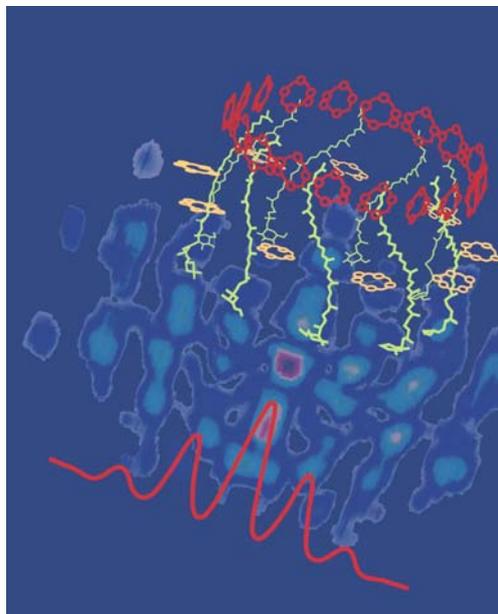


# Femtosekunden-Spektroskopie biologischer Systeme mittels kohärenter Kontrolle

Dissertation  
der  
Fakultät für Physik  
der  
Ludwig-Maximilians-Universität München

Wendel Wohlleben



München, 16. September 2003

Erster Gutachter: Prof. Dr. M. Motzkus  
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. W. Zinth

Tag der mündlichen Prüfung: 05. Dezember 2003

## Abstract

Die vorliegende Dissertation beschreibt neue Wege zur Charakterisierung des ultraschnellen Energieflusses in komplexen Systemen, indem Konzepte der kohärenten Kontrolle als neuartige Untersuchungsmethode in die Femtosekunden-Spektroskopie eingeführt werden. Die Anregung einer Photoreaktion mit Femtosekunden-Impulsen, deren zeitliche Phase und Amplitude derart geformt ist, daß spezifische Schwingungen und Zustände angesprochen werden, bewirkt die gezielte Steuerung des Energieflusses. Die Unterschiede des Energieflusses nach geformter oder ungeformter Anregung erlauben eine differentielle Messung der Funktion der kontrollierten Schwingungen und Zustände innerhalb der Photoreaktion.

Die kohärente Kontrolle als Werkzeug der Spektroskopie wird einerseits an biologischen Systemen angewandt, dem Lichtsammelkomplex LH2 aus *Rhodospseudomonas acidophila*, einem photosynthetischen Purpurbakterium, und am Carotinoid als isolierten Donor des Komplexes. Es gelingt mit der spektroskopischen Methode geformter-Pump-Probe erstmals, die natürliche Funktion eines biologischen Systems, den Fluß der Anregungsenergie im komplexen Netzwerk von Zuständen in LH2, zu kontrollieren. Mit Hilfe der closed-loop Optimierung parametrisierter Anregungen kann eine Biegeschwingung im Carotinoid als verantwortlich für die Steuerung des Energieflusses identifiziert werden. Diese Schwingung koppelt durch ihre  $b_u$  Symmetrie die Carotinoid  $S_2$ - $S_1$  Zustände und konnte zu  $160 \pm 25 \text{cm}^{-1}$  bestimmt werden. Mit Pump-Probe und Pump-deplete-probe Spektroskopie an der Desaktivierung von Carotinoid  $S_2$  in LH2 und in Lösung wird die Existenz eines alternativen Singulettzustands  $S^*_T$  ( $1B_u^-$ ) bewiesen, der nur in LH2 aktiv an der Desaktivierung beteiligt ist. Seine Funktion als Zwischenzustand ultraschneller Besetzung von Triplets und als Donor des photosynthetischen Energietransfers kann mit einer neuartigen evolutionären Target-Analyse von konventionellen Pump-Probe Spektren charakterisiert werden.

Die kohärente Steuerung als Meßmethode wird andererseits am gegensätzlichen Extrem eines komplexen Systems angewandt, das durch eine nichtlineare statt linearer Wechselwirkung beherrscht wird, aber dafür eine instantane und nicht molekulare Dynamik zeigt: Die Erzeugung eines Superkontinuums aus Femtosekunden-Impulsen in optischen Fasern mit wenigen Mikrometern Durchmesser. Hier können mittels geformter Pump-Impulse erstmals die einzelnen Schritte der extremen spektralen Verbreiterung aufgelöst werden: Mit der open-loop Variation der Vorkompression läßt sich die Bildung und Spaltung optischer Solitonen verfolgen, und mit closed-loop Optimierungen wird deren Kopplung mit phasenangepaßten sichtbaren Frequenzen direkt beobachtbar.

An Atomen wird schließlich eine mögliche direkte Verbindung der kohärenten Kontrolle zu theoretischen Rechnungen gesucht, indem die open-loop Kontrolle des Weges vom Grund- zum angeregten Zustand durch Anwendung komplex modulierter Spektren demonstriert wird. Es wird das neuartige Phänomen einer Fresnel-Zonenplatte in der Zeit zunächst theoretisch abgeleitet und darauf experimentell erfolgreich realisiert.



## Abstract

This doctoral thesis presents new approaches for the characterisation of ultrafast energy flow in complex systems, based on concepts of coherent control. By initiating a photoreaction with femtosecond pulses whose temporal phase and amplitude are shaped in such a manner that specific molecular vibrations and states are addressed, the energy flow can be steered at will. The comparison between the ensuing energy flow patterns following shaped and unshaped excitation pulses constitutes a differential measurement of the function of the controlled vibrations and states within the photoreaction.

Coherent control as a spectroscopic tool is first applied to biological systems, specifically the light harvesting complex LH2 from the photosynthetic purple bacterium *Rhodospseudomonas acidophila*, and the isolated carotenoid donor of the same complex. The pump-probe method using shaped excitation pulses is shown to be successful for the first time in controlling the natural function of a biological system, namely the flow of excitation energy in the complex network of states in LH2. By means of a closed-loop optimisation of parametrised excitations, a bending mode in the carotenoid donor can be identified as being responsible for steering the energy flow. This  $b_u$  vibrational mode couples the carotenoid  $S_2$ - $S_1$  states; its frequency is determined to be  $160 \pm 25 \text{cm}^{-1}$ . Furthermore the deactivation of the carotenoid  $S_2$  state in LH2 and in solution is studied with pump-probe and pump-deplete-probe spectroscopy. Here it is shown that there exists an alternative singlet state  $S^*_T$  ( $1B_u^-$ ) involved in the deactivation process, though only in LH2. Its function as a precursor of ultrafast triplet population and as a donor for photosynthetic energy transfer is characterised with a novel evolutionary target analysis of conventional pump-probe spectra.

Secondly, coherent control as a measurement technique is applied to another extremely complex system, in this case a material dominated by non-linear interactions with instantaneous dynamics: Propagation of femtosecond pulses in optical fibres that are only a few micrometers in diameter to generate a supercontinuum of optical frequencies. Here shaped pump pulses succeed in resolving for the first time the sequential steps leading to the enormous spectral broadening. Open-loop variations of precompression allows the evolution and fission of optical solitons to be followed, while closed-loop optimisations render observable the coupling of solitons with phase-matched visible frequencies.

On atoms, finally, open-loop control of interfering pathways from the ground to the excited state by application of strongly modulated spectra seeks to establish a direct link between coherent control experiments and theory. The novel phenomenon of a Fresnel zone plate in the time domain is first developed in theory and then successfully realised in experiment.



## Verzeichnis der im Rahmen der Dissertation entstandenen Veröffentlichungen

### In Journalen:

Zeidler, D., Frey, S., Wohlleben, W., Motzkus, M., Busch, F., Chen, T., und Materny, A.: Optimal control of ground-state dynamics in polymers. *J. Chem. Phys.* **116**, 5231-5235 (2002).

Degert, J., Wohlleben, W., Chatel, B., Motzkus, M. und Girard, B.: Realization of a time domain Fresnel lens with coherent control. *Phys. Rev. Lett.* **89**, art. no.-203003 (2002).

Herek, J.L., Wohlleben, W., Cogdell, R.J., Zeidler, D. und Motzkus, M.: Quantum control of energy flow in light harvesting. *Nature* **417**, 533-535 (2002).

Wohlleben, W., Buckup, T., Herek, J.L., Cogdell, R.J. und Motzkus, M.: Multichannel carotenoid deactivation in photosynthetic light-harvesting as identified by an evolutionary target analysis. *Biophys. J.* **85**, 442-450 (2003).

Skenderovic, H., Buckup, T., Wohlleben, W. und Motzkus, M.: Determination of collisional line broadening with time-resolved CARS. *J. Raman Spectroscopy* **33**, 866-871 (2003).

Wohlleben, W., Buckup, T., Herek, J.L., Hashimoto, H., Cogdell, R.J. und Motzkus, M.: Pump-deplete-probe spectroscopy and the puzzle of carotenoid dark states. *J. Phys. Chem. B* **108**, in print (march 2004).

Wohlleben, W., Degert, J., Monmayrant, A., Chatel, B., Motzkus, M. und Girard, B.: Coherent transients as highly sensitive probes of shaped femtosecond pulses. *Appl. Phys. B*, accepted (2004).

### In Proceedings:

Wohlleben, W., Herek, J.L., Cogdell, R.J., Zeidler, D., Kompa, K.-L., Sundström, V. und Motzkus, M.: Feedback control of photosynthetic light harvesting, pp. 477-481. In Miller, D.R., Murnane, M.M., Scherer, N.F. and Weiner, A.M. (Eds.), *Ultrafast Phenomena XIII*, Springer 2003.

Zeidler, D., Frey, S., Wohlleben, W., Motzkus, M., Busch, F., Chen, T., Kiefer, W. und Materny, A.: Control of ground state dynamics in polymers with shaped pulses, pp. 520-522. In Miller, D.R., Murnane, M.M., Scherer, N.F. and Weiner, A.M. (Eds.), *Ultrafast Phenomena XIII*, Springer 2003.

Wohlleben, W., Buckup, T., Herek, J.L., Hashimoto, H., Cogdell, R.J. und Motzkus,

M.: Energy flow in photosynthetic light harvesting: Spectroscopy and control. In Martin, M.M. and Hynes, J.T. (Eds.), *FEMTOCHEMISTRY and FEMTOBIOLOGY: Ultrafast Events in Molecular Science*, Elsevier 2004, in print.

**In Vorbereitung:**

Buckup, T., Savolainen, J., Wohlleben, W., Hashimoto, H., Herek, J.L., Correia, R. und Motzkus, M.: Pump-Probe and Pump-Deplete-Probe spectroscopy on carotenoids with N=9-15 conjugated bonds. In preparation for *J. Phys. Chem. B* (2004).

Wohlleben, W., Türke, D., Teipel, J., Meiser, D., Motzkus, M. und Giessen, H.: Observation of soliton dynamics and supercontinuum from shaped femtosecond pump pulses in tapered fibres. In preparation for *Phys. Rev. A* (2004).

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b> .....	<b>i</b>
<b>Verzeichnis der Veröffentlichungen</b> .....	<b>v</b>
<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>1</b>
Strukturierung der Arbeit .....	6
<b>ERSTER TEIL ATOMARE UND OPTISCHE SYSTEME</b> .....	<b>9</b>
<b>KAPITEL 1 EIN INTUITIVER ZUGANG ZUR KOHÄRENTEN KONTROLLE ÜBER FRESNEL-ZONENPLATTEN</b> .....	<b>11</b>
<b>1.1 Mehrwegeinterferenz in Raum und Zeit</b> .....	<b>12</b>
1.1.1 Zeitliche Wege: Kohärente Transienten .....	12
1.1.2 Experimenteller Aufbau für die kohärenten Transienten .....	13
1.1.3 Räumliche Wege: Fresnel-Beugung.....	15
Kasten: (Geformte) ultrakurze Laserimpulse .....	16
<b>1.2 Kontrolle der Mehrwegeinterferenzen</b> .....	<b>17</b>
<b>1.3 Eine Fresnel-Zonenplatte in der Zeit</b> .....	<b>18</b>
1.3.1 Der Shaper als Amplitudenfilter .....	18
Kasten: Impulsformung mit dem Shaper .....	19
1.3.2 Der Shaper als Phasenmodulator .....	22
<b>KAPITEL 2 DER SPEKTRALE ENERGIEFLUß ZUM SUPERKONTINUUM UND SEINE KONTROLLE</b> .....	<b>27</b>
<b>2.1 Weißlicht aus getaperten Fasern</b> .....	<b>28</b>
2.1.1 Charakterisierung getaperter Fasern .....	28
2.1.2 Weißlicht mit Oszillatorimpulsen – Aufbau des Experiments .....	29
2.1.3 Und wenn es Solitonen wären? .....	31
Kasten: FROGs charakterisieren Impulsformen .....	33
<b>2.2 Dynamik der Bildung und Aufspaltung optischer Solitonen unter Dispersionskontrolle</b> .....	<b>34</b>
2.2.1 Abhängigkeit vom Vorzeichen der Dispersion .....	34

2.2.2	Echtzeit-Beobachtung der Solitonendynamik .....	35
<b>2.3</b>	<b>Energietransfer vom Soliton zur nichtsolitonischen Strahlung .....</b>	<b>38</b>
2.3.1	Optimale Präparation einzelner Weißlichtfarben und Solitonen .....	39
	Kasten: Evolutionäre Algorithmen .....	39
2.3.2	Der Mechanismus der Weißlichterzeugung und ihrer Kontrolle.....	42
<b>ZWEITER TEIL PHOTOSYNTHETISCHE LICHTSAMMELKOMPLEXE</b>		<b>45</b>
<b>KAPITEL 3 KONTROLLE DES ENERGIEFLUSSES IM LICHTSAMMELKOMPLEX .....</b>		<b>47</b>
<b>3.1</b>	<b>Der Lichtsammelkomplex LH2 .....</b>	<b>48</b>
3.1.1	Struktur und Funktion von LH2 aus <i>Rps. acidophila</i> .....	48
3.1.2	Standardmodell des Energieflusses .....	49
	Kasten: Photosynthese in Purpurbakterien .....	49
<b>3.2</b>	<b>Optimierung der internen Konversion .....</b>	<b>50</b>
3.2.1	Aufbau für transiente Absorption mit geformtem Pumpimpuls .....	50
3.2.2	Optimierungen ohne Vorwissen .....	51
<b>3.3</b>	<b>Anregung mit Impulssequenzen .....</b>	<b>54</b>
3.3.1	Frequenz, Tiefe und Phase spektral periodischer Modulation.....	54
3.3.2	Optimale Modulation.....	55
3.3.3	Einfluß der optischen Phase? .....	57
3.3.4	Zwischenrésumé des Kontrollmechanismus.....	59
<b>KAPITEL 4 DAS DESAKTIVIERUNGSNETZWERK DER CAROTINOIDE IN LH2.....</b>		<b>61</b>
<b>4.1</b>	<b>Transiente Absorption.....</b>	<b>62</b>
4.1.1	Experimenteller Aufbau.....	62
4.1.2	Ein alternativer Desaktivierungskanal? .....	63
4.1.3	Transienten bei ausgewählten Wellenlängen in LH2 .....	64
<b>4.2</b>	<b>Evolutionäre Target-Analyse.....</b>	<b>65</b>
4.2.1	Globale und Target-Analyse .....	65
4.2.2	Optimierung eines Ratenmodells.....	66
<b>4.3</b>	<b>Modelle des Energieflusses in LH2.....</b>	<b>69</b>
4.3.1	Voruntersuchungen mit eingeschränkten Modellen .....	69
4.3.2	Ein Dunkelzustand als alternativer Desaktivierungskanal.....	70
4.3.3	Energien und Symmetrien .....	72
<b>KAPITEL 5 DIE AUFTEILUNG DES ENERGIEFLUSSES IM CAROTINOID S<sub>2</sub> ZUSTAND.....</b>		<b>75</b>
<b>5.1</b>	<b>Carotinoide in Lösung.....</b>	<b>76</b>
5.1.1	Konjugationslängen und die Energielückenregel .....	76
5.1.2	Vermutete neue dunkle Zustände .....	77

<b>5.2</b>	<b>Transiente Absorption .....</b>	<b>78</b>
5.2.1	Experimenteller Aufbau .....	78
	Kasten: Allgegenwärtige Carotinoide .....	79
5.2.2	Mögliche Signale dunkler Zustände .....	81
5.2.3	Transienten bei ausgewählten Wellenlängen in Lösung .....	82
5.2.4	Mögliche Modelle des Energieflusses .....	84
<b>5.3</b>	<b>Pump-deplete-probe Spektroskopie.....</b>	<b>85</b>
5.3.1	Tannor-Rice Kontrolle eines Desaktivierungsnetzwerks .....	85
5.3.2	Anwendung auf infrarote Absorptionsbanden von Car S <sub>2</sub> .....	86
<b>5.4</b>	<b>Modelle des Energieflusses in Lösung .....</b>	<b>88</b>
5.4.1	Dynamik im hellen Zustand .....	88
5.4.2	Raman-Anregung statt dunkler Zustände .....	90
<b>5.5</b>	<b>Pump-deplete-probe Experimente am Carotinoid in LH2.....</b>	<b>91</b>
5.5.1	Experimenteller Ansatz .....	91
5.5.2	Entleerung beider Dunkelzustände und Umpumpen .....	92
<b>KAPITEL 6</b>	<b>GESAMTINTERPRETATION ZU DEN</b>	
	<b>LICHTSAMMELKOMPLEXEN.....</b>	<b>95</b>
<b>6.1</b>	<b>Mechanismen der internen Konversion Car S<sub>2</sub>-S<sub>1</sub> und ihrer Kontrolle .</b>	<b>96</b>
6.1.1	Identifikation der kontrollierenden Schwingungsmode .....	96
6.1.2	Raman-Mechanismus der Kontrolle .....	98
<b>6.2</b>	<b>Modell des Energieflusses in Carotinoiden .....</b>	<b>100</b>
6.2.1	Umgebungsabhängiges Desaktivierungsnetzwerk .....	100
6.2.2	Überlagerung der Absorption von Car S* <sub>sol</sub> und S* <sub>T</sub> .....	101
<b>6.3</b>	<b>Ausblick zum Energiefluß der Carotinoide .....</b>	<b>101</b>
	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND ALLGEMEINER AUSBLICK.....</b>	<b>105</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>109</b>
	<b>TECHNISCHER ANHANG.....</b>	<b>121</b>
	Lasersysteme .....	121
	Shaper .....	123
	Präparation der Lichtsammelkomplexe .....	123
	Anpassung der Transienten .....	124



# Einleitung

Laß die Moleküle rasen,  
was sie auch zusammenknobeln!  
Laß das Tüfteln, laß das Hobeln,  
Heilig halte die Ekstasen.

Christian Morgenstern

In Molekülen, die mit Licht angeregt werden, spielt sich eine Kaskade rasend schneller Energieumverteilungen ab, deren Zeitskalen bis zu wenigen Femtosekunden ( $1\text{fs}=10^{-15}\text{s}$ ) reichen. Der Ausgang einer solchen (photo)chemischen Reaktion wird durch viele Faktoren bestimmt, die die Lage und Form der elektronischen Zustandsflächen beeinflussen. Insbesondere die ultraschnellen Reaktionen in biologischen Systemen werden erst durch die Proteinumgebung in gewünschte Kanäle gelenkt (Sundström, 2000). Ein prominentes Beispiel ist das ultraschnelle ( $\ll 1\text{ps}$ ) Umklappen des Rhodopsins, das den Sehprozeß im Auge initiiert. Eine spezifisch angepaßte anstatt einer unstrukturierten Umgebung zu verwenden, ist also ein etabliertes Konzept zur Kontrolle von Photoreaktionen. Was aber, wenn man nicht die Umgebung, sondern die Wechselwirkung des molekularen Systems mit dem anregenden Licht kontrolliert, indem man das unstrukturierte Sonnenlicht durch ein spezifisch angepaßtes Licht ersetzt? Diese Idee ist der Ausgangspunkt der kohärenten Kontrolle, die zum Ziel hat, eine Photoreaktion allein durch die zeitliche Struktur des Anregungslichts zu beeinflussen (Rabitz, 2000). Sie versucht, subtile Abhängigkeiten zu nutzen, die bei Interferenzen aufgrund der Resonanzstruktur des Moleküls (Brumer, 1986) und der spezifischen Dynamik der Reaktion (Tannor, 1986) ansetzen. Bereits bei Experimenten an sehr kleinen Molekülen werden aber leicht so komplexe Laserfelder gefunden, daß Rückschlüsse auf das Molekül aus der Struktur dieses angepaßten Lichts unmöglich sind. Man hat dann herausgefunden, wie man eine Photoreaktion beeinflussen kann, doch ist die Information verschlüsselt, nicht interpretierbar.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Nützlichkeit von Konzepten der kohärenten Kontrolle als Werkzeug zur Aufklärung ultraschnellen Energieflusses zu demonstrieren, und das sogar an komplexen Systemen. Die Kerntätigkeit ist dabei, an der Zuordnung der optischen Parameter eines kontrollierenden Impulses zu materiellen Parametern der gesteuerten Photoreaktion zu tüfteln. Im Wechselspiel mit konventioneller Pump-Probe-Spektroskopie deuten Differenzen zwischen dem Ablauf nach geformter und ungeformter Anregung auf die Funktion einzelner Parameter, Moden und Zustände in der Photoreaktion. Diese Methodik wird eingangs am vollständig bekannten atomaren System entwickelt. Die folgenden Kapitel analysieren den Energiefluß vor allem in Lichtsammelkomplexen der

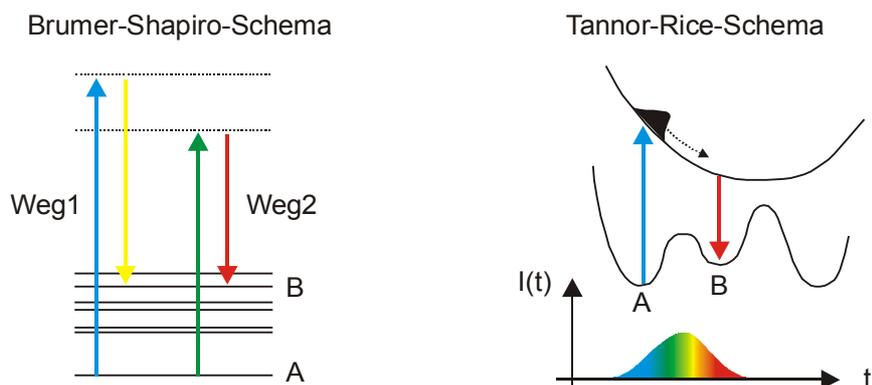
bakteriellen Photosynthese, aber auch in nichtlinearen optischen Prozessen, wo viele offene Fragen allein mit konventioneller Pump-Probe Spektroskopie nicht beantwortet wurden. Zentrale Ansätze sind die open-loop Kontrolle sowie die Verfeinerung von closed-loop Optimierungen mit der Parametrisierung von Impulsformen.

Auf welchen Grundlagen und in welche Richtung kann diese Arbeit die Entwicklung vorantreiben? Die Kontrolle von Photoreaktionen durch spezifische Anregung war anfangs auf sehr kleine Moleküle beschränkt, wo es nämlich möglich ist, mit schmalbandigen Lasern gezielt eine Rotations-Vibrations-Linie anzuregen, und damit 'modenselektiv' die Reaktion zu kontrollieren (Zare, 1998). In allen mehratomigen Molekülen ist jedoch die interne Umverteilung der Energie so schnell (Pikosekunden), daß eine statistische Verteilung der Anregungsenergie resultiert und der Laser nicht anders als ein Bunsenbrenner wirkt. Zur selektiven Anregung sind Impulse gefordert, die so kurz wie nötig und so schmalbandig wie möglich sein sollten. Hinreichend kurze Impulse weisen aber in jedem Fall ein so breites Spektrum auf, daß eine Vielzahl von Moden angeregt wird. Die 'kohärente' Kontrolle macht aus der Not eine Tugend, wenn sie diese Vielzahl als alternative Wege zum Zielzustand auffaßt und deren Mehrwegeinterferenz durch Phasenformung des Impulses kontrolliert (Brumer, 1986). Als 'kohärente Kontrolle' qualifizieren sich alle Laser-Materie-Wechselwirkungen, die eine konzertierte Bewegung der nuklearen oder elektronischen Koordinaten, also irgendeine Form von Wellenpaketdynamik beeinflussen.

Das Brumer-Shapiro Konzept der Mehrwegeinterferenz wurde zuerst in der Gasphase an zweiatomigen Molekülen demonstriert (Zhu, 1995). Eine direkte Anwendung auf die in der vorliegenden Arbeit behandelten größeren Systeme ist die Selektion einzelner Raman-Moden (Weiner, 1990; Dudovich, 2002b; 2003) oder Fluoreszenzbeiträge (Meshulach, 1998; Lozovoy, 2003) zur Spektroskopie und Mikroskopie in kondensierter Phase. Hier wird die relative Phase der verschiedenen Anregungswege auf konstruktive Interferenz für die gewünschte Raman-Mode eingestellt (Abbildung 0.1), was im Zeitbereich eine Synchronisation des Laserfeldes mit dem Schwingungswellenpaket im Molekül bewirkt.

Der natürliche Ablauf der Reaktion kann auch nach einer Zeitverzögerung beeinflusst werden (Abbildung 0.1): Nach einem initiierenden Impuls können weitere Impulse eingestrahlt werden, die in Frequenz und Verzögerung an die Franck-Condon-Fenster der gewünschten Zustände angepaßt sind (Tannor, 1986). Auch das Tannor-Rice Konzept wurde zunächst an zweiatomigen Molekülen in der Gasphase demonstriert (Baumert, 1991; Potter, 1992; Hornung, 2000a). In der kondensierten Phase wurde mit diesem Konzept die Dynamik zwischen den Franck-Condon-Fenstern der Anregung und der stimulierten Emission an Farbstoffen (Bardeen, 1995), im green-fluorescent-protein (Bardeen, 1998) mit gechirpten Impulsen kontrolliert.

Den entscheidenden technologischen Durchbruch bei der Realisierung der kohärenten Kontrolle brachte, neben der Verfügbarkeit hinreichend kurzer Impulse (Keller, 2002) auch im Sichtbaren (Riedle, 2000), die Entwicklung von Modulatoren zur weitgehend beliebigen Formung der Impulse (Weiner, 2000). Da keine Elektronik auf der Femtosekenskala operieren kann, müssen die benötigten geformten Laserimpulse indirekt synthetisiert werden. Der 4-f-Shaper realisiert die Impulsformung im Frequenzraum nach einer optischen Fourier-Transformation (Abbildung 0.2). In der Fourier-Ebene kann z.B. ein Flüssigkristall die spektrale Phase modulieren (einzelne Frequenzen verzögern) und die spektrale Amplitude

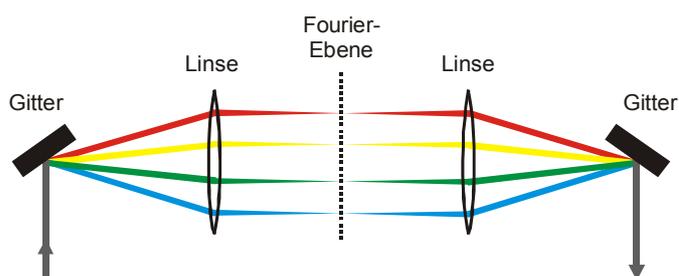


**Abbildung 0.1** Konzepte der kohärenten Kontrolle. Jeweils nach oben ist die Energie molekularer Zustände aufgetragen. Das Brumer-Shapiro-Schema: Alternative Wege 1 und 2 der Anregung von A nach B interferieren, vergleichbar dem Young'schen Doppelspaltexperiment. Über die Phasen der Wege, also die Phasen der entsprechenden Farben, läßt sich konstruktive Interferenz einstellen. Das Tannor-Rice-Schema: Um das System vom Zustand A nach B zu bringen, kann die zeitliche Struktur des Lichts an die Wellenpaketdynamik im oberen Zustand angepaßt werden.

filtern (einzelne Frequenzen abschwächen) (Wefers, 1995; Stobrawa, 2001). Mit dem Shaper als elektronisch ansteuerbarem Element lassen sich einfache Impulsformen für Kontrollmechanismen wie die beiden oben genannten Schemata flexibel realisieren, aber zusätzlich eine große Anzahl sehr komplexer Impulsformen.

Wie leistungsfähig die grundlegenden Kontrollkonzepte Tannor-Rice und Brumer-Shapiro sind, wenn die Kontrollfelder aus der Theorie abgeleitet und 'open-loop', d.h. ohne experimentelle Verfeinerung, direkt angewandt werden, ist eine wichtige Frage. Wo sind die technischen Grenzen der Impulsformung? Lassen sich komplex modulierte Impulsformen zuverlässig realisieren und anwenden? Ist die direkte Anwendung theoretischer Impulsformen ein gangbarer Weg der Verbindung zwischen Experiment und Theorie? Der konzeptionell elegante open-loop Ansatz wird in der vorliegenden Arbeit an Atomen als einem vollständig bekannten System getestet.

Die Vielfalt der mit dem Shaper realisierbaren Impulsformen eröffnet die Möglichkeit, auch solche Reaktionen zu kontrollieren, die einer intuitiven Strategie nicht zugänglich sind. Das Konzept zum Testen des Raumes aller Impulsformen auf einen möglichen Effekt auf die untersuchte Reaktion ist die Verwendung von Suchalgorithmen in einer Rückkopplungsschleife (Judson, 1992). Dieser 'closed-loop' Aufbau probiert eine Reihe von Impulsformen direkt am Molekül aus und bestimmt für jede Impulsform durch eine geeignete spektroskopische oder andere Observable den Ablauf der Photoreaktion. Daraufhin optimiert ein z.B. evolutionärer Algorithmus iterativ die Impulsform, um dem Kontrollziel näher zu kommen



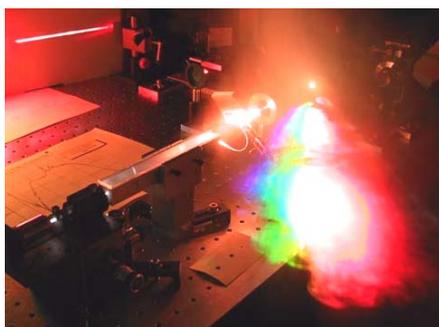
**Abbildung 0.2** 4-f-Shaper zur Formung von Impulsen wie den in **Abbildung 0.1** benötigten. Das Spektrum eines fs-Impulses wird vom Gitter dispersiert und mit der Linse kollimiert. Es entsteht eine Fourier-Ebene, in der die spektrale Phase und Amplitude elektronisch moduliert werden. Ein symmetrisches Paar Linse-Gitter vereinigt die Frequenzkomponenten wieder.

(Schwefel, 1995; Zeidler, 2001). Der 'closed loop' Ansatz wurde mehrfach demonstriert bei der Wahl der Bruchstücke einer Photodissoziation (Assion, 1998; Glaß, 2000; Levis, 2001; Daniel, 2003), ferner bei der Formung von Rydberg-Wellenpaketen in Atomen (Weinacht, 1999), an Vierwellenmischungs-Transienten (Hornung, 2000a; Zeidler, 2002) oder der Optimierung der absoluten Anregung (Bardeen, 1997; Hornung, 2000b; Brixner, 2001). Zur technischen Anwendung kommt dieser Ansatz der kohärenten Kontrolle in der automatisierten Impulskompression (Yelin, 1997; Brixner, 1999; Zeidler, 2000) sowie in der nichtlinearen Optik bei der Erzeugung besonders hoher Harmonischer in Gasen (Bartels, 2000) oder der Erzeugung besonders glatter Spektren in nichtlinearen Fasern (Reitze, 2002).

Eines der drängendsten Probleme der kohärenten Kontrolle ist, daß das optimierte Laserfeld nach Rückkoppelexperimenten meistens nicht interpretierbar gewesen ist, wodurch eine der Motivationen der kohärenten Kontrolle, ein Werkzeug der Spektroskopie zu sein, verfehlt wird. Das Konzept der Vereinfachung der optimalen Impulsformen durch Parametrisierung hat sich jedoch an zweiatomigen Molekülen als vielversprechender Ansatz erwiesen (Hornung, 2000a).

Für die Weiterentwicklung der kohärenten Kontrolle ist eine entscheidende Frage, wie man komplexe Systeme erfolgreich kontrollieren und darüber hinaus spektroskopische Information daraus gewinnen kann. Muß der Kontrollimpuls um so komplexer werden, je größer das System wird? Und liegt das Interpretations-Problem vielleicht in der Nichtlinearität vieler optimierter Vorgänge begründet? Kann man Vorgänge kontrollieren, die nichtlinear sind, aber keine molekulare Dynamik zeigen? Kann man, als ein anderes Extrem der Komplexität, biologische Systeme kontrollieren? Was lernt man aus dem Vergleich? Die vorliegende Arbeit widmet sich der Beantwortung dieser Fragen, und wählt dazu zwei Systeme, die sich dadurch auszeichnen, daß konventionelle spektroskopische Methoden deren ultraschnellen Energiefluß nur lückenhaft charakterisieren können.

Als nichtlinearer Prozeß ohne molekulare Dynamik wird die dramatische spektrale Verbreiterung von fs-Impulsen in extrem dünnen Lichtleitern gewählt (Abbildung 0.3). Die nichtlineare Optik, die Wechselwirkung des Lichts mit sich selbst, bewirkt hier, daß neue Farben entstehen, bis zu einem Superkontinuum optischer Frequenzen, das eine volle Oktave überspannt (Russel, 2003). Photonische Kristallfasern (Knight, 1996) und getaperte Fasern (Birks, 2000) haben Anwendung gefunden als neuartige Lichtquellen für hochstabile Frequenzkämme zur Messung optischer Frequenzen (Udem, 2002), für abstimmbare Spektroskopie (Paulsen, 2003) und für die Tomographie mittels optischer Kohärenz (Hartl, 2001). Methoden der kohärenten Kontrolle wurden bereits eingesetzt, um die Dispersion zu vermessen (Stobrawa, 2003) bzw. zu kompensieren (Omenetto, 2001), und um das Weißlicht zu optimieren (Mori, 2001; Reitze, 2002). Von theoretischer wie experimenteller Seite ist aber noch



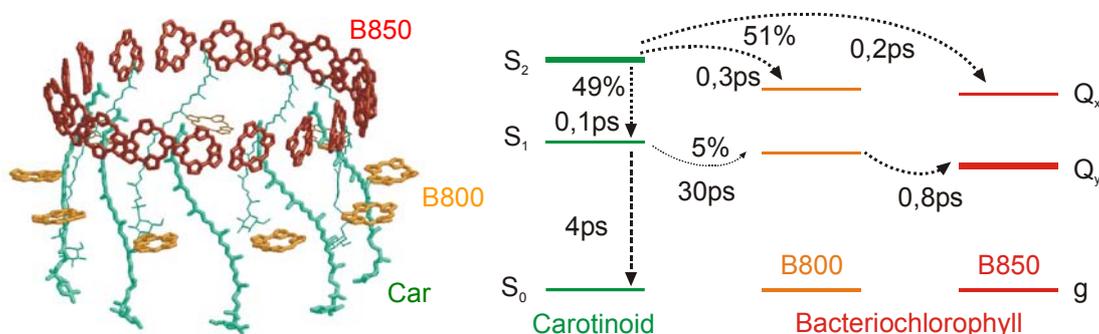
**Abbildung 0.3** Weißlichterzeugung aus fs-Impulsen in nichtlinearen optischen Fasern (Halterung links von der Mitte). Das Ausgangslicht der Faser wird durch ein Gitter zerlegt. Das Ausgangsspektrum überspannt eine volle optische Oktave von unter 500nm (blau) bis über 1000nm (infrarot), um zwei Größenordnungen breiter als das Eingangsspektrum.

nicht eindeutig der Mechanismus identifiziert, der die Energie vom Pumpspektrum zum Weißlicht umverteilt. Man kann sich zudem fragen, wie weit man das Spektrum der Lichtquelle nach Wunsch formen kann. Beide Fragen sind miteinander verknüpft und können mittels kohärenter Kontrolle der Weißlichterzeugung untersucht werden.

Will man auch das biologische Extrem eines komplexen Systems mit ultraschnellem Energiefluß suchen, um dort mit kohärenter Kontrolle anzusetzen, sollte der natürliche Ablauf der Photoreaktion schon grob bekannt sein. Hier wird die bakterielle Photosynthese gewählt, genauer deren Lichtsammelapparat, wo einige ganz entscheidende Fragen offen sind, die mit einer Reihe von Experimenten mit konventionellen und kontrollierenden Methoden bearbeitet werden sollen. Betrachtet man das exzellente Design der Lichtsammelkomplexe aus Purpurbakterien (Abbildung 0.4), ist eine kleine Ekstase durchaus angemessen: Hoch organisierte Strukturen (Deisenhofer, 1985; Mc Dermott, 1995) wandeln die durch das Licht geschaffene kurzlebige Anregung eines Moleküls mit nahezu perfekter Quanteneffizienz in ein stabiles elektrisches Potential um (Zinth, 1998; Sundström, 1999), das Vorbedingung zur Synthese chemischer Speicher ist. Trotz energetischer Unordnung (Agarwal, 2002) transferiert die enge Kopplung der Chromophoren die Anregungsenergie vom Carotinoid zum Bacteriochlorophyll mit Raten bis zu  $(200\text{fs})^{-1}$  (Macpherson, 2001) und zwischen den Bacteriochlorophyllen mit  $>(1\text{ps})^{-1}$  (Kennis, 1997) hin zum niedrigsten Singulettzustand des Komplexes. Sind solche Kettenreaktionen biologischer Systeme noch sensitiv auf die Phasenmodulation des Anregungsimpulses?

Gleichzeitig mit dem intermolekularen Energietransfer gibt es intramolekulare Energiewandlungen im Carotinoid (Yoshizawa, 2001; Billsten, 2002; Yoshizawa, 2003): Die interne elektronische Konversion wird in theoretischen Rechnungen an kürzeren Polyenen als Wellenpaketbewegung auf einem konischen Schnitt zweier Potentialflächen beschrieben (Domcke, 1997). Welche Kopplungen vermitteln die interne Konversion? Ist die interne Konversion auch in den biologisch relevanten längeren Carotinoiden durch eine Wellenpaketbewegung bestimmt?

Als Donoren in den Lichtsammelkomplexen geben die Carotinoide Rätsel auf. Überraschenderweise herrscht nicht einmal Konsens über die Anzahl elektronischer Zustände in Carotinoiden, geschweige denn deren Funktion (Christensen, 1999a; Polivka, 2003). In zeitaufgelösten Experimenten wurden zuletzt mehrere Signale der transienten Absorption diskutiert, die die Annahme einer Mehrzahl von



**Abbildung 0.4** Lichtsammelkomplex aus Purpurbakterien. Struktur der Chromophore Carotinoid (Car) und Bacteriochlorophyll (B850/B800) (Mc Dermott, 1995) und ein Schema des Energieflusses mit dessen prozentualer Aufteilung. Die Zeitkonstanten für den Transfer von Anregungsenergie zwischen den Molekülen liegen im Bereich einiger 100fs, ebenso wie die Konstanten der internen Konversion innerhalb eines Moleküls.

Desaktivierungskanälen erfordern könnten, mit Zeitskalen von 9fs (Cerullo, 2002) über 200fs (Fujii, 2003) bis 6ps (Papagiannakis, 2002). Verschiedene statische Methoden ergeben kein konsistentes Bild (Macpherson, 1998; Akimoto, 1999; Polivka, 2001; Furuichi, 2002; Walla, 2002); die grundlegende theoretische Voraussage einiger Zustände mit relevanten Symmetrien und Energien (Tavan, 1986) wird auch in neueren Rechnungen nicht zurückgewiesen (Hsu, 2001; Vaswani, 2003). Wie viele Zustände gibt es? Was ist ihre Position im Netzwerk der Desaktivierung? Haben sie eine natürliche Funktion?

Diese Fragen sind zudem relevant für die wichtigste natürliche Funktion der Carotinoide als Antioxidantien: Triplettzustände akzeptieren die Energie reaktionsfreudiger Sauerstoff-Radikale (He, 2001), oder schon deren Vorläufer, (Bacterio)Chlorophyll-Triplets, die bei einigen Prozent aller Anregungszyklen entstehen (Monger, 1976). Die Energie wird durch interne Konversion in harmlose Wärme verwandelt, genau wie überschüssige Anregung von Chlorophyll im Photosystem höherer Pflanzen (Jordan, 2001). Die Photosynthese-Forschung hat schließlich auch eine gewisse technische Bedeutung bei der Suche nach Solarzellen, die kein Silizium benötigen. In Nachahmung der Photosynthese werden künstliche Membranen auf Carotinoid-Porphyrin Grundlage (Bennett, 2002) oder Farbstoffe in TiO<sub>2</sub>-Filmen (O'Regan, 1991; Gregg, 2003) entwickelt.

## Strukturierung der Arbeit

Dissertationsschriften haben eine inhomogene Leserschaft zu gewärtigen: an erster Stelle Gutachter, später vor allem Nachfolger im Labor sowie Kollegen mit teilweise überlappenden Interessen, Freunde und Verwandte. Etwa in dieser Reihenfolge wird versucht, den Erwartungen gerecht zu werden. In etwa umgekehrter Reihenfolge wird zum Überblättern ermutigt.

Die relative Vielfalt der behandelten Phänomene – Femtobiologie, kohärente Kontrolle, nichtlineare Optik – bedingt, daß ein zusammenhängendes Theorie-Kapitel mit Exzerpten aller einschlägigen Lehrbücher kein wirklicher Lesegenuß, ja überfrachtet und sinnlos wäre. Auch ohne konventionelles erstes Kapitel wird dennoch versucht, sorgfältig in alle Methoden und Fragestellungen einzuführen, nämlich jeweils dort, wo diese für die Argumentation der Arbeit relevant werden. Über die Kapitel verteilt, gibt es zudem insgesamt sechs 'Kästen', die in Anlehnung an bewährte Formate des Wissenschafts-Journalismus einige Anknüpfungspunkte herausstellen oder, als Referenz für alle Kapitel, Standard-Techniken erläutern. Die verwendeten Lasersysteme werden im Technischen Anhang beschrieben.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit behandelt zwei Systeme, deren Schrödinger-Gleichungen in guter bis exzellenter Näherung bekannt und lösbar sind. An Rubidium-Atomen wird in Kapitel 1 das neuartige Phänomen einer Fresnel-Zonenplatte in der Zeit präsentiert. In diesem Demonstrationsexperiment wird die Methode der kohärenten Kontrolle anhand der open-loop Steuerung des Wegs vom Grund- zum angeregten Zustand im Zwei-Niveau-Atom eingeführt, wobei auf einer engen Analogie zur Beugungsoptik aufgebaut wird. In den folgenden Kapiteln wird kohärente Kontrolle im Wechselspiel mit Pump-Probe Spektroskopie benutzt, um Einblick in die Mechanismen von komplexen Systemen zu gewinnen. In Kapitel 2 wird die Entstehung eines Superkontinuums aus geformten Impulsen in extrem dünnen Wellenleitern, getaperten Fasern, erkundet. Mit der Variation einzelner Parameter im open-loop Experiment sowie mit optimal geformten Impulsen aus einem closed-loop Ansatz lassen sich einzelne Schritte der Weißlichterzeugung beobachten und beeinflussen.

Der zweite Teil befaßt sich mit den ersten Schritten der Photosynthese, wo viele Prozesse nur qualitativ mit theoretischen Vorstellungen verknüpft werden können. Kapitel 3 berichtet, wie es erstmals gelang, die natürliche Funktion eines biologischen Systems, nämlich den Energiefluß im Lichtsammelkomplex, durch die Anregung mit geformten Impulsen zu kontrollieren. Um ein mikroskopisches Bild zu entwerfen, sind tiefergehende Untersuchungen zu den strittigen Fragen von Anzahl und Funktion der elektronischen Zustände der Carotinoide vonnöten. In Kapitel 4 wird eine evolutionäre Target-Analyse für herkömmliche Pump-Probe-Spektroskopie entwickelt, um die existierenden Kanäle des Energieflusses zu charakterisieren. Kapitel 5 führt die kontrollierende Methode der Pump-deplete-probe Spektroskopie in die Frage nach der Aufteilung des Energieflusses im kurzlebigen absorbierenden Zustand der Carotinoide ein. Alle Beobachtungen des zweiten Teils werden in Kapitel 6 zusammengefasst und gipfeln in einem Modell der Carotinoide, das den Mechanismus der Kontrolle mit geformter Anregung, sowie eine Reihe von zuvor unvereinbar erscheinenden Beobachtungen der Literatur erklären kann.



# **ERSTER TEIL**

## **ATOMARE UND OPTISCHE SYSTEME**



# **Kapitel 1 Ein intuitiver Zugang zur kohärenten Kontrolle über Fresnel-Zonenplatten**

Kohärente Kontrolle mit geformten Laserimpulsen soll hier einmal als etwas sehr Einfaches und gelegentlich sogar Offensichtliches eingeführt werden. Dazu wird eine Analogie gezogen zwischen den Interferenzen der Huygens'schen Partialwellen in der Beugungsoptik und den Interferenzen von Wellenpaketen in Materie. Eine Fresnel-Zonenplatte konstruiert positive Interferenz durch Selektion der Amplituden bei geometrisch vorgegebenen Phasen (Fresnel, 1816). Kohärente Kontrolle nach Brumer und Shapiro erreicht positive Interferenz durch Modulation der Phasen bei gegebenen Amplituden (Brumer, 1986). Sollte man nicht auch eine atomare Anregung nach dem Selektionsprinzip von Fresnel kontrollieren können?

Die experimentelle Realisierung einer Fresnel-Zonenplatte in der Zeit illustriert einerseits die Analogie zwischen Beugungsoptik und kohärenter Kontrolle. Andererseits werden so anhand eines Systems mit vollständig bekanntem und berechenbarem Hamilton-Operator die Möglichkeiten der open-loop Kontrolle ausgelotet, indem der Weg vom Grund- zum angeregten Zustand gesteuert wird. Schließlich hat dieses Kapitel nebenbei den Charakter einer Einführung in die Konzepte und experimentellen Werkzeuge der kohärenten Kontrolle. Für die wohlbekanntesten technischen Grundlagen wird auf den Anhang verwiesen.

Das Experiment untersucht die schwache Anregung eines Zwei-Niveau-Systems mit gechirpten Impulsen. Interferenzen zwischen dem atomaren Dipol und der momentanen Frequenz des Laserfeldes rufen kohärente Transienten, Oszillationen der Amplitude des angeregten Zustands, hervor. Beiträge einzelner interferierender Wege lassen sich nicht nur ausblenden durch Amplituden-Filterung, sondern auch umpolen durch Phasen-Verschiebung. Mit ähnlichen Impulsformen wurde schon zuvor die transiente Anregung eines Zwei-Niveau-Systems verbessert (Dudovich, 2002a). Das Konzept der Fresnel-Zonenplatte andererseits wurde bereits auf die spektrale Fokussierung in der Obertonzeugung übertragen (Broers, 1992). Das Phänomen der zeitlichen Fresnel-Zonenplatte war bisher unbekannt.

Diese Experimente wurden mit der Impulsformung von der Seite des MPQ an der Universität Toulouse in Kollaboration mit Prof. B. Girard durchgeführt.

## 1.1 Mehrwegeinterferenz in Raum und Zeit

### 1.1.1 Zeitliche Wege: Kohärente Transienten

Die Anregung eines Zwei-Niveau-Systems mit resonanten Laserimpulsen scheint keine Überraschungen mehr bereitzuhalten. Sind die Impulse stark genug, um den Übergang zu sättigen, und ist die Impulsdauer deutlich kürzer als die Kohärenzzeit, wird die gesamte Besetzung Rabi-Oszillationen zwischen Grund- und angeregtem Zustand ausführen (Cohen-Tannoudji, 1996). Die letztendliche Besetzung im angeregten Zustand hängt empfindlich von der Übergangsstärke und der Energie der Impulse ab. Genau umgekehrt verhält es sich beim schnellen adiabatischen Transfer, der Anregung durch starke, aber gechirpte Impulse. Die atomaren Zustände werden mit dem Lichtfeld zu dressed-states gekoppelt, durch deren adiabatische Verschiebung mit dem Chirp der Laserfrequenz die gesamte Besetzung zum angeregten Zustand transferiert wird, ohne Oszillationen auszuführen und robust gegen Schwankungen der Laser-Parameter (Cohen-Tannoudji, 1996).

Es gibt schließlich das weniger bekannte Phänomen der kohärenten Transienten, das Ausgangspunkt dieses Kapitels ist. Es handelt sich hier um Oszillationen der angeregten Besetzung, die bei der Anregung mit gechirpten Impulsen weit unter der Sättigungsintensität auftreten (Zamith, 2001). Ist  $H_0$  der Hamilton-Operator des ungestörten Zwei-Niveau-Systems mit der Resonanzfrequenz  $\omega_{\text{eg}}$ , lautet die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t) = [H_0 + \mu \mathcal{E}(t)] \psi(t). \quad (1.1)$$

Das Dipolmoment  $\mu$  wechselwirkt mit dem mit  $\ddot{\varphi}_0$  gechirpten Laserfeld (vgl. den Kasten: (Geformte) ultrakurze Laserimpulse auf Seite 16), dem zusätzlich eine kleine Modulation aufgeprägt ist, die als  $\varphi_{\text{shaper}}(t)$  bezeichnet werden soll:

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{A}(t) \exp \left\{ i \left( \omega_0 t + \varphi_{\text{shaper}}(t) + \frac{1}{2} \ddot{\varphi}_0 t^2 \right) \right\} \quad (1.2)$$

Die Amplitude des angeregten Zustands folgt nach Störungstheorie der Gleichung

$$a_e(t) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \theta(t-t') \mathcal{A}(t') \exp \left\{ -i \left( [\omega_0 - \omega_{\text{eg}}] t' + \varphi_{\text{shaper}}(t') + \frac{1}{2} \ddot{\varphi}_0 t'^2 \right) \right\}. \quad (1.3)$$

Hier wird mithilfe der Heavyside-Funktion  $\theta$  über alle Beiträge vor dem Zeitpunkt der Messung  $t$  integriert, und zwar mit einer Amplitude  $\mathcal{A}(t')$  und einer oszillierenden Phase, die aus dem Chirp  $\propto \ddot{\varphi}_0$  mit der möglichen zusätzlichen Modulation  $\varphi_{\text{shaper}}(t)$  besteht. Eine numerische Integration von Gleichung (1.3) zeigt Oszillationen der Besetzung (Abbildung 1.2, Linie) (Zamith, 2001).

Was sich bei der Anregung mit gechirpten Impulsen im Zwei-Niveau-System abspielt, läßt sich besser verstehen, wenn man (1.3) umformt und die Fourier-Transformierte des elektrischen Feldes mit der Amplitude  $E(\omega)$  und der Phase  $\Phi(\omega)$  benutzt. Die Amplitude kann jetzt separiert werden in zwei Terme:

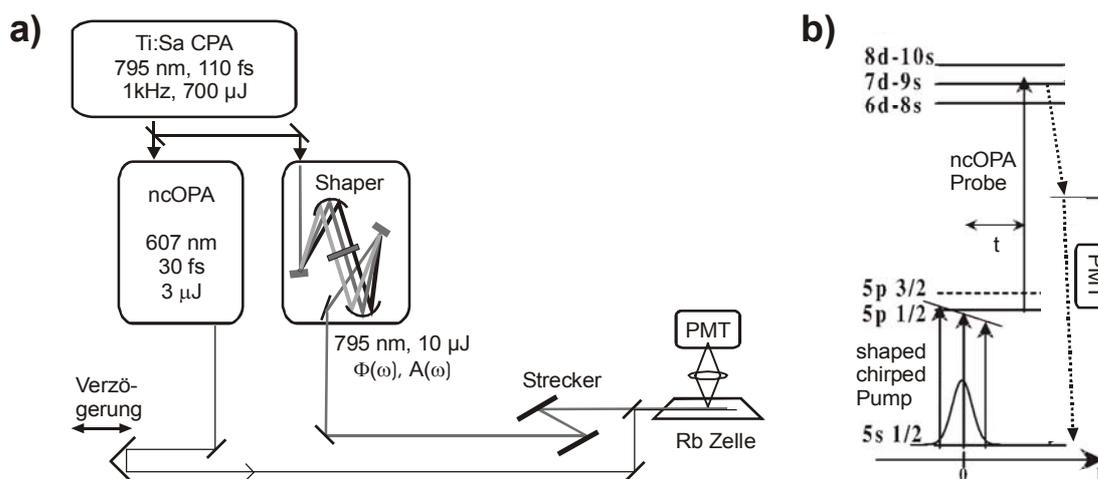
$$a_e(t) \propto \frac{1}{2} A(\omega_{eg}) + \frac{i}{2\pi} \oint_{-\infty}^{+\infty} d\omega \frac{\exp\{i((\omega - \omega_{eg})t + \Phi(\omega) - \Phi(\omega_{eg}))\}}{\omega - \omega_{eg}} A(\omega) \quad (1.4)$$

Der erste Term beschreibt einen Dipol, der mit der Amplitude  $A(\omega_{eg})$  angeregt wurde und nun mit  $\omega_{eg}$  schwingt. Das Hauptwertintegral des zweiten Terms umfaßt alle nichtresonanten Frequenzen mit den Amplituden  $A(\omega)$ , die im gecirpten Impuls von der Resonanzanregung zeitlich separiert sind, was zur Phasenverschiebung  $i(\omega - \omega_{eg})t$ , und somit zu Interferenzen führt. Die asymptotische Besetzung nach Beendigung der Wechselwirkung hängt im Falle der kohärenten Transienten allein von der Amplitude bei der Resonanz  $A(\omega_{eg})$  ab, doch in der Form der Transienten zeigen sich die Interferenzen des atomaren Dipols mit den verzögerten nichtresonanten Frequenzen des Laserfeldes.

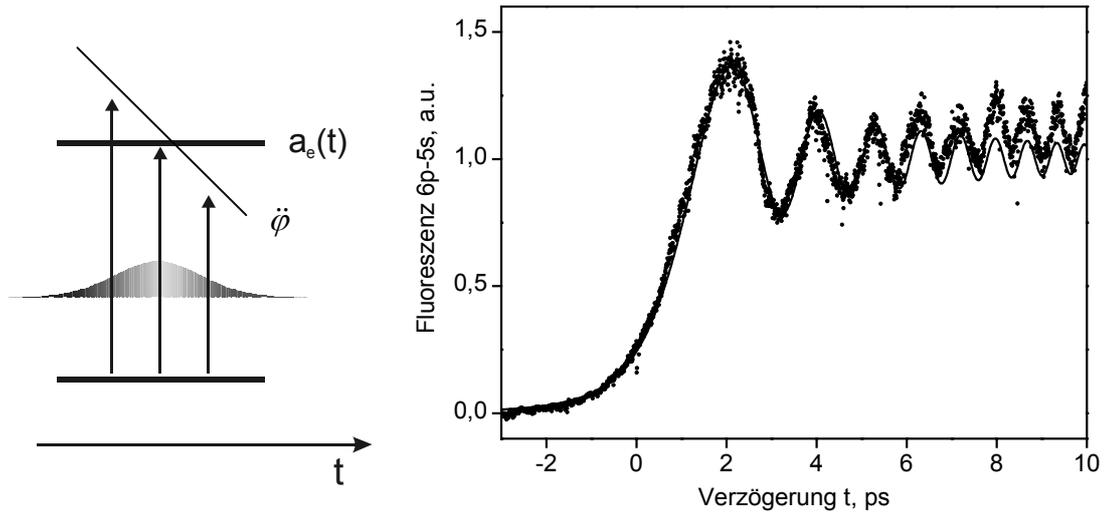
### 1.1.2 Experimenteller Aufbau für die kohärenten Transienten

Ein reales Zwei-Niveau-System findet man in der D-Linie  $5S_{1/2}$ - $5P_{1/2}$  von Rubidium-Atomen, die mit  $\lambda_{eg}=794,98\text{nm}$  im Abstimmbereich des Titan-Saphir-Lasers liegt. Dieser dient damit einerseits als Pumplichtquelle (Abbildung 1.1b). Bei einem Spektrum von  $9\text{nm}$  (FWHM) wird vernachlässigbar wenig Besetzung im benachbarten Zustand  $5P_{3/2}$  bei  $780\text{nm}$  erzeugt. Ein Teilstrahl des Lasers wird abgezweigt und erzeugt in einem nichtkollinearen optisch parametrischen Verstärker (ncOPA) Fourier-limitierte Impulse bei  $607\text{nm}$  mit  $30\text{fs}$  Impulsdauer (Riedle, 2000). Der Probeimpuls bringt einen Teil der angeregten Besetzung von  $5P_{1/2}$  zu hochliegenden Zuständen. Die Fluoreszenzkaskade zurück in den Grundzustand ist ein Maß der Besetzung im angeregten Zustand  $5P_{1/2}$ . Die Besetzung wird durch eine Verzögerung  $t$  zwischen Pump- und Probeimpuls zeitaufgelöst gemessen.

Der Pumpimpuls wird durch den Shaper geformt ( $\varphi_{\text{shaper}}(t)$ ) und mit einem



**Abbildung 1.1** a) Aufbau des Experiments und b) Termschema von Rubidium. Ein Titan:Saphir Lasersystem (vgl. den Technischen Anhang) liefert den Pumpimpuls, dessen Wellenlänge auf die D-Linie im Rubidium abgestimmt ist. Ein nichtkollinearer OPA (ncOPA) erzeugt den Probeimpuls, der die Besetzung des angeregten Zustands  $5p_{1/2}$  zeitverzögert abfragt. Die Fluoreszenzkaskade wird im Photomultiplier (PMT) gemessen. Der später zum Einsatz kommende Shaper wird im Kasten "Impulsformung mit dem Shaper" auf Seite 19 erläutert.



**Abbildung 1.2** Kohärente Transiente im Zwei-Niveau-System. Theorie (Linie) und Experiment (Punkte), normiert auf asymptotisches Niveau. Anregung der Rubidium D-Linie  $5s_{1/2}-5p_{3/2}$  bei 795nm mit negativem Chirp ohne weitere Modulationen  $\Phi'' = -9 \times 10^5 \text{ fs}^2$ ,  $\Delta\tau = 19,5 \text{ ps}$ . Die angeregte Besetzung  $|a_e(t)|^2$  wird über die Fluoreszenz aus höheren Zuständen gepopt. Sie zeigt die charakteristischen Oszillationen durch die Interferenz des atomaren Dipols mit der momentanen Frequenz des Laserfelds.

zusätzlichen Gitterpaar gestreckt ( $\ddot{\varphi}_0$ ). Der Shaper realisiert mit Gittern der Strichzahl  $d^{-1} = 1800 \text{ mm}^{-1}$  und Zylinderspiegeln der Brennweite  $f = 13,6 \text{ cm}$  eine Auflösung von  $0,26 \text{ nm/Pixel}$  mit einer 128-Pixel Doppelmaske (vgl. den Kasten "Impulsformung mit dem Shaper" auf Seite 19). Um das Phänomen der kohärenten Transienten hervorzurufen, muß in direkter Zeit-Frequenz-Entsprechung zu jedem Zeitpunkt ein praktisch monochromatisches elektrisches Feld anliegen. Dafür muß der Pumpimpuls auf eine Dauer wesentlich länger als das Fourier-Limit  $\Delta\tau_0$  gechirpt werden:  $|\Phi''| \gg \Delta\tau_0^2$ . Dann skaliert die Impulsdauer  $\Delta\tau$  linear mit dem Chirp in zweiter spektraler Ordnung  $\Phi''$ :

$$\Delta\tau = \Delta\tau_0 \sqrt{1 + \left( \frac{4 \ln 2 |\Phi''|}{\Delta\tau_0^2} \right)^2} \simeq \frac{4 \ln 2 |\Phi''|}{\Delta\tau_0} \quad (1.5)$$

und die momentane Frequenz  $\omega(t)$  ist:

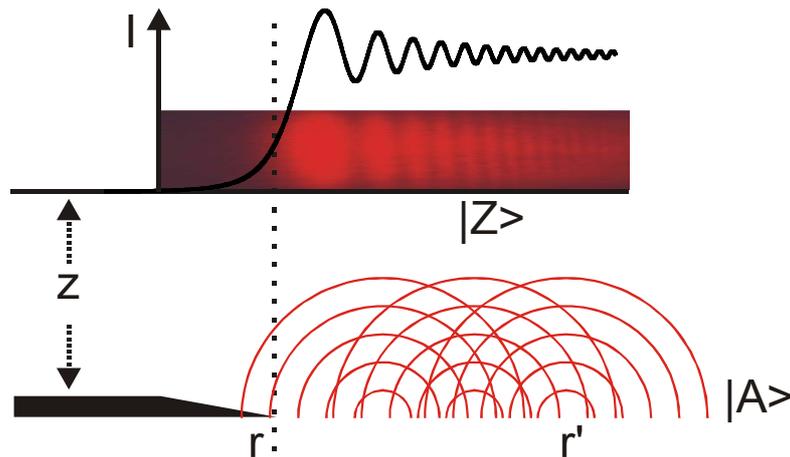
$$\omega(t) \simeq \omega_0 + \frac{1}{\Phi''} t. \quad (1.6)$$

Der Chirp wird durch einen Gitter-Strecker mit doppeltem Durchgang erreicht. Mit  $d^{-1} = 1800 \text{ g/mm}$  Gitterkonstante,  $\vartheta = 38^\circ$  Gitterwinkel und  $L = 37 \text{ mm}$  Abstand der Gitter ist der Chirp gegeben durch

$$\Phi'' = -2 \frac{L \lambda_0^3}{\pi c^2 d^2 \cos^3 \vartheta} = -9 \times 10^5 \text{ fs}^2. \quad (1.7)$$

Pump- und Probeimpuls werden ohne Fokussierung mit  $10 \mu\text{J}$  und  $3 \mu\text{J}$  Energie unter einem flachen Winkel in der Zelle gekreuzt. Diese wird bei  $70^\circ\text{C}$  gehalten, entsprechend einem Partialdruck von  $2,7 \text{ mPa}$  Rubidium.

