

Teilprojekt B2      **Femtosekunden-Schwingungsspektroskopie zur ultraschnellen Dynamik von Protonen in der kondensierten Phase**

Teilprojektleiter:      **Prof. Dr. Thomas Elsässer**

Dienstanschrift:      **Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie, Max-Born-Str. 2 A, 12489 Berlin**

Kommunikation:      Tel.: 030 63921400, Fax: 030 63921409  
Email: elsasser@mbi-berlin.de

Fachgebiet und  
Arbeitsrichtung:      **Experimentalphysik, Ultrakurzzeitspektroskopie**

Keywords:              **Hydrogen bonds, ultrafast vibrational dynamics, femtosecond infrared spectroscopy**

### **Summary of results obtained during the first period 1998-2000**

During the first period, our work concentrated on

1. Stable sources for femtosecond pulses widely tunable in the infrared, techniques for pulse shaping in the mid-infrared spectral range,
2. Vibrational wavepackets in intramolecular hydrogen bonds in the electronic ground state,
3. Coherent dynamics and phase relaxation of O-H stretching excitations in hydrogen bonds.

For the spectroscopic studies, a new highly stable source was developed which provides mid-infrared pulses of  $\mu\text{J}$  energies at a 1 kHz repetition rate. The tuning range extends from 3 to 20  $\mu\text{m}$  with pulse durations between 80 and 150 fs. In parallel, we introduced a novel infrared source providing pulses with MHz repetition rate in the wavelength range from 7 to 20  $\mu\text{m}$ . This source served for the first demonstration of pulse shaping in the mid-infrared by difference frequency mixing of phase-shaped input pulses from a Ti:sapphire oscillator.

As a molecular model system, we studied the intramolecular O-H(D)...O hydrogen bond of phthalic acid monomethylester (PMME-H) and its deuterated analog (PMME-D), both in nonpolar solvents. Mid-infrared pump-probe measurements were performed in the range of the O-H(D) stretching band. We observed for the first time coherent wavepacket motion in a hydrogen bond by monitoring oscillatory transmission changes. The oscillations display a frequency of  $100\text{ cm}^{-1}$  in both the O-H...O and O-D...O bonds and a damping time of about 1 ps. They are superimposed on the incoherent transmission changes reflecting vibrational relaxation. A detailed analysis of the data demonstrates that the oscillations are due to the anharmonic coupling of the fast stretching motion and an underdamped out-of-plane mode of

low frequency, modulating the length of the hydrogen bond. Coherent excitation of this coupled oscillator system with a broadband femtosecond pulse covers several levels of the low-frequency mode and - thus - creates a wavepacket. This result represents the first direct evidence for this type of coupling scheme. It paves the way for the generation of tailored vibrational wavepackets, a key prerequisite for coherent control of nuclear motions. A similar behavior was found for the O-D stretching mode of 2-(2-deuteroxyphenyl)benzothiazol. First 3-pulse photon echo studies were performed on the O-H-stretching band of PMME-H to get insight into the relevant dephasing processes and the resulting homogeneous broadening. We observed a very short dephasing time  $T_2 \leq 100$  fs. Measurements of the echo peak shift show a fast decay on a 100 fs time scale followed by weak oscillations with  $100 \text{ cm}^{-1}$ , the frequency of the hydrogen bond mode.

### **Übersicht über die Ergebnisse aus den Jahren 1998 - 2000**

Die Arbeiten im Rahmen des Teilprojekts konzentrierten sich im Berichtszeitraums auf die

1. Realisierung stabiler Femtosekunden-Infrarotquellen mit breitem Durchstimmbereich, Entwicklung von Verfahren zur Impulsformung im mittleren Infrarot,
2. Erzeugung und Nachweis von Schwingungswellenpaketen in intramolekularen Wasserstoffbrücken im elektronischen Grundzustand,
3. Kohärente Dynamik und Phasenrelaxation von Schwingungsanregungen wasserstoffverbrückter O-H-Gruppen.

#### **1. Femtosekunden-Infrarottechnologie**

Zur Durchführung der spektroskopischen Experimente wurden neue hochstabile Femtosekunden-Infrarotquellen mit stark erweitertem Durchstimmbereich realisiert, die Impulsnachweismethoden verbessert und erstmals die Formung ultrakurzer Lichtimpulse im mittleren Infrarot demonstriert. Zur Erzeugung intensiver Impulse im mittleren Infrarot wurden - ausgehend von einem regenerativ nachverstärkten Ti:Saphirlaser - durch parametrische Verstärkung zunächst Signal- und Idlerimpulse im Wellenlängenbereich zwischen 1.2 und 2.4  $\mu\text{m}$  erzeugt. Durch phasenangepasste Differenzfrequenzmischung dieser Signal- und Idlerimpulse in einem dünnen GaSe- oder AgGaS<sub>2</sub>-Kristall ließen sich in einem zweiten Schritt Impulse mit Energien im Mikrojoule-Bereich erzeugen, die zwischen 3 und 20  $\mu\text{m}$  kontinuierlich durchstimmbar sind /KWR00/. Die Impulsdauern liegen dabei je nach

