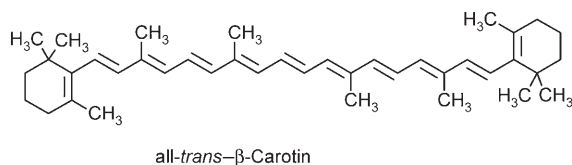


Interne $S_2 \rightarrow S_1$ -Konversion in β -Carotin: starke vibronische Kopplung aus der Amplitudenoszillation transienter Absorptionsbanden**

J. Luis Pérez Lustres,* Alexander L. Dobryakov, Alfred Holzwarth und Manoel Veiga

Carotinoide sind in der Natur weit verbreitete Pigmente, deren Funktion im Quenchen von Triplett-Chlorophyll und Singulett-Sauerstoff sowie in der Lichtsammlung für die Photosynthese besteht.^[1] Sie sind aus einer linearen Kette von konjugierten Doppelbindungen der Zahl N mit unterschiedlichen Endgruppen aufgebaut. Da das Zentralpolyen C_{2h} -Symmetrie hat, ist die optische Anregung in den niedrigsten angeregten Singulett-Zustand $2^1A_g^-(S_1)$ verboten, und die erste Absorptionsbande gehört zum $1^1B_u^+(S_2) \leftarrow 1^1A_g^-$ -Übergang.

Beim β -Carotin hat der $S_2 \leftarrow S_0$ -Übergang ein Maximum bei 20800 cm^{-1} . Der S_1 -Zustand wird aufgrund von quanten-



chemischen Rechnungen, Resonanz-Raman-Profilen und Zweiphotonenanregungsexperimenten bei 14500 cm^{-1} angesiedelt (Abbildung 1 a). In kristallinen Proben wurde ein intermediärer Zustand mit B_u^- -Symmetrie bei 16550 cm^{-1} lokalisiert.^[2,3]

Die Primärprozesse nach Femtosekundenanregung sind noch nicht eindeutig aufgeklärt. Die Zeitkonstanten der strahlungslosen internen Konversionen (ICs) $S_2 \rightarrow S_1$ und $S_1 \rightarrow S_0$ betragen $(160 \pm 50)\text{ fs}$ bzw. $(8 \pm 1)\text{ ps}$.^[2] Basierend auf Ex-

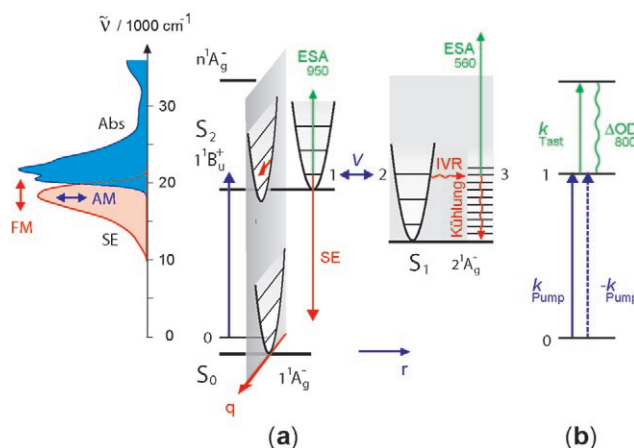


Abbildung 1. a) Zwei Arten von Oszillationen werden nach optischer Femtosekunden-Anregung von β -Carotin im Sichtbaren erwartet. Der Anregungsimpuls überspannt mehrere Schwingungszustände einer optisch aktiven Mode (Parabeln entlang der Achse q) und ruft in S_2 ein Schwingungswellenpaket hervor (roter Pfeil). Das Wellenpaket moduliert die mittlere Frequenz (FM) der Fluoreszenzbande oder der Bande der stimulierten Emission. Amplitudenmodulation (AM) spiegelt stattdessen elektronische Kohärenz zwischen dem „hellen“ S_2 - und dem „dunklen“ S_1 -Zustand wider, die durch Kernbewegung entlang der Koordinate r gekoppelt sind (V). Schnelle elektronische Dephasierung durch intramolekulare Schwingungsrelaxation (IVR) und vibrationelles Kühlen verbirgt die AM in β -Carotin. b) Energieniveaudiagramm für den kohärenten Pump-Tast-Pump-Zweiphotonenbeitrag, der die breite Absorptionsbande (mit ΔOD_{800} bezeichnet) bei zeitlicher Überlappung von Anregungs- und Tastimpuls verursacht.

