dynamik gewonnen werden. Auch die optische 2D-Spektroskopie^[10] bietet einen aussichtsvollen Ansatz. Analog zur NMR-Spektroskopie können hierdurch Informationen über die Kopplung zwischen verschiedenen Zuständen erhalten werden.

In der hier vorgestellten Arbeit wird die Dynamik verschiedener Carotinoide in Lösung mit einer Pump-Vier-Wellen-Misch-Methode (Pump-DFWM)^[11-13] untersucht. Bei dieser Methode erfolgt die Anregung der Moleküle analog zur transienten Absorption über einen initialen Pump-Impuls. Für die Beobachtung der anschließend einsetzenden Dynamik wird jedoch nicht nur ein einfacher Probe-Impuls verwendet, sondern eine Vier-Wellen-Misch-Sequenz (FWM-Sequenz). Zusätzlich zur Verzögerungszeit zwischen der Anregung und der Abfrage kommen dadurch zwei zusätzliche Verzögerungszeiten innerhalb der FWM-Sequenz hinzu. Das beobachtete Signal ist also prinzipiell dreidimensional mit dem zusätzlichen Freiheitsgrad der Detektionswellenlänge. Diese Mehrdimensionalität macht Pump-DFWM zur idealen Methode für die Untersuchung der Dynamiken komplexer molekularer Systeme.

Durch Verknüpfung der Informationen, die entlang der verschiedenen Zeitachsen gewonnen werden, können detaillierte Aussagen über die Potentialflächen der angeregten Zustände gemacht werden. Besonders interessant ist die Methode außerdem durch die einfache Möglichkeit einer simultanen Beobachtung der Populations- und der Schwingungsdynamik der angeregten Zustände. In Kombination mit sub-20-fs-Impulsen, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden, können somit ultraschnelle molekulare Prozesse auch bei zeitlicher oder spektraler Überlagerung mit anderen Prozessen optimal untersucht werden.

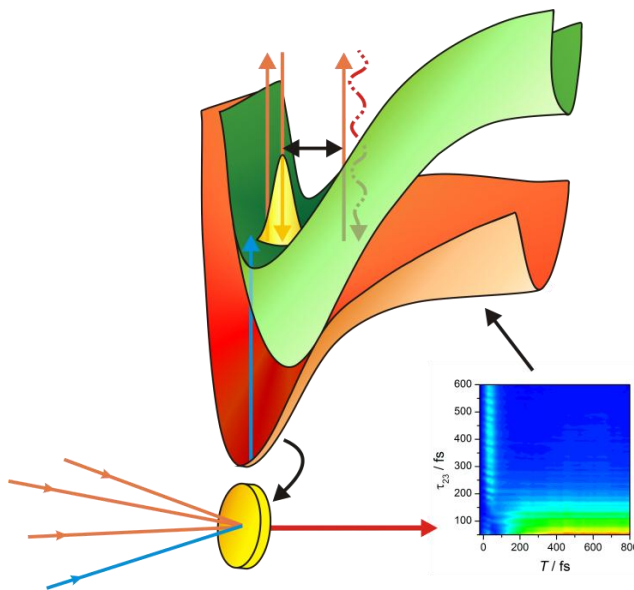


Abbildung 1.2: Pump-DFWM ermöglicht die Beobachtung von Populations- und Wellenpaketdynamik auf dem angeregten Zustand. Auf diese Weise können Informationen über die Potentialhyperflächen gewonnen werden. Der Initial-Pump-Impuls (blauer Pfeil) regt das untersuchte System in den angeregten Zustand (grüne Potentialfläche) an und erzeugt ein Wellenpaket (gelb). Die Dynamik wird durch die DFWM-Sequenz (orange Pfeile) abgefragt, das Signal (roter Pfeil) wird zweidimensional in Abhängigkeit der Verzögerungszeiten zwischen den Laserimpulsen detektiert.

Die Interpretation des Pump-DFWM-Signals ist durch die kohärente Wechselwirkung mit fünf Laserimpulsen (jeweils zwei mit dem Initial-Pump sowie drei mit den Impulsen der FWM-Sequenz) nicht trivial. Da Pump-DFWM andererseits noch eine vergleichsweise junge spektroskopische Methode ist, war zu Beginn dieser Arbeit noch nicht viel über die Einflüsse experimenteller oder molekularer Parameter auf das Signal bekannt.

Kernpunkt dieser Arbeit ist es daher, das Verständnis des Pump-DFWM-Signals soweit voranzutreiben, dass eine eindeutige Interpretation der experimentellen Ergebnisse möglich ist, und unter dieser Voraussetzung die Dynamik der Carotinoide zu untersuchen, um Licht auf die Vorgänge während der internen Konversion zu werfen. Die zum Erreichen dieses Ziels nötigen Teilschritte sollen im Folgenden kurz umrissen werden.

Strukturierung der Arbeit

Kapitel 2 dieser Arbeit widmet sich dem Stand der Forschung sowohl bezüglich der Carotinoide als auch von Pump-DFWM als spektroskopischer Methode. Hierbei wird deutlich, dass unterschiedliche Experimente an Carotinoiden zu widersprüchlichen Ergebnissen führen und es zahlreiche Hinweise sowohl für als auch gegen die einzelnen diskutierten Relaxationsmodelle gibt. Pump-DFWM wird in diesem Kapitel als vielversprechende Methode zur Untersuchung der Carotinoiddynamik vorgestellt, die auch in früheren Arbeiten bereits für Experimente an einfachen und auch komplexen Molekülen verwendet wurde.

Eine eindeutige Interpretation des Pump-DFWM-Signals ist aufgrund der zahlreichen Beiträge nur mit fundierten theoretischen Kenntnissen über die Signalentstehung und die einzelnen Beiträge möglich. Ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit ist daher die Implementierung numerischer Simulationen des Pump-DFWM-Signals. Die theoretischen Grundlagen zum Verständnis des Pump-DFWM-Signals sowie die Umsetzung der Simulationen werden in **Kapitel 3** erläutert. Dabei wird gezeigt, wie sich das Signal aus dem Populationsbeitrag und dem Beitrag der Kohärenzen zusammensetzt. Außerdem werden die verschiedenen Prozesse, die grundsätzlich zum Pump-DFWM-Signal beitragen können, diskutiert und anhand beispielhafter Simulationen verbildlicht.

Nachdem in **Kapitel 4** die experimentelle Umsetzung und die Auswertung der Pump-DFWM-Messungen vorgestellt werden, werden in **Kapitel 5** ausgiebig die Auswirkungen der experimentellen Parameter auf das Signal untersucht. Es wird die Herausforderung einer genauen Bestimmung des zeitlichen Nullpunktes zwischen den Laserimpulsen hervorgehoben. Als zuverlässigste Methode wird die Bestimmung des Nullpunktes über einen im Pump-DFWM-Signal auftretenden Kohärenzpeak identifiziert. Anschließend zeigen Messungen und Simulationen die Bedeutung einer genauen Kenntnis über die Charakteristika der Impulse wie zeitliche Dauer und Chirp für eine Interpretation des frühen Signals. Eine systematische Untersuchung des Effekts der molekularen Eigenschaften auf das Signal bereitet schließlich den Weg für die Nutzung der Methode zur Untersuchung unbekannter Systeme.

Auf Grundlage dieser Vorbereitungen wird in **Kapitel 6** die ultraschnelle Relaxationsdynamik verschiedener Carotinoide mit Pump-DFWM untersucht. In einer detaillierten Analyse des Signals von Lycopin werden die grundsätzlichen Charakteristika des Pump-DFWM-Signals von Carotinoiden herausgearbeitet. Besonders von Interesse ist ein langlebiges Signal bei frühen Verzögerungen zwischen Initial-Pump und DFWM-Sequenz. Ein Vergleich mehrerer

Carotinoide mit unterschiedlichen Konjugationslängen und in unterschiedlichen Lösungsmitteln zeigt einerseits die für die verschiedenen Lebensdauern der Zustände erwarteten Trends, andererseits ein unerwartetes Verhalten des Signals von Spheroidin. Diese Auffälligkeiten werden im Kontext der bekannten Eigenschaften der Carotinoide diskutiert und können mit einer Mischung zwischen dem direkt angeregten S_2 -Zustand mit einem zwischen dem S_2 - und dem S_1 -Zustand liegenden dunklen Zustand erklärt werden.

Die Arbeit endet schließlich mit einer Zusammenfassung, welche die Ergebnisse in die Carotinoid-Forschung einordnet, und einem Ausblick auf zukünftige Experimente sowie mögliche methodische Weiterentwicklungen.

2 Stand der Forschung

In dieser Arbeit wird die ultraschnelle Relaxationsdynamik von Carotinoiden mit Hilfe von Pump-DFWM untersucht. Ziel ist ein besseres Verständnis der dabei ablaufenden Prozesse.

Carotinoide sind natürliche Pigmente, die eine wichtige Rolle in der Photosynthese spielen, deren Dynamik der angeregten Zustände jedoch noch immer nicht vollständig verstanden ist. Ein grundlegendes Verständnis der Vorgänge beim Energieumsatz in den Carotinoiden ist aber eine Voraussetzung für die potentielle Nutzungsoptimierung der Photosynthese. In diesem Kapitel wird nun zuerst die Struktur der Carotinoide vorgestellt und es werden die bisherigen Forschungsergebnisse zur Dynamik der angeregten Zustände von Carotinoiden in Lösung zusammengefasst. Anschließend wird die in dieser Arbeit verwendete Methode des Pump-DFWM eingeführt und deren Bedeutung in der Spektroskopie dargestellt. Diese Methode erlaubt eine gleichzeitige Beobachtung von Populations- und Schwingungsdynamik und ermöglicht damit eine umfassende Analyse der lichtinduzierten Vorgänge in Biomolekülen.

2.1 Carotinoide

Carotinoide sind zusammen mit den Chlorophyllen die in der Natur am häufigsten vorkommenden Pigmente.^[2] Die bekanntesten Beispiele sind das Karotten orange färbende β -Carotin und die in Tomaten vorkommenden Carotinoide Lutein und Lycopin (Abbildung 2.2). Carotinoide sind bekannt für die effektive Zerstörung von Singulett-Sauerstoff und verschiedenen anderen Radikalen durch die Unterbrechung der oxidativen Reaktionskette.^[2] Dank der gesundheitsfördernden Wirkung von Carotinoiden, welche in verschiedenen medizinischen Untersuchungen^[14] bestätigt wurde, ergibt sich ein immer stärker werdender Markt an Medikamenten auf Basis dieser Pigmente. Aufgrund ihrer leuchtenden Farben werden Carotinoide außerdem in der Lebensmittelindustrie oft verwendet, um das Aussehen von Lebensmitteln wie Limonade oder Butter appetitlicher zu gestalten.^[15] Die Pigmente werden auch als Futtermittelzusätze verwendet, um z.B. ein intensiveres Gelb beim Eidotter zu erhalten.

In der Natur spielen Carotinoide vor allem eine wichtige Rolle in der Photosynthese. Hierbei schützen sie den Organismus einmal vor den Schäden zu starker Lichteinwirkung.^[16-17] Insbesondere dienen sie allerdings als Licht sammelnde Pigmente in nahezu allen photosynthetischen Organismen. Hierfür sind sie zusammen mit Chlorophyll-Molekülen in sogenannten Antenna-Komplexen angeordnet. Ein Beispiel für einen solchen Antenna-Komplex eines Bakteriums ist in Abbildung 1.1 gezeigt, eine schematische Darstellung der pflanzlichen Photosynthese findet sich in Abbildung 2.1.

Carotinoide decken bei der Photosynthese die blau-grüne Region des sichtbaren Lichtes ab, welche für (Bacterio)Chlorophylle ((B)Chl) nicht zugänglich ist.^[18-20] Die Anregungsenergie des Lichts wird bei dem Photosynthese-Prozess in mehreren Schritten mit sehr hoher Quantenausbeute (bis zu 95%) auf das Reaktionszentrum des Lichtsammelkomplexes übertragen. Hierbei wird die vom Carotinoid absorbierte Energie zunächst auf ein (B)Chl-Molekül übertragen, von wo aus der Transfer zum Reaktionszentrum stattfindet. In Konkurrenz zum Energietransfer steht allerdings die interne Konversion der Energie innerhalb des Carotinoids, ein Prozess, der noch immer nicht vollständig verstanden ist, bei einer möglichen industriellen Nachahmung der natürlichen Photosynthese jedoch möglichst unterdrückt werden sollte, da hierbei Energie für die Photosynthese verloren wird.

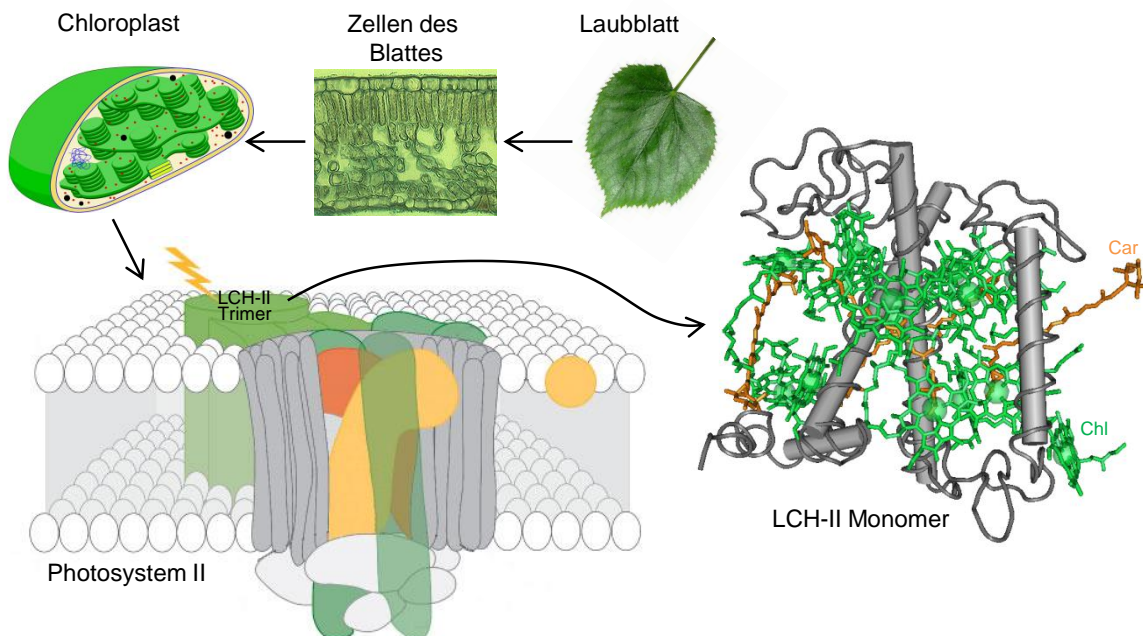


Abbildung 2.1: Photosynthese in Pflanzen. Im LHC-II Komplex findet die Lichtabsorption durch die Chlorophylle (grün) und Carotinoide (orange) statt. Quellen: Laubblatt-Foto: Krzysztof P. Jasiutowicz (Lizenz: Creative Commons by-sa 3.0); Blattquerschnitt: gemeinfrei verwendbar; Chloroplast: Miguelsierra (Lizenz: Creative Commons by-sa 3.0); Photosystem II abgebildet mit Erlaubnis von Macmillan Publishers Ltd: EMBO Reports, Referenz [21], Copyright 2005; die Struktur des LHC-II Monomers wurde mit dem Programm Cn3D unter Verwendung der Kristallstruktur aus Referenz [22] erstellt.

Ein besseres Verständnis der internen Konversion in Carotinoiden ist damit eine wichtige Voraussetzung für eine industrielle Energiegewinnung nach dem Vorbild der Natur, stellt die Spektroskopie aber andererseits vor eine große Herausforderung. Dies liegt zum einen an der extrem kurzen Zeitskala, in der die interne Konversion stattfindet (der erste Schritt findet in β -Carotin mit einer Zeitkonstante von ca. 180 fs statt, vgl. Abbildung 2.6). Zum anderen erschwert die große Dichte an elektronisch angeregten Zuständen, welche jedoch zum Teil nicht direkt beobachtet werden können, die Interpretation gemessener Ergebnisse.

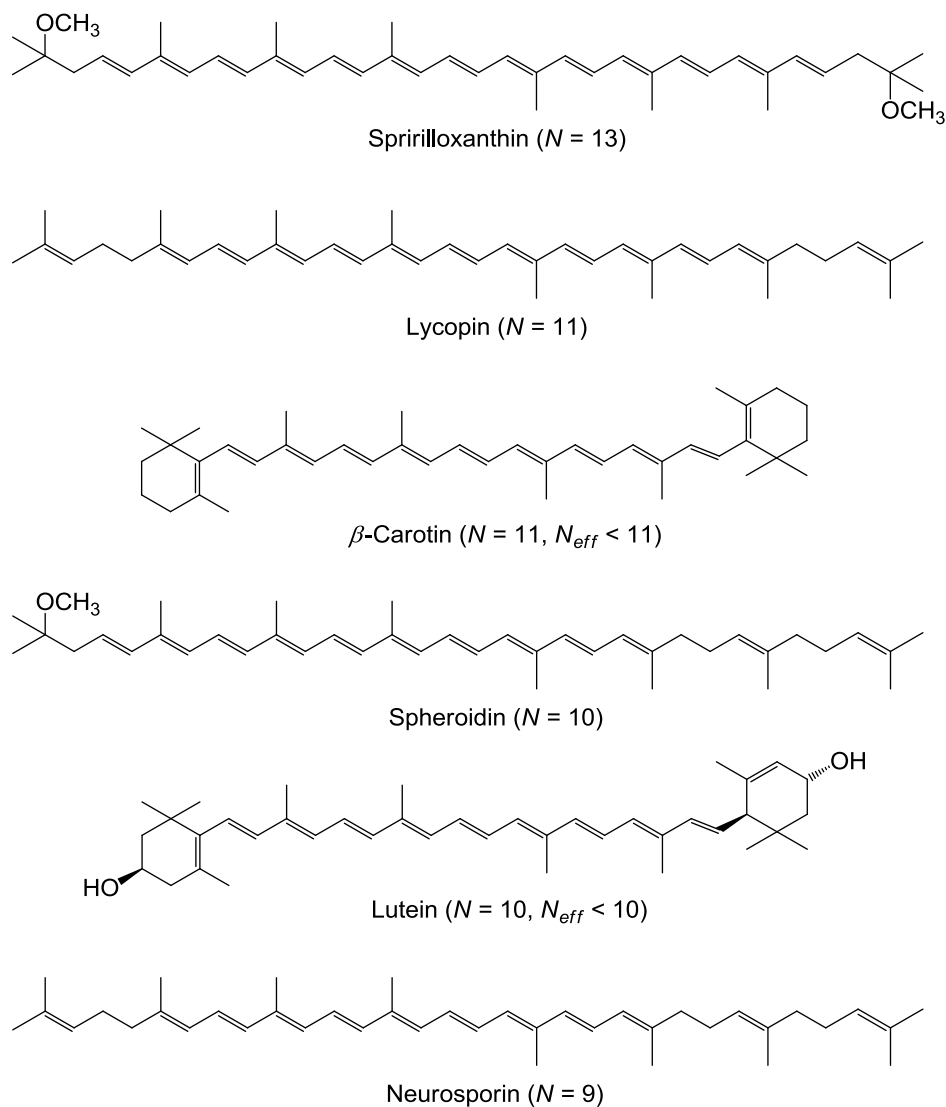


Abbildung 2.2: Strukturformeln der in dieser Arbeit untersuchten Carotinoide. Die Anzahl der konjugierten Doppelbindungen N ist in Klammern angegeben. Bei β -Carotin und Lutein wird die effektive Konjugationslänge N_{eff} durch die Drehung der Jonon-Ringe aus der Konjugationsebene heraus vermindert.^[23]

Die Struktur von Carotinoiden (vgl. Abbildung 2.2) entspricht substituierten *all-trans*-Polyenen. Viele Eigenschaften der Carotinoide werden von ihrem jeweiligen System aus konjugierten Doppelbindungen bestimmt, so nimmt z.B. die Wellenlänge des absorbierten Lichtes analog zum einfachen Modell des Teilchens im Kasten mit zunehmender Kettenlänge zu. Das allgemein anerkannte Energieniveau-Schema von Carotinoiden ist von dem der *all-trans*-Polyene abgeleitet, welche der C_{2h} -Punktgruppe zugehören. Der Übergang vom Grundzustand S_0 ($1A_g^-$) in den ersten angeregten Singulett-Zustand S_1 ($2A_g^-$) ist Symmetrie-verboden und deshalb nur mit Zweiphotonenanregung möglich.^[24-26] Der niedrigste optisch erlaubte angeregte Zustand von Carotinoiden ist der S_2 -Zustand ($1B_u^+$), welcher durch Anregung im blau-grünen Wellenlängenbereich vom Grundzustand S_0 aus erreicht wird.^[27] Eine Beobachtung des dunklen S_1 -Zustands kann aufgrund des stark erlaubten Übergangs vom S_1 - in einen höher liegenden S_n -Zustand nach Anregung in den S_2 -Zustand erfolgen, sobald Population vom S_2 - in den S_1 -Zustand geflossen ist. Die typischen Spektren der S_0 - S_2 - sowie der S_1 - S_n -Absorption sind in Abbildung 2.3 (a) für β -Carotin gezeigt. Außerdem ist auch das Fluoreszenzspektrum gezeigt, welches nahezu das genaue Spiegelbild der Grundzustandsabsorption darstellt. In Abbildung 2.3 (b) ist das Raman-Spektrum von β -Carotin gezeigt. Dieses wird von drei Schwingungen, einer Deformationsschwingung und zwei Streckschwingungen, bestimmt. Besonders die C=C-Streckschwingung bei 1515 cm^{-1} wird für die Kopplung zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen verantwortlich gemacht.

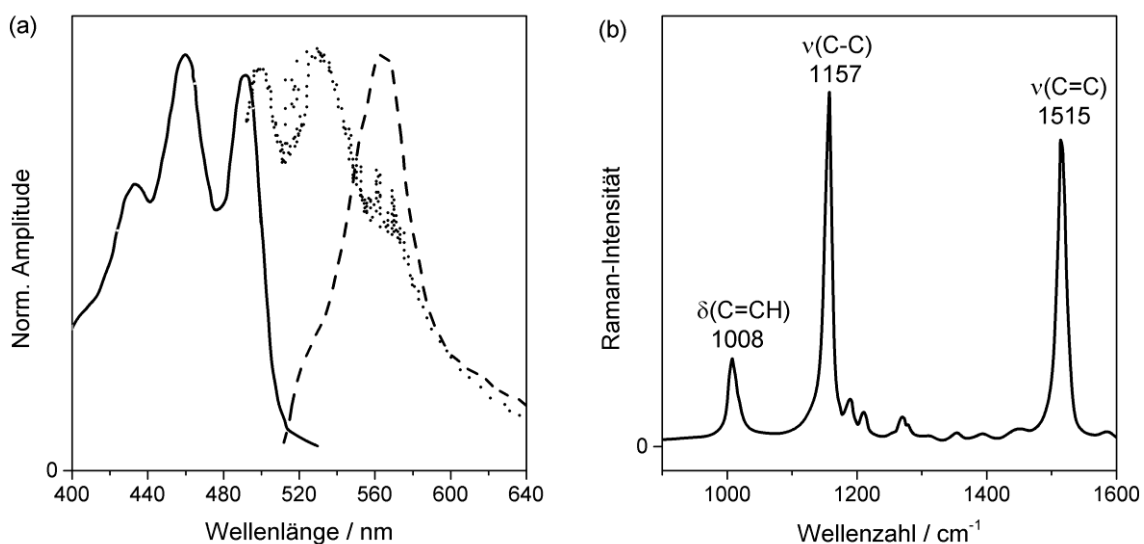


Abbildung 2.3: (a) Absorptions- (durchgezogene Linie) und Fluoreszenzspektrum (gepunktet) von β -Carotin bei 170 K in *n*-Hexan. Daten digitalisiert aus Referenz [28]. Die gestrichelte Linie stellt die S_1 - S_n -Absorption von β -Carotin in Cyclohexan dar, Daten digitalisiert aus Referenz [29]. (b) Raman-Spektrum von β -Carotin. Daten digitalisiert aus Referenz [30].

Die am weitesten verbreitete Methode für die zeitaufgelöste Untersuchung der Dynamik angeregter Zustände ist die transiente Absorption, welche auch für die Untersuchung der Carotinoide bereits ausgiebig angewandt wurde. Messungen an Carotinoiden unterschiedlicher Kettenlängen^[31] bestätigten die theoretisch vorhergesagte Abhängigkeit der Energien der angeregten Zustände von der Konjugationslänge^[32] (Abbildung 2.4). Bei Variation der Kettenlänge verhalten sich die einzelnen Zustände unterschiedlich, Zustände mit kovalentem Charakter (negative Pseudoparität, z.B. S_1) weisen eine größere Steigung auf als ionische Zustände (positive Pseudoparität, S_2).

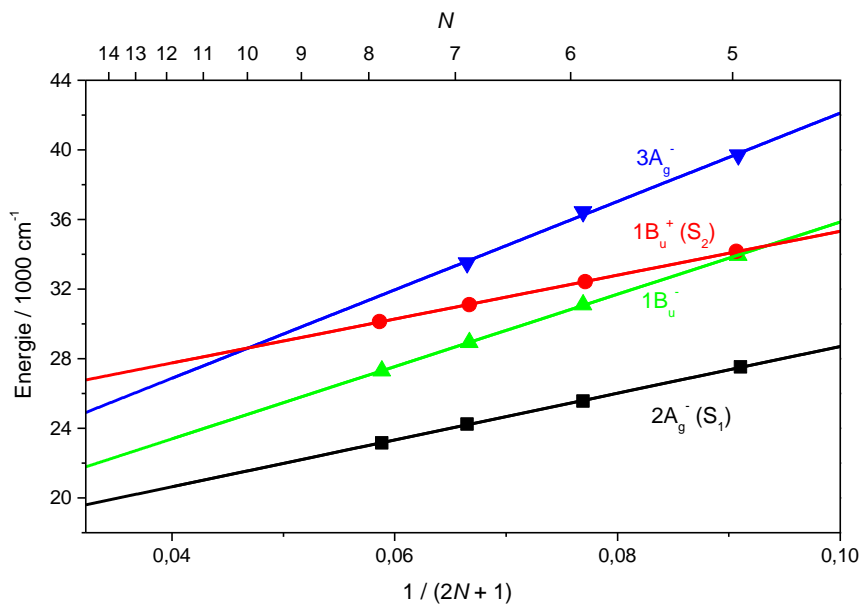


Abbildung 2.4: Abhängigkeit der Energien der niedrig liegenden angeregten Singulett-Zustände linearer Polyene von der Konjugationslänge. Daten digitalisiert aus Referenz [32].

Mit zunehmender Konjugationslänge wird dadurch der energetische Abstand zwischen S_2 - und S_1 -Zustand größer, weshalb für die Relaxation vom S_2 - in den S_1 -Zustand nach der Energielückenregel^[33] eine Zunahme der Zeitkonstante erwartet würde. Experimentell beobachtet wird jedoch das genaue Gegenteil, die gemessene Lebensdauer des S_2 -Zustands nimmt mit zunehmender Kettenlänge des Carotinoids ab.^[2] Diese Diskrepanz kann noch immer nicht eindeutig erklärt werden und stellt damit die zentrale Frage bei der Untersuchung der internen Konversion vom S_2 - in den S_1 -Zustand dar. Zur Erklärung des experimentell beobachteten Verhaltens werden in der Literatur verschiedene Modelle herangezogen. Die wichtigsten drei dieser Modelle erklären die Ergebnisse mit einem schwingungsangeregten Grundzustand^[7] (Modell 1 in Abbildung 2.5), der Beteiligung weiterer, zwischen S_2 und S_1 liegender dunkler Zustände ($1B_u^-$ und $3A_g^-$, Modell 2)^[29,34-35] sowie einer ultraschnellen

Isomerisierung^[36] (Modell 3).

Das erste und das dritte Modell wurden beide aufgrund der Beobachtung eines zusätzlichen langlebigen Signals auf der niedrig-energetischen Seite der S_0 - S_2 -Absorption in transienten Absorptionsmessungen entwickelt. Dieses Signal wurde einem sogenannten S^* -Zustand zugeordnet, der in Carotinoiden sowohl in Lösung als auch in natürlichen oder künstlichen Lichtsammelkomplexen beobachtet wird. Die Tatsache, dass der S^* -Zustand im Komplex als Vorläufer für einen Triplett-Zustand dient,^[3,37-38] während dies bei Carotinoiden in Lösung ausgeschlossen werden kann,^[39] hat die Diskussion um das langlebige Signal nicht vereinfacht. Zwischenzeitlich wurde das S^* -Signal sogar als Verunreinigung der Probe diskutiert,^[40] was durch die Beobachtung des Signals in sorgfältig aufgereinigten Proben jedoch widerlegt werden konnte.^[39] Nichtsdestotrotz gibt es über die Ursache dieses Signals in Carotinoiden in Lösung noch immer verschiedene Theorien.

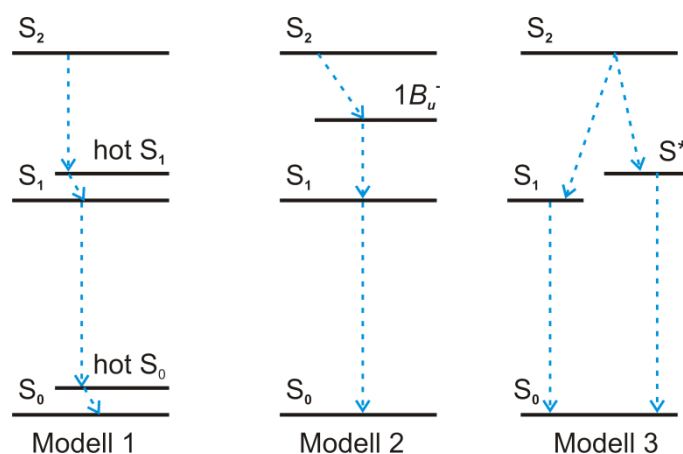


Abbildung 2.5: Drei Modelle zur Beschreibung der Dynamik der angeregten Zustände in Carotinoiden nach einer Photoanregung in den S_2 -Zustand.^[2]

Für Xanthophylle und offenkettige Carotinoide wurde der S^* -Zustand von Niedzwiedzki *et al.*^[36,41] als andere Konformation des S_1 -Zustands diskutiert. Sowohl die Abweichung von der Energielückenregel als auch zusätzliche Zeitkonstanten, die in mehreren Experimenten beobachtet wurden, konnten durch eine verzweigte Relaxation in zwei Zustände mit beinahe planarer *cis*- und *trans*-Konformation erklärt werden. Bei macro-Carotinen hingegen konnte das langlebige Signal der Absorption eines schwingungsangeregten Grundzustands („hot- S_0 “)^[42] zugeordnet werden, der über interne Konversion vom S_1 -Zustand populierte wird. Letztere Interpretation erklärt die rot-verschobene spektrale Position des S^* -Signals im Vergleich zur Grundzustandsabsorption und wurde auch von temperaturabhängigen linearen

und transienten Absorptionsexperimenten an β -Carotin^[43] sowie Pump-Supercontinuum-Probe-Experimenten an einem künstlichen Derivat^[44] unterstützt. Anhand von Pump-Deplete-Probe-Experimenten an Carotinoiden mit Konjugationslängen zwischen 9 und 15 Doppelbindungen^[7-8] wiederum wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem der hot-S₀-Zustand über stimulierte impulsive Raman-Streuung (ISRS) mit dem S₂-Zustand als Zwischenschritt populierte wird. Ein Vergleich von Ein- und Zweiphotonenanregung in Apocarotinen schließlich legte sowohl die Beteiligung eines schwingungsangeregten Grundzustands an der Relaxation als auch die Existenz von mindestens zwei Minima auf der S₁-Oberfläche nahe.^[45-46] Einphotonanregung des schwingungsangeregten S₂-Zustands führte zu beiden Minima, während durch Relaxation nach Einphotonanregung des kalten S₂-Zustands und bei direkter Zweiphotonenanregung des S₁-Zustands unterschiedliche Minima erreicht wurden.

Die Beteiligung eines schwingungsangeregten Grundzustands an der Relaxation kann jedoch nicht die Abweichung der S₂-Lebensdauer von der Energielückenregel erklären. Anhand theoretischer Überlegungen erklärten Fuß *et al.*^[47] dieses Verhalten durch die Existenz einer konischen Durchschneidung zwischen der S₁- und der S₂-Potentialfläche entlang der C=C-Streckschwingungskordinate sowie entlang einer CCC-Knickschwingung.

Eine weitere mögliche Antwort auf diese offene Frage könnte durch die Existenz von in der Theorie vorhergesagten dunklen, also durch Einphotonabsorption nicht anregbaren Zuständen zwischen S₂ und S₁ gegeben werden (Abbildung 2.4). Zeitaufgelöste Absorptionmessungen liefern Hinweise auf die Beteiligung des 1B_u⁻-Zustands im Deaktivierungsnetzwerk für Carotinoide mit Kettenlängen bis zu 10 Doppelbindungen, während in längeren Carotinoiden ab 11 Doppelbindungen zusätzlich der 3A_g⁻-Zustand beobachtet wurde.^[48] Auch die Beobachtung von starken Oszillationen bei frühen Verzögerungen in Transienten von Lutein und β -Carotin wurde der Kopplung des S₂-Zustands mit einem anderen dunklen elektronischen Zustand zugeschrieben.^[49] Quantenchemische Berechnungen wiesen diesem dunklen Zustand die 1B_u⁻-Symmetrie zu. Neueste Untersuchungen an Spheroidin in unterschiedlichen Lösungsmitteln zeigten, dass ein extrem kurzlebige Signal sowohl im sichtbaren Wellenlängenbereich als auch im nahen Infrarot nur im weniger stark polarisierbaren Lösungsmittel (Cyclohexan) auftauchte.^[50] In CS₂ wurde kein entsprechendes Signal gesehen. Dieses kurzlebige Signal war bereits in früheren Messungen an β -Carotin beobachtet und entweder als Charakteristik eines zusätzlichen dunklen Zustands^[29] oder als Zweiphotonenabsorption des S₂-Zustands diskutiert worden.^[34] Das Fehlen des Signals in den Messungen an Spheroidin in CS₂ wurde als Bestätigung der Zuordnung zu einem dunklen

Zustand angesehen, der im stärker polarisierbaren Lösungsmittel nicht an der Relaxation aus dem S_2 -Zustand teilnehmen kann, da die S_2 -Energie dort unter die Energie des dunklen Zustands abgesenkt wird.

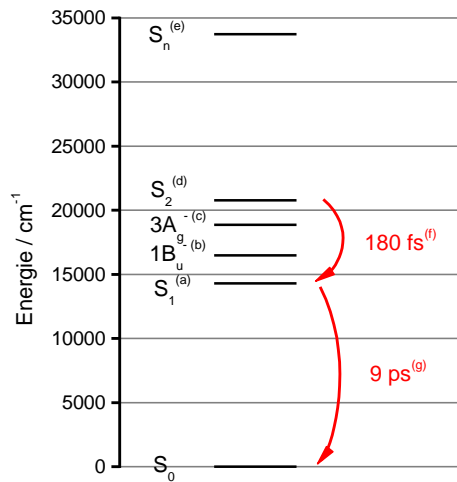


Abbildung 2.6: Übersicht der diskutierten Singulett-Energieniveaus und Lebensdauern in β -Carotin. (a) aus Fluoreszenzmessungen in n -Hexan bei 170 K,^[28] (b) aus Resonanz-Raman-Messungen an kristalliner Probe,^[51] (c) Mittelwert von Resonanz-Raman-Messungen an Lycopin und Spheroidin,^[31] (d) aus S_0 - S_2 -Absorptionsspektren in n -Hexan,^[52] (e) unter Annahme des S_1 - S_n -Übergangs bei 550 nm,^[2] (f) aus Fluoreszenz-Upconversion-Messungen in n -Hexan,^[53] (g) aus transienten Absorptionsmessungen in n -Hexan.^[54]

Beim Verständnis der ultraschnellen Deaktivierungsdynamik der Carotinoide bleiben demnach noch viele Fragen offen, deren Klärung mit transienter Absorption allein nicht möglich scheint. Insbesondere die Schwierigkeit spektral und zeitlich überlagerter Signale unterschiedlicher elektronischer Zustände macht die Anwendung aufwändigerer experimenteller Methoden notwendig. Die Möglichkeit, gleichzeitig die Populations- und Kohärenzdynamik zu verfolgen, prädestiniert die Vier-Wellen-Misch-Methoden für die Untersuchung solch komplexer Systeme.^[55-56] Im Gegensatz zu transienter Absorption stammen die ersten beiden Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie bei diesen Methoden von unterschiedlichen Laserimpulsen, so dass insgesamt drei Laserstrahlen zur Signalerzeugung nötig sind. Auf diese Weise ist eine Kontrolle der zeitlichen Verzögerungen zwischen allen drei Wechselwirkungen möglich, so dass die zeitliche und die spektrale Auflösung des Experimentes entkoppelt werden. Die vergleichsweise junge Methode der elektronischen zweidimensionalen Spektroskopie erlaubt eine detaillierte Analyse der Absorptionssignale der angeregten Zustände in spektralen Regionen, in denen Signale verschiedener Zustände stark überlappen. Angewandt auf β -Carotin lieferte diese Methode bisher keine Hinweise auf die Beteiligung von dunklen Zuständen zwischen S_2 und S_1 . In einem Fall wurde jedoch eine Absorption des S_2 -Zustands im sichtbaren Bereich beobachtet,^[57] in einem weiteren Experiment bei tiefen Temperaturen wurde das Modell der Population eines schwingungsangeregten Grundzustands durch impulsive stimulierte Raman-Streuung bestätigt.^[10] Auch die Interpretation von entarteten Vier-Wellen-Misch-

Experimenten (*degenerate four wave mixing*, DFWM) an Carotinoiden kam bisher ohne Beteiligung zusätzlicher Zustände zu S_2 und S_1 aus.^[58-65] Durch Anwendung einer DFWM-Sequenz, welche resonant zu einem elektronischen Übergang vom Grundzustand aus ist, können die Schwingungen angeregter Zustände beobachtet werden (Abbildung 2.7 (a)). Ähnlich wie in der Methode der transienten Absorption ergibt sich dabei jedoch die Schwierigkeit, dass die mit DFWM detektierten Moden ohne theoretische Vorkenntnisse einem elektronischen Zustand nicht zweifelsfrei zugeordnet werden können, da das Signal immer auch einen Beitrag des Grundzustands enthält.^[66-68]

Am besten geeignet zur zeitaufgelösten Untersuchung der Dynamik der angeregten Zustände von Carotinoiden wäre daher eine Kombination der beiden genannten Methoden, also von transientser Absorption mit DFWM. Eine solche Kombination stellt die Methode des Pump-DFWM dar, bei der das System erst in den angeregten Zustand versetzt wird, bevor eine DFWM-Sequenz die Relaxationsdynamik abfragt. Diese Methode wurde deshalb in dieser Arbeit zur Untersuchung der Carotinoiddynamik verwendet und soll im folgenden Abschnitt vorgestellt werden, bevor im Kapitel 3 die nötigen theoretischen Hintergründe zur Interpretation des gemessenen Signals gegeben und in Kapitel 4 der experimentelle Aufbau erläutert wird.

Zusammenfassend kann an dieser Stelle festgehalten werden, dass es auf die Schlüsselfrage, weshalb die S_2 -Lebensdauer mit zunehmender Konjugationslänge kürzer anstatt länger wird, noch immer keine eindeutige Antwort gibt. Zwar konnten unter Zuhilfenahme verschiedener Methoden die Energien und auch Lebensdauern der meisten Zustände in Carotinoiden inzwischen bestimmt werden (vgl. Abbildung 2.6 am Beispiel von β -Carotin), für eine endgültige Lösung des Rätsels um die Abweichung von der Energielückenregel ist jedoch noch die Klärung der folgenden wichtigsten drei Punkte nötig:

1. Sind die S^* -Zustände in Carotinoiden in Lösung und im Komplex identisch? Gibt es evtl. verschiedene Zustände, die in derselben spektralen Region absorbieren und ähnliche Zeitkonstanten aufweisen? Die bisherigen Erkenntnisse zu diesen Fragen sind sehr widersprüchlich, was vor allem durch die Schwierigkeit, sich spektral überlagernde Signale unterschiedlicher Zustände im transienten Absorptionssignal zu unterscheiden, hervorgerufen wird. Auch gestaltet sich ein direkter Vergleich eines Carotinoids in den beiden Umgebungen durch die vielfältigen Signalbeiträge der anderen Moleküle des Komplexes, wie z.B. der Chlorophyll-Moleküle, schwierig.
2. Die Beteiligung eines schwingungsangeregten Grundzustands an der Relaxation gelöster Carotinoide scheint zuverlässig nachgewiesen. Über die Art, wie dieser hot- S_0 -Zustand

populiert wird, ob ausschließlich über Relaxation oder auch über ISRS, herrscht jedoch noch Uneinigkeit. Aktuelle Untersuchungen dieses Aspekts zeigen Hinweise für das Stattfinden von ISRS-Prozessen^[10] bzw. können diese zumindest nicht vollständig ausschließen.^[44] Eine Studie, die anhand von nahezu identischen Signalen bei spektral breit- und schmalbandiger Anregung die Population von hot-S₀ über ISRS definitiv ausschließen sollte,^[69] ist aufgrund des zu geringen Bandbreitenunterschieds der Anregungsspektren wenig überzeugend.

3. Sind die dunklen Zustände ($3A_g^-$ und $1B_u^-$) an der Relaxation der Carotinoide beteiligt? Bisher gibt es vorwiegend indirekte Hinweise auf eine solche Beteiligung.^[49,70] Eine direkte Beobachtung in transienter Absorption wird zwar postuliert, sollte jedoch in Anbetracht der verwendeten Impulsdauer sowie der Datenqualität kritisch hinterfragt werden.^[71] Die vorliegende Arbeit zeigt, dass spektroskopische Methoden höherer Ordnung gute Voraussetzungen für die Beobachtung kurzlebiger dunkler Zustände besitzen, und kann damit einen wichtigen Beitrag zur Klärung dieser dritten Frage liefern.

2.2 Pump-DFWM

Pump-DFWM ist eine zweidimensionale Methode, in der die DFWM-Sequenz nur dann ein resonant verstärktes Signal erzeugt, wenn vorher ein Initial-Pump-Impuls in den zu untersuchenden Zustand angeregt hat (Abbildung 2.7 (b)). Im Gegensatz zur elektronischen 2D-Spektroskopie ist Pump-DFWM eine reine Zeitdomänen-Technik, die zeitliche Auflösung ist dabei durch die Kreuz-Korrelation zwischen den ultrakurzen Initial-Pump- und DFWM-Impulsen bestimmt.^[11,72-73] Im Vergleich zu den auf Frequenzdomänen basierten Methoden, bei denen die Schwingungen nur bei dem durch die Vibrationsenergie vorgegebenen Versatz zum Pump-Impuls auftreten können, ergibt sich beim Pump-DFWM der zusätzliche Freiheitsgrad der Detektionswellenlänge. Die spektrale Auflösung ist durch die natürliche Linienbreite der Schwingungsmoden begrenzt. Die simultane Erfassung von struktureller und elektronischer Dynamik sowie die Ermöglichung einer Unterscheidung der Dynamik vibronischer und elektronischer Natur prädestinieren Pump-DFWM für die Untersuchung der Dynamik von angeregten Zuständen. Oberlé *et al.*^[58] zeigten dies 1995 mit Pikosekundenimpulsen an *trans*-Stilben in Lösung.

In der Femtosekunden-Zeitskala etablierten Motzkus *et al.*^[11] Pump-DFWM für die Darstellung einfacher molekularer Gasphasenreaktionen in Echtzeit. In dieser Arbeit, in der

unter anderem die bimolekulare Reaktion von $\text{Na} + \text{H}_2$ untersucht wurde, erlaubte das vorhandene CPM Femtosekunden-Lasersystem nur eine spektrale Lage sowohl des Initial-Pump-Impulses als auch der DFWM-Impulse nahe der Natrium-D-Linie, so dass ausschließlich die atomare Natrium-Dynamik beobachtet werden konnte. Theoretische Überlegungen zeigten jedoch, wie verschiedene Pump-DFWM-Ansätze bei stärker nicht-resonanter Anregung Informationen sowohl über die Grund- als auch über die angeregte Zustandsdynamik des bimolekularen Systems liefern können. Durch geschickte zeitliche und spektrale Anordnung der Laserimpulse sollte es möglich sein, die Potentialflächen abzubilden und Kreuzungs- bzw. Quench-Wahrscheinlichkeiten zu bestimmen.

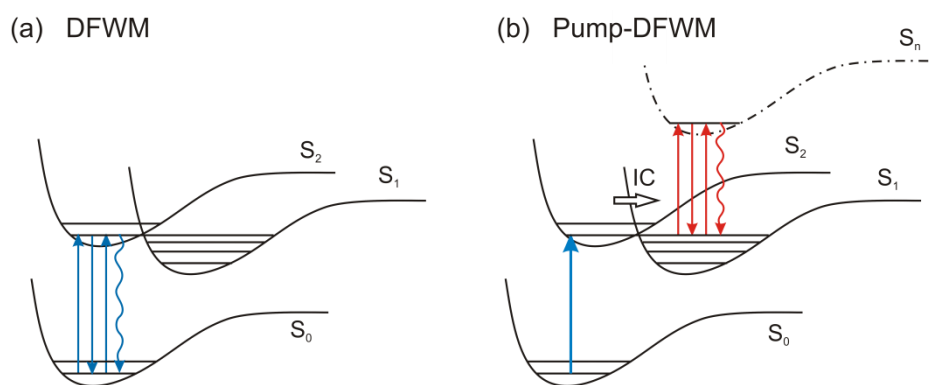


Abbildung 2.7: (a) Anregungsschema eines resonanten DFWM Experimentes anhand der Energie-Zustände von Carotinoiden. (b) Anregungsschema eines Pump-DFWM Experimentes; der Initial-Pump-Impuls regt in den S_2 -Zustand an. Anschließend findet interne Konversion (IC) in den S_1 -Zustand statt, auf welchem resonantes DFWM durchgeführt werden kann.

Weiterhin wurde mit Hilfe von Pump-DFWM die Schwingungsdynamik angeregter Zustände in Brom-Molekülen untersucht.^[72-73] Durch spektrale Aufschlüsselung des DFWM-Signals konnten die Beiträge zweier Zustände ($E(0_g^2)$ und $B_3\Pi(0_u^+)$), deren zeitliche Dynamik überlappt, identifiziert werden.^[72]

Auch zur Untersuchung der Relaxationsdynamik von Carotinoiden in Lösung wurden Pump-Vier-Wellen-Misch-Techniken bereits angewandt.^[12-13,59-60,74] Siebert *et al.* verwendeten Pump-CARS (*pump-coherent anti-Stokes Raman scattering*) zur Nachverfolgung der vibronischen Repopulation des Grundzustands von β -Carotin.^[55] Hauer *et al.* analysierten die strukturelle und elektronische Entwicklung von β -Carotin nahe der vermuteten konischen Durchschneidung zwischen S_2 und S_1 mit Pump-DFWM.^[12] Pump-DFWM ermöglicht außerdem die Analyse der Dynamik der Schwingungsmoden im angeregten Zustand mit hoher spektraler und zeitlicher Auflösung.^[13] Dank der zusätzlichen spektralen Achse konnten die Population und Depopulation der individuellen Moden in der Zeit sowie der Prozess der

internen Energie-Umverteilung in den jeweiligen elektronischen Zuständen im Detail untersucht werden. Dieser Aspekt stellt Pump-DFWM gegenüber anderen Methoden, mit denen zeitaufgelöst die Schwingungsspektren der einzelnen Zustände beobachtet werden können, wie z.B. Femtosekunden stimulierter Raman-Spektroskopie (FSRS),^[75] heraus. Eine Verknüpfung zwischen der elektronischen Populationsdynamik und der Schwingungsdynamik ist mit der Frequenzdomänen basierten FSRS allein nicht möglich, für Informationen über die Populationsdynamik müssen zusätzliche Methoden wie TA herangezogen werden.

Die Möglichkeit, Schwingungskohärenzen in Pump-DFWM zu beobachten, beruht auf der hintergrundfreien Detektion des Signals. Diese Detektion bietet Vorteile in Bezug auf das Signal-zu-Rausch-Verhältnis, führt allerdings andererseits zu Interferenzeffekten. Die Interferenz zwischen den Kohärenzbeiträgen und dem intensiven elektronischen Beitrag des Signals führt zu einer Verstärkung der ersteren und macht sie damit überhaupt erst beobachtbar. Interferenzen zwischen verschiedenen Signalen können dagegen zu verfälschten zeitlichen Verläufen der Schwingungsamplituden führen. In komplizierten molekularen Systemen ist also ein sorgfältiger Vergleich der Schwingungsdynamik mit anderen Methoden wie FSRS oder Pump-IVS (*pump-impulsive vibrational spectroscopy*) notwendig.

Die Interpretation des Pump-DFWM-Signals beruhte in den bisherigen Arbeiten auf Überlegungen, welche Prozesse in der gegebenen Geometrie und zeitlichen Abfolge der Laserimpulse möglich sind und welche davon wiederum die wahrscheinlichsten Prozesse darstellen. Die einzelnen Beiträge, die das reine DFWM-Signal auf dem elektronischen Grundzustand bestimmen, wurden bereits ausgiebig anhand numerischer Simulationen analysiert^[63,76] und auch der Einfluss experimenteller Voraussetzungen wie Chirp der Laserimpulse ist für DFWM gut verstanden.^[68] Bei Grundzustands-DFWM fallen jedoch viele der Beiträge, die bei DFWM auf dem angeregten Zustand (Pump-DFWM) eine wichtige Rolle spielen, weg, so dass eine Zuordnung der Signalbeiträge zu den jeweiligen Zuständen erleichtert wird.

In Kapitel 3.3 dieser Arbeit wird nun abgeschätzt, wie viele Beiträge zum gemessenen Pump-DFWM-Signal bei Untersuchung eines komplexen molekularen Systems möglich sind. Diese Anzahl ist aufgrund der vielen dicht beieinander liegenden angeregten elektronischen Zustände in Biomolekülen so groß, dass eine einfache Abschätzung, welche dieser Beiträge das Signal dominieren, nahezu unmöglich wird. Numerische Simulationen des Pump-DFWM-Signals sind deshalb zur eindeutigen Interpretation der Messergebnisse unabdingbar und werden im Rahmen dieser Arbeit erstmalig durchgeführt. Auf diese Weise kann ein umfassendes Bild von der Relaxationsdynamik in Carotinoiden erstellt werden.

3 Simulation des Pump-DFWM-Signals

Die Untersuchung der Dynamik von kurzlebigen angeregten Zuständen komplexer molekularer Systeme stellt eine große Herausforderung für die Spektroskopie dar. Für die zeitaufgelöste Verfolgung solcher extrem schneller Vorgänge im sub-pico-Sekunden-Bereich eignet sich besonders die nicht-lineare Spektroskopie. Insbesondere Vier-Wellen-Mischen (*four wave mixing*, FWM) hat sich, wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt, bei der Untersuchung molekularer Dynamiken als leistungsstarke spektroskopische Methode erwiesen.^[11,77-80] Als Phänomen der nicht-linearen Optik besitzt diese Methode viele Freiheitsgrade, welche die Untersuchung unterschiedlicher Aspekte, wie z.B. der molekularen Schwingungsdynamik und der Dynamik elektronischer Population, ermöglichen. Die Signalintensität von Vier-Wellen-Misch-Techniken skaliert mit $N^2|\mu|^8$, wodurch Form und Intensitätsmuster der Spektren im Vergleich zu anderen nicht-linearen Methoden stark verändert sind. Bei den in dieser Arbeit untersuchten gelösten natürlich vorkommenden Farbstoffen mit hohen Übergangsdipolmomenten ist dadurch das FWM eine empfindlichere Methode zur Analyse von Schwingungsphänomenen als z.B. die häufig verwendete transiente Absorption.

Ohne fundierte theoretische Kenntnisse über die Signalentstehung ist eine Interpretation des FWM-Signals allerdings äußerst schwierig. In dieser Arbeit wurden deshalb numerische Simulationen des Pump-DFWM-Signals entwickelt, die in diesem Kapitel vorgestellt werden. Zunächst werden die theoretischen Grundlagen für die FWM-Methoden dargestellt. Im ersten Abschnitt 3.1 wird dabei die Entstehung des FWM-Signals im Bild des transienten Gitters erläutert. Auf die verschiedenen Varianten des Vier-Wellen-Mischens wird in Abschnitt 3.2 eingegangen. In Abschnitt 3.3 dieses Kapitels werden schließlich die mathematischen Ausdrücke, die zur Berechnung des FWM-Signals nötig sind, gezeigt, bevor im letzten Abschnitt 3.4 die Umsetzung der numerischen Simulationen des DFWM- bzw. Pump-DFWM-Signals vorgestellt wird.

3.1 Entstehung des Signals im Vier-Wellen-Misch-Prozess

Die Antwort von Materie auf eine Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung kann makroskopisch durch die Polarisation P beschrieben werden, welche mit einer Taylor-Entwicklung im elektrischen Feld E ausgedrückt werden kann.

$$\begin{aligned} P &= P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots \\ &= \varepsilon_0 [\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots] \end{aligned} \quad (3.1)$$

$\chi^{(n)}$ ist dabei die Suszeptibilität der Ordnung n und ε_0 die Permeabilität des Vakuums. Lineare Prozesse wie Absorption und Dispersion von Strahlung hängen mit Polarisierungen erster Ordnung zusammen. Terme höherer Ordnung der Polarisation kommen nur bei großen elektrischen Feldstärken, welche z.B. mit ultrakurzen Laserimpulsen erzeugt werden können, zum Tragen. Die Polarisation zweiter Ordnung ist für Drei-Wellen-Misch-Prozesse wie Differenz- und Summenfrequenzbildung, die der dritten Ordnung für die hier betrachteten Vier-Wellen-Misch-Prozesse verantwortlich. In isotropen Medien verschwindet die Polarisation zweiter Ordnung aus Symmetriegründen.

Das externe elektrische Feld kann vereinfachend als Summe von ebenen Wellen beschrieben werden.

$$E(\mathbf{r}, t) = \sum_n E_n(t) \exp(i\mathbf{k}_n \mathbf{r} - i\omega_n t) + c.c. \quad (3.2)$$

Hierbei bezeichnet $E_n(t)$ die zeitliche Einhüllende des n -ten Impulses, ω_n ist dessen mittlere Frequenz und \mathbf{k}_n der Wellenvektor in der Ausbreitungsrichtung der Frequenz ω_n . Das detektierte Signal eines Vier-Wellen-Misch-Prozesses entsteht durch die Wechselwirkung der Probe mit drei eingestrahnten Laserimpulsen mit $n = 1, 2$ und 3 .

Zum Verständnis der Vorgänge während eines Vier-Wellen-Misch-Prozesses wird häufig das Bild eines transienten Gitters herangezogen.^[81-82] Veranschaulicht formuliert erzeugt die Wechselwirkung des ungestörten Systems mit dem ersten Impuls durch eine Absorption eine Polarisation erster Ordnung $P^{(1)}(t)$ im angeregten Zustand, welche aus einer Phasenkopplung des angeregten Zustands mit dem elektronischen Grundzustand besteht. Diese Polarisation erster Ordnung nimmt aufgrund von Wechselwirkungen des molekularen Systems mit der Umgebung, wie z.B. durch Stöße, mit der Zeit wieder ab. Diese Wechselwirkungen bewirken

Fluktuationen in der Energie der molekularen Zustände und führen so zu einer nicht-periodischen Entwicklung des Phasenfaktors. Durch diesen Verlust der Kohärenz sowie Relaxation der elektronischen Population aus dem angeregten in den Grundzustand wird die durch die Wechselwirkung mit dem ersten Impuls entstandene Polarisation gedämpft. Diesen zwei Vorgängen werden im Allgemeinen die Zeitkonstanten T_2 und T_1 zugeordnet. Den reinen Verlust an der Phasenbeziehung bzw. Kohärenz zwischen den beiden Zuständen beschreibt die Zeitkonstante T_2^* . Zu beobachten ist allerdings im Allgemeinen eine modifizierte Dämpfungszeit T_2 , welche sich aus T_2^* sowie den Lebensdauern des Grund- und des angeregten Zustands, $T_{1,e}$ und $T_{1,g}$, zusammensetzt.^[83]

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^*} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{T_{1,g}} + \frac{1}{T_{1,e}} \right) \quad (3.3)$$

Die Beschreibung der Relaxation der Polarisation mit T_2 gilt für den Grenzfall eines homogenen Ensembles. Da reale Systeme im Allgemeinen sowohl homogene als auch inhomogene Anteile besitzen, nimmt die Polarisation deutlich schneller als mit T_2 ab.

Je nach verwendeter spektroskopischer Methode sind diese Zeitkonstanten in unterschiedlichen Beiträgen des detektierten Signals wiederzufinden.

Trifft der zweite Impuls im System ein, so wechselwirkt er mit der Polarisation, die durch den ersten Impuls erzeugt wurde. Impuls 2 durchläuft die Probe in Richtung \mathbf{k}_2 , wodurch ein phasenabhängiges Interferenzmuster, ein sogenanntes optisches Gitter, entsteht. Die Wechselwirkung des zweiten Impulses mit der Polarisation kann auf zwei unterschiedliche Weisen erfolgen. Im ersten Fall wird eine Emission induziert und das System wird zurück in den Grundzustand g versetzt. Im zweiten Fall wird durch erneute Absorption ein Gitter im angeregten Zustand e erzeugt. Die durch die Wechselwirkung mit dem zweiten Impuls hervorgerufene Polarisation zweiter Ordnung setzt sich aus beiden Prozessen zusammen.

In Abbildung 3.1 (a) ist die Wechselwirkung der durch den ersten Impuls induzierten Polarisation mit dem elektrischen Feld des zweiten Impulses im Bild des transienten Gitters veranschaulicht. Die Stellen konstruktiver Interferenz entsprechen einer großen Populationsdifferenz zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand, da dort eine hohe Intensität auf die Probe einwirkt. Entsprechend liegt an den Stellen destruktiver Interferenz ein geringer Populationsunterschied vor. Das optische Gitter wandelt sich also im Falle der Übereinstimmung der Frequenzen ω_1 und ω_2 mit molekularen Resonanzfrequenzen in ein

Populationsgitter mit der Gitterkonstante d um. Das Populationsgitter zerfällt mit der Populationsdifferenz zwischen elektronisch angeregtem und Grundzustand. Dieser Zerfall wird durch die Zeitkonstante T_1 beschrieben.

Die Einstrahlung eines dritten Impulses in Richtung \mathbf{k}_3 erzeugt schließlich eine Polarisation dritter Ordnung, welche sich aus einer induzierten Absorption und einer induzierten Emission zusammensetzt. Im Bild des transienten Gitters (Abbildung 3.1 (b)) wird die eintreffende Welle ω_3 unter Einhaltung der Bragg-Bedingung an dem von den ersten beiden Wellen erzeugten Gitter gebeugt, die gebeugte Welle wird als Signal detektiert und stellt die vierte Welle im Vier-Wellen-Misch-Experiment dar.

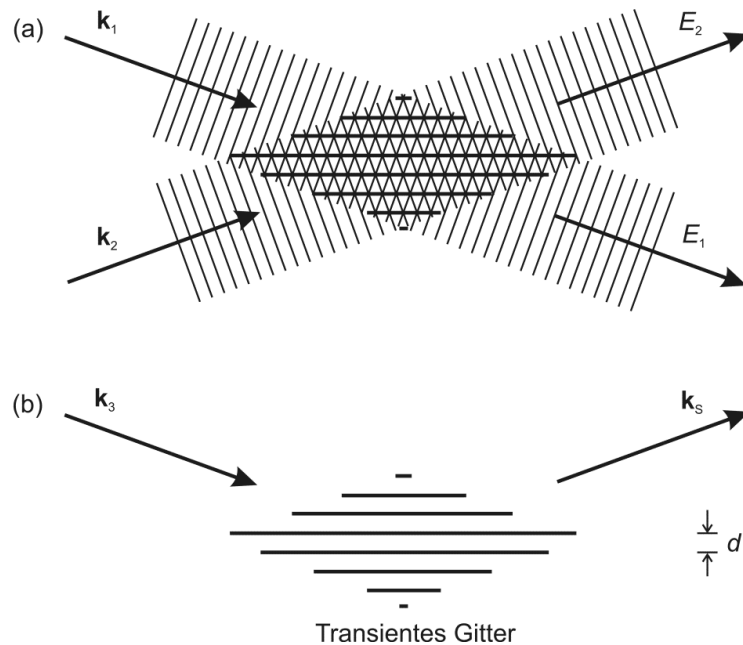


Abbildung 3.1: DFWM-Prozess im Bild des transienten Gitters. (a) Die Überlagerung der Impulse in Richtung \mathbf{k}_1 und \mathbf{k}_2 führt zu einem Interferenzmuster in Form eines Gitters mit der Gitterkonstante d . (b) Ein dritter Impuls mit Richtung \mathbf{k}_3 wird in Bragg-Reflexion in die phasenangepasste Richtung \mathbf{k}_s gebeugt.

Zur Untersuchung molekularer Dynamik mittels zeitaufgelösten Vier-Wellen-Mischens können demnach zwei Zeitfenster variiert werden. Eine Veränderung des zeitlichen Abstandes zwischen den Impulsen 1 und 2 gibt Auskunft über die Dephasierung der durch den ersten Impuls erzeugten Polarisation erster Ordnung, welche im Grenzfall eines homogenen Ensembles mit der Zeitkonstanten T_2 beschrieben werden kann. Im zweiten Zeitfenster zwischen dem zweiten und dritten Impuls entwickelt sich das von den ersten beiden Impulsen induzierte Populationsgitter mit T_1 .

3.2 Die verschiedenen Vier-Wellen-Misch-Methoden

Die Verwendung von drei Impulsen im FWM-Experiment lässt viele Möglichkeiten für die zeitliche Impulsreihenfolge, die räumliche Anordnung und die Detektionsrichtung zu. Variation dieser Parameter führt zu unterschiedlichen experimentellen Methoden, die jeweils für verschiedene Anwendungszwecke geeignet sind. In diesem Abschnitt werden die verschiedenen FWM-Methoden vorgestellt und anhand ihrer experimentellen Parameter unterschieden.

Das homodyn detektierte FWM-Signal ergibt sich allgemein aus dem Quadrat der Polarisation dritter Ordnung, da diese in isotropen Medien den ersten nicht verschwindenden nicht-linearen Term darstellt.^[84]

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} dt |P^{(3)}(\mathbf{k}, t)|^2 \quad (3.4)$$

Das Signal erscheint im Prinzip in allen acht möglichen Richtungen $\mathbf{k}_S = \pm \mathbf{k}_1 \pm \mathbf{k}_2 \pm \mathbf{k}_3$, wobei jede Kombination der Vorzeichen möglich ist. Bei gegebener räumlicher Anordnung der drei Strahlen sowie der Detektion reduzieren sich die möglichen Kombinationen dadurch, dass manche Signale an Stellen entstehen, an denen nicht detektiert wird. Für die in dieser Arbeit verwendete *folded BOXCARS* Geometrie,^[11] bei der die drei Laserstrahlen auf drei Ecken eines Quadrats liegen und das Signal auf der vierten Ecke detektiert wird, bleibt bei festgelegter Laserimpulsreihenfolge (siehe Abbildung 3.2 (a) sowie Abbildung 3.3) nur die Kombination $\mathbf{k}_S = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3$ übrig.

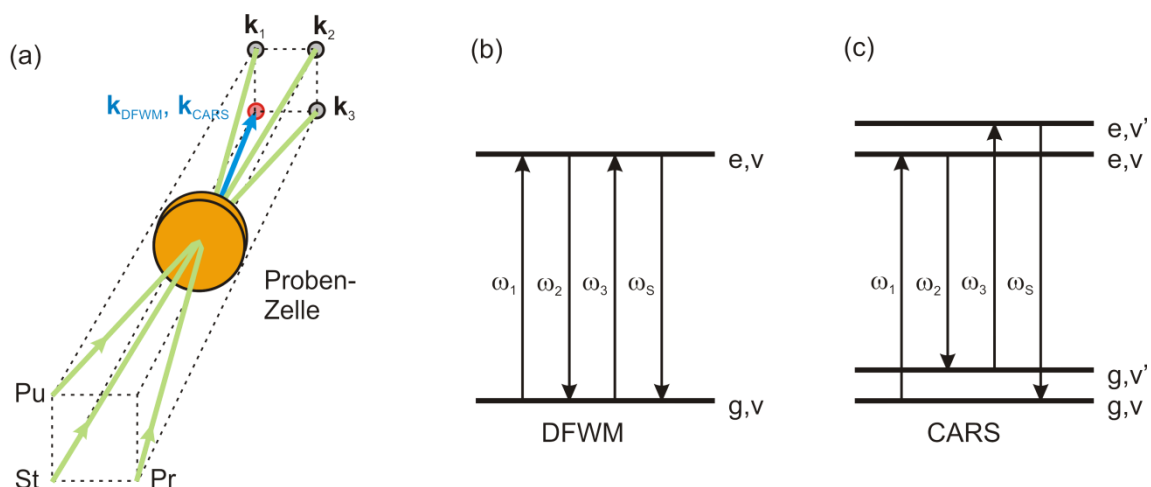


Abbildung 3.2: (a) Anordnung der Wellenvektoren in der *folded BOXCARS* Geometrie. Das DFWM- bzw. CARS-Signal (roter Kreis) entsteht auf der vierten Ecke des aus den DFWM-Wellenvektoren gebildeten Quadrats (vgl. Abbildung 3.4) (b) Energiediagramm für den DFWM-Prozess und (c) den CARS-Prozess.

In dieser Richtung wird bei den Methoden des CARS (*coherent anti-Stokes Raman scattering*) und des entarteten Vier-Wellen-Mischens (*degenerate four wave mixing*, DFWM) detektiert.^[11,85] Diese beiden Methoden unterscheiden sich danach, ob die Frequenzen der eingestrahlten Impulse unterschiedlich oder gleich sind. Die Energiediagramme des DFWM- und des CARS-Prozesses sind in Abbildung 3.2 (b) und (c) dargestellt. Von dem letzteren Prozess leitet sich die gebräuchliche Nomenklatur der Laserimpulse in Vier-Wellen-Misch-Techniken ab. Impuls 1 in Abbildung 3.2 wird demnach als Pump-Impuls (Pu) bezeichnet, Impuls 2 als Stokes-Impuls (St). Der dritte Impuls fragt die von den ersten beiden Impulsen induzierte Dynamik ab und wird als Probe-Impuls (Pr) bezeichnet.

Entspricht beim CARS-Prozess die Energiedifferenz der ersten beiden Impulse der eines Raman-Niveaus, so wird die zugehörige Schwingung kohärent angeregt. Im Gegensatz hierzu gilt beim DFWM, dass alle drei Impulse dieselbe Energie besitzen, wodurch bei monochromatischen Wellen keine Raman-Niveaus angeregt werden können. Bei ultrakurzen Laserimpulsen können jedoch aufgrund der großen spektralen Bandbreite auch bei gleicher Zentralfrequenz der Impulse CARS-Prozesse stattfinden. Die Differenzierung zwischen DFWM und CARS beruht in der Femtosekunden-Spektroskopie daher auf der Unterscheidung zwischen Vier-Wellen-Mischung mit gleicher Zentralfrequenz aller Eingangswellen und solcher mit unterschiedlichen Zentralfrequenzen.

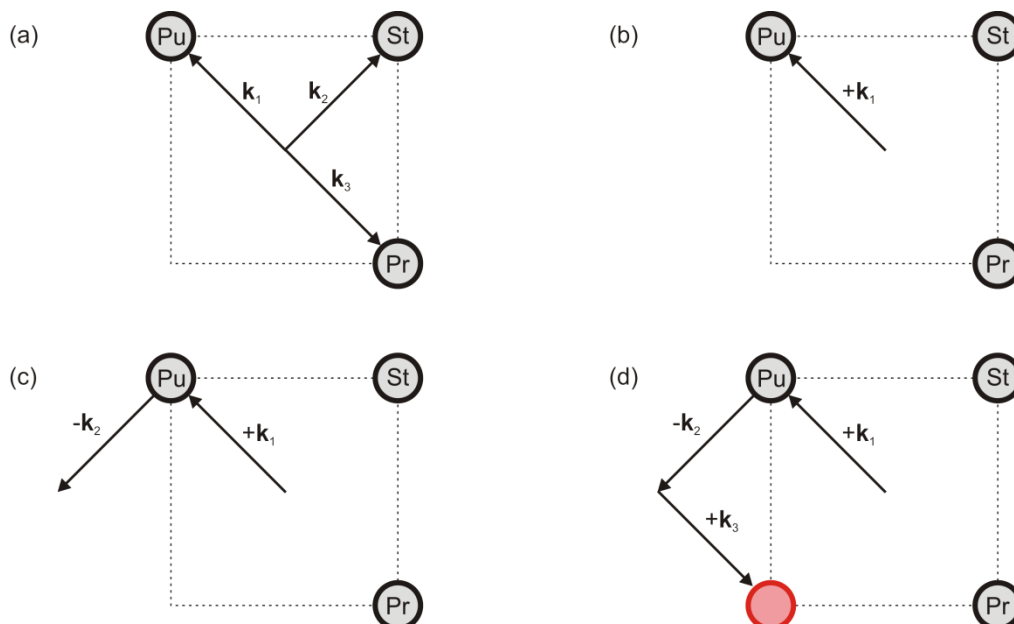


Abbildung 3.3: Signalentstehung in der *folded BOXCARS* Geometrie mit Phasenanpassungsbedingung $\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3$ und der Impulsreihenfolge Pu, St, Pr. (a) Die räumliche Anordnung der Impulse ist durch das Experiment gegeben. Der Wellenvektor des ersten Impulses (Pu) trägt mit positivem Vorzeichen zur Signalentstehung bei (b), der des zweiten Impulses (St) mit negativem Vorzeichen (c). Das DFWM-Signal (rot) entsteht nach Wechselwirkung mit dem positiven dritten Wellenvektor (Pr) auf der vierten Ecke des Quadrats (d).

Wird die zeitliche Abfolge der Laserimpulse jedoch verändert, also z.B. der Stokes-Impuls vor dem Pump-Impuls eingestrahlt, verändert sich auch die Abfolge der Wellenvektoren, so dass das DFWM-Signal in einer anderen Richtung erscheint. Allerdings kann in diesem Fall eine andere Kombination der Vorzeichen der Wellenvektoren wiederum zu einem Signal führen, das in der gegebenen Detektionsgeometrie beobachtet werden kann. Die verschiedenen Stellen, an denen das FWM-Signal für alle 8 möglichen Kombinationen der Wellenvektoren bei allen 6 möglichen zeitlichen Abfolgen der Impulse entsteht, sind in Abbildung 3.4 gezeigt. Eine exemplarische Erklärung der in Abbildung 3.4 gezeigten Diagramme erfolgt in Abbildung 3.3 für die Anordnung $\mathbf{k}_S = \mathbf{k}_{Pu} - \mathbf{k}_{St} + \mathbf{k}_{Pr}$. Es zeigt sich, dass in der in dieser Arbeit gewählten Detektionsrichtung sechs verschiedene Signale beobachtet werden können: Das bereits genannte DFWM-Signal bei den Kombinationen $\mathbf{k}_S = \mathbf{k}_{Pu} - \mathbf{k}_{St} + \mathbf{k}_{Pr}$ und $\mathbf{k}_S = \mathbf{k}_{Pr} - \mathbf{k}_{St} + \mathbf{k}_{Pu}$, das sogenannte Photonen-Echo-Signal (PE) bei $\mathbf{k}_S = \mathbf{k}_{St} - \mathbf{k}_{Pu} + \mathbf{k}_{Pr}$ und $\mathbf{k}_S = \mathbf{k}_{St} - \mathbf{k}_{Pr} + \mathbf{k}_{Pu}$ sowie das Double-Quantum-Coherence-Signal (DQC) bei $\mathbf{k}_S = \mathbf{k}_{Pr} - \mathbf{k}_{Pu} + \mathbf{k}_{St}$ und $\mathbf{k}_S = \mathbf{k}_{Pu} - \mathbf{k}_{Pr} + \mathbf{k}_{St}$. Beim Photonen-Echo wird genutzt, dass der zweite Impuls der FWM-Sequenz zu einer Rephasierung der Phasenbeziehung aller Kohärenzen führt. Auf diese Weise kann das Signal frei von inhomogener Verbreiterung beobachtet werden. Bei der Methode der Double-Quantum-Coherence hingegen erzeugen die ersten beiden Impulse eine Kohärenz zwischen dem elektronischen Grund- sowie einem doppeltangeregten Zustand.

Solange die Laserimpulse zeitlich vollständig getrennt voneinander eingestrahlt werden, wird das Signal nur eines dieser Prozesse detektiert. Sobald die Impulse zeitlich jedoch überlappen, können mehrere Prozesse eine Rolle spielen, wodurch die Interpretation des beobachteten Signals deutlich komplizierter wird.

\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_3	Pu → St → Pr	St → Pu → Pr	Pr → Pu → St	Pr → St → Pu	St → Pr → Pu	Pu → Pr → St
Prozesse nicht möglich - - -						
- - +						
- + -						
+ - -						
PE - + +						
DFWM + - +						
DQC + + -						
+ + +						

Abbildung 3.4: Stellen der FWM-Signalentstehung bei Anordnung der drei Laserstrahlen in der *folded BOXCARS* Geometrie. Bei gleichbleibender räumlicher Anordnung der Pump-, Stokes- und Probe-Strahlen (siehe Abbildung 3.2 (a)) kann die zeitliche Abfolge variiert werden, wofür es sechs Möglichkeiten gibt (obere Zeile). Außerdem gibt es acht Möglichkeiten, die Vorzeichen der Wellenvektoren zu vertauschen (erste Spalte). Die Prozesse, bei denen alle drei Wellenvektoren negativ sind, sind physikalisch nicht möglich, da in diesem Fall alle Wechselwirkungen zu Emissionen führen würden. Hierbei ist zu beachten, dass das Signal immer eine Emission darstellt. Somit bleiben sechs Möglichkeiten, bei denen das Signal auf der vierten Ecke des Quadrats entsteht, der Stelle, an der in dieser Arbeit detektiert wurde (rot eingekreist). Die Prozesse des Photonen-Echos (PE, $\mathbf{k}_{\text{PE}} = -\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3$), DFWM ($\mathbf{k}_{\text{DFWM}} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3$) und Double-Quantum-Coherence (DQC, $\mathbf{k}_{\text{DQC}} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3$) können jeweils bei zwei unterschiedlichen zeitlichen Impulsabfolgen beobachtet werden.