Man beobachtet eine kohärente Transiente wie in Abbildung 1.2 gezeigt. Der Shaper ist hier inaktiv und die Anregung lediglich linear gechirpt. Der Nullpunkt zwischen



**Abbildung 1.3** Fresnel-Beugung. Vom nicht verdeckten Teil einer Wellenfront  $|A\rangle$  gehen Partialwellen aus, die am Beobachtungsschirm  $|Z\rangle$  interferieren. Dort nimmt die Intensität  $I$  im geometrischen Schatten exponentiell ab, während im Hellen Interferenzstreifen zu sehen sind. Die Intensitätskurve ist aus Gleichung (1.8) berechnet und die Ordinate passend zum Photo skaliert. (Photo der Beugung eines He-Ne-Laserstrahls an einer Rasierklinge mit freundlicher Erlaubnis von (Nave, 2003).)

dem Probeimpuls und dem auf  $\Delta\tau=19,5\text{ps}$  gestreckten Pumpimpuls ist experimentell nicht sinnvoll festzulegen. Die Skala der Amplitude ist theoretisch nicht zugänglich. Deswegen werden Nullpunkt, Amplitude und der genaue Wert des Chirp angefitet, um die theoretische Kurve zu berechnen. Der gefittete Chirp weicht nur um wenige Prozent von dem aus der Geometrie nach Gleichung (1.7) abgeleiteten Wert ab. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist sehr gut.

### 1.1.3 Räumliche Wege: Fresnel-Beugung

Betrachten wir nun für die Analogie mit der Fresnel-Zonenplatte die Beugung eines räumlich kohärenten Lichtstrahls an einer scharfen Kante vor einem Beobachtungsschirm. Um das resultierende Lichtfeld zu konstruieren, verteilt man auf der einfallenden Wellenfront  $|A\rangle$  viele einzelne Huygens'sche Sekundärwellen, deren Interferenzen am Beobachtungspunkt  $|Z\rangle$  das Beugungsmuster erzeugen (Born, 1965).

Nehmen wir an, der Schirm sei die Strecke  $z$  von der Kante entfernt (Abbildung 1.3). Wenn die Kante bis zur Position  $r$  in den Strahl geschoben wird, ist die Intensität  $I$  auf der Ausbreitungsachse des Lichts

$$I(r) \propto \left| \int_{-\infty}^{+\infty} dr' \theta(r'-r) A(r') \exp \left\{ i \frac{kr'^2}{2z} \right\} \right|^2 \quad (1.8)$$

Die Heavyside-Funktion beschreibt, welche Sekundärwellen nicht abgeschnitten werden und so mit der räumlichen Verteilung  $A(r')$  der einfallenden Wellenfront  $|A\rangle$  beitragen. Der letzte Term beinhaltet die geometrischen Phasen durch verschieden lange Laufstrecken. Das Integral über die Partialwellen ergibt die Intensität und ist im oberen Teilbild von Abbildung 1.3 aufgetragen. Im geometrischen Schatten nimmt die Intensität nicht abrupt sondern exponentiell ab, und im geometrisch offenen Teil sind Interferenzstreifen zu sehen. Ganz

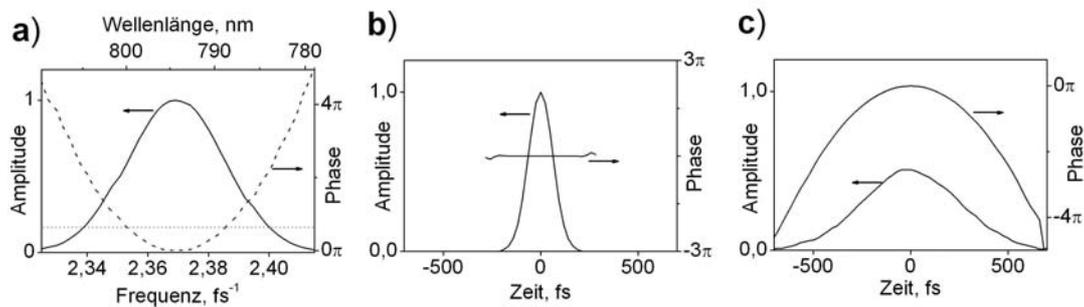
offensichtlich ist die Intensitätsverteilung der Fresnel-Beugung (Abbildung 1.3) eine enge Verwandte der angeregten Besetzung in einer kohärenten Transienten (Abbildung 1.2). Wesentlich ist, daß die Phasen der interferierenden Wege quadratisch von der Integrationsvariablen abhängen. Ersetzt man in Gleichung (1.3) zeitliche durch räumliche Variablen, und den Phasenvorfaktor  $\dot{\varphi}_0$  durch  $k/z$ , sind die kohärenten Transienten mathematisch identisch mit der Fresnel-Beugung nach Gleichung (1.8). Diese erstaunlich enge Analogie soll im Folgenden ausgebeutet werden, um den Ansatz der kohärenten Kontrolle zu veranschaulichen.

## (Geformte) ultrakurze Laserimpulse

Ein Laserimpuls läßt sich in der Zeit durch die Zentralfrequenz  $\omega_0$ , die Einhüllende  $\mathcal{A}(t)$  und die Phase  $\varphi(t)$  als Realteil von  $\mathcal{E}(t) = \mathcal{A}(t) \exp\{i\omega_0 t + i\varphi(t)\}$  beschreiben (Diels, 1996). Eine Fouriertransformation ergibt das E-Feld im Frequenzraum

$$E(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp\{-i(\omega + \omega_0)t\} \mathcal{E}(t) = A(\omega) \exp\{i\Phi(\omega)\}$$

mit der spektralen Phase  $\Phi(\omega)$  und dem Amplitudenspektrum  $A(\omega)$ . Die Halbwertsbreiten in der Zeit  $\Delta\tau_0$  und Frequenz  $\Delta\omega$  sind komplementäre Größen und durch das Bandbreitenprodukt  $\Delta\omega \cdot \Delta\tau_0 \geq 4 \ln 2$  verknüpft. Der für ein gegebenes Gaußförmiges Spektrum kürzestmögliche Impuls wird mit uniformen Phasen  $\varphi(t) \equiv \text{const}$ ,  $\Phi(\omega) \equiv \text{const}$  erreicht und heißt Fourier-limitiert. Ein Impuls heißt geformt, wenn die Phasen nicht uniform und/oder die Amplituden beschnitten sind. Jeder phasenmodulierte Impuls ist länger als der Fourier-limitierte.



**Abbildung Impulsformen:** a) Spektrale Amplitude (durchgezogen) mit Fourier-limitierter Phase (gepunktet) und positiv gechirpter Phase mit  $\phi'' = 1,5 \times 10^4 \text{ fs}^2$  (gestrichelt). b) Zeitdomäne, Fourier-limitierter Impuls. Das Spektrum ist zu jeder Zeit dasselbe, weil die zeitliche Phase homogen ist. c) Zeitdomäne, gechirpter Impuls. Der Chirp entzerrt die Farben: Erst niedrigere 'rote', dann höhere 'blaue' Frequenzen. Die Impulsdauer wächst von 105fs auf 408fs. Die Spitzenamplitude ist halbiert, die Spitzenintensität nur noch 25%. (Simulationen mit dem Lab2-Paket, [www.lab2.de](http://www.lab2.de))

Für Gauß'sche Spektren entspricht eine quadratische spektrale Phase  $\Phi(\omega) \propto \frac{1}{2!} \Phi'' (\omega - \omega_0)^2$  auch einer quadratischen zeitlichen Phase  $\varphi(t) \propto \frac{1}{2!} \dot{\varphi} t^2$ . Man spricht von negativem (positivem) Chirp ('Zwitschern'), wenn sich die momentane Frequenz  $\omega(t) = \omega_0 + \dot{\varphi} t$  über die Impulsdauer linear verringert (vergrößert).

## 1.2 Kontrolle der Mehrwegeinterferenzen

Beugungsmuster entstehen, wie oben beschrieben, durch Interferenz der Beiträge des Lichts von verschiedenen Punkten der einfallenden Phasenfront  $|A\rangle$  am Beobachtungspunkt  $|Z\rangle$ . Das Konzept zur Kontrolle der Interferenzmuster wurde schon vor knapp 200 Jahren eingeführt, als Arago und Poisson, inspiriert von Fresnels Theorie der Lichtausbreitung (Fresnel, 1816), die Fresnel-Zonenplatte erfanden: Um an einem gegebenen Punkt  $|Z\rangle$  maximale Intensität zu fokussieren, wird in den Lichtstrahl eine Maske eingefügt, die die Amplitude  $A(r')$  derjenigen Wege  $r'$  unterdrückt, deren Phasen  $\varphi(r')$  nach Gleichung (1.8) negativ zur Intensität  $I(|Z\rangle)$  beitragen:

$$\varphi(r') = \exp\left\{i \frac{kr'^2}{2z}\right\} > 0 \Rightarrow A(r') = 1 \quad (1.9)$$

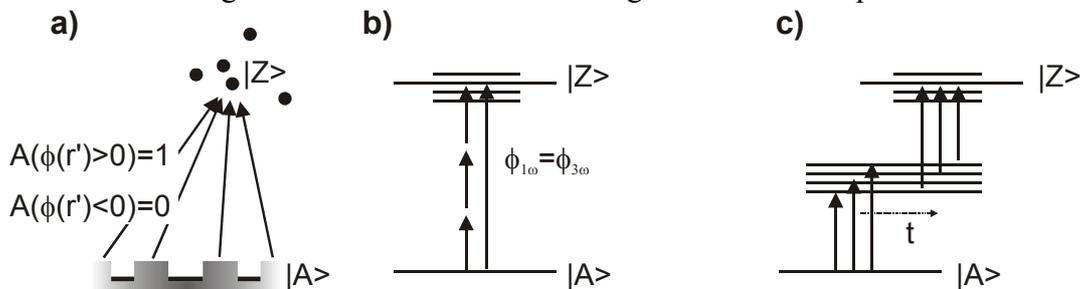
$$\varphi(r') = \exp\left\{i \frac{kr'^2}{2z}\right\} < 0 \Rightarrow A(r') = 0. \quad (1.10)$$

Die Gesamtintensität sinkt durch die eingefügte Zonenplatte, doch am Zielpunkt erhöht sich die Intensität durch die Abwesenheit der destruktiven Interferenzen.

Abstrahiert beeinflusst die Fresnel-Zonenplatte die Mehrwegeinterferenz, indem sie die Beiträge der verschiedenen Wege durch Modulation ihrer Amplituden und/oder Phasen derart einstellt, daß durch konstruktive Interferenz ein bestimmter Übergang  $|A\rangle \rightarrow |Z\rangle$  gegenüber einer Mannigfaltigkeit von Übergängen bevorzugt wird.

Molekulare Anregung andererseits beinhaltet bei geeignetem Laserspektrum auch Mehrwegeinterferenz, nämlich die der verschiedenen Anregungsprozesse vom molekularen Ausgangszustand  $|A\rangle$  zum Zielzustand  $|Z\rangle$  (Abbildung 1.4b). Denkbar ist zum Beispiel eine Interferenz von Ein-Photon- und Drei-Photonen-Anregungen, wie zuerst von Brumer und Shapiro diskutiert (Brumer, 1986). Die Anregung in den Zielzustand läßt sich gegenüber der zu benachbarten Zuständen selektieren, indem die Phasen der beiden Anregungswege, die durch unterschiedliche Verstimmung für jeden Zustand unterschiedlich sind, auf kohärente Interferenz für den Zielzustand eingestellt werden (Zhu, 1995).

Sowohl das althergebrachte als auch das neuartige Kontrollkonzept beruht auf der



**Abbildung 1.4** Kontrollierte Mehrwegeinterferenzen. a) Fokussierung der Beugungsmuster mit einer Fresnel-Zonenplatte. b) Selektive Anregung elektronischer Zustände durch phasenkontrollierte Ein-Photon- und Drei-Photonen-Laserfelder. c) Mehrere Anregungswege durch das breitbandige Spektrum eines fs-Impulses, mit möglicher Verzögerung  $t$  zwischen den Wechselwirkungen.

Erzeugung konstruktiver Interferenz alternativer  $|A\rangle \rightarrow |Z\rangle$  Übergänge. In der Fresnel-Zonenplatte werden bei gegebenen Phasen der Wege deren Amplituden entsprechend gefiltert, und im Brumer-Shapiro Schema bei gegebenen Amplituden die Phasen angepaßt. Im Folgenden soll mit einer zeitlichen Fresnel-Zonenplatte die direkte Analogie geschaffen werden, indem auch atomare Anregung durch Amplitudenfilterung entsprechend der Phasen kontrolliert wird.

Eine experimentelle Verwirklichung von kohärenter Kontrolle verlangt, wie in der Einleitung diskutiert, Laserimpulse, deren Dauer mit der relevanten molekularen Reaktionsdynamik vergleichbar ist, aber doch von hinreichend schmalen Spektrum, um selektiv in bestimmte Absorptionsbanden anzuregen. In Abbildung 1.4c) ist skizziert, wie eine Reihe der im Spektrum enthaltenen Frequenzen zu einer Reihe von Zwischenzuständen führt, die wieder mit verschiedenen Frequenzen zum gewünschten  $|Z\rangle$  und anderen Zuständen führen können. Mehrfache Wechselwirkung innerhalb eines einzigen, möglicherweise geformten Impulses führt also zur Interferenz alternativer Wege, die aus der Kombination verschiedener Frequenzen aus dem breitbandigen Spektrum entstehen. Die Kontrolle dieser Interferenzen ist eine Variante des Brumer-Shapiro Schemas (Brumer, 1986). Andererseits kann die molekülspezifische Dynamik für verschiedene Produktzustände jeweils anders zeitabhängige Franck-Condon-Fenster für eine zeitverzögerte sekundäre Wechselwirkung bieten. Die optimale Anpassung der Frequenzen und Verzögerungen des Laserfeldes an die Dynamik wird nach Tannor und Rice benannt (Tannor, 1986)(vgl. Abbildung 0.1). Auch bei zeitverzögerten Wechselwirkungen kann die Reaktion zusätzlich durch Interferenzen der während der Verzögerung weiterpropagierten Wellenpakete beeinflusst sein, je nach dem Fortschritt der Phasendekohärenz im entscheidenden Freiheitsgrad. Spätestens hier offenbart sich die Grenze der schlichten Gleichsetzung zwischen Beugung und kohärenter Kontrolle, denn im Molekül interferieren Wellenpakete aus Materie, mit vollkommen anders gearteten Dispersionsrelationen als Lichtwellen.

### 1.3 Eine Fresnel-Zonenplatte in der Zeit

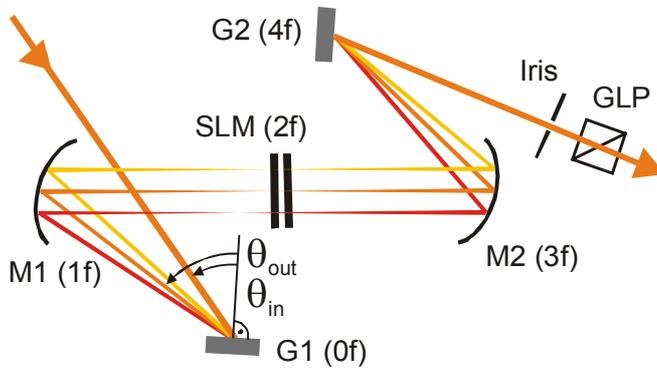
Da kohärente Transienten durch die Interferenz des atomaren Dipols mit den zeitverzögerten Anregungswegen zustande kommen, sollte sich die Form der Transiente leicht kontrollieren lassen. Zwei Kontrollstrategien werden im Folgenden mit der direkten (open-loop) Anwendung theoretisch berechneter Impulsformen verwirklicht: Durch Filterung der Amplituden  $\mathcal{A}(t)$  sollte man mißliebige Terme ausblenden können. Dies entspräche dem Konzept der Zonenplatte. Sodann müßte sich über die relative Phase  $\varphi(t) - \varphi(t(\omega_{eg}))$  der Interferenzbeitrag ausgewählter Anregungswege umpolen lassen.

#### 1.3.1 Der Shaper als Amplitudenfilter

Die Idee zur zeitlichen Fresnel-Zonenplatte ist in Abbildung 1.5 gezeigt: Immer wenn die kohärente Transiente des angeregten Zustands nach Gleichung (1.3) durch negative Interferenz zu sinken droht (Abbildung 1.5a), soll das Licht ausgeknipst werden (Abbildung 1.5b), bis wieder positive Interferenz und damit eine steigende Besetzungskurve vorliegt. Je mehr zeitliche Schnitte gemacht werden, desto mehr spektrale Intensität liegt trotz der insgesamt niedrigeren Energie bei der Resonanz an

## Impulsformung mit dem Shaper

Der 4-f-Shaper ist ein Gitterkompressor, der auf Nulldispersion justiert ist. Er kann durch Modulation in der Fourier-Ebene bei  $2f$  melodienartige Anordnungen der Farben des Lichts schaffen, die von einfachen Chirps über Mehrfachimpulse bis zu komplex strukturierten Formen reichen (Weiner, 2000).



ben wieder. Ein Glan-Laser-Polarisator (GLP) filtert alle gedrehten Polarisationen heraus. Da Phasenstrukturen auch die geometrische Ausbreitung des Lichts modifizieren (space-time-coupling), muß eine Irisblende räumlich filtern (Wefers, 1995).

**Abbildung 4-f-Shaper.**

Wegstrecken sind ab dem Auftreffen des Eingangsimpulses mit waagerechter Polarisation auf dem Gitter G1 gezählt. G1 steht im Fokus ( $f$ ) des zylindrischen Spiegels M1, der die dispersierten Farben kollimiert. Die Maske (SLM) steht in der Fourier-Ebene bei  $2f$ . M2 und G2 vereinigen die Far-

Die Maske arbeitet mit Polarisationsdrehung durch zwei unabhängige, streifenförmig diskretisierte Flüssigkristallelemente LC1 und LC2, die in  $\pm 45^\circ$  Orientierung zur einfallenden Polarisation auf den zwei Seiten eines transparenten Substrats aufgebracht sind. Für eine gewünschte Phase  $\Phi(\omega)$  and Amplitude  $A(\omega)$  setzt man

$$\begin{aligned}\Phi_{\text{LC1}}(\text{Pixel}(\omega)) &= 2\pi \times \text{mod}_{2\pi} \{ \Phi(\omega) + \arccos A(\omega) \} \\ \Phi_{\text{LC2}}(\text{Pixel}(\omega)) &= 2\pi \times \text{mod}_{2\pi} \{ \Phi(\omega) - \arccos A(\omega) \}\end{aligned}\quad (1.11)$$

Die Phasen werden derart auf das Intervall  $[0; 2\pi)$  umgebrochen, weil der absolute Phasenhub der Flüssigkristalle begrenzt ist. Wenn der eine Flüssigkristall den anderen kompensiert ( $\Phi_{\text{LC1}}(\omega) = \Phi_{\text{LC2}}(\omega)$ ), bleibt die Polarisation dieselbe, aber der optische Weg war länger, also wird die Frequenzkomponente retardiert. Mit  $\Phi_{\text{LC1}}(\omega) \neq \Phi_{\text{LC2}}(\omega)$  wird die Amplitude vermindert.

Die räumliche Dispersion in der Fourier-Ebene ist mit typischen Gittern der Strichzahl  $d^{-1} \sim 1200 \text{mm}^{-1}$ , Brennweiten  $f \sim 15 \text{cm}$  und  $100 \mu\text{m}$  breiten Pixeln:

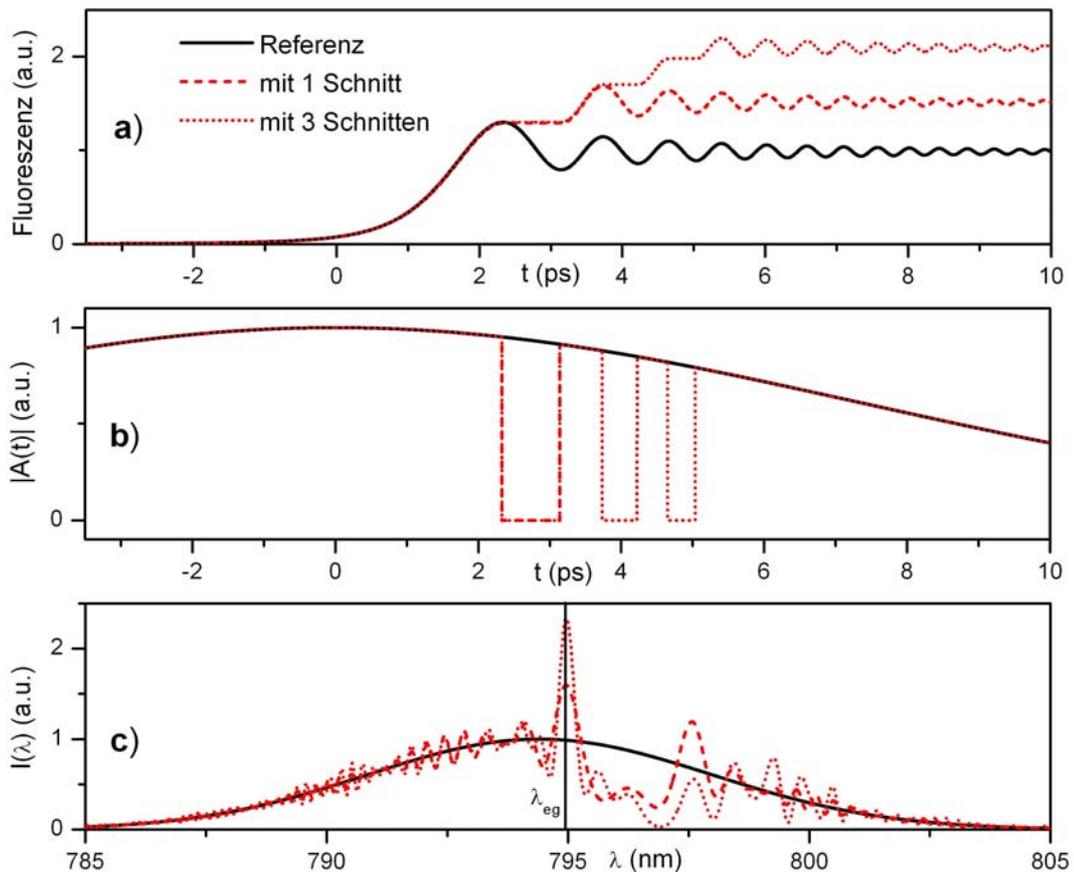
$$\alpha^{-1} = \frac{2\pi c d \cos \vartheta_{\text{out}}}{\lambda_0^2 f} \sim 10^{-5} \frac{\text{rad}}{\text{fs}} \frac{1}{\text{Pixel}} \quad (1.12)$$

Die effektive spektrale Auflösung des Shapers ist dann durch Aberrationen der Zylinderspiegel in off-axis Anordnung begrenzt, die eine einzelne Frequenzkomponente (Farbe) auf typisch  $130 \mu\text{m}$  (1,3 Pixel) fokussieren.

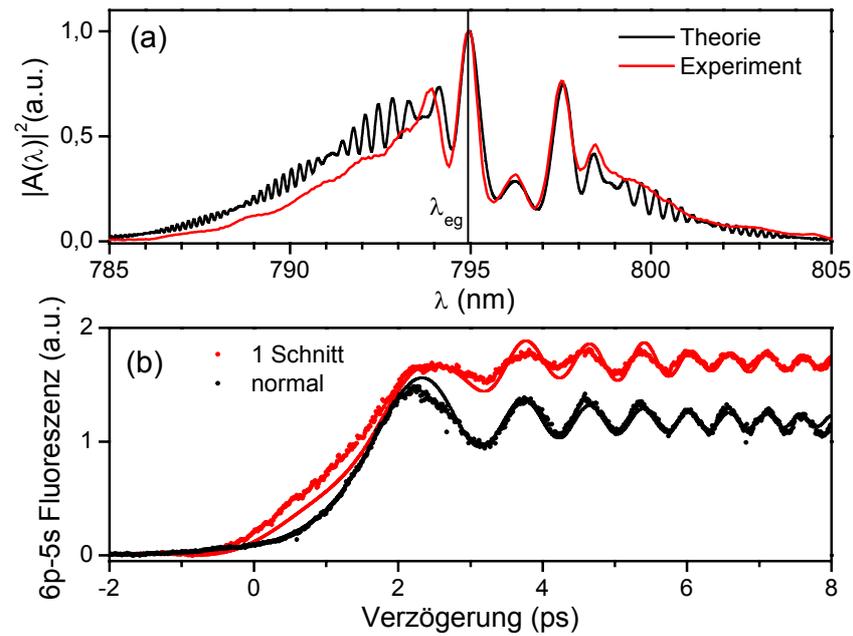
Es gibt strikte Grenzen der herstellbaren Impulsformen. Die minimale zeitliche Struktur der geformten Impulse wird vom Bandbreitenprodukt mit der Breite des Spektrums bestimmt, denn die Fourier-Transformation läßt sich nicht schlagen. Das Nyquist-Limit erlaubt über eine einzelne Frequenzkomponente maximal einen Phasensprung von  $\pi$ , weil sonst die Kontinuität der Phase nicht eindeutig ist. Das begrenzt z.B. den maximalen Chirp je nach Bandbreite auf etwa  $|\Phi''_{\text{max}}| \leq 1 \times 10^5 \text{fs}^2$ .

(Abbildung 1.5c). Weil nach Gleichung (1.4) nur die resonante Intensität zur asymptotischen Besetzung beiträgt, wird trotz verringerter Gesamtintensität mehr Besetzung transferiert. Zwar läßt sich nach dem sogenannten Emperor-without-clothes-theorem die absolute Anregung eines Ein-Photonen-Übergangs nicht optimieren (Brumer, 1989), wohl aber der Weg dorthin.

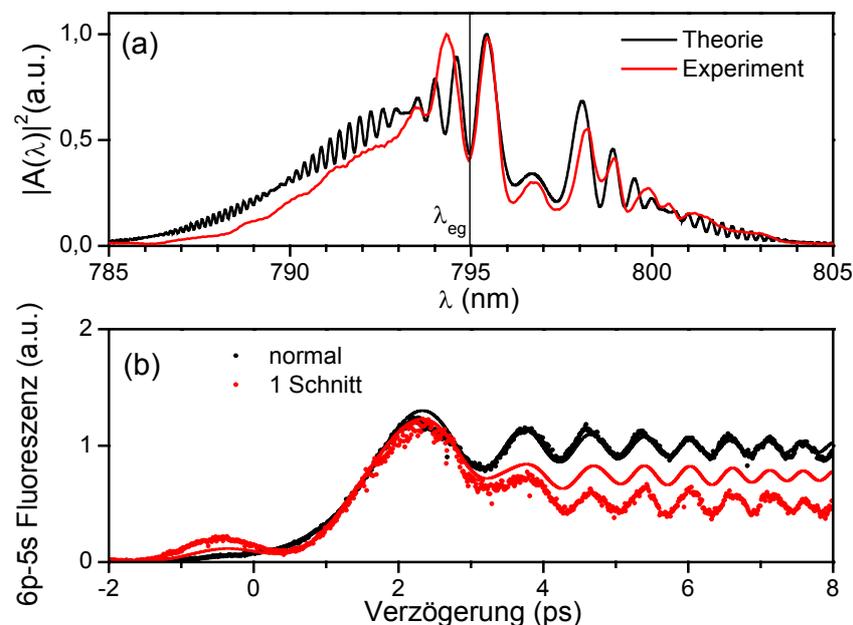
Zunächst wird allein mit dem Chirp, aber ohne weitere Modulationen, eine normale kohärente Transiente als Referenz aufgenommen (Abbildung 1.6b, schwarze Punkte). Der genaue Wert des Chirps, die Amplitude und der Zeitnullpunkt werden an der normalen Transiente angepaßt (Abbildung 1.6b, schwarze Linie). Es wird das Intervall destruktiver Interferenz identifiziert, das herausgeschnitten werden soll, und das entsprechende Spektrum berechnet (Abbildung 1.6a, schwarze Linie). Der Shaper wird nun benutzt, um das berechnete Spektrum möglichst gut zu realisieren. Da der Shaper ein passives optisches Element ist und nur wegschneiden, aber nicht zur Resonanz umverteilen kann, wird die Impulsenergie reskaliert. Man stellt die dem geformten Spektrum entsprechende Energie unter der des ungeformten Impulses ein. Das experimentell realisierte Spektrum weicht in den sehr feinen Modulationen, die mit der zeitlichen Schärfe der Schnittkanten korrelieren, vom theoretisch geforderten Spektrum ab (Abbildung 1.6a, rote Linie). Der Chirp, die Amplitude und der Zeitnullpunkt werden vom Fit der normalen Transiente unverändert übernommen zur Berechnung der zu erwartenden geformten Transiente. Dabei wird nicht das ideale, sondern das realisierte Spektrum verwendet. Die derart berechnete geformte Transiente hat also keine freien Parameter, beinhaltet aber die technischen Beschränkungen des realisierten Spektrums (Abbildung 1.6b, rote Linie).



**Abbildung 1.5** Idee der zeitlichen Fresnel-Zonenplatte. Anregung mit  $\Phi'' = -4,9 \times 10^5 \text{ fs}^{-2}$ ,  $\Delta\tau = 12,2 \text{ ps}$ . a) berechnete kohärente Transienten ohne Schnitte (schwarz) als Referenz, mit einem (rot gestrichelt) und drei Schnitten (rot gepunktet). b) Zeitliche Amplitude der Laserfelder. c) Spektrale Intensität der Laserfelder.



**Abbildung 1.6** Fokussierende Fresnel-Zonenplatte in der Zeit. Anregung mit  $\Phi'' = -4,9 \times 10^5 \text{ fs}^2$ ,  $\tau = 12,2 \text{ ps}$ . a) Spektren: theoretisch gefordert (schwarz), experimentell realisiert (rot). b) kohärente Transienten, berechnet (Linie) und gemessen (Punkte), jeweils ohne Filterung (schwarz) und mit gefiltertem Spektrum (rot).



**Abbildung 1.7** Zerstreende Fresnel-Zonenplatte in der Zeit. Anregung mit  $\Phi'' = -4,9 \times 10^5 \text{ fs}^2$ ,  $\tau = 12,2 \text{ ps}$ . a) Spektren: theoretisch gefordert (schwarz), experimentell realisiert (rot). b) kohärente Transienten, berechnet (Linie) und gemessen (Punkte), jeweils ohne Filterung (schwarz) und mit gefiltertem Spektrum (rot).

Die experimentelle Kurve (Abbildung 1.6b, rote Punkte) weicht nur geringfügig von der theoretischen Erwartung ab. Es wird somit erfolgreich eine Fresnel-Zonenplatte in der Zeit verwirklicht. Nach dem durch Impulsformung ausgeknipsten Intervall leben die Oszillationen wie gewünscht in Phase wieder auf.

Die experimentelle Messung ebenso wie die theoretische Erwartung unterscheiden sich allerdings vom Ideal aus Abbildung 1.5 darin, daß die Besetzung während des ersten destruktiven Intervalls nicht konstant bleibt, sondern doch leicht absinkt. Eigentlich müßte nämlich in Abbildung 1.5c auch eine spektrale Phase zusätzlich zur Parabel des Chirps aufgeprägt werden. Die Impulsformung hat sich aber auf den Realteil der Fourier-Transformation, die spektrale Amplitude, beschränkt und den Imaginärteil, die spektrale Phase, ganz vernachlässigt. Daher ist die Intensität während des destruktiven Intervalls nicht vollständig unterdrückt, wie in Abbildung 1.5b, sondern nur auf 27% des ungeformten Impulses abgesenkt (Degert, 2002). Wenn man das Intervall unterdrückter Anregung (vgl. Abbildung 1.5b) vom ersten destruktiven auf das benachbarte konstruktive Intervall verschiebt, sollte aus der fokussierenden eine zerstreue Fresnel-Zonenplatte werden. Das benötigte Spektrum ist wiederum stark moduliert, aber nicht schlicht verschoben (Abbildung 1.7), weil ja nach obigen Überlegungen resonante Intensität verringert werden muß. Bei der zerstreuen Zonenplatte gelingt es nicht ganz so gut, das geforderte Spektrum zu realisieren, und so weicht auch die Form der Transiente deutlicher von der theoretischen Erwartung ab, denn die Unterdrückung der Besetzung funktioniert eigentlich zu gut. Die spektrale Phase wurde wieder rein quadratisch belassen, was wieder die nicht perfekt weggeschnittene konstruktive Oszillation erklärt. Charakteristisch ist der Ansatz zu Oszillationen vor dem Zeit-Nullpunkt, also bevor auf der Resonanz angeregte Besetzung geschaffen wurde. Zusätzliche Experimente, die ausschließlich die Resonanz auf wenige Promille unterdrücken, zeigen bei minimiertem Gesamt-Signal eine vollkommen symmetrische Transiente, die asymptotisch zu verschwindender Besetzung zurückkehrt (Degert, 2002).

Die wesentliche experimentelle Begrenzung liegt in der endlichen Auflösung des Shapers. Mißt man ohne Zeitauflösung einfach nur die Breite der Auslöschung der atomaren Anregung, erhält man eine Auflösung des Shapers von 0,3nm. Dieser Wert glättet die Flanken der experimentell realisierbaren gefilterten Spektren.

### 1.3.2 Der Shaper als Phasenmodulator

Statt einzelne interferierende Wege auszublenden, soll nun versucht werden, einzelne Beiträge bei unveränderter Amplitude umzupolen, indem ihre relative Phase verschoben wird.

Man schätzt zunächst ab, wie eine im Bereich  $\delta\omega$  lokalisierte spektrale Modulation auf das zeitliche E-Feld abgebildet wird. Nach der Frequenz-Zeit-Entsprechung des starken Chirps erwartet man eine zeitliche Modulation

$$\delta\tau = \Phi'' \delta\omega \quad (1.11)$$

Andererseits sind die beiden Größen komplementär und durch die Unschärferelation

$$\delta\tau \cdot \delta\omega \geq 4 \ln 2 \quad (1.12)$$

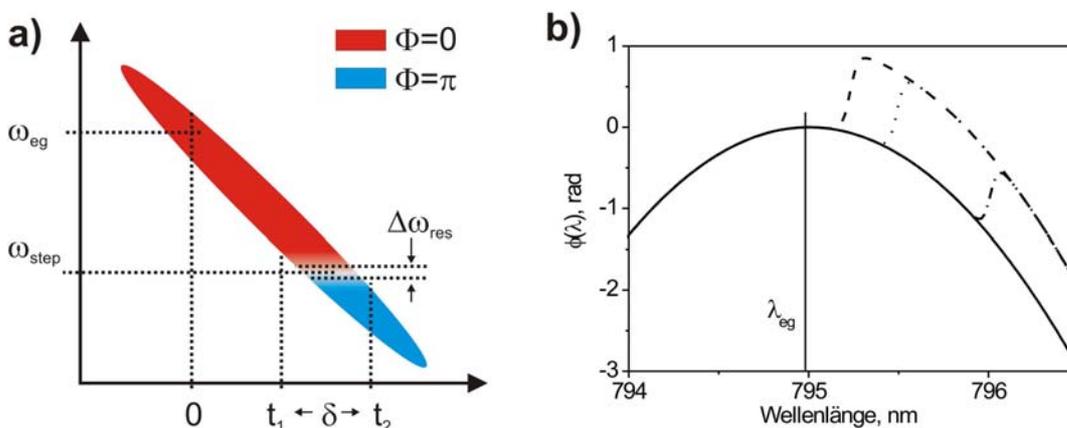
verknüpft. Einsetzen und Auflösen ergibt den minimalen zeitlichen Bereich, auf den sich jede spektrale Modulation mindestens auswirkt (Sun, 1998; Geindre, 2001):

$$\delta\tau \geq \sqrt{4 \ln 2 |\Phi''|} \quad (1.13)$$

Mit  $\Phi'' = -9 \times 10^5 \text{ fs}^2$  ist  $\delta\tau = 1,6 \text{ ps}$ . Die wesentlichen Größen sind in Abbildung 1.8a erläutert: Der Durchgang durch die Resonanz  $\omega_{\text{eg}}$  definiert den zeitlichen Nullpunkt  $t=0$ . Bei  $\omega_{\text{step}}$  wird die spektrale Phase umgepolt und springt von 0 auf  $\pi$ . Mit der Auflösung des Shapers von  $0,3 \text{ nm}$  oder  $\Delta\omega_{\text{res}} = 5 \times 10^{-4} \text{ rad/fs}$  ergeben sich spektrale Phasenfunktionen mit einem geglätteten Sprung wie in Abbildung 1.8b. Die Schärfe des Phasensprungs in den zeitlichen Phasenfunktionen ist allerdings weniger durch die Auflösung des Shapers als durch den minimalen Übergangsbereich  $\delta\tau$  limitiert. Dessen Ursprung nach Gleichungen (1.11) bis (1.13) kann eine Skizze wie Abbildung 1.8a jedoch nicht korrekt wiedergeben. Im Experiment mit den modulierten Phasen werden die kohärenten Transienten in der Tat phaseninvertiert (Abbildung 1.9a-d). Der Übergangsbereich  $\delta\tau = t_2 - t_1$  läßt sich direkt am Übergang der Phase der Oszillationen relativ zur ungeformten, normalen kohärenten Transiente (schwarz gepunktet) ablesen. Bis  $t_1$  noch in Phase, sind die Transienten ab  $t_2$  genau invertiert. Die Verschiebung des Phasensprungs um ein einziges Pixel ( $\Delta\omega_{\text{pixel}} = 4 \times 10^{-4} \text{ rad/fs}$ ) verschiebt den Übergangsbereich ( $t_1, t_2$ ) um  $\Phi'' \Delta\omega_{\text{pixel}} = 730 \text{ fs}$ , was in der kohärenten Transienten leicht zu detektieren ist. Würde man den Phasensprung über die Resonanz hinaus verschieben, wäre auch die Phase der Resonanz invertiert (vgl. Gleichung (1.4)) und die kohärente Transiente wäre identisch zur ungeformten.

Die theoretischen Kurven berücksichtigen, daß im Shaper, in der Ebene der Flüssigkristallmaske, der Phasensprung eine Beugungskante darstellt. Das Licht wird gestreut, so daß trotz nomineller Phasenmodulation auch die Amplituden der Wellenlängen im Bereich der Auflösung von  $0,3 \text{ nm}$  um den Sprung herum unterdrückt werden. Dieser Artefakt des 4-f-Shapers ist als Phasen-Amplituden-Konversion wohlbekannt (Wefers, 1995).

Man kann die phasenmodulierten kohärenten Transienten als Methode des time-division-multiplexing auffassen. Durch den starken Chirp wird die nicht unmittelbar meßbare spektrale Phase abgebildet auf die zeitliche Phase, die interferometrisch als kohärente Transiente gemessen wird. Ein verwandtes Verfahren wurde verwendet, um umgekehrt das zeitliche E-Feld eines THz-Impulses auf das Spektrum eines sichtbaren Impulses abzubilden (Sun, 1998). In unserem Fall kann man, durch den Vergleich mit den Lösungen der Schrödinger-Gleichung, den Sprungpunkt  $\omega_{\text{step}}$  und die Sprunghöhe ermitteln, und zwar nicht nur auf der Resonanz, sondern über das

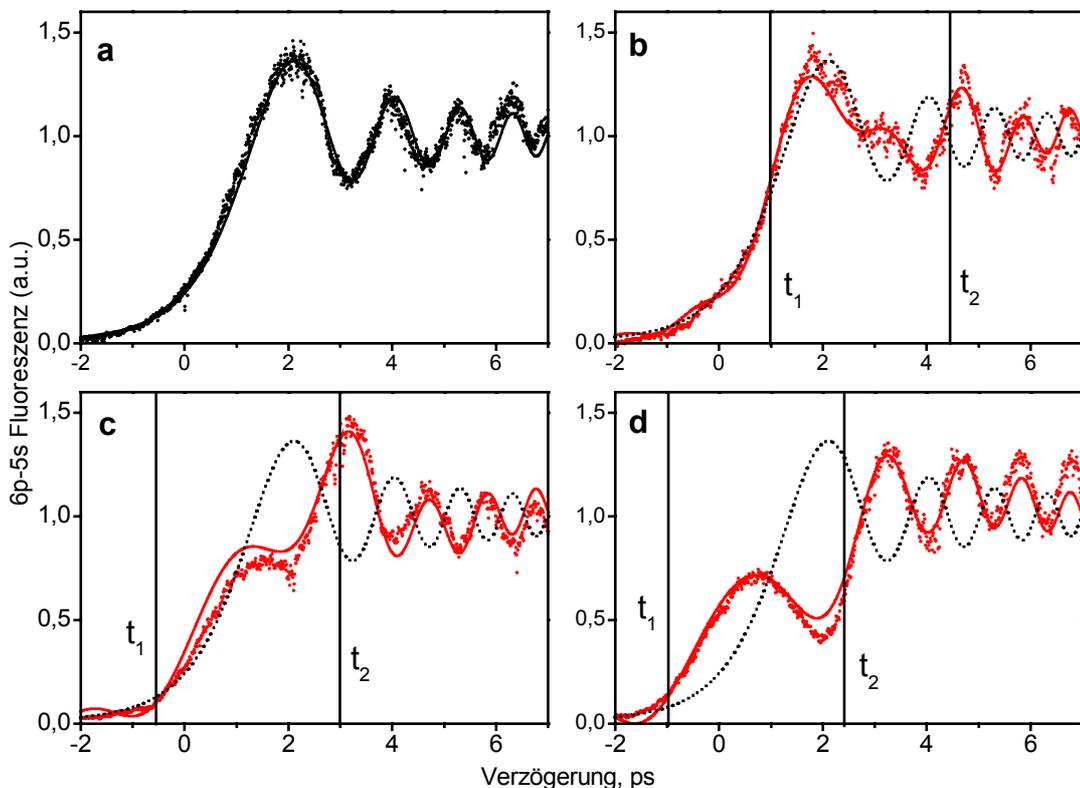


**Abbildung 1.8** Gechirpter Impuls mit Phasensprung. a) Ein minimales Übergangsbereich  $t_1$  bis  $t_2$  um die Sprungfrequenz  $\omega_{\text{step}}$  (weitere Größen siehe Text). b) Spektrale Phasen für normalen Chirp (durchgezogen) und für Phasensprünge vier (Strichpunkt), zwei (gepunktet) und ein (gestrichelt) Pixel von der Resonanz.

gesamte Spektrum des Lasers. Die Sprunghöhe ergibt sich aus der Phasenlage der geformten relativ zur normalen kohärenten Transienten und ist in den hier gezeigten Transienten, wie gewünscht, genau  $\pi$ . Die Abweichung der spektralen Phasenfunktion vom ideal scharfen Sprung ist im Prinzip auch an der Transiente abzulesen. Eigentlich ist zwar aufgrund der indirekten Impulsformung im Fourier-Raum eine Phasenmodulation über das gesamte Spektrum viel besser geeignet, einen scharfen zeitlichen Sprung zu erreichen, als der simple spektrale Sprung. Allerdings ist schon mit den spektralen Phasenfunktionen aus Abbildung 1.8b der minimale zeitliche Übergangsbereich  $\delta\tau$  erreicht.

Die phasenkontrollierten kohärenten Transienten haben keine direkte Entsprechung in den bekannten Phänomenen der räumlichen Beugungsoptik. Die Inversion der Interferenz-Streifen wäre aber zu beobachten, wenn man einzelne Fresnel-Zonen mit einer Phasenverschiebung belegte, zum Beispiel mit derselben Maske wie der im Shaper.

Was haben die Experimente an den kohärenten Transienten gezeigt? Erstens, wie sich mit dem Phänomen der zeitlichen Fresnel-Zonenplatten eine direkte Analogie zwischen kohärenter Kontrolle und räumlicher Beugung herstellen läßt. Zweitens, daß die Kontrolle eines einfachen Parameters der 'Photoreaktion', der Besetzung im angeregten Zustand während eines Zeitintervalls, ein komplex geformtes Spektrum erfordert hat, das sich gut genug für eine qualitativ erfolgreiche Steuerung realisieren ließ. Die Abweichungen von der idealen kontrollierten Transienten wurden der unzureichend präzisen Realisierung der berechneten Phasen- und Amplituden-Formung zugewiesen. Bereits am Atom zeigen sich die Grenzen eines exakten Vergleichs zwischen Theorie und Experiment. In komplexeren Systemen als dem



**Abbildung 1.9** Phasenkontrollierte kohärente Transienten. Theorie (durchgezogen) und Messung (Punkte): a) normale Transiente. Phasensprünge bei b) vier; c) zwei; d) einem Pixel von der Resonanz, entsprechend einem Versatz um  $4 \times 10^{-4} \text{ rad/fs}$  pro Pixel. In den Teilbildern b)-d) ist die normale Transiente a) schwarz gepunktet wiedergegeben.

Zwei-Niveau-Atom wird weder die Theorie dieselbe Genauigkeit erreichen noch das System sich vergleichbar robust gegen Abweichungen von der idealen Impulsform verhalten. Man kann dann entweder ganz auf komplex geformte Impulse verzichten, und nur die Abhängigkeit von einfachen optischen Parametern wie z.B. dem Chirp testen. Diese Strategie hat den Vorteil, daß man eine gute Vorstellung hat, welcher Mechanismus induziert werden könnte, was umgekehrt heißt, daß viele Mechanismen von vornherein nicht möglich sind. Alternativ verzichtet man auf das edle open-loop Konzept und benutzt eine closed-loop Optimierung (Judson, 1992), um Impulsformen zu finden, die einzelne Parameter der Photoreaktion ansprechen können.

Im Rest der Arbeit werden die Strategie der Variation einzelner optischer Parameter und der closed-loop Ansatz beide im Wechsel angewandt, um Spektroskopie mittels kohärenter Kontrolle an komplexen Systemen zu implementieren. Erst die Kombination der Methoden ist ein mächtiges spektroskopisches Instrument.



# Kapitel 2 Der spektrale Energiefluß zum Superkontinuum und seine Kontrolle

Nichtlineare Wechselwirkungen sind ein Klassiker der kohärenten Kontrolle, weil *per se* mehrere Wege vom Ausgangs- zum Zielzustand existieren, die sich zur Phasenkontrolle anbieten. Meist wurden nichtlineare Prozesse an Molekülen behandelt, wie die Erzeugung hoher Harmonischer (Bartels, 2000). In diesem Kapitel werden rein optische Nichtlinearitäten kontrolliert, auf denen eine technisch relevante Lichtquelle beruht (Hartl, 2001; Udem, 2002).

Wenn Femtosekunden-Impulse auf eine Strahltaile von Mikrometern gezwängt werden, erzeugen Mischprozesse über die nichtlineare Polarisierung des Mediums neue Frequenzen und schließlich ein Superkontinuum mit einem Spektrum, das ein volle Oktave von Frequenzen umfaßt. Genau welche Mischprozesse relevant sind, ist Gegenstand der folgenden Experimente. Ein besonders homogenes Superkontinuum entsteht in nichtlinearen Fasern, wo Modenquerschnitte von wenigen  $\mu\text{m}^2$  mit Wechselwirkungslängen bis zu Metern kombiniert werden können (Russel, 2003). In den bekannteren und besser untersuchten photonischen Kristall-Fasern läuft das Licht in einer Geometrie aus Quarzglas mit mikroskopischen Luftlöchern (Knight, 1996), was den Bereich anomaler Dispersion bis zur Titan:Saphir-Fundamentalen verschiebt und breites Weißlicht erzeugt (Ranka, 2000; Wadsworth, 2002). Als Mechanismus schlagen Husakou und Herrmann vor, daß sich zuerst Solitonen bilden, die sukzessive den infraroten Spektralbereich überstreichen (Husakou, 2001). Jedes Soliton soll mit derjenigen sichtbaren Strahlung koppeln (Akhmediev, 1995), die im Bereich normaler Dispersion mit derselben Gruppengeschwindigkeit kopropagiert, so daß schließlich ein Superkontinuum entsteht. Starke Hinweise, daß Solitonen eher als Selbstphasenmodulation entscheidend sind, wurden experimentell in Spektrum (Genty, 2002; Herrmann, 2002; Ortigosa-Blanch, 2002) und zeitlicher Struktur (Dudley, 2002b) des Weißlichts gefunden.

Nun ist ein Grenzfall photonischer Kristall-Fasern ein zentraler Quarzglas-Strang, der von dünnen Stegen in der Luft gehalten wird. Diese Geometrie läßt sich einfacher erzeugen, indem eine Standardfaser aus der Telekommunikation über einer Flamme extrem dünn gezogen wird. Auch mit diesen 'tapered fibers' werden spektrale Spannweiten von über einer Oktave beobachtet (Birks, 2000; Wadsworth, 2002).

Hier sollen mit einem Shaper vor dem Fasereingang die Anfangsbedingungen der nichtlinearen Wechselwirkung kontrolliert werden, um durch open- und closed-loop

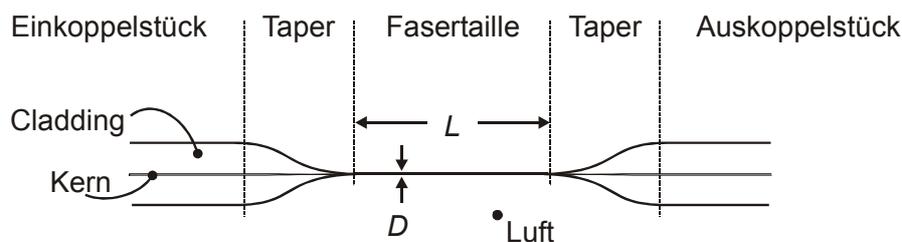
Experimente den spektralen Energiefluß zu analysieren. Diese Experimente wurden mit der Impulsformung von Seiten des MPQ an der Universität Bonn in Kollaboration mit Prof. H. Gießen durchgeführt. Anhand der spektralen und zeitlichen Struktur wird gezeigt, daß auch in getaperten Fasern Solitonen am Ursprung der Weißlichterzeugung stehen. Das Aufprägen eines zusätzlichen Chirps ermöglicht, die Bildung und Ausbreitung der Solitonen in Echtzeit zu verfolgen. Darüber hinaus wird im closed-loop Ansatz erfolgreich die Erzeugung einzelner Farben optimiert. So kann erstmals die Kopplung der Solitonen mit bestimmten sichtbaren Frequenzen direkt beobachtet werden. Zudem wird die Kombination aus Shaper und getaperter Faser zu einer elektronisch abstimmbaren Lichtquelle mit direkten spektroskopischen Anwendungen (Paulsen, 2003). Schließlich hat die Beobachtung des fundamentalen Soliton-Mechanismus (negative) Konsequenzen für Vorschläge zur Erzeugung von Ein-Zyklus-Impulsen durch geformte nichtlineare Wechselwirkung (Kalosha, 2002).

## 2.1 Weißlicht aus getaperten Fasern

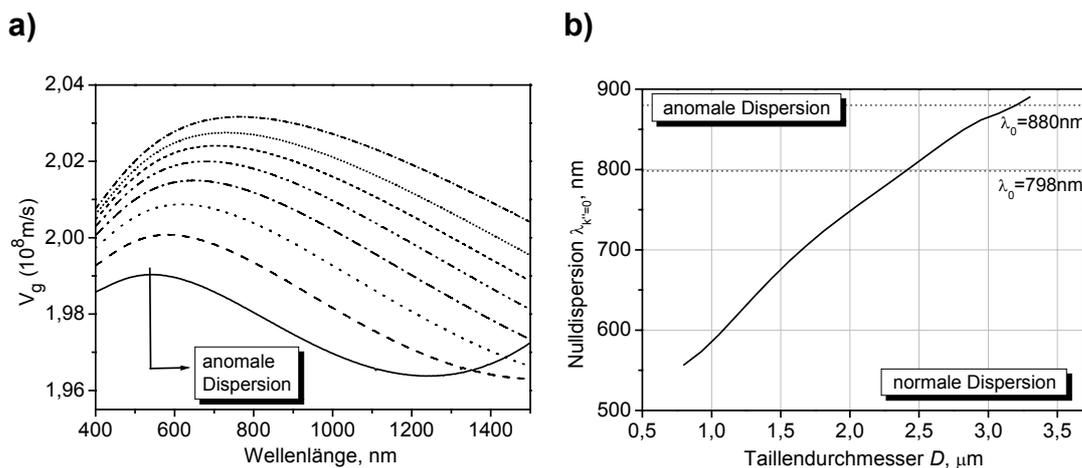
### 2.1.1 Charakterisierung getaperter Fasern

Getaperte Fasern werden aus üblichen Telekommunikations-Fasern (Corning SMF-28) über einer Bunsenbrenner-Flamme gezogen. Die Kunst der Ziehprozedur, Wahl der Flammgase etc. wird in der Diplomarbeit von Jörn Teipel beschrieben (Teipel, 2003). Das Dickenprofil einer getaperten Faser besteht aus einem  $\sim 15\text{cm}$  langen Einkoppelstück normaler SMF-28-Faser, einem  $\sim 1\text{cm}$  langen Verjüngungsabschnitt oder 'Taper' im engeren Sinne, der  $L=1\text{-}9\text{cm}$  langen Fasertaille, und wieder einem Taper und Auskoppelstück (Abbildung 2.1). Die SMF-28 Faser leitet das Licht normalerweise im  $8,2\mu\text{m}$  messenden Kern mithilfe des vergleichsweise kleinen Sprungs im Brechungsindex zwischen Kern und Cladding. Ist der Taper hinreichend lang (einige mm), geht diese Kern-Mode adiabatisch über in die Tailen-Mode, weil das Einkoppelstück die Modensymmetrie festlegt (Wadsworth, 2002). In der Taille wird das Licht im nun  $D=1\text{-}3\mu\text{m}$  dünnen Material des Cladding durch Totalreflexion an der Oberfläche zur umgebenden Luft geleitet. Evaneszente Modenflügel propagieren in Luft. Jeder Modenübergang bedingt Verluste von rund 20%, weitere Energie wird in der Taille durch Streuung an Staub und Oberflächenrauigkeiten verloren. Das beschriebene Dickenprofil wird aus dem Beugungsmuster eines He-Ne-Laserstrahls abgeleitet, wobei die intuitiv erwartete  $\text{sinc}^2$  Funktion wegen der Transparenz der Faser etwas modifiziert ist (Butler, 1998).

Der Taillendurchmesser  $D$  bestimmt durch den Anteil der Luft am Modenquerschnitt



**Abbildung 2.1** Geometrie getaperter Fasern. Typische Taillendurchmesser sind  $D=1\text{-}3\mu\text{m}$  bei einer Tailllänge  $L=1\text{-}9\text{cm}$ . Die Ein- und Auskoppelstücke sind typisch  $15\text{cm}$  lang, die Übergänge der Taper etwa  $0,5\text{cm}$ .



**Abbildung 2.2** Dispersion in der Fasertaille. a) Berechnete Gruppengeschwindigkeiten. Von oben nach unten sinkt der Taillendurchmesser von  $D=2,4$  auf  $1,0\mu\text{m}$  in Schritten von  $0,2\mu\text{m}$  (Rechnung von D. Meiser). b) Nulldispersions-Wellenlänge, also das Maximum der Kurven in a). Bei gegebener Taille  $D$  ist die Dispersion ist für alle Wellenlängen oberhalb der Kurve anomal. Die benutzten Pumpwellenlängen  $\lambda_0=880$  und  $797\text{nm}$  sind eingezeichnet.

den effektiven Brechungsindex und die Dispersion. Eine Berechnung der Gruppengeschwindigkeit  $v_g = \frac{d\omega}{dk}$  für verschiedene Taillendurchmesser findet sich in Abbildung 2.2a. Die Steigung ist im gesamten Nahinfraroten negativ. Die Dispersion

$$k'' = \frac{\partial}{\partial \omega} \left( \frac{1}{v_g} \right) = -\frac{1}{v_g^2} \frac{\partial v_g}{\partial \omega} = \frac{1}{v_g^2} \frac{\lambda^2}{2\pi c} \frac{\partial v_g}{\partial \lambda}. \quad (2.1)$$

ist somit anomal. Je dünner die Fasertaille, desto weiter verschiebt sich der Nulldispersionspunkt  $\lambda_{k''=0}$  ins Sichtbare (Abbildung 2.2b). Alle längeren Wellenlängen erfahren negative, anomale Dispersion. Erst im mittleren IR wird die Dispersion wieder positiv, also normal.

Nehmen wir eine typische Taille von  $D = 2\mu\text{m}$  an, so ist die effektive Modenfläche im Fasermaterial etwa  $A_{\text{eff}} = 1/2 A = \pi/8 D^2 \approx 2\mu\text{m}^2$  (Hasegawa, 2003). Schon mit unverstärkten Impulsen aus dem Oszillator von  $E = 2\text{nJ}$  Energie bei  $\Delta\tau = 120\text{fs}$  Impulsdauer ist die Leistungsdichte im Material der Taille

$$I = \frac{E}{A_{\text{eff}} \Delta\tau} \sim 0,4 \text{ TW/cm}^2. \quad (2.2)$$

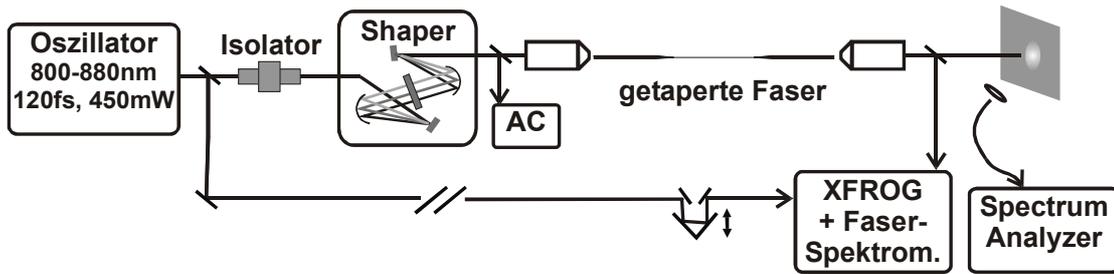
Der nichtlineare Brechungsindex von Quarzglas ist, zum Vergleich,

$$n_2 = 3,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{TW}. \quad (2.3)$$

Der Brechungsindex  $n = n_0 + n_2 I$  wird zu einem Anteil von  $n_2 I / n_0 \sim 10^{-4}$  vom Lichtfeld moduliert, das so mit sich selbst in Wechselwirkung treten und neue Frequenzen erzeugen kann.

### 2.1.2 Weißlicht mit Oszillatorimpulsen – Aufbau des Experiments

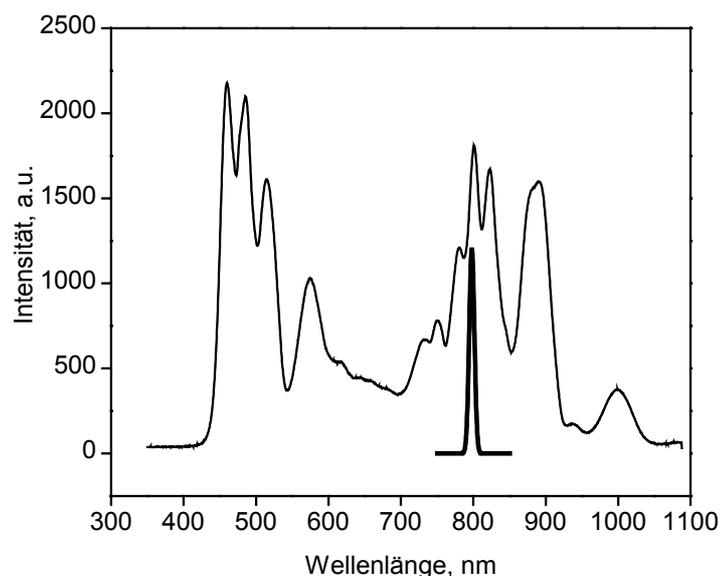
Der Aufbau des Experiments ist in Abbildung 2.3 skizziert. Ein Femtosekunden-



**Abbildung 2.3** Aufbau des Experiments. Der Shaper hat Gitter mit 1800g/mm und Zylinderspiegel von 13,6cm Fokusslänge, sowie eine 128-Pixel-Doppelmaske. Die so erreichte Auflösung liegt bei 0,3nm. Die getaperte Faser wird mit Objektiven NA=0,3 ein- und ausgekoppelt. Der XFROG benutzt einen mit 100 $\mu$ m relativ dicken BBO-Kristall, der zum Phasematching  $\pm 25^\circ$  mit  $\sim 4$  Hz gedreht wird. AC=Autokorrelator.

Oszillator liefert 450mW Leistung bei 80MHz Repetitionsrate, 120fs Impulsdauer und abstimmbarer Zentralwellenlänge. Die Impulse durchlaufen einen Shaper im klassischen 4-f-Arrangement (vgl. den Kasten "Impulsformung mit dem Shaper" auf Seite 19) und werden mit einem Objektiv NA=0,3 x10 in die Faser eingekoppelt. Hier kommt einem der 8,2 $\mu$ m große Kern der SMF-28 Faser zugute - ein Vorteil der getaperten Fasern gegenüber den photonischen Kristall-Fasern, bei denen man direkt in die winzige Taillenmode einkoppeln muß. Mit einem zweiten Objektiv wird das Ausgangslicht kollimiert und entweder auf einem Schirm aufgefangen, um in diffusiver Reflektion das Spektrum zu messen, oder zur frequenz aufgelösten Kreuzkorrelation geleitet (XFROG, siehe Kasten "FROGs charakterisieren Impulsformen" auf Seite 33). Der XFROG benutzt als Referenzimpuls einen schwachen Teilstrahl des ungeformten Oszillatorlichts. Das kreuzkorrelierte Spektrum des XFROG wird mit einem Faserspektrometer mit 20nm Auflösung vermessen, während das Spektrum des Weißlichts mit einem Spectrum Analyzer mit bis zu 0,5nm Auflösung gemessen wird.