perimenten mit stimulierter Raman- und transienter Absorption schlugen die Gruppen von Hashimoto^[4] und Cerullo^[5] einen konsekutiven zweistufigen Mechanismus vor, der die ultraschnelle Bildung und Zerfall eines $1^1B_u^-$ -Intermediats einschließt. Kosumi et al. hingegen gingen von einer vernachlässigbaren Beteiligung des $1^1B_u^-$ -Zustands aus und beschrieben die $S_2 \rightarrow S_1$ -IC stattdessen durch einen einzigen Elementarschritt.^[6] Das Modell einer direkten IC wurde durch ultraschnelle Messungen von Wohlleben et al. gestützt.^[7a] Ähnliche Schlussfolgerungen wurden aus Experimenten mit stimulierter Raman-Spektroskopie,^[8] transienter Fluoreszenzspektroskopie^[9,10] und Transient-Lens-Spektroskopie^[11] gezogen, wobei die zeitliche Auflösung aber geringer war. Deutlich weniger ist über die intermediären Zustände S^+ ,^[12] S_T^* ^[13] und S_{solv}^* ^[7] bekannt, denen eine maßgebliche Rolle für bestimmte Eigenschaften der transienten Absorption um 520 nm zugeschrieben wurde.

Amplitudenmodulation (AM) von frühen transienten Spektren kann eine elektronische Kopplung zwischen an-

[*] Dr. J. L. Pérez Lustres, Dr. A. L. Dobryakov
Institut für Chemie
Humboldt Universität zu Berlin
Brook-Taylor-Straße 2, 12489 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-2093-5553
E-Mail: lustres@chemie.hu-berlin.de

Prof. A. Holzwarth
Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie
Stiftstraße 34–36, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
M. Veiga
Physical Chemistry Department
University of Santiago de Compostela
15782 Santiago de Compostela (Spanien)

[**] Wir danken N. P. Ernsting für kritische Durchsicht des Manuskripts, S. A. Kovalenko und A. Weigel für aufschlussreiche Diskussionen. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 450) und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

fänglich besetzten adiabatischen Zuständen aufdecken (Abbildung 1 a). Beispielsweise sollte eine AM optischer Übergänge zum und vom „hellen“ S_2 -Zustand die Kopplung an den „dunklen“ S_1 -Zustand anzeigen. Die Kopplungsstärke V kann bestimmt werden, indem die Schwingungsfrequenz gemessen wird; dies wird hier berichtet. Die Oszillationen können aber nur in einem schmalen Zeitfenster gemessen werden (entsprechend einiger S_2 -Lebensdauern von 160 fs), was die Messung der Kopplung einschränkt. Um die AM zu extrahieren, muss man alle spektralen Beiträge zu frühen Zeiten berücksichtigen, einschließlich des Bereichs, in dem Pump- und Tastimpuls überlappen. Deshalb kann die Bestimmung von V nicht von einer Diskussion der Merkmale früher transients Absorption getrennt werden.

Transiente Absorptionsspektren^[14] von β -Carotin in Tetrahydrofuran (THF) nach Anregung bei 520 nm (d. h. ohne Überschuss von Schwingungsenergie) werden in Abbildung 2 wiedergegeben. Negative Beiträge entsprechen einem Ausbleichen (BL) oder einer stimulierten Emission (SE), wohingegen ein positives Signal auf Absorption eines angeregten Zustandes (ESA) zurückzuführen ist. Während der Pumpimpuls bei der Verzögerung $t=0$ auf ein Maximum ansteigt (Abbildung 2 a), akkumulieren BL und strukturierte SE erwartungsgemäß. Drastische Änderungen sind jedoch im