3.3 Berechnung des FWM-Signals

Wie im vorangegangenen Abschnitt deutlich wurde, tragen bei festgelegter räumlicher Anordnung der Laserimpulse sowie der Detektionseinheit mehrere verschiedene Prozesse zur FWM-Signalentstehung bei. Selbst wenn auch die zeitliche Reihenfolge der Impulse festgelegt wird und die Impulse nicht überlappen, bleibt zwar nur eines der 48 Diagramme in Abbildung 3.4 für die Signalentstehung übrig, allerdings gibt es für jedes dieser Diagramme wiederum 8 Prozesse^[85] (vgl. Abbildung 3.7) und wenn berücksichtigt wird, dass das von den ersten beiden Impulsen erzeugte Populationsgitter relaxieren kann, bevor der Probe-Impuls es abfragt, sind noch weitere 8 Prozesse möglich (Abbildung 3.8).

Betrachtet man ein einfaches System, das durch ein Zwei-Niveau-Modell ausreichend beschrieben wird, und geht außerdem davon aus, dass sich vor Eintreffen des ersten Laserimpulses die gesamte Population des Systems im elektronischen Grundzustand befindet, fallen viele dieser möglichen Terme weg und eine phänomenologische Interpretation des gemessenen FWM-Signals scheint möglich. Sobald das untersuchte System jedoch komplexer wird (beispielsweise wie die hier untersuchten Carotinoide, vgl. Kapitel 2.1), tragen so viele verschiedene Prozesse zum gemessenen Signal bei, dass eine korrekte Interpretation schwierig oder sogar unmöglich wird. In diesem Fall ist es unumgänglich, das FWM-Signal numerisch zu simulieren und dabei verschiedene Ratenmodelle für mögliche Relaxationswege zu testen. Auf diesem Wege kann sicher herausgefunden werden, welche Prozesse eine wichtige Rolle für das jeweilige Signal spielen und wie die molekularen Dynamiken im Signal widerspiegelt werden. Die Grundlagen für eine solche numerische Berechnung des DFWM-Signals bei unterschiedlichen experimentellen Bedingungen (wie z.B. Impulslänge oder zeitlicher Impulsabfolge) werden in den folgenden Abschnitten gelegt.¹ Wie in Gleichung (3.4) ersichtlich, wird das FWM-Signal durch die Polarisation dritter Ordnung bestimmt, welche im Abschnitt 3.3.1 beschrieben wird. Für die Berechnung der Polarisation wiederum sind die Antwortfunktionen der verschiedenen Prozesse nötig (Abschnitt 3.3.2). In Abschnitt 3.3.3 wird schließlich die Linienverbreiterungsfunktion erläutert, welche die

¹ Die Darstellung der verschiedenen Prozesse erfolgt in dieser Arbeit im Liouville-Raum über die Dichtematrix, was eine bildliche Darstellung in Form von Feynman-Diagrammen ermöglicht. In dieser Art von Darstellung ist der zeitliche Verlauf zwischen den Wechselwirkungen komplett berücksichtigt, so dass einzelne Prozesse, die nur bei einer experimentell nicht umgesetzten Reihenfolge der Laserimpulse eine Rolle spielen, vernachlässigt werden können. Ein alternativer Ansatz über die Wellenfunktion im Hilbert-Raum fasst alle möglichen Zeitabfolgen in einem Ausdruck bzw. in einem einzigen sog. Schleifen-Diagramm zusammen.^[84] Diese Darstellungsweise wäre geeigneter, wenn die Eigenzustände des Systems und der Umgebung explizit bekannt wären. Im Falle eines komplexen biomolekularen Systems, über das wenig bekannt ist, ist die Berechnung über die Dichtematrix aufgrund der dabei möglichen Vereinfachungen zur reduzierten Dichtematrix sinnvoller.

Informationen über die molekularen Schwingungen enthält. Diese Schwingungen werden durch CARS-Prozesse angeregt, welche wie bereits erwähnt aufgrund der großen spektralen Bandbreite der Femtosekunden-Laserimpulse auch beim DFWM mit drei Impulsen gleicher Zentralfrequenz stattfinden können. Die Umsetzung dieser theoretischen Grundlagen in numerische Simulationen wird schließlich in Kapitel 3.4 vorgestellt.

3.3.1 Die Polarisation

Die Polarisation dritter Ordnung, die für die Berechnung des FWM-Signals in der hier gewählten Detektionsrichtung nötig ist (vgl. Gleichung (3.4)), setzt sich aus den Polarisationen der drei möglichen Prozesse (DFWM, PE und DQC) zusammen.

$$P^{(3)}(\mathbf{k}, t) = P_{\text{DFWM}}^{(3)}(\mathbf{k}, t) + P_{\text{PE}}^{(3)}(\mathbf{k}, t) + P_{\text{DQC}}^{(3)}(\mathbf{k}, t) \quad (3.5)$$

Jede dieser Polarisationen besteht aus der Faltung der Antwortfunktion $R(t_3, t_2, t_1)$ für den jeweiligen Prozess mit den drei elektrischen Feldern der Laserimpulse. Das externe elektrische Feld hat dabei folgende Form:

$$E(\mathbf{r}, t) = E_3(t - \tau_{23}) \exp(i\mathbf{k}_3 \mathbf{r} - i\omega_3 t) + E_2(t) \exp(i\mathbf{k}_2 \mathbf{r} - i\omega_2 t) + E_1(t + \tau_{12}) \exp(i\mathbf{k}_1 \mathbf{r} - i\omega_1 t) + c.c. \quad (3.6)$$

Für die zeitliche Anordnung der Laserimpulse bedeutet dies, dass das Zentrum von Feld $E_2(t)$ den Nullpunkt darstellt, während $E_1(t)$ um die Verzögerung τ_{12} früher eintrifft und $E_3(t)$ um τ_{23} nach hinten verschoben wird (Abbildung 3.5).

Liegen die Frequenzen aller drei Laserimpulse nahe der Übergangsfrequenz ω_{eg} , so kann für die Berechnung der Polarisation die sogenannte *Rotating Wave Approximation* (RWA) angewandt werden. Bei dieser Näherung wird genutzt, dass für jede Kombination der Impulse einige Terme der Polarisation Differenzen der optischen und elektronischen Übergangsfrequenzen ($\omega_n - \omega_{eg}$) und einige Summen dieser Frequenzen ($\omega_n + \omega_{eg}$) enthalten. Die letzteren Terme oszillieren extrem schnell und tragen daher nach den Zeitintegrationen kaum zum Gesamtsignal bei. Bei Anwendung der RWA werden diese Terme vernachlässigt. Letztlich führt die Anwendung der RWA dazu, dass nur Beiträge berücksichtigt werden, die auch bei Betrachtung ihrer Feynman-Diagramme physikalisch sinnvoll erscheinen. Die

Ausdrücke der drei verschiedenen Polarisierungen aus Gleichung (3.5), welche sich nach Anwendung der RWA ergeben, sind im Folgenden gezeigt und setzen sich aus den Faltungen der elektrischen Felder mit den jeweiligen Antwortfunktionen R zusammen.

$$\begin{aligned}
 P_{\text{DFWM}}^{(3)}(\mathbf{k}, t) &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 R_{\text{DFWM}}(t_3, t_2, t_1) \cdot \chi(t_3 + t_1) \\
 &\quad \times \{E_3(t - \tau_{23} - t_3) E_2^*(t - t_3 - t_2) E_1(t + \tau_{12} - t_3 - t_2 - t_1) \exp[i\omega_s t_3 + i(\omega_1 - \omega_2)t_2 + i\omega_1 t_1] \\
 &\quad + E_1(t + \tau_{12} - t_3) E_2^*(t - t_3 - t_2) E_3(t - \tau_{23} - t_3 - t_2 - t_1) \exp[i\omega_s t_3 + i(\omega_3 - \omega_2)t_2 + i\omega_3 t_1]\}
 \end{aligned} \tag{3.7a}$$

$$\begin{aligned}
 P_{\text{PE}}^{(3)}(\mathbf{k}, t) &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 R_{\text{PE}}(t_3, t_2, t_1) \cdot \chi(t_3 + t_1) \\
 &\quad \times \{E_3(t - \tau_{23} - t_3) E_1(t + \tau_{12} - t_3 - t_2) E_2^*(t - t_3 - t_2 - t_1) \exp[i\omega_s t_3 + i(\omega_1 - \omega_2)t_2 - i\omega_2 t_1] \\
 &\quad + E_1(t + \tau_{12} - t_3) E_3(t - \tau_{23} - t_3 - t_2) E_2^*(t - t_3 - t_2 - t_1) \exp[i\omega_s t_3 + i(\omega_3 - \omega_2)t_2 - i\omega_2 t_1]\}
 \end{aligned} \tag{3.7b}$$

$$\begin{aligned}
 P_{\text{DQC}}^{(3)}(\mathbf{k}, t) &= \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 R_{\text{DQC}}(t_3, t_2, t_1) \cdot \chi(t_3 + t_1) \\
 &\quad \times \{E_2^*(t - t_3) E_3(t - \tau_{23} - t_3 - t_2) E_1(t + \tau_{12} - t_3 - t_2 - t_1) \exp[i\omega_s t_3 + i(\omega_3 + \omega_1)t_2 + i\omega_1 t_1] \\
 &\quad + E_2^*(t - t_3) E_1(t + \tau_{12} - t_3 - t_2) E_3(t - \tau_{23} - t_3 - t_2 - t_1) \exp[i\omega_s t_3 + i(\omega_1 + \omega_3)t_2 + i\omega_3 t_1]\}
 \end{aligned} \tag{3.7c}$$

Hierbei beschreibt $\chi(t_3 + t_1)$ die inhomogene Verbreiterung, welche im Folgenden der Einfachheit halber vernachlässigt wird. Die verschiedenen Zeiten in Gleichung (3.7a) bis (3.7c) sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Die Zeiten t_1 , t_2 und t_3 stellen die Integrationsgrenzen dar und können in Abbildung 3.5 nicht sinnvoll dargestellt werden.

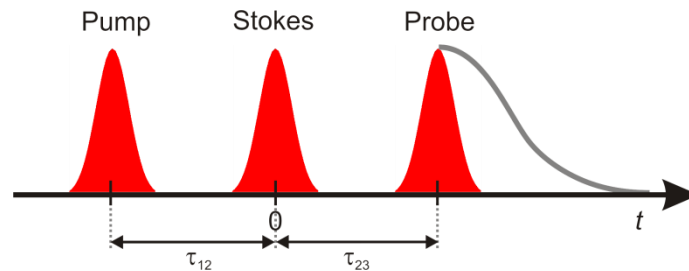


Abbildung 3.5: Definition der Zeitintervalle im DFWM-Experiment. Der Nullpunkt der übergeordneten Zeitachse t ist auf das Maximum des zweiten Laserimpulses (Stokes-Impuls) gesetzt.

τ_{12} und τ_{23} sind die bereits erwähnten Verzögerungszeiten zwischen den ersten beiden bzw. zweiten und dritten Impulsen, t stellt die übergeordnete Zeitachse dar, deren Nullpunkt beim Maximum des zweiten Laserimpulses liegt.

Bei zeitlich voneinander getrennten Impulsen wird nur ein einzelner Beitrag detektiert, z.B. der in dieser Arbeit wichtigste DFWM-Prozess mit der Impulsabfolge Pu, St, Pr.

$$P_{\text{DFWM}}^{(3)}(\mathbf{k}, t) = \left(\frac{i}{\hbar}\right)^3 \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 R_{\text{DFWM}}(t_3, t_2, t_1) \cdot \exp[i\omega_S t_3 + i(\omega_1 - \omega_2)t_2 + i\omega_1 t_1] \quad (3.8)$$

$$\times E_3(t - \tau_{23} - t_3) E_2^*(t - t_3 - t_2) E_1(t + \tau_{12} - t_3 - t_2 - t_1)$$

Das prinzipielle Aussehen der einzelnen Beiträge zur Polarisation wird in Abbildung 3.6 gezeigt. In Abbildung 3.6 (a) sind die Realteile des sich aus der gaußförmigen Einhüllenden und dem mit der Laserfrequenz oszillierenden Beitrag zusammensetzenden elektrischen Feldes sowie einer typischen Antwortfunktion entlang der t_2 -Achse verbildlicht.

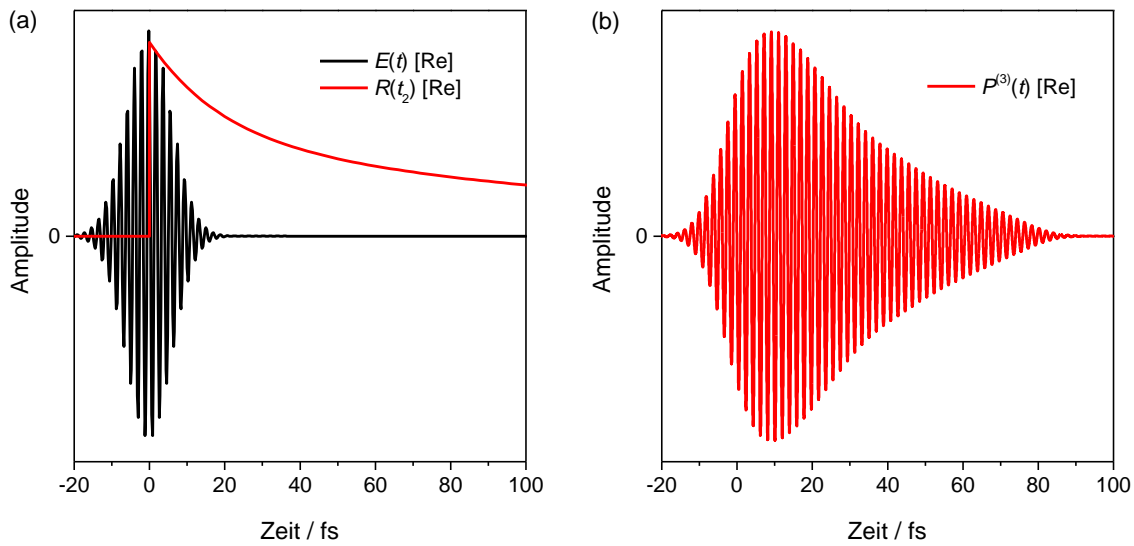


Abbildung 3.6: (a) Realteile der Beiträge zur Polarisation. Das elektrische Feld besteht aus einem gaußförmigen Impuls mit einer hier gewählten Halbwertsbreite von 10 fs und oszilliert mit der Trägerfrequenz. Die Antwortfunktion hängt von den drei Zeitachsen t_1 , t_2 und t_3 ab. Der hier gezeigte von t_2 abhängige Anteil relaxiert mit der gegebenen Populationslebensdauer. (b) Realteil der Polarisation. Die Polarisation oszilliert mit der Laserfrequenz. Der Verlauf der Einhüllenden wird durch die Faltung der drei Impulse mit der dreidimensionalen Antwortfunktion bestimmt.

Abbildung 3.6 (b) zeigt schließlich den zeitlichen Verlauf des Realteils einer Polarisation dritter Ordnung. Die Polarisation oszilliert mit der Laserfrequenz, der Verlauf der

Einhüllenden wird durch die Faltung der drei Impulse mit der dreidimensionalen Antwortfunktion bestimmt.

Eine starke Vereinfachung des Ausdrucks in Gleichung (3.8) ergibt sich im Grenzfall spektral unendlich breiter und zeitlich unendlich kurzer Laserimpulse. In diesem Fall können die elektrischen Felder als δ -Funktionen genähert werden, wodurch t_1 und t_2 zu τ_{12} und τ_{23} werden und die Integrationen über t_1 , t_2 und t einfach durchgeführt werden können. Das Signal hängt damit letztlich nur noch von den Verzögerungen τ_{12} und τ_{23} ab.^[86]

$$S = \int_0^{\infty} dt_3 |R_{\text{DFWM}}(t_3, \tau_{23}, \tau_{12})|^2 \quad (3.9)$$

Informationen über die genauen Vorgänge im Molekül während des FWM-Prozesses sind in der Antwortfunktion R enthalten, welche im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

3.3.2 Die Antwortfunktion

Die Antwortfunktion R enthält die Informationen darüber, wie das molekulare System auf die Wechselwirkung mit den Laserimpulsen reagiert (antwortet). Jede der drei Antwortfunktionen R_{DFWM} , R_{PE} und R_{DQC} ist die Summe aus allen möglichen Prozessen, die im untersuchten System bei der jeweiligen Impulsreihenfolge stattfinden können. Die Anzahl der möglichen Prozesse hängt stark von der Komplexität des Systems ab. Betrachtet man ein einfaches Zwei-Niveau-System, das sich vor der Anregung durch die Laserimpulse vollständig im elektronischen Grundzustand befindet, sind nur drei DFWM- und drei PE-Prozesse möglich. Im ersten DFWM-Prozess (R_1 in Abbildung 3.7) erzeugen Pump- und Stokes-Impuls ein Populationsgitter im angeregten Zustand e und der Probe-Impuls fragt diese angeregte Population ab. Im zweiten DFWM-Prozess (R_4 , Nomenklatur nach Referenz [87]) wird das Populationsgitter im Grundzustand g erzeugt. Die dritte Möglichkeit ist schließlich, dass das Gitter im angeregten Zustand erzeugt wird und der Probe-Impuls den Anteil der Population abfragt, der vom angeregten wieder zurück in den Grundzustand relaxiert ist (R_5^{relax} in Abbildung 3.8). Die drei im Zwei-Niveau-System möglichen PE-Prozesse (R_2 , R_3 und R_6^{relax} , Abbildungen im Anhang 8.1) laufen analog ab und unterscheiden sich von den DFWM-Prozessen nur durch die Reihenfolge der ersten beiden Impulse.

Enthält das System dagegen mehr als zwei Niveaus und kann sich auch vor Eintreffen der DFWM-Sequenz bereits Population im angeregten Zustand befinden, steigt die Anzahl der möglichen Prozesse auf 40. Die DFWM-Prozesse sind in Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8 anhand von Energie-Niveau- und Feynman-Diagrammen dargestellt. Abbildung 3.7 zeigt die Prozesse, die in Zwei- und Drei-Niveau-Systemen möglich sind, in Abbildung 3.8 sind die Prozesse dargestellt, bei denen das Populationsgitter relaxiert. In den so genannten SEP-Prozessen (SEP steht für *stimulated emission pumping*) induziert der erste Impuls keine Absorption, sondern eine Emission, so dass der Zustand, von dem diese Prozesse aus stattfinden, ein angeregter Zustand sein muss.

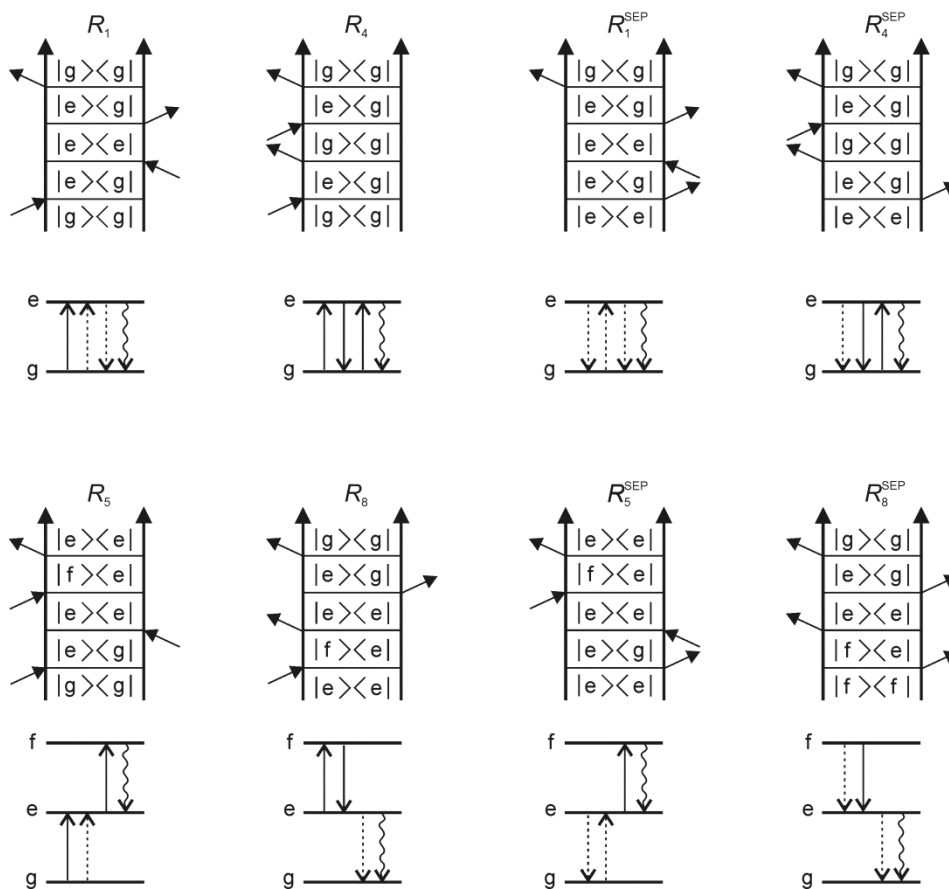


Abbildung 3.7: Mögliche DFWM-Prozesse im Zwei- und Drei-Niveau-System (g und e bzw. g , e und f), dargestellt anhand von Energie-Niveau- und Feynman-Diagrammen (zur Erläuterung der Feynman-Diagramme siehe Text). SEP steht für *stimulated emission pumping*.

Die in Abbildung 3.7 und Abbildung 3.8 gezeigten Feynman-Diagramme^[88] bestehen aus zwei vertikalen Pfeilen, welche die zeitliche Entwicklung des $\langle Bra |$ -Zustands (rechte Seite) und des $| ket \rangle$ -Zustands (linke Seite) beschreiben. Wechselwirkungen mit dem elektrischen Feld eines Laser-Impulses sind als diagonale Pfeile gezeigt, der Schnittpunkt mit der

Zeitachse indiziert den Zeitpunkt der Wechselwirkung. Wechselwirkungen, die eine induzierte Absorption repräsentieren, sind auf der $|ket\rangle$ -Seite mit positiver Steigung angegeben, und solche, die eine induzierte Emission beschreiben, mit negativer Steigung.^{[88-}

^{89]} In den Energie-Niveau-Diagrammen ist eine Wechselwirkung, die auf der $\langle Bra|$ -Seite stattfindet, mit einem gestrichelten Pfeil angedeutet.

Die Abbildungen der Diagramme für die PE- und DQC-Prozesse befinden sich im Anhang 8.1. Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die PE-Prozesse von den DFWM-Prozessen nur durch die Reihenfolge der ersten beiden Impulse, wodurch Wechselwirkungen dieser Impulse, die beim DFWM auf der $\langle Bra|$ -Seite stattfinden, beim PE auf der $|ket\rangle$ -Seite stattfinden und umgekehrt. Bei den DQC-Prozessen wird durch die ersten beiden Impulse kein Populationsgitter, sondern eine Kohärenz zwischen den drei Zuständen g , e und f erzeugt, diese Prozesse sind also ausschließlich in Systemen mit mehr als zwei elektronischen Niveaus möglich.

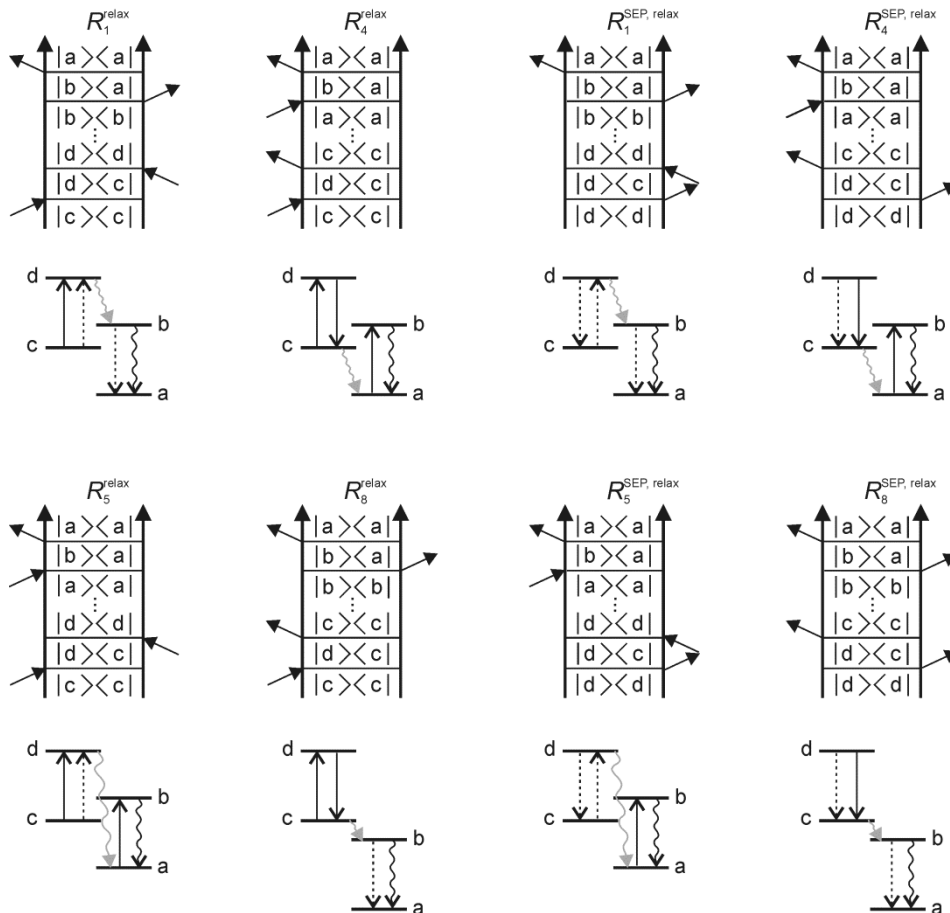


Abbildung 3.8: Mögliche DFWM-Prozesse bei erlaubter Relaxation des Populationsgitters, dargestellt anhand von Energie-Niveau- und Feynman-Diagrammen.

Für die Berechnung der Antwortfunktionen gibt es verschiedene Ansätze.^[85] Für die Simulationen in dieser Arbeit wurde der von Mukamel vorgestellte Formalismus des multimodalen Brownschen Oszillators gewählt.^[90] Bei diesem Ansatz setzen sich die Antwortfunktionen für die jeweiligen Prozesse zusammen aus den Übergangsdipolmomenten μ der im Prozess stattfindenden elektronischen Übergänge ($g \rightarrow e$), einem exponentiellen Term, der die Dämpfung der durch den ersten $(-(\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_1)$ bzw. dritten Impuls $(-(\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_3)$ erzeugten Kohärenzen beschreibt, einem Verbreiterungsterm G_R und einem Ausdruck für die zeitliche Entwicklung der durch die ersten beiden Impulse erzeugten Population ($P_g n_e(t_2)$).

$$\begin{aligned}
 R_1(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^4 \exp\left[-(\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_1 - (\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_3\right] G_{R_1} P_g n_e(t_2) \\
 R_4(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^4 \exp\left[-(\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_1 - (\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_3\right] G_{R_4} P_g n_g(t_2) \\
 R_1^{\text{SEP}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^4 \exp\left[-(\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_1 - (\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_3\right] G_{R_4}^* P_e n_e(t_2) \\
 R_4^{\text{SEP}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^4 \exp\left[-(\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_1 - (\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_3\right] G_{R_1}^* P_e n_g(t_2)
 \end{aligned} \tag{3.10a}$$

$$\begin{aligned}
 R_5(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^2 |\mu_{fe}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_1 - (\Gamma_{fe} + i\omega_{fe})t_3\right] G_{R_2}^* P_g n_e(t_2) \\
 R_8(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^2 |\mu_{fe}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{fe} + i\omega_{fe})t_1 - (\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_3\right] G_{R_3}^* P_e n_e(t_2) \\
 R_5^{\text{SEP}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^2 |\mu_{fe}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_1 - (\Gamma_{fe} + i\omega_{fe})t_3\right] G_{R_3} P_e n_e(t_2) \\
 R_8^{\text{SEP}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^2 |\mu_{fe}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{fe} + i\omega_{fe})t_1 - (\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_3\right] G_{R_2} P_f n_e(t_2)
 \end{aligned} \tag{3.10b}$$

In den Gleichungen (3.10a) und (3.10b) sind die Ausdrücke für die Antwortfunktionen für die Zwei- und Drei-Niveau-DFWM-Prozesse gezeigt. Die Ausdrücke für DFWM-Prozesse mit Relaxation der Population sind in Gleichung (3.11) wiedergegeben.

$$\begin{aligned}
 R_1^{\text{relax}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{ab}|^2 |\mu_{cd}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{cd} + i\omega_{cd})t_1 - (\Gamma_{ab} + i\omega_{ab})t_3\right] G_{R_1^{\text{relax}}} P_c n_b(t_2) \\
 R_4^{\text{relax}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{ab}|^2 |\mu_{cd}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{cd} + i\omega_{cd})t_1 - (\Gamma_{ab} + i\omega_{ab})t_3\right] G_{R_4^{\text{relax}}} P_c n_a(t_2) \\
 R_1^{\text{SEP, relax}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{ab}|^2 |\mu_{cd}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{cd} + i\omega_{cd})t_1 - (\Gamma_{ab} + i\omega_{ab})t_3\right] G_{R_4^{\text{relax}}}^* P_d n_b(t_2) \\
 R_4^{\text{SEP, relax}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{ab}|^2 |\mu_{cd}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{cd} + i\omega_{cd})t_1 - (\Gamma_{ab} + i\omega_{ab})t_3\right] G_{R_1^{\text{relax}}}^* P_d n_a(t_2) \\
 R_5^{\text{relax}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{ab}|^2 |\mu_{cd}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{cd} + i\omega_{cd})t_1 - (\Gamma_{ab} + i\omega_{ab})t_3\right] G_{R_2^{\text{relax}}}^* P_c n_a(t_2) \\
 R_8^{\text{relax}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{ab}|^2 |\mu_{cd}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{cd} + i\omega_{cd})t_1 - (\Gamma_{ab} + i\omega_{ab})t_3\right] G_{R_3^{\text{relax}}}^* P_c n_b(t_2) \\
 R_5^{\text{SEP, relax}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{ab}|^2 |\mu_{cd}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{cd} + i\omega_{cd})t_1 - (\Gamma_{ab} + i\omega_{ab})t_3\right] G_{R_3^{\text{relax}}} P_d n_a(t_2) \\
 R_8^{\text{SEP, relax}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{ab}|^2 |\mu_{cd}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{cd} + i\omega_{cd})t_1 - (\Gamma_{ab} + i\omega_{ab})t_3\right] G_{R_2^{\text{relax}}} P_d n_b(t_2)
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

Für PE und DQC befinden sich die entsprechenden Gleichungen im Anhang.

In den Gleichungen (3.10) und (3.11) stellt Γ_{eg} die reziproke Dämpfungszeit T_2 aus Gleichung (3.3) dar. P_g bzw. P_e sind die Anfangspopulationen der Zustände g und e , $n_e(t_2)$ ist die zeitliche Entwicklung der Population des Zustands e , stellt also ein Ratenmodell dar und ist im einfachsten Fall ein exponentieller Abfall. Die Multiplikation von P_g mit $n_e(t_2)$ z.B. bedeutet daher, dass die Pump- und Stokes-Impulse die Anfangspopulation des Zustands g in den Zustand e anregen, von wo aus sie sich mit dem Ratenmodell n_e in der Zeit t_2 entwickelt. Wäre die absolute Signalstärke von Interesse, was hier nicht der Fall ist, müsste berücksichtigt werden, dass die beiden ersten Impulse nicht die gesamte Anfangspopulation anregen, sondern nur einen Bruchteil davon, der von der Konzentration der untersuchten Lösung sowie den Durchmessern und Intensitäten der Laserstrahlen abhängt.

Der zeitliche Verlauf einer typischen Antwortfunktion ist in Abbildung 2.6 gezeigt. In den Zeitintervallen t_1 und t_3 entwickeln sich jeweils mit der Übergangsfrequenz oszillierende, stark gedämpfte elektronische Kohärenzen, während in t_2 der Verlauf der durch die ersten beiden Impulse erzeugten Population verfolgt werden kann.

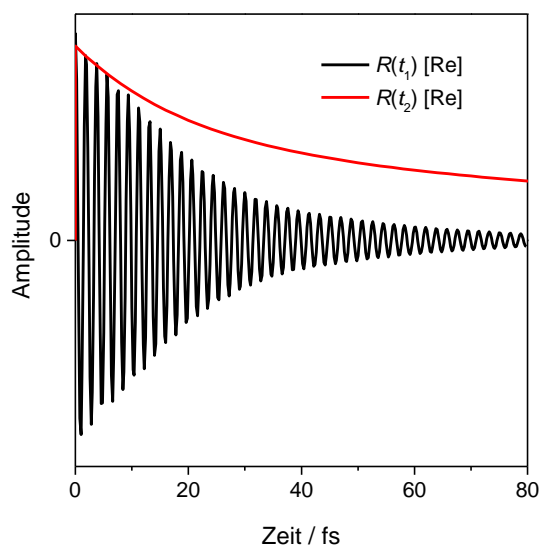


Abbildung 3.9: Realteil einer typischen Antwortfunktion in Abhängigkeit von t_1 (schwarz) und t_2 (rot). Entlang der t_1 -Achse oszilliert die Antwortfunktion mit der Übergangsfrequenz ω_{eg} und wird schnell über Γ_{eg} gedämpft. Entlang der t_2 -Achse zeigt die Antwortfunktion keine Oszillationen, sondern verläuft entsprechend des Ratenmodells $n(t_2)$, welches hier aus einem exponentiellen Abfall besteht. Die Lebensdauer der sich in dieser Zeit entwickelnden Population ist im Allgemeinen deutlich länger als die der elektronischen Kohärenz, welche entlang t_1 verfolgt wird.

Die Verbreiterungsterme G_R sind Exponentialfunktionen von Summen über die Linienverbreiterungsfunktion g in Abhängigkeit der verschiedenen Zeitintervalle.^[87,91] Die Linienverbreiterungsfunktion $g(t)$ beinhaltet Informationen über die molekularen Schwingungen des Systems, die aufgrund der großen spektralen Bandbreite der Femtosekunden-Impulse während der DFWM-Prozesse angeregt werden.

$$\begin{aligned}
 G_{R_1} &= \exp\left[-\left(g(t_1) + g^*(t_3) + g^*(t_2) - g^*(t_2 + t_3) - g(t_1 + t_2) + g(t_1 + t_2 + t_3)\right)\right] \\
 G_{R_2} &= \exp\left[-\left(g^*(t_1) + g^*(t_3) - g^*(t_2) + g^*(t_2 + t_3) + g(t_1 + t_2) - g(t_1 + t_2 + t_3)\right)\right] \\
 G_{R_3} &= \exp\left[-\left(g^*(t_1) + g(t_3) - g(t_2) + g(t_2 + t_3) + g(t_1 + t_2) - g(t_1 + t_2 + t_3)\right)\right] \\
 G_{R_4} &= \exp\left[-\left(g(t_1) + g(t_3) + g(t_2) - g(t_2 + t_3) - g(t_1 + t_2) + g(t_1 + t_2 + t_3)\right)\right]
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

Findet während des Zeitintervalls t_2 eine Relaxation des Populationsgitters in einen niedrigeren elektronischen Zustand statt, wird davon ausgegangen, dass solche Schwingungskohärenzen eine Relaxation nicht überdauern, wodurch sich die Ausdrücke für G_R vereinfachen.^[76]

$$\begin{aligned}
 G_{R_1}^{\text{relax}} &= \exp\left[-\left(g(t_1) + g^*(t_3)\right)\right] \\
 G_{R_2}^{\text{relax}} &= \exp\left[-\left(g^*(t_1) + g^*(t_3)\right)\right] \\
 G_{R_3}^{\text{relax}} &= \exp\left[-\left(g^*(t_1) + g(t_3)\right)\right] \\
 G_{R_4}^{\text{relax}} &= \exp\left[-\left(g(t_1) + g(t_3)\right)\right]
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

Werden die Antwortfunktionen der einzelnen Prozesse schließlich zur Gesamtantwortfunktion zusammengerechnet, muss berücksichtigt werden, dass das Vorzeichen einer Antwortfunktion von der Anzahl der Wechselwirkungen auf der $\langle Bra |$ -Seite abhängt. Prozesse mit ungerader Anzahl an Wechselwirkungen auf dieser Seite haben ein negatives Vorzeichen, Prozesse mit gerader Anzahl ein positives. Für das oben genannte Zwei-Niveau-System würde sich die Gesamtantwortfunktion für DFWM also als $R_{\text{DFWM}} = R_1 + R_4 - R_5^{\text{relax}}$ berechnen.

3.3.3 Die Linienverbreiterungsfunktion

Da die Linienverbreiterungsfunktion alle Informationen über die molekularen Schwingungen des Systems enthält, ist sie für das Verständnis des DFWM-Signals von zentraler Bedeutung, denn die gleichzeitige Beobachtung von Populations- und Schwingungsdynamik ist gerade die Stärke der Vier-Wellen-Misch-Methoden wie DFWM. Die Berechnung von $g(t)$ kann wiederum auf verschiedene Weisen erfolgen, in dieser Arbeit wurde der Weg über die Korrelationsfunktion $C(t) = C'(t) + iC''(t)$ gewählt.^[92] Die Korrelationsfunktion entspricht einer Darstellung der spektralen Dichte $\tilde{C}(\omega)$ in der Zeitdomäne. Die Gesamtlinien-

verbreiterungsfunktion eines Zustands ist die Summe über die Linienverbreiterungsfunktionen jeder einzelnen Schwingungsmode j , welche wiederum aus den doppelten Integralen über die Korrelationsfunktionen zusammengesetzt sind.

$$g(t) = \sum_j g_j(t) \quad (3.14)$$

$$g_j(t) = \xi_j^2 \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 C'_j(\tau_2) + i \xi_j^2 \int_0^t d\tau_1 \int_0^{\tau_1} d\tau_2 C''_j(\tau_2)$$

ξ_j ist hier ein Amplitudenfaktor, der aussagt, wie stark die jeweilige Schwingung angeregt wird. Die Korrelationsfunktionen beinhalten die reduzierte Masse m_j der schwingenden Einheit, die Schwingungsfrequenz ω_j sowie die Dämpfungskonstante γ_j .

$$C''_j(t) = -\frac{\hbar}{2m_j} \cdot \frac{1}{\zeta_j} \exp\left(\frac{-\gamma_j t}{2}\right) \sin(\zeta_j t) \quad (3.15a)$$

$$C'_j(t) = \frac{\hbar}{4m_j} \cdot \frac{1}{\zeta_j} \left[\coth\left(\frac{i\phi'_j \hbar \beta}{2}\right) \exp(-\phi'_j t) - \coth\left(\frac{i\phi_j \hbar \beta}{2}\right) \exp(-\phi_j t) \right] - \frac{2\gamma_j}{m_j \beta} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\nu_n \exp(-\nu_n t)}{(\omega_j^2 + \nu_n^2)^2 - \gamma_j^2 \nu_n^2} \quad (3.15b)$$

Die hierbei für bessere Übersichtlichkeit verwendeten Ausdrücke ζ_j , ϕ'_j , ϕ_j , welche ebenfalls die Parameter m_j , ω_j und γ_j enthalten, sowie die Matsubara-Frequenzen^[93] ν_n (diskrete Frequenzen, hier in der bosonischen Form), sind folgendermaßen definiert:

$$\zeta_j = \sqrt{\omega_j^2 - \frac{\gamma_j^2}{4}},$$

$$\phi'_j = \frac{\gamma_j}{2} - i\zeta_j,$$

$$\phi_j = \frac{\gamma_j}{2} + i\zeta_j,$$

$$\nu_n = \frac{2\pi}{\hbar\beta} n, \quad (3.16)$$

β ist dabei $1/(k_B \cdot T)$ mit der Boltzmannkonstanten k_B und der Temperatur T .

Die Korrelationsfunktionen $C'(t)$ und $C''(t)$ sind in Abbildung 3.10 (a) für eine einzelne Schwingung bei 1500 cm^{-1} veranschaulicht. $C''(t)$ stellt, wie bereits aus Gleichung (3.15a) ersichtlich, eine gedämpfte Sinusfunktion dar. Die Kombination aus den \coth -Funktionen mit den komplexen Exponentialtermen in $C'(t)$ ergibt insgesamt den gedämpften Verlauf einer

Kosinusfunktion. Die Summe über die Matsubara-Frequenzen liefert einen sehr schnell abfallenden Verlauf, dessen Amplitude jedoch bei Raumtemperatur so klein ist, dass der Beitrag in Abbildung 3.10 (a) nicht zu erkennen ist. Die Linienverbreiterungsfunktion $g(t)$ ergibt sich dann aus der komplexen Summe der zweifach integrierten Korrelationsfunktionen und ist in Abbildung 3.10 (b) dargestellt.

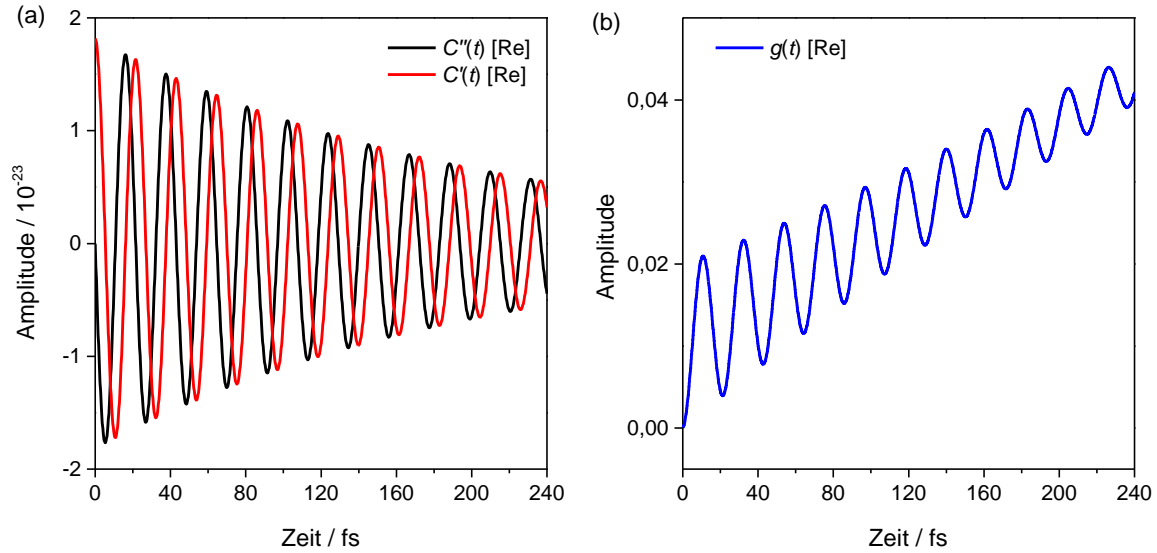


Abbildung 3.10: (a) Realteile der Korrelationsfunktionen $C'(t)$ (rot) und $C''(t)$ (schwarz) einer einzelnen Schwingung bei 1500 cm^{-1} , welche mit einer Dämpfungszeit von 100 fs gedämpft wird. (b) Realteil der Linienverbreiterungsfunktion $g(t)$ derselben Schwingung.

Für hochfrequente Schwingungsmoden ist die Dämpfungskonstante γ_j typischerweise klein verglichen mit der Frequenz ω_j . Nimmt man an, dass sich die Moden komplett ungedämpft verhalten ($\gamma_j = 0$), vereinfacht sich Gleichung (3.14) zu:

$$g_j(t) = S_j \left[\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega_j}{2}\right) (1 - \cos(\omega_j t)) + i(\sin(\omega_j t) - \omega_j t) \right]. \quad (3.17)$$

Der Huang-Rhys-Faktor S_j , der sich aus der dimensionslosen Verschiebung d_j der Gleichgewichtskonfiguration der Mode zwischen den zwei elektronischen Zuständen berechnet ($S_j = \frac{1}{2} d_j^2$), hängt dabei mit dem oben verwendeten Amplitudenfaktor ξ_j zusammen.

$$S_j = \xi_j^2 \frac{\hbar}{2m_j\omega_j^3} \quad (3.18)$$

Ob die starke Näherung eines komplett ungedämpften Verlaufes der Schwingungen in Gleichung (3.17) gerechtfertigt ist, kommt auf die Fragestellung der Simulation an und muss im Einzelfall überprüft werden.

Mit Hilfe der Linienverbreiterungsfunktion kann das lineare Absorptionsspektrum $\sigma_a(\omega)$ berechnet werden^[94]

$$\sigma_a(\omega) = \text{Re} \int_0^{\infty} dt \exp \left[i(\omega - \omega_{eg})t - g(t) \right]. \quad (3.19)$$

Der Vergleich zwischen dem berechneten und einem gemessenen Absorptionsspektrum ermöglicht eine einfache Überprüfung, ob das verwendete Modell zur Beschreibung der molekularen Schwingungen ausreichend genau ist. In Abbildung 3.11 (a) ist beispielsweise das Absorptionsspektrum von Lycopin in THF gezeigt. Eine gute Übereinstimmung mit der gemessenen Kurve (schwarze Punkte) konnte erreicht werden, wenn zwei molekulare Schwingungen (1517 cm^{-1} , 1141 cm^{-1}) sowie eine niederfrequente Mode bei 250 cm^{-1} mit individuellen Amplituden und Dämpfungszeiten in den Simulationen berücksichtigt wurden (rote Kurve).

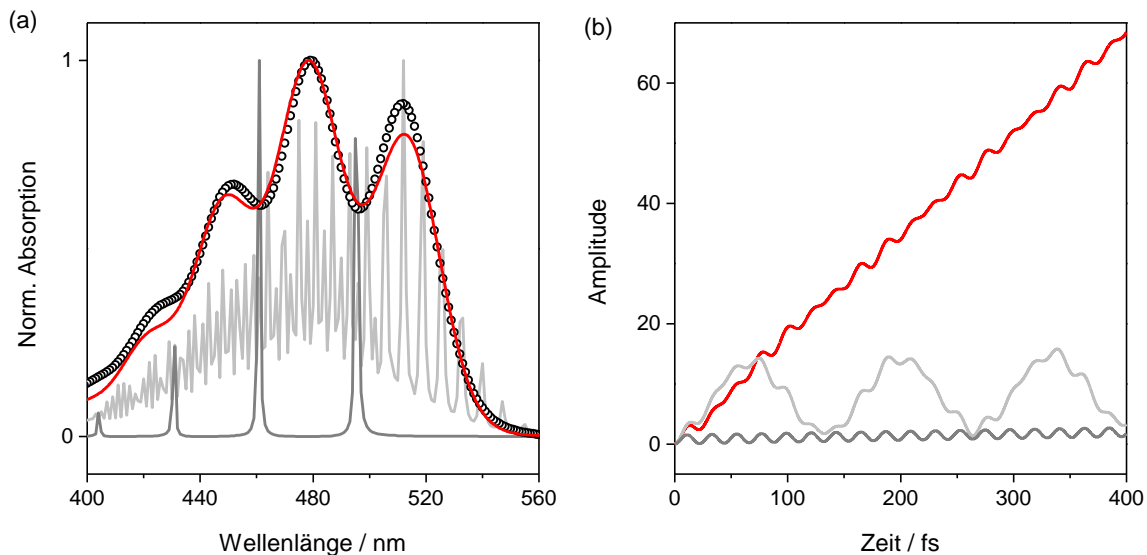


Abbildung 3.11: (a) Experimentelles (schwarze Punkte) und simuliertes (Linien) lineares Absorptionsspektrum von Lycopin in THF. Für die rote Linie wurden zwei molekulare Schwingungen (1517 cm^{-1} , 1141 cm^{-1}) sowie eine niederfrequente Mode bei 250 cm^{-1} verwendet. Die relativen Amplituden hatten das Verhältnis $0,75 : 0,5 : 4$, die Dephasierungszeiten waren auf $1,97 \text{ ps}$, $1,42 \text{ ps}$ und 20 fs festgelegt. Für die hellgraue Linie wurden dieselben drei Moden ungedämpft verwendet, für die dunkelgraue Linie ausschließlich die Mode bei 1517 cm^{-1} , ebenfalls ungedämpft. (b) Realteile der Linienverbreiterungsfunktionen, welche für die Simulationen in (a) verwendet wurden.

Wären die Schwingungen vollständig ungedämpft (hellgraue Linie), so würde sich ein stark strukturiertes Absorptionsspektrum, das an Messungen in der Gasphase erinnert, ergeben. Die dunkelgraue Linie zeigt das Absorptionsspektrum einer einzelnen ungedämpften Mode bei 1517 cm^{-1} , welches aus diskreten Linien im Abstand der Schwingungsfrequenz besteht. Die zu den drei Simulationen dazugehörigen Linienverbreiterungsfunktionen sind in Abbildung 3.11 (b) gezeigt. Die sehr schnelle Dämpfung der niederfrequenten Mode führt dazu, dass diese Mode in der roten Kurve kaum erkennbar ist. Im ungedämpften Fall (hellgrau) hingegen dominiert diese Mode den Verlauf der Linienverbreiterungsfunktion aufgrund der vergleichsweise großen Amplitude.

Insgesamt kann auf dieser Grundlage das DFWM-Signal sowohl auf dem Grundzustand als auch auf dem angeregten Zustand berechnet werden. Reines Grundzustands-DFWM wurde in dieser Arbeit nicht betrachtet. Im Anhang 8.2 befindet sich allerdings die Simulation des DFWM-Signals von Lycopin basierend auf der in Abbildung 3.11 gezeigten Linienverbreiterungsfunktion verglichen mit dem experimentellen Signal einer früheren Arbeit.^[95]

Eine Berechnung des DFWM-Signals auf dem angeregten Zustand ist wichtig für die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Methode des Pump-DFWM, bei der ein initialer Anregungs-Impuls (Initial-Pump, IP) das System in den angeregten Zustand promoviert, bevor dessen Dynamik nach einer Wartezeit T mit der DFWM-Sequenz abgefragt wird. Im folgenden Abschnitt sollen nun die im Rahmen dieser Arbeit implementierten numerischen Simulationen, deren theoretische Basis in den vorangegangenen Abschnitten gelegt wurde, vorgestellt werden.

3.4 Simulationen

Ein wichtiger Teil dieser Arbeit beinhaltete die Implementierung numerischer Simulationen des DFWM- und Pump-DFWM-Signals. Die Programmierung erfolgte auf Grundlage der im vorangegangenen Kapitel 3.3 gezeigten Formeln unter der Programmierumgebung LabView. Das fertige Programm ermöglicht dem Benutzer die Eingabe, welche elektronischen Übergänge im untersuchten Molekül erlaubt sind, sowie deren Übergangsdipolmomente und Übergangsfrequenzen. Anhand dieser Eingabematrix werden im Programm automatisch alle möglichen Prozesse abgefragt und berechnet. Außerdem werden ein Ratenmodell für die Relaxation, sowie Informationen über die molekularen Schwingungen vom Benutzer vorgegeben.

Zunächst wurde die Simulation des (Pump-)DFWM-Signals unter der Näherung der Laserimpulse durch δ -Funktionen implementiert, da dann die Berechnung des Signals stark vereinfacht wird (vgl. Gleichung (3.9)). Viele grundsätzliche Eigenschaften des (Pump-)DFWM-Signals können auch unter dieser Näherung gut verstanden werden. In Abschnitt 3.4.1 dieses Kapitels werden anhand von Simulationen des DFWM-Signals eines einfachen Zwei-Niveau-Systems die Beiträge verschiedener Prozesse zum Gesamtsignal verdeutlicht. Eine Erweiterung des Programms erlaubte schließlich auch die Berechnung des Signals unter Verwendung von DFWM-Impulsen mit endlicher Impulsdauer. Die Möglichkeiten, die sich durch diese Erweiterung ergeben, werden im Abschnitt 3.4.2 diskutiert.

3.4.1 Beiträge zum DFWM-Signal

Um einen Eindruck davon zu bekommen, wie die verschiedenen Prozesse, die in Abschnitt 3.3.2 vorgestellt wurden, zum Gesamtsignal beitragen, kann das DFWM-Signal unter Verwendung von nur einzelnen Antwortfunktionen berechnet werden. Als einfaches Beispiel bietet sich ein Zwei-Niveau-System an, bei dem sich die gesamte Population im Grundzustand befindet. Wie oben bereits erwähnt, sind in diesem Modell nur die drei Prozesse R_1 , R_4 und R_5^{relax} möglich. In Abbildung 3.12 ist gezeigt, wie sich das DFWM-Signal für dieses System aus den einzelnen Beiträgen zusammensetzt.

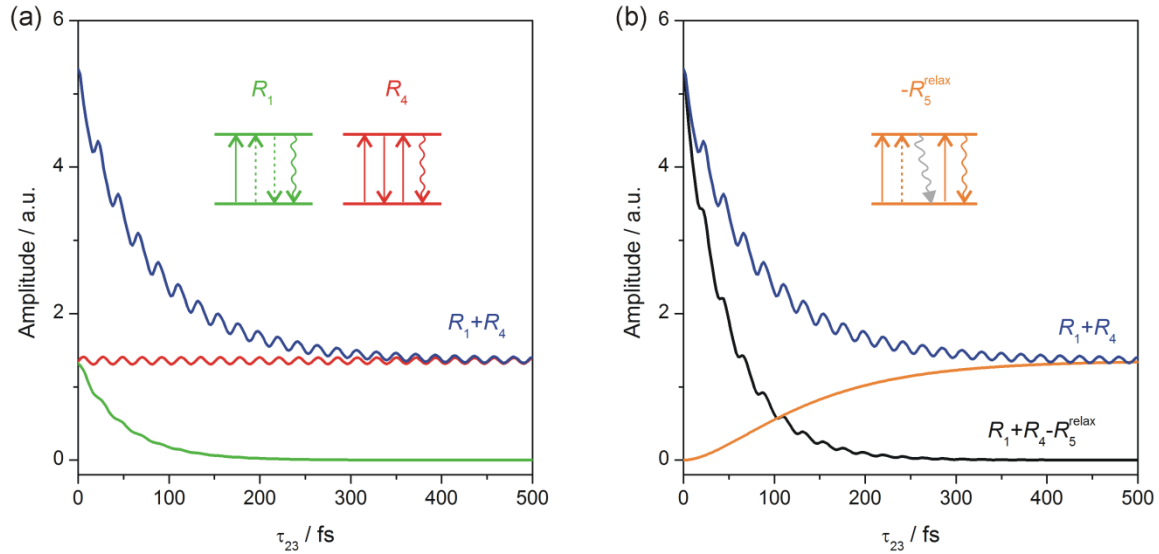


Abbildung 3.12: Beiträge der einzelnen Antwortfunktionen zur Zusammensetzung des DFWM-Signals eines Zwei-Niveau-Systems. (a) DFWM-Signal berechnet nur mit R_1 (grün), nur mit R_4 (rot) und mit beiden Antwortfunktionen (blau). (b) Beitrag der Relaxation (orange) zum Gesamtsignal (schwarz). Das Signal wurde mit der Näherung der Laserimpulse durch Delta-Funktionen (Gleichung (3.7)) berechnet.

In Abbildung 3.12 (a) ist zunächst gezeigt, wie das DFWM-Signal aussähe, wenn nur der Prozess R_1 (vgl. Abbildung 3.7) stattfände (grüne Linie). Das Signal, das durch den dritten Laserimpuls erzeugt wird, hängt davon ab, wie viel Population sich im angeregten Zustand befindet. Die ersten beiden Impulse regen einen Bruchteil der Grundzustandspopulation an, welcher dann mit der systemeigenen Lebensdauer (hier 100 fs) wieder zurück in den Grundzustand relaxiert. Diese Relaxation zeigt sich im exponentiellen Abfall des Signals in Abbildung 3.12 (a), welches für verschiedene Probe-Verzögerungen τ_{23} berechnet wurde. Wird das Signal nur durch den Prozess R_4 bestimmt (rote Linie), so bleibt es bei einem konstanten Wert, da in diesem Prozess das Populationsgitter im Grundzustand erzeugt wird, von wo aus es nicht weiter relaxieren kann. Das Signal mit R_4 weist außerdem stark ausgeprägte Oszillationen auf. Die Oszillationen entstehen durch die molekularen Schwingungen, die durch Raman-Prozesse angeregt werden. Diese Raman-Prozesse sind in den Simulationen durch die Linienverbreiterungsfunktion automatisch berücksichtigt und müssen nicht explizit betrachtet werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Feynman- und Energie-Diagramme beziehen sich deshalb immer nur auf die reinen elektronischen Prozesse, obwohl grundsätzlich auch Raman-Prozesse stattfinden.

Beim Vergleich zwischen den Signalen mit R_1 und R_4 fällt auf, dass die Oszillationen im zweiten Signal deutlich stärker ausgeprägt sind als im ersten. Dies liegt daran, dass bei

Prozess R_4 Schwingungen im elektronischen Grundzustand und bei Prozess R_1 Schwingungen im angeregten Zustand erzeugt werden. Die Schwingungen im angeregten Zustand werden nicht nur durch die modeneigene Dephasierungszeit gedämpft, sondern zusätzlich durch die Lebensdauer des elektronischen Zustands, welche mit 100 fs sehr kurz ist. In dieser exemplarischen Simulation wurde für jeden der zwei elektronischen Zustände je eine Schwingungsmode bei 1550 cm^{-1} vorgegeben, die Charakteristiken der Moden wie Dephasierung und Amplitude wurden der Einfachheit halber für beide Zustände gleich gesetzt ($T_{2,j} = 1 \text{ ps}$, $S_j = 0,2$).

Werden beide Antwortfunktionen R_1 und R_4 bei der Berechnung des Signals berücksichtigt, ergibt sich ein Signal, das erst exponentiell abfällt und dann bei dem Wert, bei dem das Signal nur mit R_4 liegt, konstant bleibt und die starken Oszillationen von R_4 zeigt (blau).

In Abbildung 3.12 (b) wird schließlich untersucht, welchen Einfluss der dritte Prozess R_5^{relax} auf das DFWM-Signal hat. Das Signal, das sich bei ausschließlicher Berücksichtigung dieses Prozesses ergibt (orange), zeigt einen exponentiellen Anstieg, da der Probe-Impuls hier die Population abfragt, die nach Anregung durch die ersten beiden Impulse wieder in den Grundzustand relaxiert ist. Hier wird auch die Annahme deutlich, dass Schwingungskohärenzen eine elektronische Relaxation nicht überleben (vgl. Gleichung (3.13)), denn das Signal zeigt keinerlei Oszillationen. Wird nun das detektierbare Gesamtsignal (schwarze Linie) berechnet, muss berücksichtigt werden, dass R_5^{relax} mit negativem Vorzeichen eingeht. Dieses Gesamtsignal zeigt einen exponentiellen Abfall bis zur Nulllinie und deutlich ausgeprägte, aber schnell dephasierende Oszillationen.

Durch Aktivierung einzelner Prozesse im Simulationsprogramm kann also genau verstanden werden, wie die jeweiligen Prozesse zum experimentell gemessenen DFWM-Signal beitragen. Allgemein spiegeln sich bei Auftragung des Signals als Transienten entlang der τ_{23} -Achse die Lebensdauern der elektronischen Zustände im Verlauf des nicht-oszillierenden Signalanteils wider, während die molekularen Schwingungen in Form von Oszillationen zu beobachten sind.

Besonders wenn das untersuchte System mehrere elektronische Zustände hat und eine komplexe Relaxationsdynamik zeigt, sind die Lebensdauern der Zustände nicht mehr so offensichtlich wie im hier gezeigten Beispiel erkennbar. Eine mögliche Kopplung zwischen Populations- und Schwingungsdynamik verkompliziert die Interpretation weiter. In diesem Fall wird eine numerische Simulation des DFWM-Signals unabdingbar, um die vielen möglichen Prozesse differenzieren zu können.

3.4.2 Berechnung des Pump-DFWM-Signals mit echter Impulsdauer

Für eine korrekte Interpretation der frühen Dynamiken im gemessenen Pump-DFWM-Signal ist es wichtig, den Einfluss der experimentellen Bedingungen auf das Signal zu kennen. Da die zeitliche Dauer der in dieser Arbeit verwendeten Laserimpulse mit 15-20 fs in der Größenordnung der schnellsten molekularen Vorgänge in Carotinoiden (< 100 fs) liegt, können die Laserimpulse das Signal bei kleinen Verzögerungszeiten beeinflussen. Um diesen Effekt in den Simulationen zu berücksichtigen, wurde das Programm durch Einbeziehung der echten Impulsdauer erweitert. Die Berechnung der elektrischen Felder der DFWM-Impulse, welche als gaußförmig angenommen wurden, erfolgte dabei in der Frequenzdomäne, um auf einfache Weise linearen und quadratischen Chirp berücksichtigen zu können.

$$\tilde{E}(\omega) = A \exp\left[-\frac{\tau_{TL}^2}{8 \ln 2} (\omega - \omega_0)^2\right] \exp\left[-i\left(\frac{1}{2}\phi''(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6}\phi'''(\omega - \omega_0)^3\right)\right] \quad (3.20)$$

Hierbei stellen A die Amplitude, τ_{TL} die zeitliche Halbwertsbreite des transformlimitierten Impulses, ω_0 die Zentralfrequenz sowie ϕ'' und ϕ''' die linearen bzw. quadratischen Chirp-Parameter, die im transformlimitierten Fall beide Null sind, dar. Die Felder in der Zeitdomäne wurden über Fourier-Transformation erhalten:

$$E(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}(\omega) \exp[i\omega t] d\omega \quad (3.21)$$

Diese Erweiterung machte bei der Berechnung des Signals im Gegensatz zum vereinfachten Ansatz von Gleichung (3.9) eine dreifache Integration über die Antwortfunktion nötig (Gleichungen (3.7) und (3.8)), was die Simulation einer einzelnen τ_{23} -Transiente stark verlangsamt hat. Durch maximale Parallelisierung der Abläufe mit Hilfe von sogenannten "Queues"² und die Verwendung schneller Faltungen³ konnte die Berechnung des Signals wieder beschleunigt werden, so dass die Simulation einer τ_{23} -Transiente mit 500 fs Länge und einer Schrittweite von 2 fs bei Verwendung eines Desktop-PCs mit 16 GB RAM und einem

² Eine Funktion in LabView, die eine parallele Verarbeitung von Daten ähnlich zu einem Fließband ermöglicht. Hier wurden *Queues* z.B. eingesetzt, um die Faltungen gleichzeitig mit der Berechnung der dreidimensionalen Antwortfunktion durchführen zu können. Sind die ersten Werte der Antwortfunktion berechnet, werden diese in die *Queue* eingereiht und können bereits mit den E -Feldern gefaltet werden, während die weiteren Antwortfunktionswerte noch berechnet werden.

³ Algorithmus zur Berechnung der diskreten Faltungsoperation mit Hilfe der schnellen Fourier-Transformation (FFT). Dabei wird die rechenintensive Faltungsoperation im Zeitbereich durch eine wesentlich einfachere, funktionell gleichwertige Multiplikation im Frequenzbereich ersetzt.

3,5 GHz Vierkernprozessor noch 30 Sekunden dauert. Im Vergleich hierzu ist eine Simulation derselben Transiente unter der Näherung der Impulse als δ -Funktionen mit weniger als einer Sekunde noch immer deutlich schneller.

Für eine Simulation des Pump-DFWM-Signals muss außerdem der Einfluss des Initial-Pump-Impulses auf das Signal berücksichtigt werden. Da das Molekül auch mit dem Initial-Pump-Impuls nicht-linear wechselwirkt, müsste das Pump-DFWM-Signal eigentlich über die Polarisation fünfter Ordnung berechnet werden. Besonders für die sehr frühe Dynamik, die direkt nach der Anregung, also bei kleinen Verzögerungen T stattfindet, könnte eine solche Berechnung interessant sein. Die Anzahl der zu berücksichtigenden Prozesse fünfter Ordnung nimmt jedoch aufgrund der zusätzlichen zwei Wechselwirkungen, welche weitere Kombinationen an Impulsreihenfolgen und Vorzeichen der Wellenvektoren zulassen, rapide zu. Andererseits ist für die Implementierung dieser Prozesse noch kein fertiger Formalismus in der Literatur bekannt. Die Berücksichtigung von Prozessen fünfter Ordnung in den Simulationen erwies sich daher als extrem zeitaufwändig und war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Für zukünftige Arbeiten wäre in dieser Hinsicht zunächst eine vollständige Auflistung aller möglichen Prozesse nötig. Für diese Prozesse müssten dann die Gleichungen für die Antwortfunktionen, welche in diesem Fall nicht mehr dreidimensional, sondern fünfdimensional sind, hergeleitet werden. Zusätzlich würde die Einführung zweier weiterer Dimensionen und dementsprechend Faltungsebenen zu einem Bedarf an deutlich mehr Rechenkapazität führen. Es müsste also vermutlich über eine geeignetere Art der Programmierung als in der Umgebung LabView nachgedacht werden.

Bei den Simulationen der Signale in den folgenden Kapiteln 5 und 6 wurde Pump-DFWM deshalb als DFWM auf dem angeregten Zustand berechnet. Der Effekt des Initial-Pump-Impulses wurde durch eine Verschiebung von 15% der Grundzustandspopulation in den angeregten Zustand vor der Wechselwirkung mit der DFWM-Sequenz berücksichtigt. Eine solche Anregung entspricht etwa der im Experiment bei den verwendeten Impulsenergien, Strahldurchmessern im Fokus sowie Konzentrationen realisierten Anregung (vgl. Abschnitt 4). Sollte die endliche Impulsdauer des IP mit einbezogen werden, wurde eine gaußförmige Impulsform mit einer gegebenen zeitlichen Halbwertsbreite in fünf Teile geteilt, von denen jeder einen definierten Anteil der insgesamt 15% der Population anregte. Bei einem 11 fs langen Impuls bedeutet dies, dass der erste Teil des Impulses 8 fs vor Eintreffen des Maximums des Impulses 1,3% der Population anregt, Teil 2 bei -4 fs 3,6%, Teil 3 bei 0 fs

5,2% etc. (vgl. Abbildung 3.13 (a)). Entsprechend wurde der Franck-Condon-Bereich im angeregten Zustand durch Einführung von fünf virtuellen Niveaus in das Ratenmodell, die gemäß der gaußförmigen spektralen Verteilung des IP-Impulses populiert werden, simuliert. In einem transformlimitierten IP-Impuls regt der erste Teil also bei -8 fs 0,11% ins höchste Level, 0,31% ins nächst niedrigere, 0,45% ins mittlere Level etc. an. Positiver oder negativer Chirp des IP wurde eingeführt, indem der Impuls zeitlich auf 20 fs gestreckt wurde und die Anregung der virtuellen Niveaus des Franck-Condon-Bereichs entsprechend der zeitlichen Anordnung der Farben im gechirpten Impuls erfolgte (Abbildung 3.13 (b)). Der erste Teil trifft dann 14 fs vor dem Zentrum ein und regt die gesamten 1,3% in das höchste (negativer Chirp) oder in das niedrigste Level (positiver Chirp) an. Nach der Anregung jedes virtuellen Levels des angeregten Zustands relaxiert die Population mit gegebener Zeitkonstante in das niedrigste Level. Der weitere Verlauf der Population während der Verzögerungszeit T nach Erreichen des niedrigsten Niveaus des FC-Bereichs wurde anhand eines numerischen Ratenmodells für die Relaxation berechnet.

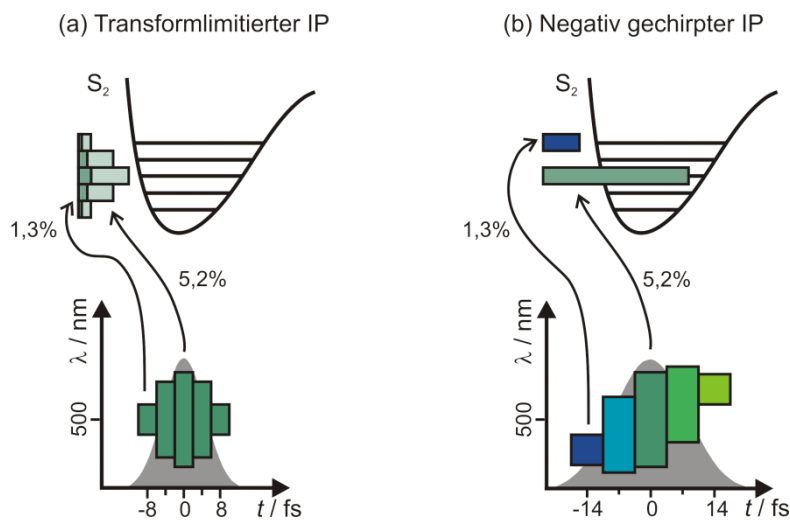


Abbildung 3.13: Schema für die Implementierung der Anregung (a) mit einem transformlimitierten IP-Impuls und (b) mit einem gechirpten IP-Impuls in den Simulationen.

Abgesehen von der Anregung eines bestimmten Populationsanteils in den angeregten Zustand ist weiterhin denkbar, dass der IP über impulsive stimulierte Raman-Streuung (*impulsive stimulated Raman scattering*, ISRS) Population in einen schwingungsangeregten Grundzustand bringt. Messungen der Abhängigkeit zweier verschiedener Signalbeiträge von der IP-Intensität legten das Auftreten eines solchen Prozesses in Pump-DFWM-Messungen an Carotinoiden nahe.^[95-96] Diese Möglichkeit wurde berücksichtigt, indem 10% der angeregten

15% der Population in einen sogenannten heißen Grundzustand (hot- S_0) überführt wurden.⁴ Der Effekt dieser Art von Zweiphotonenanregung war allerdings nur eine relative Veränderung der Signalamplituden der verschiedenen Signalbeiträge. Da jedoch keine genauen Informationen über die absoluten Übergangsdipolmomente der einzelnen Beiträge vorliegen, kann auf diese Weise nicht eindeutig unterschieden werden, ob ISRS in den Pump-DFWM-Messungen eine Rolle spielt.

Die Berücksichtigung der realen Impulsdauer in den Simulationen führt weiterhin dazu, dass die einzelnen Impulse auch bei Verzögerungen ungleich Null zeitlich überlappen können. Da in diesem Fall auch ein früher Anteil des eigentlich später eintreffenden Impulses mit einem späten Teil des früheren Impulses wechselwirken kann, ist die zeitliche Abfolge der Impulse nicht mehr klar definiert und es können, wie in Abschnitt 3.2 erläutert, auch andere Vier-Wellen-Misch-Prozesse in derselben Geometrie zum Signal beitragen. Da der Initial-Pump-Impuls in diesen Simulationen nur durch die Anregung der Population einbezogen wurde, spielen diese Überlegungen für die T -Verzögerung keine Rolle. Soll jedoch eine τ_{23} -Transiente auch für Probe-Verzögerungen, bei denen die DFWM-Impulse zeitlich überlappen, berechnet werden, müssen auch die möglichen PE- und DQC-Prozesse berücksichtigt werden. In Abbildung 3.15 ist die Simulation eines kompletten Pump-DFWM-Signals für ein einfaches Modellsystem mit vier Zuständen bei verschiedenen T -Verzögerungen gezeigt. Ein solches Vier-Niveau-Modell entspricht der einfachsten Beschreibung der Zustände in Carotinoiden, wenn Schwingungsrelaxation vernachlässigt wird. Das für die Simulationen in Abbildung 3.15 verwendete Modell, bei dem die Anregung in den zweiten angeregten Zustand stattfindet, resonantes DFWM aber erst nach Relaxation in den ersten angeregten Zustand stattfinden kann, ist in Abbildung 3.14 (b) dargestellt.

Die Simulation unter Berücksichtigung der realen Impulsdauer ermöglicht es, das Signal nicht mehr nur über den gesamten spektralen Bereich integriert zu betrachten, sondern wie im Experiment einen Detektionswellenlängenbereich festzulegen. Abbildung 3.14 (a) zeigt das simulierte DFWM-Spektrum, dessen spektrale Bandbreite einer zeitlichen Halbwertsbreite von 10 fs entspricht. Um das Signal bei einer bestimmten Detektionswellenlänge zu erhalten, wurde über ein spektrales Fenster von 10 nm integriert, was der experimentellen Detektion über einen 10-nm-Bandpassfilter entspricht. Für die Simulationen in Abbildung 3.15 wurden eine zentral gelegene (550 nm) sowie eine rot-verschobene Detektionswellenlänge (600 nm)

⁴ Nach der Anregung durch den IP befanden sich also 1,5% der Population im hot- S_0 - und 13,5% im S_2 -Zustand, anstatt 15% im S_2 -Zustand ohne Berücksichtigung von ISRS.

ausgewählt (vgl. farbige Bereiche in Abbildung 3.14 (a)). Die bei diesen beiden Wellenlängen simulierten Signale sind in Abbildung 3.15 (a) bzw. (b) gezeigt.