Mit einer Fasertaille von  $D=1,7\mu$ m Durchmesser ( $\lambda_{k''=0}=700\text{nm}$ ) und  $L=90\text{mm}$  Länge



**Abbildung 2.4** Weißlichtspektrum aus einer getaperten Faser. Das Eingangsspektrum (dick) liegt mit  $\lambda_0 = 1,13 * \lambda_{k''=0}$  bei anomaler Dispersion. Das Ausgangsspektrum überspannt mehr als eine Oktave. Man beachte die entleerte Fundamentale  $\lambda_0$ , die Modulationen im IR und Sichtbaren, sowie die geringe Intensität im Zentrum.

mißt man bei  $\lambda_0=798\text{nm}$  und  $266\text{mW}$  Eingangsleistung ein eine Oktave überspannendes Weißlichtspektrum (Abbildung 2.4). Man erkennt ausgeprägte Modulationen im langwelligen Bereich. Zwischen den Peaks im Sichtbaren und der Fundamentalen ist die Intensität relativ schwach. Diese Charakteristika qualitativ zu erklären, soll das Ziel der folgenden Untersuchungen sein.

Mehrere nichtlineare Phänomene könnten am Ursprung der extremen spektralen Verbreiterung stehen. Vier-Wellen-Mischung zwischen den beiden Flügeln des Spektrums würde sukzessive weitere Frequenzen erzeugen. Die Phasenanpassung ist allerdings nie über den gesamten Bereich gegeben (Husakou, 2002). Auch Selbstphasenmodulation ist sicherlich beteiligt. Doch kann man mit der gegebenen Intensität  $I_0$  und Impulsdauer  $\Delta\tau_0$  abschätzen, daß nach einer Strecke  $L$  nur eine relative Verbreiterung auf

$$\frac{\Delta\omega_{\text{SPM}}}{\omega_0} = 1,39 \frac{n_2 I_0 L}{\Delta\tau_0 c} \sim 0,13 \quad (2.4)$$

zu erwarten ist (Agrawal, 1994), weit unter der beobachteten Oktave. Zudem wird das Weißlichtspektrum überraschenderweise breiter für längere Impulse, entgegengesetzt zur Abhängigkeit der Selbstphasenmodulation in Gleichung (2.4) (Herrmann, 2002).

In numerischen Berechnungen bemerken Husakou und Herrmann, daß die Maxima im langwelligen Teilspektrum mit zeitlich isolierten Teilimpulsen korrelieren, deren Form sich bei der Propagation über  $8\text{cm}$  nicht verändert (Husakou, 2001). Formstabilität trotz Dispersion ist die einmalige und identitätsstiftende Eigenschaft von Solitonen<sup>1</sup>. In Glasfasern sind solitonische Impulsformen, die Dispersion und Nichtlinearität ausbalancieren, im ps-ns-Regime bei  $1500\text{nm}$  schon länger vorgeschlagen (Hasegawa, 1973) und untersucht (Mollenauer, 1980) worden und bis zu  $20\text{Gbit/s} \times 10000\text{km}$  Übertragungsrate getrieben (Guo, 2002).

### 2.1.3 Und wenn es Solitonen wären?

Die folgende verknappte Behandlung der Impulspropagation im nichtlinearen und dispersiven Medium ist zur Gänze der Monographie von Hasegawa entlehnt (Hasegawa, 2003) und versucht, möglichst anschaulich die Bedingungen der Existenz von optischen Solitonen und deren wichtigste Eigenschaften herzuleiten. Dies betrifft wohlgerne nur den langwelligen Teil des Spektrums bei anomaler Dispersion, und erst in Kapitel 2.3.2 wird ein Modell des gesamten Weißlichtprozesses aufgestellt.

Statt des raumfesten Systems  $\{x, t\}$  benützt man ein mit der Gruppengeschwindigkeit  $v_g$  mitbewegtes Bezugssystem

$$\begin{aligned} \xi &= \varepsilon^2 x \\ \tau &= \varepsilon \left( t - x/v_g \right) \end{aligned} \quad (2.5)$$

wobei  $\varepsilon = \Delta\omega_0/\omega_0$  die relative Breite des Spektrums ist. Die Einhüllende eines

---

<sup>1</sup> Solitonen waren seit dem 19. Jahrhundert bekannt, und zwar zunächst als einzelne formstabile Wasserwellen in flachen Kanälen, sowie später als Lösungen der dazugehörigen Korteweg-de-Vries-Gleichung, die sich nur durch eine reelle Ortsableitung von der Schrödinger-Gleichung (2.6) unterscheidet (Korteweg, D.J., und de Vries, G.: *Phil. Mag. Ser. 5* **39**, 422 (1895)). Ein offensichtlich nur zu diesem Zweck errichteter Kanal auf der ehemaligen Weltausstellung in Lissabon produziert wunderschöne Solitonen im Minutentakt, die tatsächlich weder zerlaufen noch sich überschlagen.

Impulses  $\mathcal{A}$  entwickelt sich gemäß

$$i \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \xi} - \frac{k''}{2} \frac{\partial^2 \mathcal{A}}{\partial \tau^2} + \frac{g}{\varepsilon^2} |\mathcal{A}|^2 \mathcal{A} = 0 \quad (2.6)$$

im Wechselspiel der Deformationen durch die Dispersion (Gleichung (2.1)) und den Kerr-Effekt<sup>2</sup>. Die Gleichung (2.6) wird häufig als nichtlineare Schrödinger-Gleichung bezeichnet, wobei als Analogon zur Schrödinger-Gleichung eines Teilchens im Potential,

$$i \frac{d\psi}{dt} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V\psi = 0, \quad (2.7)$$

der Kerr-Effekt dem Potential  $V$  entspricht. Wenn und nur wenn  $k''$  negativ ist (anomale Dispersion), wächst die Tiefe des Potentials mit der Intensität des Lichts. Das durch Gleichung (2.6) beschriebene Quasiteilchen würde durch die Dispersion zerlaufen, bleibt aber durch das selbstgeschaffene Potential gefangen.

Um die stationären Impulsformen der nichtlinearen Schrödinger-Gleichung zu bestimmen, betrachtet man Gleichung (2.6) in einer normalisierten Darstellung<sup>3</sup>

$$i \frac{\partial q}{\partial Z} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 q}{\partial T^2} + |q|^2 q = 0. \quad (2.8)$$

Eine Lösung ist, wie man recht leicht verifizieren kann, ein Einhüllenden-Soliton, dessen Amplitude  $\eta$  und Geschwindigkeit  $\kappa$  der Imaginär- und Real-Teil eines Eigenwerts sind:

$$q(T, Z) = \eta \operatorname{sech} \left\{ \eta (T + \kappa Z - \theta_0) \right\} \times \exp \left\{ i \left( -\kappa T + \frac{1}{2} (\eta^2 - \kappa^2) Z - \sigma_0 \right) \right\}. \quad (2.9)$$

Die Breite des Solitons ist umgekehrt proportional zur Amplitude  $\eta$ , eine direkte und experimentell beobachtbare (Omenetto, 1999) Folge des selbstgeschaffenen Potentials. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit  $\kappa$  ist nur eine kleine Korrektur der Gruppengeschwindigkeit, und ist unabhängig von der Amplitude.  $\sigma_0$  und  $\theta_0$  sind Integrationskonstanten.

Das Einhüllenden-Soliton beschreibt einen Impuls, dessen Form sich bei der Ausbreitung nicht ändert. Für positives  $k''$  (normale Dispersion) gäbe es eine solche stationäre Lösung nicht. Zwei Solitonen können einander durchdringen, kollidieren, und hernach ihre ursprüngliche Form aufweisen. Die Solitonen sind stationäre Lösungen der nichtlinearen Schrödinger-Gleichung, genauso wie Fourier-Moden Lösungen der normalen Schrödinger-Gleichung sind. Wie bei Fourier-Moden werden so viele Solitonmoden besetzt, wie der Impuls energetisch erlaubt. Überschüssige Energie zerläuft unter dem Einfluß der Dispersion.

Zum Verständnis der Dynamik der Solitonen benötigt man noch einige Terme höherer Ordnung, die zusammen die verallgemeinerte nichtlineare Schrödinger-

<sup>2</sup> Der Vorfaktor  $g$  und der nichtlineare Brechungsindex  $n_2$  entstehen aus der Suszeptibilität dritter Ordnung  $\chi^{(3)}$  nach  $g = \frac{\omega_0}{c} \frac{A_{\text{eff}}}{A} n_2 = \left( \frac{2\pi}{n_0 c} \right)^2 \frac{A_{\text{eff}}}{A} 3\omega_0 \chi^{(3)}$ , indem die relative effektive Fläche  $\frac{A_{\text{eff}}}{A} \sim 0.5$  einbezogen wird (Boyd, R.W.: *Nonlinear Optics*. Academic Press. San Diego (1997)).

<sup>3</sup> Man setzt  $q = \frac{\sqrt{g\lambda}}{\varepsilon} E$ ;  $Z = \frac{\xi}{\lambda}$  und  $T = \frac{\tau}{\sqrt{-\lambda k''}}$ . Man bemerke, daß es nur für anomale Dispersion  $k'' < 0$  eine reelle Zeitachse, und damit oszillierende statt abklingender Lösungen geben wird.

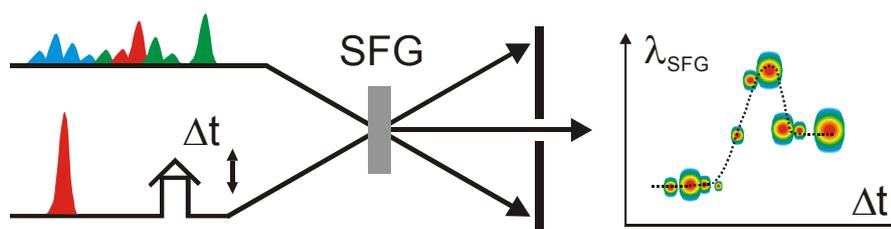
Gleichung ergeben, mit den zusätzlichen Termen auf der rechten Seite:

$$i \frac{\partial q}{\partial Z} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 q}{\partial T^2} + |q|^2 q = -i\varepsilon \left\{ \beta_1 \frac{\partial^3 q}{\partial T^3} + \beta_2 \frac{\partial}{\partial T} (|q|^2 q) + i\sigma_3 q \frac{\partial}{\partial T} |q|^2 \right\} \quad (2.10)$$

Hinzugekommen sind die Dispersion dritter Ordnung (TOD,  $\propto \beta_1 \propto k'''$ ), sowie zwei verzögerte Terme, nämlich die nichtlineare Dispersion des Kerr-Effekts  $\propto \beta_2$  und die selbstinduzierte Raman-Streuung  $\propto \sigma_3$ . Die numerischen Vorfaktoren sollen uns hier nicht weiter aufhalten, doch bemerkt man, daß sowohl der Raman-Term als auch die TOD, angewendet auf die Solitonlösung (2.9), eine amplitudenabhängige Rotverschiebung der Oszillationsfrequenz  $\kappa$  bewirken, was auch als self-frequency-shift bezeichnet wird (Mitschke, 1986). Solitonmoden verschiedener Amplitude laufen spektral auseinander. Bei vergleichsweise schmalbandigen ps-Impulsen ist der Raman-Term wichtiger, bei ohnehin breitbandigen fs-Impulsen ist der relative Einfluß der TOD bedeutender (Dudley, 2003).

## FROGs charakterisieren Impulsformen

Die tatsächliche zeitliche Form ultrakurzer Impulse zu vermessen ist ähnlich schwierig wie deren Formung. Wieder gibt es keine Elektronik, die die Einhüllende oder gar die Trägerfrequenz hinreichend schnell direkt abtasten könnte. Zum Abtasten der zeitlichen Struktur (Einhüllenden) kann jedoch ein zweiter ultrakurzer Impuls als 'optical gate' über eine nichtlineare optische Wechselwirkung dienen. Um zudem die Verteilung der Farben zu bestimmen, muss das derart generierte Signal 'frequency resolved' werden. Daher das Akronym FROG (Trebino, 2000). Verschiedene nichtlineare Effekte können genutzt werden, doch sinkt die Nachweisempfindlichkeit mit höheren nichtlinearen Ordnungen. Zur Charakterisierung von Impulsen mit längeren Impulsdauern und entsprechend schwachen Intensitäten ist die Summenfrequenz-Erzeugung, ein  $\chi^{(2)}$ -Prozeß, am geeignetsten.



**Abbildung XFROG** In einem BBO-Kristall wird das Summensignal SFG als Kreuzkorrelation aus dem geformten Impuls (oben) und dem Referenzimpuls (unten) erzeugt und über Verzögerung  $\Delta t$  und  $\lambda_{SFG}$  aufgetragen (Falschfarben=Intensität). Man kann direkt die melodienartige Anordnung der Farben des Lichts ablesen.

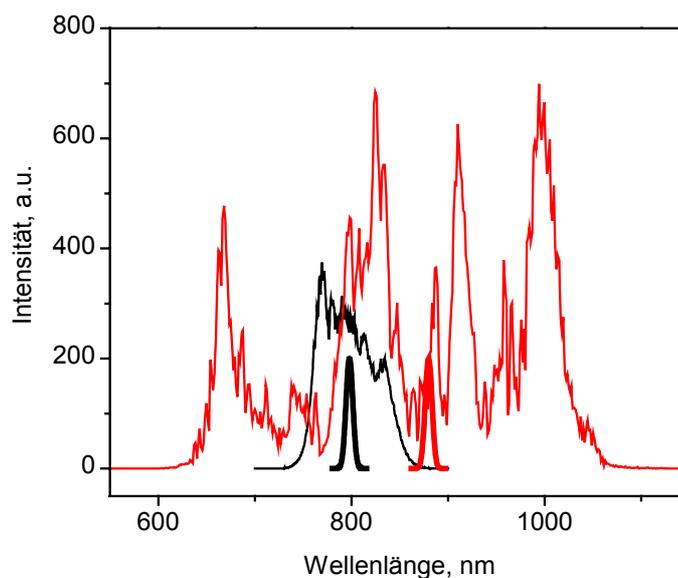
Wird, wie skizziert, ein ungeformter Referenzimpuls verwendet, spricht man von X-FROG. Die XFROG-Diagramme lassen sich intuitiv lesen. Man kann auch den geformten Puls mit sich selbst vermessen, also eine frequenz aufgelöste Autokorrelation aufnehmen. Diese Variante heißt FROG im engeren Sinne, liefert aber durch die Selbstfaltung viel komplexere Daten. In Kapitel 2 wird ein XFROG verwendet, in Kapitel 3 ein FROG.

## 2.2 Dynamik der Bildung und Aufspaltung optischer Solitonen unter Dispersionskontrolle

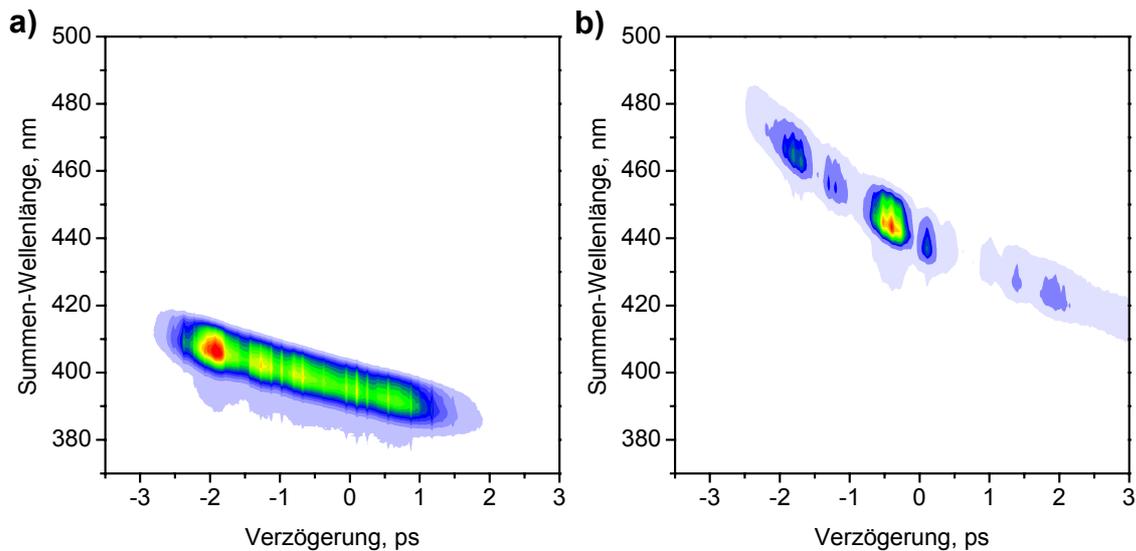
### 2.2.1 Abhängigkeit vom Vorzeichen der Dispersion

Solitonen leben nur bei anomaler Dispersion, weil dann Kerr-Effekt und Dispersion einander entgegenwirken und ein gebundener Zustand, ein Quasiteilchen, existiert. Bei vergleichsweise kleiner Änderung der Anregungswellenlänge sollte jeder von Solitonen abhängige Mechanismus zusammenbrechen, wenn dabei das Vorzeichen der Dispersion umkehrt wird. Dieser entscheidende Test wird an einer mit  $D=2,7\mu\text{m}$  recht dicken Faser ( $L=90\text{mm}$ ) durchgeführt, bei der der Nulldispersionspunkt  $\lambda_{k''=0}=830\text{nm}$  im Abstimmbereich des Oszillators liegt. Der Shaper wird lediglich zur Vorkompensation der normalen Dispersion des Einkoppelstücks durch einen entsprechenden negativen Chirp benutzt.

Regt man im Bereich anomaler Dispersion an, bei  $\lambda_0 = 880\text{nm} = 1,06 * \lambda_{k''=0}$  mit  $92\text{mW}$ , so mißt man ein typisches Weißlichtspektrum (Abbildung 2.5, durchgezogen). Verstimmt man jedoch zu normaler Dispersion, bei  $\lambda_0 = 797\text{nm} = 0,96 * \lambda_{k''=0}$ , bricht das Weißlicht zusammen, und nur eine schwache spektrale Verbreiterung ist zu beobachten (Abbildung 2.5, schwarz), die nach Gleichung (2.4) mit Selbstphasenmodulation in Einklang steht. Für die gezeigte Messung wurde, um Schwellwert-Effekte auszuschließen, die Energie bei normaler Dispersion sogar verdoppelt auf  $180\text{mW}$ . Trotzdem sind sowohl die starken Modulationen bei der Fundamentalen als auch die sichtbare Strahlung verschwunden.



**Abbildung 2.5** Weißlichtspektren. Eingangsspektren bei normaler Dispersion ( $\lambda_0=797\text{nm}$ , dick schwarz) und anomaler Dispersion ( $\lambda_0=880\text{nm}$ , dick rot). Trotz doppelter Anregungsenergie bleibt die spektrale Verbreiterung bei normaler Dispersion (schwarz) im Vergleich zum Ausgang bei anomaler Dispersion (rot) schmal und unmoduliert



**Abbildung 2.6** XFROG-Diagramme des Weißlichts. a) Bei normaler Dispersion ( $\lambda_0=797\text{nm}$ ) ist das Spektrum schwach verbreitert und der Impuls gleichförmig verlängert. b) Deutlich sind dagegen bei anomaler Dispersion ( $\lambda_0=880\text{nm}$ ) isolierte Teilimpulse zu erkennen, die mit Solitonen identifiziert werden. Die Y-Achse entspricht Weißlicht-Wellenlängen von 670 bis 1330 nm (links) bzw. 640 bis 1160 nm (rechts).

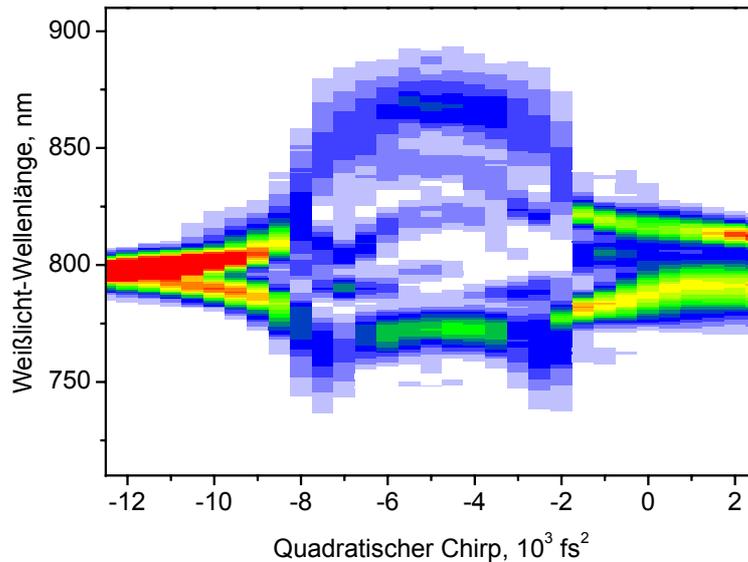
Die zeitliche Struktur der Ausgangsimpulse erschließt sich im XFROG-Diagramm (siehe den Kasten "FROGs charakterisieren Impulsformen" auf Seite 33). Zunächst wird nur der Bereich um die Fundamentale betrachtet, in dem Solitonen vermutet werden. Deutlich ist in Abbildung 2.6a zu sehen, wie die Anregung bei normaler Dispersion eine strukturarme, gleichförmige Verbreiterung erzeugt, während bei anomaler Dispersion (Abbildung 2.6b) das Licht in mehrere Subimpulse aufbricht, die sowohl spektral als auch zeitlich isoliert propagieren und mit Solitonen identifiziert werden. Die XFROG-Diagramme geben dabei nicht genau die Impulsform am Tailenausgang wieder, da diese zusätzlich verlängert wird durch das Auskoppelstück, das einen Chirp von  $+4 \times 10^3 \text{ fs}^2$  aufprägt. Deshalb sind die XFROG-Diagramme kein getreues Abbild der Gruppengeschwindigkeit der Taille (Abbildung 2.2), wie es bei photonischen Kristall Fasern beobachtet wird (Dudley, 2002b).

Die XFROG-Diagramme (Abbildung 2.6) und Spektren (Abbildung 2.5) zeigen, daß Solitonen nicht nur für die spektralen Modulationen, sondern überhaupt für die Bildung des Weißlichts verantwortlich sind. Solitonen müssen demnach ganz am Anfang der Weißlichtbildung in getaperten Fasern stehen.

## 2.2.2 Echtzeit-Beobachtung der Solitonendynamik

Der Shaper wird im folgenden open-loop Experiment benutzt, um die Entstehung der Solitonen in der Zeit zu verfolgen. Über die Vorkompression soll die effektive nichtlineare Laufstrecke kontrolliert werden.

Zum Vorchirp aus dem Shaper addiert das Einkoppelstück positive, die Taille negative Dispersion. Die Solitonen entstehen erst in der Fasertaille, und der Taper zwischen Taille und Auskoppelstück setzt der nichtlinearen Wechselwirkung ein Ende. Mit dem Vorchirp soll idealerweise gesteuert werden, an welcher Stelle der Impuls das Fourier-Limit erreicht, und wieviel nichtlineare Wegstrecke zur Entfaltung der Solitonen er dann noch vor sich hat. Weil die nichtlineare Wechselwirkung natürlich nicht erst beim Erreichen der maximalen Intensität im



**Abbildung 2.7** Auffächern der Solitonen bei Variation der Vorkompression (spektrale Intensität in Graustufen).  $\Phi'' = -5 \times 10^3 \text{ fs}^2$  kompensiert die normale Dispersion des Einkoppelstücks dergestalt, daß das Fourier-Limit am Anfang der Fasertaille erreicht wird.

Fourier-Limit einsetzt, wird diese auch nie erreicht, sondern schon vorher Energie von Solitonen entnommen. Insofern ist die Idealvorstellung, die veränderte Vorkompression sei direkt analog zu einer veränderten Tailenlänge, sicher nicht ganz korrekt. Das Idealexperiment wäre nur mit der Schere an einer zum Martyrium verurteilten Faser zu realisieren. Es wurde berichtet, daß ein Chirp bei Messungen nach sehr langer nichtlinearer Laufstrecke, mehreren Metern, schlicht die Solitonen-Schwellenenergie heraufsetzt (Desem, 1986). Dort ist jedoch zu vermuten, daß aufgrund der langen Strecke höhere Dispersionsterme einen entscheidenden Einfluß hatten, weshalb die Situation nicht mit der hier untersuchten vergleichbar ist.

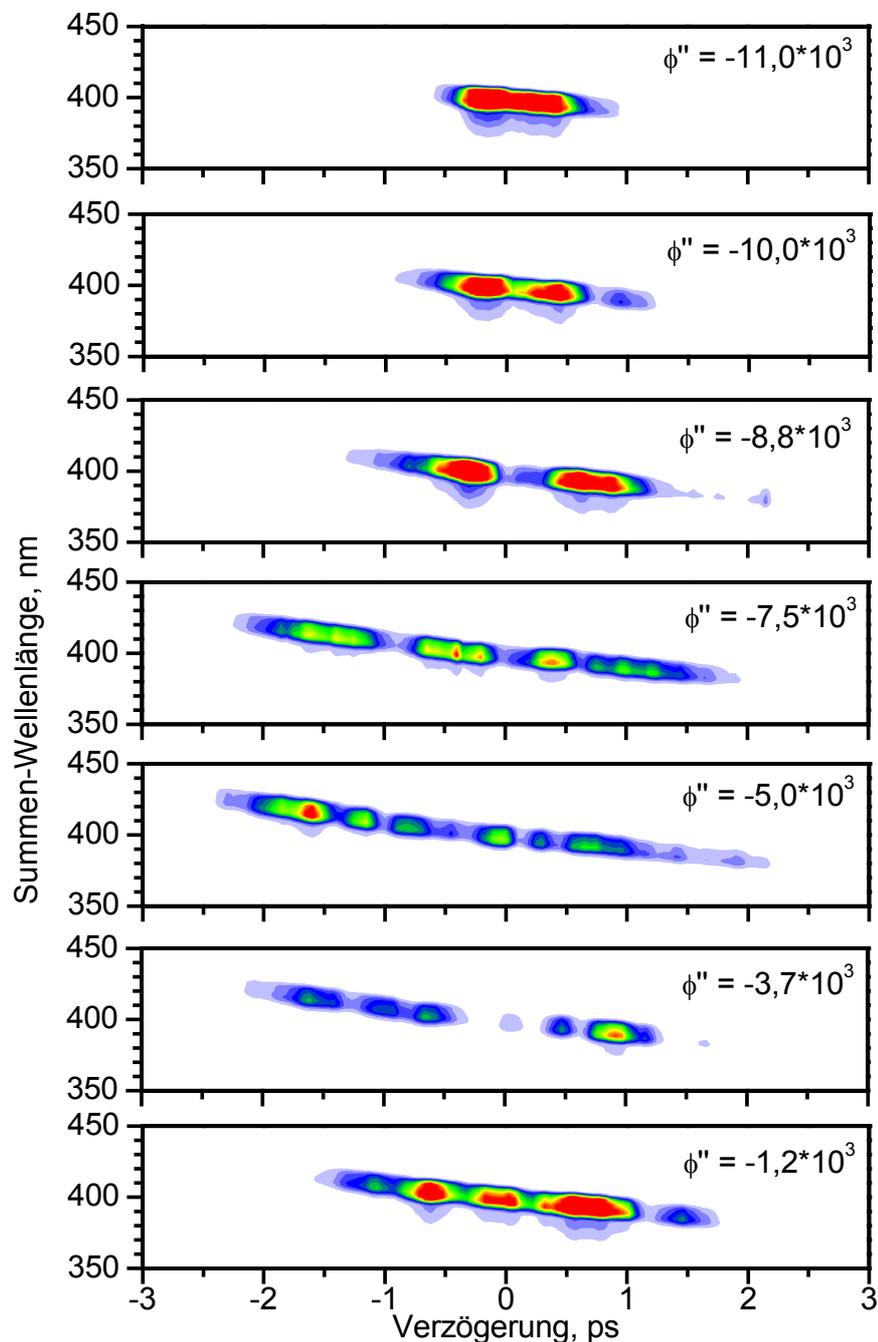
Die experimentellen Daten sind an einer relativ kurzen Faser aufgenommen ( $L=40\text{mm}$ ,  $D=2,0\mu\text{m}$ ,  $\lambda_{k'=0}=750\text{nm}$ ), um nicht durch lange Wechselwirkungsstrecken in ein statisches, asymptotisches Regime zu geraten. Die Eingangsleistung ist  $180\text{mW}$  bei  $798\text{nm}$ . In Abbildung 2.7 ist das Spektrum im Bereich anomaler Dispersion in Abhängigkeit vom Chirp aufgetragen. Die Grobstruktur ist symmetrisch um einen negativen Chirp herum, der der Vorkompensation des Eingangsstücks vor der Fasertaille entspricht<sup>4</sup>. Man beobachtet einen kontinuierlichen Übergang von einer verschwindenden Verbreiterung bei sehr langen Eingangsimpulsen, die durch die gesamte Taille hindurch nicht komprimiert werden, bis zu einer maximalen Auffächerung von Solitonen bei dem Chirp, der genau am Beginn der Taille den kürzesten Impuls erzeugt. Im Detail erkennt man ein Auffächern, bei dem die einzelnen Stränge verbunden sind und auseinander hervorgehen. Mögliche Interferenzstrukturen<sup>5</sup> wären dagegen unverbunden. Eine

<sup>4</sup> Diese Interpretation wird unterstützt durch analoge Experimente an einer photonischen Kristall-Faser, wo wegen des fehlenden Einkoppelstücks der Plot symmetrisch um Null ist.

<sup>5</sup> Wenn mehrere Solitonen überlagert propagieren, sind spektrale Interferenzen sichtbar, die sogenannten Soliton-Oszillationen (Hasegawa, A., und Matsumoto, M.: *Optical solitons in fibers*. Springer, Berlin (2003).). Die Identifikation eines spektralen Peaks mit einem Soliton verböte sich in diesem Fall. Auch in unserem Experiment können wir Soliton-Oszillationen beobachten, wenn eine Faser genau auf der Nulldispersion gepumpt wird. Die genannten Stränge des Weißlichts sind dann

ähnliche Ausbildung und Rotverschiebung von Solitonen zeigt sich auch in Spektren mit veränderter Eingangsenergie, wo jedoch bei jeder Energie andere Soliton-Moden besetzt werden (Ortigosa-Blanch, 2002).

Man kann aus dem sehr kleinen Einfluß des Vorzeichens des Chirps (relativ zum Punkt idealer Vorkompression bei  $\Phi'' = -5 \times 10^3 \text{ fs}^2$ ) folgern, daß die



**Abbildung 2.8** XFROG-Nachweis des Auffächerns der Solitonen bei Variation der Vorkompression. Die Y-Achsen entsprechen Weißlicht-Wellenlängen von 620nm bis 1030nm. Analog zum Spektrum spaltet sich auch die zeitliche Struktur in bis zu  $\sim 6$  isolierte Subimpulse, Solitonen, auf. Der Chirp ist in jedem Teilbild angegeben (in  $\text{fs}^2$ ) und erlaubt den Vergleich mit den Spektren in **Abbildung 2.7**.

jedoch unverbunden und bei verändertem Chirp skaliert das Interferenzmuster als Ganzes, also ein vollkommen anderes Verhalten als in **Abbildung 2.7** gezeigt.

Rotverschiebung der Solitonen weniger vom zeitabhängigen Term der Raman-Streuung als von der Dispersion höherer Ordnung stammt (vgl. Gleichung (2.10)). Dieselbe Beobachtung wird in numerischen Rechnungen gemacht, in denen einer der beiden Terme vernachlässigt wird (Dudley, 2003).

Zusätzlich zu den Spektren kann man mit derselben Methode die Aufspaltung der Solitonen auch in der zeitlichen Struktur an einer Serie von XFROG-Messungen beobachten (Abbildung 2.8). Bei Variation der Vorkompression korrespondieren die Abstände und Amplituden der Solitonen direkt mit denen der Maxima in den Spektren. Von einem über zwei, drei bis zu sechs Solitonen spalten sich ab und propagieren nacheinander durch die Faser.

Für Fourier-limitierte sech-förmige Eingangsimpulse wird häufig die sogenannte Solitonzahl benutzt, das Verhältnis der dispersiven zur nichtlinearen Länge. Diese Abschätzung trifft hier nur auf der Symmetrieachse bei  $\Phi'' = -5 \times 10^3 \text{ fs}^2$  zu, bei der man davon ausgehen kann, daß am Anfang der Taille eine einmalige Projektion des komprimierten Impulses auf die Eigenfunktionen/Solitonen der Taille stattfindet. Die Solitonzahl gibt an, wie viele Eigenwerte/Solitonen besetzt werden (Guo, 2002):

$$N = \frac{L_D}{L_{NL}} = \frac{\Delta \tau_0}{1,76} \sqrt{\frac{n_2 \omega_0 I_0}{|k''| c}} \quad (2.11)$$

Nimmt man an, daß jeder Taper die Hälfte der Verluste verursacht (also in der Taille  $I_0 = 0,23 \text{ TW/cm}^2$ ) und berechnet man die Dispersion mit Gleichung (2.1) und der Kurve für  $D=2\mu\text{m}$  in Abbildung 2.2 zu  $k'' = -2,76 \times 10^4 \text{ fs}^2/\text{m}$ , erwartet man nach Gleichung (2.11)  $N=8 \pm 3$  Solitonen. Innerhalb des Fehlers, der durch die Zuschreibung der Verluste an beide Taper oder allein die Einkopplung sowie die Unsicherheit im Taillendurchmesser von  $\pm 0,2\mu\text{m}$  bedingt ist, ist die Übereinstimmung mit den bei optimaler Vorkompression beobachteten  $\sim 6$  Solitonen durchaus vernünftig. Weicht hingegen der Pumpimpuls am Beginn der Taille vom Fourier-Limit ab, ist die einmalige Projektion auf statische Eigenzustände der Taille keine angemessene Betrachtung, weil die Dynamik in der Taille vernachlässigt wird. Hier wird diese Entwicklung durch den zweiten Taper nach einer Strecke von 4cm abgebrochen. Dies erlaubt die Schnappschüsse der Solitonendynamik.

Die beobachtete Dynamik der Solitonen ähnelt qualitativ stark den Berechnungen für photonische Kristall-Fasern, was kein Wunder ist, denn dort wird die Geometrie auf den zentralen Quarz-Strang reduziert, der eben der Taille der getaperten Faser entspricht (Husakou, 2001; Dudley, 2002b). In den numerischen Ergebnissen sind die rotverschobenen Solitonen nach einer Strecke von 7,5cm bei je einer Wellenlänge stabilisiert. Die Separation von 5 Solitonen spielt sich auf einer Strecke von typisch 3cm ab. Das entspricht dem hier gezeigten XFROG-Diagramm bei idealer Vorkompression mit  $\Phi'' = -5 \times 10^3 \text{ fs}^2$ , also 4cm effektiver Tailllänge. Für 1,5cm Laufstrecke sind in Rechnungen nur zwei verbreiterte Peaks zu erkennen, entsprechend dem XFROG-Diagramm für  $\Phi'' = -8,8 \times 10^3 \text{ fs}^2$ .

## 2.3 Energietransfer vom Soliton zur nichtsolitonischen Strahlung

Um die Möglichkeiten der Formung des Weißlichts durch Formung des Pumpimpulses zu erkunden, wird das Spektrum des Weißlichts als Rückkopplung verwendet. Das Optimierungsexperiment erhellt die Kopplung der Solitonen mit den

anfangs nicht besetzten Frequenzen der nichtsolitonischen sichtbaren Strahlung.

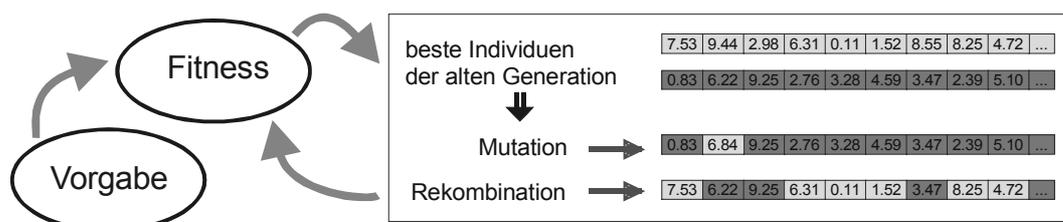
### 2.3.1 Optimale Präparation einzelner Weißlichtfarben und Solitonen

Die folgenden Messungen wurden alle im Bereich anomaler Dispersion bei  $\lambda_0 = 1,13 * \lambda_{k''=0}$  durchgeführt ( $L=90\text{mm}$ ,  $D=1,7\mu\text{m}$ ,  $\lambda_{k''=0}=700\text{nm}$ ). Die mit verschiedenen Werten von  $\Phi''$  an dieser Faser gemessenen Spektren sind in Abbildung 2.9 gezeigt und dienen als Referenz für die späteren Optimierungen. Die sichtbaren Anteile entstehen in dem Maße, wie Solitonen den infraroten Spektralbereich besetzen, in einer charakteristischen Keilstruktur. Daß ein kausaler Zusammenhang zwischen Solitonen und sichtbarer Strahlung besteht, wurde schon aus der Abhängigkeit vom Vorzeichen der Dispersion in Kapitel 2.2.1 abgeleitet. Die Frage ist nun, inwieweit man diesen Zusammenhang kontrollieren kann.

Im Folgenden wird nach je 0,5 Sekunden Akkumulation des Ausgangsspektrums das

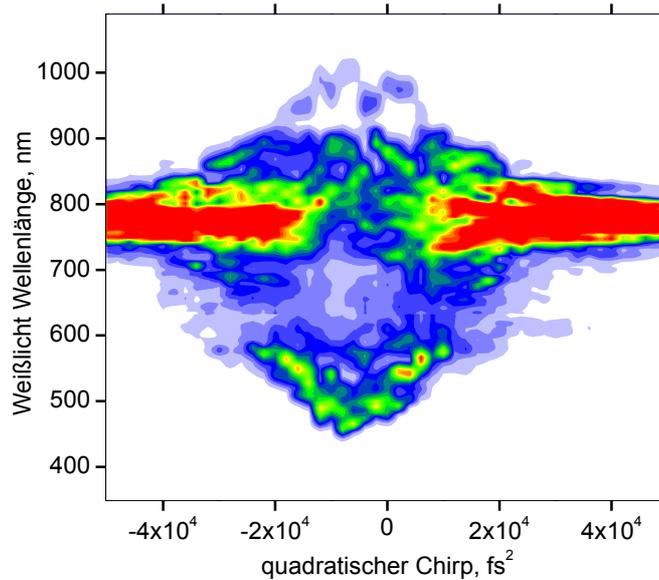
## Evolutionäre Algorithmen

Die Suche nach der besten Lösung für ein komplexes Problem mit vielen suboptimalen Lösungen verlangt, Zufallsentscheidungen einzubauen, da der Parameterraum nicht komplett durchsucht werden kann. In dieser Arbeit wird eine Strategie benutzt, die von biologischer Evolution inspiriert ist: Als erste 'Generation' der 'Population' werden 48 'Individuen' generiert, deren Parameter zufällig innerhalb vorgegebener Intervalle verteilt sind. Konkret repräsentiert ein Individuum die Form eines Laserpulses  $\{\Phi(\omega), A(\omega)\}$  (Kapitel 2 & Kapitel 3) oder einen Satz von Fitparametern  $\Xi$  (Kapitel 4). Ihre 'Fitness' wird bewertet und dient als Rückkopplung zur iterativen Optimierung. Die besten 8 'Individuen' erzeugen als 'Eltern' die nächste 'Generation'.



**Abbildung** Evolutionärer Algorithmus. Optimierung durch indeterministische Suche. Mutation meint zufällige Veränderung einzelner Parameter (Schwefel, 1995), Rekombination bedeutet zufällige Kreuzung der Parameter zweier Eltern (Goldberg, 1997). Hier wird ein Mix verwendet (Zeidler, 2001). Vorwissen reduziert den Suchraum auf wenige physikalisch sinnvolle Parameter und grenzt deren Werte ein (Hornung, 2000a).

Die Herausforderung besteht in der schlaun Wahl und Realisierung einer 'Fitness'-Bewertung. Man muß es dem Algorithmus schwer machen, triviale Effekte und Artefakte zu züchten, denn die sind viel leichter zu finden als Mechanismen der kohärenten Kontrolle. Die experimentelle Rückkopplung muß den Zielzustand und zum Vergleich möglichst einige konkurrierende Zustände selektiv nachweisen.



**Abbildung 2.9** Abhängigkeit des sichtbaren Weißlicht-Spektrums von der Vorkompensation. Die charakteristische Keilstruktur der sichtbaren und infraroten Strahlung ist symmetrisch, aber vom Fourier-limitierten Impuls versetzt um die kompensierte normale Dispersion des Einkoppel-Faserstücks vor dem Taper. Bei bestmöglicher Chirpvorkompensation wird die Energie in der Pump-Wellenlänge effizient entleert und in das Superkontinuum umgewandelt.

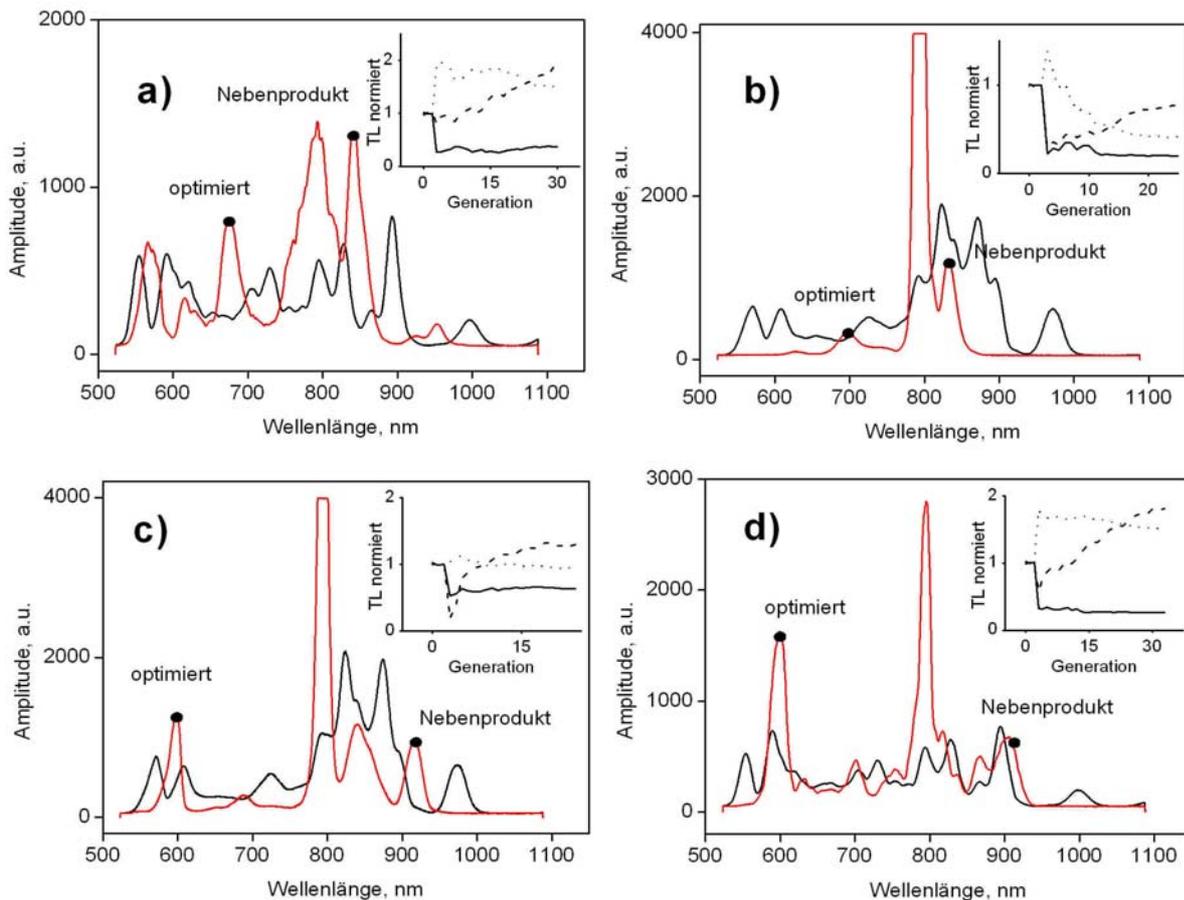
sichtbare Spektrum in einem gewählten Bereich integriert und die Phasenfunktion des Shapers mithilfe eines evolutionären Algorithmus auf maximale Intensität in diesem Intervall optimiert (vgl. den Kasten "Evolutionäre Algorithmen" auf Seite 39). Jedem Pixel der Flüssigkristall-Maske wird ein unabhängiger Wert zugeteilt, also keine Parametrisierung der Phasenfunktion verwendet. Es können damit über die Vorkompensation der Dispersion hinaus auch intuitiv weniger naheliegende Impulsformen die Anfangsbedingungen der nichtlinearen Wechselwirkung beeinflussen.

Die Optimierung wird für verschiedene Zielfarben und verschiedene Eingangsenergien, aber immer an derselben Faser durchgeführt. Die erhaltenen bestmöglichen Spektren sind zusammen mit den Konvergenzkurven in Abbildung 2.10a-d gezeigt, um zu demonstrieren, wie sich die anderen Farben entwickelt haben, wenn die Impulsformung immer weiter auf eine Farbe optimiert wurde.

Die erste Feststellung ist natürlich, daß die Optimierungen sehr erfolgreich sind und Intensität in den gewünschten Spektralbereich fokussieren können. Es gelingt, aus dem Weißlicht eine vergleichsweise monochromatische, abstimmbare Lichtquelle zu machen. Man erkennt aber noch mehr: Vergleicht man die mit den optimierten Phasenfunktionen erzeugten Spektren mit denen aus ungeformten Impulsen, erkennt man, daß die Selektion einer sichtbaren Farbe mit der Selektion genau eines Solitons einhergeht (Abbildung 2.10). Die solitonische Wellenlänge liegt spiegelbildlich zur Nulldispersions-Wellenlänge um so weiter im Infraroten, je stärker blauverschoben die sichtbare Strahlung ist. Man beachte, daß mit den gegebenen optimierten Spektren eine hypothetische Vierwellenmischung schon durch Energieerhaltungsregeln ausgeschlossen ist. Durch die kohärente Kontrolle der Weißlichterzeugung können somit Spektren gezielt erzeugt werden, so daß der spektrale Energiefluß in Einzelschritten untersucht werden kann, was mit anderen spektroskopischen Methoden nie möglich gewesen ist.

Es gibt keine Wechselwirkungen zwischen mehreren Paaren jeweils einer solitonischen und sichtbaren Wellenlänge, was wegen ihrer zeitlichen Separation (vgl. die XFROGs Abbildung 2.8) auch nicht zu erwarten war. Zum Beispiel erscheint in der Optimierung auf 590nm (Abbildung 2.10c) zusätzlich zur gewünschten Wellenlänge und des zugehörigen Solitons bei 915nm das Paar von 700nm mit dem zugehörigen Soliton bei 835nm, das in Abbildung 2.10b optimiert wurde.

Der Vergleich mit Abbildung 2.9 zeigt ferner, daß allein durch Vorkompensation der Dispersion keine vergleichbaren Spektren mit im Wesentlichen einem einzigen rotverschobenen Soliton und einem einzigen Peak im Orange-roten erhalten werden. Es scheint, daß die Impulsdauer und damit die Intensität am Tailleingang nicht die einzigen entscheidenden Parameter sind, sondern daß die Struktur der optimierten Impulse andere Parameter verändert, die die Dynamik der Solitonen kontrollieren. Die Autokorrelation der optimalen Impulse zeigt einen nur unwesentlich verbreiterten Zentralimpuls auf einem viel schwächeren Untergrund, der keine charakteristische Struktur aufweist. Dessen Effekt im Kontrollmechanismus könnte man versuchsweise dem Raman-Term in Gleichung (2.10) zuschreiben, denn alle



**Abbildung 2.10** Optimierungen auf einzelne Farben. Die Spektren wurden generiert im Bereich anomaler Dispersion bei  $\lambda_0 = 1,13 * \lambda_{GVD=0}$  mit ungeformtem Eingangsimpuls (schwarz) und mit optimierter Phase (rot). Optimierungsziel war maximale Intensität im rot/orange bei a) 680 nm; b) 700 nm; c) 590 nm; d) 600 nm. Die Einfügungen zeigen den Optimierungsverlauf für 520-550nm (durchgezogen), 900-920 nm (gepunktet) und das optimierte orange/rot (gestrichelt) relativ zur ungeformten Phase (TL, Generation 0-3). Als Nebenprodukt der gewünschten sichtbaren Strahlung wird immer ein korrespondierender Peak im solitonischen Teil des Spektrums erzeugt.

andern Terme sind ja instantan. Andererseits könnte die Impulsform nicht allein die Bildung der Solitonen am Tailleneingang, sondern auch deren Dynamik beeinflussen. Solange man sich nur für die Kopplung von Solitonen mit sichtbarer Strahlung interessiert, ist es erst einmal ohne Belang, auf genau welche Weise der geformte Impuls ein einzelnes Soliton selektiert hat. Weitergehende Experimente könnten jedoch auch den Kontrollmechanismus im nichtlinearen, dispersiven Medium betreffen und wahrscheinlich weitere Schlüsse über die Dynamik der Solitonen erlauben.

Hier genügt die Feststellung, daß die auf eine sichtbare Farbe optimierten Spektren die eindeutige Zuordnung eines Solitons zu einer bestimmten nichtsolitonischen sichtbaren Strahlung offenbaren. Diese Korrelation wurde vermutet, konnte aber bisher nicht bewiesen werden. Zumindest die anfängliche Besetzung der sichtbaren Moden stammt demnach weder aus Selbst- oder Kreuzphasenmodulation, noch aus Vierwellen-Mischung, denn es sind keine Paare energetisch passender Frequenzen im Spektrum aus optimierter Anregung zu sehen. Vielmehr scheint das Soliton effizient in bestimmte sichtbare, nichtsolitonische Moden abzustrahlen.

Ergänzend wurde versucht, parametrisierte Impulsformen zu optimieren, um eventuell vereinfachte optimale Impulsformen zu finden. Da nach Gleichung (2.10) Dispersionsterme zweiter und dritter Ordnung eine entscheidende Rolle spielen, sollte eine Taylor-Entwicklung der spektralen Phase mit den Parametern  $\Phi', \Phi'', \Phi''', \Phi^{(4)}$  ein guter Ansatzpunkt sein. Man findet aber, daß keine anderen Spektren erzeugt werden können, als solche, die auch mit der Vorkompression über  $\Phi''$  allein erzeugt werden können, also den Spektren in Abbildung 2.9.

### 2.3.2 Der Mechanismus der Weißlichterzeugung und ihrer Kontrolle

Mit den gewonnenen Einsichten zur Solitonendynamik und der Kopplung von Solitonen zu sichtbaren Wellenlängen läßt sich zusammenfassend ein qualitatives Modell der Weißlichterzeugung in getaperten Fasern aufstellen. Es wurde gezeigt, daß in der Fasertaille mehrere Solitonen entstehen, die auf einer Strecke von einigen cm unter dem Einfluß höherer Dispersionsterme von der Fundamentalen ins Infrarote auffächern (Abbildung 2.8). Nur bei anomaler Dispersion, also mit Solitonen, wird überhaupt Weißlicht erzeugt (Abbildung 2.5), und das gleichzeitig mit den rotverschobenen Solitonen (Abbildung 2.9). Zudem wurde gezeigt, daß jedes Soliton desto blaueres sichtbares Licht abstrahlt, je weiter das Soliton im Infraroten ist (Abbildung 2.10).

Der offensichtlich sehr effiziente Mechanismus der Kopplung verlangt eine Phasen Anpassung zwischen den Solitonen und der korrelierten sichtbaren Frequenz. Die Gruppengeschwindigkeit hat ein Extremum, eben bei der Nulldispersion, das zwischen der Fundamentalen und der sichtbaren Strahlung liegt. Man kann sich also vorstellen, daß die Solitonen, während sie ins Infrarote wandern, die jeweils phasenangepaßten nichtsolitonischen Frequenzen pumpen (Abbildung 2.11). Die erfüllte Phasen Anpassung ist in XFROG-Diagrammen von photonischen Kristall Fasern direkt zu sehen, weil kein Auskoppelstück das Weißlicht mit seiner Dispersion verzerrt (Dudley, 2002b). Zur Illustration sind hier die Wellenlängen der gezeigten Soliton-Sichtbar-Paare den Optimierungsergebnissen entnommen, wobei allerdings die Gruppengeschwindigkeit einer Taille gezeigt wird, die um  $0,4\mu\text{m}$  dicker ist als aus dem Beugungsbild abgeleitet. Diese Korrektur ist etwas über der Grenze des Fehlers der Dickenmessung und könnte durch eine Berechnung der

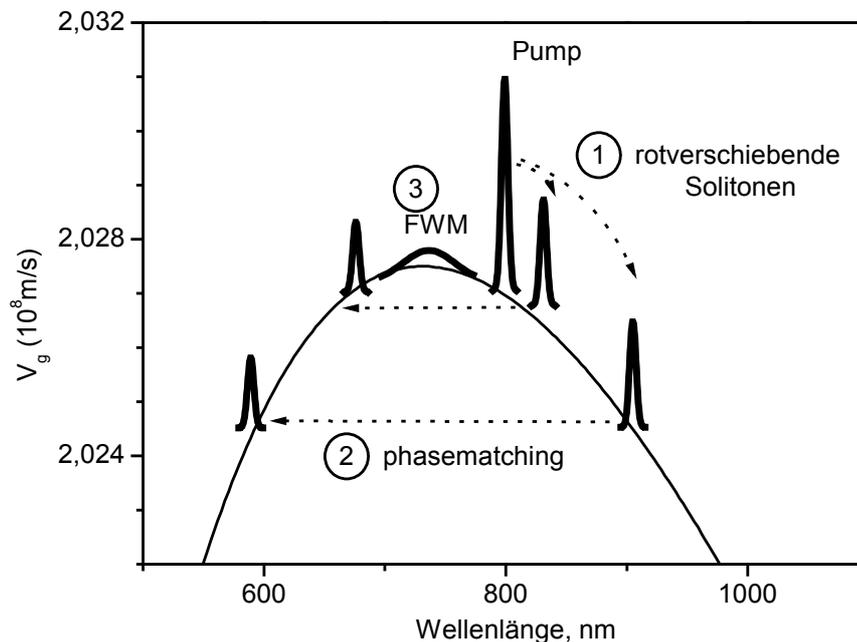
Soliton-Eigenwerte verbessert werden<sup>6</sup>.

Der Mechanismus der Abstrahlung der Solitonen ist nicht trivial. Wenn ein rotverschiebendes Soliton adiabatisch seine Frequenz verringert, ist es 'zu schnell' für das Medium, weil die Steigung der Dispersion ja negativ ist. Die Abstrahlung der Solitonen wurde daher als Cherenkov-Strahlung eines Quasiteilchens aufgefaßt (Akhmediev, 1995), was jedoch intuitiv nicht mit einer kinetischen Energie zu verbinden ist. Unverständlich ist im Bild der Cherenkov-Strahlung, wieso das Superkontinuum noch die kohärente Kammstruktur des Oszillatorspektrums aufweist, die z.B. durch f-2f-Schwebungen (Tauser, 2003) und Interferenzen in XFROGs mit hoher Zeitauflösung (Dudley, 2002a) nachgewiesen wird: Das Spektrum besteht nämlich aus diskreten Frequenzen

$$f_m = m f_{\text{rep}} + f_0, \quad (2.12)$$

einem äquidistanten Kamm der Repetitionsrate des Oszillators  $f_{\text{rep}}=80\text{MHz}$  mit einem Versatz  $f_0$  vom Nullpunkt (Udem, 2002). Die spektrale Kammstruktur bleibt offensichtlich erhalten wegen der Isotropie des Mediums, die  $\chi^{(2)}=0$ ,  $\chi^{(4)}=0$ , etc. bedingt. Eine nichtlineare Wechselwirkung mit  $\chi^{(3)}$ ,  $\chi^{(5)}$ , etc. bedingt eine geradzahlige Anzahl an mischenden Frequenzen, so daß nur Energieniveaus nach Gleichung (2.12) erreichbar sind.

Allein über die Solitonen kann das Superkontinuum jedenfalls nicht erklärt werden, denn die Frequenzen um das Extremum der Gruppengeschwindigkeit herum dürften



**Abbildung 2.11** Modell der Weißlichterzeugung durch Solitonen. Ausgehend vom Pumpimpuls bei anomaler Dispersion, bilden sich Solitonen, die unter dem Einfluß der TOD rotverschieben (1). Dabei wird phasengepaßte nichtsolitonische Strahlung erzeugt (2). Schließlich werden die Lücken im Spektrum durch Vierwellenmischung aufgefüllt (FWM, 3). Die Gruppengeschwindigkeit  $v_g$  ist für  $D=2.2\mu\text{m}$  berechnet, die gezeigten Frequenzen sind Paare von 'Ziel' und 'Nebenprodukt' aus den Optimierungsexperimenten.

<sup>6</sup> Zusätzlich wäre die Geschwindigkeit der Solitonen  $\kappa$  relativ zur Gruppengeschwindigkeit zu beachten, nämlich langsamer als  $v_g$ . Das Vorzeichen dieser Korrektur verringert die beobachtete Abweichung, wird aber in Ermangelung eigener numerischer Simulationen vernachlässigt.

sonst gar nicht besetzt sein. In der Tat ist die Intensität in diesem Bereich schwächer als bei den blauen Farben, aber durchaus nicht Null (vgl. Abbildung 2.9 sowie den Schnitt durch das Maximum, Abbildung 2.4). Ein sekundärer Mechanismus muß hier das ursprüngliche Loch aufgefüllt haben, wahrscheinlich Vierwellenmischung zwischen der Vielzahl von inzwischen besetzten blau-orangen und infraroten Frequenzen (Husakou, 2002).

Die hier demonstrierte Bedeutung der optischen Solitonen bei der Erzeugung von Superkontinuum bestätigt die Gleichsetzung der getaperten Fasern mit photonischen Kristall-Fasern. Entscheidend ist die Propagation des Lichts in einem extrem dünnen Wellenleiter, der von einem deutlich weniger dichten Medium umgeben ist. Die Dynamik der Bildung des Superkontinuums läßt sich in guter Übereinstimmung mit den hier gezeigten und anderen Experimenten modellieren (Dudley, 2002b; Husakou, 2002). Es wäre natürlich spannend, die nichtlineare Schrödinger-Gleichung im Frequenzraum zu integrieren, um dann gezielt Kopplungen zwischen einzelnen Farben zu manipulieren. Dieses nur theoretisch durchführbare Kontroll-Experiment könnte weitere Teilschritte der spektralen Verbreiterung beobachten.

Die Experimente zur Kontrolle der nichtlinearen optischen Wechselwirkung haben Fortschritt in technischer und konzeptioneller Hinsicht gebracht:

Die Kombination aus nichtlinearen Fasern mit geformten Oszillatorimpulsen verspricht, eine elektronisch abstimmbare Lichtquelle zu sein, die z.B. für CARS-Mikroskopie einsetzbar wäre (Paulsen, 2003). Der fundamentale Mechanismus über optische Solitonen verhindert jedoch eine beliebige Formung des Weißlichts während seiner Entstehung (Kalosha, 2002).

Es hat sich gezeigt, daß die mit optimierten Impulsformen aus closed-loop Experimenten erzeugten Spektren weit über das hinausgehen, was mit der systematischen Variation einzelner Parameter der Anregung zu erreichen war. Während der Effekt des Chirps vorhersagbar war, waren die optimalen Impulsformen ohne detaillierte Simulationen keiner Interpretation zugänglich und nicht mit parametrisierten Impulsformen zu vereinfachen. Jedoch durch die Kombination der open-loop und closed-loop Ansätze war es möglich, einzelne Schritte des spektralen Energieflusses vom Pumpspektrum zum Superkontinuum aufzulösen und diesen in einem sequentiellen Modell zu beschreiben.

Damit schließt der erste Teil der vorliegenden Arbeit. An den biophysikalischen Systemen des zweiten Teils ist die Verbindung zu theoretischen Arbeiten nur noch auf qualitativer Ebene möglich. Die Techniken der Femtosekunden-Spektroskopie und die Konzepte der kohärenten Kontrolle bleiben dieselben.

# ZWEITER TEIL

## PHOTOSYNTHETISCHE LICHTSAMMELKOMPLEXE

Daß die nichtlinearen optischen Wechselwirkungen empfindlich auf die Impulsform der Anregung reagieren würden, hatte man wohl absehen können. Was aber spielt sich in größeren Molekülen ab - wird eine Formung der Anregungsimpulse irgendeinen Einfluß haben? Und wenn ja, läßt sich ein spektroskopischer Nutzen daraus ziehen?

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wird mutig Neuland betreten, indem die Methoden der kohärenten Kontrolle auf ein biologisches System angewandt werden, nämlich auf den peripheren Lichtsammelkomplex LH2 aus photosynthetischen Purpurbakterien. Einerseits wird damit der Katalog der kontrollierbaren Phänomene um ein neues Extrem erweitert und eine ganze Klasse neuer Systeme und Fragestellungen eröffnet, vor allem aber liefern die closed-loop und open-loop Experimente im Wechselspiel mit konventionellen Pump-Probe Messungen wichtige Beiträge zu den ungeklärten Fragen des Energieflusses im Lichtsammelkomplex.

