

Pump-Superkontinuum-Probe-Spektroskopie

von Carotinoiden in organischen Lösungsmitteln

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen
Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen

vorgelegt von

Florian Ehlers

aus Rotenburg an der Wümme

Göttingen, den 10.08.2010

Referent: Prof. Dr. Jürgen Troe
Koreferentin: Dr. Kawon Oum

Tag der mündlichen Prüfung: 12.10.2010

Danksagung

Mein herzlicher Dank geht an Prof. Dr. Jürgen Troe für die Aufnahme in seine Abteilung und die Bereitstellung der großartigen experimentellen Möglichkeiten.

Ganz besonders möchte ich mich auch bei Dr. Kawon Oum und Prof. Dr. Thomas Lenzer für die intensive Betreuung während meiner Promotion bedanken. Sie haben mir mit Rat und Tat zur Seite gestanden und haben mich stets mit neuen interessanten Projekten für das PSCP-Experiment versorgt.

Reinhard Bürsing danke ich für umfangreiche technische Unterstützung. Die von ihm entworfenen und instand gehaltenen Messzellen haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, und auch bei anderen technischen Problemen war er immer der erste Ansprechpartner.

Bei Prof. Dr. Nikolaus Ernsting und Dr. Luís Lustres möchte ich mich bedanken für die umfangreiche Hilfestellung beim Aufbau des PSCP-Experimentes. Zahlreiche Elemente des Versuchsaufbaus sind Neu- oder Weiterentwicklungen aus der Arbeitsgruppe Prof. Ernsting. Auch die verwendete Software zur Aufnahme und Bearbeitung der transienten Spektren wurde von Prof. Ernsting zur Verfügung gestellt.

Mirko Scholz danke ich für die Entwicklung und Bereitstellung des Softwarepaketes „NGlobal_Analysis“ zur globalen Analyse der PSCP-Daten sowie für die umfangreiche Unterstützung bei dessen Anwendung.

Ein großes Dankeschön geht außerdem an Jürgen Bienert und Jens Schimpfhauser vom Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie für die Analyse und Aufreinigung der Carotinoid-Proben. Die Mehrzahl der verwendeten Carotinoide wurde großzügig zur Verfügung gestellt von Dr. Hansgeorg Ernst von der BASF AG. Hierfür bedanke ich mich sehr herzlich.

Zu Dank verpflichtet bin ich auch den Werkstätten für Feinmechanik, Optik und Elektronik am Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie, ohne deren tatkräftige Unterstützung der Aufbau eines so komplexen Experimentes nicht in so kurzer Zeit möglich gewesen wäre.

Prof. Dr. Tomáš Polívka danke ich für seine Einladung zu einem Gastaufenthalt am Institut für physikalische Biologie der Südböhmischen Universität. Die dort gemachten Erfahrungen waren hilfreich für meine eigenen experimentellen Arbeiten.

Für Unterstützung bei der täglichen Laborarbeit danke ich Kai Golibrzuch, Robin Khan, Julia Kuhnt, Steffen Schubert, Christoph Steinsiek und Arne Walter.

Für die Finanzierung meiner Promotion bedanke ich mich herzlich beim Fonds der chemischen Industrie sowie bei der Georg-August-Universität Göttingen.

Meinen lieben Eltern, Annette und Bernd Ehlers, und meinen Schwiegereltern, Rosemarie und Hellmut Nolte, danke ich herzlich für ihre Unterstützung während meiner Promotion. Sie sind mir ein wertvoller Rückhalt gewesen.

Mein größtes Dankeschön geht an meine Frau Nina Ehlers. Ohne ihre Unterstützung hätte ich diese Dissertation sicher nicht zum Abschluss bringen können. Sie hat immer Verständnis für mich gehabt, wenn die Labortage länger ausfielen als geplant, hat sich mit mir über Erfolge gefreut, mich nach Rückschlägen aufgebaut und mir Kraft gegeben. Sie und unsere beiden Kinder, Jonas und Helena Leandra, sind mein ganzes Glück. Danke für alles!

Curriculum Vitae

Florian Ehlers

geboren am 18.01.1982 in Rotenburg an der Wümme

Juni 2007 bis Mai 2009	Stipendiat des Fonds der Chemischen Industrie
seit März 2007	Promotionsstudium an der Universität Göttingen im Fach Chemie
26.01.2007	Abschluss der Diplomprüfung
September 2005 bis November 2005	Erasmus-Aufenthalt an der Universität Stockholm
Dezember 2003 bis Januar 2007	Stipendiat der Studienstiftung des Deutschen Volkes
12.09.2002	Immatrikulation an der Georg-August-Universität Göttingen für das Fach Chemie
Juli 2001 bis Mai 2002	Zivildienst am Universitätsklinikum Göttingen
18.06.2001	Allgemeine Hochschulreife am St.-Viti Gymnasium Zeven

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Promotionsarbeit wurde ein Experiment zur Pump-Superkontinuum-Probe-Spektroskopie (PSCP) neu aufgebaut, getestet, optimiert und für eine Reihe von Studien an Carotinoiden in organischen Lösungsmitteln eingesetzt. Damit wurde die Möglichkeit geschaffen, transiente Spektren in einem spektralen Fenster von 350 – 770 nm mit Zeitauflösungen von besser als 100 fs zu messen.

Es wurden transiente Spektren von β -Carotin in *n*-Hexan, Tetrahydrofuran und Aceton gemessen. Die erhaltenen PSCP-Signale wurden einer globalen Analyse unterzogen und auf diese Weise die Zeitkonstanten τ_1 und τ_2 der beiden inneren Konversionsprozesse ermittelt.

Ferner wurden Untersuchungen an einer Reihe von Xanthophyllen mit systematisch variierten Sauerstoffsubstituenten durchgeführt. Es wurden Messungen vorgenommen für die Moleküle Adonirubin, Adonixanthin, Astaxanthin, Canthaxanthin, Cryptoxanthin, Echinenon, 3-Hydroxy-Echinenon, 3'-Hydroxy-Echinenon und Zeaxanthin. Der Einfluss von Anzahl und Position der Sauerstoffsubstituenten auf die Dynamik der angeregten Zustände wurde ermittelt.

Es wurden außerdem Messungen an verschiedenen carbonylsubstituierten Apocarotinoiden durchgeführt. Transiente Spektren von 3',4'-Didehydro- β , ψ -carotin-16'-al, 4'-Apo- β , ψ -carotin-4'-al, 12'-Apo- β -carotin-12'-al, 8'-Apo- β -carotin-8'-säure, 12'-Apo- β -carotin-12'-säure, 8,8'-Diapocarotin-8,8'-dial und 8,8'-Diapocarotin-8,8'-disäurediethylester wurden aufgenommen und die Abhängigkeit der Dynamik angeregter Zustände von der Wahl des Lösungsmittels untersucht.

Am Beispiel von β -Carotin wurde eine Studie zur Klärung der physikalischen Natur des sogenannten S*-Zustandes durchgeführt. Mithilfe der PSCP-Technik sowie temperaturabhängiger statischer Absorptionsspektroskopie konnte gezeigt werden, dass es sich bei diesem Zustand mit großer Wahrscheinlichkeit um den schwingungsangeregten Grundzustand S₀* handelt.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	iii
Curriculum Vitae	vii
Zusammenfassung	ix
1 Einleitung	1
1.1 Kurze Geschichte der Carotinoidforschung	1
1.2 Struktur und Nomenklatur	6
1.3 Photophysik der Carotinoide	10
1.3.1 Das Absorptionsspektrum	10
1.3.2 Elektronische Zustände	12
1.3.3 Dynamik angeregter Zustände	19
2 Experimenteller Aufbau	23
2.1 PSCP-Konzept	23
2.2 Lasersystem	26
2.3 NOPAs	28
2.4 Optischer Aufbau	31
2.5 Probenbereitung und -zufuhr	34
2.6 Durchführung und Messablauf	35

2.7	Zeitauflösung	36
3	Auswertung der gewonnenen Daten	39
3.1	Aufarbeitung der Rohdaten	39
3.2	Verwendete Software	43
3.3	Parametrisierung der Spektren	44
3.4	Globale Analyse der PSCP-Daten	47
4	β-Carotin	53
4.1	Statische Absorptionsspektren	54
4.2	Lösungsmittelsignal	56
4.3	PSCP-Signale	58
4.3.1	Hexan	58
4.3.2	Aceton	60
4.3.3	Tetrahydrofuran	62
4.4	Globale Analyse und Zeitkonstanten	64
5	Xanthophylle	67
5.1	Statische Absorptionsspektren	72
5.2	Lösungsmittelsignale	76
5.3	PSCP-Signale	78
5.3.1	Cryptoxanthin	78
5.3.2	Zeaxanthin	80
5.3.3	Adonixanthin	82
5.3.4	Echinenon	84
5.3.5	3-Hydroxy-Echinenon	86
5.3.6	3'-Hydroxy-Echinenon	88
5.3.7	Adonirubin	90
5.3.8	Astaxanthin	92
5.3.9	Canthaxanthin	94
5.4	Globale Analyse und Zeitkonstanten	96

6	Apocarotinoide	99
6.1	8,8'-Diapocarotin-8,8'-dial	101
6.1.1	Statische Absorptionsspektren	101
6.1.2	Lösungsmittelsignal	104
6.1.3	PSCP-Signale	106
6.2	8,8'-Diapocarotin-8,8'-disäurediethylester	114
6.2.1	Statische Absorptionsspektren	114
6.2.2	Lösungsmittelsignal	116
6.2.3	PSCP-Signale	118
6.3	8'-Apo- β -carotin-8'-säure	124
6.3.1	Statische Absorptionsspektren	124
6.3.2	Lösungsmittelsignal	125
6.3.3	PSCP-Signale	126
6.4	12'-Apo- β -carotin-12'-säure	130
6.4.1	Statische Absorptionsspektren	130
6.4.2	Lösungsmittelsignal	130
6.4.3	PSCP-Signale	132
6.5	3',4'-Didehydro- β , ψ -carotin-16'-al	144
6.5.1	Statisches Absorptionsspektrum	144
6.5.2	Lösungsmittelsignal	144
6.5.3	PSCP-Signal	146
6.6	4'-Apo- β , ψ -carotin-4'-al	148
6.6.1	Statische Absorptionsspektren	148
6.6.2	Lösungsmittelsignal	149
6.6.3	PSCP-Signal	150
6.7	12'-Apo- β -carotin-12'-al	154
6.7.1	Statische Absorptionsspektren	154
6.7.2	Lösungsmittelsignal	154
6.7.3	PSCP-Signale	156
6.8	Globale Analyse und Zeitkonstanten	168

7	Neue Erkenntnisse über den S*-Zustand	173
7.1	Der S*-Zustand	173
7.2	Der „heiße“ Grundzustand	175
7.3	PSCP-Spektren neu interpretiert	181
7.4	Fortgeschrittene Globale Analyse	185
7.5	Diskussion	189
8	Ausblick	193
	Literaturverzeichnis	195
	Index	206

Abbildungsverzeichnis

1.1	Strukturformel des β -Carotins	3
1.2	Strukturformel des Lycopins	7
1.3	Strukturformel des Retinols	7
1.4	Nummerierung der Kohlenstoffatome	7
1.5	8,8'-Diapocarotin-8,8'-dial (Crocetindialdehyd)	10
1.6	Absorptionsspektrum von β -Carotin in <i>n</i> -Hexan	13
1.7	Schematische Darstellung des Drei-Zustände-Modells	14
1.8	Absorptions- und Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit von der Konjugationslänge	18
1.9	Peridinin	21
1.10	12'-Apo- β -carotin-12'-al	21
2.1	Schematische Darstellung des „Hurricane“-Lasersystems	27
2.2	Aufbau der verwendeten NOPAs	30
2.3	Schematische Darstellung des PSCP-Versuchsaufbaus	32
2.4	Typisches Lösungsmittelsignal von <i>n</i> -Hexan . .	37
2.5	Gauß-Anpassung der Raman-Signale von <i>n</i> -Hexan	38

3.1	Typisches Signal bei gestörtem Probestrahl . . .	41
3.2	Typisches invertiertes Signal (grau: normales Signal zum Vergleich)	42
3.3	Parametrisierung des transienten Spektrums von β,β -Carotin in <i>n</i> -Hexan	46
3.4	PSCP-Signale für β -Carotin in Hexan (hellgraue Kreise) im Vergleich mit der Fitfunktion aus der globalen Analyse (schwarze Linie).	50
3.5	PSCP-Signale für β -Carotin in Hexan (hellgraue Kreise) im Vergleich mit der Fitfunktion aus der globalen Analyse (schwarze Linie).	51
4.1	Strukturformel des β -Carotins	53
4.2	Absorptionsspektren von β,β -Carotin in organi- schen Lösungsmitteln	54
4.3	Vergrößerung der Spektren aus Abb. 4.2. Schwarz: <i>n</i> -Hexan. Rot: Aceton. Grün: THF.	55
4.4	Signale der reinen Lösungsmittel für die β -Carotin- Messungen.	57
4.5	PSCP-Signale für β -Carotin in Hexan.	59
4.6	PSCP-Signale für β -Carotin in Aceton.	61
4.7	PSCP-Signale für β -Carotin in Tetrahydrofuran.	63
5.1	Strukturformeln der untersuchten Xanthophylle, im Vergleich mit β -Carotin, Teil A	69
5.2	Strukturformeln der untersuchten Xanthophylle, Teil B	70
5.3	Statische Absorptionsspektren der untersuchten Xanthophylle	74
5.4	Vergrößerung der statischen Absorptionsspek- tren der Xanthophylle	75

5.5	PSCP-Signale für Cryptoxanthin (OH,H:H,H) in Aceton.	79
5.6	PSCP-Signale für Zeaxanthin (OH,H:H,OH) in THF.	81
5.7	PSCP-Signale für Adonixanthin (OH,O:H,OH) in Aceton.	83
5.8	PSCP-Signale für Echinenon (H,O:H,H) in Aceton.	85
5.9	PSCP-Signale für 3-Hydroxy-Echinenon (OH,O:H,H) in Aceton.	87
5.10	PSCP-Signale für 3'-Hydroxy-Echinenon (H,O:H,OH) in Aceton.	89
5.11	PSCP-Signale für Adonirubin (OH,O:O,H) in Aceton.	91
5.12	PSCP-Signale für Astaxanthin (OH,O:O,OH) in Aceton.	93
5.13	PSCP-Signale für Canthaxanthin (H,O:O,H) in Aceton.	95
6.1	Strukturformeln der Apocarotinoide a)	100
6.2	Strukturformeln der Apocarotinoide b)	101
6.3	Statische Absorptionsspektren von 8,8'-Diapocarotin-8,8'-dial	102
6.4	PSCP-Signale für 8,8'-Diapocarotin-8,8'-dial in Methanol.	107
6.5	PSCP-Signale für 8,8'-Diapocarotin-8,8'-dial in Acetonitril.	109
6.6	PSCP-Signale für 8,8'-Diapocarotin-8,8'-dial in Aceton.	111
6.7	PSCP-Signale für 8,8'-Diapocarotin-8,8'-dial in Tetrahydrofuran.	113

6.8	Statische Absorptionsspektren von 8,8'-Diapocarotin-8,8'-disäurediethylester	115
6.9	PSCP-Signale für 8,8'-Diapocarotin-8,8'-disäurediethylester in Acetonitril.	119
6.10	PSCP-Signale für 8,8'-Diapocarotin-8,8'-disäurediethylester in Aceton.	121
6.11	PSCP-Signale für 8,8'-Diapocarotin-8,8'-disäurediethylester in Tetrahydrofuran.	123
6.12	Statische Absorptionsspektren von 8'-Apo- β -carotin-8'-säure	125
6.13	PSCP-Signale für 8'-Apo- β -carotin-8'-säure in Acetonitril.	127
6.14	PSCP-Signale für 8'-Apo- β -carotin-8'-säure in Tetrahydrofuran.	129
6.15	Statische Absorptionsspektren von 12'-Apo- β -carotin-12'-säure	131
6.16	PSCP-Signale für 12'-Apo- β -carotin-12'-säure in Methanol.	133
6.17	PSCP-Signale für 12'-Apo- β -carotin-12'-säure in Acetonitril.	135
6.18	PSCP-Signale für 12'-Apo- β -carotin-12'-säure in Ethanol.	137
6.19	PSCP-Signale für 12'-Apo- β -carotin-12'-säure in Aceton.	139
6.20	PSCP-Signale für 12'-Apo- β -carotin-12'-säure in Tetrahydrofuran.	141
6.21	PSCP-Signale für 12'-Apo- β -carotin-12'-säure in <i>iso</i> -Oktan.	143
6.22	Statisches Absorptionsspektrum von 3',4'-Didehydro- β , ψ -carotin-16'-al	145

6.23	PSCP-Signale für 3',4'-Didehydro- β , ψ -carotin-16'-al in <i>n</i> -Hexan.	147
6.24	Statische Absorptionsspektren von 4'-Apo- β , ψ -carotin-4'-al	148
6.25	PSCP-Signale für 4'-Apo- β , ψ -carotin-4'-al in <i>n</i> -Hexan.	151
6.26	PSCP-Signale für 4'-Apo- β , ψ -carotin-4'-al in Methanol.	153
6.27	Statische Absorptionsspektren von 12'-Apo- β -carotin-12'-al	155
6.28	PSCP-Signale für 12'-Apo- β -carotin-12'-al in <i>n</i> -Hexan.	157
6.29	PSCP-Signale für 12'-Apo- β -carotin-12'-al in <i>iso</i> -Oktan.	159
6.30	PSCP-Signale für 12'-Apo- β -carotin-12'-al in Diisopropylether.	161
6.31	PSCP-Signale für 12'-Apo- β -carotin-12'-al in Tetrahydrofuran.	163
6.32	PSCP-Signale für 12'-Apo- β -carotin-12'-al in Acetonitril.	165
6.33	PSCP-Signale für 12'-Apo- β -carotin-12'-al in Methanol.	167
7.1	Strukturformel des Spirilloxanthins	173
7.2	Temperaturabhängige Absorptionsspektren von β , β -Carotin in <i>n</i> -Hexan	177
7.3	<i>T</i> -abh. Absorptionsspektren von β -Carotin in <i>n</i> -Hexan, korrigiert	178
7.4	Statische Differenzspektren von β , β -Carotin in <i>n</i> -Hexan	179
7.5	PSCP-Spektren von β , β -Carotin in <i>n</i> -Hexan	183

7.6	PSCP-Spektren von β,β -Carotin bei 2, 12 und 24 ps.	184
7.7	SADS von β -Carotin in <i>n</i> -Hexan	187
7.8	SADS von β -Carotin in <i>n</i> -Hexan bei 27.0 ps . .	188

Tabellenverzeichnis

1.1	Bezeichner für Endgruppen nach IUPAC ^[28] . . .	9
4.1	Ergebnisse der Globalen Analyse der PSCP-Daten für β -Carotin	64
5.1	Nomenklatur der untersuchten Xanthophylle . .	71
5.2	Anregungswellenlänge und Zeitauflösung der PSCP-Messungen an Xanthophyllen	77
5.3	Resultate der globalen Analyse der PSCP-Messungen an Xanthophyllen	97
6.1	Peakpositionen des 0-0-Übergangs von 8'-Diapocarotin-8,8'-dial	103
6.2	Peakpositionen des ersten erkennbaren vibronischen Übergangs von 8,8'-Diapocarotin-8,8'-disäurediethylester	116
6.3	Absorptionsmaxima von 12'-Apo- β -carotin-12'-al in organischen Lösungsmitteln	155
6.4	Resultate der globalen Analyse der PSCP-Messungen an Apocarotinoiden, Teil a)	169

6.5 Resultate der globalen Analyse der PSCP-Messungen an Apocarotinoiden, Teil b) 170

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Kurze Geschichte der Carotinoidforschung

Seit jeher sind die Menschen fasziniert von der Farbenpracht, die die Blüten und Früchte zahlreicher Pflanzen darbieten. Viele dieser Färbungen werden von einer Klasse von organischen Pigmenten hervor gerufen, die heute unter dem Namen „Carotinoide“ bekannt ist.

Die Carotinoide gehören neben den Chlorophyllen zu den in der Natur am weitesten verbreiteten organischen Pigmenten. Sie zeigen gelbe, orangene, rote und purpurne Farbtöne. Sie kommen in sämtlichen Pflanzen vor, allerdings wird ihre Farbe dort häufig vom Grün des Chlorophylls überdeckt. Blüten und Früchte dagegen verdanken ihre Farbe oft hauptsächlich oder ausschließlich den Carotinoiden, zum Beispiel die Blüten der Rosen (*Rosaceae*) oder die Frucht der Tomate (*Solanum lycopersicum*). Viele Mikroorganismen sind ebenfalls

in der Lage, Carotinoide zu synthetisieren, beispielsweise die Purpurbakterien.

Tiere sind dagegen auf die Zufuhr von Carotinoiden mit der Nahrung angewiesen. Auch im Tierreich werden zahlreiche Färbungen durch Carotinoide hervorgerufen, etwa das Rosa der Flamingos (*Phoenicopteridae*), die rote Farbe der Hummer (*Homarus*), das Rot des Lachs fleisches (z. B. *Salmo salar*), die Rot- und Orangetöne der verschiedenen Marienkäferarten (*Coccinellidae*) und viele andere mehr.

Der namensgebende Farbstoff dieser Stoffgruppe, das Carotin, wurde erstmalig 1831 von Heinrich Wilhelm Ferdinand Wackenroder (1798-1854) aus der Karotte (*Daucus carota* ssp. *sativus*) isoliert. 1837 extrahierte Berzelius den gelben Farbstoff des Herbstlaubes und bezeichnete ihn als „Xanthophyll“^[7], ein Name, der auch heute noch für die sauerstoffs substituierten Derivate der Carotine Verwendung findet. Dies waren die ersten Arbeiten zu Carotinoiden, auch wenn damals noch nicht klar war, dass die Carotine und die Xanthophylle zu einer gemeinsamen Stoffklasse gehörten. Ebenso wenig war bekannt, dass es sich in beiden Fällen um Gemische verschiedener Farbstoffe handelte. Dies erkannte erst Anfang des 20. Jahrhunderts Michail Tswett. Mit Hilfe der von ihm erfundenen Technik der Säulenchromatographie gelang ihm die Trennung dieser beiden Stoffgemische. Das Konzept der Carotinoide als Stoffklasse, die sowohl die Carotine als auch die Xanthophylle enthält, geht auf seine Arbeiten zurück.

Die korrekte Summenformel für die Carotine ($C_{40}H_{56}$) fanden 1907 Richard Willstätter und Walter Migé. Sie stellten außerdem fest, dass das Blattgelb sowohl Carotine als auch Xanthophylle enthielt, und konnten beide Stoffgruppen in kristalliner Form aus Brennessel extrakt gewinnen.^[60] Sie erkannten

aufgrund der Summenformeln die enge Verwandtschaft zwischen Carotinen und Xanthophyllen. Willstätter erhielt im Jahr 1915 für seine Arbeiten zu den Pflanzenfarbstoffen den Nobelpreis in Chemie.

Die Strukturaufklärung des β -Carotins, des Hauptbestandteiles von Carotin, gelang 1930 dem Schweizer Chemiker Paul Karrer.^[30] Er schlug eine punktsymmetrische Polyenstruktur mit β -Jonon-Endgruppen vor (siehe Abb. 1.1). In der gleichen Publikation schlug Karrer auch Strukturen für Lycopin und Squalen vor, die sich später ebenfalls als zutreffend herausstellten. Karrer erhielt im Jahre 1937 den Nobelpreis für Chemie, unter anderem für seine Arbeiten über die Struktur der Carotinoide. Die Totalsynthese des β -Carotins gelang Karrer und Eugster 1950.^[29] Im gleichen Jahr wurden auch von Inhoffen et al.^[27] und Milas et al.^[39] Totalsynthesen des β -Carotins durchgeführt. Eine der von Inhoffen vorgeschlagenen Synthesen wurde bei Roche zu einem technischen Prozess weiter entwickelt. In den folgenden Jahrzehnten konnten Totalsynthesen für zahlreiche weitere Carotinoide entwickelt werden.^[4]

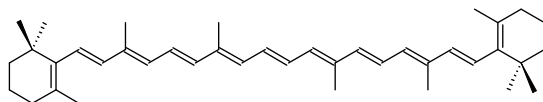


Abbildung 1.1: Strukturformel des β -Carotins

Bereits 1921 vermuteten Steenbock et al. einen Zusammenhang zwischen dem Blattgelb und dem Vitamin A.^[54] In der Folgezeit nahmen sich mehrere Wissenschaftler dieser Frage an und kamen zu teilweise widersprüchlichen Ergebnissen. Paul Karrer, Beth von Euler und Hans von Euler konnten schließlich 1929 zeigen, dass das β -Carotin tatsächlich einen künstlich herbei geführten Vitamin-A-Mangel bei Ratten zu beseitigen vermochte.^[20] Offenbar wurde das β -Carotin von den Ratten zu Vitamin A verstoffwechselt, es wirkte als Provitamin. Spätere Studien konnten auch für andere Tierarten und den Menschen eine Provitaminwirkung des β -Carotins zeigen.

Während das wissenschaftliche Interesse an den Carotinoiden anfangs im Wesentlichen in ihrer intensiven Farbigkeit begründet lag, so rückten bald auch ihre biologischen Funktionen in den Vordergrund. Da Carotine und Xanthophylle in Blättern zusammen mit dem Chlorophyll auftreten, lag es nahe, einen Zusammenhang dieser Farbstoffe mit der Photosynthese zu vermuten. Willstätter und Stoll führten Untersuchungen in dieser Richtung durch. Es gelang ihnen jedoch nicht, einen Zusammenhang der Carotinoide mit Photosyntheseprozessen nachzuweisen.^[61] Diesen Nachweis führten 1943 Dutton et al.^[17] Sie konnten am Beispiel der Kieselalge *Nitzschia Closterium* zeigen, dass von Fucoxanthin absorbiertes Licht zur Chlorophyll-Fluoreszenz beiträgt, dass also ein Energietransfer vom Carotinoid zum Chlorophyll stattfinden muss. Carotinoide können auf diese Weise den Absorptionsbereich des Chlorophylls beträchtlich erweitern und damit die Effizienz der Photosynthese erhöhen.

Eine weitere Funktion von Carotinoiden in Photosynthese betreibenden Organismen ist der Schutz der Photosynthesezentren vor der Oxidation durch Singulett-Sauerstoff. Bereits

1955 konnten Stanier et al. zeigen, dass ein farbloser Mutant des Nichtschwefelpurpurbakteriums *Rhodospseudomonas sphaeroides*, dem die Carotinoide der Wildform fehlten, in Gegenwart von Luft Lichtempfindlichkeit zeigte.^[24] Der Mutant war im Licht unter aeroben Bedingungen nicht lebensfähig. Offenbar wirkte das Bakteriochlorophyll in Gegenwart von Sauerstoff als Photosensibilisator, ein Effekt, der durch die Anwesenheit von Carotinoiden verhindert wurde. Heute ist bekannt, dass Carotinoide sowohl den Triplett-Zustand des (Bakterio-)Chlorophylls, als auch den Singulett-Zustand von molekularem Sauerstoff löschen können. Diese Schutzfunktion macht die Carotinoide lebensnotwendig für alle Sauerstoff atmenden, phototrophen Lebensformen.

1.2 Struktur und Nomenklatur

Die IUPAC Kommission für Nomenklatur in der Organischen Chemie und die IUPAC-IUB Kommission für Biochemische Nomenklatur haben 1974 Regeln für die halbsystematische Benennung von Carotinoiden eingeführt.^[28] In diesem Zusammenhang wurde auch eine Definition dieser Stoffklasse festgelegt. Der Autor hält es nicht für notwendig, die Regeln an diese Stelle vollständig wiederzugeben. Stattdessen seien im Folgenden chemische Struktur und Nomenklatur der Carotinoide kurz zusammen gefasst, soweit sie für diese Arbeit von Bedeutung sind.

Der Grundkörper der Carotinoide ist das Lycopin, ein Tetraterpen, also aus acht Isopren-Einheiten aufgebaut. Es weist die Besonderheit auf, dass die Isopreneinheiten in der Mitte des Moleküls eine Schwanz-Schwanz-Verknüpfung zeigen, so dass die Methyl-Seitenketten dort nicht in 1,5-, sondern in 1,6-Stellung zueinander stehen (siehe Abb. 1.2). Carotinoide, die sich aus diesem Grundkörper durch Zyklisierung, Hydrierung, Dehydrierung, oder durch Verschiebung von Seitenketten oder Doppelbindungen ableiten lassen, werden als „Carotine“ bezeichnet. Stoffe, die zusätzlich Sauerstoffsubstituenten aufweisen, nennt man „Xanthophylle“.

Carotinoide, deren Kohlenstoffkette im Vergleich zum Lycopin verkürzt ist, werden als „Apocarotinoide“ bezeichnet. Zur Abgrenzung nennt man die Carotinoide mit vollständiger Kette gelegentlich C₄₀-Carotinoide (C₄₀-Carotine bzw. C₄₀-Xanthophylle). Carotinoide mit einer verlängerten Kohlenstoffkette werden als „höhere Carotinoide“ bezeichnet.

Notwendige Bedingung für die Zuordnung zur Gruppe der Apocarotinoide ist das Vorhandensein der beiden zentralen

Methylgruppen. Ist die Kohlenstoffkette so stark verkürzt, dass diese Bedingung nicht mehr erfüllt wird, so zählt man die entsprechende Verbindung nicht zu den Carotinoiden (zum Beispiel beim Retinol, Abb. 1.3).

Die Nummerierung der Kohlenstoffatome erfolgt derart, dass zuerst die Kohlenstoffatome des Polyen-Rückgrats bis zum Symmetriezentrum durchnummeriert werden, danach die Methyl-Seitenketten. Die Atome der anderen Molekülhälfte werden auf die gleiche Weise nummeriert und zur Unterscheidung mit einem Strich gekennzeichnet (siehe Abb. 1.4).

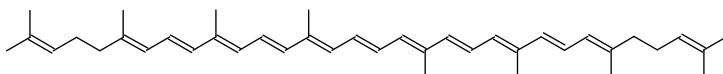


Abbildung 1.2: Strukturformel des Lycopins

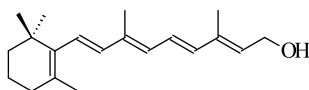


Abbildung 1.3: Strukturformel des Retinols

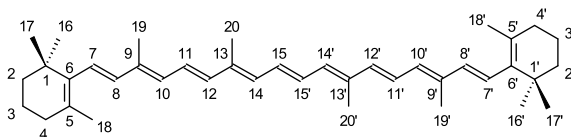


Abbildung 1.4: Nummerierung der Kohlenstoffatome

Die halbsystematischen Namen aller Carotinoide werden vom Stammmamen Carotin abgeleitet. Die genaue Bezeichnung

eines bestimmten Carotinoids hängt von den beiden Endgruppen ab, die jeweils von den C-Atomen 1-6 sowie 16-18 jeder Molekülhälfte gebildet werden. Die Art der Endgruppe wird jeweils durch einen griechischen Buchstaben kenntlich gemacht. Die Regeln der IUPAC sehen sechs verschiedene Endgruppen vor, eine acyclische (ψ), eine Cyclopentangruppe (κ), zwei Cyclohexengruppen (β, ϵ) und zwei Arylgruppen (ϕ, χ) (siehe Tab. 1.1). Die Endgruppen-Bezeichner werden durch ein Komma getrennt dem Stammnamen voran gestellt. Das β -Carotin (Abb. 1.1) heißt damit nach der halbsystematischen Benennung β, β -Carotin, das Lycopin (Abb. 1.2) erhält den Namen ψ, ψ -Carotin.

Bei Carotinoiden mit Sauerstoffsubstituenten wird gemäß der Nomenklaturregeln der allgemeinen organischen Chemie vorgegangen. Der Substituent mit der höchsten Priorität bestimmt die Endung des Namens, die anderen Substituenten werden als Präfix dem Namen vorangestellt. Die Priorität der Substituenten nimmt gemäß folgender Reihe ab: Carbonsäure, Ester einer Carotinoidsäure, Aldehyd, Keton, Alkohol, Ester eines Carotinoidalkohols. Sauerstoffbrücken werden durch die Vorsilbe „Epoxy“ gekennzeichnet, wobei die Lokanten der beiden beteiligten Kohlenstoffatome dem Präfix voran gestellt werden.

Apocarotinoide werden durch das Präfix „Apo“ vor dem Namen der unverkürzten Form gekennzeichnet. Die Stelle der Verkürzung wird vor dem Präfix angegeben. Carotinoide mit beidseitig verkürzter Kette werden „Diapo“ genannt. Fehlen mehr als 5 Kohlenstoffatome auf einer Seite der Kette, so ist für diese Seite eine Angabe der Endgruppe sinnlos (siehe z. B. Crocetindialdehyd, Abb. 1.5).



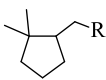
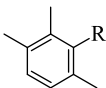
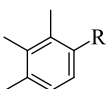
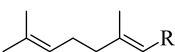
β	
ϵ	
κ	
ϕ	
χ	
ψ	

Tabelle 1.1: Bezeichner für Endgruppen nach IUPAC^[28]

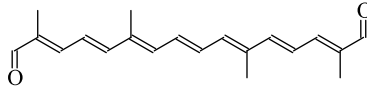


Abbildung 1.5: 8,8'-Diapocarin-8,8'-dial (Crocetindialdehyd)

1.3 Photophysik der Carotinoide

1.3.1 Das Absorptionsspektrum

Das auffälligste Merkmal der Carotinoide ist ihre intensive Farbigkeit. Es lag daher nahe, zu ihrer Untersuchung spektroskopische Methoden im Bereich des sichtbaren Spektrums anzuwenden. In den 1930er Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen zur Absorption der Carotinoide durchgeführt. Während zu Beginn die Spektren noch auf photographischem Film aufgezeichnet wurden, gewannen mit der Zeit photoelektrische Methoden zunehmend an Bedeutung. Im Laufe der vierziger Jahre wurde die photoelektrische Spektrophotometrie zu einer Routinemethode weiter entwickelt, was sich günstig auf die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Spektren auswirkte.^[4]

Typische Carotinoide zeigen eine breite Absorptionsbande im Spektralbereich zwischen 400 nm und 600 nm, die im Falle der Carotine eine ausgeprägte Vibrationsstruktur aufweist. Bei den Xanthophyllen ist diese Vibrationsstruktur häufig schwächer oder gar nicht vorhanden. Die Lage der Absorptionsmaxima der Carotinoide werden von verschiedenen Faktoren bestimmt. Erwartungsgemäß nimmt mit der Anzahl konjugierter Doppelbindungen ihre Wellenlänge zu. Carbonylsubstituenten in Konjugation zum Polyenrückgrat führen ebenfalls zu einer bathochromen Verschiebung. Epoxidfunktionen hingegen üben einen hypsochromen Einfluss aus. Weiterhin zeigen *cis*-Isomere

gegenüber der *trans*-Form hypsochrome Verschiebung. Auch die Lösungsumgebung zeigt Auswirkungen auf das Absorptionsverhalten. Mit steigender Polarisierbarkeit zeigt sich das Spektrum zunehmend rotverschoben.

In der Anfangszeit der Carotinoid- und Polyenforschung wurde allgemein angenommen, die starke Absorptionsbande stamme von einer Anregung des Moleküls aus dem Grundzustand in den niedrigsten angeregten Singulettzustand. Im Jahr 1972 konnten jedoch Hudson und Kohler am Beispiel von α,ω -Diphenyloctatetraen zeigen, dass es noch einen energetisch niedriger liegenden Zustand geben musste.^[26] Dieser niedrigere Zustand wird heute als der S_1 -Zustand bezeichnet.

1.3.2 Elektronische Zustände

Die photophysikalischen Eigenschaften der Carotinoide werden entscheidend von der Symmetrie ihrer elektronischen Zustände bestimmt. Die meisten Carotinoide sind annähernd C_{2h} -symmetrisch gebaut. Von dieser Punktgruppe leiten sich die Symmetriebezeichnungen der elektronischen Zustände ab. Der Grundzustand S_0 eines Carotinoids weist allgemein die Symmetrie ${}^1A_g^-$ auf. Der S_1 -Zustand zeigt die gleiche Symmetrie, daher sind Ein-Photonen-Übergänge zwischen Grundzustand und erstem angeregten Zustand verboten. Der energetisch höher liegende S_2 -Zustand dagegen ist ein ${}^1B_u^+$ -Zustand, die Absorption vom Grundzustand dorthin ist daher erlaubt. Dieser Übergang ist für die intensive Absorptionsbande der Carotinoide im sichtbaren Spektralbereich verantwortlich. Die Absorptionsbande des S_0 – S_2 -Übergangs zeigt im Falle der Carotine eine charakteristische Drei-Peak-Struktur. Die Peaks entsprechen den drei untersten Schwingungszuständen des S_2 und zeigen einen Energieabstand von etwa 1350 cm^{-1} . Der $0 - 1$ -Übergang zeigt dabei die intensivste Bande.

Abbildung 1.6 zeigt das Absorptionsspektrum des β -Carotins in n -Hexan bei Raumtemperatur. Deutlich erkennt man die Vibrationsstruktur der Hauptabsorptionsbande. Es sind keine weiteren Absorptionen bei Wellenlängen $>550\text{ nm}$ zu erkennen, die der verbotenen Absorption in den S_1 -Zustand zugeordnet werden könnten. Die kleinere Bande bei 270 nm wird dem Übergang ${}^1A_g^- \rightarrow {}^2B_u^+$ zugeordnet.

Über die Bedeutung der Zustände S_0 , S_1 und S_2 besteht allgemeiner Konsens. Sie bilden das „Drei-Zustände-Modell“ für die Photophysik der Carotinoide. Die Absorption im sichtbaren Spektralbereich erfolgt vom Grundzustand S_0 in den zweiten

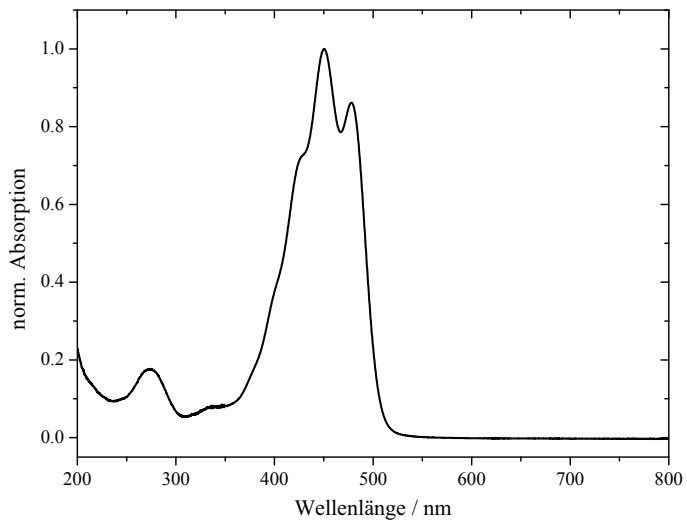


Abbildung 1.6: Absorptionsspektrum von β -Carotin in *n*-Hexan

angeregten Singulettzustand S_2 . Dieser relaxiert durch schnelle innere Konversion innerhalb weniger hundert Femtosekunden in den S_1 -Zustand. Von dort aus erfolgt auf einer Pikosekunden-Zeitskala die innere Konversion zurück in den Grundzustand. In Abb. 1.7 sind diese Zusammenhänge schematisch dargestellt.

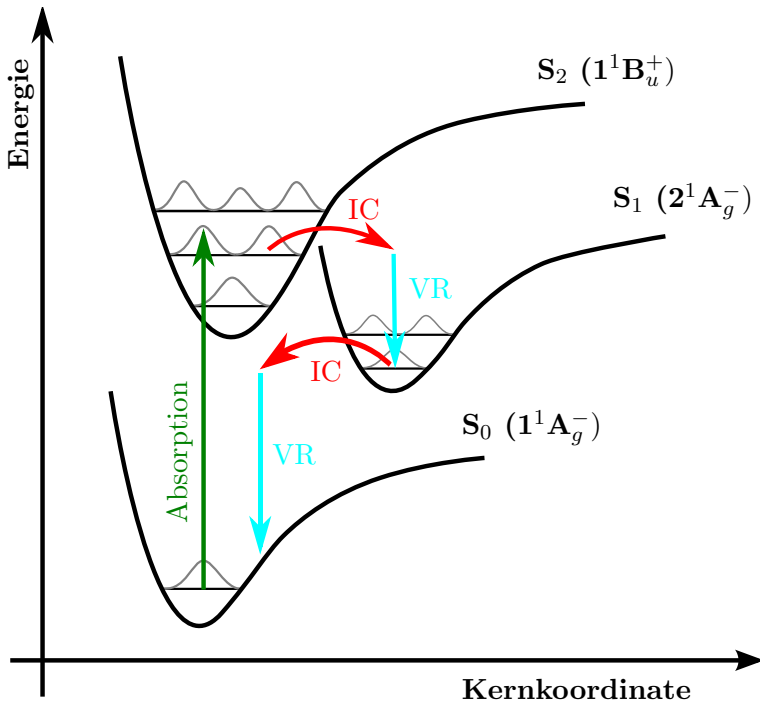


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung des Drei-Zustände-Modells

Eine Reihe von weiteren, „dunklen“ elektronischen Zuständen werden noch kontrovers diskutiert. Cerullo et al. vermuteten aufgrund ihrer transienten Absorptionsspektren zwischen S_1

und S_2 einen weiteren Zustand mit der Symmetrie ${}^1B_u^-$ und benannten ihn als S_x .^[10] Gradinaru, Kennis et al. folgerten aus ihren Untersuchungen am Lichtsammelkomplex LC1 des Purpurbakteriums *Rhodospirillum rubrum* die Existenz eines weiteren angeregten Zustandes des Spirilloxanthins. Dieser S^* -Zustand sollte parallel zum S_1 bevölkert werden, aber eine höhere Lebensdauer aufweisen.^[23] Ein ähnlicher Zustand, bezeichnet als S^\ddagger , wurde 2003 von Larsen et al. vermutet, auf Grundlage von Pump-Dump-Probe- und Pump-Repump-Probe-Experimenten an β -Carotin.^[36]

Die energetische Lage des S_2 relativ zum Grundzustand hängt wesentlich von der Konjugationslänge ab, also von der Anzahl N der konjugierten Doppelbindungen im Molekül. Diese Abhängigkeit kann ausgedrückt werden als

$$E = A + B/N \quad (1.1)$$

A ist demnach der Grenzwert der S_2 -Energie für $N \rightarrow \infty$. Frank et al. ermittelten anhand von C_{30} -Apocarotinoiden im Jahr 2002 für A einen Wert von etwa 14000 cm^{-1} .^[22] Für natürlich vorkommende Carotinoide liegen die Konjugationslängen meist zwischen $N = 7$ und $N = 13$, sie zeigen dabei Absorptionsmaxima zwischen $\tilde{\nu}_{max} = 21200 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_{max} = 19000 \text{ cm}^{-1}$.^[47]

Nicht jede Doppelbindung hat den gleichen Effekt auf die Energie des S_2 . Bei vielen Molekülen ist die Effektivität der Konjugation herabgesetzt, beispielsweise weil die am π -System beteiligten Doppelbindungen nicht alle in einer Ebene liegen. Im β -Carotin (Abb. 1.1) etwa sind die Doppelbindungen der β -Ionon-Endgruppen gegen den Rest des Polyenrückgrates geneigt, wodurch sie weniger zur Konjugation beitragen. Es zeigt

deshalb verglichen mit dem Lycopin (Abb. 1.2) eine höhere Energie des S_2 .

Auch auf das Fluoreszenzverhalten hat die Konjugationslänge einen entscheidenden Einfluss. Abb. 1.8 zeigt die Entwicklung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren am Beispiel einer Reihe von Apocarotinen mit Konjugationslängen $N = 5 - 11$, entnommen aus einer Arbeit von Christensen et al.^[12] Das Absorptionsspektrum zeigt die erwartete bathochrome Verschiebung mit steigender Konjugationslänge N . Außerdem ist die vibronische Struktur zunehmend besser aufgelöst. Auffällig ist die qualitative Änderung des Absorptionsverhaltens. Während für $N = 5$ fast ausschließlich Fluoreszenz aus dem S_1 beobachtet wird, dominiert mit steigenden Werten N zunehmend die Fluoreszenz aus dem S_2 . Ähnliches Verhalten wurde auch für andere Reihen von Polyenfarbstoffen beobachtet, etwa für die einfachen Polyene^[52], die Spheroidine^[15] sowie die Apocarotinole^[14]. Als Ursache für diese Änderung des Fluoreszenzverhaltens wurde ursprünglich ein Anstieg der Energiedifferenz S_2-S_1 mit zunehmender Konjugationslänge vermutet.^[14;52] Nach dem bekannten „Energilückengesetz“ (*energy gap law*, Gl. 1.2)^[19] hätte dies eine Verlangsamung der inneren Konversion $S_2 \rightarrow S_1$ zur Folge gehabt.

$$k_{IC} = C \cdot \exp\left(\frac{-\gamma \Delta E}{h\nu}\right) \quad (1.2)$$

Eine genügend große Energielücke ΔE könnte so die innere Konversion ausreichend verlangsamen, um die stark erlaubte Fluoreszenz $S_2 \rightarrow S_0$ konkurrenzfähig zu machen und dadurch eine Verletzung von Kashas Regel zu ermöglichen. Tatsächlich beobachtet man aber über den gesamten Bereich $N = 6 - 9$, indem sich der Übergang von S_1 -Fluoreszenz zu S_2 -Fluoreszenz

abspielt, eine nahezu konstante Energielücke S_2 - S_1 von etwa $5200 \pm 100 \text{cm}^{-1}$.^[12] Die Geschwindigkeitskonstante der inneren Konversion k_{IC} sollte daher in diesem Bereich nicht wesentlich von der Konjugationslänge abhängen. Tatsächlich würde man aufgrund der höheren Vibrationszustandsdichte in längeren Apo- β -carotinen sogar eine leichte Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante erwarten. Der Wechsel von S_1 -Fluoreszenz zu S_2 -Fluoreszenz lässt sich dann durch den Umstand erklären, dass mit steigender Konjugationslänge die innere Konversion $S_1 \rightarrow S_0$ schneller wird und somit für diesen Übergang nur noch schwache Fluoreszenz erfolgt.

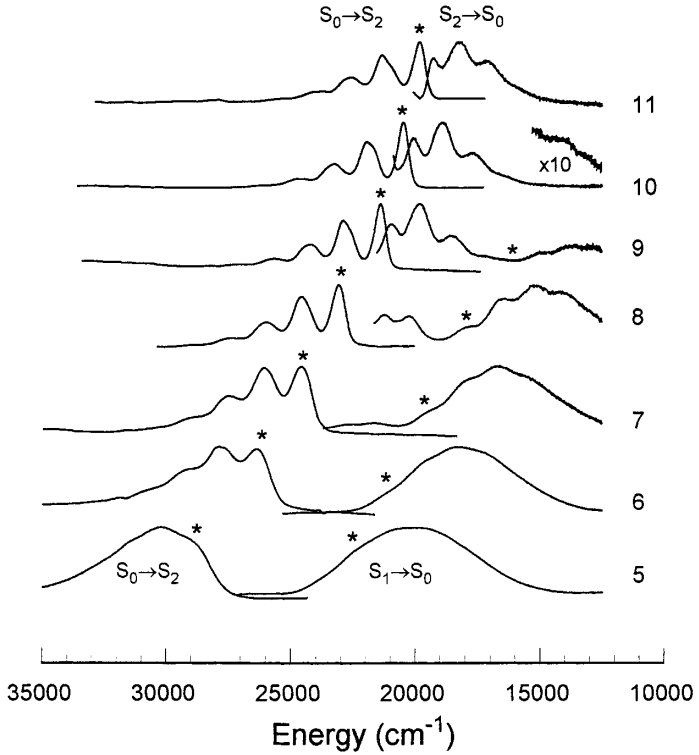


Abbildung 1.8: Absorptions- und Fluoreszenzspektren in Abhängigkeit von der Konjugationslänge N , entnommen aus Ref. ^[12]

1.3.3 Dynamik angeregter Zustände

In Abb. 1.7 ist die Struktur der elektronischen Zustände der Carotinoide skizzenhaft dargestellt. Sie zeigt außerdem die photophysikalischen Prozesse, die sich zwischen diesen Zuständen abspielen. Im Folgenden soll auf die zeitliche Dynamik dieser Prozesse näher eingegangen werden.

Nach der Absorption eines Lichtquants mit Übergang in den zweiten angeregten Singulettzustand erfolgt eine erste, schnelle innere Konversion in den S_1 -Zustand. Diese spielt sich auf einer Zeitskala von etwa 50–300 fs ab. Es folgt Schwingungsrelaxation bis in den Schwingungsgrundzustand des S_1 . Anschließend erfolgt eine zweite, langsamere innere Konversion zurück in den elektronischen Grundzustand S_0 . Für C_{40} -Carotine liegt die Zeitkonstante für diesen Prozess im Bereich von wenigen Pikosekunden. Für bestimmte Xanthophylle wurden bereits Zeitkonstanten von über hundert Pikosekunden gemessen (z. B. Peridinin^[5]).