roten Wellenbereich zu beobachten: Zuerst erscheint eine induzierte Absorption um 950 nm (später ESA zugeordnet) und kurz darauf eine intensive absorptionsähnliche Bande bei 800 nm (ΔOD_{800}). Diese Bande klingt auf der abfallenden Flanke des Pumpimpulses ab, also während der ersten ca. 35 fs (Abbildung 2 b). Sie wurde zuerst von Cerullo et al. beobachtet und einem schnell abklingenden $1^1B_u^+(S_2)$ -Zustand zugeschrieben.^[5a] Wenn Pump- und Tastimpuls zeitlich getrennt sind (Abbildung 2 c), ist die Entwicklung durch das Abklingen der übriggebliebenen ESA_{950} und dem Anwachsen einer neuen Bande bei 560 nm (ESA_{560}) mit einer charakteristischen Zeitkonstante von $\tau_{21} = 160$ fs gekennzeichnet. Die Entwicklung der SE ist in Abbildung 2 c wegen der spektralen Überlappung mit der ESA_{560} nicht offensichtlich. Unabhängige Messungen breitbandiger transients Fluoreszenz belegen,^[15,16] dass die SE mit annähernd konstanter Bandenform (nach Anregung bei 400 oder 450 nm) und mit der selben Geschwindigkeit abklingt, wie die ESA_{560} ansteigt. Derweil bleibt das Ausbleichen konstant.

Bemerkenswerterweise verläuft die Entwicklung im Diagramm 2 c nichtexponentiell. Hieraus leiten wir eine schwache, aber sehr gut reproduzierbare Oszillation mit einer Periode von ca. 350 fs und konstanter Phase über den gesamten Spektralbereich ab, die zwischen 400 und 500 nm besonders ausgeprägt ist.^[16] Dieses Verhalten wurde unabhängig davon mit transients Fluoreszenz überprüft. Die Fluoreszenzbandenintegrale oszillieren mit einer leicht erhöhten Frequenz nach Anregung bei 400 nm; die kleine Diskrepanz (ca. 50 cm^{-1}) wird auf unterschiedliche Anregungswellenlängen und Franck-Condon-Faktoren zurückgeführt.^[16]

Demzufolge beschreibt die Entwicklung in Abbildung 2 eine komplexe $S_2 \rightarrow S_1$ -Konversion. In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen wird die ESA_{560} dem nichtfluoreszierenden S_1 -Zustand zugeordnet. Auf der Pikosekundenzeitskala (nicht gezeigt) beobachten wir eine Verschmälerung der ESA_{560} mit einer Zeitkonstante von ca. 300 fs. Diese stimmt mit einer bereits zuvor beschriebenen Komponente von 200 bis 700 fs (in *n*-Hexan und Methanol) überein, die der vibrationellen Kühlung im S_1 -Zustand zugeschrieben wurde.^[7,17] Das Abklingen der ESA_{560} und die erneute Bevolkerung des Grundzustandes infolge der internen Konversion $S_1 \rightarrow S_0$ finden langsamer statt ($\tau_{10} = 8\text{--}10$ ps). Ein zurückbleibendes langlebiges Signal, das weniger als 10 % des anfänglichen Ausbleichens ausmacht, wird einem Dublett- D_0 -Zustand zugeordnet.^[18,19] Die Entwicklung über eine Verzögerung von 1 ps hinaus wird hier jedoch nicht diskutiert.

Spektrale Änderungen bei $t \approx 0$ müssen zunächst in sequenzielle und kohärente Beiträge unterschieden werden. Das unter anderem von Cerullo et al. vorgeschlagene konsequente Modell $S_2 \rightarrow S_x(1^1B_u^-) \rightarrow S_1$ wurde eingeführt, um die schnell abklingende Bande bei 800 nm zu erklären.^[5a,16] Wir beobachten hingegen, dass 1) ΔOD_{800} die gleiche zeitliche Entwicklung wie das nichtresonante kohärente Lösungsmittelsignal zeigt (Abbildungen 2 und 3)^[16] und 2) ESA_{950} und das Ausbleichen impulsiv ansteigen (Abbildung 2).^[16] Beide Beobachtungen sind damit in Einklang, dass die ESA_{950} vom Franck-Condon- S_2 -Zustand stammt und ΔOD_{800} auf den kohärenten Beitrag, vermutlich auf gemischte (Pump-Tast-)Zweiphotonenterme, zurückgeht (Ab-