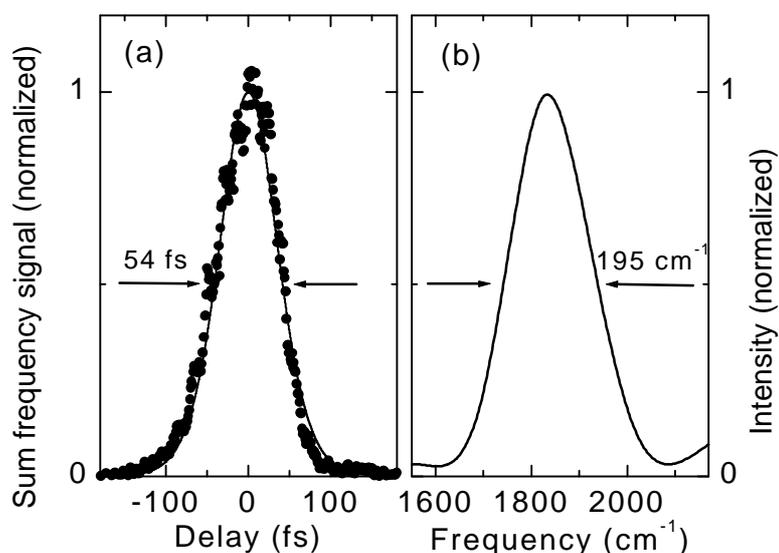


Abb. 1 (a) Autokorrelationsfunktion (Punkte) intensiver Infrarotimpulse bei einer Zentralwellenlänge von  $5.5 \mu\text{m}$  ( $1818 \text{ cm}^{-1}$ ). Aus der Anpassung für eine  $\text{sech}^2$ -förmige Impulseinhüllende (durchgezogene Linie) ergibt sich eine Impulsdauer von 54 fs. (b) Spektrum der Impulse. Mit einem Bandbreitenumfang von 0.32 sind die Impulse nahezu bandbreitebegrenzt.

Wellenlänge zwischen ca. 50 und 200 fs. In Abb. 1 sind als Beispiel die Autokorrelationsfunktion und das Spektrum von Impulsen mit einer Zentralwellenlänge von  $5.5 \mu\text{m}$  gezeigt. Mit einem Produkt aus Impulsdauer und spektraler Halbwertsbreite von 0.32 sind die Impulse nahezu bandbreitebegrenzt (theoretischer Wert für  $\text{sech}^2$ -förmige Impulse: 0.315). Durch Optimierung der parametrischen Differenzfrequenzerzeugung lassen sich die Energiefluktuationen der Impulse auf einen sehr niedrigen Wert von 0.2 % RMS reduzieren [1], womit eine hochstabile Lichtquelle mit einer Repetitionsrate von 1 kHz für empfindliche Messungen zur Verfügung steht.

Parallel wurde eine neuartige Infrarotlichtquelle mit Repetitionsraten im MHz-Bereich entwickelt. Hier werden Komponenten aus dem ca. 150 nm breiten Spektrum eines 12 fs-Impulses, der in einem (unverstärkten) Ti:Saphir-Oszillator erzeugt wird, in einem GaSe-Kristall zur Differenzfrequenz gemischt. Wie in Abb. 2 gezeigt, lassen sich die erzeugten Impulse durch Verändern des Phasenanpassungswinkels für den Mischprozess zwischen ca. 7 und  $22 \mu\text{m}$  durchstimmen [KSJ98,KEW99]. In Kombination mit dieser Lichtquelle wurde als phasenempfindliche Detektionsmethode das sog. elektrooptische Abtasten (electrooptic sampling) implementiert, welches eine direkte Messung des Feldverlaufes der Infrarotimpulse