Die Lebensdauer des S_1 -Zustandes der Carotine wird im Wesentlichen durch ihre Konjugationslänge bestimmt. Je größer die Konjugationslänge, um so kleiner ist der energetische Abstand zwischen S_1 und S_0 , und um so geringer ist die S_1 -Lebensdauer.^[25] Für die C_{40} -Carotinoide zeigt sich die S_1 -Lebensdauer außerdem unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels.^[32] Carotinoide, die eine Carbonylfunktion direkt am Polyen-Rückgrat aufweisen, zeigen in dieser Hinsicht ein ganz anderes Verhalten (siehe unten).

Im Jahre 2001 postulierten Gradinaru et al. einen neuen, bis dahin unbekanntem Singulett-Zustand der Carotinoide, den sie als S^* -Zustand bezeichneten.^[23] Grundlage dafür war die Beobachtung, dass das transiente Absorptionsspektrum von Spirilloxanthin eine Schulter bei einer Wellenlänge von etwa 540 nm

zeigt, die mit circa 6 ps eine deutlich längere Lebensdauer aufweist als die S_1 -Hauptbande um 590 nm. Diese Beobachtung wurde erklärt durch zwei parallele Relaxationspfade vom S_2 - in den S_0 -Zustand, wobei der Hauptanteil der S_2 -Population über den S_1 -, der Rest über den S^* -Zustand relaxierte. Die Existenz des S^* -Zustands als separater elektronisch angeregter Zustand ist allerdings umstritten. Beispielsweise konnten Wohlleben et al. in Pump-Deplete-Probe-Experimenten zeigen, dass die Entleerung des S_2 -Zustandes mithilfe eines Deplete-Pulses in Resonanz mit dem $S_2 \rightarrow S_0$ -Übergang selektiv das S_1 -Signal beeinflusst, was gegen einen separaten elektronischen Zustand spricht und von den Autoren dahingehend gedeutet wurde, dass es sich bei dem S^* -Zustand um höhere Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes handelte.^[62] Diese Interpretation wurde bereits 1995 von Andersson und Gillbro vorgeschlagen auf Grundlage von Experimenten mit β -Carotin-Homologen mit unterschiedlicher Konjugationslänge.^[3]

Auf Basis der Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit konnten Prof. Dr. Thomas Lenzer und Dr. Kawon Oum zeigen, dass es sich bei dem S^* -Zustand mit hoher Wahrscheinlichkeit tatsächlich um den „heißen“, also schwingungsangeregten Grundzustand handelt (siehe Kapitel 7).

Ein besonders interessantes Verhalten zeigen Carotinoide, die unmittelbar an ihrem Polyen-Rückgrat eine Carbonylfunktion tragen. Für solche Moleküle, wie zum Beispiel das Peridinin (siehe Abb. 1.9) oder die Gruppe der Apocarotinale, ist die S_1 -Lebensdauer stark abhängig von der Polarität des Lösungsmittels. Beispielsweise wurde für das 12'-Apo- β -carotin-12'-al (siehe Abb. 1.10) in polarem Methanol eine Lebensdauer von nur 8 ps gemessen, während in unpolarem *n*-Hexan 220 ps beobachtet wurden.^[58] Auch beim Peridinin ändert sich die S_1 -

Lebensdauer mit der Polarität um mehr als eine Größenordnung.^[5]

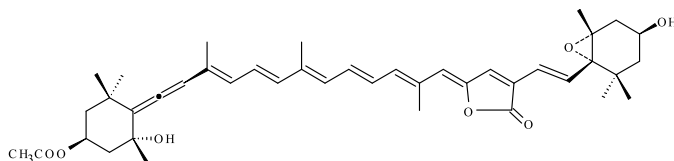


Abbildung 1.9: Peridinin

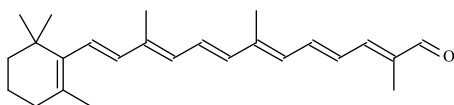


Abbildung 1.10: 12'-Apo- β -carotin-12'-al

He et al. untersuchten eine Reihe von Apocarotinoiden mit unterschiedlichen Substituenten wie $-\text{CN}$, $-\text{CO}_2\text{Et}$ und $-\text{CHO}$. Sie fanden, dass bei Apocarotinoiden mit terminaler Aldehydfunktion eine Beschleunigung der inneren Konversion in polaren Lösungsmitteln zu beobachten war. Andere funktionelle Gruppen zeigten wenig Einfluss, allein das 7',7'-Dicyano-7'-apo- β -carotin wies ebenfalls eine deutliche Solvensabhängigkeit der S_1 -Lebensdauer auf.^[25]

Weitere Erkenntnisse brachten Untersuchungen, die an Peridinin und dem Peridinin-Chlorophyll α -Proteinkomplex durchgeführt wurden. Letzterer ist Bestandteil des Photosynthesesystems von Dinoflagellaten. Das isolierte Peridinin zeigt in unpolare Lösung eine S_1 -Lebensdauer von etwa 160 fs. In Methanol dagegen reduziert sich dieser Wert auf 10 fs.^[5;64;65] Diese starke Lösungsmittelabhängigkeit der S_1 -Kinetik wurde mit dem Vorliegen eines Zustandes mit intramolekularer Ladungstrennung

(*intramolecular charge transfer*, ICT) erklärt. Einen Hinweis auf einen solchen ICT-Zustand bot die Beobachtung von stimulierter Emission im Wellenlängenbereich 750-1400 nm, welche in Methanol auftrat, in *n*-Hexan dagegen nicht.^[44;45;64;65] Es ist heute allgemeiner Konsens, dass die elektronische Dynamik des Peridins und anderer Carbonylcarotinoide maßgeblich durch den ICT-Charakter der beteiligten Zustände bestimmt wird. Es werden jedoch unterschiedliche Modelle zur genauen Natur dieser Zustände diskutiert:

- a) Der S_1 -Zustand ist mit dem ICT-Zustand identisch.^[51]
- b) Es existiert ein Mischzustand aus S_1 und ICT, dessen ICT-Anteil von der Solvenspolarität abhängt.^[64]
- c) Es existiert ein ICT-Zustand unabhängig vom S_1 als eigenständiger elektronischer Zustand.^[55]

Bislang ist noch unentschieden, welches dieser Modelle sich am besten für die Beschreibung der Photophysik der Carbonylcarotinoide eignet.

Kapitel 2

Experimenteller Aufbau

2.1 PSCP-Konzept

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Experiment zur Pump-Superkontinuum-Probe-Spektroskopie (PSCP) neu aufgebaut. Als Grundlage dafür diente ein älterer Aufbau zur Zweifarben-Pump-Probe-Spektroskopie, der entsprechend den Anforderungen der PSCP modifiziert wurde.

Pump-Probe-Experimente bilden eines der wichtigsten Werkzeuge zur Aufklärung von Prozessen, die auf Piko- und Femtosekundenzeitskalen ablaufen. Das Herzstück eines Pump-Probe-Experimentes ist ein im Pulsbetrieb arbeitender Laser. Im einfachsten Fall wird der Laseroutput geteilt und ohne weitere Veränderung auf unterschiedlichen Wegen zur Messzelle gebracht. Die Weglänge, die von einem der beiden Pulszüge zurück gelegt wird, ist dabei variabel, so dass eine variable zeitliche Verzögerung zwischen dem Eintreffen von Puls A und Puls B in der Messzelle eingestellt werden kann. Der zuerst eintreffende Puls, der Pump-Puls, verursacht eine Veränderung

in den Eigenschaften der zu messenden Substanz. Der zweite Puls, als Probe-Puls bezeichnet, dient zum Nachweis dieser Veränderung. Durch Variation der zeitlichen Verzögerung wird ein zeitaufgelöstes Signal erhalten. In vielen Fällen wird die transiente Absorption gemessen. Es können aber auch andere Eigenschaften wie der Brechungsindex oder die Polarisationsrichtung auf diese Weise untersucht werden.

Der oben geschilderte Minimalaufbau eines Pump-Probe-Experimentes ermöglicht nur die Messung von Übergängen in Resonanz mit der (eventuell frequenzverdoppelten) Laserwellenlänge. Mithilfe geeigneter optischer Verstärker ist es möglich, Laserpulse mit durchstimmbarer Frequenz zu erzeugen. So kann die Pumpwellenlänge auf den zu untersuchenden Übergang abgestimmt werden. Mit zwei solchen Verstärkern wird es auch möglich, Pump- und Probepulse mit unterschiedlicher Wellenlänge einzusetzen, also auf einer anderen Bande zu proben, als auf der Absorptionsbande des Grundzustandes. Im Falle der Carotinoide zum Beispiel ergibt sich so die Möglichkeit, nicht nur das Ausbleichen des Grundzustandes (*ground state bleaching*, GSB), sondern auch die Absorption elektronisch angeregter Zustände (*excited state absorption*, ESA) zu untersuchen. Ein solcher Aufbau kann als Zweifarben-Pump-Probe-Experiment bezeichnet werden. Es bleibt hier die Einschränkung, dass jeweils nur die zeitliche Entwicklung der Absorption bei einer festen Wellenlänge aufgezeichnet werden kann. Zwar lassen sich nacheinander gemessene Zeitspuren bei verschiedenen Probewellenlängen nachträglich zu einem transienten Spektrum zusammen setzen, ein solches Vorgehen ist aber sehr zeitaufwändig und bedarf einer sehr guten Reproduzierbarkeit der experimentellen Bedingungen, was im Allgemeinen Schwierigkeiten bereitet. So ist es zum Beispiel kaum möglich, die

Wellenlänge durchzustimmen, ohne dabei die zeitliche Verzögerung des Probepulses im optischen Verstärker zu verändern. Es ist daher wünschenswert, transiente Signale über einen weiten Wellenlängenbereich simultan statt sequenziell aufzuzeichnen. Zu diesem Zweck werden breitbandige Probepulse benötigt, die vor der Detektion durch ein dispersives Element in ihre spektralen Komponenten zerlegt werden. Kurze Laserpulse weisen aufgrund der Energieunschärfe bereits eine beträchtliche Linienbreite auf. Beispielsweise beträgt diese für eine Pulsdauer von 30 fs bereits mehr als 1000 cm^{-1} . Allerdings reicht die natürliche Linienbreite nicht aus, um den gesamten Spektralbereich des sichtbaren Lichtes abzudecken.

Eine Lösung für dieses Problem bietet die Verwendung von sogenannten Supercontinuum-Pulsen als Probepuls. Solche Pulse entstehen durch Selbstphasenmodulation von intensiven Femtosekunden-Laserpulsen in kondensierter Materie und können spektrale Breiten in der Größenordnung von $20,000 \text{ cm}^{-1}$ erreichen.^[1;56] Die theoretischen und experimentellen Grundlagen für diese Art der transienten Spektroskopie wurden 1999 von Ernsting et al. erarbeitet.^[34] Sie konnten zeigen, dass sich ein Supercontinuum-Puls wie ein einzelner gechirpter Laserpuls verhält. Ein zentrales Problem bei der Verwendung von Supercontinuum-Probepulsen ist die Korrektur der unterschiedlichen Zeitnullpunkte für die spektralen Komponenten des Pulses. Durch den frequenzabhängigen Brechungsindex der optischen Komponenten des experimentellen Aufbaus (Linsen, Spiegelcoatings, das Material zur Erzeugung des Superkontinuums usw.) entstehen Laufzeitunterschiede zwischen Pulskomponenten unterschiedlicher Frequenz („Chirp“). Ernsting et al. lösten dieses Problem durch die Messung des nichtresonanten elektronischen Signals eines Lösungsmittels oder eines festen Substrates, ent-

sprechend einer direkten Messung der Kreuzkorrelation von Pump- und Probestrahl.^[34] Auf diese Weise lässt sich der Chirp aus dem gemessenen Signal mit guter Genauigkeit herausrechnen. Die PSCP-Spektroskopie stellt damit eine leistungsfähige Methode dar, transiente Absorptionssignale in einem weiten Frequenzbereich simultan aufzuzeichnen.

Der im Rahmen dieser Arbeit neu entstandene Aufbau entsprach in den wesentlichen Punkten dem von Ernsting et al. entwickelten Aufbau. Spektrometer und Messverstärker waren baugleich mit den im Arbeitskreis Ernsting verwendeten Geräten.

2.2 Lasersystem

Für diese Arbeit wurde ein „Hurricane“-Lasersystem der Firma Spectra-Physics eingesetzt. In Abb. 2.1 ist der Aufbau des Systems schematisch dargestellt. Das System bestand aus einem Pump laser mit der Bezeichnung „Evolution“, einem „Mai Tai“-Seedlaser und einem regenerativen Verstärker (*regenerative amplifier*, RA). Bei dem „Evolution“ handelte es sich um einen diodengepumpten, gütegeschalteten Nd:YLF-Laser, der innerhalb des Resonators frequenzverdoppelt wurde (*intra-cavity frequency doubling*). Der Seedlaser war ein modengekoppelter Titan-Saphir-Oszillator, der von einem diodengepumpten Nd:YVO₄-Laser gepumpt wurde. Die so erzeugten ultrakurzen Saarpulse wurden zeitlich gestreckt und über eine Pockels-Zelle in den RA eingekoppelt, dort verstärkt, über eine zweite Pockels-Zelle ausgekoppelt und anschließend wieder komprimiert. Durch dieses Verfahren der „*chirped pulse amplification*“ wurde die Spitzenleistung im RA in handhabbaren Grenzen gehalten. Das „Hurricane“-System lieferte so eine Ausgangslei-

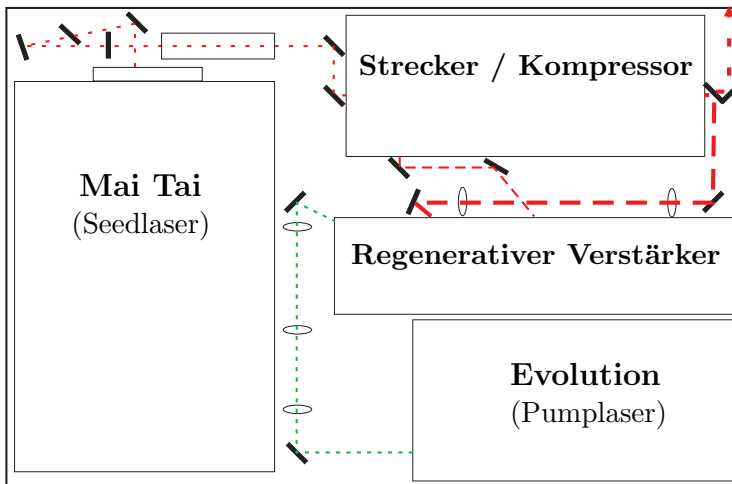


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des „Hurricane“-Lasersystems

tung von etwa 1000 mW bei einer Wellenlänge von 780 nm und einer Repetitionsrate von 920 Hz. Die Pulsdauer lag dabei nach Hersteller-Spezifikationen unterhalb 130 fs. Etwa die Hälfte der emittierten Lichtleistung wurde zum Betrieb zweier nichtkollinear phasenangepasster optischer parametrischer Verstärker (NOPA) eingesetzt, die die durchstimmbaren Pulse für das PSCP-Experiment lieferten. Der Rest der Laserleistung wurde für ein anderes Experiment verwendet.

2.3 NOPAs

Für die Wellenlängen Anpassung der Laserpulse stand ein Paar nichtkollinear phasenangepasster optischer parametrischer Verstärker (*noncollinearly phase-matched optical parametric amplifier*, im Folgenden stets als NOPA abgekürzt) zur Verfügung. Der eine NOPA lieferte direkt die Pumppulse für das PSCP-Experiment. Die Pulse des zweiten NOPA wurden zur Erzeugung eines Superkontinuums verwendet.

Das Funktionsprinzip des NOPA basiert auf einem parametrischen Verstärkungsprozess, bei dem ein „weißer“ Signalpuls in einem geeigneten optisch nichtlinearen Kristall mit einem kurzwelligeren Pumpuls überlagert wird.^[59] Da der Brechungsindex dispersiver Medien frequenzabhängig ist, zeigt der Signalpuls einen gewissen Chirp, seine spektralen Komponenten erreichen daher den Kristall zu unterschiedlichen Zeiten. Wird nun der zeitliche Überlapp zwischen Pump- und Signalpuls variiert, lässt sich die Wellenlänge des verstärkten Lichtanteils durchstimmen. Mit den in dieser Arbeit verwendeten NOPAs ließen sich so Wellenlängen im Bereich von 480 nm bis 650 nm erzeugen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei baugleiche, zweistufige NOPAs eingesetzt. Beide wurden über Strahlteiler mit

etwa 260 mW der Hurricane-Ausgangsstrahlung versorgt. Diese wurde im NOPA noch einmal im Verhältnis von etwa 1:9 geteilt und der kleinere Anteil zur Weißlichterzeugung in ein Saphirplättchen von 2.0 mm Dicke fokussiert, wobei die Intensität über einen Neutraldichtefilter mit variabler optischer Dichte feinjustiert wurde. Der stärkere Teilstrahl wurde in einem β -Bariumboratkristall (BBO) frequenzverdoppelt und als Pumpstrahl für den NOPA-Prozess eingesetzt. Der Weißlichtpuls wurde in einem BBO von 1.0 mm Dicke mit einem Teil des Pumpstrahls überlagert. Der teilverstärkte Signalstrahl wurde einer weiteren NOPA-Stufe mit einem 2.0 mm BBO-Kristall zugeführt. Der verwendete NOPA-Aufbau ist in Abb. 2.2 dargestellt.

2.4 Optischer Aufbau

Die Laserstrahlung des Hurricane-Systems wurde geteilt und der für das PSCP-Experiment vorgesehene Anteil mithilfe eines einfachen Galilei-Teleskops auf etwa den halben Strahldurchmesser verengt. Über einen weiteren Strahlteiler wurde die Leistung zu etwa gleichen Teilen auf die beiden NOPAs aufgeteilt. NOPA I lieferte die Pulse zur Erzeugung des Superkontinuums, NOPA II die Pump-Pulse. Hinter den NOPAs waren zwei Prismenkompressoren installiert, bestehend aus jeweils zwei Suprasil-Prismen im Abstand von etwa 70 cm. Nach der Kompression wurden die Pulse von NOPA I zur Erzeugung des Superkontinuums in ein Calciumfluoridplättchen fokussiert. Der Calciumfluoridkristall wurde über einen Schrittmotor periodisch verschoben, um die Materialbelastung durch den fokussierten Laserstrahl gering zu halten. Das Superkontinuum wurde geteilt, der eine Teil wurde in das Referenzspektrometer abgebildet, der andere auf die Messzelle und anschließend in das Signalspektrometer. Die Pump-Pulse liefen über eine Verschiebeshühne. Dann wurde mithilfe einer rotierenden Schlitzscheibe (*Chopper*, New Focus 3501) jeder zweite Puls geblockt, so dass im Signalspektrometer abwechselnd die Absorption bei gepumpter und bei ungepumpter Probelösung detektiert wurde. Die Polarisationssebene des Pumpstrahls wurde mit einem $\lambda/2$ -Plättchen im „magischen Winkel“ ($54,7^\circ$) zu der des Superkontinuums eingestellt, um ein Signal frei von Orientierungsrelaxation zu erhalten. Schließlich wurde der Pumpstrahl in der Messzelle mit dem Superkontinuum überlappt. In Abb. 2.3 ist der PSCP-Aufbau schematisch dargestellt.

Für die Strahlführung bis zu den NOPAs wurden 780 nm-hochreflektierende dielektrische Spiegel eingesetzt. Hinter den

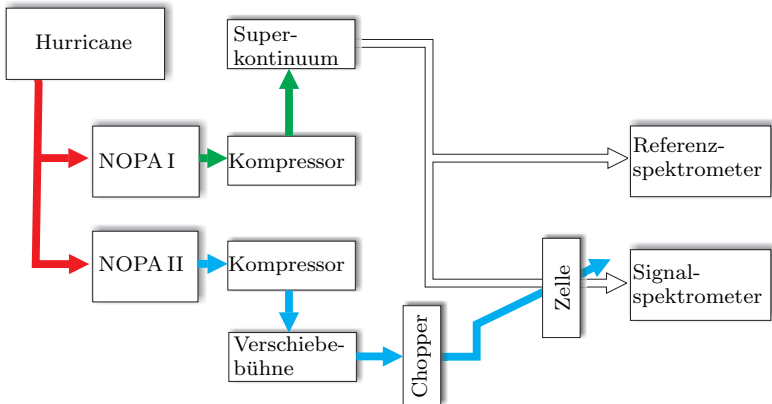


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des PSCP-Versuchsaufbaus

NOPAs kamen Silberspiegel verschiedener Anbieter zum Einsatz. Hinter der Superkontinuumserzeugung wurde der erzeugende Laserstrahl mithilfe einer einfachen Kreisblende aus dem Zentrum des Kontinuums entfernt. Ein Intensitätsüberschuss im Bereich der erzeugenden Wellenlänge wurde herausgefiltert, indem das Kontinuum durch eine dünne Küvette (Fenster: 0.2 mm Quarzglas, Schichtdicke: 0.4 mm) mit einer Lösung von verschiedenen Laserfarbstoffen in Methanol geführt wurde. Die Belichtungsstärke an den Spektrometern wurde mithilfe von reflektiven Neutraldichtefiltern angepasst (Inconel[®] auf Quarzsubstrat). Beide Spektrometer waren mit eingebauten Justiermikroskopen versehen. Das Superkontinuum wurde jeweils durch ein Beugungsgitter in seine Spektralfarben zerlegt und auf eine Photodiode mit 512 Elementen (S3901-512Q, Hamamatsu) abgebildet. Zur Kalibrierung der Spektrometer wur-

de eine Quecksilberdampfampe (LOT Oriel Pen-Ray LSP035) verwendet. Die Intensität des Pumpstrahls wurde bei Bedarf mithilfe von Dünnschichtstrahlteilern (*pellicle beam splitters*) der Firma ThorLabs verringert. Diese boten durch ihre geringe Dicke (ca. $2\ \mu\text{m}$) die Vorteile geringer Gruppengeschwindigkeitsdispersion sowie vernachlässigbaren Strahlversatzes.

2.5 Probenbereitung und -zufuhr

Die Probelösungen wurden direkt vor der Durchführung der Messungen frisch angesetzt. Dazu wurden jeweils zwischen 0.5 mg und 2.0 mg des entsprechenden Farbstoffes auf einer Präzisionswaage der Firma Sartorius mit einer Genauigkeit von 0.01 mg eingewogen. Der Wägefehler wird aber auf Grund von Luftdruckschwankungen durch die Klimaanlage auf 0.05 mg geschätzt. Der Farbstoff wurde anschließend sofort in 10 – 15 ml des jeweiligen Lösungsmittels gelöst. Die Carotinoide wurden, soweit nicht anders vermerkt, von der BASF AG freundlich zur Verfügung gestellt. Für die Farbstofflösungen kamen ausschließlich Lösungsmittel zur Analyse der Firma Merck zum Einsatz (Reinheit $\geq 99\%$) und wurden ohne weitere Behandlung verwendet. Zur Beschleunigung des Lösungsvorganges wurde bei Bedarf ein Ultraschallbad eingesetzt.

Vor Beginn und nach Ende der Messungen wurde je ein UV/VIS-Absorptionsspektrum der Lösung aufgenommen. Zu diesem Zweck stand ein Varian CARY 5E Spektrophotometer zur Verfügung. Es wurde in der Regel ein Wellenlängenbereich von 200 – 800 nm aufgenommen. Die verwendeten Küvetten des Herstellers Hellma bestanden aus Suprasil-Quarzglas und wiesen eine Schichtdicke von 1.00 mm auf.

Für die Messungen wurden speziell angefertigte Edelstahlzellen mit eingeklebten, dünnen Glasfenstern verwendet. Es wurden Schichtdicken zwischen 0.4 mm und 2.0 mm realisiert. Die Zelle war über zwei Teflonschläuche mit einer Mikropumpe (Micropump Inc., Series 120) verbunden. Während der Messungen wurde die Probelösung kontinuierlich umgewälzt. Gelegentlich auftretender Metallabrieb aus der Pumpe wurde durch stählerne Sinterfilter zurück gehalten.

2.6 Durchführung und Messablauf

Die zeitliche Verzögerung zwischen Pump- und Probestrahl wurde durch eine Verschiebebühne (Physik Instrumente M-535.22) mit 302 mm Stellweg realisiert, über die der Pumpstrahl geführt wurde. Die Steuerung der Verschiebebühne erfolgte durch einen Personal Computer unter dem Betriebssystem Microsoft Windows XP Professional. Das Messprogramm wurde in der CVI-Entwicklungsumgebung von National Instruments entwickelt und uns vom Arbeitskreis Prof. Ernsting, Humboldt-Universität Berlin, freundlich zur Verfügung gestellt. Der PC war ausgestattet mit einer National Instruments PXI-6132 Analog-Digital-Wandlerkarte, über die die Signale der beiden Hamamatsu Photodiodenzeilen eingelesen werden konnten.

Die zu bestimmende Messgröße ist die Differenz der Absorption zwischen gepumpter und ungepumpter Probelösung. Sei I_R die gemessene Lichtintensität im Referenzspektrometer und I_S die Intensität im Signalspektrometer. Dann errechnet sich die Differenz der optischen Dichte ΔOD nach

$$\Delta OD = \lg \left(\frac{I_S}{I_R} \right)_0 - \lg \left(\frac{I_S}{I_R} \right)_{pump} \quad (2.1)$$

Die auf diese Weise errechneten transienten Spektren bestanden aus 512 Messpunkten in einem Wellenlängenbereich von 350 – 770 nm. Es wurde typischerweise über 500 Pumppulse gemittelt. Zur Erfassung sowohl der Ultrakurzzeitdynamik (die ersten zwei Pikosekunden) als auch des längerfristigen Signalverlaufs (einige hundert Pikosekunden) wurden Messungen mit drei verschiedenen Zeitschrittweiten aufgenommen. Die kleinste Zeitschrittweite war dabei stets 10 fs, die längeren wurden an den jeweiligen Farbstoff angepasst. Für jede Zeitschrittweite

wurden in der Regel drei unabhängige Messläufe durchgeführt und später gemittelt.

2.7 Zeitauflösung

Die Zeitauflösung des Experimentes kann über das Lösungsmittelsignal abgeschätzt werden. Zu Beginn jedes Messtages wurden transiente Spektren des reinen Lösungsmittels aufgenommen. Es wurde jeweils ein Zeitbereich von 3 ps in Zeitschritten von 10 fs aufgezeichnet. Das Lösungsmittelsignal setzt sich zusammen aus der nichtresonanten elektronischen Antwort des Lösungsmittels, sowie aus stimulierter Raman-Streuung (SRS).^[34;35] Da das stimulierte Raman-Signal der Kreuzkorrelation von Pump- und Probestrahl folgt, lässt sich aus dessen Halbwertsbreite die Zeitauflösung des Experimentes abschätzen. Abb. 2.4 zeigt ein typisches Lösungsmittelsignal von *n*-Hexan. Markiert sind die Peaks der Stokes-Raman-Emission (551.7 nm) und *anti*-Stokes-Raman-Absorption (420.5 nm). Der Pfeil zeigt die Pumpwellenlänge an (477 nm).

Der Zeitverlauf der beiden Raman-Signale lässt sich gut mit einer Gaußfunktion anpassen. Die Halbwertsbreite (*full width at half maximum*, FWHM) dieser Gaußfunktion ist ein Maß für die Zeitauflösung des Experiments.

Offensichtlich ist die Kreuzkorrelationsfunktion abhängig von der betrachteten Wellenlänge. Unter der Annahme fourierlimitierter Gaußpulse lässt sich die Zeitauflösung ermitteln, in dem die Halbwertsbreite der Kreuzkorrelationsfunktion durch $\sqrt{2}$ geteilt wird (vgl. DEMTRÖDER^[16], S.471 ff). Es ergeben sich bei 420.5 nm eine Zeitauflösung von 45 fs und bei 551.7 nm eine Zeitauflösung von 56 fs.

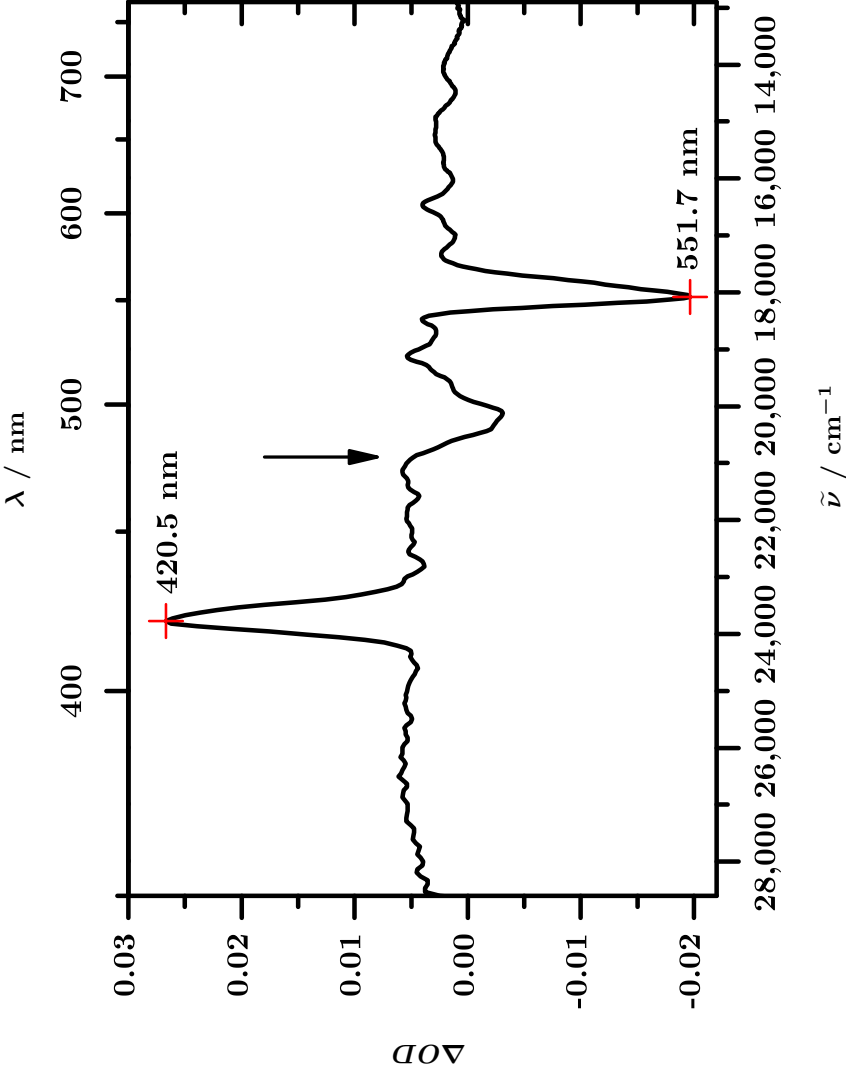


Abbildung 2.4: Typisches Lösungsmittelsignal von *n*-Hexan

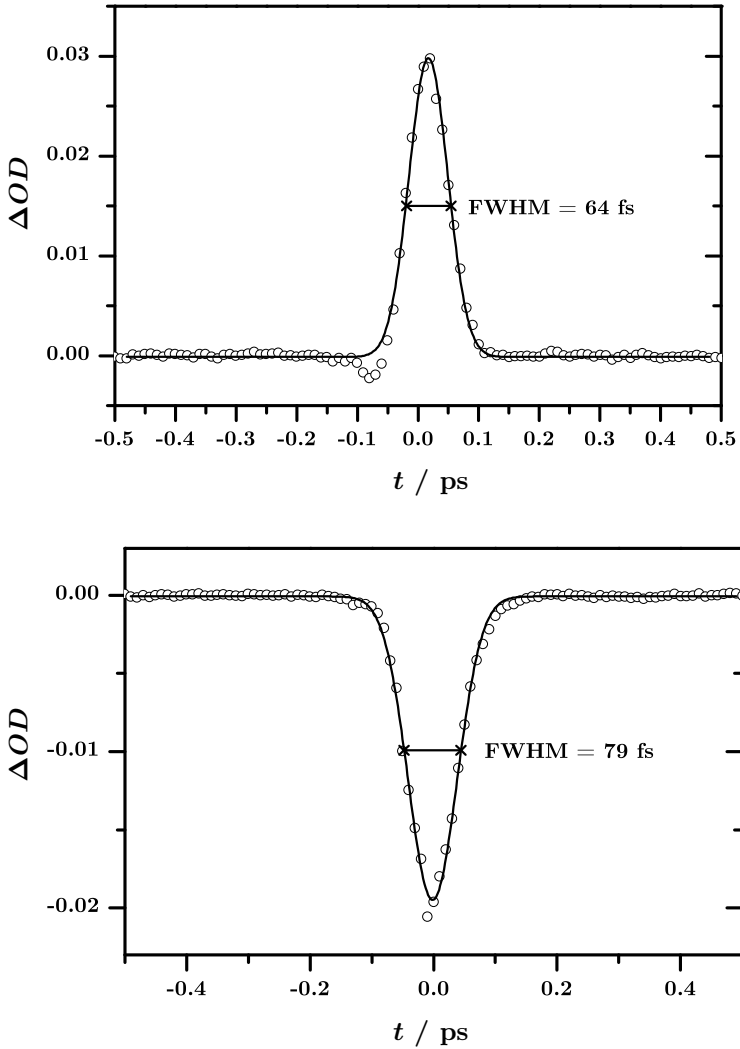


Abbildung 2.5: Gauß-Anpassung der Raman-Signale von *n*-Hexan. Oben: *anti*-Stokes-Raman-Absorption bei 420.5 nm. Unten: Stokes-Raman-Emission bei 551.7 nm

Kapitel 3

Auswertung der gewonnenen Daten

3.1 Aufarbeitung der Rohdaten

Das Messprogramm bildete den Mittelwert aus 500 gemessenen transienten Spektren. Die so erhaltenen Werte wurden zunächst unverändert und zusammen mit der Standardabweichung in einer ASCII-Datei gespeichert. Diese bestand aus vier tabulatorgetrennten Spalten für Wellenlänge, Zeit, ΔOD und Standardabweichung. Es folgte die Konvertierung in eine ASCII-Matrix, in der die Wellenlänge entlang der Zeilen und die Zeit entlang der Spalten variierte. Diese Konvertierung erfolgte mit einem kleinen, zu diesem Zweck entwickelten Agilent VEE Programm. Zur Darstellung und Bearbeitung der Daten stand ein im Arbeitskreis Prof. Ernsting entwickeltes Matlab-Programm namens SPAN zur Verfügung.

Die Rohdaten wurden mithilfe von SPAN von fehlerhaften Spektren befreit. In der Regel waren deutlich unter 5% der

aufgenommenen Spektren fehlerhaft, und es lagen gewöhnlich nicht mehr als ein oder zwei fehlerhafte Spektren direkt hintereinander. Es wurde bei der Fehlerkorrektur darauf geachtet, keine Verfälschung des Signalverlaufs in Kauf zu nehmen, und es wurden nur solche Spektren entfernt, die offensichtlich durch experimentelle Artefakte verfälscht waren. Die entfernten Spektren wurden durch den Mittelwert des vorhergehenden und des nachfolgenden Spektrums ersetzt. Folgende Fehler traten auf:

- a) Durch Bläschen oder Staubpartikel in der Messzelle konnten kurzzeitig intensive *Streulicht-Peaks* im Bereich der Pumpwellenlänge auftreten.
- b) Durch Bläschen in der Küvette mit der Filterlösung wurde gelegentlich der Pumpstrahl abgelenkt oder unterbrochen. Dadurch entstanden Spektren mit unregelmäßig angeordneten *Nadelpeaks* (siehe Abb. 3.1).
- c) Gelegentlich kam es beim Auslesen der Photodiodensignale zu einer Verwechslung der Signale mit und ohne Pumpuls, so dass die entsprechenden Spektren *invertiert* wurden (siehe Abb. 3.2).
- d) Selten kam es vor, dass der *Pumpstrahl* kurzzeitig *unterbrochen* wurde, weil zum Beispiel ein Kabel in den Strahlengang geriet. Es resultierten Spektren, die der Basislinie entsprachen.

Nach dieser Aufbereitung wurden gewöhnlich je drei unabhängige Messläufe bei gleicher Zeitschrittweite gemittelt. Damit entsprach jeder endgültige Datenpunkt dem gemittelten Signal von $3 \cdot 500 = 1500$ Laserpulsen. Häufig konnte in den gemittelten Signalen noch ein konstantes negatives Signal im Bereich

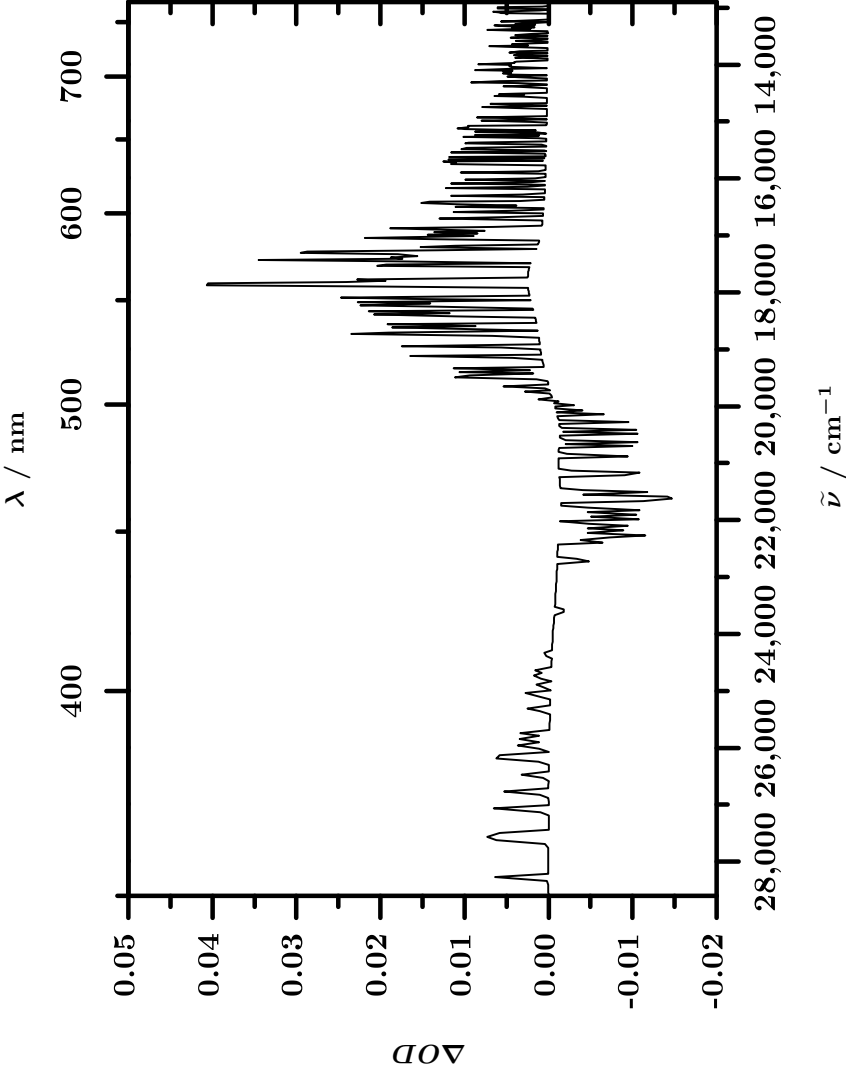


Abbildung 3.1: Typisches Signal bei gestörtem Probestrahl

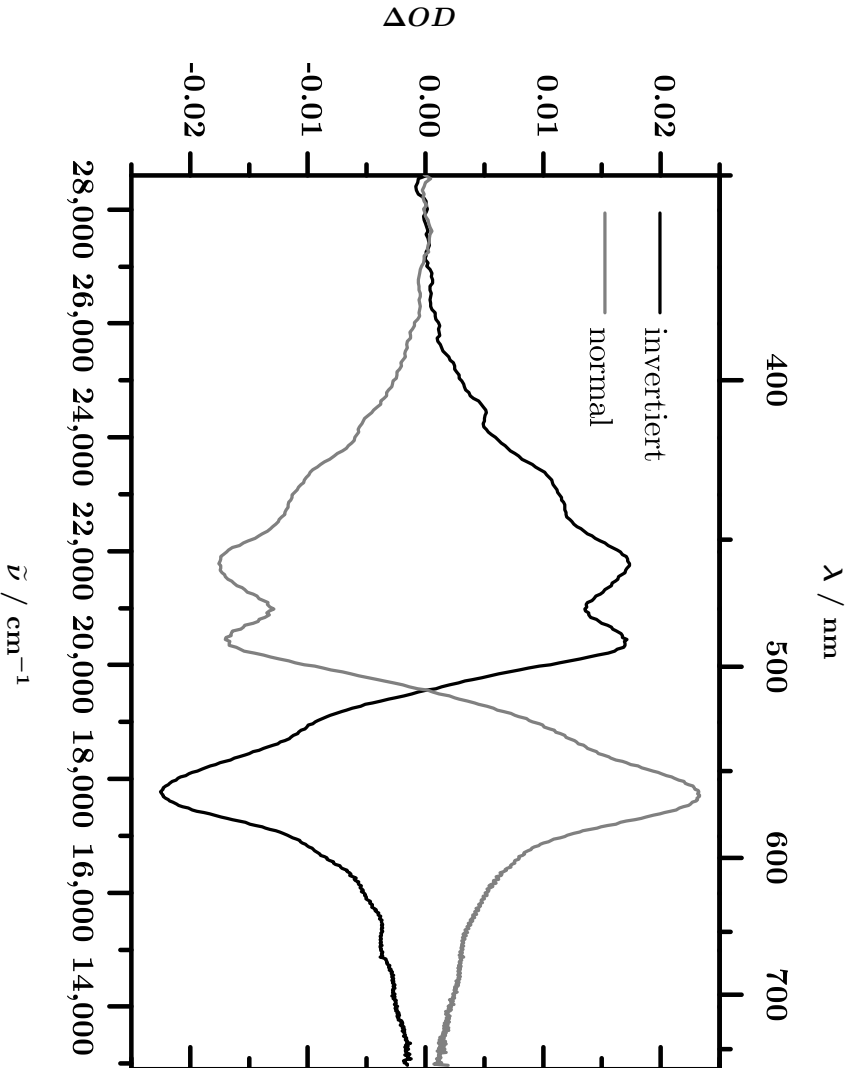


Abbildung 3.2: Typisches invertiertes Signal (grau: normales Signal zum Vergleich

der Anregungswellenlänge beobachtet werden. Dabei handelte es sich um gestreutes Pumplicht, das in das Spektrometer gelangen konnte. Dieses Streulichtsignal wurde entfernt, indem eine Anzahl Spektren bei negativer Zeit gemittelt und das Resultat von allen Spektren subtrahiert wurde. Gelegentlich gelang diese Korrektur aufgrund zeitlicher Variationen des Streulichtes nur unvollständig. Entsprechende Artefakte werden bei den jeweiligen Spektren diskutiert.

Anschließend wurde eine Chirp-Korrektur durchgeführt. Das gemittelte Lösungsmittelsignal wurde zur Bestimmung des Zeitnullpunktes für jede Wellenlänge herangezogen. Dazu wurden nacheinander in 5 nm-Schritten die Zeitverläufe angezeigt und jeweils von Hand das Zentrum des Lösungsmittelsignals markiert. Die so erhaltenen Punkte wurden mit einem Polynom dritten Grades angepasst. Anschließend wurden die Zeitverläufe mit dieser Funktion korrigiert. Eine detaillierte mathematische Behandlung der Chirpkorrektur findet sich bei Kovalenko et al.^[34]

3.2 Verwendete Software

Für die globale Analyse der Versuchsdaten wurde das Programm „NGlobal_Analysis“ von Mirko Scholz verwendet.^[49] Das Programm wurde von Herrn Scholz in enger Zusammenarbeit mit Dr. Kawon Oum und Dr. Thomas Lenzer speziell für die Auswertung der PSCP-Spektren entwickelt und dem Autoren unter der „GNU General Public License“ frei zur Verfügung gestellt. Es handelt sich im Wesentlichen um ein Java-Programm zur Globalen Anpassung der Versuchsdaten. Für die grafische Darstellung der Ergebnisse verwendet „NGlobal_Analysis“ die freie Software „Scilab“. Die notwendige Parametrisierung der

Bandenform wurde mit der ebenfalls freien Software „fityk“ durchgeführt.^[63]

3.3 Parametrisierung der Spektren

Für die globale Analyse der PSCP-Signale mit dem Programmpaket „NGlobal_Analysis“ war es erforderlich, einen analytischen Ausdruck für die Form der beteiligten Banden zu finden. Dazu wurden jeweils die transienten Spektren bei einer Verzögerungszeit von 1.00 ps mit Hilfe von „fityk“ parametrisiert. Als Modellfunktion wurde eine Summe von Gaußfunktionen gleicher Halbwertsbreite angenommen.

$$F(\tilde{\nu}) = \sum_{i=1}^n A_i \cdot \exp(-\ln 2 \cdot ((\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{c,i})/w)^2) \quad (3.1)$$

Dabei wurde das ESA-Signal des S₁-Zustandes durch Gaußfunktionen mit positiver Amplitude A_i , das GSB-Signal durch solche mit negativer Amplitude dargestellt.

Im Falle von β,β -Carotin in *n*-Hexan wurden zehn Gaußprofile eingesetzt. Die Parametrisierung für dieses Beispiel ist in Abb. 3.3 grafisch dargestellt. Wie man aus der Abbildung ersieht, ergibt die Summe der Gaußprofile (in der Abbildung grün dargestellt) eine gute Näherung für das gemessene Absorptionssignal (schwarz), das Residuum ist überall kleiner als 2.0% des Absorptionsmaximums. Die Spektren für andere Lösungsmittel und Farbstoffe wurden in ähnlicher Weise parametrisiert. Zur Beurteilung der Qualität der Anpassung ist die Summe der quadratischen Residuen (SQR) angegeben.

Es sei angemerkt, dass vor der Anpassung eine Normierung der Spektren vorgenommen wurde. Die absolute Höhe der ein-

zelenen Gaußprofile hat daher keine physikalische Bedeutung. Die Summe der positiven Gaußprofile wurde für die globale Analyse als Modell für die ESA-Bande des S_1 -Zustandes verwendet, die Summe der negativen Gaußprofile als Modell für das GSB-Signal.

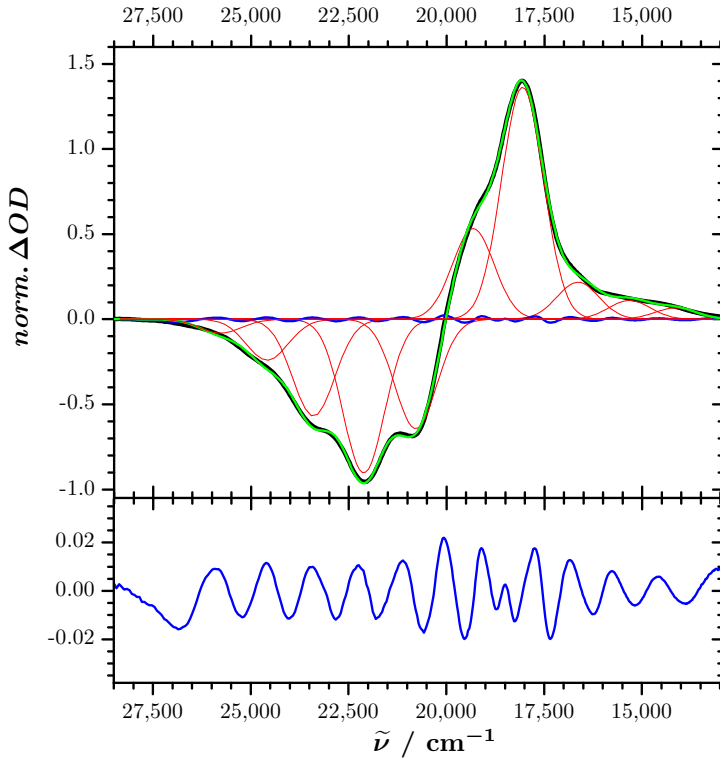


Abbildung 3.3: Parametrisierung des transienten Spektrums von β,β -Carotin in *n*-Hexan bei 1.0 ps (schwarz) durch Gaußfunktionen (rot). Die blauen Linien geben das Residuum der Anpassung wieder.

3.4 Globale Analyse der PSCP-Daten

Zur Ermittlung der Zeitkonstanten für die innere Konversion wurde mithilfe von „NGlobal_Analysis“ eine globale Analyse der Versuchsdaten durchgeführt. Dabei wurde das einfache Drei-Zustände-Modell zu Grunde gelegt (siehe Abschnitt 1.3). Die Signale für GSB und ESA wurden in „fityk“ parametrisiert und als Ausgangswerte für die globale Anpassung verwendet. Die PSCP-Spektren wurden in drei Messläufen mit unterschiedlichen Zeitschrittweiten aufgenommen. Die Daten der einzelnen Messläufe wurden von Artefakten befreit (vgl. Abschnitt 3.1), auf das GSB-Signal normiert, zusammengeführt und anschließend global analysiert.

Die Ergebnisse der Anpassung sind am Beispiel von β -Carotin in Hexan in Abb. 3.4 (kurze Zeiten) und Abb. 3.5 (lange Zeiten) dargestellt. Wie aus den Abbildungen hervor geht, stimmt die Anpassung für kurze Zeiten kaum mit den experimentellen Daten überein. Erst ab etwa 1 ps ergibt sich eine zufrieden stellende Übereinstimmung. Bei langen Zeiten (ab 20 ps) wird der Signalverlauf wieder schlechter wiedergegeben.