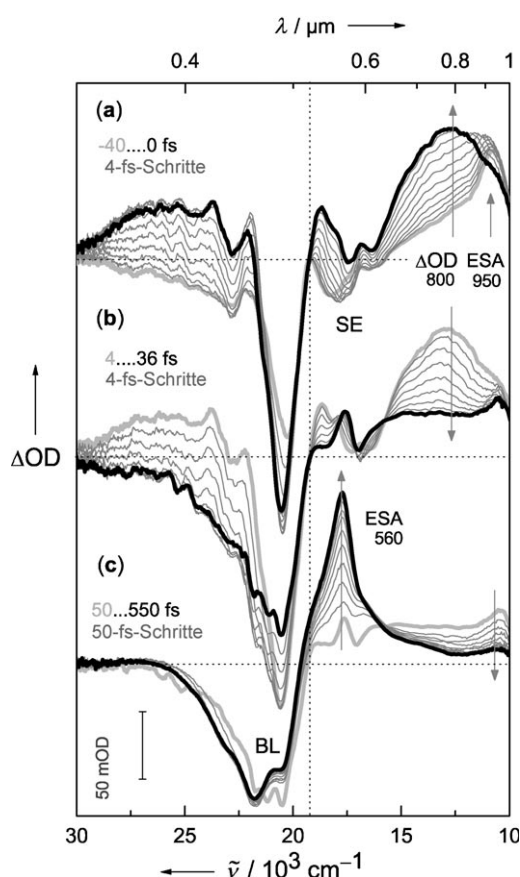


Abbildung 2. Spektren früher transients Absorption von β -Carotin in THF nach Anregung bei 520 nm (gepunktete senkrechte Linie). Gepunktete horizontale Linien kennzeichnen $\Delta OD = 0$. Das Lösungsmittelsignal wurde nicht subtrahiert. Bezüglich der Zuordnungen siehe Text.

bildung 1 b).^[6,16,20] Damit übereinstimmend folgt der Beitrag des ΔOD_{800} -Signals exakt der Pump-Tast-Kreuzkorrelation, hängt linear von der Pumpintensität ab und verschiebt sich ins IR (aus unserem spektralen Fenster heraus), wenn die Anregungswellenlänge verkürzt wird.^[16] Wenn ΔOD_{800} auf einen kinetischen Prozess zurückzuführen wäre, müsste dieser mit einer Geschwindigkeitskonstante $> 1/(20 \text{ fs})$, die nicht in unserem Experiment aufgelöst wird, auftreten. Aufgrund seiner charakteristischen Zeitabhängigkeit kann das kohärente Artefakt (das die ΔOD_{800} -Bande einschließt) identifiziert, quantifiziert und subtrahiert werden. Es bleibt das sequenzielle Pump-Tast-Spektrum, das nun auf Amplitudenmodulation untersucht wird.

Das oszillatorische Verhalten wird beschrieben, indem die Entwicklung quantendynamisch behandelt wird.^[21] Wir integrieren die Master-Gleichung $\partial \rho_{mn}/\partial t = -i/\hbar [\mathbf{H}, \rho]_{mn} - (\mathbf{\Gamma} \rho)_{mn}$ für die interne Konversion $S_2 \rightarrow S_1$ in einem Dreinevensystem mit den Eigenwerten ε_1 , ε_2 und ε_3 . Die Elemente der Hamilton-Matrix sind durch $H_{ii} = \varepsilon_i$, $H_{12} = H_{21} = V/2$ gegeben. In der Relaxationsmatrix ist $(\mathbf{\Gamma} \rho)_{12} = (\mathbf{\Gamma} \rho)_{21} = \gamma_{\perp} \rho_{12}$ die reine Dephasierungsgeschwindigkeit, während $(\mathbf{\Gamma} \rho)_{22} = -(\mathbf{\Gamma} \rho)_{33} = \gamma_{\parallel} \rho_{22}$ die Entvölkerungsgeschwindigkeiten sind. Alle anderen Elemente werden vernachlässigt.