In Kapitel 3 wird also die Anregung von LH2 mit geformten Impulsen unternommen. Es gelingt tatsächlich, dem Energiefluß durch die Impulsform der Anregung einen Desaktivierungskanal vorzugeben. Mit dem Konzept der Parametrisierung der Impulsformen wird die geformte Anregung so weit auf das Wesentliche reduziert, daß eine erste Vorstellung des Kontrollmechanismus gewonnen wird. Deren Verfeinerung erfordert detaillierte Untersuchungen der Dynamik im Carotinoid mit einer Reihe von Methoden, vor allem erweist sich der Doppelpaß zwischen konventionellen Pump-Probe und eingreifenden Pump-deplete-probe Messungen als fruchtbar. In Kapitel 4 wird ein neuartiger Algorithmus zur globalen Analyse der erreichbaren Desaktivierungskanäle, darunter ultraschnelle Spinumkehr, entwickelt; in Kapitel 5 wird die Aufteilung der Anregungsenergie in diese Kanäle zwischen Carotinoiden in Lösung und in LH2 verglichen. Der zweite Teil gipfelt in einem aktualisierten Modell des Energieflusses in Carotinoiden, das in Kapitel 6 vorgeschlagen wird.



# Kapitel 3 Kontrolle des Energieflusses im Lichtsammelkomplex

Die natürliche Funktion eines Lichtsammelkomplexes, der Transfer der vom Carotinoid absorbierten Energie zum Bacteriochlorophyll, steht in Konkurrenz zum Verlustkanal der internen Konversion innerhalb des Carotinoids (Sundström, 1999). Deren Verhältnis soll kontrolliert werden, indem der Carotinoid  $S_2$  Zustand mit geformten Impulsen angeregt wird. Der Ansatz ist gewagt, denn über die Mechanismen der internen Konversion sind nur qualitative Konzepte bekannt, insbesondere gibt es keine Berechnungen der Potentialflächen. Es wird deshalb eine closed-loop Optimierung benutzt und ohne Vorwissen mit zufällig generierten Impulsformen gestartet. Der Vergleich der Transienten nach optimal geformter und ungeformter Anregung zeigt, daß es gelingt, Impulsformen zu finden, die die interne Konversion Carotinoid  $S_2$ - $S_1$  auf Kosten des Energietransfers optimieren. Die Impulsformen werden auf die essentiellen Parameter reduziert (Hornung, 2000a), wodurch die relevante Modulationsfrequenz von  $160 \pm 25 \text{cm}^{-1}$  gemessen werden kann. Schließlich können erste Rückschlüsse über den Kontrollmechanismus gezogen werden, die sich in den späteren Kapiteln konkretisieren.

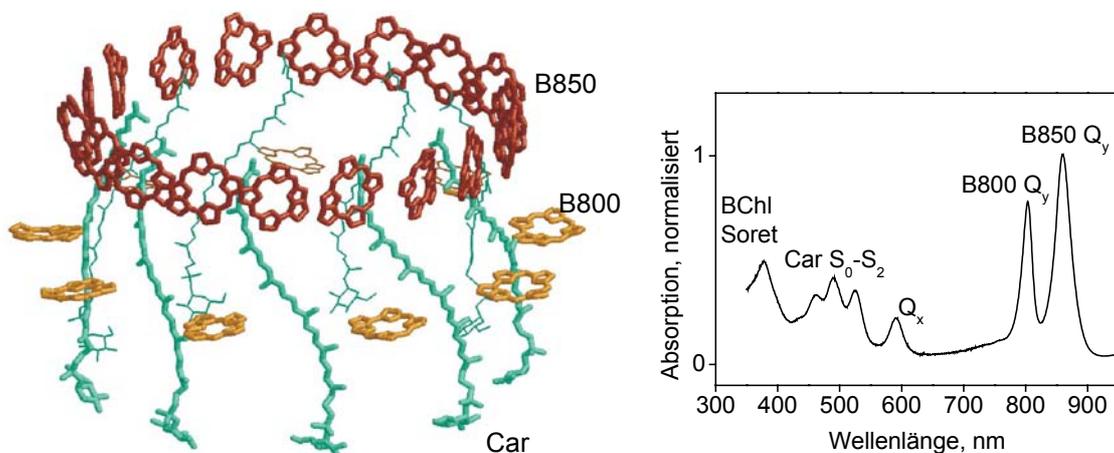
## 3.1 Der Lichtsammelkomplex LH2

### 3.1.1 Struktur und Funktion von LH2 aus *Rps. acidophila*

Die natürliche Funktion eines Lichtsammelkomplexes (LH) ist es, Sonnenlicht zu absorbieren und die Anregungsenergie, über eine Kaskade von Transfer- und Konversionsprozessen, zum Reaktionszentrum zu leiten (Sundström, 1999). Purpurbakterien absorbieren mit Carotinoiden im blau-grünen und mit Bacteriochlorophyll im gelben und infraroten - daher die übrigbleibende purpurne Farbe.

Als Antennenkomplex stellt LH2 für das räumlich separierte Reaktionszentrum Anregungsenergie bereit. Die Struktur von LH2 aus *Rhodospseudomonas (Rps.) acidophila* hat neunfache Drehsymmetrie und ist mit atomarer Auflösung aus Röntgenbeugung an Kristallen bekannt (Mc Dermott, 1995). In einem Ring gruppieren sich 18 Bacteriochlorophylle (BChl) mit nur 9Å Abstand der zentralen  $Mg^{2+}$ - $Mg^{2+}$  Ionen. Sie werden wegen ihrer rotverschobenen Absorption B850 genannt (Abbildung 3.1). Im nächsten Abstand von 3,6Å schließen 9 Carotinoide (Car) an, genauer Rhodopinglucosid (Abbildung 5.1). Schließlich finden sich 9 BChl, die waagrecht zur Ebene des Ringes liegen und durch Anlagerung der Seitengruppen mit diesem verbunden sind. Sie werden als B800 bezeichnet und sind 18Å Ionenabstand vom Ring und 20Å Ionenabstand voneinander entfernt, mit 3,4Å nächstem Abstand zum Carotinoid. Die mechanische Stabilität wird zusammen mit den Carotinoiden durch einen inneren und einen äußeren Zylinder von Proteinen gewährleistet (Paulsen, 1999).

Intermolekularer Energietransfer durch Coulomb-Wechselwirkung (Förster-Transfer) über Dipol-Dipol und höhere Terme (Krueger, 1998a; Krueger, 1998b; Tretiak, 2000) leitet jede Anregung wie in einem Trichter letztendlich zum niedrigsten Singulettzustand des Komplexes, B850  $Q_y$  (Abbildung 3.2). Von dort bietet sich in der natürlichen Umgebung das noch tiefer liegende B880  $Q_y$  eines benachbarten LH1 Komplexes an, der das Reaktionszentrum beherbergt (siehe den Kasten "Photosynthese in Purpurbakterien" auf Seite 49). In den hier beschriebenen Experimenten werden ausschließlich isolierte LH2 Komplexe in Lösung studiert.



**Abbildung 3.1** Lichtsammelkomplex LH2 aus *Rps. acidophila*. Struktur (Mc Dermott, 1995) und Absorptionsspektrum der Pigmente. Der Durchmesser des B850-Rings beträgt 24Å. Das Proteinskelett ist zugunsten der Übersichtlichkeit ausgeblendet, ebenso Seitengruppen und zentrale  $Mg^{2+}$ -Ionen des Bacteriochlorophylls.

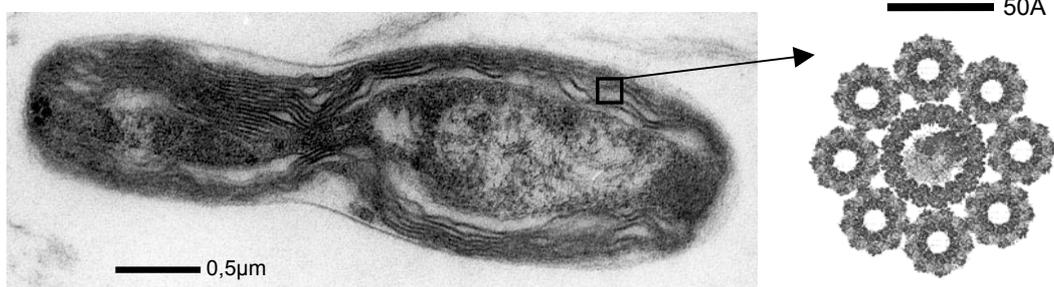
### 3.1.2 Standardmodell des Energieflusses

Die infraroten Absorptionsbanden (Abbildung 3.1) werden dem Übergang der B800 bzw. B850 vom Grundzustand  $g$  zum ersten Singulettzustand  $Q_y$  zugeschrieben (Abbildung 3.2). Die Absorptionen aller BChl zum zweiten Singulettzustand  $Q_x$  liegen übereinander bei 590nm. Während die Kopplungskonstante der B800 mit  $20\text{-}30\text{cm}^{-1}$  recht schwach ist, koppeln die B850 mit  $200\text{-}300\text{cm}^{-1}$ , vergleichbar der energetischen Unordnung (Agarwal, 2002). Anregungen im B850 haben exzitonischen Charakter und sind über etwa drei Moleküle delokalisiert (Trinkunas, 2001). Das hat zur Folge, daß zwar jedes Carotinoid oder BChl eine Anregung in den Ring injizieren kann, daß aber im B850  $Q_y$  zwei Anregungen einander nach durchschnittlich  $0,6\text{ps}$  finden und annihilieren werden. Annihilieren bedeutet hier, daß zwei  $Q_y$  Exzitonen zu einer Anregung in  $Q_x$  kombinieren, die unter Erwärmung zu einem einzigen  $Q_y$  Exziton zerfällt. Abgesehen von der Annihilation bei hohen Anregungsintensitäten, lebt die Besetzung in B850  $Q_y$  in den isolierten LH2 Komplexen mehrere Nanosekunden.

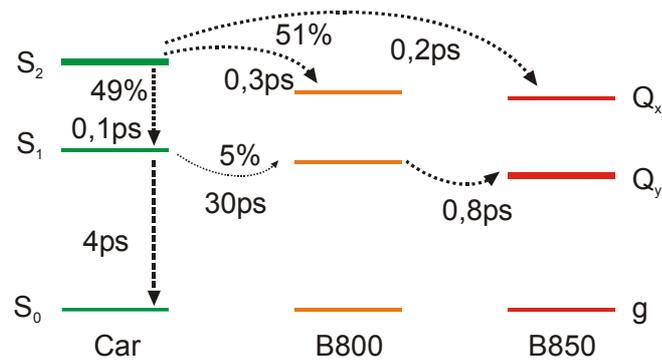
### Photosynthese in Purpurbakterien

Purpurbakterien leben in nahezu allen stehenden Gewässern, am liebsten in sonnigen Tümpeln. Sie finden dort von oben die Sonnenenergie und von unten die Nahrung für ihre sauerstofflose Photosynthese: Als Elektronendonator z.B.  $\text{H}_2\text{S}$  und als Elektronenakzeptor z.B.  $\text{CO}_2$ , oder organische Säuren, die gleichzeitig als Kohlenstoff-Quelle zur Bildung von Biomasse dienen (Blankenship, 1995).

Die Lichtsammelkomplexe sind optimiert, die Farben zu absorbieren, die die Bäume vom Sonnenlicht übriggelassen haben: Grün und infrarot. Die Anregungsenergie befeuert das Reaktionszentrum, das Elektronen durch die Membran pumpt, und zwar durch eine Kaskade von Transfers, die immer größere Donor-Akzeptor-Abstände überwinden müssen und deshalb immer langsamer werden, bis zu  $200\text{ps}$  Zeitkonstante. Immer tiefere Energiestufen verhindern thermisch aktivierte Rückreaktionen und ermöglichen  $95\%$  Quanteneffizienz (Zinth, 1998). Die höchstens Nanosekunden anhaltende optische Anregung wird so in das schon viel stabilere elektrische Potential verwandelt, das wiederum die Reaktionen antreibt, die chemische Energiespeicher erzeugen.



**Abbildung Purpurbakterien** Eine Zelle *Rps. acidophila* Stamm 7050. Durch Kultivierung bei wenig Licht sind viele Membranen gewachsen (Schnittbild im Elektronen-Mikroskop von A. Gardiner, IBLs University Glasgow). Diese enthalten die photosynthetischen Einheiten, deren Arrangement wahrscheinlich wie rechts zu skizzieren ist. Ein Reaktionszentrum (Mitte) wird von einem LH1 Komplex (großer Ring) umschlossen, der von mehreren der peripheren Antennenkomplexe LH2 (kleine Ringe) mit Anregungsenergie gespeist wird (Grafik von K. Schulten, University Illinois, Urbana-Champaign).



**Abbildung 3.2** Standardmodell des Energieflusses auf LH2. Inverse Raten in ps für intramolekulare interne Konversion (gestrichelt) und intermolekularen Transfer von Anregungsenergie (gepunktet) mit prozentualer Aufteilung.

Die Absorption der Carotinoide vom Grundzustand Car S<sub>0</sub> zum ersten optisch erlaubten Zustand Car S<sub>2</sub> zeigt eine ausgeprägte Vibrationsstruktur der C=C Streckschwingung (Abbildung 3.1). Der Übergang Car S<sub>0</sub>-S<sub>1</sub> ist aus Symmetriegründen Ein-Photon-verboten. Vom Car S<sub>2</sub> gibt es zwei konkurrierende Kanäle: 51% werden direkt zu den BChl transferiert (Abbildung 3.2), obwohl die Lebensdauer von Car S<sub>2</sub> nur 60fs beträgt (Macpherson, 2001). Vom B800 geht es innerhalb 0,9ps weiter zum B850 Q<sub>y</sub> (Kennis, 1997). Die anderen 49% der Anregungsenergie fließen von Car S<sub>2</sub> durch interne Konversion zu Car S<sub>1</sub> und von dort innerhalb von 3,8ps strahlungslos zurück zum Grundzustand S<sub>0</sub>. Nur ein kleiner Prozentsatz (5%) der Energie in Car S<sub>1</sub> wird doch noch zum B800 Q<sub>y</sub> transferiert. Die Quanteneffizienz des totalen Car-BChl Transfers ist daher mit 56±1% nach Fluoreszenzausbeute-Messungen im Vergleich zu 95% z.B. von *Rps. sphaeroides* sehr gering (Cogdell, 1981; Macpherson, 2001).

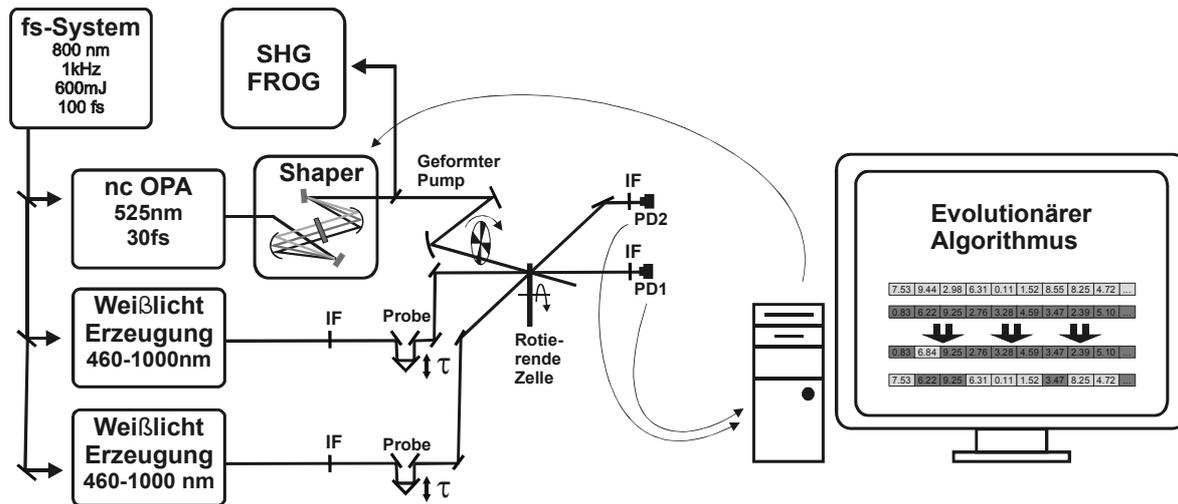
Will man Car S<sub>2</sub> in LH2 mit geformten Impulsen anregen, kann man zwei wohldefinierte Wege des Energieflusses miteinander vergleichen: Car S<sub>1</sub> und B850 Q<sub>y</sub>. Die Wahl fiel auf LH2 aus *Rps. acidophila*, weil hier der Verlustkanal Car S<sub>1</sub> meßbar stark besetzt wird und vernachlässigbar wenig Austausch zwischen Car S<sub>1</sub> und B850 Q<sub>y</sub> besteht. Zudem lassen sich die beiden Kanäle spektral getrennt bei 580nm (Car S<sub>1</sub>-S<sub>n</sub>) und 880nm (B850 g-Q<sub>y</sub>) detektieren.

## 3.2 Optimierung der internen Konversion

### 3.2.1 Aufbau für transiente Absorption mit geformtem Pumpimpuls

Es wird selektiv das Carotinoid auf dem Car S<sub>0</sub>-S<sub>2</sub> ( $\nu = 0, \nu' = 0$ ) Übergang mit einem nichtkollinearen OPA bei 525nm angeregt (vgl. das Absorptionsspektrum Abbildung 3.1). Der Pumpimpuls durchläuft einen Shaper, der im Kasten "Impulsformung mit dem Shaper" auf Seite 19 erläutert wurde (Abbildung 3.3). Die Dispersion des 4-f-Aufbaus wird an das Spektrum des ncOPA angepaßt, weshalb der Shaper Gitter der Strichzahl  $d^{-1}=900\text{mm}^{-1}$  hat, mit Zylinderspiegeln  $f=15\text{cm}$  und eine 128 Pixel Doppelmaske. Das Signal der transienten Absorption ist die Änderung der optischen Dichte  $OD$ , erhalten aus dem Vergleich der transmittierten Probe-Intensität  $P$  mit und ohne vorangegangenen Pumpimpuls:

$$\Delta OD = -\log_{10} \frac{P_{\text{on}}}{P_{\text{off}}} \quad (3.1)$$



**Abbildung 3.3** Aufbau. Impulse eines nichtkollinearen (nc)OPA werden geformt und regen selektiv Car S<sub>2</sub> (0-0) an. Zwei Weißlichtstrahlen mit Interferenzfiltern (IF) und Photodioden (PD) proben nach der Verzögerung  $\tau$  die transiente Absorption von Car S<sub>1</sub> (580nm) und B850 Q<sub>v</sub> (880nm). Mithilfe dieser Rückkopplung optimiert ein evolutionärer Algorithmus die Impulsformen der Anregung.

Geprobt wird mit zwei Weißlichtstrahlen, die durch Fokussierung von wenigen  $\mu\text{J}$  der Fundamentale in 6mm 0° orientiertem Saphir erzeugt und separat für sichtbares bzw. nah-IR Spektrum justiert werden. Um eine Anregung des B800 durch die Fundamentale des Lasers auszuschließen, werden Interferenzfilter vor und nach Durchgang durch die Probenzelle eingesetzt. Die Strahldurchmesser am Ort der Probenzelle werden mit einer CCD-Kamera gemessen. Die Probeimpulse sind auf 40 $\mu\text{m}$  FWHM fokussiert, der Pumpimpuls auf 120 $\mu\text{m}$  mit maximal 250nJ Energie, entsprechend  $<8 \times 10^{15}$  Photonen/cm<sup>2</sup>.

Für closed-loop Experimente mit adaptiver Impulsformung ist der Meßrechner mit dem evolutionären Algorithmus ein integraler Bestandteil des Aufbaus (Abbildung 3.3 rechts). Hier wird für jede ausprobierte Impulsform die Absorption der Desaktivierungskanäle verglichen und auf diese Rückkopplung hin der Shaper angesteuert, um eine optimale Impulsform zu finden (vgl. den Kasten "Evolutionäre Algorithmen" auf Seite 39). Zur Charakterisierung der tatsächlichen Impulsformen kommt ein SHG-FROG zum Einsatz, um nicht auf unsichere Berechnungen mithilfe der nominellen Maskenfunktionen angewiesen zu sein (vgl. den Kasten "FROGs charakterisieren Impulsformen" auf Seite 33).

Isolierte Lichtsammelkomplexe LH2 von *Rps. acidophila* Stamm 10050, die in der Gruppe um R.J. Cogdell an der Universität Glasgow extrahiert wurden, werden in H<sub>2</sub>O demin. mit 50mM Tris:HCl Puffer (pH-Wert 8) und 0,3% LDAO Seife gelöst (vgl. Anhang). Die Lösung der optischen Dichte 0,3 bei 490nm wird bei Raumtemperatur in einer rotierenden Zelle gehalten, die sich jede Millisekunde um einen Strahldurchmesser dreht, also das bestrahlte Volumen komplett austauscht.

### 3.2.2 Optimierungen ohne Vorwissen

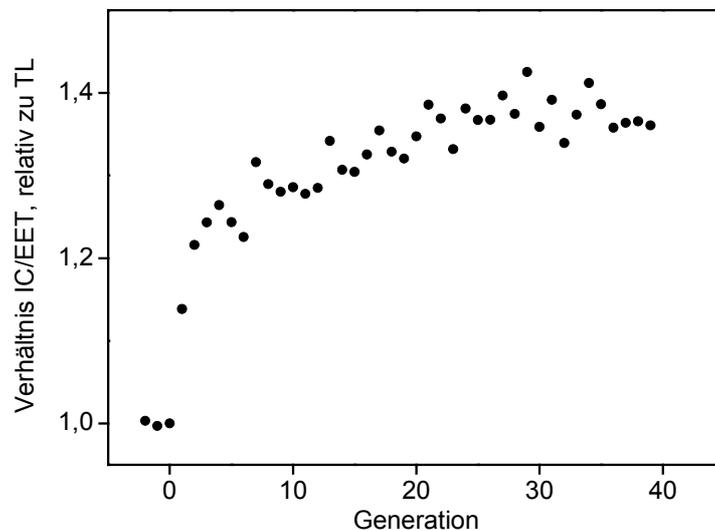
Mangels intuitiver Kontrollmechanismen bietet sich nur der Einsatz von closed-loop Optimierungen an. Der Suchraum der zugelassenen Impulsformen wird zunächst möglichst wenig eingeschränkt, indem für die spektrale Phase und Amplitude alle 4 Pixel eine Stützstelle im Frequenzraum mit linearer Interpolation verwendet wird, also je 32 unabhängige Parameter. Damit sind Chirps auch höherer Ordnung ebenso

im Suchraum enthalten wie Impulssequenzen oder schmalbandige Anregungen. Die spektrale Auflösung nach Gleichung (1.12) ist allerdings auf 4 Pixel oder 4,8nm begrenzt.

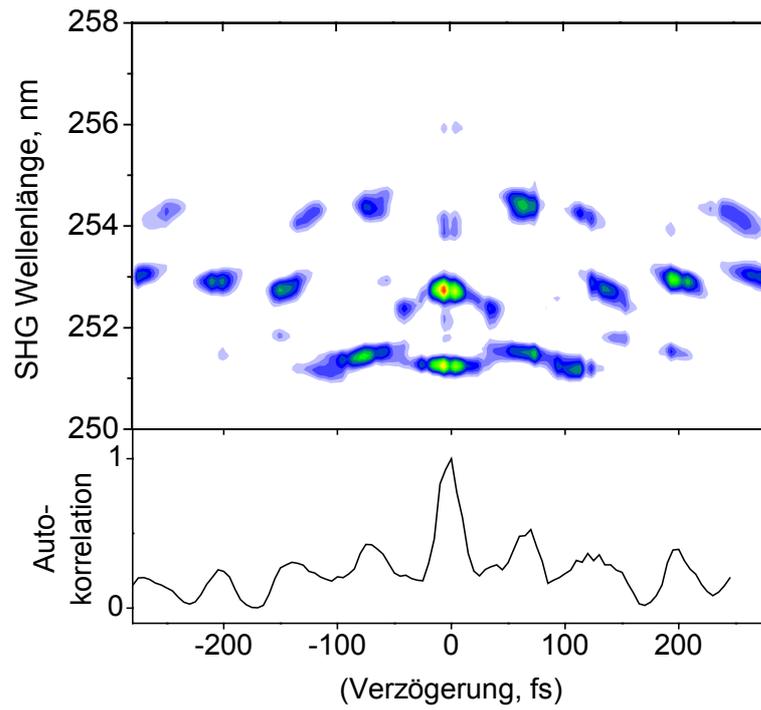
Zur präzisen Bestimmung des Energieflusses in die beiden konkurrierenden Kanäle müssen die kompletten Transienten gemessen werden. Das geschieht auch nach Beendigung einer Optimierung zur Verifikation und genaueren Analyse, dauert aber einige Minuten, also viel zu lange, um typischerweise 30 Generationen mit je 48 Individuen durchzutesten. Deshalb wird als Rückkopplungssignal die transiente Absorption nur bei einer Verzögerung pro Desaktivierungskanal gemessen. Die zum BChl transferierte Anregungsenergie (EET) wird 20ps nach dem Nullpunkt bei 880nm (B850 g-Q<sub>y</sub>) gemessen. Man beachte, daß der 'Nullpunkt' mit geformten Anregungsimpulsen von bis zu 3ps Dauer eine recht ausgedehnte Angelegenheit wird. Prinzipiell will man erst nach Beendigung der zeitlich ausgedehnten Präparation und Anregung proben, kann aber mit Car S<sub>1</sub> nicht zu lange warten, weil dieser Zustand nur 3,8ps lebt. Als Maß der internen Konversion (IC) gilt die Absorption bei 580nm (Car S<sub>1</sub>-S<sub>n</sub>). Bei derselben Wellenlänge trägt die viel schwächere, aber langlebige Absorption von BChl Q<sub>y</sub> bei, so daß bei späten Zeiten die Signale der Kanäle IC und EET überlappen. Eine Verzögerung von 1-2ps für die Messung von Car S<sub>1</sub> hat sich als guter Kompromiß herausgestellt. Um gleichzeitig Rauschen und Driften zu unterdrücken, werden pro Generation alle 48 Impulsformen (die 'Individuen') fünf mal mit je 100 Schuß gemessen. Eine Optimierung dauert so typischerweise eine halbe bis dreiviertel Stunde, also schnell genug, um nicht unter Driften des Lasersystems zu leiden.

Der erste Versuch besteht darin, die natürliche Funktion des Lichtsammelkomplexes, EET, relativ zum Verlustkanal IC zu verbessern. Das mißlingt. Es werden keine Impulsformen gefunden, die besser wären als eine Fourier-limitierte Anregung, nur viele, die ein vergleichbares Verhältnis EET/IC hervorrufen. Zum Beispiel positive wie negative Chirps haben praktisch keinen Effekt.

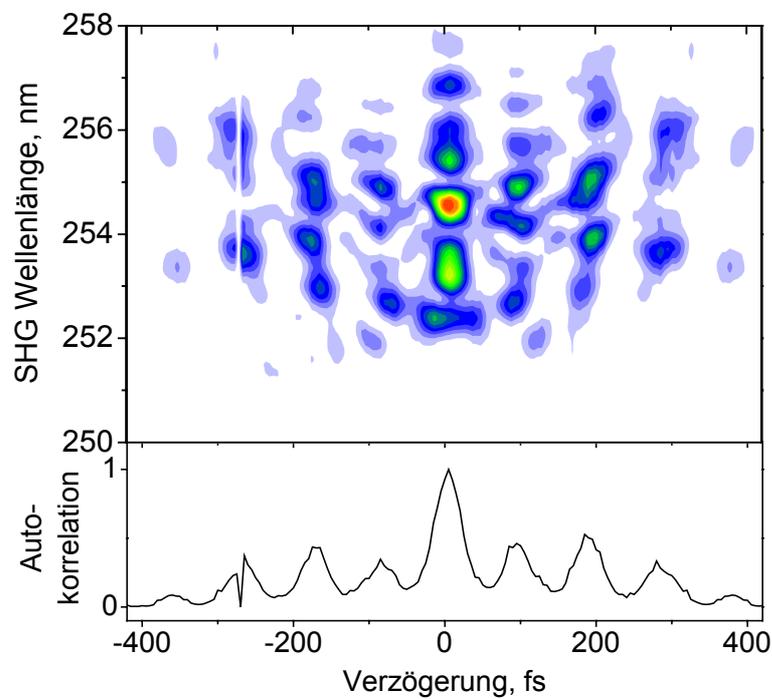
Der nächste Anlauf probiert umgekehrt, die Besetzung verstärkt in die interne Konversion zu treiben, und hat Erfolg. Es gelingt, das Aufteilungsverhältnis EET:IC von 51:49 zu 35:65 zu modifizieren (Abbildung 3.4). Hierbei wurde eine spektrale Modulation der Phase und Filterung der Amplitude zugelassen, doch reicht eine Modulation der spektralen Phase alleine aus, mit etwa gleichem Erfolg. Die



**Abbildung 3.4** Konvergenzkurve. Optimierung von spektraler Phase und Amplitude ohne Vorwissen auf viel IC, wenig EET. Das FROG-Diagramm des optimalen Impulses ist in **Abbildung 3.5** gezeigt.



**Abbildung 3.5** FROG-Diagramm und Autokorrelation eines Impulses nach Optimierung der spektralen Amplitude und Phase ohne Vorwissen auf ein möglichst großes Verhältnis IC/EET.



**Abbildung 3.6** FROG-Diagramm und Autokorrelation eines Impulses nach Optimierung *allein* der spektralen Phase ohne Vorwissen auf ein möglichst großes Verhältnis IC/EET.

FROG-Diagramme der jeweiligen optimalen Impulse (Abbildung 3.5 & Abbildung 3.6) mögen auf den ersten Blick wirr aussehen, sind es aber nicht, denn ihre Autokorrelation zeigt eine markante periodische Struktur. In den Optimierungen ohne jedes Vorwissen scheint aus der Vielzahl der möglichen Impulsformen eine Multipuls-Struktur am besten geeignet zu sein. Betrachtet man das Strahlprofil der geformten Anregung auf einer CCD-Kamera mit  $8\mu\text{m}$  Auflösung am Ort der Probenzelle, ist kein Nebeneffekt von Raum-Zeit-Kopplung (vgl. den Kasten "Impulsformung mit dem Shaper" auf Seite 19) zu erkennen.

Die besten Impulsformen aus wiederholten Optimierungen mit verschiedenen Verzögerungen der transienten Absorption für die Rückkopplung haben das wiederkehrende Charakteristikum der Multipulsstruktur, sind aber nicht deckungsgleich. Im erlaubten Suchraum scheint kein globales Optimum herauszustechen, oder wird zumindest nicht gefunden. Eine Option wäre, den Suchraum nochmals zu erweitern, und die spektrale Phase mit mehr als 32 Stützstellen zu beschreiben. Bis zu 128 Stützstellen, eine pro Pixel der Flüssigkristallmaske, sind möglich, überfordern aber beim gegebenen Rauschniveau der Rückkopplung von einigen Prozent den Such-Algorithmus, der so keine Konvergenz erzielt.

### 3.3 Anregung mit Impulssequenzen

Die Möglichkeit der Kontrolle im biologischen System ist nun prinzipiell gezeigt. Der Anspruch, kohärente Kontrolle zum Werkzeug der Spektroskopie zu verfeinern, ist noch einzulösen. Dazu dienen die Ergebnisse aus den obigen Optimierungen als Vorwissen, das die Wahl der auf LH2 passenden Parametrisierung erlaubt (Hornung, 2000a). Man kann nämlich den Suchraum derart geschickt einschränken, daß die bereits gefundenen optimalen Impulse darin enthalten bleiben, aber viele ähnliche, die durch die beschränkte Zahl von Stützstellen bisher ausgeschlossen waren, dazukommen. Das sollte gleichzeitig die Konvergenz verbessern und die Anregungsprozesse vereinfachen, was mechanistische Schlußfolgerungen ermöglichen wird. Dafür können quantitative Einbußen in Kauf genommen werden.

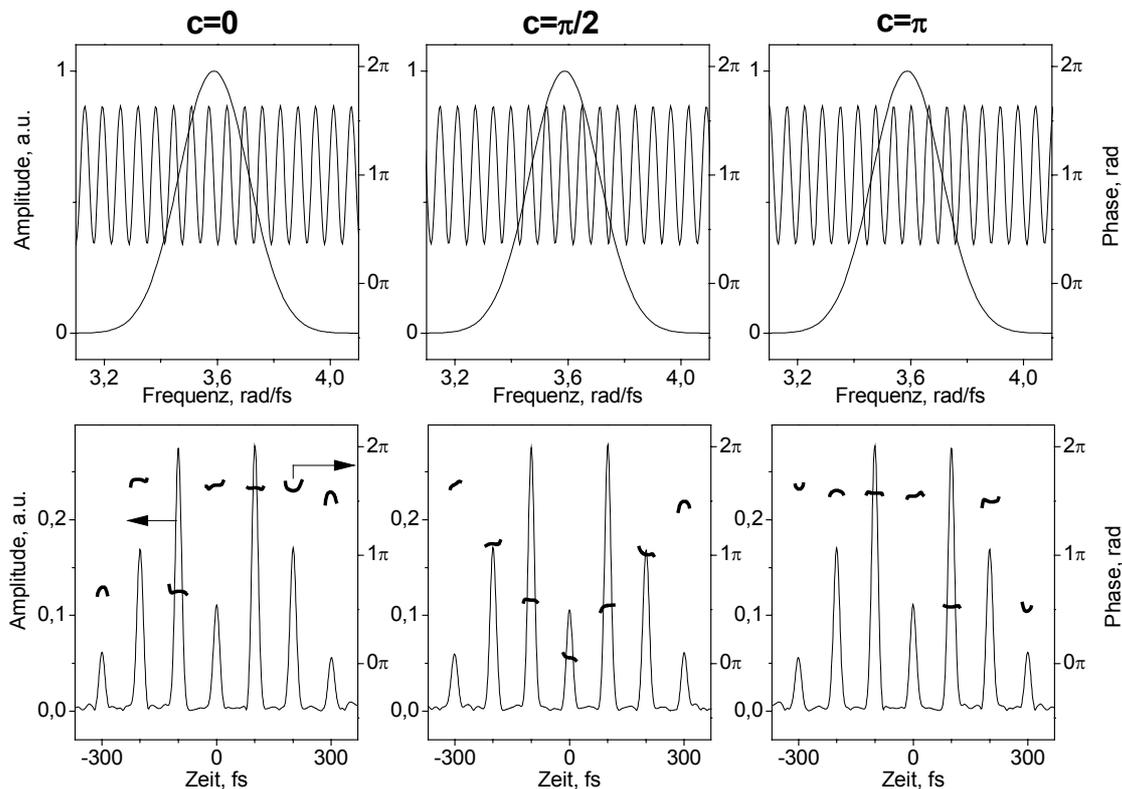
#### 3.3.1 Frequenz, Tiefe und Phase spektral periodischer Modulation

Der Suchraum wird durch Parametrisierung drastisch beschränkt, indem nur noch Impulssequenzen zugelassen werden. Auch von diesen werden nur die einfachstmöglichen gewählt, nämlich solche, die durch eine periodische Modulation der spektralen Phase  $\Phi(\omega)$  entstehen. Die Modulation ist mit drei Parametern beschrieben: der Frequenz  $b/2\pi$ , der Modulationstiefe  $a$ , und der Phasenlage  $c$  relativ zum Schwerpunkt des Spektrums bei  $\omega_0$ :

$$\Phi(\omega) = a \sin(b(\omega - \omega_0) + c) \quad (3.2)$$

Nach Fourier-Transformation mit einem Gauß-förmigen Spektrum ist die zeitliche Einhüllende durch die beiden ersten Parameter festgelegt (Abbildung 3.7). Je größer  $a \leq \pi$ , desto mehr Intensität aus dem Zentralimpuls findet sich in den Replika-Impulsen im Impulskamm wieder, mit äquidistanten Abständen  $\Delta\tau = b$ . Die Phasenmodulation wirkt wie ein Fourier-Gitter: Je enger die spektrale Modulation, desto weiter die zeitliche Auffächerung.

Um den geformten Impuls vollständig zu charakterisieren, fehlt noch die Phase der



**Abbildung 3.7** Periodisch modulierte Spektren (oben) erzeugen Impulssequenzen (unten). Die spektrale Amplitude (oben) ist immer gleich und entspricht einem Fourier-limitierten Impuls um 525nm mit 30fs Dauer. Die spektrale Phase (oben) ist moduliert mit  $a=2$ ,  $b=100$ fs und  $c=0, \pi/2, \pi$ . Die zeitliche Einhüllende (unten, dünn) ist jeweils identisch, mit einem schon stark entleertem Ursprungsimpuls (bei 0fs). Die relative Phase (unten, dick) variiert. (Simulationen mit dem Lab2-Paket, [www.lab2.de](http://www.lab2.de))

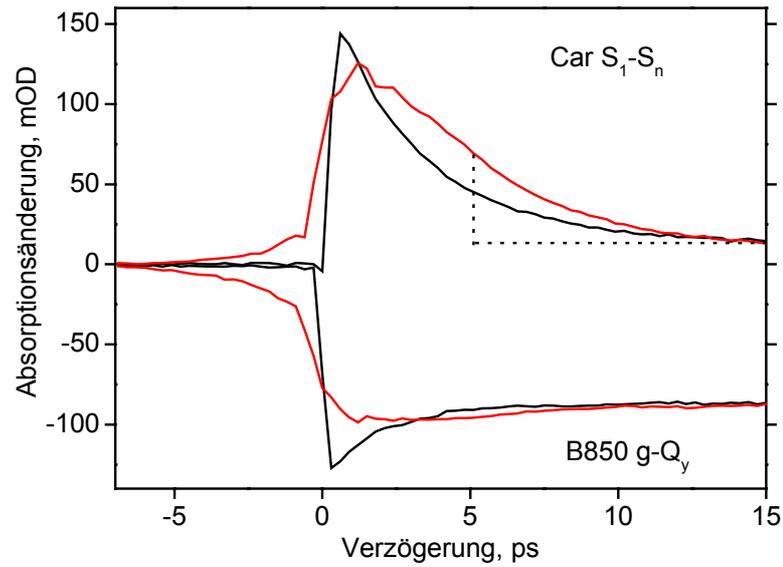
optischen Trägerfrequenz unter der Einhüllenden. Die absolute Phase des in den Shaper einlaufenden Fourier-limitierten Impulses driftet zwar von Schuß zu Schuß. Die Repliken werden jedoch im Shaper aus diesem einen Impuls herausgebrochen, so daß eine feste Beziehung der relativen Phase über die Impulssequenz besteht. Die absolute Phase driftet, hat aber keinen Einfluß auf Interferenzeffekte zwischen den einzelnen Impulsen der Sequenz.

In Bezug auf die relative Phase sind für  $c=0$  die Impulse der ersten Hälfte in Phase und die der zweiten Hälfte abwechselnd gegenphasig (Abbildung 3.7). Für  $c=\pi/2$  springt die Phase um  $\pm\pi/2$  von jedem Impuls zum nächsten. Für  $c=\pi$  sind alle Impulse der ersten Hälfte jeweils umgepolt zum Nachbarn und die der zweiten Hälfte in Phase. Mit  $c=3\pi/2$  (nicht gezeigt) ergibt sich dieselbe  $\pi/2$  Stufung wie mit  $c=\pi/2$ , bloß mit umgekehrtem Vorzeichen.

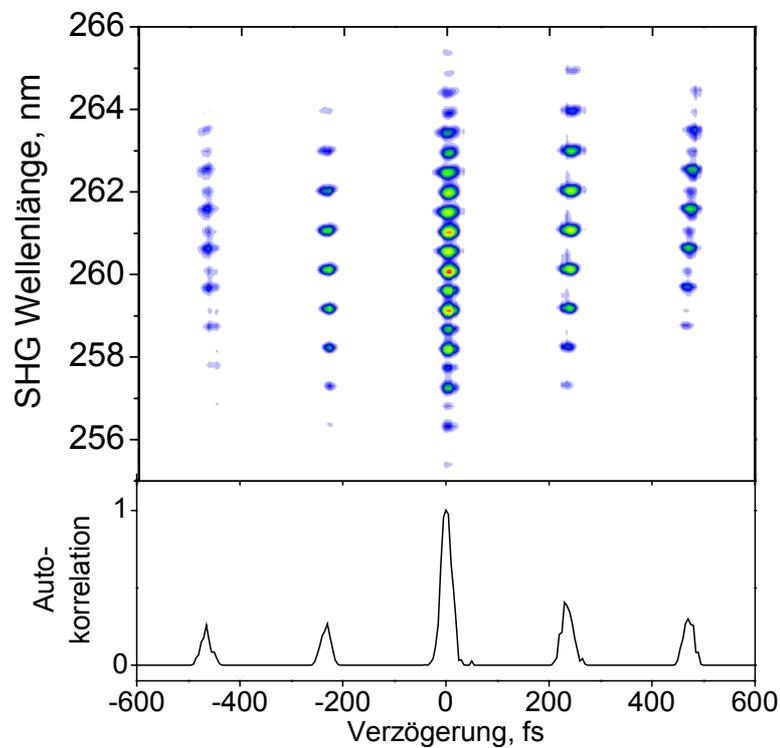
### 3.3.2 Optimale Modulation

Man optimiert nun die Parameter der Impulssequenz. Das Ziel ist wieder, die interne Konversion zu verbessern und wird erreicht. Der Effekt der erfolgreichen Impulssequenzen auf LH2 soll im Detail untersucht werden.

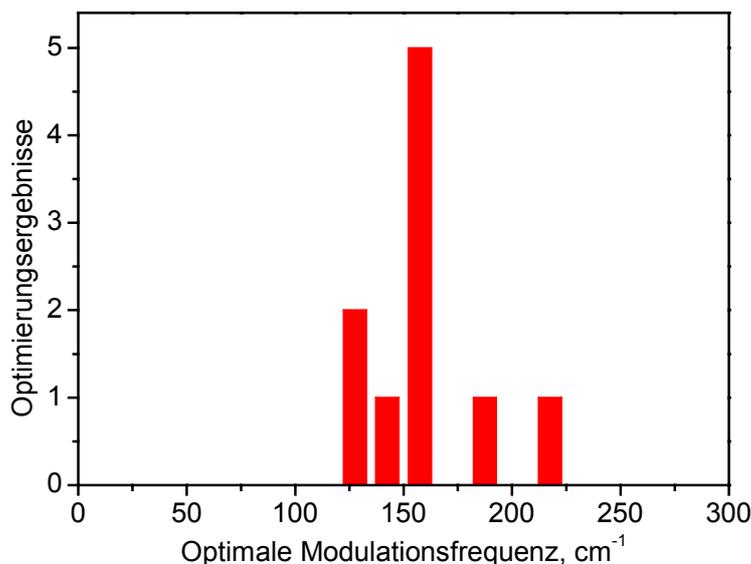
Da der optimale Abstand der Repliken bei  $b\sim 250$ fs liegt, wird eine komplette Impulssequenz  $>1$ ps lang, was der Lebensdauer des Car  $S_1$  Zustands von 3,8ps nahekommt. Die Transiente (Abbildung 3.8) zeigt dementsprechend einen verlängerten Anstieg und einen charakteristischen Buckel, der über einige ps



**Abbildung 3.8** Transiente bei Anregung mit einer Impulssequenz mit  $a=2,9$  und  $b=251$ fs. Transiente Absorption von Car  $S_1-S_n$  bei 580nm (IC, positiv) und von B850  $g-Q_y$  (EET, negativ) für Fourier-limitierte Anregung (schwarz) und mit der Impulssequenz (rot). Die Fläche über dem gepunkteten Winkel wird als Maß der Besetzung von Car  $S_1$  genommen.



**Abbildung 3.9** FROG-Diagramm einer optimierten Impulssequenz (Ausschnitt). Die spektralen Interferenzen sind von Maximum zu Maximum jeweils versetzt und typisch für kohärente Impulssequenzen. Der Abstand der Repliken ist in dieser Optimierung  $b=240$ fs.



**Abbildung 3.10** Histogramm der gefundenen optimalen Modulationsfrequenz  $b$  für viel IC, wenig EET aus wiederholten closed-loop Optimierungen mit parametrisierten Impulssequenzen.

andauert. Als Maß der Energie in Car  $S_1$  wird später das integrierte Signal von 5-15ps benutzt, lange nach der Beendigung aller Anregungsvorgänge. Dabei wird der asymptotische Sockel abgezogen, der von der Absorption der B850  $Q_y$  zu höheren Zuständen herrührt (Abbildung 3.8). Auch wenn die verformte Zerfallskurve gewöhnungsbedürftig sein mag, ist der Optimierungseffekt doch unverkennbar.

Da zugunsten besserer Statistik beim Rückkoppelsignal mit einer recht hohen Anregungsenergie von 250nJ gearbeitet wurde, zeigt die Besetzung in B850  $Q_y$  den Einfluß von Annihilation (Abbildung 3.8). Diese bewirkt, daß im asymptotischen Signal kein Unterschied mehr zwischen der Anregung mit Fourier-limitiertem Impuls und mit der Impulssequenz zu sehen ist. Weiter unten werden Messungen mit stark abgeschwächter Anregung gezeigt.

Eine FROG-Messung der optimierten Impulssequenz wird in Abbildung 3.9 präsentiert. Hier ist der Abstand der Repliken  $b=240$ fs, entsprechend  $139\text{cm}^{-1}$  im Frequenzraum. Die Modulationstiefe tendiert gegen das Maximum  $a=\pi$ . Mit wiederholten Optimierungen, immer für maximale interne Konversion, konvergiert die Modulationsfrequenz  $b$  nicht nur für jedes Experiment, sondern auch im Vergleich der Optimierungsergebnisse. Man findet eine Verteilung der optimalen Modulationsfrequenzen wie in Abbildung 3.10 und kann als Mittelwert  $160\pm 25\text{cm}^{-1}$  extrahieren.

Es wurde also eine einfache Impulsform gefunden, die den Energiefluß im Lichtsammelkomplex kontrolliert. Bei einer spezifischen Frequenz der periodischen Modulation wird die Besetzung im Kanal der internen Konversion verbessert.

Abschließend wird auch mit den Impulssequenzen noch einmal eine Optimierung von EET/IC versucht, also den Energietransfer zu verbessern, aber wieder werden keine wirksamen Impulsformen gefunden.

### 3.3.3 Einfluß der optischen Phase?

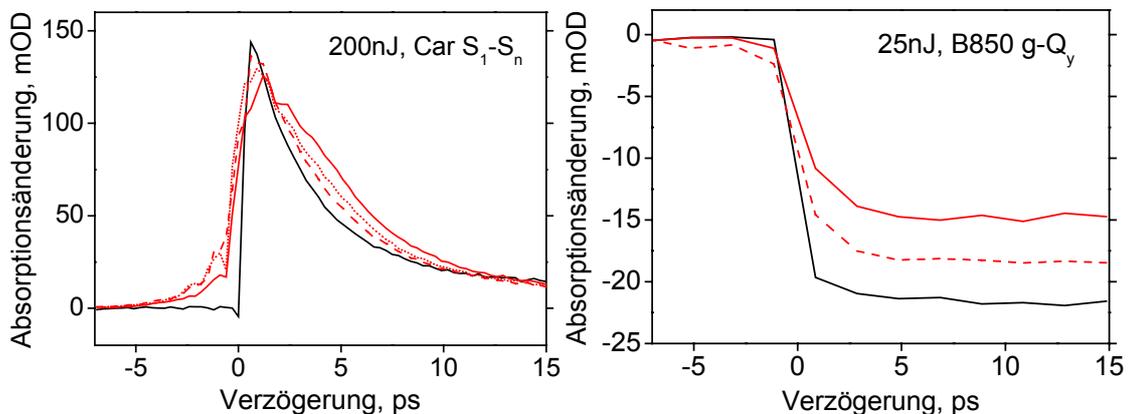
Der beste Wert des Phasenparameters  $c$  muß noch diskutiert werden. Auch dieser konvergiert in einer Optimierung. Da er aber nur relativ zu  $\omega_0$  definiert ist (vgl. Gleichung (3.2)), lassen sich Ergebnisse wiederholter Optimierungen mit nicht

identischem Anregungsspektrum nicht untereinander vergleichen. Die FROG-Diagramme wie Abbildung 3.9 sind leider nicht von hinreichender Qualität, um mit dem Trebino-Algorithmus (Femtosoft Technologies) zum elektrischen Feld zurückzurechnen, allein schon weil die UV-Spektren wohl aufgrund der verwendeten SHG-Kristalle nicht die volle Bandbreite aufweisen.

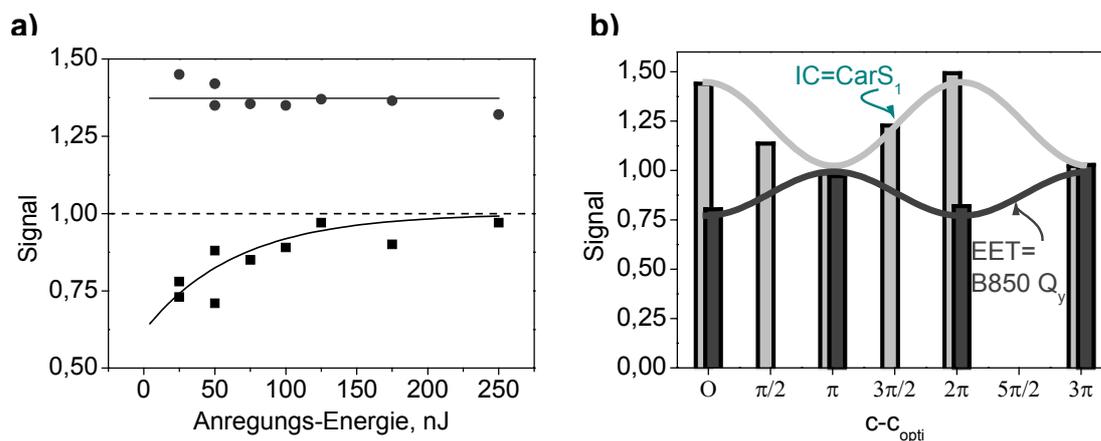
Die sicherste Methode, den Einfluß der relativen optischen Phasen zu studieren, ist, dabei die Einhüllende identisch zu lassen. Die anderen Parameter  $a=2,9$  und  $b=251$ fs werden festgesetzt wie bei den Impulssequenzen für Abbildung 3.8 und Parameter  $c$  wird verschoben. Die Transienten bei 580nm (Car S<sub>1</sub>) zeigen durchaus eine Abhängigkeit (Abbildung 3.11a). Wird die Phasenlage der Modulation verschoben, nähern sich die Kurven derjenigen mit Fourier-limitierter Anregung an, d.h. der Kontrolleffekt verschwindet, am deutlichsten für eine Inversion der Modulation, also Verschiebung um  $\Delta c=c-c_{\text{opti}}=\pi$ . Die Transiente mit einer Verschiebung der Anregungsmodulation um  $3\pi/2$  (nicht gezeigt) liegt zwischen der von  $\pi/2$  und der optimierten, und bei einer Verschiebung um  $c-c_{\text{opti}}=2\pi$  ist die Impulsform wieder identisch zur optimierten und so auch die Transiente.

Man bemerke, daß weniger die Kurve als Ganzes skaliert, als daß die Form der Transiente qualitativ unterschiedlich ist. Der Effekt wird quantifiziert, indem das Car S<sub>1</sub> Signal von 5-15ps integriert und der asymptotische Sockel abgezogen wird (vgl. Abbildung 3.8). Der Unterschied zwischen der optimierten und der invertierten Phasenfunktion ( $c-c_{\text{opti}}=\pi$ ) beträgt rund 40%. Schwächt man die Anregung um bis zu einer Größenordnung ab, bleibt der Unterschied von optimiert und invertiert für das Car S<sub>1</sub> Signal immer gleich (Abbildung 3.12a, Kreise), aber zusätzlich wird nun auch die Transiente bei 880nm sensitiv (Abbildung 3.11b). Die Intensität ist jetzt gering genug, daß pro Lichtsammelkomplex im Mittel nur noch ein Photon absorbiert wird, so daß es keine Annihilation mehrfacher Exzitonen im B850-Ring mehr gibt und jede Anregung zählt.

Das Signal der transferierten Energie quantifiziert man als das asymptotische Niveau des Bleichens des B850 g-Q<sub>y</sub> Überganges bei 880nm bei 15ps Verzögerung. Der Effekt am B850 Q<sub>y</sub> ist komplementär zu dem an Car S<sub>1</sub>, also negativ statt positiv (Abbildung 3.12a, Quadrate). Man kann den Effekt der Phasenverschiebung



**Abbildung 3.11** Transienten mit phasenverschobenen Impulssequenzen. a) Pumpenergie 200nJ, Probewellenlänge 580nm (Car S<sub>1</sub>); b) Pumpenergie 25nJ, Probewellenlänge 880nm (B850 Q<sub>y</sub>). Jeweils optimierte Anregung (rot durchgezogen) und phasenverschoben um  $\pi/2$  (rot gepunktet) und um  $\pi$  (rot gestrichelt). Mit 25nJ statt 200nJ ist auch die Transiente bei 880nm sensitiv. Die Kurven mit phasenverschobener Anregung nähern sich der Kurve mit Fourier-limitierter Anregung (schwarz) an.



**Abbildung 3.12** Besetzungen bei Verschiebung der Phasen  $\Delta c = c - c_{\text{opti}}$ . a) Energieabhängigkeit bei Phaseninversion  $\Delta c = \pi$  (relatives Signal optimiert/invertiert), Car S<sub>1</sub> (Punkte) und B850 Q<sub>y</sub> (Quadrate) mit Linien zur Augenführung. b) Phasenverschiebung bei niedrigen Energien (25 nJ). Car S<sub>1</sub> und B850 Q<sub>y</sub> hängen komplementär vom Phasenparameter  $c$  ab. Impulssequenzen mit 0 und  $2\pi$  Verschiebung sind identisch (optimiert), ebenso  $\pi$  und  $3\pi$  (invertiert).

bei niedrigen Intensitäten für Car S<sub>1</sub> und B850 Q<sub>y</sub> zusammen auftragen und erhält komplementär oszillierende Kurven (Abbildung 3.12b).

Da die Rückrechnung der FROG-Messungen nicht gelingt, ist zwar der Wert des optimalen Phasenparameters  $c_{\text{opti}}$  relativ zum Schwerpunkt des Spektrums  $\omega_0$  immer noch nicht bekannt. Die Verschiebung der periodischen Modulation scheint aber einen Effekt auf die Transienten zu haben, der sukzessive die Optimierung verschwinden läßt. Bei niedrigen Energien, ohne Annihilation, ist zu sehen, wie die Anregungsenergie, die in der internen Konversion hinzugekommen ist, beim Transferkanal fehlt.

### 3.3.4 Zwischenrésumé des Kontrollmechanismus

Biologische Systeme können mit geformten Impulsen kontrolliert werden. Der Energiefluß konnte gezielt in einen der beiden konkurrierenden Desaktivierungskanäle von Car S<sub>2</sub> gesteuert werden. Die Vereinfachung der Impulsformen wird es ermöglichen, dem Kontrollmechanismus auf die Schliche zu kommen, wozu hier erste Überlegungen angestellt werden, die die weiteren Experimente motivieren.

Die Experimente mit parametrisierten Impulsformen haben gezeigt, daß eine Modulation der Anregung mit  $160\text{cm}^{-1}$  Periode die interne Konversion Car S<sub>2</sub>-S<sub>1</sub> befördern kann (Abbildung 3.10). Dieser Effekt ist nicht wesentlich von der Intensität der Anregung abhängig (Abbildung 3.12), ganz anders als die für die BChl charakteristische Annihilation. Der Ursprung der Kontrolle ist daher wahrscheinlich innerhalb des Carotinoids zu suchen. Auch würden die Effekte der optischen Phase kaum den inkohärenten Förster-Transfer überleben. Nun verlangt jede Modenselektion eine Interferenz der verschiedenen Frequenzen des breitbandigen Anregungsimpulses, und damit einen Mehrphotonenprozeß (Brumer, 1989). Als solcher käme ein Raman-Mechanismus in Frage, der bekanntermaßen mit periodischen Phasenfunktionen in eine spezifische Schwingung gesteuert werden kann, weil so im Zeitbereich die Impulssequenzen mit einem bestimmten Schwingungswellenpaket synchronisiert werden (Weiner, 1990; Dudovich, 2003). Die impulsive Anregung von Schwingungswellenpaketen mit zwei auch elektronisch

resonanten Impulsen ist zudem dafür bekannt, daß Interferenzen mit der optischen Phase auftreten (Scherer, 1991). Zusätzlich wären natürlich auch nichtresonante Prozesse zu höheren Zuständen im Carotinoid möglich, mit entsprechend geringerem Beitrag.

Durch diese Überlegungen inspiriert, wurde der Versuch unternommen, eine eventuell relevante Raman-Anregung des Grundzustands von der elektronischen Anregung zu trennen. Man müßte wie Weiner und Nelson eine elektronisch nicht resonante Impulssequenz zur Raman-Anregung verwenden (Weiner, 1990), der dann ein Fourier-limitierter elektronisch resonanter Impuls folgt. In LH2 gibt es kaum eine Wellenlänge, die weder vom BChl noch vom Carotinoid absorbiert wird. Das Experiment wurde deshalb am Carotinoid Lycopin in Lösung versucht und vor dem ncOPA ein periodisch phasenmodulierter Impuls der Fundamentalen bei 795nm eingestrahlt. Der Ansatz versagt im konkreten Fall, weil die Repliken der Fundamentalen, die über den ncOPA Pumpimpuls hinausreichen, schon bei Intensitäten von  $2 \times 10^{15}$  Photonen/cm<sup>2</sup> –rund einen Faktor 100 zu gering für nichtresonante Raman-Anregung- Absorptionsbanden angeregter Zustände treffen.

Es scheint sehr wahrscheinlich, daß die Kontrolle des Energieflusses in LH2 schon innerhalb des Carotinoids entschieden wird. Die hypothetische Raman-Anregung sollte vibrationsangeregte, heiße Zustände, mit entsprechend längerwelligen Absorptionsbanden, hinterlassen. Können diese heißen Banden direkt nachgewiesen werden? In den folgenden Kapiteln muß geklärt werden, welche resonanten Banden von welchen elektronischen Zuständen es in LH2, speziell im Carotinoid, überhaupt gibt und ob sie eine Rolle beim Kontrollmechanismus spielen könnten (Kapitel 4), und schließlich welcher Zusammenhang mit der sehr schnellen Dynamik im kurzlebigen Car S<sub>2</sub> Zustand besteht (Kapitel 5). Ein zusammenfassendes Modell der Kontrolle in LH2 wird, zum Vorausblättern für Neugierige, in Kapitel 6.1 entworfen werden.

# Kapitel 4 Das Desaktivierungsnetzwerk der Carotinoide in LH2

Das Netzwerk von niedrigen Singulettzuständen in Carotinoiden entfacht heftige Kontroversen innerhalb der aktuellen Literatur (Polivka, 2003), zu denen dieses Kapitel neue Argumente beitragen soll. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit interessiert das Desaktivierungsnetzwerk zudem als Ausgangspunkt einer Interpretation der Kontrollexperimente am Lichtsammelkomplex.

Das Standardmodell der Carotinoide, wie es im letzten Kapitel zugrundegelegt wurde, nimmt an, daß der absorbierende Car  $S_2$  Zustand innerhalb  $<100$ fs durch die konkurrierenden Kanäle des direkten Energietransfers zum Bacteriochlorophyll oder interner Konversion zum optisch dunklen Car  $S_1$  Zustand desaktiviert wird (Christensen, 1999a). Eventuell ist dieses Modell unvollständig. In der Literatur wurde schon länger ein alternativer Desaktivierungskanal ausgemacht, nämlich Singulett-Triplett-Übergänge im Carotinoide (Nuijs, 1985; Zhang, 2000), die kürzlich neu aufgegriffen wurden und nun einem dunklen Singulettzustand Car  $S^*_T$  zugeschrieben werden, der auch zum photosynthetischen Transfer beiträgt (Papagiannakis, 2002). Carotinoide-Triplets werden normalerweise vergleichsweise langsam (10ns) von (Bacterio)Chlorophyll-Triplets populiert, die so desaktiviert werden (Frank, 1982; Angerhofer, 1999). Eine ultraschnelle Bildung ohne Beteiligung der Chlorophylle ist umstritten.

Hier wird gezeigt, daß es den ultraschnellen Triplettkanal über einen alternativen dunklen Singulettzustand auch in LH2 von *Rps. acidophila* gibt. Ausgehend von der transienten Absorption in Abhängigkeit von Zeit und Wellenlänge (nach Fourier-limitierter Anregung) wird die Position von Car  $S^*_T$  und Car  $T_1$  im Netzwerk des Energieflusses charakterisiert. Zunächst werden einzelne Transienten analysiert, danach systematisch die zweidimensionalen Daten ausgewertet.

Dazu wird eine evolutionäre Target-Analyse entwickelt, ein Algorithmus, der die Parameter eines einfachen Modells des Energieflusses global und optimal an die experimentellen Daten anpaßt (Beechem, 1985; Holzwarth, 1996). Evolutionäre Algorithmen wurden zur Analyse komplexer Daten bereits erfolgreich implementiert in der Geologie (Nath, 2000), Mustererkennung (Lavine, 1999; Harvey, 2000) und um die Anordnung der Chromophore im Photosystem I in Einklang mit spektroskopischen Daten zu bringen (Trinkunas, 1996).