Diese Verschlechterung der Anpassung bei sehr kurzen und sehr langen Zeiten sind eine Folge der als zeitlich unveränderlich angenommenen Bandenformen für GSB und ESA. Abkühlungseffekte wie z. B. eine Änderung der Bandenbreite und Peakposition mit der Zeit bleiben somit unberücksichtigt. Bei kurzen Zeiten kommt außerdem hinzu, dass die Ramanpeaks des β -Carotin nicht einbezogen wurden. Außerdem wurde der S_2 -Zustand als „unsichtbar“ angenommen, das heißt, eine Absorption $S_2 \rightarrow S_n$ oder eine stimulierte Emission $S_2 \rightarrow S_0$ werden vom Modell nicht berücksichtigt. Bei langen Zeiten dominiert der ebenfalls im Modell nicht berücksichtigte S_0^* das Erschei-

nungsbild der transienten Spektren (vgl. Abb. 3.5 unten), da er eine größere Lebensdauer aufweist als der S_1 .

Mit zeitlich veränderlichen Spektren und einem etwas detaillierteren Modell, dass zusätzlich zu S_2 , S_1 und S_0 auch den schwingungsangeregten Grundzustand S_0^* berücksichtigt (Vier-Zustände-Modell) sowie transiente Signale des S_2 zulässt, lässt sich eine wesentlich bessere Anpassung der experimentellen Daten erreichen. Allerdings würde es den Rahmen dieser Arbeit sprengen, eine solch detaillierte Auswertung aller gemessenen Daten vorzunehmen. In Kapitel 7 wird für β -Carotin exemplarisch gezeigt, wie eine umfassende globale Analyse der Messdaten erreicht werden kann.

Für die zuverlässige Bestimmung der Lebensdauer des S_2 -Zustandes ist eine genaue Anpassung bei kurzen Zeiten unabdingbar. Die Lebensdauer des S_1 -Zustandes jedoch lässt sich auch mit der hier gezeigten vereinfachten Analyse ermitteln. Die Ergebnisse werden dabei tendenziell etwas größer ermittelt als im Vier-Zustände-Modell, da der längerlebige, nicht berücksichtigte S_0^* -Zustand die Ergebnisse etwas verfälscht. Alle im Folgenden für die C_{40} -Carotinoide ermittelten Zeitkonstanten basieren auf dieser vereinfachten Analyse nach dem Drei-Zustände-Modell.

Die globale Analyse der Versuchsdaten erfolgte durch Anpassung folgender Parameter:

- a) Skalierungsfaktor für das S_1 -Spektrum
- b) Skalierungsfaktor für das S_2 -Spektrum
- c) Zeitkonstante für die innere Konversion $S_2 \rightarrow S_1$ (τ_2)
- d) Zeitkonstante für die innere Konversion $S_1 \rightarrow S_0$ (τ_1)

- e) Zeitpunkt t_0 der Koinzidenz von Pump- und Probepuls
- f) Zeitdauer δ des Probepulses
- g) Relative Intensitäten der Gaußprofile des S_1 -Modells
- h) Relative Intensitäten der Gaußprofile des S_0 -Modells (vgl. Abschnitt 3.3)

Es wurden zunächst nur a), b) und d) variiert und dann schrittweise weitere Parameter angepasst. Es wurden niemals g) und h) gleichzeitig angepasst, da hierdurch unrealistisch starke Veränderungen in der Gestalt der Spektren hervorgerufen wurden. Zur Bewertung der Anpassung wurden die Parameter $rnrn$ (relative euklidische Norm) und var („Varianz“) ermittelt:

$$rnrn = \frac{enorm(exp - modell)}{enorm(exp)} \quad (3.2)$$

Dabei wird die euklidische Norm $enorm$ mithilfe der BLAS-Funktion „ $nrm2$ “ berechnet. Die „Varianz“ var ist der Quotient aus der relativen euklidischen Norm und der Anzahl der verwendeten Datenpunkte.

$$var = \frac{rnrn}{N_t \cdot N_\lambda} \quad (3.3)$$

Dabei ist N_t die Anzahl der Zeitpunkte und N_λ die Anzahl der Wellenlängenpunkte. Die Varianz erlaubt eine gewisse Beurteilung der Qualität der Anpassung. Je kleiner die Varianz, desto besser stimmt das Modell mit den Versuchsdaten überein.

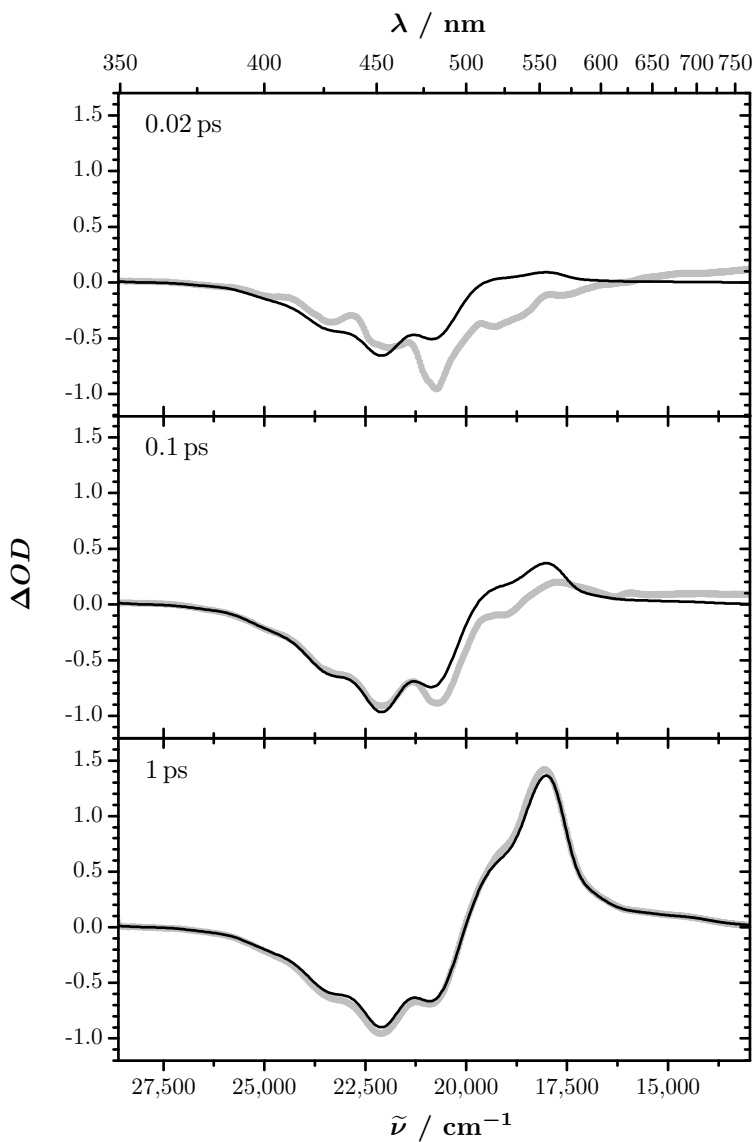


Abbildung 3.4: PSCP-Signale für β -Carotin in Hexan (hellgraue Kreise) im Vergleich mit der Fitfunktion aus der globalen Analyse (schwarze Linie).

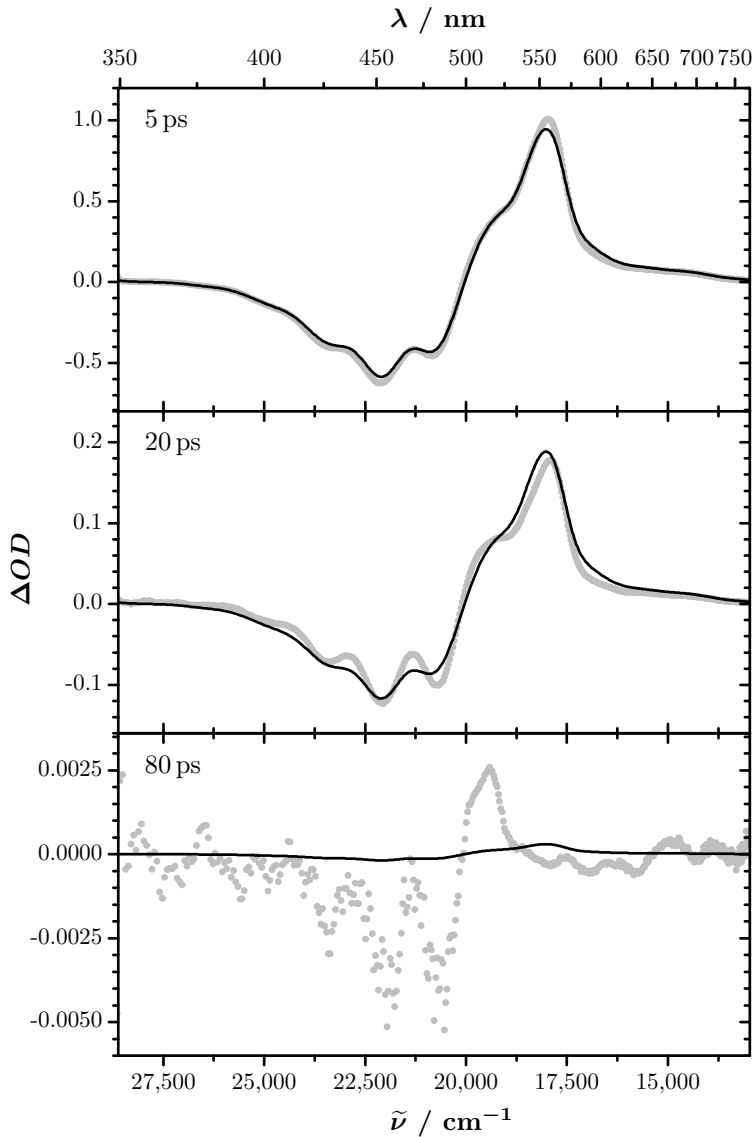


Abbildung 3.5: PSCP-Signale für β -Carotin in Hexan (hellgraue Kreise) im Vergleich mit der Fitfunktion aus der globalen Analyse (schwarze Linie).

Kapitel 4

β -Carotin

Das β -Carotin, oder, in halbsystematischer Nomenklatur, β,β -Carotin (vgl. Abschnitt 1.2), bildet den Hauptanteil der Farbstoffe der Karotte, nach der die Stoffklasse der Carotine und damit auch die übergeordnete Gruppe der Carotinoide benannt ist. Die Geschichte seiner wissenschaftlichen Erforschung reicht bis in das Jahr 1831 zurück (vgl. Abschnitt 1.1). Allerdings sind die Details seiner Photophysik bis heute nicht abschließend geklärt. Beispielsweise wird die Existenz eines S^* -Zustandes noch immer kontrovers diskutiert (vgl. Unterabschnitt 1.3.2, sowie Kapitel 7).

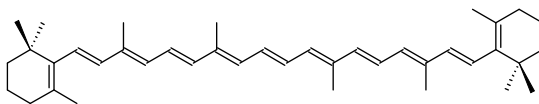


Abbildung 4.1: Strukturformel des β -Carotins

Die Struktur des β -Carotins besteht aus einem unmodifizierten Carotin-Rückgrat, das an beiden Enden durch β -Ionon-

Endgruppen abgeschlossen wird (siehe Abb. 4.1). Es lässt sich somit formal aus der Lycopinstruktur durch Ringschluss an den Kohlenstoffatomen 1 und 6 sowie 1' und 6' ableiten.

4.1 Statische Absorptionsspektren

Abbildung 4.2 zeigt die statischen Absorptionsspektren von β,β -Carotin in *n*-Hexan, Aceton und Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur. Die Absorptionsmaxima liegen bei $22,190\text{ cm}^{-1}$, $22,010\text{ cm}^{-1}$ und $21,795\text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abb. 4.3).

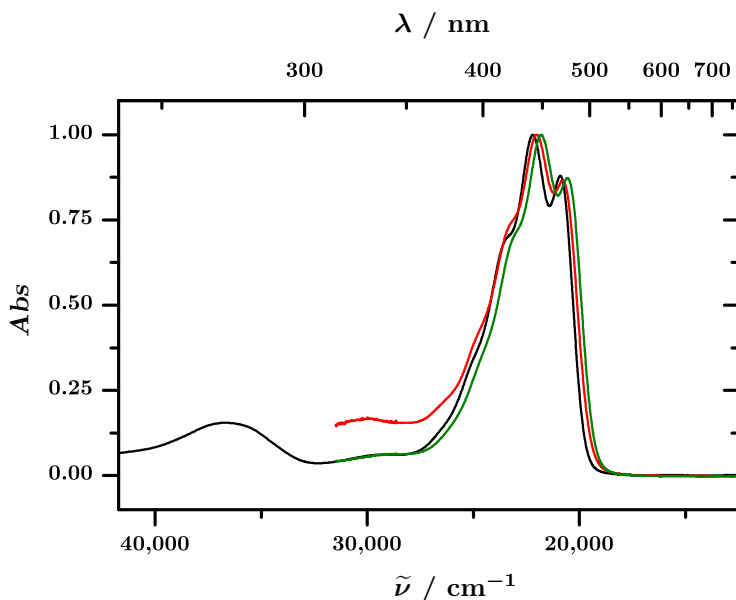


Abbildung 4.2: Absorptionsspektren von β,β -Carotin in organischen Lösungsmitteln. Schwarz: *n*-Hexan. Rot: Aceton. Grün: THF.

Die Vibrationsstruktur der Hauptabsorptionsbande ist gut zu erkennen. Für die beiden Lösungsmittel Aceton und Tetrahydrofuran wurde die Darstellung der Spektren nur bis $31,500\text{ cm}^{-1}$ geführt, da diese Lösungsmittel im ultravioletten Spektralbereich undurchsichtig sind. Der Graph für *n*-Hexan zeigt im UV eine weitere Absorptionsbande des β -Carotins, die dem Übergang $1^1A_g^- \rightarrow 2^1B_u^+$ zugeordnet wird.

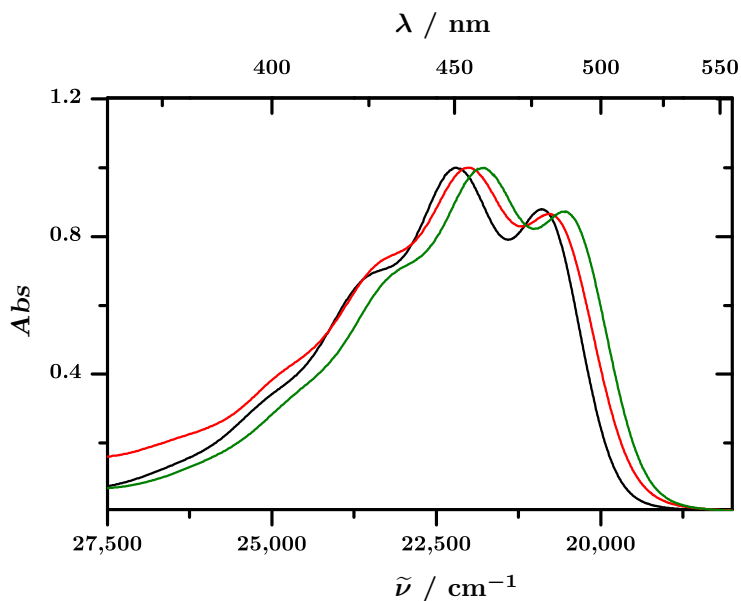


Abbildung 4.3: Vergrößerung der Spektren aus Abb. 4.2. Schwarz: *n*-Hexan. Rot: Aceton. Grün: THF.

4.2 Lösungsmittelsignal

Für die drei verwendeten Lösungsmittel wurde auch das transiente Signal des reinen Lösungsmittels aufgenommen. Daraus lässt sich die Zeitauflösung der Messungen abschätzen (siehe Abschnitt 2.7). Abb. 4.4 zeigt die *anti*-Stokes-Raman-Absorptionssignale. Die durchgezogene Linie stellt jeweils ein an die Messwerte angepasstes Gaußprofil dar. Im Fall des Acetons war das Ramansignal nicht viel größer als der nichtresonante elektronische Beitrag, so dass in diesem Fall die Anpassung nicht gut gelingt. Für Hexan und Tetrahydrofuran liegen die Halbwertsbreiten bei 75 fs bzw. 73 fs. Dies entspricht einer Zeitauflösung von 53 fs bzw. 52 fs. Für Aceton war die Zeitauflösung möglicherweise etwas schlechter, aber sicher kleiner als 100 fs. Das in der Abbildung gezeigte Gaußprofil für Aceton hat eine Breite von 51 fs.

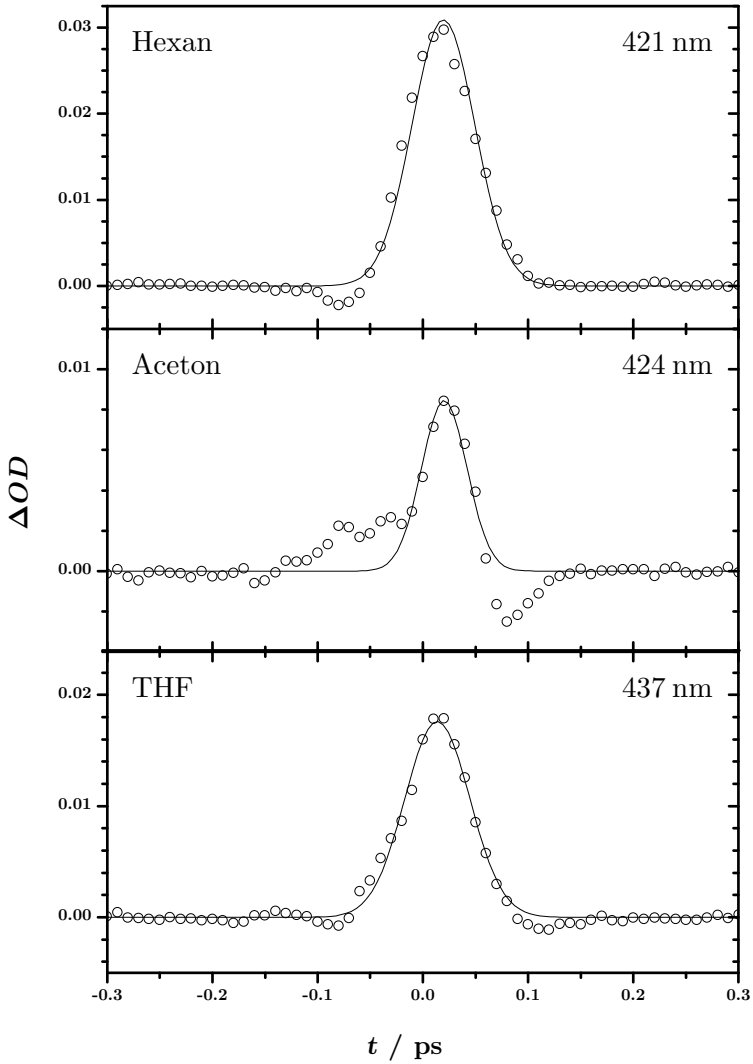


Abbildung 4.4: Signale der reinen Lösungsmittel für die β -Carotin-Messungen.

4.3 PSCP-Signale

4.3.1 Hexan

Die PSCP-Spektren in Hexan wurden mit einer Anregungswellenlänge von 477 nm bei Raumtemperatur (ca. 300 K) aufgenommen. Die Reinheit des verwendeten *all-trans*- β -Carotins wurde durch Aufnahme eines statischen Absorptionsspektrums geprüft.

Die transienten Signale von β -Carotin in Hexan aus den PSCP-Messungen sind in Abb. 4.5 dargestellt. Das oberste Diagramm zeigt die Entwicklung für kurze Verzögerungszeiten. Man erkennt das Ausbleichen des Grundzustandes (*ground state bleaching*, GSB) und die Absorption des angeregten Zustandes S_2 (*excited state absorption*, ESA). Das negative Signal im Bereich um 550 nm ist der stimulierten Emission $S_2 \rightarrow S_1$ zuzuordnen. Dem Signal ist zudem die β -Carotin-Ramanstruktur überlagert.

Im mittleren Diagramm ist die weitere Entwicklung des transienten Signals dargestellt. ESA und SE des S_2 -Zustandes verschwinden durch die innere Konversion (*internal conversion*, IC) $S_2 \rightarrow S_1$. Gleichzeitig erscheint die ESA-Bande des S_1 -Zustandes mit Maximum bei $18,070 \text{ cm}^{-1}$ (553 nm). Diese Bande wird mit der Zeit schmaler. Die Schulter der ESA-Bande auf der blauen Seite wurde in der Vergangenheit dem sogenannten S^* -Zustand zugeordnet (vgl. Unterabschnitt 1.3.2).

Der unterste Graph zeigt die spektrale Entwicklung bei langen Verzögerungszeiten (2.0 ps bis 98.0 ps). Die ESA-Signale von S_1 und S^* verschwinden, zeitgleich füllt sich das negative GSB-Signal durch die Rückkehr der Moleküle in den elektronischen Grundzustand (IC $S_1 \rightarrow S_0$) wieder auf.

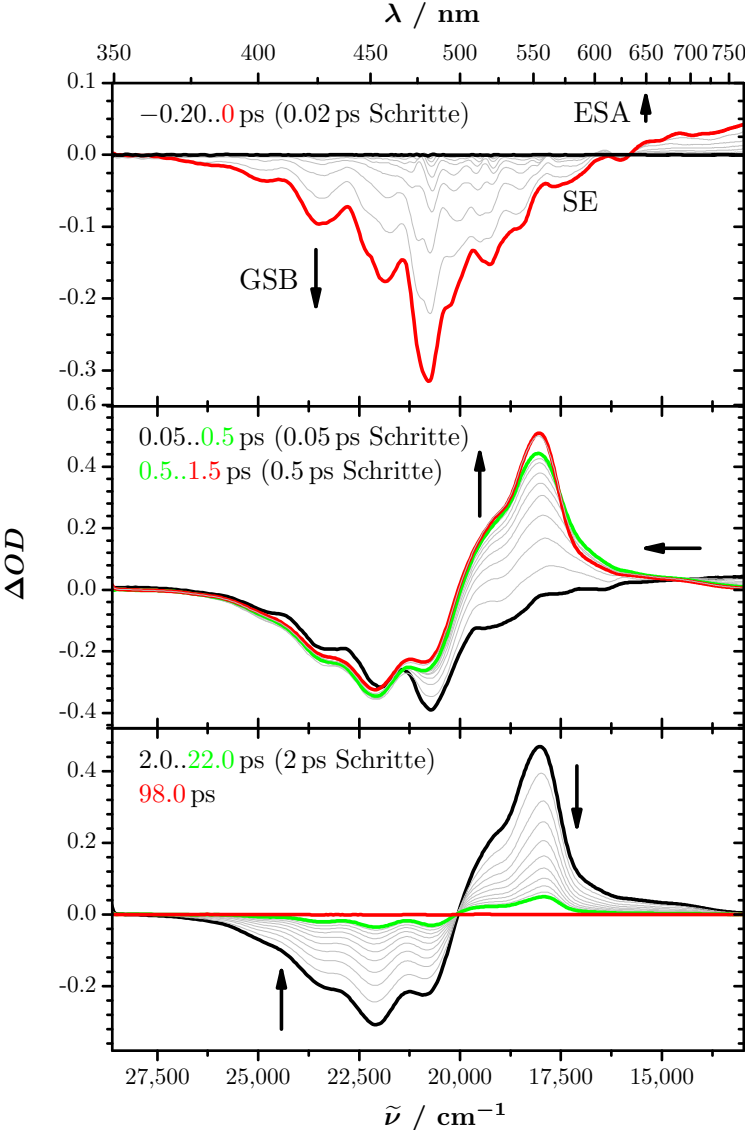


Abbildung 4.5: PSCP-Signale für β -Carotin in Hexan.

4.3.2 Aceton

Das PSCP-Signal in Aceton zeigt einen ähnlichen Verlauf wie in Hexan. Allerdings ist die Vibrationsstruktur der GSB-Bande in Aceton etwas weniger ausgeprägt, so wie es auf Grund der statischen Absorptionsspektren zu erwarten ist. Das Minimum der GSB-Bande ist gegenüber Hexan um etwa 100 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben und liegt bei $22,010\text{ cm}^{-1}$ (nach 1.0 ps). Wie schon bei Hexan diskutiert, bilden sich zuerst die GSB sowie SE und ESA des S_2 heraus. Letztere verschwinden nach wenigen hundert Femtosekunden durch IC $S_2 \rightarrow S_1$, gleichzeitig bildet sich die ESA-Bande des S_1 -Zustandes. Auch im Fall des Acetons wird für diese Bande eine Schulter beobachtet, die dem heißen Grundzustand S_0^* zuzuordnen ist.

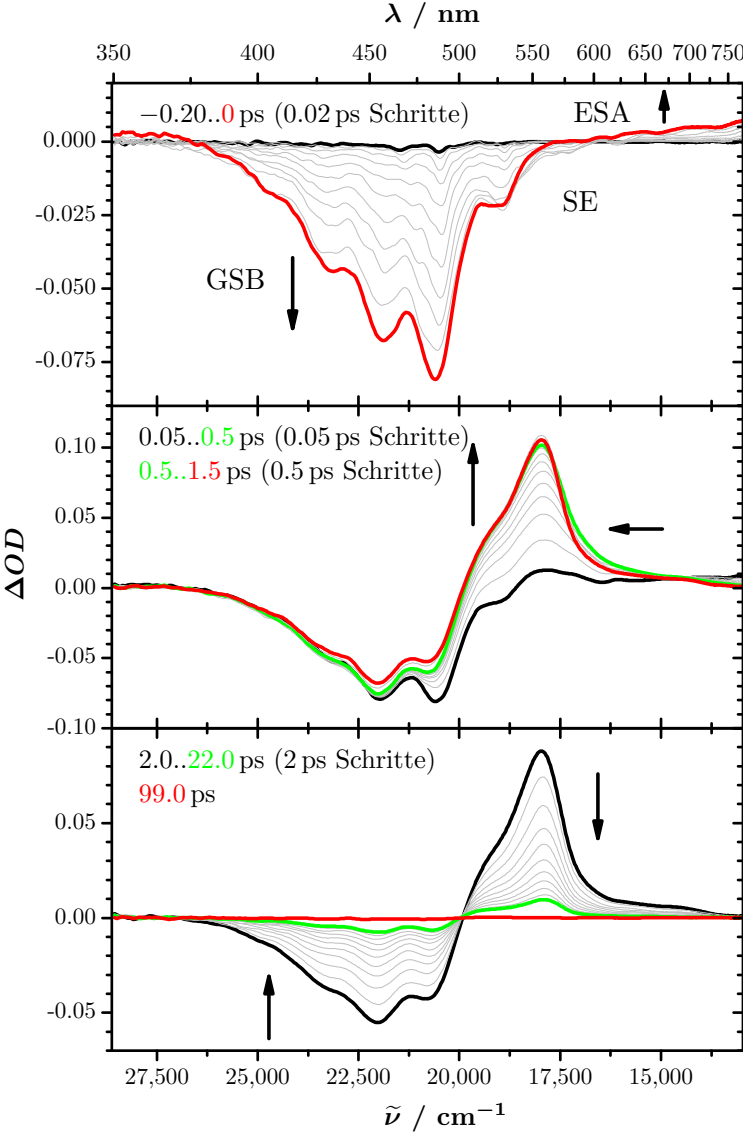


Abbildung 4.6: PSCP-Signale für β -Carotin in Aceton.

4.3.3 Tetrahydrofuran

Auch in Tetrahydrofuran zeigt sich eine ähnliche Signalentwicklung wie in den beiden anderen Lösungsmitteln. Zunächst entwickeln sich GSB sowie ESA und SE des S_2 -Zustandes, danach die ESA-Bande des S_1 einschließlich der „S*“-Schulter. Die Gestalt der Banden ist zum größten Teil identisch. Das GSB-Signal ist gegenüber Hexan um etwa 340 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben und liegt bei $21,770\text{ cm}^{-1}$.

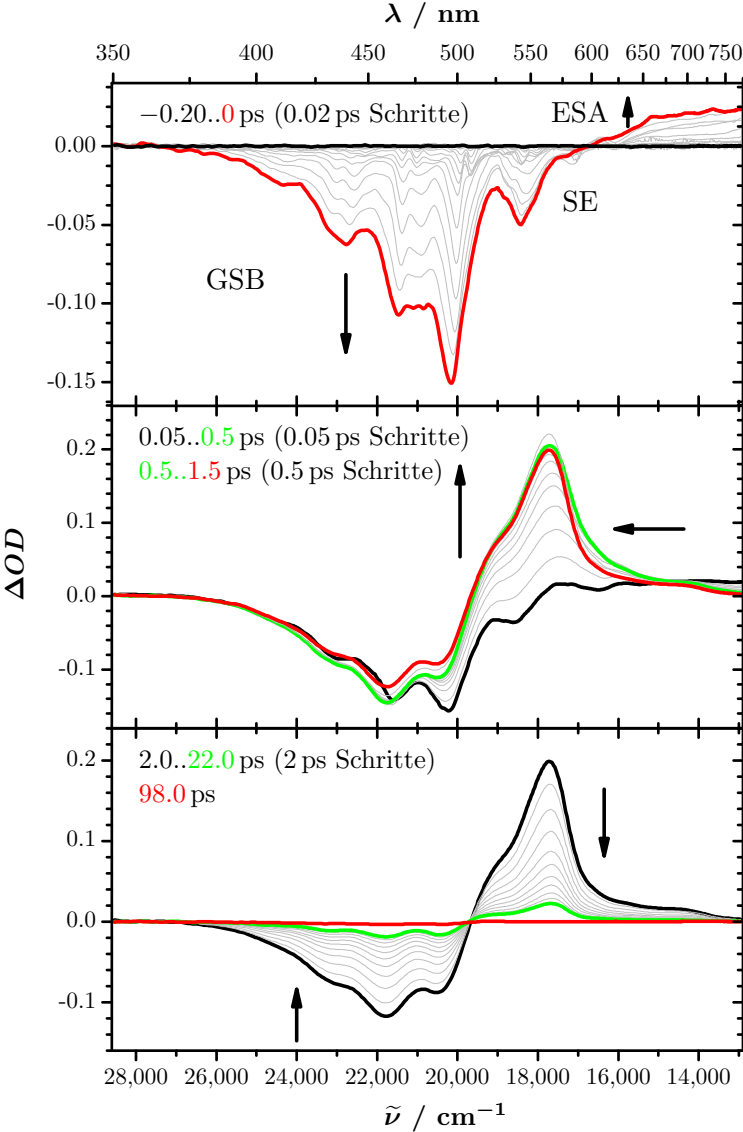


Abbildung 4.7: PSCP-Signale für β -Carotin in Tetrahydrofuran.

4.4 Globale Analyse und Zeitkonstanten

Die globale Analyse der Versuchsdaten erfolgte auf Grundlage des einfachen Drei-Zustände-Modells (vgl. Abschnitt 1.3). Dadurch weist die Anpassung gewisse Mängel auf (siehe Abschnitt 3.4), erlaubt es aber, einen Wert für die Zeitkonstante der inneren Konversion $S_1 \rightarrow S_0$ zu ermitteln sowie die transienten Spektren für S_0 (GSB) und S_1 (ESA) zu separieren.

Die Anpassungs-Parameter für β -Carotin in den drei untersuchten Lösungsmitteln sind in Tabelle 4.1 zusammen gefasst. Dabei stehen τ_1 und τ_2 für die Zeitkonstanten der inneren Konversion $S_1 \rightarrow S_0$ bzw. $S_2 \rightarrow S_1$. δ bezeichnet die Dauer des Anregungspulses. $rnrn$ steht für die relative euklidische Norm und var für die „Varianz“ (vgl. Abschnitt 3.4).

	Hexan	Aceton	THF
τ_1/ps	8.6	9.4	9.5
Literatur:	9.0 ^[8]	.	.
	9.1 ^[57]	.	.
τ_2/ps	0.31	0.29	0.28
δ/ps	0.031	0.049	0.043
$rnrn$	0.1250	0.1079	0.2664
var	$3.372 \cdot 10^{-7}$	$2.861 \cdot 10^{-7}$	$7.165 \cdot 10^{-7}$

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Globalen Analyse der PSCP-Daten für β -Carotin

Wie die Tabelle zeigt, ergibt sich für Hexan ein etwas kleinerer Wert von τ_1 im Vergleich mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen. Dies ist darauf zurück zu führen, dass die

hier durchgeführte Anpassung das Spektrum des S_1 -Zustandes durch das Spektrum bei 1.0 ps simuliert. Hier ist die Schulter, die durch den S^* bzw. S_0^* hervorgerufen wird, noch relativ schwach ausgeprägt. Da das Modell nur drei Zustände berücksichtigt, wird die S^* -Schulter bei längeren Verzögerungszeiten nicht mit angepasst und hat damit einen geringeren Einfluss auf die scheinbare Zeitkonstante τ_1 , als dies bei einer Anpassung an ein Einzelwellenlängen-Signal der Fall wäre. Zeitkonstanten aus Zweifarben-Pump-Probe-Experimenten liegen daher tendenziell etwas höher als die Resultate einer globalen Analyse, welche damit näher an der tatsächlichen S_1 -Lebensdauer liegen. Für eine noch bessere Annäherung an die tatsächliche S_1 -Lebensdauer ist ein kinetisches Modell nötig, das auch den S^* bzw. S_0^* berücksichtigt (vgl. Kapitel 7).

Die Ergebnisse bestätigen die Beobachtung, dass sich τ_1 für β -Carotin bei Änderung der Lösungsmittelparameter um weniger als 1 ps ändert.^[47]

Der ermittelte Wert für die innere Konversion $S_2 \rightarrow S_1$ ist für Hexan fast doppelt so groß wie der Wert von 160 fs, den man durch eine detailliertere globale Analyse erhält (vgl. Kapitel 7) und der auch von anderen Arbeitsgruppen^[9;33;48] angegeben wird. Es ist anzunehmen, dass τ_2 auch für die anderen Lösungsmittel zu groß bestimmt wurde.

Kapitel 5

Xanthophylle

Carotinoide, die sich aus den Carotinen durch Hinzufügen von Sauerstoffsubstituenten ableiten lassen, werden als Xanthophylle, also „Blattgelbe“, bezeichnet. Diese Bezeichnung ist historischen Ursprungs (vgl. Abschnitt 1.1), ist aber bis heute gebräuchlich, auch wenn viele Xanthophylle eher rote als gelbe Farbtöne aufweisen und längst nicht nur in Blättern vorkommen. In dieser Arbeit wurde eine Reihe von Xanthophyllen untersucht, die sich allesamt von der Struktur des β,β -Carotins ableiten lassen.

In den Abbildungen 5.1 und 5.2 sind die Strukturformeln der in dieser Arbeit untersuchten Xanthophylle dargestellt. Sie unterscheiden sich vom β -Carotin nur durch die Carbonyl- und Hydroxylsubstituenten an den Kohlenstoffatomen 3 und 4 sowie 3' und 4'. Aus diesem Grunde lässt sich eine zweckmäßige Kurzschreibweise für diese Stoffe definieren. Im folgenden seien die Substanzen aus Abbildungen 5.1 und 5.2 symbolisiert durch ein Symbol der Form

$$(a, b : c, d),$$

wobei a und b für die Substituenten an den Kohlenstoffatomen 3 und 4, c und d für die Substituenten an 4' und 3' stehen. Eine Hydroxylfunktion sei durch „OH“, eine Carboxylfunktion durch „O“ und ein Wasserstoffatom durch „H“ bezeichnet. β -Carotin wird dann notiert als (H,H:H,H), Echinenon als (H,O:H,H) und Astaxanthin als (OH,O:O,OH). Aus dieser Notation sind Anzahl und Position der Substituenten sofort ersichtlich. Eine vollständige Auflistung der Kurzsymbole ist in Tabelle 5.1 niedergelegt. Dort finden sich auch für alle Verbindungen die halbsystematischen Namen nach^[28].

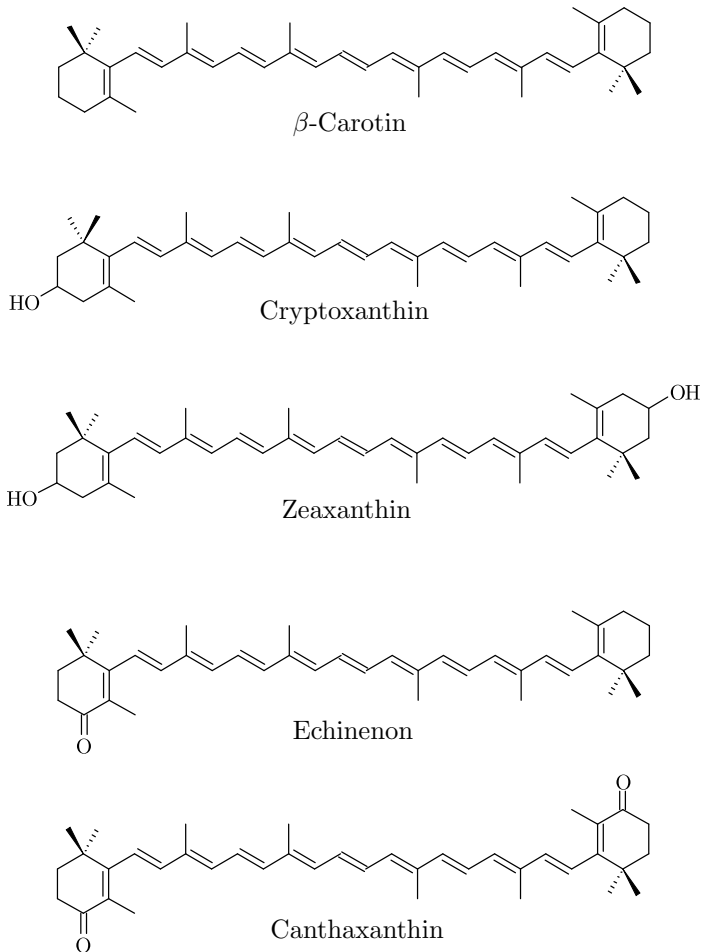


Abbildung 5.1: Strukturformeln der untersuchten Xanthophylle, im Vergleich mit β -Carotin, Teil A

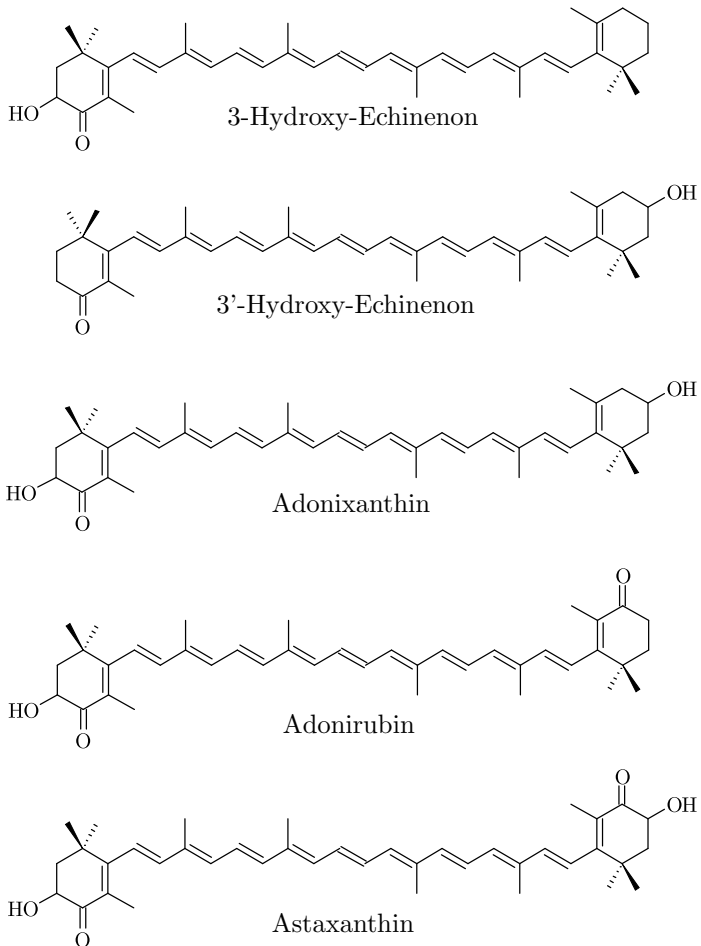


Abbildung 5.2: Strukturformeln der untersuchten Xanthophylle, Teil B

Trivialname	halbsystem. Name nach [28]	Kurzsymbol
β -Carotin	β , β -Carotin	(H,H:H,H)
Adonirubin	3-Hydroxy- β , β -carotin-4,4'-dion	(OH,O:O,H)
Adonixanthin	3,3'-Dihydroxy- β , β -carotin-4-on	(OH,O:H,OH)
Astaxanthin	3,3'-Dihydroxy- β , β -carotin-4,4'-dion	(OH,O:O,OH)
Canthaxanthin	β , β -Carotin-4,4'-dion	(H,O:O,H)
Cryptoxanthin	β , β -Carotin-3-ol	(OH,H:H,H)
Echinenon	β , β -Carotin-4-on	(H,O:H,H)
3-Hydroxy-Echinenon	3-Hydroxy- β , β -carotin-4-on	(OH,O:H,H)
3'-Hydroxy-Echinenon	3'-Hydroxy- β , β -carotin-4-on	(H,O:H,OH)
Zeaxanthin	β , β -Carotin-3,3'-diol	(OH,H:H,OH)

Tabelle 5.1: Trivialnamen, halbsystematische Namen und Kurzsymbole der in dieser Arbeit untersuchten Xanthophylle

5.1 Statische Absorptionsspektren

Wie bereits in Kapitel 1.3.2 erläutert, hängt bei den C₄₀-Carotinoiden die energetische Lage des S₂ relativ zum S₀ und damit die Lage des Absorptionsmaximums im Wesentlichen von der Anzahl der konjugierten Doppelbindungen ab. Das Kohlenstoffgerüst des β -Carotins weist elf konjugierte Doppelbindungen auf. Durch eine Carbonylgruppe in 4- oder 4'-Position kann die effektive Konjugationslänge erhöht und damit die energetische Lage des S₂ abgesenkt werden. Solche Substituenten haben dadurch einen viel größeren Einfluss auf das Absorptionsspektrum als z. B. Hydroxylgruppen. Die in Tab. 5.1 aufgeführten Xanthophylle lassen sich daher nach der Anzahl ihrer konjugierten Carbonylsubstituenten in drei Gruppen einteilen:

keine Carbonylgruppe:

- Cryptoxanthin (OH,H:H,H)
- Zeaxanthin (OH,H:H,OH)
- (β -Carotin (H,H:H,H))

eine Carbonylgruppe:

- Adonixanthin (OH,O:H,OH)
- Echinenon (H,O:H,H)
- 3-Hydroxy-Echinenon (OH,O:H,H)
- 3'-Hydroxy-Echinenon (H,O:H,OH)

zwei Carbonylgruppen:

- Adonirubin (OH,O:O,H)
- Astaxanthin (OH,O:O,OH)
- Canthaxanthin (H,O:O,H)

Aus Abb. 5.3 ist ersichtlich, dass sich die Absorptionsspektren innerhalb dieser Gruppen nur wenig voneinander unterscheiden. Die Unterschiede zwischen den Gruppen sind dagegen relativ groß. Für die Gruppe ohne Carbonylsubstituenten ist zu beobachten, dass insbesondere Zeaxanthin (OH,H:H,OH) eine erhöhte Absorption bei hohen Wellenzahlen aufweist. Es ist zu vermuten, dass dieser Effekt auf die Bildung von UV-absorbierenden Zerfallsprodukten zurück zu führen ist, die durch Reaktion mit dem Lösungsmittel oder mit gelöstem Luftsauerstoff entstanden waren.

Abbildung 5.4 zeigt eine vergrößerte Ansicht des Bereiches um das Absorptionsmaximum. Für die Gruppen mit keiner und einer Carbonylfunktion findet man praktisch keinen Unterschied in der Lage der Absorptionsmaxima, unabhängig von der Anzahl der Hydroxylsubstituenten. Allein für die Gruppe mit zwei Carbonylsubstituenten wird ein Einfluss der Hydroxylgruppen deutlich. Für (H,O:O,H) liegt das Absorptionsmaximum bei etwa $21,200\text{ cm}^{-1}$, für (OH,O:O,H) bei $21,050\text{ cm}^{-1}$ und für (OH,O:O,OH) bei $20,960\text{ cm}^{-1}$. Die S_2 -Energie wird also durch die zusätzlichen Hydroxylsubstituenten relativ zum Grundzustand abgesenkt.

Die statischen Absorptionsspektren für alle untersuchten Xanthophylle wurden nach der in Abschnitt 3.3 vorgestellten Methode parametrisiert.

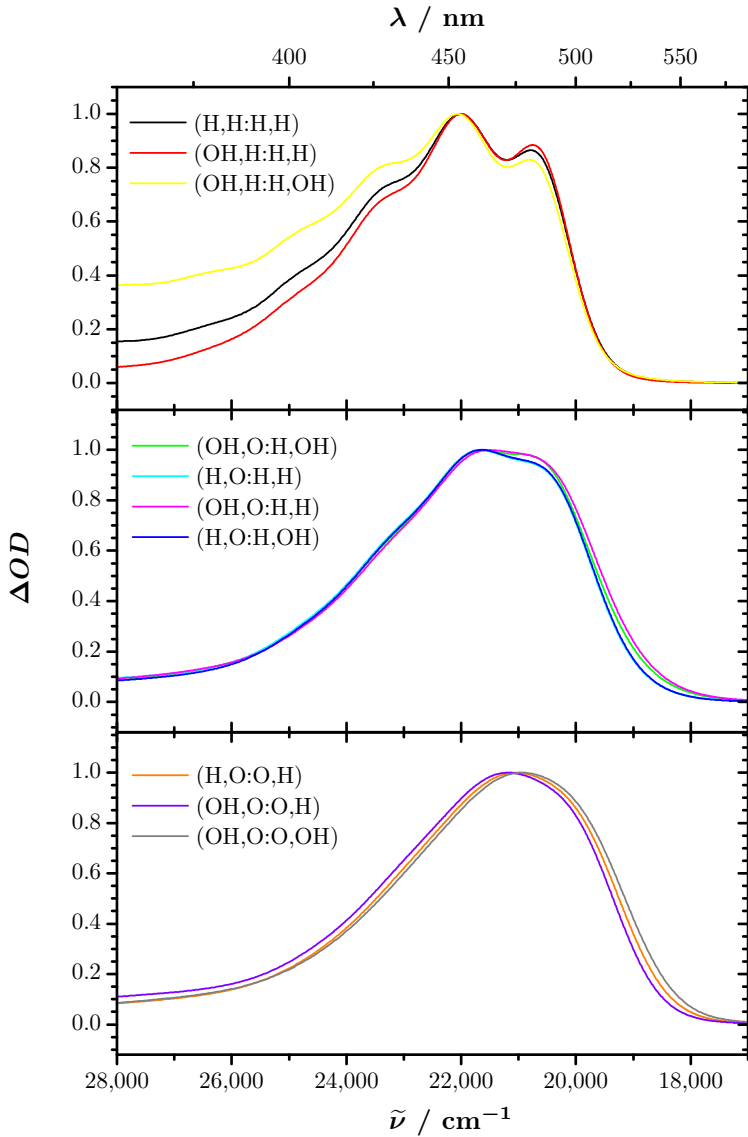


Abbildung 5.3: Statische Absorptionsspektren der untersuchten Xanthophylle in Aceton. Daten für (OH,H:H,OH) entnommen aus^[32]

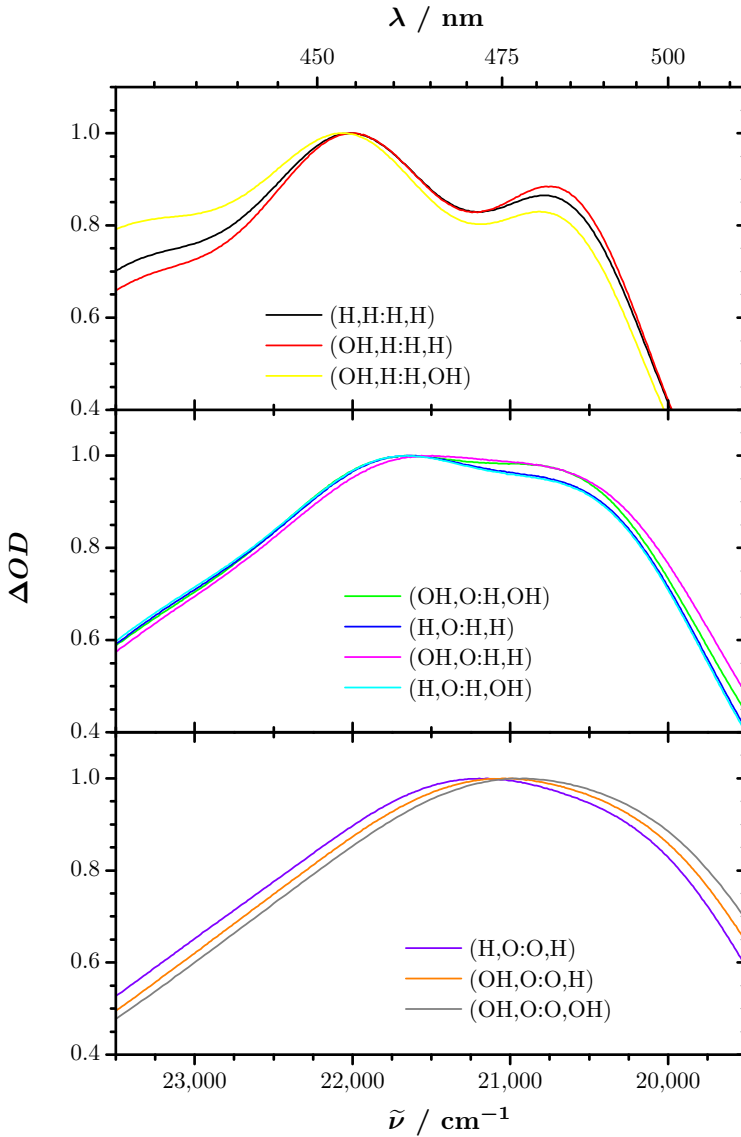


Abbildung 5.4: Vergrößerung der statischen Absorptionsspektren der Xanthophylle in Aceton. Daten für (OH,H:H,OH) entnommen aus^[32]

5.2 Lösungsmittelsignale

Aus den Lösungsmittelsignalen wurde für die PSCP-Messungen mit den vorgestellten Xanthophyllen jeweils die Zeitauflösung bestimmt. Dabei wurde nach der in Abschnitt 2.7 vorgestellten Methode verfahren. Es wurde außerdem aus der Position der Ramanpeaks die genaue Anregungswellenlänge errechnet. Es wurde versucht, für alle Messungen den Zielwert von 510 nm einzustellen. Aufgrund verschiedener Umwelteinflüsse wie Raumtemperatur, Luftdruck, Luftfeuchtigkeit, Vibrationen etc. konnte aber nicht immer für dieselbe Wellenlänge ein stabiler Betrieb des Pump-NOPAs erreicht werden. Aus der Position der Ramanpeaks lässt sich jedoch die tatsächliche Pumpwellenlänge berechnen. Die Ergebnisse für Pumpwellenlänge und Zeitauflösung sind in Tabelle 5.2 zusammen gefasst.