Die Zustände 1, 2 und 3 entsprechen, wie in Abbildung 1 a verdeutlicht, dem schwingungslosen S_2 , dem entarteten vibronischen Zustand des S_1 -Potentials bzw. dem bezüglich der Schwingungsfreiheitsgrade äquilibrierten S_1 -Zustand bei hoher molekularer Temperatur. Eine vibronische Kopplung zwischen den Zuständen 1 und 2 mit dem Kopplungsmatrixelement $V\hbar/2$ wird angenommen. Es ist zu beachten, dass V das Produkt aus dem Matrixelement der reinen elektronischen Kopplung und dem Integral der vibrationellen Überlappung ist. Die Population ρ_{22} relaxiert mit der Geschwindigkeit $\gamma_{\parallel} \rho_{22}$ und füllt den Zustand 3; γ_{\parallel} ist die Zeitkonstante für die intramolekulare Thermalisierung oder Schwingungsumverteilung (IVR). Die vibronische Kohärenz ρ_{12} dephasiert mit einer Zeitkonstante $\gamma_{\perp} \rho_{12}$. Der thermisch äquilibrierte S_1 -Zustand wird durch Abgabe von Schwingungsenergie aus Zustand 3 an das Bad (Abkühlen) gebildet.

Die zeitliche Integration wird unter der Annahme durchgeführt, dass die Energiedifferenz $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ annähernd null ist. Die Lösungen sind in Gleichung (1) zusammengefasst. Im Grenzfall starker Kopplung, $V \gg \gamma_{\perp}$, γ_{\parallel} , kann gezeigt werden, dass $\gamma_A = \gamma_{\parallel}/2$ und $\gamma_B = \gamma_{\parallel}/4 + \gamma_{\perp}/2$.

$$\begin{aligned} \rho_{11,22}(t) &= \frac{1}{2} [e^{-\gamma_A t} \pm e^{-\gamma_B t} \cos(Vt)] \\ \rho_{33}(t) &= 1 - e^{-\gamma_A t} \end{aligned} \quad (1)$$

Demzufolge oszillieren die Populationen ρ_{11} und ρ_{22} außer Phase mit der Frequenz V und nehmen dabei ab. Auf der anderen Seite steigt ρ_{33} mit einer Zeitkonstante γ_A an, ohne zu oszillieren. Wir erwarten, dass die zu den Zuständen 1–3 gehörigen optischen Spektren s_{1-3} der zugrundeliegenden Populationskinetik folgen, d. h. $\Delta OD(\lambda, t) = s_1(\lambda) \rho_{11}(t) + s_2(\lambda) \rho_{22}(t) + s_3(\lambda) \rho_{33}(t)$.

Die Daten der frühen transienten Absorption werden daher durch eine Antwortfunktion der Form $\Delta OD(\lambda, t) = \sigma_A(\lambda) e^{-\gamma_A t} + \sigma_B(\lambda) e^{-\gamma_B t} \cos(Vt) + \sigma_C(\lambda)$ (entsprechend gefaltet) zusammen mit Termen für den kohärenten Beitrag be-

schrieben.^[16] $\sigma_{A-C}(\lambda)$ werden durch drei linear unabhängige kinetische Terme ausgedrückt. Zustandsspezifische Spektren können mithilfe von Gleichung (1) aus $\sigma_{A-C}(\lambda)$ berechnet werden. Ein globaler Angleich liefert folgende Werte: $\gamma_A = (6 \pm 1) \text{ ps}^{-1}$, $\gamma_B = (7 \pm 1) \text{ ps}^{-1}$ und $V = (95 \pm 10) \text{ cm}^{-1}$. Zunächst ist festzustellen, dass die Kopplung V vergleichbar mit $(\gamma_{\perp}, \gamma_{\parallel})$ ist, was mit der beobachteten schnellen Dämpfung der Oszillation übereinstimmt. Das bedeutet, dass die Bedingung der starken Kopplung nicht erfüllt ist, und die Beziehungen zwischen $(\gamma_{\perp}, \gamma_{\parallel})$ und (γ_A, γ_B) leicht vom zuvor diskutierten Grenzfall abweichen. Die Gleichungen (1) sind jedoch exakt, und wir schätzen für die IVR und reine vibronische Dephasierung charakteristische Zeitkonstanten von $\tau_{\parallel} \approx 80 \text{ fs}$ und $\tau_{\perp} \approx 130 \text{ fs}$ ab. Unser Modell reduziert sich auf die direkte interne $S_2 \rightarrow S_1$ -Konversion, wenn die Amplitude der Oszillation vernachlässigbar oder experimentell nicht aufgelöst ist. In diesem Fall sind die gekoppelten Zustände 1 und 2 ununterscheidbar und klingen exponentiell mit einer Zeitkonstante $\gamma_A^{-1} \approx (170 \pm 50) \text{ fs}$ ab, in Übereinstimmung mit Literaturwerten für die interne $S_2 \rightarrow S_1$ -Konversion.^[2] Die in Abbildung 3 gezeigten Kurvenangleiche mit dem Bandenintegral $BI(t; \lambda_1, \lambda_2) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Delta OD(t, \lambda) / \lambda d\lambda$ belegen das oszillatorische Verhalten.