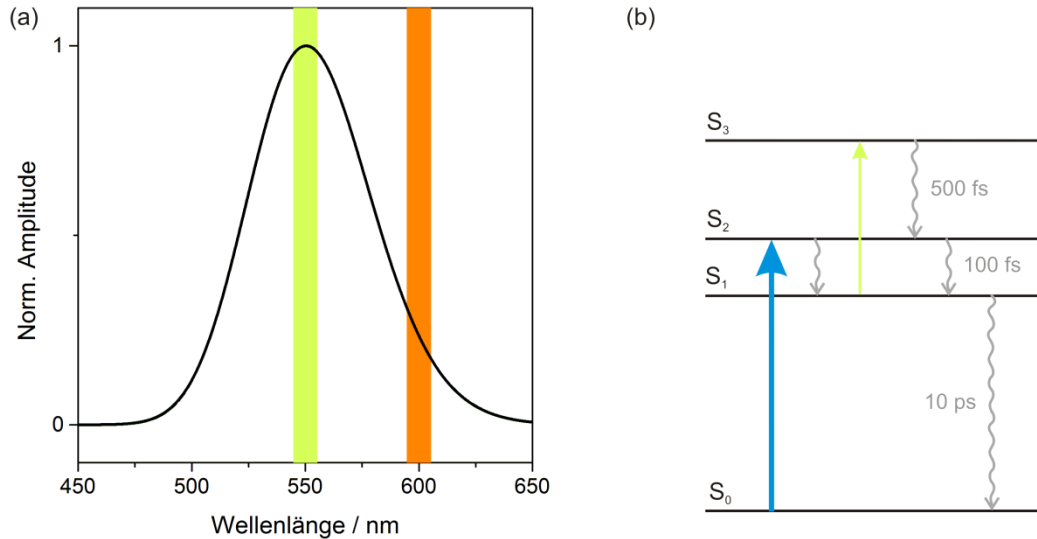


Abbildung 3.14: (a) Simuliertes DFWM-Spektrum, zentriert bei 550 nm. Die spektrale Breite entspricht einer zeitlichen Halbwertsbreite von 10 fs. Die beiden farbigen Bereiche zeigen die Detektionsfenster von 550 ± 5 nm und 600 ± 5 nm an. (b) Vier-Niveau-Modell für die Simulationen in Abbildung 3.15. In dem hier gewählten Modell findet die Anregung in den S_2 -Zustand statt, von wo aus die Population in den S_1 -Zustand relaxiert. Auf dem S_1 -Zustand findet resonantes DFWM zu einem höher liegenden S_3 -Zustand statt. Die Zeitkonstanten wurden auf $\tau_{S_3-S_2} = 500$ fs, $\tau_{S_2-S_1} = 100$ fs und $\tau_{S_1-S_0} = 10$ ps gesetzt. Das Übergangsdipolmoment für den S_1 - S_3 -Übergang wurde auf 1 gesetzt, die Laserfrequenz und Übergangsfrequenz wurden beide auf 550 nm gesetzt. Für den oszillierenden Beitrag wurde ein Satz an Raman-Moden (1530 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} und 1030 cm^{-1}) eingefügt.

Ein Vergleich der Transienten bei den beiden Wellenlängen zeigt die bekannte Tatsache, dass die Oszillationen bei Detektion in den Flügeln des DFWM-Spektrums deutlich stärker ausgeprägt sind als im Zentrum, da für eine ausgeprägte Schwingungsdynamik eine Wechselwirkung mit DFWM-Impulsen bei Frequenzen, deren Differenz der Schwingungsfrequenz entspricht, nötig ist.^[97-99] Bei Detektion im Zentrum des Spektrums sind nur Frequenzpaare mit geringem Energieunterschied möglich, so dass nur niederfrequente Moden auftreten. Die absolute Signalamplitude ist bei rot-verschobener Detektion deutlich kleiner, als es zu erwarten ist, wenn im Flügel des Anregungsspektrums detektiert wird. Verglichen mit dem reinen DFWM-Signal bei größeren τ_{23} -Verzögerungen nimmt die relative Amplitude der PE- und DQC-Prozesse bei frühen τ_{23} -Verzögerungen für rot-verschobene Detektion zu. Der sogenannte Kohärenzpeak um $\tau_{23} = 0$ fs herum ist bei

Detektion in den Flügeln also stärker ausgeprägt als bei Detektion im Zentrum der Anregung, was auch experimentell beobachtet wird.

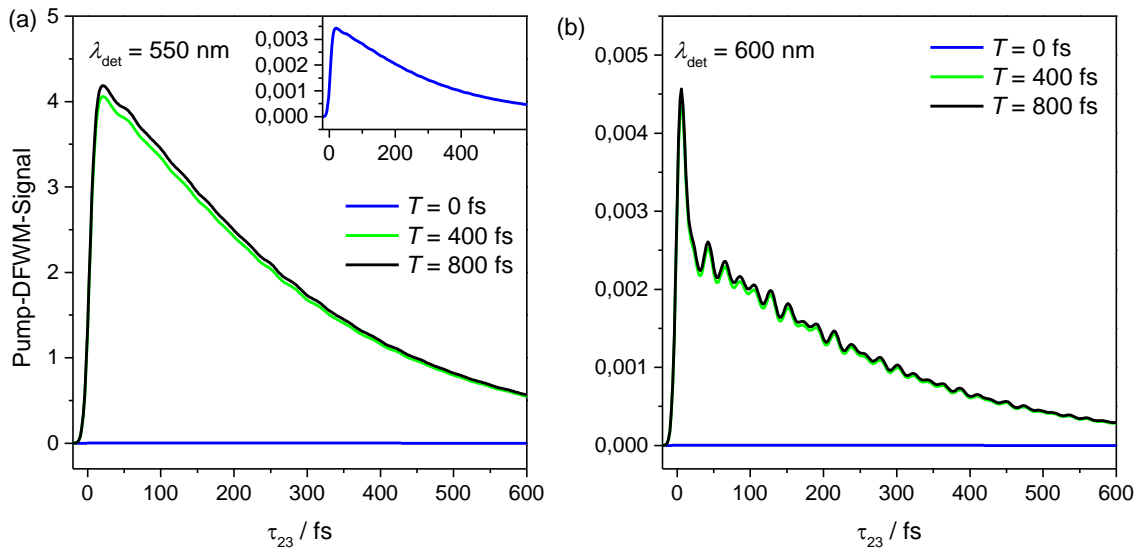


Abbildung 3.15: Simulation des Pump-DFWM-Signals eines Vier-Niveau-Modells bei drei verschiedenen T -Verzögerungen und Detektion bei (a) 550 nm bzw. (b) 600 nm. Der kleine Graph in (a) zeigt eine Vergrößerung der Transiente bei $T = 0$ fs.

Eine detaillierte Analyse dieses frühen Signalteils kann in Zukunft wichtige Erkenntnisse über frühe molekulare Ereignisse des untersuchten Systems liefern. Der Übersichtlichkeit halber erfolgte die Analyse der gemessenen und simulierten Pump-DFWM-Daten in den folgenden Kapiteln erst ab einer τ_{23} -Verzögerung von etwa 100 fs, bei der ein zeitlicher Überlapp zwischen dem Probe-Impuls und den anderen beiden DFWM-Impulsen ausgeschlossen werden kann. Der Grundstein für die Analyse der Vorgänge während des zeitlichen Überlapps zwischen den Impulsen in einer zukünftigen Arbeit wurde mit dem Simulationsprogramm in dieser Arbeit aber bereits gelegt.

Zusammenfassend ermöglicht das in dieser Arbeit erstellte Simulationsprogramm die Berechnung des FWM-Signals für alle möglichen Impulsreihenfolgen. Die jeweils möglichen Prozesse werden automatisch abgefragt und berechnet. Die Berücksichtigung der realen Impulsdauer ermöglicht die Berechnung des Signals bei verschiedenen Detektionswellenlängen und unter verschiedenen experimentellen Bedingungen wie Impulsdauer oder Chirp. Das Pump-DFWM-Signal kann als DFWM-Signal auf dem angeregten Zustand berechnet werden, wobei Effekte der Impulsdauer oder des Chirps des Initial-Pump-Impulses ebenfalls untersucht werden können.

4 Experimentelle Umsetzung

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die theoretischen Grundlagen zum Verständnis des Pump-DFWM-Signals gegeben sowie die numerischen Simulationen des Signals vorgestellt wurden, soll in diesem Kapitel die experimentelle Umsetzung der Pump-DFWM-Messungen gezeigt werden. In Abschnitt 4.1 wird zunächst der experimentelle Aufbau erläutert und typische Anregungsspektren, die in dieser Arbeit verwendet wurden, werden gezeigt. In Abschnitt 4.2 wird auf die Probenzubereitung eingegangen. In Abschnitt 4.3 schließlich wird die verwendete Auswertmethode zur Analyse der experimentellen Daten vorgestellt und die prominenten Schwingungsmoden in einem typischen Carotinoid-Spektrum werden zugeordnet.

4.1 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau der Pump-DFWM-Messungen ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Die prinzipielle Funktionalität des Aufbaus wurde in dieser Gruppe bereits gezeigt.^[12,59] Die vorliegende optimierte Variante wurde in dieser Arbeit selbst aufgebaut. Über einen Klappspiegel vor dem räumlichen Filter, der nur das Pump-DFWM-Signal hindurchlässt, kann der Probe-Strahl abgefangen werden, wodurch TA-Messungen mit demselben Aufbau möglich sind. In diesem Fall ist das in Abbildung 4.1 gezeigte Chopper-Rad nötig, welches zur Aufnahme der Pump-DFWM-Daten nicht benutzt wurde.

Der regenerativ verstärkte Titan-Saphir Laser (CPA 1000) lieferte 120 fs Impulse bei einer Zentralwellenlänge von 795 nm, einer Ausgangsenergie von 700 mJ und mit einer Repetitionsrate von 1 kHz. Dieser Ausgangsstrahl wurde in zwei Teile gleicher Intensität geteilt, um zwei separate nicht-kollineare optische parametrische Verstärker (*non-collinear optical parametric amplifiers, nc-OPAs*)^[100] zu pumpen.

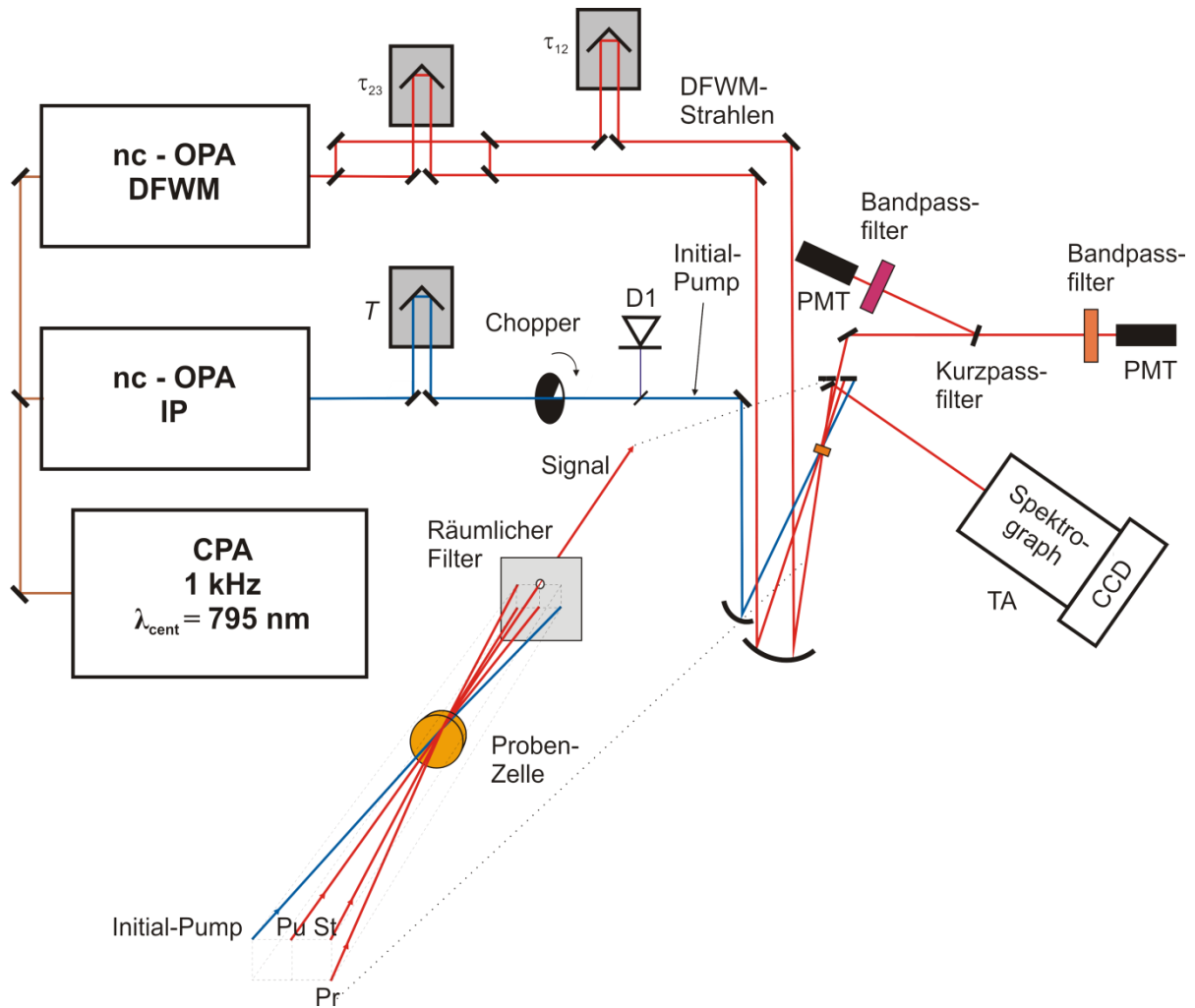


Abbildung 4.1: Experimenteller Aufbau von Pump-DFWM kombiniert mit TA. Der regenerative Verstärker (CPA) pumpt zwei *nc*-OPAs. Der Initial-Pump löst die Photochemie aus und eilt der DFWM-Sequenz um die Zeit T voraus. Die Wechselwirkung des Initial-Pump mit den DFWM-Strahlen in der Probenzelle findet in einer *folded BOXCARS* Anordnung statt. Der Probe-Strahl (Pr) wird um die Zeit τ_{23} verzögert, die entstehenden Transienten werden gleichzeitig mit zwei Photomultipliern (PMT) detektiert. Die Aufnahme des transienten Absorptionssignals ist über einen Klappspiegel durch Abfangen des Probe-Strahls möglich, wobei die Probe-Verzögerung dafür auf $\tau_{23} = 0$ fs gesetzt wird und ein Chopper-Rad den Initial-Pump periodisch blockt. Detektion erfolgt in diesem Fall über eine an einen Spektrographen gekoppelte CCD-Kamera. Die Diode D1 dient zum Abgleich von Laserschwankungen.

Durch Aufteilen des Ausgangsstrahls des einen *nc*-OPAs in drei Teile gleicher Intensität wurde die DFWM-Sequenz (Pump- (Pu), Stokes- (St) und Probe- (Pr) Impuls) erhalten, welche auf die jeweilige S_1 - S_n -Absorption des untersuchten Carotinoids justiert wurde. Die zeitliche Halbwertsbreite der Impulse wurde mit einem Autokorrelator bestimmt, wobei vor dessen Eingang ein 0,5 mm dickes Probenzellenfenster platziert wurde, um für die Bestimmung dieselben Bedingungen wie in der Probe zu erfüllen. Die gemessene

Halbwertsbreite der DFWM-Impulse betrug etwa 15 fs. Der Initial-Pump wurde auf eine resonante Anregung des Grundzustands in den S_2 -Zustand justiert und hatte eine zeitliche Dauer von 17-20 fs. In Abbildung 4.2 sind exemplarisch die Anregungsspektren von Pump-DFWM-Messungen an vier verschiedenen Carotinoiden in THF zusammen mit den linearen Absorptionsspektren gezeigt. Es ist zu erkennen, dass besonders bei den kurzkettigen Carotinoiden (Neurosporin und Spheroidin), deren 0-0-Absorption bei unter 500 nm liegt, eine vollständig resonante Anregung durch den IP nicht möglich war, da sonst die zeitliche Halbwertsbreite von 20 fs deutlich hätte überschritten werden müssen.

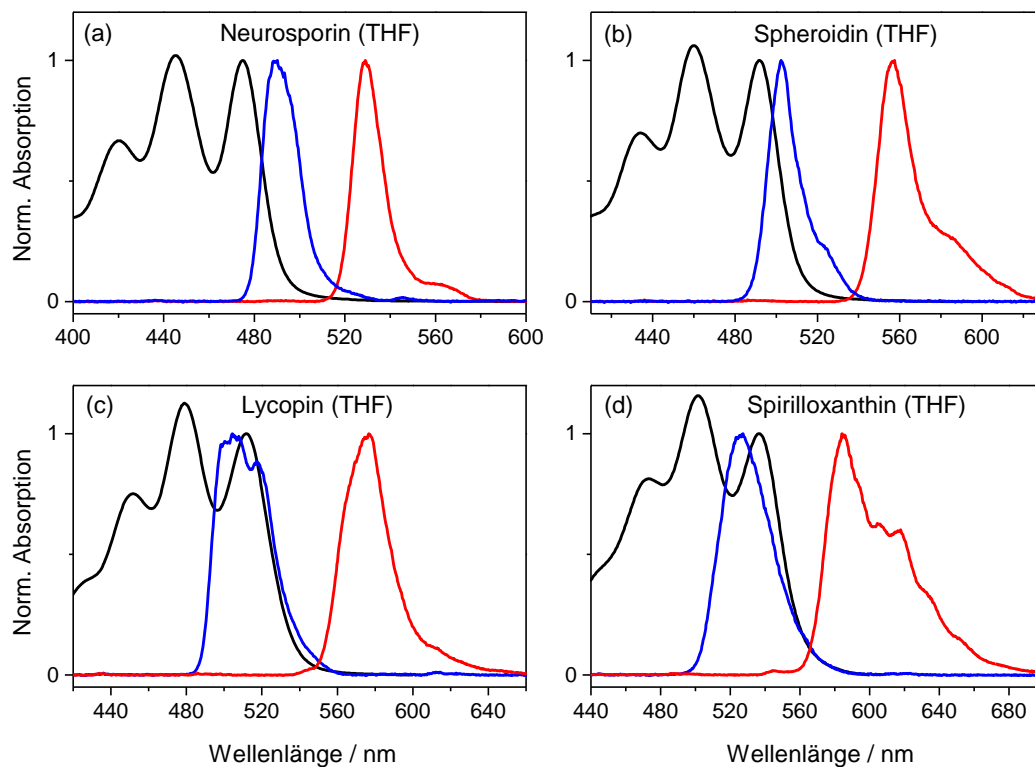


Abbildung 4.2: Für die Pump-DFWM-Messungen an vier verschiedenen Carotinoiden verwendete Anregungsspektren. In Blau sind die Spektren des Initial-Pump-Impulses gezeigt, in Rot die Spektren der DFWM-Sequenz. In Schwarz sind die Absorptionsspektren der jeweiligen Carotinoide in THF zum Vergleich gezeigt.

Die zeitliche Anordnung der Impulse innerhalb des Experimentes ist in Abbildung 4.3 dargestellt. Innerhalb der DFWM-Sequenz wurde der Probe-Impuls um die Zeit τ_{23} verzögert. Die Verzögerung wurde mit einer computergesteuerten Piezo-Schiene eingestellt. Die Zeitverzögerung zwischen Pump- und Stokes-Impuls τ_{12} wurde bei den Messungen in dieser Arbeit mit einer weiteren computergesteuerten Piezoschiene auf 0 fs eingestellt. Der Initial-

Pump lief der DFWM-Sequenz um die Zeit T voraus (siehe Abbildung 4.3). Während einer typischen Pump-DFWM-Messung wurde die Verzögerung T gegen die Verzögerung τ_{23} verändert. Jeder T vs. τ_{23} 2D-Scan wurde viermal gemittelt mit je 40 Laserimpulsen pro Datenpunkt.

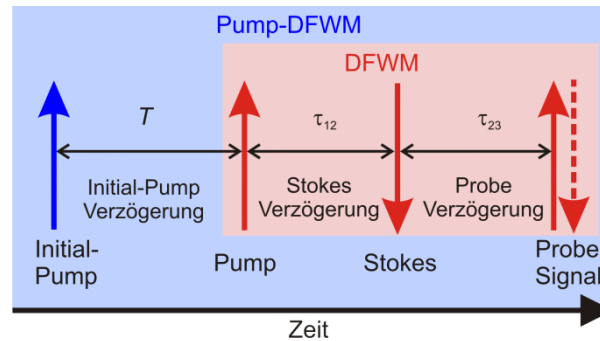


Abbildung 4.3: Die zeitliche Ordnung der Impulse innerhalb des Pump-DFWM-Experiments.

Die Intensität der Strahlen wurde möglichst gering gehalten, um eine photochemische Zersetzung der Probenlösung während des Experimentes zu vermeiden. Die Intensität des Initial-Pump betrug etwa 40-60 nJ, je nach Anregungsspektrum, die des Pump- und Stokes-Impulses 15 nJ und die Intensität des Probe-Impulses 13 nJ. Alle Strahlen waren horizontal polarisiert. Vor der Probenzelle wurden die DFWM-Strahlen mit einem konkaven Spiegel mit einer fokalen Länge von 30 cm fokussiert, wodurch ein Strahlradius von $60 \mu\text{m}$ im Fokus erreicht wurde. Der IP-Strahl wurde separat mit einem Spiegel mit $f = 25 \text{ cm}$ fokussiert, der Strahlradius im Fokus betrug $30\text{-}40 \mu\text{m}$. Die Geometrie der Vier-Wellen-Mischimpulse am Ort der Probenzelle entspricht der sogenannten *folded BOXCARS* Geometrie (siehe Abbildung 4.1 und Kapitel 3.2). In Verbindung mit einer Anzahl von räumlichen Filtern ermöglicht diese Anordnung ein von Fluoreszenz und eingehenden Strahlen hintergrundfreies Signal.^[11] Des Weiteren reduziert eine solche Geometrie die Polarisationsbeiträge in Signalrichtung, was zu einer Vereinfachung der Datenanalyse führt. Das Pump-DFWM-Signal konnte durch Verwendung eines Kantenfilters, dessen Absorptionskante je nach verwendetem Anregungsspektrum bei 540 nm, 570 nm oder 600 nm lag, simultan bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen ($>$ bzw. $<$ 540 nm, 570 nm oder 600 nm) aufgenommen werden. Die Detektion fand jeweils mit einem Photomultiplier statt, die Detektionswellenlänge wurde über einen davor platzierten interferometrischen Filter festgelegt.

4.2 Probenzubereitung

All-*trans*-Lycopin wurde von der Fa. Roth erhalten, β -Carotin von Sigma-Aldrich. Eine weitere Lycopin-Probe sowie Spheroidin wurden dankenswerterweise von Yasushi Koyama (Kwansei Gakuin Universität) erhalten, Neurosporin und Spirilloxanthin waren Geschenke von Richard Cogdell (Universität Glasgow). Lutein wurde von Alfred Holzwarth (Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie, Mülheim) erhalten. Alle Carotinoide wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Messungen nach Aufreinigung durch Säulen-Chromatographie (siehe Anhang 8.3) führten zu identischen Pump-DFWM-Signalen, so dass der Effekt geringfügiger Verunreinigungen vernachlässigt werden kann. Die Lösungsmittel, in denen die Carotinoide gelöst wurden (Benzonitril, Cyclohexan, Diethylether, Ethylacetat, *n*-Hexan und THF), hatten alle HPLC-Grad Qualität. Die optische Dichte wurde auf etwa 1 OD beim ersten Absorptionsmaximum des jeweiligen Carotinoids eingestellt. Diese hohe Konzentration musste bei den Pump-DFWM-Messungen deshalb gewählt werden, da der Initial-Pump nur einen geringen Bruchteil der Population (typischerweise weniger als 15%) in den angeregten Zustand überführt. Die Probenzelle hatte eine Schichtdicke von 500 μm . Um die Zersetzung der Probe zu verhindern, wurde eine Durchflusszelle verwendet. Die Probe wurde an jedem Tag frisch zubereitet.

4.3 Auswertung des Pump-DFWM-Signals

Während einer Pump-DFWM-Messung wurden Transienten entlang der τ_{23} -Verzögerung bei verschiedenen Initial-Pump-Verzögerungen T aufgenommen. Die Transienten wurden bei der Analyse erst ab einer Probe-Verzögerung τ_{23} von etwa 100 fs betrachtet. Auf diese Weise konnten Beiträge von Photonen-Echo- und Double-Quantum-Coherence-Prozessen, die bei zeitlich überlappenden DFWM-Impulsen auftreten können (siehe Kapitel 3.3), ausgeschlossen werden, was die Interpretation deutlich vereinfachte. Eine typische Pump-DFWM-Messung an Lycopin in THF ist in Abbildung 4.4 (a) als 2D-Auftragung gezeigt. In Abbildung 4.4 (b) und (c) sind einzelne Transienten entlang der τ_{23} - bzw. T -Achse abgebildet. Die Auflösung der Messung entlang der zwei Zeitachsen wird durch die Faltung der wechselwirkenden Laserimpulse bestimmt und liegt damit bei sub-20 fs entlang τ_{23} und etwa 20 fs entlang der T -

Achse. Die Schrittweite, mit der gemessen wurde, betrug typischerweise 2 fs entlang der τ_{23} -Verzögerung, um die Oszillationen optimal auflösen zu können, und 20 fs entlang der T -Achse für die längere Zeitskala bis $T = 800$ fs bzw. 5 fs für eine kürzere Zeitskala.

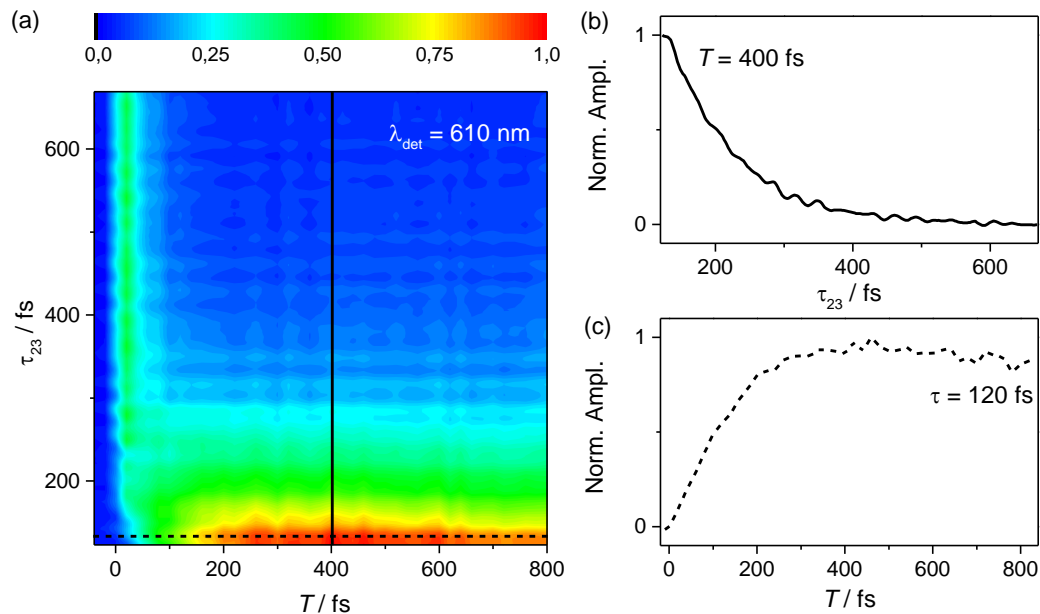


Abbildung 4.4: (a) Typische Pump-DFWM-Messung an Lycopin in THF bei einer Detektionswellenlänge von 610 nm. Die Transienten entlang der Probe-Verzögerung τ_{23} sind gegen die T -Verzögerung aufgetragen und erst ab $\tau_{23} = 100$ fs gezeigt, da der bei frühen Probe-Verzögerungen auftretende Kohärenzpeak bei der Interpretation nicht berücksichtigt wird. Die Transienten entlang der τ_{23} -Achse spiegeln den Verlauf der Population sowie der Kohärenzen nach den ersten beiden Wechselwirkungen der DFWM-Sequenz wider. Eine typische τ_{23} -Transiente bei $T = 400$ fs ist in (b) gezeigt. Entlang der T -Achse kann der Verlauf der Population zwischen den einzelnen angeregten Zuständen verfolgt werden (c).

Zur Untersuchung der molekularen Dynamik wurden die Transienten in ihren oszillierenden Anteil sowie die langsame Dynamik aufgeteilt. Die hierfür verwendete Methode^[12] ist in Abbildung 4.5 anhand eines gemessenen Pump-DFWM-Signals zusammenfassend dargestellt.

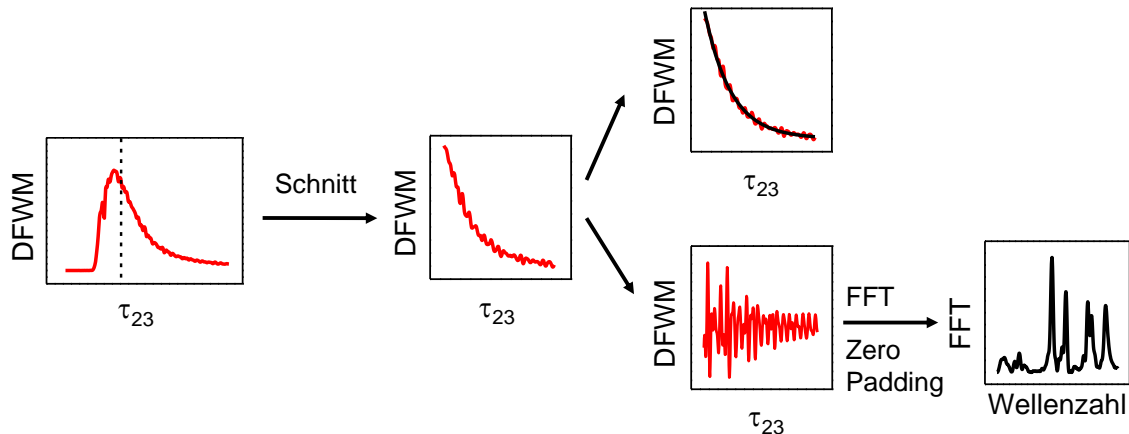


Abbildung 4.5: Zusammenfassung der Datenanalyse zur Schwingungsdynamik des Pump-DFWM-Signals bei gewählter Detektionswellenlänge und Initial-Pump-Verzögerung T . τ_{23} steht für die Probe-Verzögerung innerhalb der DFWM-Sequenz. In einem ersten Schritt wurde vom Signal der Kohärenzpeak bis etwa $\tau_{23} = 100$ fs entfernt. Das verbleibende Signal wurde mit einem exponentiellen Abfall angepasst. Durch Subtraktion der Anpassungskurve vom gemessenen Signal wurden die reinen Oszillationen erhalten. Eine Fourier-Analyse der Oszillationen ergab nach Nullenpolsterung (*Zero Padding*) das FFT-Spektrum des untersuchten Zustands.

Da der Initial-Pump bei einer Pump-DFWM-Messung nur einen bestimmten Anteil der Grundzustandspopulation in den S_2 -Zustand anregt, setzt sich das Signal immer aus dem DFWM-Prozess auf dem angeregten Zustand und einem nicht-resonanten DFWM-Prozess auf dem Grundzustand zusammen. Da die spektrale Lage der DFWM-Impulse so gewählt wurde, dass ein Überlapp mit der Grundzustandsabsorption vermieden wurde, war der nicht-resonante Beitrag zum Signal so klein, dass er bei der Analyse ignoriert werden konnte. Diese Vereinfachung ist allerdings grundsätzlich nicht mehr möglich, sobald eine geringe Anregung des Grundzustandes stattfindet. Die gemessenen Pump-DFWM-Transienten wurden mit einem exponentiellen Abfall angepasst, welcher zur Analyse der molekularen Schwingungen vom Signal subtrahiert wurde. Die so erhaltenen schnell dephasierenden Oszillationen ergaben nach Fourier-Analyse mit Nullenpolsterung^[101] das Schwingungsspektrum des angeregten Zustandes. Nullenpolsterung oder *Zero Padding* vergrößert die Länge des Datensatzes, der Fourier-transformiert werden soll, auf die nächst größere Potenz von zwei, indem eine Sequenz von Datenpunkten mit dem Wert Null angehängt wird. Diese Prozedur ist zur effektiven Durchführung einer schnellen Fourier-Transformation (*fast Fourier transformation*, FFT) nötig, ändert aber nicht die spektrale Auflösung des Signals, welche durch die Länge der Transienten gegen die Probe-Verzögerung τ_{23} bestimmt wird. In

Abbildung 4.6 ist ein typisches Schwingungsspektrum von Carotinoiden am Beispiel von Lycopin in THF gezeigt.

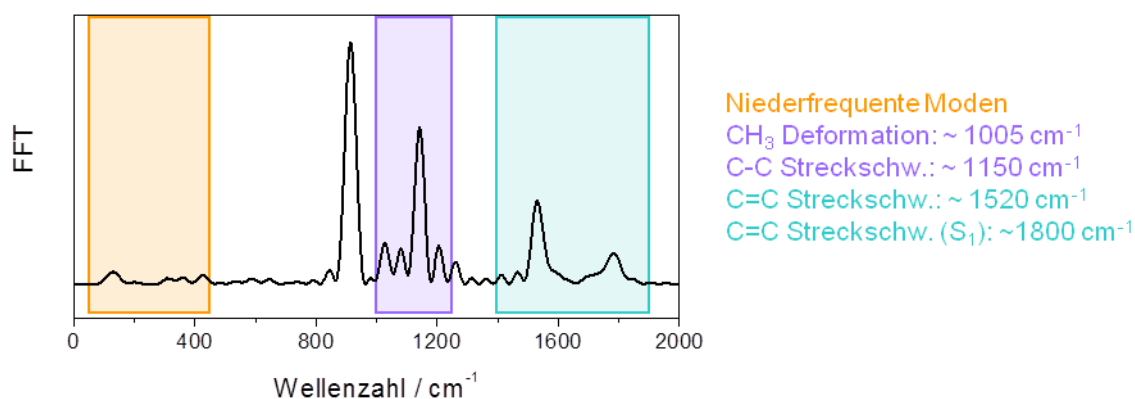


Abbildung 4.6: Einordnung der im Fourier-Spektrum sichtbaren Schwingungen von Carotinoiden am Beispiel von Lycopin. Im Bereich bis 600 cm^{-1} (*Fingerprint*-Bereich) sind je nach Detektionswellenlänge unterschiedlich stark ausgeprägte niederfrequente Schwingungen zu erkennen. Bei etwa 1005 cm^{-1} tritt die Methyl-Deformationsschwingung auf, die C-C- und C=C-Streckschwingungen erscheinen bei ca. 1150 cm^{-1} bzw. 1520 cm^{-1} . Die C=C-Streckschwingungsbande bei etwa 1800 cm^{-1} ist charakteristisch für den S_1 -Zustand. Bei 910 cm^{-1} und 1080 cm^{-1} sind Moden zu sehen, welche auf Wechselwirkungen des Lycopins mit dem Lösungsmittel (THF) zurückzuführen sind.

Die intensivsten Signale im Fourier-Spektrum können eindeutig den Polyen-Schwingungen von Carotinoiden zugeordnet werden.^[35] Die Methyl-Deformationsschwingung bei etwa 1005 cm^{-1} sowie die C-C- und C=C-Streckschwingungen bei ca. 1150 cm^{-1} bzw. 1520 cm^{-1} sind mit leicht veränderten Frequenzen in jedem elektronischen Zustand zu beobachten, während die Mode bei etwa 1800 cm^{-1} charakteristisch für den S_1 -Zustand von Carotinoiden ist.^[2] Die Besonderheiten dieser Mode werden in Kapitel 6.2.2 ausführlich diskutiert. Bei etwa 910 cm^{-1} sowie 1080 cm^{-1} erscheinen Moden, die dem Lösungsmittel THF zugeordnet werden können.

5 Charakterisierung des Pump-DFWM-Signals

Um sämtliche Vorteile von Pump-DFWM als spektroskopischer Methode nutzen zu können, ist es nicht nur nötig, die einzelnen Prozesse, die zur Signalentstehung beitragen, zu kennen, sondern auch zu verstehen, welchen Einfluss äußere Bedingungen wie experimentelle Parameter oder molekulare Eigenschaften auf das Signal haben. Hierbei ist es oftmals hilfreich, Messungen, die unter bestimmten Bedingungen durchgeführt wurden, mit entsprechenden Simulationen zu vergleichen, um die genauen Auswirkungen der Bedingungen auf die Signalentstehung zu erkennen. Ziel dieses Kapitels ist es, einige allgemeine Charakteristiken des Pump-DFWM-Signals anhand von Messungen und Simulationen herauszustellen, um im folgenden Kapitel den Einfluss äußerer Bedingungen auf die Messungen an den Carotinoiden einschätzen zu können. Zunächst wird in Abschnitt 5.1 auf den wichtigen Punkt der genauen Bestimmung des zeitlichen Nullpunktes eingegangen. In Abschnitt 5.2 wird die Abhängigkeit des frühen Pump-DFWM-Signals von der Impulsdauer und vom Chirp der Impulse diskutiert. Zuletzt wird in Abschnitt 5.3 anhand von Simulationen das prinzipielle Aussehen verschiedener Arten von Signalen bei verschiedenen molekularen Eigenschaften gezeigt.

5.1 Nullpunktbestimmung

Die Hauptfrage, die es in dieser Arbeit zu klären galt, war, ob in der Relaxationsdynamik der Carotinoide zusätzliche dunkle Zustände zwischen den bekannten S_2 - und S_1 -Zuständen eine Rolle spielen. Um diese Fragestellung anzugehen, müssen extrem schnelle Vorgänge im Bereich von unter 100 fs beobachtet und richtig interpretiert werden können. Hierfür ist eine genaue Kenntnis des Zeitnullpunktes zwischen allen vier Laserimpulsen entscheidend. Die Bestimmung des Nullpunktes der T -Verzögerung, also $T = 0$ fs, hat sich jedoch als sehr problematisch herausgestellt. Die Einstellung der Verzögerungen zwischen den Impulsen über Computer-kontrollierte Piezo-Schienen ermöglicht eine extrem hohe relative Genauigkeit. Die Bestimmung der absoluten Verzögerung ist jedoch aufgrund der Tatsache, dass eine zeitliche Genauigkeit von 1 fs einer räumlichen Genauigkeit von 0,3 μm entspricht, bei Wegstrecken

von mehreren Metern vom Laser bis zur Probenzelle manuell nicht möglich und muss spektroskopisch erfolgen. Zu Beginn dieser Arbeit wurde der Nullpunkt bestimmt, indem mit dem IP als Pump-Impuls und mit einem der DFWM-Impulse als Probe-Impuls transiente Absorption im Carotinoid gemessen wurde. Die Detektion erfolgte dabei über eine Photodiode, die Detektionswellenlänge wurde über einen interferometrischen Filter mit einer Bandbreite von 10 nm bestimmt. Die so gemessene Transiente wurde anschließend mit einem Modell, das einen exponentiellen Anstieg, stimulierte Emission und das Kreuzphasensignal (*cross-phase modulation*, XPM) enthielt,^[102] angepasst. Der hierbei erhaltene Nullpunkt wurde auf die Pump-DFWM-Messungen angewandt (vgl. Referenz [95]). Im Laufe der Messungen wurde jedoch deutlich, dass die mit dieser Methode erreichte Genauigkeit unzureichend war, und es wurde einige Zeit in die Suche nach einer besseren Methode investiert. Die Nutzung von Interferenzeffekten zwischen IP- und DFWM-Impulsen zur Nullpunktbestimmung, wie sie z.B. in transienter Absorption^[103] oder 2D-Spektroskopie^[104] angewandt wird, ist im Falle von Pump-DFWM nicht möglich, da ein spektraler Überlapp zwischen IP- und DFWM-Impulsen grundsätzlich vermieden wird^[95] und Interferenzen deshalb instabil sind. Eine vielversprechende Möglichkeit war, die Messung von TA-Transienten weiter zu verfolgen, allerdings anstatt im Carotinoid nur im reinen Lösungsmittel, um das reine XPM-Signal zu erhalten. Dieser Ansatz, der sich letztlich als nicht erfolgreich herausstellte, wird im folgenden Abschnitt vorgestellt. Die tatsächliche Nullpunktbestimmung in den weiteren Messungen dieser Arbeit erfolgte schließlich über einen im Pump-DFWM-Signal auftauchenden Kohärenzpeak und wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels erläutert.

5.1.1 Simulation des XPM-Signals

Das in reinem Lösungsmittel oder dünnem Glas gemessene Kreuzphasensignal dient bei transienten Absorptionsmessungen mit stark linear gechirptem Weißlicht-Probe zuverlässig zur Bestimmung des zeitlichen Nullpunkts der Impulsverzögerung.^[105-107] Jeder Wellenlänge kann ein spezifischer Nullpunkt zugeordnet werden, der im gemessenen Signal einfach durch Gewichtung der durch die positiven und negativen Signalanteile eingeschlossenen Flächen erhalten wird. Der lineare Chirp, der den Laserimpulsen in den *nc*-OPAs unseres Messaufbaus aufgeprägt wird, wird durch die nachgeschalteten Prismenkompressoren zuverlässig entfernt. Ein quadratischer Chirp könnte am einfachsten durch Verwendung gechirpter Spiegel oder

eines Impulsformers entfernt werden und bleibt in dem in dieser Arbeit verwendeten Aufbau in den Laserimpulsen vorhanden. Inwiefern das gemessene XPM-Signal bei Verwendung dieser leicht quadratisch gechirpten Impulse zur Nullpunktbestimmung dienen kann, sollte in dieser Arbeit anhand eines Simulationsprogrammes herausgefunden werden. Dieses Simulationsprogramm wurde unter der Programmierumgebung LabView implementiert. Im Folgenden werden zunächst die theoretischen Grundlagen des Programms gegeben, bevor anschließend die Ergebnisse gezeigt und diskutiert werden.

Das elektrische Feld des Probe-Impulses wurde in der Frequenzdomäne berechnet, da es für Dispersion dritter Ordnung keinen Ausdruck in der Zeitdomäne gibt.

$$\tilde{E}^{\text{Ref}}(\omega) = \exp\left[-\frac{\tau_{\text{Pr}}^2}{8\ln 2}(\omega - \omega_0)^2\right] \exp\left[-i\left(\frac{1}{2}\phi''(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6}\phi'''(\omega - \omega_0)^3\right)\right] \quad (5.1)$$

Hierbei stellen τ_{Pr} die zeitliche Halbwertsbreite des Probe-Impulses vor Wechselwirkung mit dem Pump, ω_0 die Zentralfrequenz sowie ϕ'' und ϕ''' die linearen bzw. quadratischen Chirp-Parameter dar. Aus der Phase $\Phi(\omega)$ des Feldes in der Frequenzdomäne erhält man durch Ableitung nach der Frequenz den Zeitnullpunkt für jede Frequenz des Laserspektrums.

$$\begin{aligned} t^{\text{Ref}}(\omega) &= \frac{d\Phi^{\text{Ref}}(\omega)}{d\omega} \\ &= \frac{d\left(\frac{1}{2}\phi''(\omega - \omega_0)^2 + \frac{1}{6}\phi'''(\omega - \omega_0)^3\right)}{d\omega} \end{aligned} \quad (5.2)$$

Das E -Feld in der Zeitdomäne ergibt sich als Fourier-Transformation des E -Feldes in der Frequenzdomäne:

$$E^{\text{Ref}}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{E}^{\text{Ref}}(\omega) \exp[i\omega t] d\omega. \quad (5.3)$$

Bei Wechselwirkung mit dem Pump-Impuls führt die Kreuzphasenmodulation zu einer Änderung $\Delta\omega$ der instantanen Frequenz des Probe-Impulses. Unter der Annahme eines gaußförmigen, ungechirpten Pump-Impulses der Form

$$A(t) = A_0 \exp\left[-\frac{t^2}{\tau_{\text{Pu}}^2}\right] \quad (5.4)$$

(A_0 : Amplitude, τ_{Pr} : Halbwertsbreite des Pump-Impulses) ergibt sich die Änderung zu:^[105]

$$\Delta\omega(t) = \frac{\alpha \cdot \omega_0}{\tau_{\text{Pu}}^2} t \exp\left[-\frac{2t^2}{\tau_{\text{Pu}}^2}\right] \quad (5.5)$$

mit dem Parameter α , der sich aus dem nichtlinearen Brechungsindex n_2 , der Länge der Probenzelle L , der Amplitude A_0 und der Lichtgeschwindigkeit c zusammensetzt

$$\alpha = \frac{8n_2 L A_0^2}{c}. \quad (5.6)$$

Die Frequenzabhängigkeit des nichtlinearen Brechungsindex n_2 kann im Allgemeinen vernachlässigt werden.^[108] Die instantane Frequenz ist die Ableitung der zeitlichen Phase $\Phi(t)$ nach der Zeit

$$\omega(t) = \frac{d\Phi(t)}{dt}, \quad (5.7)$$

so dass die Frequenzänderung $\Delta\omega$ zu einer Änderung $\Delta\Phi$ der Phase führt.

$$\begin{aligned} \Delta\Phi(t) &= \int \Delta\omega(t) dt \\ &= -\frac{\alpha \cdot \omega_0}{4} \exp\left[-\frac{2t^2}{\tau_{\text{Pu}}^2}\right] \end{aligned} \quad (5.8)$$

Das E -Feld des Probe-Impulses in der Zeitdomäne bei Wechselwirkung mit dem Pump-Impuls setzt sich damit zusammen aus dem E -Feld des ungestörten Probe-Impulses ($E^{\text{Ref}}(t)$) und der Phasenänderung $\Delta\Phi$.

$$E^{\text{Pr}}(t) = E^{\text{Ref}}(t) \cdot \exp[i\Delta\Phi(t)] \quad (5.9)$$

Über eine inverse Fourier-Transformation erhält man darüber das E -Feld des Probe-Impulses in der Frequenzdomäne. Das Kreuzphasensignal, wie es in der transienten Absorption zu beobachten ist, wird schließlich über das Verhältnis der Intensitäten des Referenz- und des Probe-Impulses in der Frequenzdomäne berechnet.

$$\begin{aligned}
 S(\omega) &= \log \frac{I^{\text{Ref}}(\omega)}{I^{\text{Pr}}(\omega)} \\
 &= \log \frac{|\tilde{E}^{\text{Ref}}(\omega)|^2}{|\tilde{E}^{\text{Pr}}(\omega)|^2}
 \end{aligned} \tag{5.10}$$

Zusätzlich kann noch der Effekt, dass die unterschiedlichen Farben des Laserspektrums mit unterschiedlicher Geschwindigkeit durch brechende Medien propagieren (GVD, *group velocity dispersion*) berücksichtigt werden. In diesem Fall gilt für die Frequenzänderung:^[105]

$$\begin{aligned}
 \Delta\omega(t) &= \frac{\alpha \cdot \omega_0}{\tau_{\text{Pu}}^2} \frac{1}{L} \int_0^L \left(t - \tau_{\text{GVD}} \frac{x}{L} \right) \exp \left[-\frac{2 \left(t - \tau_{\text{GVD}} \frac{x}{L} \right)^2}{\tau_{\text{Pu}}^2} \right] dx \\
 &= -\frac{\alpha \cdot \omega_0}{4\tau_{\text{GVD}}} \left(\exp \left[-\frac{2t^2}{\tau_{\text{Pu}}^2} \right] - \exp \left[-\frac{2(t - \tau_{\text{GVD}})^2}{\tau_{\text{Pu}}^2} \right] \right)
 \end{aligned} \tag{5.11}$$

mit der Differenz τ_{GVD} der Durchtrittszeiten des Pump- und Probe-Impulses durch eine Probe der Dicke L .

$$\tau_{\text{GVD}} = \frac{L \cdot (n^{\text{Pu}}(\omega) - n^{\text{Pr}}(\omega))}{c} \tag{5.12}$$

Für die Phasenänderung ergibt sich damit

$$\Delta\Phi(t) = -\frac{\sqrt{\pi} \cdot \alpha \omega_0 \tau_{\text{Pu}}}{8\sqrt{2} \cdot \tau_{\text{GVD}}} \left[\text{erf} \left(\frac{\sqrt{2} \cdot t}{\tau_{\text{Pu}}} \right) - \text{erf} \left(\frac{\sqrt{2} \cdot (t - \tau_{\text{GVD}})}{\tau_{\text{Pu}}} \right) \right] \tag{5.13}$$

mit der Fehlerfunktion $\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp[-t^2] dt$.

Die unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Laserimpulse im Medium ergeben sich aus der Frequenzabhängigkeit des Brechungsindex $n(\omega)$, welche durch die sogenannten Sellmeier Gleichungen für die unterschiedlichen Materialien beschrieben wird. Für das Lösungsmittel Cyclohexan lautet diese Gleichung beispielsweise $n = 1,41545 + 0,00369\lambda^{-2} + 0,00004\lambda^{-4}$, wobei die Wellenlänge λ in μm angegeben werden muss.^[109]

Bei einer Probenzelle der Dicke $500 \mu\text{m}$, wie sie in dieser Arbeit verwendet wurde, ist der Effekt des GVD vernachlässigbar klein. Geht man davon aus, dass die Signalentstehung in der

Mitte der Zelle stattfindet, beträgt die Geschwindigkeitsdifferenz bei einer Pump-Wellenlänge von 500 nm und einer Probe-Wellenlänge von 600 nm gerade $\tau_{\text{GVD}} = 4$ fs, für blauere Probe-Wellenlängen wird sie kleiner.⁵ Bedenkt man die zeitlichen Halbwertsbreiten der verwendeten Laserimpulse von sub-20 fs für den IP- und ca. 15 fs für die DFWM-Impulse, so ist eine Genauigkeit von unter 5 fs für die Nullpunktbestimmung nicht realistisch. Bei den folgenden Simulationen wurden GVD-Effekte deshalb nicht berücksichtigt.

Um die Fehlerfreiheit des Programmes zu überprüfen, wurden zunächst Simulationen mit ungechirptem Probe-Impuls durchgeführt. Hierfür wurden dieselben Eingangsparameter wie für eine Simulation aus der Literatur^[107] gewählt. Trotz vollständig verschiedenen Ansatzes der Simulationen aus der Literatur über die Fourier-Transformations-basierte "*split-operator beam-propagation*" Technik konnten die Ergebnisse sowohl bei niedriger als auch bei sehr hoher Pump-Intensität perfekt reproduziert werden (Abbildungen siehe Anhang 8.4). Anschließend wurden Simulationen mit linear gechirptem Probe-Impuls, welche einer TA-Messung mit Weißlicht-Probe entsprechen, durchgeführt, die Ergebnisse sind in Abbildung 5.1 gezeigt.

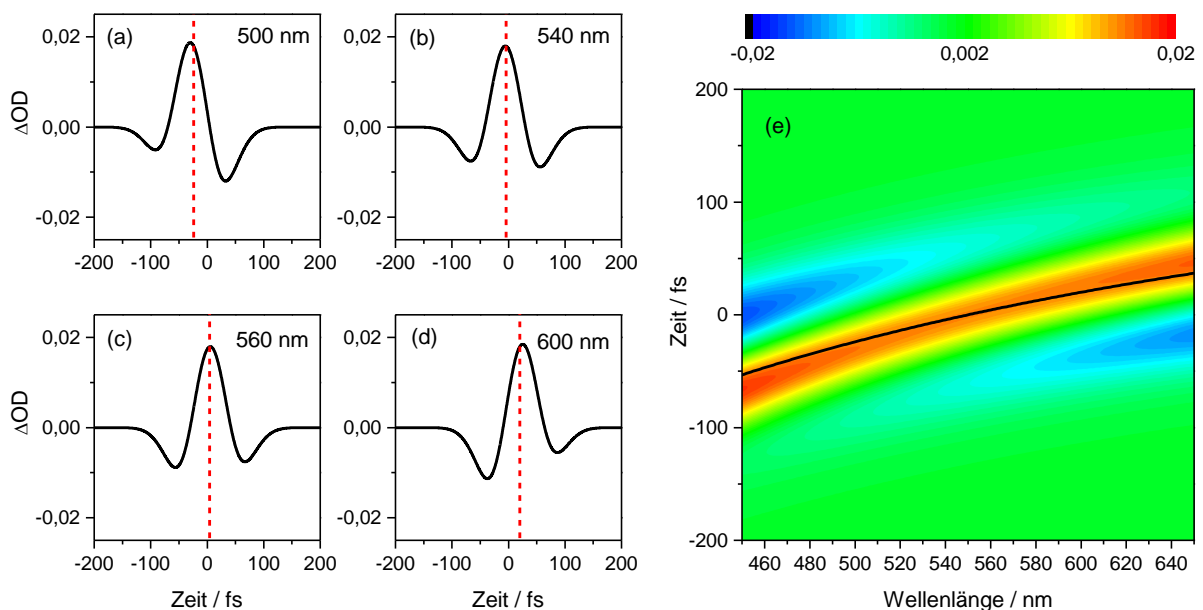


Abbildung 5.1: Simulation des XPM-Signals für linear gechirpten Probe-Impuls (IP-Intensität 100 GW/cm^2 , $\tau_{\text{Pr}} = 2$ fs, $\tau_{\text{Pu}} = 70$ fs, $\lambda_{\text{Pr}} = 550$ nm, $\lambda_{\text{Pu}} = 400$ nm, $\phi'' = 70 \text{ fs}^2$). (a) Bis (d) Schnitte bei verschiedenen Wellenlängen, die gestrichelten Linien stellen den jeweiligen zeitlichen Nullpunkt bei der entsprechenden Wellenlänge dar; (e) 2D-Auftragung, der zeitliche Nullpunkt ist als schwarze Linie eingezeichnet.

⁵ Das Glas des Probenzellenfensters muss bei dieser Rechnung nicht berücksichtigt werden, da bei der täglichen Impulskomprimierung ein Fenster gleicher Dicke vor den Autokorrelator platziert wurde, so dass die dispersive Wirkung des Zellenfensters mit Hilfe des Prismenkompressors kompensiert wurde.

Es ist deutlich zu erkennen, dass im Bereich um die Zentralwellenlänge des Probe-Impulses herum das Maximum des positiven Signals mit ausreichender Genauigkeit den Nullpunkt für die jeweilige Wellenlänge wiedergibt. In den Flügeln des Probe-Spektrums kann der Nullpunkt in experimentellen Ergebnissen erhalten werden, indem das Signal quadriert wird und der Zeitpunkt gesucht wird, bei dem die Fläche des quadrierten Signals gerade halbiert ist.

Bevor auf die Simulationen mit quadratisch gechirptem Probe-Impuls eingegangen wird, soll zunächst in Abbildung 5.2 eine experimentelle Messung des XPM-Signals gezeigt werden, welche unter Verwendung der *nc*-OPA-Impulse im Lösungsmittel *n*-Hexan durchgeführt wurde.

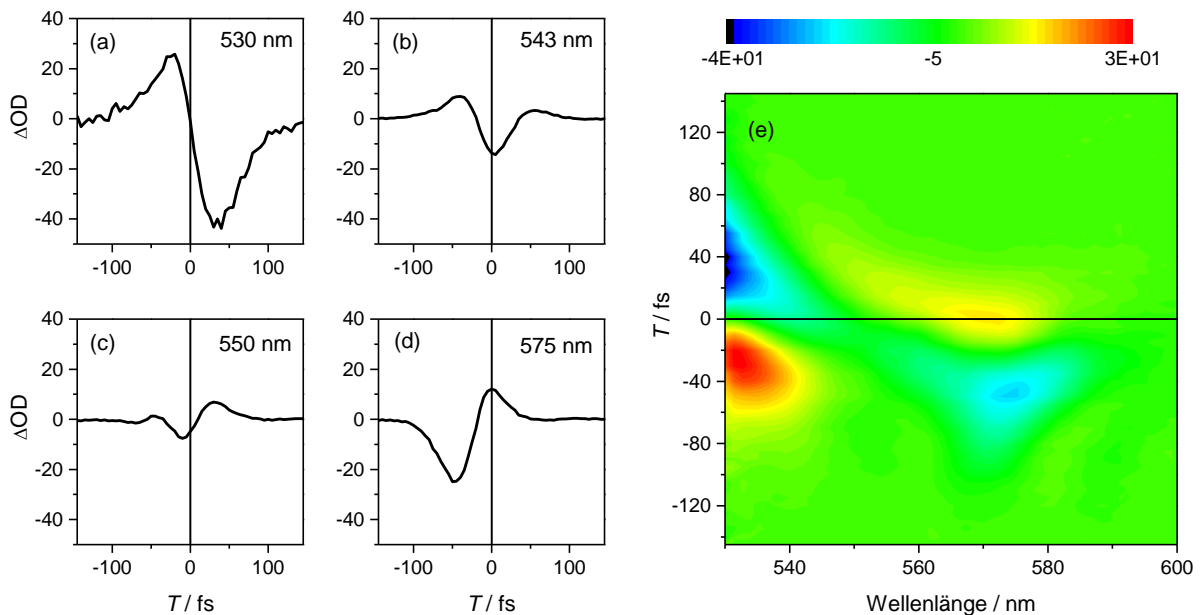


Abbildung 5.2: Messung des XPM-Signals in *n*-Hexan (IP-Intensität 240 GW/cm^2 , $\tau_{\text{Pr}} = 15 \text{ fs}$, $\tau_{\text{Pu}} = 18 \text{ fs}$, $\lambda_{\text{Pr}} = 545 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Pu}} = 500 \text{ nm}$). (a) Bis (d) Schnitte bei verschiedenen Wellenlängen; (e) 2D-Auftragung.

Der quadratische Chirp des Probe-Impulses zeigt sich anhand des parabelförmigen Verlaufs des XPM-Signals entlang der Wellenlängen-Achse. In den Flügeln des Probe-Spektrums hat das Signal eine antisymmetrische Form, spiegelsymmetrisch zum Zentrum des Spektrums. Da die Laserimpulse, die in unseren *nc*-OPAs erzeugt werden, selten perfekt gaußförmig sind, ist natürlich auch die Symmetrie des XPM-Signals unvollständig. Der Wechsel der zeitlichen Abfolge der positiven und negativen Signalteile erfolgt experimentell nicht bei der Zentralwellenlänge, sondern beim Intensitätsmaximum des Spektrums, welches bei den Impulsen des DFWM-*nc*-OPAs meist blau-verschoben vom Zentrum liegt (vgl. Abbildung 4.2).

In Abbildung 5.3 ist das Ergebnis einer Simulation mit quadratisch gechirptem Probe-Impuls gezeigt.

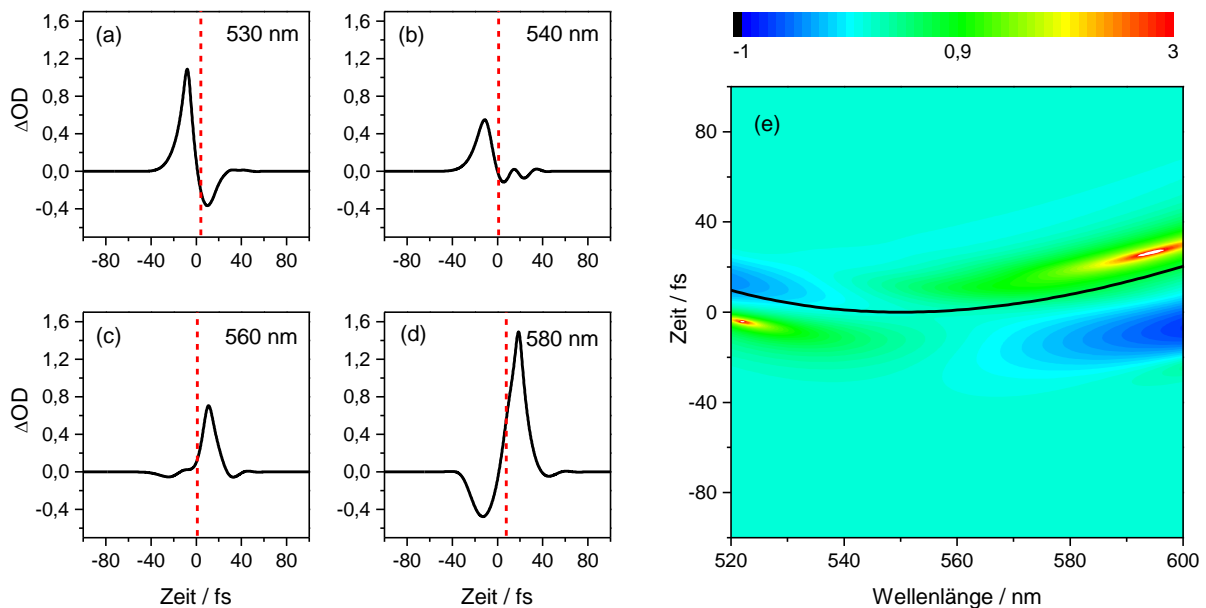


Abbildung 5.3: Simulation des XPM-Signals für quadratisch gechirpten Probe-Impuls (IP-Intensität 240 GW/cm^2 , $\tau_{\text{Pr}} = 10 \text{ fs}$, $\tau_{\text{Pu}} = 20 \text{ fs}$, $\lambda_{\text{Pr}} = 550 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Pu}} = 500 \text{ nm}$, $\phi''' = -500 \text{ fs}^3$). (a) Bis (d) Schnitte bei verschiedenen Wellenlängen, die gestrichelten Linien stellen den jeweiligen zeitlichen Nullpunkt bei der entsprechenden Wellenlänge dar; (e) 2D-Auftragung, der zeitliche Nullpunkt ist als schwarze Linie eingezeichnet.

Beim Vergleich dieser Simulation mit den experimentellen Ergebnissen muss berücksichtigt werden, dass die Messung für Abbildung 5.2 im Lösungsmittel stattfand, welches keine instantane Antwort zeigt,^[106] wie sie für die Simulationen vorausgesetzt wurde. Dementsprechend ist das experimentelle Signal zeitlich deutlich breiter als das simulierte in Abbildung 5.3. Ansonsten fällt auf, dass das simulierte Signal besonders in der Nähe des spektralen Zentrums eine deutlich asymmetrische Form hat. Die Lage des Nullpunktes, in Abbildung 5.3 (a) bis (d) anhand der rot-gestrichelten Linie angezeigt, kann nicht mit einer Halbierung des quadrierten Signals erhalten werden. Eine asymmetrische Form des XPM-Signals ergibt sich auch bei ungechirpten Impulsen, wenn die Pump-Intensität sehr groß ist (vgl. Referenz [107] und Anhang 8.4). Die IP-Intensität für die Simulation wurde mit 240 GW/cm^2 so groß gewählt, wie sie im Experiment war. Zum Vergleich wurde eine weitere Simulation durchgeführt, bei der die IP-Intensität auf 1 GW/cm^2 reduziert wurde, während alle anderen Parameter unverändert gelassen wurden. Das Ergebnis dieser Simulation ist in Abbildung 5.4 gezeigt.

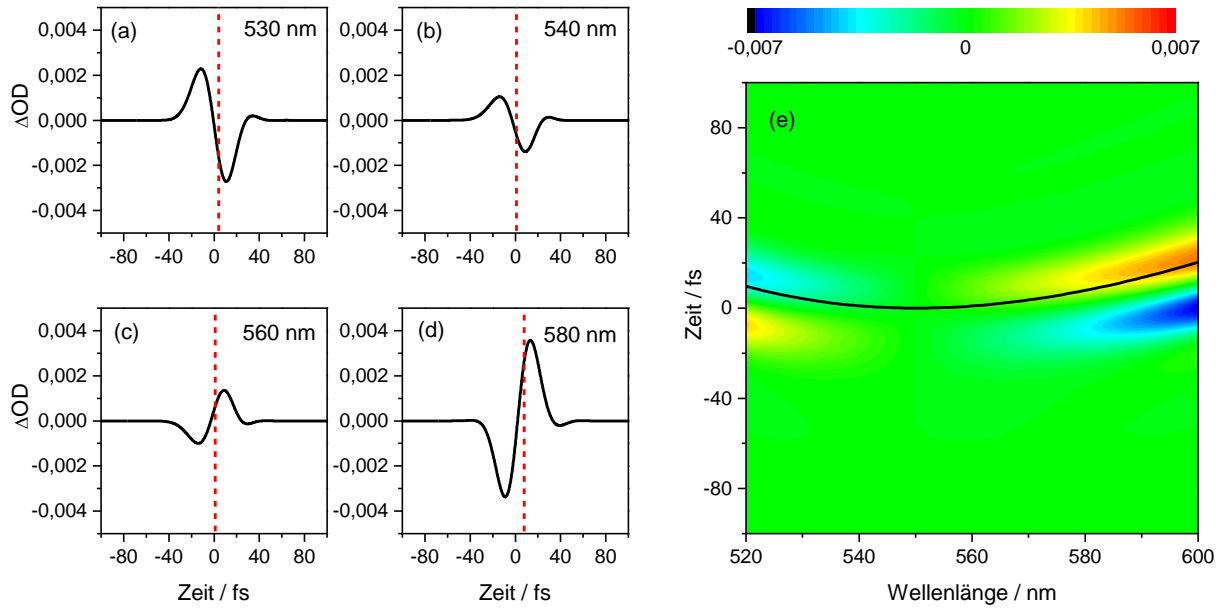


Abbildung 5.4: Simulation des XPM-Signals für quadratisch gechirpten Probe-Impuls (IP-Intensität 1 GW/cm^2 , $\tau_{\text{Pr}} = 10 \text{ fs}$, $\tau_{\text{Pu}} = 20 \text{ fs}$, $\lambda_{\text{Pr}} = 550 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{Pu}} = 500 \text{ nm}$, $\phi''' = -500 \text{ fs}^3$). (a) Bis (d) Schnitte bei verschiedenen Wellenlängen, die gestrichelten Linien stellen den jeweiligen zeitlichen Nullpunkt bei der entsprechenden Wellenlänge dar; (e) 2D-Auftragung, der zeitliche Nullpunkt ist als schwarze Linie eingezeichnet.

Abgesehen von der geringeren zeitlichen Breite des Signals aufgrund der instantanen Antwortfunktion sowie einer etwas verschobenen Amplitudenverteilung sieht dieses simulierte Signal dem gemessenen deutlich ähnlicher. In diesem Falle kann auch wieder die Faust-Regel des halbierten quadrierten Signals zur Nullpunktbestimmung angewandt werden. Die Grenze, ab welcher Pump-Intensität das XPM-Signal asymmetrisch wird, scheint im Experiment also deutlich niedriger zu liegen und die experimentellen Daten müssen mit Simulationen mit kleineren Intensitäten verglichen werden.

Auch wenn die Simulationen zeigen, dass die Anwendung der Faust-Regel zur Nullpunktbestimmung auch bei quadratisch gechirpten Impulsen möglich ist, ist dieser erste Eindruck aus verschiedenen Gründen kritisch zu hinterfragen. Für beinahe komprimierte Impulse mit quadratischem Chirp ist die Korrelation von Frequenz und Zeit nicht eindeutig.^[110] Der parabelförmige Verlauf des Zeitnullpunktes $t(\omega)$ kann physikalisch so verstanden werden, dass die zentrale Wellenlänge beim zeitlichen Maximum des Impulses auftritt und die spektralen Flügel zeitlich hinterher hinken oder vorausseilen, je nach Vorzeichen des Chirp-Parameters.^[111] Betrachtet man hingegen $\alpha(t)$, nimmt ein quadratisch gechirpter Impuls die Form eines Haupt-Impulses mit mehreren Nach- oder Vor-Impulsen an, die jedoch alle das gesamte Spektrum an Frequenzen enthalten und jeweils eine flache

zeitliche Phase besitzen.^[110] Eine genaue Definition, zu welchem Zeitpunkt eine bestimmte Frequenz eines quadratisch gechirpten Impulses auftritt, ist also gar nicht möglich. Für eine Verwendung dieser Methode zur Bestimmung des Nullpunktes in Pump-DFWM-Messungen ist außerdem zu bedenken, dass das Pump-DFWM-Signal, welches bei einer bestimmten Wellenlänge detektiert wird, aufgrund der beitragenden Raman-Prozesse durch Wechselwirkung verschiedener spektraler Teile der DFWM-Impulse entsteht. Ein Nullpunkt, welcher durch eine transiente Absorptionmessung bei einer bestimmten Wellenlänge bestimmt wurde, kann damit, selbst wenn diese Bestimmung physikalisch sinnvoll wäre, auch nicht direkt mit dem Nullpunkt des Pump-DFWM-Signals, das bei derselben Wellenlänge detektiert wurde, verglichen werden.

Letzteres Argument spricht gegen eine Bestimmung des Pump-DFWM-Nullpunktes nicht nur über die Messung des Kreuzphasenmodulationssignals zwischen IP und einem der DFWM-Impulse, sondern auch über die Messung der Kreuzkorrelation der zwei Impulse in einem dünnen BBO-Kristall. Zusätzlich zu der unterschiedlichen Signalentstehung kommt in diesem Fall noch eine Ungenauigkeit durch das manuelle Tauschen der Probenzelle mit einem BBO-Kristall hinzu. Nur im Falle von räumlich perfekt überlappenden, perfekt fokussierten Impulsen mit perfektem Gauß-förmigem Strahlprofil und ohne jeglichen räumlichen Chirp würde die Position des besten räumlichen Überlapps zwischen IP und einem der DFWM-Impulse auch genau dem besten Überlapp zwischen allen vier Impulsen entsprechen. Da eine solche Situation experimentell kaum realisierbar ist, bestünde immer die Gefahr, dass das Maximum der im BBO-Kristall gemessenen Kreuzkorrelation nicht mit dem zeitlichen Nullpunkt des Pump-DFWM-Signals übereinstimmt.

Am sichersten wäre es daher, eine Möglichkeit zu finden, direkt im Pump-DFWM-Signal den Zeitnullpunkt zu bestimmen. Eine solche Möglichkeit bietet sich durch einen im Pump-DFWM-Signal auftretenden Kohärenzpeak. Inwiefern dieses Artefakt zur Nullpunktbestimmung geeignet ist, soll im folgenden Abschnitt diskutiert werden.

5.1.2 Kohärenzpeak im Pump-DFWM-Signal

Die Nullpunkte der beiden Zeitverzögerungen innerhalb der DFWM-Sequenz, τ_{12} und τ_{23} , können anhand des Signals selbst bestimmt werden. Da die elektronische Kohärenz, die durch die Wechselwirkung mit dem ersten DFWM-Impuls, dem Pump, erzeugt wird, nur sehr

kurzlebig ist, nimmt die Amplitude des Populationssignals mit $\tau_{12} \neq 0$ rasant ab und die Position für $\tau_{12} = 0$ kann einfach über das Maximum des DFWM-Signals in einem τ_{12} -Scan ermittelt werden. Für die τ_{23} -Verzögerung kann man sich zunutze machen, dass ein vollständig nicht-resonantes DFWM-Signal ausschließlich aus einem elektronischen Artefakt, dem sogenannten Kohärenzpeak besteht. Dieses Artefakt entsteht durch die Wechselwirkung der drei Laserimpulse miteinander, so dass, wenn $\tau_{12} = 0$ gilt, das Maximum des Peaks in einer τ_{23} -Transiente den Zeitnullpunkt wiedergibt. Bei einer Pump-DFWM-Messung muss also nur eine Transiente ohne IP-Impuls aufgenommen werden, um aus diesem nicht-resonanten Signal die Position für $\tau_{23} = 0$ bestimmen zu können.

Eine ähnliche Charakteristik im Pump-DFWM-Signal ungefähr an der Position, an der $T = 0$ zu erwarten wäre, kann in den Pump-DFWM-Messungen an Carotinoiden beobachtet werden. In Abbildung 5.5 sind Pump-DFWM-Messungen an Lycopin in THF bei verschiedenen Konzentrationen gezeigt. Der Nullpunkt der T -Achse wurde vor der ersten Messung willkürlich auf einen Wert festgelegt, welcher für alle folgenden Messungen an diesem Tag beibehalten wurde, und entspricht in Abbildung 5.5 demnach nicht dem echten Nullpunkt.

In den Abbildungen (a) und (b) ist deutlich ein vom molekularen Signal abgesetzter Peak bei $\tau_{23} = 0$ und $T = 45$ fs zu erkennen. Die in Abbildung 5.5 (d) dargestellten Schnitte bei $\tau_{23} = 0$ zeigen, dass sich die Position dieses Peaks entlang der T -Achse nicht verändert, wenn die Konzentration der Carotinoid-Probe verringert wird. Wird die Messung mit gleichen experimentellen Parametern in reinem THF wiederholt, so ist ausschließlich der Kohärenzpeak der DFWM-Impulse untereinander bei $\tau_{23} = 0$, welcher für alle T -Verzögerungen dieselbe Amplitude hat, zu erkennen. Erst bei Erhöhung der IP-Intensität von 60 nJ, wie sie bei den Carotinoid-Messungen verwendet wurde, auf 100 nJ zeigte sich in reinem THF eine zusätzliche Erhöhung des Kohärenzpeaks bei frühen T -Verzögerungen (Abbildung 5.5 (c)). Ein Vergleich mit den Carotinoid-Messungen zeigt allerdings, dass das Maximum dieses Peaks zu deutlich früheren Zeiten erscheint als in den Messungen mit Farbstoff. Bei so großen IP-Intensitäten, wie sie für die Messung in reinem THF benötigt wurden, können im Lösungsmittel evtl. Mehrphotonenübergänge angeregt werden. Diese Prozesse müssen nicht unbedingt dann stattfinden, wenn alle Impulse zeitlich überlappen, sondern können auch einen Zeitversatz aufweisen. Ohne genaueres Wissen darüber, welchen Ursprung das Signal im reinen THF hat, sollte die in Abbildung 5.5 (c) gezeigte Messung also nicht weiter interpretiert werden.