Die Ergebnisse für die Zeitauflösung liegen im Bereich 40 ± 20 fs. Die Kreuzkorrelationszeit τ_{cc} ist jeweils um den Faktor $\sqrt{2}$ größer (vgl. Abschnitt 2.7), liegt also im Bereich zwischen 42 fs und 104 fs. Dies ist vergleichbar mit den Ergebnissen von Kovalenko et al.^[34], die mit einem äquivalenten Versuchsaufbau für eine Messung mit Quarzglasfenstern Kreuzkorrelationszeiten zwischen 50 fs und 80 fs erhielten.

Für die errechneten Pumpwellenlängen ergibt sich ein Bereich von 506 ± 6 nm, sie sind tendenziell also etwas kleiner als die angestrebten 510 nm. Für den Abstand der Ramanpeaks zur Anregungswellenlänge erhält man $2960 \pm 90 \text{ cm}^{-1}$. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Raman-aktiven Schwingung des Acetons bei 2924 cm^{-1} .^[46]

Farbstoff	λ_{pump} / nm	$\lambda_{anti-Stokes}$ / nm	Δt / fs	λ_{Stokes} / nm	Δt / fs
(OH,O:O,H)	503	439	42	590	88
(OH,O:H,OH)	510	444	60	600	70
(OH,O:O,OH)	500	434	52	590	^a
(H,O:O,H)	503	439	60	590	88
(OH,H:H,H)	512	446	50	602	104
(H,O:H,H)	503	438	54	591	60
(OH,O:H,H)	505	440	78	592	92
(H,O:H,OH)	508	441	60	598	82
(OH,H:H,OH) ^b	503	439	64	588	78

Tabelle 5.2: Anregungswellenlänge (λ_{pump}), Position der Raman-Peaks im Lösungsmittelsignal von Aceton ($\lambda_{anti-Stokes}$, λ_{Stokes}) und jeweils errechnete Zeitaufösung (Δt)

^aRamanpeak zu klein

^bgemessen in THF

5.3 PSCP-Signale

5.3.1 Cryptoxanthin

Die transienten Spektren für Cryptoxanthin (OH,H:H,H) sind in Abb. 5.5 dargestellt. Die obere Fläche zeigt die Signalentwicklung für den beginnenden Überlapp von Pump- und Probestrahl. Es bildet sich die GSB-Bande heraus, gleichzeitig erscheint die ESA-Bande des S_2 -Zustandes. Eine ausgeprägte stimulierte Emission (negatives Signal) aus dem S_2 im Bereich um 550 nm, wie sie beim β -Carotin beobachtet wird, ist hier nicht zu erkennen. Sie ist möglicherweise dennoch vorhanden, wird aber von der ESA überlagert.

Die mittlere Zeichnungsfläche zeigt die Signalentwicklung in den ersten 1.5 ps nach dem Zeitnullpunkt. Es entwickelt sich die ESA-Bande des S_1 -Zustandes, die des S_2 -Zustandes verschwindet (IC $S_2 \rightarrow S_1$). Das GSB-Signal gleicht sich in seiner Form dem statischen Absorptionsspektrum an. Die ESA-Bande des S_1 -Zustandes wird mit der Zeit schmaler. Die gewöhnlich dem S^* zugeschriebene Schulter bei etwa 530 nm wird im Verhältnis zum Hauptpeak der ESA mit der Zeit ausgeprägter.

Die untere Fläche zeigt die Signalentwicklung bei langen Zeiten. Sie verläuft ganz analog zu der des β -Carotins. Durch innere Konversion $S_1 \rightarrow S_0$ verschwindet allmählich die ESA-Bande des S_1 , zeitgleich geht auch das GSB-Signal zurück. Die Schulter bei 530 nm fällt dabei langsamer ab als der Hauptpeak aufgrund der längeren Lebensdauer des S^* bzw. des S_0^* (vgl. Kapitel 7) gegenüber dem S_1 .

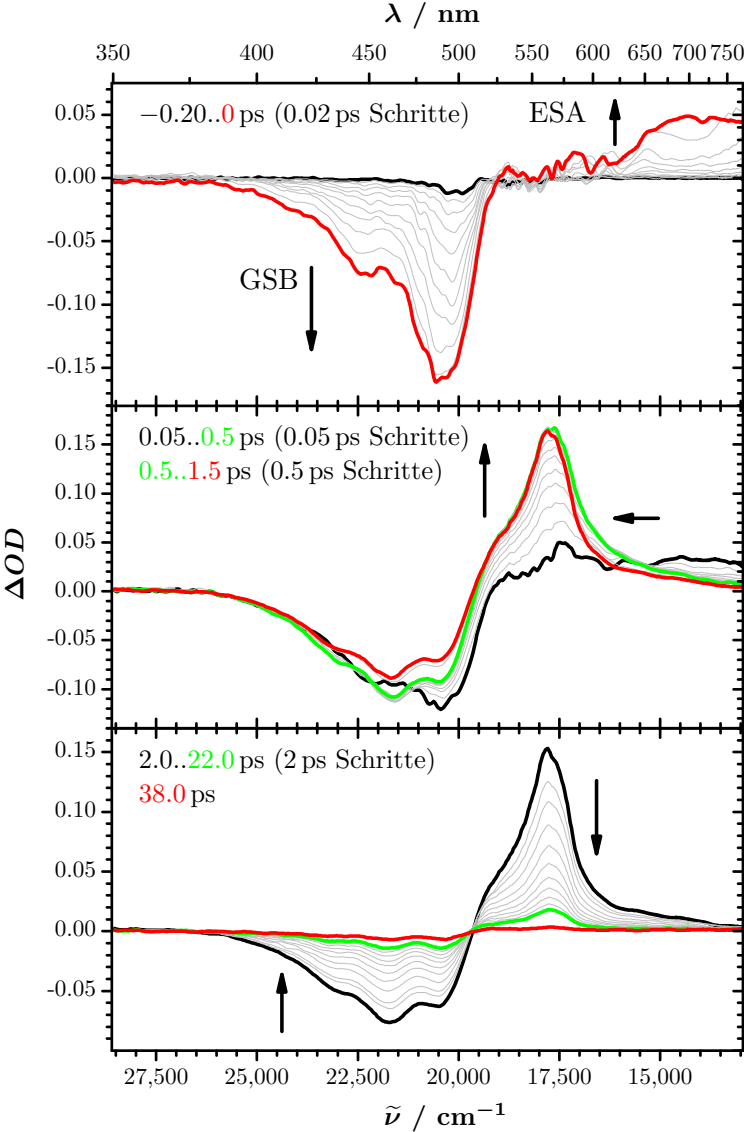


Abbildung 5.5: PSCP-Signale für Cryptoxanthin (OH,H:H,H) in Aceton.

5.3.2 Zeaxanthin

Abb. 5.6 zeigt die transienten Spektren von Zeaxanthin (OH,H:H,OH) in Tetrahydrofuran¹. Die obere Zeichnungsfläche zeigt den Beginn der Signalentwicklung von -0.20 ps bis zum Zeitnullpunkt. Es entwickelt sich ein stark strukturiertes GSB-Signal. Die ESA des S_2 -Zustandes bildet sich im Bereich oberhalb von 650 nm heraus. Eine stimulierte Emission aus dem S_2 ist, wie schon beim Cryptoxanthin (OH,H:H,H), nicht deutlich zu erkennen.

Das mittlere Diagramm zeigt die Entwicklung in den folgenden 1.5 ps. Es bildet sich ein ESA-Signal des S_1 -Zustandes heraus, das eine sehr ähnliche Form aufweist wie für Zeaxanthin und auch für β -Carotin. Auch hier beobachtet man eine Verschmälerung der ESA-Bande mit der Zeit sowie eine zunehmend ausgeprägte „S*“-Schulter. Die Schwingungsstruktur des GSB-Signals nimmt ab und gleicht sich der des statischen Absorptionsspektrums an.

Die untere Zeichnungsfläche zeigt die transienten Spektren für lange Verzögerungszeiten bis 98 ps. Die S_1 -ESA-Bande fällt ab durch die innere Konversion in den elektronischen Grundzustand. Im gleichen Maße wird das GSB wieder aufgefüllt. Die Schulter bei 520 nm fällt langsamer ab und wird bei sehr langen Verzögerungszeiten zum dominanten spektralen Merkmal (vgl. Kap. 7).

¹Daten für Aceton konnten aufgrund der Schließung des Labors im Februar 2010 nicht mehr gemessen werden.

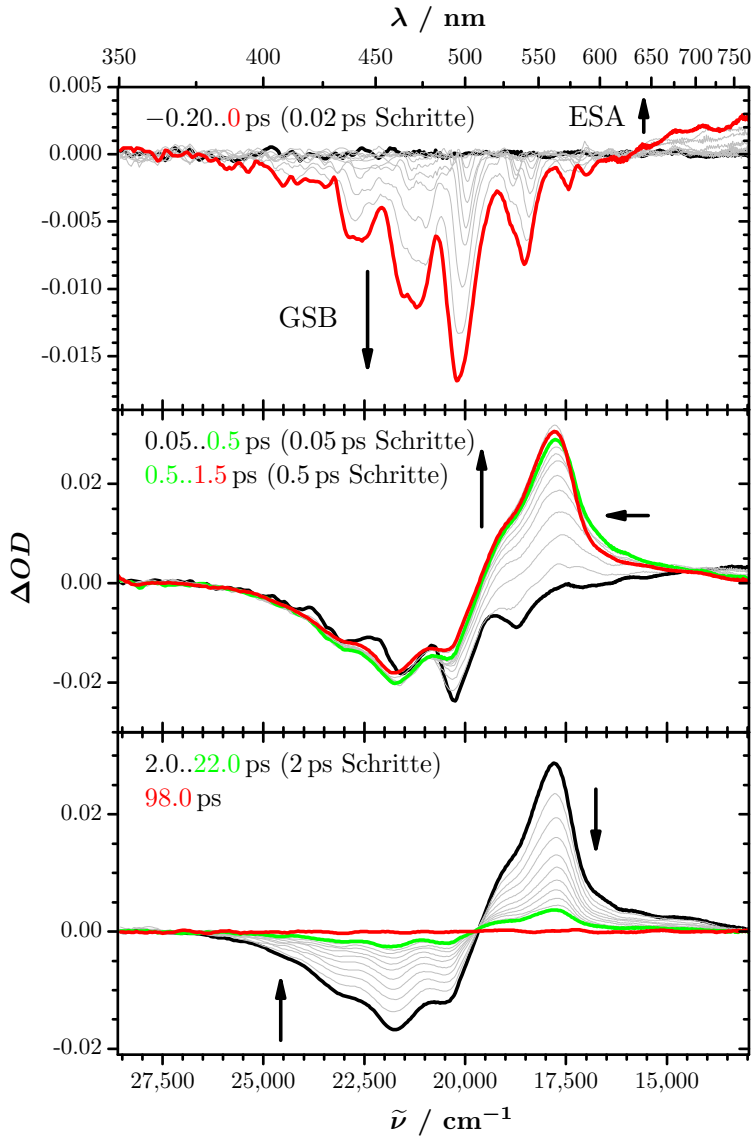


Abbildung 5.6: PSCP-Signale für Zeaxanthin (OH,H:H,OH) in THF.

5.3.3 Adonixanthin

In Abb. 5.7 sind die transienten Signale für Adonixanthin (OH,O:H,OH) in Aceton dargestellt. Die Grafik im oberen Drittel zeigt die Signalentwicklung für die letzten 200 fs vor dem Zeitnullpunkt. Durch Anregung der Moleküle vom S_0 in den S_2 bildet sich im Bereich 400 – 560 nm eine breite, strukturierte GSB-Bande. Gleichzeitig entwickelt sich oberhalb von 560 nm die Absorptionsbande des S_2 -Zustandes.

Die mittlere Tafel zeigt die Signalentwicklung im Bereich 0.05 – 1.5 ps. Durch innere Konversion $S_2 \rightarrow S_1$ entwickelt sich die ESA-Bande des S_1 -Zustandes, diejenige des S_2 -Zustandes verschwindet.

Im unteren Diagramm ist der Verlauf der Spektren für lange Zeiten dargestellt. Innere Konversion vom S_1 in den S_0 führt zum Abklingen der ESA-Bande und zur Wiederauffüllung des Grundzustandes.

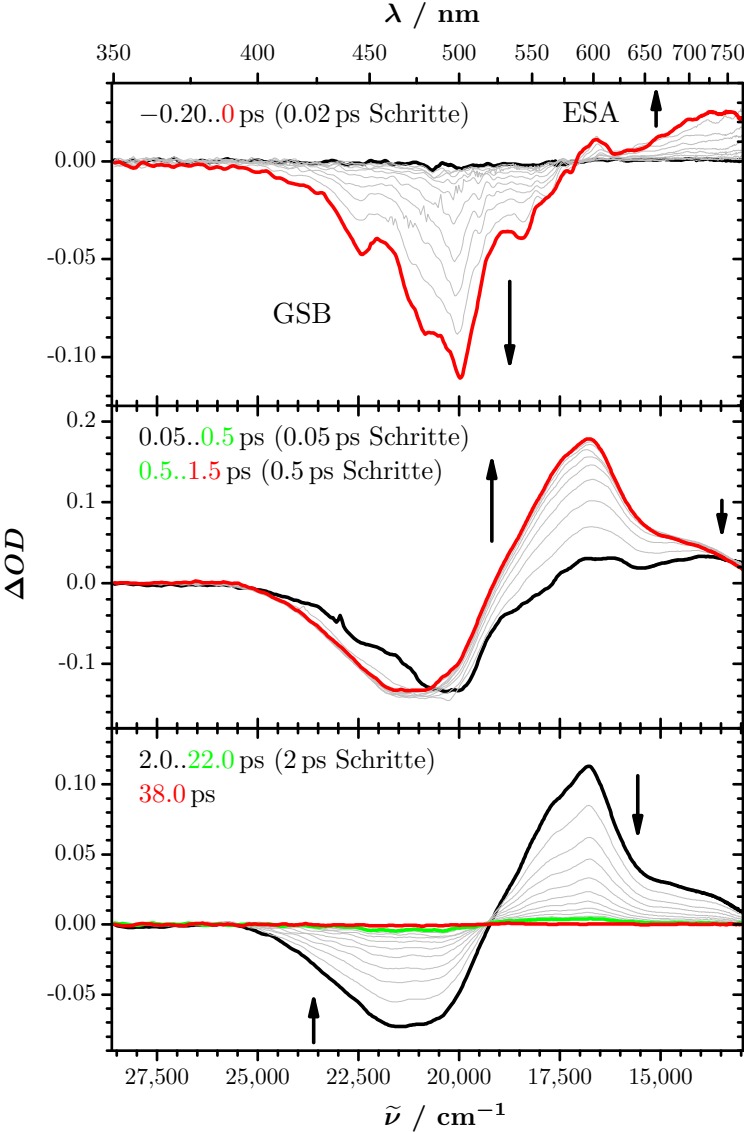


Abbildung 5.7: PSCP-Signale für Adonixanthin (OH,O:H,OH) in Aceton.

5.3.4 Echinenon

Abb. 5.8 zeigt die PSCP-Signale von Echinenon (H,O:H,H) in Aceton. Die obere Tafel zeigt die Signalentwicklung bei beginnendem Überlapp von Pump- und Probestrahl. Auch für Echinenon entwickelt sich zunächst die GSB-Bande sowie im roten Spektralbereich eine ESA-Bande des S_2 -Zustandes.

Im mittleren Teil der Darstellung wird der Zeitbereich 0.05 – 1.5 ps wiedergegeben. Die Bandenform des Bleaching-Signals nähert sich der des statischen Absorptionsspektrums an. Im roten Spektralbereich entwickelt sich die ESA-Bande des S_1 -Zustandes. Die ESA-Bande des S_2 -Zustandes verschwindet.

Die untere Tafel zeigt die Entwicklung der transienten Spektren bei langen Zeiten. Durch innere Konversion $S_1 \rightarrow S_0$ wird der Grundzustand wieder aufgefüllt, das GSB verschwindet. Gleichzeitig nimmt die Population des S_1 ab, so dass dessen Absorptionssignal ebenfalls verschwindet.

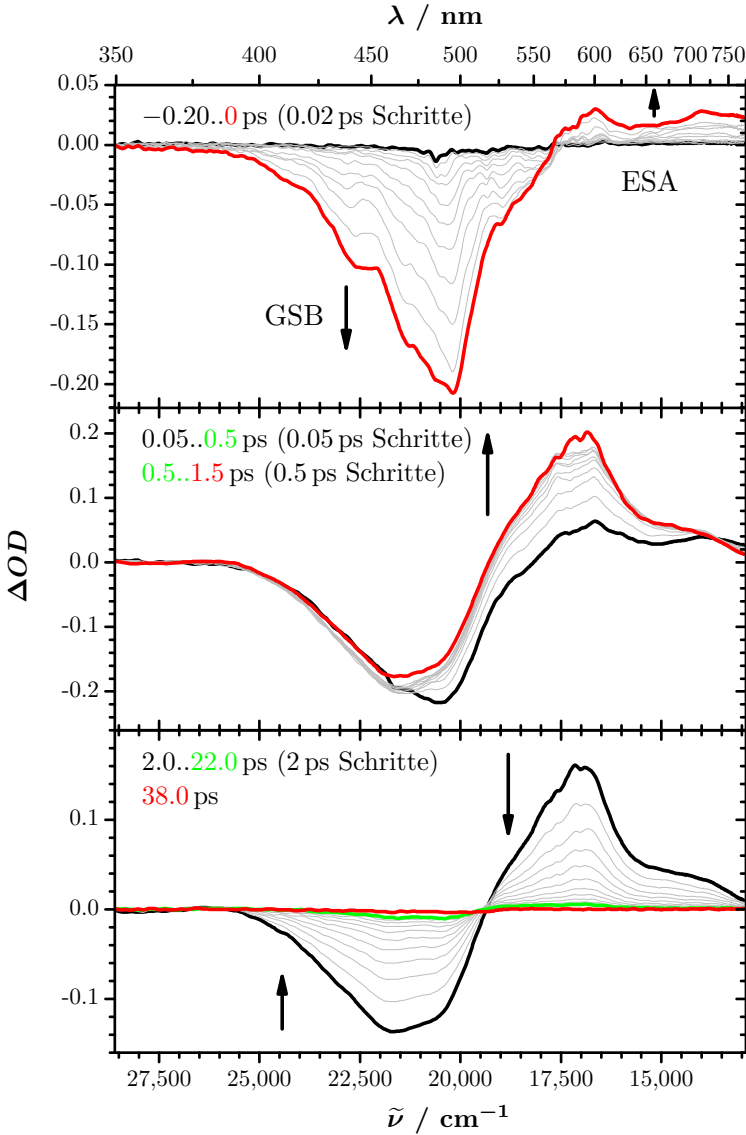


Abbildung 5.8: PSCP-Signale für Echinenon (H,O:H,H) in Aceton.

5.3.5 3-Hydroxy-Echinenon

Die transienten Spektren von 3-Hydroxy-Echinenon (OH,O: H,H) in Aceton sind in Abb. 5.9 dargestellt. Im oberen Drittel zeigt die Grafik die transienten Spektren bei kurzen, negativen Verzögerungszeiten. Durch Absorption $S_0 \rightarrow S_2$ vermindert sich die Population des Grundzustandes und hinterlässt ein GSB-Signal. Die Moleküle im S_2 -Zustand absorbieren bei Wellenlängen oberhalb von etwa 570 nm (ESA).

Im mittleren Diagramm ist dargestellt, wie die Spektren sich durch die innere Konversion $S_2 \rightarrow S_1$ verändern. Im Bereich um etwa 600 nm bildet sich die ESA-Bande des S_1 -Zustandes heraus. Gleichzeitig verschwindet die transiente Absorption des S_2 -Zustandes.

Die untere Zeichnungsfläche zeigt die langzeitige Signalentwicklung. Innere Konversion $S_1 \rightarrow S_0$ führt zum synchronen Abklingen von S_1 -ESA und GSB-Signal.

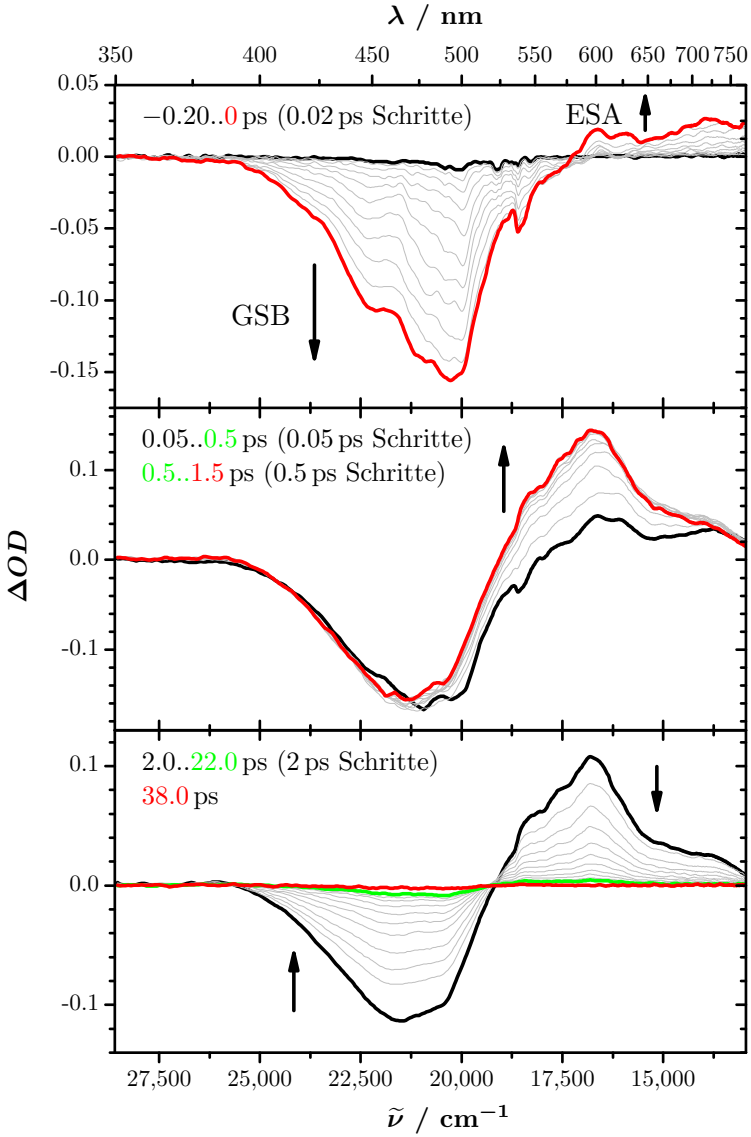


Abbildung 5.9: PSCP-Signale für 3-Hydroxy-Echinenon (OH,O: H,H) in Aceton.

5.3.6 3'-Hydroxy-Echinenon

Die Diagramme in Abb. 5.10 zeigen die transienten Spektren für das System 3'-Hydroxy-Echinenon (H,O:H,OH) in Aceton. Oben ist die Entwicklung der GSB-Bande ab 200 ps vor dem Zeitnullpunkt gezeigt. Zugleich entwickelt sich im roten Spektralbereich ein transientes Absorptionssignal des S_2 .

Das mittlere Diagramm stellt die Signalentwicklung in den ersten 1.5 ps nach dem Nullpunkt dar. Innere Konversion vom S_2 in den S_1 führt zum Rückgang der S_2 -ESA-Bande und zur Ausbildung der Absorptionsbande des S_1 -Zustandes.

Die untere Tafel zeigt die Signalentwicklung für lange Zeiten. Die Rückkehr der angeregten Moleküle vom S_1 - in den S_0 -Zustand durch innere Konversion führt zum Abklingen sowohl des GSB als auch der ESA.

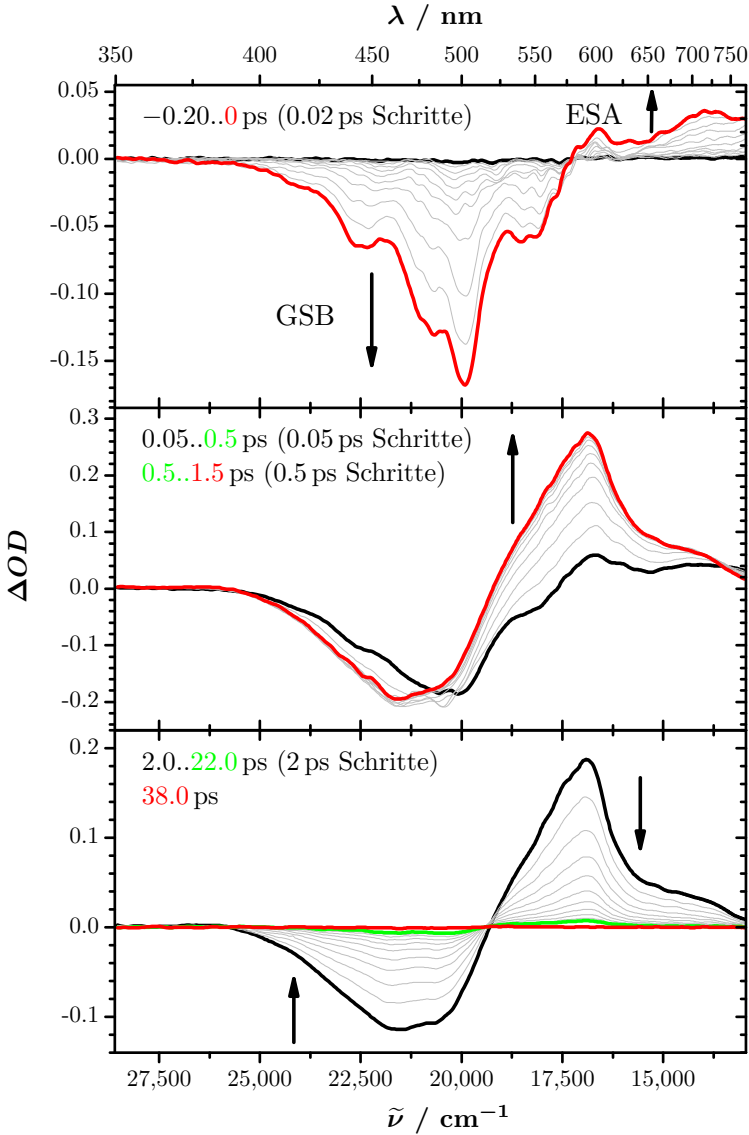


Abbildung 5.10: PSCP-Signale für 3'-Hydroxy-Echinon (H₂O: H₂O) in Aceton.

5.3.7 Adonirubin

Die transienten Signale von Adonirubin (OH,O:O,H) in Aceton sind in Abb. 5.11 dargestellt. Die obere Tafel zeigt die Entwicklung des Signals für kurze, negative Verzögerungszeiten. Es bildet sich das negative Signal des GSB heraus. Zugleich erscheint auf der roten Seite des Spektrums eine positive Bande durch Absorption des S_2 -Zustandes.

Die mittlere Tafel zeigt die transienten Spektren für den Zeitraum 0.05 – 1.5 ps. Die ESA-Bande des S_2 verschwindet und wird ersetzt durch das S_1 -ESA-Signal. Die Form der GSB-Bande nähert sich der des statischen Absorptionsspektrums an.

Bei langen Verzögerungszeiten folgt das Spektrum der unten im Bild dargestellten Entwicklung. Durch innere Konversion gelangen die angeregten Moleküle zurück in den Grundzustand, wodurch sowohl das GSB als auch die ESA verschwinden.

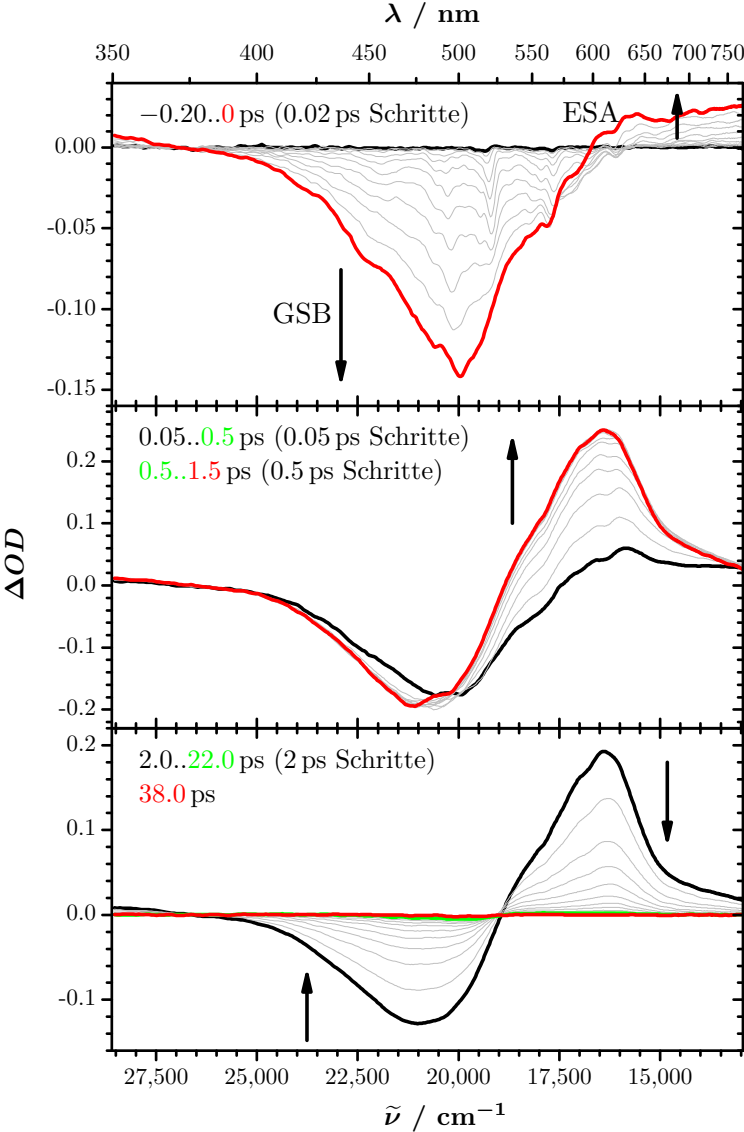


Abbildung 5.11: PSCP-Signale für Adonirubin (OH,O:O,H) in Aceton.

5.3.8 Astaxanthin

Die grafischen Darstellungen der transienten Signale von Astaxanthin (OH,O:O:OH) in Aceton sind in Abb. 5.12 gezeigt. Die obere Tafel stellt die Entwicklung des Signals innerhalb des Zeitraumes $-0.2 - 0$ ps dar. In diesem Zeitraum entwickelt sich die GSB-Bande. Außerdem wird die Absorption des S_2 bei Wellenlängen oberhalb von 580 nm sichtbar.

Die mittlere Tafel zeigt das Verschwinden der zuletzt genannten Bande sowie die Bildung der Absorptionsbande des S_1 -Zustandes. Außerdem verändert die Bleaching-Bande ihre Form und gleicht sich zunehmend der Form des statischen Absorptionsspektrums an.

Das untere Diagramm zeigt die Langzeitentwicklung des transienten Signals. Durch innere Konversion wird der Grundzustand auf Kosten des S_1 wieder aufgefüllt, so dass sowohl das GSB- als auch das ESA-Signal wieder verschwindet.

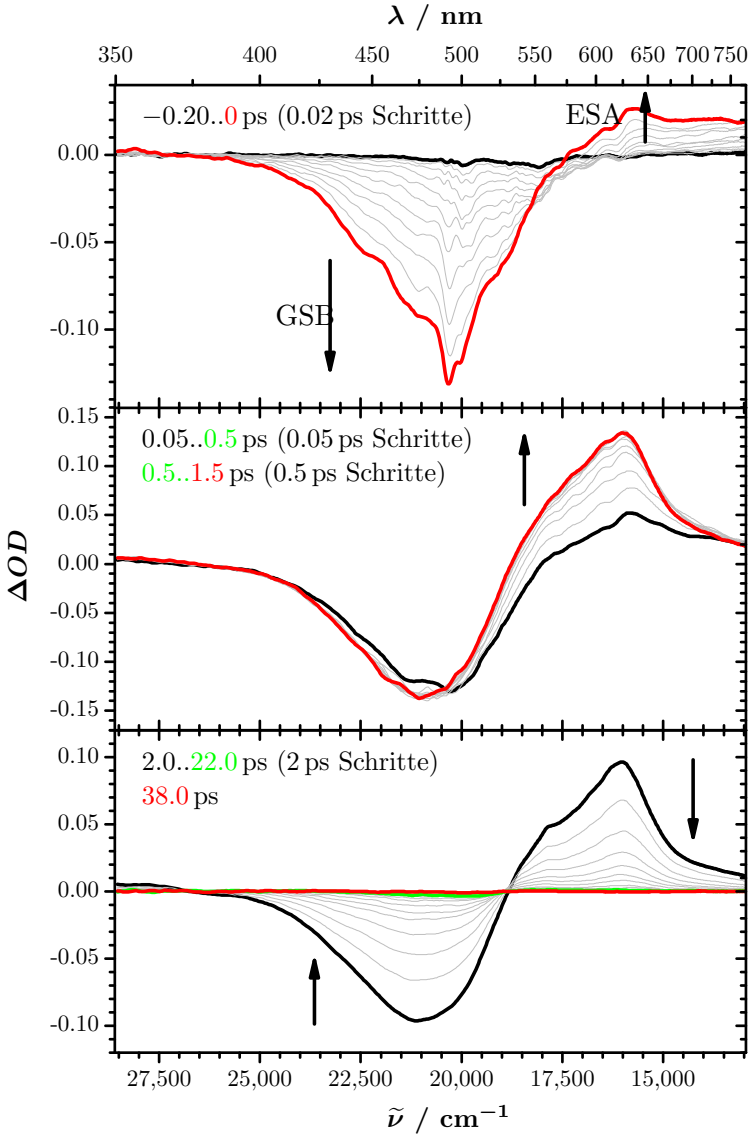


Abbildung 5.12: PSCP-Signale für Astaxanthin (OH,O:O,OH) in Aceton.

5.3.9 Canthaxanthin

In Abb. 5.13 sind die transienten Signale von Canthaxanthin (H,O:O,H) in Aceton dargestellt. Die obere Tafel zeigt die Signalentwicklung kurz vor dem Zeitnullpunkt. Es entwickelt sich die GSB-Bande sowie eine ESA-Bande, die dem Übergang vom S_2 in höhere angeregte Zustände entspricht.

In der Mitte der Grafik ist der zeitliche Verlauf der transienten Spektren kurz nach dem Zeitnullpunkt dargestellt. Die ESA-Bande des S_2 verschwindet und wird durch die des S_1 ersetzt. Die Bleaching-Bande verändert ihre Form und ähnelt zunehmend dem statischen Absorptionsspektrum der Lösung.

Bei langen Verzögerungszeiten entwickelt sich das Signal entsprechend der unteren Tafel. Durch innere Konversion $S_1 \rightarrow S_0$ wird der S_1 -Zustand entvölkert, das ESA-Signal verschwindet. Der Grundzustand S_0 wird dagegen wieder aufgefüllt, so dass auch das GSB verschwindet.

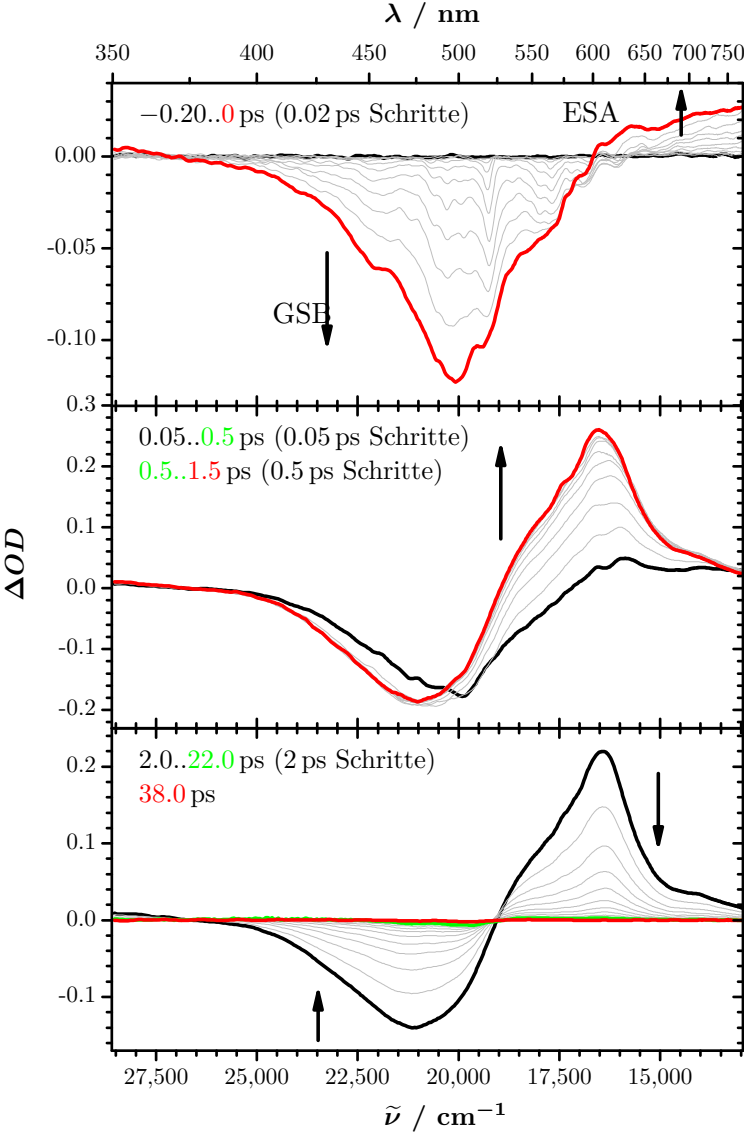


Abbildung 5.13: PSCP-Signale für Canthaxanthin (H,O:O,H) in Aceton.

5.4 Globale Analyse und Zeitkonstanten

Die globale Analyse der Versuchsdaten erfolgte auf Grundlage des einfachen Drei-Zustände-Modells (vgl. Abschnitt 1.3). Dadurch weist die Anpassung gewisse Mängel auf (siehe Abschnitt 3.4), erlaubt es aber, einen Wert für die Lebensdauer des S_1 -Zustandes zu ermitteln, sowie eine grobe Abschätzung der S_2 -Lebensdauer vorzunehmen.

Die Anpassungs-Parameter für die untersuchten Xanthophylle in Aceton (bzw. THF im Falle des Zeaxanthins) sind in Tabelle 5.3 zusammen gefasst. Dabei stehen τ_1 und τ_2 für die Zeitkonstanten der inneren Konversion $S_1 \rightarrow S_0$ bzw. $S_2 \rightarrow S_1$. δ bezeichnet die Dauer des Anregungspulses. *rnm* steht für die relative euklidische Norm und *var* für die „Varianz“ (vgl. Abschnitt 3.4).

Die Gruppierung nach Anzahl der Carbonylsubstituenten, die schon aufgrund der statischen Absorptionsspektren vorgenommen wurde (siehe Abschnitt 5.1), spiegelt sich auch in den Zeitkonstanten wider. Für die drei Farbstoffe mit zwei Carbonylsubstituenten wurden sehr ähnliche Zeitkonstanten τ_1 im Bereich (4.89 ± 0.07) ps ermittelt. Die Anzahl an zusätzlichen Hydroxylsubstituenten hat offenbar keinen großen Einfluss auf die Zeitkonstante der inneren Konversion $S_1 \rightarrow S_0$. Die Zeitkonstanten τ_2 liegen mit 150 – 180 fs in einem realistischen Bereich (β -Carotin: 160 fs).

Auch für die Gruppe der Farbstoffe mit einer Carbonylfunktion liegen die ermittelten Zeitkonstanten τ_1 in einem engen Bereich $((6.86 \pm 0.16)$ ps), werden also ebenfalls kaum durch die Anzahl oder Position der Hydroxylgruppen beeinflusst. Für τ_2 werden mit 180 – 230 fs etwas größere Werte gefunden als im Falle der ersten Gruppe.

Farbstoff	τ_1 / ps	τ_2 / ps	δ / ps	<i>norm</i>	<i>var</i> / 10^{-7}
Adonirubin (OH,O:O,H)	4.96	0.18	0.049	0.1057	2.779
Astaxanthin (OH,O:O,OH)	4.88	0.15	0.063	0.1079	2.854
Canthaxanthin (H,O:O,H)	4.82	0.18	0.047	0.1163	3.095
Adonixanthin (OH,O:H,OH)	6.87	0.18	0.050	0.1109	2.987
Echinenon (H,O:H,H)	6.70	0.23	0.047	0.1204	3.572
3-OH-Echinenon (OH,O:H,H)	7.02	0.18	0.057	0.1121	2.950
3'-OH-Echinenon (H,O:H,OH)	6.94	0.20	0.052	0.1185	3.175
Cryptoxanthin (OH,H:H,H)	11.03	0.27	0.047	0.1404	3.701
Zeaxanthin (OH,H:H,OH) ^a	9.92	0.28	0.038	0.1322	3.578
β -Carotin (H,H:H,H)	9.41	0.29	0.049	0.1079	2.861

Tabelle 5.3: Resultate der globalen Analyse der PSCP-Messungen an Xanthophyllen

^agemessen in THF

Die Gruppe ohne Carbonylsubstituenten zeigt die größten τ_1 -Lebensdauern. Für Cryptoxanthin wurde für τ_1 ein Wert von 11.0 ps ermittelt, für Zeaxanthin lag der Wert mit 9.9 ps deutlich niedriger. Allerdings wurde die Messung für Zeaxanthin in THF anstelle von Aceton durchgeführt, so dass die Werte nicht unmittelbar vergleichbar sind. Zwar sind die Werte für β -Carotin in Aceton und THF mit 9.4 ps bzw. 9.5 ps nahezu identisch, dies muss aber nicht zwangsläufig auch für Zeaxanthin gelten. Es lässt sich immerhin feststellen, dass in Aceton das Cryptoxanthin eine um 1.6 ps längere S_1 -Lebensdauer zeigt als β -Carotin. In THF ist τ_1 für Zeaxanthin um nur 0.4 ps länger als für β -Carotin, die Differenz ist also viermal kleiner. Dieser Unterschied dürfte kaum vollständig auf die unterschiedliche Lösungsumgebung zurück zu führen sein, da C_{40} -Carotinoide bekanntermaßen recht unempfindlich für solche Effekte sind. Dies voraus gesetzt lässt sich folgern, dass die unsymmetrische Substitution im Cryptoxanthin einen viel stärkeren Einfluss auf die innere Konversion $S_1 \rightarrow S_0$ hat als die symmetrische Substitution im Zeaxanthin. Dies ist ein Effekt, den man bei den carbonylsubstituierten Xanthophyllen nicht beobachtet. Hier ist offenbar der beschleunigende Effekt der Carbonylgruppe dominant, der Einfluss der Hydroxylsubstituenten demgegenüber vernachlässigbar.

Die Werte für τ_2 sind in der Gruppe ohne Carbonylfunktion mit 270 – 290 fs deutlich langsamer als für die anderen Gruppen. Allerdings ist die Anpassung bei kurzen Zeiten hier auch deutlich schlechter, da das GSB-Signal zu Beginn eine sehr ausgeprägte Vibrationsstruktur zeigt, die von der Anpassung nicht berücksichtigt wird. Bei den carbonylsubstituierten Xanthophyllen ist diese Struktur schwächer ausgeprägt und daher die Anpassung bei kurzen Zeiten besser.

Kapitel 6

Apocarotinoide

Im Allgemeinen hängt die Lebensdauer des S_1 -Zustandes von Carotinoiden nicht von der Lösungsumgebung ab.^[21] Eine Ausnahme bilden solche Carotinoide, bei denen eine Carbonylgruppe direkt an das Polyen-Rückgrat gebunden sind, wie es zum Beispiel beim Peridinin (Abb. 1.9) der Fall ist. Bei solchen Molekülen hängt die S_1 -Lebensdauer stark von der Polarität des Lösungsmittels ab (vgl. Unterabschnitt 1.3.3). Carbonylsubstituenten, die an den terminalen Ring gebunden sind, zeigen in dieser Hinsicht keinen Effekt.^[11] Eine starke Abhängigkeit der S_1 -Lebensdauer von der Lösungsmittelpolarität wurde auch für Apocarotinoide beobachtet, bei denen ein Teil des Polyengerüsts durch eine Carbonylfunktion ersetzt ist.^[18;25;31;58] In dieser Arbeit wurden eine Reihe von carbonylsubstituierten Apocarotinoiden und höheren Carotinoiden untersucht. Ihre Strukturen sind in Abb. 6.1 und 6.2 dargestellt.

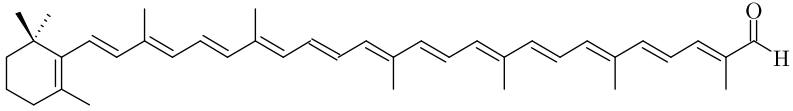
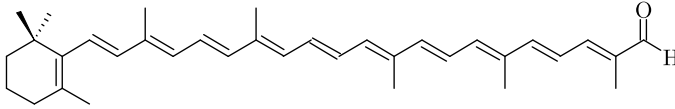
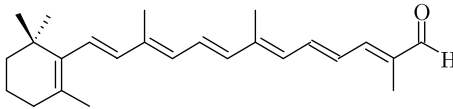
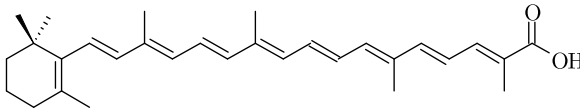
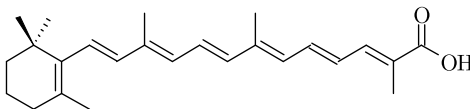
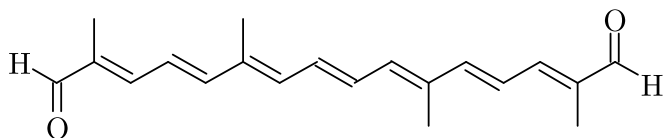
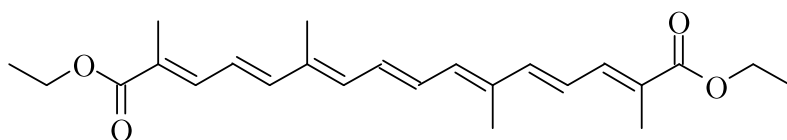
3',4'-Didehydro- β , ψ -carotin-16'-al4'-Apo- β , ψ -carotin-4'-al12'-Apo- β -carotin-12'-al8'-Apo- β -carotin-8'-säure12'-Apo- β -carotin-12'-säure

Abbildung 6.1: Strukturformeln der untersuchten Apocarotinoide a)



8,8'-Diapocarotin-8,8'-dial



8,8'-Diapocarotin-8,8'-disäurediethylester

Abbildung 6.2: Strukturformeln der untersuchten Apocarotinoide b)

6.1 8,8'-Diapocarotin-8,8'-dial

Dieses Molekül ist besser bekannt unter dem Trivialnamen Crocetindialdehyd, oder kurz Crocetindial. Es kommt in der Natur als Vorstufe von Pflanzenfarbstoffen wie dem Crocin vor, zum Beispiel im Safran (*Crocus sativus*). Strukturell lässt es sich aus einem Carotin ableiten durch Kürzen der Kohlenstoffkette an 8 und 8' sowie Anfügen von Aldehydfunktionen an eben diesen Kohlenstoffatomen.