Ein Schwingungswellenpaket könnte ebenfalls als Erklärung für die Oszillation bei 95 cm^{-1} vorgeschlagen werden. Ein reines Schwingungswellenpaket sollte allerdings eine Frequenzmodulation (FM) optischer Übergänge hervorrufen. In diesem Fall ginge die Oszillationsamplitude im Bandmaximum gegen null und wäre an den Flanken maximal – beobachtet wird aber das Gegenteil: Die Amplitude ist annä-

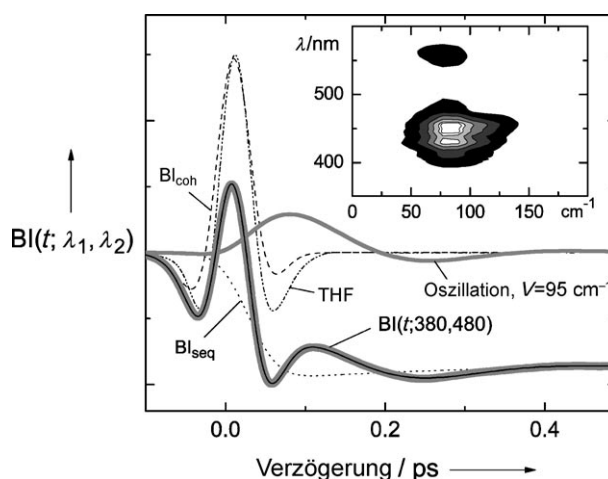


Abbildung 3. Das Bandenintegral (BI) zwischen 380 und 480 nm (grau durchgezogen) zeigt einen oszillatorischen Bauch um 250 fs und davor ein komplexes Verhalten. Die kohärenten (BI_{coh} , gestrichelt), oszillatorischen ($\propto \exp(-\gamma_B t) \cos(Vt)$; Oszillation, grau durchgezogen) und sequenziellen Beiträge (BI_{seq} , gepunktet) wurden durch Kurvenangleich an die gesamte spektrale Entwicklung erhalten. Ihre Summe (schwarz durchgezogen) reproduziert das Experiment ($BI(t; 380, 480)$, dick grau). Der experimentelle kohärente Beitrag, d. h. das Signal des reinen Lösungsmittels, ist zum Vergleich abgebildet (THF, Strichpunkte). Einschub: Abhängigkeit der relativen Amplitude der Oszillation von der Tastwellenlänge.

herd proportional zum Absorptionsquerschnitt (Einschub in Abbildung 3). Zudem ist die Kosinusgesetz mit über den gesamten Spektralbereich fehlender Anfangsphase [Gl. (1) für $\rho_{11,22}$] charakteristisch für vibronische Kohärenz und unerwartet für Schwingungswellenpakete.^[21] Wir schließen daraus, dass die bei β -Carotin beobachtete oszillatorische Dynamik mit einer Frequenz von 95 cm^{-1} eine vibronische Kopplung zwischen quasi-entarteten vibronischen Zuständen der S_2 - und S_1 -Mannigfaltigkeit widerspiegelt. Ein zusätzlicher elektronischer Zustand ist aus frühesten Spektren nicht zu entnehmen.