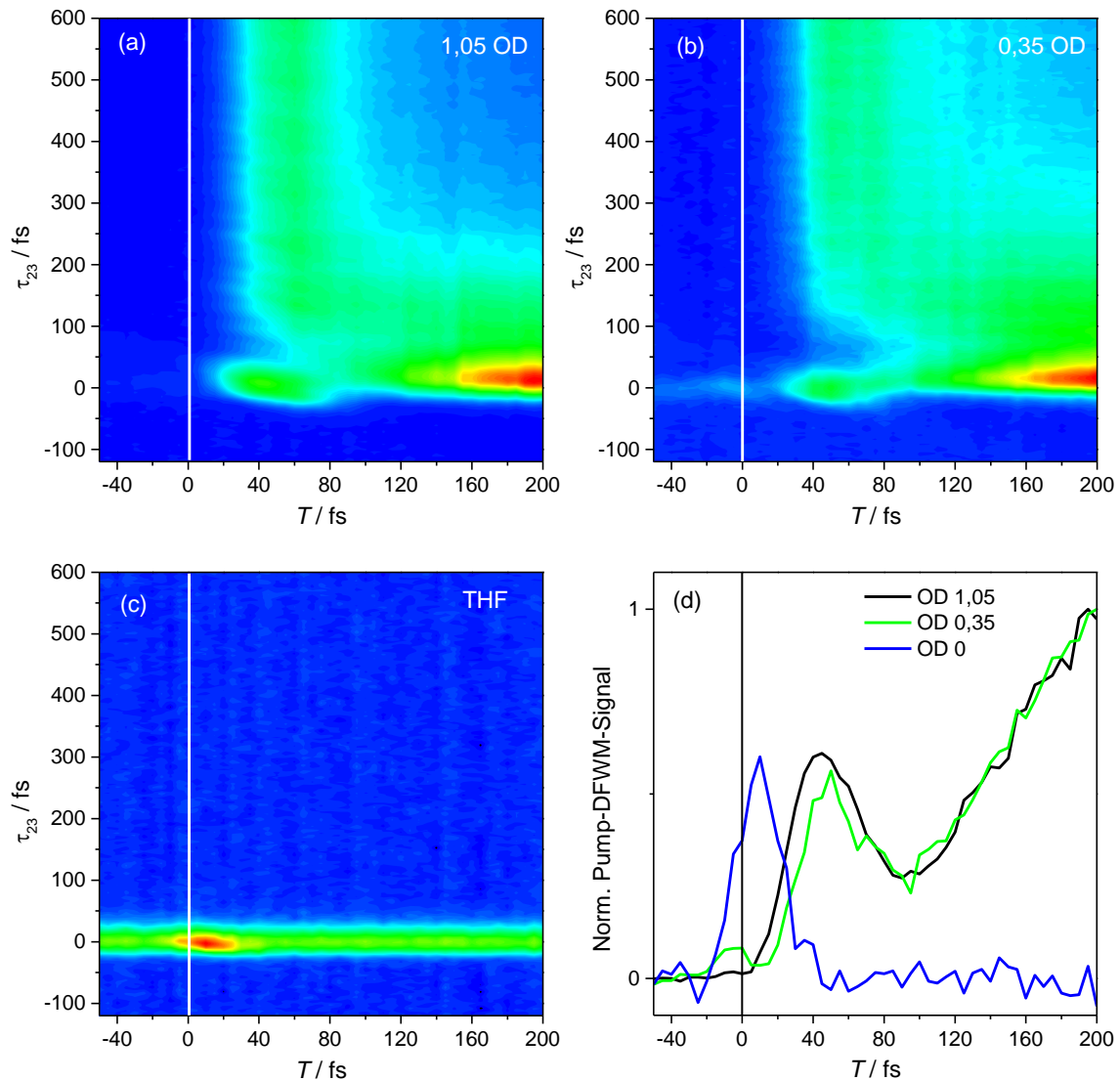


Abbildung 5.5: Pump-DFWM-Messungen an Lycopin in THF, detektiert bei 570 nm. In (a) und (b) betrug die Konzentration an Lycopin 1,05 bzw. 0,35 OD bei 512 nm, in (c) ist eine Messung in reinem THF gezeigt. (d) Schnitte entlang der T -Verzögerung bei $\tau_{23} = 0$. Die Linie bei $T = 0$ ist nur der Übersichtlichkeit halber eingezeichnet und entspricht nicht dem realen Nullpunkt.

Der in den Carotinoid-Messungen auftretende Peak scheint also im nicht-resonanten Signal nicht beobachtbar zu sein. Kann es sich dabei dann trotzdem um einen Kohärenzpeak handeln? Bei näherer Betrachtung dieses Peaks ist festzustellen, dass ein sehr schwaches Signal, welches nur an manchen Messtagen zu beobachten war und in Referenz [95] einem Kohärenzpeak zwischen Probe-Impuls und IP-Impuls zugeordnet wurde, genau auf der Diagonalen der 2D-Auftragung verläuft, wenn das Maximum des starken Peaks auf die Position $\tau_{23} = T = 0$ gesetzt wird (Abbildung 5.6).

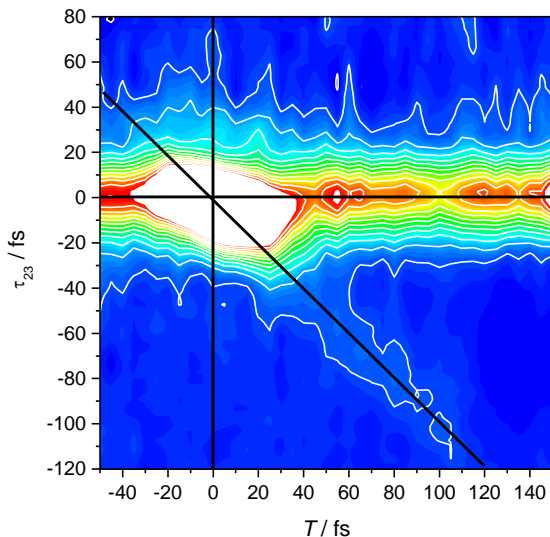


Abbildung 5.6: Pump-DFWM-Messung an Neurosporin in THF, detektiert bei 560 nm. Der Kohärenzpeak bei $\tau_{23} = T = 0$ wurde in der Darstellung gesättigt, damit die schwachen Peaks entlang der Diagonalen erkennbar sind. Aus demselben Grund sind in dieser Abbildung Konturlinien eingezeichnet. Der Nullpunkt der T -Achse wurde auf das Maximum des gesättigten Signals gesetzt. Die schwarzen Linien sollen den Verlauf der verschiedenen Peaks verdeutlichen, welche sich genau bei $\tau_{23} = T = 0$ kreuzen.

Da es für einen Kohärenzpeak zwischen Probe-Impuls und IP-Impuls zu erwarten ist, dass dieser entlang der Diagonalen verläuft und den stärkeren Kohärenzpeak der drei DFWM-Impulse entlang $\tau_{23} = 0$ bei einer T -Verzögerung von $T = 0$ kreuzt, scheint die Interpretation des starken Peaks bei $\tau_{23} = T = 0$ als Kohärenzpeak zwischen IP- und den DFWM-Impulsen durchaus Sinn zu ergeben. In diesem Fall würde der starke Peak, der in allen Pump-DFWM-Messungen an Carotinoiden auftritt, einen inhärenten Hinweis auf den Nullpunkt beider Zeitachsen liefern. Das ausschließliche Auftreten des Kohärenzpeaks in resonanten Pump-DFWM-Messungen könnte dann durch eine Verstärkung des rein elektronischen Artefaktes durch das starke molekulare Signal erklärt werden. Eine andere mögliche Interpretation des Peaks ist die als Signal eines Prozesses fünfter Ordnung. Für eine Unterscheidung dieser Möglichkeiten wären Simulationen des Pump-DFWM-Signals über die Polarisation fünfter Ordnung nötig, auch um zu überprüfen, wie sich die molekulare Dynamik auf das zeitliche Erscheinen des Peaks auswirkt. Nicht nur in dem Fall, dass die Ursache des Peaks ein Signal fünfter Ordnung ist, sondern auch, wenn es rein elektronischer Art ist, muss mit einem Effekt des starken molekularen Signals auf die Form des Peaks gerechnet werden. Ohne diese Simulationen kann der Peak als Anhaltspunkt für den realen Nullpunkt in Pump-DFWM-Messungen genutzt werden. Es sollte jedoch berücksichtigt werden, dass die Bestimmung des absoluten Nullpunktes auf diese Art mit einer nicht genau abschätzbaren Unsicherheit behaftet ist. Ein Vergleich relativer Werte zwischen verschiedenen Carotinoiden kann dennoch als verlässlich angesehen werden. Für die weiteren in dieser Arbeit vorgestellten Pump-DFWM-Messungen wurde, wenn nicht anders erwähnt, der Nullpunkt der T -Verzögerung über das Maximum des starken Peaks bei frühen Verzögerungen bestimmt.

5.2 Chirpabhängigkeit

Die Untersuchung extrem schneller molekularer Prozesse macht abgesehen von der im vorangegangenen Abschnitt diskutierten genauen Nullpunktbestimmung auch die Abwägung von Effekten der Impulsdauer auf das beobachtete Signal bei kleinen Impulsverzögerungen nötig. In diesem Kapitel werden die Effekte der Impulsdauer und des Chirps auf ein typisches in Pump-DFWM-Messungen an Carotinoiden beobachtetes Signal bei sehr frühen T -Verzögerungen ($T = 15$ fs in Lycopin) untersucht. Dieses Signal ist in Abbildung 5.5 (a) und (b) deutlich in einem schmalen Zeitfenster entlang der T -Achse kurz hinter dem Peak bei $T = 0$ fs und mit einer sehr langen Lebensdauer in der τ_{23} -Richtung zu erkennen. In früheren Arbeiten wurde dieses Signal einem sogenannten *stimulated emission pumping* (SEP) DFWM-Prozess vom angeregten Zustand zu einem schwingungsangeregten Grundzustand (hot- S_0) zugeordnet (vgl. Kapitel 3.3.2 sowie 6.1.3).^[12,95] Die Zuordnung, aus welchem angeregten Zustand das Signal stammt, hängt stark von der Verzögerung des Maximums des Signals von $T = 0$ fs ab. Der Einfluss der Impulsdauer und Chirp der IP- und DFWM-Impulse auf die zeitliche Position dieses Signals entlang der T -Verzögerung ist in Abbildung 5.7 gezeigt. Die vier Graphen stellen Schnitte entlang der T -Achse bei einer τ_{23} -Verzögerung von 600 fs dar. Abbildung 5.7 (a) und (b) sind experimentelle Ergebnisse von Messungen an β -Carotin und Lycopin. In Abbildung 5.7 (a) ist der Verlauf des SEP-Signals entlang der T -Verzögerung für einen IP-Impuls ohne zusätzlichen Chirp (schwarze Kurve) und für einen positiv geschirpten IP-Impuls (orange Kurve) gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Maximum des SEP-Signals von etwa 10 fs im nahezu ungechirpten Fall zu etwa 25 fs verschoben wird, wenn der IP durch Einbringen eines 2 mm dicken Glasplättchens in den Strahlengang geschirpt wurde. Im Vergleich zu dieser starken Verschiebung hat die Einführung von Chirp derselben Stärke in die DFWM-Impulse keinen offensichtlichen Effekt (Abbildung 5.7 (b)). In diesem Fall ist das Signal leicht verbreitert, wenn die DFWM-Impulse negativ geschirpt sind, das Maximum bleibt jedoch bei 10 fs.

Die experimentellen Ergebnisse werden gut von den numerischen Simulationen, gezeigt in Abbildung 5.7 (c) und (d), reproduziert. Das für diese Simulationen verwendete Ratenmodell ist ein einfaches sequenzielles Modell, welches den durch den IP angeregten S_2 -Zustand und Relaxation in den Grundzustand über den S_1 -Zustand beinhaltet. Schwingungsrelaxation im S_1 - sowie im elektronischen Grundzustand wurde durch Einführung von zwei bzw. einem zusätzlichen Niveau im Ratenmodell implementiert. Die Zeitkonstanten entsprechen den

bekannten Lebensdauern der individuellen Zustände von β -Carotin^[70] und Lycopin.^[20] Auf das genaue Ratenmodell wird in Kapitel 6 ausführlich eingegangen, hier sind nur die Impulffekte auf das Signal von Interesse.

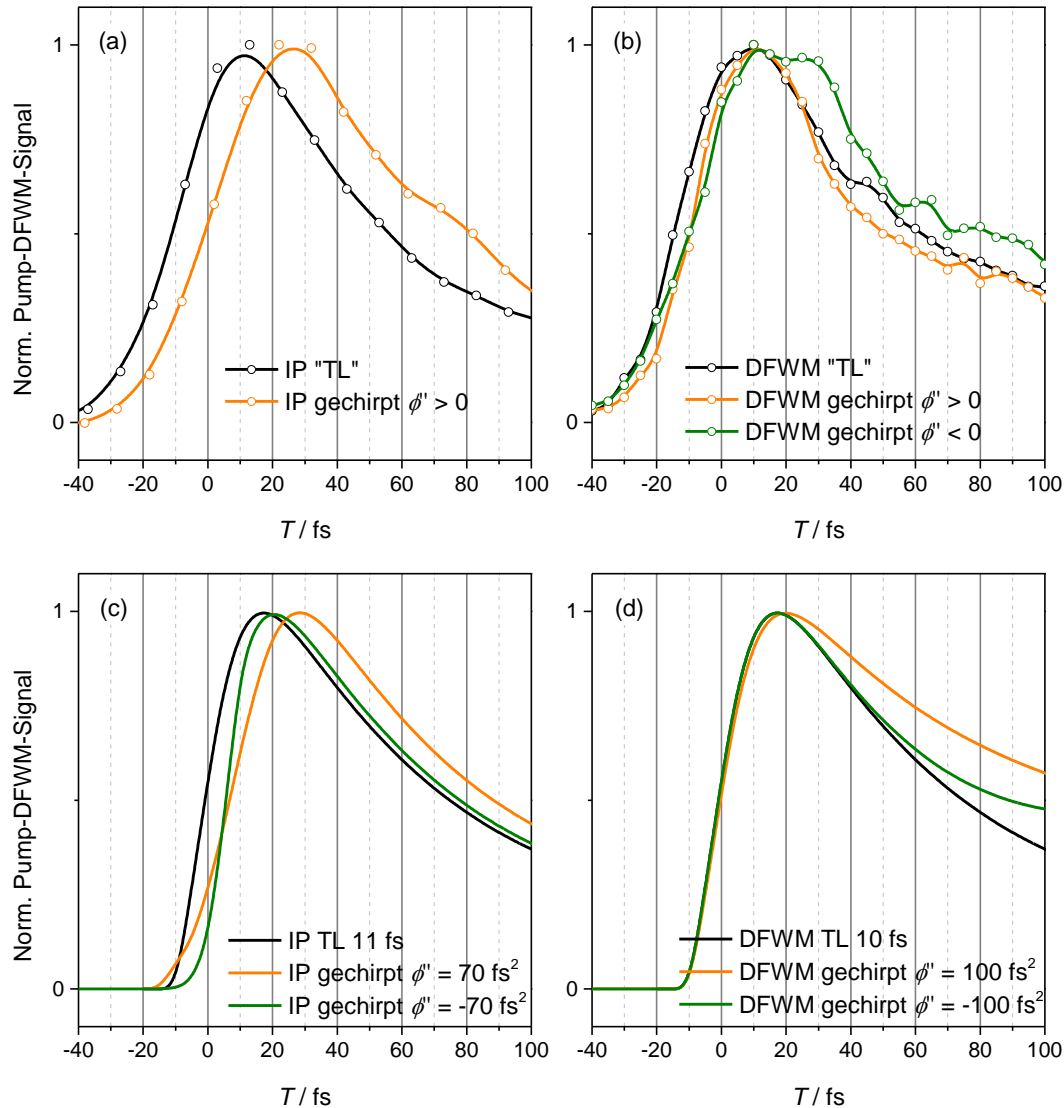


Abbildung 5.7: Effekt des Chirps auf die Position des SEP-Signals in der Richtung der T -Verzögerung dargestellt anhand von Schnitten entlang T bei $\tau_{23} \approx 600$ fs. (a) Messungen an β -Carotin in THF, $\lambda_{\text{det}} = 560$ nm. Die schwarze Kurve wurde mit dem unveränderten IP nach Kompression (FWHM ~ 17 fs) gemessen. Für die Aufnahme der orangen Linie wurde ein 2 mm dickes Glasplättchen (*fused silica*) in den IP Strahl platziert, so dass der Impuls auf eine Länge von etwa 30 fs verbreitert wurde. (b) Messungen an Lycopin in THF, $\lambda_{\text{det}} = 570$ nm. Für die Einführung des positiven (negativen) Chirps in die komprimierten DFWM-Impulse (FWHM ~ 15 fs) wurde das Prisma des Kompressors tiefer (weniger tief) in den Strahl geschoben, was zu einer Impulsdauer von ~ 30 fs führte. (c) Simulationen mit konstanter DFWM-Impulslänge von 10 fs und variierendem Chirp des IP. (d) Simulationen mit konstanter IP-Impulslänge von 11 fs und variierendem Chirp der DFWM-Impulse.

Durch Einführung eines linearen Chirps, der die IP-Impulslänge auf 20 fs vergrößert, wird das SEP-Signal zu größeren T -Werten verschoben. Hierbei müssen allerdings die Effekte von positivem und negativem Chirp unterschieden werden. Entsprechend der Methode zur Einführung linearen Chirps in den IP ohne Berücksichtigung Prozesse fünfter Ordnung (vgl. Abschnitt 3.4.2) führt negativer Chirp zu einer geringen Population im Franck-Condon-Fenster des S_2 -Zustands zu Beginn des Impulses. Am Ende des Impulses befindet sich dort hingegen eine große Population, da dann der rote Flügel des IP direkt die FC-Region anregt, während die Population, die vom früher eintreffenden blauen Flügel in höhere Regionen des S_2 -Potentials angeregt wurde, bereits innerhalb des S_2 -Zustands relaxiert ist. Für positiv gechirpten IP gilt genau das Gegensätzliche, hier trifft der rote Flügel des IP zuerst ein und populierte das FC-Fenster früher, die nachfolgenden Teile des IP regen jedoch zu höheren Regionen an, so dass die maximale Population im FC-Bereich erst später erreicht wird. Ein positiver Chirp von 70 fs^2 führt demnach zu einer Verschiebung des SEP-Maximums um $\sim 15 \text{ fs}$ zu späteren T , was zu den experimentellen Ergebnissen in Abbildung 5.7 (a) passt.

Die schwarzen und roten Kurven in Abbildung 5.8 (a) machen den Effekt einer Verlängerung des transformlimitierten IP-Impulses von 11 fs auf 20 fs ohne Einführung von Chirp deutlich. Das Maximum des Signals wird um etwa 10 fs zu späteren T -Verzögerungen verschoben und liegt damit zwischen den Signalen bei negativ und positiv gechirpten IP-Impulsen.

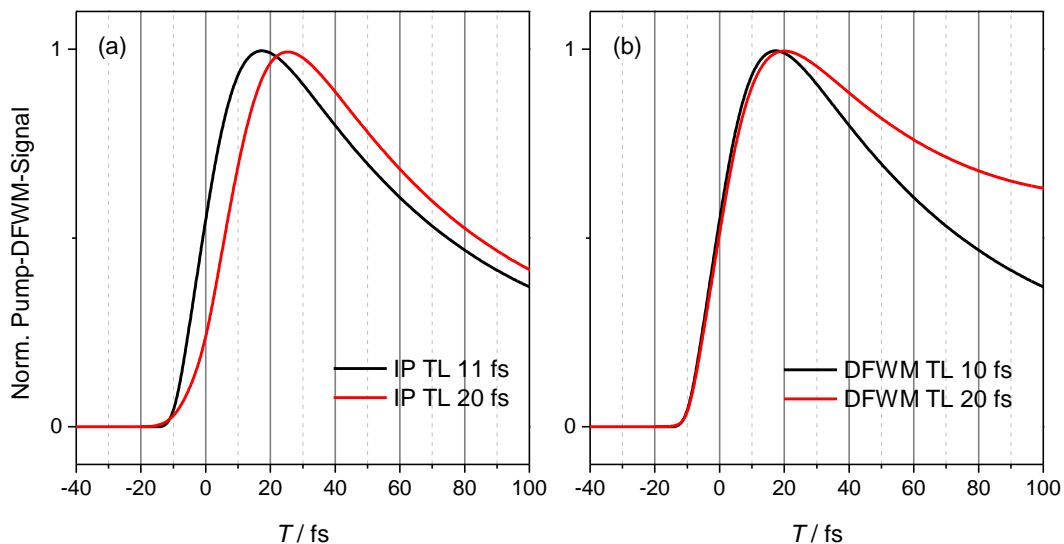


Abbildung 5.8: Effekt der Impulsdauer auf die Position des SEP-Signals in der Richtung der T -Verzögerung dargestellt anhand von Schnitten entlang T bei $\tau_{23} \approx 600 \text{ fs}$. (a) Simulationen mit konstanter DFWM-Impulslänge von 10 fs und variierender IP-Impulslänge. (b) Simulationen mit konstanter IP-Impulslänge von 11 fs und variierender DFWM-Impulslänge.

Verlängerung oder Chirp der DFWM-Impulse hat, ähnlich zu den experimentellen Ergebnissen (Abbildung 5.7 (b)), nahezu keinen Effekt auf das SEP-Maximum (Abbildung 5.7 (d) bzw. Abbildung 5.8 (b)). Die Unterschiede zwischen den einzelnen Kurven in Abbildung 5.7 (d) stammen vom Effekt des DFWM-Chirps auf das Signal in τ_{23} -Richtung, welcher indirekt auch den Verlauf entlang der T -Verzögerung beeinflusst. Dieser Effekt ist in Abbildung 5.9 (a) verdeutlicht, wo Schnitte entlang der τ_{23} -Achse bei $T = 20$ fs und $T = 100$ fs für positiv (rot) und negativ (schwarz) geschirpte DFWM-Impulse verglichen werden. Ein Chirp der DFWM-Impulse beeinflusst offensichtlich die relative Stärke verschiedener Arten von Signalen. Bei $T = 20$ fs bildet den Hauptanteil des Gesamtsignals das ansteigende SEP-Signal, welches bei positivem Chirp deutlich gegenüber negativem Chirp verstärkt wird. Der wichtigste Prozess, der die ansteigende Form des SEP-Signals hervorruft, ist ein $R_5^{\text{SEP, relax}}$ -Prozess (vgl. Abschnitt 3.3.2), bei dem nach den ersten beiden DFWM-Wechselwirkungen Relaxation stattfindet. Dieser Prozess ist in Abbildung 5.9 (b) anhand eines Energie-Niveaudagrammes mit den Zuständen der Carotinoide gezeigt. Da der energetische Abstand zwischen dem S_2 - und dem hot- S_0 -Zustand größer ist als für die Absorption des S_1 - in den S_n -Zustand (*excited state absorption*, ESA), wechselwirken bei positivem Chirp die späteren Teile der simultanen Pump- und Stokes-Impulse mit dem führenden roten Flügel des Probe-Impulses. Das SEP-Signal wird dadurch verstärkt und gleichzeitig verzögert.

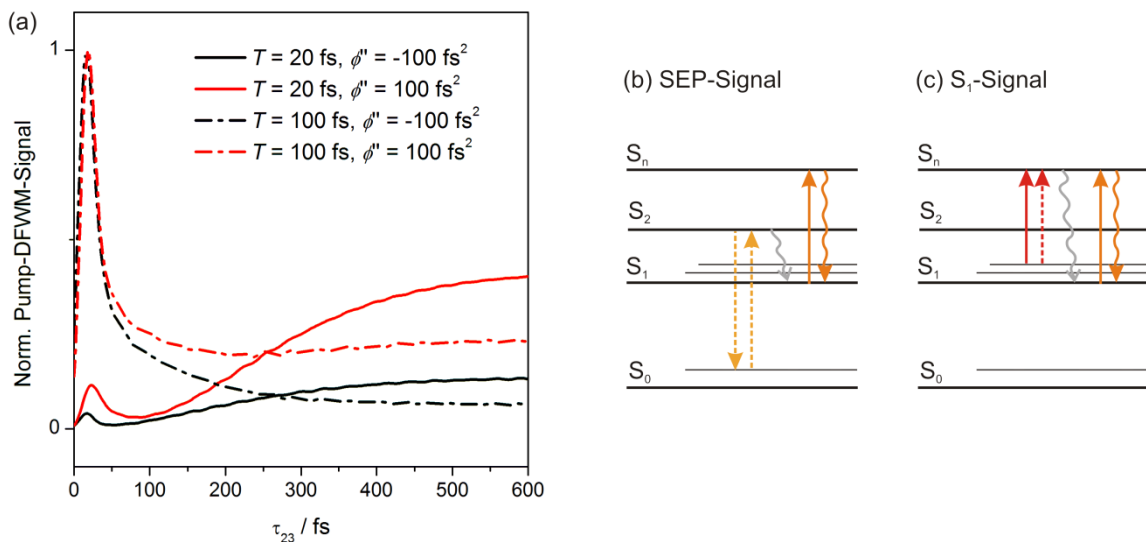


Abbildung 5.9: (a) Simulation des Pump-DFWM-Signals in τ_{23} -Richtung bei zwei verschiedenen T -Verzögerungen und jeweils negativ (schwarz) und positiv (rot) geschirpten DFWM-Impulsen. (b) Hauptsächlicher Beitrag zum SEP-Signal, (c) wichtigster Beitrag zur S_1 -ESA. Die dicken horizontalen Linien repräsentieren die elektronischen Zustände, die dünnen die Schwingungszustände. Gestrichelte Pfeile zeigen Wechselwirkungen auf der $\langle Bra \rangle$ -Seite an, durchgezogene auf der $|ket\rangle$ -Seite (vgl. Feynman-Diagramme in Abschnitt 3.3.2). Die grauen geschlängelten Pfeile repräsentieren Relaxation der Population.

Bei $T = 100$ fs konkurriert das SEP-Signal bereits mit der S_1 -ESA, welche auftritt, sobald Population die S_1 -Schwingungszustände erreicht hat. Das S_1 -Signal setzt sich im Prinzip aus vielen verschiedenen Prozessen, die alle Schwingungszustände umfassen, zusammen. Bei $T = 100$ fs befindet sich die Population, die den S_1 -Zustand bereits erreicht hat, jedoch noch vorwiegend in den höheren Schwingungszuständen, die Schwingungsrelaxation im S_1 -Zustand findet in Carotinoiden in einer Zeitskala von etwa 500 fs statt. Der dominierende Prozess für dieses Signal ist deshalb ein R_5^{relax} -Prozess, der von einem hohen Schwingungszustand ausgeht und Relaxation in die niedrigeren Schwingungsniveaus des S_1 -Zustands beinhaltet (Abbildung 5.9 (c)). Was die Energieabstände zwischen den beteiligten Zuständen betrifft, repräsentiert dieses Signal das Gegenteil zum SEP-Signal und wird demnach bei negativem Chirp verstärkt.

Für den Verlauf des Pump-DFWM-Signals entlang der T -Achse bedeutet dies, dass die Verwendung eines positiv gechirpten Impulses zu einem stärkeren Beitrag des SEP-Signals bei späteren T -Verzögerungen führt und damit zu einem langsameren Abfall in T -Richtung als im Fall von transformlimitierten oder negativ gechirpten DFWM-Impulsen.

Zusammenfassend beeinflussen Impulsdauer und Chirp des Initial-Pump-Impulses den zeitlichen Verlauf des Signals, das sehr frühe Dynamiken des untersuchten Systems wiedergibt. Einführung eines Chirps in die DFWM-Impulse hat keine direkte Auswirkung auf den Populationsfluss entlang der T -Verzögerung, beeinflusst aber das Amplitudenverhältnis konkurrierender Prozesse des DFWM-Signals.

5.3 Einfluss molekularer Charakteristiken

Nachdem die Einflüsse experimenteller Faktoren wie der Bestimmung des Nullpunktes sowie der Impulsdauer und des Chirps auf das Pump-DFWM-Signal untersucht worden sind, soll in diesem Abschnitt der Einfluss molekularer Eigenschaften anhand von Simulationen diskutiert werden. Hierfür wurden vier einfache Ratenmodelle mit unterschiedlichen erlaubten Übergängen entwickelt (Abbildung 5.10).

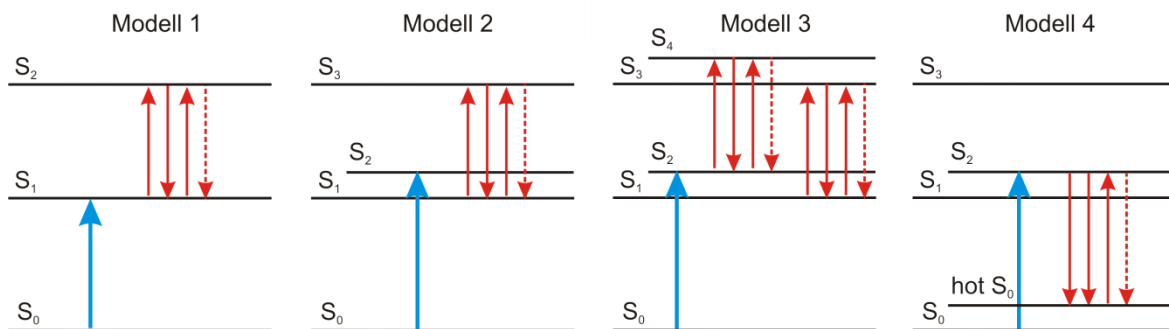


Abbildung 5.10: Verschiedene Ratenmodelle mit ihren erlaubten Übergängen für die Simulationen in Abbildung 5.11. Der Initial-Pump-Impuls wird durch den blauen Pfeil repräsentiert, die roten Pfeile zeigen die DFWM-Sequenz an. Der Einfachheit halber ist nur der Zwei-Niveau-Prozess R_2 gezeigt, in den Simulationen sind alle möglichen Prozesse berücksichtigt. In den Modellen 1 bis 3 ist nur Absorption der angeregten Zustände (ESA) erlaubt, in Modell 4 wird das Signal durch eine stimulierte Emission zum hot- S_0 -Zustand geformt.

Anhand dieser Modelle wurde zunächst die Auswirkung der Lebensdauern der einzelnen Zustände auf den Verlauf des Pump-DFWM-Signals untersucht. In einem weiteren Abschnitt dieses Kapitels wird die Abhängigkeit des Signals vom Übergangsdipolmoment in Pump-DFWM verglichen zu transienter Absorption diskutiert. Der letzte Abschnitt schließlich ist der Form, welche unterschiedliche Arten von Signal wie ESA oder stimulierte Emission dem Pump-DFWM-Signal aufprägen, gewidmet.

5.3.1 Die Lebensdauern der angeregten Zustände

Der Effekt der Lebensdauern der angeregten Zustände auf das Pump-DFWM-Signal wurde zunächst mit einem sehr einfachen Modell, das nur zwei angeregte Zustände enthält (Modell 1 in Abbildung 5.10) untersucht. Der Initial-Pump-Impuls regt das System in den ersten

angeregten Zustand S_1 an, dessen Absorption zum S_2 -Zustand durch die DFWM-Sequenz abgefragt wird.

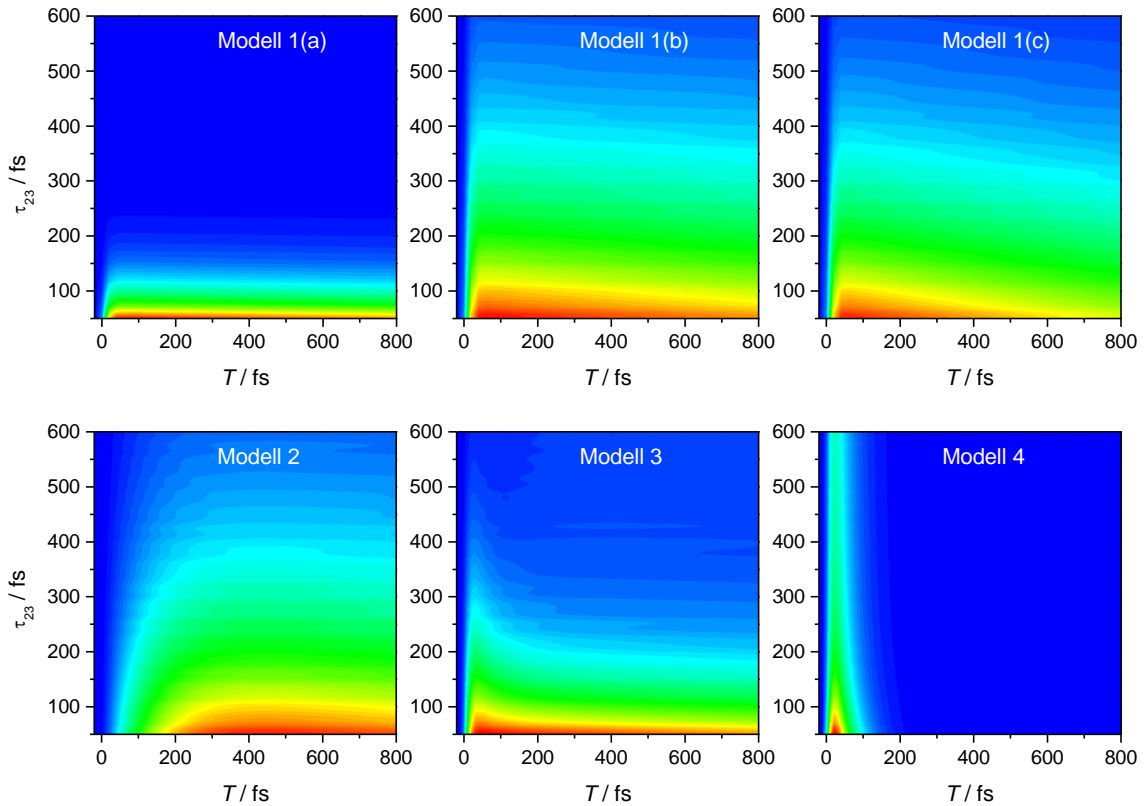


Abbildung 5.11: Simulationsergebnisse für die Modelle in Abbildung 5.10. Der einzige Beitrag in Modell 1 ist eine ESA des direkt angeregten Zustands. Die Modelle 1(a) bis (c) unterscheiden sich in den Lebensdauern der beiden angeregten Zustände S_2 und S_1 : Modell 1(a) $\tau_{S_2-S_1} = 100$ fs, $\tau_{S_1-S_0} = 10$ ps; Modell 1(b) $\tau_{S_2-S_1} = 500$ fs, $\tau_{S_1-S_0} = 10$ ps; Modell 1(c) $\tau_{S_2-S_1} = 500$ fs, $\tau_{S_1-S_0} = 5$ ps. Modell 2 zeigt den Effekt eines zusätzlichen Relaxationsschrittes zwischen dem direkt angeregten Zustand und der ESA. Die Zeitkonstanten sind $\tau_{S_3-S_2} = 500$ fs, $\tau_{S_2-S_1} = 100$ fs und $\tau_{S_1-S_0} = 10$ ps. In Modell 3 findet eine ESA von beiden Zuständen, S_2 und S_1 , statt, mit den Zeitkonstanten $\tau_{S_4-S_2} = 500$ fs, $\tau_{S_3-S_1} = 200$ fs, $\tau_{S_2-S_1} = 100$ fs und $\tau_{S_1-S_0} = 10$ ps. Modell 4 schließlich zeigt den Effekt von stimulierter Emission in Pump-DFWM. Die Lebensdauern in diesem Modell sind $\tau_{S_2-S_1} = 100$ fs, $\tau_{S_1-hot-S_0} = 10$ ps und $\tau_{hot-S_0-S_0} = 10$ ps. Die Übergangsdipolmomente wurden für alle erlaubten Übergänge auf 1 gesetzt, die Laserwellenlänge, Übergangswellenlänge und Detektionswellenlänge wurden alle auf 550 nm gesetzt. Für den oszillierenden Beitrag wurde ein Satz an Raman-Moden (1530 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} und 1030 cm^{-1}) eingefügt.

Das Modell wurde mit drei verschiedenen Paaren an Lebensdauern angewandt (Modell 1(a): $\tau_{S_2-S_1} = 100$ fs, $\tau_{S_1-S_0} = 10$ ps; Modell 1(b): $\tau_{S_2-S_1} = 500$ fs, $\tau_{S_1-S_0} = 10$ ps; Modell 1(c): $\tau_{S_2-S_1} = 500$ fs, $\tau_{S_1-S_0} = 5$ ps). Das simulierte Pump-DFWM-Signal bei Anwendung der drei Modelle ist in Abbildung 5.11 gezeigt. Alle Transienten sind erst ab einer Probe-Verzögerung

von $\tau_{23} = 50$ fs an dargestellt, da die zusätzlichen Prozesse wie Photonen-Echo oder Double-Quantum-Coherence, welche bei zeitlichem Überlapp aller drei DFWM-Impulse stattfinden können, in diesen Simulationen nicht berücksichtigt wurden. In den Graphen in Abbildung 5.11 ist deutlich zu erkennen, dass die kurze Lebensdauer des energetisch höher liegenden S_2 -Zustands im schnellen Abfall des Signals entlang der τ_{23} -Verzögerung widergespiegelt wird. Die Lebensdauer des S_1 -Zustands hingegen bestimmt den Verlauf des Signals in T -Richtung. Diese Abhängigkeit ist quantitativ in Abbildung 5.12 verdeutlicht, wo Schnitte entlang der beiden Zeitachsen der 2D-Auftragungen aus Abbildung 5.11 gezeigt sind.

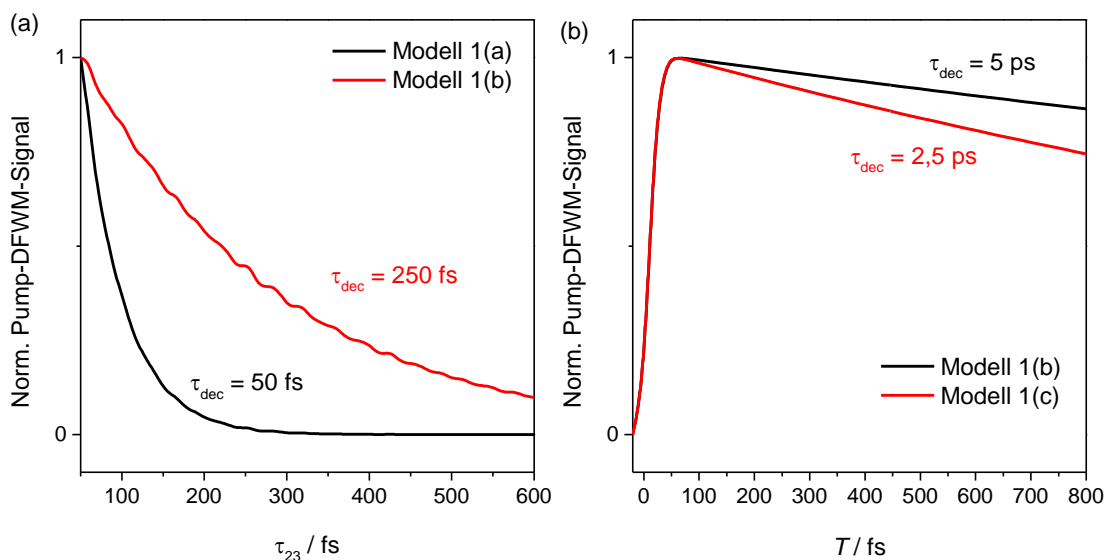


Abbildung 5.12: (a) Pump-DFWM-Transienten entlang der τ_{23} -Achse bei einer T -Verzögerung von $T = 140$ fs. (b) Pump-DFWM-Transienten entlang der T -Achse bei einer Probe-Verzögerung von $\tau_{23} = 50$ fs.

In Abbildung 5.12 (a) ist das exponentiell abfallende Pump-DFWM-Signal der Modelle 1(a) und (b) entlang der Probe-Verzögerung τ_{23} abgebildet. Die Abfallszeitkonstanten τ_{dec} von 50 fs für Modell 1(a) und 250 fs für Modell 1(b) entsprechen genau den halbierten S_2 -Lebensdauern des jeweiligen Modells. Der Verlauf des Signals entlang der T -Verzögerung in Abbildung 5.12 (b) zeigt die Hälfte der Lebensdauer des S_1 -Zustands an (10 ps in Modell 1(b) und 5 ps in Modell 1(c)).

In Modell 2, einem etwas komplizierteren Modell, findet die ESA nicht vom ursprünglich angeregten Zustand aus statt, sondern erst von einem energetisch niedriger liegenden. Der IP-Impuls regt das System demnach in den S_2 -Zustand an und das ESA-Signal kann erst dann beobachtet werden, wenn ein beträchtlicher Anteil der angeregten Population in den S_1 -

Zustand relaxiert ist. Direkt aus dem S_2 -Zustand ist eine Anregung in den S_3 -Zustand nicht möglich. Experimentell kann eine solche Situation aufgrund von Symmetrie-Regeln oder der limitierten spektralen Bandbreite der DFWM-Impulse, welche die S_2 - S_3 -Absorption nicht abdecken, auftreten. Das Signal dieses Modells, welches in Abbildung 5.11 gezeigt ist, unterscheidet sich von den bisher diskutierten Signalen durch einen Anstieg des Signals in T -Richtung entsprechend der S_2 - S_1 -Relaxationszeit von 100 fs.

Das dritte Modell schließlich enthält ESA-Beiträge von beiden angeregten Zuständen S_2 und S_1 . Das resultierende Signal zeigt eine direkt auftauchende Charakteristik mit einer langen Lebensdauer in τ_{23} , die schnell in ein Signal übergeht, welches kürzer in τ_{23} , aber länger in T -Richtung lebt, entsprechend den Lebensdauern der Zustände.

Informationen über die Lebensdauern der angeregten Zustände können also aus beiden Zeitachsen des Pump-DFWM-Signals gewonnen werden. Der Verlauf des DFWM-Signals zwischen zwei Zuständen entlang der Probe-Verzögerung τ_{23} spiegelt die halbe Lebensdauer des oberen Zustands wider. Die T -Verzögerung hingegen ist äquivalent zur Zeitverzögerung in transienten Absorptionsexperimenten und zeigt den Verlauf der Population des unteren Zustands an.

5.3.2 Das Übergangsdipolmoment

Die Polarisierung dritter Ordnung hängt über die Antwortfunktionen der einzelnen Prozesse vom Quadrat der Übergangsdipolmomente μ der beteiligten Übergänge ab. Für Zwei-Niveau-Prozesse wie R_1 oder R_4 (Abbildung 3.7) bedeutet dies eine Abhängigkeit von μ_{ij}^4 , während Drei-Niveau-Prozesse wie R_5 oder R_8 bzw. alle Prozesse, die Relaxation der Population während der τ_{23} -Verzögerung enthalten, von $\mu_{ij}^2 \times \mu_{kl}^2$ abhängen. Da das DFWM-Signal vom Quadrat der Polarisierung bestimmt wird, hängt das detektierte Signal von μ_{ij}^8 bzw. $\mu_{ij}^4 \times \mu_{kl}^4$ ab, im Gegensatz zur standardmäßigen Pump-Probe-Spektroskopie, deren Signal linear mit der Polarisierung dritter Ordnung skaliert. Für die Beobachtung von elektronischen Übergängen in komplexen Molekülen mit Pump-DFWM bedeutet dies zweierlei: Einerseits führen Übergänge mit sehr kleinem Dipolmoment nur zu einem sehr schwachen Pump-DFWM-Signal, das leicht von stärker erlaubten Übergängen überdeckt wird. Bei der Untersuchung der Dynamik von Carotinoiden, welche große Übergangsdipolmomente für ihre erlaubten Übergänge aufweisen, spielt dieser Nachteil der Methode jedoch keine große Rolle.

Wichtiger ist hierbei vielmehr, dass sich kleine Unterschiede im Übergangsdipolmoment in größeren Abweichungen in der Amplitude des Pump-DFWM-Signals niederschlagen. Pump-DFWM ist also beim Vergleich der Dynamiken ähnlicher Moleküle eine deutlich empfindlichere Methode als beispielsweise die transiente Absorption.

Abgesehen von der unterschiedlichen Abhängigkeit der Signale vom Übergangsdipolmoment besteht ein weiterer gravierender Unterschied zwischen diesen beiden Methoden in der Art, wie Absorption und Emission das detektierte Signal prägen. Dieser Aspekt wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

5.3.3 Absorption und Emission

Der größte Vorteil von Pump-DFWM gegenüber konventioneller Pump-Probe-Spektroskopie besteht in der zweiten Zeitachse τ_{23} , welche dem System erlaubt, sich in zwei Dimensionen zu entwickeln. Wie in Abschnitt 5.3.1 ersichtlich, liefert dies Informationen über die Lebensdauern aller vibronischer Zustände, die zur Erzeugung eines spezifischen Signals beitragen. Die Wichtigkeit dieses Aspekts wird bei Betrachtung der unterschiedlichen Arten, wie stimulierte Emission (SE) und Absorption der angeregten Zustände (ESA) in Methoden wie transientser Absorption einerseits und Pump-DFWM andererseits erscheinen, deutlich. Die Abhängigkeit des Pump-DFWM-Signals vom Quadrat der Polarisation führt zu einem grundsätzlich positiven Signal für alle Prozesse. Genauer gesagt, besitzen die individuellen Antwortfunktionen der verschiedenen Prozesse durchaus positive und negative Vorzeichen, abhängig davon, ob die Anzahl der Wechselwirkungen auf der $\langle Bra |$ -Seite (rechte Seite der Feynman-Diagramme) gerade oder ungerade ist. Bei der Summierung über die Antwortfunktionen zur Gesamt-Antwortfunktion wird das Vorzeichen eines Prozesses also berücksichtigt. Das gemessene Signal ist jedoch durch die Quadrierung immer positiv. Auf den ersten Blick scheinen SE- und ESA-Beiträge in Pump-DFWM weniger gut unterscheidbar als in TA, wo stimulierte Emission als negatives und Absorption als positives Signal erscheinen. Andererseits birgt das Auftreten von sowohl negativen als auch positiven Signalen immer die Gefahr von gegenseitiger Auslöschung, so dass möglicherweise gar kein Signal beobachtet wird, wo in Wirklichkeit zwei unterschiedliche Signalarten überlagert sind. Wie können jedoch SE und ESA in Pump-DFWM unterschieden werden, wenn beide im detektierten Signal als positive Beiträge erscheinen? Vergleicht man das typische ESA-Signal

von Modell 1(a) in Abbildung 5.11 mit dem reinen SE-Signal von Modell 4, so fällt als erstes eine Umkehrung der Lebensdauern des Signals entlang der zwei Zeitachsen auf. Die Entwicklung des Signals entlang der T -Verzögerung spiegelt den Populationsfluss nach der Anregung wider, ein Signal direkt aus dem ursprünglich angeregten Zustand erscheint also früher und lebt kürzer als ein Signal eines niedriger liegenden Zustands, welcher über Relaxation populiert wird und im Allgemeinen eine längere Lebensdauer aufweist. Entlang der τ_{23} -Verzögerung kann die Population, die durch die ersten beiden Wechselwirkungen der DFWM-Sequenz erzeugt wurde, verfolgt werden. Im einfachen Modell 4 tragen zum SE-Signal vor allem die DFWM-Prozesse R_1^{SEP} und R_4^{SEP} bei. Die Lebensdauern der Signale dieser beiden Prozesse in τ_{23} -Richtung hängen von der S_2 -Lebensdauer im Fall von R_1^{SEP} und der Lebensdauer des hot- S_0 -Zustands im Fall von R_4^{SEP} ab. Das Gesamtsignal zeigt also einen schnellen Abfall zu Beginn der τ_{23} -Achse, der in einen deutlich langsameren Abfall für spätere Verzögerungszeiten übergeht.

Näherungsweise wird der Verlauf des SE-Signals also in T -Richtung von der Lebensdauer des oberen Zustands und in τ_{23} -Richtung von der Lebensdauer des unteren Zustands bestimmt, genau gegensätzlich zum Verlauf des ESA-Signals (vgl. Abschnitt 5.3.1). Im Allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass niedriger liegende angeregte Zustände eine längere Lebensdauer aufweisen als höher liegende, SE-Signale werden demnach grundsätzlich deutlich langsamer entlang der τ_{23} -Achse abnehmen als ESA-Signale aus demselben Zustand. Eine sorgfältige Analyse des Pump-DFWM-Signalverlaufs entlang beider Zeitachsen erlaubt somit detaillierte Einblicke in die Relaxationswege biomolekularer Systeme, insbesondere, wenn zusätzliche spektrale Informationen durch spektral aufgelöste Detektion des Signals gewonnen werden.

Auf der Grundlage dieses Kapitels sind die allgemeinen Charakteristiken des Pump-DFWM-Signals nun ausreichend bekannt, um die Methode zur Untersuchung der Carotinoide einzusetzen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im folgenden Kapitel vorgestellt und diskutiert.

6 Ultraschnelle Dynamik der Carotinoide

Nachdem die allgemeinen Eigenschaften des Pump-DFWM-Signals von Systemen mit sehr schneller Dynamik in den vorangegangenen Kapiteln untersucht wurden, sollte diese Methode nun zur Untersuchung des Deaktivierungsnetzwerks in Carotinoiden genutzt werden. Die Ergebnisse der Untersuchungen werden in diesem Kapitel vorgestellt. In Abschnitt 6.1 wird zunächst ein typisches Pump-DFWM-Signal von Carotinoiden am Beispiel von Lycopin gezeigt. Dabei wird deutlich, dass besonders ein bei frühen Verzögerungszeiten auftretendes Signal Informationen über die genauen Vorgänge während der Relaxation vom S_2 - in den S_1 -Zustand liefern kann. In Abschnitt 6.2 werden daraufhin Messungen an Carotinoiden mit vier verschiedenen Konjugationslängen ($N = 9, 10, 11$ und 13) verglichen. Das besondere Verhalten von Spheroidin ($N = 10$) in dieser Reihe wird anschließend in Abschnitt 6.3 anhand von Messungen an β -Carotin und Lutein in verschiedenen Lösungsmitteln genauer untersucht. In einer abschließenden Diskussion in Abschnitt 6.4 schließlich werden die Aussagen, die aufgrund der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen über die ultraschnelle Dynamik der Carotinoide gemacht werden können, zusammengefasst.

6.1 Pump-DFWM an Lycopin

Um zunächst einen Überblick über das allgemeine Aussehen des Pump-DFWM-Signals von Carotinoiden zu erhalten, werden in diesem Kapitel die typischen Charakteristika des Signals von Lycopin vorgestellt. Die experimentellen Ergebnisse werden aufgeteilt in die Populations- und die Schwingungsdynamik gezeigt, bevor im dritten Abschnitt dieses Kapitels eine Interpretation dieser Ergebnisse im Hinblick auf das Relaxationsmodell gegeben wird. Im letzten Abschnitt werden schließlich die Simulationen des Pump-DFWM-Signals von Lycopin vorgestellt.

6.1.1 Populationsdynamik

In dieser Arbeit wurde Lycopin in den Lösungsmitteln THF und *n*-Hexan gemessen. Abgesehen von einer leichten Veränderung der Zeitkonstanten waren keine Unterschiede in den Charakteristiken des Signals zu erkennen, weshalb hier nur die THF-Daten gezeigt werden. Das Pump-DFWM-Signal von Lycopin in THF ist in Abbildung 6.1 für vier verschiedene Detektionswellenlängen vom blauen Flügel der S_1 -Absorption (560 nm) bis zum fernen roten Flügel (640 nm) gezeigt. Die gewählte zweidimensionale Auftragung der Probe-Verzögerung τ_{23} gegen die T -Verzögerung ermöglicht eine gleichzeitige Beobachtung des Deaktivierungsnetzwerks sowie der strukturellen Dynamik des Carotinoids.

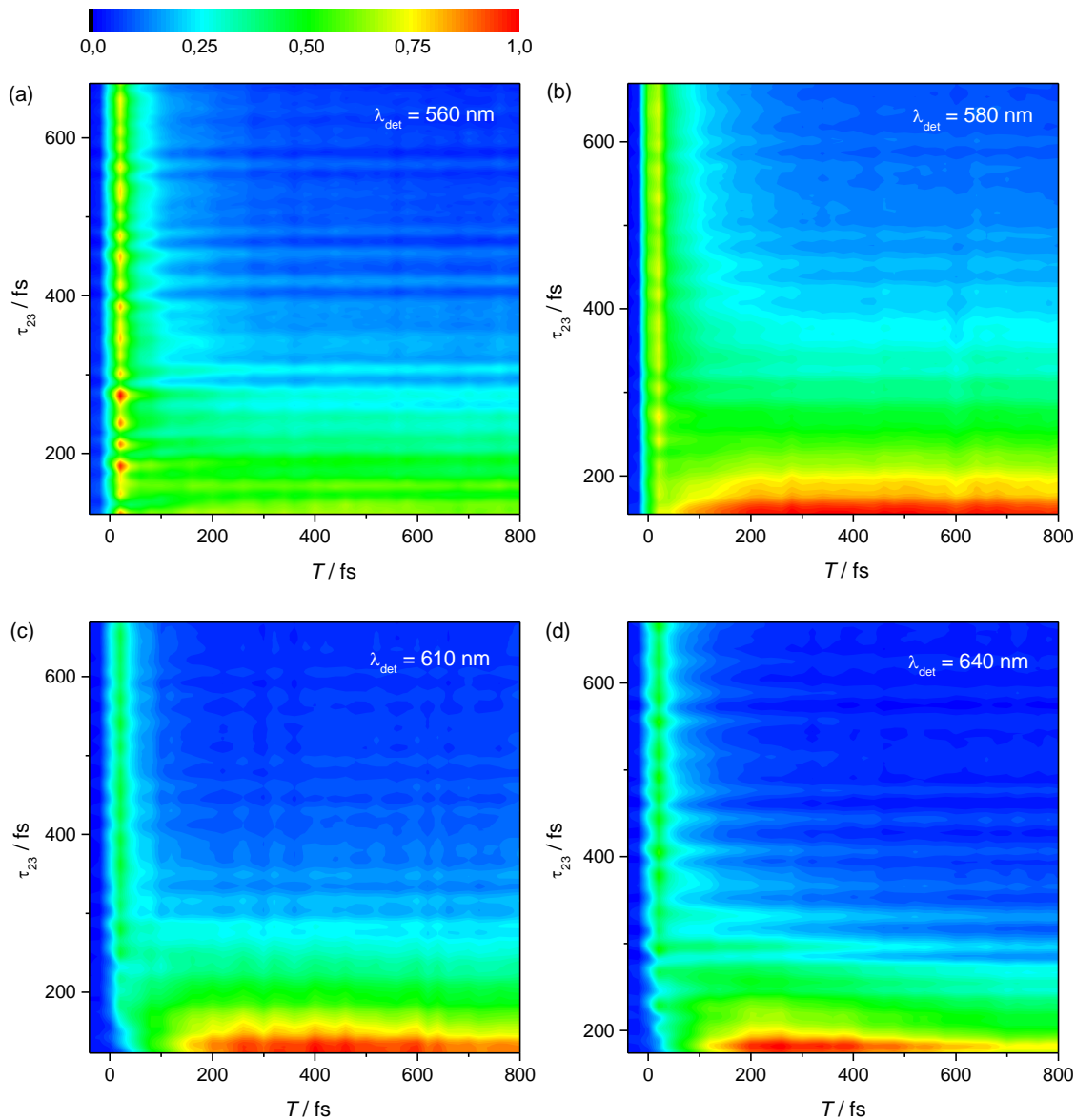


Abbildung 6.1: Pump-DFWM-Signal von Lycopin in THF in Form von 2D-Auftragungen der Transienten entlang der Probe-Verzögerung τ_{23} gegen die T -Verzögerung bei verschiedenen Detektionswellenlängen.

Entlang der T -Achse zeigen die Graphen in Abbildung 6.1 für frühe Probe-Verzögerungen τ_{23} bei allen Detektionswellenlängen einen langsamen Anstieg des Signals. Dieser Anstieg ist in Abbildung 6.2 (a) anhand eines Schnittes entlang der T -Achse verdeutlicht und korreliert, wie in Kapitel 5.3.1 allgemein gezeigt, mit der Deaktivierung des S_2 -Zustands und dem Fluss der Population in den S_1 -Zustand.

Entlang der τ_{23} -Achse ist die Entwicklung des DFWM-Signals auf dem angeregten Zustand zwischen den zeitlich überlappenden Pump- und Stokes-Impulsen und dem Probe-Impuls zu sehen. In dieser Richtung verlaufen die oszillierenden und nicht-oszillierenden Beiträge des DFWM-Signals. Bei Initial-Pump-Verzögerungen größer als $T = 100$ fs zeigt das Signal den erwarteten exponentiellen Abfall, überlagert von den Oszillationen (Abbildung 6.2 (b)).

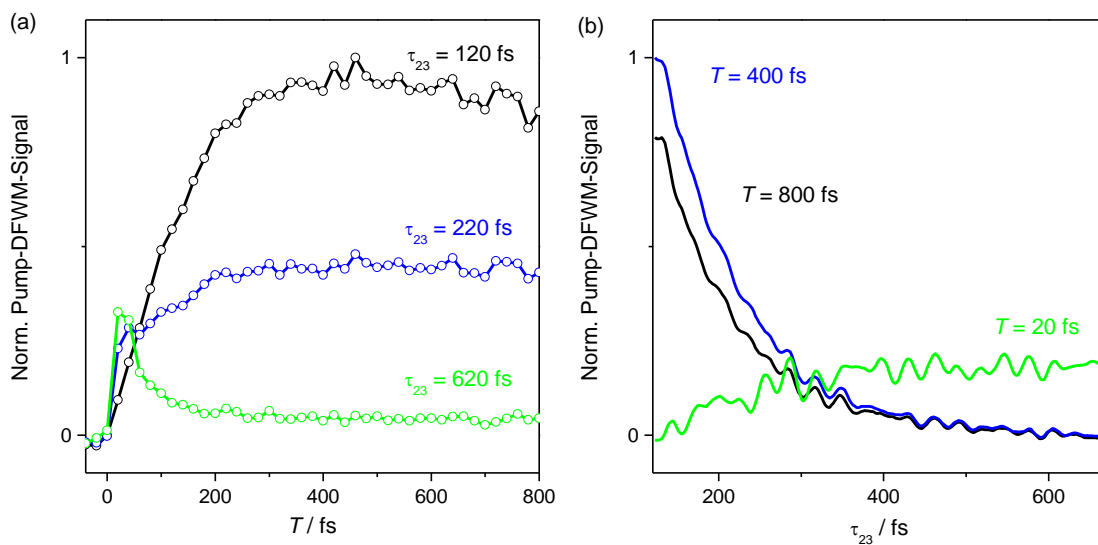


Abbildung 6.2: (a) Pump-DFWM-Transienten entlang der T -Verzögerung bei verschiedenen Probe-Verzögerungen τ_{23} . (b) Pump-DFWM-Transienten entlang der Probe-Verzögerungen τ_{23} bei verschiedenen T -Verzögerungen. Detektionswellenlänge ist 610 nm.

Bei sehr frühen T -Verzögerungen erscheint jedoch ein ansteigendes Signal mit einer langen Lebensdauer in τ_{23} (> 2 ps). Die in diesem Abschnitt gezeigten Messungen wurden mit einer T -Schrittweite von 20 fs aufgenommen, Messungen mit kleinerer Schrittweite zeigen, dass das Maximum dieses langlebigen Signals bei T -Verzögerungen von 10 bis 15 fs liegt. Ein Schnitt entlang der T -Achse bei späten τ_{23} -Verzögerungen verdeutlicht, dass das Signal in T -Richtung sehr schnell abfällt und nach etwa 200 fs vollständig verschwunden ist (Abbildung 6.2 (a)). Betrachtet man die Messungen bei den verschiedenen Detektionswellenlängen in Abbildung 6.1, so fällt auf, dass die relative Amplitude dieser Komponente verglichen mit

dem Signal bei $T > 100$ fs bei blau-verschobener Detektion ($\lambda_{\text{det}} = 560$ nm) größer als bei Detektion im roten Flügel ($\lambda_{\text{det}} = 640$ nm) ist.

Die Charakteristika dieses langlebigen Signals, das nur in einem sehr schmalen Zeitfenster in T -Richtung erscheint, sind auch in der Schwingungsdynamik von Lycopin zu erkennen, welche im Folgenden vorgestellt wird.

6.1.2 Schwingungsdynamik

Fourier-Transformation des oszillierenden Beitrags zum Pump-DFWM-Signal erlaubt die Beobachtung der zeitlichen Entwicklung der molekularen Schwingungsspektren. In Abbildung 6.3 sind die FFT-Spektren von Lycopin in THF bei einer Detektionswellenlänge von 570 nm für Initial-Pump-Verzögerungen T zwischen -40 und 800 fs gezeigt. Die Zuordnung der oszillierenden Wellenpakete zu den molekularen Schwingungen erfolgte bereits in Kapitel 4.3 und ist ähnlich zu der in β -Carotin.^[12-13] Bei $T = 800$ fs sind deutlich die beiden Lösungsmittelmoden von THF bei 915 cm^{-1} und 1080 cm^{-1} zu erkennen, genauso wie die Methyldeformationsschwingung bei 1030 cm^{-1} , die C-C- und C=C-Streckschwingungen bei 1140 , 1205 und 1530 cm^{-1} und eine C=C-Mode bei 1800 cm^{-1} .^[35,112]

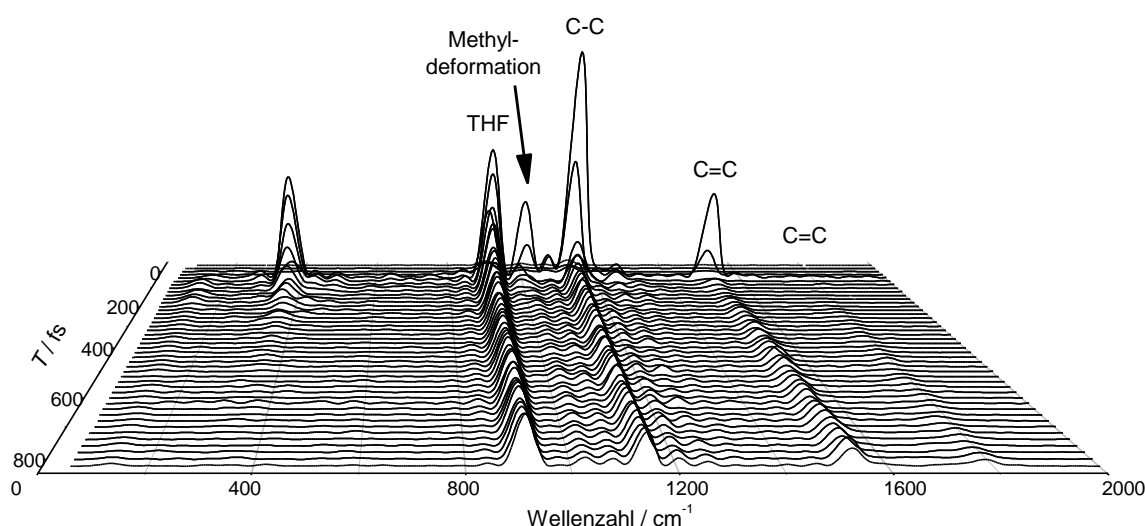


Abbildung 6.3: Verlauf der FFT-Leistungsspektren von Lycopin in THF mit der T -Verzögerung bei einer Detektionswellenlänge von 570 nm.

Die Amplituden der beiden C=C-Moden bei 1530 cm^{-1} und 1800 cm^{-1} nehmen von $T = 100\text{ fs}$ an mit T zu. In früheren Experimenten wurde dieses Verhalten bereits dem Prozess der Schwingungsrelaxation im S_1 -Zustand zugeordnet, welcher in β -Carotin nach etwa 400 fs abgeschlossen ist.^[13,112] Die Schwingungsspektren bei frühen T -Verzögerungen weisen einige Unterschiede zu den Spektren bei $T = 800\text{ fs}$ auf (Abbildung 6.4 (b)). Im schmalen Zeitfenster der ersten 100 fs taucht eine Komponente bei 370 cm^{-1} auf, die bei späteren T -Verzögerungen wieder verschwindet. Diese Komponente konnte als Schwebung zwischen der C-C- und der C=C-Streckschwingung identifiziert werden.^[68] Die C=C-Streckschwingung bei 1800 cm^{-1} andererseits fehlt in den Spektren bei frühen Verzögerungen.^[112]

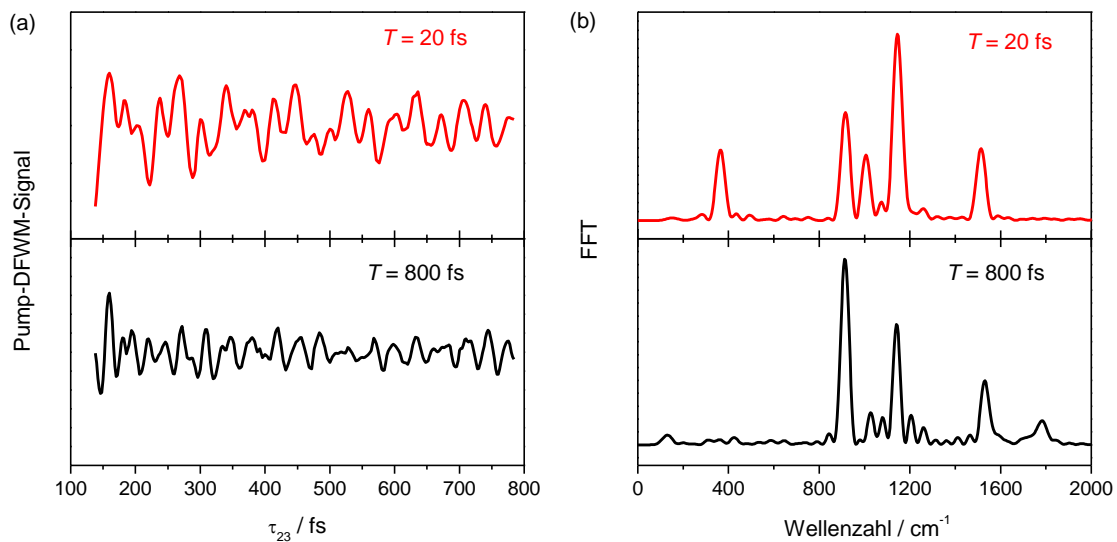


Abbildung 6.4: (a) Oszillierender Anteil der Pump-DFWM-Transienten und (b) FFT-Spektren dieser Transienten bei $\lambda_{\text{det}} = 570\text{ nm}$ und $T = 20\text{ fs}$ (rot) sowie bei $T = 800\text{ fs}$, wenn das System in den kalten S_1 -Zustand relaxiert ist (schwarz).

Ein Vergleich der Frequenzen der Moden, die bei allen Verzögerungszeiten T sichtbar sind, zeigt außerdem, dass diese bei $T = 40\text{ fs}$ im Vergleich zu $T = 800\text{ fs}$ verschoben sind. Die Methyldeformationsmode verschiebt sich von 1030 cm^{-1} bei $T = 800\text{ fs}$ zu 1007 cm^{-1} bei $T = 40\text{ fs}$ und die Streckschwingungsmode entsprechend von 1530 cm^{-1} zu 1513 cm^{-1} . Der genaue zeitliche Verlauf der Frequenzen aller Moden wird in Kapitel 6.2 im Vergleich mit den anderen Carotinoiden gezeigt, hier ist nur der Unterschied zwischen sehr frühen und sehr späten Zeiten von Belang.

6.1.3 Interpretation des Signals

Eine grobe Zuordnung der im Pump-DFWM-Signal von Carotinoiden auftretenden Charakteristika ist bereits in Kapitel 5.2 erfolgt, soll jedoch an dieser Stelle nochmals detaillierter gegeben werden. Ein Vergleich der Pump-DFWM-Ergebnisse für verschiedene Initial-Pump-Verzögerungen T offenbart ein vollständig anderes Verhalten des Signals bei $T \approx 15$ fs als bei späteren Verzögerungen. Das Pump-DFWM-Signal ab 100 fs wird von einem Beitrag dominiert, der im Rahmen des Populationsflusses vom ursprünglich angeregten S_2 -Zustand in den S_1 -Zustand einschließlich Schwingungsrelaxation erklärt werden kann. Da das DFWM-Spektrum nichtresonant zur S_2 - S_m -Absorption ist, ist bei kleinen T -Verzögerungen kaum Signal vorhanden. Bei späteren T -Zeiten nimmt das Signal zu, während die elektronische Population das Franck-Condon-Fenster zur S_1 - S_n -Absorption erreicht, welches von den spektralen Eigenschaften der DFWM-Sequenz bestimmt wird. Das Signal steigt mit einer Zeitkonstante von ca. 140 fs an, was den Zeitkonstanten aus transienten Absorptionsmessungen entspricht, welche der Lebensdauer des S_2 -Zustands zugeordnet werden (130 fs).^[20] Das Signal bei frühen T -Verzögerungen passt jedoch nicht so einfach in dieses Bild. Einige Aspekte dieses Signals machen eine weitergehende Analyse notwendig.

Die auffälligste Eigenschaft des Signals bei frühen T -Verzögerungen ist die lange Lebensdauer des nicht-oszillierenden Beitrags entlang der τ_{23} -Verzögerung (2,5 ps). Während das Signal nur in einem sehr schmalen Zeitfenster entlang der T -Achse erscheint, übertrifft die Lebensdauer in τ_{23} die des S_1 -Signals bei späteren T (2,5 ps verglichen mit ~ 100 fs bei $T = 800$ fs) deutlich. Diese lange Lebensdauer ist auch im oszillierenden Beitrag des Pump-DFWM-Signals erkennbar. In Abbildung 6.4 (a) werden die reinen Oszillationen, die durch Abzug des langsamen Hintergrunds erhalten wurden, für T -Verzögerungen von 20 fs und 800 fs verglichen. Bei $T = 20$ fs weisen die hochfrequenten Oszillationen eine größere Amplitude und deutlich längere Dephasierungszeiten (~ 500 fs) auf als bei späteren Verzögerungen (~ 200 fs bei $T = 800$ fs). Hierbei gilt zu beachten, dass die Lösungsmittelmode bei 915 cm^{-1} , welche sehr langsam dephasiert, stark zum Signal beiträgt und den späten Teil der Transienten (ab $\tau_{23} = 500$ fs) dominiert. Dieser Vergleich macht deutlich, dass das Signal bei $T = 20$ fs von einem elektronischen Zustand mit einer anderen, längeren Lebensdauer als der des S_1 -Zustands stammen muss.

Auch die vollständige Abwesenheit der S_1 -spezifischen C=C-Streckschwingung im FFT-Spektrum bei $T = 20$ fs (Abbildung 6.4 (b)) unterstreicht, dass diese Spektren nicht vom S_1 -Zustand stammen können.^[12-13,112] Die Frequenzen der einzelnen Moden liegen vielmehr

dichter an den entsprechenden Frequenzen der nichtresonanten Grundzustands-DFWM-Spektren^[95] als an den S_1 -Moden bei $T = 800$ fs. Die Frequenz der Methyldeformationsmode von 1007 cm^{-1} bei $T = 20$ fs beispielsweise ähnelt der Frequenz im Grundzustand von 1012 cm^{-1} , genauso wie die Streckschwingung bei 1513 cm^{-1} für frühe Zeiten besser mit der S_0 -Mode bei 1505 cm^{-1} als mit der S_1 -Mode bei 1530 cm^{-1} übereinstimmt.

Das auffällige Signal bei frühen T -Verzögerungen erscheint während der Relaxation vom ursprünglich angeregten S_2 -Zustand zum S_1 -Zustand. Das Verständnis der Herkunft dieser Charakteristik könnte demnach den Schlüssel zur Unterscheidung zwischen den verschiedenen Modellen, die in der Literatur für die Deaktivierung in Carotinoiden diskutiert werden, liefern.

Eines dieser Modelle sagt die Existenz mehrerer Stereoisomere der Carotinoide entweder bereits im Grundzustand^[57,113] oder über Photoanregung im S_1 -Zustand^[114] voraus. Im letzteren Fall würden beide S_1 -Isomere vom S_2 -Zustand aus mit derselben Ratenkonstante in einem verzweigten Relaxationsweg populierte.^[114-115] Dieses Modell kann also eindeutig nicht das Erscheinen des langlebigen Signals bei frühen T erklären. Wenn das Signal von einem S_1' -Zustand stammen würde, welcher gleichzeitig mit dem S_1 -Zustand populierte wird, warum sollte es dann so viel früher und in einem viel schmaleren Zeitfenster als das S_1 -Signal erscheinen? Ein ähnliches Argument verwirft das Modell der unterschiedlichen Isomere im Grundzustand als Erklärung für das Signal.^[57] In diesem Modell würden die S_1 - und S_1' -Zustände aus unterschiedlichen S_2 -Zuständen populierte. Eine Zeitkonstante für den S_2' - S_1' -Übergang wurde nicht bestimmt. Selbst wenn jedoch dieser Relaxationsschritt schnell genug stattfände, um das S_1' -Signal bei $T = 15$ fs erscheinen zu lassen, wäre genau dieser vollständig unterschiedliche Verlauf der S_1' - und S_1 -Signale unerklärlich. Da beide Zustände in diesem Modell als S_1 -Zustände angenommen werden, sollten ihre elektronischen Eigenschaften ähnlich sein und ihre zeitlichen Entwicklungen vergleichbar verlaufen. Das S_1' -Signal sollte in diesem Fall daher mit dem S_1 -Signal in T -Richtung überlappen und nicht vollständig nach 200 fs verschwinden. Außerdem sollte auch im S_1' -Signal die S_1 -spezifische Schwingungsmode bei 1800 cm^{-1} auftreten, was in den FFT-Spektren bei frühen Zeiten nicht der Fall ist. Dieser Aspekt schließt einen Ursprung des Signals von jedem elektronischen Zustand mit S_1 -ähnlichen strukturellen Eigenschaften aus.

Ein zweites Modell, das die Beteiligung eines schwingungsangeregten Grundzustands (hot- S_0) an der Relaxation vorhersagt, trifft bei genauerer Betrachtung der Pump-DFWM-Messungen in Abbildung 6.1 besser auf die Beobachtungen dieser Arbeit zu. Die relative Amplitude des langlebigen Signals bei frühen T -Verzögerungen ist stark wellenlängen-

abhängig. Diese Abhängigkeit wird in Abbildung 6.5 verdeutlicht, das Signal bei $T = 20$ fs wird verglichen mit dem S_1 -Signal bei $T = 600$ fs umso stärker, je näher die Detektionswellenlänge an das erste Maximum der Grundzustandsabsorption bei 512 nm heranreicht.

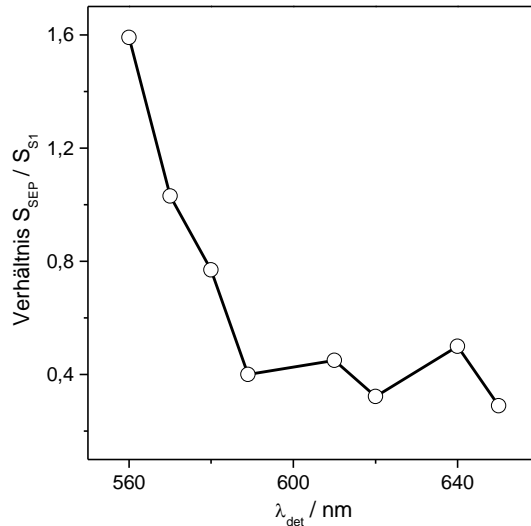


Abbildung 6.5: Relativer Anteil des SEP-Signals bei $T = 20$ fs verglichen mit dem relaxierten S_1 -Signal bei $T = 600$ fs.