6.1.1 Statische Absorptionsspektren

Abbildung 6.3 zeigt die normierten statischen Absorptionsspektren von 8,8'-Diapocarotin-8,8'-dial in organischen Lösungsmitteln.

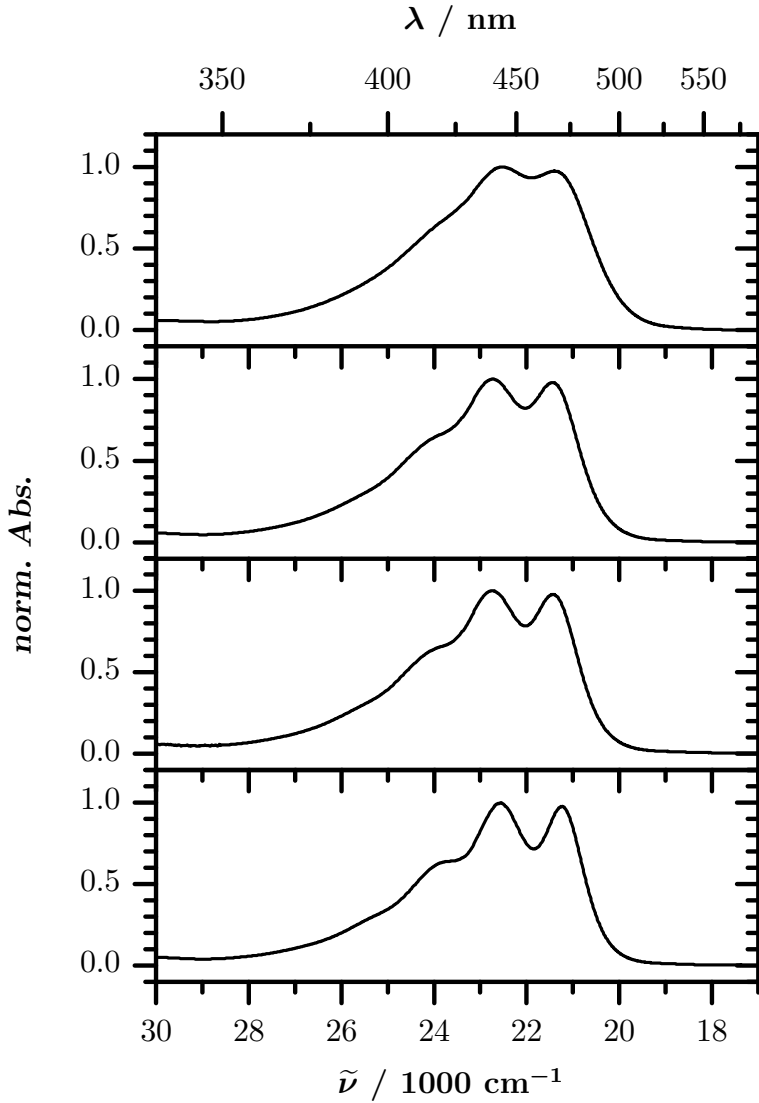


Abbildung 6.3: Statische Absorptionsspektren von 8,8'-Diapocarotin-8,8'-dial in organischen Lösungsmitteln. Von oben nach unten: Methanol, Acetonitril, Aceton, Tetrahydrofuran.

teln. Man beobachtet den für carbonylsubstituierte Carotinoide typischen Verlust an Vibrationsstruktur beim Übergang von wenig polaren (THF, in der Abb. unten) hin zu stark polaren (MeOH, in der Abb. oben) Lösungsmitteln. Dabei fällt auf, dass das Spektrum für Acetonitril eher dem für Aceton ähnelt als dem für Methanol, obwohl Methanol und Acetonitril praktisch die gleiche Polarität zeigen ($\Delta f = 0.71$ in beiden Fällen^[53]). Offenbar wirkt sich in diesem Fall das protische Lösungsmittel stärker auf die Vibrationsstruktur aus als das aprotische. Dies ist vermutlich darauf zurück zu führen, dass in Methanol Wasserstoffbrücken mit den Sauerstoffatomen der Carbonylgruppen gebildet werden können. Durch die veränderliche Anzahl und Bindungslänge der Wasserstoffbrücken wird eine Verbreiterung der vibronischen Banden verursacht.

Die spektrale Verschiebung durch die Lösungsmittel ist klein. Es wurden anhand der statischen Absorptionsspektren folgende Positionen für den 0-0-Übergang abgeschätzt:

Lösungsmittel	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
Methanol	21,410
Acetonitril	21,450
Aceton	21,420
Tetrahydrofuran	21,230

Tabelle 6.1: Peakpositionen des 0-0-Übergangs von 8'-Diapocarin-8,8'-dial, geschätzt anhand der statischen Absorptionsspektren.

Lediglich das Spektrum in Tetrahydrofuran ist gegenüber den anderen relativ deutlich rotverschoben, alle anderen Lösungsmittel zeigen sehr ähnliche Absorptionsmaxima.

6.1.2 Lösungsmittelsignal

Für die vier verwendeten Lösungsmittel wurde auch das transiente Signal des reinen Lösungsmittels aufgenommen. Daraus lässt sich die Zeitauflösung der Messungen abschätzen (siehe Abschnitt 2.7). Es ergaben sich in allen Fällen Zeitaufösungen besser als 110 fs (Stokes-Peak) bzw. besser als 70 fs (*anti*-Stokes-Peak). Die Anregungswellenlänge lag bei 485 ± 6 nm.

6.1.3 PSCP-Signale

Methanol

Es wurden transiente Spektren von 8,8'-Diapocarotin-8,8'-dial in den vier Lösungsmitteln Methanol, Acetonitril, Aceton und Tetrahydrofuran aufgenommen. Eine Messung in einem Alkan war aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht möglich. Abb. 6.4 zeigt die Signalentwicklung in Methanol.

Im oberen Teil der Abbildung ist die Entwicklung bei negativen Zeiten, also kurz vor dem vollständigen Überlapp von Pump- und Probestrahl, dargestellt. Durch Anregung von Grundzustandspopulation in den S_2 entsteht eine Bleaching-Bande (GSB). Zugleich bildet sich ein starkes ESA-Signal des S_2 heraus. Stimulierte Emission aus dem S_2 ist möglicherweise vorhanden, aber nicht deutlich zu erkennen. Das GSB-Signal bildet sich zunächst im Bereich der Anregungswellenlänge bzw. des 0-0-Übergangs.

Im mittleren Teil der Abbildung, kurz nach dem Zeitnullpunkt, beginnt die S_2 -ESA-Bande durch innere Konversion $S_2 \rightarrow S_1/ICT$ zu verschwinden. Die ESA-Bande des S_1/ICT -Zustands entwickelt sich. Sie sieht „ S_1 -artig“ aus, mit einem schmalen Peak bei etwa $18,710 \text{ cm}^{-1}$ und nur schwacher Absorption bei kleineren Wellenzahlen. Das GSB-Signal ändert seine Form und entspricht nach 1.45 ps annähernd dem statischen Absorptionsspektrum, wobei zu beachten ist, dass GSB- und ESA-Bande etwas überlappen.

Bei langen Zeiten (untere Tafel) ist die Entwicklung der Bandenform abgeschlossen. GSB und ESA fallen durch innere Konversion $S_1/ICT \rightarrow S_0$ über den gesamten beobachteten Spektralbereich gleichmäßig ab, bis nach 588 ps das Differenzspektrum praktisch wieder der Basislinie entspricht.

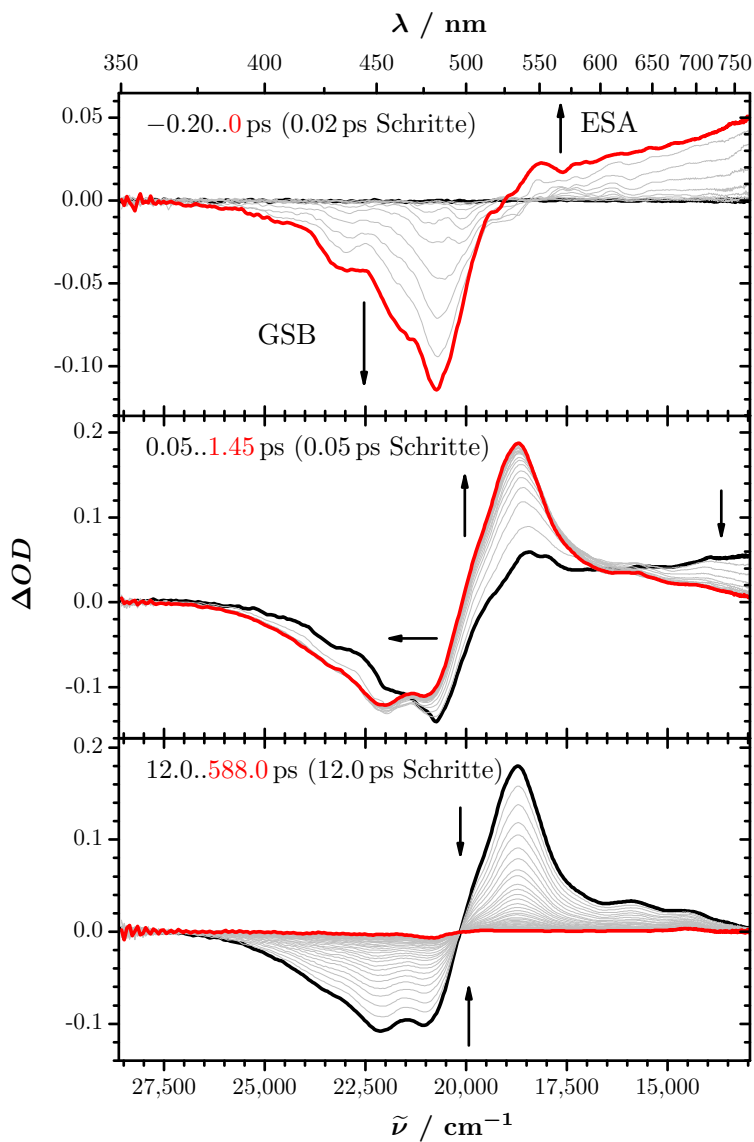


Abbildung 6.4: PSCP-Signale für 8,8'-Diapocarotin-8,8'-dial in Methanol.

Acetonitril

Die transienten Spektren für 8,8'-Diapocarotin-8,8'-dial in Acetonitril sind in Abb. 6.5 dargestellt. Die spektrale Entwicklung verläuft ähnlich wie in Methanol, allerdings ist die innere Konversion $S_1/ICT \rightarrow S_0$ deutlich langsamer. Im oberen Teil der Abbildung ist wieder die Entwicklung der GSB-Bande und der S_2 -ESA zu erkennen. Noch deutlicher als im Fall des Methanols zeigt sich hier, dass zunächst bevorzugt die 0-0-Bande ausbleicht. Im Bereich um $18,600 \text{ cm}^{-1}$ zeigt sich ein schwaches negatives Signal, bei dem es sich vermutlich um stimulierte Emission aus dem S_2 handelt.

Die mittlere Tafel zeigt, dass sich die Form der GSB-Bande sehr schnell wieder dem Absorptionsspektrum des elektronischen Grundzustandes angleicht. Die ESA-Bande des S_2 -Zustandes verschwindet durch schnelle innere Konversion $S_2 \rightarrow S_1/ICT$. Zugleich bildet sich die ESA-Bande des S_1/ICT -Zustandes heraus. Auch hier scheint dem Spektrum nach der ICT-Anteil klein zu sein, es zeigt sich die typische, relativ schmale S_1 -Absorption bei etwa $19,160 \text{ cm}^{-1}$.

Im unteren Graphen ist die Entwicklung auf einer längeren Zeitskala dargestellt. ESA und GSB verschwinden durch den Prozess der inneren Konversion $S_1/ICT \rightarrow S_0$, wobei die Bandenform erhalten bleibt. Bei sehr späten Zeiten bleibt ein kleines, sehr langlebiges Signal bei etwa $14,600 \text{ cm}^{-1}$ übrig. Es handelt sich dabei um die ESA-Bande eines Radikalkations, dass durch Mehrphotonenabsorption gebildet wird. Solche Kationen haben oft Lebensdauern im Nanosekundenbereich. Sehr schwach ist auch ein Rest der GSB-Bande zu erkennen, der dem zum Kation reagierten Anteil der anfangs angeregten Moleküle entspricht.

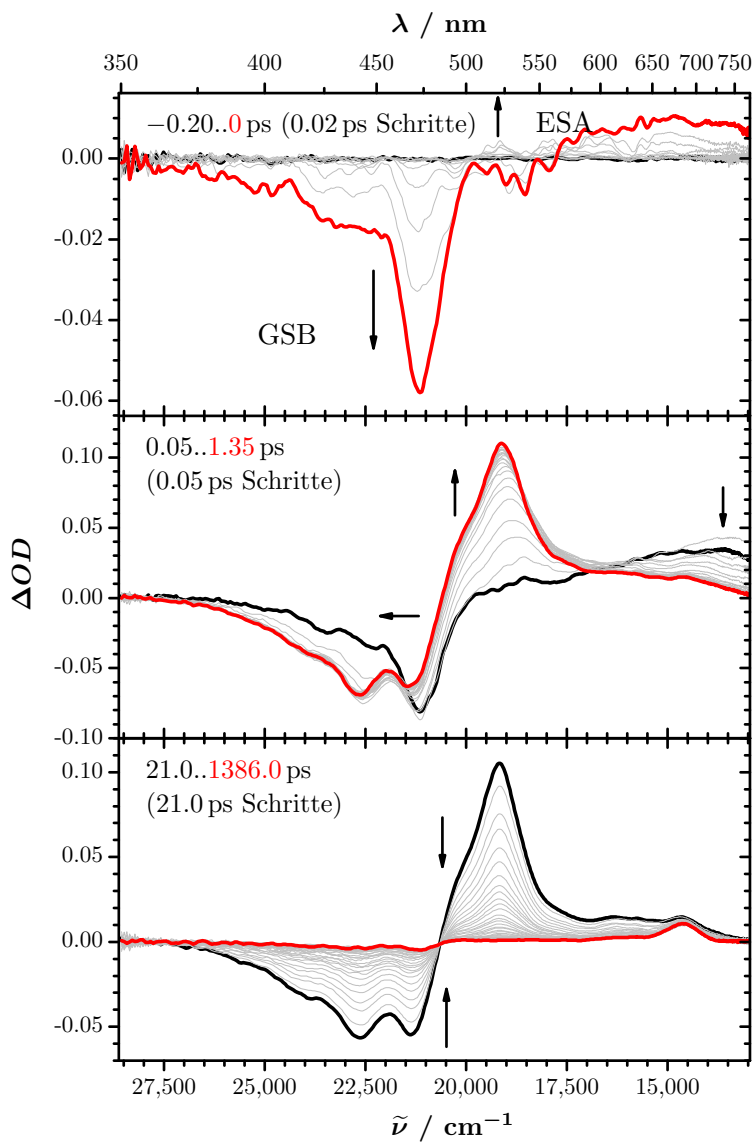


Abbildung 6.5: PSCP-Signale für 8,8'-Diapocarotin-8,8'-dial in Acetonitril.

Aceton

Abbildung 6.6 zeigt die transienten Signale für 8,8'-Diapocarin-8,8'-dial in Aceton. In der oberen Tafel ist die spektrale Entwicklung für kurze negative Verzögerungszeiten dargestellt. Die GSB-Bande ist für Aceton zu Beginn breiter als für Acetonitril. Die ESA-Bande des S_2 zeigt eine geringere Intensität. Entweder ist die $S_2 \rightarrow S_n$ -Absorption in Aceton schwächer, oder die Bande wird durch ein stärkeres negatives Signal (stimulierte Emission) überlagert.

In der Mitte ist die Entwicklung der S_1 /ICT-ESA-Bande bei gleichzeitigem Verschwinden der S_2 -ESA zu sehen. Das Maximum des S_1 /ICT-Signals liegt bei etwa $19,220 \text{ cm}^{-1}$. Die Form der GSB-Bande entspricht nach 1.5 ps wieder dem statischen Absorptionsspektrum.

Auf der unteren Tafel erkennt man den exponentiellen, gemeinsamen Abfall von S_1 -ESA und GSB, bis das transiente Signal schließlich wieder der Basislinie entspricht.

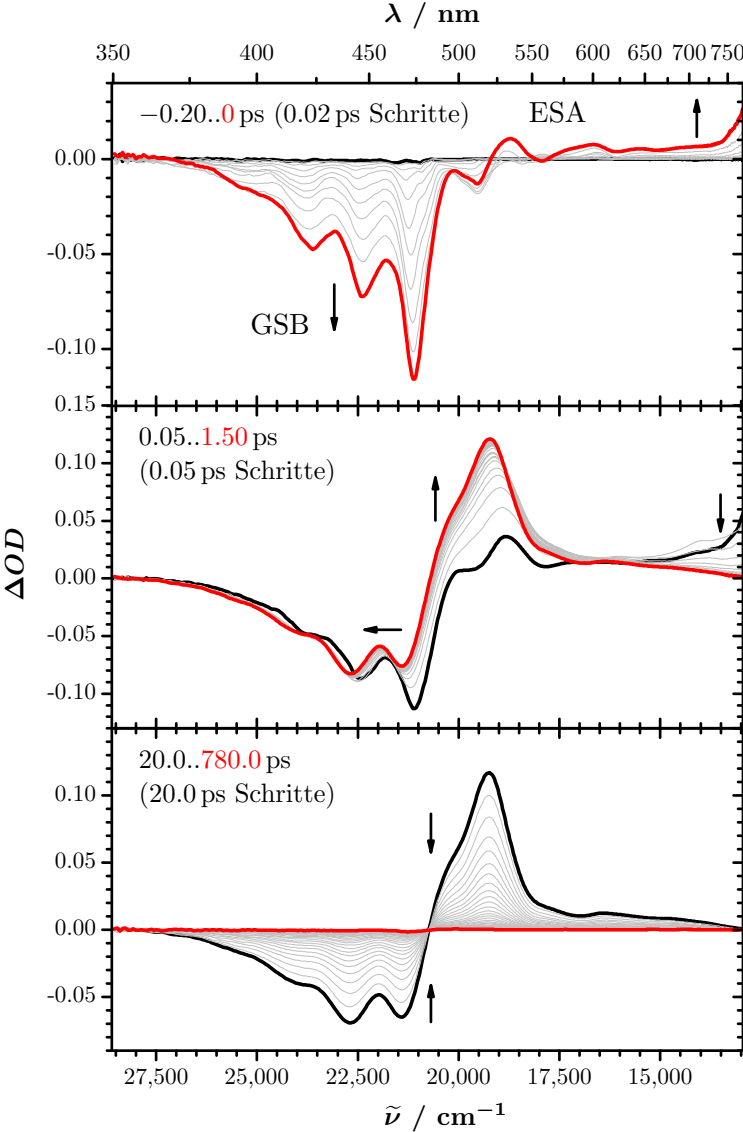


Abbildung 6.6: PSCP-Signale für 8,8'-Diapocarotin-8,8'-dial in Aceton.

Tetrahydrofuran

Die PSCP-Spektren für 8,8'-Diapocarotin-8,8'-dial in Tetrahydrofuran sind in Abb. 6.7 dargestellt. Es entwickeln sich zunächst GSB und die Absorptionsbande des S_2 -Zustandes. Letztere ist bei etwa $16,560\text{ cm}^{-1}$ eventuell von stimulierter Emission aus dem S_2 überlagert. Die GSB-Bande entwickelt sich bevorzugt am 0-0-Übergang, umfasst aber von Anfang an mehrere vibronische Übergänge.

Im mittleren Bild sieht man das Verschwinden der S_2 -ESA und die Bildung der ESA-Bande des S_1 /ICT, welche ein Maximum bei $19,260\text{ cm}^{-1}$ aufweist. Das Bleaching-Signal passt sich in der Vibrationsstruktur dem Absorptionsspektrum des Grundzustandes an.

Die untere Tafel zeigt die Langzeitentwicklung. Es zeigen sich keine Besonderheiten, GSB und ESA verschwinden gleichförmig durch innere Konversion.

Die ermittelten Zeitkonstanten werden in Abschnitt 6.8 vorgestellt und diskutiert.

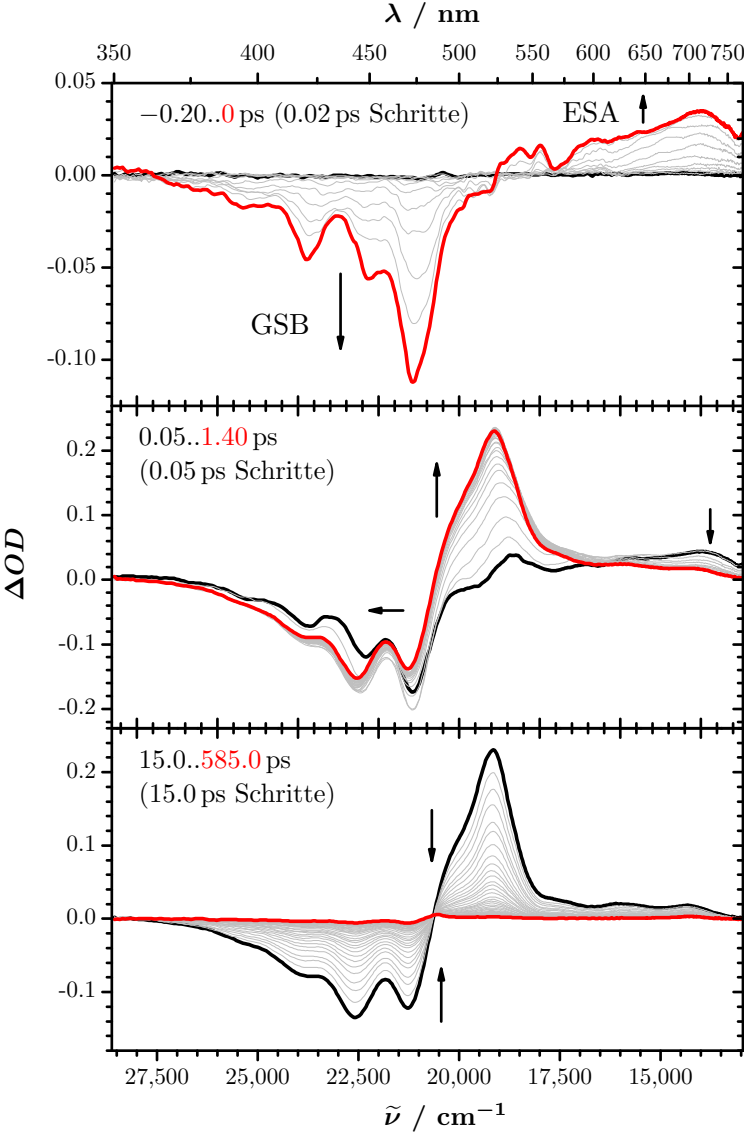


Abbildung 6.7: PSCP-Signale für 8,8'-Diapocarotin-8,8'-dial in Tetrahydrofuran.

6.2 8,8'-Diapocarotin-8,8'-disäurediethylester

Bei diesem Molekül handelt es sich um den Diethylester des Crocetins, einer Diapocarotindisäure, die in verschiedenen Pflanzen wie zum Beispiel dem Safran (*Crocus sativus*) als Sekundärmetabolit vorkommt. Crocetin und seine Derivate (unter anderem auch Ester, wie zum Beispiel das Crocin) sind hauptsächlich für Farbe und Aroma des echten Safrans verantwortlich. Es lässt sich von einem Carotin ableiten durch Kürzung an den Kohlenstoffatomen 8 und 8' sowie Hinzufügen von ethylveresterten Carboxylgruppen an diesen Positionen. Die Strukturformel ist in Abb. 6.2 wieder gegeben.

6.2.1 Statische Absorptionsspektren

Abbildung 6.8 zeigt die normierten statischen Absorptionsspektren von 8,8'-Diapocarotin-8,8'-disäurediethylester in organischen Lösungsmitteln. Der für carbonylsubstituierte Carotinoide typische Verlust an Vibrationsstruktur beim Übergang von wenig polaren (THF, in der Abb. unten) hin zu stark polaren (MeCN, in der Abb. oben) Lösungsmitteln ist bei diesem Molekül deutlich schwächer ausgeprägt als beim entsprechenden Dialdehyd (siehe Abschnitt 6.1). In Tetrahydrofuran ist die Vibrationsstruktur jedoch etwas deutlicher.

Die spektrale Verschiebung durch die Lösungsmittel ist klein. Die Peak-Positionen für den 0-0-Übergang können Tab. 6.2 entnommen werden. Nur das Spektrum in Tetrahydrofuran ist relativ deutlich rotverschoben, die beiden anderen Lösungsmittel zeigen sehr ähnliche Absorptionsmaxima.

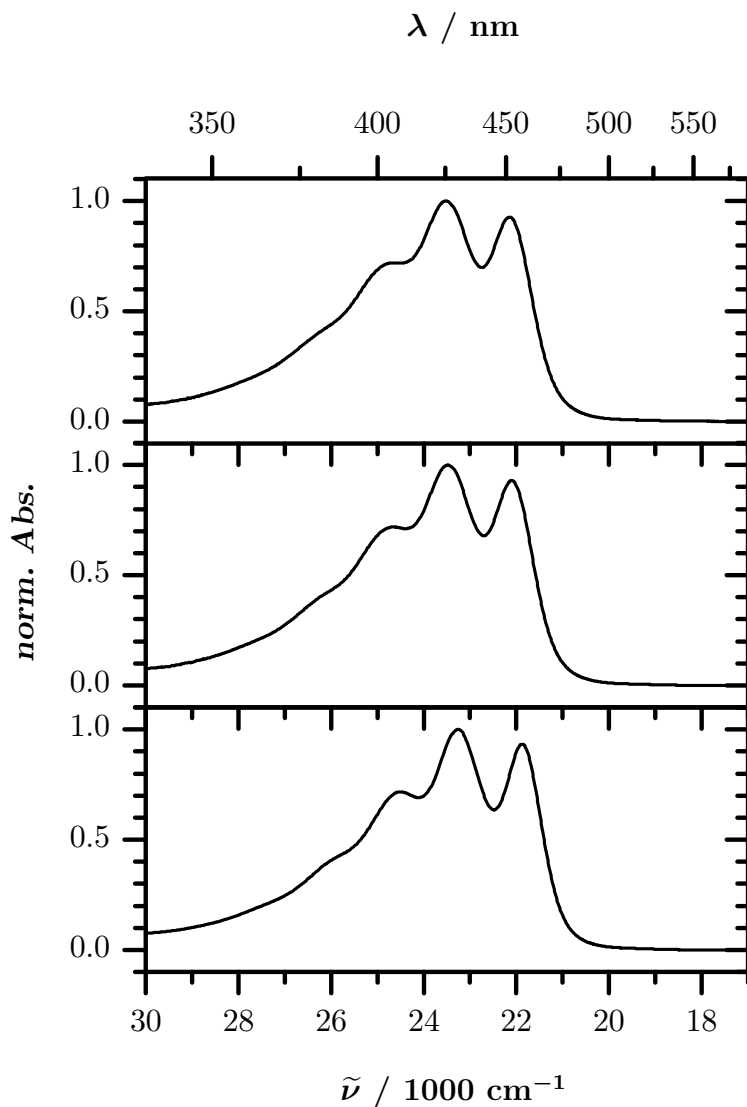


Abbildung 6.8: Statische Absorptionsspektren von 8,8'-Diapocarotin-8,8'-disäurediethylester in organischen Lösungsmitteln. Von oben nach unten: Acetonitril, Aceton, Tetrahydrofuran.

Lösungsmittel	ν / cm^{-1}
Acetonitril	22,150
Aceton	22,100
Tetrahydrofuran	21,870

Tabelle 6.2: Peakpositionen des ersten erkennbaren vibronischen Übergangs von 8,8'-Diapocarotin-8,8'-disäurediethylester

6.2.2 Lösungsmittelsignal

Für die drei verwendeten Lösungsmittel wurde auch das transiente Signal des reinen Lösungsmittels aufgenommen. Daraus lässt sich die Zeitauflösung der Messungen abschätzen (siehe Abschnitt 2.7). Es ergaben sich in allen Fällen Zeitauflösungen besser als 120 fs (Stokes-Peak) bzw. besser als 105 fs (*anti*-Stokes-Peak). Die Anregungswellenlänge lag bei 480 ± 4 nm.

6.2.3 PSCP-Signale

Acetonitril

Es wurden transiente Spektren von 8,8'-Diapocarotin-8,8'-disäure-diethylester in den drei Lösungsmitteln Acetonitril, Aceton und Tetrahydrofuran aufgenommen. Eine Messung in einem Alkan war aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht möglich.

Abb. 6.9 zeigt die Signalentwicklung in Acetonitril. Die spektrale Entwicklung zeigt große Ähnlichkeit zum 8,8'-Diapocarotin-8,8'-diol. Bei kurzen negativen Zeiten bilden sich zuerst das GSB-Signal, anfangs auf den Bereich des 0-0-Übergangs konzentriert, sowie die S₂-ESA-Bande.

Die mittlere Tafel zeigt die Entwicklung der Bandenform des GSB, das sich dem statischen Absorptionsspektrum angleicht. Außerdem verschwindet die S₂-ESA, während sich mit Maximum bei 19,810 cm⁻¹ die S₁/ICT-ESA-Bande entfaltet. Auch für dieses Molekül scheint der ICT-Anteil gering zu sein, die Bandenform ist typisch für eine S₁-Absorptionsbande.

Die Signalentwicklung bei langen Zeiten verläuft wie erwartet: Durch innere Konversion vom S₁/ICT in den S₀ verschwinden GSB und ESA auf einer 100-Pikosekunden-Zeitskala. Schwach ist nach fast 1.4 ns ein sehr kleines Kation-Signal bei etwa 14,600 cm⁻¹ zu erkennen.

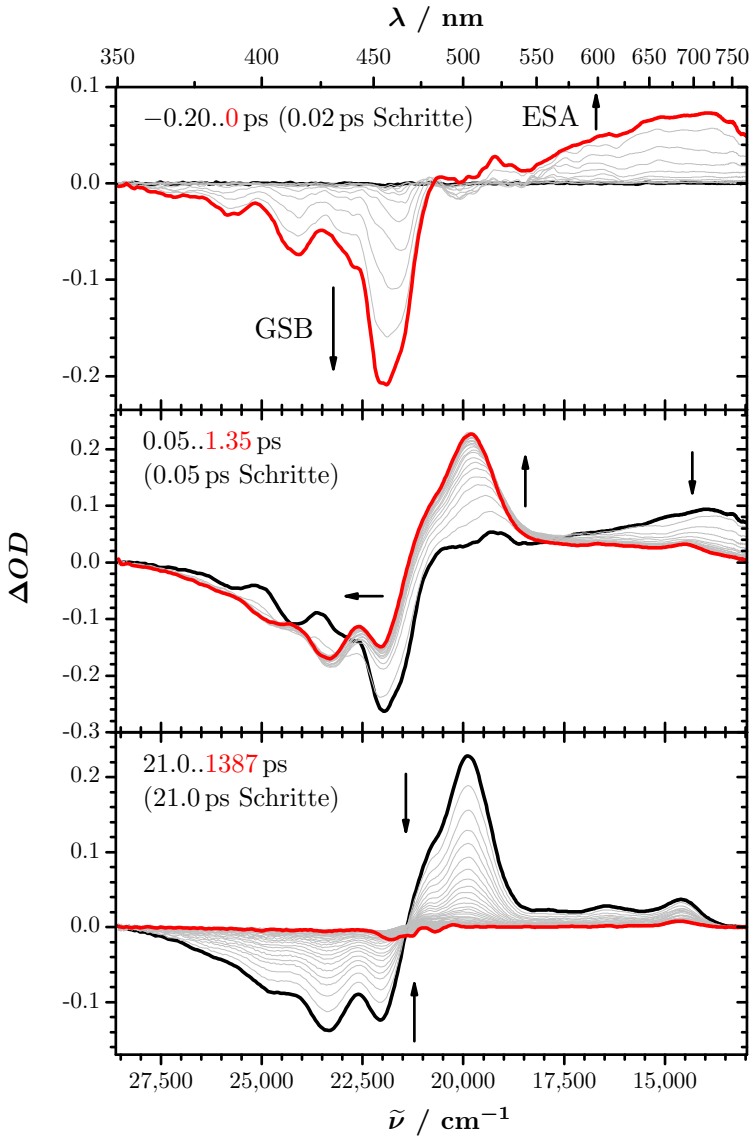


Abbildung 6.9: PSCP-Signale für 8,8'-Diapocarotin-8,8'-disäurediethylester in Acetonitril.

Aceton

Der Signalverlauf der transienten Spektren von 8,8'-Diapocarin-8,8'-disäurediethylester in Aceton, der in Abb.6.10 dargestellt ist, ist weitgehend identisch mit dem in Acetonitril. Auch hier bildet sich zunächst das GSB-Signal mit Schwerpunkt auf dem 0-0-Übergang, im roten Spektralbereich entsteht die ESA-Bande des S_2 .

Nach dem Zeitnullpunkt beginnt die S_2 -ESA-Bande abzufallen, die S_1 /ICT-ESA-Bande entsteht mit Maximum bei etwa $19,820\text{ cm}^{-1}$, und das Bleaching-Signal formt sich zum Ebenbild des statischen Absorptionsspektrums.

Bei langen Zeiten erfolgt die übliche innere Konversion S_1 /ICT \rightarrow S_0 und lässt ESA und GSB verschwinden, bis das Signal wieder der Basislinie entspricht.

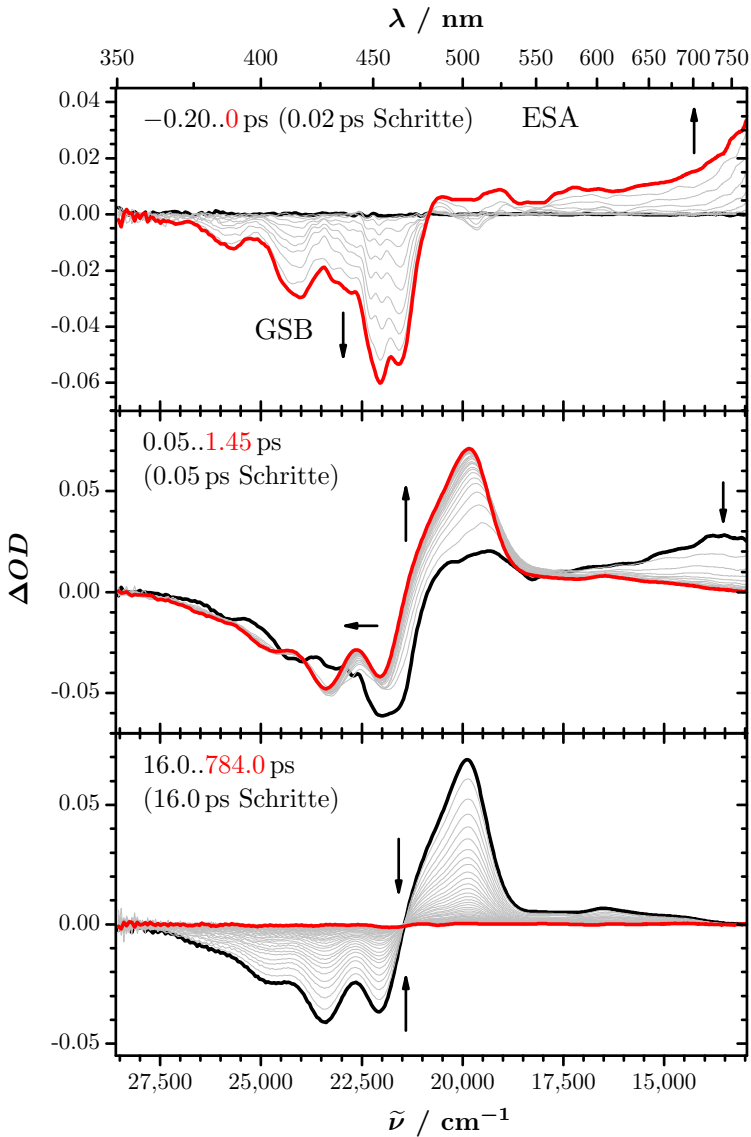


Abbildung 6.10: PSCP-Signale für 8,8'-Diapocarotin-8,8'-disäurediethylester in Aceton.

Tetrahydrofuran

Abbildung 6.11 zeigt die transienten Spektren, die von 8,8'-Diapocarotin-8,8'-disäurediethylester in Tetrahydrofuran gewonnen wurden. Zunächst entwickelt sich wie stets das GSB, in Tetrahydrofuran mit noch stärkerer Betonung auf dem 0-0-Übergang als bei den anderen Lösungsmitteln. Gleichzeitig entsteht eine breite ESA-Bande des S_2 -Zustandes.

Letztere bildet sich nach dem Zeitnullpunkt zurück, indem durch innere Konversion Population vom S_2 in den S_1 /ICT-Zustand übertragen wird. Auch für THF zeigt die neue ESA-Bande typische S_1 -Merkmale und dürfte nur wenig ICT-Charakter besitzen. Ihr Maximum liegt bei etwa $19,520\text{ cm}^{-1}$, ist also gegenüber Aceton und Acetonitril um etwa 300 cm^{-1} rotverschoben.

Bei langen Zeiten fallen GSB und ESA durch die innere Konversion S_1 /ICT \rightarrow S_0 auf einer 100-Pikosekunden-Zeitskala wieder zur Basislinie ab, dank des wenig polaren Lösungsmittels ohne ein Kation zu hinterlassen.

Die ermittelten Zeitkonstanten werden in Abschnitt 6.8 vorgestellt und diskutiert.

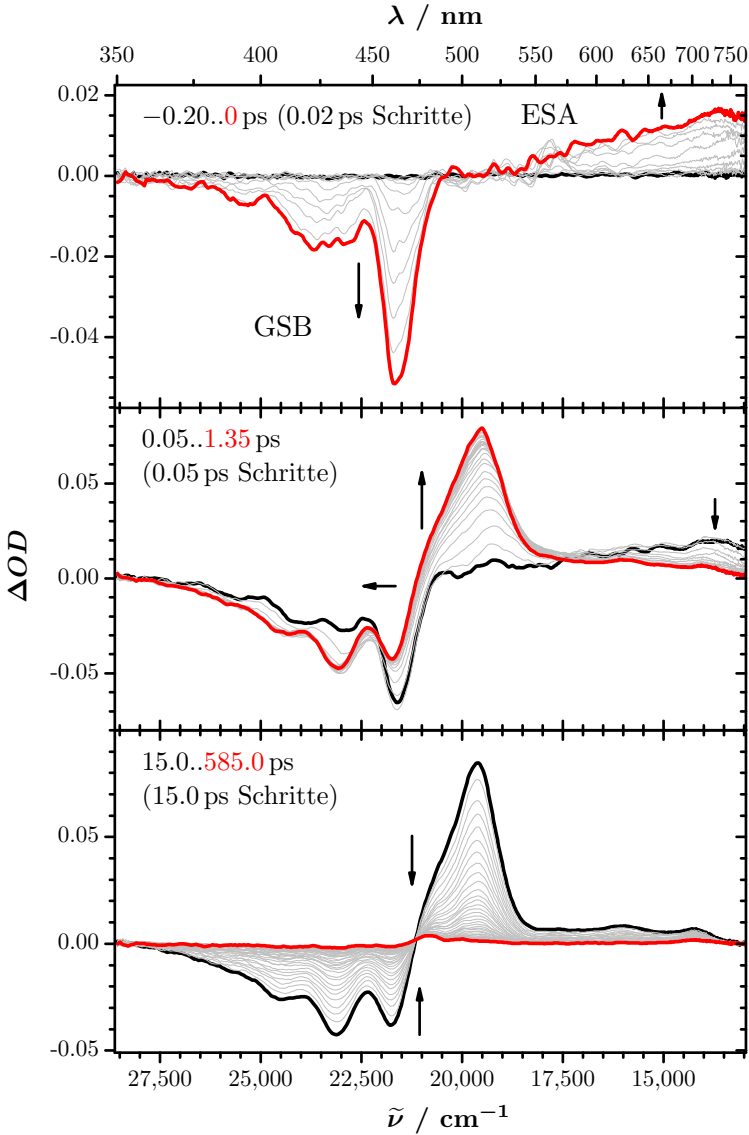


Abbildung 6.11: PSCP-Signale für 8,8'-Diapocarotin-8,8'-disäurediethylester in Tetrahydrofuran.

6.3 8'-Apo- β -carotin-8'-säure

8'-Apo- β -carotin-8'-säure kommt in Pflanzen und Tieren als Abbauprodukt von Carotinen vor. Im Rahmen dieser Arbeit wurden transiente Spektren dieser Verbindung in wenig polar aprotischer (Tetrahydrofuran) und stark polar aprotischer (Acetonitril) Lösungsmittelumgebung aufgenommen. Sie lässt sich vom β -Carotin ableiten durch Kürzen der Kohlenstoffkette an 8'-Position und Anfügen einer Carboxylgruppe an dieser Stelle. Die Strukturformel ist in Abb. 6.1 wieder gegeben.

6.3.1 Statische Absorptionsspektren

Abbildung 6.12 zeigt die normierten statischen Absorptionsspektren von 8'-Apo- β -carotin-8'-säure in den Lösungsmitteln Acetonitril und Tetrahydrofuran. Der für carbonylsubstituierte Carotinoide typische Verlust an Vibrationsstruktur beim Übergang von wenig polaren (THF, in der Abb. unten) hin zu stark polaren (MeCN, in der Abb. oben) Lösungsmitteln ist in diesem Fall kaum auffällig, da das Molekül ohnehin kaum Vibrationsstruktur in seinem Absorptionsspektrum zeigt. Es lässt sich aber eine leicht stärker ausgeprägte Schwingungsstruktur für THF feststellen.

Die spektrale Verschiebung durch die unterschiedlichen Lösungsmittel ist verschwindend. Die Peak-Positionen für den 0-0-Übergang können aufgrund der schlecht aufgelösten Schwingungsstruktur nicht ohne weiteres bestimmt werden. Das globale Maximum der Absorptionskurve liegt mit $22,360\text{ cm}^{-1}$ für Acetonitril und $22,370\text{ cm}^{-1}$ für Tetrahydrofuran an praktisch derselben Stelle.

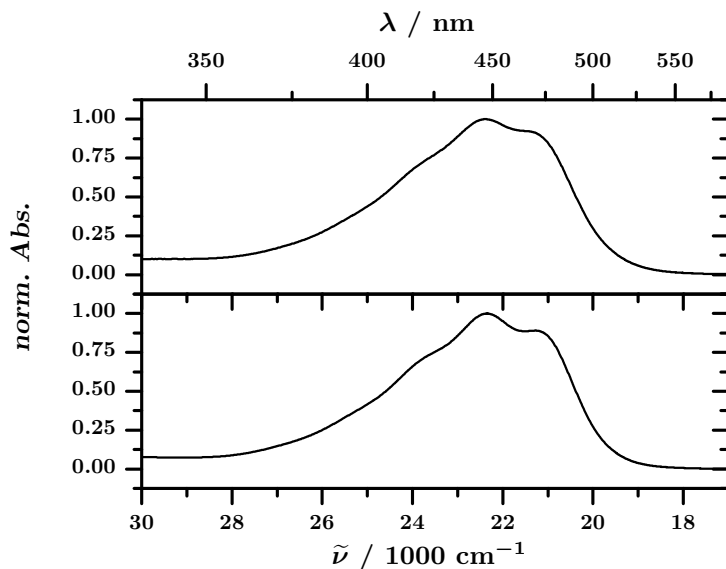


Abbildung 6.12: Statische Absorptionsspektren von 8'-Apo- β -carotin-8'-säure in organischen Lösungsmitteln. Von oben nach unten: Acetonitril, Tetrahydrofuran.

6.3.2 Lösungsmittelsignal

Für die beiden verwendeten Lösungsmittel wurde auch das transiente Signal des reinen Lösungsmittels aufgenommen. Daraus lässt sich die Zeitauflösung der Messungen abschätzen (siehe Abschnitt 2.7). Es ergaben sich in beiden Fällen Zeitauflösungen besser als 65 fs (Stokes-Peak) bzw. besser als 35 fs (*anti*-Stokes-Peak). Die Anregungswellenlänge lag bei $485 \pm 2 \text{ nm}$.

6.3.3 PSCP-Signale

Acetonitril

Abbildung 6.13 zeigt das PSCP-Signal für Acetonitril. In der oberen Tafel ist der Signalverlauf für negative Zeiten dargestellt. Es bildet sich eine breite GSB-Bande heraus. Zugleich entsteht die ESA-Bande des S_2 . Im Bereich um $18,500\text{ cm}^{-1}$ scheint sich kurzzeitig stimulierte Emission aus dem S_2 zu zeigen, das negative Signal verschwindet aber dann unter der ESA-Bande.

Die mittlere Grafik zeigt die Signalentwicklung nach dem Zeitnullpunkt. Die ESA-Bande des S_2 verschwindet im Zuge der inneren Konversion $S_2 \rightarrow S_1/ICT$, zugleich entwickelt sich die ESA-Bande des S_1/ICT -Zustandes. Die Form der GSB-Bande gleicht sich der des statischen Absorptionsspektrums an. Auffällig ist die Signalentwicklung in der Umgebung von $15,600\text{ cm}^{-1}$. Hier nimmt Signalintensität zunächst zu bis zu 0.20 ps (grüne Linie), danach fällt die Signalintensität wieder ab. Der Anstieg erklärt sich einfach durch das Anwachsen des ESA-Signals. Der anschließende Abfall ist wohl durch einen Abkühlungsprozess innerhalb des S_1/ICT -Zustandes zu verstehen. Zu dieser Erklärung passt auch die Verschmälerung und Blauverschiebung des Hauptpeaks der ESA-Bande bei $18,500\text{ cm}^{-1}$. Bei frühen Zeiten (0.10 ps , erste graue Linie) liegt sein Maximum noch bei etwa $18,200\text{ cm}^{-1}$. Der relativ stark ausgeprägte „Fuß“ der ESA-Bande im Bereich zwischen $17,000\text{ cm}^{-1}$ und $15,000\text{ cm}^{-1}$ ist ein Anzeichen für einen gewissen ICT-Charakter des S_1 -Zustandes.

Bei langen Zeiten wird das synchrone Abfallen von GSB und ESA zur Basislinie beobachtet, ohne dass noch weitere Veränderungen in der Bandenform auftraten.

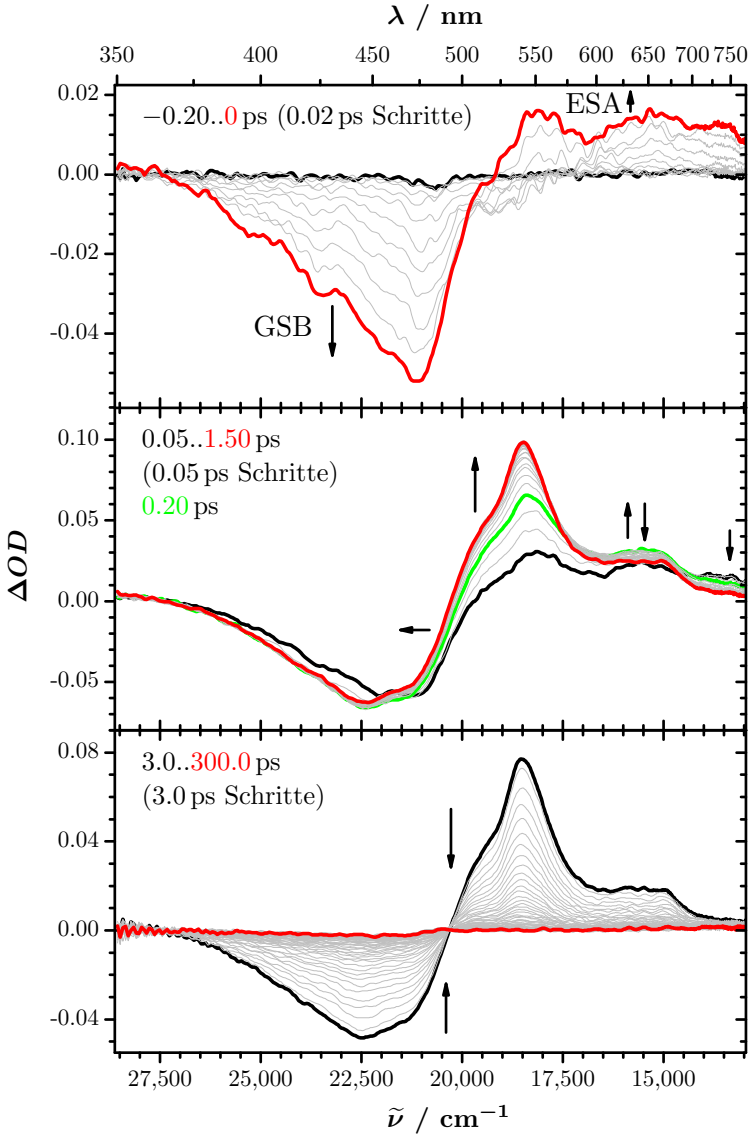


Abbildung 6.13: PSCP-Signale für 8'-Apo-β-carotin-8'-säure in Acetonitril.

Tetrahydrofuran

Die spektrale Entwicklung von 8'-Apo- β -carotin-8'-säure in Tetrahydrofuran ist in Abb. 6.14 wieder gegeben. Es zeigen sich nur geringfügige Unterschiede gegenüber den Spektren für Acetonitril.