Die veröffentlichten Zeitkonstanten für das vibrationelle Kühlen von S_1 und die interne Konversion $S_1 \rightarrow S_0$ (ca. 300 fs bzw. 8 ps)^[2,7,17] werden durch unsere Messungen bestätigt, bedürfen jedoch näherer Erläuterung.^[22] Ihre Zuordnung widerspricht vorangegangenen Untersuchungen der IVR und des vibrationellen Kühlens in Lösung, die auf eine Zeitskala von 5 bis 10 ps für das Abkühlen von Molekülen mittlerer Größe in kondensierter Phase unter Normaldruck und -temperatur hinweisen. Wohlleben et al. zeigten, dass für Carotinoide mit $N < 11$ die Abkühlzeit des heißen S_0 -Zustands (S_{solv}^* , ca. 10 ps) gleich der Zeit für die interne $S_1 \rightarrow S_0$ -Konversion ist.^[7a] Offensichtlich wird die interne $S_1 \rightarrow S_0$ -Konversion durch vibrationelles Kühlen kontrolliert. Da die Abkühlgeschwindigkeit nur von der Kopplung des gelösten Stoffs an das Bad abhängen sollte, kann die zuvor genannte Zeitkonstante von 300 fs nicht das Abkühlen des S_1 -Zustandes widerspiegeln. Stattdessen sollte vor der internen Konversion eine hochfrequente Reorganisation beteiligt sein, wie sie von Fuß und Olivucci vorgeschlagen wurde.^[23]

Zusammenfassend haben wir über die breitbandige (nahes UV bis nahes IR) femtosekundenaufgelöste Spektroskopie von all-*trans*- β -Carotin berichtet. Im gesamten Spektralfenster tritt eine gedämpfte Oszillation mit einer Periode von ca. 350 fs auf. Es wird vorgeschlagen, dass die Oszillation von der vibronischen Kopplung zwischen dem Franck-Condon- $1^1B_u^+(S_2)$ -Zustand und dem $2^1A_g^-(S_1)$ -Zustand stammt. Die Stärke der vibronischen $S_2 \leftrightarrow S_1$ -Kopplung entspricht der Oszillationsfrequenz^[21] für den Fall, dass die beiden gekoppelten vibronischen Zustände energetisch entartet sind und nur der S_2 -Zustand anfänglich bevölkert wird. Die frühesten spektralen Banden im nahen IR, die von Cerullo et al.^[5a] unterschiedlichen elektronischen Zuständen zugeschrieben wurden, werden auf die reinen kohärenten und sequenziellen Beiträge des anfänglich angeregten Zustands zurückgeführt.

Experimentelles

Der Aufbau für breitbandige transiente Absorption wurde bereits beschrieben.^[14,24] Die Laserimpulse werden von einem Ti:Sa-Femtosekunden-System (CPA 2001, Clark MXR) geliefert, das einen nichtkollinearen optisch-parametrischen Verstärker bei einer Zentralwellenlänge von 520 nm pumpt. Der 520-nm-Strahl wird komprimiert und für Anregung und Weißlichterzeugung geteilt. Impulse mit 20 fs und 0.2 μJ werden zur Anregung der Probe in eine Durchflusszelle fokussiert. Zum Abfragen wird Weißlicht in einem 1 mm dicken SiO_2 -Plättchen erzeugt. Dieses Kontinuum wird optisch filtrierte, und ein Referenzstrahl wird abgespalten, bevor es auf die Probenzelle abgebildet wird. Der transmittierte und der Referenz-

strahl werden auf die Eingangsblende getrennter Spektrographen abgebildet und mit Photodiodenzeilen detektiert. Die Messungen wurden unter paralleler und senkrechter Polarisation sowie unter magischem Winkel durchgeführt. Bei jeder Einzelmessung wurde eine Grundlinienkorrektur vorgenommen; ein transientes Spektrum repräsentiert den Durchschnitt von 50 aufeinanderfolgenden Aufnahmen und drei unabhängigen Durchläufen. Die Zeitauflösung wird auf 10 fs geschätzt.^[24]

Eingegangen am 23. November 2006

Online veröffentlicht am 5. April 2007

Stichwörter: Carotinoide · Femtochemie · Fluoreszenz · Vibronische Kopplung · Zeitaufgelöste Spektroskopie