Ein sehr ähnliches Verhalten des Pump-DFWM-Signals von β -Carotin wurde bereits in einer früheren Arbeit beobachtet,^[12] in der das langlebige Signal als Signal eines schwingungsangeregten Grundzustands identifiziert wurde. Dieser hot- S_0 -Zustand wird durch die DFWM-Sequenz vom angeregten Zustand aus populiert, über einen sogenannten *stimulated emission pumping* DFWM (SEP-DFWM) -Prozess.^[116] Die charakteristische Form des Signals mit einer langen Lebensdauer in τ_{23} und einer sehr viel kürzeren in T entspricht dem typischen Erscheinen von stimulierter Emission im Pump-DFWM-Signal (vgl. Kapitel 5.3.3). Außerdem dient diese Zuordnung zur Erklärung vieler der beobachteten Eigenschaften des Signals bei $T = 20$ fs. Das Signal eines heißen Grundzustands sollte allen Erwartungen nach zunehmen, wenn die Detektion in der Nähe des Maximums der Grundzustandsabsorption stattfindet, was hier den blau-verschobenen Detektionswellenlängen entspricht. Prinzipiell könnte ein ansteigender Beitrag des Signals bei frühen Verzögerungen zu kleineren Wellenlängen hin auch durch ein DFWM-Signal zwischen dem S_2 -Zustand und einem höher liegenden S_m -Zustand erklärt werden, wenn die S_2 - S_m -Absorption im spektralen Bereich um 500 nm liegt. Frühere Simulationen anderer Experimente wiesen auf eine wichtige Rolle einer solchen Wechselwirkung zwischen S_2 und S_m hin.^[57,61,63,113] In diesem Fall wäre jedoch eine sehr viel kürzere Lebensdauer des Signals in der τ_{23} -Richtung zu erwarten, da sich die

elektronischen Lebensdauern solch hochangeregter Zustände eher im sub-Picosekunden-Bereich befinden.^[117] Die Lebensdauer des heißen Grundzustands von Lycopin hingegen beträgt etwa 6 ps.^[7] Ein SEP-DFWM-Mechanismus kann daher die Lebensdauern des Signals entlang beider Verzögerungen besser erklären. Die Lebensdauer des hot-S₀-Zustands sorgt für den langsamen Verlauf des Signals in τ_{23} -Richtung genauso wie für die längeren Dephasierungszeiten der Oszillationen, deren Frequenzen, wie oben erwähnt, ohnehin gut mit den Grundzustandsfrequenzen zusammen passen. Entlang der T -Achse hingegen hat das SEP-DFWM-Signal nur eine sehr kurze Lebensdauer, da der Startpunkt für den SEP-Prozess die Population des angeregten Zustands nahe des Franck-Condon-Fensters ist. Das Signal kann nur solange stimuliert werden, wie dieser angeregte Zustand ausreichend populierte ist, was während der ersten 100 fs der T -Verzögerung der Fall ist.

Ein drittes Modell schließlich basiert auf der Beteiligung eines oder zweier zusätzlicher angeregter Zustände ($3A_g^-$, $1B_u^-$) an der Relaxation.^[31,49] Dieses Modell wird im folgenden Abschnitt ausführlich diskutiert, in dem die Simulationen des Pump-DFWM-Signals von Lycopin vorgestellt werden.

6.1.4 Simulation des Pump-DFWM-Signals von Lycopin

Aufgrund der Komplexität der Signalentstehung in Pump-DFWM und der großen Anzahl an Prozessen, die zum Gesamtsignal beitragen, ist eine numerische Simulation des Signals zur eindeutigen Zuordnung von Signalen zu energetischen Zuständen unabdingbar. Anhand der Feynman-Diagramme in Kapitel 3.3.2 kann bei Berücksichtigung der bekannten Zustände von Carotinoiden eine Anzahl von etwa 80 verschiedenen Prozessen, die zum Pump-DFWM-Signal beitragen, abgeschätzt werden. Bei dieser Anzahl kann eine Interpretation des beobachteten Signals auf rein phänomenologischer Basis nicht zweifelsfrei erfolgen. In diesem Kapitel werden deshalb die Simulationen von Lycopins Pump-DFWM-Signal vorgestellt, um damit das Verständnis des Signals deutlich zu verbessern.

Im vorangegangenen Abschnitt wurde das einzigartige Verhalten des Signals bei frühen T -Verzögerungen diskutiert. Die Herausforderung für die Simulationen war nun, ein Ratenmodell zu finden, das zu diesen Charakteristika im Pump-DFWM-Signal führt: Erstens muss es einen Prozess enthalten, dessen Signal eine lange Lebensdauer in τ_{23} aufweist, andererseits aber in T schnell abfällt, bevor das S₁-Signal entsteht. Zweitens liegt das

Maximum dieses Signals entlang der T -Verzögerung nicht direkt bei 0 fs, sondern ist um etwa 15 fs verzögert. Abgesehen von diesen Bedingungen müssen die Simulationen natürlich auch die anderen Beiträge wie das S_1 -Signal reproduzieren.

Das typische S_1 -Signal kann, wie in Kapitel 5.3 gezeigt, mit einem einfachen Ratenmodell erzeugt werden, das ausschließlich die Anregung in den S_2 -Zustand und anschließende Relaxation in den S_1 -Zustand beinhaltet. Um den exponentiellen Abfall des S_1 -Signals in τ_{23} -Richtung auch quantitativ zu reproduzieren, war die Einführung von mindestens einem, besser zwei Schwingungsniveaus in den S_1 -Zustand nötig, so dass die Zeitkonstanten der Relaxation den Abfall des Signals bestimmen. Die Berücksichtigung von zusätzlichen Zuständen zwischen S_2 und S_1 im Ratenmodell führt für das S_1 -Signal zu keiner Veränderung, wenn die Gesamtzeitkonstante für das Eintreffen der Population im S_1 -Zustand konstant gehalten wird. Ebenso hat auch die Einführung eines schwingungsangeregten Grundzustands in das Ratenmodell keinerlei Einfluss auf das S_1 -Signal.

Wird zusätzlich zur (hot-) S_1 - S_n -Absorption auch ein Übergang vom hot- S_0 - zum S_2 -Zustand erlaubt, kann bei frühen T -Verzögerungen, solange sich noch Population im S_2 -Zustand befindet, stimulierte Emission (SEP-DFWM^[116]) zum hot- S_0 -Zustand stattfinden. Dieses Signal zeigt eine lange Lebensdauer in τ_{23} kombiniert mit einer kurzen Lebensdauer in T (vgl. Modell 4 in Abbildung 5.10). Der SEP-DFWM-Prozess geht vom S_2 -Zustand aus und skaliert deshalb mit der S_2 -Population, welche direkt nach der Wechselwirkung mit dem Initial-Pump-Impuls am größten ist. Das Maximum des experimentell beobachteten Signals ist jedoch, wenn der Zeitnullpunkt der T -Achse auf die in Kapitel 5.1.2 beschriebene Weise über den Kohärenzpeak bestimmt wird, um etwa 15 fs zu größeren T verschoben, anstatt direkt bei $T = 0$ fs zu liegen. Dieser Verlauf ist in Abbildung 6.6 (a) anhand einer Pump-DFWM-Transiente entlang der T -Verzögerung für eine Probe-Verzögerung von $\tau_{23} = 600$ fs verdeutlicht. In Abbildung 6.6 (b) zeigt die schwarze Kurve dieselbe Transiente einer Simulation des Pump-DFWM-Signals, bei der die stimulierte Emission direkt aus dem S_2 -Zustand stammt und die Laser-Impulse über δ -Funktionen angenähert wurden. In diesem Fall liegt das Maximum des SEP-Signals direkt bei $T = 0$ fs. Um in den Simulationen unter Verwendung von δ -Impulsen das von Null verschobene Maximum des SEP-Signals reproduzieren zu können, musste also eine zusätzliche Dynamik in das Ratenmodell eingeführt werden. Diese zusätzliche Dynamik ist im Ratenmodell in Abbildung 6.7 (a) durch einen "X-Zustand" unterhalb des S_2 -Zustands dargestellt, von dem aus der SEP-Prozess dann stattfindet, und führt zu einer Aufteilung der allgemein akzeptierten S_2 -Lebensdauer von 130 fs in eine kürzere Zeit für die S_2 -X-Relaxation und eine längere X-Lebensdauer.

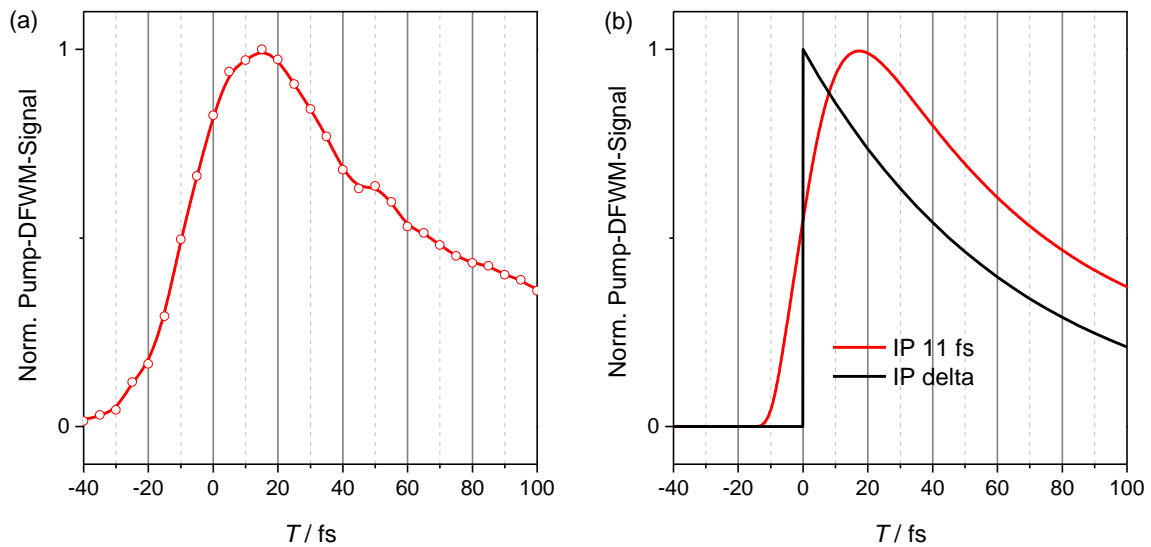


Abbildung 6.6: (a) Experimentelles Pump-DFWM-Signal von Lycopin in THF entlang der T -Verzögerung bei $\tau_{23} = 600$ fs und $\lambda_{\text{det}} = 610$ nm. (b) Simuliertes Pump-DFWM-Signal von Lycopin in THF entlang der T -Verzögerung bei $\tau_{23} = 600$ fs. In den Simulationen entsteht das SEP-Signal direkt aus dem S_2 -Zustand ohne Beteiligung eines zusätzlichen Zustands zwischen S_2 und S_1 . Die zeitliche Halbwertsbreite des IP-Impulses wurde einmal als unendlich kurz angenommen (schwarz) und einmal als 11 fs (rot).

Das komplette mit diesem Modell simulierte Pump-DFWM-Signal ist in Abbildung 6.8 (a) in Form einer 2D-Auftragung von T gegen τ_{23} gezeigt und reproduziert qualitativ die wichtigsten Eigenschaften des experimentellen Signals in Abbildung 6.1. Das SEP-Signal zeigt in τ_{23} -Richtung zunächst einen Anstieg und dann einen langsamen Abfall.

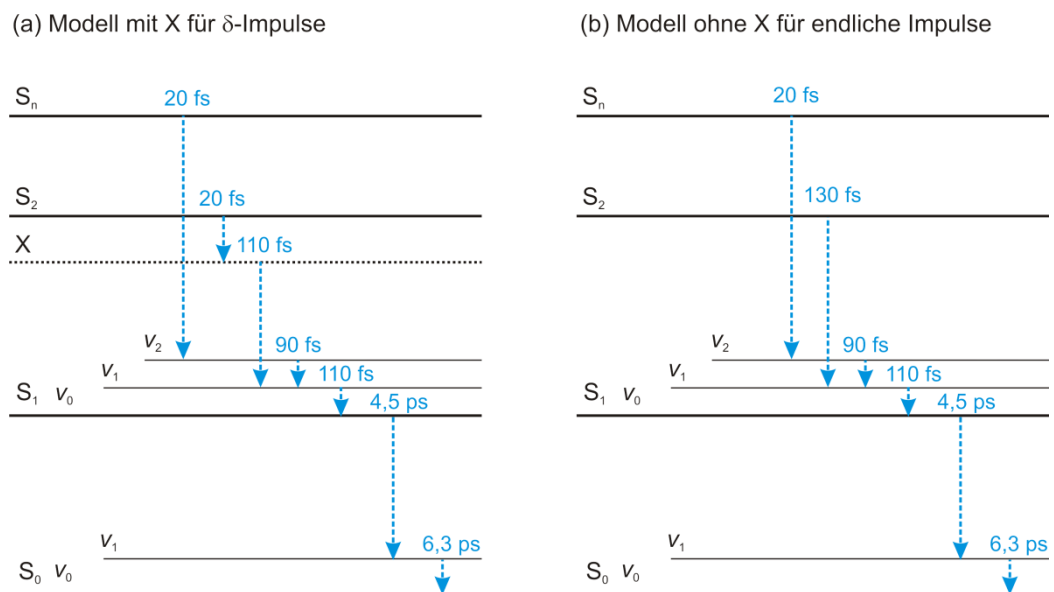


Abbildung 6.7: Ratenmodelle für die Simulationen in Abbildung 6.8 zusammen mit den individuellen Lebensdauern der einzelnen Zustände. v_0 bis v_2 stehen für die jeweiligen Schwingungsniveaus jedes Zustands.

In T -Richtung erscheint das Signal leicht versetzt von $T = 0$ fs und nimmt dann sehr schnell ab, bevor das S_1 -Signal mit einer Zeitkonstante, die sich aus der X -Lebensdauer und dem Prozess der Schwingungsrelaxation in S_1 zusammensetzt, ansteigt. Die Relaxation wird außerdem auch im schnellen exponentiellen Abfall der τ_{23} -Transienten für T -Verzögerungen ab 150 fs widerspiegelt.

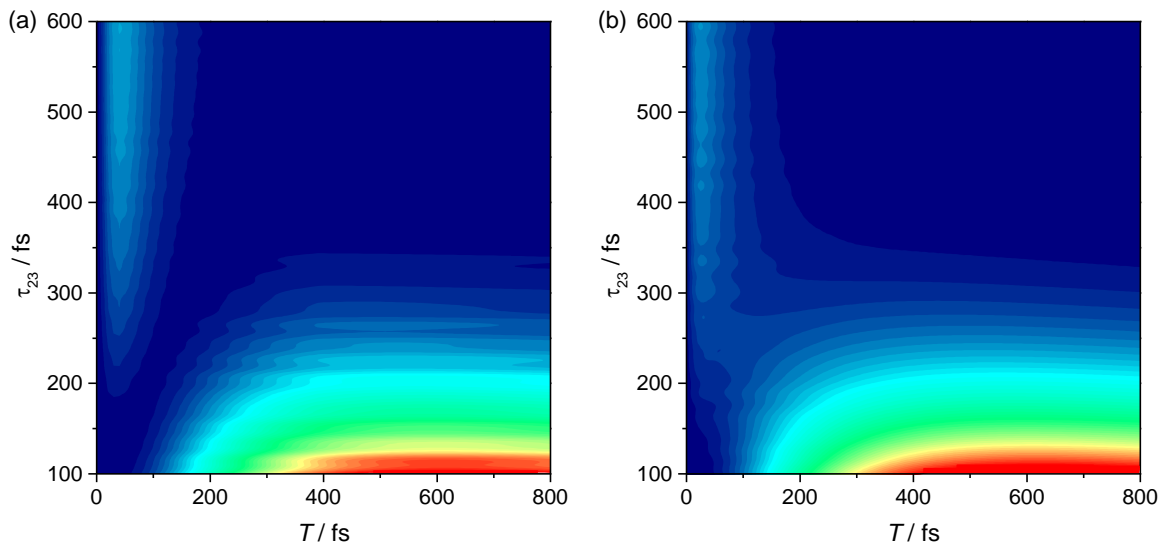


Abbildung 6.8: Simulationen des Pump-DFWM-Signals von Lycopin. (a) Näherung aller Impulse durch δ -Funktionen, das SEP-Signal wird durch eine zusätzliche Dynamik von 20 fs verzögert (siehe Abbildung 6.7 (a)). (b) Berücksichtigung der endlichen Impulsdauer (DFWM-Impulse: 10 fs, zentriert bei 570 nm, IP-Impuls: 20 fs) (siehe Abbildung 6.7 (b)). Die Übergangsfrequenzen wurden auf $S_1(\nu_2)$ - S_n : 575 nm, $S_1(\nu_1)$ - S_n : 570 nm, $S_1(\nu_0)$ - S_n : 565 nm, $S_0(\nu_1)$ - S_2 : 545 nm gesetzt (ν_0 bis ν_2 stehen für die jeweiligen Schwingungsniveaus jedes Zustands). Das Verhältnis der Übergangsdipolmomente der berücksichtigten Prozesse war in beiden Simulationen 1 : 1,2 : 2 : 1,3 in derselben Reihenfolge, in (a) entspricht das Dipolmoment von 1,3 dem $S_0(\nu_1)$ - X -Übergang anstelle des $S_0(\nu_1)$ - S_2 -Übergangs. Die Lebensdauern der Zustände sind zusammen mit den jeweiligen Ratenmodellen in Abbildung 6.7 aufgelistet. Für den oszillierenden Beitrag wurden die prominentesten Raman-Moden von Lycopin (1800 cm^{-1} , 1530 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} und 1030 cm^{-1}) berücksichtigt.

Im Experiment hängen die genauen Zeitkonstanten sowie die Amplitudenverhältnisse der unterschiedlichen Beiträge zum Signal stark von der Detektionswellenlänge ab. Findet die Detektion rot-verschoben vom S_1 -Absorptionsmaximum bei 575 nm statt, werden aufgrund der kürzeren Lebensdauern der höheren Schwingungslevel von S_1 schnellere Abfälle des Pump-DFWM-Signals beobachtet. Diese Wellenlängenabhängigkeit kann von den Simulationen unter der Näherung der Impulse durch δ -Funktionen nicht reproduziert werden, da in diesem Fall das Signal durch eine Integration über alle Wellenlängen berechnet wird. An

dieser Stelle musste also ein Kompromiss für die Übergangsdipolmomente der individuellen Beiträge gefunden werden und eine quantitativ gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten war erst durch Implementierung der echten Impulsdauer in die Simulationen möglich. Zunächst sollen jedoch die Ergebnisse der Simulationen mit δ -Impulsen diskutiert werden, bevor auf die Erweiterung und Verbesserung der Simulationen eingegangen wird. Hierbei stellt sich vor allem die Frage: Was ist X?

Als Ursache für eine solche zusätzliche Dynamik sind letztlich drei Möglichkeiten denkbar: 1. ein Effekt der endlichen Impulslänge im Experiment, 2. das zeitlich verzögerte Erreichen des Franck-Condon-Fensters für den Übergang zum hot-S₀-Zustand auf der S₂-Potentialfläche und 3. die Beteiligung eines zusätzlichen elektronischen Zustands an der Relaxation. Zu dem Zeitpunkt dieser Arbeit, als die Simulationen mit δ -Impulsen implementiert wurden, wurde der Nullpunkt der T -Achse noch über die Messung einer TA-Transiente bestimmt, wie in Kapitel 5.1 erläutert. Diese Methode führte dazu, dass das Maximum des SEP-Signals nicht bei 15 fs lag, wie bei der Nullpunktbestimmung über den Kohärenzpeak, sondern bei etwa 40 fs. Eine solche starke Verschiebung des Signals schien zu diesem Zeitpunkt einen Effekt der Impulsdauer bei Verwendung von 15-fs-Impulsen auszuschließen. Diese Argumentation wurde insbesondere durch frühere Pump-DFWM-Messungen an β -Carotin unterstützt,^[13] bei denen eine Verschiebung des SEP-Maximums zu etwa $T = 100$ fs beobachtet wurde. Da die Anregung des S₂-Zustands durch den Initial-Pump-Impuls in den Messungen an β -Carotin weniger stark resonant war als im Falle der Lycopin-Messungen und demnach eher niedrigere Regionen des S₂-Potentials in der Nähe des Franck-Condon-Fensters erreicht wurden, sprach die beobachtete stärkere Verschiebung des Signals in β -Carotin auch gegen das Erreichen des FC-Fensters als Ursache für die zusätzliche Dynamik. Zu diesem Zeitpunkt lag demnach die Interpretation von X als realem elektronischen Zustand, ähnlich zu früheren Experimenten aus der Literatur,^[29,48-49,70-71] nahe.

Weitere Pump-DFWM-Messungen an verschiedenen Carotinoiden machten jedoch im späteren Verlauf dieser Arbeit die Ungenauigkeit der bis dahin verwendeten Methode zur Nullpunktbestimmung deutlich. Die Korrektur der Verschiebung des SEP-Maximums von 40 fs auf 15 fs im Fall von Lycopin in THF und von 100 fs auf 10 fs für β -Carotin im selben Lösungsmittel durch die neue Nullpunktbestimmung stellte die Interpretation von X wieder in Frage und machte die dringende Notwendigkeit der Berücksichtigung echter Impulsdauern in den Simulationen deutlich. Die erfolgreiche Erweiterung des Simulationsprogrammes machte

Letzteres schließlich möglich und im Folgenden sollen die sich daraus ergebenden Erkenntnisse vorgestellt werden.

In Abbildung 6.6 (b) ist eine T -Transiente bei $\tau_{23} = 600$ fs der Simulation des Pump-DFWM-Signals von Lycopin unter Verwendung einer DFWM-Impulsdauer von 10 fs und einer IP-Impulsdauer von 11 fs gezeigt. Das dazugehörige Ratenmodell ist in Abbildung 6.7 (b) dargestellt. Obwohl der SEP-Prozess in diesem Modell direkt aus dem S_2 -Zustand stattfindet, führt die endliche Impulsdauer zu einer Verschiebung des SEP-Maximums um 15 fs von $T = 0$ fs, was sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt. Die komplette Simulation ist in Abbildung 6.8 (b) gezeigt und ist von der Simulation mit δ -Impulsen und Einbeziehung des X -Zustands in Abbildung 6.8 (a) kaum zu unterscheiden. Nach einer Korrektur des Zeitnullpunktes und bei Berücksichtigung der echten Impulsdauer in den Simulationen ist die Beteiligung eines zusätzlichen dunklen Zustands zwischen S_2 und S_1 an der Relaxation zur Erklärung der experimentellen Ergebnisse für Lycopin also nicht mehr nötig. An dieser Stelle sollte darauf hingewiesen werden, dass die Beteiligung eines solchen Zustands auf Basis der bisher gezeigten Daten nicht vollständig ausgeschlossen werden kann. Solange keine genauere Methode zur Nullpunktbestimmung als über das Maximum eines Kohärenzpeaks gefunden wurde, ist die genaue absolute Verschiebung des SEP-Signals vom Nullpunkt nicht mit Sicherheit zu bestimmen. Abgesehen davon würde sich das Pump-DFWM-Signal, solange der SEP-Prozess direkt aus dem S_2 -Zustand stattfindet, bei Beteiligung der dunklen Zustände an der weiteren Relaxation nicht merklich von dem Signal ohne diese Beteiligung unterscheiden. Die im folgenden Kapitel vorgestellten Messungen an anderen Carotinoiden zeigen jedoch, dass eine Beteiligung der dunklen Zustände an der Deaktivierung in Lycopin eher unwahrscheinlich ist.

Wie bereits erwähnt, erlaubt die Berechnung des Pump-DFWM-Signals mit echter Impulsdauer auch eine Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit des Signals, da dieses nun spektral aufgelöst simuliert werden kann. Auf diese Weise konnte das simulierte Signal nun auch besser an das bei verschiedenen Detektionswellenlängen aufgenommene experimentelle Signal angepasst werden, wofür nur geringfügige Änderungen der Simulationsparameter nötig waren. Die verbesserten Simulationen sind in Abbildung 6.9 zusammen mit dem experimentellen Signal bei zwei verschiedenen Wellenlängen gezeigt. Die unterschiedlichen Zeitkonstanten und relativen Amplituden der Signalbeiträge bei den unterschiedlichen Wellenlängen werden von den Simulationen sehr gut reproduziert.

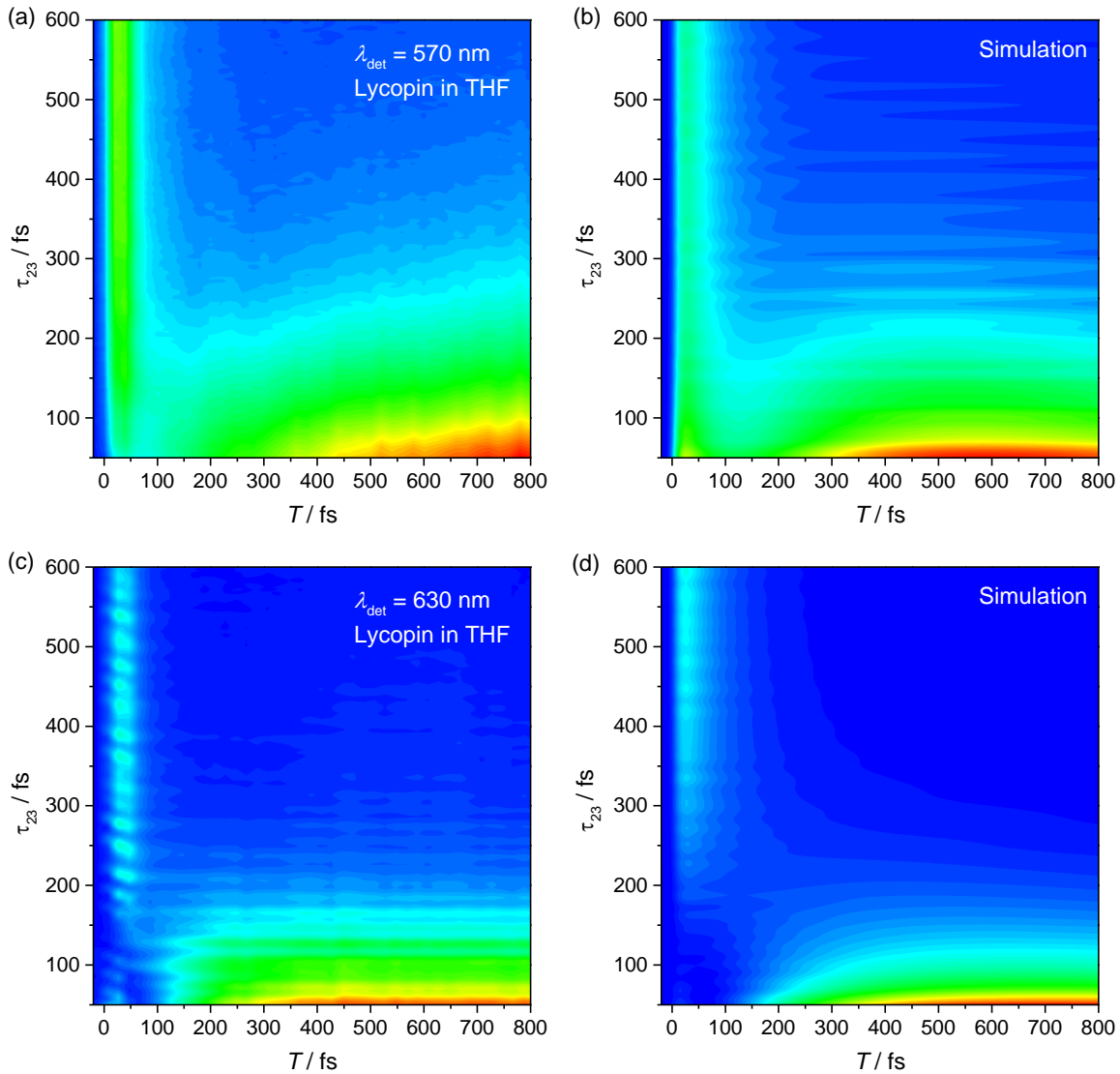


Abbildung 6.9: Experimentelles Pump-DFWM-Signal von Lycopin in THF bei (a) $\lambda_{\text{det}} = 570 \text{ nm}$ und (c) $\lambda_{\text{det}} = 630 \text{ nm}$ mit den entsprechenden Simulationen in (b) und (d). Die Parameter für die Simulationen waren: FWHM der DFWM-Impulse: 10 fs; Zentralwellenlänge: 570 nm; FWHM des IP-Impulses: 20 fs; Übergangsfrequenzen: $S_1(\nu_2)$ - S_n : 575 nm, $S_1(\nu_1)$ - S_n : 570 nm, $S_1(\nu_0)$ - S_n : 565 nm, $S_0(\nu_1)$ - S_2 : 550 nm (ν_0 bis ν_2 stehen für die jeweiligen Schwingungsniveaus jedes Zustands); Verhältnis der Übergangsdipolmomente: 1,4 : 1,7 : 2 : 1,5 in derselben Reihenfolge. Das Ratenmodell entspricht dem in Abbildung 6.7 (b) gezeigten, die Zeitkonstanten der Schwingungsrelaxation in S_1 wurden auf 110 fs für ν_2 und 140 fs für ν_1 erhöht. Für den oszillierenden Beitrag wurden die prominentesten Raman-Moden von Lycopin (1800 cm^{-1} , 1530 cm^{-1} , 1140 cm^{-1} und 1030 cm^{-1}) berücksichtigt.

In Abbildung 6.9 ist zu erkennen, dass das SEP-DFWM-Signal bei rot-verschobener Detektion in τ_{23} -Richtung erst langsam ansteigt, bevor es mit einer in der hier dargestellten Zeitskala nicht mehr erkennbaren Zeitkonstante wieder abfällt. Bei blau-verschobener Detektion scheint das Signal dagegen über den gezeigten Zeitraum hin konstant zu bleiben.

Die drei Prozesse, die zum SEP-DFWM-Signal beitragen, sind in Abbildung 6.10 anhand von Energie-Niveau-Diagrammen dargestellt. Das Signal setzt sich aus einem R_1^{SEP} -Prozess, der mit der S_2 -Lebensdauer in τ_{23} abnimmt (Abbildung 6.10 (d)), einem R_4^{SEP} -Prozess, der mit der Lebensdauer des hot- S_0 -Zustands abnimmt (Abbildung 6.10 (e)), und einem $R_5^{\text{SEP,relax}}$ -Prozess, der mit der S_2 -Lebensdauer zu- und mit der S_1 -Lebensdauer abnimmt (Abbildung 6.10 (f)), zusammen.

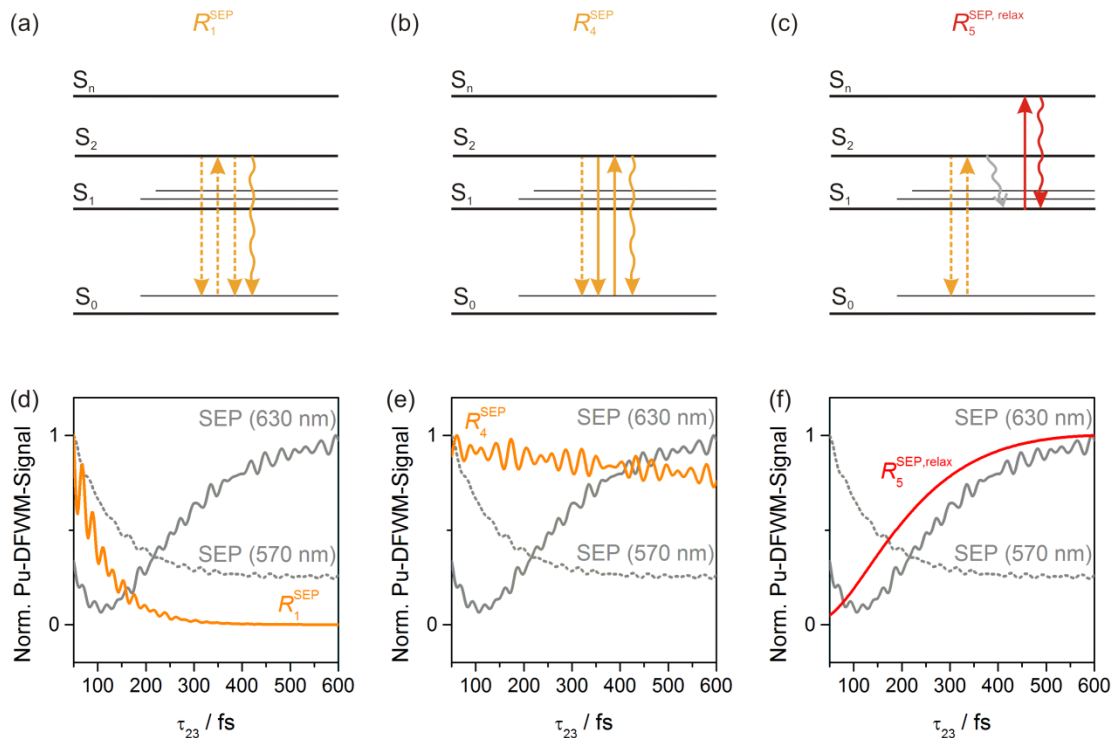


Abbildung 6.10: (a) bis (c) Die drei Prozesse, die zum SEP-DFWM-Signal beitragen in Form von Energie-Niveau-Diagrammen (für die entsprechenden Feynman-Diagramme siehe Kapitel 3.3.2). (d) bis (f) Normiertes Gesamt-SEP-DFWM-Signal bei $T = 15$ fs für die beiden Detektionswellenlängen (grau) sowie die normierten jeweils in (a) bis (c) gezeigten Prozesse (orange bzw. rot).

Da die an diesen Prozessen beteiligten Übergänge zwischen dem S_2 - und dem hot- S_0 -Zustand sowie zwischen dem S_1 - und dem S_n -Zustand nicht bei derselben Frequenz stattfinden, tragen die Prozesse bei den verschiedenen Detektionswellenlängen in unterschiedlich starkem Maße zum Gesamtsignal bei. Der S_2 -hot- S_0 -Übergang findet leicht rot-verschoben zur Grundzustandsabsorption statt, liegt also im sehr blauen Flügel des DFWM-Spektrums, während der S_1 - S_n -Übergang vom zentralen Bereich des Spektrums abgedeckt wird. Der $R_5^{\text{SEP,relax}}$ -Prozess, der für das langsam ansteigende Verhalten des SEP-Signals verantwortlich ist, spielt also bei rot-verschobener Detektion ($\lambda_{\text{det}} = 630$ nm) eine größere Rolle (siehe

Abbildung 6.10 (f) sowie Abbildung 6.9 (d)). Bei blau-verschobener Detektion ($\lambda_{\text{det}} = 570 \text{ nm}$) wird das Signal von den beiden instantan auftretenden Prozessen R_1^{SEP} und R_4^{SEP} bestimmt, so dass dort kein Anstieg des Signals in τ_{23} -Richtung zu beobachten ist (vgl. Abbildung 6.10 (d) und (e) sowie Abbildung 6.9 (b)).

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel ein typisches Carotinoid-Pump-DFWM-Signal am Beispiel von Lycopin vorgestellt. Als wichtigste Signalbeiträge wurden die S_1 - S_0 -Absorption sowie eine stimulierte Emission in einen schwingungsangeregten Grundzustand identifiziert. Obwohl die Simulationen unter Näherung der Laserimpulse mit δ -Funktionen zunächst eine Beteiligung eines zusätzlichen Zustands zwischen S_2 und S_1 an der Relaxation nahelegten, konnte mit verbesserten Simulationen unter Berücksichtigung der echten Impulsdauer gezeigt werden, dass die SE direkt aus dem S_2 -Zustand erfolgt und die Pump-DFWM-Messungen von Lycopin daher keine Hinweise auf zusätzliche Zustände liefern.

6.2 Carotinoide verschiedener Kettenlängen

Die Eigenschaften der elektronischen Zustände von Carotinoiden wie Energie oder Lebensdauer hängen maßgeblich von der Konjugationslänge N ab.^[2] Das bisher untersuchte Lycopin hat eine Konjugationslänge von 11. Laut der theoretischen Vorhersage von Tavan und Schulten^[118] sollten bei diesem Carotinoid also sowohl der $1B_u^-$ - als auch der $3A_g^-$ -Zustand zwischen dem S_2 - und dem S_1 -Zustand liegen. Die bisherigen Pump-DFWM-Messungen machten jedoch eine Berücksichtigung dieser beiden Zustände im Ratenmodell für eine Erklärung der experimentellen Daten nicht notwendig. Für Konjugationslängen zwischen 10 und 11 wird eine Kreuzung der Energien des $3A_g^-$ - und des S_2 -Zustands postuliert (vgl. Abbildung 2.4).^[118] Für $N \leq 10$ sollte ersterer Zustand also oberhalb des S_2 -Zustands liegen. Sollten die beiden dunklen Zustände tatsächlich eine Rolle im Relaxationsmechanismus von Carotinoiden spielen, wäre ein Unterschied in der Dynamik von Carotinoiden mit $N \geq 11$ und $N \leq 10$ zu erwarten. Um dies zu überprüfen, wurde in dieser Arbeit eine Kette an Carotinoiden mit $N=9, 10, 11$ und 13 (Neurosporin, Spheroidin, Lycopin und Spirilloxanthin) unter möglichst vergleichbaren experimentellen Bedingungen untersucht. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse werden in diesem Kapitel vorgestellt. Zunächst werden die experimentellen Ergebnisse für die Populationsdynamik sowie die Schwingungsdynamik gezeigt. Anschließend wird genauer auf die Besonderheiten des Pump-DFWM-Signals von Spheroidin eingegangen und deren Auswirkungen auf das Ratenmodell werden diskutiert.

6.2.1 Populationsdynamik

Die Pump-DFWM-Messungen von Spirilloxanthin, Spheroidin und Neurosporin in THF sind in Abbildung 6.11 anhand von 2D-Auftragungen für jeweils zwei verschiedene Detektionswellenlängen gezeigt. Die beobachteten Zeitkonstanten sind entsprechend den aus der Literatur bekannten Lebensdauern der Zustände für jedes Carotinoid unterschiedlich und nehmen von Neurosporin nach Spirilloxanthin ab (vgl. Tabelle 6.1). Die allgemeinen Charakteristika des Signals gleichen den im Signal von Lycopin (Abbildung 6.1) beobachteten. Das langlebige SEP-DFWM-Signal bei frühen T -Verzögerungen ist genauso zu erkennen wie das typische S_1 -Signal bei späteren T , sobald Population den S_1 -Zustand erreicht hat.

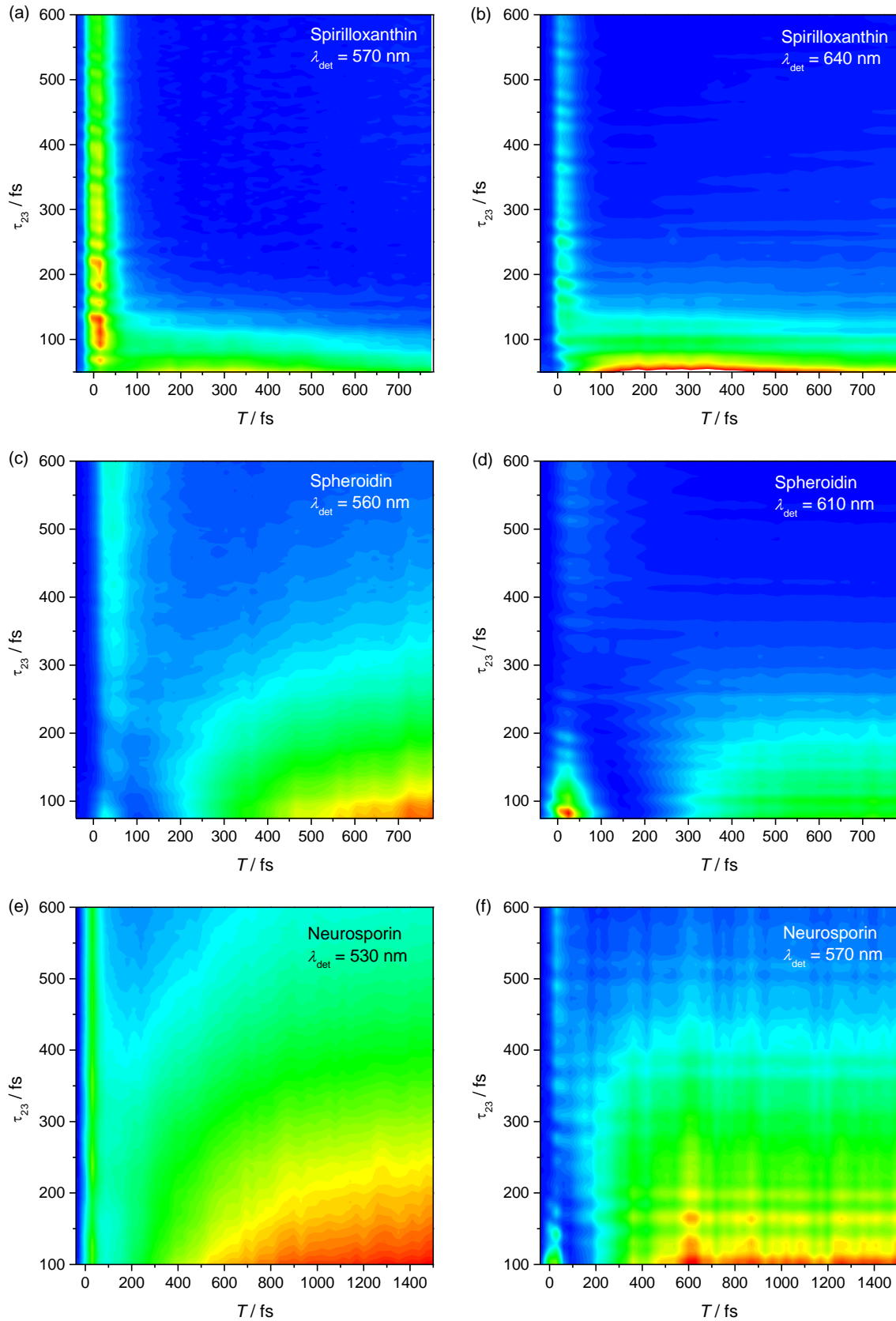


Abbildung 6.11: Pump-DFWM-Signal von Spirilloxanthin, Spheroidin und Neurosporin in THF in Form von 2D-Auftragungen der T -Verzögerung gegen die Probe-Verzögerung τ_{23} bei jeweils zwei verschiedenen Detektionswellenlängen.

Auch der Trend, dass die relative Amplitude des SEP-DFWM-Signals bei blau-verschobener Detektion größer als bei rot-verschobener Detektion ist, wird in Abbildung 6.11 reproduziert. Auffällig ist jedoch, dass im Pump-DFWM-Signal von Spheroidin zusätzlich zum langlebigen SEP-DFWM-Signal ein sehr intensives, sehr schnell in τ_{23} abfallendes Signal bei derselben T -Verzögerung auftritt. Dieses Signal weist einen starken oszillierenden Anteil auf und kann nicht mit einer Verbreiterung des Kohärenzpeaks bei $T = 0$ fs, wie sie in den Messungen der anderen Carotinoide manchmal beobachtet wurde (vgl. beispielsweise Neurosporin in Abbildung 6.11 (f)), erklärt werden. Im Gegensatz zum SEP-DFWM-Signal wird die Amplitude dieses schnell abfallenden Signals zu rot-verschobener Detektion hin größer.

Tabelle 6.1: S_1 - und S_2 -Lebensdauern der vier Carotinoide in n -Hexan aus der Literatur.

	τ_{S_1} / ps	τ_{S_2} / fs
Spirilloxanthin ($N = 13$) ^[119]	1,4	100
Lycopin ($N = 11$) ^[120]	4,7	130
Spheroidin ($N = 10$) ^[120]	9,3	250
Neurosporin ($N = 9$) ^[120]	21,2	320

Ein abweichendes Verhalten von Spheroidin gegenüber den anderen Carotinoiden ist auch bei der Verzögerung des SEP-DFWM-Maximums von $T = 0$ fs zu beobachten. Prinzipiell wäre zu erwarten, dass das SEP-Signal umso stärker zu späteren T -Verzögerungen verschoben ist, je länger die Lebensdauern der beteiligten Zustände sind. Ein solches Verhalten sagen auch die Simulationen in Abbildung 6.12 (b) vorher, für die dasselbe Modell wie für die Simulationen des Lycopin-Pump-DFWM-Signals in Abbildung 6.9 verwendet wurde und ausschließlich die S_2 -Lebensdauern entsprechend den aus der Literatur bekannten Werten verändert wurden. Eine gleichzeitige Veränderung der S_1 -Lebensdauer führte zu kaum merklichen absoluten und keinerlei relativen Veränderungen der Kurven in Abbildung 6.12 (b). Es konnten in der Literatur nicht für alle vier Carotinoide Lebensdauern in THF als Lösungsmittel gefunden werden, weshalb die für n -Hexan erhaltenen Werte für die Simulationen verwendet wurden (Tabelle 6.1). Wie in Abschnitt 6.3 diskutiert wird, hängt die Lebensdauer besonders des S_2 -Zustands von der Polarität und der Polarisierbarkeit des Lösungsmittels ab. Der Trend der Lebensdauern für verschiedene Kettenlängen in einem Lösungsmittel bleibt jedoch sehr ähnlich, so dass auch für die Messungen in THF derselbe Verlauf des SEP-Signals zu erwarten wäre.

Die experimentellen Ergebnisse, welche in Abbildung 6.12 (a) anhand von T -Transienten bei $\tau_{23} \approx 600$ fs dargestellt sind, zeigen jedoch ein anderes Verhalten. Der von den Simulationen vorhergesagte Trend kann für die Messungen an Spirilloxanthin, Lycopin und Neurosporin beobachtet werden. Die Verteilung der Maxima des SEP-Signals entlang der T -Achse ist in den experimentellen Daten etwas größer als in den Simulationen. Vor allem das Signal von Spirilloxanthin ist im Experiment zu deutlich kleineren T verschoben, während die Signale von Lycopin und Neurosporin recht gut mit den Simulationen übereinstimmen. Diese stärkere Verteilung der Maxima liegt vermutlich daran, dass die unterschiedlichen Lebensdauern der übrigen Zustände sowie die verschobenen Absorptions- und Anregungsspektren oder auch Impulffekte wie Chirp in den Simulationen nicht berücksichtigt wurden, da hier nur der Effekt der S_2 -Lebensdauer auf das SEP-Signal gezeigt werden sollte.

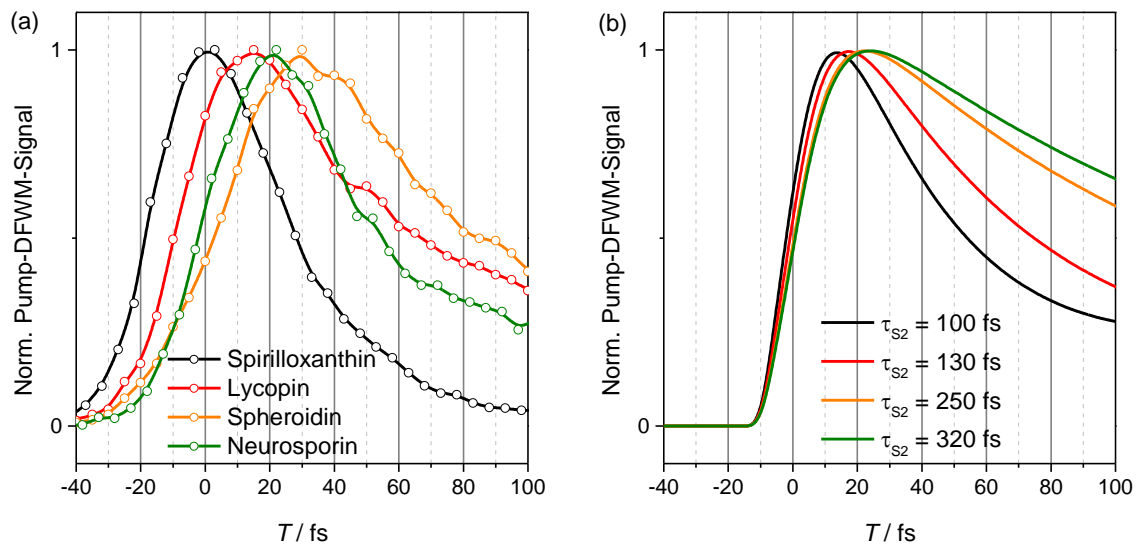


Abbildung 6.12: (a) Experimentelle Pump-DFWM-Transienten entlang der T -Achse bei Probe-Verzögerungen von $\tau_{23} \approx 600$ fs für verschiedene Carotinoide in THF. Die Detektionswellenlängen waren jeweils nahe dem Maximum des entsprechenden DFWM-Impuls-Spektrums gewählt: 590 nm für Spirilloxanthin, 570 nm für Lycopin, 560 nm für Spheroidin und 530 nm für Neurosporin. (b) Simulationen bei Verwendung desselben Ratenmodells wie für die Simulationen in Abbildung 6.9 mit veränderter S_2 -Lebensdauer und einer IP-Halbwertsbreite von 11 fs.

Das experimentelle SEP-DFWM-Signal von Spheroidin fällt jedoch vollständig aus dieser Reihe heraus. Anstatt zwischen den Signalen von Lycopin und Neurosporin zu erscheinen, wie es aufgrund der Lebensdauern zu erwarten gewesen wäre, liegt das Maximum des Signals von Spheroidin bei ca. $T = 30$ fs und damit zu größeren T -Verzögerungen verschoben als jedes der anderen gemessenen Carotinoide.

6.2.2 Schwingungsdynamik

In Abbildung 6.13 sind die FFT-Spektren des SEP-DFWM-Signals der vier Carotinoide in THF bei der jeweils am stärksten rot-verschobenen Detektionswellenlänge, bei der gemessen wurde, gezeigt. In allen vier Spektren sind fünf Moden bei ca. 915 cm^{-1} (THF), 1030 cm^{-1} (Methyldeformation), 1150 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} (C-C-Streckschwingungen) sowie bei 1550 cm^{-1} (C=C-Streckschwingung) deutlich zu erkennen. Die genauen Frequenzen der Moden unterscheiden sich zwischen den Carotinoiden und sind in Abschnitt 6.2.3 in Tabelle 6.4 zusammengefasst. Das Amplitudenverhältnis ist für alle Messungen ähnlich außer für Spheroidin, dessen C-C-Schwingung bei 1150 cm^{-1} vergleichsweise schwach ausfällt.

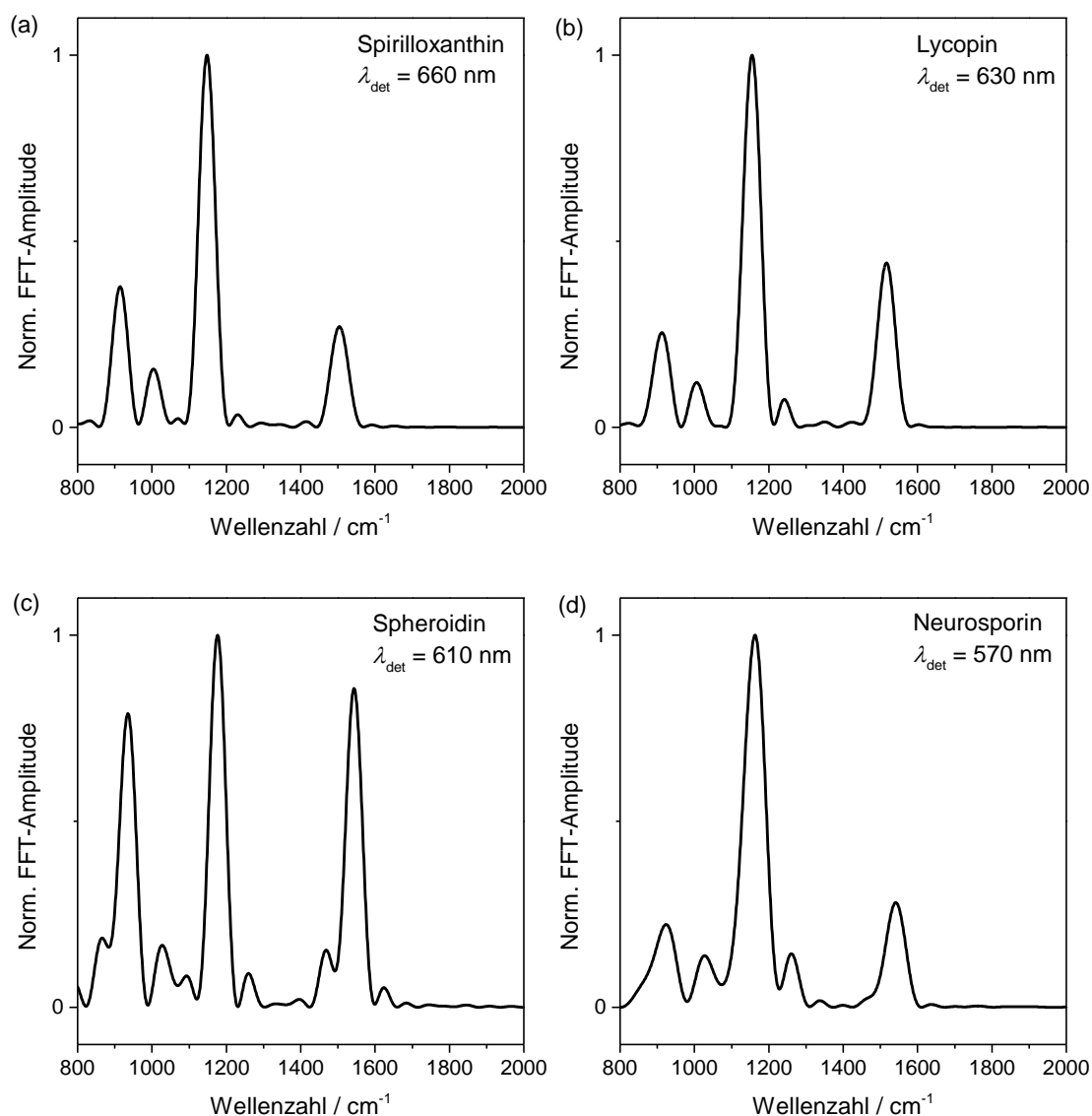


Abbildung 6.13: FFT-Leistungsspektren von (a) Spirilloxanthin ($\lambda_{\text{det}} = 660\text{ nm}$), (b) Lycopin ($\lambda_{\text{det}} = 630\text{ nm}$), (c) Spheroidin ($\lambda_{\text{det}} = 610\text{ nm}$) und (d) Neurosporin ($\lambda_{\text{det}} = 570\text{ nm}$) in THF bei der jeweiligen T -Verzögerung, bei der das Maximum des SEP-Signals liegt.

Auffällig ist außerdem, dass die Spektren von Spirilloxanthin, Lycopin und Neurosporin sehr glatt und sauber aussehen, während die Moden von Spheroidin in Abbildung 6.13 (c) viele unsymmetrische Satelliten besitzen. Eine Betrachtung des Verlaufs der FFT-Spektren mit der T -Verzögerung (Abbildung 6.14) zeigt, dass diese Satelliten nur im sehr frühen Bereich von $T < 100$ fs zu beobachten sind, während Spheroidins Spektren bei späteren Verzögerungen ein ebenso glattes Aussehen haben wie bei den anderen Carotinoiden.

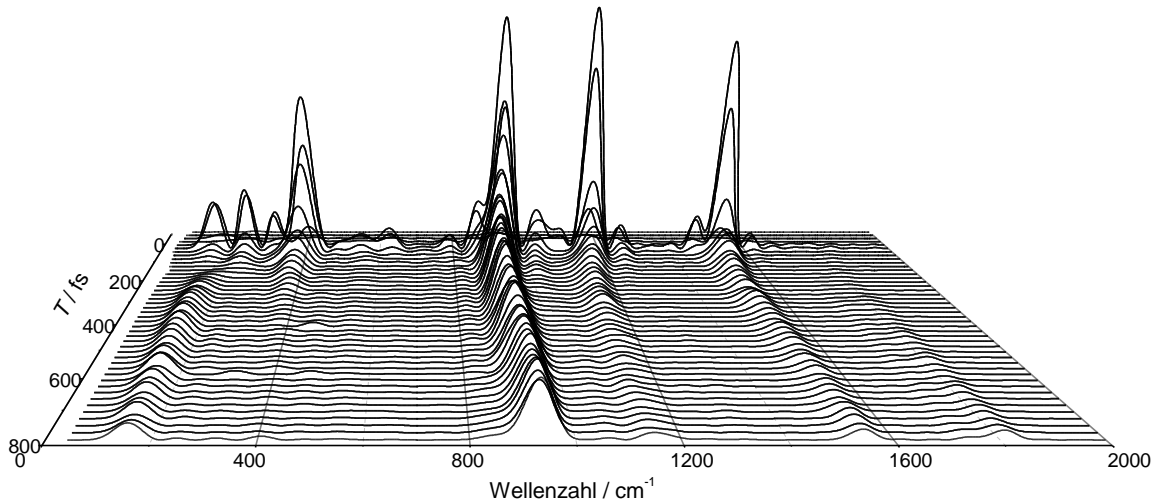


Abbildung 6.14: Verlauf der FFT-Leistungsspektren von Spheroidin in THF mit der T -Verzögerung bei einer Detektionswellenlänge von 610 nm.

Die Möglichkeit, Populations- und Schwingungsdynamik gleichzeitig im Pump-DFWM-Experiment zu beobachten, erlaubt eine unkomplizierte Verknüpfung dieser zwei Arten an Information. Die Schwingungsspektren, welche zu verschiedenen T -Verzögerungszeiten aufgenommen wurden, können den unterschiedlichen elektronischen Zuständen zugeordnet werden und die zeitliche Entwicklung der Spektren kann wichtige Informationen über den Populationsfluss sowie Kopplungen zwischen den elektronischen Zuständen liefern. In Abbildung 6.14 ist zu erkennen, dass sich sowohl die Amplituden der Moden als auch die Frequenzen mit der Zeit T verändern. An dieser Stelle ist anzumerken, dass die zeitliche Entwicklung der Amplituden der Schwingungsmoden mit Vorsicht betrachtet werden sollte. Zwar geben die Abwesenheit der Mode bei 1800 cm^{-1} bei frühen Verzögerungszeiten und ihre langsam ansteigende Amplitude bei späteren T grundsätzlich den Populationsfluss vom ursprünglich angeregten S_2 -Zustand in den S_1 -Zustand an, für den diese hochfrequente Mode spezifisch ist. Die Zeitkonstanten des Amplitudenverlaufs sollten jedoch nicht zu streng interpretiert werden. Die Beobachtung der Schwingungssoszillationen im Pump-DFWM-

Signal basiert auf Interferenzprozessen zwischen der Populationsdynamik des DFWM-Prozesses und der Dynamik der Schwingungskohärenz, welche durch die homodyne Detektion des Signals hervorgerufen werden. Da die Zeitkonstanten des Abfalls der elektronischen Population nicht unbedingt gleich denen der Dephasierung der Oszillationen sind, können diese Interferenzen den zeitlichen Verlauf der Schwingungsamplituden verfälschen.

Die zeitliche Entwicklung der Schwingungsfrequenzen hingegen sollte unabhängig von Interferenzeffekten sein und wird hier deshalb detaillierter betrachtet. Die Veränderung der Zentralfrequenzen mit der T -Verzögerung ist in Abbildung 6.15 für die wichtigsten Moden der vier Carotinoide gezeigt. Das generelle Verhalten der Frequenzen ist ähnlich zu dem bereits in β -Carotin beobachteten.^[13]

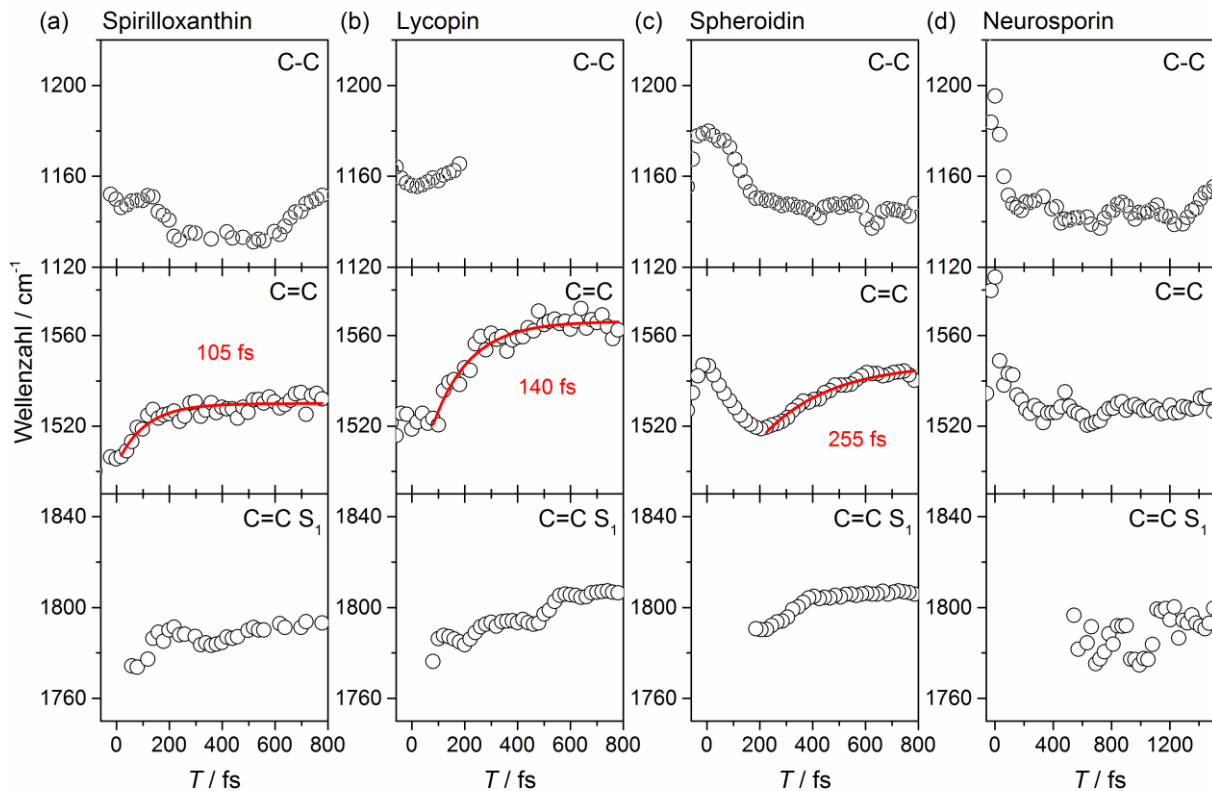


Abbildung 6.15: Zeitlicher Verlauf der Zentralfrequenzen ausgewählter Moden von (a) Spirilloxanthin ($\lambda_{\text{det}} = 660$ nm), (b) Lycopin ($\lambda_{\text{det}} = 630$ nm), (c) Spheroidin ($\lambda_{\text{det}} = 610$ nm) und (d) Neurosporin ($\lambda_{\text{det}} = 570$ nm) in THF entlang der T -Verzögerung. Rote Linien: exponentielle Anpassung an die zeitliche Frequenzverschiebung, die Zeitkonstanten sind als rote Zahlen angegeben.

Die C-C-Streckschwingung bei etwa 1150 cm^{-1} wird durch die interne Konversion vom S_2 - in den S_1 -Zustand nicht beeinflusst und bleibt deshalb nach den ersten 50 fs nahezu konstant.

Die Frequenz dieser Mode ist (innerhalb der experimentellen Auflösung) für alle vier Carotinoide beinahe identisch. Während des SEP-DFWM-Signals bei sehr frühen T -Verzögerungen allerdings ist die Frequenz der Mode in den beiden kürzeren Carotinoiden, Spheroidin und Neurosporin, zu deutlich höheren Wellenzahlen verschoben. Dieser Verlauf während der ersten 200 fs ist in Abbildung 6.16 verdeutlicht, wo Messungen mit kleinerer T -Schrittweite gezeigt sind.

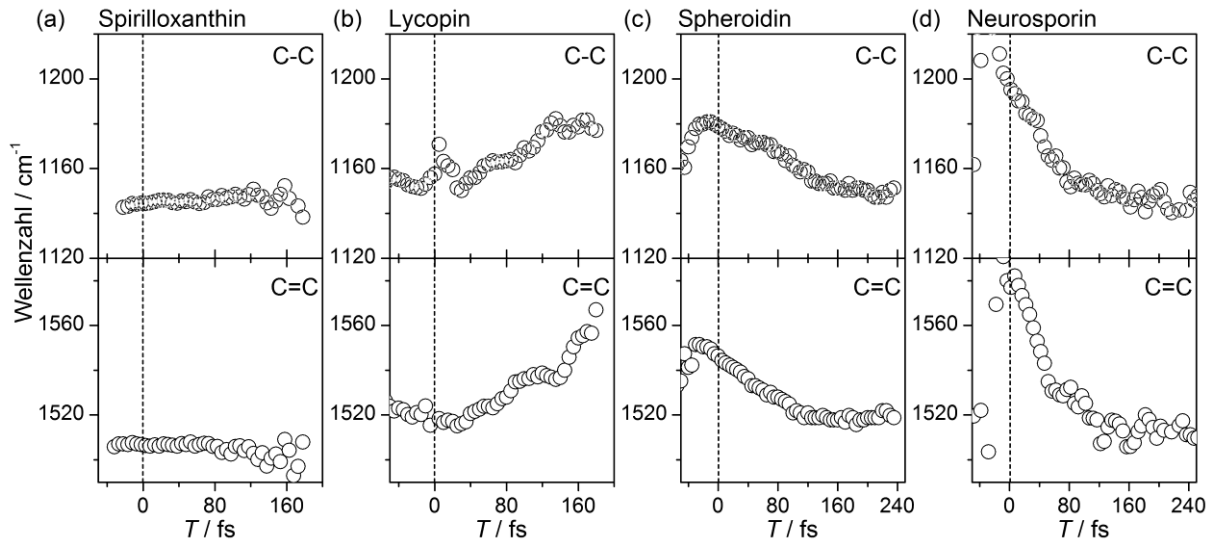


Abbildung 6.16: Zeitlicher Verlauf der Zentralfrequenzen ausgewählter Moden von (a) Spirilloxanthin ($\lambda_{\text{det}} = 660$ nm), (b) Lycopin ($\lambda_{\text{det}} = 630$ nm), (c) Spheroidin ($\lambda_{\text{det}} = 610$ nm) und (d) Neurosporin ($\lambda_{\text{det}} = 570$ nm) in THF entlang der T -Verzögerung mit kleinerer T -Schrittweite für die frühe Dynamik.

In Abbildung 6.16 ist deutlich zu erkennen, dass die C-C-Frequenz bei frühen Zeiten in Neurosporin zu mehr als 1200 cm^{-1} und in Spheroidin zu etwa 1180 cm^{-1} verschoben ist. Eine kleine Verschiebung von etwa 20 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen ist auch in Lycopin zu beobachten, hier verschwindet jedoch die Amplitude dieser Mode nach ~ 150 fs nahezu vollständig, so dass eine Bestimmung der Frequenz bei späteren Verzögerungen nicht möglich ist. Die Frequenz der C-C-Mode in Spirilloxanthin bleibt während der ersten 100 fs konstant bei etwa 1145 cm^{-1} .

Zusammengefasst nimmt also die Frequenz der C-C-Streckschwingung im hot- S_0 -Zustand der Carotinoide mit zunehmender Konjugationslänge N ab, während die Frequenz im S_1 -Zustand bei allen in diesem Vergleich untersuchten Carotinoiden innerhalb der Messgenauigkeit ($\pm 10 \text{ cm}^{-1}$) gleich ist.

Ein sehr ähnliches Verhalten bei frühen T -Verzögerungen wird für die C=C-Mode bei $\sim 1550\text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Diese Mode liegt bei negativen Verzögerungen in Neurosporin, Spheroidin und Lycopin bei etwa 1520 cm^{-1} , in Spirilloxanthin bei etwa 1505 cm^{-1} . Bei $T = 0\text{ fs}$ zeigt sie ebenfalls eine stark ausgeprägte Verschiebung zu höheren Wellenzahlen in Neurosporin (bis 1580 cm^{-1}) und Spheroidin (bis 1550 cm^{-1}), in Lycopin und Spirilloxanthin hingegen keinerlei Verschiebung. Nach der maximalen Verschiebung bei etwa $T = 0\text{ fs}$ wandert die Frequenz in Neurosporin und Spheroidin schnell wieder zu niedrigeren Wellenzahlen und hat nach etwa 100 fs den Ausgangswert von 1520 cm^{-1} erreicht. Spheroidin zeigt bei dieser initialen Dynamik einen langsameren Verlauf als die übrigen Carotinoide.

Die Entwicklung der C=C-Mode in der längeren Zeitskala (Abbildung 6.15) weicht allerdings stark vom konstanten Verlauf der C-C-Mode ab. Nachdem die Anfangsfrequenz wieder erreicht ist, zeigt die C=C-Schwingung eine zweite, langsamere Verschiebung zu höheren Wellenzahlen. Die Stärke dieser Verschiebung zeigt einen gegensätzlichen Trend mit der zunehmenden Kettenlänge der Carotinoide verglichen zur Verschiebung bei frühen Zeiten. In Neurosporin nimmt die Frequenz der Mode während der gemessenen $1,5\text{ ps}$ nahezu unmerklich um 10 cm^{-1} bis $\sim 1530\text{ cm}^{-1}$ zu. In Spheroidin und Lycopin verschiebt sich die Frequenz um 25 cm^{-1} bis 1545 cm^{-1} bzw. um 40 cm^{-1} bis 1560 cm^{-1} . Für Spirilloxanthin würde entsprechend eine noch stärkere Verschiebung erwartet, die Frequenz verschiebt sich jedoch von der ohnehin niedrigeren Grundzustandsfrequenz um nur 25 cm^{-1} bis 1530 cm^{-1} . Die Zeitkonstanten dieser Verschiebungen (255 fs , 140 fs und 105 fs , siehe Abbildung 6.15) stimmen sehr gut mit den Populationszeiten des S_1 -Zustands aus der Literatur überein (250 fs , 130 fs und 100 fs , vgl. Tabelle 6.1).

Die C=C-Mode bei 1800 cm^{-1} ist spezifisch für den S_1 -Zustand der Carotinoide. Eine erkennbare Amplitude weist diese Mode also erst nach 100 fs bis 500 fs , je nach Konjugationslänge, auf. Die zeitliche Entwicklung der Mode in der langen Zeitskala ist derjenigen der 1550-cm^{-1} -Mode sehr ähnlich. Die Verschiebung der Frequenz zu höheren Wellenzahlen wird von Neurosporin zu Lycopin stärker, Spirilloxanthin zeigt auch bei dieser Mode eine geringere Verschiebung. Die Frequenz der Mode in Neurosporin streut stark aufgrund der wenig resonanten Anregung durch den IP (vgl. Abbildung 4.2). Verglichen mit der Frequenzverschiebung der Mode bei 1550 cm^{-1} erscheint die Verschiebung der 1800-cm^{-1} -Mode weniger stark ausgeprägt. Allerdings ist die Frequenz der letzteren Mode bei frühen Verzögerungen aufgrund der kleinen Amplitude schwierig zu bestimmen, so dass die absolute Verschiebung möglicherweise stärker ausfällt, als in Abbildung 6.15 beobachtet.

Abgesehen vom Auftauchen der Satelliten in den FFT-Spektren bei frühen T -Verzögerungen und einer langsameren initialen Dynamik der Frequenzen fällt die Schwingungsdynamik von Spheroidin in THF in der Reihe der vier verglichenen Carotinoide weniger stark auf, als es in der Populationsdynamik der Fall war. Dies ändert sich jedoch gravierend, wenn als Lösungsmittel n -Hexan anstelle von THF verwendet wird. Der Verlauf der FFT-Spektren für Spheroidin in n -Hexan ist in Abbildung 6.17 (a) für einen großen Bereich an T -Verzögerungen und in (b) mit kleinerer T -Schrittweite für die frühen Verzögerungen gezeigt. Hierbei fallen zwei Aspekte ins Auge: Erstens sind die in Abbildung 6.13 (c) beobachteten Satelliten bei frühen T hier stark verstärkt, es sind anstelle einer Hauptmode nun jeweils zwei Moden mit leicht unterschiedlicher Amplitude zu erkennen. Zweitens taucht die S_1 -spezifische Mode bei 1800 cm^{-1} nun auch bei frühen T auf.