Das obere Bild zeigt wieder die Entwicklung von GSB und S₂-ESA. Auch hier scheint ein stimuliertes Emissionssignal im Bereich um 18,500 cm⁻¹ der ESA-Bande überlagert zu sein.

Die mittlere Tafel zeigt das Verschwinden der S₂-ESA zugunsten der S₁/ICT-ESA-Bande, sowie eine geringfügige Veränderung in der Form des GSB. Auch hier beobachtet man eine Verschmälerung und Blauverschiebung der S₁/ICT-ESA-Bande. Der „Fuß“ dieser Bande zwischen 17,000 cm⁻¹ und 15,000 cm⁻¹ ist im Vergleich zum Acetonitril-Signal schwächer ausgeprägt, ein Hinweis auf einen verringerten ICT-Charakter, wie man es im weniger polaren Lösungsmittel auch erwarten würde.

Der untere Graph zeigt den Prozess der inneren Konversion S₁/ICT → S₀. GSB und ESA verschwinden mit der Zeit, bis wieder die Basislinie erreicht wird. Die kleine Unregelmäßigkeit, die das späte Signal im Bereich der Anregungswellenlänge zeigt, rührt von unvollkommen abgezogenem Streulicht des Pumpstrahls her.

Die ermittelten Zeitkonstanten werden in Abschnitt 6.8 vorgestellt und diskutiert.

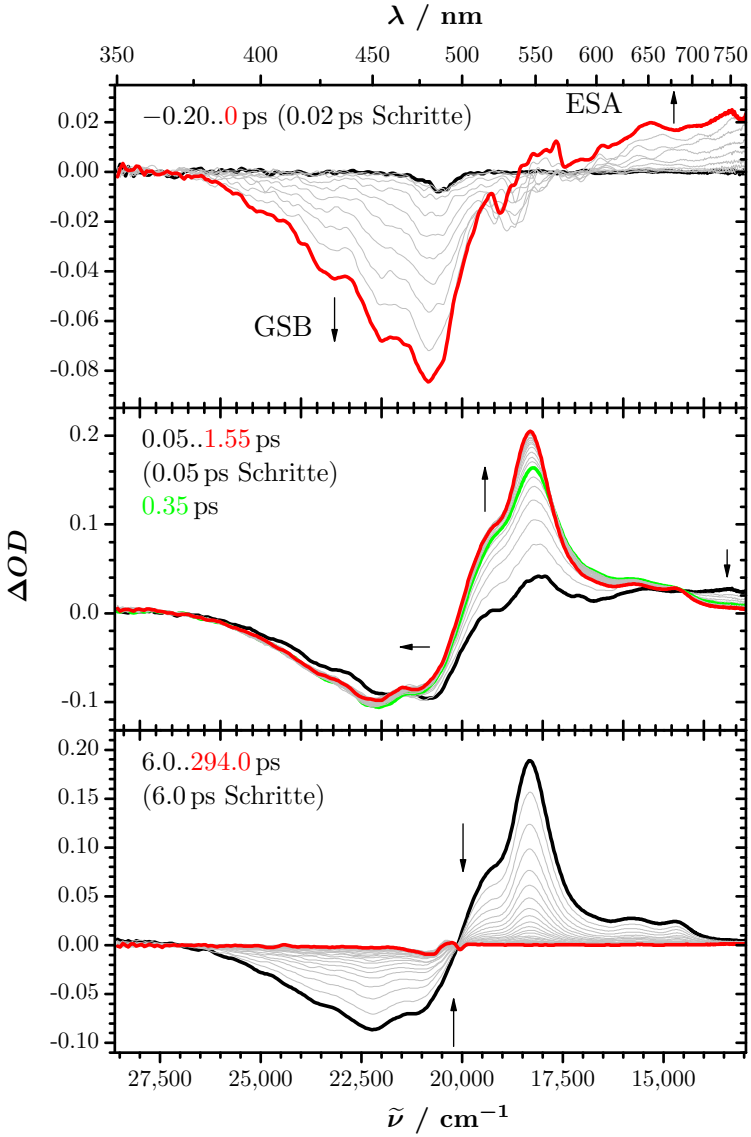


Abbildung 6.14: PSCP-Signale für 8'-Apo-β-carotin-8'-säure in Tetrahydrofuran.

6.4 12'-Apo- β -carotin-12'-säure

Bei diesem Molekül handelt es sich um ein Homologon der zuvor besprochenen 8'-Apo- β -carotin-8'-säure mit kürzerer Konjugationslänge (zwei Doppelbindungen weniger). Seine Strukturformel kann Abb. 6.1 entnommen werden. Für dieses Molekül wurde mithilfe von Zweifarben-Pump-Probe-Experimenten eine starke Abhängigkeit der Zeitkonstanten der inneren Konversion von der Lösungsmittelumgebung gefunden.^[53] Daher soll die Dynamik seiner angeregten Zustände hier mittels des PSCP-Experimentes genauer untersucht werden.

6.4.1 Statische Absorptionsspektren

Abbildung 6.15 zeigt die normierten statischen Absorptionsspektren von 12'-Apo- β -carotin-12'-säure in organischen Lösungsmitteln. In keinem der Lösungsmittel ist eine Schwingungsstruktur der Spektren erkennbar. Die Spektren verlaufen nahezu identisch, nur eine geringe solvatochrome Verschiebung ist zu erkennen: Für Acetonitril (grün, geringste Rotverschiebung) liegt das Absorptionsmaximum bei $24,650\text{ cm}^{-1}$ und für THF (oliv, stärkste Rotverschiebung) bei $24,590\text{ cm}^{-1}$. Für Acetonitril zeigt sich außerdem eine gegenüber den anderen Lösungsmitteln leicht verstärkte Absorption im Ultraviolett.

6.4.2 Lösungsmittelsignal

Für jedes der verwendeten Lösungsmittel wurde auch das transiente Signal des reinen Lösungsmittels aufgenommen. Daraus lässt sich die Zeitauflösung der Messungen abschätzen (siehe Abschnitt 2.7). Es ergaben sich in allen Fällen mit Ausnahme von THF Zeitauflösungen besser als 100 fs (Stokes-Peak)

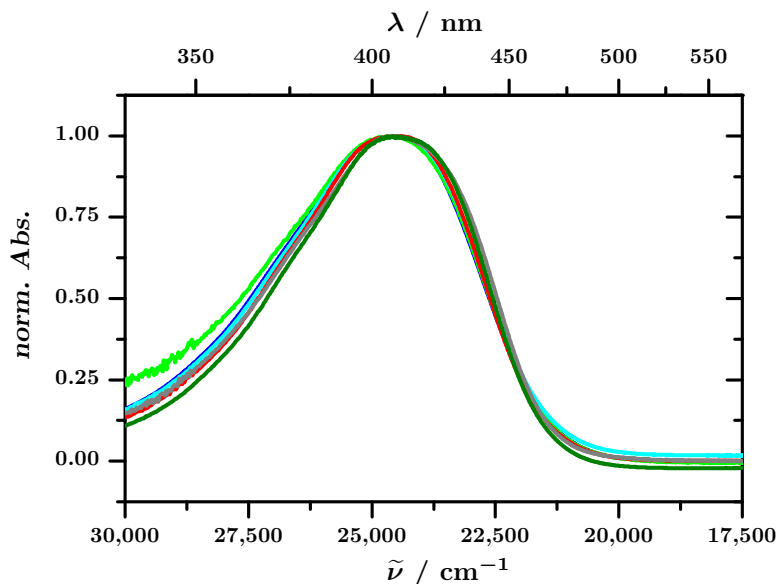


Abbildung 6.15: Statische Absorptionsspektren von 12'-Apo- β -carotin-12'-säure in organischen Lösungsmitteln: Methanol (blau), Acetonitril (grün), Ethanol (cyan), Aceton (rot), iso-Oktan (grau), Tetrahydrofuran (olive).

bzw. besser als 65 fs (*anti*-Stokes-Peak). Für THF lagen die Werte bei 106 fs bzw. 102 fs. Die Anregungswellenlänge lag bei 479 ± 8 nm.

6.4.3 PSCP-Signale

Methanol

Abbildung 6.16 zeigt das PSCP-Signal von 12'-Apo- β -carotin-12'-säure in Methanol. Im oberen Teil der Abbildung ist die Entwicklung für kleine negative Zeiten dargestellt. Es bilden sich das GSB-Signal sowie die ESA-Bande des S_2 -Zustandes.

Die mittlere Tafel zeigt die Entwicklung nach dem Erreichen des Zeitnullpunktes. Die Bleaching-Bande ändert ihre Form, ihr Schwerpunkt verschiebt sich hin zu größeren Wellenzahlen. Die S_2 -ESA verschwindet durch die innere Konversion $S_2 \rightarrow S_1/ICT$. Es bildet sich das ESA-Signal des S_1 , der in diesem Fall deutlichen ICT-Charakter zeigt, wie an der Bande um $16,800 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen ist.

Bei langen Zeiten, dargestellt auf der unteren Tafel, fallen die beiden ESA-Banden des S_1/ICT -Zustandes mit derselben Zeitkonstante ab. Parallel dazu verschwindet auch das GSB. Allerdings wird auch bei langen Zeiten nicht die Basislinie erreicht. Zum einen ist bei $13,900 \text{ cm}^{-1}$ das Signal des Radikalkations zu erkennen, das im blauen Spektralbereich von einem persistenten Bleaching-Signal komplementiert wird. Zum anderen erkennt man im Bereich der Anregungswellenlänge (480 nm) ein Streulicht-Artefakt.

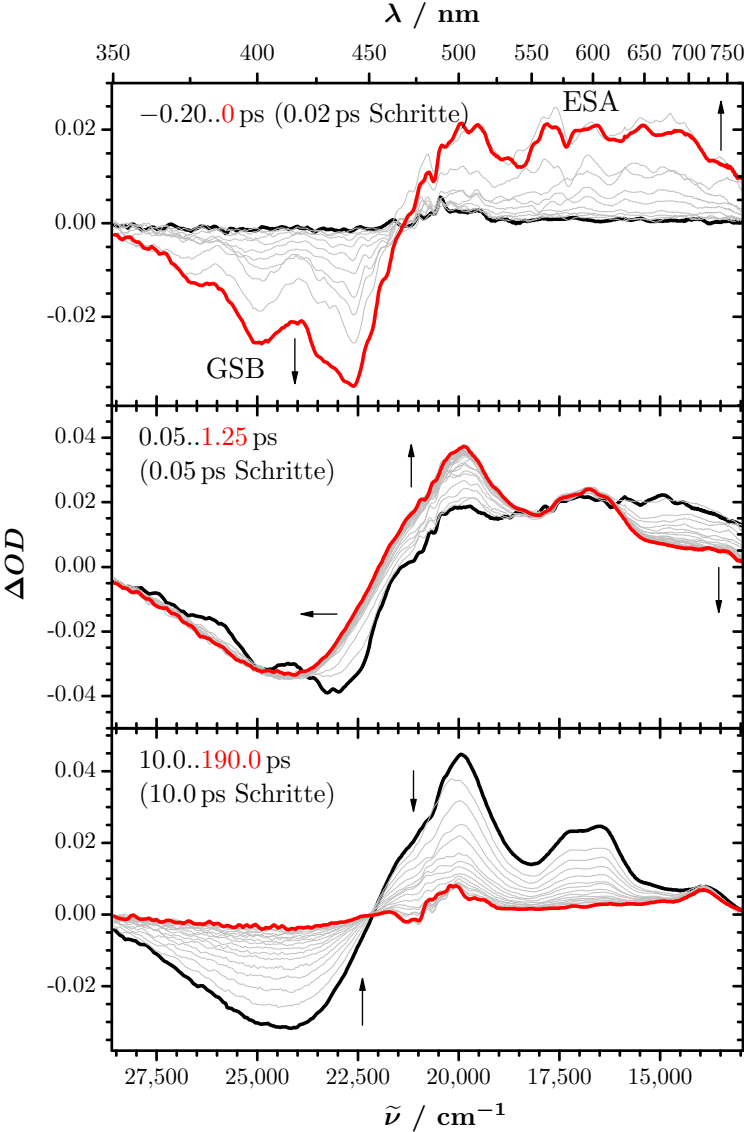


Abbildung 6.16: PSCP-Signale für 12'-Apo-β-carotin-12'-säure in Methanol.

Acetonitril

Abbildung 6.17 stellt die transienten Spektren von 12'-Apo- β -carotin-12'-säure in Acetonitril dar. Oben im Bild sind die transienten Spektren für kurze negative Zeiten dargestellt. Der Grundzustand wird durch den Anregungspuls ausgebleicht, zugleich verursachen die in den S_2 angeregten Moleküle eine breite Absorptionsbande im Bereich von $20,000\text{ cm}^{-1}$ bis $15,000\text{ cm}^{-1}$. Die gezackte Kontur des Signals entsteht durch überlagerte Raman-Signale des Chromophors (und möglicherweise durch unvollständig abgezogenes Raman-Signal des Lösungsmittels).

Im mittleren Bild verschwindet die ESA-Bande des S_2 . Die überlagerte Ramanstruktur verschwindet bereits nach wenigen zehn Femtosekunden. Die GSB-Bande glättet sich und spiegelt das statische Absorptionsspektrum des Grundzustandes wider. Die ESA-Bande des kombinierten S_1 /ICT-Zustandes entwickelt sich und zeigt sich sehr breit, mit den typischen Maxima bei etwa $19,900\text{ cm}^{-1}$ und $16,600\text{ cm}^{-1}$. Das stark polare Lösungsmittel erhöht offensichtlich den ICT-Charakter des ersten angeregten Zustandes.

Ein weiterer Effekt der polaren Umgebung wird im unteren Teil der Abbildung bei langen Verzögerungszeiten sichtbar. Es liegt ein extrem starkes Kationensignal bei etwa $14,000\text{ cm}^{-1}$ vor. Durch dessen lange Lebensdauer im Nanosekundenbereich wird ein Teil des GSB auch bei sehr langen Verzögerungszeiten nicht wieder aufgefüllt.

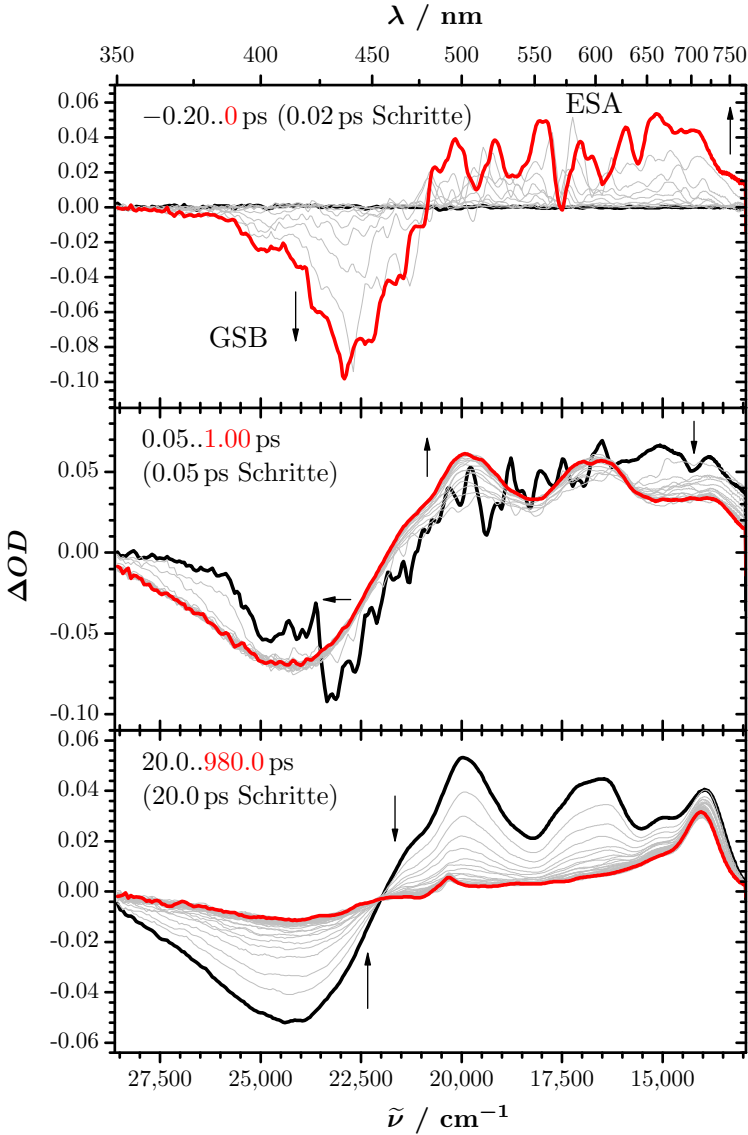


Abbildung 6.17: PSCP-Signale für 12'-Apo-β-carotin-12'-säure in Acetonitril.

Ethanol

Das PSCP-Signal von 12'-Apo- β -carotin-12'-säure in Ethanol ist in Abb. 6.18 nieder gelegt. Die Spektren bei negativen Zeiten (oben im Bild) zeigen die übliche Entwicklung von GSB und der ESA-Bande des S₂-Zustandes. Das Bleaching zeigt in dieser Phase eine deutlich stärkere Vibrationsstruktur als für die polareren Lösungsmittel Methanol und Acetonitril.

Die mittlere Grafik zeigt die übliche Glättung und Verschiebung des GSB, Das Abfallen der S₂-ESA und Ansteigen der ESA des S₁/ICT-Zustandes. Die geringere Polarität des Lösungsmittels führt zu einer Verringerung des ICT-Charakters, sichtbar in der verringerten Intensität der Bande bei 16,600 cm⁻¹.

Offenbar ist die Polarität aber ausreichend, um ein Radikalkation zu stabilisieren, dessen Signal bei langen Verzögerungszeiten zum Vorschein kommt, im Bereich um 14,000 cm⁻¹. Seine lange Lebensdauer sorgt dafür, dass ein Teil des GSB-Signals „eingefroren“ bleibt. Der Großteil des Bleachings fällt aber gemeinsam mit der ESA-Doppelbande durch innere Konversion exponentiell ab.

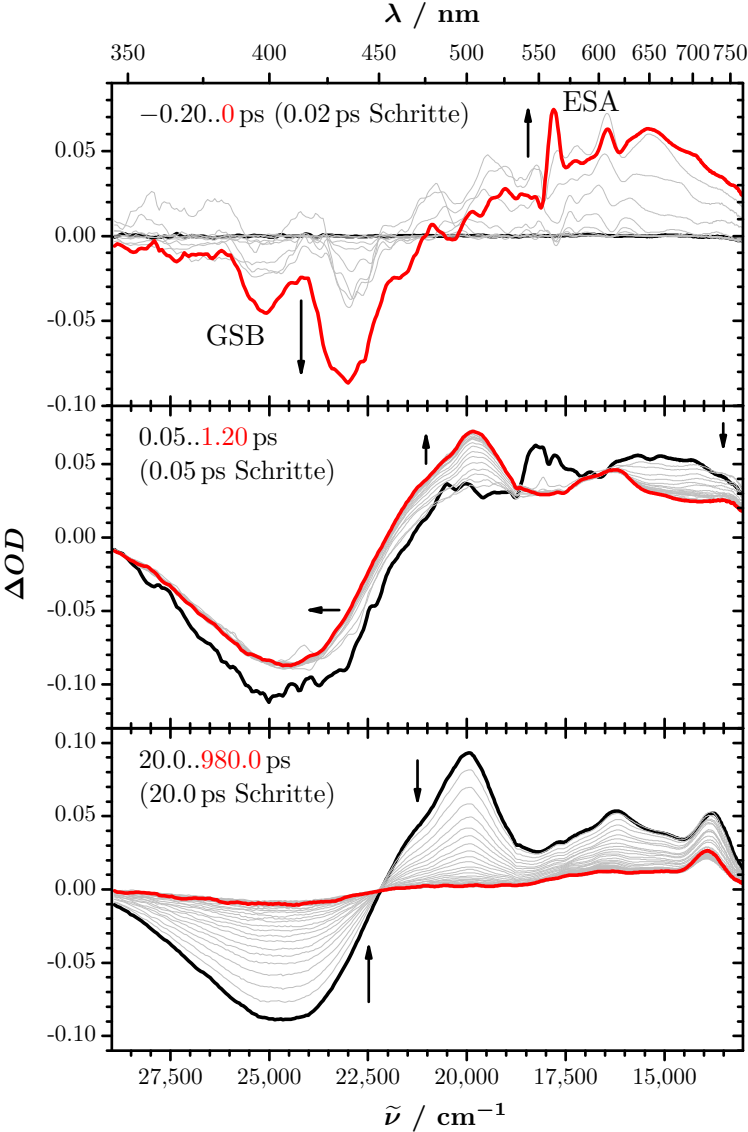


Abbildung 6.18: PSCP-Signale für 12'-Apo-β-carotin-12'-säure in Ethanol.

Aceton

Abbildung 6.19 zeigt die transienten Signale von 12'-Apo- β -carotin-12'-säure in Aceton. Oben ist die spektrale Entwicklung für kurze negative Zeiten dargestellt. Mit zunehmendem zeitlichen Überlapp von Pump- und Probepuls bilden sich die Banden des GSB und der ESA heraus.

Die mittlere Tafel zeigt die Signalentwicklung kurz nach dem Zeitnullpunkt. Für die ersten 500 fs wurden kleinere Zeitschritte gewählt, um die schnelle Entwicklung der GSB in dieser Zeit darstellen zu können (Bereich zwischen der schwarzen und der grünen Linie). Die ESA des S_2 geht über in die beiden ESA-Banden des S_1 /ICT bei etwa $19,900\text{ cm}^{-1}$ und $16,600\text{ cm}^{-1}$.

Bei längeren Zeiten verschwinden S_1 /ICT und das GSB mit einer gemeinsamen Zeitkonstante. Es bleibt ein sehr kleines Kation-Signal bei etwa $14,000\text{ cm}^{-1}$.

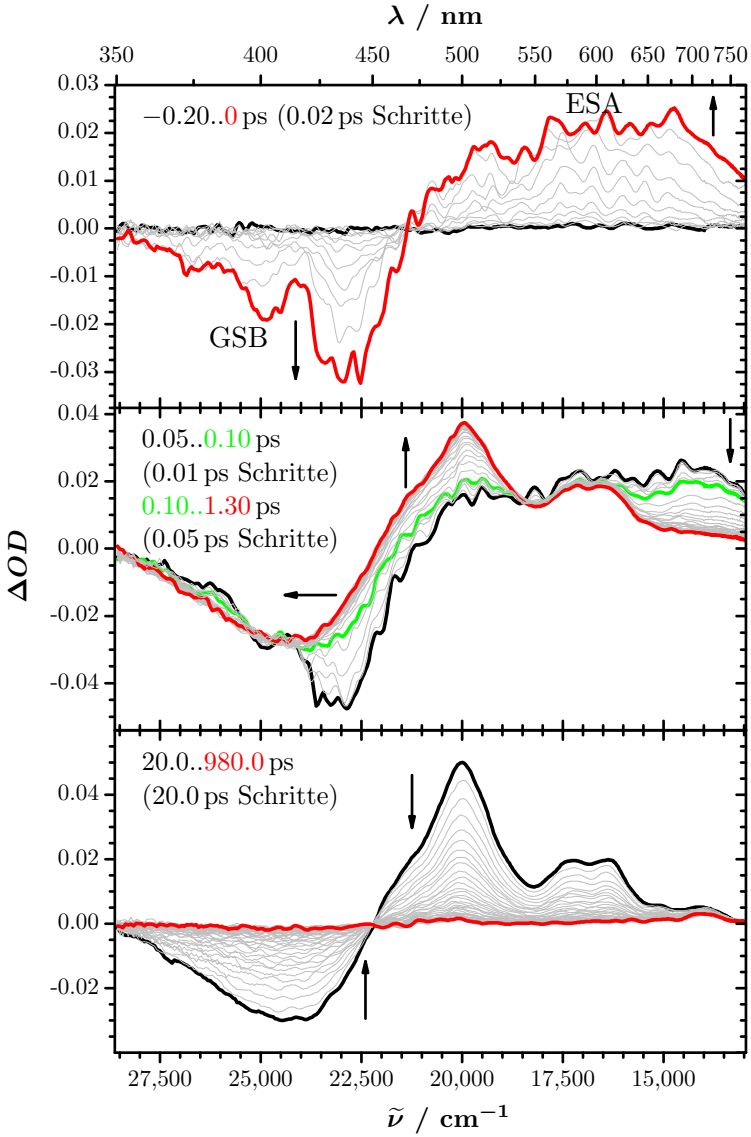


Abbildung 6.19: PSCP-Signale für 12'-Apo-β-carotin-12'-säure in Aceton.

Tetrahydrofuran

In Abb. 6.20 sind die transienten Signale für 12'-Apo- β -carotin-12'-säure in Tetrahydrofuran wiedergegeben. Das obere Schaubild zeigt die Daten für negative Zeiten. Dem GSB ist zu Beginn noch die Ramanabsorption des Lösungsmittels bei etwa $24,000\text{ cm}^{-1}$ überlagert, die offenbar durch die Subtraktion des Lösungsmittelsignals nicht vollständig entfernt werden konnte.

Die mittlere Tafel zeigt die Angleichung der GSB-Bande an das statische Absorptionsspektrum, außerdem das Verschwinden der S_2 -ESA bei gleichzeitiger Entwicklung der S_1 /ICT-Bande. In diesem schwach polaren Lösungsmittel ist der ICT-Charakter des ersten angeregten Zustandes offenbar vermindert, wie man an der geringen Intensität der Bande bei $16,600\text{ cm}^{-1}$ erkennen kann.

Auch reicht die Polarität von Tetrahydrofuran anscheinend nicht dazu aus, einen ionischen Zustand weit genug zu stabilisieren, dass ein signifikantes Kationen-Signal gebildet wird. Infolgedessen erreicht das Signal nach Abklingen von GSB und ESA wieder die Basislinie.

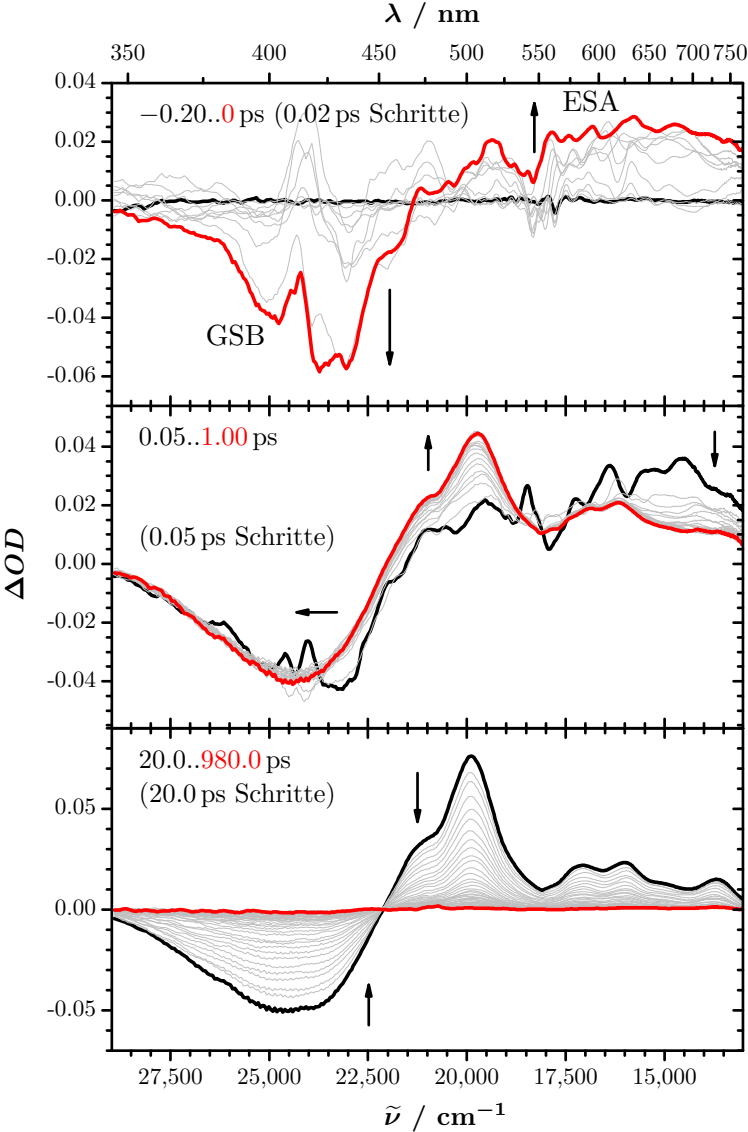


Abbildung 6.20: PSCP-Signale für 12'-Apo-β-carotin-12'-säure in Tetrahydrofuran.

iso-Oktan

Die transienten Spektren von 12'-Apo- β -carotin-12'-säure in unpolarem *iso*-Oktan sind in Abb. 6.21 dargestellt. Aufgrund der geringen Löslichkeit dieses Farbstoffes in unpolaren Medien ist das Signal relativ klein, was eine deutliche Verschlechterung des Signal-zu-Rauschen-Verhältnisses zur Folge hat.

Im oberen Teil der Abbildung entwickeln sich das GSB und die ESA des S_2 -Zustandes. Durch die geringe Größe des Signals erscheint die überlagerte Ramanstruktur im Vergleich zu den übrigen Messungen dramatisch vergrößert. Sie verschwindet jedoch bereits nach wenigen zehn Femtosekunden, und es zeigt sich ein normales transientes Signal mit GSB und ESA des S_1 /ICT-Zustandes. Der Charge-Transfer-Charakter des ersten angeregten Zustandes ist in der unpolaren Umgebung des *iso*-Oktans praktisch vollständig verschwunden, er zeigt ein typisches S_1 -Signal mit einer schmalen Bande bei $19,900\text{ cm}^{-1}$ und einem niedrigen Ausläufer in Richtung kleiner Wellenzahlen.

Bei langen Verzögerungszeiten zeigt sich ein Streulichtartefakt bei 480 nm, das aufgrund der geringen Signalgröße besonders schwer ins Gewicht fällt und die Zuverlässigkeit der extrahierten Zeitkonstante in Frage stellt.

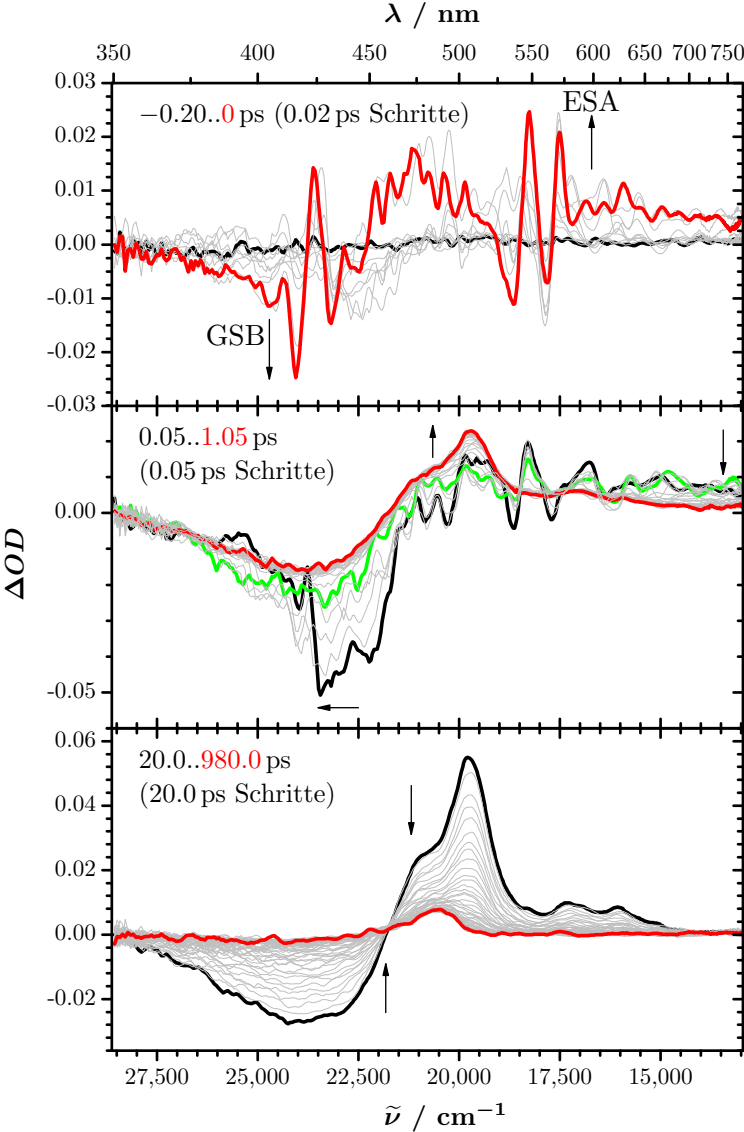


Abbildung 6.21: PSCP-Signale für 12'-Apo-β-carotin-12'-säure in iso-Octan.

6.5 3',4'-Didehydro- β , ψ -carotin-16'-al

Bei diesem Molekül handelt es sich um ein synthetisches, höheres Carotinoid, das bedeutet, es besteht formal aus mehr als acht Isopreneinheiten (vgl. 1.2). Es gehört dennoch mit den beiden untersuchten Apocarotinalen 4'-Apo- β -carotin-4'-al und 12'-Apo- β -carotin-12'-al zu einer homologen Reihe und lässt sich aus ersterem ableiten durch Erweiterung des Polyrückgrats um eine weitere Isopreneinheit, entsprechend einer Verlängerung des konjugierten Systems um zwei Doppelbindungen. Die Strukturformeln aller drei Carotinale sind in Abb. 6.1 angegeben. Da erstens der Einfluss des Lösungsmittels auf die Photophysik mit steigender Kettenlänge abnimmt, zweitens dem Autoren nur eine sehr kleine Menge dieses Carotinoids zur Verfügung stand, und drittens dieses Molekül sich nur sehr schwer in polaren Lösungsmitteln lösen lässt, wurde nur eine einzige Messung in *n*-Hexan für dieses Molekül durchgeführt.

6.5.1 Statisches Absorptionsspektrum

Abbildung 6.15 zeigt das normierte statische Absorptionsspektrum von 3',4'-Didehydro- β , ψ -carotin-16'-al in *n*-Hexan. Das globale Maximum der Hauptabsorptionsbande liegt bei $19,670 \text{ cm}^{-1}$. Die Schwingungsstruktur ist nur schwach ausgeprägt. Bei etwa $25,000 \text{ cm}^{-1}$ ist ein schwacher „cis-Peak“ zu erkennen. Der Peak bei $31,000 \text{ cm}^{-1}$ wird dem Übergang $1^1A_g^- \rightarrow 2^1B_u^+$ zugeordnet.

6.5.2 Lösungsmittelsignal

Vor der Messung der transienten Spektren wurde auch das transiente Signal des reinen Lösungsmittels gemessen. Daraus

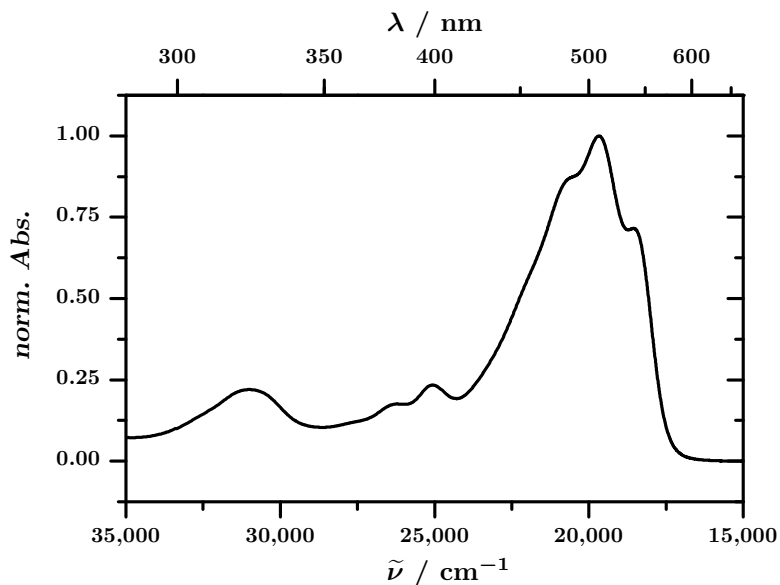


Abbildung 6.22: Statisches Absorptionsspektrum von 3',4'-Didehydro- β , ψ -carotin-16'-al in *n*-Hexan.

lässt sich die Zeitauflösung der Messung abschätzen (siehe Abschnitt 2.7). Es ergeben sich 93 fs (Stokes-Peak) bzw. 66 fs (*anti*-Stokes-Peak). Die Anregungswellenlänge lag bei 502 nm.

6.5.3 PSCP-Signal

n-Hexan

Abbildung 6.23 zeigt das transiente Signal von 3',4'-Didehydro- β , ψ -carotin-16'-al in *n*-Hexan. Im oberen Bild ist die Entwicklung für negative Zeiten dargestellt. Es bildet sich zunächst eine GSB-Bande. Die ESA-Bande des S_2 -Zustandes kann nur am Rande des spektralen Fensters, in der Gegend um $13,500\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden, und liegt zum größten Teil im Infrarotbereich.

Entsprechend beobachtet man nach dem Zeitnullpunkt (mittlere Tafel) nur ein Anwachsen der S_1 -ESA, das Verschwinden der $S_2 \rightarrow S_n$ -Absorption bleibt mit diesem Versuchsaufbau unsichtbar. Es zeigen sich keine Hinweise auf einen ICT-Charakter des ersten angeregten Zustands, die Bandenform ist typisch für eine reine S_1 -Absorption.

Bei langen Zeiten (unten) findet eine schnelle innere Konversion in den Grundzustand statt, wodurch sowohl die ESA-Bande als auch das Bleaching-Signal verschwinden, bis das Differenzspektrum der Basislinie entspricht.

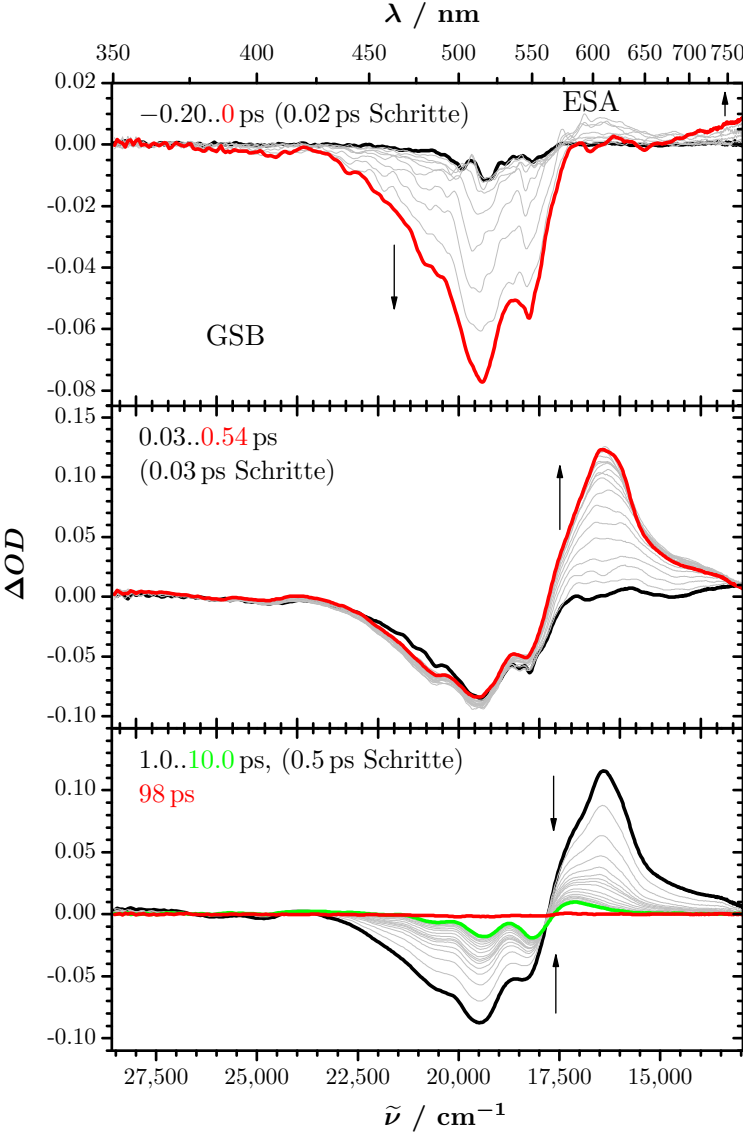


Abbildung 6.23: PSCP-Signale für 3',4'-Didehydro- β , ψ -carotin-16'-al in *n*-Hexan.

6.6 4'-Apo- β , ψ -carotin-4'-al

Dieses synthetische Apocarotinal lässt sich vom β , ψ -Carotin durch Kürzen an Kohlenstoffatom 4' und dortiges Anfügen einer Aldehydfunktion ableiten. Es ist um zwei Doppelbindungen kürzer als das zuvor vorgestellte 3',4'-Didehydro- β , ψ -carotin-16'-al. Man erwartet daher eine längere S_1 -Lebensdauer sowie ein in blauer Richtung verschobenes Absorptionsspektrum. Für dieses Molekül wurden Messungen in *n*-Hexan und Methanol vorgenommen.

6.6.1 Statische Absorptionsspektren

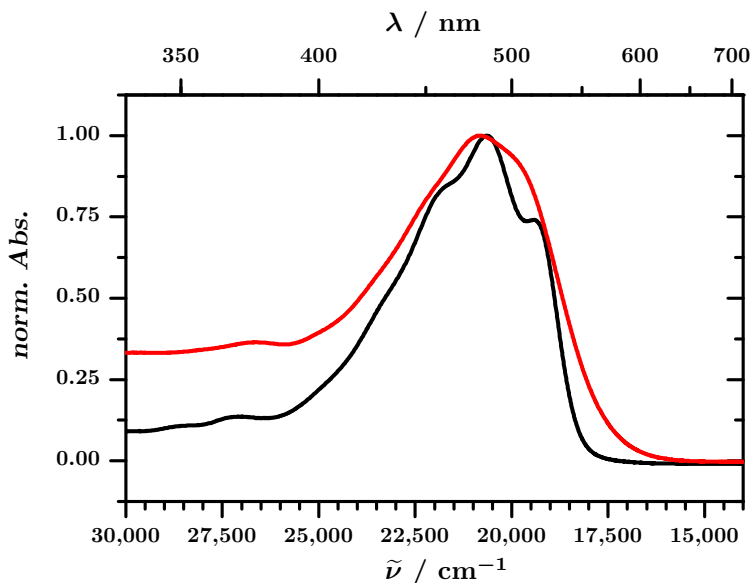


Abbildung 6.24: Statische Absorptionsspektren von 4'-Apo- β , ψ -carotin-4'-al in *n*-Hexan (schwarz) und Methanol (rot).

Abbildung 6.24 zeigt die normierten statischen Absorptionsspektren von 4'-Apo- β , ψ -carotin-4'-al in *n*-Hexan (schwarz) und Methanol (rot). Deutlich ist der Verlust an Schwingungsstruktur in Methanol zu erkennen. Die Position der Spektren ist aus diesem Grund schwer zu vergleichen, eine eventuelle solvatochrome Verschiebung wäre aber klein (höchstens 200 cm^{-1}).

6.6.2 Lösungsmittelsignal

Vor der Messung der transienten Spektren wurde auch das transiente Signal des reinen Lösungsmittels gemessen. Daraus lässt sich die Zeitauflösung der Messung abschätzen (siehe Abschnitt 2.7). Es ergeben sich für Methanol 93 fs (Stokes-Peak) bzw. 76 fs (*anti*-Stokes-Peak), für Hexan 88 fs (Stokes-Peak) bzw. 76 fs (*anti*-Stokes-Peak). Die Anregungswellenlänge lag für Methanol bei 510 nm und für Hexan bei 507 nm.

6.6.3 PSCP-Signal

Hexan

In Abb. 6.25 sind die transienten Signale von 4'-Apo- β , ψ -carotin-4'-al in *n*-Hexan dargestellt. Die obere Tafel zeigt die Entwicklung der Spektren bei negativen Verzögerungszeiten. Es entwickelt sich zunächst eine breite GSB-Bande. Der entsprechende Anstieg der ESA-Bande des S₂-Zustandes kann nur ganz am Rande des aufgenommenen Spektrums erkannt werden, da er sich größtenteils jenseits von 770 nm im nahen Infrarot abspielt.

Die mittlere Tafel zeigt die Entwicklung nach dem Zeitnullpunkt. Es ist eine Verbreiterung und Blauverschiebung der GSB-Bande zu beobachten, weiterhin entwickelt sich bei etwa 17,020 cm⁻¹ eine typische S₁→S_n-Absorptionsbande. Es zeigt sich kein Anzeichen für einen ICT-Charakter des S₁-Zustandes.

Im unteren Diagramm verschwinden ESA und GSB durch den Prozess der inneren Konversion S₁→S₀, bis das Differenzspektrum schließlich wieder der Basislinie entspricht.

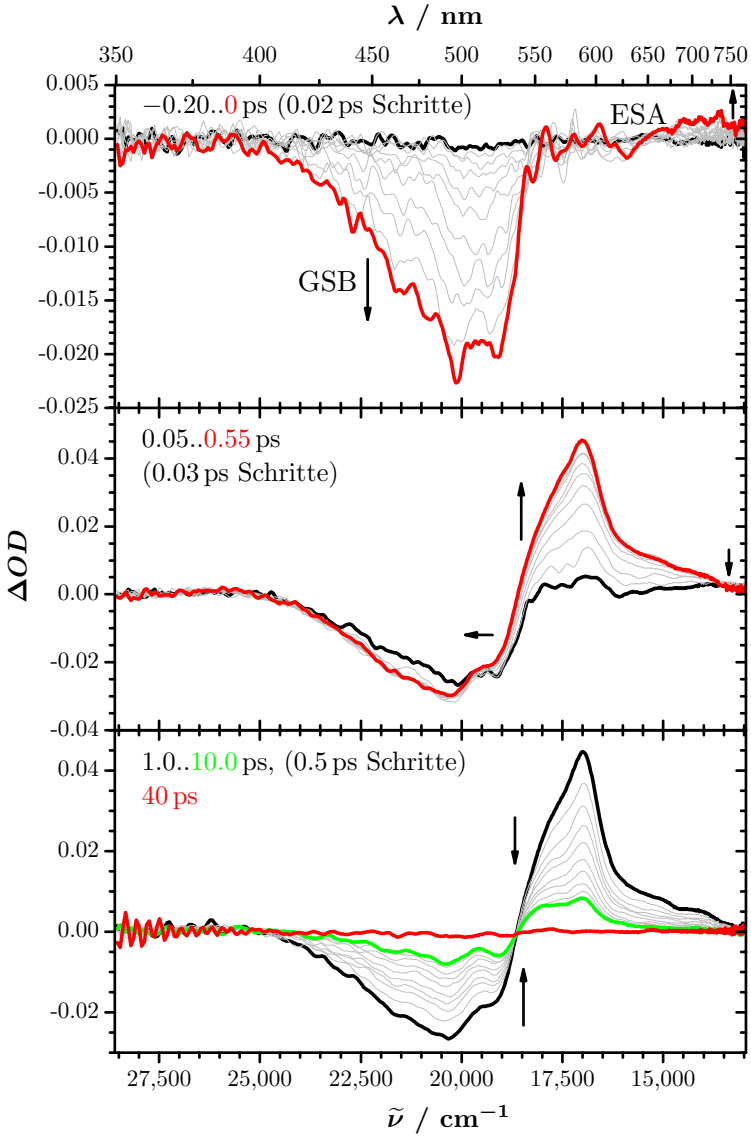


Abbildung 6.25: PSCP-Signale für 4'-Apo- β , ψ -carotin-4'-al in *n*-Hexan.

Methanol

Die transienten Signale von 4'-Apo- β , ψ -carotin-4'-al in Methanol sind in Abb. 6.26 grafisch dargestellt. Bei kurzen negativen Verzögerungszeiten (oben im Bild) entwickelt sich zuerst eine breite GSB-Bande. Im Gegensatz zum Signal in Hexan ist hier deutlich die Ausbildung einer S_2 -ESA-Bande zu beobachten. Offenbar wirkt die polare Lösungsumgebung destabilisierend auf den beteiligten höheren elektronisch angeregten Zustand S_n , so dass dessen Potentialkurve zu höheren Energien verschoben wird, wodurch die ESA-Bande in das Blickfeld des Spektrometers rückt.

Die spektrale Entwicklung im mittleren Bild ist gekennzeichnet durch den Rückgang der S_2 -ESA sowie die Entstehung der S_1 /ICT-ESA. Die breite Schulter dieser Bande in Richtung kleinerer Wellenzahlen ist ein Indiz für signifikanten Charge-Transfer-Charakter des ersten angeregten Zustandes.

Das untere Diagramm zeigt den üblichen Abfall von ESA und GSB durch die innere Konversion zurück in den elektronischen Grundzustand.