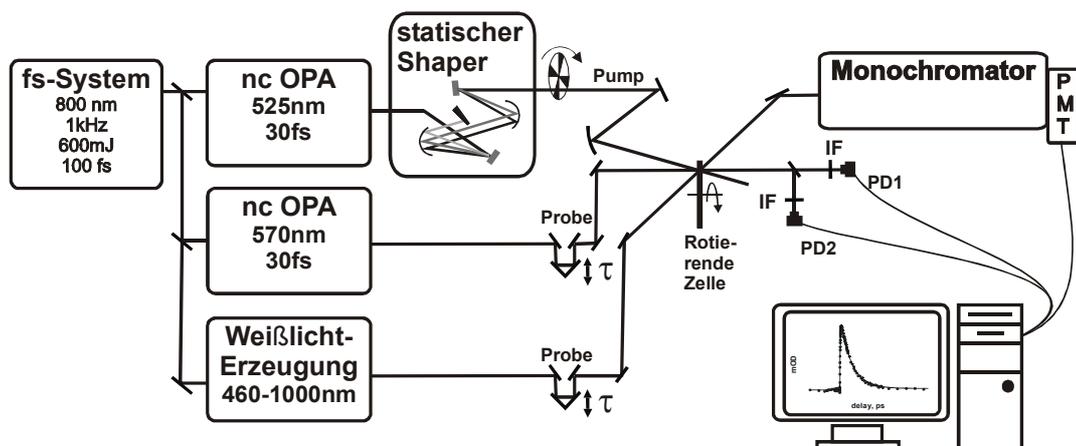
## 4.1 Transiente Absorption

### 4.1.1 Experimenteller Aufbau

Das Signal der transienten Absorption  $\Delta OD$  ist nach Gleichung (3.1) die Änderung der optischen Dichte durch die Anregung. Im Experiment wird der Pumpstrahl mit 500Hz moduliert, damit man in Gleichung (3.1) Paare aufeinanderfolgender Impulse vergleichen kann und möglichst unempfindlich von Driften im Sekundenbereich wird. Es wird über  $\Delta OD$  von 50 Impulspaaren integriert und dann die nächste Verzögerung zwischen Pump- und Probeimpuls eingestellt. Schließlich wird über  $\sim 15$  solcher Meßläufe der Verzögerung gemittelt, so daß jeder Meßpunkt aus 1500 Laserschüssen besteht. Der Vorteil gegenüber einem einzigen langsamen Meßlauf ist die Unempfindlichkeit gegen Driften auf der Minutenskala, z.B. bedingt durch die Klimaanlage. Die beste Methode, systematische gegen statistische Fehler einzutauschen, wäre, die Verzögerungen per Zufallsgenerator abzufahren. Das maximiert allerdings die Fahrtzeit der Verzögerungsschienen und verlängert die Meßzeit in inakzeptablem Maße.

Zur selektiven Anregung des Übergangs Car  $S_0-S_2$  ( $\nu = 0, \nu' = 0$ ) wird ein ncOPA bei 525nm verwendet und für den Probeimpuls ein stark abgeschwächter zweiter ncOPA bei 570nm (Abbildung 4.1). Dessen Spektrum ist breit genug, daß man nach Durchgang durch die Zelle mit Interferenzfiltern die gewünschte Wellenlänge wählen und mit vorverstärkten Dioden detektieren kann. Alternativ wird Weißlicht benutzt und nach Durchgang durch die Zelle mit Monochromator und Photomultiplier detektiert. In beiden Fällen wird das Detektorsignal im Boxcar integriert und im PC verarbeitet. Alle Strahlen werden mit sphärischen Spiegeln auf die Zelle fokussiert, um chromatische Fehler auszuschalten. Die Durchmesser am Ort der Zelle werden mit einer CCD-Kamera gemessen als 350 $\mu\text{m}$  (Pump), 50 $\mu\text{m}$  (Probe-ncOPA) und 60 $\mu\text{m}$  (Probe-Weißlicht). Der Pumpimpuls wird auf 50-80nJ abgeschwächt, entsprechend einigen  $10^{14}$  Photonen/cm<sup>2</sup>.

Kulturen von *Rps. acidophila* Stamm 10050 wurden von A. Gardiner (IBLS U.



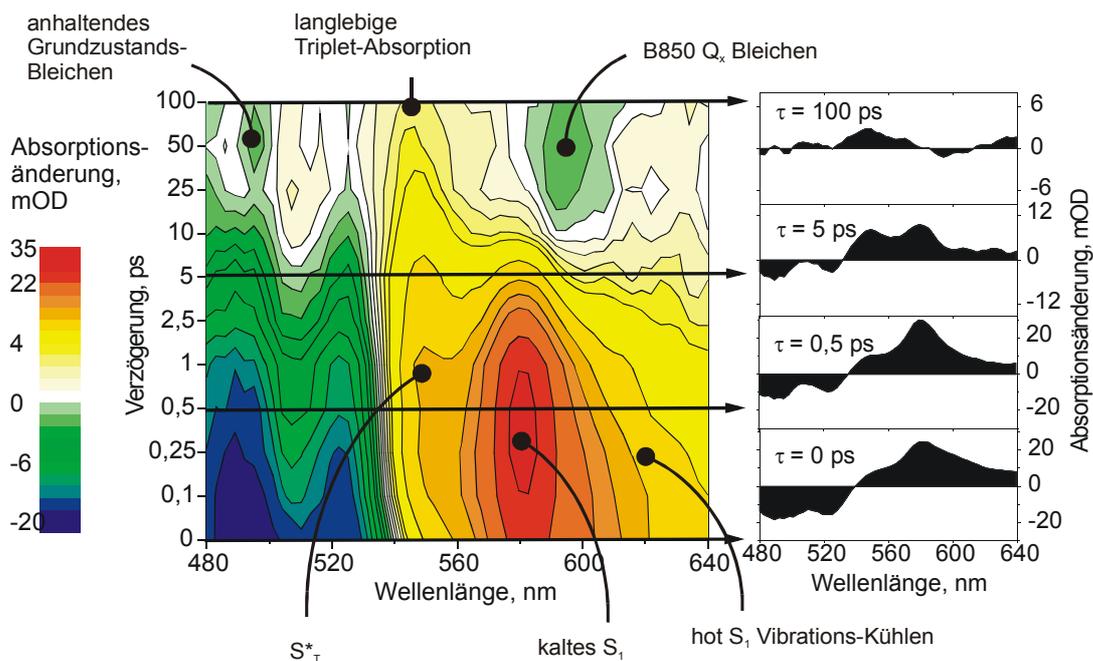
**Abbildung 4.1** Aufbau zur Messung der transienten Absorption. Als kleine Besonderheit wird der Pumpimpuls in einem inaktiven Shaper spektral beschnitten, um das Streulicht in den interessanten Regionen zu minimieren. Die Dispersion des Weißlichts wird nach einer vorangegangenen Eichung synchron mit den Monochromator-Schritten kompensiert. Wenn die zeitliche Auflösung des Weißlichts nicht ausreicht, wird ein zweiter ncOPA als Probe verwendet.

Glasgow, Gruppe R.J. Cogdell) gezüchtet und LH2 wird extrahiert wie in (Macpherson, 2001) beschrieben. Die Komplexe werden in H<sub>2</sub>O demin. mit 50mM Tris:HCl Puffer (pH-Wert 8) und 0,3% LDAO Seife gelöst, die eine Koagulation der Komplexe verhindert (vgl. den Anhang). Die Lösung wird zwischen zwei 1mm dicken Quarzsubstraten gehalten, die ein 200µm dicker Teflon-Ring auseinanderhält. Diese Anordnung wird auf eine optische Dichte von  $0,3 \pm 0,05$  bei 490nm eingestellt und bei Raumtemperatur in einer rotierenden Halterung eingebaut.

#### 4.1.2 Ein alternativer Desaktivierungskanal?

Man beobachtet Spektren der transienten Absorption wie in Abbildung 4.2. Die meisten Signale sind wohlbekannt und können auf der Grundlage des Standardmodells des Energieflusses in LH2 (Abbildung 3.2), das in Kapitel 3.1 vorgestellt wurde, zugeordnet werden: Die Bande Car S<sub>1</sub>-S<sub>n</sub> liegt bei 580nm, wobei das Abklingen der langwelligen Flanke Vibrationskühlung widerspiegelt. Das Ausbleichen der Grundzustandsabsorption Car S<sub>0</sub>-S<sub>2</sub> zeigt sich bei 525nm und erholt sich zurück zu Null mit dem Zerfall der angeregten Zustände im Carotinoid. Wenn deren positives Signal abgeklungen ist, ist bei sehr langen Zeiten (20-100ps) auch das Ausbleichen der B850 g-Q<sub>x</sub> Absorption bei 590nm zu sehen, weil ja durch Energietransfer Besetzung in B850 Q<sub>y</sub> geschaffen wurde, die im hier untersuchten isolierten LH2 mehrere Nanosekunden lebt.

Nur wenige Veröffentlichungen zeigen zusammenhängende Spektren der transienten Absorption; zumeist konzentriert man sich auf isolierte Transienten der klassischen Banden Car S<sub>0</sub>-S<sub>2</sub> bei 525nm oder S<sub>1</sub>-S<sub>n</sub> bei 580nm. Nur Papagiannakis et al. messen in LH2 aus *Rb. sphaeroides* eine auffällig langlebige Absorption bei 550nm, die sie Car T<sub>1</sub> Triplets zuschreiben (Papagiannakis, 2002). In Abbildung 4.2 ist deutlich zu sehen, daß auch in LH2 aus *Rps. acidophila* ein langlebiger Zustand bei 550nm absorbiert. Zudem geht das Grundzustandsbleichen bei 490nm nicht auf Null zurück. Das deutet darauf hin, daß ein Teil der Car-Anregung noch in einem angeregten Zustand gefangen ist, der bei 550nm absorbiert. Dieses Signal skaliert bei höheren



**Abbildung 4.2** Spektren transienter Absorption an LH2. Die Zeitachse ist logarithmisch, negative Signale sind grünblau, positive gelbrot. Zur Orientierung sind die diskutierten Signale beschriftet.

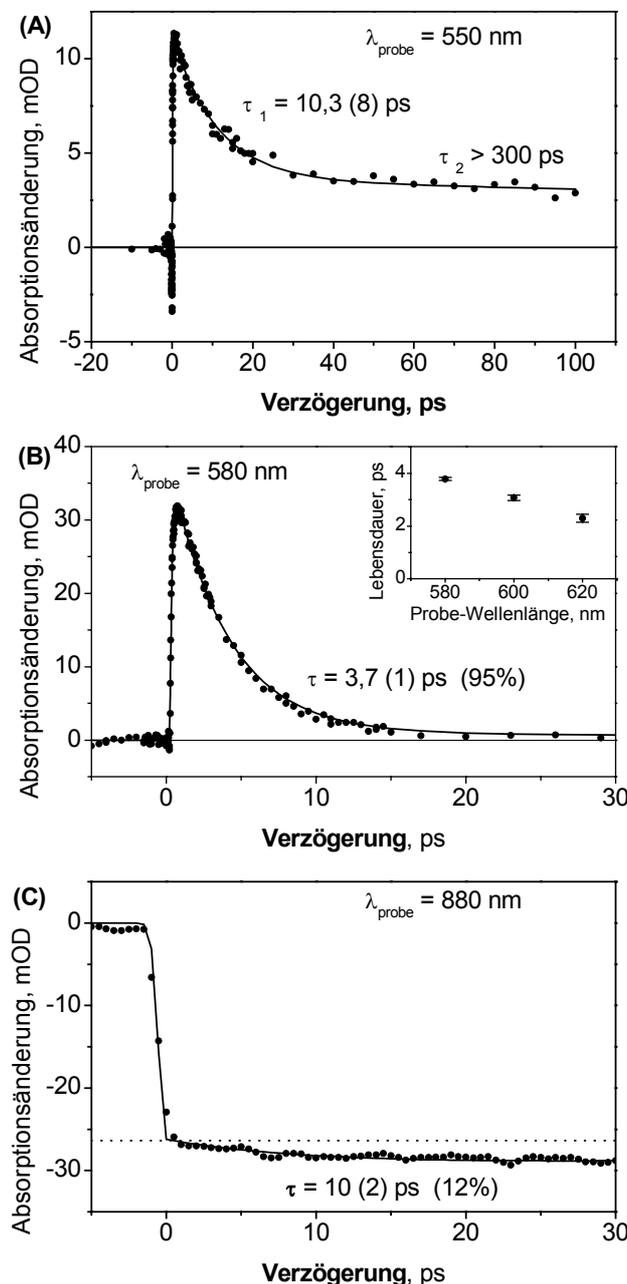
Anregungsenergien genau wie der Car  $S_1$  Zustand bis 150nJ linear. Das Signal bei 550nm kann mit dem Car  $T_1$  Triplett identifiziert werden, das bekanntermaßen bei dieser Wellenlänge absorbiert (Frank, 1986).

Im Folgenden muß geklärt werden, welche Zustände im Carotinoid an der offensichtlich ultraschnellen Besetzung von Car  $T_1$  beteiligt sind und ob sich der Vorschlag eines Singulettzustands Car  $S^*_T$  bestätigen läßt, der ebenfalls bei 550nm absorbieren soll (Papagiannakis, 2002). Zunächst sollen einzelne Transienten untersucht werden. Doch wird sich zeigen, daß ein globaler Ansatz zur Auswertung notwendig ist, der zur weiteren Analyse dienen wird.

#### 4.1.3 Transienten bei ausgewählten Wellenlängen in LH2

Isolierte Transienten werden mit Probeimpulsen aus dem zweiten ncOPA aufgenommen. Die Fits berücksichtigen die Faltung mit der experimentellen Apparatfunktion, entsprechend einer Auflösung von 120fs.

Zunächst wird der Kandidat für ultraschnelle Triplettbildung (Absorption bei 550nm)



**Abbildung 4.3** Transienten in LH2.

a) Car  $S^*_T$ - $S_m$  und  $T_1$ - $T_n$  bei 550nm;

b) Car  $S_1$ - $S_n$  bei 580nm. Das Teilbild zeigt die Lebensdauern in der langwelligen Flanke;

c) B850 g- $Q_y$  bei 880nm. Die gepunktete Linie verdeutlicht den langsamen Transfer von anderen Zuständen als Car  $S_2$ .

Man beachte die vierfach längere Zeitskala in a).

verglichen mit dem allgemein akzeptierten Desaktivierungskanal Car  $S_1$  (Absorption bei 580nm) (Abbildung 4.3a,b). Der Zerfall bei 580nm wird einfach exponentiell mit  $3,7 \pm 0,1$ ps angepaßt, in genauer Übereinstimmung mit einer detaillierten Untersuchung von LH2 aus derselben Spezies (Macpherson, 2001). Die Anstiegszeit liegt unter 80fs, konsistent mit der Lebensdauer von Car  $S_2$  von 60fs (Macpherson, 2001). Die Transiente bei 550nm wird doppelt exponentiell mit  $10,3 \pm 0,8$ ps (53%) und einer langen Zeitkonstante  $>300$ ps (47%) angepaßt. Es gibt keine Literaturwerte zum Vergleich. Der Anstieg wird hier zusätzlich durch die negative Komponente der stimulierten Emission Car  $S_2-S_0$  überlagert. Er liegt wieder unter 80fs. Die beiden Zeitkonstanten von 10,3ps und 3,7ps können wohl kaum von einem einzigen elektronischen Zustand hervorgerufen werden. Daher wird von hier an ausschließlich das Signal bei 580nm als Car  $S_1$  bezeichnet, weil bei dieser Wellenlänge, dem Maximum des positiven Signals in LH2, Car  $S_1$  in den meisten Untersuchungen spektroskopiert wird. Das Signal bei 550nm wird – in Anlehnung an (Papagiannakis, 2002) - als Singulett Car  $S^*_T$  für Zeiten unter 10ps bezeichnet und als Triplett Car  $T_1$  für die langen Zeiten.

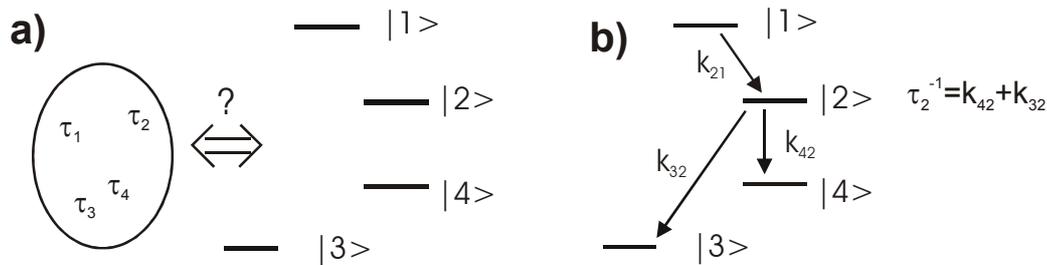
Schließlich werden bei 880nm die Zeitkonstanten des Anwachsens der Besetzung im B850  $Q_y$  untersucht (Abbildung 4.3c). Der größte Teil des Transfers der Anregungsenergie vom ursprünglich angeregten Carotinoid zum B850  $Q_y$  ist sehr schnell und kann direktem Transfer von Car  $S_2$  zugeschrieben werden (Abbildung 4.3c). Es gibt jedoch auch eine langsame Komponente von  $10 \pm 2$ ps (12%), zehnfach länger als B800-B850 Transfer (Kennis, 1997). Dieser Wert deckt sich mit der Lebensdauer von  $S^*_T$  (10,3ps), was auf einen Beitrag von Car  $S^*_T$  zum Energietransfer deuten könnte. Andererseits ist bekannt, daß auch Car  $S_1$  beiträgt, denn seine Lebensdauer verkürzt sich von 4,1ps auf 3,7ps, wenn das Carotinoid aus Lösung in den Lichtsammelkomplex eingebaut wird (Macpherson, 2001). Dreifach exponentielle Fits mit einer sehr schnellen Komponente (von Car  $S_2$ ), einer mittleren (von Car  $S_1$ ) und einer langsamen (von Car  $S^*_T$  ?) konvergieren jedoch nicht zuverlässig.

Aus den isolierten Transienten lassen sich somit einzelne Zeitkonstanten extrahieren, die bereits darauf hinweisen, daß die interne Konversion von Car  $S_2$  nicht ausschließlich über Car  $S_1$  läuft. Die Wege des Energieflusses lassen sich so noch nicht zeichnen, weil dazu die gleichzeitige Analyse aller Transienten in einem globalen Modell fehlt. Eine neuartige Realisierung eines Algorithmus, der das leistet, wird im Folgenden beschrieben.

## 4.2 Evolutionäre Target-Analyse

### 4.2.1 Globale und Target-Analyse

Komplexe Zerfallsprozesse mit einer Vielzahl von beteiligten Zuständen werden meist mit Transienten bei unterschiedlichen Parametern untersucht. Je nach untersuchtem System können Zerfallskurven als Funktion z.B. der Wellenlänge, Konzentration, pH-Wert oder Temperatur aufgenommen werden. Um mechanistische Schlußfolgerungen zu ziehen, kann man jede einzelne Kurve multiexponentiell fitten, um möglichst viele Zerfallskonstanten zu extrahieren, in der Hoffnung, sie mögen einander ähneln, wie z.B. in singular-value-decomposition (Chen, 1991) oder der lifetime-density Methode (Croce, 2001). Man wird dann nicht jede einzelne Kurve, sondern die Gesamtheit der Konstanten global interpretieren (Abbildung 4.4a) (Holzwarth, 1996). Dieser Ansatz hat oben zu der Vermutung geführt, Car  $S^*_T$



**Abbildung 4.4** Analyse-Methoden kinetischer Daten. a) Ansammlung von Zeitkonstanten, globale Interpretation; b) Target-Analyse z.B. mit Raten statt Zeitkonstanten.

könnte am Energietransfer zum BChl beteiligt sein.

Eigentlich interessiert man sich aber nicht für die Lebensdauer  $\tau_i$  eines Zustands  $i$ , sondern für die Raten  $k_{ji}$  des Netzwerks, des Systems von Parallel- und Folgeprozessen, das den Lebensdauern mit  $\tau_i^{-1} = \sum k_{ji}$  zugrunde liegt (Abbildung 4.4b). Ein Ansatz, der die beobachtbaren Lebensdauern aus einem physikalischen Modell der Parameter ableitet, auf die die Analyse 'abzielt', wird als Target-Analyse bezeichnet (Beechem, 1985). Sie kann natürlich auch an einer einzelnen Zerfallskurve durchgeführt werden, im LH2 z.B. bei 585nm, wo erst Car S<sub>1</sub> und später B850 Q<sub>y</sub> beitragen. Richtig sinnvoll wird eine Target-Analyse als globaler Ansatz, wo Signale spektral und zeitlich überlappen und erst durch die Analyse diskriminiert werden, wie z.B. in den sogenannten species-associated-decay-spectra (van Stokkum, 1994) oder in (Roelofs, 1992).

#### 4.2.2 Optimierung eines Ratenmodells

Hier wird als Modell der Desaktivierungsprozesse eine Beschreibung mit Ratenkonstanten gewählt. Dieser statistische Ansatz ist angemessen für den Energietransfer und auch für interne Konversion, sofern Wellenpaketdynamik auf den Potentialflächen eine nachgeordnete Rolle gegenüber statistischen Prozessen spielt. Das ist für Car S<sub>2</sub> nicht unbedingt erfüllt, hier darf man die Ergebnisse also nicht überinterpretieren.

Man geht davon aus, daß sich die Matrix  $S_{\text{exp}}(t, \lambda)$ , die die verzögerungsabhängigen Spektren aus dem Experiment beinhaltet, als lineare Summe  $S_{\text{fit}}(t, \lambda)$  über alle Zustände  $i=1..N$  mit den zeitabhängigen Besetzungen  $P_i(t)$  und den Absorptionsprofilen  $A_i(\lambda)$  beschreiben läßt:

$$S_{\text{fit}}(t, \lambda) = \sum_{i=1}^N P_i(t) \times A_i(\lambda). \quad (4.1)$$

Die Besetzungen leitet man aus einem Ratenmodell ab, das iterativ mit dem Zeitschritt  $\Delta t$  gelöst wird nach

$$P_i(t + \Delta t) = P_i(t) - \Delta t \sum_j k_{ji} P_i(t) + \Delta t \sum_j k_{ij} P_j(t) \quad (4.2)$$

Hier ist  $k_{ij}$  die Zerfallsrate vom Zustand  $j$  zum Zustand  $i$ . Die erste Summe beschreibt alle Zerfallskanäle, die zweite alle Quellen von Besetzung von höheren

Zuständen. Das Desaktivierungsmodell ist definiert, wenn die  $N^2$  Zerfallsraten  $k_{ij}$  und die  $N$  Anfangsbesetzungen  $P_i(t=0)$  spezifiziert sind.

Die Absorptionsprofile könnte man parametrisieren und z.B. durch asymmetrische Gauß-Funktionen annähern (van Stokkum, 1994), um weniger freie Parameter einzuführen. Man wird sehen, daß das mithilfe einer numerischen Erweiterung, die weiter unten erläutert wird, nicht notwendig ist. Hier wird statt dessen für jede der  $n = 53$  Wellenlängen der experimentellen Daten ein Stützpunkt im Absorptionsprofil für jeden angenommenen Zustand benutzt. Ein Gesamt-Modell  $\Xi$  ist gegeben durch die Anfangsbesetzungen, die Raten und die Spektren:

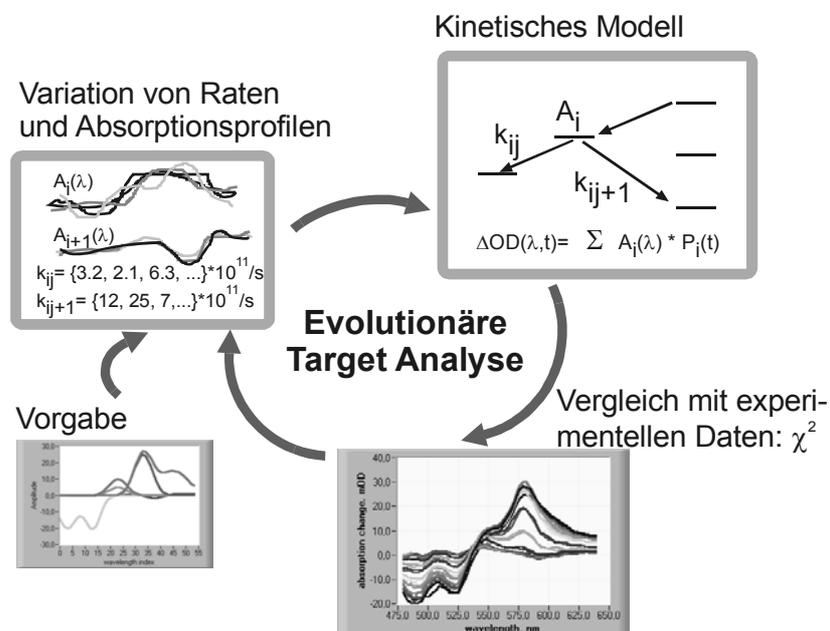
$$\Xi = \left\{ \begin{array}{l} P_1(t=0), \dots, P_N(t=0), [k_{11}, k_{12}, \dots, k_{1N}], \dots, [k_{N1}, k_{N2}, \dots, k_{NN}], \\ [A_1(\lambda_1), \dots, A_1(\lambda_n)], \dots, [A_N(\lambda_1), \dots, A_N(\lambda_n)] \end{array} \right\} \quad (4.3)$$

Vor dem Vergleich mit dem Experiment wird noch eine Faltung der mit Gleichung (4.1) aufsummierten transienten Absorption  $S_{\text{fit}}(t, \lambda)$  mit der Gauß-Funktion der experimentellen Kreuzkorrelation durchgeführt. Die quadratische Abweichung, über die gesamte Matrix summiert,

$$\chi^2(\Xi) = \sum_{t, \lambda} |S_{\text{exp}}(t, \lambda) - S_{\text{fit}}(\Xi)(t, \lambda)|^2 \quad (4.4)$$

ist ein Maß für die Güte des Modells.

Die Idee der evolutionären Target-Analyse ist nun, einen indeterministischen Such-



**Abbildung 4.5** Evolutionäre Target-Analyse. Aus den Zerfallsraten ergeben sich die beobachtbaren Zerfallskonstanten als  $\tau_i^{-1} = \sum k_{ji}$ . Das numerisch integrierte kinetische

Modell der Besetzungen wird mit den Absorptionsbeiträgen der einzelnen Zustände multipliziert, um die Spektren transienter Absorption zu simulieren. Die Parameter des Modells werden mittels indeterministischer Variation durch einen evolutionären Algorithmus auf kleinstes  $\chi^2$  hin optimiert.

Algorithmus zu verwenden, um viele verschiedene Parametersätze  $\Xi$  auszuprobieren und iterativ auf immer kleineres  $\chi^2$  hin zu optimieren (Abbildung 4.5, vgl. den Kasten "Evolutionäre Algorithmen" auf Seite 39).

Um möglichst glatte Absorptionsprofile zu erzwingen, denn Strukturen feiner als 10nm wären bei der energetischen Unordnung der LH2 Komplexe (der Größenordnung  $100\text{cm}^{-1}$  (Agarwal, 2002)) nicht sinnvoll, nutzt man die inhärente Vielfachbewertung des evolutionären Algorithmus aus. Statt ein Modell  $\Xi$  nur nach seinem  $\chi^2$  zu bewerten, kreiert man zusätzlichen genetischen Druck gegen spektrale Rauigkeit, die quantifiziert wird als

$$M(\Xi) = \sum_{k,i} |A_i(\lambda_k) - A_i(\lambda_{k+1})|^2. \quad (4.5)$$

Die neue Rückkopplungszahl für die Optimierung ist

$$\chi'^2(\Xi) = \chi^2(\Xi) + m * M(\Xi) \quad (4.6)$$

wobei der Vorfaktor  $m$  so eingestellt wird, daß die Rauigkeit knapp ein Viertel beiträgt, sonst tendiert die gewählte Funktion  $M$  bei zuviel Gewicht dazu, Plateaus in den spektralen Profilen zu züchten.

Der Algorithmus wurde zunächst an simulierten Datensätzen getestet. Der Ansatz erweist sich als erfolgreich, verlangt aber noch gewisse Vorgaben. Sinnvolle Intervalle der einzelnen Zerfallsraten von unter zwei Größenordnungen müssen vorgegeben werden, und bei mehr als  $\sim 4$  angenommenen Zuständen, entsprechend  $4^2=16$  Raten, wird es notwendig, einige Raten auf Null festzusetzen, um den Suchraum einzuschränken.

Obwohl die globale Analyse als überbestimmtes Problem im Prinzip stabil gegen Rauschen ist (Holzwarth, 1996), sollte das Rauschen der experimentellen Daten unter 5% liegen, sonst werden die optimierten Absorptionsprofile unschön verrauscht. In diesem Fall wäre natürlich eine Parametrisierung der Profile ein gangbarer Ausweg, der aber viel Vorwissen verlangt, bzw. die Aussagekraft der Ergebnisse fragwürdig erscheinen ließe. Hier werden statt dessen Gauß'sche Profile als Anfangsspektren geraten, die an jedem der 53 Stützpunkte um  $\pm 30-50\%$  variiert werden dürfen. So können ganz andere spektrale Profile als der Gauß'sche Startwert entstehen. Die geratene Vorgabe ist nur gut, wenn die Grenzen der Variation in den optimalen Lösungen nicht ausgeschöpft werden.

Im Unterschied zu herkömmlichen Fit-Algorithmen vergleicht die evolutionäre Target-Analyse nicht Variationen einzelner Parameter, sondern konzertierte Änderungen aller Parameter gleichzeitig. Das macht die Methode clever für die Entwirrung überlappender Spektren, weil dort der Fit nur besser wird, wenn gleichzeitig einem Zustand weniger und dem anderen mehr Absorption zugeschrieben wird. Es hat aber auch zur Folge, daß die Empfindlichkeit auf einzelne Parameter, also der Fehler, nicht bekannt ist. Man läßt den Algorithmus wiederholt laufen, jedesmal mit einem anderen zufälligen Anfangs-Parametersatz  $\Xi$ , und erhält innerhalb  $1 \times 10^{-4}$  dasselbe optimale  $\chi^2$ , aber die einzelnen Parameter des optimierten Modells streuen. Diese Streuung der Ergebnisse wird als Fehler angegeben.

In den Begriffen von (Zeidler, 2001) erreicht man Konvergenz mit folgenden Werten der internen Steuerparameter des evolutionären Kerns: mutation-probability=0,5, contraction-factor=0,9, threshold=0,7. Eine Target-Analyse beansprucht für 2000 Generationen rund 2 Minuten auf einem 730MHz PentiumIII PC unter der LabVIEW-Umgebung (National Instruments).

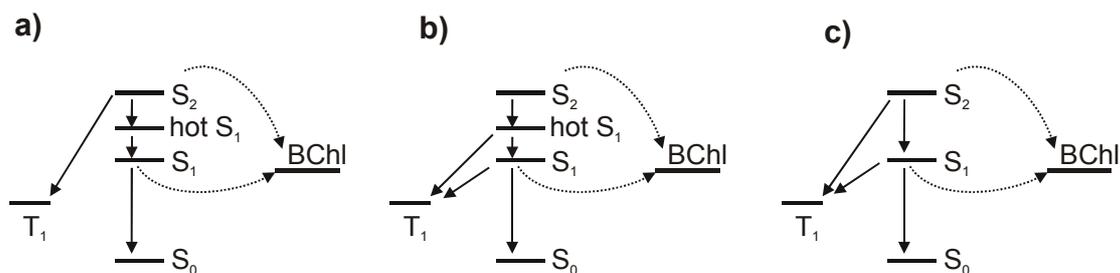
## 4.3 Modelle des Energieflusses in LH2

### 4.3.1 Voruntersuchungen mit eingeschränkten Modellen

Man kann sich fragen, wie viele Zustände ein Modell des Energieflusses in LH2 braucht und wie komplex diese vernetzt sein müssen. Aus den Zerfallskurven bei ausgewählten Wellenlängen hat man gesehen, daß es sinnvoll sein kann, zusätzlich zu den bekannten Carotinoid-Zuständen  $S_0$ ,  $S_2$ ,  $S_1$  auch einen langlebigen Zustand Triplett Car  $T_1$  und eventuell dessen Vorläufer Singulett Car  $S^*_T$  anzunehmen. Außerdem ist in Abbildung 4.2 die dynamische Blauverschiebung der Car  $S_1$  Absorption zu erkennen, die man mit einem Zustand in hohen Vibrationen Car hot $S_1$  beschreiben kann. Die BChl-Zustände werden nur summarisch betrachtet im niedrigsten, letzten Zustand B850  $Q_y$ , in dem alle transferierte Energie gespeichert wird, und der als BChl bezeichnet wird. Die intermediären Energietransfers B800-B850 und internen Konversionen  $Q_x$ - $Q_y$  werden hier nicht separat behandelt, weil recht gut bekannt ist, daß diese innerhalb 0,9ps beendet sind (Kennis, 1997). Maximal umfaßt das Modell des Desaktivierungsnetzwerks nach Car  $S_2$ -Anregung also sieben Zustände {Car  $S_0$ ,  $S_2$ , hot $S_1$ ,  $S_1$ ,  $T_1$ ,  $S^*_T$ , BChl} mit maximal  $7^2=49$  Zerfallsraten. Der kleine Beitrag der BChls im sichtbaren Bereich umfaßt das Bleichen von BChl g- $Q_x$  und die spektral sehr breite Absorption von B850  $Q_y$ . In jedem Modell wird dieser Beitrag ab dem Nullpunkt fest hinzuaddiert, so wie er bei 100ps gemessen wird.

Zunächst sollen Modelle ausprobiert werden (Abbildung 4.6a-c), in denen die Mehrzahl der Raten identisch Null gesetzt ist und einzelne Zustände weggelassen werden, um eine Vorstellung der wichtigsten Desaktivierungswege zu bekommen. Je kleiner das für ein bestimmtes Modell optimale  $\chi^2$ , desto besser das Modell. Zunächst muß man abschätzen, welche Größenordnung von relativen Änderungen des  $\chi^2$  von einem Modell zum nächsten eine signifikante Verbesserung anzeigt: Jeder Zustand hat ein spektrales Profil von etwa 20nm bei 160nm Gesamtdetektion. Ein einzelner Zustand wirkt sich also nur auf  $\sim 20/160$  aller Wellenlängen und vielleicht 10% aller Verzögerungen aus, macht also einen entscheidenden Beitrag nur zu rund 1,2% aller Datenpunkte. Relative Änderungen des Gesamt- $\chi^2$  von einigen Prozent sind demnach sehr viel und bedeuten 100% Verbesserung im betroffenen Zeit-Wellenlängen-Bereich. Mit Blick auf diese Abschätzung erweisen sich die verschiedenen eingeschränkten Modelle als von stark unterschiedlicher Qualität:

- a) {Car  $S_0$ ,  $S_2$ , hot $S_1$ ,  $S_1$ ,  $T_1$ , BChl} Die direkte Besetzung eines langlebigen Zustands Car  $T_1$  vom ursprünglich absorbierenden Zustand Car  $S_2$  erreicht ein optimales  $\chi^2=7,3 \times 10^{-3}$ . Allerdings ist die in den Transienten (Abbildung 4.3)



**Abbildung 4.6** Eingeschränkte Modelle. Vermeidung der Einführung von Car  $S^*_T$ , indem Car  $T_1$  populiert wird a) von Car  $S_2$ ; b) von Car hot $S_1$ / $S_1$ ; c) von Car  $S_2$  oder Car  $S_1$ , aber ganz ohne Car hot $S_1$ .

- beobachtete Zeitkonstante von 10,3ps so nicht zu reproduzieren.
- b) {Car S<sub>0</sub>, S<sub>2</sub>, hotS<sub>1</sub>, S<sub>1</sub>, T<sub>1</sub>, BChl} Die Besetzung des langlebigen Car T<sub>1</sub> von Car S<sub>1</sub> aus erreicht ein schon besseres optimales  $\chi^2=7,0 \times 10^{-3}$ . Der Algorithmus verlängert die Lebensdauer von Car S<sub>1</sub> auf den Wert von 4,5ps, ein Kompromiß zwischen den bei 550nm und 580nm gemessenen Zeitkonstanten von 10,3ps und 3,7ps (Abbildung 4.3). Die Transienten werden im gesamten sichtbaren Bereich falsch angepaßt, von 540nm (zu schnell) bis 590nm (zu langsam).
- c) {Car S<sub>0</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>1</sub>, T<sub>1</sub>, BChl} Ganz ohne Car hotS<sub>1</sub> stimmt das optimale Spektrum von Car S<sub>1</sub> nur bei mittleren Verzögerungen, und die optimale Lebensdauer von Car S<sub>1</sub> ist <3ps, also wieder ein schlechter Kompromiß. Das  $\chi^2=6,5 \times 10^{-2}$  ist verzehnfacht, weil der gesamte rote Bereich der Spektren verfehlt wird.

Jedes der eingeschränkten Modelle bleibt unbefriedigend, weil wichtige Charakteristika der experimentellen Transienten und Spektren nicht wiedergegeben werden. In den Transienten hatte man gesehen, daß man den Zustand Car T<sub>1</sub> berücksichtigen muß. Aus den eingeschränkten Modellen ist klar, daß auch Car hotS<sub>1</sub> unerläßlich ist und daß die Besetzung von Car T<sub>1</sub> von einem der klassischen Zustände aus keine sinnvolle Beschreibung ermöglicht.

### 4.3.2 Ein Dunkelzustand als alternativer Desaktivierungskanal

Es wird jetzt das vollständige Modell {Car S<sub>0</sub>, S<sub>2</sub>, hotS<sub>1</sub>, S<sub>1</sub>, T<sub>1</sub>, S\*<sub>T</sub>, BChl} eingeführt, mit möglichen Zerfallsraten wie in Abbildung 4.7a skizziert. Man erreicht ein optimales  $\chi^2=6,8 \times 10^{-3}$ , also nochmals deutlich besser als obiges Modell b) ohne Car S\*<sub>T</sub>. Die Desaktivierung von Car S<sub>2</sub> teilt sich in die drei Kanäle Car hotS<sub>1</sub>/S<sub>1</sub>, Car S\*<sub>T</sub>/T<sub>1</sub>, und BChl im Verhältnis 32:26:42. In diesem Modell (Tabelle 4.1 und Abbildung 4.7a-c) ist die Rate der Konversion von Car S\*<sub>T</sub> zu Car S<sub>1</sub> immer  $<(150\text{ps})^{-1}$ , entsprechend <1,3% der Besetzung. Von Car T<sub>1</sub> zu jedem anderen Zustand ist der Fluß Null, entsprechend der bei langen Zeiten isoliert überlebenden Absorptionsbande bei 550nm in Abbildung 4.2. In der entgegengesetzten Richtung bleibt die Rate von Car hotS<sub>1</sub> zu Car S\*<sub>T</sub> oder Car T<sub>1</sub> unter  $(100\text{ps})^{-1}$ , entsprechend <0,6% der Besetzung. Die obere Grenze der Rate von Car S<sub>1</sub> zu Car S\*<sub>T</sub> oder Car T<sub>1</sub> ist  $(60\text{ps})^{-1}$ , entsprechend <1,6% der Besetzung. Die beiden Desaktivierungskanäle scheinen also isoliert voneinander zu koexistieren. Die Raten des Car S<sub>1</sub> Zustands für interne Konversion und Energietransfer stimmen überein mit vorigen Messungen (Macpherson, 2001). Die Besetzung im neuen Zustand Car S\*<sub>T</sub> fließt zu ungefähr gleichen Teilen in interne Konversion zum Grundzustand Car S<sub>0</sub>, Energietransfer zum BChl und Spinumkehr zum Triplet<sup>7</sup>.

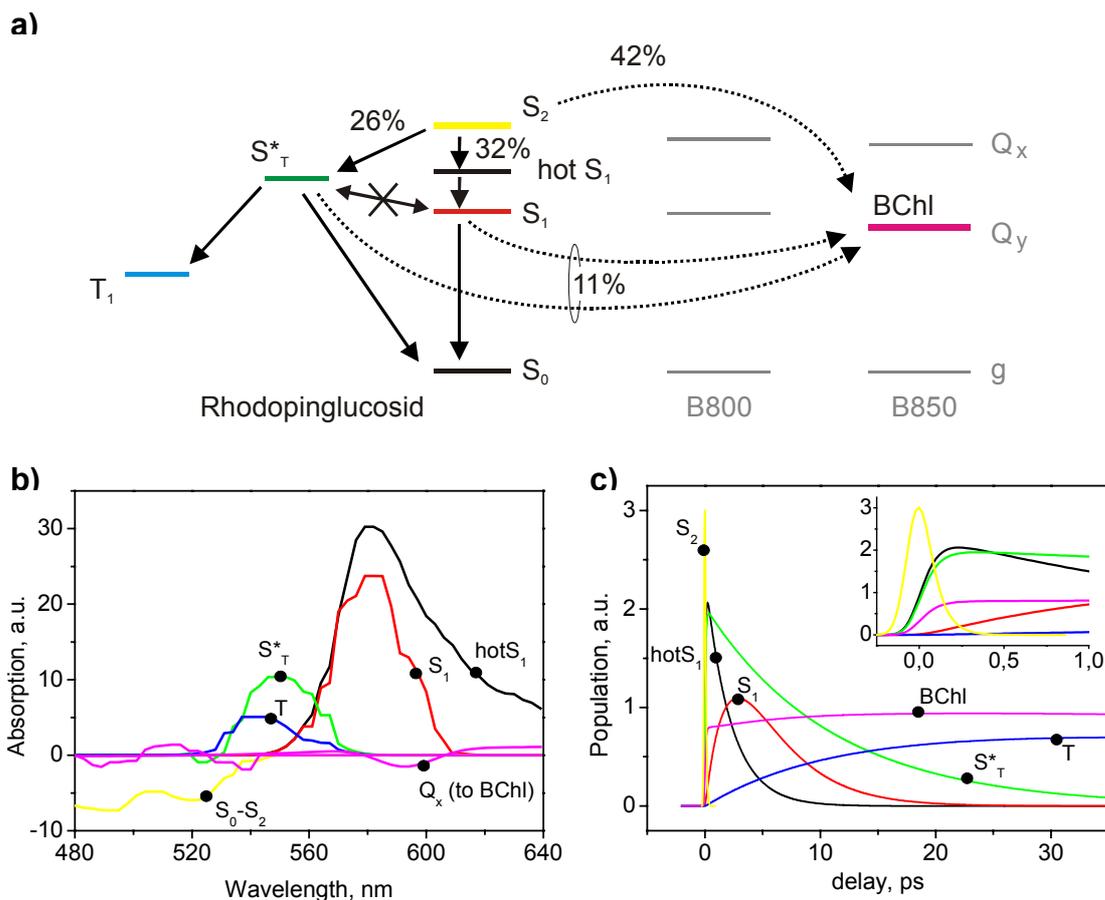
Um den Energietransfer möglichst genau wiederzugeben, wird zehnfaches Gewicht auf das  $\chi^2$  der Transiente bei 880nm gelegt, des B850 Q<sub>y</sub> Signals. Drei Kanäle tragen zum photosynthetischen Energietransfer bei: Car S<sub>2</sub> mit 42% der Anregungsenergie, Car S<sub>1</sub> mit 4% und Car S\*<sub>T</sub> mit 7%. Die Gesamteffizienz des Energietransfers ist in diesem Modell 53±10%, was gut mit der Fluoreszenzausbeute von 56±1% übereinstimmt (Macpherson, 2001).

Gleichzeitig mit den Raten optimiert der Algorithmus auch die Spektren jedes

<sup>7</sup> Die Angabe von Aufteilungsverhältnissen geschieht in vollkommener Unkenntnis der Oszillatorstärken, Franck-Condon-Faktoren und anderen Parameter der verschiedenen Absorptionsbanden. Die Angabe ist im konkreten Fall trotzdem sinnvoll, weil mit der Erholung des Grundzustands und dem Anwachsen der BChl-Besetzung zwei 'Maßstäbe' zur Verfügung stehen, an denen der Beitrag jedes Desaktivierungskanals mit seiner charakteristischen Zeit 'geeicht' wird. Der relative Fluß  $\Phi$  aus Zustand  $j$  in Kanal  $i$  ergibt sich nach  $\Phi_{ij} = k_{ij} / \sum_m k_{mj}$ .

Zustands (Abbildung 4.7b). Im vollständigen Modell werden die überlappenden Beiträge von Car  $S^*_T$  Absorption gut getrennt vom Car  $S_0$ - $S_2$  Bleichen, dessen optimales Spektrum wiederum gut mit der statischen Absorption übereinstimmt. Auf der langwelligen Seite wird das Spektrum von Car  $S^*_T$  von der Absorption von Car  $S_1$  getrennt, die nun jeweils grob Gauß'sche Profile aufweisen. Das Spektrum von Car  $S_1$  ist einige nm blauverschoben gegenüber Car  $hotS_1$ . Genauso ist das Spektrum von Car  $T_1$  blauverschoben gegenüber dem des Vorläufers Car  $S^*_T$ , was wohl Zufall ist.

Als Residuum ergibt sich ein merkwürdig positiv-negativ oszillierendes Spektrum, das ebenso wie das Triplet oder das BChl sehr lange lebt (Abbildung 4.7b magentafarbene Kurve). Vergleichbare Signale wurden als Bandverschiebung des Car unter dem örtlichen E-Feld der angeregten BChl interpretiert (Herek, 1998). Man sollte jedoch bedenken, daß das Bleichen des Grundzustands sich nicht vollständig erholt haben kann, solange Besetzung in angeregten Zuständen wie dem Triplet gefangen ist. Die Minima des magentafarbenen Spektrums stimmen mit der Grundzustandsabsorption überein. Hier überlagert sich wohl das anhaltende negative Grundzustandsbleichen mit einem positiven Signal, das genauso lange lebt und womöglich zur Absorption des Triplets zu rechnen wäre.



**Abbildung 4.7** Modell des Energieflusses in LH2 nach Anregung von Car  $S_2$ . a) Schema. Car  $S_2$  speist direkten Energietransfer und zwei koexistierende Kanäle der internen Konversion. Der neue spektroskopische Zustand Car  $S^*_T$  vermittelt ultraschnelle Spinumkehr zum Triplet Car  $T_1$ . Die evolutionäre Target-Analyse ergibt b) die spektralen Profile und c) die Transienten. Das Teilbild stellt die erste Pikosekunde vergrößert dar.

Quelle	Zerfallskanäle inverse Raten $k^{-1}$ und Prozentanteile des Desaktivierungsflusses			Beitrag zum E.-transfer
$S_2$	hot $S_1$ 260 fs, 32±5%	$S^*_T$ 300 fs, 26±5%	BChl 190 fs, 42±7%	42 ± 7 %
hot $S_1$	$S_1$ 1.5±0.2 ps	$S^*_T/T_1 > 100$ ps, <2%		
$S_1$	$S_0$ 4.2±0.2 ps	$S^*_T/T_1 > 60$ ps, <5%	BChl 35±5 ps, 11±3%	4 ± 1 %
$S^*_T$	$S_0$ 32±5 ps, 34±6 %	$T_1$ 28±5 ps, 39±8%	BChl 42±7 ps, 26±6%	7 ± 3 %

**Tabelle 4.1** Raten des Netzwerks der Desaktivierung von Car  $S_2$  unter Einführung von Car  $S^*_T$  (Modell aus **Abbildung 4.7a-c**).

Man bemerkt schließlich, daß ein Modell mit drei koexistierenden Kanälen, wo nämlich Car hot $S_1$  kein Vorläufer von Car  $S_1$  wäre, sondern einfach zum Grundzustand zerfiel, den langsamen Anstieg im Maximum des Car  $S_1$  Signals vernachlässigen würde (vgl. **Abbildung 4.2** bei 580nm). Das optimale  $\chi^2 = 6,8 \times 10^{-3}$  des Modells ist allerdings nicht empfindlich auf diesen kleinen Ausschnitt aller Wellenlängen und Zeiten<sup>8</sup>. Wird Transfer vom Car hot $S_1$  erlaubt, paßt sich der Transfer von Car  $S_1$  so an, daß der kombinierte Transfer gleichbleibt, aber es wird keine Konvergenz erreicht. Energietransfer vom heißen Car  $S_1$  (Yoshizawa, 2001) (Walla, 2002) kann das Modell demnach nicht ausschließen.

### 4.3.3 Energien und Symmetrien

Es verbleibt die Frage nach der elektronischen Symmetrie und Energie des neuen spektroskopischen Singulettzustands Car  $S^*_T$  und wie überhaupt eine ultraschnelle Singulett-Triplett Spinumkehr vermittelt werden soll. Man kann eine kovalente Singulettanregung in Polyenen als Produkt zweier Triplets  $T^{(1)}$  und  $T^{(2)}$  mit den Spins  $\{0, \pm 1\}$  schreiben (Tavan, 1987), lokalisiert in je einer Molekülhälfte. Das Ergebnis ist ein globales Singulett:

$$S = \frac{1}{\sqrt{3}} \left( T_{+1}^{(1)} T_{-1}^{(2)} - T_0^{(1)} T_0^{(2)} + T_{-1}^{(1)} T_{+1}^{(2)} \right) \quad (4.7)$$

Wirken symmetriebrechende oder lokale Felder, kann das Singulett in zwei Triplets zerfallen. Eine solche Spinumkehr durch Singulettspaltung ist zumindest nicht auszuschließen, denn das Carotinoid ist im Lichtsammelkomplex nicht mehr linear, sondern wird in eine halbe Windung einer Helix gezwungen (Mc Dermott, 1995). Auch die Zeitkonstante von 10ps ist nicht abwegig, denn sogar schnellere Singulett-Triplett-Übergänge sind in organischen konjugierten Polymeren beobachtet worden, wo nach Singulettanregung in 1,5ps über 90% Triplets besetzt werden, wenn auch dort schwere Schwefelatome eine stärkere Spin-Bahn-Kopplung vermitteln (Kraabel, 1998; Paa, 2001). Es ist andererseits möglich, daß sich die beobachtbare Rate  $S^*_T \rightarrow T_1$  aus dem geschwindigkeitsbegrenzenden Schritt der Spinumkehr  $S^*_T \rightarrow T_n$  (28ps) und einer vergleichsweise schnellen ( $\ll 10$ ps) internen Konversion zusammensetzt:  $S^*_T \rightarrow T_n \rightarrow T_1$ . Die eigentliche Spinumkehr könnte in diesem Fall durch Energiegleichheit  $E(S^*_T) \sim E(T_n)$  erleichtert sein.

Dem Triplett Car  $T_1$  wird die Symmetrie  $1^3B_u^-$  zugeschrieben (Ramasesha, 1984) und

<sup>8</sup> Die ideale Beschreibung des kontinuierlichen Relaxationsprozesses übersteigt die Möglichkeiten des Ratenmodells. Noch mehr intermediäre Zustände einzuführen, destabilisiert den Algorithmus. Parametrisierte Absorptionsprofile (Schwerpunkt, Breite, Asymmetrie) mit zeitabhängigem Schwerpunkt wären möglich, sprengen aber den Rahmen der universellen Behandlung von Desaktivierungsprozessen und wurden nicht implementiert.

seine Energie ist bekannt. Die Energie von Car  $S^*_T$  kann man aus der von Car  $T_1$  ableiten, wenn man einmal davon ausgeht, daß die Zustände von Rhodopinglucosid, dem Carotinoid in LH2, sich auch in  $\beta$ -Carotin finden, das dieselbe Konjugationslänge  $N=11$  aber zyklisierte Endgruppen hat (Abbildung 5.1b). Nur in  $\beta$ -Carotin sind alle benötigten Energien gemessen. Nimmt man wie Tavan an, daß das Singulett aus zwei Triplets auf demselben Carotinoid zusammengesetzt ist, dann ist die Energie von Car  $S^*_T$  mindestens das Doppelte des Car Triplets  $T_1$ , das mit  $8050\text{cm}^{-1}$  bzw.  $6790\text{cm}^{-1}$  aus Sauerstoff-Singulett-Löschung (Gorman, 1988) bzw. photoakustischer Kalorimetrie (Lambert, 1994) bestimmt wurde. Die Energie von Car  $S^*_T$  wäre dann mindestens  $13580\text{-}16100\text{cm}^{-1}$ . Plausibler erscheint es eigentlich, pro Konjugationssystem nur eine Anregung anzunehmen. Dann müßte ein Molekül in Van-der-Waals-Kontakt, wohl BChl, eines der Triplets aufnehmen. Die BChl Triplett Energien sind  $7590\text{-}8240\text{cm}^{-1}$  (Takiff, 1988). Die Energie von Car  $S^*_T$  wäre demnach mindestens  $14380\text{-}16290\text{cm}^{-1}$ . Beide Abschätzungen liegen eher über der Energie von Car  $S_1$ , die mit  $14100\text{-}14500\text{cm}^{-1}$  gemessen wird (Frank, 1997; Furuichi, 2002), ein weiterer Hinweis darauf, daß Car  $T_1$  nicht von Car  $S_1$  aus bevölkert wird. Schon lange haben Tavan und Schulden die Existenz von zwei alternativen Zuständen neben  $S_1$  ( $2A_g^-$ ) errechnet, nämlich  $1B_u^-$  und  $3A_g^-$ , die also vom Grundzustand  $1A_g^-$  aus ebenso dunkel, weil Ein-Photon-verboden sind (Tavan, 1986). In Profilen resonanter Raman-Anregung hat die Gruppe um Koyama auch die Signaturen dieser Zustände in Übereinstimmung mit den vorhergesagten Abhängigkeiten von der Konjugationslänge  $N$  gefunden (Furuichi, 2002): Für  $\beta$ -Carotin liegen  $1B_u^-$  bei  $15900\text{-}17500\text{cm}^{-1}$  und  $3A_g^-$  bei  $17900\text{-}19900\text{cm}^{-1}$ . Demnach ist  $1B_u^-$  praktisch energiegleich mit den Komponenten, den zwei Triplets. Höchstwahrscheinlich ist Car  $S^*_T$  mit der  $1^1B_u^-$  Symmetrie zu identifizieren.

In diesem Kapitel wurden die Absorptionsbanden speziell im sichtbaren Teil des Spektrums charakterisiert, wo die niederen, dunklen Zustände des Carotinoids absorbieren. Die evolutionäre Target-Analyse erlaubte, aus zeitaufgelösten Spektren die Raten und Absorptionsprofile des Desaktivierungsnetzwerks zu extrahieren. Die Lebensdauern der dunklen Zustände im Bereich mehrerer Pikosekunden konnten im Rahmen eines neuen Modells des Energieflusses (Abbildung 4.7) zugeordnet werden. Dabei gibt es starke Anzeichen, daß im Carotinoid ein alternativer Singulettzustand  $S^*_T$  ( $1B_u^-$ ) aktiv ist. Diese Charakterisierung von LH2 von *Rps. acidophila* stimmt qualitativ überein mit den Ergebnissen an LH2 von *Rb. sphaeroides* (Papagiannakis, 2002) und LH1 von *Rsp. rubrum* (Gradinaru, 2001). Die genannten Untersuchungen erhalten dasselbe Modell Abbildung 4.7, obwohl sie andere Algorithmen benutzen, beruhen allerdings auch auf Daten transientser Absorption. Die dort extrahierten Absorptionsprofile von Car  $S^*_T$  und Car  $T_1$  sind praktisch identisch zu den hier erhaltenen; die Raten sind nicht direkt vergleichbar, da das Carotinoid ein anderes ist. Andere Studien jedoch schreiben dieselbe  $1B_u^-$  Symmetrie einem spektroskopischen Signal im nah-IR mit Lebensdauern im Bereich von 10-100fs zu (Cerullo, 2002; Fujii, 2003). Einerseits um auch in diesem kurzen Zeitfenster direkt nach der Anregung möglichst alle Zustände zu charakterisieren, andererseits, weil sich die Aufteilung des Energieflusses in LH2 natürlicherweise in 60fs entscheidet, wird im folgenden Kapitel die schnelle Zeitskala untersucht. Die abschließende Diskussion wird in Kapitel 6 als Résumé des zweiten Teils der Arbeit geführt.



# Kapitel 5 Die Aufteilung des Energieflusses im Carotinoid $S_2$ Zustand

Es gibt zwei Motivationen für Untersuchungen an Carotinoiden in Lösung: Erstens, was passiert im kurzlebigen Zustand Car  $S_2$ , dessen Desaktivierung sich kontrollieren ließ? Die Absorptionsbanden von Car  $S_2$  liegen im Nahinfraroten, lassen sich also besser ohne benachbarte BChl charakterisieren, denn deren Dynamik würde sich spektral überlagern. Zweitens ist der Fund des alternativen Desaktivierungskanals Car  $S^*_T$  hinreichend provokativ, daß er am vereinfachten System, ohne die Proteinumgebung von LH2, bestätigt werden sollte. Die Photochemie der Carotinoide kann nun noch detaillierter als bisher betrachtet werden:

Die Absorption führt von Car  $S_0$  zu Car  $S_2$ , also  $1A_g^-$  und  $1B_u^+$  in der idealisiert linearen  $C_{2h}$  Symmetrie (Christensen, 1999a). Interne Konversion führt zu  $2A_g^-$  also Car  $S_1$ , der für  $N=11$  konjugierte Doppelbindungen rund  $5500\text{cm}^{-1}$  unter  $1B_u^+$  liegt, ein wenig abhängig von der Methode der Messung durch Zwei-Photonen-Absorption (Walla, 2002), Resonanz-Raman-Profilen (Furuichi, 2002) oder Differenzabsorption  $2A_g^- - 1B_u^+$  (Polivka, 2001). Berechnungen ergeben jedoch, daß unterhalb der Energie des absorbierenden  $1B_u^+$  nicht einer, sondern drei Zustände existieren, die im statischen Absorptionsspektrum dunkel sein sollen, da ihre Symmetrie einen Ein-Photon-Übergang zu  $1A_g^-$  (Car  $S_0$ ) verbietet (Tavan, 1986). Nur eine Gruppe bestätigt neben  $2A_g^-$  auch  $1B_u^-$  und  $3A_g^-$  in Resonanz-Raman-Profilen (Furuichi, 2002). Umstritten ist dabei nicht bloß die Existenz von  $1B_u^-$  und  $3A_g^-$ , sondern vor allem ihre mögliche Beteiligung am Energiefluß. Einerseits wird über eine intermediäre Rolle bei der Konversion zwischen Car  $S_2$  und Car  $S_1$  spekuliert (Cerullo, 2002; Fujii, 2003), andererseits eine Beteiligung als alternativer Desaktivierungskanal Car  $S^*_T$  auch in Lösung vorgeschlagen (Gradinaru, 2001).

Hier werden zuerst mit transienter Absorption Carotinoide verschiedener Länge untersucht, die bisher nicht auf Car  $S^*_T$  getestet worden sind. Lycopin erlaubt den direkten Vergleich mit den Ergebnissen des letzten Kapitels am gleichlangen Rhodopinglucosid in LH2. Sodann wird Pump-deplete-probe Spektroskopie eingesetzt, um durch eine zweite Wechselwirkung die angeregte Besetzung zu beeinflussen. Erst damit läßt sich die Position der Zustände im Netzwerk der Desaktivierung (Yan, 2001) und Dynamik auf einer elektronischen Fläche zu testen. Überraschenderweise kann in Lösung der alternative Kanal Car  $S^*_T$  ( $1B_u^-$ ) nicht bestätigt werden. Statt dessen erscheint ein Signal Car  $S^*_{\text{sol}} \neq \text{Car } S^*_T$ , das als



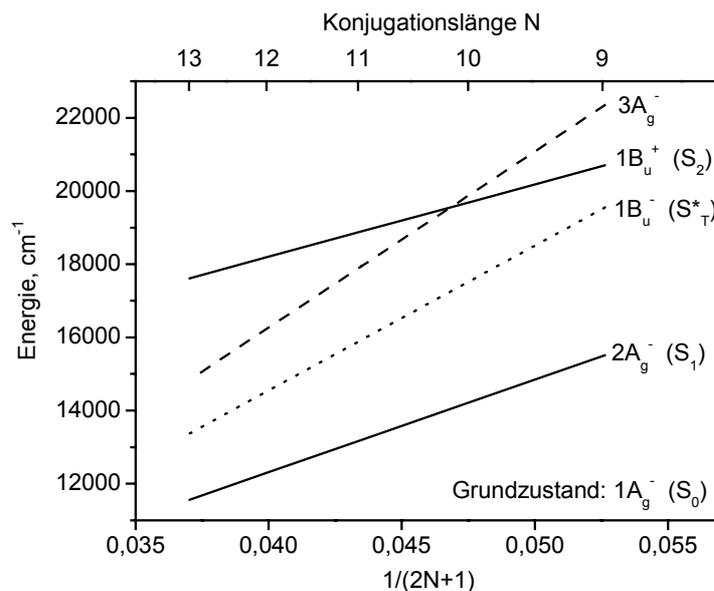
Mit längerer Konjugation ist das Elektronensystem weniger lokalisiert. Damit werden die Energien  $E$  aller Zustände erniedrigt, bis zum asymptotischen Grenzwert  $E_\infty$ , der für eine unendlich lange Kette, vergleichbar Polyacetylen, erreicht wird, die man etwa ab  $N=30$  ansetzen kann (Samuel, 1994; Kohler, 1995a). Vereinfacht man die Konfigurations-Wechselwirkungen, kann die Theorie gut wiedergeben, daß die Car  $S_1$  Energie invers von der Konjugationslänge abhängt (Kohler, 1990). Das beschleunigt mit längerer Konjugation die Desaktivierung, denn zumindest für die langsamere sekundäre interne Konversion der dunklen Zustände zum Grundzustand sollte die Rate  $\tau^{-1} = k_{\text{Fluo}} + k_{\text{IC}} \simeq k_{\text{IC}}$ , da die Fluoreszenzrate  $k_{\text{Fluo}}$  verschwindend klein ist, exponentiell von der Energielücke  $\Delta E$  abhängen. Vernachlässigt man eine schwache Korrektur mit  $E^{-1/2}$ , ist die Energielückenregel (Englman, 1970):

$$k_{\text{IC}} = A \exp \left\{ -\gamma \frac{\Delta E}{\hbar \omega_{\text{Acc}}} \right\}. \quad (5.1)$$

Entscheidend ist die Akzeptormode  $\omega_{\text{Acc}}$ , im Carotenoid also hauptsächlich die symmetrische C=C Streckschwingung in Car  $S_0$  mit  $1520\text{cm}^{-1}$  (McCamant, 2002; Siebert, 2002). Der exponentielle Vorfaktor  $\gamma \sim 1$  versteckt elegant die Details wie Verschiebung der Potentialminima und Modendichte. Letztere nimmt mit  $N$  zu und hängt ebenso wie der Proportionalitätsfaktor  $A \sim 10^5\text{ps}^{-1}$  von Endgruppen und Konformationen ab. Für strukturell ähnliche Carotinoide mit unterschiedlicher Konjugationslänge beschreibt Gleichung (5.1) die Abhängigkeit des Zerfalls Car  $S_1$ - $S_0$  durchaus erfolgreich (Andersson, 1995; Frank, 1997; Bachilo, 1998; Frank, 2002).