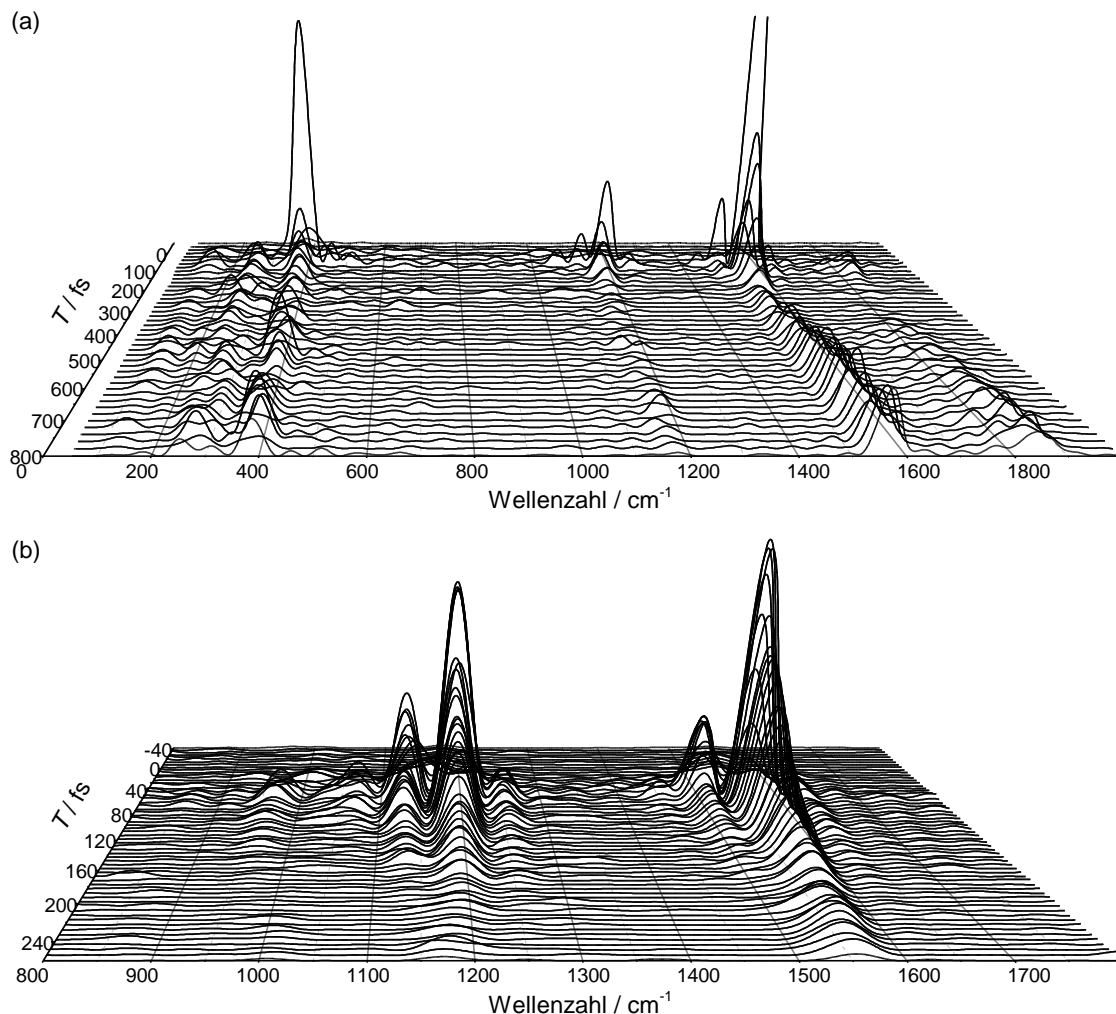


Abbildung 6.17: Verlauf der FFT-Leistungsspektren von Spheroidin in n -Hexan mit der T -Verzögerung bei einer Detektionswellenlänge von 600 nm . (a) Gesamtes Spektrum für die Langzeitentwicklung. (b) Messung mit kleinerer T -Schrittweite für Verzögerungen bis $T = 250\text{ fs}$. Es ist nur der spektrale Bereich der C-C- und C=C-Streckschwingungen gezeigt.

Der erste dieser beiden Aspekte ist in Abbildung 6.18 verdeutlicht. In Abbildung 6.18 (a) sind die FFT-Spektren bei ausgewählten T -Verzögerungen gezeigt. Das Auftreten von Doppelmoden ist auf den Bereich der ersten 200 fs beschränkt, sowohl bei negativen T -Verzögerungen als auch bei großen positiven Verzögerungen ist jeweils nur eine Mode sichtbar.

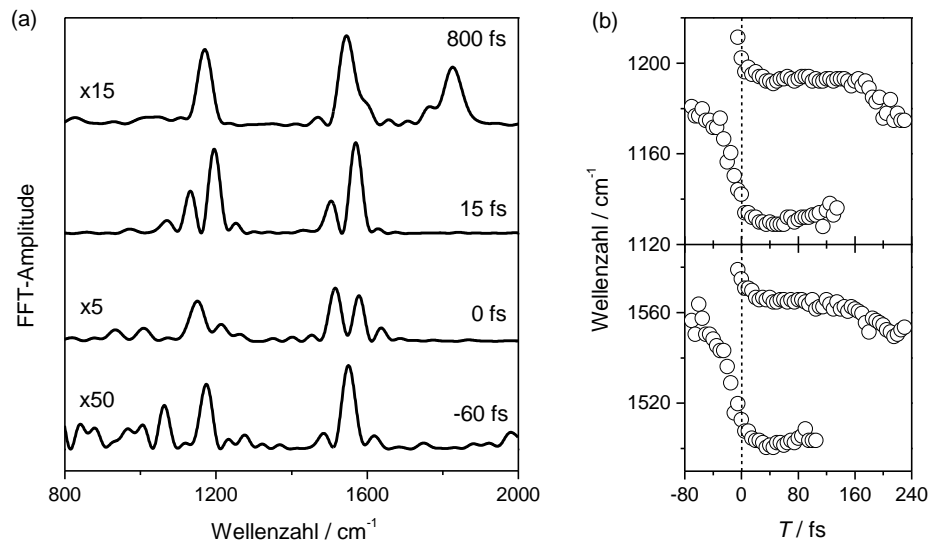


Abbildung 6.18: (a) FFT-Spektren von Spheroidin in *n*-Hexan bei ausgewählten T -Verzögerungen und $\lambda_{\text{det}} = 600$ nm. (b) Zeitlicher Verlauf der Zentralfrequenzen von Spheroidins C-C- und C=C-Streckschwingungen entlang der T -Verzögerung.

Der Verlauf der Zentralfrequenzen der Doppelmoden ist für die ersten 240 fs in Abbildung 6.18 (b) gezeigt. Während der ersten 100 fs sind deutlich zwei Moden zu erkennen, die ihre maximale Frequenzaufspaltung kurz nach $T = 0$ fs erreichen und sich anschließend wieder einander annähern. Nach $T = 100$ fs ist nur noch eine der beiden Moden zu erkennen, die sich schnell der mittleren Frequenz der Doppelmoden annähert. Das genaue Amplitudenverhältnis der Doppelmoden variiert von Messung zu Messung. In dem hier gezeigten Fall hat die jeweils zu größeren Wellenzahlen verschobene Mode bis auf einen Zeitraum während der ersten wenigen Femtosekunden die größere Amplitude und ist daher auch diejenige Mode, die zu allen Zeiten sichtbar ist und sich der mittleren Frequenz annähert. An manchen Messtagen war jedoch das genaue Gegenteil der Fall.

6.2.3 Interpretation

Beim Vergleich der Pump-DFWM-Signale der vier Carotinoide Spirilloxanthin ($N = 13$), Lycopin ($N = 11$), Spheroidin ($N = 10$) und Neurosporin ($N = 9$) ist das am stärksten herausragende Merkmal das ungewöhnliche und von den Trends der Konjugationslängen abweichende Verhalten von Spheroidin. Im Populationssignal fällt Spheroidin durch ein zusätzliches Signal bei frühen T -Verzögerungen auf, das in keinem der drei anderen Carotinoide zu beobachten ist. Außerdem ist das SEP-DFWM-Signal in Spheroidin zu größeren T -Verzögerungen verschoben, als es aufgrund der S_2 -Lebensdauern aus der Literatur zu erwarten wäre, und erscheint damit sogar später als das SEP-DFWM-Signal im kürzeren Neurosporin, welches prinzipiell längere Lebensdauern aufweist.

Eine langsamere Dynamik bei frühen T -Verzögerungen verglichen mit den übrigen Carotinoiden ist auch in der Schwingungsdynamik von Spheroidin zu beobachten. Hier tritt Spheroidin außerdem durch das Auftreten von Satelliten in den frühen Schwingungsspektren, welche im unpolaren Lösungsmittel n -Hexan zu Doppelmoden werden, hervor. Sehr ungewöhnlich ist auch, dass die S_1 -spezifische C=C-Mode bei 1800 cm^{-1} in Spheroidin in n -Hexan bereits bei sehr frühen T -Verzögerungen erscheint, wenn noch keine Population den S_1 -Zustand erreicht haben kann.

Diese Besonderheiten Spheroidins sollen in diesem Abschnitt erklärt und interpretiert werden. Dafür werden insbesondere numerische Simulationen des Pump-DFWM-Signals herangezogen, welche bei Wahl des richtigen Ratenmodells die Signale aller vier Carotinoide sehr gut reproduzieren. Auch die ungewöhnliche Schwingungsdynamik von Spheroidin kann in den Simulationen nachgebildet werden.

Nachdem das abweichende Verhalten von Spheroidin in allen Details erklärt worden ist, werden im letzten Teil dieses Abschnitts die Frequenzverschiebungen der vier Carotinoide analysiert, so dass am Ende ein zusammenhängendes Bild über die Relaxationsdynamik in Carotinoiden unterschiedlicher Kettenlängen entsteht.

Simulation des Pump-DFWM-Signals von Spirilloxanthin, Spheroidin und Neurosporin

Bei Berücksichtigung der echten Impulsdauer konnte das Pump-DFWM-Signal von Lycopin in THF ohne zusätzliche Zustände zwischen dem S_2 - und dem S_1 -Zustand mit sehr guter Übereinstimmung zum experimentellen Signal simuliert werden (Abschnitt 6.1.4, Abbildung 6.9). Auch für Spirilloxanthin und Neurosporin konnte mit demselben Modell nach Anpassung der Lebensdauern, Übergangsfrequenzen und Übergangsdipolmomente eine sehr

gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment erreicht werden. Das simulierte Pump-DFWM-Signal von Spirilloxanthin und Neurosporin ($N = 13$ und 9) ist in Abbildung 6.19 (a), (b), (e) und (f) für jeweils zwei unterschiedliche Detektionswellenlängen gezeigt. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle 6.2 und Tabelle 6.3 zusammengefasst.

Tabelle 6.2: Für die Simulationen verwendete Übergangsdipolmomente μ_{eg} und Übergangswellenlängen λ_{eg} (in nm).

	Spirilloxanthin		Lycopin ^a		Spheroidin		Neurosporin	
	μ_{eg}	λ_{eg}	μ_{eg}	λ_{eg}	μ_{eg}	λ_{eg}	μ_{eg}	λ_{eg}
$S_m - X$	—	—	—	—	2,0	610	—	—
$S_n - S_1(v_2)$	1,0	605	1,4	575	1,1	555	1,3	535
$S_n - S_1(v_1)$	1,2	600	1,7	570	1,3	550	1,5	530
$S_n - S_1(v_0)$	2,0	595	2,0	565	2,0	545	2,0	525
$X - S_0(v_1)$	—	—	—	—	1,4	535	—	—
$S_2 - S_0(v_1)$	2,0	550	1,5	550	—	—	1,6	515

^a Die Simulationen von Lycopin sind in Abbildung 6.9 gezeigt.

Wurde das Pump-DFWM-Signal von Spheroidin in THF jedoch mit dem einfachen Modell ohne zusätzliche Zustände simuliert, konnten weder das starke, schnell abfallende Signal bei frühen Verzögerungen, noch das verspätete Erscheinen des SEP-DFWM-Signals reproduziert werden. In diesem Fall war also eine Erweiterung des Modells nötig.

Das schnell abfallende zusätzliche Signal erscheint in den Messungen an Spheroidin zu derselben T -Verzögerung wie auch das SEP-DFWM-Signal. Es liegt also nahe, dass diese beiden Signale aus demselben Zustand stammen. In jedem anderen Fall, wenn die Signale von zwei unterschiedlichen Zuständen stammen würden, müssten die Zustände beide mit derselben Zeitkonstante vom höher liegenden Zustand aus populiert werden, was im Fall von Carotinoiden sehr unwahrscheinlich ist. Wie in Abschnitt 5.3.3 erläutert, weist das schnell abfallende Signal aufgrund der kurzen Lebensdauer in τ_{23} -Richtung die Charakteristika einer Absorption (ESA) auf. Wie bereits erwähnt, zeigt dieses ESA-Signal verglichen zum SEP-DFWM-Signal ein unterschiedliches spektrales Verhalten. Während das SEP-DFWM-Signal an Amplitude gewinnt, je dichter die Detektionswellenlänge an die Grundzustandsabsorption rückt, wird das ESA-Signal im roten Flügel des DFWM-Spektrums stärker. Der angeregte Zustand, aus dem das SEP-DFWM-Signal stammt, zeigt in Spheroidin also eine zusätzliche ESA, die spektral verschoben ist, aber dennoch im experimentellen Detektionsbereich zu

erkennen ist. Im Gegensatz hierzu ist der Zustand, der das SEP-Signal in den übrigen drei Carotinoiden zeigt, rein emittierend.

Tabelle 6.3: Zeitkonstanten für die in den Ratenmodellen der Simulationen angenommenen Relaxationen (für die Anordnung der Zustände vgl. Abbildung 6.7).

	Spirilloxanthin	Lycopin	Spheroidin	Neurosporin
$S_m \rightarrow X$	—	—	20 fs	—
$S_n \rightarrow S_1(v_2)$	20 fs	20 fs	20 fs	20 fs
$S_2 \rightarrow S_1(v_1)$	100 fs	130 fs	—	170 fs
$S_2 \rightarrow X$	—	—	10 fs	—
$X \rightarrow S_1(v_1)$	—	—	240 fs	—
$S_1(v_2) \rightarrow S_1(v_1)$	90 fs	110 fs	150 fs	200 fs
$S_1(v_1) \rightarrow S_1(v_0)$	100 fs	140 fs	180 fs	330 fs
$S_1(v_0) \rightarrow S_0(v_1)$	1,4 ps	4,5 ps	9,0 ps	21,3 ps
$S_0(v_1) \rightarrow S_0(v_0)$	6,3 ps	6,3 ps	9,0 ps	20,0 ps

Zusammen mit der Beobachtung, dass die Position des SEP-Signals entlang der T -Achse in Spheroidin stärker als erwartet zu späten Zeiten verschoben ist, spricht dies für eine zusätzliche Dynamik direkt nach der Anregung in Spheroidin, während das SEP-Signal in den anderen Carotinoiden direkt aus dem ursprünglich angeregten S_2 -Zustand stammt.

Im Gegensatz zu der früheren Interpretation, eine solche zusätzliche Dynamik sei auch in Lycopin nötig, basiert die Notwendigkeit der Dynamik im Modell für Spheroidin nicht auf der absoluten zeitlichen Position des Signals, sondern auf dem relativen Vergleich der vier Carotinoide. Während die Erweiterung der Simulationen auf reale Impulsdauern sowie eine verbesserte Nullpunktbestimmung zeigten, dass die Pump-DFWM-Signale von Neurosporin, Lycopin und Spirilloxanthin ohne zusätzliche Dynamik erklärt werden können, ist dies für das abweichende Verhalten von Spheroidin nicht möglich. Der einzige Weg, die starke Verschiebung des SEP-Signals von Spheroidin reproduzieren zu können, war die Einführung einer schnellen Relaxation vom S_2 -Zustand in die Franck-Condon-Region des SEP-Signals in das Ratenmodell. Basierend auf diesem Ratenmodell stimmen die Simulationen des Signals von Spheroidin dann sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen überein (vgl. Abbildung 6.19 (c) und (d) mit Abbildung 6.11 (c) und (d)). Das zeitliche und spektrale Verhalten der drei Hauptsignale ist in den Simulationen und im Experiment gleich. Dies wird auch in Abbildung 6.20 deutlich, dort werden die Simulationen direkt mit den Messungen in n -Hexan verglichen.

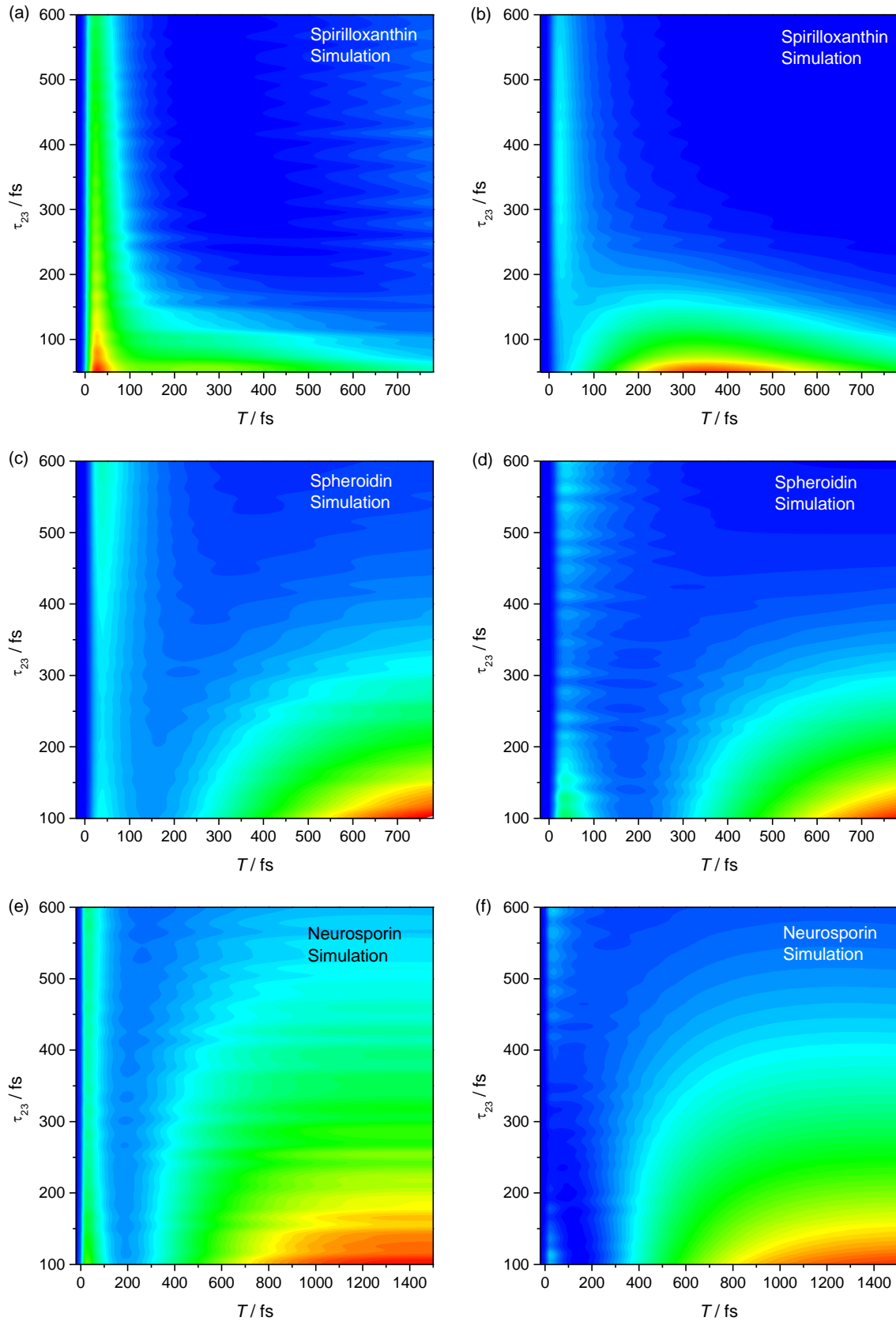


Abbildung 6.19: Simulationen des Pump-DFWM-Signals von Spirilloxanthin, Spheroidin und Neurosporin in THF in Form von 2D-Auflagen der T -Verzögerung gegen die Probe-Verzögerung τ_{23} bei jeweils zwei verschiedenen Detektionswellenlängen. Die Zentralwellenlängen der DFWM-Impulse in den Simulationen wurden auf 590 nm, 550 nm bzw. 530 nm gesetzt.

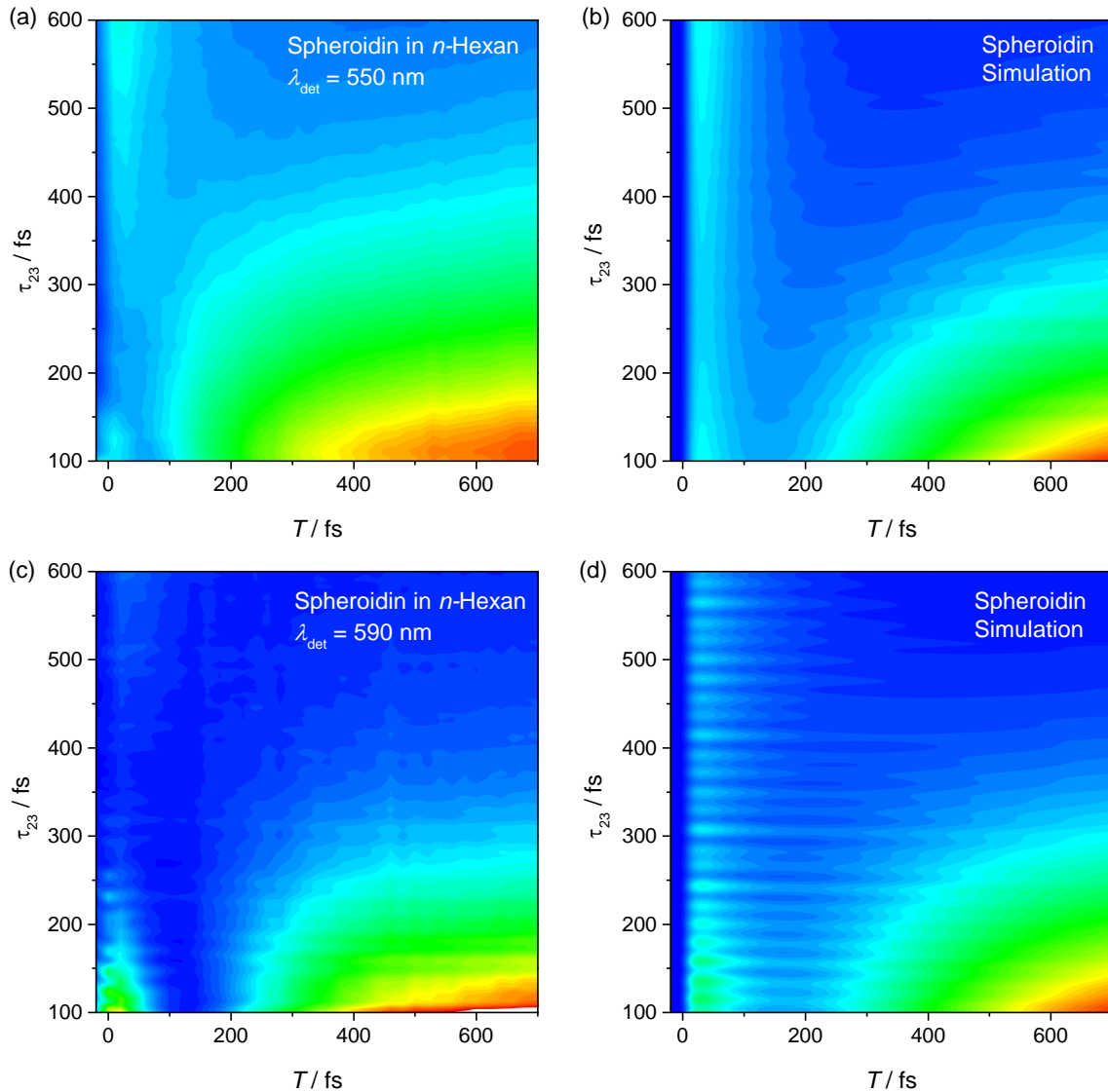


Abbildung 6.20: Experimentelles ((a) und (c)) sowie simuliertes ((b) und (d)) Pump-DFWM-Signal von Spheroidin in *n*-Hexan bei jeweils zwei verschiedenen Detektionswellenlängen. Verglichen mit dem Modell für die Simulation von Spheroidins Signal in THF wurden die Übergangsfrequenzen sowie die Laserfrequenzen um jeweils 10 nm verringert. Die Übergangsdipolmomente wurden auf 2,4 : 1,0 : 1,2 : 2 : 1,3 in der Reihenfolge $X-S_m : S_1(v_2)-S_n : S_1(v_1)-S_n : S_1(v_0)-S_n : S_0(v_1)-X$ gesetzt (v_0 bis v_2 stehen für die jeweiligen Schwingungsniveaus jedes Zustands).

Bei den Simulationen der Pump-DFWM-Signale der vier verschiedenen Carotinoide fiel auf, dass im Falle von Spirilloxanthin, Lycopin und Spheroidin die Verwendung der S_2 -Lebensdauern aus der Literatur (Tabelle 6.1) zu sehr guten Ergebnissen führte (für Spheroidin wurde die Lebensdauer von 250 fs auf 10 fs für die initiale Dynamik und 240 fs für die anschließende Population des S_1 -Zustands aufgeteilt). Für Neurosporin führte die Verwendung der Lebensdauer von 320 fs allerdings verglichen zum Experiment zu einem

stark verspäteten Anstieg des S_1 -Signals entlang der T -Achse sowie zu einem langsameren Anstieg des hot- S_0 -SEP-Signals entlang der τ_{23} -Richtung. Eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment konnte mit einer deutlich kürzeren S_2 -Lebensdauer von 170 fs erzielt werden (Tabelle 6.3). Die Quelle, aus welcher der Literaturwert von 320 fs stammt,^[120] bezieht sich dabei auf unveröffentlichte Daten aus der Koyama-Gruppe. Die einzige andere Quelle für diese Lebensdauer, die gefunden werden konnte, besteht aus einer sub-Picosekunden zeitaufgelösten Absorptionsstudie aus derselben Gruppe, in der für Neurosporin die Relaxation vom S_2 - in den $1B_u^-$ -Zustand mit 100 fs und vom $1B_u^-$ in den S_1 -Zustand mit 240 fs beobachtet wurde.^[48] Die Zeitauflösung des Experimentes lag jedoch mit 130 fs im Bereich der beobachteten Zeitkonstanten, so dass die Verlässlichkeit der angegebenen Werte in Frage gestellt werden kann. Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Pump-DFWM-Experimente mit sub-20-fs-Impulsen zeigen erstens keine Hinweise auf eine Beteiligung des $1B_u^-$ -Zustands an der Relaxation in Neurosporin und lassen zweitens vermuten, dass die Lebensdauer des S_2 -Zustands sehr viel kürzer als angenommen ist. Die für die Simulationen von Neurosporin verwendete Lebensdauer von 170 fs ist sogar kürzer als die für Spheroidin verwendete (10 fs + 240 fs). Dies unterstreicht zusätzlich das ungewöhnliche und langsamere Verhalten von Spheroidin, welches damit auch aus der Reihe der S_2 -Lebensdauern herausfällt.

Die auffälligen Merkmale des Populationssignals von Spheroidin können somit also durch eine zusätzliche Dynamik und eine ESA aus demselben Zustand, von dem auch das SEP-DFWM-Signal in den hot- S_0 -Zustand stammt, erklärt werden. Im Folgenden sollen nun die Auffälligkeiten von Spheroidins Schwingungsdynamik unter dem Licht der bisherigen Erkenntnisse diskutiert werden, um genauere Aussagen über die Herkunft der zusätzlichen Dynamik machen zu können.

Erklärung der Doppelmoden in Spheroidins Schwingungsspektren

Die Satelliten, die in den Schwingungsspektren von Spheroidin in THF bei kleinen T -Verzögerungen zu beobachten sind, werden in n -Hexan als Lösungsmittel zu Doppelmoden verstärkt. Die Ursache dieser Doppelmoden liegt in der Entstehung der Oszillationen im homodyn detektierten Pump-DFWM-Signal.

Die Interferenzen, die wie oben erwähnt die Beobachtung der Oszillationen überhaupt erst möglich machen, können jedoch andererseits Artefakte erzeugen, wenn nicht nur die Populations- und Kohärenzdynamiken eines Signals interferieren, sondern zwei oder mehrere

verschiedene Arten von Signalen überlagert sind. Die Aufspaltung von Spheroidins Moden kann mit einer Interferenz zwischen dem langlebigen SEP-Signal und der schnell abklingenden ESA bei derselben T -Verzögerung erklärt werden. In Abbildung 6.21 (a) ist eine τ_{23} -Transiente bei $T = 15$ fs für Spheroidin in n -Hexan gezeigt. Das dazugehörige FFT-Spektrum ist in Abbildung 6.21 (b) als dicke schwarze Linie für den Bereich der C=C-Streckschwingung dargestellt und zeigt deutlich eine Doppelmodenstruktur. Wird eine Art "sliding window"-FFT durchgeführt, indem nacheinander immer längere Abschnitte der Transiente vom Anfang abgeschnitten werden, ist, abgesehen von einer Verbreiterung der Moden durch die Verkürzung der Transiente, eine Verschiebung der hochfrequenten Mode zu niedrigeren Frequenzen sowie ein Verschwinden der niedrigfrequenten Mode zu beobachten. Die Anwendung eines Filters auf den oszillierenden Anteil der Transiente (Abbildung 6.21 (c)), um die reine C=C-Streckschwingung zu extrahieren, lässt in Abbildung 6.21 (d) einen Phasensprung der Oszillationen von beinahe π bei einer Probe-Verzögerung τ_{23} von etwa 450 fs erkennen. Dieser Phasensprung führt zur Aufspaltung der Moden nach Fourier-Transformation. Werden die FFT-Spektren des ersten Teils der Transiente bis zum Phasensprung (grüne Linie) und des letzten Teils ab dem Phasensprung (rote Linie) verglichen, wird jeweils eine breite, aber ungespaltene Mode bei leicht unterschiedlichen Wellenzahlen erhalten. Dies macht deutlich, dass alle Arten von Signalen, in diesem Fall die ESA, welche den frühen Teil der Transiente dominiert, sowie das SEP-Signal, das stärker im späteren Teil der Transiente vertreten ist, zu einer individuellen C=C-Mode führen. Die Interferenz zwischen diesen beiden nahe beieinander liegenden Moden sowie dem Populationsanteil des Pump-DFWM-Signals führt dann zu einem Phasensprung und einer daraus resultierenden Aufspaltung der FFT-Moden.

Auch wenn die homodyne Detektion in Pump-DFWM die realen zeitlichen Verläufe der Amplituden der molekularen Schwingungen verschleiert, zeigt sie hier andererseits die Überlagerung zweier unterschiedlicher Signale an, welche im reinen Populationssignal, wie es in anderen Methoden wie transienter Absorption gemessen wird, nicht unbedingt erkennbar wäre.

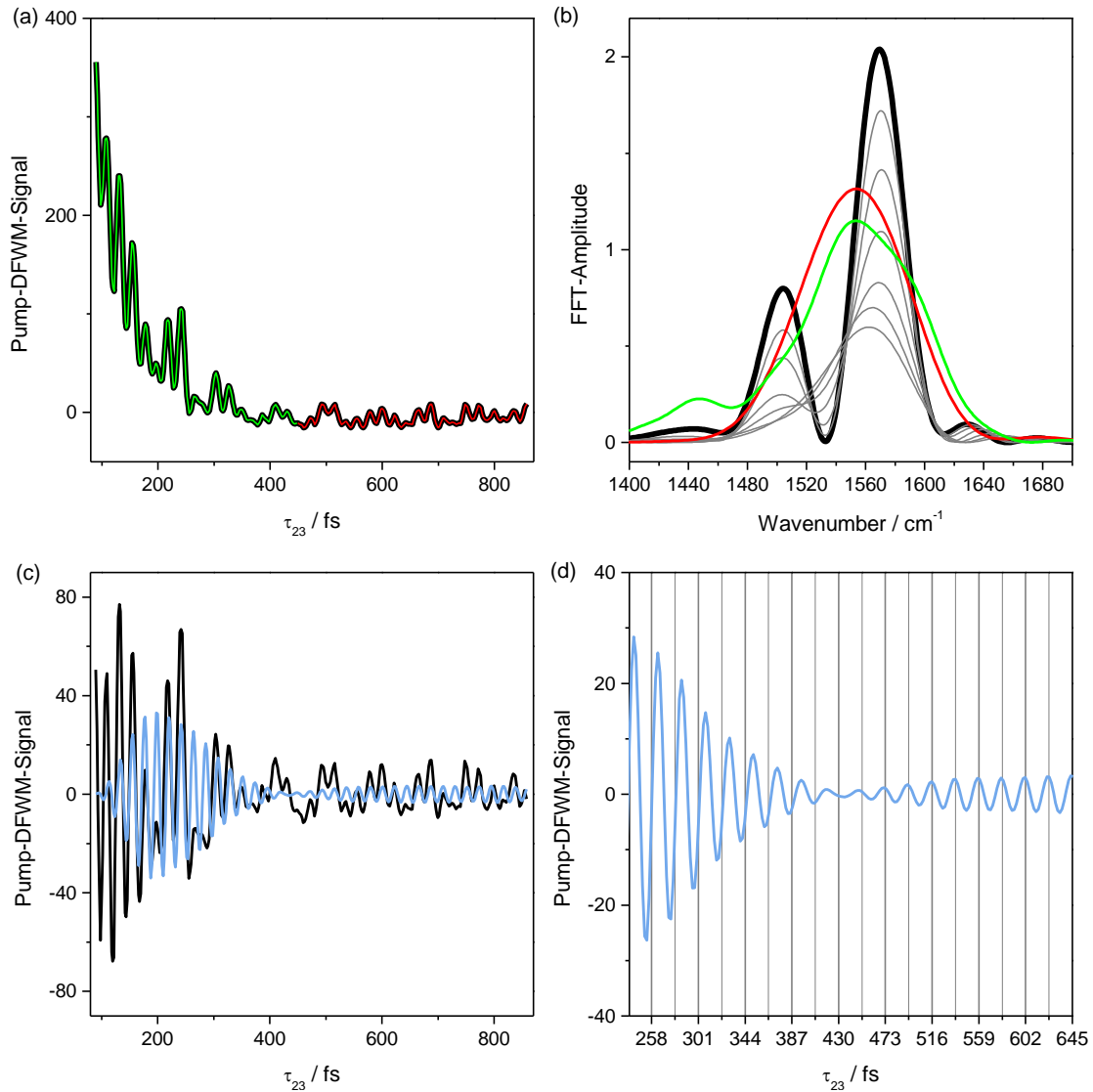


Abbildung 6.21: (a) Experimentelle Pump-DFWM-Transiente von Spheroidin in *n*-Hexan bei einer frühen *T*-Verzögerung, bei der ein Splitting der FFT-Moden auftritt. (b) FFT der Transiente in (a) in der Region der C=C-Streckschwingungsmode. Die verschiedenen Kurven entsprechen den FFT-Spektren der gesamten Transiente ab $\tau_{23} = 85$ fs (dicke schwarze Linie), geschnittenen Transienten ab 125 fs, 165 fs, 205 fs, 245 fs und 285 fs (dünne graue Linien), einer abgeschnittenen Transiente nach dem Phasensprung bei 450 fs (rote Linie) und einer Transiente ab 85 fs bis zum Phasensprung bei 450 fs (grüne Linie). (c) Reiner oszillierender Anteil der Transiente in (a) wie gemessen (schwarze Linie) und nach Verwendung eines elliptischen Filters, um die C=C-Streckschwingung zu isolieren (blaue Linie). (d) Dieselbe filtrierte Transiente wie in (c) mit veränderter Skalierung, so dass der Phasensprung bei 450 fs zu erkennen ist.

Das Entstehen der Doppelmoden durch Interferenzeffekte wird auch durch die Simulationen bestätigt. In Abbildung 6.22 sind die FFT-Leistungsspektren der Simulation des Pump-DFWM-Signals von Spheroidin in *n*-Hexan gezeigt.

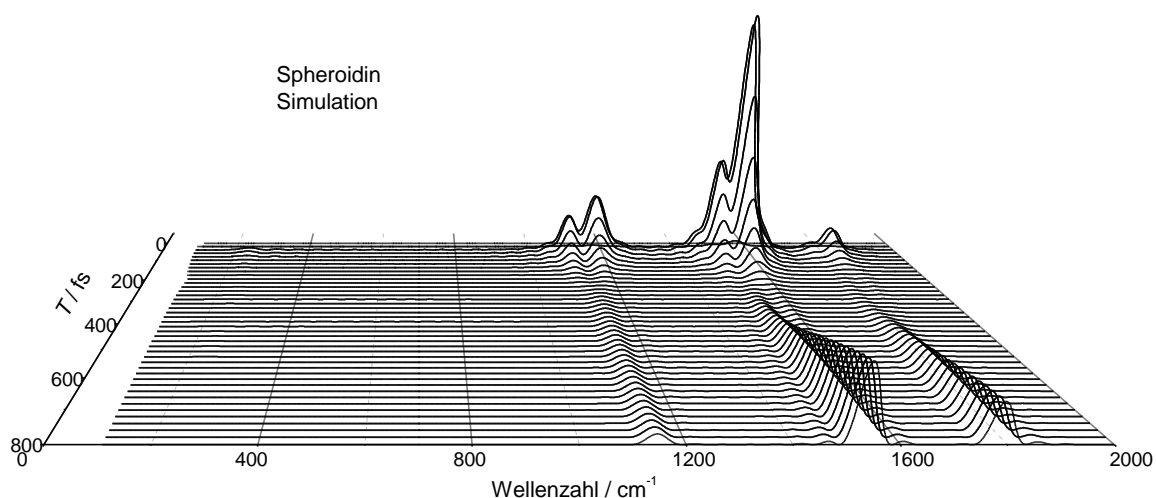


Abbildung 6.22: FFT-Leistungsspektren der Simulation von Spheroidin in *n*-Hexan. Verglichen mit dem Modell für die Simulation von Spheroidins Signal in THF wurden die Übergangsfrequenzen sowie die Laserfrequenzen um jeweils 10 nm verringert. Die Übergangsdipolmomente wurden auf 2,4 : 1,0 : 1,2 : 2 : 1,3 in der Reihenfolge X-S_m : S₁(ν₂)-S_n : S₁(ν₁)-S_n : S₁(ν₀)-S_n : S₀(ν₁)-X gesetzt (ν₀ bis ν₂ stehen für die jeweiligen Schwingungsniveaus jedes Zustands). Es wurden die drei Schwingungsmoden bei 1150 cm⁻¹, 1550 cm⁻¹ und 1800 cm⁻¹ berücksichtigt. Die Frequenzen wurden für alle elektronischen Zustände gleichgesetzt, die Amplituden wurden manuell an das experimentelle Signal in Abbildung 6.17 (a) angepasst.

Die Übereinstimmung der Simulationen mit den Spektren in Abbildung 6.17 (a) ist sehr gut. Die Doppelmoden zu frühen Zeiten sind deutlich zu erkennen und gehen nach etwa 200 fs in jeweils eine einzelne Mode über. Bei den Simulationen wurden der Einfachheit halber die Frequenzen der Moden für alle Zustände gleich gesetzt. Das Auftreten der Doppelmoden kann also nicht durch zwei unterschiedliche Moden der einzelnen Zustände erklärt werden, sondern beruht allein auf der Interferenz zweier Signale mit identischen Schwingungsmoden.

In Abbildung 6.22 ist, genau wie in den experimentellen Spektren in Abbildung 6.17 (a), eine Mode bei 1800 cm⁻¹ zu frühen Verzögerungszeiten zu erkennen. In den Simulationen wurde dies erreicht, indem eine solche Mode nicht nur für den S₁-Zustand, sondern auch für den X-Zustand, von dem das SEP-DFWM- sowie das ESA-Signal bei frühen Zeiten stammen, vorgegeben wurde. Weshalb der X-Zustand ebenfalls eine 1800-cm⁻¹-Mode aufweist, wird im folgenden Abschnitt deutlich, in dem zunächst die Herkunft der 1800-cm⁻¹-Mode im S₁-Zustand erklärt wird.

Herkunft der 1800-cm⁻¹-Mode bei frühen Verzögerungen in Spheroidin

Nicht nur in Carotinoiden, sondern auch in anderen linearen Polyenen verschiedener Länge ist eine Verschiebung der totalsymmetrischen C=C-Doppelbindungsstrettschwingung zu ungewöhnlich niedrigen Frequenzen im Grundzustand S_0 und, was noch erstaunlicher ist, zu deutlich höheren Frequenzen im ersten angeregten Zustand S_1 zu beobachten. Beide Effekte werden stärker mit zunehmender Konjugationslänge N .^[121-122] Sowohl der S_0 - als auch der S_1 -Zustand haben in der C_{2h} -Punktgruppe linearer Polyene A_g^- -Symmetrie. Der S_1 -Zustand hat einen kovalenten Charakter mit einem Beitrag von Zwei-Elektronen-Anregung und entspricht einem $\pi\pi^*$ -Zustand.^[47] $\pi\pi^*$ -Anregung verlängert C=C-Doppelbindungen und verkürzt C-C-Einfachbindungen im Vergleich zum Grundzustand, theoretisch wäre also im S_1 -Zustand eine Verschiebung der C=C-Strettschwingungsfrequenz zu niedrigeren Frequenzen zu erwarten. Das contra-intuitive Auftauchen einer hochfrequenten C=C-Mode im S_1 -Zustand wurde in einem ursprünglichen Vorschlag von Auerbach *et al.*^[123] durch eine vibronische Kopplung der S_1 - und S_0 -Zustände erklärt. Zerbetto und Mitarbeiter bestätigten diese Erklärung anhand von *ab initio* CI (*Configuration Interaction*) Berechnungen und zeigten, dass diese Kopplung durch die totalsymmetrische C=C-Strettschwingung induziert wird.^[124] Eine ähnliche Interpretation ergab sich aus einfachen *Valence Bond* (VB) Berechnungen.^[125] Die vibronische Kopplung wurde in diesem Fall mit den nicht-diagonalen Wechselwirkungskraftkonstanten verbunden und eine starke Ähnlichkeit zur bekannten hochfrequenten Verschiebung der sogenannten Kekulé-Mode im S_1 -Zustand aromatischer Systeme wie Benzol^[126] wurde aufgezeigt. Bis zu diesem Punkt konnte allerdings nicht eindeutig erklärt werden, warum nur diese eine Schwingung durch die vibronische Kopplung beeinflusst wird. Fuß *et al.*^[47] griffen schließlich die Ähnlichkeit zu aromatischen Systemen auf und zeigten, dass alle experimentellen Beobachtungen zu einer Betrachtung der beiden Zustände als Linearkombination von hauptsächlich zwei verschiedenen mesomeren Strukturen passen, deren Gleichgewichtsgeometrien entlang der Bindungsalternations-Koordinate verschoben sind (Zwillingszustände). Eine Mischung der zwei Wellenfunktionen führt aufgrund der vermiedenen Kreuzung zu einer stärkeren Krümmung und demnach einer höheren Frequenz im angeregten Zustand (vgl. Abbildung 6.23). Eine Einbeziehung weiterer diradikalischer Strukturen in das Modell änderte die grundsätzliche Aussage nicht, erklärte aber die experimentelle Beobachtung, dass die Anhebung der C=C-Mode im S_1 -Zustand stärker ausfällt als ihre Absenkung im Grundzustand anhand einer Störung der strikten Paarung der Zwillingszustände durch Beiträge der zusätzlichen mesomeren Strukturen.^[47] Eine weitere Konsequenz ist, dass durch den komplizierteren Versatz des S_1 - versus S_0 -Minimums

zusätzliche totalsymmetrische C=C-Streckschwingungen Franck-Condon aktiv werden, was sowohl in einfachen Polyenen^[127] als auch in Carotinoiden^[13] zu beobachten ist, in deren S₁-Spektren zusätzlich zur hochfrequenten Mode bei etwa 1800 cm⁻¹ immer auch eine Mode bei ca. 1550 cm⁻¹ auftaucht.

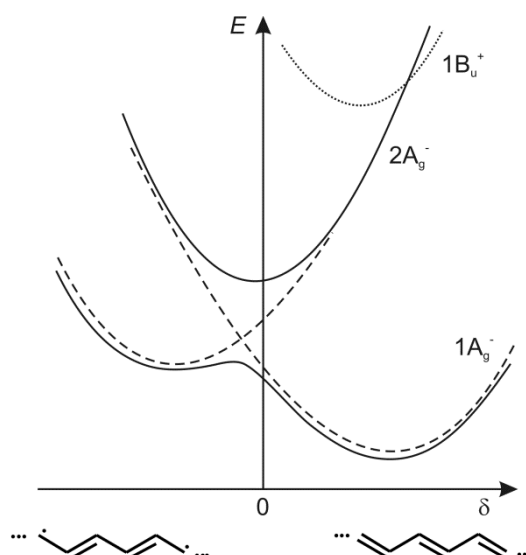


Abbildung 6.23: Schematische Darstellung der Potentialkurven linearer Polyene nach Fuß *et al.*^[47] Die gestrichelten Linien stellen die Potentiale der beiden reinen mesomeren Grenzstrukturen (in der Abbildung unten gezeigt) dar, die Potentiale der Zwillingszustände (durchgezogene Linien) ergeben sich dann durch die vermiedene Kreuzung. Zwischen den S₁- (2A_g⁻) und S₂- (1B_u⁺, gepunktete Linie) Zuständen findet eine echte Kreuzung statt. In der vereinfachten Betrachtung, in der nur zwei mesomere Strukturen berücksichtigt werden, entspricht die Koordinate δ der gemittelten Bindungslängendifferenz: $\delta = r_{C-C} - r_{C=C}$. Werden mehrere Strukturen in die Betrachtung mit einbezogen, verändert sich das Gesamtbild kaum, in diesem Fall entspricht δ der Bindungslängendifferenz des zentralen Bindungspaares.

Das Modell der Zwillingszustände verdeutlicht auch, warum sich die C=C-Mode im S₂- (1B_u⁺-)Zustand wie erwartet verhält, denn die Potentialflächen der S₁- und S₂-Zustände berühren sich an einer echten Kreuzung, wodurch die Krümmungen unverändert bleiben.^[47] Stammt das Pump-DFWM-Signal bei frühen *T*-Verzögerungen aus dem S₂-Zustand, ist ein Auftreten der 1800-cm⁻¹-Mode also erst zu späteren Zeiten, wenn die Population den S₁-Zustand erreicht hat, zu erwarten. Dies entspricht den Beobachtungen an Spirilloxanthin, Lycopin und Neurosporin. Für Spheroidin (*N* = 10) hingegen wird postuliert, dass der S₂-Zustand energetisch nahezu mit dem darunterliegenden 3A_g⁻-Zustand entartet ist.^[71,118] Die langsamere Anfangsdynamik von Spheroidin und das Auftreten der zusätzlichen ESA sprechen für eine Beteiligung dieses 3A_g⁻-Zustands an der Relaxation. Möglich ist auch, dass

es zu einer Mischung des S_2 -Zustands mit dem $3A_g^-$ -Zustand kommt. In diesem Fall ist die Kreuzung zum S_1 -Zustand auch hier vermieden, was das Auftauchen einer Mode bei ca. 1800 cm^{-1} bei sehr frühen T -Verzögerungen in Pump-DFWM-Messungen an Spheroidin erklären kann. Das Auftreten der 1800-cm^{-1} -Mode bei frühen Verzögerungen in den Pump-DFWM-Messungen an Spheroidin deutet demnach darauf hin, dass die im Signal beobachtete zusätzliche Dynamik (bisher mit "X" bezeichnet) mit einer Beteiligung des $3A_g^-$ -Zustands an der Relaxation zusammenhängt.

Relaxationsweg in Spheroidin

Alles in allem wird das besondere Verhalten von Spheroidin in vielen verschiedenen Aspekten des Pump-DFWM-Signals widerspiegelt und macht die Einführung einer zusätzlichen ultraschnellen Dynamik in das Ratenmodell, das die Relaxation von Carotinoiden beschreibt, nötig. Experimentelle Bedingungen wie Impulsdauer oder Chirp beeinflussen, wie in Kapitel 5 gezeigt, die zeitliche Entwicklung des frühen Pump-DFWM-Signals. Diese Bedingungen wurden allerdings bei den Messungen der vier verschiedenen Carotinoide so gleich wie möglich gehalten und können demnach das abweichende Verhalten von Spheroidin nicht erklären.

Bei Betrachtung der molekularen Struktur der Carotinoide (siehe Abbildung 2.2) fällt auf, dass Spheroidin das einzige unter den vier hier verglichenen Carotinoiden ist, das asymmetrische Endgruppen besitzt. Asymmetrie führt immer zu einer Abweichung von der C_{2h} -Symmetrie, welche die Auswahlregeln für die elektronischen Übergänge in Carotinoiden bestimmt. Kleine Endgruppen, wie die Methoxy-Gruppe in Spheroidin, haben jedoch bekanntermaßen keinen Einfluss auf die Lebensdauern der angeregten Zustände oder das Absorptionsspektrum.^[2] Außerdem weisen sowohl Spheroidin als auch Neurosporin eine asymmetrische Verteilung der Doppelbindungen in ihren Ketten auf, Neurosporins Pump-DFWM-Signal zeigt jedoch keine der auffälligen Eigenschaften des Signals von Spheroidin. Symmetrieargumente können also nicht erklären, weshalb sich Spheroidin anders als die übrigen Carotinoide verhält.

In Spheroidin ($N = 10$) liegen der S_2 - und der $3A_g^-$ -Zustand energetisch sehr dicht beieinander, was eine starke Mischung der Zustände ermöglicht. In diesem Fall stammt das SEP-Signal nicht aus dem reinen S_2 -Zustand wie in den übrigen Carotinoiden, sondern vermutlich von einem gemischten Zustand, der leicht eine langsamere Dynamik aufweisen kann. Durch die Mischung mit dem $3A_g^-$ -Zustand wird die Frequenz der C=C-

Streckschwingung im frühen Signal ähnlich stark zu größeren Wellenzahlen (1800 cm^{-1}) wie im S_1 -Zustand verschoben. Die Mischung kann außerdem erklären, weshalb Spheroidin als einziges Carotinoid die kurzlebige ESA zeigt, welche im reinen S_2 -Zustand nicht erlaubt ist, aufgrund der Brechung der Symmetrie im gemischten Zustand in Spheroidin jedoch beobachtbar wird und in den detektierten Wellenlängenbereich rückt.

Auch das Auftreten der Doppelmoden in den Schwingungsspektren von Spheroidin in *n*-Hexan liefert Hinweise auf eine Mischung zwischen den S_2 - und $3A_g^-$ -Zuständen. In THF als Lösungsmittel sind die Doppelmoden auf unsymmetrische Satelliten der Hauptmoden reduziert. Dieses Verhalten kann mit der Abhängigkeit der Energien der angeregten Zustände von der Lösungsmittelpolarisierbarkeit R^6 erklärt werden.^[2,53,128] Aktuelle transiente Absorptionsmessungen an Spheroidin in zwei Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarisierbarkeit zeigten Hinweise für eine Beteiligung des dunklen Zustands an der Relaxation im weniger polarisierbaren Cyclohexan ($R = 0,256$), während keine Anzeichen für eine zusätzliche Dynamik im stark polarisierbaren CS_2 ($R = 0,354$) gefunden wurden.^[50] Diese Ergebnisse wurden durch ein Anheben der Energie des dunklen Zustands über den S_2 -Zustand in CS_2 erklärt, in Cyclohexan hingegen wurde eine Population des dunklen Zustands über Relaxation vom S_2 -Zustand angenommen. Die Polarisierbarkeiten der hier verwendeten Lösungsmittel *n*-Hexan ($R = 0,229$) und THF ($R = 0,246$) sind beide sogar niedriger als die von Cyclohexan. Andererseits ist THF das einzige polare Lösungsmittel unter diesen vier und führt deshalb zu einem zusätzlichen Absenken der Energie des S_2 -Zustands verglichen mit einem unpolaren Lösungsmittel vergleichbarer Polarisierbarkeit.^[129]⁷ Der hier beobachtete weniger ausgeprägte, aber dennoch erkennbare Beitrag der ESA in THF im Vergleich zur starken ESA in *n*-Hexan lässt eine bessere Mischung der Zustände in *n*-Hexan als in THF vermuten, was zu dem in den TA-Messungen gesehenen Trend passt.^[50]

Frequenzverschiebungen der vier Carotinoide

Nachdem das ungewöhnliche Verhalten des Pump-DFWM-Signals von Spheroidin somit durch eine Mischung des S_2 -Zustands mit dem dunklen $3A_g^-$ -Zustand bei dieser Konjugationslänge erklärt werden konnte, sollen an dieser Stelle nun die zeitlichen Verläufe der Schwingungsfrequenzen der vier Carotinoide diskutiert werden. Abgesehen davon, dass auch

⁶ Die Polarisierbarkeit ist hier als Funktion des Brechungsindex n definiert ($R(n) = (n^2-1)/(n^2+2)$) und damit dimensionslos.

⁷ Für eine ausführliche Diskussion der Abhängigkeiten der Zustandsenergien von der Polarisierbarkeit und der Polarität des Lösungsmittels siehe Kapitel 6.3.

in der Schwingungsdynamik eine langsamere initiale Dynamik in Spheroidin zu beobachten ist, fällt dieses Carotinoid bei Betrachtung der Frequenzverschiebungen nicht weiter auf.

Mit Blick auf die Langzeitdynamik verhalten sich die Moden der vier Carotinoide sehr ähnlich zu denen von β -Carotin.^[13] Die C-C-Streckschwingung bei 1150 cm^{-1} bleibt nach den ersten 200 fs konstant, die Frequenz ist nahezu identisch für alle vier Carotinoide. Die C=C-Streckschwingungen hingegen zeigen beide eine Verschiebung zu größeren Wellenzahlen mit zunehmender T -Verzögerung, diese Verschiebung findet mit einer Zeitkonstante, die gut mit der S_2 -Lebensdauer des jeweiligen Carotinoids übereinstimmt, statt. Diese Beobachtung, dass die C-C-Mode während der internen Konversion vom S_2 - in den S_1 -Zustand unverändert bleibt, während die C=C-Moden deutliche Frequenzverschiebungen aufweisen, bestätigt die wichtige Rolle der C=C-Streckschwingung für die Kopplung zwischen den elektronischen Zuständen.^[47]

Die Verschiebung der C=C-Frequenzen zu höheren Wellenzahlen hin im S_1 -Zustand resultiert, wie oben erwähnt, aus der starken Kopplung des S_1 -Zustands mit dem Grundzustand, welcher dieselbe Symmetrie besitzt. Da der Abstand zwischen S_1 - und S_0 -Zustand mit zunehmender Konjugationslänge abnimmt (vgl. Abbildung 2.4), ist eine stärkere Kopplung und somit eine größere Verschiebung zu erwarten, je länger das Carotinoid ist. Dieser Trend ist hier für die Carotinoide Neurosporin, Spheroidin und Lycopin zu beobachten. Spirilloxanthin hingegen setzt diesen Trend nicht fort und zeigt für beide C=C-Moden im S_1 -Zustand dieselben niedrigen Frequenzen wie Neurosporin (Abbildung 6.24 (a)). In Tabelle 6.4 sind die in dieser Arbeit beobachteten Frequenzen mit Frequenzen aus Resonanz-Raman-Messungen aus der Literatur verglichen.

Tabelle 6.4: Frequenzen der stärksten Schwingungsmoden in den verschiedenen Zuständen der vier Carotinoide aus den Pump-DFWM-Messungen und aus der Literatur.

	Hot- S_0		S_1			Resonanz-Raman		
	C-C	C=C	C-C	C=C	C=C	C-C S_0	C=C S_0	C=C S_1
Spx	1145	1505	1145	1530	1790	1148 ^a	1505 ^a	1770 ^a
Ly	1155	1515	—	1560	1805	1143 ^b	1501 ^b	1783 ^b
Sph	1170	1545	1150	1545	1800	1150 ^b	1516 ^b	1794 ^b
Neu	1165	1545	1150	1530	1790	1151 ^c	1515 ^c	1780 ^c

^a In Benzol, aus Referenz [130]. ^b In Benzol, aus Referenz [35]. ^c In n -Hexan, aus Referenz [131].

Die Literaturdaten für die C=C-Frequenz im S_1 -Zustand streuen allgemein recht stark. Auffällig ist allerdings, dass auch dort eine deutlich niedrigere Frequenz in Spirilloxanthin verglichen mit den anderen drei Carotinoiden beobachtet wird. Spirilloxanthin scheint also grundsätzlich eher niedrigere Frequenzen als erwartet aufzuweisen. Eine mögliche Erklärung für diese Abweichung vom erwarteten Verhalten ergibt sich aus einem Vergleich der linearen Absorptionsspektren von Spirilloxanthin vor und nach der Pump-DFWM-Messung (Abbildung 6.24 (b)).

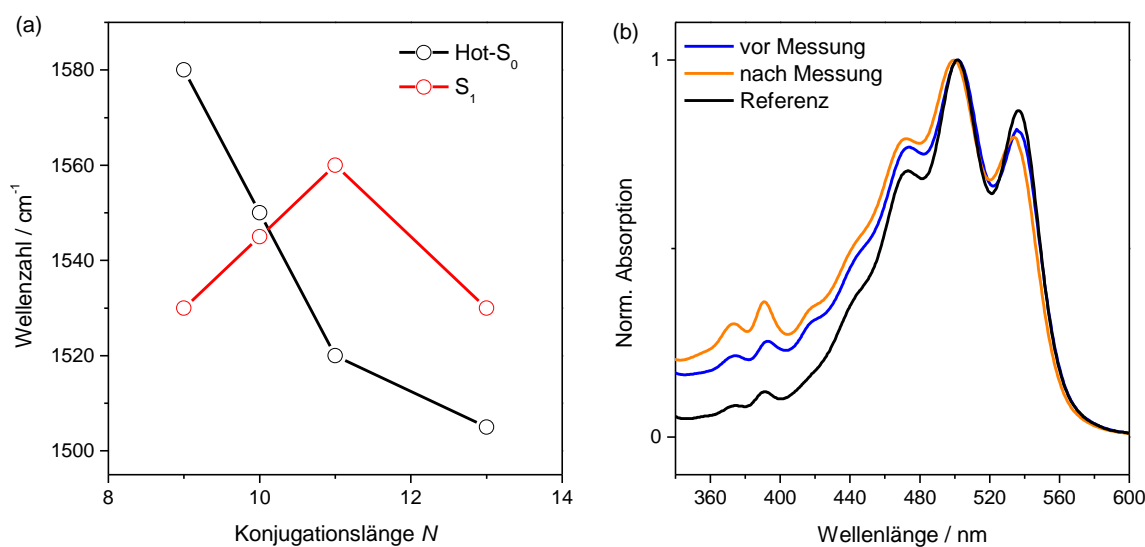


Abbildung 6.24: (a) Verschiebung der C=C-Frequenz im hot- S_0 - (schwarz) sowie im S_1 -Zustand (rot) mit der Konjugationslänge N . (b) Absorptionsspektren von Spirilloxanthin in THF vor (blau) und nach der Pump-DFWM-Messung (orange). Zum Vergleich ist in schwarz ein Referenzspektrum von reinem all-*trans* Spirilloxanthin gezeigt, welches von T. Miki in der Kwansei Gakuin Universität in Japan extrahiert, gereinigt und gemessen wurde.

Ein solcher Vergleich wurde bei allen Pump-DFWM-Messungen durchgeführt, und normalerweise konnte kaum ein Unterschied zwischen den Spektren vor und nach den Messungen beobachtet werden. Die Carotinoid-Proben waren also im Allgemeinen stabil genug, so dass sicher davon ausgegangen werden konnte, dass während der gesamten Messung dieselbe all-*trans*-Spezies, die eingesetzt worden war, untersucht wurde. Beim Vergleich der Absorptionsspektren von Spirilloxanthin konnte allerdings eine deutliche Veränderung beobachtet werden. Das Spektrum nach der Messung zeigt einen wesentlich stärker ausgeprägten *cis*-Peak bei 390 nm und ein verändertes Amplitudenverhältnis. Im Verlauf der Pump-DFWM-Messung an Spirilloxanthin hat also eine Isomerisierung vom all-*trans*-Spirilloxanthin zu einer *cis*-Spezies stattgefunden. Zusätzlich zeigt der Vergleich mit

einem Referenzspektrum vollständig reinen all-*trans*-Spirilloxanthins, dass die von uns verwendete Probe bereits vor der Messung Verunreinigungen enthielt. Vergleichende Resonanz-Raman-Messungen an all-*trans*- β -Carotin und verschiedenen *cis*-Isomeren dieses Carotinoids zeigten, dass die Frequenz der C=C-Mode im S_1 -Zustand in den *cis*-Isomeren verglichen zum all-*trans* zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist.^[132] Reines all-*trans*-Spirilloxanthin ist außerordentlich schwierig zu erhalten und benötigt zeitaufwändige mehrfache chromatographische Reinigungen, nicht nur unter hohem, sondern auch unter moderatem Druck.^[133] Außerdem ist bekannt, dass längere Polyene prinzipiell in Lösung schneller isomerisieren als kurze Polyene.^[134] Die vergleichsweise niedrigen Frequenzen, die in dieser Arbeit und auch in der Literatur bei Spirilloxanthin beobachtet wurden, könnten also auf das Vorhandensein größerer Mengen an *cis*-Isomeren in den gemessenen Proben hinweisen. An dieser Stelle ist die Anmerkung nötig, dass an früherer Stelle das Vorhandensein von *cis*-Isomeren für das ungewöhnliche Verhalten von Spheroidin ausgeschlossen wurde (siehe Anhang 8.3). Begründet wurde dies damit, dass Pump-DFWM für kleine Mengen an Verunreinigungen nicht empfindlich genug ist, als dass die starken Charakteristika wie die zusätzliche ESA oder die Doppelmoden im Signal von Spheroidin dadurch erklärt werden könnten. Im Fall von Spheroidin konnte die hauptsächlich vorhandene Verunreinigung jedoch als Lipid-Rest aus der Extraktion identifiziert werden, welcher zu einem starken Anheben der Grundlinie der Spektren zu kleineren Wellenlängen hin führt. In Abbildung 6.24 (b) hingegen kann auch ein deutliches Anwachsen des *cis*-Peaks beobachtet werden, was für eine nicht nur geringe Menge an *cis*-Isomeren spricht. Im Populationssignal wird auch diese beträchtliche Menge an *cis*-Isomer nicht auffallen, da der grundsätzliche Verlauf der Signale in *cis*- und *trans*-Isomeren von Carotinoiden sehr ähnlich ist und sich nur in den Zeitkonstanten leicht unterscheidet.^[135] Solch geringe Unterschiede, wie sie für *cis*-Spirilloxanthin im Vergleich zu all-*trans*-Spirilloxanthin zu erwarten sind, können im Pump-DFWM-Signal kaum bemerkt werden, wenn kein direkter Vergleich durchgeführt wird. In den Schwingungsspektren scheint eine Unterscheidung jedoch möglich zu sein.

Die Langzeitdynamik passt also mit dem erwarteten Verhalten bei einer stärkeren Beteiligung der C=C-Schwingung an der Kopplung der elektronischen Zustände verglichen mit der C-C-Schwingung zusammen. Die Abweichung von Spirilloxanthin kann vermutlich durch eine während der Messung stattfindende Isomerisierung erklärt werden. In der kurzen Zeitskala der ersten 200 fs ist für die kürzeren Carotinoide eine sehr schnelle, starke Verschiebung beider Frequenzen (C-C und C=C) zu höheren Wellenzahlen hin und ebenso schnell wieder

zurück zur Ausgangsfrequenz zu beobachten. Auch dieses Verhalten wurde bereits in β -Carotin beobachtet.^[13] Interessanterweise wird die maximale Frequenz sowohl der C-C- als auch der C=C-Mode bereits kurz vor $T = 0$ fs erreicht. Bei der T-Verzögerung, bei der das SEP-DFWM-Signal maximal ist, weisen auch die Schwingungsmoden eine maximale Amplitude, allerdings eine bereits reduzierte Frequenz auf. In Tabelle 6.4 werden die beobachteten Frequenzen beim Maximum des SEP-DFWM-Signals, welche dem hot-S₀-Zustand zugeordnet werden können, mit den S₀-Frequenzen aus Resonanz-Raman-Messungen verglichen. Letztere zeigen im Rahmen der Streuung nahezu gleiche C-C-Frequenzen für alle Carotinoide im Grundzustand. Die C=C-Frequenzen im Grundzustand nehmen für kürzere Kettenlängen leicht zu, wie es aufgrund der Kopplung zwischen dem S₁- und dem S₀-Zustand zu erwarten ist. Die hot-S₀-Frequenzen, welche in den Pump-DFWM-Messungen beobachtet werden, zeigen für beide Moden eine Zunahme der Frequenz mit abnehmender Kettenlänge, allerdings stärker in der C=C- (1505 cm⁻¹ bis 1545 cm⁻¹) als in der C-C-Mode (1145 cm⁻¹ bis 1165 cm⁻¹). Die stärkere Verschiebung der hot-S₀-Moden verglichen zu den S₀-Moden lässt auf eine deutliche Anharmonizität des Grundzustand-Potentials schließen. Die Zentralfrequenz des DFWM-Spektrums der hier gezeigten Messungen lag grundsätzlich etwa 2000 cm⁻¹ unterhalb des 0-0-Übergangs der S₀-S₂-Absorption. Eine stimulierte Emission vom S₂-Zustand kann also nur das $\nu = 2$ Schwingungslevel der C-C- und C=C-Streckschwingungen im Grundzustand erreichen. Anharmonizität des S₀-Potentials führt zu niedrigeren Frequenzen im hot-S₀-Zustand verglichen mit dem Schwingungsgrundzustand. Die Abnahme der hot-S₀-Frequenz mit zunehmender Konjugationslänge deutet also auf eine stärkere Anharmonizität (und damit größere Krümmung der Potentialfläche) in den längeren Carotinoiden hin.

Beim Vergleich der Pump-DFWM-Frequenzen mit denen der Resonanz-Raman-Messungen zeigen die hot-S₀-Frequenzen des längsten Carotinoids, Spirilloxanthin, die beste Übereinstimmung mit den S₀-Frequenzen aus der Literatur. Zu erwarten wäre jedoch das Gegenteil, die stärkere Anharmonizität sollte die hot-S₀-Frequenzen in Spirilloxanthin unter die S₀-Frequenzen verschieben, während sie in Neurosporin besser übereinstimmen sollten. Allerdings liegen die Frequenzen der Pump-DFWM-Messungen grundsätzlich etwa 10 bis 20 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen verschoben als die entsprechenden Frequenzen der Resonanz-Raman-Messungen. Wird dieser Offset, der leicht durch die vollständig unterschiedlichen Experimente zustande kommen kann, abgezogen, liegen die hot-S₀-Moden in Spirilloxanthin genau wie erwartet unterhalb der S₀-Frequenzen.

Zuletzt bleibt die Frage zu klären, weshalb die Frequenzen bei $T = 0$ fs sogar bei noch höheren Wellenzahlen liegen als im hot- S_0 -Zustand. Der direkt angeregte S_2 -Zustand weist keine Kopplung zu niedriger liegenden Zuständen auf (abgesehen von Spheroidin) und sollte daher die unverfälschten Frequenzen der individuellen Moden zeigen. Resonanz-Raman-Spektren des S_2 -Zustands von Lycopin^[35] oder auch β -Carotin^[136] zeigen deutlich höhere Frequenzen im S_2 -Zustand verglichen zum Grundzustand. In β -Carotin werden Frequenzen von 1300 cm^{-1} und 1650 cm^{-1} für die C-C- und C=C-Moden im S_2 -Zustand beobachtet.^[136] Die Frequenzverschiebung zu höheren Wellenzahlen bei $T = 0$ fs, wenn die FFT-Amplitude noch niedrig ist, könnte also auf einen Beitrag der S_2 -Moden bei diesen frühen Verzögerungen hinweisen. Eine starke Verschiebung über die hot- S_0 -Frequenzen hinaus wird hier nur für Spheroidin und Neurosporin beobachtet. Die S_2 -Lebensdauer in diesen beiden Carotinoiden ist länger und führt damit zu einem späteren Maximum des SEP-DFWM-Signals. In Lycopin und Spirilloxanthin hingegen erscheint das SEP-Signal beinahe sofort nach der Anregung. Der Einfluss der kurzlebigen S_2 -Moden wird dort also von den starken hot- S_0 -Moden überdeckt, so dass keine Frequenzverschiebung bei $T = 0$ fs beobachtet werden kann.

Insgesamt wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass sich die vier untersuchten Carotinoide prinzipiell den unterschiedlichen Kettenlängen nach wie erwartet verhalten. Einzig Spheroidin ($N = 10$) fällt durch mehrere Eigenschaften deutlich aus der Reihe heraus. Diese Besonderheiten können mit einer Mischung zwischen den bei dieser Kettenlänge energetisch nahezu entarteten S_2 - und $3A_g^-$ -Zuständen erklärt werden. Im folgenden Kapitel soll diese Schlussfolgerung durch Messungen an β -Carotin ($N < 11$) und Lutein ($N < 10$) in verschiedenen Lösungsmitteln bestätigt werden.

6.3 Lösungsmittelabhängigkeit

Die herausragenden Eigenschaften von Spheroidin deuten stark auf eine Besonderheit der Energien der angeregten Zustände bei einer Konjugationskettenlänge von $N = 10$ hin. Um diesen Bereich um $N = 10$ herum genauer zu untersuchen, wäre es interessant, Carotinoide mit Konjugationslängen, die zwischen 9 und 10 bzw. zwischen 10 und 11 liegen, zur Verfügung zu haben. Die effektive Konjugationslänge N_{eff} , welche die angeregten Zustandsenergien bestimmt, ist nicht in jedem Fall gleichzusetzen mit der Anzahl der konjugierten Doppelbindungen im Molekül. Befinden sich z.B. die Doppelbindungen am Ende der Kette in einem sogenannten Jonon-Ring, wie es bei β -Carotin und Lutein der Fall ist (Abbildung 2.2), so sorgt eine Verdrehung der Ringe aus der Konjugationsebene heraus für eine Verringerung von N_{eff} . Diese Verringerung bringt β -Carotin und Lutein genau in den interessanten Konjugationslängenbereich, denn N_{eff} liegt für β -Carotin unter 11 und für Lutein unter 10.

Abgesehen von Substituenten oder Jonon-Ringen im Carotinoid selbst werden die Energien der angeregten Zustände auch maßgeblich durch das verwendete Lösungsmittel bestimmt. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Energie des kovalenten S_1 -Zustands nahezu unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel ist, während die S_2 -Energie stark lösungsmittelabhängig ist.^[2] Ausgiebige Messungen der S_2 -Energie in einer großen Anzahl an verschiedenen Lösungsmitteln^[53,129,137-138] zeigten, dass zum Verständnis der Mechanismen die Lösungsmittel in zwei Gruppen, die der polaren und die der unpolaren Lösungsmittel, eingeteilt werden müssen. Im Falle der unpolaren Lösungsmittel wurde als hauptsächlicher Effekt auf die S_2 -Energie eine sogenannte dispersive Wechselwirkung erkannt, die aus einer wechselseitig induzierten Polarisation des Carotinoids sowie des Lösungsmittels besteht.^[129,139-140] Die Stärke dieser dispersiven Wechselwirkung hängt vor allem von der Polarisierbarkeit der Lösungsmittelmoleküle ab. Zusätzlich spielen allerdings auch die Größe sowie die Beweglichkeit eine wichtige Rolle, so dass sich selbst in der Gruppe der unpolaren Lösungsmittel die langkettigen Alkane anders verhalten als kleine Moleküle wie CCl_4 oder CS_2 .^[129] Diese Wechselwirkung führt zu einer Stabilisierung des S_2 -Zustands und damit zu einer Rot-Verschiebung des Absorptionsspektrums. Bei polaren Lösungsmitteln wirkt zusätzlich zur dispersiven Wechselwirkung auch der Stark-Effekt des Lösungsmittels aufgrund des permanenten Dipolmomentes auf den S_2 -Zustand und resultiert in einer weiteren Absenkung der Energie.^[140]

Da der $3A_g^-$ -Zustand dieselbe Symmetrie wie der S_1 -Zustand besitzt und somit eine ebenso lösungsmittelunabhängige Energie aufweist, sollte es durch eine geschickte Wahl des Lösungsmittels also möglich sein, den Bereich zwischen $N_{eff} = 11$ und $N_{eff} = 9$ detailliert auf eine Mischung zwischen S_2 und $3A_g^-$ zu untersuchen. In dieser Arbeit wurden Pump-DFWM-Messungen an β -Carotin in fünf verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt, deren Ergebnisse im folgenden Abschnitt 6.3.1 vorgestellt werden. Weiterhin wurden erste vielversprechende Messungen an Lutein in Cyclohexan durchgeführt (Abschnitt 6.3.2).

6.3.1 β -Carotin

Im Rahmen der Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit wurden Pump-DFWM-Messungen an β -Carotin in den Lösungsmitteln Diethylether, Ethylacetat, THF, Cyclohexan und Benzotrinitril durchgeführt. Die linearen Absorptionsspektren sind in Abbildung 6.25 zusammen mit den Anregungsspektren gezeigt. In dieser Abbildung sind auch die jeweiligen S_1 -ESA-Spektren, welche über transiente Absorption unter Verwendung der in Abbildung 6.25 gezeigten *nc*-OPA-Spektren aufgenommen wurden, durch die gestrichelten Linien angedeutet. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass aufgrund der endlichen spektralen Breite des Probe-Impulses bei diesen Messungen die spektrale Form des Laserimpulses auch das aufgenommene Signal beeinflusst. Außerdem wurden die gezeigten Spektren bei einer Verzögerungszeit aufgenommen, zu welcher der S_1 -Zustand noch nicht vollständig in den Schwingungsgrundzustand relaxiert ist. Die in Abbildung 6.25 gezeigten TA-Spektren sollen also nicht die exakte Form der S_1 -ESA wiedergeben, sondern nur einen Eindruck davon gewähren, an welcher spektralen Position diese Absorption in jedem Lösungsmittel ungefähr stattfindet.

Die Maxima des 0-0-Übergangs der Grundzustandsabsorption in Abbildung 6.25 folgen dem in der Literatur^[129] beobachteten Trend einer zunehmenden Rot-Verschiebung mit steigender Polarisierbarkeit des Lösungsmittels (vgl. Tabelle 6.5). Die einzige Ausnahme bildet Cyclohexan, welches eine vergleichsweise zu geringe Verschiebung aufweist. Da Cyclohexan allerdings das einzige unpolare Lösungsmittel ist, das in dieser Arbeit untersucht wurde, ist aufgrund des fehlenden permanenten Dipolmomentes tatsächlich eine geringere Verschiebung als für polare Lösungsmittel vergleichbarer Polarisierbarkeit zu erwarten.