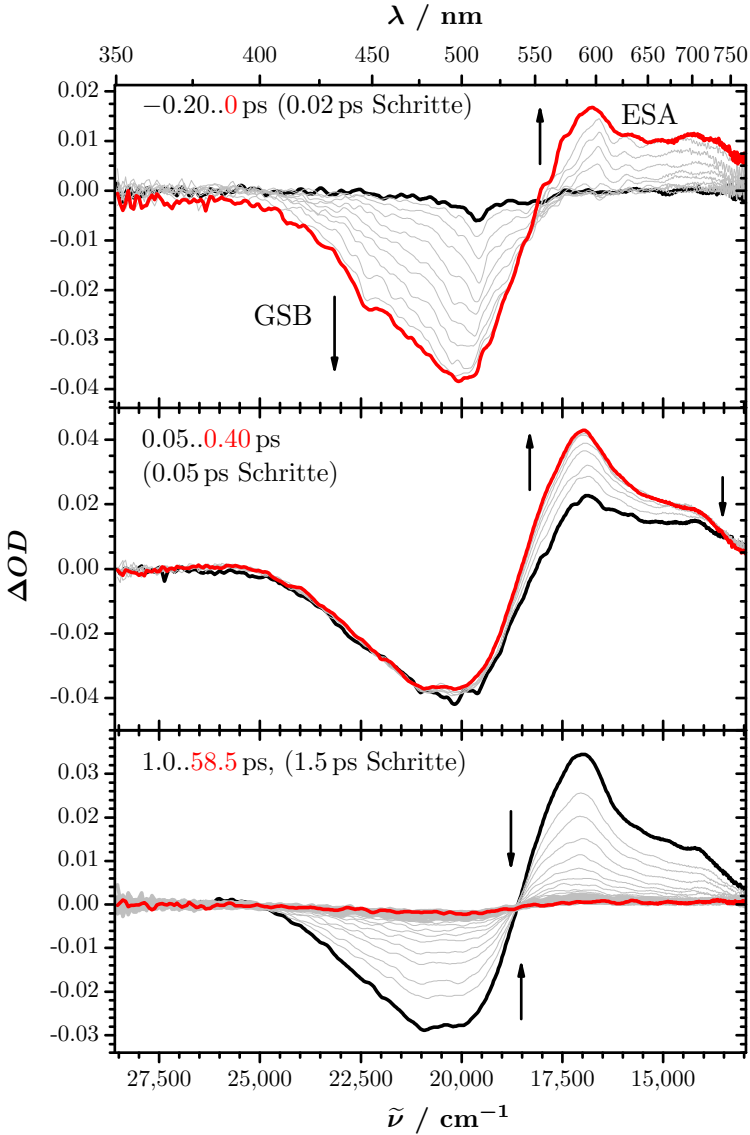


Abbildung 6.26: PSCP-Signale für 4'-Apo- β , ψ -carotin-4'-al in Methanol.

6.7 12'-Apo- β -carotin-12'-al

Dies ist mit nur sechs konjugierten Doppelbindungen (zuzüglich der β -Endgruppe) das kürzeste der untersuchten Carotinale. Für dieses Molekül wurde in der Vergangenheit mithilfe von Zweifarben-Pump-Probe-Experimenten eine sehr starke Abhängigkeit der S_1 /ICT-Lebensdauer von der Lösungsmittelpolarität festgestellt.^[58]

6.7.1 Statische Absorptionsspektren

Die statischen Absorptionsspektren von 12'-Apo- β -carotin-12'-al in organischen Lösungsmitteln sind in Abb. 6.27 wieder gegeben. Die Bandenform weist zwischen den einzelnen Lösungsmitteln nur geringe Unterschiede auf. Für die beiden gänzlich unpolaren Alkane ist eine Spur von Schwingungsstruktur zu erkennen, ansonsten sind die Spektren völlig strukturlos. Vergleicht man die Position der globalen Maxima, so ergeben sich Verschiebungen von mehreren hundert reziproken Zentimetern. Tab. 6.3 stellt die Ergebnisse zusammen.

6.7.2 Lösungsmittelsignal

Für alle Lösungsmittel wurde neben den PSCP-Daten des Carotinoids auch das reine Lösungsmittelsignal aufgenommen. Daraus lässt sich die Zeitauflösung der Messung abschätzen (siehe Abschnitt 2.7). Die aus den *anti*-Stokes-Peaks ermittelten Werte lagen für alle Messungen unterhalb von 70 fs. Auf der Stokes-Seite wurden meist Werte unterhalb von 100 fs gemessen, mit den Ausnahmen der Messungen in Hexan (110 fs) und THF (123 fs). Die Anregungswellenlänge lag im Bereich (476 ± 5) nm.

Lösungsmittel	$\tilde{\nu}_{\max} / \text{cm}^{-1}$
Methanol	23,410
Acetonitril	23,600
Tetrahydrofuran	23,530
Diisopropylether	24,010
<i>n</i> -Hexan	24,210
<i>iso</i> -Oktan	24,150

Tabelle 6.3: Absorptionsmaxima von 12'-Apo- β -carotin-12'-al in organischen Lösungsmitteln

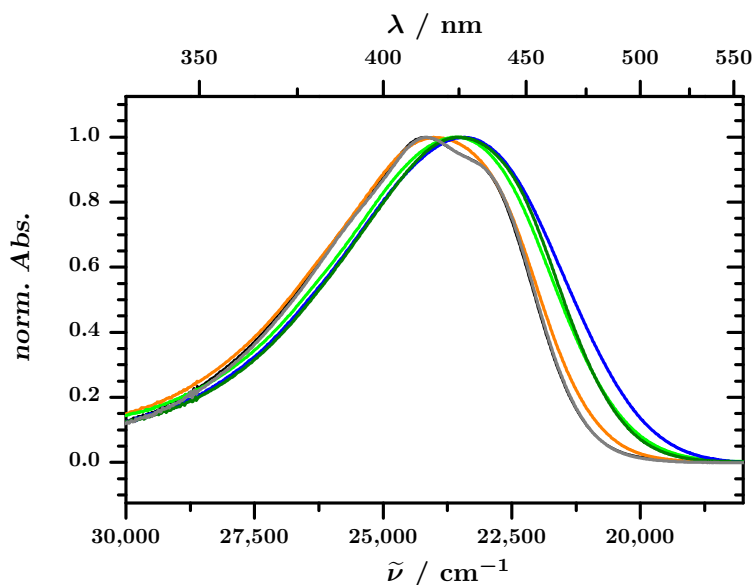


Abbildung 6.27: Statische Absorptionsspektren von 12'-Apo- β -carotin-12'-al: Methanol (blau), Acetonitril (grün), Tetrahydrofuran (oliv), Diisopropylether (orange), *iso*-Oktan (grau), *n*-Hexan (schwarz).

6.7.3 PSCP-Signale

n-Hexan

Die transienten Spektren von 12'-Apo- β -carotin-12'-al sind in Abb. 6.28 zusammen gestellt. In der oberen Tafel sind dabei die Spektren kurz vor dem Zeitnullpunkt der Messung dargestellt. Die kurzwellige Hälfte des Spektrums zeigt die Entwicklung eines GSB-Signals. In der langwelligen Hälfte beobachtet man die Entwicklung einer Absorptionsbande des S_2 -Zustandes. Bemerkenswert ist, dass bereits von Beginn an auch ein Absorptionspeak bei etwa $19,600\text{ cm}^{-1}$ beobachtet wird, was dem späteren Absorptionsmaximum der ESA-Bande des S_1/ICT -Zustandes entspricht. Beim β, β -Carotin (Kapitel 4) und bei den Xanthophyllen (Kapitel 5) dagegen bildet sich die ESA-Bande des S_1/ICT erst nach dem Zeitnullpunkt. Entweder erfolgt die innere Konversion $S_2 \rightarrow S_1/ICT$ für das hier untersuchte Molekül deutlich schneller (wenige zehn Femtosekunden), oder das frühe Auftauchen der S_1/ICT -Bande liegt in einem prinzipiellen Unterschied in der Photophysik der Apocarotinale gegenüber den C_{40} -Carotinoiden begründet, dessen Natur bisher ungeklärt ist.

Die mittlere Tafel zeigt die Signalentwicklung nach dem Zeitnullpunkt. Mit dem Verschwinden der S_2 -Absorption bei Wellenzahlen kleiner als $15,000\text{ cm}^{-1}$ wächst die Intensität der ESA-Bande des S_1/ICT weiter an. Diese Bande zeigt mit fortschreitender Zeit eine starke Verschmälerung und eine Blauverschiebung, die mit Abkühlungsprozessen (IVR) der zunächst schwingungsheißen Moleküle innerhalb des S_1/ICT erklärbar sind (vgl. hierzu auch Kapitel 7).

Die untere Tafel stellt den Signalverlauf für große Verzögerungszeiten dar.

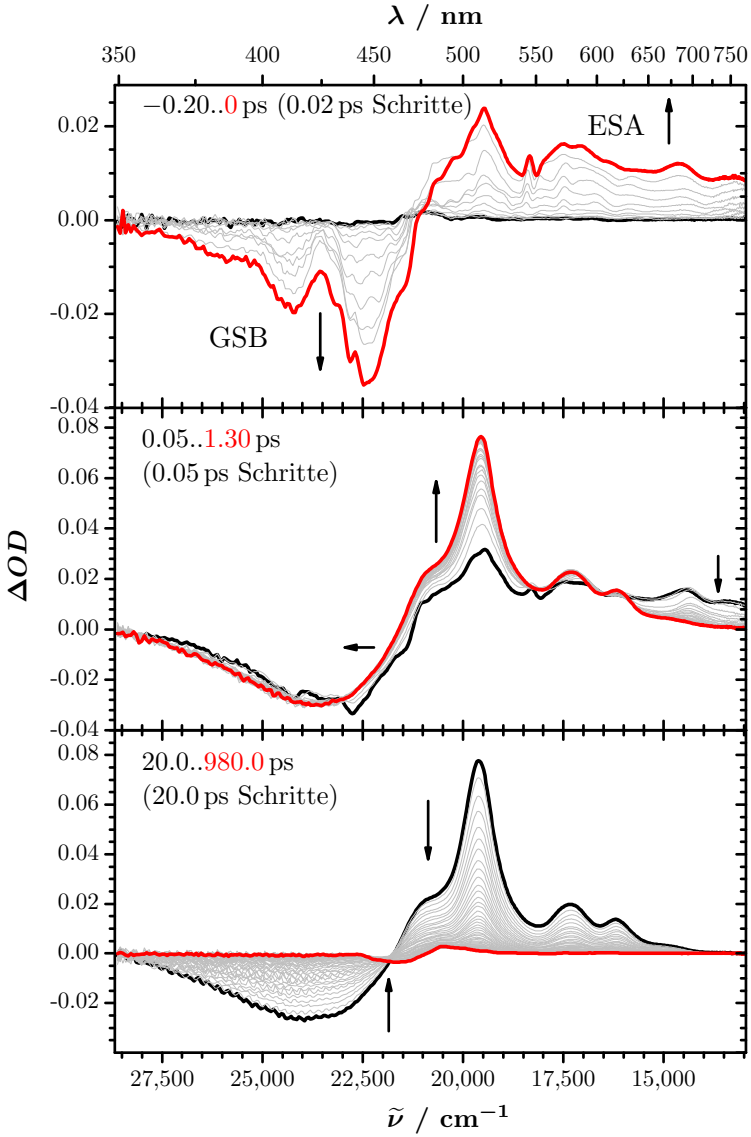


Abbildung 6.28: PSCP-Signale für 12'-Apo-β-carotin-12'-al in n-Hexan.

***iso*-Oktan**

Abbildung 6.29 zeigt die PSCP-Ergebnisse für 12'-Apo- β -carotin-12'-al in *iso*-Oktan. Sie sehen den in *n*-Hexan gemessenen Signalen recht ähnlich. Auch hier zeigt sich bereits ungewöhnlich früh die ESA-Bande des S₁/ICT-Zustandes bei etwa 19,600 cm⁻¹. Auch die übrige Signalentwicklung verläuft ganz analog derjenigen in *n*-Hexan.

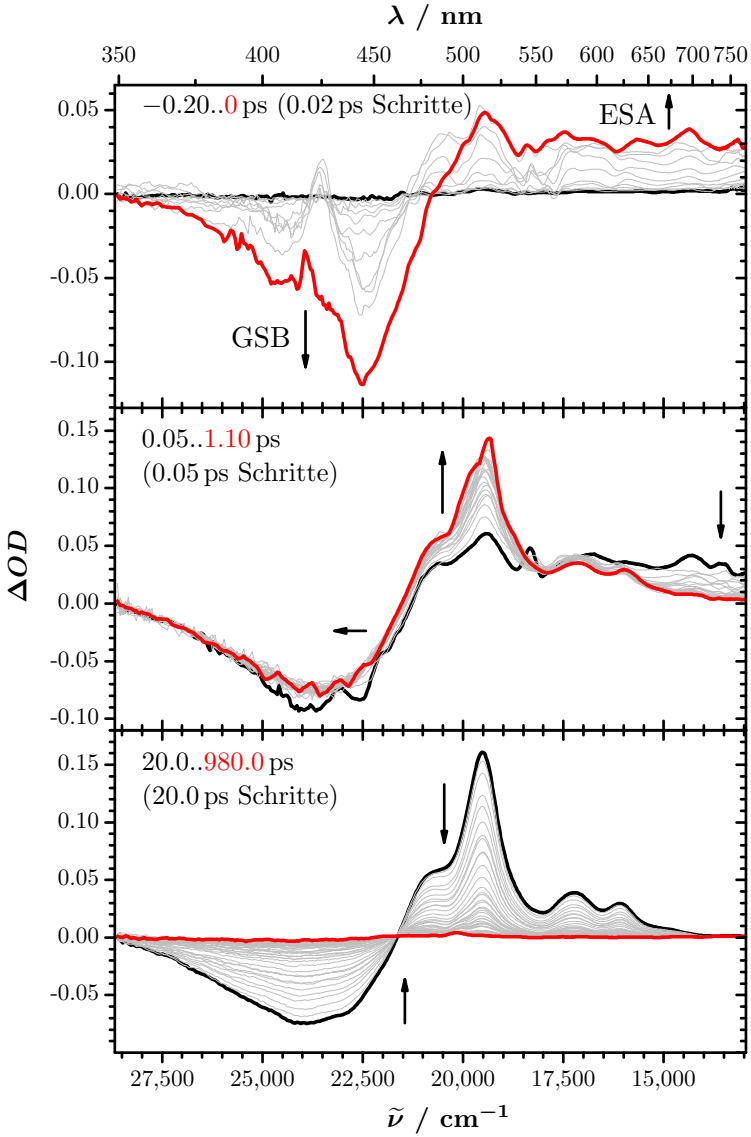


Abbildung 6.29: PSCP-Signale für 12'-Apo-β-carotin-12'-al in iso-Octan.

Diisopropylether

Diisopropylether weist naturgemäß eine deutlich höhere Polarität auf als die beiden verwendeten Alkane. Das Signal von 12'-Apo- β -carotin-12'-al in diesem Ether ist in Abb. 6.30 dargestellt.

Die obere Tafel zeigt wieder den Signalverlauf bei kurzen negativen Zeiten. Es entwickeln sich GSB und die ESA des S_2 . Im Gegensatz zu den Alkanen beobachtet man in Diisopropylether kein vorzeitiges Auftauchen der S_1 /ICT-Absorptionsbande, oder sie wird durch stimulierte Emission aus dem S_2 überdeckt.

Der Hauptpeak der S_1 /ICT-Absorptionsbande ist breiter als in unpolarer Lösung, und die beiden kleineren Peaks bei $17,070\text{ cm}^{-1}$ und $16,130\text{ cm}^{-1}$ haben an Intensität gewonnen (siehe mittleres Feld), was auf einen vergrößerten ICT-Anteil dieses Zustandes hindeutet.

Die Dynamik bei längeren Verzögerungszeiten (unten im Bild) verläuft gegenüber den Alkanen leicht beschleunigt, wie es aufgrund früherer Befunde zu erwarten war.

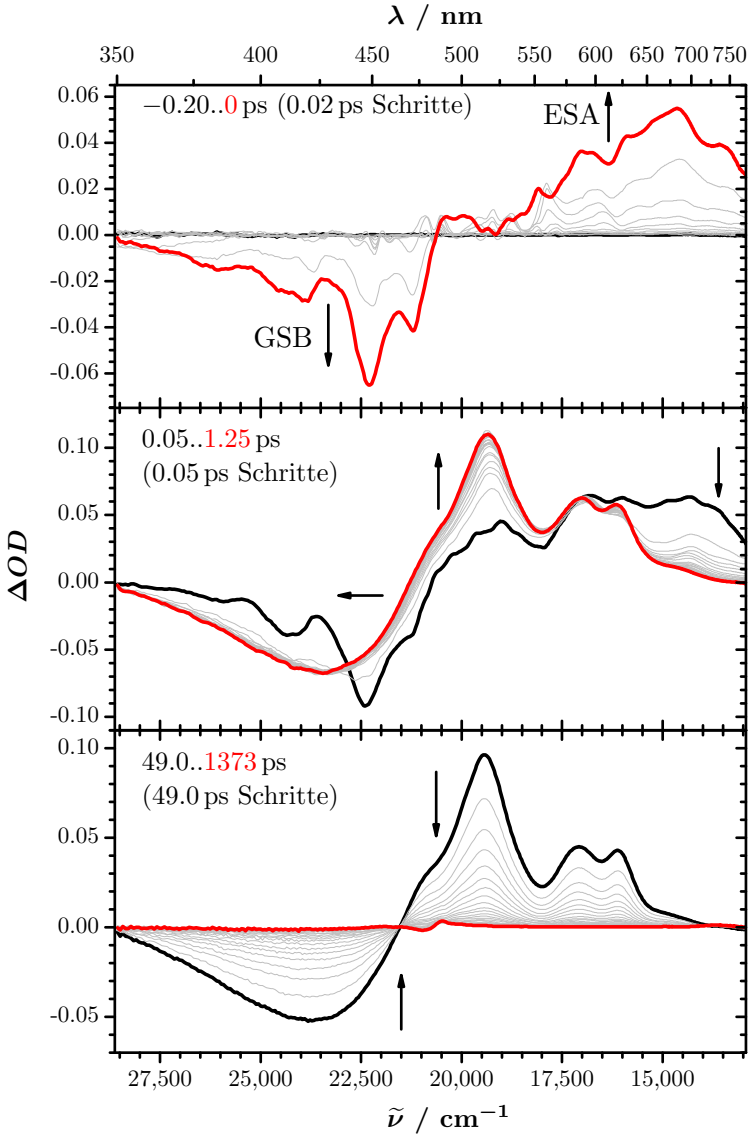


Abbildung 6.30: PSCP-Signale für 12'-Apo-β-carotin-12'-al in Diisopropylether.

Tetrahydrofuran

Die transienten Spektren in Abb. 6.31 zeigen die Entwicklung der PSCP-Signale von 12'-Apo- β -carotin-12'-al in Tetrahydrofuran, welches verglichen mit Diisopropylether ein deutlich polares Lösungsmittel darstellt.

Die obere Tafel zeigt wieder die frühe Signalentwicklung. Zu sehen sind die Entwicklung des GSB sowie der S₂-ESA-Bande. Im Gegensatz zu Diisopropylether scheint sich hier die Absorptionsbande bei 19,600 cm⁻¹ wieder gleichzeitig mit der GSB zu entwickeln, so wie es für die Alkane beobachtet wurde.

Die zweite Tafel zeigt als auffälligstes Merkmal den starken Intensitätsgewinn der Nebenpeaks der S₁/ICT-Absorptionsbande bei 17,070 cm⁻¹ und 16,130 cm⁻¹, die für dieses Lösungsmittel zu einem einzigen Peak verschmolzen sind. Dieser Peak ist im späten Signal sogar größer als die ESA-Hauptbande bei 19,600 cm⁻¹. Angesichts des auf diesem Wege diagnostizierten erhöhten ICT-Charakters des ersten angeregten Zustandes verwundert es nicht, dass die innere Konversion S₁/ICT→S₀ grob doppelt so schnell verläuft wie in Diisopropylether.

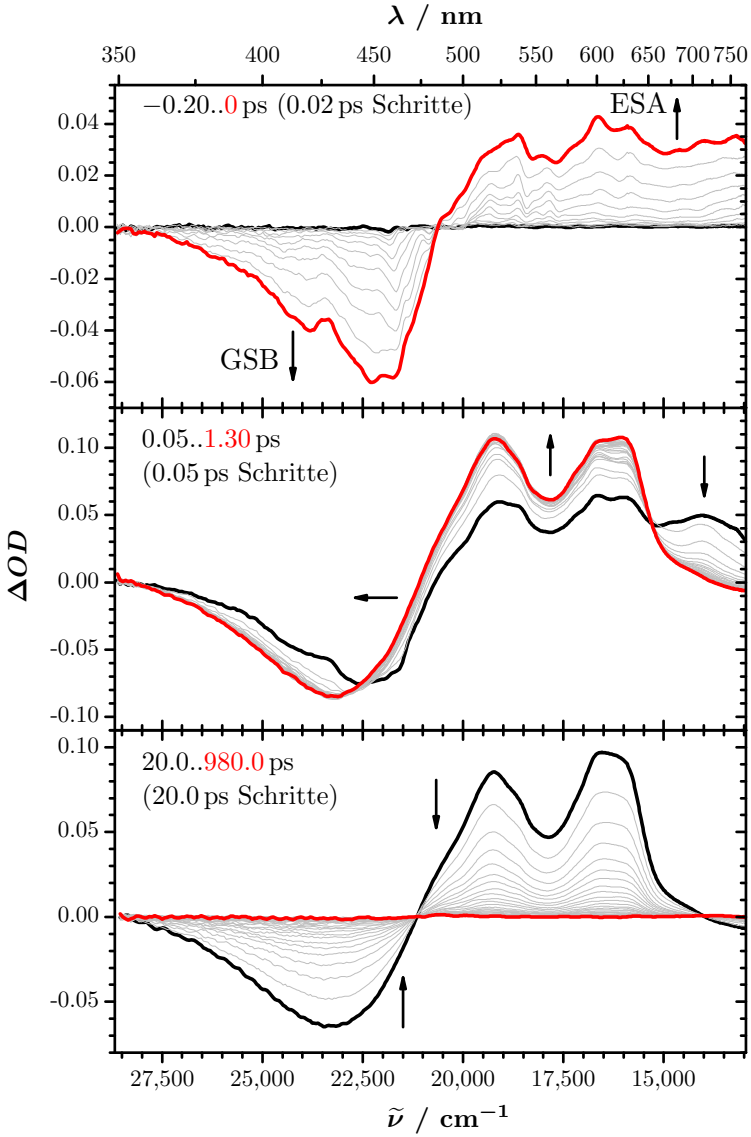


Abbildung 6.31: PSCP-Signale für 12'-Apo-β-carotin-12'-al in Tetrahydrofuran.

Acetonitril

Abbildung 6.32 zeigt die transienten Spektren von 12'-Apo- β -carotin-12'-al in Acetonitril. Im oberen Feld ist die Entwicklung für kurze negative Verzögerungszeiten aufgetragen. Es bilden sich das GSB und eine ESA-Bande mit Maximum bei etwa $16,500\text{ cm}^{-1}$.

Bei kurzen positiven Zeiten (mittleres Feld) entwickelt sich im gleichen Spektralbereich die S_1 /ICT-Absorptionsbande, deren Maximum nicht mehr bei $19,600\text{ cm}^{-1}$ liegt, sondern sich aufgrund des starken ICT-Anteils in polarer Lösungsumgebung auf $16,900\text{ cm}^{-1}$ verschoben hat.

Die Langzeitentwicklung (unteres Feld) ist gegenüber Tetrahydrofuran noch einmal stark beschleunigt (etwa Faktor 8).

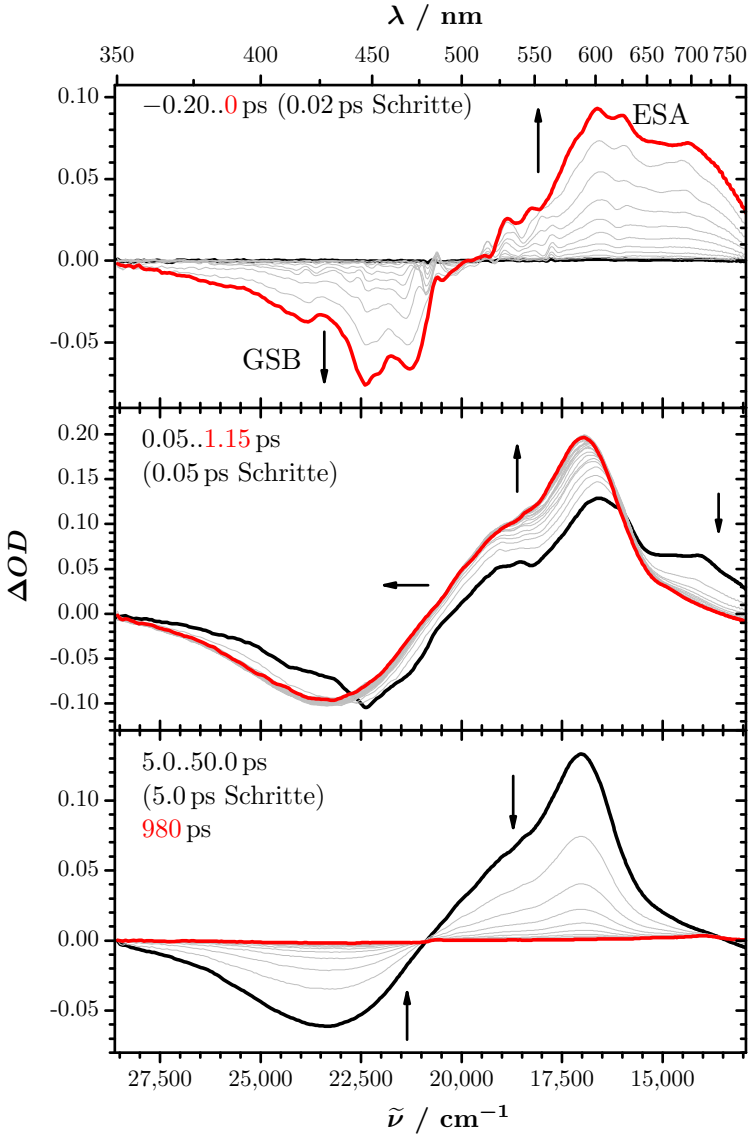


Abbildung 6.32: PSCP-Signale für 12'-Apo-β-carotin-12'-al in Acetonitril.

Methanol

Die PSCP-Signale von 12'-Apo- β -carotin-12'-al in Methanol sind in Abb. 6.33 wiedergegeben. Die spektrale Entwicklung ähnelt stark derjenigen in Acetonitril.

Die obere Tafel zeigt die Entwicklung der Bleaching-Bande des Grundzustandes sowie die Ausbildung einer ESA-Bande auf der roten Seite des Spektrums.

Im mittleren Schaubild entwickelt sich die ESA-Bande des S_1 /ICT-Zustandes zu ihrer endgültigen Form. Das GSB erfährt eine gewisse Blauverschiebung.

Bei langen Zeiten verschwinden GSB und ESA, für Methanol geht dieser Prozess noch ein wenig schneller als für Acetonitril.

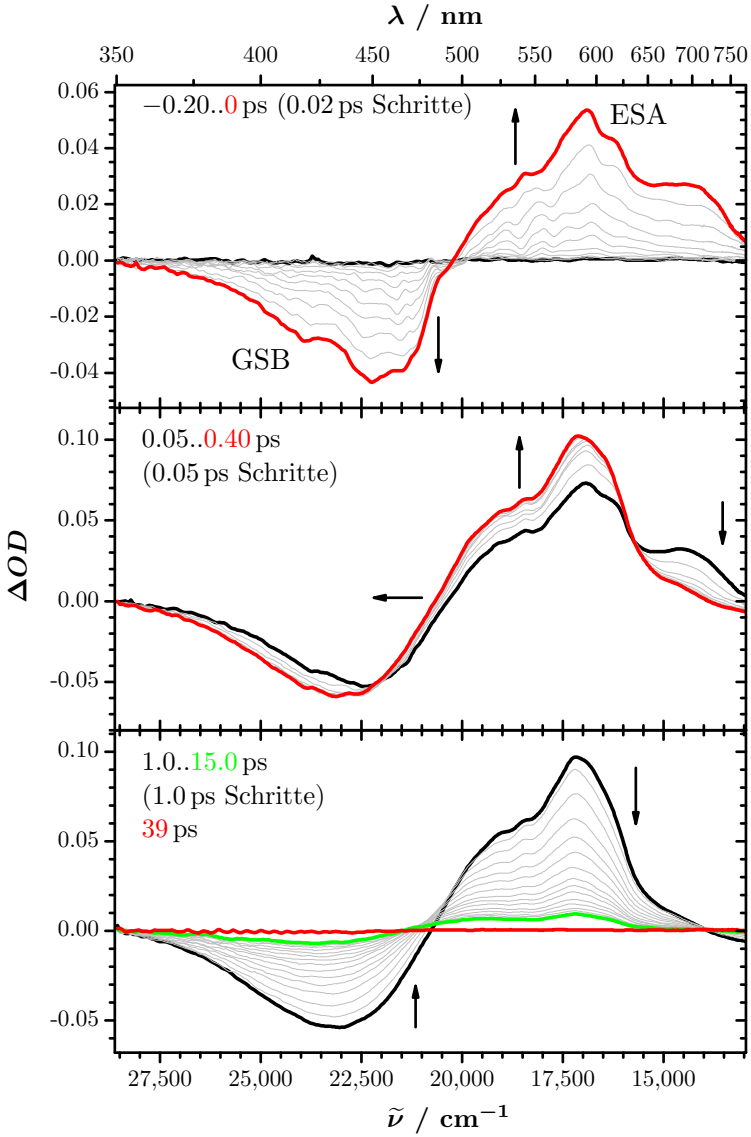


Abbildung 6.33: PSCP-Signale für 12'-Apo-β-carotin-12'-al in Methanol.

6.8 Globale Analyse und Zeitkonstanten

Die globale Analyse der Versuchsdaten erfolgte auf Grundlage des einfachen Drei-Zustände-Modells (vgl. Abschnitt 1.3). Dadurch weist die Anpassung gewisse Mängel auf (siehe Abschnitt 3.4), erlaubt es aber, einen Wert für die Lebensdauer des S_1 -Zustandes zu ermitteln, sowie eine grobe Abschätzung der S_2 -Lebensdauer vorzunehmen.

Die Anpassungs-Parameter für die untersuchten Apocarotinoide (und das untersuchte höhere Carotin) in organischen Lösungsmitteln sind in Tab. 6.4 und Tab. 6.5 zusammen gefasst. Dabei stehen τ_1 und τ_2 für die Zeitkonstanten der inneren Konversion $S_1/ICT \rightarrow S_0$ bzw. $S_2 \rightarrow S_1/ICT$. δ bezeichnet die Dauer des Anregungspulses. $rnrn$ steht für die relative euklidische Norm und var für die „Varianz“ (vgl. Abschnitt 3.4).

In einigen Fällen konnte mit dem einfachen „Drei-Zustände-Modell“ keine gute Anpassung an die Messwerte erreicht werden, weil ein intensives Kationen-Signal im Bereich um $14,000 \text{ cm}^{-1}$ auftrat. In diesen Fällen wurde die Anpassung zusätzlich mit einem Modell durchgeführt, dass neben den drei Zuständen S_2 , S_1/ICT und S_0 auch den kationischen Zustand berücksichtigte. Als Basis für die Form der Kationenbande diente ein gemittelt Signal aus Spektren bei sehr langen Verzögerungszeiten (etwa die letzten 50 ps einer Messung), nachdem die S_1/ICT -Bande bereits verschwunden war. Dieses gemittelte Spektrum wurde mit „fityk“ parametrisiert und die erhaltene Bandenform in „NGlobal_Analysis“ als Kationenspektrum eingesetzt. Die Lebensdauer des kationischen Zustandes ist zu lang (mindestens einige Nanosekunden), um in dem durch die Länge der Verzögerungsbühne begrenzten Zeitraum, den eine PSCP-Messung umfassen kann, eine realistische Zeitkonstante für dessen Zerfall

Lösungsmittel	τ_1 / ps	τ_2 / ps	δ / ps	<i>rnrm</i>	<i>var</i> / 10^{-7}
8,8'-Diapocarin-8,8'-dial					
THF	136.4	0.32	0.063	0.1842	5.145
Aceton	124.4	0.22	0.041	0.1393	3.676
(Acetonitril	139.8	0.17	0.044	0.2033	5.583)
Methanol	95.6	0.15	0.048	0.1248	3.485
8,8'-Diapocarin-8,8'-dial, Kation berücksichtigt					
Acetonitril	127.2	0.20	0.038	0.1815	4.985
8,8'-Diapocarin-8,8'-disäurediethylester					
THF	136.1	0.32	0.065	0.1867	5.208
Aceton	139.8	0.26	0.050	0.1981	4.486
Acetonitril	123.8	0.23	0.036	0.1928	5.397
8'-Apo- β -carotin-8'-säure					
THF	29.1	0.22	0.048	0.1091	3.029
Acetonitril	26.0	0.16	0.061	0.1106	3.012
12'-Apo- β -carotin-12'-säure					
<i>iso</i> -Oktan	215.1	0.13	0.072	0.3268	9.737
THF	186.3	0.01	0.063	0.2582	7.542
Aceton	160.8	0.01	0.062	0.2456	7.144
(Ethanol	220.7	0.01	0.034	0.2749	8.677)
(Acetonitril	122.2	0.01	0.035	0.4570	14.214)
(MeOH	147.6	0.01	0.048	0.4451	12.944)
12'-Apo- β -carotin-12'-säure, Kation berücksichtigt					
Ethanol	128.3	0.01	0.044	0.1951	6.157
Acetonitril	61.6	0.02	0.035	0.1959	6.092
MeOH	66.2	0.02	0.057	0.2114	6.148

Tabelle 6.4: Resultate der globalen Analyse der PSCP-Messungen an Apocarinoiden, Teil a). Die Ergebnisse in Klammern sind aufgrund eines Kationensignals unzuverlässig.

Lösungsmittel	τ_1 / ps	τ_2 / ps	δ / ps	<i>rnr</i> m	<i>var</i> / 10^{-7}
3',4'-Didehydro- β , ψ -carotin-16'-al					
<i>n</i> -Hexan	2.6	0.17	0.061	0.1768	4.795
4'-Apo- β , ψ -carotin-4'-al					
<i>n</i> -Hexan	5.7	0.22	0.066	0.0993	2.716
Methanol	5.4	0.15	0.061	0.1202	3.215
12'-Apo- β -carotin-12'-al					
<i>n</i> -Hexan	211.1	0.15	0.072	0.1528	4.497
<i>iso</i> -Oktan	211.7	0.16	0.068	0.1977	5.819
Diisopropylether	182.7	0.03	0.055	0.1975	5.371
THF	82.1	0.07	0.074	0.1293	3.769
Acetonitril	9.8	0.08	0.102	0.1502	4.036
Methanol	6.6	0.07	0.089	0.1123	3.140

Tabelle 6.5: Resultate der globalen Analyse der PSCP-Messungen an Apocarotinoiden, Teil b).

zu erhalten. Wie den beiden Tabellen zu entnehmen ist, wurden die Anpassungen durch die Berücksichtigung des Kations deutlich verbessert, und die Zeitkonstanten zeigen eine bessere Konsistenz mit den in anderen Lösungsmitteln gemessenen Werten.

Für alle untersuchten Spezies mit Ausnahme des 3',4'-Didehydro- β , ψ -carotin-16'-al, für das nur eine Messung durchgeführt wurde, konnte eine Abhängigkeit von τ_1 von der Lösungsmittelpolarität festgestellt werden. Eine Erhöhung der Lösungsmittelpolarität führte dabei stets zu einer Beschleunigung der inneren Konversion. Mit zunehmender Konjugationslänge wurde der Effekt jeweils schwächer. Der stärkste Effekt wurde dabei für 12'-Apo- β -carotin-12'-al beobachtet. Beim Übergang

von unpolarem *n*-Hexan zu polarem Methanol zeigte es eine Beschleunigung der inneren Konversion um einen Faktor von etwa 30. Für 12'-Apo- β -carotin-12'-säure ergibt sich zwischen *iso*-Oktan und Methanol nur eine 3.3-fache Beschleunigung. Dabei werden für diese beiden Moleküle in unpolaren Medien fast identische Zeitkonstanten gemessen (211 bzw. 215 ps). Der große Unterschied ergibt sich erst in polaren Medien (66 bzw. 6.6 ps).

Überraschend sind die Zeitkonstanten τ_2 für die innere Konversion $S_2 \rightarrow S_1/ICT$, die für 12'-Apo- β -carotin-12'-al und 12'-Apo- β -carotin-12'-säure in polaren Lösungsmitteln gefunden wurden. Sie liegen alle unterhalb der Zeitauflösung des Experimentes und betragen z. T. weniger als 10 fs. Tatsächlich sieht es in diesen Fällen beim Betrachten der PSCP-Signale so aus, als würde die ESA-Bande des S_1/ICT -Zustandes instantan entstehen, also synchron mit der GSB-Bande. Für andere Apocarotine sowie für die untersuchten Xanthophylle entsteht die S_1 - bzw. S_1/ICT -Bande erst verzögert, mit einer Zeitkonstante von etwa 100-300 fs. Es ist möglich, dass es sich bei diesem Effekt nur um eine zufällige Ähnlichkeit der Spektren von S_2 -ESA und S_1/ICT -ESA handelt, aber da er für verschiedene Moleküle in unterschiedlichen Lösungsmitteln beobachtet wurde, erscheint diese Erklärung unwahrscheinlich. Der Effekt wurde zudem gerade bei den beiden Apocarotinoiden mit dem stärksten Lösungsmittelleffekt auf τ_1 beobachtet. Die längeren Homologen bzw. die Diapocarotinoide zeigen τ_2 -Werte, wie man sie für eine innere Konversion $S_2 \rightarrow S_1/ICT$ erwarten würde, im Bereich zwischen 150 fs und 320 fs.

Eine instantane Entwicklung der S_1/ICT -ESA ist mit dem üblichen kinetischen Modell nicht zu erklären. Möglicherweise ist die innere Konversion aus dem S_2 in diesen Fällen sehr

schnell und kann mit unserem Versuchsaufbau nicht mehr aufgelöst werden. Es wäre aber auch möglich, dass das „Drei-Zustände-Modell“, auch mit der „ICT-Erweiterung“, für kurze Apocarotinoide nicht zutrifft. Immerhin weicht die Struktur dieser Moleküle bereits sehr stark von der idealisierten C_{2h} -Symmetrie ab, von der sich die Auswahlregeln der C_{40} -Carotinoide ableiten. Für eine Klärung dieser Fragen bedarf es einer weitergehenden Analyse der in dieser Arbeit gewonnenen Daten, sowie eventuell weiterer Versuchsdaten aus anderen Experimenten.

Kapitel 7

Neue Erkenntnisse über den S*-Zustand

7.1 Der S*-Zustand

Im Jahre 2000 untersuchten Gradinaru et al. das Carotinoid Spirilloxanthin, sowohl in Lösung als auch in Proteinumgebung, mit Hilfe von breitbandiger transientser Absorptionsspektroskopie.^[23] Die Strukturformel des Moleküls ist in Abb. 7.1 dargestellt. Es lässt sich aus dem Lycopin (Abb. 1.2) ableiten durch Verschiebung zweier Doppelbindungen von 1,2- bzw. 1',2'-Position in die 3,4- bzw. 3',4'-Position, sowie Einführung zweier Methoxysubstituenten an 1 und 1'.

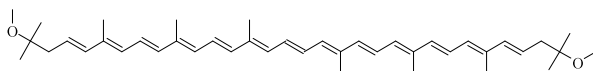


Abbildung 7.1: Strukturformel des Spirilloxanthins

Bei der Analyse ihrer Messdaten kamen sie zu dem Ergebnis, dass das einfache Drei-Zustände-Modell zur Erklärung der beobachteten Spektren nicht ausreichte. In Proteinumgebung extrahierten sie neben den transienten Spektren von S₂ und S₁ eine weitere Komponente mit einer Lebensdauer von 6.0 ps, die sie als S*-Zustand bezeichneten. Sie nahmen an, dass dieser Zustand an der Bildung von Triplett-Zuständen beteiligt sei.

Eine solche längerlebige Komponente war bereits 1995 von Andersson und Gillbro an β -Carotin-Homologen beobachtet worden.^[2;3] Diese vermuteten jedoch keinen zusätzlichen elektronischen Zustand, sondern interpretierten diese Komponente als das Signal des schwingungsangeregten („heißen“) elektronischen Grundzustandes.

In der Folgezeit wurden verschiedene Argumente für und gegen die Existenz des S*-Zustandes vorgebracht. So wurde zum Beispiel beobachtet, dass der S* als Energiedonor für den Carotinoid-Bacteriochlorophyll-Energietransfer fungieren kann,^[43;62] was als Argument für einen separaten elektronischen Zustand gewertet wurde. Auch wurde in Proteinumgebung eine Bildung von Triplettzuständen aus dem S* beobachtet.^[42;43] Schließlich berichteten verschiedene Autoren über einen S* \rightarrow S₁-Relaxationspfad.^[6;13]

Dennoch wurde auch die Idee des heißen Grundzustandes immer wieder aufgegriffen. Beispielsweise konnten Wohlleben et al. zeigen, dass ein Dump-Puls in Resonanz mit dem S₂ \rightarrow S_n-Übergang selektiv die ESA-Bande des S₁ beeinflusste.^[62] Würden S* und S₁ parallel aus dem S₂ bevölkert, würde man erwarten, dass beide in gleichem Maße beeinflusst würden. Spätere Untersuchungen an einer Reihe von β -Carotin-Homologen bestätigten diese Beobachtungen^[9]. Es wurde vorgeschlagen, es handele sich bei dem S* um den heißen S₀, der durch impul-

sive stimulierte Raman-Streuung (*impulsive stimulated Raman scattering*, ISR) erzeugt würde.

Eine andere Erklärung für die S*-Bande wurde von Frank et al. vorgeschlagen. Auf der Grundlage von Untersuchungen an verschiedenen Carotinoiden in unterschiedlichen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur und in Tieftemperatur-Messungen sowie von quantenchemischen Rechnungen schlugen diese Autoren vor, es könne sich bei dem S* um den S₁-Zustand eines verdrillten Carotinoid-Konformers handeln.^[9;13;40] Dabei müsste davon ausgegangen werden, dass das angeregte Molekül im S₂-Zustand mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit verdrillt. Die verdrillten Moleküle relaxierten dann zum S*, die übrigen zum S₁-Zustand. Bei der inneren Konversion in den Grundzustand verschwände offenbar diese Konformationsänderung wieder.

Auf Basis der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen transienten Spektren von β -Carotin in Hexan und Aceton und mithilfe der von Mirko Scholz entwickelten Software zur globalen Analyse^[49] konnten Oum, Lenzer et al. neue, starke Beweise für die Identität des S* mit dem schwingungsangeregten elektronischen Grundzustand S₀* vorlegen.^[37]

Diese Beweise seien in den folgenden Abschnitten vorgestellt und diskutiert.

7.2 Der „heiße“ Grundzustand

In den transienten Spektren von β -Carotin und homologen Makrocarotinen beobachtet man eine Schwingungsstruktur, die gegenüber dem Absorptionsspektrum des Grundzustandes deutlich ausgeprägter ist.^[2;9] Dieser Befund konnte auch durch die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen bestätigt werden (vgl. Abb. 4.5). Chábera et al. führten diese Beobachtung auf

die Anregung einer bestimmten S₀-Subpopulation zurück.^[11] Auf Grundlage temperaturabhängiger statischer Absorptionsspektroskopie konnte in der Arbeitsgruppe des Autoren eine alternative Erklärung erarbeitet werden, die zugleich auch die Entstehung der „S*-Schulter“ erklärt.

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die im Folgenden dargestellten Ergebnisse und Schlussfolgerungen nicht geistiges Eigentum des Autoren dieser Arbeit sind, sondern im Wesentlichen auf Arbeiten von Prof. Dr. Thomas Lenzer und Dr. Kawon Oum zurück gehen. Die statischen und transienten Spektren, die als Grundlage für diese Ergebnisse und Schlussfolgerungen dienten, wurden jedoch vollständig vom Autor dieser Arbeit gemessen.

Bei einem typischen Laseranregungs-Experiment entstehen durch innere Konversion vom S₁ in den S₀ schwingungsangeregte, „heiße“ Carotinmoleküle im elektronischen Grundzustand, die dann in der „kalten“ Lösungsumgebung (298 K) durch Stöße weiter relaxieren. Um eine Vorstellung davon zu erhalten, wie die Absorptionsspektren von heißen Carotinmolekülen im elektronischen Grundzustand in kalter Lösungsumgebung aussehen, wäre idealerweise eine Messreihe von temperaturabhängigen Absorptionsspektren von β -Carotin in der Gasphase nötig. Die erhaltenen Spektren würden dann nachträglich um Lösungsmittelleffekte des kalten Hexans (spektr. Verschiebung, Verbreiterung) korrigiert. Da aber β -Carotin nicht unzersetzt verdampfbar ist, muss auf in Lösung aufgenommene Spektren zurück gegriffen werden.

Abb. 7.2 zeigt die thermochrome Verschiebung und Verbreiterung des Absorptionsspektrums von β -Carotin in *n*-Hexan mit steigender Temperatur (Details zur experimentellen Durchführung in^[37]). Da die Spektren in erwärmter Lösungs-

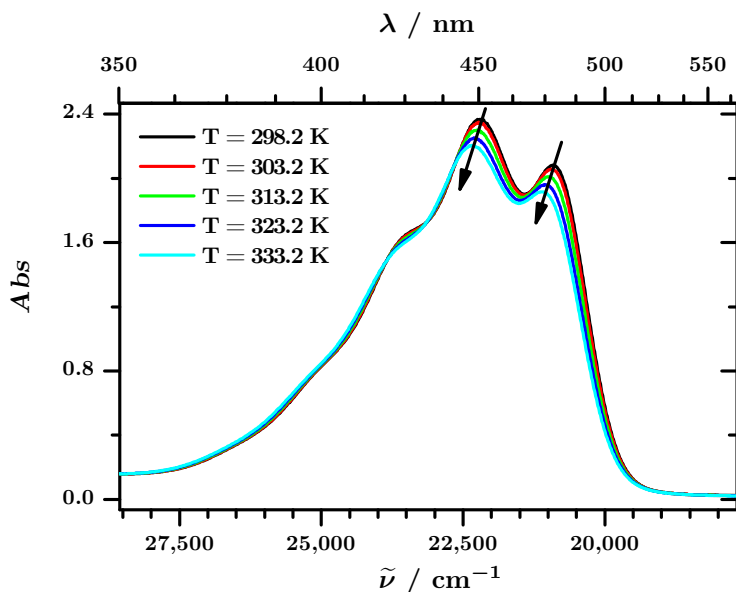


Abbildung 7.2: Temperaturabhängige Absorptionsspektren von β,β -Carotin in *n*-Hexan

mittelumgebung gemessen wurden, wurden sie um die bekannte Dichteabnahme des *n*-Hexans^[38] korrigiert. Es verblieb ein sehr geringer Unterschied in der Oszillatorstärke ($\ll 1\%$), der durch entsprechende Skalierungsfaktoren ausgeglichen wurde.^[37]

Zur Berücksichtigung der thermochromen Verschiebung, die durch die Veränderung der Polarisierbarkeit beim Erwärmen des Lösungsmittels verursacht wird, wurden an die in Abb. 7.2 dargestellten Spektren Summen von Gaußfunktionen angepasst. Aus der Anpassung ergibt sich jeweils die Position des 0-0-Übergangs bei der jeweiligen Temperatur. Die Spektren wurden relativ zu dem bei 298.2 K gemessenen so verschoben, dass die 0-

0-Übergänge bei derselben Wellenzahl lagen. Die so korrigierten Spektren sind in Abb. 7.3 grafisch dargestellt.

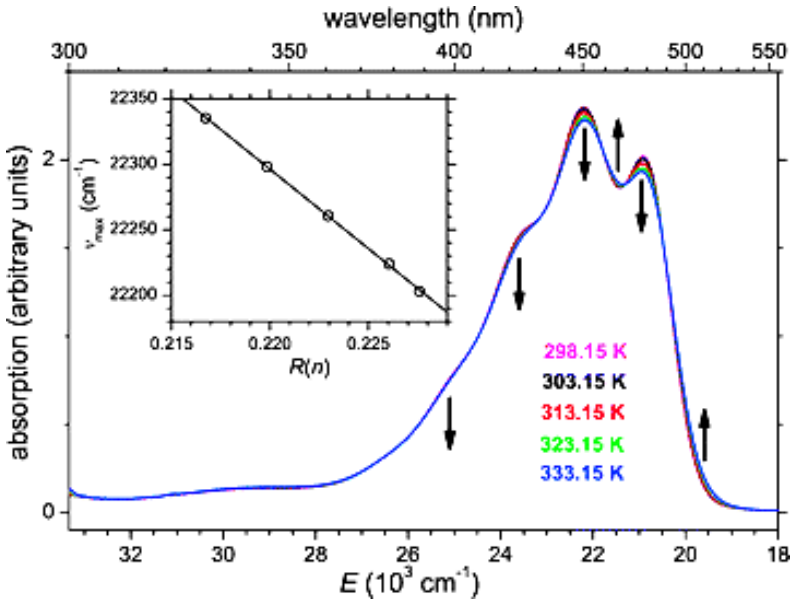


Abbildung 7.3: Temperaturabhängige Absorptionsspektren von β,β -Carotin in *n*-Hexan, korrigiert um die thermochrome Verschiebung. Entnommen aus^[37]. Das Nebenbild zeigt die thermochrome Verschiebung in Abhängigkeit von der Polarisierbarkeit.