### 5.1.2 Vermutete neue dunkle Zustände

Die grundlegende theoretische Untersuchung zur Frage, welche elektronischen Zustände es in Polyenen eigentlich geben sollte, stammt von Tavan und Schulten, die für  $N \leq 4$  schließen, daß drei niedrig liegende Zustände existieren (Tavan, 1986). Der dort verwendete Pariser-Parr-Pople Ansatz mit strenger  $C_{2h}$  Symmetrie erlaubt die



**Abbildung 5.2** Energien der Carotinoid Singulettzustände nach Koyama et al. (Furuichi, 2002). Die allgemein akzeptierten Zustände Car  $S_2$  und  $S_1$  sind durchgezogen markiert, die in zeitaufgelösten Messungen und anderen statischen Messungen nicht eindeutig identifizierten Zustände mit unterbrochenen Linien.

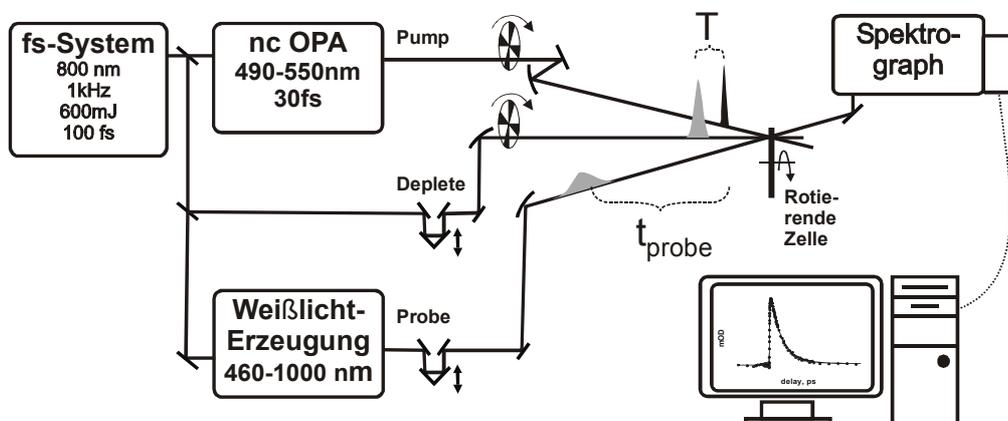
Identifikation der Symmetrien inklusive der Pseudo-Parität:  $1A_g^-$  ( $S_0$ ),  $2A_g^-$  ( $S_1$ ),  $1B_u^+$  ( $S_2$ ) sowie  $1B_u^-$  und  $3A_g^-$ . Modernere Rechnungen, wie zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (Hsu, 2001) oder zustandsgemittelte SCF (He, 2001) können mittlerweile Kopplungen der Zustände des Rhodopinglucosid in LH2 rechnen, ergeben aber, zum Teil aufgrund der realen nicht- $C_{2h}$  Symmetrie und der entsprechend schwierigeren Zuordnung, kein konsistentes Bild der existierenden Zustände. Die Berechnung der Energien in Lösung rückt zwar näher (Vaswani, 2003), Tavan und Schulten können aber schon die grob lineare Abhängigkeit der Vakuum-Energien von der Konjugationslänge angeben. Aufgetragen über  $(2N+1)^{-1}$  sollten die Steigungen der Energien von  $2A_g^-$ ,  $1B_u^-$  und  $3A_g^-$  im Verhältnis 2 : 3,1 : 3,7 stehen. Entscheidend für die experimentelle Bestätigung sind statische Messungen, denn zeitaufgelöste Messungen leiden unter der Überlagerung der elektronischen internen Konversion und Vibrationsrelaxation, die auf ähnlicher Zeitskala stattfinden und gleichermaßen spektrale Dynamik hervorrufen (Yoshizawa, 2003). Vorreiter, aber bisher unbestätigt geblieben, sind die Messungen mit Resonanz-Raman-Profilen von Koyama et al., die mit zum Teil (speziell bei  $3A_g^-$ ) nicht ganz eindeutigen Daten alle vorhergesagten Zustände bei einer Reihe von Carotinoiden finden konnten (Furuichi, 2002). Das Verhältnis der Steigungen wie oben definiert messen sie als 2 : 3,1 : 3,8 (Abbildung 5.2) in voller Übereinstimmung mit der Theorie.

Im letzten Kapitel wurde  $1B_u^-$  aufgrund energetischer Argumente mit dem alternativen Desaktivierungskanal Car  $S^*_T$  identifiziert. Alle drei dunklen Zustände sind energetisch zugänglich für die im Folgenden hauptsächlich behandelten Carotinoide mit  $N=11$ , jedoch sollte die Desaktivierung von Car  $S_2$  qualitativ anders sein für  $N < 11$ , weil  $3A_g^-$  dort über  $1B_u^+$  liegt. Es soll nun vor allem untersucht werden, ob sich der alternative Kanal Car  $S^*_T$  in Lösung bestätigen läßt, oder, wenn nicht, an welcher Stelle das Netzwerk des Energieflusses anders zu zeichnen ist.

## 5.2 Transiente Absorption

### 5.2.1 Experimenteller Aufbau

Der Aufbau (Abbildung 5.3) ähnelt dem des vorigen Kapitels. Teilweise sind die Daten noch mit Monochromator und Photomultiplier aufgenommen, meist kommt



**Abbildung 5.3** Experimenteller Aufbau. Für transiente Absorption wird mit einem ncOPA angeregt, der auf den Car  $S_0$ - $S_2$  ( $v=0, v'=0$ ) Übergang abgestimmt wird, und  $t_{probe}$  später mit Weißlicht geprobt. Für Pump-deplete-probe Spektroskopie kommt mit Verzögerung  $T$  nach dem Pumpimpuls ein Entleerungsimpuls ('Deplete') bei 795nm dazu, der die angeregte Besetzung kontrolliert.

aber am Spektrographen eine Diodenzeile mit 1nm Auflösung und 256nm Bandbreite zum Einsatz. Zugunsten eines besseren Signal/Rausch Verhältnisses werden je drei Pixel zusammengefaßt, weil die schmalsten erwarteten Banden 20nm breit sind. Der Pumpimpuls hat 33fs Impulsdauer bei 70nJ Energie auf 280µm Durchmesser ( $2,8 \times 10^{14}$  Photonen/cm<sup>2</sup>) und wird für jedes Carotinoïd auf das niedrigste Vibrationsband Car S<sub>0</sub>-S<sub>2</sub> ( $\nu = 0, \nu' = 0$ ) abgestimmt (vgl. Abbildung 5.1a). Nur m9-β-Carotin wird statt mit dem ncOPA mit der verdoppelten Fundamentalen bei 398nm auf dem  $\nu = 0, \nu' = 1$  Übergang gepumpt.

Die Proben mit OD~0,3 am Maximum von Car S<sub>0</sub>-S<sub>2</sub> ( $\nu = 0, \nu' = 1$ ) werden in einer rotierenden Zelle mit 200µm Schichtdicke gehalten. Alle Proben werden unter Stickstoff-Atmosphäre hergestellt und eingefüllt. Lösungsmittel sind n-Hexan (Lycopin, β-Carotin), Methanol (Zeaxanthin) und Benzol (m9-M15 β-Carotin). Ausschließlich bei M15-β-Carotin tritt eine Zersetzungsreaktion ein, die nicht von der Licht-Intensität abhängt, aber von der Konzentration des M15-β-Carotin. In

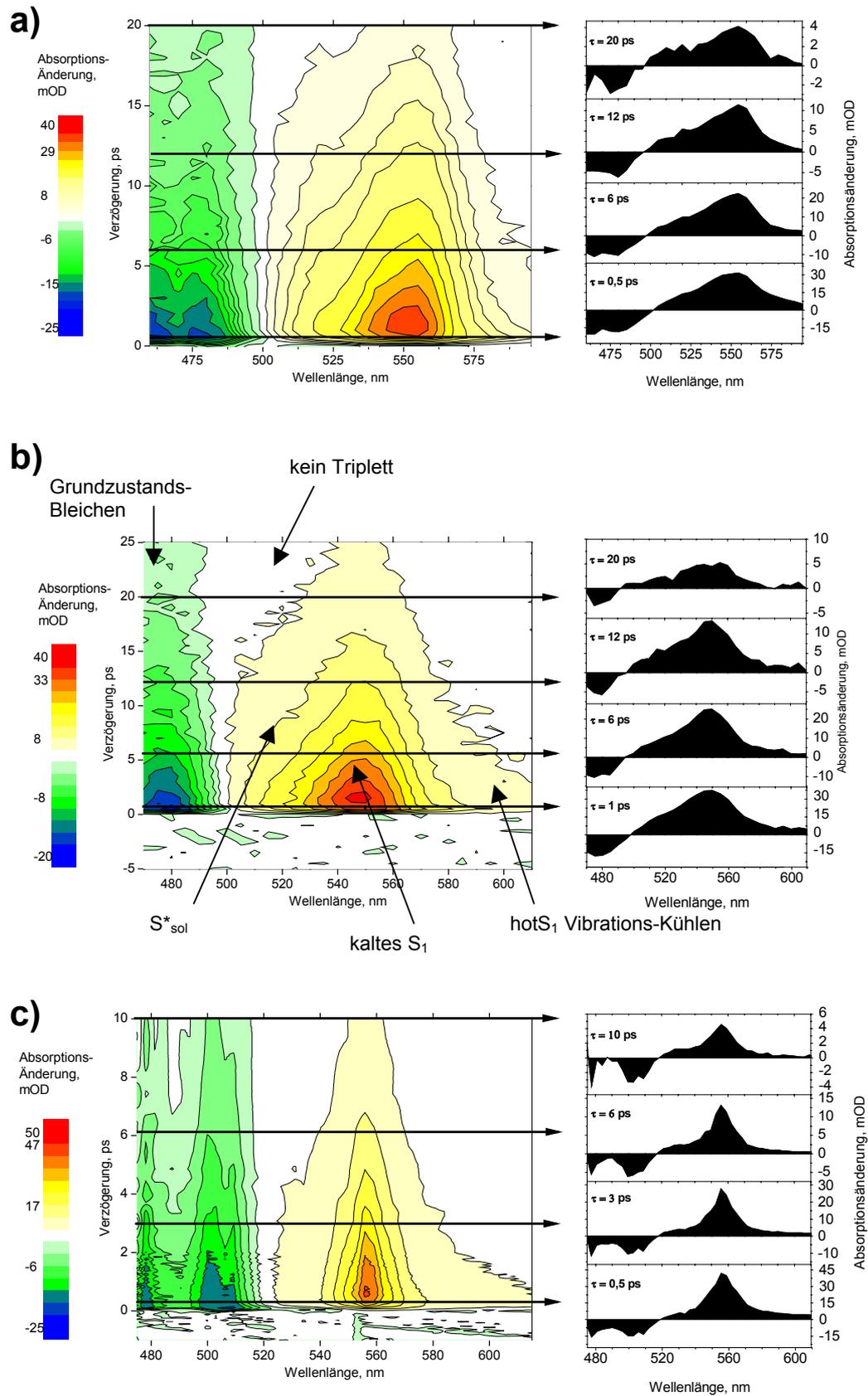
## Allgegenwärtige Carotinoide

Natürliche Carotinoide haben ein Kohlenstoff-Rückgrat mit  $N=9-13$  konjugierten Doppelbindungen, dessen elektronische Niveaustuktur vielfältige Funktionen ermöglicht: Als Antioxidantien, indem ihr Triplet die Energie reaktionsfreudiger Sauerstoff-Radikale und Chlorophyll-Triplets übernimmt und als harmlose Wärme dissipiert (Monger, 1976); als Lichtsammler der Photosynthese durch Energietransfer vom Car S<sub>2</sub> und Car S<sub>1</sub> Zustand (Kapitel 3 & 4); als Photoprotektor, indem umgekehrt Car S<sub>1</sub> überschüssige Energie aufnimmt und dissipiert.



**Abbildung Lycopin** Die charakteristische blaugrüne Absorption der Carotinoide verursacht die gelbroten Farben von Obst und Gemüse: Lycopin in Tomaten (linkes Bild), Zeaxanthin in Mais und Paprika, sowie β-Carotin in Mohrrüben. Kristalle extrahierten Lycopins (rechts, Fotos von Hoffman-LaRoche, [www.roche.com](http://www.roche.com)).

Carotinoide, z.B. das Lutein in vielen Blüten, absorbieren blau-grün, entfernen also diese Farben aus dem Licht, das so gelb-orange-rot wird. Carotinoide machen den Herbst bunt: Das Photosystem der Pflanzen enthält viele Chlorophylle, die gelb-rot und blau-UV absorbieren und weniger Carotinoide, so daß insgesamt grün für das Auge des Betrachters übrigbleibt. Im Herbst baut die Pflanze die Proteine und Chlorophylle ab und die warmen Farben der Carotinoide erscheinen. Ähnliches widerfährt dem Hummer: Beim Kochen denaturiert ein bläulicher Carotinoid-Proteinkomplex und die rote Farbe des Astaxanthins tritt hervor (Meyer, 2002).



**Abbildung 5.4** Spektren transientser Absorption von Carotinoiden in Lösung. a)  $\beta$ -Carotin; b) Zeaxanthin; c) Lycopin. Eine charakteristische Schulter auf der langwelligeren Seite der Grundzustandsabsorption wird als  $S^*_{sol}$  bezeichnet.

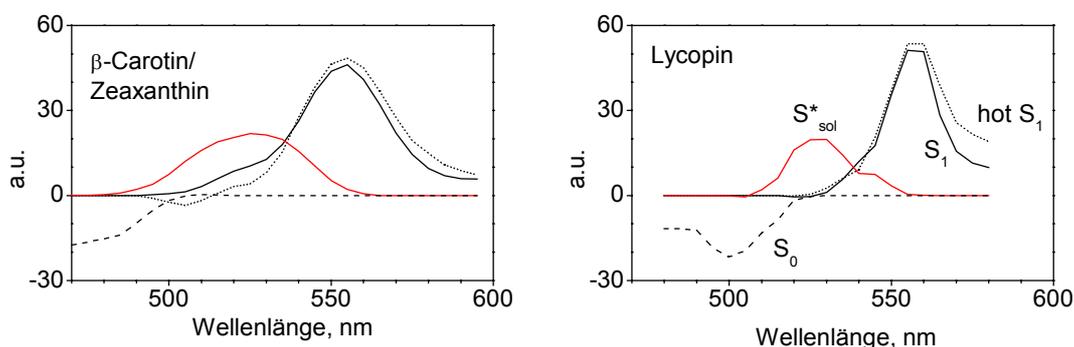
diesem Fall wurde die Meßzeit einer Transiente deutlich kürzer als die Zersetzung<sup>9</sup> gehalten, um eine systematische Verkürzung der gemessenen Zerfallszeiten zu verhindern. Jeder Punkt der Transienten ist das Mittel aus 1500-5000 Impulsen.

## 5.2.2 Mögliche Signale dunkler Zustände

In den Spektren transienter Absorption für  $\beta$ -Carotin, Zeaxanthin und Lycopin (Abbildung 5.4a-c) fällt sofort auf, daß das langlebige Signal auf der langwelligen Seite des Grundzustands, das im Lichtsammelkomplex zu sehen war und mit einiger Sicherheit dem Triplet  $\text{Car } T_1$  zugeschrieben wurde (Kapitel 4.1), verschwunden ist. Es gibt aber noch ein Signal in diesem Bereich, das ähnlich schnell wie  $\text{Car } S_1$  (Absorptionsmaximum 550-560nm) zerfällt. Ist das dasselbe  $\text{Car } S^*_{T_1}$  wie in LH2? Diese Gleichsetzung soll nicht vorausgesetzt werden, weshalb das positive Signal in der langwelligen Flanke des Grundzustandsabsorption in Lösung als  $\text{Car } S^*_{\text{sol}}$  bezeichnet werden soll und der Triplet-Vorläufer weiterhin als  $\text{Car } S^*_{T_1}$ .

Eigentlich müßte man einfach in den Spektren transienter Absorption ablesen, ob die Signatur von  $\text{Car } S^*_{T_1}$  noch vorhanden ist. Andersson und Gillbro haben die transiente Absorption von  $N=15$  und  $N=19$  Carotinoiden in Lösung untersucht und finden einen Zustand  $\text{Car } S^*_{\text{sol}}$ , der bis zu viermal länger lebt als  $\text{Car } S_1$ , und den sie mit heißem Grundzustand identifizieren (Andersson, 1995). An  $N=13$  (Spirilloxanthin) in Lösung wurde dasselbe Signal beobachtet, aber mit  $\text{Car } S^*_{T_1}$  identifiziert (Gradinaru, 2001). Für kürzere Konjugationslängen existieren unzählige Publikationen, aber keine diskutiert das Signal an der spektralen Position von  $\text{Car } S^*_{T_1}$  als eigenständigen Zustand. Gibt es nun alternative dunkle Zustände oder nicht?

In Abbildung 5.4a-c ist eine globale Blauverschiebung erkennbar. Speziell bei Lycopin scheint es, daß zwischen der  $\text{Car } S_1$  Absorption und dem Grundzustandsbleichen ein Signal beiträgt, das länger lebt als  $\text{Car } S_1$ , was soweit mit  $\text{Car } S^*_{T_1}$  übereinstimmen würde. Wendet man die evolutionäre Target-Analyse mit demselben Desaktivierungsmodell (Abbildung 4.7a) an, das sich im LH2 als das beste herausgestellt hatte (Kapitel 4.2), so werden die spektralen Banden von  $\text{Car } S^*_{\text{sol}}$  und  $\text{Car } S_1$  erfolgreich getrennt (Abbildung 5.5). Für die zyklisierten Carotinoide mit  $N_{\text{eff}} < 11$  kann die Desaktivierung aber mit vergleichbar gutem  $\chi^2$  mit



**Abbildung 5.5** Spektrale Profile aus der Target-Analyse. Das positive Signal, also Absorption angeregter Zustände, wird getrennt in Absorption von  $\text{Car } S^*_{\text{sol}}$  um 520nm (rot), von  $\text{Car } S_1$  um 560nm (schwarz) sowie von  $\text{Car } \text{hot}S_1$  (gepunktet). Grundzustands-Bleichen  $\text{Car } S_0$ - $S_2$  gibt negatives Signal (gestrichelt).

<sup>9</sup> Die  $\text{Car } S_0$ - $S_2$  Absorption sinkt in  $\sim 30$ min auf 90%, und kurzwelligere Banden von kürzeren Konjugationen entstehen, eventuell durch Polymerisation verursacht. Die Absorption stagniert über Tage bei  $\sim 85\%$ . Getrocknetes Lösungsmittel und ein Stickstoffzelt bringen keine Abhilfe. Kühlen hilft. Vergleichbare Reaktionen treten bei cis-Carotinoiden auf (H. Hashimoto, private Mitteilung).

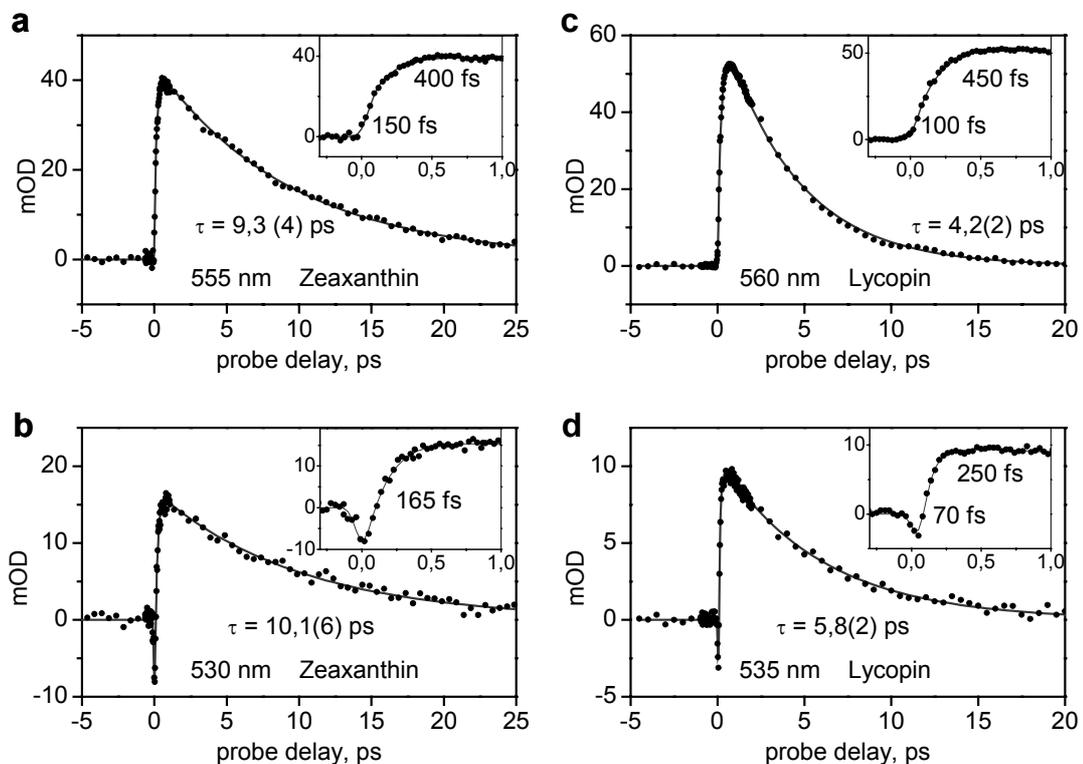
einem einzigen Zustand (Car  $S_1$ ) beschrieben werden. Soweit besteht noch kein Widerspruch zur einfachsten Annahme, nämlich daß Car  $S^*_{sol}$  identisch sei mit Car  $S^*_T$ , aber ein Beweis ist das nicht.

Durch den Wegfall der Wechselwirkung mit den Apoproteinen und Bacteriochlorophyllen sind alle Spektren im Vergleich zum Lichtsammelkomplex zu höheren Energien verschoben (vgl. Abbildung 4.2). Im Vergleich der Carotinoide untereinander kann man Zeaxanthin und  $\beta$ -Carotin aufgrund ihrer höheren Energie der Car  $S_0$ - $S_2$  Absorption und Abbildung 5.2 eine effektive Konjugationslänge von 10,1 zuschreiben, in Übereinstimmung mit den 9,8 aus Fluoreszenz (Onaka, 1999).

Die Zerfallsraten der Target-Analyse werden hier nicht näher diskutiert, denn weiter unten wird demonstriert, daß zwei sehr unterschiedliche Modelle des Energieflusses identische Transienten hervorrufen, so daß die Pump-Probe-Methode im konkreten Fall zur Charakterisierung des Energieflusses nicht angemessen ist.

### 5.2.3 Transienten bei ausgewählten Wellenlängen in Lösung

Die Transiente des Car  $S_1$  Zustands bei 555nm Probewellenlänge ist für Zeaxanthin in Abbildung 5.6a gezeigt. Die Anpassung der Transienten ist im Anhang näher erläutert. Der Anstieg wird angepaßt mit 150fs, sowie einem langsameren Beitrag von 400fs, der der Vibrationsrelaxation zugeschrieben werden kann (Billsten, 2002). Die Lebensdauer beträgt  $9,3 \pm 0,4$ ps. Der Anstieg von Car  $S^*_{sol}$  bei 520nm wird überdeckt durch den negativen Beitrag von stimulierter Emission vom ursprünglich angeregten Car  $S_2$  Zustand in den Grundzustand Car  $S_0$  (Abbildung 5.6b). Man findet eine Zeitkonstante von 165fs, die in vernünftiger Übereinstimmung mit der Lebensdauer der Fluoreszenz steht, die mit 180fs (Akimoto, 1999) bzw. 195fs gemessen wird (Macpherson, 1998). Der Zerfall wird mit einer Zeitkonstante von



**Abbildung 5.6** Transienten. a) Zeaxanthin Car  $S_1$ ; b) Zeaxanthin Car  $S^*_{sol}$ ; c) Lycopin Car  $S_1$ ; d) Lycopin Car  $S^*_{sol}$ . Die Einfügungen zeigen den Anstieg. Fit mit doppelt exponentiellem Anstieg und einfach exponentiellem Zerfall.

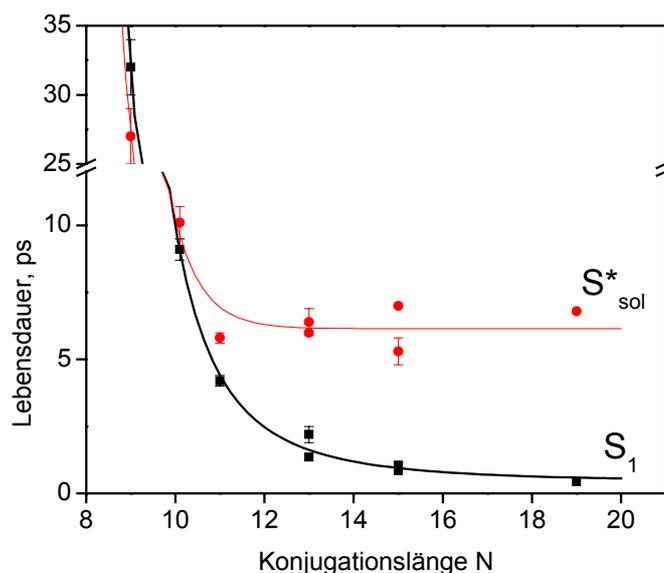
$10,1 \pm 0,6$  ps angepaßt, nur minimal länger als bei Car  $S_1$ . Die Kurven in  $\beta$ -Carotin sind praktisch identisch zu denen in Zeaxanthin und werden mit denselben Konstanten für Anstieg und Zerfall angepaßt. Die spektroskopische Ununterscheidbarkeit der beiden ist bekannt (Billsten, 2002).

Bei Lycopin verändert sich das Bild: Der Zerfall von Car  $S^*_{sol}$  (Abbildung 5.6d) ist mit  $5,8 \pm 0,2$  ps signifikant langsamer als der von Car  $S_1$  mit  $4,2 \pm 0,2$  ps (Abbildung 5.6c). Qualitativ sind die Kurven aber denen von Zeaxanthin gleich: Der Anstieg von Car  $S_1$  ist wieder mit einer schnellen Konstante von 100 fs und einer langsameren von 450 fs zu fitten, die im Einklang stehen mit Messungen des Abfalls des Vorläufers Car  $S_2$  (Cerullo, 2002) und der Vibrationsrelaxation (Billsten, 2002). Der Anstieg von Car  $S^*_{sol}$  folgt wieder mit dem Zerfall der (negativen) stimulierten Emission und ist im Wesentlichen 70 fs, mit einem langsameren Beitrag von 250 fs, der, analog zu Car  $S_1$ , Vibrationsrelaxation zugeschrieben werden könnte.

Daß Car  $S^*_{sol}$  nicht derselbe Zustand ist wie Car  $S_1$ , spiegelt sich im nicht homogenen Verhalten gegen Änderungen der Anregung: Bei Anregung mit kürzeren Wellenlängen bis zu Car  $S_0$ - $S_2$  ( $\nu=0$ - $\nu'=2$ ) steigt das Verhältnis Car  $S^*_{sol}/S_1$  bis aufs Doppelte. Bei einer um eine Größenordnung höheren Anregungsintensität tendiert das Verhältnis Car  $S^*_{sol}/S_1$  dazu, um etwa 10% zu wachsen.

Um auch direkt mit den anderen Untersuchungen (Andersson, 1995; Gradinaru, 2001) vergleichen zu können, wird der Datensatz noch mit den Lebensdauern von Car  $S^*_{sol}$  und Car  $S_1$  in M15-, M13- und m9- $\beta$ -Carotin ergänzt. Alle Daten zusammen sind in Abbildung 5.7 aufgetragen. Überraschenderweise ist die Lebensdauer von Car  $S^*_{sol}$  für  $N > 11$  praktisch konstant! Bei kürzeren Carotinoiden scheint sich die Lebensdauer an die von Car  $S_1$  anzupassen.

Die Lebensdauer  $\tau$  von Car  $S_1$  kann man in der Form der Energielückenregel fitten. Kohlers vereinfachende Theorie ergibt eine Abhängigkeit  $E = P_2/N + E_\infty$  und paßt gut für die kürzeren Carotinoide mit  $N < 12$  (Kohler, 1990). Bei längeren Carotinoiden  $N > 11$  sind die Energien nicht direkt gemessen. Wenn jedenfalls die Lebensdauern angepaßt werden, wird eine Entwicklung der Energie in  $N^{-1}$  nötig (Andersson, 1995).



**Abbildung 5.7** Lebensdauern von Car  $S^*_{sol}$  und Car  $S_1$ . Die Autoren der anderen Studien an Car  $S^*_{sol}$ ,  $N=13$  (Gradinaru, 2001) und  $N=15/19$  (Andersson, 1995), geben leider beide keine Fehler an, die jedoch nach der Qualität der Daten zu urteilen den unseren vergleichbar sein dürften. Alle Punkte mit Fehlerbalken stammen aus eigenen Messungen. Die durchgezogene schwarze Kurve ist ein Fit mit der Energielückenregel an Car  $S_1$  und die gepunktete rote eine Führungslinie für das Auge an Car  $S^*_{sol}$ .

Mit linearer und quadratischer Ordnung in  $N^1$  kann man Gleichung (5.1) schreiben als:

$$\tau^{-1} = P_1 \exp \left\{ \left( \frac{P_2}{N} + \frac{P_3}{N^2} + E_\infty \right) / h\omega_{\text{acc}} / \gamma \right\} \quad (5.2)$$

Werden  $E_\infty = 3500\text{cm}^{-1}$ ,  $\gamma=1$ ,  $h\omega_{\text{acc}} = 1500\text{cm}^{-1}$  als feste Parameter vorgegeben (Andersson, 1995), erhält man mit  $P_1 = 4,7 \times 10^3 \text{ps}^{-1}$ ,  $P_2 = 5 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ ,  $P_3 = 4,8 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$  eine Kurve, die alle Daten zu Car S<sub>1</sub> zufriedenstellend reproduziert<sup>10</sup> (Abbildung 5.7). Im Vergleich wird die gänzliche Abweichung des Car S\*<sub>sol</sub> Zerfalls von der Energielückenregel offensichtlich. Die hier präsentierten neuen Daten decken sich gut mit den zuvor gemessenen. Von allen Gruppen übereinstimmend wird die Lebensdauer von Car S\*<sub>sol</sub> mit  $6,2 \pm 0,4 \text{ps}$  gemessen. Es darf als sicher gelten, daß die Energien aller elektronischen Zustände mit der Konjugationslänge skalieren. Da die Energielückenregel so problemlos den Zerfall von Car S<sub>1</sub> beschreibt, kommen ernste Zweifel auf, ob Car S\*<sub>sol</sub> das Signal eines elektronisch angeregten Zustands wie  $1B_u^-$  oder  $3A_g^-$  sein kann. Ein solcher hätte genau wie Car S<sub>1</sub> dieselbe Pseudoparität wie der Grundzustand und auch eine vergleichbare Energielücke zu überwinden (Abbildung 5.2), und sollte demnach vergleichbar deaktiviert werden. Das ist nicht der Fall. Man muß sich andere Anregungen überlegen, die das Car S\*<sub>sol</sub> Signal hervorrufen könnten.

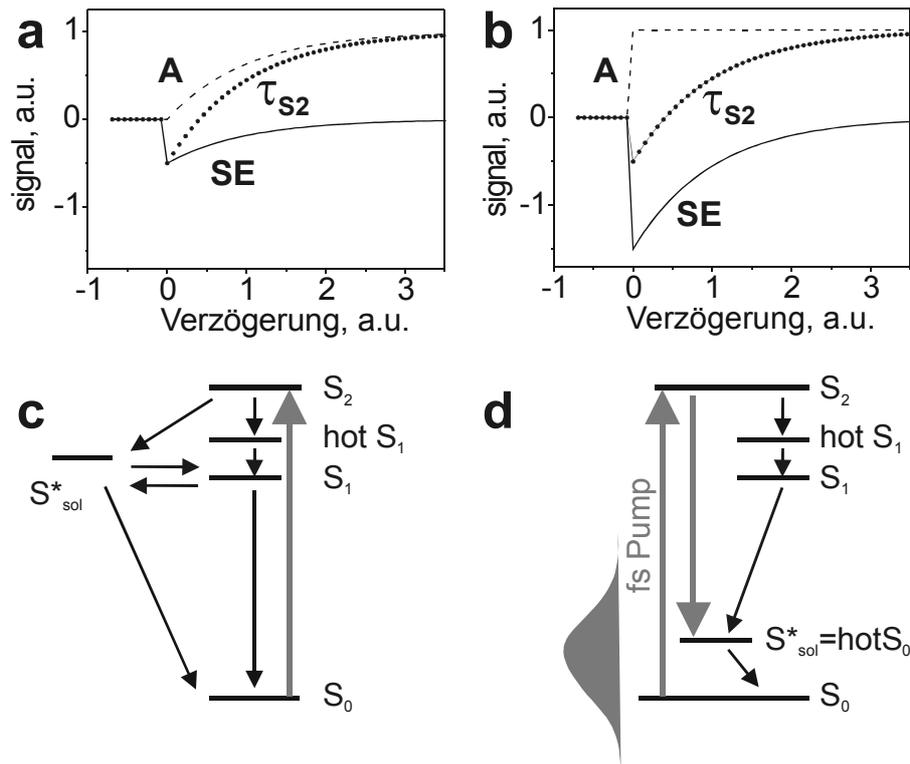
## 5.2.4 Mögliche Modelle des Energieflusses

Die ursprüngliche Vorstellung, Car S\*<sub>sol</sub> sei ein dunkler elektronischer Zustand (Gradinaru, 2001), der Car S<sub>2</sub> deaktiviert (Abbildung 5.8c), sollte eine Transiente wie in Abbildung 5.8a hervorrufen: Die positive Absorption A von Car S\*<sub>sol</sub> steigt mit derselben Zeitkonstante  $\tau_2$  an, wie die negative stimulierte Emission SE von Car S<sub>2</sub> zerfällt, und addiert ergibt sich das Signal wie bei 530nm gemessen (Abbildung 5.6b,d).

Die Konstanz der Lebensdauer spricht für ein alternatives Modell: Andersson und Gillbro schlagen vor, daß es sich beim Car S\*<sub>sol</sub> Signal um einen vibrationsangeregten Grundzustand handelt (Andersson, 1995). Die Idee ist attraktiv, denn sie erklärt die spektrale Position von Car S\*<sub>sol</sub> an der langwelligen Flanke der Grundzustandsabsorption, und die konstante Lebensdauer wird auf natürliche Weise als Relaxation der heißen Moden eingebunden. Zur Verbindung mit den Transienten wird die ad-hoc Annahme eingeführt, daß der heiße Grundzustand zum Teil instantan und zum Teil durch interne Konversion besetzt wird (Abbildung 5.8d), denn das Signal von Car S\*<sub>sol</sub> steigt nicht erst nach interner Konversion Car S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> als überbleibende Vibrationsanregung an. Die transiente Absorption schließt die postulierte instantane Besetzung nicht aus, was in Abbildung 5.8b simuliert wird. Die absolute Amplitude des Signals der Absorption ist nicht unabhängig meßbar, kann also anders als in a) angenommen werden. In Modell b) steigt die Absorption A instantan an, während die Emission SE mit derselben Zeitkonstante wie in a) zerfällt. Addiert erhält man dieselbe meßbare Kurve wie in a), die zum Vergleich als Linie gezeigt wird.

Das Grundzustands-Modell hat den Vorteil, daß die skurrile Variation mit der

<sup>10</sup> Dieser Fit ist ausdrücklich nicht als Bestimmung der Energie von Car S<sub>1</sub> gedacht, weil ja nur die Zeiten bekannt sind. Die Kurve gibt allerdings die Physik der Energielückenregel korrekt wieder.



**Abbildung 5.8** Modelle des Energieflusses. oben: Simulation des meßbaren Signals (Punkte) als Überlagerung von stimulierter Emission (SE) und Absorption (A); unten: entsprechende Modelle. a) & c) Dunkelzustands-Modell: Car  $S_{sol}^*$  ist ein alternativer Desaktivierungskanal, der von Car  $S_2$  populiert wird. b) & d) Grundzustands-Modell: Car  $S_{sol}^*$  ist heißer Grundzustand, der instantan und durch interne Konversion von Car  $S_1$  gebildet wird.

Konjugationslänge (Abbildung 5.7) auf natürliche Weise eingebaut ist: Die Lebensdauer von  $S_{sol}^*$  wird immer der größeren der Konstanten der Vibrationsrelaxation und der internen Konversion entsprechen, genau wie gemessen. Das mag das Grundzustands-Modell vorteilhaft erscheinen lassen, doch kann die transiente Absorption, wie diskutiert, keines der Modelle ausschließen. Die abschließende Diskussion, auch des Mechanismus, der die instantane Besetzung des heißen Grundzustands erklären könnte, wird weiter unten geführt zusammen mit den Ergebnissen der Drei-Puls-Spektroskopie.

## 5.3 Pump-deplete-probe Spektroskopie

### 5.3.1 Tannor-Rice Kontrolle eines Desaktivierungsnetzwerks

In einem Netzwerk von ineinander zerfallenden Zuständen sind gleichzeitige Signale nicht leicht voneinander zu unterscheiden. Wenn man jedoch einzelne Knoten des Netzwerks (Desaktivierungszustände) im Verlaufe der Reaktion manipuliert, wird die Korrelation der verschiedenen Signale sichtbar. Man kann z.B. nach dem Anregungsimpuls mit einem zweiten relativ starken Impuls mit angepaßter Wellenlänge und Verzögerung das Franck-Condon-Fenster der Absorption eines Zustands treffen, und dessen Besetzung damit zu höheren Zuständen wegpumpen. Mißt man danach mit einem schwachen dritten Impuls die Besetzung der übrigen Zustände, wird man deren Position relativ zum entleerten Zustand charakterisieren,

denn nur Desaktivierungskanäle des entleerten Zustands sollten verminderte Besetzung aufweisen. Die Drei-Puls-Technik ist nicht neu und ist z.B. schon am angeregten Energiefluß in Rhodopsin angewandt worden (Yan, 2001). Im Kontext dieser Arbeit kann man die Methode als open-loop Variante von Tannor-Rice Kontrolle auffassen; natürlich muß für Pump-deplete-probe Spektroskopie eine Wellenpaketdynamik nicht notwendig im Spiel sein; sie wird aber bei den hier präsentierten Messungen beobachtet werden.

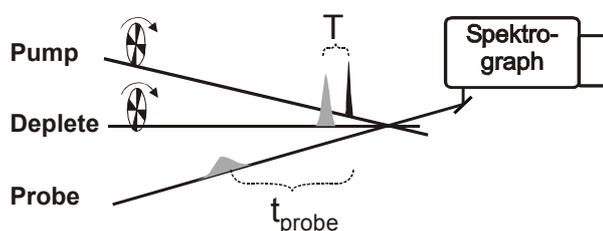
### 5.3.2 Anwendung auf infrarote Absorptionsbanden von Car S<sub>2</sub>

Wird Car S<sub>2</sub> angeregt, zeigen Carotinoide innerhalb der ersten ~200fs nach Anregung ein breites Absorptionsband im nahen IR (Fujii, 2003). Es kann aufgrund der Übereinstimmung seines Zerfalls mit dem der Fluoreszenz (Macpherson, 1998) einer Absorption des ursprünglich absorbierenden Zustands Car S<sub>2</sub>-S<sub>n</sub> zugeordnet werden, weil Car S<sub>2</sub> der einzige angeregte Zustand mit erlaubter Fluoreszenz zum Grundzustand ist. Das Car S<sub>2</sub>-S<sub>n</sub> Band wird hier benutzt, um die Besetzung im zuallererst angeregten Zustand Car S<sub>2</sub> zu entleeren. Die Impulsfolge ist in Abbildung 5.9 skizziert (vgl. auch Abbildung 5.3). Der Entleerungsimpuls wird bei 795nm mit 1,7µJ auf 340µm Durchmesser ( $7,5 \times 10^{15}$  Photonen/cm<sup>2</sup>) eingestrahlt. Der Probeimpuls hat einen viel kleineren Durchmesser von 74µm, so daß die Intensitäten von Pump- und Entleerungsimpuls innerhalb des geproben Volumens homogen sind.

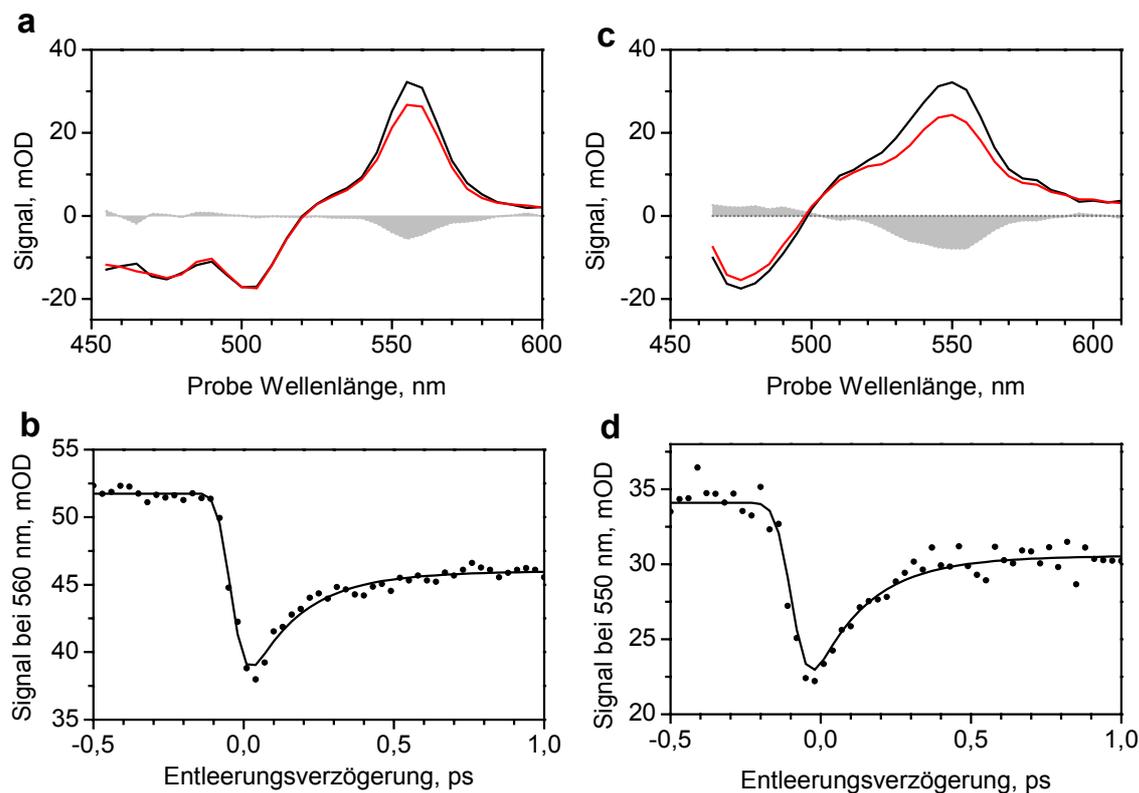
Für Lycopin wird die Probeverzögerung bei  $t_{\text{probe}}=2\text{ps}$  festgesetzt, also etwa der halben Lebensdauer von Car S<sub>1</sub>. Bei T=50fs Verzögerung des Entleerungsimpulses nach der Anregung, mitten im bekannten Zeitfenster der Car S<sub>2</sub>-S<sub>n</sub> Absorption, ist im Spektrum der transienten Absorption 2ps später der Peak von Car S<sub>1</sub> um ~15% vermindert, aber nicht die Region Car S\*<sub>sol</sub> (Abbildung 5.10a). Das Car S\*<sub>sol</sub> Signal merkt nichts von der Anwesenheit des Entleerungsimpulses.

Betrachtet man das Signal von Car S<sub>1</sub> bei 560nm und fährt die Entleerungsverzögerung durch (Abbildung 5.10b), erkennt man eine kurzlebige Resonanz, wie von transientser Absorption im nahen IR erwartet (Fujii, 2003). Die Kurve wird mit einem einfach exponentiellem Anstieg und Abfall angepaßt, wobei eine Faltung mit der Kreuzkorrelation von Pump- und Entleerungsimpuls von 110fs berücksichtigt werden muß. Anstiegszeit und Verzögerung vom Zeitnullpunkt sind kleiner als die Nachweisgrenze, die als ein Viertel der Kreuzkorrelation, also <30fs abgeschätzt werden kann. Die einfach exponentielle Lebensdauer der Resonanz ist  $110 \pm 30$  fs und geht über in einen asymptotischen Entleerungseffekt, der auch bei Zeiten lange nach dem Zerfall von Car S<sub>2</sub> anhält. Für alle Verzögerungen zwischen Pump- und Entleerungsimpuls wird selektiv das Car S<sub>1</sub> Signal vermindert und Car S\*<sub>sol</sub> nicht.

Zeaxanthin zeigt ein qualitativ gleiches Verhalten mit, wie erwartet, langsameren Zeiten (Abbildung 5.10c). (Die Daten an β-Carotin sind praktisch deckungsgleich zu denen an Zeaxanthin, weshalb sie hier nicht gezeigt werden). Wieder ist die Region



**Abbildung 5.9** Impulsfolge Pump-deplete-probe. Der Entleerungsimpuls kontrolliert die Besetzung der angeregten Zustände, indem er die Absorption Car S<sub>2</sub>-S<sub>n</sub> pumpt. Der Probeimpuls detektiert später die Auswirkung auf die Zerfallskanäle.

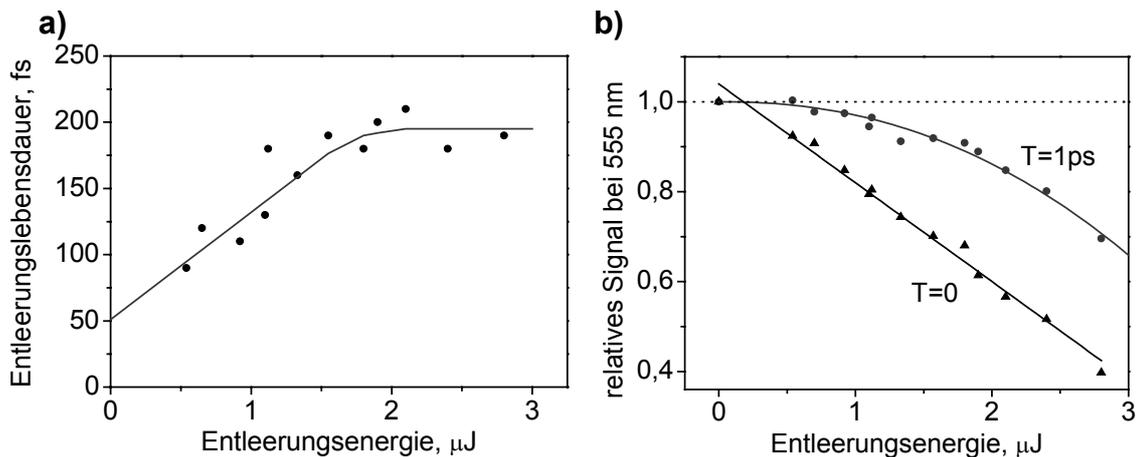


**Abbildung 5.10** Pump-deplete-probe Messungen. a-b) in Lycopin; c-d) in Zeaxanthin. a,c) Spektren der transienten Absorption ohne (schwarz) und mit Entleerungsimpuls 50fs nach der Anregung (rot), Differenz (schattiert). b,d) Signal von Car S<sub>1</sub> in Abhängigkeit von der Entleerungsverzögerung. Fit mit einfach exponentiellem Anstieg und Abfall.

um das Car S<sub>1</sub> Maximum mit ~20% vom Entleerungsimpuls betroffen, die Region um Car S\*<sub>sol</sub> aber viel weniger. Die bekanntermaßen verbreiterten Banden (vgl. oben oder (Billsten, 2002)) lassen den Unterschied zwischen der Detektion bei 520nm und 550nm allerdings weniger drastisch ausfallen als bei Lycopin. Die Abhängigkeit des Car S<sub>1</sub> Signals bei 555nm von der Verzögerung zwischen Pump- und Entleerungsimpuls zeigt wieder die Resonanz und den asymptotischen Rest-Effekt (Abbildung 5.10d). Die Anstiegszeit und die Verzögerung vom Zeitnullpunkt werden nicht aufgelöst und liegen damit unter 30fs.

Sehr interessant ist die Lebensdauer der Resonanz, also die einfach exponentielle Abfallzeit, denn sie ist stark von der Entleerungsenergie abhängig, mit der die Pump-deplete-probe-Kurven wie (Abbildung 5.10d) aufgenommen werden. Die Lebensdauer steigt linear mit der Energie an, bis sie bei 2μJ mit 195±15fs ein Maximum erreicht (Abbildung 5.11a). Zu verschwindender Energie extrapoliert man den um einen Faktor 4 kleineren Wert von 51±15fs. Dieselben Daten kann man auch so auswerten, daß man das verbliebene Car S<sub>1</sub> Signal im Maximum der Resonanz (Entleerung bei 0fs) zusammen mit dem verbliebenen Signal bei asymptotischer Verzögerung (Entleerung bei 1ps) aufträgt. Das Maximum der Resonanz skaliert linear mit der Energie (Abbildung 5.11b). Das asymptotische Plateau skaliert dagegen nichtlinear und kann mit einer Potenz der Energie von E<sup>2,3</sup> angepaßt werden. Der Übergang zwischen diesen beiden Zuständen wird durch die nicht konstante Lebensdauer (Abbildung 5.11a) beschrieben.

Zusammenfassend haben die Pump-deplete-probe Experimente gezeigt, daß bei Entleerung von Car S<sub>2</sub> selektiv nur Car S<sub>1</sub> der Entleerung folgt. Der Car S\*<sub>sol</sub>



**Abbildung 5.11** Energieabhängigkeit der Entleerung in Zeaxanthin. a) Lebensdauer der Entleerungsresonanz aus Fits an Kurven wie **Abbildung 5.10d**. Die maximale Intensität ist  $10^{16}$  Photonen/cm<sup>2</sup>. Die Linie ist nur eine Führung für das Auge. b) Verbliebenes Car S<sub>1</sub> Signal bei einer Verzögerung zwischen Pump- und Entleerungsimpuls von T=0fs (Dreiecke, linearer Fit) und von T=1ps (Punkte, Fit mit Potenz der Energie).

Zustand ist demnach eindeutig nicht identisch mit dem Car S<sub>1</sub> Zustand, auch in Zeaxanthin und β-Carotin nicht, wo die Lebensdauern keine sichere Unterscheidung zuließen. Car S\*<sub>sol</sub> wird nicht entleert, wenn der ursprünglich absorbierende Zustand Car S<sub>2</sub> mithilfe seiner nahinfraroten Absorption Car S<sub>2</sub>-S<sub>n</sub> entleert wird.

## 5.4 Modelle des Energieflusses in Lösung

### 5.4.1 Dynamik im hellen Zustand

Die maximale Lebensdauer der Entleerungsresonanz von  $195 \pm 15$  fs ist quantitativ zu vergleichen mit der Fluoreszenz-Lebensdauer an β-Carotin von  $177 \pm 10$  fs (Macpherson, 1998) bzw.  $195 \pm 10$  fs (Kandori, 1994). Der kurzlebige Zustand, dessen Absorption bei 795 nm als Entleerungsresonanz benutzt wird, ist demnach recht eindeutig mit Car S<sub>2</sub> (1B<sub>u</sub><sup>+</sup>) zu identifizieren, dem einzigen 'hellen' Zustand mit Ein-Photon-erlaubtem Übergang zum Grundzustand Car S<sub>0</sub> (1A<sub>g</sub><sup>-</sup>). Der Effekt bei Verzögerungszeiten zwischen Pump- und Entleerungsimpuls, zu denen Car S<sub>2</sub> längst zerfallen ist (~1ps) kann der Entleerung aus dem Car S<sub>1</sub> Zustand zugeschrieben werden, die durch die kurzweiligsten Flügel des erlaubten Car S<sub>1</sub>-S<sub>2</sub>-Überganges (Polivka, 2001) verstärkt sein sollte.

Man kann rasch abschätzen, welcher Prozeß der molekularen Dynamik die energieabhängigen Zeitkonstanten wie in **Abbildung 5.11a** hervorrufen kann. Offensichtlich handelt es sich insgesamt um den Übergang aus einer molekularen Konfiguration mit linearer Absorption bei 795 nm (**Abbildung 5.11b**, Dreiecke) zu einer Konfiguration mit nichtlinearer Absorption bei 795 nm (**Abbildung 5.11b**, Punkte). Wäre der Übergang zwischen den beiden Konfigurationen lediglich ein Sprung, der mit einer statistischen Wahrscheinlichkeit stattfindet, gäbe es eine universelle Zeitkonstante, die nicht von der Energie des Entleerungsimpulses abhinge. Die damit nicht vereinbaren Messungen an der Entleerungsresonanz sind also Anzeichen einer nicht-statistischen, kontinuierlichen Verschiebung der Resonanzbedingungen.

Eine solche nicht-statistische Dynamik kann mit einer Wellenpaketdynamik auf der

Car  $S_2$  Potentialfläche identifiziert werden. Semiklassische und quantendynamische Rechnungen an kürzeren Polyenen ( $N \leq 4$ ) finden, daß die interne Konversion  $S_2-S_1$  über echte Kreuzungen der elektronischen Flächen stattfindet (Domcke, 1997). Für  $N=2$  (Butadien),  $N=3$  (trans- und cis-Hexatrien) und  $N=4$  (all-trans-Octatetraen) sind die Koordinaten eines konischen Schnitts  $S_2-S_1$  angegeben worden (Krawczyk, 2000; Woywod, 2000). Für längere Polyene wurden analoge Schnitte vorgeschlagen (Fuß, 2000). Ein weiterer Anhaltspunkt ist, daß die Car  $S_2$  Lebensdauer mit 30-250fs für  $N=2-19$  äußerst schwach und nicht einmal monoton von der Energielücke  $\Delta E(S_2-S_1)$  abhängt (Frank, 1997), was nicht vereinbar ist mit dem statistischen Tunneln oder Hüpfen der Energielückenregel aus Gleichung (5.1), das nur für schwache Kopplung gilt (Englman, 1970). Dagegen reproduziert die Propagation von Wellenpaketen auf den Potentialflächen mit dem konischen Schnitt korrekt die Messungen der ultraschnellen internen Konversion (Garavelli, 1997; Hofmann, 2000; Krawczyk, 2000; Li, 2003).

Die Interpretation der nahinfraroten Absorptionsbanden als Dynamik auf der Car  $S_2$  Potentialfläche deckt sich qualitativ mit Messungen von zeit- und frequenz aufgelöster Fluoreszenz: An Neurosporen ( $N=9$ ) wird anhand der Verschiebung der Gewichte von Vibrationsbanden der Fluoreszenz eine Kopplung von Franck-Condon-aktiven zu anderen Moden innerhalb 40fs beobachtet (Akimoto, 1999), qualitativ durch Theorie an  $N=3$  unterstützt (Garavelli, 1997).

Die obige Interpretation widerspricht Modellen intermediärer Dunkelzustände. Die transiente Absorption zeigt innerhalb der Fluoreszenz-Lebensdauer eine so ausgeprägte Dynamik, daß zwei Gruppen die Zuordnung der Absorptionsbanden im nahen IR an Car  $S_2-S_n$  bestreiten. Koyama et al. nehmen an, daß die Banden weniger Car  $S_2$  als vielmehr zwei intermediären dunklen Zuständen ( $1B_u^-$  und  $3A_g^-$ ) mit Lebensdauern um 100fs entstammen (Fujii, 2003). In der kontinuierlichen Entwicklung der Entleerungsresonanz (Abbildung 5.11a) tauchen keine derartigen Zeitskalen auf. Die Experimente von Cerullo, deSilvestri et al. haben eine Zeitauflösung von 15fs, die wegen der entsprechend breitbandigen Spektren mit geringerer Selektivität der Anregung erkauft wird (Cerullo, 2002). Dort wird dem Car  $S_2$  Zustand eine Lebensdauer von nur 9-15fs zugeschrieben, bevor er in einen dunklen Zustand zerfällt, der dann die nahinfraroten Banden hervorrufen soll. Dieser dunkle Zustand, der später in Car  $S_1$  zerfällt, könnte natürlich der Entleerungsresonanz zugrunde liegen, denn unsere Kreuzkorrelation würde den  $<15$ fs Versatz vom Zeitnullpunkt kaum auflösen. Was aber ist mit der Fluoreszenz? Intensity-borrowing ist ins Spiel gebracht worden, um Fluoreszenz von dunklen Zuständen zu erklären. Selbst bei 77K sind jedoch keine Absorptions- und Fluoreszenz-Strukturen außer denen von Car  $S_2$  beobachtet worden (Christensen, 1999b). Außerdem sollte auch die Absorption zu diesen nicht mehr dunklen Zuständen erlaubt sein, es sei denn, die Potentialminima wären extrem weit verschoben, mit entsprechend sehr weit versetzten Franck-Condon-Faktoren.

Zusammenfassend wird vorgeschlagen, die Beobachtungen des energieabhängigen Entleerungsfensters sowie der spektralen Dynamik in Absorption (Cerullo, 2002) und Fluoreszenz (Akimoto, 1999) als drei Symptome derselben Ursache, nämlich der Dynamik auf der Car  $S_2$  Potentialfläche zu verstehen. Der Zustand, der durch den Entleerungsimpuls angesprochen wird, ist mit einiger Sicherheit mit dem ursprünglich absorbierenden Zustand Car  $S_2$  zu identifizieren. In diesem Falle verfolgt man das Molekül auf der Car  $S_2$  Potentialfläche je nach Entleerungsenergie immer weiter weg vom Franck-Condon-Fenster.

### 5.4.2 Raman-Anregung statt dunkler Zustände

Wenn durch den Entleerungsimpuls die Anregung schon im absorbierenden Zustand Car  $S_2$  entleert wird, dann kann Car  $S_{sol}^*$  kein elektronisch angeregter (dunkler) Zustand sein. Die Besetzung jedes durch interne Konversion populierte Zustands hängt von der Besetzung des ersten Vorläufers Car  $S_2$  ab (Abbildung 5.8c), was für Car  $S_{sol}^*$  nicht der Fall ist (Abbildung 5.10a,c). Dann ist Car  $S_{sol}^*$  weder mit Car  $S_2$  noch mit Car  $S_1$  noch mit Car  $S_T^*$  zu identifizieren. Bleibt Car  $S_0$ . Die Pump-deplete-probe Experimente bestätigen den Verdacht, den die transiente Absorption geweckt hatte, Car  $S_{sol}^*$  könnte ein nicht elektronisch, sondern Vibrations-angeregter Zustand sein. Das Grundzustandsmodell (Abbildung 5.8d) erklärt nicht nur die merkwürdige Konstanz der Lebensdauer von Car  $S_{sol}^*$  (Abbildung 5.7) und die spektrale Position von  $S_{sol}^* = \text{hot}S_0-S_2$  an der langwelligen Flanke der Grundzustandsabsorption, sondern ist auch mit den Entleerungsergebnissen verträglich, denn es gibt keinen linearen Übergang vom Grundzustand bei 795nm, so daß ein (heißer) Grundzustand nichts vom Entleerungsimpuls merkt.

Da interne Konversion als zu langsam ausgeschlossen wird, muß man einen anderen Mechanismus finden, der zur raschen Besetzung von Car  $S_{sol}^*$  führen kann; nach der Diskussion der Transienten in Kapitel 5.2.4 wird Car  $S_{sol}^*$  sogar innerhalb der Dauer des Pumpimpulses angeregt, denn außer dem Zerfall der stimulierten Emission waren keine anderen Zeitkonstanten zu sehen. Alle Relaxationsprozesse im Grundzustand wären ebenfalls viel zu langsam. Ein Effekt jedoch, der mit ultrakurzen Impulsen sogar unvermeidbar ist, ist impulsive Raman-Streuung (Yan, 1985). Die Frequenzen von 'Pump' und 'Stokes' sind hierbei beide im breiten Spektrum des Lasers enthalten, so daß Raman-Anregung im Grundzustand hinterlassen wird. In unserem Fall ist der Laser elektronisch resonant, was eine Verstärkung um bis zu sechs Größenordnungen bringt (Albrecht, 1961). Im Carotinoid ist das Potentialminimum von Car  $S_2$  um mehr als ein Quant der Streckschwingung verschoben (Onaka, 1999). Dadurch sind die Franck-Condon-Faktoren vom Car  $S_2$  in höhere Moden von Car  $S_0$  sowieso bevorzugt, wie man direkt am Absorptionsspektrum ablesen kann<sup>11</sup>. In der Tat stimmt die Absorption von Car  $S_{sol}^*-S_2$  (530nm) überraschend gut mit dem Maximum der Fluoreszenz Car  $S_2-S_0$  bei 532nm überein (Kandori, 1994; Onaka, 1999).