- [1] „The Photochemistry of Carotenoids“: *Advances in Photosynthesis Series, Bd. 8* (Hrsg.: H. A. Frank, A. J. Young, G. Britton, R. J. Cogdell), Kluwer, Dordrecht, **1999**.
- [2] T. Polívka, V. Sundström, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2021–2071, zit. Lit.
- [3] T. Sashima, Y. Koyama, T. Yamada, H. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5011–5019.
- [4] a) M. Yoshizawa, H. Aoki, H. Hashimoto, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 180301; b) M. Yoshizawa, H. Aoki, M. Ue, H. Hashimoto, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 174302.
- [5] a) G. Cerullo, D. Polli, G. Lanzani, S. De Silvestri, H. Hashimoto, R. J. Cogdell, *Science* **2002**, *298*, 2395–2398; b) G. Cerullo, G. Lanzani, M. Zavelani-Rossi, S. De Silvestri, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 241104; c) H. Hashimoto, K. Yanagi, M. Yoshizawa, D. Polli, G. Cerullo, G. Lanzani, S. De Silvestri, T. A. Gardiner, R. J. Cogdell, *Arch. Biochem. Biophys.* **2004**, *430*, 61–69.
- [6] D. Kosumi, M. Komukai, H. Hashimoto, M. Yoshizawa, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 213601.
- [7] a) W. Wohlleben, T. Buckup, H. Hashimoto, R. J. Cogdell, J. L. Herek, M. Motzkus, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 3320–3325; b) T. Hornung, H. Skenderović, M. Motzkus, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 283–288; c) J. Hauer, H. Skenderović, K. L. Kompa, M. Motzkus, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *421*, 523–528.
- [8] P. Kukura, D. McCamant, R. A. Mathies, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5921–5925.
- [9] A. Macpherson, T. Gillbro, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5049–5058.
- [10] B. Schmidt, S. Laimgruber, W. Zinth, P. Gilch, *Appl. Phys. B* **2003**, *76*, 809–814.
- [11] M. Kopczynski, T. Lenzer, K. Oum, J. Seehusen, M. T. Seidel, V. Ushakov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2793–2803.
- [12] D. S. Larsen, E. Papagiannakis, I. H. M. van Stokkum, M. Vengris, J. T. M. Kennis, R. van Grondelle, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *381*, 733–742.
- [13] C. C. Gradinaru, J. T. M. Kennis, E. Papagiannakis, I. H. M. van Stokkum, R. J. Cogdell, G. R. Fleming, R. A. Niederman, R. van Grondelle, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2001**, *98*, 2364–2369.
- [14] S. A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, J. Ruthmann, N. P. Ernster, *Phys. Rev. A* **1999**, *59*, 2369–2383.
- [15] a) L. Zhao, J. L. Pérez Lustres, V. Farztdinov, N. P. Ernster, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1716–1725; b) V. Karunakaran, J. L. Pérez Lustres, L. Zhao, N. P. Ernster, O. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2954–2962.
- [16] Siehe Hintergrundinformationen.
- [17] H. H. Billsten, D. Zigmantas, V. Sundström, T. Polívka, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *355*, 465–470.
- [18] A. S. Jeevarajan, L. D. Kispert, X. Wu, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *219*, 427–432.
- [19] A. Weigel, Diplomarbeit, Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, **2005**.

- [20] A. L. Dobryakov, S. A. Kovalenko, N. P. Ernsting, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 988–1002.
- [21] S. A. Kovalenko, A. L. Dobryakov, V. Farztdinov, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 068301.
- [22] a) D. Schwarzer, J. Troe, M. Zerezke, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 8380–8390; b) S. A. Kovalenko, R. Schanz, H. Hennig, N. P. Ernsting, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 3256–3273.
- [23] a) W. Fuß, Y. Haas, Y. Zilberg, *Chem. Phys.* **2000**, *259*, 273–295; b) M. Garavelli, P. Celani, F. Bernardi, M. A. Robb, M. Olivucci, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11487–11494.
- [24] J. L. Pérez Lustres, S. A. Kovalenko, M. Mosquera, T. Senyushkina, W. Flasche, N. P. Ernsting, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5779–5783; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5635–5639.
-