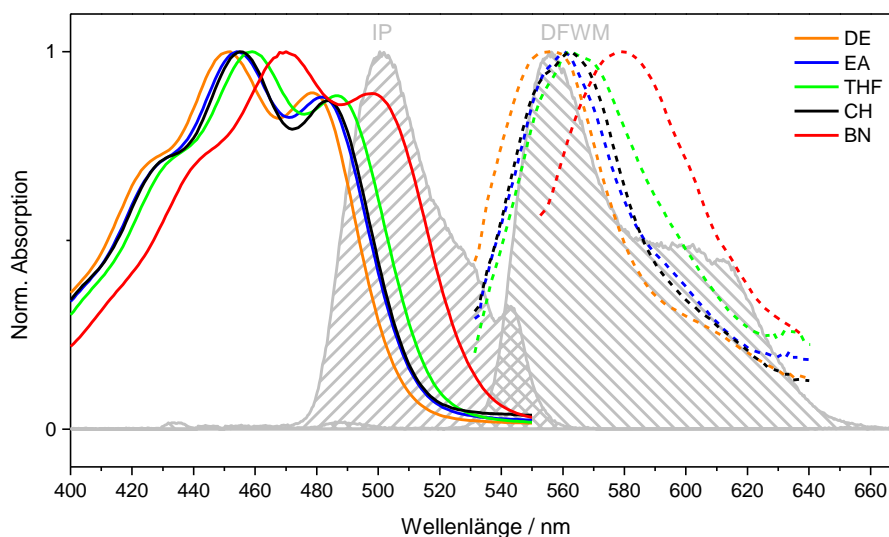


Abbildung 6.25: Lineare Absorption von β -Carotin in den Lösungsmitteln Diethylether (DE, orange), Ethylacetat (EA, blau), THF (grün), Cyclohexan (CH, schwarz) und Benzonitril (BN, rot). Die gestrichelten Linien zeigen die jeweilige S_1 -ESA, in grau sind die Anregungsspektren zu sehen.

In Abbildung 6.25 ist außerdem zu erkennen, dass auch die S_1 -ESA demselben Trend folgt. Der S_1 -Zustand selbst zeigt zwar nur eine sehr geringe Lösungsmittelabhängigkeit, der Zielzustand der ESA muss jedoch aus Symmetriegründen B_u^+ -Symmetrie aufweisen,^[2] so dass eine Ähnlichkeit des Verhaltens der S_1 -ESA mit dem der Grundzustandsabsorption den Erwartungen entspricht.

Betrachtet man die zeitliche Verschiebung des SEP-Signal-Maximums entlang der T -Verzögerung (Abbildung 6.26) bei den beiden Detektionswellenlängen von 550 nm und 610 nm, so ist zunächst zu beobachten, dass die Verschiebung bei den weniger stark polarisierbaren Lösungsmitteln Diethylether, Ethylacetat und THF unabhängig von der Wellenlänge ist, während bei Cyclohexan und Benzonitril deutliche Unterschiede zwischen den Detektionswellenlängen auftreten. In den beiden letztgenannten Lösungsmitteln liegt die Verschiebung bei $\lambda_{\text{det}} = 550$ nm bei etwa 0 fs, während das Maximum des SEP-Signals bei 610 nm zu etwa $T = 20$ fs in Cyclohexan bzw. $T = 30$ fs in Benzonitril verschoben ist.

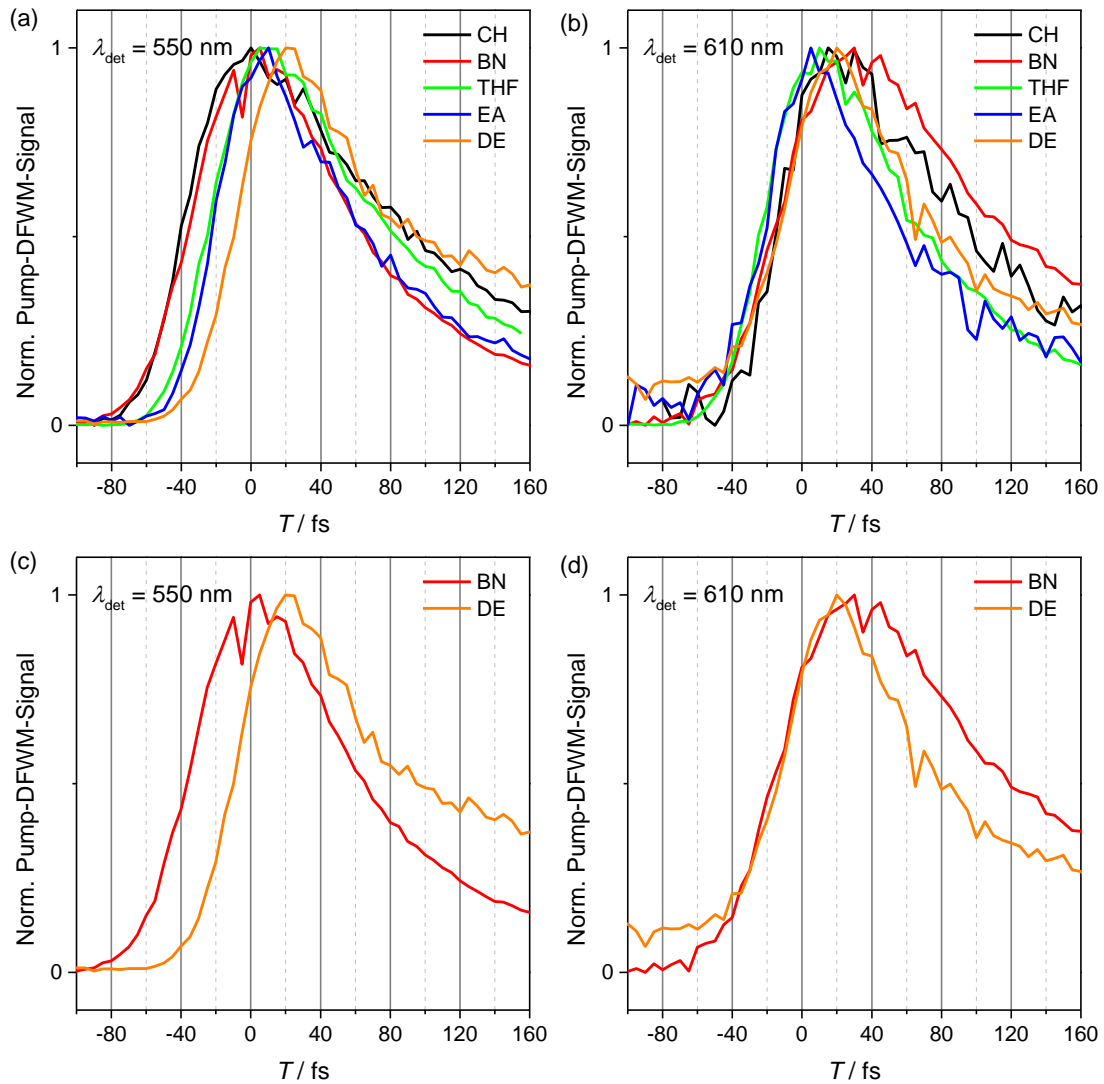


Abbildung 6.26: Schnitte entlang der T -Verzögerung bei einer Probe-Verzögerung $\tau_{23} = 600$ fs von Pump-DFWM-Messungen an β -Carotin in den Lösungsmitteln Cyclohexan (CH), Benzonitril (BN), THF, Ethylacetat (EA) und Diethylether (DE) bei (a) $\lambda_{\text{det}} = 550$ nm und (b) $\lambda_{\text{det}} = 610$ nm. In (c) und (d) sind die beiden extremen Lösungsmittel Benzonitril und Diethylether noch einmal einzeln gezeigt.

Ein Vergleich der Messungen bei $\lambda_{\text{det}} = 550$ nm zeigt eine Verschiebung des SEP-Signals für die verschiedenen Lösungsmittel mit einem entgegengesetzten Trend zu deren Polarisierbarkeit (Tabelle 6.5). Da die Energie des S_2 -Zustands mit zunehmender Lösungsmittel-Polarisierbarkeit abnimmt, die S_1 -Energie jedoch nahezu unverändert bleibt, nimmt der energetische Abstand zwischen S_2 und S_1 ab. Die beobachtete schnellere Dynamik und das frühere Erscheinen des SEP-Maximums für größere Polarisierbarkeiten bestätigen, dass der Effekt des Lösungsmittels auf die Lebensdauern der elektronischen Zustände durchaus der Energielückenregel entspricht,^[2] während sich die Abhängigkeit der Lebensdauern von der Anzahl der konjugierten Doppelbindungen gegensätzlich zu dieser Regel verhält.

Tabelle 6.5: Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel sowie deren Einfluss auf die lineare Absorption und die zeitliche Position des SEP-Signals in β -Carotin.

	Diethylether	Ethylacetat	THF	Cyclohexan	Benzonitril
Polarität	0,117	0,228	0,207	0,006	0,333
Polarisierbarkeit	0,216	0,227	0,246	0,256	0,308
Brechungsindex n_D	1,352	1,372	1,407	1,426	1,528
0-0 Absorption / nm	479	482	487	484	498
SEP-Position / fs	20	10	5-10	0/20 ^a	0/30 ^a

^a Die Werte 0 fs bzw. 30 fs beziehen sich auf die verschiedenen Detektionswellenlängen bei 550 nm bzw. 610 nm.

Die Verschiebungen der Maxima des SEP-Signals bei Detektion im roten Flügel des DFWM-Spektrums weisen eine etwas kompliziertere Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarisierbarkeit auf. In diesem Falle nimmt die Verschiebung zunächst von Diethylether bis THF ab, um dann über Cyclohexan bis Benzonitril stark zuzunehmen. Dieses wellenlängenabhängige Verhalten wirft zwei Fragen auf: Erstens, wodurch wird die Wellenlängenabhängigkeit verursacht? Zweitens, wie kann der bei 610 nm beobachtete Verlauf erklärt werden?

Der Unterschied der Verschiebungen zwischen den beiden Detektionswellenlängen bei den Messungen in Cyclohexan und Benzonitril könnte auf eine starke Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex n hinweisen, was zu großen GVD-Effekten in der Probenzelle führen würde. Im Allgemeinen nimmt der Brechungsindex mit zunehmender Wellenlänge ab. Da die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels maßgeblich durch den Brechungsindex bestimmt wird, wäre eine geringere Polarisierbarkeit bei größerer Wellenlänge und somit eine stärkere Verschiebung des SEP-Signals zu erwarten, was den experimentellen Beobachtungen entspricht. Allerdings müsste die Abhängigkeit der Brechungsindices von der Wellenlänge schon außergewöhnlich stark ausgeprägt sein, um einen Unterschied von etwa 20 bzw. 30 fs zwischen den Detektionswellenlängen erklären zu können. Über die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex von Benzonitril konnte in der Literatur nichts gefunden werden, der Brechungsindex von Cyclohexan unterscheidet sich zwischen den beiden Wellenlängen jedoch kaum ($n_{550} = 1,428$ vs. $n_{610} = 1,426$).^[109] Dieser geringe Unterschied führt zu einer zeitlichen Differenz von 2 fs und kann damit nicht zur Erklärung für die Wellenlängenabhängigkeit der Position des SEP-Maximums dienen, welche demnach eine

molekulare Ursache haben muss. In diesem Fall sind die beiden oben gestellten Fragen miteinander verknüpft.

Wie bereits erwähnt, führt eine größere Polarisierbarkeit des Lösungsmittels zu einem Absenken der S_2 -Energie. Der $3A_g^-$ -Zustand sollte sich aller Erwartung nach dagegen wie der S_1 -Zustand verhalten und vergleichsweise wenig von der Polarisierbarkeit abhängen. Befindet sich die effektive Konjugationslänge von β -Carotin auf der langkettigeren Seite zur energetischen Entartung zwischen S_2 und $3A_g^-$, wäre eine Annäherung an diese Entartung bei großen Polarisierbarkeiten zu erwarten. Tatsächlich ist im Pump-DFWM-Signal von β -Carotin in Cyclohexan (Abbildung 6.27 (a)) und Benzonitril ein sehr schnell abfallendes Signal bei frühen T -Verzögerungen ähnlich zur ESA in Spheroidin (vgl. Kapitel 6.2) zu beobachten.

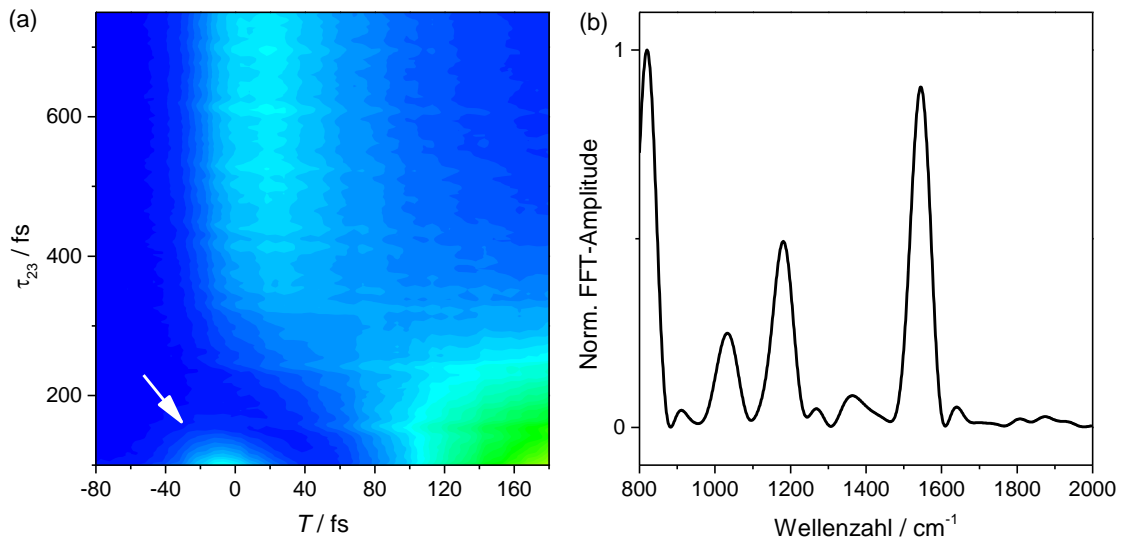


Abbildung 6.27: (a) Pump-DFWM 2D-Plot von β -Carotin in Cyclohexan, $\lambda_{\text{det}} = 610$ nm. Der Pfeil kennzeichnet das frühe ESA-Signal. (b) FFT-Spektrum der Messung in (a) beim Maximum des SEP-Signals ($T = 20$ fs).

Ein vergleichbares Signal ist in den übrigen Lösungsmitteln nicht zu erkennen (vgl. Abbildung 6.28 (a)). Dieses Signal zeigt jedoch anders als die $3A_g^-$ -ESA in Spheroidin keine Oszillationen und entsprechend ist auch in den FFT-Spektren von β -Carotin in Cyclohexan und Benzonitril bei frühen T -Zeiten keine Aufspaltung der Moden zu erkennen (Abbildung 6.27 (b)). Die Moden sind also trotz der erkennbaren $3A_g^-$ -ESA die reinen hot- S_0 -Moden vom SEP-DFWM-Signal.

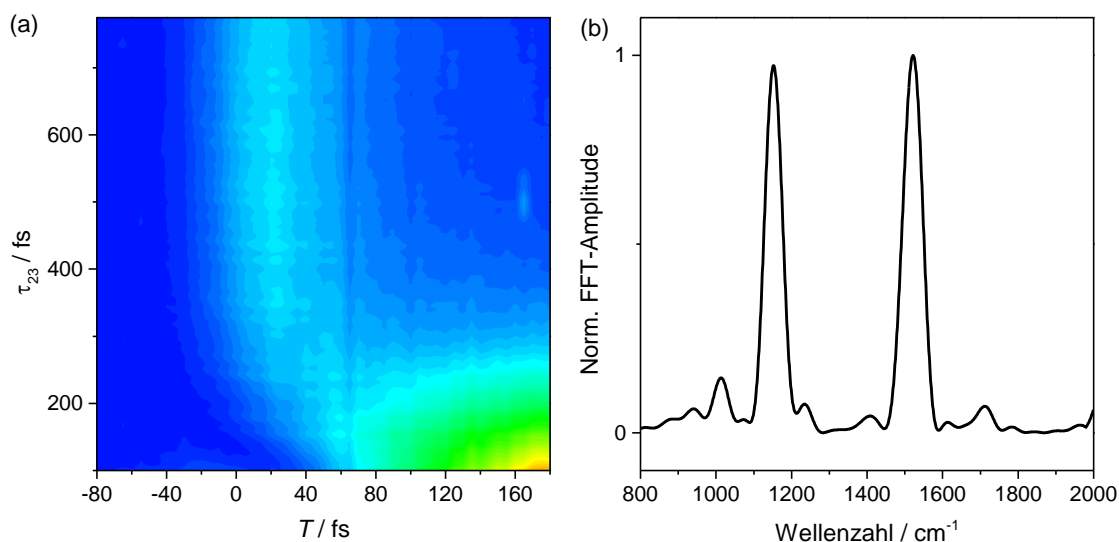


Abbildung 6.28: (a) Pump-DFWM 2D-Plot von β -Carotin in Diethylether, $\lambda_{\text{det}} = 610$ nm. (b) FFT-Spektrum der Messung in (a) beim Maximum des SEP-Signals ($T = 20$ fs).

Dass die Verschiebung des SEP-Maximums bei $\lambda_{\text{det}} = 610$ nm von Cyclohexan nach Benzonitril weiter zunimmt, obwohl der energetische Abstand zwischen S_2 und $3A_g^-$ aufgrund der größeren Polarisierbarkeit Benzonitrils abnehmen sollte, zeigt, dass die Verschiebung umso größer wird, je besser die beiden Zustände miteinander koppeln können. β -Carotin in Benzonitril weist eine ähnlich starke Verschiebung auf wie Spheroidin in THF (~ 30 fs), während das SEP-DFWM-Signal von Spheroidin in *n*-Hexan, dessen FFT-Spektren eine deutliche Doppelmodenstruktur zeigen, noch stärker verschoben ist (~ 45 fs). Beim Vergleich der verschiedenen Lösungsmittel-Carotinoid-Systeme muss jedoch berücksichtigt werden, dass auch die genaue spektrale Lage der Anregungsimpulse eine Rolle spielt. In Abbildung 6.25 fällt auf, dass die spektrale Rot-Verschiebung sowohl der Grundzustandsabsorption als auch der S_1 -ESA für Benzonitril besonders groß ist. Der Überlapp zwischen den Anregungsspektren der Laserimpulse und den Absorptionen ist in diesem Fall also anders als bei den übrigen Lösungsmitteln. Das IP-Spektrum ist stärker resonant zum 0-0-Übergang der Grundzustandsabsorption, während das Maximum des DFWM-Spektrums blau-verschoben und weniger resonant zur S_1 -ESA ist. Eine Blau-Verschiebung des IP-Spektrums führt zu einer Anregung in höhere Regionen des S_2 -Potentials, was eine langsamere Dynamik im beobachteten Signal erklären kann. Um den Einfluss der experimentellen Bedingungen auf die Ergebnisse eines solchen Vergleichs zu minimieren, wäre es hilfreich gewesen, einen Impulsformer sowie eine spektral breitbandige Detektionseinheit in Form einer Kamera zur Verfügung zu haben. Der Impulsformer würde es ermöglichen, Anregungsspektren gleicher Eigenschaften bei unterschiedlichen Zentralwellenlängen zu generieren, so dass eine

vergleichbare Anregung des Moleküls in jedem Lösungsmittel möglich wäre. Die Kamera auf der anderen Seite ließe eine kontinuierliche spektral aufgelöste Detektion zu, so dass auch die Detektionswellenlängen den energetischen Unterschieden der Zustände des Carotinoids in den verschiedenen Lösungsmitteln angepasst werden könnten. Dennoch können auch aus den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen einige wichtige Schlüsse über die Relaxation in Carotinoiden gezogen werden.

Bleibt nun die Frage zu klären, warum die Verschiebungen des SEP-Signals in Cyclohexan und Benzonitril bei blau-verschobener Detektion kein zusätzliches ESA-Signal zeigen. Ein solch wellenlängenabhängiges Verhalten der Verschiebung konnte in Spheroidin weder in THF noch in *n*-Hexan beobachtet werden, dort betrug die Verschiebung jeweils etwa 30 fs bzw. 45 fs für alle Detektionswellenlängen. Dieser Unterschied könnte darauf hinweisen, dass die Kopplung der beiden Zustände und die daraus resultierende Brechung der Symmetrie in β -Carotin aufgrund des größeren energetischen Abstands nicht so stark ausgeprägt ist wie in Spheroidin, was durch die fehlenden Interferenzeffekte in den FFT-Spektren unterstützt wird. Die sich aus einer Mischung energetisch nicht optimal überlappender Zustände ergebende Potentialfläche wird möglicherweise eine kompliziertere Form annehmen als die der reinen Zustände oder bei einer energetischen Entartung. Allgemein werden bei blau-verschobener Detektion eher Prozesse aus höheren Regionen des angeregten Zustands beobachtet, während bei rot-verschobener Detektion Prozesse aus niedrigeren Regionen das Signal dominieren. Diese einfache Überlegung legt nahe, dass das SEP-Signal bei $\lambda_{\text{det}} = 550$ nm aus einer stimulierten Emission von höheren Regionen des Potentials mit stärkerem S_2 -Charakter besteht, während das Signal bei $\lambda_{\text{det}} = 610$ nm in stärkerem Maße von der Beimischung des $3A_g^-$ -Charakters beeinflusst wird. Die Kreuzung der beiden Zustände liegt dann also im unteren Bereich des S_2 -Potentials, so dass das Molekül erst relaxieren muss, um den Bereich der Mischung zu erreichen, was die stärkere Verzögerung des SEP-DFWM-Signals bei rot-verschobener Detektion erklärt. Um die Wellenlängenabhängigkeit jedoch zweifelsfrei erklären zu können, wäre ein detailliertes Wissen über diese Potentialflächen nötig, das aufgrund der Größe der Moleküle und der dafür wichtigen Abweichung von der strikten C_{2h} -Symmetrie von quantenmechanischen Berechnungen zur Zeit nicht geliefert werden kann.

Der absenkende Effekt der großen Polarisierbarkeiten von Cyclohexan und Benzonitril auf den S_2 -Zustand von β -Carotin führt letztlich also zu einer Annäherung an die in Spheroidin beobachtete Kreuzung der S_2 - und $3A_g^-$ -Energien. Um eine effektivere Mischung der beiden Zustände zu erreichen, als es in diesen beiden Lösungsmitteln der Fall ist, käme ein

Lösungsmittel mit noch größerer Polarisierbarkeit wie beispielsweise CS_2 in Frage. Die Löslichkeit von Carotinoiden in CS_2 reicht jedoch für Pump-DFWM-Messungen nicht aus. Eine weitere Möglichkeit wäre, die Kreuzung von der anderen, kurzkettigeren Seite aus zu erreichen. Hierfür würde sich Lutein anbieten, dessen effektive Konjugationslänge ähnlich wie bei β -Carotin durch einen Jonon-Ring auf unter 10 herabgesetzt wird. Im folgenden Abschnitt werden erste vielversprechende Messungen an Lutein in Cyclohexan vorgestellt.

6.3.2 Lutein

Das Pump-DFWM-Signal von Lutein in Cyclohexan ist in Abbildung 6.29 für zwei Detektionswellenlängen, 580 nm und 640 nm, gezeigt. Der oszillierende Anteil des Signals wird stark von den Lösungsmittelmoden dominiert. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass diese frühen Messungen nicht mit dem in Kapitel 4.1 beschriebenen und für alle anderen Messungen in dieser Arbeit verwendeten optimierten Strahldurchmesser Verhältnis durchgeführt wurden, wodurch das Carotinoid-Signal im Vergleich zum Lösungsmittel-Beitrag abgeschwächt wurde.

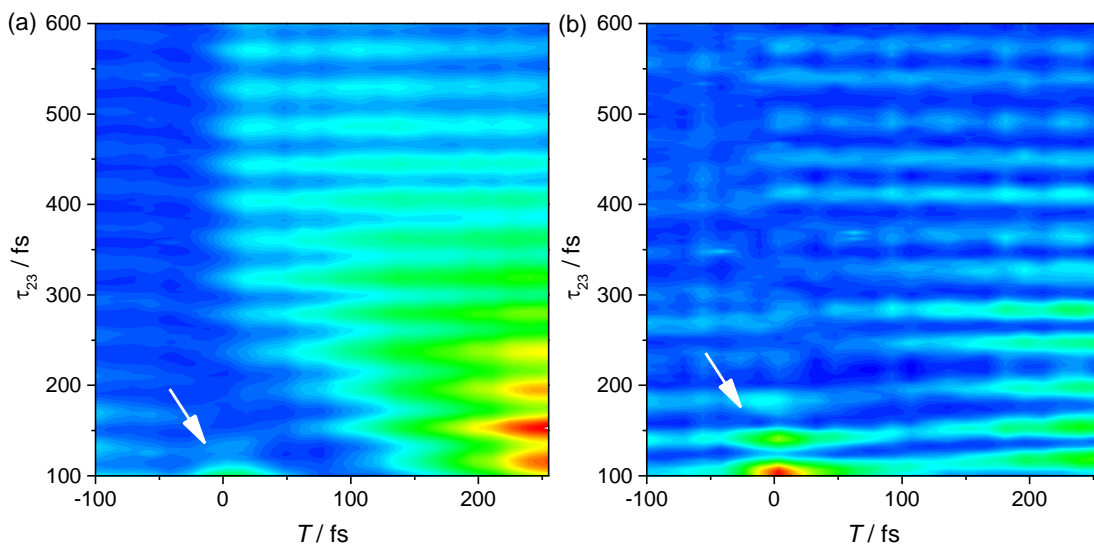


Abbildung 6.29: Pump-DFWM 2D-Plot von Lutein in Cyclohexan, (a) $\lambda_{\text{det}} = 580$ nm und (b) $\lambda_{\text{det}} = 640$ nm.

Trotz der nicht optimalen Datenqualität ist deutlich zu erkennen, dass bei $\lambda_{\text{det}} = 640$ nm ein intensives, schnell abfallendes Signal bei sehr frühen T -Verzögerungen auftritt. Dieses Signal erinnert stark an die $3A_g^-$ -ESA in Spheroidin. In den FFT-Spektren bei dieser Wellenlänge ist

auch tatsächlich genau wie bei Spheroidin in *n*-Hexan ein Aufsplitten der Moden bei frühen T zu beobachten, während die Spektren bei späteren T -Verzögerungen nur die sauberen einzelnen Moden aufweisen (Abbildung 6.30). Neue Messungen mit optimalem Strahldurchmesser Verhältnis (vgl. Kapitel 4.1), welche in dieser Arbeitsgruppe von Takeshi Miki durchgeführt wurden, bestätigen diese Beobachtungen.

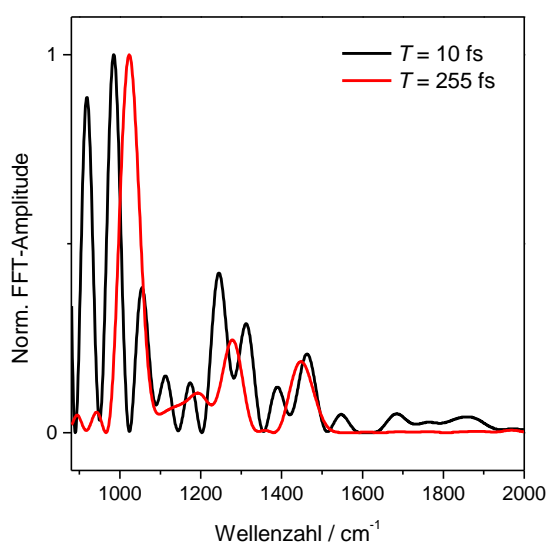


Abbildung 6.30: FFT-Spektren von Lutein in Cyclohexan bei $\lambda_{\text{det}} = 640$ nm und zwei verschiedenen T -Verzögerungen.

mationen über die unterschiedlich starke Mischung der Zustände bei verschiedenen Bedingungen liefern und somit wichtige Anhaltspunkte für theoretische Berechnungen der Potentialflächen geben.

Fazit dieser Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit ist, dass durch Absenken des S_2 -Zustands von β -Carotin mit Hilfe stark polarisierbarer Lösungsmittel erste Anzeichen einer schwachen Mischung zwischen dem S_2 - und dem $3A_g^-$ -Zustand beobachtet werden können. Eine deutlich stärkere Kopplung ist jedoch in Lutein zu erkennen, welches eine effektive Konjugationslänge von unter 10 besitzt. Eine energetische Entartung der beiden Zustände, welche Voraussetzung für eine mögliche Mischung ist, scheint also bei $N_{\text{eff}} = 10$ oder leicht darunter zu erfolgen, und nicht, wie anhand der Extrapolation der theoretischen Berechnungen für lineare Polyene vorhergesagt,^[118] zwischen 10 und 11 konjugierten Doppelbindungen.

Die beiden Zustände S_2 und $3A_g^-$ mischen in Lutein in Cyclohexan demnach ähnlich gut wie in Spheroidin in *n*-Hexan. Um eine genauere Vorstellung von den Potentialflächen der angeregten Zustände für die Carotinoide, in denen diese Zustände energetisch dicht beieinander liegen, zu bekommen, wären daher lösungsmittelabhängige Untersuchungen an Lutein und Spheroidin hilfreich. Besonders in Kombination mit einer einfachen Verschiebung der Anregungsspektren mit Hilfe eines Impulsformers und mit einer spektral aufgelösten Detektion können solche Messungen detaillierte Infor-

6.4 Abschließende Diskussion

In diesem Kapitel wurde die Dynamik verschiedener Carotinoide mit Konjugationslängen im Bereich von 9 bis 13 in unterschiedlichen Lösungsmitteln mit Hilfe von Pump-DFWM-Messungen untersucht. Hierbei wurden sowohl die Populationsdynamik als auch die Schwingungsdynamik dieser Carotinoide im Detail analysiert und mit numerischen Simulationen des Pump-DFWM-Signals verglichen. Anhand dieser Untersuchungen konnte ein umfassendes Bild von der Relaxationsdynamik in Carotinoiden entwickelt werden, welches hier abschließend diskutiert werden soll.

In dieser Arbeit wurde zunächst Lycopin mit einer Konjugationslänge von $N = 11$ untersucht. Als wichtigste Beiträge des Pump-DFWM-Signals dieses Carotinoids wurden die S_1 -Absorption für späte Initial-Pump-Verzögerungen sowie eine stimulierte Emission (SEP-DFWM-Signal) in einen heißen Grundzustand (hot- S_0) bei frühen Zeiten identifiziert. Simulationen des Pump-DFWM-Signals, welche zunächst mit einer Näherung der Laserimpulse als δ -Funktionen durchgeführt wurden, gaben Hinweise auf eine Beteiligung eines zwischen dem S_2 - und dem S_1 -Zustand liegenden Zustands an der Relaxation in Lycopin. Verbesserte Simulationen unter Berücksichtigung der echten Impulsdauer wiesen jedoch auf die Wichtigkeit der genauen Kenntnis über die Impulscharakteristiken wie zeitliche Dauer und Chirp hin und ermöglichten eine Erklärung des Pump-DFWM-Signals von Lycopin ohne Beteiligung zusätzlicher Zustände.

Vergleichende Messungen an vier verschiedenen Carotinoiden mit Kettenlängen von 9, 10, 11 und 13 zeigten, dass für $N = 9, 11$ und 13 ebenfalls ein einfaches Modell zur Beschreibung des Signals ausreicht. Diese drei Carotinoide unterscheiden sich vor allem durch die unterschiedlichen Lebensdauern ihrer angeregten Zustände, welche mit zunehmender Kettenlänge abnehmen. Auch die Kopplung zwischen dem S_1 - und dem Grundzustand wird aufgrund des geringeren energetischen Abstands für längere Carotinoide stärker, was sich in einer größeren Verschiebung der C=C-Streckschwingungsfrequenz zu höheren Wellenzahlen in den Schwingungsspektren niederschlägt. Spheroidin ($N = 10$) hingegen zeigt einige auffällige Unterschiede im Pump-DFWM-Signal. Zusätzlich zur stimulierten Emission bei frühen Zeiten taucht hier auch ein kurzlebige Absorptionssignal auf, die initiale Dynamik ist deutlich langsamer als in den übrigen untersuchten Carotinoiden. Auch in den Schwingungsspektren fällt Spheroidin durch das Auftreten von Doppelmoden sowie der

hochfrequenten C=C-Mode bei 1800 cm^{-1} , welche als spezifisch für den S_1 -Zustand angesehen wird,^[47] bei frühen Verzögerungen auf. All diese Besonderheiten Spheroidins können erklärt werden, wenn man eine Mischung des S_2 -Zustands mit dem dunklen $3A_g^-$ -Zustand annimmt. Durch die Symmetriebrechung dieser Mischung wird eine zusätzliche Absorption bei frühen Zeiten erlaubt, welche für die anderen Carotinoide, in denen der S_2 -Zustand seinen $1B_u^+$ -Charakter behält, nicht beobachtet wird (Abbildung 6.31).

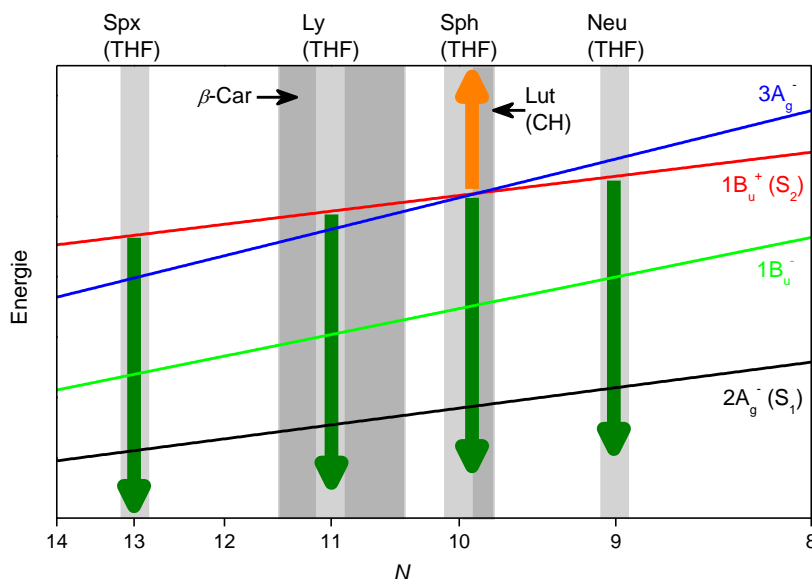


Abbildung 6.31: Energien der niedrig liegenden angeregten Singulett-Zustände der Carotinoide mit verschiedenen Konjugationslängen N . Die Energien basieren auf den Berechnungen aus Referenz [118], die Gerade des $3A_g^-$ -Zustands wurde jedoch leicht abgesenkt, so dass die Kreuzung mit dem S_2 -Zustand bei $N = 10$ liegt. Die Graphik soll keine absoluten Energiewerte angeben, sondern die qualitativen Ergebnisse dieser Arbeit zusammenfassen. Die vertikalen Pfeile stellen stimulierte Emission (grün) und Absorption (orange) dar.

Entsprechend wird die in den übrigen Carotinoiden stark erlaubte stimulierte Emission vom S_2 - in den hot- S_0 -Zustand in Spheroidin etwas abgeschwächt, was in den schwächeren SEP-DFWM-Signalen im experimentellen Pump-DFWM-Signal (Abbildung 6.11) sowie in dem etwas niedrigeren Übergangsdipolmoment für diesen Prozess in den Simulationen (Tabelle 6.2) erkennbar wird.

Voraussetzung für eine solche Mischung ist, dass die beiden Zustände energetisch sehr dicht beieinander liegen. Tatsächlich wird von theoretischen Berechnungen eine Entartung des S_2 -Zustands mit dem $3A_g^-$ -Zustand für eine Konjugationslänge von knapp über 10 vorausgesagt.^[118] Auch anhand von Resonanz-Raman-Messungen wurde eine sehr dichte energetische Lage dieser beiden Zustände für $N = 10$ bestimmt.^[71]

Die genaue Lage des Kreuzungspunktes zwischen dem S_2 - und dem $3A_g^-$ -Zustand wurde in dieser Arbeit mit einer abschließenden Untersuchung an β -Carotin und Lutein, deren nominelle Konjugationslängen (11 bzw. 10) durch das Herausdrehen der endständigen Ringe aus der Konjugationsebene vermindert werden, näher bestimmt. Zusätzlich wurde in dieser Untersuchung genutzt, dass die Energien besonders des S_2 -Zustands stark von der Polarisierbarkeit des Lösungsmittels abhängen. Messungen dieser beiden Carotinoide in verschiedenen Lösungsmitteln zeigten, dass ausschließlich Lutein in Cyclohexan ähnlich stark die besonderen Merkmale des Pump-DFWM-Signals von Spheroidin reproduziert. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine effektive Mischung der Zustände bei genau $N = 10$ bzw. leicht darunter stattfindet, für $N > 10$ ist die Mischung nicht mehr stark genug, um mit Pump-DFWM beobachtet werden zu können.

Eine Beteiligung der reinen dunklen Zustände $1B_u^-$ oder $3A_g^-$ an der Relaxation von Carotinoiden, wie sie in der Literatur für verschiedene Carotinoide wie β -Carotin und Lutein,^[49] aber auch die gesamte Reihe von Neurosporin, Spheroidin, Lycopin, Anhydrorhodovibrin und Spirilloxanthin ($N = 9$ bis 13)^[71] angenommen wurde, kann durch die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht bestätigt, wenn auch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Für den Bereich um $N = 10$ herum konnte hier jedoch eindeutig gezeigt werden, dass der $3A_g^-$ -Zustand in Form einer Mischung mit dem S_2 -Zustand eine wichtige Rolle in der Deaktivierung spielt.

Für eine zukünftige genauere Untersuchung des Kreuzungsbereichs zwischen dem S_2 - und dem $3A_g^-$ -Zustand bei etwa $N = 10$ wären besonders Lösungsmittelabhängigkeitsuntersuchungen an Spheroidin und Lutein von Interesse. In Spheroidin zeigten die bisherigen Messungen, dass die Mischung der beiden Zustände umso effektiver wird, je niedriger die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels ist. Zusätzlich zu den bereits untersuchten Lösungsmitteln THF und *n*-Hexan würden sich besonders Diethylether als wenig polarisierbares (gute Mischung) und Benzonitril als stark polarisierbares (schwache Mischung) Lösungsmittel anbieten. Auch Lutein sollte in diesen beiden extremen Lösungsmitteln sowie einem mit mittlerer Polarisierbarkeit wie z.B. Cyclohexan, in dem bereits Anzeichen für eine Mischung gefunden wurden, untersucht werden. Auf diese Weise könnte verglichen werden, wie die Abhängigkeit der Mischung von der Polarisierbarkeit in Lutein verglichen zu Spheroidin ist, was eine genauere Einordnung der Lage der Kreuzung ermöglichen würde.

Zusammen mit einer sicheren Nullpunktbestimmung (vgl. Kapitel 5.1) sowie einer spektral aufgelösten Detektionseinheit könnten mit solchen Messungen genaue Informationen über die Potentiale des S_2 - und des $3A_g^-$ -Zustands für verschiedene Carotinoide gewonnen werden. Die zeitliche Verschiebung des SEP-DFWM-Signals gibt Auskunft über die S_2 -Lebensdauer und damit den relativen energetischen Abstand zwischen den Zuständen. In β -Carotin wurde bei rot-verschobener Detektion eine Abnahme der Verschiebung mit zunehmender energetischer Annäherung des S_2 -Zustands an den $3A_g^-$ -Zustand beobachtet, welche nach einem Minimum in eine schnelle Zunahme in Kombination mit dem Auftauchen des zusätzlichen ESA-Signals umschlägt. Diese Beobachtung ermöglicht die Abschätzung, dass die Zustände zwar mit zunehmender Lösungsmittelpolarisierbarkeit dichter aneinander heranrücken und schließlich auch schwach miteinander koppeln, eine wirkliche energetische Entartung jedoch mit den verwendeten Lösungsmitteln nicht erreicht werden kann. Werden diese Untersuchungen auf weitere Carotinoid-Lösungsmittel-Kombinationen ausgeweitet, kann die energetische Lage der Entartung in Abhängigkeit von den molekularen Eigenschaften immer besser lokalisiert werden. Eine spektral aufgelöste Detektion würde außerdem zusätzlich zur zeitlichen auch eine genauere energetische Information liefern, indem die spektrale Lage des SEP-DFWM-Signals sowie der $S_2/3A_g^-$ -ESA genau bestimmt werden könnte. Auf Grundlage der in der vorliegenden Arbeit aufgezeigten Zusammenhänge zwischen den molekularen Eigenschaften und den Charakteristika des Pump-DFWM-Signals kann mit zukünftigen Messungen damit ein sehr detailliertes Bild der Zustandspotentiale in Carotinoiden erstellt werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchung der ultraschnellen Dynamik von Carotinoiden stellt eine große Herausforderung für die zeitaufgelöste Spektroskopie dar. Eine große Anzahl an spektral sowie zeitlich überlappenden elektronischen Übergängen sowie das Vorhandensein mehrerer dunkler, über Einphotonanregung nicht erreichbarer elektronischer Zustände, erschweren die Signalinterpretation. Die genauen Vorgänge nach einer Photoanregung der natürlichen Pigmente sind daher trotz intensiver Untersuchungen noch immer nicht vollständig geklärt, was eine industrielle Anwendung in künstlicher Photosynthese behindert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine vergleichsweise junge zweidimensionale spektroskopische Methode, Pump-DFWM, erfolgreich zur Untersuchung der frühen Dynamik der angeregten Zustände in Carotinoiden angewandt.

Um eine komplexe spektroskopische Methode für die Untersuchung molekularer Dynamiken einsetzen zu können, müssen zunächst die einzelnen Beiträge, die das beobachtete Signal ausmachen, bekannt sein. Zu diesem Zweck wurden numerische Simulationen basierend auf dem Brownschen Oszillatormodell entwickelt. Eine zunächst implementierte vereinfachende Beschreibung der Laserimpulse durch δ -Funktionen erlaubt eine Analyse der grundsätzlichen Beiträge zum DFWM- bzw. Pump-DFWM-Signal. Bereits hiermit können wichtige Aussagen über die Zusammensetzung des Signals eines molekularen Systems getroffen werden. Informationen über die spektrale Verteilung des Signals können unter dieser Näherung jedoch noch nicht gewonnen werden, da das Signal als Integral über alle Wellenlängen berechnet wird. Eine Erweiterung des Simulationsprogrammes durch die Berücksichtigung der endlichen Impulsdauer macht Untersuchungen über den Einfluss der Impulsdauer oder des Chirps auf das Signal möglich und gestattet Simulationen des Signals für verschiedene Detektionswellenlängen. Die Einflüsse der experimentellen Parameter auf das beobachtete Signal können damit im Detail untersucht und verstanden werden. Durch manuelle Anpassung der spektral aufgelösten Simulationen an das experimentelle Pump-DFWM-Signal der Carotinoide war eine sehr gute Reproduktion des Signals möglich, so dass zuverlässig individuelle Ratenmodelle entwickelt werden konnten.

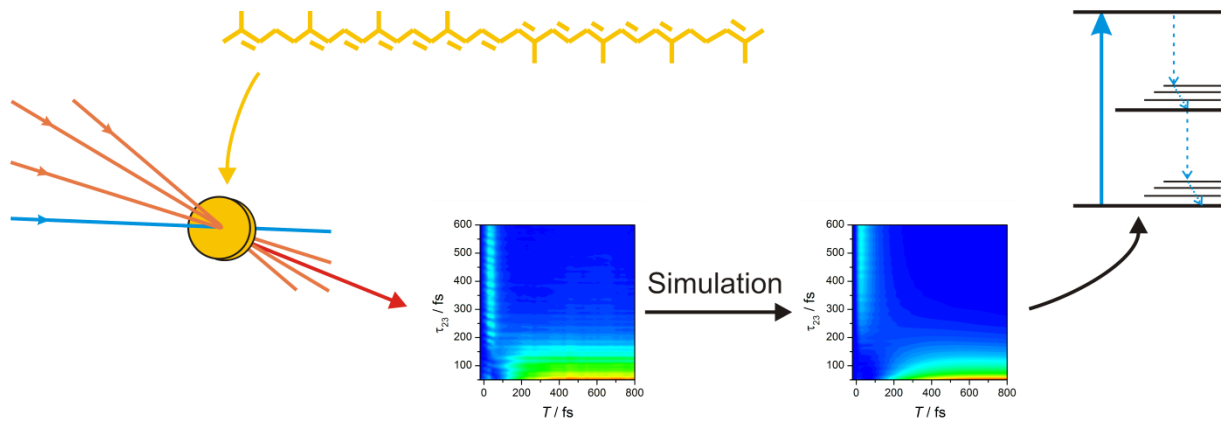


Abbildung 7.1: Durch eine Kombination von Pump-DFWM-Messungen und numerischen Simulationen kann zuverlässig ein Ratenmodell für die Dynamik des untersuchten Systems (hier Lycopin) entwickelt werden.

Die frühe Dynamik des Pump-DFWM-Signals wird maßgeblich durch die Eigenschaften der Laserimpulse beeinflusst. Eine genaue Untersuchung zeigte, dass die Bestimmung des Nullpunktes der Verzögerung zwischen dem Initial-Pump-Impuls und den DFWM-Impulsen bei den in dieser Arbeit verwendeten leicht quadratisch geschirpten Impulsen nicht trivial ist. Die Bestimmung des Nullpunktes zwischen IP und einem der DFWM-Impulse über transiente Absorptionsmessungen ist nicht ausreichend genau für die Pump-DFWM-Messungen mit allen drei DFWM-Impulsen. Den besten Ansatz liefert ein Kohärenzpeak im Pump-DFWM-Signal selbst, dessen Maximum im weiteren Verlauf der Arbeit als Nullpunkt verwendet wurde. Weiterhin wurde in Kombination mit den Simulationen der verbreiternde Effekt der Impulsdauer und des Chirps der Laserimpulse auf das frühe Pump-DFWM-Signal untersucht und quantifiziert. Simulationen des Signals unter Verwendung verschiedener molekularer Eigenschaften zeigten schließlich den Effekt der Lebensdauern und Übergangsdipolmomente auf das Signal. Es wurde weiterhin eine Unterscheidungsmöglichkeit für Absorptions- und Emissionssignale in Pump-DFWM erkannt, welche zwar beide ein positives Signal in dieser Methode liefern, aber eine umgekehrte Verteilung der Lebensdauern aufweisen: Absorptionen weisen in der Regel aufgrund der längeren Lebensdauer des absorbierenden unteren Zustands einen langsameren Verlauf in Richtung der T -Verzögerung auf, während bei Emissionen der langlebigere Zustand der empfangende Zustand ist, was zu einer längeren Lebensdauer entlang der Probe-Verzögerung führt.

Auf Basis dieser Vorarbeiten wurde schließlich die Dynamik verschiedener Carotinoide untersucht. Zunächst wurde das Pump-DFWM-Signal von Lycopin mit Hilfe der Simulationen im Detail analysiert. Ein Signal bei sehr frühen T -Verzögerungen, welches

deutlich die Charakteristika einer stimulierten Emission zeigt, konnte einem *stimulated emission pumping* (SEP) DFWM-Prozess von einem angeregten Zustand in einen schwingungsangeregten Grundzustand (hot-S_0) zugeordnet werden. Eine leichte Verzögerung dieses Signals von $T = 0$ fs entlang der T -Verzögerung ließ zunächst die Vermutung aufkommen, der SEP-Prozess fände nicht direkt aus dem S_2 -Zustand, sondern aus einem dicht darunter liegenden dunklen Zustand statt. Die Simulationen zeigten jedoch, dass bei Berücksichtigung der echten Impulsdauer das experimentelle Signal auch ohne Beteiligung eines zusätzlichen Zustands sehr gut reproduziert werden kann.

In einer anschließenden Untersuchung von vier Carotinoiden mit unterschiedlichen Konjugationslängen ($N = 9, 10, 11$ und 13) fiel vor allem ein außergewöhnliches Verhalten von Spheroidin ($N = 10$) auf. Während die Signale von Neurosporin ($N = 9$), Lycopin ($N = 11$) und Spirilloxanthin ($N = 13$) den erwarteten Trends, die sich durch die Abhängigkeit der molekularen Eigenschaften von der Kettenlänge ergeben, entsprachen, zeigte das Signal von Spheroidin mehrere Auffälligkeiten: Zusätzlich zum SEP-Signal erschien bei gleicher T -Verzögerung ein schnell abklingendes Signal mit ESA-Charakteristik. Die Verzögerung der beiden Signale von $T = 0$ fs war größer als bei jedem anderen gemessenen Carotinoid, obwohl die Kettenlänge zwischen denen von Neurosporin und Lycopin liegt. Eine Interferenz zwischen dem frühen ESA- und dem SEP-Signal führte zu einer Aufspaltung der Schwingungsmoden in den FFT-Spektren bei frühen Zeiten T . Zusätzlich trat zu dieser Zeit auch die S_1 -spezifische C=C-Streckschwingungsmode bei 1800 cm^{-1} auf, obwohl noch keinerlei Population den S_1 -Zustand erreicht haben kann. All diese Besonderheiten können mit einer Mischung des S_2 -Zustands mit dem bei $N = 10$ energetisch nahezu entarteten $3A_g^-$ -Zustand erklärt werden. Die Mischung führt zu einer Brechung der Symmetrie, wodurch eine zusätzliche ESA erlaubt wird. Der Beitrag der A_g^- -Symmetrie, jener Symmetrie, welcher auch der S_1 -Zustand zugehört, sorgt für das frühe Erscheinen der 1800-cm^{-1} -Mode in den FFT-Spektren. Mit dem auf dieser Interpretation basierenden Ratenmodell konnten die Simulationen sämtliche Besonderheiten des Pump-DFWM-Signals von Spheroidin reproduzieren.

Die effektive Konjugationslänge von β -Carotin ist durch ein Herausdrehen der endständigen Jonon-Ringe aus der Konjugationsebene verringert und liegt damit zwischen 10 und 11. Da die Energien der angeregten Zustände von Carotinoiden abgesehen von der Konjugationslänge auch durch die Polarisierbarkeit des Lösungsmittels bestimmt werden, wurde in einer abschließenden Lösungsmittelabhängigkeits-Untersuchung versucht, die Besonderheiten des Signals von Spheroidin in β -Carotin wiederzufinden. Leichte Anzeichen

einer zusätzlichen ESA bei frühen T wurden bei Messungen an β -Carotin in Cyclohexan gefunden, die FFT-Spektren wiesen jedoch keine Besonderheiten auf. Erste Messungen an Lutein ($N < 10$) in Cyclohexan zeigten hingegen eindeutig ein starkes ESA-Signal sowie eine Aufspaltung der FFT-Moden bei frühen T -Verzögerungen. Dies zeigt, dass es prinzipiell möglich ist, durch eine geschickte Wahl des Lösungsmittels die Potentiale der angeregten Zustände leicht gegeneinander zu verschieben und so den Bereich um die Konjugationslänge $N = 10$, bei der eine energetische Entartung des S_2 - und des $3A_g^-$ -Zustands vorliegt, detailliert zu untersuchen.

Für das Relaxationsmodell der Carotinoide ergeben die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen also zusammenfassend, dass es keinerlei Hinweise auf eine Beteiligung der zusätzlichen dunklen Zustände zwischen S_2 und S_1 für Carotinoide mit Kettenlängen größer oder kleiner als 10 gibt. Im Bereich um $N = 10$ jedoch findet eine Mischung des S_2 -Zustands mit dem $3A_g^-$ -Zustand statt und führt so zu einer Abweichung des Pump-DFWM-Signals vom erwarteten Trend.

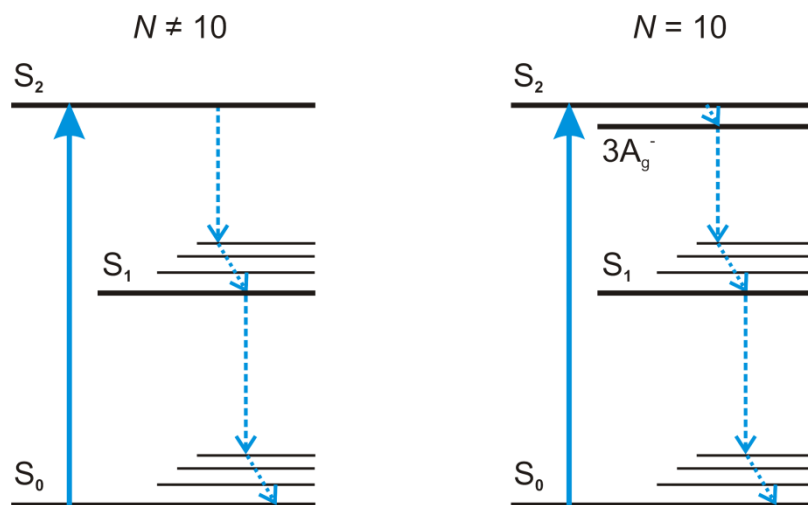


Abbildung 7.2: Modelle für die Relaxation nach Photoanregung in Carotinoiden. Für Carotinoide mit Konjugationslängen N von größer oder kleiner 10 wurden in dieser Arbeit keine Hinweise auf eine Beteiligung zusätzlicher dunkler Zustände an der Deaktivierung gefunden. In Spheroidin ($N = 10$) konnte eine Mischung des S_2 -Zustands mit dem dunklen $3A_g^-$ -Zustand anhand zusätzlicher Signale sowie Interferenzerscheinungen in den Schwingungsspektren beobachtet werden.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse liefern einige Anknüpfungspunkte für vielversprechende Weiterentwicklungen und Folgeexperimente, welche im Folgenden kurz umrissen werden sollen.

Es konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass Pump-DFWM eine hervorragende spektroskopische Methode zur Untersuchung schneller Dynamiken in komplexen Molekülen darstellt. Für Untersuchungen an neuen Systemen, über deren Dynamik noch nicht viel bekannt ist, ist jedoch eine genaue Bestimmung des absoluten Zeitnullpunkts für die Verzögerung zwischen dem Initial-Pump-Impuls und den DFWM-Impulsen nötig. Der in dieser Arbeit vorgestellte Ansatz über einen Kohärenzpeak im Pump-DFWM-Signal ist vielversprechend, benötigt aber noch eine eindeutige Bestätigung. Hierfür sind Simulationen des Pump-DFWM-Signals unter Berücksichtigung der Prozesse fünfter Ordnung nötig, deren zukünftige Implementierung auf Basis der in dieser Arbeit entwickelten Simulationen möglich ist.

Eine weitere Herausforderung der Methode stellt die zeitliche Verfolgung der Schwingungsdynamik individueller Zustände dar. Wie in Kapitel 6 erwähnt, werden die molekularen Lebensdauern im Pump-DFWM-Signal durch Interferenzeffekte der homodynen Detektion verfälscht und die Zeitkonstanten, die bei den Amplitudenverläufen der Moden mit der T -Verzögerung beobachtet werden, entsprechen nicht den realen Lebensdauern der Zustände. Dieses Problem kann durch heterodyne Detektion umgangen werden. Langfristig wäre es also interessant, ein phasenstabilisiertes Pump-DFWM-Experiment mit Lokaloszillator für eine heterodyne Detektion aufzubauen. Alternativ kann die zeitliche Schwingungsdynamik auch aus Pump-IVS-Experimenten (IVS steht für *impulsive vibrational spectroscopy*) gewonnen werden. Der Aufbau dieser intrinsisch heterodynen Methode, auch *Pump-Deplete-Probe*^[7] oder *Pump-Dump-Probe*^[9] genannt, gleicht einem einfachen transienten Absorptionsaufbau mit einem zusätzlichen "Push"-Impuls zwischen den Pump- und Probe-Impulsen. Der Pump-Impuls gleicht damit dem IP in Pump-DFWM, während Push- und Probe-Impuls der DFWM-Sequenz entsprechen. Pump-IVS liefert aufgrund der geringeren Freiheit bezüglich der Impulsverzögerungen nicht alle Informationen, die aus Pump-DFWM-Experimenten gewonnen werden können. Beispielsweise ist eine Untersuchung der Kohärenzdynamik während der τ_{12} -Verzögerung, welche in Pump-DFWM wichtige Informationen für die Unterscheidung zwischen molekularen Moden und Schwebungen liefert,^[68] in Pump-IVS nicht möglich, da die Pump- und Stokes-Impulse der DFWM-Sequenz im Push-Impuls des IVS vereint sind. Sollte der Aufbau eines heterodyn detektierten Pump-DFWM-Experimentes aufgrund der zusätzlichen Verkomplizierung durch die nötige Phasenstabilisierung nicht erwünscht sein, würde sich also eine Kombination aus Pump-DFWM (homodyn detektiert) und Pump-IVS zur vollständigen Untersuchung neuer Systeme anbieten.

Auch für die Untersuchung von Carotinoiden bleiben noch interessante zukünftige Experimente. Um zunächst bei derselben Methode zu bleiben, wäre eine Erweiterung der Lösungsmittelabhängigkeits-Untersuchung auf die Carotinoide Spheroidin und Lutein hilfreich, um eine genauere Vorstellung von den Potentialflächen der dicht beieinander liegenden angeregten Zustände für Konjugationslängen um 10 herum zu gewinnen (vgl. Kapitel 6.4).

Außerdem wären Messungen interessant, bei denen weiterhin im Sichtbaren angeregt wird, aber die DFWM-Sequenz im Nah-Infraroten liegt, so dass die bekannte S_2 -ESA abgefragt wird. Hierbei wäre von besonderem Interesse, ob auch für die Carotinoide mit $N \neq 10$ eine $3A_g^-$ -ESA zu beobachten ist. Ein Vergleich der Pump-DFWM-Signale im NIR der vier Carotinoide Spirilloxanthin, Lycopin, Spheroidin und Neurosporin beispielsweise könnte Hinweise auf weitere Übergänge geben, die durch die Brechung der Symmetrie aufgrund der Mischung des S_2 - und des $3A_g^-$ -Zustands in Spheroidin auftreten, während sie in den übrigen Carotinoiden verboten sind. Ein hierfür nötiger NIR-*nc*-OPA wurde bereits aufgebaut und auch die entsprechenden Strahlteiler für die Aufteilung der drei DFWM-Impulse sind vorhanden, so dass dieses Experiment sofort realisierbar ist.

Ansonsten können die Pump-DFWM-Experimente natürlich von Carotinoiden in Lösung auf kompliziertere Systeme wie künstliche oder sogar natürliche Lichtsammelkomplexe ausgeweitet werden. Erste Pump-DFWM-Messungen an einer Carotino-Purpurin-Dyade, welche in transienter Absorption eine interessante Intensitätsabhängigkeit der einzelnen Signalbeiträge zeigte,^[141] wurden in der Gruppe bereits durchgeführt. Die Interpretation des Signals wird jedoch durch die zusätzlichen Beiträge des Purpurins erschwert und benötigt eine detaillierte Auswertung mit Berücksichtigung aller möglichen Übergänge.

Eine Untersuchung natürlicher Lichtsammelkomplexe wäre insbesondere mit Blick auf die Symmetriebrechung im Carotinoid, welche durch die Proteinumgebung hervorgerufen wird, aufschlussreich. Auch die Formation von Triplett-Zuständen in Lichtsammelkomplexen könnte mit Pump-DFWM untersucht werden. Transiente Absorptionsmessungen zeigen, dass der S^* -Zustand in Carotinoiden im Komplex anders als in Lösung als Vorläufer für einen Triplett-Zustand dient.^[3,37-39] Sollte der S^* -Zustand in Lichtsammelkomplexen also tatsächlich ein eigener elektronischer Zustand sein, während er in Lösung einem schwingungsangeregten Grundzustand entspricht, müsste dieser elektronische Zustand als zusätzliches Signal in Pump-DFWM auftauchen. Dieses Signal müsste vom SEP-DFWM-Signal des hot- S_0 -Zustands besser zu unterscheiden sein, als es in der transienten Absorption aufgrund der spektralen Überlagerung möglich ist. Die Anzahl der möglichen Beiträge zum Pump-DFWM-Signal nimmt natürlich stark zu, wenn so komplizierte Systeme wie natürliche

Lichtsammelkomplexe untersucht werden. Eine vollständige Analyse aller Signalbeiträge kann dann selbst mit Hilfe der Simulationen unmöglich werden, so dass es in diesem Fall sinnvoll wäre, sich auf einige wenige Aspekte des Signals zu beschränken und diese unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen.

Anstatt jedoch die Experimente und untersuchten Systeme immer komplizierter werden zu lassen, ist es vielleicht an der Zeit, einen Schritt zurück zu gehen und zu überlegen, welche Informationen noch aus einfacheren Methoden gewonnen werden können. Für ein besseres Verständnis der Photosynthese ist wichtig, den Effekt der Protein-Umgebung auf das Carotinoid und dessen Dynamik einschätzen zu können. Erzeugt zum Beispiel die Wechselwirkung mit der Umgebung ein permanentes Dipolmoment im unpolaren Carotinoid? Wie beeinflusst die Umgebung die Absorption und anschließende Relaxation? Zur Beantwortung solcher Fragen bietet sich z.B. die Stark-Spektroskopie an, bei der die Absorption des Moleküls während der Einwirkung eines elektrischen Feldes auf die Probe untersucht wird. Hiermit konnte bereits die Induktion eines Dipolmomentes im Carotinoid durch die Umgebung ausgeschlossen werden.^[142] Einen deutlich größeren Einfluss hat die Umgebung hingegen auf die räumliche Struktur der Pigmente, was sich sowohl auf die spektrale Verbreiterung der Absorptionen als auch auf die elektrooptischen Eigenschaften auswirkt.^[143] Weiterhin wurden in den Stark-Spektren Hinweise auf die viel diskutierte vibronische Kopplung zwischen dem S_2 - und dem S_1 -Zustand gefunden.^[142] Neueste Untersuchungen an Carotinoid-Absorptionsspektren im UV betonen die Abhängigkeit der Zustandseigenschaften von der Geometrie des Moleküls^[144] und zeigen damit, dass auch heute noch mit dieser einfachen Methode Bausteine zum großen Puzzle der Carotinoiddynamik beigetragen werden können. Eine Erweiterung der Methode durch eine zeitaufgelöste Untersuchung der Dynamik nach der Störung durch das elektrische Feld könnte schließlich viele neue Informationen über den Einfluss der Umgebung auf die Dynamik dieser natürlichen Pigmente liefern.

Die ultraschnelle Dynamik der angeregten Zustände in Carotinoiden stellt ein weites, anspruchsvolles Feld dar und wird noch über viele Jahre hin Stoff für interessante spektroskopische Experimente liefern. Durch die Anwendung einer zweidimensionalen zeitaufgelösten spektroskopischen Methode auf verschiedene Carotinoide in Lösung in Kombination mit numerischen Simulationen konnte diese Arbeit jedoch einen wichtigen Teil zur Klärung noch offener Fragen beitragen. Das verbesserte Verständnis der Methode, das durch diese Arbeit zusätzlich gewonnen wurde, bereitet außerdem den Weg für vielfältige neue Anwendungen bei der Untersuchung komplexer biomolekularer Systeme.

8 Anhang

8.1 Feynman-Diagramme und Formeln für die PE- und DQC-Prozesse

Im Folgenden sind die Energie-Niveau- und Feynman-Diagramme sowie die mathematischen Ausdrücke der möglichen Prozesse für Photonen-Echo und Double-Quantum-Coherence gezeigt. Abbildung 8.1 zeigt zunächst die PE-Prozesse, die im Zwei- und Drei-Niveau-System möglich sind.

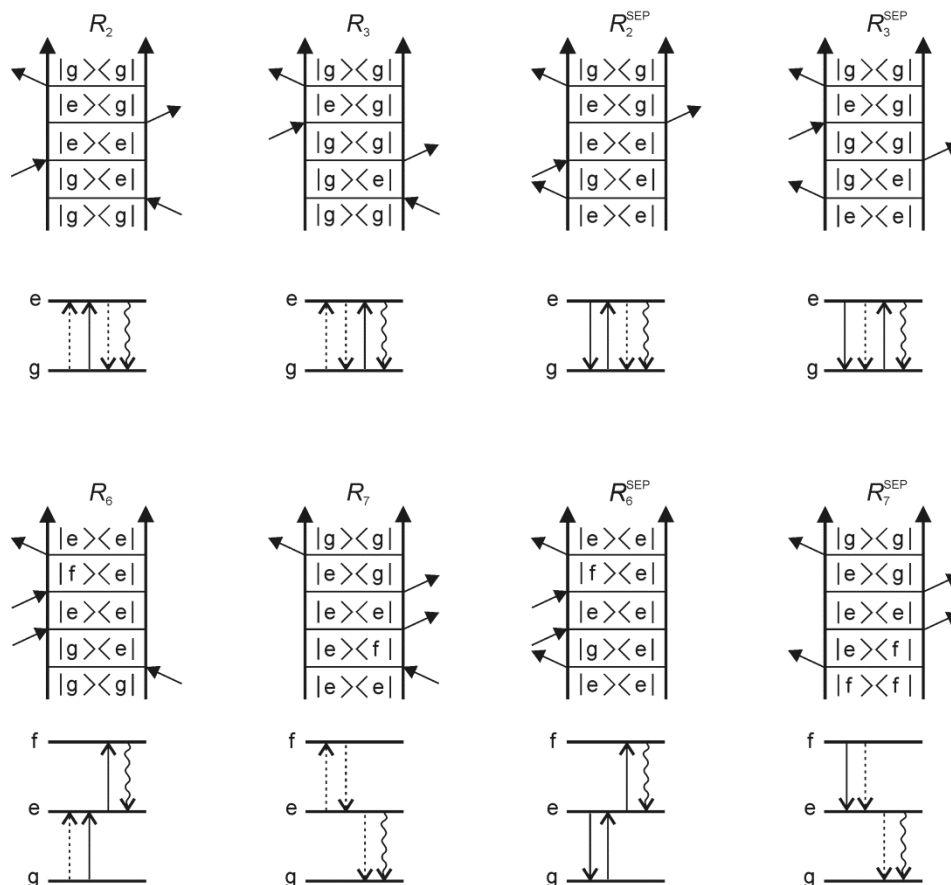


Abbildung 8.1: Mögliche PE-Prozesse im Zwei- und Drei-Niveau-System dargestellt anhand von Energie-Niveau- und Feynman-Diagrammen.

Die mathematischen Ausdrücke für die Prozesse in Abbildung 8.1 sind in Gleichung (8.1) wiedergegeben.

$$\begin{aligned}
 R_2(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^4 \exp\left[-(\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_1 - (\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_3\right] G_{R_2} P_g n_e(t_2) \\
 R_3(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^4 \exp\left[-(\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_1 - (\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_3\right] G_{R_3} P_g n_e(t_2) \\
 R_2^{\text{SEP}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^4 \exp\left[-(\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_1 - (\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_3\right] G_{R_3}^* P_e n_e(t_2) \\
 R_3^{\text{SEP}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^4 \exp\left[-(\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_1 - (\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_3\right] G_{R_2}^* P_e n_e(t_2) \\
 R_6(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^2 |\mu_{fe}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_1 - (\Gamma_{fe} + i\omega_{fe})t_3\right] G_{R_1}^* P_g n_e(t_2) \\
 R_7(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^2 |\mu_{fe}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{fe} + i\omega_{fe})t_1 - (\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_3\right] G_{R_4}^* P_e n_e(t_2) \\
 R_6^{\text{SEP}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^2 |\mu_{fe}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_1 - (\Gamma_{fe} + i\omega_{fe})t_3\right] G_{R_4} P_e n_e(t_2) \\
 R_7^{\text{SEP}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^2 |\mu_{fe}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{fe} + i\omega_{fe})t_1 - (\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_3\right] G_{R_1} P_f n_e(t_2)
 \end{aligned} \tag{8.1}$$

In Abbildung 8.2 sind die PE-Prozesse gezeigt, bei denen im Zeitintervall t_2 das von den ersten beiden Impulsen erzeugte Populationsgitter relaxiert, bevor es vom dritten Impuls abgefragt wird.

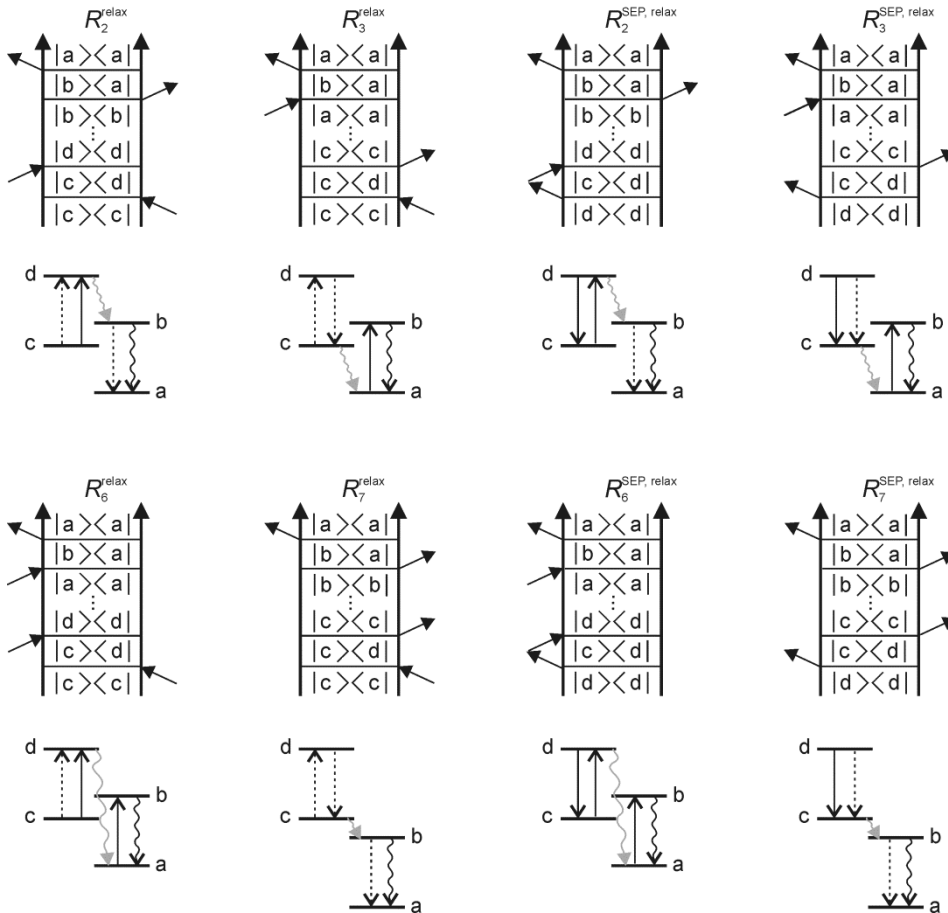


Abbildung 8.2: Mögliche PE-Prozesse bei erlaubter Relaxation des Populationsgitters dargestellt anhand von Energie-Niveau- und Feynman-Diagrammen.

Gleichung (8.2) zeigt die Ausdrücke für diese Prozesse.

$$\begin{aligned}
 R_2^{\text{relax}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{ab}|^2 |\mu_{cd}|^2 \exp[-(\Gamma_{cd} + i\omega_{cd})t_1 - (\Gamma_{ab} + i\omega_{ab})t_3] G_{R_2^{\text{relax}}} P_c n_b(t_2) \\
 R_3^{\text{relax}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{ab}|^2 |\mu_{cd}|^2 \exp[-(\Gamma_{cd} + i\omega_{cd})t_1 - (\Gamma_{ab} + i\omega_{ab})t_3] G_{R_3^{\text{relax}}} P_c n_a(t_2) \\
 R_2^{\text{SEP, relax}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{ab}|^2 |\mu_{cd}|^2 \exp[-(\Gamma_{cd} + i\omega_{cd})t_1 - (\Gamma_{ab} + i\omega_{ab})t_3] G_{R_2^{\text{relax}}}^* P_d n_b(t_2) \\
 R_3^{\text{SEP, relax}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{ab}|^2 |\mu_{cd}|^2 \exp[-(\Gamma_{cd} + i\omega_{cd})t_1 - (\Gamma_{ab} + i\omega_{ab})t_3] G_{R_3^{\text{relax}}}^* P_d n_a(t_2) \\
 R_6^{\text{relax}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{ab}|^2 |\mu_{cd}|^2 \exp[-(\Gamma_{cd} + i\omega_{cd})t_1 - (\Gamma_{ab} + i\omega_{ab})t_3] G_{R_6^{\text{relax}}}^* P_c n_a(t_2) \\
 R_7^{\text{relax}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{ab}|^2 |\mu_{cd}|^2 \exp[-(\Gamma_{cd} + i\omega_{cd})t_1 - (\Gamma_{ab} + i\omega_{ab})t_3] G_{R_7^{\text{relax}}}^* P_c n_b(t_2) \\
 R_6^{\text{SEP, relax}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{ab}|^2 |\mu_{cd}|^2 \exp[-(\Gamma_{cd} + i\omega_{cd})t_1 - (\Gamma_{ab} + i\omega_{ab})t_3] G_{R_6^{\text{relax}}} P_d n_a(t_2) \\
 R_7^{\text{SEP, relax}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{ab}|^2 |\mu_{cd}|^2 \exp[-(\Gamma_{cd} + i\omega_{cd})t_1 - (\Gamma_{ab} + i\omega_{ab})t_3] G_{R_7^{\text{relax}}} P_d n_b(t_2)
 \end{aligned} \tag{8.2}$$

Die möglichen DQC-Prozesse sind in Abbildung 8.3 dargestellt. Da bei diesen Prozessen durch die ersten beiden Impulse keine Population, sondern eine Kohärenz erzeugt wird, gibt es nur die acht gezeigten Prozesse, da keine Population existiert, die relaxieren könnte.