Aus diesem Ergebnis lässt sich auch das Erscheinungsbild transienter Spektren von schwingungsangeregten β -Carotin-Molekülen im elektronischen Grundzustand ableiten. Dazu werden die korrigierten Spektren bei erhöhter Temperatur von dem Spektrum bei Raumtemperatur abgezogen. Das Resultat ist in Abb. 7.4 dargestellt. Dabei fallen einige charakteristische Eigenschaften dieser simulierten transienten Spektren auf. Bei

Wellenzahlen unterhalb $20,500\text{ cm}^{-1}$ ist eine Absorption der Moleküle im schwingungsheißen Grundzustand zu erkennen, eine breite Bande etwa im Bereich $19,000\text{--}20,000\text{ cm}^{-1}$, sowie schwache weitere Banden bei etwa $17,900\text{ cm}^{-1}$, $16,500\text{ cm}^{-1}$ und $15,300\text{ cm}^{-1}$. Weitere Bereiche verstärkter Absorption liegen bei $21,500\text{ cm}^{-1}$, $23,100\text{ cm}^{-1}$ und $24,600\text{ cm}^{-1}$.

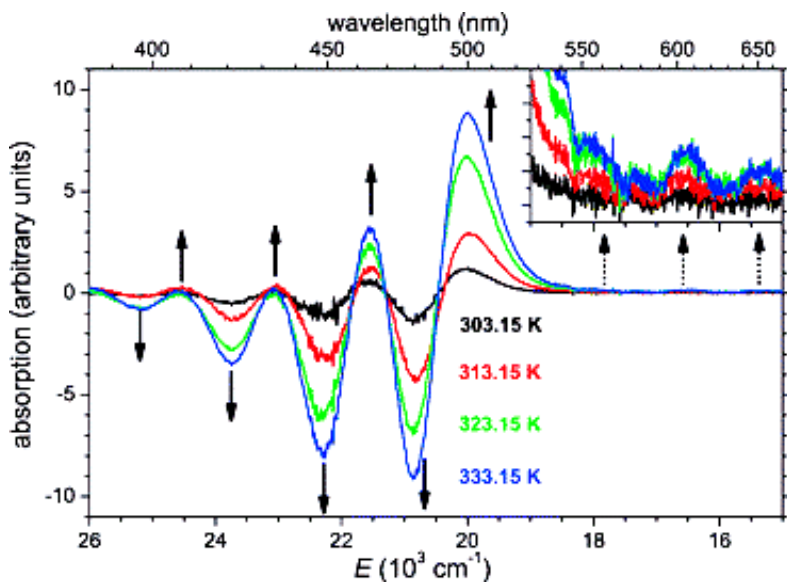


Abbildung 7.4: Statische Differenzspektren von β,β -Carotin in n -Hexan. Entnommen aus^[37]. Schwache Absorptionsbanden im Nebenbild vergrößert dargestellt

Die Differenzspektren zeigen außerdem eine Reihe von negativen Merkmalen, die durch das abgezogene Spektrum bei Raumtemperatur zustande kommen (gewissermaßen ein ther-

misch erzeugtes Bleaching-Signal). Die Peak-Positionen liegen bei $20,900\text{ cm}^{-1}$, $22,300\text{ cm}^{-1}$, $23,800\text{ cm}^{-1}$ und $25,200\text{ cm}^{-1}$.

Aus der Überlagerung der positiven und negativen Differenzsignale ergibt sich eine starke Modulation des resultierenden Gesamtsignals, ganz ähnlich wie es für transiente Spektren beobachtet wurde. Die verstärkte Vibrationsstruktur kann also durch Überlagerung des GSB-Signals mit dem transienten Absorptionssignal der heißen Grundzustandsmoleküle (*hot ground state absorption*, HGSA) entstehen. Tatsächlich stimmen die in Abb. 7.4 gezeigten spektralen Merkmale ausgezeichnet mit denen des viel zitierten S*-Zustandes überein (vgl. Abschnitt 7.1).

7.3 PSCP-Spektren neu interpretiert

Auf Basis der Annahme, es handele sich bei dem S^* um den schwingungsangeregten Grundzustand S_0^* , kann eine Neuinterpretation der transienten Spektren von β -Carotin in *n*-Hexan vorgenommen werden. Abb. 7.5 zeigt die Ergebnisse einer PSCP-Messung.¹ Die Signalentwicklung verläuft im Wesentlichen wie bereits unter 4.3.1 diskutiert. Bei kurzen negativen Zeiten entwickeln sich zunächst die GSB-Bande sowie SE und ESA des S_2 -Zustandes. Letztere klingen ab durch innere Konversion $S_2 \rightarrow S_1$, zugleich bildet sich die S_1 -ESA-Bande heraus. Bei langen Zeiten verschwinden ESA und GSB durch innere Konversion $S_1 \rightarrow S_0$.

Da dem S^* -Zustand eine längere Lebensdauer zugesprochen wird als dem S_1 , sollten seine spektralen Eigenschaften besonders bei langen Verzögerungszeiten deutlich hervor treten, wenn das ESA-Signal des S_1 größtenteils verschwunden ist. Das Nebenbild unten rechts in Abb. 7.5 zeigt das Mittel der Signale aus dem Zeitbereich 65 – 75 ps. Die Ähnlichkeit dieses gemittelten Signals mit Abb. 7.4 ist offensichtlich, was bereits einen starken Beweis dafür darstellt, dass das Signal bei langen Verzögerungszeiten im Wesentlichen von heißen Grundzustandsmolekülen herrührt.^[37]

Es ist zu erwarten, dass auch den früheren transienten Spektren diese typischen Strukturen überlagert sind. Dies ist in der Tat der Fall, wie Abb. 7.6 zeigt. Hier sind die transienten Spektren nach 2, 12 und 24 ps dargestellt. Man beobachtet die typische Schulter bei etwa 510 nm. Die Strukturierung der GSB-Region wird mit zunehmender Verzögerungszeit stärker. Ähnliche Ergebnisse ergeben sich auch in anderen Lösungsmitteln, sowie für eine Reihe weiterer C_{40} -Carotinoide.^[37] Aus den

¹Nicht identisch mit der in Unterabschnitt 4.3.1 vorgestellten Messung.

in Abb. 7.6 gezeigten Spektren lassen sich durch Normierung auf das S_1 -Signal und Differenzbildung die ungefähren transienten S_0^* -Spektren errechnen. Diese zeigen ein sehr ähnliches Erscheinungsbild wie die Signale im Nebenbild von Abb. 7.5 (siehe^[37] für Details).

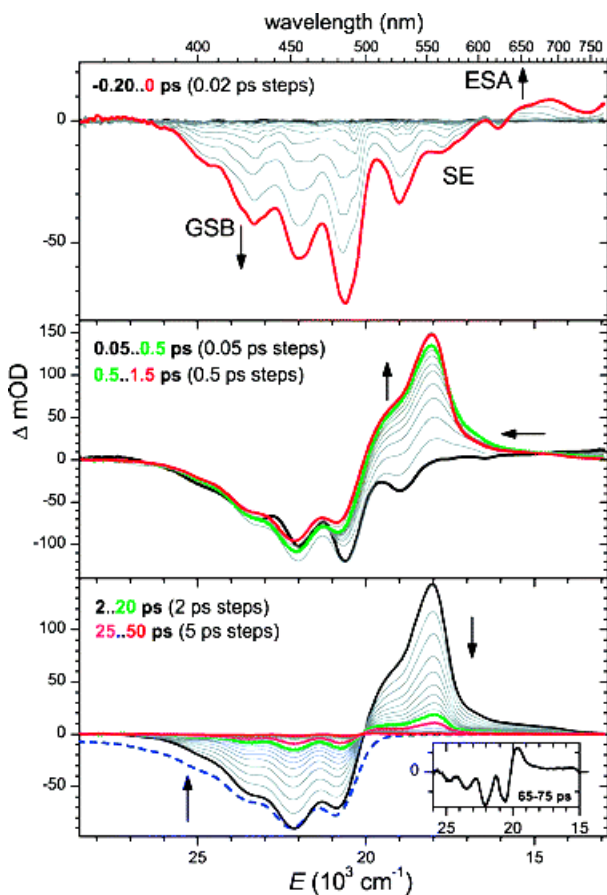


Abbildung 7.5: PSCP-Spektren von β,β -Carotin in *n*-Hexan. Die blaue gestrichelte Linie zeigt zum Vergleich das invertierte, statische Absorptionsspektrum bei 298.2 K. Im Nebenbild ist das gemittelte Signal des Zeitraumes von 65 – 75 ps dargestellt. Entnommen aus^[37].

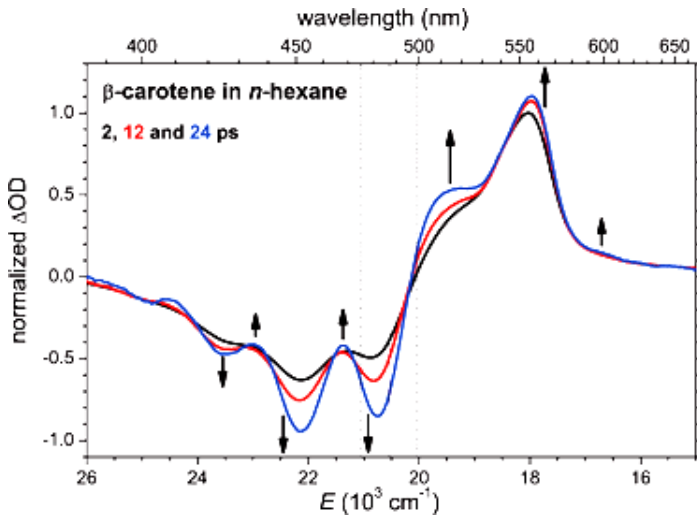


Abbildung 7.6: PSCP-Spektren von β , β -Carotin in *n*-Hexan bei 2, 12 und 24 ps. Senkrechte Geraden markieren die Wellenlänge und spektr. Halbwertsbreite des Pumpimpulses. Entnommen aus^[37].

7.4 Fortgeschrittene Globale Analyse

In den vorigen Kapiteln wurde zur Ermittlung der Zeitkonstanten eine eher grobe globale Analyse der Versuchsdaten auf Basis des einfachen Drei-Zustände-Modells eingesetzt. Dr. Kawon Oum, Prof. Dr. Thomas Lenzer und Mirko Scholz haben die globale Analyse entsprechend der oben genannten neuen Erkenntnisse verfeinert und ein erweitertes kinetisches Modell entwickelt.

Dieses neue kinetische Modell berücksichtigt drei elektronische Zustände sowie einen intermediären heißen Grundzustand: $S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0^* \rightarrow S_0$. Um Abkühlungsprozesse zu berücksichtigen, werden für S_1 und S_0^* zeitabhängige Spektren zugelassen.

Zur Anpassung der gemessenen PSCP-Daten wurden Zeitkonstanten und Spektren vollautomatisch angepasst (vgl. ^[41]). Das Ergebnis ist in Abb. 7.7 dargestellt. Es wurden aus der globalen Analyse vier verschiedene Zeitkonstanten extrahiert.

- a) τ_2 ($S_2 \rightarrow S_1$): Es wurde ein Wert von 160 fs ermittelt, was sehr gut mit den Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen übereinstimmt.
- b) τ_1 ($S_1 \rightarrow S_0^*$): Es wurde ein Wert von 8.7 ps ermittelt. Frühere Studien ergaben etwas höhere Werte von 9.0 ps und mehr. ^[47] Dieser Unterschied entspricht den Erwartungen, da der längerlebige S_0^* -Zustand in diesem detaillierteren kinetischen Modell separat behandelt wird, während er in einfacheren Modellen zu τ_1 beiträgt. ^[37]
- c) $\tau_{relax}(S_1)$: Während der inneren Konversion ($S_1 \rightarrow S_0^*$) findet im S_1 ein weiterer, überlagerter Relaxationsprozess statt. Dieser äußert sich in einer Verschmälerung des

S₁-ESA-Signals (gut zu erkennen in Abb. 7.7). Für diesen Prozess wurde eine Lebensdauer von 630 fs ermittelt. Ähnliche Zeitkonstanten wurden auch von anderen Arbeitsgruppen bereits beobachtet.^[8;62] Es handelt sich bei diesem Prozess wohl um eine intramolekulare Umverteilung von Schwingungsenergie (*intramolecular vibrational redistribution*, IVR), möglicherweise mit geringeren Anteilen von langsamerer, intermolekularer Energieübertragung durch Stöße.^[37]

- d) $\tau_{cooling}(S_0^* \rightarrow S_0)$: Hierfür wurde ein Wert von 11.9 ps ermittelt. Dies steht in hervorragender Übereinstimmung mit den Zeitkonstanten für Stoßrelaxation bei anderen hoch angeregten organischen Farbstoffen in *n*-Alkanen, z. B. Azulen.^[50]

Abb. 7.8 zeigt am Beispiel der SADS zum Zeitpunkt $t = 27.0$ ps, wie die Überlagerung von „heißem“ S₀*-Signal und „kaltem“ GSB die starke Struktur des experimentellen PSCP-Signals erzeugt.

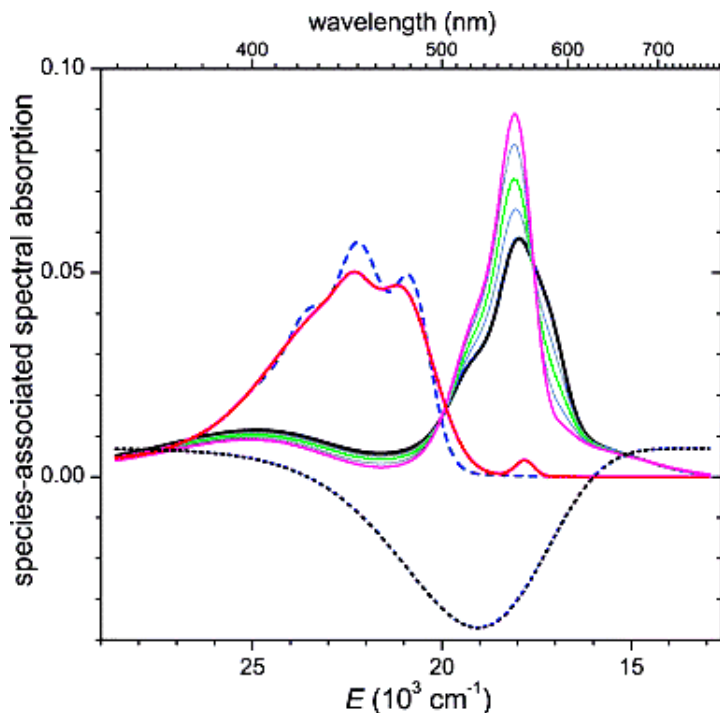


Abbildung 7.7: Spezies-assozierte Differenzspektren (SADS) aus der globalen Analyse für β -Carotin in *n*-Hexan. Zeitabhängige S_1 -Spektren bei 0.06 (schwarz), 0.2, 0.4 (grün), 0.8 und 2.0 ps (magenta). S_0^* -Spektrum bei 10 ps (rot). Statisches Absorptionsspektrum (blau gestrichelt). Transientes S_2 -Spektrum (schwarz punktiert). Entnommen aus^[37].

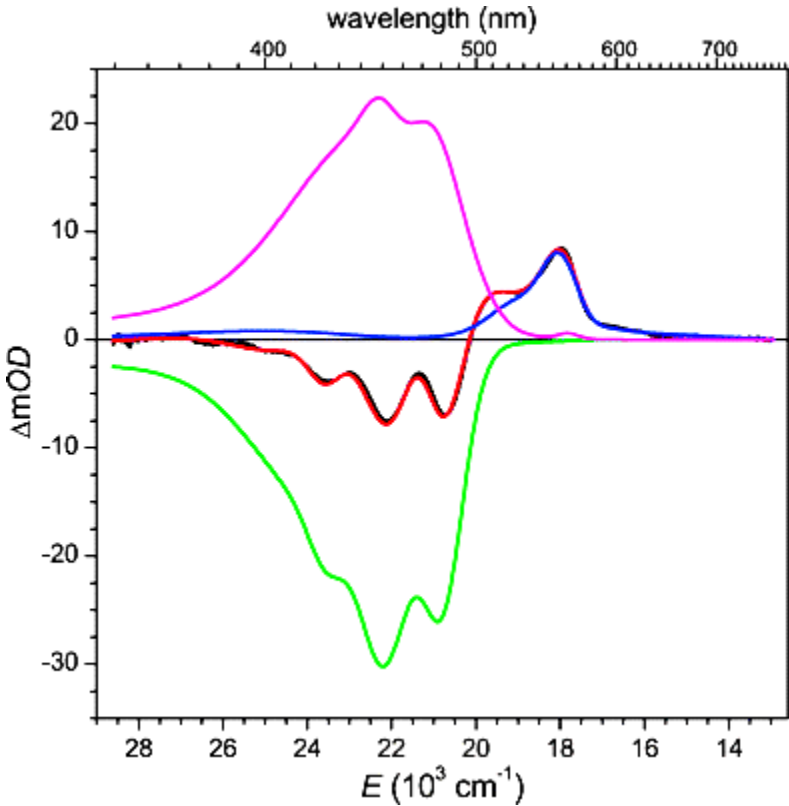


Abbildung 7.8: Spezies-assoziierte Differenzspektren von β -Carotin in *n*-Hexan. GSB (grün), S_1 -Absorption (blau) und S_0^* -Signal (magenta) überlagern sich (rot) und bilden so das beobachtete PSCP-Signal (schwarz). Entnommen aus ^[37].

7.5 Diskussion

Die in den voran gegangenen Abschnitten vorgestellten Ergebnisse liefern starke experimentelle Beweise für die Identität des S^* mit dem schwingungsangeregten Grundzustand S_0^* . Das vorgestellte Modell erklärt die spektrale Entwicklung in den PSCP-Signalen vollständig. Offenbar hatten Andersson und Gillbro im Jahr 1995 Recht mit ihrer Vermutung, die Schulter auf der blauen Seite der S_1 -Bande könnte auf heiße Moleküle im elektronischen Grundzustand zurück zu führen sein.^[2;3]

Das Modell erklärt auch, warum die Lebensdauer des „ S_1 “-Zustandes nicht von der Konjugationslänge abhängt, wie z. B. von Niedzwiedzki et al. beobachtet wurde.^[40] Für einen elektronisch angeregten S^* -Zustand würde man ein Verhalten nach dem Energielückengesetz (*energy gap law*) erwarten (vgl. Gleichung 1.2). Da die Energielücke zwischen S^* und S_0 von der Konjugationslänge abhängen sollte, ähnlich der Energielücke zwischen S_1 und S_0 , müsste man für unterschiedliche Konjugationslängen deutliche Unterschiede in der S^* -Lebensdauer finden. Das ist aber nicht der Fall. Für den S_0^* dagegen würde man eine solche Abhängigkeit nicht erwarten, da seine Relaxation nur durch Stoßdesaktivierung innerhalb des S_0 verläuft. Es wäre allenfalls eine geringe Abhängigkeit von der Konjugationslänge zu erwarten, weil sich der Kreuzungspunkt der Potentialkurven von S_1 und S_0 verschiebt und dadurch die Moleküle bei der inneren Konversion mit unterschiedlicher Schwingungsenergie in den S_0 eintreten.

Die berichtete Beobachtung eines $S^* \rightarrow S_1$ -Relaxationspfades (z. B. durch Berera et al.^[6]) verträgt sich nicht mit dem hier vorgestellten Modell, da die innere Konversion $S_1 \rightarrow S_0^*$ ein irreversibler Prozess ist. Zwar bezog sich die Arbeit von Berera et

al. auch nicht auf isolierte Carotinoide, sondern auf künstliche Photosynthesezentren. Diese zeigen offenbar ein sehr komplexes photochemisches Verhalten. So wurden für die Modellierung der transienten Spektren hier fünf bis sechs verschiedene angeregte Spezies angenommen.^[6] Allerdings wurde auch für isolierte Carotinoide in Lösung bereits ein Übergang $S^* \rightarrow S_1$ beobachtet.^[13]

Wie oben beschrieben, wird das Signal des S_1 durch Schwingungsrelaxation mit der Zeit schmaler und höher. Dies kann bei der globalen Analyse leicht den Anschein eines Populationstransfers $S^* \rightarrow S_1$ erwecken. Die Verschmälerung der S_1 -ESA-Bande führt zu einer Verringerung der Signalintensität im Bereich der S_0^* -Bande, während die Intensität im Bereich des S_1 -Maximums ansteigt. Das hier vorgestellte Modell zeigt aber, dass die Daten auch ohne einen solchen Übergang konsistent erklärt werden können.

Insgesamt bietet das hier vorgestellte Modell einige Vorteile gegenüber den bisher in der Literatur vorgeschlagenen Modellen:

- a) Es ist zur Erklärung der transienten Spektren kein ansonsten unbekannter elektronischer Zustand notwendig.
- b) Die transienten Signale heißer Grundzustandsmoleküle, die beim Prozess der inneren Konversion $S_1 \rightarrow S_0$ zwangsläufig entstehen *müssen*,^[37] sind integraler Bestandteil des Modells.
- c) Es ist mit nur zwei beteiligten elektronisch angeregten Zuständen und einem rein sequenziellen Relaxationspfad bedeutend einfacher als alternative Modelle.

- d) Es erklärt die starke Strukturierung der GSB-Bande ohne die Annahme einer bevorzugt angeregten konformationellen Subpopulation im elektronischen Grundzustand.
- e) Es kommt ohne komplizierte Zusatzannahmen wie die Verdrillung einiger Moleküle während oder nach der Anregung in den S_2 -Zustand aus.

Allerdings erklärt das Modell noch nicht die beobachtete verstärkte Triplettbildung von Carotinoiden in Proteinumgebung.^[23;42;43]

Kapitel 8

Ausblick

Das PSCP-Experiment wurde im Rahmen dieser Promotionsarbeit am Göttinger Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie neu aufgebaut, getestet, optimiert und etwa zwei Jahre lang für eine Vielzahl von Projekten eingesetzt, von denen einige in dieser Dissertation vorgestellt worden sind. Anfang Februar 2010 wurde das Experiment wieder abgebaut und an die Universität Siegen verlegt, wo es im Entstehungszeitraum dieser Dissertation wieder aufgebaut wurde.

Am Beispiel von β -Carotin wurde durch die gemessenen PSCP-Spektren gezeigt, dass es sich bei dem sogenannten „S*“-Zustand mit größter Wahrscheinlichkeit um den schwingungsangeregten elektronischen Grundzustand handelt (Kapitel 7). Sollte sich diese These auch in zukünftigen Experimenten bestätigen, wäre damit eine der wichtigsten aktuellen Streitfragen in der Carotinoidforschung geklärt. Um dieses Modell zu testen, werden zahlreiche weitere PSCP-Datensätze nach diesem Modell global analysiert werden. Dies sollte eine exaktere Bestimmung der Zeitkonstanten sowie eine Isolierung der tatsächlichen,

spezies-assoziierten Differenzspektren (SADS) aller beteiligten Zustände ermöglichen. Außerdem wird es notwendig sein, eine alternative Erklärung für die verstärkte Triplettbildung von Carotinoiden in Lichtsammelkomplexen zu finden, die in der Vergangenheit als starkes Argument für die Existenz des S^* als elektronisch angeregter Zustand angesehen wurde.^[23] Wenn sich das in Kapitel 7 umrissene „ S_0^* “-Modell in der wissenschaftlichen Gemeinschaft durchsetzen soll, wird es alle während des vergangenen Jahrzehnts gemachten experimentellen Beobachtungen zum Thema S^* -Zustand zufrieden stellend erklären müssen.

Mit den Molekülen 12'-Apo- β -carotin-12'-al und 12'-Apo- β -carotin-12'-säure stehen zwei molekulare Sonden zur Verfügung, die sehr empfindlich auf die Polarität der Lösungsumgebung reagieren. Die in dieser Arbeit aufgenommenen Spektren werden weiter zum Verständnis der Dynamik angeregter Zustände dieser Sonden beitragen. Das 12'-Apo- β -carotin-12'-al wurde zusammen mit dem PSCP-Experiment bereits erfolgreich zur Untersuchung der Lösungsmittelpolarität von ionischen Flüssigkeiten eingesetzt.^[41] In Zukunft sollen weitere organische Lösungsmittel, ionische Flüssigkeiten und eventuell auch überkritische Fluide auf diese Weise charakterisiert werden. Dabei werden sowohl über die Lösungsmittel als auch über die Sondenmoleküle neue Erkenntnisse gewonnen werden. Im Hinblick auf die besondere Natur des S_1 /ICT-Zustandes wird in unserer Arbeitsgruppe an neuen kinetischen Modellen für die globale Analyse der Versuchsdaten gearbeitet.

Literaturverzeichnis

- [1] ALFANO, R. R. ; SHAPIRO, S. L.: Emission in the region 4000 to 7000 Å via four-photon coupling in glass. In: *Phys. Rev. Lett.* 24 (1970), S. 584
- [2] ANDERSSON, P. O. ; BACHILO, S. M. ; CHEN, R.-L. ; GILLBRO, T.: Solvent and temperature effects on dual fluorescence in a series of carotenes. Energy gap dependence of the internal conversion rate. In: *J. Phys. Chem.* 99 (1995), S. 16199
- [3] ANDERSSON, P. O. ; GILLBRO, T.: Photophysics and dynamics of the lowest excited singlet state in long substituted polyenes with implications to the very long-chain limit. In: *J. Chem. Phys.* 103 (1995), S. 2509
- [4] BAUERNFEIND, J. C. ; BRUBACHER, G. B. ; ENGLERT, G. ; GOODWIN, T. W. ; KLÄUI, H. M. ; KRINSKI, N. I. ; LIAAEN-JENSEN, S. ; MARUSICH, W. L. ; MAYER, H. ; PIT, G. A. J. ; RIGASSI, N. ; SCHWIETER, U. ; STRAUB, O. ; THOMMEN, H. ; VETTER, W. ; WEEDON, B. C. L. ; ISLER, Otto (Hrsg.): *Carotenoids*. Birkhäuser Verlag Basel und Stuttgart, 1971

- [5] BAUTISTA, J. A. ; CONNORS, R. E. ; BANGAR RAJU, B. ; HILLER, R. G. ; SHARPLES, F. P. ; GOSZTOLA, D. ; WASIELEWSKI, M. R. ; FRANK, H. A.: Excited state properties of peridinin: Observation of a solvent dependence of the lowest excited singlet state lifetime and spectral behavior unique among carotenoids. In: *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), S. 8751
- [6] BERERA, R. ; STOKKUM, I. H. M. van ; KODIS, G. ; KEIRSTEAD, A. E. ; PILLAI, S. ; HERRERO, C. ; PALACIOS, R. E. ; VENGRIS, M. ; GRONDELLE, R. van ; GUST, D. ; MOORE, T. A. ; MOORE, A. L. ; KENNIS, J. T. M.: Energy transfer, excited-state deactivation, and exciplex formation in artificial caroteno-phthalocyanine light-harvesting antennas. In: *J. Phys. Chem. B* 111 (2007), S. 6868
- [7] BERZELIUS, J. J.: Ueber die gelbe Farbe der Blätter im Herbste. In: *Ann. Pharm.* 21 (1837), S. 257
- [8] BILLSTEN, H. H. ; ZIGMANTAS, D. ; SUNDSTRÖM, V. ; POLÍVKA, T.: Dynamics of vibrational relaxation in the S_1 state of carotenoids having 11 conjugated C=C bonds. In: *Chem. Phys. Lett.* 355 (2002), S. 465
- [9] BUCKUP, T. ; SAVOLAINEN, J. ; WOHLLEBEN, W. ; HEREK, J. L. ; HASHIMOTO, H. ; CORREIA, R. R. B. ; MOTZKUS, M.: Pump-probe and pump-deplete-probe spectroscopies on carotenoids with N=9–15 conjugated bonds. In: *J. Chem. Phys.* 125 (2006), S. 194505
- [10] CERULLO, G. ; POLLI, D. ; LANZANI, G. ; DE SILVESTRI, S. ; HASHIMOTO, H. ; COGDELL, R. J.: Photosynthetic

- light harvesting by carotenoids: Detection of an intermediate excited state. In: *Science* 298 (2002), S. 2395
- [11] CHÁBERA, P. ; FUCIMAN, M. ; HRÍBEK, P. ; POLÍVKA, T.: Effect of carotenoid structure on excited-state dynamics of carbonyl carotenoids. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009), S. 8795
- [12] CHRISTENSEN, R. L. ; GOYETTE, M. ; GALLAGHER, L. ; DUNCAN, J. ; DECOSTER, B.: S_1 and S_2 States of apo- and diapocarotenes. In: *J. Phys. Chem. A* 103 (1999), S. 2399
- [13] CONG, H. ; NIEDZWIEDZKI, D. M. ; GIBSON, G. N. ; FRANK, H. A.: Ultrafast time-resolved spectroscopy of xanthophylls at low temperature. In: *J. Phys. Chem. B* 112 (2008), S. 3558
- [14] COSGROVE, S. A. ; GUTE, M. A. ; BURNELL, T. B. ; CHRISTENSEN, R. L.: Electronic relaxation in long polyenes. In: *J. Phys. Chem.* 94 (1990), S. 8118
- [15] DECOSTER, B. ; CHRISTENSEN, R. L. ; GEBHARD, R. ; LUGTENBURG, J. ; FARHOOSH, R. ; FRANK, H.: Low-lying electronic states of carotenoids. In: *Biochim. Biophys. Acta* 1102 (1992), S. 107
- [16] DEMTRÖDER, Wolfgang: *Laserspektroskopie*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007
- [17] DUTTON, H. J. ; MANNING, W. M. ; DUGGAR, B. M.: Chlorophyll fluorescence and energy transfer in the diatom *Nitzschia Closterium*. In: *J. Phys. Chem.* 47 (1943), S. 308

- [18] EHLERS, F. ; WILD, D. A. ; LENZER, T. ; OUM, K.: Investigation of the $S_1/ICT \rightarrow S_0$ internal conversion lifetime of 4'-apo- β -carotin-4'-al and 8'-apo- β -carotin-8'-al: Dependence on conjugation length and solvent polarity. In: *J. Phys. Chem. A* 111 (2007), S. 2257
- [19] ENGLMAN, R. ; JORTNER, J.: The energy gap law for radiationless transitions in large molecules. In: *Mol. Phys.* 18 (1970), S. 145
- [20] EULER, B. v. ; EULER, H. v. ; KARRER, P.: Zur Biochemie der Carotinoide. In: *Helv. Chim. Acta* 12 (1929), S. 278
- [21] FRANK, H. A. ; BAUTISTA, J. A. ; JOSUE, J. ; PENDON, Z. ; HILLER, R. G. ; SHARPLES, F. P. ; GOSZTOLA, D. ; WASIELEWSKI, M. R.: Effect of the solvent environment on the spectroscopic properties and dynamics of the lowest excited states of carotenoids. In: *J. Phys. Chem. B* 104 (2000), S. 4569
- [22] FRANK, H. A. ; JOSUE, J. S. ; BAUTISTA, J. A. ; HOEF, I. ; JANSEN, F. J. ; LUGTENBURG, J. ; WIEDERRECHT, G. ; CHRISTENSEN, R. L.: Spectroscopic and photochemical properties of open-chain carotenoids. In: *J. Phys. Chem. B* 106 (2002), S. 2083
- [23] GRADINARU, C. C. ; KENNIS, J. T. M. ; PAPAGIANNAKIS, E. ; STOKKUM, I. H. M. van ; COGDELL, R. J. ; FLEMING, G. R. ; NIEDERMAN, R. A. ; GRONDELLE, R. van: An unusual pathway of excitation energy deactivation in carotenoids: Singlet-to-triplet conversion on an ultrafast timescale in a photosynthetic antenna. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 98 (2001), S. 2364

- [24] GRIFFITHS, M. ; SISTROM, W. R. ; COHEN-BAZIRE, G. ; STANIER, R. Y.: Function of carotenoids in photosynthesis. In: *Nature* 176 (1955), S. 1211
- [25] HE, Z. ; GOSZTOLA, D. ; DENG, Y. ; GAO, G. ; WASIELEWSKI, M. R. ; KISPERT, L. D.: Effect of terminal groups, polyene chain length, and solvent on the first excited singlet states of carotenoids. In: *J. Phys. Chem. B* 104 (2000), S. 6668
- [26] HUDSON, B. S. ; KOHLER, B. E.: A low-lying weak transition in the polyene α,ω -diphenyloctatetraene. In: *Chem. Phys. Lett.* 14 (1972), S. 299
- [27] INHOFFEN, H. H. ; POMMER, H. ; BOHLMANN, F.: Aufbau des beta-Carotins. In: *Ann. Chem.* 569 (1950), S. 237
- [28] IUPAC ; IUPAC-IUB: Nomenclature of Carotenoids. In: *Pure Appl. Chem.* 41 (1974), S. 405
- [29] KARRER, P. ; EUGSTER, C.H.: Totalsynthese des beta-Carotins I. In: *Helv. Chim. Acta* 33 (1950), S. 1172
- [30] KARRER, P. ; HELFENSTEIN, A. ; WEHRLI, H. ; WETTSTEIN, A.: Über die Konstitution des Lycopins und Carotins. In: *Helv. Chim. Acta* 13 (1930), S. 1084
- [31] KOPCZYNSKI, M. ; EHLERS, F. ; LENZER, T. ; OUM, K.: Evidence for an intramolecular charge transfer state in 12'-Apo- β -caroten-12'-al and 8'-Apo- β -caroten-8'-al: Influence of solvent polarity and temperature. In: *J. Phys. Chem. A* 111 (2007), S. 5370

- [32] KOPCZYNSKI, M. ; LENZER, T. ; OUM, K. ; SEEHUSEN, J. ; SEIDEL, M. T. ; USHAKOV, V. G.: Ultrafast transient lens spectroscopy of various C₄₀ carotenoids: lycopene, β -carotene, (3R,3'R)-zeaxanthin, (3R,3'R,6'R)-lutein, echinenone, canthaxanthin, and astaxanthin. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005), S. 2793
- [33] KOSUMI, D. ; YANAGI, K. ; FUJII, R. ; HASHIMOTO, H. ; YOSHIZAWA, M.: Conjugation length dependence of relaxation kinetics in β -carotene homologs probed by femtosecond Kerr-gate fluorescence spectroscopy. In: *Chem. Phys. Lett.* 425 (2006), S. 66
- [34] KOVALENKO, S. A. ; DOBRYAKOV, A. L. ; RUTHMANN, J. ; ERNSTING, N. P.: Femtosecond spectroscopy of condensed phases with chirped supercontinuum probing. In: *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* 59 (1999), S. 2369
- [35] KOVALENKO, S. A. ; ERNSTING, N. P. ; RUTHMANN, J.: Femtosecond hole-burning spectroscopy of the dye DCM in solution: the transition from the locally excited to a charge-transfer state. In: *Chem. Phys. Lett.* 258 (1996), S. 445
- [36] LARSEN, D. S. ; PAPAGIANNAKIS, E. ; STOKKUM, I. H. M. van ; VENGRIS, M. ; KENNIS, J. T. M. ; GRONDELLE, R. van: Excited state dynamics of β -carotene explored with dispersed multi-pulse transient absorption. In: *Chem. Phys. Lett.* 381 (2003), S. 529
- [37] LENZER, T. ; EHLERS, F. ; SCHOLZ, M. ; OSWALD, R. ; OUM, K.: Assignment of carotene S^{*}-state features to the vibrationally hot ground electronic state. In: *Phys. Chem.*

- Chem. Phys.* 12 (2010), S. 8832. <http://dx.doi.org/10.1039/b925071a>. – DOI 10.1039/b925071a
- [38] LIDE, D.R. (Hrsg.): *Handbook of Chemistry and Physics*. 85. CRC Press, Boca Raton, FL, 2004
- [39] MILAS, N. A. ; DAVIS, P. ; BELIC, I. ; FLES, D.: Synthesis of beta-Carotene. In: *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950), S. 4844
- [40] NIEDZWIEDZKI, D. ; KOSCIELECKI, J. F. ; CONG, H. ; SULLIVAN, J. O. ; GIBSON, G. N. ; BIRGE, R. R. ; FRANK, H. A.: Ultrafast dynamics and excited state spectra of open-chain carotenoids at room and low temperatures. In: *J. Phys. Chem. B* 111 (2007), S. 5984
- [41] OUM, K. ; LOHSE, P. W. ; EHLERS, F. ; SCHOLZ, M. ; KOPCZYNSKI, M. ; LENZER, T.: 12'-Apo- β -caroten-12'-al: An ultrafast β py"molecule for probing local interactions in ionic liquids. In: *Angew. Chem., Int. Ed.* 49 (2010), S. 2230
- [42] PAPAGIANNAKIS, E. ; DAS, S. K. ; GALL, A. ; STOKKUM, I. H. M. van ; ROBERT, B. ; GRONDELLE, R. van ; FRANK, H. A. ; KENNIS, J. T. M.: Light harvesting by carotenoids incorporated into the B850 light-harvesting complex from rhodobacter sphaeroides R-26.1: Excited-state relaxation, ultrafast triplet formation, and energy transfer to bacteriochlorophyll. In: *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), S. 5642
- [43] PAPAGIANNAKIS, E. ; KENNIS, J. T. M. ; STOKKUM, I. H. M. van ; COGDELL, R. J. ; GRONDELLE, R. van:

- An alternative carotenoid-to-bacteriochlorophyll energy transfer pathway in photosynthetic light harvesting. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 99 (2002), S. 6017
- [44] PAPAGIANNAKIS, E. ; LARSEN, D. S. ; STOKKUM, I. H. M. van ; VENGRIS, M. ; HILLER, R. G. ; GRONDELLE, R. van: Resolving the excited state equilibrium of peridinin in solution. In: *Biochemistry* 43 (2004), S. 15303
- [45] PAPAGIANNAKIS, E. ; VENGRIS, M. ; LARSEN, D. S. ; STOKKUM, I. H. M. van ; HILLER, R. G. ; GRONDELLE, R. van: Use of ultrafast dispersed pump-dump-probe and pump-repump-probe spectroscopies to explore the light-induced dynamics of peridinin in solution. In: *J. Phys. Chem. B* 110 (2006), S. 512
- [46] PLEWICKI, M. ; LEVIS, R.: Femtosecond stimulated Raman spectroscopy of methanol and acetone in a noncollinear geometry using a supercontinuum probe. In: *J. Opt. Soc. Am. B* 25 (2008), S. 1714
- [47] POLÍVKA, T. ; SUNDSTRÖM, V.: Ultrafast dynamics of carotenoid excited states - from solution to natural and artificial systems. In: *Chem. Rev.* 104 (2004), S. 2021
- [48] PÉREZ LUSTRES, J. L. ; DOBRYAKOV, A. L. ; HOLZWARTH, A. ; VEIGA, M.: $S_2 \rightarrow S_1$ internal conversion in β -carotene: Strong vibronic coupling from amplitude oscillations of transient absorption bands. In: *Angew. Chem., Int. Ed.* 46 (2007), S. 3758
- [49] SCHOLZ, M.: *Programs for global analysis of pump-supercontinuum-probe transient absorption spectra*. Published

under the terms of the GNU General Public License, version 3 or any later version. http://www.gwdg.de/~mscholz5/NGlobal_Analysis.html. Version: 2010

- [50] SCHWARZER, Dirk ; TROE, Jürgen ; VOTSMEIER, M. ; ZERZKE, M.: Collisional deactivation of vibrationally highly excited azulene in compressed liquids and supercritical fluids. In: *J. Chem. Phys.* 105 (1996), S. 3121
- [51] SHIMA, S. ; ILAGAN, R. P. ; GILLESPIE, N. ; SOMMER, B. J. ; HILLER, R. G. ; SHARPLES, F. P. ; FRANK, H. A. ; BIRGE, R. R.: Two-photon and fluorescence spectroscopy and the effect of environment on the photochemical properties of peridinin in solution and in the peridinin-chlorophyll-protein from amphidinium carterae. In: *J. Phys. Chem. A* 107 (2003), S. 8052
- [52] SNYDER, R. ; ARVIDSON, E. ; FOOTE, C. ; HARRIGAN, L. ; CHRISTENSEN, R. L.: Electronic energy levels in long polyenes: $S_2 \rightarrow S_0$ Emission in *all-trans*-1,3,5,7,9,11,13-Tetradecaheptaene. In: *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985), S. 4117
- [53] STALKE, S. ; WILD, D. A. ; LENZER, T. ; KOPCZYNSKI, M. ; LOHSE, P. W. ; OUM, K.: Solvent-dependent ultrafast internal conversion dynamics of n'-apo- β -carotenoic-n'-acids (n = 8, 10, 12). In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008), S. 2180
- [54] STEENBOCK, H.: White corn vs. yellow corn and a probable relation between the fat-soluble vitamine and yellow plant pigments. In: *Science* 50 (1919), S. 352

- [55] VASWANI, H. M. ; HSU, C.-P. ; HEAD-GORDON, M. ; FLEMING, G. R.: Quantum chemical evidence for an intramolecular charge-transfer state in the carotenoid peridinin of peridinin-chlorophyll-protein. In: *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), S. 7940
- [56] WANG, Q. Z. ; HO, P. P. ; AGRAWAL, G. P. ; BALDECK, P. L. ; MANASSAH, J. T. ; SUYDAM, B. R. ; CORKUM, P. B. ; ROLLAND, C. ; GLOWNIA, J. H. ; MISEWICH, J. ; SOROKIN, P. P. ; DORSINVILLE, R. ; JOHNSON, A. M. ; SHANK, C. V. ; ALFANO, R. R. (Hrsg.): *The supercontinuum laser source*. Second Edition. Springer, 2005
- [57] WEERD, F. L. ; STOKKUM, I. H. M. van ; GRONDELLE, R. van: Subpicosecond dynamics in the excited state absorption of all-*trans*- β -carotene. In: *Chem. Phys. Lett.* 354 (2002), S. 38
- [58] WILD, D. A. ; WINKLER, K. ; STALKE, S. ; OUM, K. ; LENZER, T.: Extremely strong solvent dependence of the $S_1 - S_0$ internal conversion lifetime of 12'-apo- β -caroten-12'-al. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006), S. 2499
- [59] WILHELM, T. ; PIEL, J. ; RIEDLE, E.: Sub-20-fs pulses tunable across the visible from a blue-pumped single-pass noncollinear parametric converter. In: *Opt. Lett.* 22 (1997), S. 1494
- [60] WILLSTÄTTER, R. M. ; MIEG, W.: Ueber die gelben Begleiter des Chlorophylls. In: *Ann. Chem.* 355 (1907), S. 1
- [61] WILLSTÄTTER, R. M. ; STOLL, A.: *Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure*. Springer, Berlin, 1918

- [62] WOHLLEBEN, W. ; BUCKUP, T. ; HASHIMOTO, H. ; COGDILL, R. J. ; HEREK, J. L. ; MOTZKUS, M.: Pump-deplete-probe spectroscopy and the puzzle of carotenoid dark states. In: *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), S. 3320
- [63] WOJDYR, M.: *fityk - A curve fitting and data analysis program*. This program is free software; you can redistribute it and/or modify it under the terms of the GNU General Public License as published by the Free Software Foundation; either version 2 of the License, or (at your option) any later version. <http://www.unipress.waw.pl/fityk/>. Version: 0.9.1
- [64] ZIGMANTAS, D. ; HILLER, R. G. ; YARTSEV, Arkady ; SUNDSTRÖM, V. ; POLIVKA, T.: Dynamics of excited states of the carotenoid peridinin in polar solvents: Dependence on excitation wavelength, viscosity, and temperature. In: *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), S. 5339
- [65] ZIGMANTAS, D. ; POLIVKA, T. ; HILLER, R. G. ; YARTSEV, A. ; SUNDSTRÖM, V.: Spectroscopic and dynamic properties of the peridinin lowest singlet excited states. In: *J. Phys. Chem. A* 105 (2001), S. 10296

Index

- 3'-Hydroxy-Echinenon
 - PSCP-Signal, 88
 - Strukturformel, 70
- 3-Hydroxy-Echinenon
 - PSCP-Signal, 86
 - Strukturformel, 70
- A/D-Wandlerkarte, 35
- Absorptionsspektren
 - β -Carotin, 54
- Adonirubin
 - PSCP-Signal, 90
 - Strukturformel, 70
- Adonixanthin
 - PSCP-Signal, 82
 - Strukturformel, 70
- Analyse
 - globale, 47
- 12'-Apo- β -carotin-12'-al
 - statische Absorptionsspektren, 155
 - Strukturformel, 21, 100
- 8'-Apo- β -carotin-8'-säure

- statische Absorptionsspektren, 125
- Strukturformel, 100
- 12'-Apo- β -carotin-12'-säure
 - statische Absorptionsspektren, 131
 - Strukturformel, 100
- 4'-Apo- β , ψ -carotin-4'-al
 - statische Absorptionsspektren, 148
 - Strukturformel, 100
- Apocarotinoide
 - Nomenklatur, 6
- Artefakte, 40
- Astaxanthin
 - PSCP-Signal, 92
 - Strukturformel, 70
- Aufbau
 - NOPA, 30
 - optischer, 31
 - PSCP, schematisch, 32
- Auswertung, 39

- Berzelius, 2

- Canthaxanthin
 - PSCP-Signal, 94
 - Strukturformel, 69
- β -Carotin
 - Absorptionsspektrum
 - in *n*-Hexan, 54, 55
 - in *n*-Hexan, *T*-abh., korr., 178
 - in *n*-Hexan, *T*-abhängig, 177
 - in Aceton, 54, 55
 - in Tetrahydrofuran, 54, 55

- Globale Analyse, 64
- PSCP-Signal
 - in Aceton, 61
 - in Hexan, 58
 - in THF, 63
- PSCP-Signale, 58
- Statische Differenzspektren in *n*-Hexan, 179
- Strukturformel, 3
- thermochrome Verschiebung, 178
- Carotinoide
 - Absorption, 10
 - elektronische Zustände, 12
 - Geschichte, 1
 - in Pflanzen, 1
 - in Tieren, 2
- Crocetindialdehyd
 - Strukturformel, 10
- Cryptoxanthin
 - PSCP-Signal, 78
 - Strukturformel, 69
- ΔOD , 35
- 8,8'-Diapocarotin-8,8'-dial
 - statische Absorptionsspektren, 102
 - Strukturformel, 101
- 8,8'-Diapocarotin-8,8'-disäurediethylester
 - statische Absorptionsspektren, 115
 - Strukturformel, 101
- 3',4'-Didehydro- β , ψ -carotin-16'-al
 - statisches Absorptionsspektrum, 145
 - Strukturformel, 100
- Drei-Zustände-Modell, 14

- Echinenon
 - PSCP-Signal, 84
 - Strukturformel, 69
- Endgruppen, 9
- Energy Gap Law, 16
- 'Evolution', 27

- Fit-Parameter, 48

- globale Analyse, 47
- Grundzustand
 - 'heißer', 175

- 'Hurricane', 27

- Karrer, 3

- Lösungsmittelsignal
 - n*-Hexan, 37
- Lasersystem, 26
- Lycopin
 - Strukturformel, 7

- 'Mai Tai', 27
- Messprogramm, 39
- Messzelle, 34
- Mieg, 2

- Nadelpeaks, 41
- Name
 - halbsystematischer, 7
- Nomenklatur
 - der Carotinoide, 6

- NOPA, 28
 - Aufbau, 30
- Nummerierung der C-Atome, 7
- optischer Aufbau, 31
- Parameter der Anpassung, 48
- Parametrisierung, 44
 - Beispiel β -Carotin, 46
- Peridinin, 21
 - PCP-Komplex, 21
 - Strukturformel, 21
- Photodiodenzeile, 32
- PSCP-Aufbau
 - schematisch, 32
- PSCP-Signal
 - Vergleich mit Modell, 50
- PSCP-Signale
 - β -Carotin, 58
- PSCP-Spektroskopie, 23
- Pumpe, 34
- Raman-Streuung
 - stimulierte, 36
- Retinol
 - Strukturformel, 7
- rnm, 49
- S^\ddagger -Zustand, 15
- Signal
 - invertiertes, 42
 - Nadelpeaks, 41

- S₀*-Zustand, 175
- Software, 43
- SPAN, 39
- Spektrometer
 - Kalibrierung, 32
- Spirilloxanthin
 - Strukturformel, 173
- S*-Zustand, 173
- Steulicht-Peaks, 40
- S_x-Zustand, 15
- S₂-Energie, 15

- thermochrome Verschiebung
 - β -Carotin in *n*-Hexan, 178
- Tswett, 2

- 'Varianz', 49
- Verschiebebühne, 35
- Verschiebung
 - thermochrome
 - β -Carotin in *n*-Hexan, 178
- Vitamin A, 4

- Wackenroder, 2
- Willstätter, 2

- Xanthophylle
 - globale Analyse, 96
 - Kurzsymbole, 71
 - Lösungsmittelsignal, 76
 - Nomenklatur, 71
 - PSCP-Signale, 78

statische Absorptionsspektren, 72
Zeitauflösung, 77

Zeaxanthin

PSCP-Signal, 80
Strukturformel, 69

Zeitauflösung, 36

Raman-Signal von *n*-Hexan, 38