Alle experimentellen Beobachtungen, sowohl die Transienten als auch die Pump-deplete-probe Messungen, lassen sich demnach dadurch erklären, daß durch resonant verstärkte impulsive Raman-Streuung des Pumpimpulses ein heißer Grundzustand Car  $S_{sol}^*$  entsteht, was schematisch in Abbildung 5.8d skizziert wird.

Die ursprüngliche Intention der Experimente dieses Kapitels ist also ganz wunderbar gescheitert: Car  $S_T^*$  wird in Lösung nicht bestätigt. Jedoch konnten die bisher nie in einen Kontext gestellten Messungen der transienten Absorption an  $N=9-19$  Carotinoiden in Lösung verstanden werden: Obige Interpretation erklärt das Signal Car  $S_{sol}^*$  als heißen Grundzustand und schließt aus, daß es die Bande eines elektronisch angeregten Zustands sein könnte (Abbildung 5.8d). Im vorigen Kapitel wurde dagegen eine Fülle von Argumenten präsentiert, wieso das Signal Car  $S_T^*$ , das ja im Lichtsammelkomplex bei derselben Wellenlänge wie Car  $S_{sol}^*$  in Lösung auftritt, nur von einem neuen Singulettzustand  $1B_u^-$  stammen kann (Abbildung 4.7).

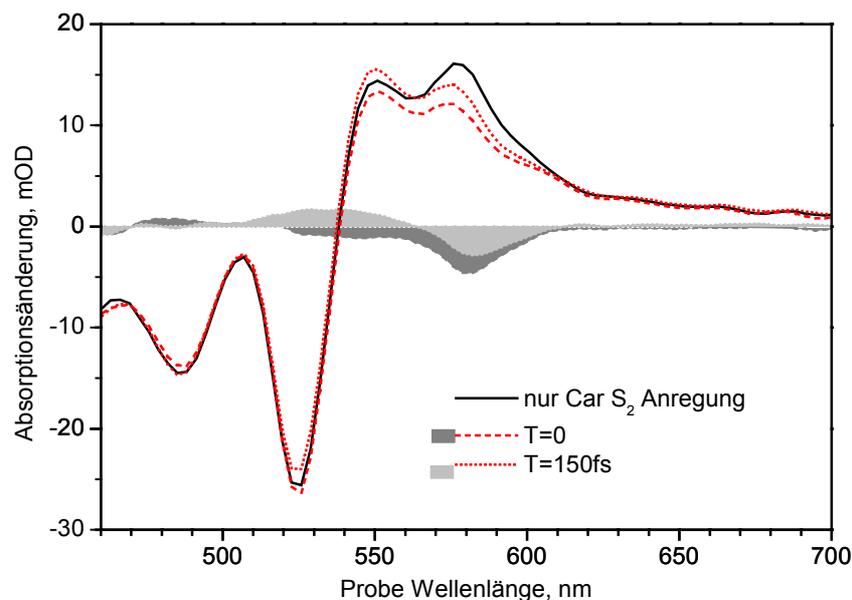
<sup>11</sup> Man beachte die Progression der C=C Streckschwingungen im Absorptionsprofil (Abbildung 5.1): Der Übergang Car  $S_0-S_2$  ( $v=0-v'=1$ ) ist bevorzugt gegenüber (0-0), der wiederum nicht stärker ist als (0-2). Demnach wird auch die Emission (1-0) am stärksten sein.

Nun ist es nicht auszuschließen, daß Car  $S^*_{sol}$  und Car  $S^*_T$  zwei ganz unterschiedliche Zustände sind, deren Absorptionsbanden zufällig bei denselben Frequenzen liegen. Wenn jedenfalls auch das Modell des Energieflusses in LH2 (Abbildung 4.7) korrekt ist, sollte in LH2 der Zustand Car  $S^*_T$  ( $1B_u^-$ ) als Desaktivierungskanal von Car  $S_2$  ( $1B_u^+$ ) dessen Entleerung folgen, ganz im Gegensatz zum Verhalten von  $S^*_{sol}$  (hot  $1A_g$ ). Diese Vorhersage wird in den im Folgenden beschriebenen, abrundenden Experimenten getestet.

## 5.5 Pump-deplete-probe Experimente am Carotinoid in LH2

### 5.5.1 Experimenteller Ansatz

Der Aufbau ist derselbe wie für die Carotinoide in Lösung (Abbildung 5.3), nur wird die Anregung auf die Car  $S_0$ - $S_2$  ( $\nu=0, \nu'=0$ ) Absorption bei 525nm gestimmt. Der Entleerungsimpuls bei 795nm (Car  $S_2$ - $S_n$ ) hat im LH2 natürlich den an sich unerwünschten Effekt einer zweiten Anregung, die Energie in die B800 g- $Q_y$  Absorption injiziert. Auf der längeren Zeitskala von mehreren Pikosekunden mißt der Probeimpuls also zwei überlagerte Prozesse, nämlich die Desaktivierung von B800  $Q_y$  und die hier interessierende Desaktivierung von Car  $S_2$ . Hier interessiert lediglich der durch die Anregung von Car  $S_2$  bewirkte Energiefluß innerhalb des Carotinoide. Deshalb wird von der transienten Absorption mit ncOPA und Entleerungsimpuls das Signal abgezogen, das durch den Entleerungsimpuls allein bewirkt wird. Die dazu notwendige Annahme, daß keine Interferenzen von Wellenpaketen oder Annihilationen auftreten, ist bei einer Probeverzögerung von 2,8ps und für die Singulettzustände des Carotinoide sicherlich gerechtfertigt. Als Probeimpuls wird das Weißlicht mit der Diodenzeile im sichtbaren Bereich



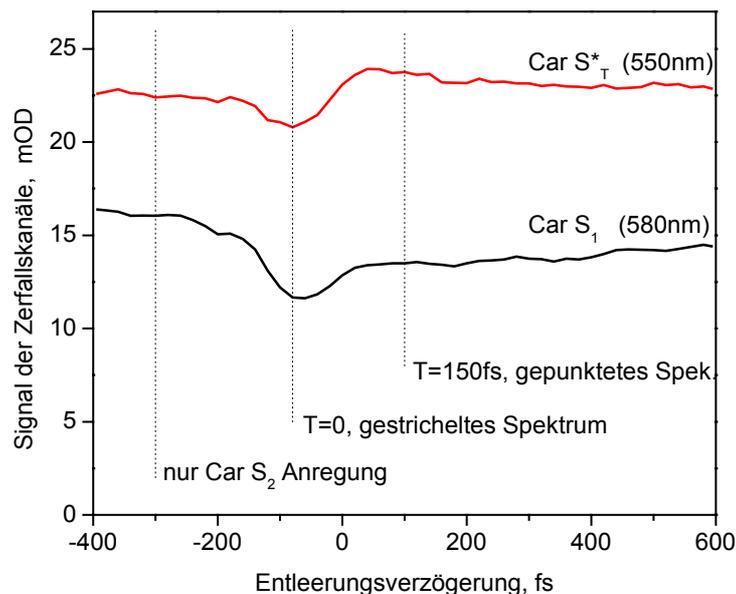
**Abbildung 5.12** Pump-deplete-probe Messungen am Carotinoid in LH2. Spektren transienter Absorption nach Anregung nur mit dem Pumpimpuls (schwarz), für Entleerung gleichzeitig mit dem Pumpimpuls (rot gestrichelt, dunkles Differenzspektrum) und für Entleerung 150fs nach der Anregung (rot gepunktet, helles Differenzspektrum).

detektiert, wo besonders die Banden von Car  $S^*_T$  bei 550nm und von Car  $S_1$  bei 580nm wichtig sind. So konzentriert sich die Analyse auf die nach dem Modell aus Kapitel 4 (Abbildung 4.7) koexistierenden Kanäle der internen Konversion aus Car  $S_2$  und deren Verhalten im kleinen Zeitfenster direkt nach dem Pumpimpuls, wenn der Entleerungsimpuls während der 60fs Lebensdauer von Car  $S_2$  dessen Absorptionsbande pumpt.

### 5.5.2 Entleerung beider Dunkelzustände und Umpumpen

Proben isolierter LH2 Komplexe werden präpariert wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben. Die Geometrie der Strahlen ist wie bei den Carotinoiden in Lösung. Der Pumpimpuls wird auf 525nm Zentralwellenlänge bei einer Intensität von  $6,3 \times 10^{13}$  Photonen/cm<sup>2</sup> eingestellt; der Entleerungsimpuls bei 795nm hat eine Intensität von  $1,2 \times 10^{15}$  Photonen/cm<sup>2</sup>. Beide Strahlen werden mit synchronisierten Choppern unterbrochen, wobei die oben diskutierte Analyse, das Abziehen des Signals vom Entleerungsimpuls, einem Experiment mit ununterbrochenem Entleerungsstrahl gleichkommt. Der Probeimpuls ist 2,8ps (bei 580nm) gegenüber der Anregung verzögert (Abbildung 5.9), und es wird nicht für die Dispersion des Weißlichts korrigiert, da hier nur relative Veränderungen relevant sind.

Kommt der Entleerungsimpuls gleichzeitig mit dem Pumpimpuls, werden sowohl in Car  $S_1$  (580nm) als auch in Car  $S^*_T$  (550nm) die Besetzungen vermindert (Abbildung 5.12, dunkles Differenzspektrum). Das Differenzspektrum ist zu vergleichen mit dem in Abbildung 5.10a an Lycopin in Lösung, wo an der spektralen Position  $S^*$  kein negativer Effekt zu beobachten war. Der Vergleich ist gerechtfertigt, denn die Konjugationssysteme von Lycopin und Rhodopinglucosid sind identisch (Abbildung 5.1b). Man beachte, daß das Signal im gesamten langwelligen Bereich 630-700nm überhaupt nicht beeinflußt wird (Abbildung 5.12). Es gibt demnach keine Artefakte durch nichtlineare, rein optische Effekte, die das Signal über das gesamte Spektrum vermindern würden. Die Pump-deplete-probe Messungen bestätigen also, daß der



**Abbildung 5.13** Pump-deplete-probe Messungen am Carotinoid in LH2. Transiente Absorption bei 2,8ps Probeverzögerung für Car  $S_1$  und Car  $S^*_T$  (um 8mOD nach oben versetzt). Gestrichelte Linien deuten die Verzögerungen vom Pump- zum Entleerungsimpuls an, bei denen die Spektren in **Abbildung 5.12** aufgenommen sind.

Energiefluß in Lösung und im Lichtsammelkomplex nicht nur quantitativ, sondern qualitativ anders ist, denn Car  $S^*_T$  verhält sich wie ein Desaktivierungskanal von Car  $S_2$ , im Gegensatz zu Car  $S^*_{sol}$ .

Ein neuer Effekt tritt auf, wenn in LH2 die Entleerung erst nach der 60fs schnellen Desaktivierung des ursprünglich angeregten Car  $S_2$  folgt: Wie bei den Carotinoiden in Lösung wird Car  $S_1$  entleert, aber zusätzlich beobachtet man *mehr* Signal bei Car  $S^*_T$ , also ein Umpumpen von Car  $S_1$  zu Car  $S^*_T$  (Abbildung 5.12, helles Differenzspektrum). Dieselbe Absorptionsbande Car  $S^*_T$ , die zuvor vermindert wurde, weil die Quelle der Besetzung (Car  $S_2$ ) entleert wurde, wird nun verstärkt, weil selektiv die Besetzung im anderen der beiden koexistierenden Desaktivierungszustände (Car  $S_1$ ) noch einmal nach oben gebracht wird. Die Selektivität wird durch den kurzwelligen Flügel der Car  $S_1$ - $S_2$  Absorptionsbande vermittelt, der bis 795nm reicht (Polivka, 2001), so daß nur Car  $S_1$  entleert wird.

Die Dynamik der Entleerung ist auch zeitaufgelöst zu beobachten, wenn die Verzögerung vom Pump- zum Entleerungsimpuls durchgeföhren wird, und man das Signal bei den beiden Probewellenlängen detektiert. Die Verzögerung des Probeimpulses ist weiterhin 2,8ps bei 580nm. Man erkennt, wenn Pump- und Entleerungsimpuls zeitlich überlappen, wie sowohl Car  $S_1$  als auch Car  $S^*_T$  durch die Entleerung von Car  $S_2$  vermindert werden (Abbildung 5.13). Kommt die Entleerung erst bei späteren Zeiten, wächst Car  $S^*_T$  wieder an und schlägt zu positiver Differenz um. Der Versatz vom Nullpunkt um etwa -80fs ist durch eine mangelhafte Korrektur der Dispersion des Zelleneingangsfensters zu erklären. Die Breite der Entleerungsresonanz ist hier im Wesentlichen durch die Kreuzkorrelation von Pump- und Entleerungsimpuls von 150fs gegeben, da die Lebensdauer von Car  $S_2$  in LH2 nur 60fs beträgt.

Mit den zuletzt gezeigten Messungen ist der Kreis geschlossen: Car  $S^*_T$  ist ein Desaktivierungskanal von Car  $S_2$ , denn er folgt der Entleerung. Das bestätigt das Modell des Energieflusses in LH2, das in Kapitel 4 favorisiert wurde (Abbildung 4.7a). Das Umpumpen von Car  $S_1$  zu Car  $S^*_T$  ist zudem eine direkte Methode der Messung der spektralen Profile, weil in den Differenzspektren nur veränderte Beiträge zu sehen sind. Durch die Steuerung der Besetzung der angeregten Zustände wird so das Ergebnis der Target-Analyse bestätigt, denn sogar die spektralen Profile in Abbildung 4.7b und Abbildung 5.12 stimmen sehr gut überein. Andererseits ist mit der kontrollierenden Pump-deplete-probe Methode die Differenz zwischen dem Desaktivierungsnetzwerk in Lösung und in LH2 offenbar gemacht worden, die aus den Pump-probe Transienten nur vermutet werden konnte. Ohne dieses beeinflussende Experiment hätte man nicht entscheiden können, ob die Absorptionsbanden zum Grundzustand oder zu einem angeregten Zustand gehören.



## Kapitel 6 Gesamtinterpretation zu den Lichtsammelkomplexen

Als Abschluß des zweiten Teils der vorliegenden Arbeit sollen alle Ergebnisse der konventionellen und kontrollierenden spektroskopischen Methoden an Lichtsammelkomplexen und Carotinoiden zu einem geschlossenen Modell des Energieflusses zusammengeführt werden.

Die eher überraschend an Carotinoiden in Lösung gefundene Raman-Anregung des Grundzustands (Kapitel 5) wird mit dem Mechanismus der Kontrolle der Car  $S_2$  Desaktivierung (Kapitel 3) in Beziehung gesetzt. Der stimulierten Raman-Streuung (Yan, 1985) wird nämlich durch die spektrale Modulation in bekannter Weise Selektivität hinzugefügt (Weiner, 1990; Hornung, 2000a; Dudovich, 2003). Die spezifische Modulation wird einer niederfrequenten  $b_u$  Schwingungsmode des Carotinoids zugeschrieben (Fuß, 2000), deren Frequenz aus der optimalen Modulation abgelesen wird. So gelingt es, aus einem Experiment der kohärenten Kontrolle spektroskopische Daten zu extrahieren, die sonst nicht erreichbar wären.

Der Energiefluß der Carotinoide wird durch Symmetrieverformung geschaltet. Diese kann außer von geformter Anregung auch von einer extern erzwungenen Konformation verursacht sein, nämlich durch den Einbau in den Lichtsammelkomplex. Die Existenz von Car  $S^*_T$  ( $1B_u^-$ ) in LH2 wurde durch eine Vielzahl von Methoden – Transienten und evolutionäre Target-Analyse (Kapitel 4), Pump-deplete-probe und optisches Umpumpen (Kapitel 5.5) – bestärkt und übereinstimmend die Position im Netzwerk der Singulettzustände charakterisiert. Alle Messungen zeitigen am Carotinoid in Lösung (Kapitel 5.1-5.4) und in LH2 gegensätzliche Ergebnisse, die mit einem umgebungsabhängigen Desaktivierungsnetzwerk erklärt werden: Der alternative Zerfallskanal Car  $S^*_T$  ist nur in LH2, aber nicht in Lösung an der Desaktivierung von Car  $S_2$  beteiligt.

Ferner lassen sich auf der Zeitskala  $<200$ fs die Beobachtungen des energieabhängigen Entleerungsfensters (Kapitel 5.3) und der spektralen Dynamik in Absorption (Cerullo, 2002) und Fluoreszenz (Akimoto, 1999) mit dem wohlfundierten theoretischen Konzept der konischen Schnitte (Domcke, 1997) verknüpfen. Das wiederum bestärkt das in dieser Arbeit vorgeschlagene Modell zur Rolle der Dunkelzustände in Carotinoiden.

## 6.1 Mechanismen der internen Konversion Car $S_2$ - $S_1$ und ihrer Kontrolle

### 6.1.1 Identifikation der kontrollierenden Schwingungsmoden

In den Optimierungen wurde gefunden, daß Anregungen des Carotinoids, die mit einer spektralen Periode von  $160 \pm 25 \text{cm}^{-1}$  moduliert sind, die interne Konversion vom Car  $S_2$  Zustand in den Car  $S_1$  Zustand befördern (Abbildung 3.10). Es erscheint nur plausibel, daß diese Modulation eine molekulare Resonanz getroffen hat, die im Folgenden identifiziert werden soll.

Im Bereich niedriger Frequenzen sind z.B. kollektive Moden der Exzitonen im B850 Ring um  $110 \text{cm}^{-1}$  bekannt (Novoderezhkin, 2000). Die Sättigungskurve (Abbildung 3.12) zeigt aber, daß die interne Konversion von der für die Exzitonen im B850 Ring charakteristischen Annihilation nicht betroffen ist. Es ist demnach wahrscheinlicher, daß die Schwingungsmoden von  $160 \text{cm}^{-1}$  im Carotinoid zu suchen ist. Ein weiterer Anhaltspunkt ist der Einfluß der optischen Phase (Kapitel 3.3.3), der nicht durch den inkohärenten Förster-Transfer vermittelt sein kann. Die gemessene Frequenz liegt weit unter den total symmetrischen  $a_g$  Streckerschwingungen des C=C Rückgrats bei  $1150$ - $1520 \text{cm}^{-1}$  und auch unter der Schwingung der Methyl-Nebengruppen bei  $1004 \text{cm}^{-1}$  (Siebert, 2002).

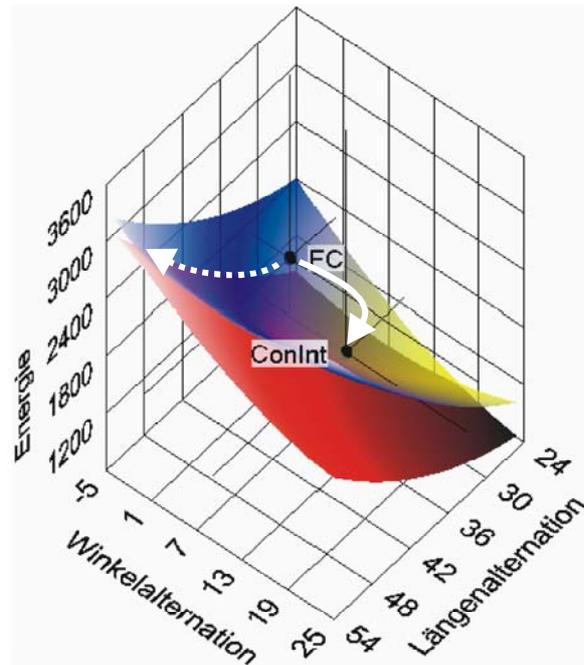
In Frage kommen nur die kollektiven Moden des Carotinoidrückgrats, die relativ große Massen bewegen. Für die biologisch relevanten Carotinoide mit  $N=9$ - $13$  konjugierten Doppelbindungen oder die äquivalenten langen Polyene sind keine theoretischen Arbeiten bekannt, die Normalmoden oder gar Dynamik auf Potentialflächen berechnen würden. In trans-Octatetraen, also  $N=4$  statt  $N=11$  des Rhodopinglucosids in LH2, werden *ab initio* Moden mit  $98 \text{cm}^{-1}$ ,  $153 \text{cm}^{-1}$ ,  $371 \text{cm}^{-1}$  etc. gefunden, denen allen  $b_u$  Symmetrie gemeinsam ist (Buma, 1995; Scherer, 2001). Diese Moden verursachen eine Alternation der Bindungswinkel, was das gesamte Rückgrat leicht durchbiegt. Die  $b_u$  Moden sind asymmetrisch, brechen also die lineare  $C_{2h}$  Symmetrie. Die  $b_u$  Frequenzen sollten innerhalb der homologen Reihe etwa konstant bleiben, denn sowohl die Kraftkonstante (proportional der Zahl der Winkel) als auch die Masse sind proportional  $N$  (Fuß, 2000). Die optimale Modulation von  $160 \text{cm}^{-1}$  wird daher mit einer Car  $b_u$  Schwingungsmoden identifiziert. Die  $b_u$  Moden spielen eine hochinteressante Rolle bei der internen Konversion, wie man schon aus einem formalen Argument erkennt: Innerhalb der  $C_{2h}$  Punktgruppe wechselwirken/konvertieren  $1B_u^+$  und  $2A_g^-$  gar nicht. Nur vibronische Wechselwirkung der nuklearen Koordinaten und der elektronischen Wellenfunktionen, nicht-Born-Oppenheimer Dynamik, kann die interne Konversion aktivieren (Domcke, 1997). Dafür muß das direkte Produkt der koppelnden Schwingungsmoden mit den Symmetrien der beiden Wellenfunktionen die total symmetrische Darstellung enthalten:

$$A_g \otimes b_u \otimes B_u \supset A_g, \quad (6.1)$$

was nur mit  $b_u$  Moden erfüllt ist. Deren Anregung ermöglicht demnach die Mischung von  $1B_u^+$  und  $2A_g^-$ , befördert also direkt die interne Konversion.

Quantendynamische Rechnungen (vgl. Kapitel 5.4.1) sprechen für echte Kreuzungen der elektronischen Zustände. Auch die sehr kurze Car  $S_2$  Lebensdauer von 30-250fs für  $N=2$ - $19$  (Frank, 1997) ist ein starkes Argument für eine interne Konversion über

**Abbildung 6.1** Qualitatives Bild der internen Konversion Car  $S_2$ - $S_1$  nach (Fuß, 2000) mit harmonisch genäherten Potentialflächen von Car  $S_2$  (blau-gelb) und Car  $S_1$  (rot). Der Franck-Condon-Punkt FC liegt bei Längenalternation  $>0$ , Winkelalternation  $\sim 0$ . Von dort wird ein isoenergetischer Punkt entlang der symmetrischen Längenalternation erreicht (gestrichelter Pfeil), wo aufgrund der Kopplung aber kein Übergang möglich ist. Der konische Schnitt ConInt wird durch Auslenkung der asymmetrischen Winkelalternation erreicht (durchgezogener Pfeil), was durch die geformte Anregung beschleunigt wird.



einen konischen Schnitt. Die Kreuzung zweier  $f$ -dimensionaler Flächen hat die Form eines Diabolos oder Doppelkonus, ist also  $(f-2)$ -dimensional. Zwei Koordinaten, die nicht notwendig Normalkoordinaten entsprechen müssen, spannen den Verzweigungsraum des konischen Schnitts auf (Domcke, 1997).

Übertragen wir das Konzept auf die hier relevanten längeren Carotinoide: Die 'tuning' Koordinate eines konischen Schnitts ist total symmetrisch und in Carotinoiden dann wohl aus den  $a_g$  Streckschwingungen bei  $1150\text{cm}^{-1}$  und  $1520\text{cm}^{-1}$  (Siebert, 2002) zusammengesetzt, die auf die Alternation der CC Bindungslängen wirken. Dagegen reduziert eine Auslenkung entlang der asymmetrischen Kopplungskordinate die Symmetrie und mischt die diabatischen Zustände (Gleichung (6.1)). Diese Rolle übernehmen die  $b_u$  Koordinaten, die den CCC Bindungswinkel alternieren. So ergibt sich als Reaktionskoordinate eine vorübergehende  $b_u$  Auslenkung (Fuß, 2000), die nicht nur energetisch günstig, sondern auch aus Symmetriegründen erforderlich ist, weil sie den Übergang zwischen den beiden elektronischen Flächen ermöglicht (Abbildung 6.1, durchgezogener Pfeil). Bei entsprechend geformten Pumpimpulsen wird die  $b_u$  Auslenkung angeregt. Durch die kohärente Kontrolle der Car  $S_2$ - $S_1$  internen Konversion wurde die  $160\text{cm}^{-1}$  Frequenz der wirksamen Kopplungsschwingung gemessen, die mit anderen Methoden kaum, und theoretisch bisher gar nicht zugänglich ist.

Ein weiterer Hinweis paßt ins Bild: Das energieabhängige Franck-Condon-Fenster der Entleerungsresonanz wurde bisher als nicht weiter spezifizierte Bewegung auf der Car  $S_2$  Potentialfläche interpretiert (Kapitel 5.3.2 und 5.4.1). Es handelt sich wohl um genau die  $b_u$  Auslenkung entlang des Reaktionsweges zum Schnitt.

Darüber hinaus kann man spekulieren, ob die modifizierte Form der Transienten von Car  $S_1$  (Abbildung 3.8) möglicherweise auf einen modifizierten Zerfall von Car  $S_1$ - $S_0$  hindeutet. Prinzipiell ist die Zustandspräparation durch einen konischen Schnitt hindurch denkbar, denn in Rechnungen bleibt der Impuls eines Wellenpakets durch den Schnitt hindurch erhalten (Geppert, 2003; Li, 2003). Auf theoretischer wie experimenteller Seite ist jedoch viel zu wenig verstanden, um diese Spekulation zu erhärten.

### 6.1.2 Raman-Mechanismus der Kontrolle

Bisher wurde vom Carotinoid her argumentiert und gefunden, daß die Auswirkung der geformten Anregung die Präparation von Car S<sub>2</sub> in einer bestimmten Schwingungsmode sein muß, weil so die Kontrolle der Desaktivierung erklärt werden kann. Nun soll der Weg dahin diskutiert werden: Wie kann ein periodisch phasenmodulierter Impuls den angeregten Zustand eines Ein-Photon-Übergangs in einer mit der Modulation resonanten Schwingungsmode präparieren?

Hierzu erinnert man sich der in Kapitel 5 entdeckten Raman-Anregung des Grundzustands. Dort wurde die bezüglich der Grundzustandsabsorption rotverschobene Absorption Car S\*<sub>sol</sub> mit verschiedenen Methoden übereinstimmend als Signal von Vibrationsanregung im Grundzustand charakterisiert. Als Besetzungsquelle wurde die impulsive Raman-Streuung (Yan, 1985) durch den Pumpimpuls identifiziert. Die Raman-Anregung  $P$  eines Vibrationsniveaus der Energie  $\Omega_R$  ist aber

$$P(\Omega_R) \propto \left| \int d\omega E(\omega) E^*(\omega - \Omega_R) \right|^2 \quad (6.2)$$

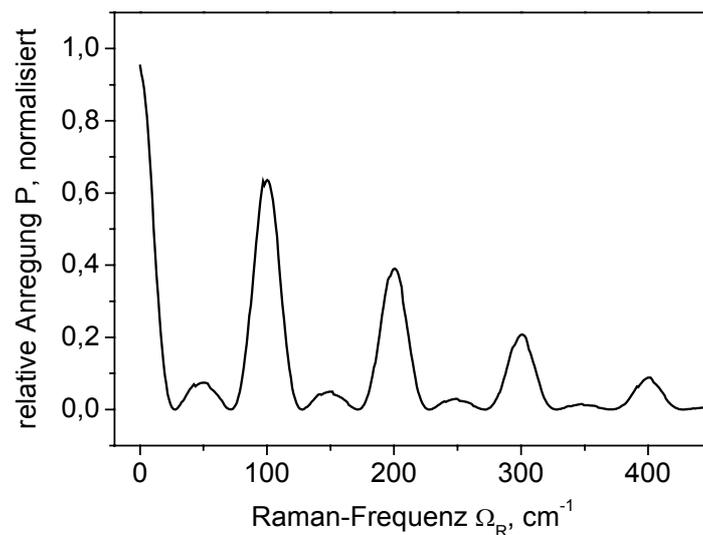
mit  $E(\omega) = A(\omega) \exp\{i\Phi(\omega)\}$  wie im Kasten "(Geformte) ultrakurze Laserimpulse" auf Seite 16 definiert. Jedes Frequenzpaar trägt also den Phasenterm  $\Phi(\omega) - \Phi(\omega - \Omega_R)$  bei. Die Interferenz ist konstruktiv, wenn für das gesamte Spektrum gilt:

$$\Phi(\omega) = \Phi(\omega - \Omega_R) \quad (6.3)$$

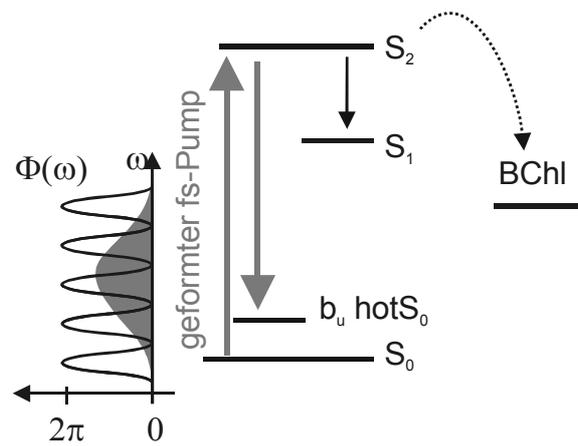
Ist die Phase mit einer Periode  $2\pi/b$  moduliert (Wiederholung Gleichung (3.2))

$$\Phi(\omega) = a \sin(b(\omega - \omega_0) + c) \quad (6.4)$$

dann wird nur ein Niveau mit der resonanten Frequenz  $\Omega_R^{\text{res}}$  effektiv besetzt:



**Abbildung 6.2** Raman-Anregung mit modulierten Spektren. Simulation nach Gleichung (6.2) mit 35fs-Impulsen mit einer Modulation nach Gleichung (6.4) mit  $b=333\text{fs}$ , entsprechend  $100\text{cm}^{-1}$ . Ein mit der Periode der spektralen Phase resonanter Zielzustand  $\Omega_R^{\text{res}}=100\text{cm}^{-1}$  wird effektiv populiert.



**Abbildung 6.3** Kontrolle der internen Konversion im Carotinoid. Ein passend zu  $b_u$  Schwingungen periodisch modulierter Impuls, der zugleich mit dem Car  $S_0$ - $S_2$  Übergang resonant ist, präpariert den Car  $S_2$  Zustand derart, daß interne Konversion zu Car  $S_1$  befördert wird, auf Kosten des Energietransfers zum BChl.

$$\Omega_R^{\text{res}} = m \frac{2\pi}{b} \quad (6.5)$$

( $m$  eine ganze Zahl, Abbildung 6.2). Übersetzt in den Zeitbereich, bewirkt die der Modulation entsprechende Impulssequenz (Abbildung 3.7) eine Synchronisation des Laserfelds mit der Molekülschwingung, und damit eine mehrfache impulsive Raman-Streuung, die bestimmte Schwingungen gezielt anregt, wenn die Kohärenzzeit der Vibrationswellenpakete hinreichend lang ist. Die modenselektive Vibrations-Verstärkung durch angepaßt geformte Impulse ist auch in kondensierter Phase sowohl mit zeitaufgelöstem Nachweis der Wellenpakete (Weiner, 1990; Hornung, 2000a) wie mit spektralem Nachweis der besetzten höheren Vibrationsniveaus (Dudovich, 2003) gezeigt und berechnet (Yan, 1991) worden. Die Charakteristik der Vibrationswellenpakete allein rechtfertigt somit die Klassifizierung als kohärente Kontrolle.

Im Fall der geformten Anregung von LH2 ist der Raman-Laser gleichzeitig elektronisch resonant mit dem Car  $S_0$ - $S_2$  Übergang (Abbildung 6.3). Dadurch wird der Raman-Prozess um bis zu sechs Größenordnungen verstärkt (Albrecht, 1961) und die Energieabhängigkeit linearisiert (Abbildung 3.12), wie es auch für den heißen Grundzustand Car  $S^*_{\text{sol}}$  direkt gemessen wurde (Kapitel 5.2.3). Der Kontrollmechanismus am LH2 ist somit, daß die mit Vibrationen ( $b_u$ ) wie elektronisch (Car  $S_0$ - $S_2$ ) resonante Impulssequenz den Grundzustand Car  $S_0$  in einer asymmetrischen, winkelalternierenden Koordinate präpariert und im selben Schritt diese Auslenkung in den Car  $S_2$  Zustand transferiert, wodurch das Wellenpaket einen Impuls in Richtung des benötigten Wegs erhält (Abbildung 6.1 bis Abbildung 6.3). Die mehrfache Raman-Streuung verlangt, daß die Dephasierung der Wellenpakete der Vibration langsamer ist als die Dauer der Impulssequenz. Das ist im Carotinoid kein Problem, denn z.B. in CARS-Transienten, die im Rahmen dieser Arbeit nicht präsentiert werden, wurden  $T_2$  Zeiten von knapp 10ps gemessen.

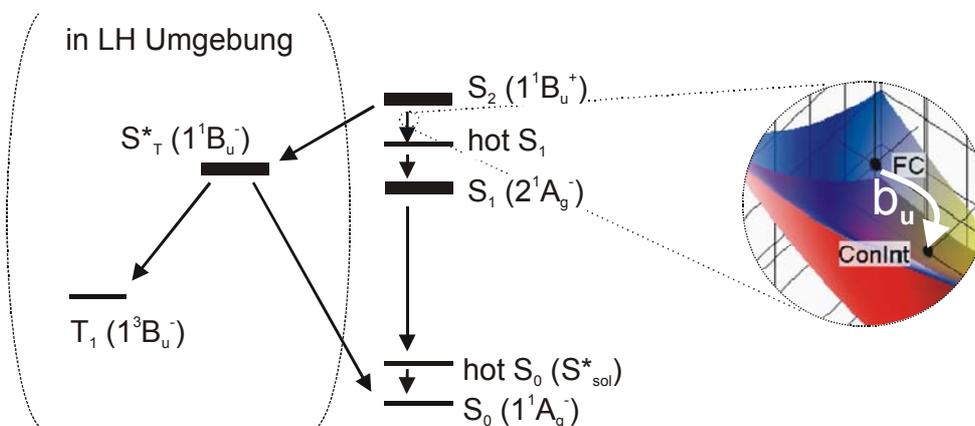
Kniffliger sind die Effekte, die darüber hinaus auf eine elektronische Kohärenz in der kondensierten Phase über  $\sim 220$ fs hindeuten (Abbildung 3.11), was eigentlich nicht zu erwarten ist. Prinzipiell trägt jedes Vibrationswellenpaket auch eine elektronische Phase, so daß die relative optische Phase innerhalb von Impulssequenzen konstruktiv oder destruktiv interferierende Wellenpakete erzeugen kann. Dieser Effekt wurde in Gasphase an  $I_2$  experimentell und theoretisch ausführlich untersucht (Scherer, 1991). Hier wären also die Muster der relativen Phasen einer Impulssequenz (Abbildung

3.7) entscheidend: Ist die erste Hälfte der Impulssequenz in Phase ( $c=0$ ), wird effizient Raman-Anregung geschaffen, die nach elektronischer Anregung zu Car  $S_2$  dessen interne Konversion steuert. Ist die erste Hälfte der Impulse dagegen außer Phase ( $c=\pi$ ), wird keine Raman-Anregung geschaffen, bzw. erst mit der zweiten Hälfte der Impulssequenz, wenn schon 'normale' Besetzung ohne Raman-Anregung zu Car  $S_2$  angeregt ist. In der Tat bemerkt man in der Transiente (Abbildung 3.11) eine Asymmetrie: Mit optimierter Phase kommt ein großer Anteil der Anregung nach dem Zentrum der Impulssequenz in Car  $S_1$  an, für invertierte Phase umgekehrt. Die mögliche elektronische Interferenz bleibt aber vorerst spekulativ wegen der zu postulierenden langen elektronischen Kohärenzzeit. Weiterführungen der hier präsentierten Experimente werden in Kapitel 6.3 diskutiert.

## 6.2 Modell des Energieflusses in Carotinoiden

### 6.2.1 Umgebungsabhängiges Desaktivierungsnetzwerk

Sowohl Carotinoide in Lösung als auch Carotinoide im Lichtsammelkomplex weisen nach Pumpen der Car  $S_0$ - $S_2$  Bande eine  $S^*$  Absorptionsbande an der langwelligen Flanke der Grundzustandsabsorption Car  $S_0$ - $S_2$  auf. An Carotinoiden mit Konjugationslängen  $N=9-15$  in Lösung ergaben die Auswertung der Transienten und Pump-deplete-probe Messungen in Kapitel 5.1-5.4, daß das  $S^*$  Signal in Lösung, Car  $S^*_{sol}$ , mit Raman-angeregtem Grundzustand  $hotS_0$  zu identifizieren ist. Im Gegensatz hierzu haben in LH2 die evolutionäre Target-Analyse der Transienten (Kapitel 4) und die Pump-deplete-probe Messungen (Kapitel 5.5) eine Zuordnung des Triplett-Vorläufers Car  $S^*_T$  an den dunklen Singulettzustand  $1B_u^-$  favorisiert. Dieser scheinbare Widerspruch ist nur aufzuklären, wenn Car  $S^*_{sol}$  und Car  $S^*_T$  zwei Zustände sind, die zwar bei derselben Wellenlänge absorbieren, aber deswegen noch nicht identisch sind. Vielmehr muß man folgern, daß der alternative Desaktivierungskanal Car  $S^*_T$  nicht immer aktiv ist, sondern nur im Lichtsammelkomplex (Abbildung 6.4). In Lösung ist vielleicht die interne Konversion Car  $S_2$ - $S^*_T$  ( $1B_u^+$ - $1B_u^-$ ) verboten und/oder die  $1B_u^+$ -Fläche derart ungünstig geformt, daß Car  $S^*_T$  ( $1B_u^-$ ) nicht an der Desaktivierung beteiligt ist. Nur in Lösung wird deswegen die  $S^*_{sol}$ - $S_2$  Absorptionsbande sichtbar. Entscheidend dürfte die verformte Geometrie des Carotinoids in LH2 sein, das in eine Windung



**Abbildung 6.4** Modell des Energieflusses im Carotinoide. Zustände, die zum photosynthetischen Energietransfer zum Bacteriochlorophyll beitragen, sind fett markiert. Eine interne Konversion durch konische Schnitte ist angedeutet.

um  $180^\circ$  gezwungen wird (Mc Dermott, 1995). Auch lokale Van-der-Waals Wechselwirkung mit den benachbarten Chromophoren und Proteinen könnte eine Rolle spielen.

Ein besonderes Gewicht gewinnen hier die Pump-deplete-probe Messungen, weil sie den direkten Vergleich der aus Car  $S_2$  bevölkerten angeregten Zustände erlauben: Man vergleiche die Differenzspektren (mit minus ohne einen Entleerungsimpuls, der während der Car  $S_2$  Lebensdauer dessen Absorption pumpt) in Lösung (Abbildung 5.10a) mit denen in LH2 (Abbildung 5.12). Indem bei der Analyse der Messungen in LH2 die Anregung der BChl durch den Entleerungsimpuls bei 795 nm abgezogen wurde, dient der LH2 Komplex keiner natürlichen Funktion als Donor-Akzeptor-System, sondern wird mißbraucht als Zwangsjacke für die Verformung des Rhodopinglucosid, so daß Car  $S^*_T$  aktiviert wird und Entleerung bei 550nm erscheint. Der zusätzliche Effekt des optischen Umpumpens (Abbildung 5.12, helles Differenzspektrum) bestätigt das Modell in Abbildung 6.4. Die Entleerung von Car  $S_1$  bei Verzögerungen zwischen Pump- und Entleerungsimpuls länger als die Car  $S_2$  Lebensdauer (Abbildung 5.10b) wurde einem durch die Car  $S_1$ - $S_2$  Bande verstärkten Übergang zugeschrieben (Kapitel 5.4.1). Im Lichtsammelkomplex kann die Besetzung in den alternativen Kanal  $S^*_T$  zurückfallen, der so mehr Besetzung durch Umpumpen aufweist.

Im neu vorgeschlagenen Modell wird auch der nach der Diskussion in den Kapiteln 5.4.1 und 6.1.1 zu favorisierende Mechanismus interner Konversion durch konische Schnitte angedeutet. Mit diesem Modell läßt sich die (ausbleibende) Variation der Lebensdauer von Car  $S_2$  für verschiedene Konjugationslängen  $N$  (Fuß, 2000), ebenso wie die sehr schnelle spektrale Dynamik in Absorption (Cerullo, 2002; Fujii, 2003) und Fluoreszenz (Akimoto, 1999) und das energieabhängige Entleerungsfenster (Kapitel 5.4.1) erklären.

### 6.2.2 Überlagerung der Absorption von Car $S^*_{sol}$ und $S^*_T$

Nach dem umgebungsabhängigen Modell in Abbildung 6.4 wird der heiße Grundzustand Car  $hotS_0$  ( $S^*_{sol}$ ) immer besetzt, auch in LH2. Lassen die Spektren diese Hypothese überhaupt zu? In der Tat ist das Verhältnis der Absorption Car  $S^*/S_1$  in LH2 um 80% größer als Car  $S^*/S_1$  in Lösung, wenn man die Spektren in Abbildung 4.2 mit denen in Abbildung 5.4a vergleicht<sup>12</sup>. Es ist demnach gut möglich, daß in LH2 die Absorptionsbande Car  $S^*_T$ - $S_n$  das kleinere Signal Car  $S^*_{sol}$ - $S_2$  überlagert. Auf längeren Zeitskalen wird der heiße Grundzustand von der Triplett  $T_1$  ( $1^3B_u^-$ ) Absorption kaschiert, die ja ebenfalls bei derselben Wellenlänge auftritt (Abbildung 4.7b).

## 6.3 Ausblick zum Energiefluß der Carotinoide

Die hier propagierte Charakterisierung eines alternativen Desaktivierungskanals Carotinoid  $S^*_T$  ( $1B_u^-$ ) in LH2 von *Rps. acidophila* entspricht genau den Ergebnissen an LH2 von *Rb. sphaeroides* (Papagiannakis, 2002) und LH1 von *Rsp. rubrum* (Gradinaru, 2001), und zwar sowohl hinsichtlich des Schemas des Energieflusses im Lichtsammelkomplex als auch hinsichtlich der spektralen Profile. Die universelle Existenz des Carotinoid  $S^*_T$  Desaktivierungskanals mit ultraschnellem Übergang zum Triplett  $T_1$  ( $1^3B_u^-$ ) kann als zukünftige Arbeitshypothese in

<sup>12</sup> Der Vergleich zwischen Rhodopinglucosid und Lycopin ist gerechtfertigt, denn das Konjugationssystem ist identisch (Abbildung 5.1).

Lichtsammelkomplexen betrachtet werden. Hingegen dürfte der Vorschlag, daß dieser Kanal in Lösung nicht am Energiefluß beteiligt ist, für Kontroversen sorgen. Der beste Beweis des umgebungsabhängigen Desaktivierungsnetzwerks wäre die Zwei-Photonen-Anregung von Carotinoiden in Lösung in Verbindung mit den nunmehr bekannten Energien, Spektren und Zerfallskonstanten der dunklen Zustände.

Durch Anregung mit infraroten Wellenlängen wird der helle Zustand Car  $S_2$  umgangen, dessen Ein-Photonen-Anregung dann sehr weit verstimmt ist und dessen Zwei-Photonen-Anregung  $1A_g^- - 1B_u^+$  aus Symmetriegründen verboten ist. Jedoch die bei Ein-Photon-Anregung dunklen Zustände können dann mit zwei Photonen angeregt werden. Es gibt eine Reihe von Ungereimtheiten beim Vergleich der Ein-Photon- und Zwei-Photonen-Anregung von Carotinoiden, die sich durch das vorgeschlagene Modell in Abbildung 6.4 auflösen lassen sollten. Walla et al. regen Rhodopinglucosid in LH2 bei  $\sim 1300\text{nm}$  an (Walla, 2000). Sie beobachten eine Zerfallskonstante von  $7,0 \pm 0,5\text{ps}$  bei einer Probewellenlänge von  $550\text{nm}$ , die sie nach dem herkömmlichen Drei-Zustands-Modell (Car  $S_0, S_1, S_2$ , Abbildung 3.2) der Absorption von Car  $S_1$  zuordnen. Die gemessene Zeitkonstante ist jedoch nicht vereinbar mit der Lebensdauer von Car  $S_1$  von  $3,7 \pm 0,1\text{ps}$ . Nach dem neuen Modell (Abbildung 6.4), spektrale Profile in Abbildung 4.7) wurde nämlich die Absorptionsbande von Car  $S^*_T$  geprobt. Hier wäre das Experiment zu wiederholen, um zu überprüfen, ob sich der langsame Zerfall Car  $S^*_T$  zuordnen läßt, dessen Lebensdauer nach Ein-Photon-Anregung mit  $10,3 \pm 0,8\text{ps}$  gemessen wurde.

Wird statt der transienten Absorption im Carotinoid die zu Chlorophyll transferierte Energie gemessen (Walla, 2002), ist das Zwei-Photonen-Spektrum des Carotinoide in LHC II trotz der dann niedrigeren Energieniveaus im Vergleich zum Carotinoid in Lösung zu *höheren* Frequenzen verschoben. Es scheint also, daß außer Car  $S_1$  weitere dunkle Zustände mit zwei Photonen angeregt werden, die eine höhere Energie und längere Lebensdauer als Car  $S_1$  haben. Car  $S^*_T$  ( $1B_u^-$ ) liegt über Car  $S_1$  ( $2A_g^-$ ) und lebt länger, könnte also die Beobachtungen erklären (Abbildung 6.4). Allerdings ist der Übergang  $1A_g^- - 1B_u^-$  Zwei-Photonen-verboten in der strengen Symmetrie, die andererseits im Lichtsammelkomplex gebrochen ist. In allen modernen Rechnungen wird eine Mischung der reinen Symmetrien schon ohne äußere Kräfte beobachtet (Hsu, 2001). Hier kann nur der Vergleich zu den Spektren und Lebensdauern nach Anregung von Car  $S_2$  helfen.

Ungeklärt ist ferner die Rolle des möglichen dritten dunklen Zustands  $3A_g^-$ , der in den Resonanz-Raman-Spektren nicht eindeutig nachgewiesen ist. Auch hier bietet sich die (erlaubte) Zwei-Photonen-Anregung  $1A_g^- - 3A_g^-$  an, die auf die postulierte Energie bei  $18000\text{cm}^{-1}/2$  ( $\sim 1100\text{nm}$ ) abgestimmt werden sollte (vgl. Abbildung 5.2). Es ist denkbar, daß  $3A_g^-$  nie am Energiefluß beteiligt ist, so wie auch  $1B_u^-$  in Lösung nicht aktiv ist. Systematische Zwei-Photonen-Experimente sind jedenfalls die vielversprechendste Weiterführung der hier präsentierten Ergebnisse, da die erwähnte Diskrepanz der bisherigen Zwei-Photonen-Experimente (Walla, 2000; Walla, 2002) mit dem klassischen Dreizustandsmodell aufschlußreiche Messungen verspricht. Die hierzu benötigten nahinfraroten fs-Impulse, die von  $1000$  bis  $1600\text{nm}$  abgestimmt werden müssen, erfordern neue Lichtquellen und eine erweiterte Diagnostik.

Biochemische Methoden könnten ebenfalls zu den noch offenen Fragen beitragen: Indem man Lichtsammelkomplexe mit kürzeren Carotinoiden rekonstituiert, kommt der hypothetische Zustand  $3A_g^-$  energetisch über dem absorbierenden Zustand  $1B_u^+$  zu liegen. Wird dann immer noch das Carotinoid-Triplett besetzt, kann der Singulett-Vorläufer Car  $S^*_T$  ganz sicher  $1B_u^-$  und keinesfalls mehr  $3A_g^-$  zugeordnet werden.

Soviel zu den dunklen Zuständen. Mindestens ebenso reich an naheliegenden Entdeckungen ist die Potentialfläche von Car  $S_2$ . Die spektrale Dynamik der Absorptionsbanden von Car  $S_2$  wurde oben mit einer Wellenpaketdynamik in Verbindung gebracht. Hochinteressant wäre es doch, Car  $S_2$  mit geformten Impulsen anzuregen, und zu beobachten, wie sich dessen erst sichtbare und dann infrarote Absorptionsbanden verändern lassen. Möglicherweise läßt sich die nur eine halbe Schwingungsperiode (11fs) bestehende sichtbare Absorption (Cerullo, 2002) ganz vermeiden, weil die Anregung an den Rand des Franck-Condon-Fensters versetzt wird. Dann werden die Absorptionsbanden modifiziert, obwohl dieselben elektronischen Zustände besetzt werden. Dieses Experiment würde alle Theorien zum Einsturz bringen, die die sichtbaren und infraroten Banden jeweils anderen dunklen Zuständen zuschreiben. Es wäre zugleich eine beeindruckende Anwendung der Spektroskopie mittels kohärenter Kontrolle. Eventuell läßt sich durch die vorgeschlagene Messung der Car  $S_2$  Absorptionsbanden nach geformter Anregung der Weg des Wellenpakets im absorbierenden Zustand rekonstruieren.

Eine ganz offensichtliche Fortführung der in dieser Arbeit präsentierten Experimente wäre die Impulsformung zwecks Selektion eines Kanals der internen Konversion, nämlich eines der beiden konkurrierenden Kanäle Car  $S_1$  ( $2^1A_g^-$ ) oder  $S^*_T$  ( $1^1B_u^-$ ). Die hier gemessene niedrigfrequente  $b_u$  Kopplungskordinate sollte eigentlich beide Zustände mit Car  $S_2$  koppeln, da das formale Argument des benötigten Symmetriebruchs gleichermaßen gilt; es werden vermutlich eher die symmetrischen Koordinaten und die genaue Lage der konischen Schnitte entscheidend sein. Diese Situation verlangt also noch etwas kürzere Anregungsimpulse ( $<20$ fs), um die schnellen Streckschwingungen ansprechen zu können. Dann besteht auch Hoffnung, das Wellenpaket in Car  $S_2$  z.B. durch eine entschlossene Auslenkung entlang des in Abbildung 6.1 gestrichelten Pfeils vom konischen Schnitt zu Car  $S_1$  fernzuhalten. Das sollte die Car  $S_2$  Lebensdauer verlängern und damit den Energietransfer zum Bacteriochlorophyll verbessern, was bisher nicht erreicht werden konnte.

Der Vorteil der vorgeschlagenen Experimente mit geformter Anregung Car  $S_0$ - $S_2$  gegenüber weiteren Messungen der transienten Absorption Car  $S_{1,2,*}$ - $S_n$  ist, daß man wieder differentielle Messungen macht. Man umgeht das Problem, daß die Symmetrien und Energien der hochliegenden Zustände  $S_n$  weithin unbekannt sind, so daß die Absorptionsbanden der niedrigliegenden Zustände nicht aufgrund ihrer Frequenz zugeordnet werden können.

Natürlich wäre es wunderbar, die skizzierten Ideen mit dynamischen Rechnungen verbinden zu können. Diese sind jedoch auf Konjugationslängen  $N < 5$  beschränkt, und es ist leider keine Option, der Theorie mit Messungen an kurzen Polyenen entgegenzukommen, weil dort die interessanten Dunkelzustände energetisch nicht erreichbar sind.



# Zusammenfassung und allgemeiner Ausblick

Mit der Einführung erweiterter Methoden der Femtosekunden-Spektroskopie hat die vorliegende Arbeit neue Wege beschritten, den ultraschnellen Energiefluß in biologischen und nichtlinear-optischen Systemen zu studieren. Im Konzept der open-loop Kontrolle werden einzelne Parameter der Anregung abgestimmt, was durchaus komplexe Impulsformung verlangen kann. Der Grundgedanke ist, genauso wie beim Konzept der Parametrisierung von Impulsformen in closed-loop Optimierungen, einen entscheidenden Parameter zu identifizieren und einem Teilschritt der Photoreaktion zuzuordnen. In beiden Ansätzen dient dann der Vergleich des ultraschnellen Energieflusses nach geformter bzw. ungeformter Anregung als differentielle Messung der Funktion einzelner Schwingungen und Zustände in der Photoreaktion. Das eröffnet die Möglichkeit, eine vollständige Photoreaktion ohne materielle Veränderungen am untersuchten System in ihren isolierten Teilschritten zu analysieren. Im Wechselspiel mit klassischen Pump-Probe Messungen wurde demonstriert, wie die kohärente Steuerung als Werkzeug der Spektroskopie sogar an komplexen Systemen eingesetzt werden kann.

Es wurde erstmals mit spezifisch angepaßten Impulsen die natürliche Funktion eines biologischen Moleküls kontrolliert, nämlich die Desaktivierung des Carotinoids als Donor im Lichtsammelkomplex LH2 der bakteriellen Photosynthese. Die bestmöglichen Impulsformen aus closed-loop Optimierungen wurden durch Optimierungen mit parametrisierten Impulsformen soweit vereinfacht, bis die Frequenz der koppelnden  $b_u$  Schwingungsmode der internen Konversion im Carotinoid zu  $160 \pm 25 \text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden konnte. Als Kontrollmechanismus wurde die Anregung mit Auslenkung in der  $b_u$  Schwingung nach ihrer Raman-Präparation im Grundzustand durch Impulssequenzen identifiziert. Dagegen manipuliert die Drei-Puls-Technik, Pump-deplete-probe, das Wellenpaket im angeregten Zustand und arbeitet so die Korrelation der Desaktivierungskanäle heraus. Kombiniert mit Literaturdaten, einer evolutionären Target-Analyse der zeitaufgelösten Spektren und Absorptionstransienten, jeweils in Lösung und in LH2, wurde ein geschlossenes Modell aufgestellt (Abbildung 6.4 auf Seite 100): Es gibt einen alternativen Desaktivierungskanal Carotinoid  $S^*_T$  ( $1^1B_u^-$ ), der erst unter äußerer Symmetrieverformung aktiviert wird, z.B. durch den Einbau in den Lichtsammelkomplex. Zur Modellierung werden keine intermediären Dunkelzustände auf schnellen ( $< 200 \text{ fs}$ ) Zeitskalen benötigt. Die interne Konversion aus dem absorbierenden Zustand der Carotinoide  $S_2$  ( $1^1B_u^+$ ) wird durch konische Schnitte der Potentialflächen vermittelt. Mit dem vorgeschlagenen Modell läßt sich das Puzzle der dunklen Zustände der Carotinoide lösen, das die Literatur der letzten

Jahre beherrscht hat.

Es gibt eine Fülle von möglichen Nachfolge-Experimenten zum Energiefluß der Carotinoide. Die Vorschläge hierzu werden nicht im unten folgenden allgemeinen Ausblick aufgenommen, weil dieser sich auf die Methoden der Spektroskopie und kohärenten Kontrolle konzentriert, und finden sich im gesonderten "Ausblick zum Energiefluß der Carotinoide" vier Seiten weiter oben.

Die Anregung mit geformten Impulsen konnte auch einen wesentlichen Beitrag zur Erklärung und Verbesserung des oktavbreiten Superkontinuums liefern, das in getaperten, wenige  $\mu\text{m}$  dünnen Fasern entsteht. Nach closed-loop Optimierungen konnte erstmals die Kopplung der durch Dispersion höherer Ordnung aufgespalteten Solitonen mit je einer sichtbaren Frequenz direkt beobachtet werden. In guter Übereinstimmung mit Berechnungen der Dynamik in der Literatur wurde die Entstehung des Superkontinuums als Abfolge von drei Prozessen modelliert, die sich einzeln durch die Variation der Vorkompression und die Optimierungen auflösen ließen: erst die Bildung und Aufspaltung von Solitonen, dann deren Abstrahlung in phasenangepaßte sichtbare Frequenzen, und schließlich die Glättung der Lücken durch Vierwellenmischung. Durch Kombination mit dem Shaper wird die nichtlineare Faser darüber hinaus zu einer elektronisch über das gesamte sichtbare und nahinfrarote Spektrum abstimmbaren Lichtquelle.

Schließlich wurde der konzeptionell eleganteste Ansatz der kohärenten Kontrolle vorangetrieben, nämlich die open-loop Anwendung berechneter Impulsformen. Bisher hatte sich die open-loop Kontrolle auf grundlegende Impulsformen, nämlich Chirps und Multipulse, beschränkt. In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst theoretisch das neuartige Phänomen einer Fresnel-Zonenplatte in der Zeit konstruiert. Die komplex strukturierten Impulsformen der Theorie konnten experimentell erfolgreich realisiert werden und zeigten (am berechenbar einfachen Zwei-Niveau-System) die erwartete Wirkung. Die Abweichungen von der idealen kontrollierten Wechselwirkung wurden technischen Beschränkungen zugewiesen. Für eine open-loop Kontrolle komplexer Systeme werden Shaper höherer Auflösung und online-Charakterisierung der Impulsform vor der Anwendung auf das System erforderlich.

Als eine neue Perspektive der kohärenten Kontrolle wurde in dieser Arbeit die Vision einer 'Spektroskopie durch Kontrolle' aufgezeigt und an ersten Systemen verwirklicht. Die geforderten konzeptionellen Weiterentwicklungen rufen einerseits nach einer Vereinfachung der Experimente, andererseits nach einer engeren Verbindung zur Theorie. Zudem stellt sich die Frage nach den nächsten zu erobernden Systemen.

Eine kleine, aber aussichtreiche Verfeinerung der Methodik wäre die open-loop Präparation von Schwingungen bevor die elektronischen Anregung erfolgt, die die untersuchte Photoreaktion initiiert. Man könnte zur Präparation nichtresonante Raman-Sequenzen verwenden, deren zeitlicher Impulsabstand durchgestimmt wird. Durch gemeinsame Amplituden- und Phasenformung können Replika-Impulse, die zeitlich über die elektronische Anregung hinausreichen und Absorptionsbanden angeregter Zustände treffen könnten, vermieden werden. In etwas fernerer Zukunft könnte die Präparation auch mit durchstimmbaren IR-Impulsen erfolgen, mit denen bei geeignetem Chirp ebenfalls hohe Vibrationen erreichbar sind (Witte, 2003).

Ein großartiger Fortschritt wäre die Extraktion von mechanistischen Modellen auch aus komplex geformten Anregungsimpulsen, wie sie als optimale Impulse mit einem closed-loop Experiment ohne Anstrengungen zur Parametrisierung und Vereinfachung gewonnen werden. Es gibt hierzu einen elaborierten theoretischen Vorschlag, der dem Grundgedanken dieser Arbeit nicht unähnlich ist (Dennis, 2003).

Es wird vorgeschlagen, eine differentielle Änderungen der Photoreaktion zu messen, aber nicht relativ zu ungeformter Anregung, sondern relativ zu einer nur leicht modifizierten optimalen Anregung. Ein Algorithmus soll aus den Differenzen den am besten passenden Kontrollmechanismus bestimmen. Dies ist allerdings nur der erste Schritt einer Spektroskopie durch Kontrolle, wie auch in dieser Arbeit die Identifikation des Raman-Mechanismus die spätere Modellierung der internen Konversion mit bestimmten Kopplungen ermöglicht, aber nicht geliefert hat. Der in dieser Arbeit praktizierte Vergleich zwischen geformter und gänzlich ungeformter Anregung ist noch weitreichender, denn er verlangt zwar vereinfachte Impulsformen mit wenigen essentiellen Parametern, ermöglicht aber dafür die Aufklärung der Photoreaktion und nicht nur des Kontrollmechanismus.

Die Verwendung von closed-loop Optimierungen ist trotzdem ein essentielles Werkzeug. Der Vergleich zwischen den interpretierbaren Impulsformen am linearen Übergang in LH2 und den erfolgreichen, aber nicht verstehbaren Impulsformen an den nichtlinearen Fasern zeigt, daß das Interpretationsproblem der kohärenten Kontrolle nicht prinzipieller Natur ist. Es gilt jedoch, Interferenzen im Anregungsprozeß selbst zu vermeiden, etwa solche durch Mehrphotonenübergänge, und statt mit der Fundamentalen des Lasers mit abstimmbaren Impulsen zu arbeiten, die den molekularen Übergängen angepaßt sind.

Dynamische Rechnungen sind noch auf kleinere Systeme beschränkt, deren Spektren jedoch im Ultravioletten liegen. Mit der technologischen Vorbedingung der Erweiterung der formbaren Wellenlängen ins Ultraviolette, wozu es bereits vielversprechende Ansätze gibt (Hacker, 2003), könnte die Trias aus Theorie, Kontrolle und Spektroskopie an Molekülen der Größenordnung von Hexadien (Hofmann, 2000) zuerst vereinigt werden. Eine open-loop Kontrolle mit theoretisch vorhergesagten, komplexen Impulsformen verwirklicht dann einen hochpräzisen Test der berechneten Potentialflächen.