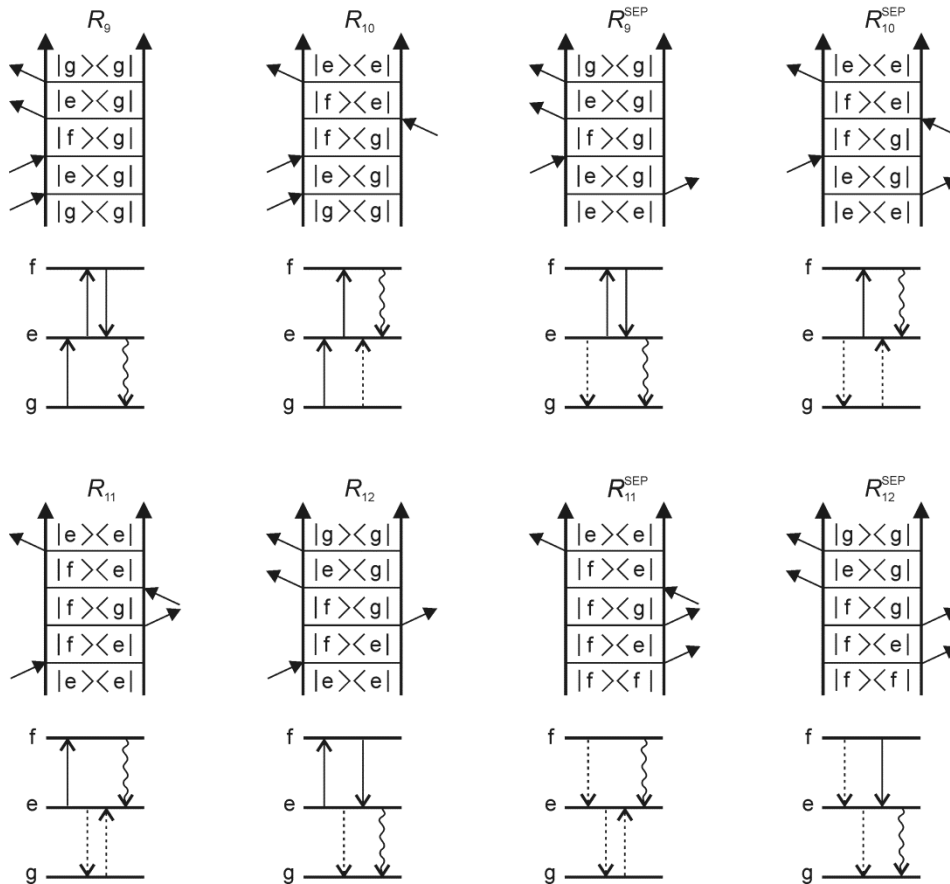


Abbildung 8.3: Mögliche DQC-Prozesse dargestellt anhand von Energie-Niveau- und Feynman-Diagrammen. Diese Prozesse sind nur möglich, wenn das System mindestens drei elektronische Zustände enthält.

Die Antwortfunktionen der DQC-Prozesse sind schließlich in Gleichung (8.3) wiedergegeben.

$$\begin{aligned}
R_9(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^2 |\mu_{fe}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_1 - (\Gamma_{fg} + i\omega_{fg})t_2 - (\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_3\right] G_{R_4} P_g \\
R_{10}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^2 |\mu_{fe}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_1 - (\Gamma_{fg} + i\omega_{fg})t_2 - (\Gamma_{fe} + i\omega_{fe})t_3\right] G_{R_3}^* P_g \\
R_9^{\text{SEP}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^2 |\mu_{fe}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_1 - (\Gamma_{fg} + i\omega_{fg})t_2 - (\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_3\right] G_{R_1}^* P_e \\
R_{10}^{\text{SEP}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^2 |\mu_{fe}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_1 - (\Gamma_{fg} + i\omega_{fg})t_2 - (\Gamma_{fe} + i\omega_{fe})t_3\right] G_{R_2} P_e \\
R_{11}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^2 |\mu_{fe}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{fe} + i\omega_{fe})t_1 - (\Gamma_{fg} + i\omega_{fg})t_2 - (\Gamma_{fe} + i\omega_{fe})t_3\right] G_{R_1} P_e \\
R_{12}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^2 |\mu_{fe}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{fe} + i\omega_{fe})t_1 - (\Gamma_{fg} + i\omega_{fg})t_2 - (\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_3\right] G_{R_2}^* P_e \\
R_{11}^{\text{SEP}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^2 |\mu_{fe}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{fe} + i\omega_{fe})t_1 - (\Gamma_{fg} + i\omega_{fg})t_2 - (\Gamma_{fe} + i\omega_{fe})t_3\right] G_{R_4}^* P_f \\
R_{12}^{\text{SEP}}(t_3, t_2, t_1) &= |\mu_{eg}|^2 |\mu_{fe}|^2 \exp\left[-(\Gamma_{fe} + i\omega_{fe})t_1 - (\Gamma_{fg} + i\omega_{fg})t_2 - (\Gamma_{eg} + i\omega_{eg})t_3\right] G_{R_3} P_f
\end{aligned} \tag{8.3}$$

8.2 Simulation des DFWM-Signals von Lycopin

In dieser Arbeit wurde hauptsächlich das Pump-DFWM-Signal verschiedener Carotinoide untersucht. Das reine DFWM-Signal auf dem Grundzustand ist bereits in einer früheren Arbeit^[95] am Beispiel von Lycopin ausführlich untersucht worden. An dieser Stelle soll jedoch die Simulation des DFWM-Signals von Lycopin im Vergleich zum experimentellen Signal aus Referenz [95] gezeigt werden. Das simulierte und das gemessene Signal sowie das für die Simulationen verwendete Ratenmodell sind in Abbildung 8.4 gezeigt. Es konnte eine sehr gute Übereinstimmung der Simulation mit dem experimentellen Signal erhalten werden.

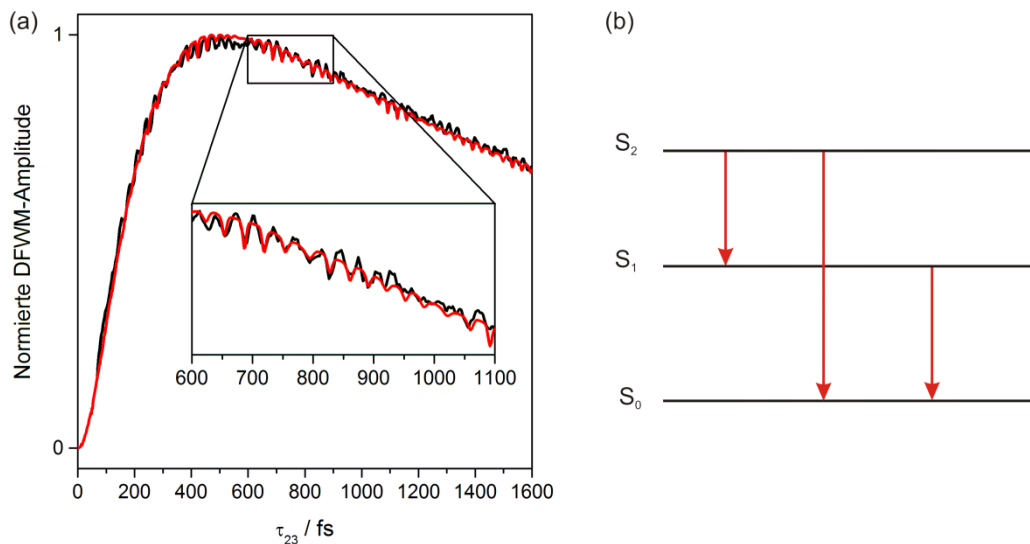


Abbildung 8.4: (a) Simuliertes (rot) und experimentelles (schwarz) DFWM-Signal von Lycopin in THF. Für die Oszillationen wurden vier Raman-Moden bei 905 cm^{-1} , 1005 cm^{-1} , 1145 cm^{-1} und 1520 cm^{-1} mit individuellen Amplituden und Dämpfungszeiten berücksichtigt. (b) Ratenmodell für die Simulation in (a), die Zeitkonstanten für die Relaxationen wurden auf S_2 - S_0 : 6 ps, S_2 - S_1 : 140 fs und S_1 - S_0 : 4,8 ps festgesetzt.

Das für die DFWM-Simulation verwendete Ratenmodell benötigt keine zusätzlichen dunklen Zustände zwischen dem S_2 - und dem S_1 -Zustand, auch ein heißer Grundzustand wird nicht benötigt. Wie in Abschnitt 2.1 bereits erwähnt, liefern reine DFWM-Messungen also keine Informationen über kurzlebige dunkle Zustände. Um diese Zustände beobachten zu können, ist die Erweiterung zu Pump-DFWM nötig.

8.3 Vergleich der Signale aufgereinigter und nicht aufgereinigter Carotinoide-Proben

Wie in Kapitel 4.2 erwähnt, wurden die Carotinoide-Proben vor den Messungen im größten Teil dieser Arbeit nicht weiter gereinigt. Bei der Diskussion auffälliger Charakteristika in den Pump-DFWM-Messungen der Carotinoide stellte sich daher immer wieder die Frage, inwiefern diese Merkmale durch Verunreinigungen der Proben hervorgerufen sein könnten. Auch in der Literatur wurde diese Frage erörtert, beispielsweise wurde das sogenannte S*-Signal in transienten Absorptionsmessungen an Carotinoiden zeitweilig als Verunreinigung der Probe diskutiert,^[40] was jedoch durch die Beobachtung des Signals in sorgfältig aufgereinigten Proben widerlegt werden konnte.^[39] Abgesehen von Verunreinigungen in Form von Rückständen aus der Extraktion der Carotinoide sind besonders *cis*-Isomere der untersuchten *all-trans*-Form von Interesse, da eine Beteiligung der Isomere an der Relaxation in Carotinoiden diskutiert wird.^[36,41] Die aus der Literatur entnommenen linearen Absorptionsspektren verschiedener Isomere von β -Carotin und Spheroidin sind in Abbildung 8.5 gezeigt. Abbildung 8.6 zeigt an den jeweiligen Strukturformeln die Nummerierung der Kohlenstoffatome, nach denen die einzelnen Isomere benannt sind. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei zentral gelegener C=C-Doppelbindung, an der die Isomerisierung stattfindet, die Absorption des S₂-Zustands sinkt, während der sogenannte "*cis*-Peak" bei etwa 340 nm, welcher der Absorption eines 1A_g⁺-Zustands zugeschrieben wird, ansteigt.

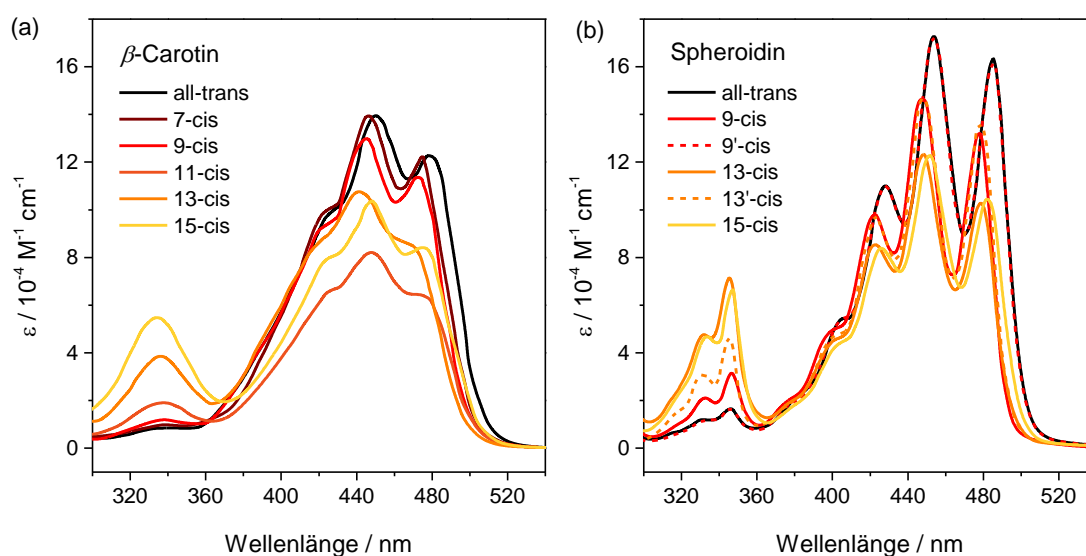


Abbildung 8.5: Lineare Absorptionsspektren verschiedener Isomere von (a) β -Carotin und (b) Spheroidin in *n*-Hexan. Daten digitalisiert aus den Referenzen [27] bzw. [145].

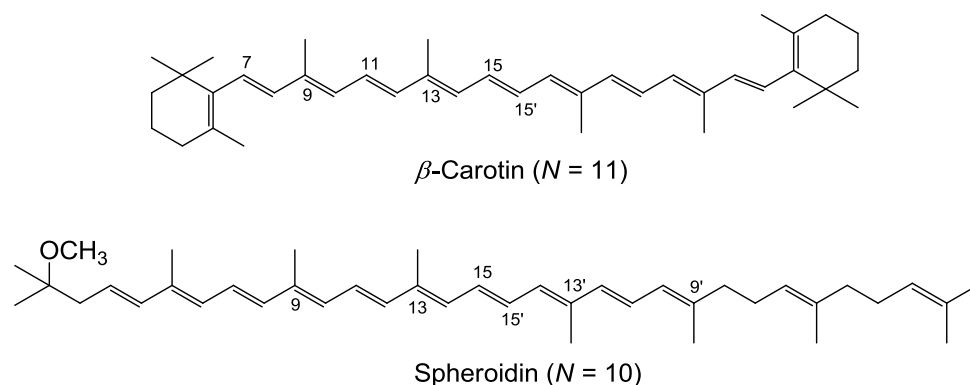


Abbildung 8.6: Strukturformeln von β -Carotin und Spheroidin in der all-*trans*-Form mit Kennzeichnung der Kohlenstoffatome, an denen die *cis*-Bindung im jeweiligen Isomer vorliegt.

Die Anregung durch den Initial-Pump-Impuls in den Pump-DFWM Experimenten erfolgt im roten Flügel der S_2 -Absorption. Da die Amplitude des Pump-DFWM Signals quadratisch von der angeregten Population abhängt (vgl. Kapitel 3), würde selbst bei einer Mischung aus gleich vielen Molekülen mit all-*trans*- und z.B. 15-*cis*-Konfiguration das Signal des all-*trans*-Isomers sehr viel intensiver ausfallen. Das all-*trans*-Isomer ist allerdings bei Raumtemperatur das thermodynamisch stabilste Isomer,^[2,146] und da die Carotinoide als reine all-*trans*-Formen bezogen wurden, wäre maximal eine geringe Konzentration an *cis*-Isomeren in den verwendeten Proben zu erwarten. Die Charakteristiken der *cis*-Isomere im Pump-DFWM-Signal sollten demnach vollständig vom all-*trans*-Signal überdeckt werden. T. Buckup und T. Miki konnten außerdem anhand von vergleichenden Messungen an reinem all-*trans* und 13-*cis* β -Carotin zeigen, dass sich die Pump-DFWM-Signale der reinen Isomere nur geringfügig voneinander unterscheiden (Daten sind noch unveröffentlicht). Zur Erklärung des langlebigen Signals bei frühen T -Verzögerungen in allen untersuchten Carotinoiden sowie des zusätzlichen Signals und des Modensplittings in Spheroidin können möglicherweise in der Probe enthaltene *cis*-Isomere also ausgeschlossen werden. Um sicher zu gehen und weiterhin eine Verursachung der genannten Charakteristiken im Pump-DFWM-Signal durch Verunreinigungen anderer Art ausschließen zu können, wurden exemplarisch die von Sigma-Aldrich bezogenen β -Carotin- sowie die von Y. Koyama erhaltenen Spheroidin-Proben von T. Miki über Umkristallisation aus THF/*n*-Hexan sowie Säulenchromatographie (stationäre Phase: Aluminiumoxid; Lösungsmittelgradient von reinem *n*-Hexan bis 20% Diethylether, 80% *n*-Hexan) gereinigt. Die linearen Absorptionsspektren der ungereinigten und gereinigten Proben sind in Abbildung 8.7 gezeigt.

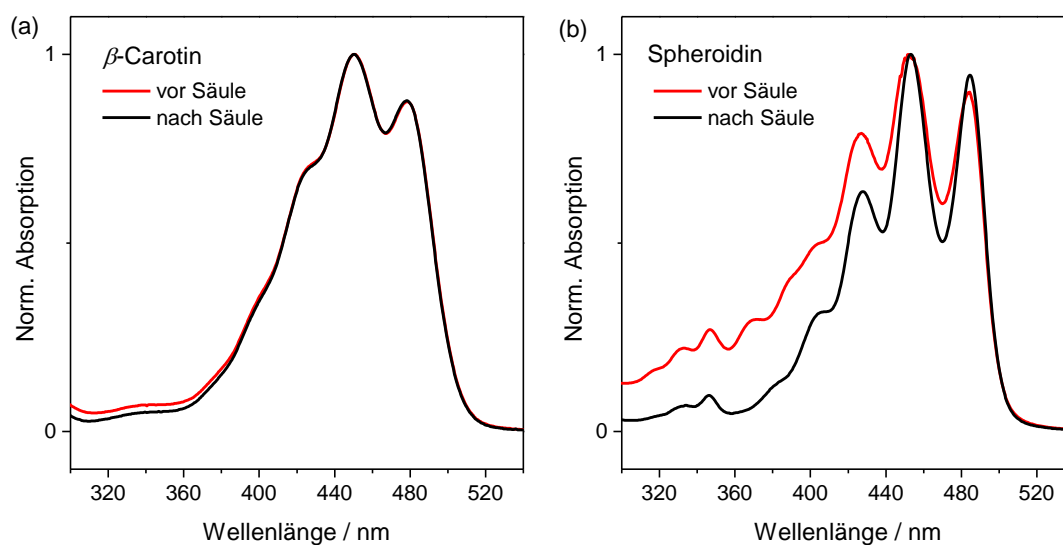


Abbildung 8.7: Lineare Absorptionsspektren von (a) β -Carotin und (b) Spheroidin in *n*-Hexan vor und nach Umkristallisation sowie säulenchromatographischer Aufreinigung.

Abbildung 8.7 (a) zeigt, dass die Absorptionsspektren der β -Carotin-Proben vor und nach der Aufreinigung nahezu identisch sind und gut mit dem Spektrum des reinen all-*trans*-Isomers aus der Literatur^[27] (Abbildung 8.5 (a)) übereinstimmen. Für die untersuchten Spheroidin-Proben hingegen ist in Abbildung 8.7 (b) eine starke Abweichung der ungereinigten Probe von der gereinigten zu beobachten. Das Spektrum der gereinigten Probe stimmt wiederum gut mit dem reinen all-*trans*-Spektrum^[145] überein (vgl. Abbildung 8.5 (b)). Im Spektrum der ungereinigten Probe sind jedoch eine starke Anhebung der Grundlinie zu kleineren Wellenlängen hin sowie eine Abweichung im Amplitudenverhältnis der einzelnen Schwingungsübergänge zu erkennen. Diese Unterschiede waren größtenteils auf das Vorhandensein von Lipid-Resten aus der Extraktion zurückzuführen und fielen nach der Umkristallisation bereits deutlich geringer aus. Mit Hilfe der Säulenchromatographie konnten weiterhin geringe Mengen an *cis*-Isomeren abgetrennt werden.

Aufgrund der starken Abweichungen der Spektren der ungereinigten und gereinigten Spheroidin-Proben wurden im Rahmen dieser Arbeit vergleichende Pump-DFWM-Messungen durchgeführt, um den Effekt der Verunreinigungen auf das Pump-DFWM-Signal zu erfassen. Die T vs. τ_{23} 2D-Plots der beiden Messungen bei einer Detektionswellenlänge von 600 nm sind in Abbildung 8.8 gezeigt und sehen nahezu identisch aus. Eine Analyse des Populationssignals der beiden Messungen zeigte keine erkennbaren Unterschiede zwischen der gereinigten und der ungereinigten Probe.

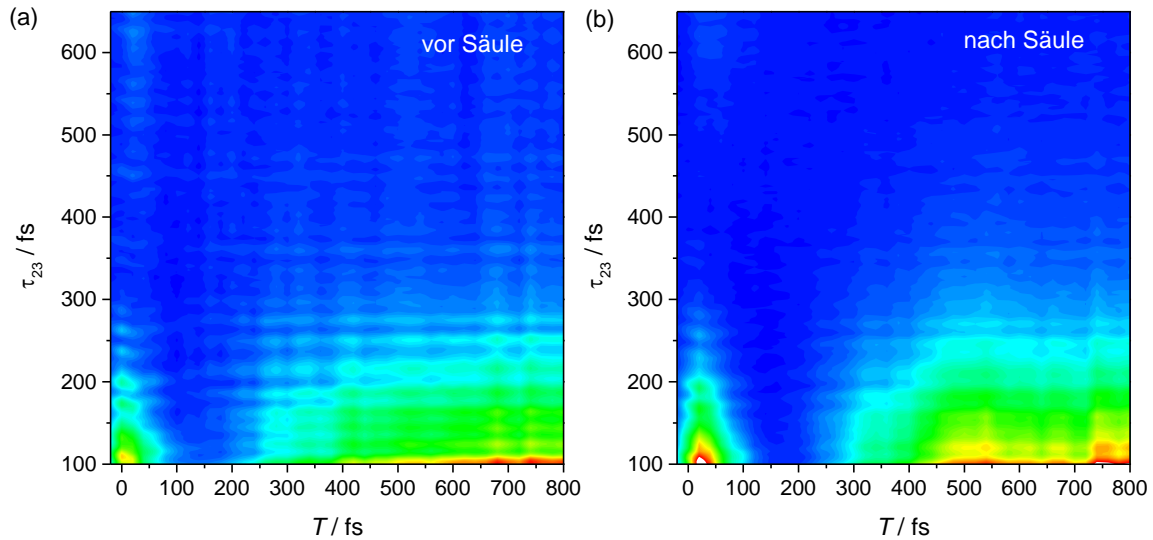


Abbildung 8.8: Pump-DFWM 2D-Plots von Spheroidin in *n*-Hexan (a) vor und (b) nach Umkristallisation sowie säulenchromatographischer Aufreinigung. Detektionswellenlänge war 600 nm.

Neben der Populationsdynamik wurde besonderes Augenmerk auf die Schwingungsdynamik des Pump-DFWM-Signals gelegt. Abbildung 8.9 zeigt die FFT-Spektren bei zwei verschiedenen Initial-Pump-Verzögerungen für die beiden Spheroidin-Proben. Abgesehen von einer leicht unterschiedlichen relativen Amplitude der C=C-Streckschwingung bei $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ und einer etwas schlechteren Datenqualität im Falle der ungereinigten Probe sind auch hier keine Unterschiede zu beobachten.

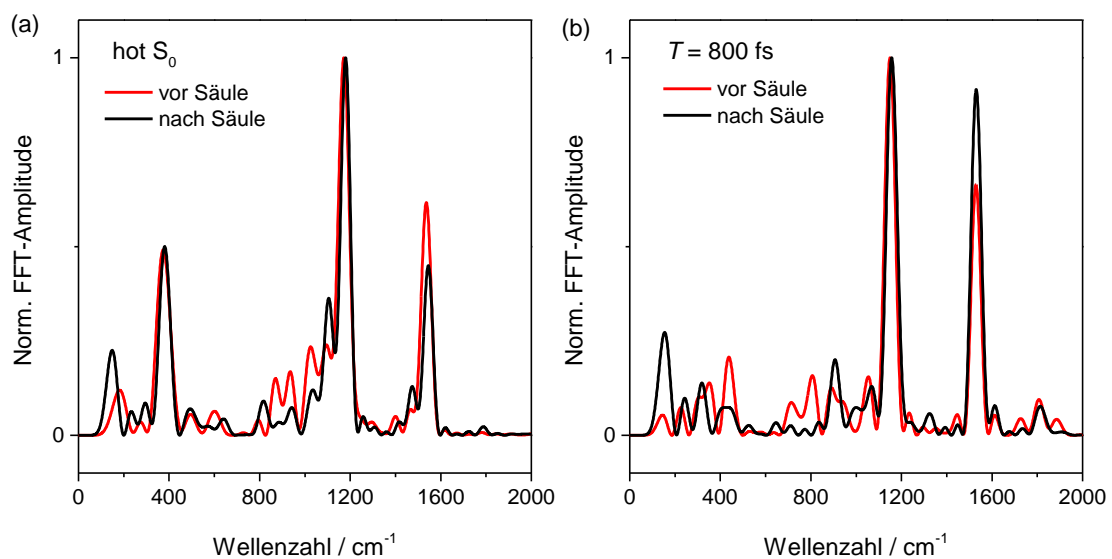


Abbildung 8.9: Normierte FFT Spektren von Spheroidin in *n*-Hexan bei (a) frühen *T*-Verzögerungen und (b) $T = 800 \text{ fs}$ vor und nach Umkristallisation sowie säulenchromatographischer Aufreinigung. Detektionswellenlänge war 600 nm.

Das schlechtere Signal-zu-Rausch-Verhältnis in der Messung der ungereinigten Probe resultierte aus einer geringeren Konzentration, da sich die ungereinigte Spheroidin-Probe nur schlecht in *n*-Hexan löste.

Abschließend wurde der zeitliche Verlauf der FFT-Frequenzen zwischen den Proben verglichen. Der Verlauf der Frequenzen der drei stärksten Moden in Spheroidin mit der *T*-Verzögerung ist in Abbildung 8.10 dargestellt. Im Rahmen der Messgenauigkeit sind auch bei diesem Vergleich keine Unterschiede zu erkennen.

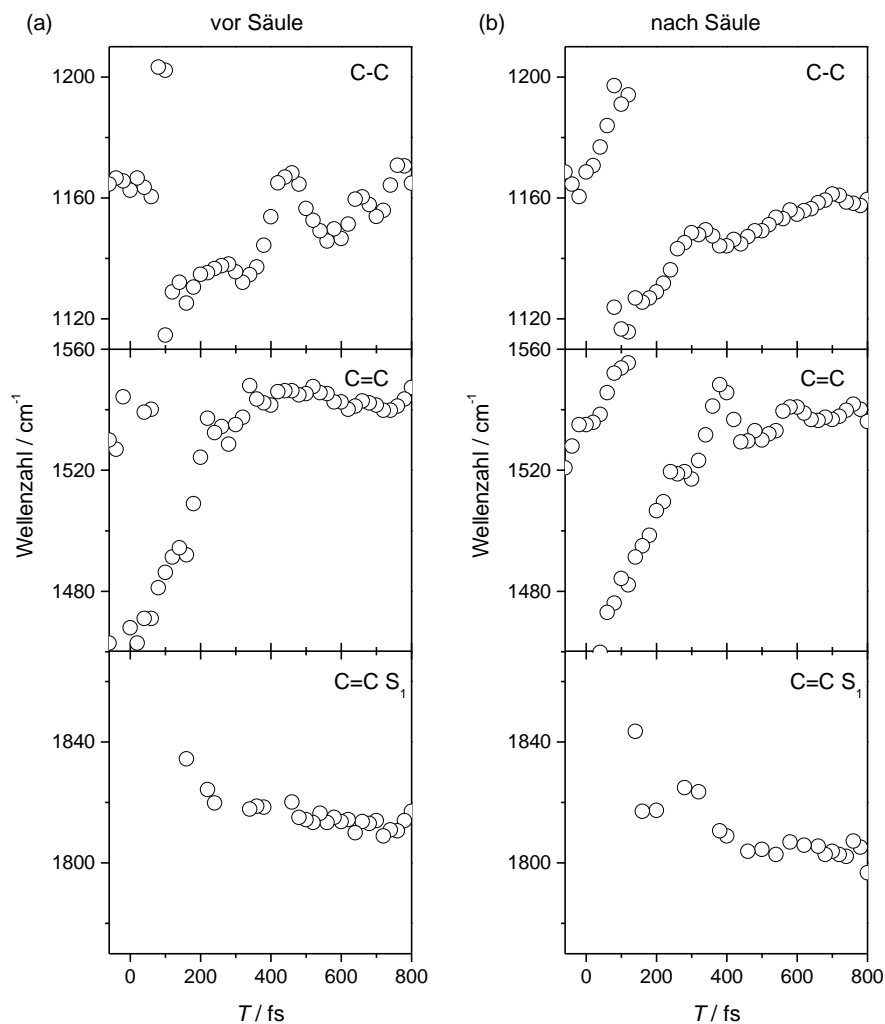


Abbildung 8.10: Frequenzverschiebung der drei prominentesten FFT-Moden von Spheroidin in *n*-Hexan mit der *T*-Verzögerung (a) vor und (b) nach Umkristallisation sowie säulenchromatographischer Aufreinigung. Detektionswellenlänge war 600 nm.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass geringe Verunreinigungen, sei es durch *cis*-Isomere oder andere Überbleibsel aus der Extraktion, das Pump-DFWM-Signal der reinen Probe aufgrund der quadratischen Populationsabhängigkeit nicht verändern und daher bei den Messungen nicht stören.

8.4 Simulation des XPM-Signals für ungechirpte Probe-Impulse

Um das korrekte Funktionieren des XPM-Simulationsprogrammes zu testen, wurden Simulationen aus Referenz [107] mit ungechirpten Impulsen wiederholt. Die Ergebnisse dieser Simulationen sind in Abbildung 8.11 für niedrige IP-Intensitäten und in Abbildung 8.12 für hohe IP-Intensitäten gezeigt und entsprechen in sehr guter Übereinstimmung den Ergebnissen aus der Literatur. In beiden Fällen sind ein symmetrisches Signal bei kleinen Intensitäten und ein asymmetrisches bei großen Intensitäten zu beobachten. Der einzige Unterschied zwischen den Ergebnissen der in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen und denen aus der Literatur ist die absolute Signal-Amplitude, die in den hier gezeigten Signalen um etwa einen Faktor 2 größer ist. Da die absolute Amplitude für diese Arbeit jedoch nicht relevant ist, wurde der Ursache dieses Unterschiedes nicht weiter nachgegangen.

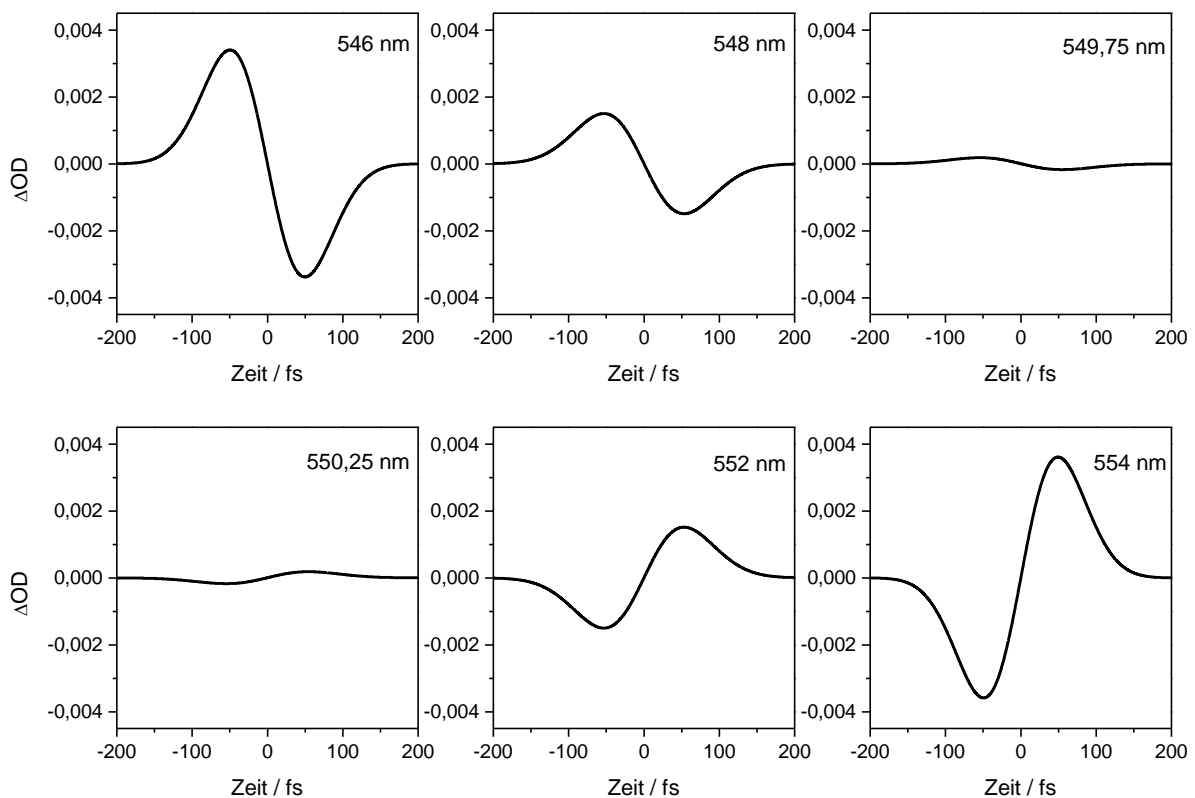


Abbildung 8.11: Simulation des XPM-Signals für ungechirpten Probe-Impuls bei verschiedenen Wellenlängen (IP-Intensität 1 GW/cm^2 , $\tau_{\text{Pr}} = \tau_{\text{Pu}} = 70 \text{ fs}$, $\lambda_{\text{Pr}} = \lambda_{\text{Pu}} = 550 \text{ nm}$).

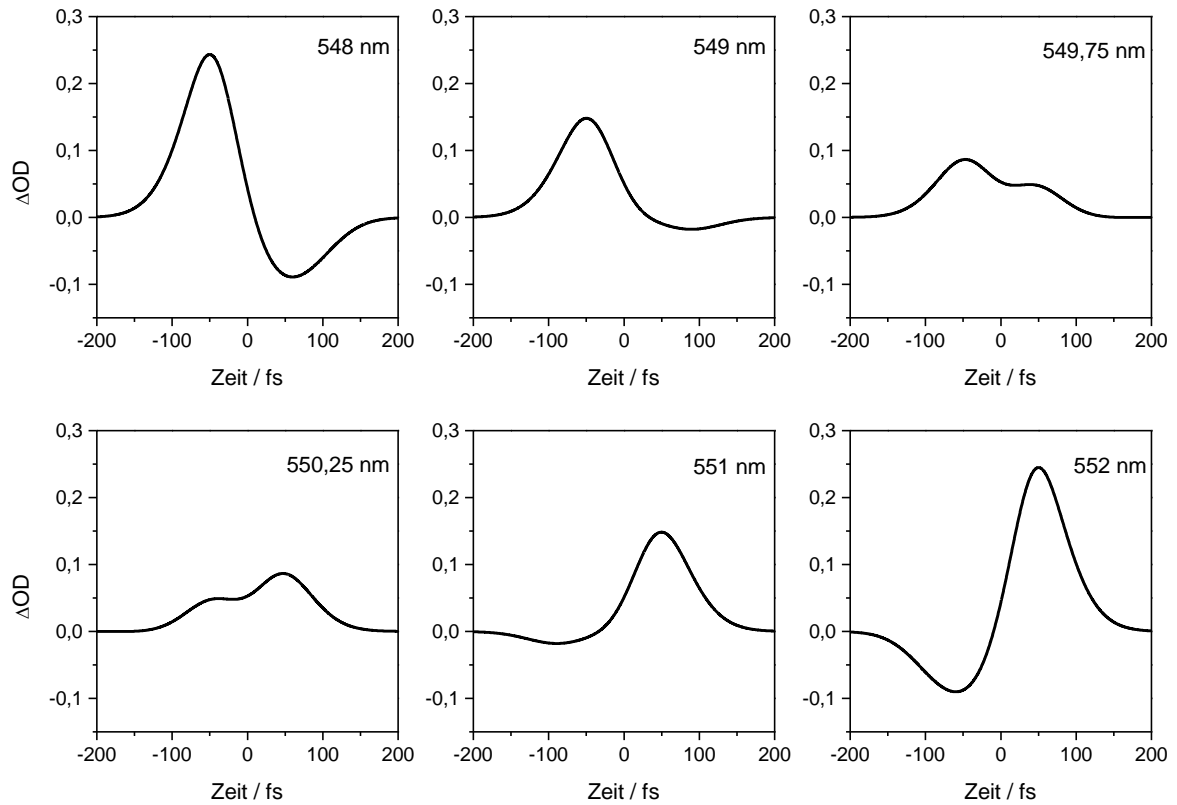


Abbildung 8.12: Simulation des XPM-Signals für ungechirpten Probe-Impuls bei verschiedenen Wellenlängen (IP-Intensität 100 GW/cm^2 , $\tau_{Pr} = \tau_{Pu} = 70 \text{ fs}$, $\lambda_{Pr} = \lambda_{Pu} = 550 \text{ nm}$).

Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.energy.gov/news>.
- [2] T. Polívka und V. Sundström: *Ultrafast dynamics of carotenoid excited states - From solution to natural and artificial systems*, Chemical Reviews **2004**, *104*, 2021-2071.
- [3] R. Nakamura, K. Nakagawa, M. Nango, H. Hashimoto und M. Yoshizawa: *Dark Excited States of Carotenoid Regulated by Bacteriochlorophyll in Photosynthetic Light Harvesting*, The Journal of Physical Chemistry B **2011**, *12*, 3233–3239.
- [4] B. Loevsky, A. Wand, O. Bismuth, N. Friedman, M. Sheves und S. Ruhman: *A New Spectral Window on Retinal Protein Photochemistry*, Journal of the American Chemical Society **2011**, 597-608.
- [5] I. Vaya, T. Gustavsson, F. A. Miannay, T. Douki und D. Markovitsi: *Fluorescence of Natural DNA: From the Femtosecond to the Nanosecond Time Scales*, Journal of the American Chemical Society **2010**, *132*, 11834-11835.
- [6] J. L. Herek, W. Wohlleben, R. J. Cogdell, D. Zeidler und M. Motzkus: *Quantum control of the energy flow in light harvesting*, Nature **2002**, *417*, 533-535.
- [7] W. Wohlleben, T. Buckup, H. Hashimoto, R. J. Cogdell, J. L. Herek und M. Motzkus: *Pump-deplete-probe spectroscopy and the puzzle of carotenoid dark states*, Journal of Physical Chemistry B **2004**, *108*, 3320-3325.
- [8] T. Buckup, J. Savolainen, W. Wohlleben, J. L. Herek, H. Hashimoto, R. R. B. Correia und M. Motzkus: *Pump-probe and pump-deplete-probe spectroscopies on carotenoids with N=9-15 conjugated bonds*, Journal of Chemical Physics **2006**, *125*, 194505.
- [9] E. Papagiannakis, M. Vengris, D. S. Larsen, I. H. M. van Stokkum, R. G. Hiller und R. van Grondelle: *Use of ultrafast dispersed pump-dump-probe and pump-repump-probe spectroscopies to explore the light-induced dynamics of peridinin in solution*, Journal of Physical Chemistry B **2006**, *110*, 512-521.
- [10] T. R. Calhoun, J. A. Davis, M. W. Graham und G. R. Fleming: *The separation of overlapping transitions in beta-carotene with broadband 2D electronic spectroscopy*, Chemical Physics Letters **2012**, *523*, 1-5.
- [11] M. Motzkus, S. Pedersen und A. H. Zewail: *Femtosecond real-time probing of reactions .19. Nonlinear (DFWM) techniques for probing transition states of uni- and bimolecular reactions*, Journal of Physical Chemistry **1996**, *100*, 5620-5633.

-
- [12] J. Hauer, T. Buckup und M. Motzkus: *Pump-Degenerate Four Wave Mixing as a Technique for Analyzing Structural and Electronic Evolution: Multidimensional Time-Resolved Dynamics near a Conical Intersection*, Journal of Physical Chemistry A **2007**, *111*, 10517-10529.
- [13] T. Buckup, J. Hauer, J. Möhring und M. Motzkus: *Multidimensional spectroscopy of beta-carotene: Vibrational cooling in the excited state*, Archives of Biochemistry and Biophysics **2009**, *483*, 219-223.
- [14] H. Hashimoto *Abstracts of the papers presented at the 15th international symposium on carotenoids*; International Carotenoid Society: Okinawa, **22. -27. Juni 2008**.
- [15] K. Meyer: *Colorful antioxidants - Carotenoids: Significance and technical syntheses*, Chemie in Unserer Zeit **2002**, *36*, 178-192.
- [16] A. L. Moore, A. Joy, R. Tom, D. Gust, T. A. Moore, R. V. Benasson und E. J. Land: *Photoprotection by Carotenoids during Photosynthesis - Motional Dependence of Intramolecular Energy-Transfer*, Science **1982**, *216*, 982-984.
- [17] E. L. Schrott: *Carotenoids in Plant Photoprotection*, Pure and Applied Chemistry **1985**, *57*, 729-734.
- [18] H. Lundegardh: *Role of Carotenoids in Photosynthesis of Green Plants*, Nature **1967**, *216*, 981-985.
- [19] H. A. Frank, C. A. Violette, J. K. Trautman, A. P. Shreve, T. G. Owens und A. C. Albrecht: *Carotenoids in Photosynthesis - Structure and Photochemistry*, Pure and Applied Chemistry **1991**, *63*, 109-114.
- [20] T. Ritz, A. Damjanovic, K. Schulten, J. P. Zhang und Y. Koyama: *Efficient light harvesting through carotenoids*, Photosynthesis Research **2000**, *66*, 125-144.
- [21] I. Szabo, E. Bergantino und G. M. Giacometti: *Light and oxygenic photosynthesis: energy dissipation as a protection mechanism against photo-oxidation*, Embo Rep **2005**, *6*, 629-634.
- [22] Z. F. Liu, H. C. Yan, K. B. Wang, T. Y. Kuang, J. P. Zhang, L. L. Gui, X. M. An und W. R. Chang: *Crystal structure of spinach major light-harvesting complex at 2.72 angstrom resolution*, Nature **2004**, *428*, 287-292.
- [23] M. Macernis, J. Sulskus, C. D. P. Duffy, A. V. Ruban und L. Valkunas: *Electronic Spectra of Structurally Deformed Lutein*, Journal of Physical Chemistry A **2012**, *116*, 9843-9853.
- [24] P. J. Walla, P. A. Linden, K. Ohta und G. R. Fleming: *Excited-state kinetics of the carotenoid S-1 state in LHC II and two-photon excitation spectra of lutein and beta-*

- carotene in solution: Efficient car S-1 -> Chl electronic energy transfer via hot S-1 states?*, Journal of Physical Chemistry A **2002**, *106*, 1909-1916.
- [25] T. Buckup, A. Weigel, J. Hauer und M. Motzkus: *Ultrafast multiphoton transient absorption of beta-carotene*, Chemical Physics **2010**, *373*, 38-44.
- [26] M. G. Vivas und C. R. Mendonca: *Temperature Effect on the Two-Photon Absorption Spectrum of All-trans-beta-carotene*, Journal of Physical Chemistry A **2012**, *116*, 7033-7038.
- [27] H. A. Frank, A. J. Young, G. Britton und R. J. Cogdell *The Photochemistry of Carotenoids*; Kluwer Academic Publishers, **1999**.
- [28] K. Onaka, R. Fujii, H. Nagae, M. Kuki, Y. Koyama und Y. Watanabe: *The state energy and the displacements of the potential minima of the 2A(g)(-) state in all-trans-beta-carotene as determined by fluorescence spectroscopy*, Chemical Physics Letters **1999**, *315*, 75-81.
- [29] G. Cerullo, D. Polli, G. Lanzani, S. De Silvestri, H. Hashimoto und R. J. Cogdell: *Photosynthetic light harvesting by carotenoids: Detection of an intermediate excited state*, Science **2002**, *298*, 2395-2398.
- [30] P. Vitek, K. Osterrothova und J. Jehlicka: *Beta-carotene-A possible biomarker in the Martian evaporitic environment: Raman micro-spectroscopic study*, Planet Space Sci **2009**, *57*, 454-459.
- [31] K. Furuichi, T. Sashima und Y. Koyama: *The first detection of the 3A(g)(-) state in carotenoids using resonance-Raman excitation profiles*, Chemical Physics Letters **2002**, *356*, 547-555.
- [32] P. Tavan und K. Schulten: *Electronic Excitations in Finite and Infinite Polyenes*, Physical Review B **1987**, *36*, 4337-4358.
- [33] R. Englman und J. Jortner: *The energy gap law for radiationless transitions in large molecules*, Molecular Physics **1970**, *18*, 145-164.
- [34] D. Kosumi, M. Komukai, H. Hashimoto und M. Yoshizawa: *Ultrafast dynamics of all-trans-beta-carotene explored by resonant and nonresonant photoexcitations*, Physical Review Letters **2005**, *95*, 213601.
- [35] F. S. Rondonuwu, Y. Kakitani, H. Tamura und Y. Koyama: *Singlet internal conversion processes in the order of IBu+-> 3A(g)(-)-> IBu--> 2A(g)(-)-> IA(g)(-) in all-trans-spheroidene and lycopene as revealed by subpicosecond time-resolved Raman spectroscopy*, Chemical Physics Letters **2006**, *429*, 234-238.

- [36] D. Niedzwiedzki, J. F. Kosciielecki, H. Cong, J. O. Sullivan, G. N. Gibson, R. R. Birge und H. A. Frank: *Ultrafast dynamics and excited state spectra of open-chain carotenoids at room and low temperatures*, Journal of Physical Chemistry B **2007**, *111*, 5984-5998.
- [37] W. Wohlleben, T. Buckup, J. L. Herek, R. J. Cogdell und M. Motzkus: *Multichannel carotenoid deactivation in photosynthetic light harvesting as identified by an evolutionary target analysis*, Biophysical Journal **2003**, *85*, 442-450.
- [38] E. Papagiannakis, J. T. M. Kennis, I. H. M. v. Stokkum, R. J. Cogdell und R. v. Grondelle: *An alternative carotenoid-to-bacteriochlorophyll energy transfer pathway in photosynthetic light harvesting*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **2002**, *99*, 6017–6022.
- [39] A. E. Jailaubekov, M. Vengris, S. H. Song, T. Kusumoto, H. Hashimoto und D. S. Larsen: *Deconstructing the Excited-State Dynamics of beta-Carotene in Solution*, Journal of Physical Chemistry A **2011**, *115*, 3905-3916.
- [40] E. E. Ostroumov, M. G. Muller, M. Reus und A. R. Holzwarth: *On the Nature of the "Dark S*" Excited State of beta-Carotene*, Journal of Physical Chemistry A **2011**, *115*, 3698-3712.
- [41] D. M. Niedzwiedzki, J. O. Sullivan, T. Polivka, R. R. Birge und H. A. Frank: *Femtosecond time-resolved transient absorption spectroscopy of xanthophylls*, Journal of Physical Chemistry B **2006**, *110*, 22872-22885.
- [42] P. O. Andersson und T. Gillbro: *Photophysics and Dynamics of the Lowest Excited Singlet-State in Long Substituted Polyenes with Implications to the Very Long-Chain Limit*, Journal of Chemical Physics **1995**, *103*, 2509-2519.
- [43] T. Lenzer, F. Ehlers, M. Scholz, R. Oswald und K. Oum: *Assignment of carotene S* state features to the vibrationally hot ground electronic state*, Physical Chemistry Chemical Physics **2010**, *12*, 8832-8839.
- [44] K. Golibrzuch, F. Ehlers, M. Scholz, R. Oswald, T. Lenzer, K. Oum, H. Kim und S. Koo: *Ultrafast excited state dynamics and spectroscopy of 13, 13 -diphenyl- -carotene*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2011**, *13*, 6340-6351
- [45] Y. Pang und G. R. Fleming: *Branching relaxation pathways from the hot S-2 state of 8'-apo-beta-caroten-8'-al*, Physical Chemistry Chemical Physics **2010**, *12*, 6782-6788.
- [46] Y. Pang, G. A. Jones, M. A. Prantil und G. R. Fleming: *Unusual Relaxation Pathway from the Two-Photon Excited First Singlet State of Carotenoids*, Journal of the American Chemical Society **2010**, *132*, 2264-2273.

-
- [47] W. Fuß, Y. Haas und S. Zilberg: *Twin states and conical intersections in linear polyenes*, Chemical Physics **2000**, 259, 273-295.
- [48] R. Fujii, T. Inaba, Y. Watanabe, Y. Koyama und J. P. Zhang: *Two different pathways of internal conversion in carotenoids depending on the length of the conjugated chain*, Chemical Physics Letters **2003**, 369, 165-172.
- [49] E. Ostroumov, M. G. Muller, C. M. Marian, M. Kleinschmidt und A. R. Holzwarth: *Electronic Coherence Provides a Direct Proof for Energy-Level Crossing in Photoexcited Lutein and beta-Carotene*, Physical Review Letters **2009**, 103, 108302.
- [50] M. Maiuri, D. Polli, D. Brida, L. Luer, A. M. LaFountain, M. Fuciman, R. J. Cogdell, H. A. Frank und G. Cerullo: *Solvent-dependent activation of intermediate excited states in the energy relaxation pathways of spheroidene*, Physical Chemistry Chemical Physics **2012**, 14, 6312-6319.
- [51] H. Bettermann, L. Ulrich, G. Domnick und H. D. Martin: *Identification of triplet states in carotenoids by intracavity absorption spectroscopy and measurements of delayed fluorescence*, Angewandte Chemie-International Edition **1999**, 38, 2573-2576.
- [52] P. O. Andersson, S. M. Bachilo, R. L. Chen und T. Gillbro: *Solvent and Temperature Effects on Dual Fluorescence in a Series of Carotenes - Energy-Gap Dependence of the Internal-Conversion Rate*, Journal of Physical Chemistry **1995**, 99, 16199-16209.
- [53] A. N. Macpherson und T. Gillbro: *Solvent dependence of the ultrafast S-2-S-1 internal conversion rate of beta-carotene*, Journal of Physical Chemistry A **1998**, 102, 5049-5058.
- [54] H. H. Billsten, D. Zigmantas, V. Sundström und T. Polívka: *Dynamics of vibrational relaxation in the S-1 state of carotenoids having 11 conjugated C=C bonds*, Chemical Physics Letters **2002**, 355, 465-470.
- [55] T. Siebert, R. Maksimenka, A. Materny, V. Engel, W. Kiefer und M. Schmitt: *The role of specific normal modes during non-Born–Oppenheimer dynamics: the S1–S0 internal conversion of b-carotene interrogated on a femtosecond time-scale with coherent anti-Stokes Raman scattering*, Journal of Raman Spectroscopy **2002**, 33, 844–854.
- [56] T. Siebert, M. Schmitt, S. Grafe und V. Engel: *Ground state vibrational wave-packet and recovery dynamics studied by time-resolved CARS and pump-CARS spectroscopy*, Journal of Raman Spectroscopy **2006**, 37, 397-403.

-
- [57] N. Christensson, F. Milota, A. Nemeth, J. Sperling, H. F. Kauffmann, T. Pullerits und J. Hauer: *Two-Dimensional Electronic Spectroscopy of beta-Carotene*, Journal of Physical Chemistry B **2009**, *113*, 16409-16419.
- [58] J. Oberle, G. Jonusauskas, E. Abraham und C. Rulliere: *Enhancement and Subpicosecond Dynamics of Optical Nonlinearities of Excited-States - Trans-Stilbene in Solution*, Chemical Physics Letters **1995**, *241*, 281-289.
- [59] T. Hornung, H. Skenderovic und M. Motzkus: *Observation of all-trans-beta-carotene wavepacket motion on the electronic ground and excited dark state using degenerate four-wave mixing (DFWM) and pump-DFWM*, Chemical Physics Letters **2005**, *402*, 283-288.
- [60] V. Namboodiri, A. Scaria, M. Namboodiri und A. Materny: *Investigation of molecular dynamics in beta-carotene using femtosecond pump-FWM spectroscopy*, Laser Physics **2009**, *19*, 154-161.
- [61] N. Christensson, T. Polívka, A. Yartsev und T. Pullerits: *Photon echo spectroscopy reveals structure-dynamics relationships in carotenoids*, Physical Review B **2009**, *79*, 245118.
- [62] M. Fujiwara, K. Yamauchi, M. Sugisaki, A. Gall, B. Robert, R. J. Cogdell und H. Hashimoto: *Energy dissipation in the ground-state vibrational manifolds of beta-carotene homologues: A sub-20-fs time-resolved transient grating spectroscopic study*, Physical Review B **2008**, *77*, 205118.
- [63] M. Sugisaki, K. Yanagi, R. J. Cogdell und H. Hashimoto: *Unified explanation for linear and nonlinear optical responses in beta-carotene: A sub-20-fs degenerate four-wave mixing spectroscopic study*, Physical Review B **2007**, *75*, 155110.
- [64] N. Christensson, P. Chabera, R. G. Hiller, T. Pullerits und T. Polivka: *Four-wave-mixing spectroscopy of peridinin in solution and in the peridinin-chlorophyll-a protein*, Chemical Physics **2010**, *373*, 15-22.
- [65] M. Sugisaki, D. Kosumi, K. Saito, R. J. Cogdell und H. Hashimoto: *Generation of coherently coupled vibronic oscillations in carotenoids*, Physical Review B **2012**, *85*, 245408.
- [66] J. P. Kraack, T. Buckup, N. Hampp und M. Motzkus: *Ground- and Excited-State Vibrational Coherence Dynamics in Bacteriorhodopsin Probed With Degenerate Four-Wave-Mixing Experiments*, ChemPhysChem **2011**, *12*, 1851-1859.

- [67] J. P. Kraack, T. Buckup und M. Motzkus: *Vibrational analysis of excited and ground electronic states of all-trans retinal protonated Schiff-bases*, Physical Chemistry Chemical Physics **2011**, *13*, 21402-21410.
- [68] J. P. Kraack, M. Motzkus und T. Buckup: *Selective nonlinear response preparation using femtosecond spectrally resolved four-wave-mixing*, Journal of Chemical Physics **2011**, *135*, 224505.
- [69] A. E. Jailaubekov, S. H. Song, M. Vengris, R. J. Cogdell und D. S. Larsen: *Using narrowband excitation to confirm that the S* state in carotenoids is not a vibrationally-excited ground state species*, Chemical Physics Letters **2010**, *487*, 101-107.
- [70] D. Kosumi, M. Fujiwara, R. Fujii, R. J. Cogdell, H. Hashimoto und M. Yoshizawa: *The dependence of the ultrafast relaxation kinetics of the S-2 and S-1 states in beta-carotene homologs and lycopene on conjugation length studied by femtosecond time-resolved absorption and Kerr-gate fluorescence spectroscopies*, Journal of Chemical Physics **2009**, *130*, 214506.
- [71] Y. Koyama, Y. Kakitani, T. Miki, R. Christiana und H. Nagae: *Excited-State Dynamics of Overlapped Optically-Allowed IB(u)(+) and Optically-Forbidden IB(u)(-) or 3A(g)(-) Vibronic Levels of Carotenoids: Possible Roles in the Light-Harvesting Function*, Int J Mol Sci **2010**, *11*, 1888-1929.
- [72] J. Liebers, A. Scaria, A. Materny und U. Kleinekathofer: *Probing the vibrational dynamics of high-lying electronic states using pump-degenerate four-wave mixing*, Physical Chemistry Chemical Physics **2010**, *12*, 1351-1356.
- [73] A. Scaria, J. Liebers, U. Kleinekathofer und A. Materny: *Probing the contributions of hot vibrational states using pump-degenerate four-wave mixing*, Chemical Physics Letters **2009**, *470*, 39-43.
- [74] V. Namboodiri, M. Namboodiri, G. Flachenecker und A. Materny: *Two-photon resonances in femtosecond time-resolved four-wave mixing spectroscopy: beta-carotene*, Journal of Chemical Physics **2010**, *133*, 054503.
- [75] P. Kukura, D. W. McCamant und R. A. Mathies: *Femtosecond stimulated Raman spectroscopy*, Annual Review of Physical Chemistry **2007**, *58*, 461-488.
- [76] M. Sugisaki, M. Fujiwara, S. V. Nair, H. E. Ruda, R. J. Cogdell und H. Hashimoto: *Excitation-energy dependence of transient grating spectroscopy in beta-carotene*, Physical Review B **2009**, *80*, 035118.

-
- [77] T. H. Joo und A. C. Albrecht: *Vibrational Frequencies and Dephasing Times in Excited Electronic States by Femtosecond Time-Resolved 4-Wave-Mixing*, Chemical Physics **1993**, 173, 17-26.
- [78] Q. H. Xu und G. R. Fleming: *Isomerization dynamics of 1,1'-diethyl-4,4'-cyanine (1144C) studied by different third-order nonlinear spectroscopic measurements*, Journal of Physical Chemistry A **2001**, 105, 10187-10195.
- [79] D. F. Underwood und D. A. Blank: *Ultrafast solvation dynamics: A view from the solvent's perspective using a novel resonant-pump, nonresonant-probe technique*, Journal of Physical Chemistry A **2003**, 107, 956-961.
- [80] M. Schmitt, G. Knopp, A. Materny und W. Kiefer: *Femtosecond time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering for the simultaneous study of ultrafast ground and excited state dynamics: Iodine vapour*, Chemical Physics Letters **1997**, 270, 9-15.
- [81] J.-C. Diels und W. Rudolph *Ultrashort laser pulse phenomena*; Academic Press: San Diego, **1996**.
- [82] C. Rullière *Femtosecond Laser Pulses - Principles and Experiments*; Springer: New York, **2005**.
- [83] A. H. Zewail: *Optical Molecular Dephasing - Principles of and Probing by Coherent Laser Spectroscopy*, Accounts of Chemical Research **1980**, 13, 360-368.
- [84] J. D. Biggs, J. A. Voll und S. Mukamel: *Coherent nonlinear optical studies of elementary processes in biological complexes: diagrammatic techniques based on the wave function versus the density matrix*, Philos T R Soc A **2012**, 370, 3709-3727.
- [85] S. Mukamel *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*; Oxford University Press: New York, **1995**.
- [86] S. Mukamel In *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*; Oxford University Press: New York, **1995**, S. 330-331.
- [87] S. Mukamel In *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*; Oxford University Press: New York, **1995**, S. 213.
- [88] T. K. Yee und T. K. Gustafson: *Diagrammatic analysis of the density operator for nonlinear optical calculations: Pulsed and cw responses*, Physical Review A **1978**, 18, 1597-1617.
- [89] S. Mukamel In *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*; Oxford University Press: New York, **1995**, S. 154-155.
- [90] S. Mukamel In *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*; Oxford University Press: New York, **1995**, S. 209.

-
- [91] A. L. Dobryakov, J. L. P. Lustres, S. A. Kovalenko und N. P. Ernsting: *Femtosecond transient absorption with chirped pump and supercontinuum probe: Perturbative calculation of transient spectra with general lineshape functions, and simplifications*, Chemical Physics **2008**, 347, 127-138.
- [92] S. Mukamel In *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*; Oxford University Press: New York, **1995**, S. 229-230.
- [93] U. Weiss *Quantum Dissipative Systems*; Wold Scientific: Singapore, **1993**.
- [94] S. Mukamel In *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*; Oxford University Press: New York, **1995**, S. 219.
- [95] M. Marek *Zeitaufgelöste Untersuchung der ultraschnellen Dynamik in Lycopin mit Vier-Wellen-Misch-Experimenten*; Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- [96] T. Buckup, M. Marek und M. Motzkus *Investigatin of the hot-S₀ model with an excitation energy dependence experiment*; Vortrag; DPG Frühjahrstagung, Hannover **2010**.
- [97] B. D. Prince, A. Chakraborty, B. M. Prince und H. U. Stauffer: *Development of simultaneous frequency- and time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering for ultrafast detection of molecular Raman spectra*, Journal of Chemical Physics **2006**, 125, 044502.
- [98] T. Siebert, M. Schmitt, T. Michelis, A. Materny und W. Kiefer: *CCD broadband detection technique for the spectral characterization of the inhomogeneous signal in femtosecond time-resolved four-wave mixing spectroscopy*, Journal of Raman Spectroscopy **1999**, 30, 807-813.
- [99] K. A. Nelson, R. Casalegno, R. J. D. Miller und M. D. Fayer: *Laser-Induced Excited-State and Ultrasonic Wave Gratings - Amplitude and Phase Grating Contributions to Diffraction*, Journal of Chemical Physics **1982**, 77, 1144-1152.
- [100] J. Piel, M. Beutter und E. Riedle: *20-50-fs pulses tunable across the near infrared from a blue-pumped noncollinear parametric amplifier*, Optics Letters **2000**, 25, 180-182.
- [101] J. Kauppinen und J. Partanen *Fourier Transforms in Spectroscopy*; Wiley-VCH: Berlin, **2001**.
- [102] A. Weigel *Mehrphotonen-Spektroskopie an β -Carotin mit durchstimmbaren sub-30-fs-Impulsen im infraroten Spektralbereich*; Diplomarbeit, Philipps Universität Marburg, **2005**.

-
- [103] D. Polli, L. Luer und G. Cerullo: *High-time-resolution pump-probe system with broadband detection for the study of time-domain vibrational dynamics*, Review of Scientific Instruments **2007**, 78, 103108.
- [104] L. P. DeFlores, R. A. Nicodemus und A. Tokmakoff: *Two dimensional Fourier transform spectroscopy in the pump-probe geometry*, OPTICS LETTERS **2007**, 32, 2966-2968.
- [105] M. Lorenc, M. Ziolk, R. Naskrecki, J. Karolczak, J. Kubicki und A. Maciejewski: *Artifacts in femtosecond transient absorption spectroscopy*, Applied Physics B-Lasers and Optics **2002**, 74, 19-27.
- [106] S. A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, J. Ruthmann und N. P. Ernsting: *Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing*, Physical Review A **1999**, 59, 2369-2384.
- [107] K. Ekvall, P. van der Meulen, C. Dhollande, L. E. Berg, S. Pommeret, R. Naskrecki und J. C. Mialocq: *Cross phase modulation artifact in liquid phase transient absorption spectroscopy*, Journal of Applied Physics **2000**, 87, 2340-2352.
- [108] G. P. Agrawal, P. L. Baldeck und R. R. Alfano: *Temporal and Spectral Effects of Cross-Phase Modulation on Copropagating Ultrashort Pulses in Optical Fibers*, Physical Review A **1989**, 40, 5063-5072.
- [109] J. Rheims, J. Koser und T. Wriedt: *Refractive-index measurements in the near-IR using an Abbe refractometer*, Meas Sci Technol **1997**, 8, 601-605.
- [110] R. Trebino, K. DeLong, D. Fittinghoff, J. Sweetser, M. Krumbügel, B. Richman und D. Kane: *Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating*, Review of Scientific Instruments **1997**, 68, 3277.
- [111] M. Wollenhaupt, A. Assion und T. Baumert In *Springer Handbook of Lasers and Optics*; F. Träger, Ed.; Springer Science+Business Media: New York, **2007**, S. 937-986.
- [112] D. W. McCamant, P. Kukura und R. A. Mathies: *Femtosecond time-resolved stimulated Raman spectroscopy: Application to the ultrafast internal conversion in beta-carotene*, Journal of Physical Chemistry A **2003**, 107, 8208-8214.
- [113] E. Papagiannakis, I. H. M. van Stokkum, M. Vengris, R. J. Cogdell, R. van Grondelle und D. S. Larsen: *Excited-state dynamics of carotenoids in light-harvesting complexes. 1. Exploring the relationship between the S1 and S* states*, J. Phys. Chem. B **2006**, 110, 5727-5736.

-
- [114] D. M. Niedzwiedzki, J. F. Kosciielecki, H. Cong, J. O. Sullivan, G. N. Gibson, R. R. Birge und H. A. Frank: *Ultrafast dynamics and excited state spectra of open-chain carotenoids at room and low temperatures*, Journal of Physical Chemistry B **2007**, *111*, 5984-5998.
- [115] D. M. Niedzwiedzki, J. O. Sullivan, T. Polívka, R. R. Birge und H. A. Frank: *Femtosecond time-resolved transient absorption spectroscopy of xanthophylls*, Journal of Physical Chemistry B **2006**, *110*, 22872-22885.
- [116] P. H. Vaccaro *Advanced series in physical chemistry: Molecular dynamics and spectroscopy by stimulated emission pumping*; World Scientific Publishers: New York, **1994**.
- [117] D. S. Larsen, E. Papagiannakis, I. H. M. van Stokkum, M. Vengris, J. T. M. Kennis und R. van Grondelle: *Excited state dynamics of beta-carotene explored with dispersed multi-pulse transient absorption*, Chemical Physics Letters **2003**, *381*, 733-742.
- [118] P. Tavan und K. Schulten: *The low-lying electronic excitations in long polyenes: a PPP-MRD-CL study*, Journal of Chemical Physics **1986**, *85*, 6602-6609.
- [119] C. C. Gradinaru, J. T. M. Kennis, E. Papagiannakis, I. H. M. van Stokkum, R. J. Cogdell, G. R. Fleming, R. A. Niederman und R. van Grondelle: *An unusual pathway of excitation energy deactivation in carotenoids: Singlet-to triplet conversion on an ultrafast timescale in a photosynthetic antenna*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A. **2001**, *98*, 2364-2369.
- [120] J. P. Zhang, R. Fujii, P. Qian, T. Inaba, T. Mizoguchi, Y. Koyama, K. Onaka, Y. Watanabe und H. Nagae: *Mechanism of the carotenoid-to-bacteriochlorophyll energy transfer via the S-1 state in the LH2 complexes from purple bacteria*, Journal of Physical Chemistry B **2000**, *104*, 3683-3691.
- [121] B. S. Hudson, B. E. Kohler und K. Schulten: *Linear Polyene Electronic-Structure and Potential Surfaces*, Excited States **1982**, *6*, 1-95.
- [122] G. Orlandi, F. Zerbetto und M. Z. Zgierski: *Theoretical-Analysis of Spectra of Short Polyenes*, Chemical Reviews **1991**, *91*, 867-891.
- [123] R. A. Auerbach, R. L. Christensen, M. F. Granville und B. E. Kohler: *Absorption and Emission of 2,12-Dimethyltridecahexaene*, Journal of Chemical Physics **1981**, *74*, 4-9.
- [124] W. J. Buma und F. Zerbetto: *The large $1(1)A(g)(-)-2(1)A(g)(-)C = C$ and C-C stretch vibronic interaction in all-trans polyenes*, Chemical Physics Letters **1998**, *289*, 118-124.

- [125] T. Kamisuki, M. Taya und S. Maeda: *Unusual frequency increases of the C=C stretching mode of polyenes and of the Kekule mode of benzene in S-1 states: Application of a simple valence bond model*, Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions **1996**, 92, 3481-3486.
- [126] S. Zilberg und Y. Haas: *Two-state model of antiaromaticity: The low lying singlet states*, Journal of Physical Chemistry A **1998**, 102, 10843-10850.
- [127] B. E. Kohler und V. Terpougov: *Electronic states of linear polyenes: High resolution spectroscopy of cis- and trans-1,3,5,7,9-decapentaene*, Journal of Chemical Physics **1998**, 108, 9586-9593.
- [128] H. A. Frank, J. A. Bautista, J. Josue, Z. Pendon, R. G. Hiller, F. P. Sharples, D. Gosztola und M. R. Wasielewski: *Effect of the solvent environment on the spectroscopic properties and dynamics of the lowest excited states of carotenoids*, Journal of Physical Chemistry B **2000**, 104, 4569-4577.
- [129] W. L. Liu, D. M. Wang, Z. R. Zheng, A. H. Li und W. H. Su: *Solvent effects on the S-0 -> S-2 absorption spectra of beta-carotene*, Chinese Phys B **2010**, 19, 013102.
- [130] H. Hayashi, T. Noguchi, M. Tasumi und G. H. Atkinson: *Vibrational Spectroscopy of Excited Electronic States in Carotenoids In vivo - Picosecond Time-Resolved Resonance Raman-Scattering*, Biophysical Journal **1991**, 60, 252-260.
- [131] F. S. Rondonuwu, Y. Watanabe, J. P. Zhang, K. Furuichi und Y. Koyama: *Internal-conversion and radiative-transition processes among the 1B(u)(+), 1B(u)(-) and 2A(g)(-) states of all-trans-neurosporene as revealed by subpicosecond time-resolved Raman spectroscopy*, Chemical Physics Letters **2002**, 357, 376-384.
- [132] H. Hashimoto, Y. Koyama, Y. Hirata und N. Mataga: *S1 and T1 Species of Beta-Carotene Generated by Direct Photoexcitation from the All-Trans, 9-Cis, 13-Cis, and 15-Cis Isomers as Revealed by Picosecond Transient Absorption and Transient Raman Spectroscopies*, Journal of Physical Chemistry **1991**, 95, 3072-3076.
- [133] T. Miki, Persönliches Gespräch, Heidelberg **2013**.
- [134] B. E. Kohler: *The Polyene 21ag State in Polyacetylene Photoinduced Absorption and Thermal-Isomerization*, Journal of Chemical Physics **1988**, 88, 2788-2792.
- [135] D. M. Niedzwiedzki, D. J. Sandberg, H. Cong, M. N. Sandberg, G. N. Gibson, R. R. Birge und H. A. Frank: *Ultrafast time-resolved absorption spectroscopy of geometric isomers of carotenoids*, Chemical Physics **2009**, 357, 4-16.

-
- [136] P. Kukura, D. W. McCamant und R. A. Mathies: *Femtosecond time-resolved stimulated Raman spectroscopy of the S-2 (1B(u)(+)) excited state of beta-carotene*, Journal of Physical Chemistry A **2004**, *108*, 5921-5925.
- [137] Z. G. Chen, C. Lee, T. Lenzer und K. Oum: *Solvent effects on the S-0(1(1)Ag(-)) -> S-2(1(1)B(u)(+)) transition of beta-carotene, echinenone, canthaxanthin, and astaxanthin in supercritical CO2 and CF3H*, Journal of Physical Chemistry A **2006**, *110*, 11291-11297.
- [138] H. Nagae, M. Kuki, R. J. Cogdell und Y. Koyama: *Shifts of the (1)a(G)(-)-]B-1(U)+ Electronic Absorption of Carotenoids in Nonpolar and Polar-Solvents*, Journal of Chemical Physics **1994**, *101*, 6750-6765.
- [139] L. Onsager: *Electric Moments of Molecules in Liquids*, Journal of American Chemical Society **1936**, *58*, 1486-1493.
- [140] M. Nicol, J. Swain, Y.-Y. Shum, R. Merin und R. H. H. Chen: *Solvent Stark Effekt and Spectral Shifts. II*, The Journal of Chemical Physics **1968**, *48*, 3587-3596.
- [141] J. Savolainen, T. Buckup, J. Hauer, A. Jafarpour, C. Serrat, M. Motzkus und J. L. Herek: *Carotenoid deactivation in an artificial light-harvesting complex via a vibrationally hot ground state*, Chemical Physics **2009**, *357*, 181-187.
- [142] S. Krawczyk und A. Daniluk: *Solvent Effects and Vibrational Dependence in Electrochromic Spectra of Carotenoids*, Chemical Physics Letters **1995**, *236*, 431-437.
- [143] S. Krawczyk und D. Olszowka: *Spectral broadening and its effect in Stark spectra of carotenoids*, Chemical Physics **2001**, *265*, 335-347.
- [144] S. Krawczyk und R. Luchowski: *Vibronic structure and coupling of higher excited electronic states in carotenoids*, Chemical Physics Letters, *submitted*.
- [145] R. Fujii, K. Furuichi, J. P. Zhang, H. Nagae, H. Hashimoto und Y. Koyama: *Cis-to-traps isomerization of spheroidene in the triplet state as detected by time-resolved absorption spectroscopy*, Journal of Physical Chemistry A **2002**, *106*, 2410-2421.
- [146] V. Lukes, N. Christensson, F. Milota, H. F. Kauffmann und J. Hauer: *Electronic ground state conformers of beta-carotene and their role in ultrafast spectroscopy*, Chemical Physics Letters **2011**, *506*, 122-127.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all den Personen bedanken, ohne deren mannigfaltige Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

An erster Stelle gilt mein Dank Herrn Professor Dr. Marcus Motzkus, der mir die Dissertation zu einem spannenden und aktuellen Thema ermöglicht hat. Seine ansteckende Begeisterung für die Erforschung der Carotinoide hat diese Arbeit geprägt, und die vielfältigen Fähigkeiten, die ich unter seiner Betreuung erwerben konnte, bereicherten die Zeit auch über das Fachliche hinaus.

Frau Professor Dr. Petra Tegeder danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Zu großem Dank bin ich Dr. Tiago Buckup für seine umfangreiche Betreuung dieser Arbeit sowohl in experimenteller als auch theoretischer Hinsicht verpflichtet. Nicht nur unsere interessanten wissenschaftlichen Diskussionen, auch die Tipps für eine magenfreundliche Ernährung werden mir in Erinnerung bleiben.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Jens Möhring für die unschätzbare Unterstützung bei den vielen technischen Herausforderungen im Labor oder bei den Simulationen und nicht zuletzt für die aufbauenden Worte und interessanten Unterhaltungen während der Kaffee- und Apfelpausen.

Meinen Kollegen und Freunden Dr. Christoph Pohling, Jean Rehbinder, Alexander Wipfler und Julia Herz danke ich für die kollegiale Unterstützung, die gute Atmosphäre, das viele gemeinsame Lachen, einige sehr schöne Abende und den einen oder anderen Keks. Vielen Dank für diese schöne gemeinsame Zeit!

Bei Dzmityr Starukhin, Philip Kraack und Takeshi Miki möchte ich mich für die fachliche und technische Unterstützung bedanken. Ich bin mir sicher, dass die weitere Untersuchung der Carotinoide bei dir in guten Händen liegt, Takeshi.

Den Master-Studenten Vivien Reuscher und Lukas Brückner danke ich für die erfrischende Erweiterung der Gruppe. Die Zusammenarbeit mit Vivien hat mir schon während ihres Vertiefungspraktikums viel Freude bereitet.

Eine große Bereicherung der Gruppe ist in Heidelberg mit Professor Dr. Hans-Robert Volpp zu uns gestoßen. Ich danke ihm nicht nur als dem Organisator des Studentenpraktikums, sondern auch als hilfsbereitem Ansprechpartner.

Für die technische Unterstützung im Labor zu Beginn dieser Arbeit in Marburg bedanke ich mich herzlich bei Marco Hill, der auch in der Heidelberger Zeit telefonisch für den einen oder anderen Rat zur Seite stand. Auch bei den feinmechanischen Werkstätten der Universitäten Marburg und Heidelberg sowie den Sekretariaten, insbesondere bei Sylvia Boganski und Annette Lischer aus Heidelberg, bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit.

Die Zeit der Doktorarbeit wurde durch den Kontakt zu meinen Freunden aus Treysa, Marburg und Heidelberg um viele schöne Erlebnisse bereichert. Vielen Dank vor allem an Christine und Anna, dass auch die großen Entfernungen kein Hindernis für unsere Freundschaft darstellen.

Mein größter Dank gilt schließlich meiner wundervollen Familie. Ohne die warmherzige und vielseitige Unterstützung meiner Eltern wäre die Entstehung dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Eine große Freude bereiten mir die gemeinsamen Aktivitäten mit meiner Schwester Eva, die so manchen Abend verschönern. Ganz besonders möchte ich mich bei meinem Freund Torsten für seine liebevolle Geduld und Unterstützung während dieser Arbeit bedanken. Ich freue mich auf die Erweiterung unserer eigenen kleinen Familie.