Was weitere Studienobjekte angeht, lockt natürlich in anderer Richtung die schiere Größe von Proteinen und DNA-Strängen, mit ihren biologisch wichtigen Faltungsprozessen und ihrem technologisch spannenden Elektronentransport über molekulare Drähte. Die dort bekannten Zeitskalen von Piko- bis Millisekunden erscheinen jedoch wenig vorteilhaft für den an Kohärenzzeiten von Wellenpaketen gebundenen Einsatz der kohärenten Kontrolle. Einziger Ansatzpunkt kann die Kontrolle von lokalen Reaktionen sein, die eine Schlüsselposition innerhalb der gesamten Reaktion haben. Dieser Ansatz wäre vergleichbar der hier gezeigten Kontrolle der internen Konversion im Carotinoid, die Auswirkungen auf den Energietransfer hat, obwohl der inkohärente Prozeß des Förster-Transfers selbst unkontrollierbar bleibt. Am gewinnbringendsten jedoch wäre es, sich an die Kontrolle der prominenten ultraschnellen biologischen Systeme zu wagen, wie Bakterio-Rhodopsine, Phytochrom oder Exzitonen eng gekoppelter Chlorophylle. Hier sind viele Fragen offen, die mit kohärenter Dynamik verbunden werden. In der vorliegenden Arbeit hat sich der Doppelpaß zwischen Pump-Probe Messungen und Kontrollexperimenten als so fruchtbar erwiesen, daß gute Aussichten bestehen, eine Kontrolle zu erzielen und zu verstehen.

Die kohärente Kontrolle, historisch als Methode zur Kontrolle chemischer Reaktionen mit Lasern motiviert, hat sich weiterentwickelt. Die Methodik der kohärenten Kontrolle kann, wie die vorliegende Arbeit demonstriert, ein zugleich aufregendes und wertvolles Werkzeug der Spektroskopie sein.



# Literaturverzeichnis

- Agarwal, R., Rizvi, A.H., Prall, B.S., Olsen, J.D., Hunter, C.N., und Fleming, G.R.: Nature of disorder and inter-complex energy transfer in LH2 at room temperature: A three pulse echo peak shift study. *J. Phys. Chem. A* **106**, 7573-7578 (2002).
- Agrawal, G.P.: *Nonlinear Fiber Optics*. Academic Press. New York (1994).
- Akhemediev, N., und Karlsson, M.: Cherenkov radiation emitted by solitons in optical fibers. *Phys. Rev. A* **51**, 2602-2607 (1995).
- Akimoto, S., Yamazaki, I., Takaichi, S., und Mimuro, M.: Excitation relaxation of carotenoids within the S2 state probed by fluorescence up-conversion method. *Chem. Phys. Lett.* **313**, 63-68 (1999).
- Albrecht, A.C.: On the theory of Raman intensities. *J. Chem. Phys.* **34**, 1476-1484 (1961).
- Andersson, P.O., und Gillbro, T.: Photophysics and dynamics of the lowest excited singlet state in long substituted polyenes with implications to the very long-chain limit. *J. Chem. Phys.* **103**, 2509-2519 (1995).
- Angerhofer, A.: EMR of carotenoids. In H. A. Frank, A. J. Young, G. Britton, and R. J. Cogdell (Eds): *The photochemistry of carotenoids*, Kluwer Academic, Dordrecht (1999).
- Assion, A., Baumert, T., Bergt, M., Brixner, T., Kiefer, B., Seyfried, V., Strehle, M., und Gerber, G.: Control of chemical reactions by feedback-optimized pulse-shaped fs laser pulses. *Science* **282**, 919-922 (1998).
- Bachilo, S.M., Spangler, C.W., und Gillbro, T.: Excited state energies and internal conversion in diphenylpolyenes: from diphenylbutadien to diphenyldecaheptaene. *Chem. Phys. Lett.* **283**, 235-242 (1998).
- Bardeen, C.J., Wang, Q., und Shank, C.V.: Selective excitation of vibrational wave packet motion using chirped pulses. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3410-3413 (1995).
- Bardeen, C.J., Yakovlev, V.V., Squier, J.A., und Wilson, K.R.: Quantum control of population transfer in green fluorescent protein by using chirped femtosecond pulses. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 13023-13027 (1998).
- Bardeen, C.J., Yakovlev, V.V., Wilson, K.R., Carpenter, S.D., Weber, P.M., und Warren, W.S.: Feedback quantum control of molecular electronic population transfer. *Chem. Phys. Lett.* **280**, 151-158 (1997).
- Bartels, R., Backus, S., Zeek, E., Misoguti, L., Vdovin, G., Christov, I.P., Murnane, M.M., und Kapteyn, H.C.: Shaped-pulse optimization of coherent emission of high-harmonic soft X-rays. *Nature* **406**, 164-166 (2000).
- Baumert, T., Grosser, M., Thalweiser, R., und Gerber, G.: Femtosecond time-resolved molecular multiphoton ionization - the Na2 system. *Phys. Rev. Lett.*

- 67, 3753-3756 (1991).
- Beechem, J.M., Ameloot, M., and Brandl, L.: Global and target analysis of complex decay phenomena. *Anal. Instrum.* **14**, 379-402 (1985).
- Bennett, I.M., Farfano, H.M.V., Bogani, F., Primak, A., Liddell, P.A., Otero, L., Sereno, L., Silber, J.J., Moore, A.L., Moore, T.A., and Gust, D.: Active transport of Ca<sup>2+</sup> by an artificial photosynthetic membrane. *Nature* **420**, 398-401 (2002).
- Billsten, H.H., Zigmantas, D., Sundstrom, V., and Polivka, T.: Dynamics of vibrational relaxation in the S1 state of carotenoids having 11 conjugated C=C bonds. *Chem. Phys. Lett.* **355**, 465-470 (2002).
- Birks, T.A., Wadsworth, W.J., and Russell, P.S.: Supercontinuum generation in tapered fibers. *Opt. Lett.* **25**, 1415-1417 (2000).
- Blankenship, R.E., Madigan, M.T., and Bauer, C.E.: *Anoxygenic photosynthetic bacteria*. Kluwer Academic. Dordrecht (1995).
- Born, M., and Wolf, E.: *Principles of optics*. Pergamon Press. Oxford (1965).
- Boyd, R.W.: *Nonlinear Optics*. Academic Press. San Diego (1997).
- Brixner, T., Damrauer, N.H., Niklaus, P., and Gerber, G.: Photoselective adaptive femtosecond quantum control in the liquid phase. *Nature* **414**, 57-60 (2001).
- Brixner, T., Strehle, M., and Gerber, G.: Feedback-controlled optimization of amplified fs laser pulses. *Appl. Phys. B* **68**, 281-284 (1999).
- Broers, B., Noordam, L.D., and van Linden van den Heuvell, H.B.: Diffraction and focussing of spectral energy in multiphoton processes. *Phys. Rev. A* **46**, 2749-2756 (1992).
- Brumer, P., and Shapiro, M.: Control of unimolecular reactions using coherent light. *Chem. Phys. Lett.* **126**, 541-546 (1986).
- Brumer, P., and Shapiro, M.: One photon mode selective control of reactions by rapid or shaped laser-pulses - an emperor without clothes. *Chem. Phys.* **139**, 221-228 (1989).
- Buma, W.J., and Zerbetto, F.: Vibronic activity in trans,trans-1,3,5,7 octatetraene: The S<sub>0</sub>->S<sub>1</sub> spectrum. *J. Chem. Phys.* **103**, 10492-10501 (1995).
- Butler, D.J., and Forbes, G.W.: Fiber diameter measurement by a Gaussian beam. *Appl. Optics* **37**, 2598-2607 (1998).
- Cerullo, G., Polli, D., Lanzani, G., De Silvestri, S., Hashimoto, H., and Cogdell, R.J.: Photosynthetic light harvesting by carotenoids: detection of an intermediate excited state. *Science* **298**, 2395-2398 (2002).
- Chen, W.-G., and Braiman, M.S.: Kinetic-analysis of time-resolved infrared difference spectra of the L-intermediates and M-intermediates of bacteriorhodopsin. *Photochem. Photobiol.* **54**, 905-910 (1991).
- Christensen, R.L.: The electronic states of carotenoids, pp. 137-157. In H. A. Frank, A. J. Young, G. Britton, and R. J. Cogdell (Eds): *The photochemistry of carotenoids*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1999a).
- Christensen, R.L., Goyette, M., Gallagher, L., Duncan, J., DeCoster, B., Lugtenburg, J., Jansen, F.J., and van der Hoef, I.: S<sub>1</sub> and S<sub>2</sub> states of apo- and diapocarotenes. *J. Phys. Chem. A* **103**, 2399-2407 (1999b).
- Cogdell, R.J., Hipkins, M.F., Macdonald, W., and Truscott, T.G.: Energy-transfer between the carotenoid and the bacteriochlorophyll within the B-800-850 light-harvesting pigment-protein complex of *Rhodospseudomonas-sphaeroides*. *Biochim. Biophys. Acta* **634**, 191-202 (1981).
- Cohen-Tannoudji, C., Dupont-Roc, J., and Grynberg, G.: *Processus d'interaction entre photons et atomes*. Editions du CNRS. Paris (1996).
- Croce, R., Muller, M.G., Bassi, R., and Holzwarth, A.R.: Carotenoid-to-chlorophyll

- energy transfer in recombinant major light-harvesting complex (LHCII) of higher plants. I. Femtosecond transient absorption measurements. *Biophys. J.* **80**, 901-915 (2001).
- Daniel, C., Full, J., Gonzalez, L., Lupulescu, C., Manz, J., Merli, A., Vajda, S., and Wöste, L.: Deciphering the reaction dynamics underlying optimal control fields. *Science* **299**, 536-539 (2003).
- Degert, J.: thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, France (2002).
- Deisenhofer, J., Epp, O., Miki, K., Huber, R., and Michel, H.: Structure of the protein subunits in the photosynthetic reaction center of *Rhodospseudomonas Viridis* at 3 Å resolution. *Nature* **318**, 618-624 (1985).
- Dennis, E., and Rabitz, H.: Bell trajectories for revealing quantum control mechanisms. *Physical Review A* **67** (2003).
- Desem, C., and Chu, P.L.: Effect of chirping in solution (sic!) propagation in single-mode optical fibers. *Opt. Lett.* **11**, 248-250 (1986).
- Diels, J.-C., and Rudolph, W.: *Ultrashort laser pulse phenomena*. Academic Press. San Diego (1996).
- Domcke, W., and Stock, G.: Theory of ultrafast nonadiabatic excited-state processes and their spectroscopic detection in real time. *Adv. Chem. Phys.* **100**, 1-163 (1997).
- Dudley, J.M.: personal communication (2003).
- Dudley, J.M., and Coen, S.: Coherence properties of supercontinuum spectra generated in photonic crystal and tapered optical fibers. *Optics Letters* **27**, 1180-1182 (2002a).
- Dudley, J.M., Gu, X., Xu, L., Kimmel, M., Zeek, E., O'Shea, P., Trebino, R., Coen, S., and Windeler, R.S.: Cross-correlation frequency resolved optical gating analysis of broadband continuum generation in photonic crystal fiber: simulations and experiments. *Opt. Express* **10**, 1215-1221 (2002b).
- Dudovich, N., Oron, D., and Silberberg, Y.: Coherent transient enhancement of optically induced resonant transitions. *Phys. Rev. Lett.* **88**, art. no.-123004 (2002a).
- Dudovich, N., Oron, D., and Silberberg, Y.: Single-pulse coherently controlled nonlinear Raman spectroscopy and microscopy. *Nature* **418**, 512-514 (2002b).
- Dudovich, N., Oron, D., and Silberberg, Y.: Single-pulse coherent anti-Stokes Raman spectroscopy in the fingerprint region. *J. Chem. Phys.* **118**, 9208-9215 (2003).
- Dugan, M.A., Tull, J.X., and Warren, W.S.: High-resolution acousto-optic shaping of unamplified and amplified femtosecond laser pulses. *J. Opt. Soc. Am. B* **14**, 2348-2358 (1997).
- Englman, R., and Jortner, J.: The energy gap law for radiationless transitions in large molecules. *Mol. Phys.* **18**, 145-164 (1970).
- Frank, H.A., B.W, C., Taremi, S., and Kolaczowski, S.: Singlet and triplet absorption spectra of carotenoids bound in the reaction centers of *Rhodospseudomonas sphaeroides* R26. *FEBS Lett.* **203**, 157-163 (1986).
- Frank, H.A., Desamero, R.Z.B., Chynwat, V., Gebhard, R., van der Hoef, I., Jansen, F.J., Lugtenburg, J., Gosztola, D., and Wasielewski, M.R.: Spectroscopic properties of spheroidene analogs having different extents of pi-electron conjugation. *J. Phys. Chem. A* **101**, 149-157 (1997).
- Frank, H.A., Josue, J.S., Bautista, J.A., van der Hoef, I., Jansen, F.J., Lugtenburg, J., Wiederrecht, G., and Christensen, R.L.: Spectroscopic and photochemical properties of open-chain carotenoids. *J. Phys. Chem. B* **106**, 2083-2092

- (2002).
- Frank, H.A., Machniki, J., und Felber, M.: Carotenoid triplet states in photosynthetic bacteria. *Photochem. Photobiol.* **35**, 713-718 (1982).
- Fresnel, A.: *Ann. Chim. et Phys.* **1**, 239 (1816).
- Fujii, R., Inaba, T., Watanabe, Y., Koyama, Y., und Zhang, J.P.: Two different pathways of internal conversion in carotenoids depending on the length of the conjugated chain. *Chem. Phys. Lett.* **369**, 165-172 (2003).
- Furuichi, K., Sashima, T., und Koyama, Y.: The first detection of the 3A(g)(-) state in carotenoids using resonance-Raman excitation profiles. *Chem. Phys. Lett.* **356**, 547-555 (2002).
- Fuß, W., Haas, Y., und Zilberg, S.: Twin states and conical intersections in linear polyenes. *Chem. Phys.* **259**, 273-295 (2000).
- Garavelli, M., Celani, P., Bernardi, F., Robb, M.A., und Olivucci, M.: Force fields for "ultrafast" photochemistry: The S<sub>2</sub> (1Bu) → S<sub>1</sub> (2Ag) → S<sub>0</sub> (1Ag) Reaction path for all-trans-hexa-1,3,5-trien. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 11487-11494 (1997).
- Geindre, J.P., Audebert, P., Rebibo, S., und Gauthier, J.-C.: Single-shot spectral interferometry with chirped pulses. *Opt. Lett.* **26**, 1612-1614 (2001).
- Genty, G., Lehtonen, M., Ludvigsen, H., Broeng, J., und Kaivola, M.: Spectral broadening of femtosecond pulses into continuum radiation in microstructured fibers. *Opt. Express* **10**, 1083-1098 (2002).
- Geppert, D., Hofmann, A., und de Vivie Riedle, R.: Control of collision complex via a conical intersection. *J. Chem. Phys.*, in print (2003).
- Glaß, A., Rozgonyi, T., Feurer, T., Sauerbrey, R., und Szabo, G.: Control of the photodissociation of CsCl. *Appl. Phys. B* **71**, 267-276 (2000).
- Goldberg, D.E.: *Genetic Algorithms in Search, Optimization & Machine Learning*. Addison-Wesley. Berkeley, California (1997).
- Gorman, A.A., Hamblett, I., Lambert, C., Spencer, B., und Standen, M.C.: Identification of both preequilibrium and diffusion limits for reaction of singlet oxygen, O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>), with both physical and chemical quenchers: Variable temperature, time-resolved infrared luminescence studies. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 8053-8059 (1988).
- Gradinaru, C.C., Kennis, J.T.M., Papagiannakis, E., van Stokkum, I.H.M., Cogdell, R.J., Fleming, G.R., Niederman, R.A., und van Grondelle, R.: An unusual pathway of excitation energy deactivation in carotenoids: Singlet-to triplet conversion on an ultrafast timescale in a photosynthetic antenna. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **98**, 2364-2369 (2001).
- Gregg, B.A.: Excitonic solar cells. *J. Phys. Chem. B* **107**, 4688-4698 (2003).
- Guo, Y., Kao, C.K., Li, E.H., und Chiang, K.S.: *Nonlinear photonics: nonlinearities in optics, optoelectronics and fiber communications*. Springer. Berlin (2002).
- Hacker, M., Stobrawa, G., Sauerbrey, R., Buckup, T., Motzkus, M., Wildenhain, M., und Gehner, A.: Micromirror SLM for femtosecond pulse shaping in the ultraviolet. *Appl. Phys. B* **76**, 711-714 (2003).
- Hartl, I., Li, X.D., Chudoba, C., Ghanta, R., Ko, T., Fujimoto, J.G., Ranka, J.K., Windeler, R.S., und Stentz, A.J.: Ultrahigh-resolution optical coherence tomography using continuum generation in an air-silica microstructure optical fiber. *Opt. Lett.* **26**, 608-610 (2001).
- Harvey, N.R., Perkins, S., Brumby, S.P., Theiler, J., Porter, R.B., Young, A.C., Varghese, A.K., Szymanski, J.J., und Bloch, J.J.: Finding golf courses: The ultra high tech approach. *Real-World Applications of Evolutionary Computing, Proceedings* **1803**, 54-64 (2000).

- Hasegawa, A., und Matsumoto, M.: *Optical solitons in fibers*. Springer. Berlin (2003).
- Hasegawa, A., und Tappert, F.: Transmission of stationary nonlinear optical pulses in dispersive dielectric fibers. 1. anomalous dispersion. *Appl. Phys. Lett.* **23**, 142-144 (1973).
- He, Z., Sundström, V., und Pullerits, T.: Excited states of carotenoid in LH2: an ab initio study. *Chem. Phys. Lett.* **334**, 159-167 (2001).
- Herek, J.L., Polivka, T., Pullerits, T., Fowler, G.J.S., Hunter, C.N., und Sundström, V.: Ultrafast carotenoid band shifts probe structure and dynamics in photosynthetic antenna complexes. *Biochemistry* **37**, 7057-7061 (1998).
- Herrmann, J., Griebner, U., Zhavoronkov, N., Husakou, A., Nickel, D., Knight, J.C., Wadsworth, W.J., Russell, P.S.J., und Korn, G.: Experimental evidence for supercontinuum generation by fission of higher-order solitons in photonic fibers. *Phys. Rev. Lett.* **88**, art. no.-173901 (2002).
- Hofmann, A., und de Vivie-Riedle, R.: Quantum dynamics of photoexcited cyclohexadiene introducing reactive coordinates. *J. Chem. Phys.* **112**, 5054-5059 (2000).
- Holzwarth, A.R.: Data analysis of time-resolved measurements, pp. 75-92. In J. Amesz, and A. J. Hoff (Eds): *Biophysical Techniques in Photosynthesis*, Kluwer, Dordrecht (1996).
- Hornung, T., Meier, R., und Motzkus, M.: Optimal control of molecular states in a learning loop with a parameterization in frequency and time domain. *Chem. Phys. Lett.* **326**, 445-453 (2000a).
- Hornung, T., Meier, R., Zeidler, D., Kompa, K.-L., Proch, D., und Motzkus, M.: Optimal Control of One- and Two-Photon Transitions with Shaped Femtosecond Pulses and Feedback. *Appl. Phys. B* **71**, 277-284 (2000b).
- Horton, P., Ruban, A.V., und Young, A.J.: Regulation of the structure and function of the light harvesting complexes of photosystem II by the xanthophyll cycle, pp. 271-291. In H. A. Frank, A. J. Young, G. Britton, and R. J. Cogdell (Eds): *The Photochemistry of Carotenoids*, Kluwer academic publishing, Dordrecht (1999).
- Hsu, C.-P., Walla, P.J., Head-Gordon, M., und Fleming, G.R.: The role of the S1 state of carotenoids in photosynthetic energy transfer: The light-harvesting complex II of purple bacteria. *J. Phys. Chem. B* **105**, 11016-11025 (2001).
- Husakou, A.V., und Herrmann, J.: Supercontinuum generation of higher-order solitons by fission in photonic crystal fibers. *Phys. Rev. Lett.* **87**, art. no.-203901 (2001).
- Husakou, A.V., und Herrmann, J.: Supercontinuum generation, four-wave mixing, and fission of higher-order solitons in photonic-crystal fibers. *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 2171-2182 (2002).
- Jordan, P., Fromme, P., Witt, H.T., Klukas, O., Saenger, W., und Krauß, N.: Three-dimensional structure of cyanobacterial photosystem I at 2.5Å resolution. *Nature* **411**, 909-917 (2001).
- Judson, R.S., und Rabitz, H.: Teaching lasers to control molecules. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1500-1503 (1992).
- Kalosha, V., Spanner, M., Herrmann, J., und Ivanov, M.: Generation of single dispersion precompensated 1-fs pulses by shaped-pulse optimized high-order stimulated Raman scattering. *Phys. Rev. Lett.* **88**, art. no.-103901 (2002).
- Kandori, H., Sasabe, H., und Mimuro, M.: Direct determination of a lifetime of the S2 state of beta-carotene by femtosecond time-resolved fluorescence upconversion. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2671-2672 (1994).

- Keller, U.: Recent developments in compact ultrafast lasers. *Nature* **424**, 831-838 (2002).
- Kennis, J.T.M., Streltsov, A.M., Vulto, S.T.E., Aartsma, T.J., Nozowa, T., and Amesz, J.: Femtosecond dynamics in isolated LH2 complexes of various species of purple bacteria. *J. Phys. Chem. B* **101**, 7827-7834 (1997).
- Knight, J.C., Birks, T.A., Russel, P.S.J., and Atkin, D.M.: All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding. *Opt. Lett.* **21**, 1547-1549 (1996).
- Kohler, B.E.: A simple model for linear polyene electronic structure. *J. Chem. Phys.* **93**, 5838-5842 (1990).
- Kohler, B.E., and Samuel, I.D.W.: Experimental determination of conjugation lengths in long polyene chains. *J. Chem. Phys.* **103**, 6248-6252 (1995a).
- Kohler, B.E., and Woehl, J.C.: A simple model for conjugation lengths in long polyene chains. *J. Chem. Phys.* **103**, 6253-6256 (1995b).
- Korteweg, D.J., and de Vries, G.: *Phil. Mag. Ser. 5* **39**, 422 (1895).
- Kraabel, B., Hulin, D., Aslangul, C., Lapersonne-Meyer, C., and Schott, M.: Triplet exciton generation, transport and relaxation in isolated polydiacetylene chains: subpicosecond pump-probe experiments. *Chem. Phys.* **227**, 83-98 (1998).
- Krawczyk, R.P., Malsch, K., Hohlneicher, G., Gillen, R.C., and Domcke, W.: 1Bu-2Ag conical intersection in trans-butadiene: ultrafast dynamics and optical spectra. *Chem. Phys. Lett.* **320**, 535-541 (2000).
- Krueger, B.P., Scholes, G.D., and Fleming, G.R.: Calculations of couplings and energy transfer pathways between the pigments of LH2 by the ab initio transition density cube method. *J. Phys. Chem. B* **102**, 5378-5386 (1998a).
- Krueger, B.P., Scholes, G.D., Jimenez, R., and Fleming, G.R.: Electronic excitation energy transfer from carotenoid to bacteriochlorophyll in the purple bacterium *Rhodospseudomonas acidophila*. *J. Phys. Chem. B* **102**, 2284-2292 (1998b).
- Lambert, C., and Redmond, R.W.: Triplet energy level of beta-carotene. *Chem. Phys. Lett.* **228**, 495-498 (1994).
- Lavine, B.K., Moores, A., and Helfend, L.K.: A genetic algorithm for pattern recognition analysis of pyrolysis gas chromatographic data. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **50**, 47-62 (1999).
- Levis, R.J., Menkir, G.M., and Rabitz, H.: Selective bond dissociation and rearrangement with optimally tailored, strong-field laser pulses. *Science* **292**, 709-713 (2001).
- Li, J., and Woywod, C.: Quantum flux through a conical intersection. *Chem. Phys. Lett.* **372**, 128-138 (2003).
- Lozovoy, V.V., Pastirk, I., Walowicz, K.A., and Dantus, M.: Multiphoton intrapulse interference. II. Control of two- and three-photon induced fluorescence with shaped pulses. *J. Chem. Phys.* **118**, 3187-3196 (2003).
- Macpherson, A., Arellano, J.B., Fraser, N.J., Cogdell, R.J., and Gillbro, T.: Efficient energy transfer from the carotenoid S<sub>2</sub> state in a photosynthetic light-harvesting complex. *Biophys. J.* **80**, 923-930 (2001).
- Macpherson, A.N., and Gillbro, T.: Solvent dependence of the ultrafast S-2-S-1 internal conversion rate of beta-carotene. *J. Phys. Chem. A* **102**, 5049-5058 (1998).
- Mc Dermott, G., Prince, S.M., Freer, A.A., Hawthornthwaite-Lawless, A.M., Papiz, M.Z., Cogdell, R.J., and Isaacs, N.W.: Crystal structure of an integral membrane light-harvesting complex from photosynthetic bacteria. *Nature* **374**, 517-521 (1995).

- McCamant, D.W., Kim, J.E., und Mathies, R.A.: Vibrational relaxation in beta-carotene probed by picosecond Stokes and anti-Stokes resonance Raman spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **106**, 6030-6038 (2002).
- Meshulach, D., und Silberberg, Y.: Coherent Quantum Control of two-photon transitions by a femtosecond laser pulse. *Nature* **396**, 239-242 (1998).
- Meyer, K.: Farbenfrohe Antioxidantien. Carotenoide - Bedeutung und technische Synthesen. *Chemie in unserer Zeit Juni*, 178-192 (2002).
- Mitschke, F.M., und Mollenauer, L.F.: Discovery of the soliton self-frequency shift. *Opt. Lett.* **11**, 659-661 (1986).
- Mollenauer, L.F., Stolen, R.H., und Gordon, J.P.: Experimental evidence of picosecond pulse narrowing and solitons in optical fibers. *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1095-1098 (1980).
- Monger, T.G., Cogdell, R.J., und Parson, W.W.: Triplet states of bacteriochlorophyll and carotenoids in chromatophores of photosynthetic bacteria. *Biochim. Biophys. Acta* **449**, 136-153 (1976).
- Mori, K., Takara, H., und Kawanishi, S.: Analysis and design of supercontinuum pulse generation in a single-mode optical fiber. *J. Opt. Soc. Am. B* **18**, 1780-1792 (2001).
- Nath, S.K., Shahid, S., und Dewangan, P.: SEISRES - a Visual C++ program for the sequential inversion of seismic refraction and geoelectric data. *Computers & Geosciences* **26**, 177-200 (2000).
- Nave, R., Georgia State University, Department of Physics and Astronomy (2003).
- Novoderezhkin, V., Monshouwer, R., und van Grondelle, R.: Electronic and vibrational coherence in the core light-harvesting antenna of *Rhodospseudomonas viridis*. *J. Phys. Chem. B* **104**, 12056-12071 (2000).
- Nuijs, A.M., van Grondelle, R., Joppe, H.L.P., van Bochove, A.C., und Duysens, L.N.M.: Singlet and triplet carotenoid and bacteriochlorophyll of the photosynthetic purple bacterium *Rhodospirillum rubrum* as studied by picosecond absorbance difference spectroscopy. *Biochim. Biophys. Acta* **810**, 94-105 (1985).
- Omenetto, F.G., Luce, B.P., Yarotski, D., und Taylor, A.J.: Observation of chirped soliton dynamics at  $\lambda=1.55\mu\text{m}$  in a single-mode optical fiber with frequency-resolved optical gating. *Opt. Lett.* **24**, 1392-1394 (1999).
- Omenetto, F.G., Taylor, A.J., Moores, M.D., und Reitze, D.H.: Adaptive control of femtosecond pulse propagation in optical fibers. *Opt. Lett.* **26**, 938-940 (2001).
- Onaka, K., Fujii, R., Nagae, H., Kuki, M., Koyama, Y., und Watanabe, Y.: The state energy and the displacements of the potential minima of the  $2A_g$ -state in all-trans-beta-carotene as determined by fluorescence spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **315**, 75-81 (1999).
- O'Regan, B., und Grätzel, M.: A low-cost, high-efficiency solar-cell based on dye-sensitized colloidal  $\text{TiO}_2$  films. *Nature* **353**, 737-740 (1991).
- Ortigosa-Blanch, A., Knight, J.C., und Russell, P.S.J.: Pulse breaking and supercontinuum generation with 200-fs pump pulses in photonic crystal fibers. *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 2567-2572 (2002).
- Paa, W., Yang, J.-P., und Rentsch, S.: Ultrafast intersystem crossing in thiophene oligomers investigated by fs-pump-probe spectroscopy. *Synthetic Metals* **119**, 525-526 (2001).
- Papagiannakis, E., Kennis, J.T.M., van Stokkum, I.H.M., Cogdell, R.J., und van Grondelle, R.: An alternative carotenoid-to-bacteriochlorophyll energy transfer pathway in photosynthetic light harvesting. *Proc. Natl. Acad. Sci.*

- U.S.A.* **99**, 6017-6022 (2002).
- Paulsen, H.: Carotenoids and the assembly of light-harvesting complexes. In H. A. Frank, A. J. Young, G. Britton, and R. J. Cogdell (Eds): *The photochemistry of carotenoids*, Kluwer Academic, Dordrecht (1999).
- Paulsen, H.N., Hilligsoe, K.M., Thogersen, J., Keiding, S.R., and Larsen, J.J.: Coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy with a photonic crystal fiber based light source. *Opt. Lett.* **28**, 1123-1125 (2003).
- Polivka, T., und Sundström, V.: Ultrafast dynamics of carotenoid excited states. From solution to natural and artificial systems. *to appear in Chemical Reviews* (2003).
- Polivka, T., Zigmantas, D., Frank, H.A., Bautista, J.A., Herek, J.L., Koyama, Y., Fujii, R., und Sundström, V.: Near-infrared time-resolved study of the S1 state dynamics of the carotenoid spheroidene. *J. Phys. Chem. B* **105**, 1072-1080 (2001).
- Potter, E.D., Herek, J.L., Pedersen, S., Liu, Q., und Zewail, A.H.: Femtosecond laser control of a chemical reaction. *Nature* **355**, 66-68 (1992).
- Rabitz, H., de Vivie-Riedle, R., Motzkus, M., und Kompa, K.-L.: Whither the future of controlling quantum phenomena? *Science* **288**, 824-828 (2000).
- Ramasesha, S., und Soos, Z.G.: Correlated states in linear polyenes, radicals and ions: Exact PPP transition moments and spin densities. *J. Chem. Phys.* **80**, 3278-3287 (1984).
- Ranka, J.K., Windeler, R.S., und Stentz, A.J.: Visible continuum generation in air-silica microstructure optical fibers with anomalous dispersion at 800 nm. *Opt. Lett.* **25**, 25-27 (2000).
- Reitze, D.H., Shengbo, X., Chamberet, J.P., Chériaux, G., Albert, O., und Windeler, R.S. (2002): Characterization and adaptive control of continuum from microstructured fibers. CLEO proceedings, pp. 486.
- Riedle, E., Beutter, M., Lochbrunner, S., Piel, J., Schenkl, S., Spörlein, S., und Zinth, W.: Generation of 10 to 50 fs pulses tunable through all of the visible and the NIR. *Appl. Phys. B* **71**, 457-465 (2000).
- Roelofs, T.A., Lee, C.H., und Holzwarth, A.R.: Global target analysis of picosecond chlorophyll fluorescence kinetics from pea-chloroplasts - a new approach to the characterization of the primary processes in Photosystem-II alpha-units and beta-units. *Biophys. J.* **61**, 1147-1163 (1992).
- Russel, P.S.J.: Photonic crystal fibers. *Science* **299**, 358-362 (2003).
- Samuel, I.D.W., Ledoux, I., Dhenaut, C., Zyss, J., Fox, H.H., Schrock, R.R., und Silbey, T.J.: Saturation of cubic optical nonlinearity in long-chain polyene oligomers. *Science* **265**, 1070-1072 (1994).
- Scherer, N.F., Carlson, R.J., Matro, A., Du, M., Ruggiero, A.J., Romero-Rochin, V., Cina, J.A., Fleming, G.R., und Rice, S.A.: Fluorescence detected wave packet interferometry: Time resolved molecular spectroscopy with sequences of femtosecond phase-locked pulses. *J. Chem. Phys.* **95**, 1487-1511 (1991).
- Scherer, P.O.J., und Fischer, S.F.: Vibronic couplings and radiationless transitions between the lowest 1Bu and the first excited 2Ag state of linear polyenes. *J. Photochem. Photobiol. A* **145**, 71-77 (2001).
- Schwefel, H.P.: *Evolution and Optimum Seeking*. John Wiley & Sons. New York (1995).
- Siebert, T., Maksimenka, R., Materny, A., Engel, V., Kiefer, W., und Schmitt, M.: The role of specific normal modes during non-Born-Oppenheimer dynamics: the S1-S0 internal conversion of beta-carotene interrogated on a femtosecond time scale with coherent anti-Stokes Raman scattering. *J. Raman Spectrosc.*

- 33**, 844-854 (2002).
- Stobrawa, G., Hacker, M., Feurer, T., Zeidler, D., Motzkus, M., und Reichel, F.: A new high-resolution femtosecond pulse shaper. *Appl. Phys. B* **72**, 627-630 (2001).
- Stobrawa, G., Hacker, M., Netz, R., Bischoff, M., und Sauerbrey, R.: Novel technique for the measurement of fiber dispersion properties. *Appl. Phys. B*, in print (2003).
- Sun, F.G., Jiang, Z., und Zhang, X.C.: Analysis of terahertz pulse measurement with a chirped probe beam. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2233-2235 (1998).
- Sundström, V.: Light in elementary biological reactions. *Progress in Quantum Electronics* **24**, 187 (2000).
- Sundström, V., Pullerits, T., und van Grondelle, R.: Photosynthetic light harvesting: reconciling dynamics and structure of purple bacterial LH2 reveals function of photosynthetic unit. *J. Phys. Chem. B* **103**, 2327-2346 (1999).
- Takiff, L., und Boxer, S.G.: Phosphorescence spectra of bacteriochlorophylls. *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 4425-4426 (1988).
- Tannor, D.J., Kosloff, R., und Rice, S.A.: Coherent pulse sequence induced control of selectivity of reactions: Exact quantum mechanical calculations. *J. Chem. Phys.* **85**, 5805-5820 (1986).
- Tauser, F., Leitenstorfer, A., und Zinth, W.: Amplified femtosecond pulses from an Er:fiber system: Nonlinear pulse shortening and self-referencing detection of the carrier-envelope phase evolution. *Opt. Express* **11**, 594-600 (2003).
- Tavan, P., und Schulten, K.: The low-lying electronic excitations in long polyenes: a PPP-MRD-CL study. *J. Chem. Phys.* **85**, 6602-6609 (1986).
- Tavan, P., und Schulten, K.: Electronic excitations in finite and infinite polyenes. *Phys. Rev. B* **63**, 4337-4358 (1987).
- Teipel, J.: Herstellung und Charakterisierung von getaperten Fasern: *Institut für Angewandte Physik, Universität Bonn, Bonn* (2003).
- Trebinio, R.: *Frequency-resolved optical gating: the measurement of ultrashort pulses*. Kluwer Academic. Dordrecht (2000).
- Tretiak, S., Middleton, C., Chernyak, V., und Mukamel, S.: Bacteriochlorophyll and carotenoid excitonic couplings in the LH2 system of purple bacteria. *J. Phys. Chem. B* **104**, 9540-9553 (2000).
- Trinkunas, G., Herek, J.L., Polivka, T., Sundström, V., und Pullerits, T.: Exciton delocalization probed by excitation annihilation in the light-harvesting antenna LH2. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4167-4170 (2001).
- Trinkunas, G., und Holzwarth, A.R.: Kinetic modeling of exciton migration in photosynthetic systems .3. Application of genetic algorithms to simulations of excitation dynamics in three-dimensional photosystem core antenna reaction center complexes. *Biophys. J.* **71**, 351-364 (1996).
- Udem, T., Holzwarth, R., und Hänsch, T.W.: Optical frequency metrology. *Nature* **416**, 233-237 (2002).
- van Stokkum, I.H.M., Scherer, T., Brouwer, A.M., und Verhoeven, J.W.: Conformational dynamics of flexibly and semirigidly bridged electron donor-acceptor systems as revealed by spectrotemporal parametrization of fluorescence. *J. Phys. Chem.* **98**, 852-866 (1994).
- Vaswani, H.M., Hsu, C.-P., Head-Gordon, M., und Fleming, G.R.: Quantum chemical evidence for an intramolecular charge-transfer state in the carotenoid peridinin of peridinin-Chlorophyll-protein. *J. Phys. Chem. B* **107**, 7940-7946 (2003).
- Verluse, F., Laude, V., Cheng, Z., Spielmann, C., und Tournois, P.: Amplitude and

- phase control of ultrashort pulses by use of an acousto-optic programmable dispersive filter: pulse compression and shaping. *Opt. Lett.* **25**, 575-577 (2000).
- Wadsworth, W.J., Ortigosa-Blanch, A., Knight, J.C., Birks, T.A., Man, T.P.M., and Russell, P.S.: Supercontinuum generation in photonic crystal fibers and optical fiber tapers: a novel light source. *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 2148-2155 (2002).
- Walla, P.J., Linden, P.A., Hsu, C.-P., Scholes, G.D., and Fleming, G.R.: Femtosecond dynamics of the forbidden carotenoid S1 state in light-harvesting complexes of purple bacteria observed after two-photon excitation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **97**, 10808-10813 (2000).
- Walla, P.J., Linden, P.A., Ohta, K., and Fleming, G.R.: Excited-state kinetics of the carotenoid S-1 state in LHC II and two-photon excitation spectra of lutein and beta-carotene in solution: Efficient car S-1 → Chl electronic energy transfer via hot S-1 states? *J. Phys. Chem. A* **106**, 1909-1916 (2002).
- Wefers, M.M., and Nelson, K.A.: Analysis of programmable ultrashort waveform generation using liquid-crystal spatial light modulators. *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, 1343-1362 (1995).
- Weinacht, T.C., Ahn, J., and Bucksbaum, P.H.: Controlling the shape of a quantum wavefunction. *Nature* **397**, 233-235 (1999).
- Weiner, A.M.: Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators. *Rev. Sci. Instr.* **71**, 1929-1960 (2000).
- Weiner, A.M., Leaird, D.E., Wiederrecht, G.P., and Nelson, K.A.: Femtosecond pulse sequences used for optical manipulation of molecular motion. *Science* **247**, 1317-1319 (1990).
- Witte, T., Hornung, T., Windhorn, L., de Vivie-Riedle, R., Proch, D., Motzkus, M., and Kompa, K.L.: Controlling molecular ground-state dissociation by optimal vibrational ladder climbing. *J. Chem. Phys.* **118**, 2021-2024 (2003).
- Woywod, C., Livingood, W.C., and Frederick, J.H.: S1-S2 vibronic coupling in trans-1,3,5-hexatriene. I. Electronic structure calculations. *J. Chem. Phys.* **112**, 613-625 (2000).
- Yan, M., Rothberg, L., and Callender, R.: Femtosecond dynamics of rhodopsin photochemistry probed by a double pump spectroscopic approach. *J. Phys. Chem. B* **105**, 856-859 (2001).
- Yan, Y.J., and Mukamel, S.: Pulse shaping and coherent Raman spectroscopy in condensed phases. *J. Chem. Phys.* **94**, 997-1005 (1991).
- Yan, Y.-X., Gamble, E.B., and Nelson, K.A.: Impulsive stimulated scattering: General importance in femtosecond laser pulse interaction with matter, and spectroscopic applications. *J. Chem. Phys.* **83**, 5391-5399 (1985).
- Yelin, D., Meshulach, D., and Silberberg, Y.: Adaptive femtosecond pulse compression. *Optics Letters* **22**, 1793-1795 (1997).
- Yoshizawa, M., Aoki, H., and Hashimoto, H.: Vibrational relaxation of the 2A(g)(-) excited state in all- trans-beta-carotene obtained by femtosecond time-resolved Raman spectroscopy. *Phys. Rev. B* **63**, art. no.-180301 (2001).
- Yoshizawa, M., Aoki, H., Ue, M., and Hashimoto, H.: Ultrafast relaxation kinetics of excited states in a series of mini- and macro-b-carotenes. *Phys. Rev. B* **67**, art. no.-174302 (2003).
- Zamith, S., Degert, J., Stock, S., de Beauvoir, B., Blanchet, V., Bouchene, M.A., and Girard, B.: Observation of coherent transients in ultrashort chirped excitation of an undamped two-level system. *Phys. Rev. Lett.* **87**, art. no.-033001 (2001).
- Zare, R.N.: Laser control of chemical reactions. *Science* **279**, 1875-1879 (1998).

- Zeek, E., Maginnis, K., Backus, S., Russek, U., Murnane, M.M., Mourou, G., and Kapteyn, H.C.: Pulse compression by use of deformable mirrors. *Opt. Lett.* **24**, 493-495 (1999).
- Zeidler, D., Frey, S., Kompa, K.-L., und Motzkus, M.: Evolutionary algorithms and their application to optimal control studies. *Phys. Rev. A* **64**, art. no.-023420 (2001).
- Zeidler, D., Frey, S., Wohlleben, W., Motzkus, M., Busch, F., Chen, T., und Materny, A.: Optimal control of ground-state dynamics in polymers. *J. Chem. Phys.* **116**, 5231-5235 (2002).
- Zeidler, D., Hornung, T., Proch, D., und Motzkus, M.: Adaptive compression of pulses from a non-collinear OPA to <16fs by feedback controlled pulse shaping. *Appl. Phys. B* **70**, S125-S131 (Suppl.) (2000).
- Zhang, J.P., Inaba, T., Watanabe, Y., und Koyama, Y.: Sub-picosecond time-resolved absorption spectroscopy of all- trans-neurosporene in solution and bound to the LH2 complex from Rhodobacter sphaeroides G1C. *Chem. Phys. Lett.* **331**, 154-162 (2000).
- Zhu, L., Kleiman, V., Li, X., Lu, S.P., Trentelman, K., und Gordon, R.J.: Coherent laser control of the product distribution obtained in the photoexcitation on HI. *Science* **270**, 77-80 (1995).
- Zinth, W., Huppmann, P., Arlt, T., und Wachtveitl, J.: Ultrafast spectroscopy of the electron transfer in photosynthetic reaction centres: towards a better understanding of electron transfer in biological systems. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **356**, 465-476 (1998).

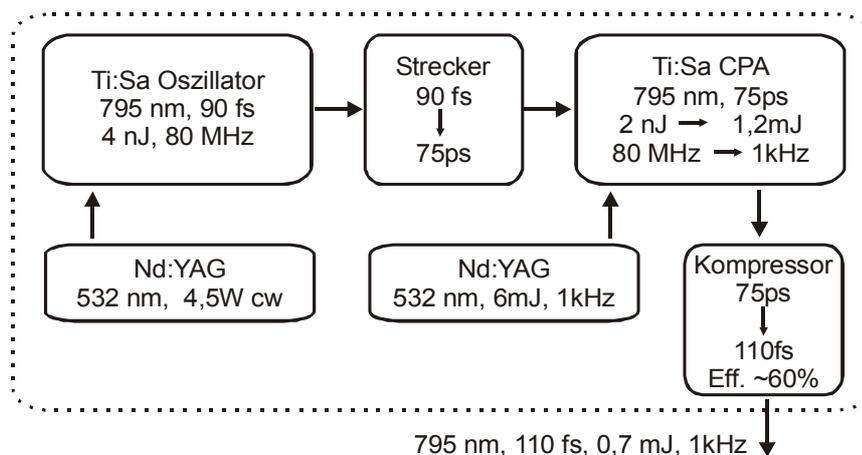


# Technischer Anhang

Zu Zwecken der Dokumentation werden im Folgenden die verwendeten Lasersysteme und sonstigen Werkzeuge kurz erläutert und deren wichtigste Kennzahlen festgehalten.

## Lasersysteme

Zentrales Werkzeug aller Experimente in der vorliegenden Arbeit sind Titan:Saphir Lasersysteme überwiegend kommerzieller Herkunft (Abbildung A.1). Deren Funktionsweise ist oft und ausführlich beschrieben worden (Diels, 1996): Im Wirtskristall Saphir hat das Titan-Ion  $Ti^{3+}$  ein enormes Verstärkungsprofil von ca. 660 bis 1100nm und Pumpbanden im Grünen, die mit einem verdoppelten Nd:YAG-Laser bei 532nm gepumpt werden, der wiederum mit Diodenlasern gepumpt wird. Im Oszillator werden nichtlineare Elemente in den Resonator eingeführt, die bei höheren Intensitäten prozentual mehr transmittieren (Kerr lens modelocking). Dadurch wird die Emission von Impulsen gegenüber cw Lasertätigkeit bevorzugt. Die Umlaufzeit des Impulses im Resonator (etwa  $2 \times 1,7$  m Länge) bestimmt die Repetitionsrate von 80MHz. Ein Impuls aus dem Oszillator ist die kohärente, phasenstarre Überlagerung von rund  $10^5$  longitudinalen Moden und hat typisch  $\sim 90$ fs



**Abbildung A.1** Titan:Saphir Lasersystem. Die Kennzahlen bezeichnen typische Werte von Zentralwellenlänge, Impulsdauer, Impulsenergie und Repetitionsrate. Der Oszillator und dessen Pumplaser sind im Spectra-Physics MaiTai eine bauliche Einheit. Strecker, Q-switch Nd:YAG (Orc1000) und CPA sind Teil des Clark CPA-1000 Systems. Der Kompressor ist Eigenbau.

Dauer bei  $\sim 11$  nJ Energie, von denen 4 nJ hochverstärkt werden.

Die Energie der unverstärkten Oszillatorimpulse ist für einige Experimente ausreichend, z.B. die nichtlinearen Fasern in Kapitel 2, aber nicht für die abstimmbare Spektroskopie in den anderen Kapiteln. Die Methode der Verstärkung ist 'chirped pulse amplification' (CPA): Ein Q-switch Nd:YAG Laser mit 6W Leistung bei 1kHz Repetitionsrate pumpt einen Titan:Saphir Kristall in einem zweiten Resonator. Die Impulse des Oszillators werden auf 75ps gestreckt, um die Optik mit niedriger Intensität zu schonen, und synchron mit dem Q-switch über eine Pockelszelle in den Verstärkungsresonator eingekoppelt. Der 'seed' Impuls gibt die Phasenbeziehung der Moden vor. Innerhalb weniger Umläufe hat der Impuls die Inversion abgeräumt, ist nun rund  $10^5$  fach energiereicher, und wird wieder ausgekoppelt. Nach Rekompensation stehen aus dem CPA typisch 110fs Impulsdauer bei 750-850nm Zentralwellenlänge, 12nm Spektrum, 0,7mJ Energie und 1kHz Repetitionsrate zur Verfügung.

Das Rauschen des Titan:Saphir Systems ist besser als 1% von Impuls zu Impuls. Die Stabilität über eine Woche, gemessen als Variation der spektralen Breite ab einer Stunde nach dem Anschalten, liegt bei  $\pm 0,4$  nm. Die Fourier-Transformation dieser restlichen Variation zeigt Komponenten im Bereich einer halben bis anderthalb Stunden, aber keine ausgeprägten Spitzen, die man bestimmten Störquellen zuordnen könnte. Die spektrale Breite folgt jedoch mit fast 2nm Amplitude dem Regelzyklus der Klimaanlage, sofern diese bei menschenwürdigen Temperaturen betrieben wird. Bedauerlicherweise müssen deshalb  $17^\circ$  als Normtemperatur hingenommen werden, bei denen die genannten  $\pm 0,6$  nm gewährleistet sind.

Abstimmbare Impulse im Sichtbaren werden mit hausgebauten nichtkollinearen optisch parametrischen Verstärkern (ncOPA) erzeugt (Riedle, 2000). In 1mm dickem  $0^\circ$  orientiertem Saphir wird mit wenigen  $\mu$ J der Fundamentalen Weißlicht erzeugt, das parametrisch verstärkt wird. In  $32,5^\circ$  orientiertem BBO können der sichtbare 'seed' mit dem 'pump' bei 400nm, beide waagrecht polarisiert, und der infrarote 'idler', senkrecht polarisiert, in einer nichtkollinearen aber ebenen Geometrie zur Phasenanpassung gebracht werden. Die Wellenlänge des Signals wird durch den zeitlichen Überlapp des Pumpimpulses mit dem gewünschten Ausschnitt des automatisch gechirpten Weißlichts gewählt, und der Winkel zwischen 'pump' und 'seed' und die Orientierung des Kristalls entsprechend optimiert. Typisch werden mit 1 oder 2mm dicken BBO-Kristallen und zwei Verstärkungsstufen einige  $\mu$ J Impulsenergie bei 490-600nm Zentralwellenlänge und 25-50nm Spektrum erreicht, was je nach Zentralwellenlänge etwa 30fs komprimierte Impulsdauer zulässt. Das Rauschen der ncOPAs beträgt, abhängig von der Justage, rund 4%.

In allen Experimenten zu Lichtsammelkomplexen wird der CPA ohne Wellenlängenselektion betrieben und der MaiTai Oszillator einfach auf das Maximum des CPA-Verstärkungsprofils bei 795nm gestimmt. Der CPA folgt dann der vorgegebenen Wellenlänge und die Justage ist weniger kritisch. Die Energie der verstärkten Impulse ist ausreichend, um zwei ncOPAs als sichtbare Pump- oder Probeimpulse, Weißlichtstrecken als Probeimpulse, und Entleerungsimpulse bei der Fundamentalen gleichzeitig zu betreiben.

Die Experimente des ersten Kapitels wurden mit einem Shaper-System vom MPQ an der Universität Toulouse durchgeführt. Das dortige Lasersystem ist ähnlich, aber nicht identisch zum beschriebenen. Der Oszillator ist Eigenbau, der Verstärker ein Spectra-Physics Spitfire. Der ncOPA ist wieder Eigenbau. Die verstärkten Impulse hatten bei 795nm Zentralwellenlänge und 8nm Spektrum eine Energie von 0,8mJ und 115fs Impulsdauer. Die Experimente des zweiten Kapitels entstanden mit einem Shaper-System vom MPQ an der Universität Bonn. Hier wurde lediglich ein Spectra-

Physics Tsunami Oszillator mit 800-880nm Zentralwellenlänge bei 12-8nm Spektrum, 120fs Impulsdauer und 6nJ Impulsenergie benötigt.

## Shaper

In allen der beschriebenen Experimenten, die geformte Impulse verwenden, kommen im 4-f-Shaper ausschließlich Flüssigkristall-Masken zum Einsatz. Andere mögliche Modulatoren sind für unsere Zwecke weniger geeignet: Akusto-optische Modulatoren haben den Vorteil verschwindender Wartezeiten für eine Umstellung der Phasenfunktion, aber den Nachteil sehr geringer Transmission (Dugan, 1997). Verformbare Spiegel können nur glatte Phasenfunktionen herstellen, und gar keine Amplituden filtern (Zeek, 1999). Es gibt auch das Modell eines Shapers ohne 4-f-Geometrie, wo ein einige cm langer akusto-optischer Kristall zugleich als dispersives Medium dient (Verluse, 2000). Der 'Dazzler' hat den Nachteil, nicht flexibel an verschiedene Impulsspektren und Wellenlängen anpaßbar zu sein. Die hier verwendeten Flüssigkristall-Masken (CRI) haben 128 Pixel pro Flüssigkristall, also 256 Parameter für Phase und Amplitude zusammen und benötigen 100ms, um auf einen neuen Spannungswert einzuschwingen.

Die im Kasten "Impulsformung mit dem Shaper" auf Seite 19 gezeigte gefaltete 4-f-Geometrie wurde durchweg eingesetzt. Der einzige Nachteil des kompakten Aufbaus mit der minimalen Anzahl zu justierender Elemente ist die Aberration der Zylinderspiegel, die nicht auf ihrer optischen Achse betrieben werden. Als Fokusgröße  $w$  einer Frequenzkomponente würde man in Abhängigkeit vom Strahlradius  $w_0$  vor dem Shaper erwarten

$$w = f \frac{\lambda}{\pi w_0} \frac{\cos \vartheta_{in}}{\cos \vartheta_{out}} \quad (\text{A.1})$$

mit den Einfallswinkel- und Ausfallswinkeln am ersten Gitter  $\vartheta_{in}$  und  $\vartheta_{out}$  (vgl. den Kasten "Impulsformung mit dem Shaper" auf Seite 19). Mit dem verwendeten Aufbau sollte  $w=35\mu\text{m}$  sein, man mißt aber, indem in der Fourier-Ebene eine Rasierklinge ins Spektrum gefahren wird,  $w=130\mu\text{m}$ . Man findet keine Abhängigkeit von den verwendeten Gittern oder von  $w_0$ , kann also die geometrischen Aberrationen als limitierenden Faktor identifizieren. Ideal wäre etwas weniger als ein Pixel, also  $w \leq 100 \mu\text{m}$ , jedoch nicht kleiner, weil sonst die Übergänge zwischen den Pixeln aufgelöst und Artefakte eingeführt würden (Wefers, 1995).

## Präparation der Lichtsammelkomplexe

Die Lichtsammelkomplexe werden in einer seifigen Pufferlösung präpariert, die eine Koagulation der isolierten Komplexe verhindert, und deren Rezeptur hier angegeben wird. Die Pufferlösung kann bei 25°C über Wochen aufbewahrt werden und wird wie folgt angesetzt:

240ml H<sub>2</sub>O demin.

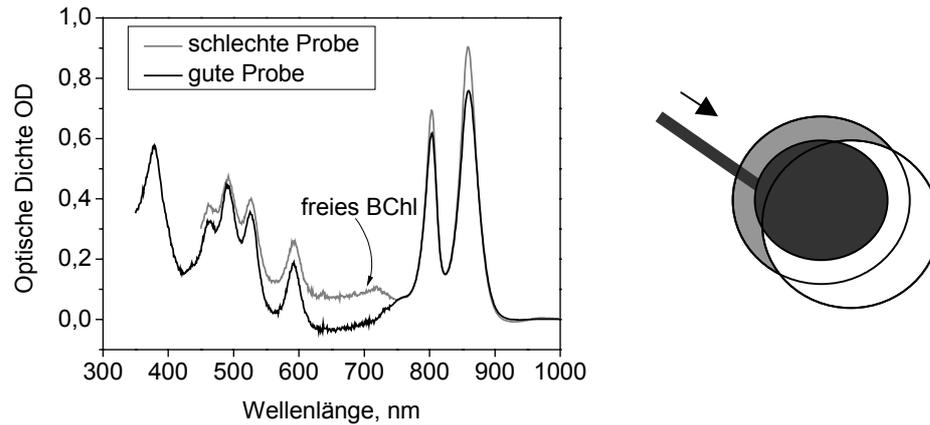
50mM Tris Puffer (Sigma T-6664: Für 250ml ein viertel Päckchen =3,85g)

mit HCl auf pH-Wert 8 einstellen.

Die rotierende Zelle braucht zum Befüllen nur etwa 200µl, und zuviel Überschuß will man wegen der wertvollen LH2s nicht verschwenden. Derart kleine Mengen lassen sich aber nicht vernünftig herstellen, man mischt deshalb in einem Eppendorf-Reagenzgefäß (Eppendorf 0030.125.150) erst den Puffer mit der Seife:

1ml Pufferlösung

3µl LDAO, was bei 30%iger LDAO (Lauryldimethylamin N-Oxid, Sigma



**Abbildung A.2** Probenpräparation der Lichtsammelkomplexe. Typische Absorptionsspektren und ein praktischer Tip zum Befüllen der Zelle.

40236) die gewünschte Konzentration 0,1% ergibt. Davon gibt man in ein neues Reagenzgefäß die benötigten 200µl und gibt etwa 20µl der tiefgefrorenen Mutterlösung LH2 dazu.

Im Reagenzgefäß sollte die Farbe deutlich rotbraun („Purpurbakterium“) aussehen, damit die dünne Zelle die gewünschte optische Dichte  $\sim 0,3-0,4$  (bei 495nm) hat. Zum Befüllen der Zelle werden zwei 1mm-Quarz-Substrate ohne Keil (Hellma Jena) mit 200µm Teflon-Ring dazwischen (Hr. Bauer, MPQ) leicht verschoben und die Lösung vom Spalt her hineingegeben. Alkohole, Aceton und andere Lösemittel können LH2 rasch zersetzen. Wichtigstes Zeichen intakter Komplexe ist die Abwesenheit der Absorption des freien BChl um  $700\pm 50\text{nm}$  (Abbildung A.2). Im rotierenden Halter dreht eine Motorspannung von  $U=8\text{V}$  um  $250\mu\text{m/ms}$  am Rand der Zelle, also um einen Strahldurchmesser zwischen den Laserimpulsen.

### Anpassung der Transienten

Die Software für die Auswertung der Transienten wurde in LabVIEW (National Instruments) geschrieben. Es wird eine analytische Form der Transienten  $P(t)$  benutzt, die voraussetzt, daß die Zerfallszeiten  $t_1^-, t_2^-$  mit dem relativen Beitrag  $A_1^-, 1-A_1^-$  wesentlich langsamer sind als die Anstiegszeiten  $t_1^+, t_2^+$ :

$$P(t) = \left[ A_1^+ \left( 1 - e^{-t/t_1^+} \right) + (1 - A_1^+) \left( 1 - e^{-t/t_2^+} \right) \right] \left[ A_1^- e^{-t/t_1^-} + (1 - A_1^-) e^{-t/t_2^-} \right] \quad (\text{A.2})$$

Mit den Parametern der Transienten in Carotinoiden ist die Näherung  $t^- \gg t^+$  gut gerechtfertigt und keine wesentliche Abweichung von einer numerischen Integration der Ratengleichungen (4.2) zu bemerken. Der Faltung mit der zeitlichen Auflösung des Experiments wird Rechnung getragen. Da er zur Hand war, wird der evolutionäre Algorithmus benutzt, um die besten Fitparameter zu finden (vgl. den Kasten "Evolutionäre Algorithmen" auf Seite 39). Ein Fit konvergiert trotz des scheinbaren Umwegs über die vielen Individuen und vielen Generationen etwa zehn mal schneller als in der kommerziellen Origin-Software (Microcal), wohl weil keine partiellen Ableitungen numerisch berechnet werden müssen.





## Danksagung

Viele Menschen haben zum Gelingen dieser Doktorarbeit durch Hilfsbereitschaft und Anfeuerung ganz wesentlich beigetragen. Besonders hervorheben möchte ich die Folgenden:

- Marcus Motzkus danke ich herzlich für die freundschaftliche Betreuung und die Einführung in die Welt der Kontrolle. Selten vergaß er, nach einer Konferenz ein Mitbringsel in Form einer neuen spannenden Kollaboration zu präsentieren.
- Prof. K.-L. Kompa danke ich für die Möglichkeit, am MPQ mit nie versiegenden Mitteln für Material und Kooperationsreisen zu promovieren, sowie für die großzügige Aussendung zu Konferenzen in halb Europa.
- Prof. W. Zinth danke ich für die schnelle Bereitschaft zur Übernahme des Zweitgutachtens.
- Jennifer Herek danke ich für die Initiation in die Femtobiologie. Unvergessen sind die während ihrer unzähligen Aufenthalte in Garching von ihr ausgegebenen noch unzähligeren Taxi-Pizzen und die besser nicht gezählten Margeritas.
- Tiago Buckup danke ich für die gemeinsame Eroberung der Carotinoide, sowie Hrvoje Skenderović, Jérôme Degert, Thomas Hornung, Thomas Witte, Lars Windhorn, Susanne Frey, Dirk Zeidler, Björn Heinz, Bernhard von Vacano, Jürgen Hauer, Janne Savolainen, Markus Mathys, Matthijs Groenewolt, Jake Yeston für die unterhaltsame Zusammenarbeit in Garching.
- Werner Fuß danke ich für hochnötige Nachhilfe in Chemie, und Detlef Proch für die stete Bereitschaft zu Unterstützung jedweder Natur.
- Der équipe toulousienne danke ich für die herzliche Aufnahme und die schöne Kooperation: Jérôme Degert, Béatrice Chatel und Bertrand Girard.
- Der Bonner Mannschaft danke ich für die nicht minder schöne Zeit in ihren Labors und Haralds Wohnung: Diana Türke, Jörn Teipel und Harald Gießen, deren Experimentierlust nicht einmal eine kollektive Grippe stoppen konnte.
- Den Glasgowern um Richard Cogdell danke ich für ihre stets verfügbaren, makellosen Proben, vor allem Hideki Hashimoto für die synthetischen Carotinoide und Alastair Gardiner für die extrahierten Lichtsammelkomplexe.
- Tomas Polivka danke ich für das freigebig überlassene Zeaxanthin.
- Henrik Sommer danke ich für Aufklärung über das Leben der Purpurbakterien.
- Der Technik und Verwaltung am MPQ ist besonders in den Personen von Karl Bauer, Werner Kaiser und Roswitha Fuß zu danken.

- Ich danke meinen Eltern für die ununterbrochene Teilnahme am Fortschritt in München trotz schwerer Zeiten in Berlin und hoffe, daß Zweifel am Wagemut von Vor-Veröffentlichungen nun langsam abflauen.
- Ich danke Doren für das unglaublichste Mitfiebern, fürs Dauerflittern, für die An- und Wegrufe, für ihren Sonnencharme, der über alle Launen des Karottenstraußes triumphiert.
- Ich danke unseren Angelbachtaler Eltern für die Charakter-Opels und inspirierende Erholung auf ihrem Sofa.

**Euch/Ihnen allen ein herzliches Dankeschön!**

PS: Und ohne die vorstehende Liste durch die Aufnahme von scheinbar Unbelebtem entwerten zu wollen, muß doch zu meiner persönlichen Erinnerung auch des allmorgendlich grübenden Berliner Bären an der A9 gedacht werden, sowie der treuen Dienste vom weißen Hai, von Maribalou, Asta und Yakumo.