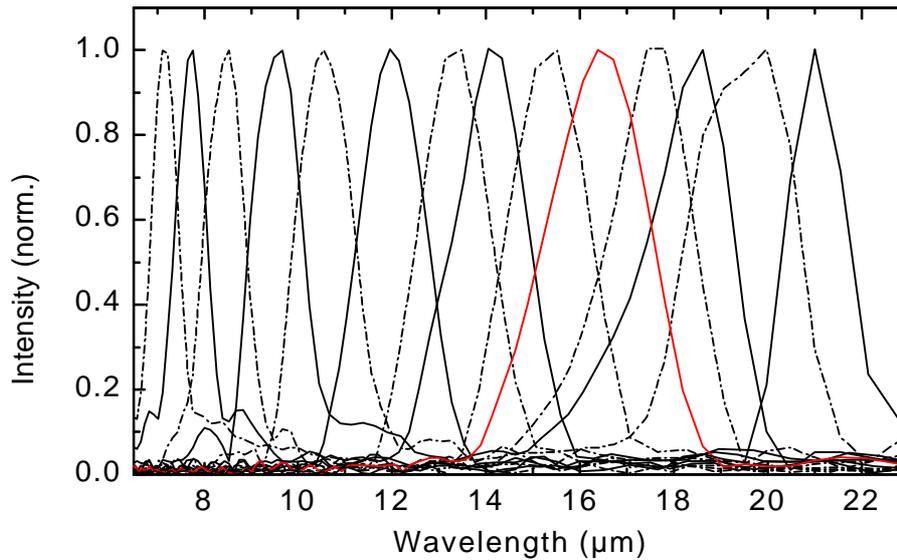


Fig. 2 Durchstimmbereich der Infrarotlichtquellen mit MHz-Repetitionsrate. Die Impulse wurden in einem 0.5 mm dicken GaSe-Kristall erzeugt, indem unterschiedliche Spektralkomponenten eines 12 fs Impulses aus einem gütegeschalteten Ti:Saphir-Oszillator zur Differenzfrequenz gemischt wurden.

gestattet /2/. Im oberen Teil der Abb. 3 ist der Feldverlauf eines Impulses mit einer Zentralwellenlänge von 14  $\mu\text{m}$  gezeigt. Die Feldeinhüllende besitzt eine Halbwertsbreite von ca. 300 fs, was einer Impulsdauer (Intensitätseinhüllende) von 200 fs entspricht.

Zur gezielten Formung von Impulsen im mittleren Infrarot wurde die hochrepetierende Quelle um einen Impulsformer /3/ erweitert, mit dem sich die Phase der Impulse aus dem Ti:Saphir-Oszillator definiert verändern lässt. Mit den so manipulierten Impulsen wird dann die Diffe-

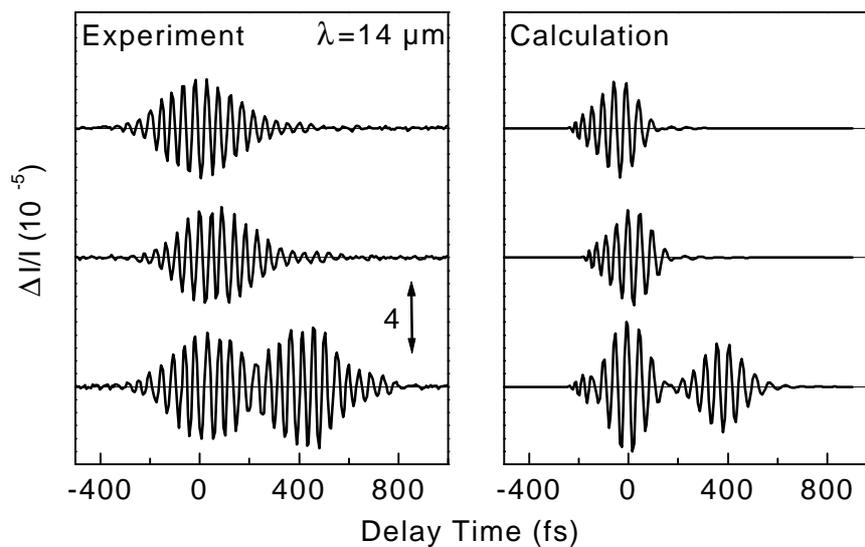
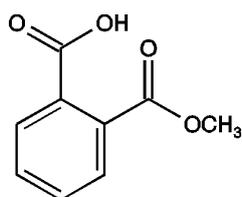


Fig. 3 Durch elektrooptisches Abtasten gemessener und berechneter Feldverlauf von Femtosekundenimpulsen bei einer Zentralwellenlänge von 14  $\mu\text{m}$  für verschieden geformte Ausgangsimpulse im nahen Infrarot.

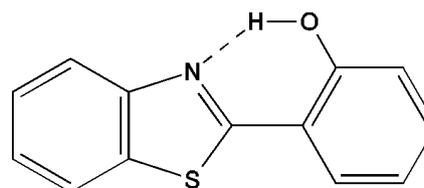
renzfrequenzmischung durchgeführt /EKW00/. Den im mittleren Teil der Abbildung 3 gezeigten Feldverlauf erhält man, wenn dem Eingangsimpuls aus dem Ti:Saphiroszillator zusätzlich eine lineare optische Phase aufgeprägt wird, die zu einer zeitlichen Verschiebung von 60 fs auf der Zeitachse führt. Im unteren Teil der Abb. 3 ist der Feldverlauf eines Impulspaars gezeigt, welches mit zwei um 60 fs gegeneinander verschobenen Impulsen des Ti:Saphirlasers erzeugt wurde. Eine Erläuterung des Feldverlaufs, der durch die Gruppengeschwindigkeitsdispersion des erzeugenden Impulspaars im nahen Infrarot beeinflusst ist, wird in Ref. /EKW00/ gegeben. Die hochrepetierende Femtosekunden-Infrarotquelle wurde mittlerweile erfolgreich in spektroskopischen Experimenten eingesetzt /4,5/. Für die Experimente im Rahmen des Teilprojekts wurden neue Aufbauten für zeitlich und spektral aufgelöste Anrege-Abtast-Messungen und 3-Impuls Photonecho-Experimente im mittleren Infrarot realisiert. In Kombination mit der bei einer Repetitionsrate von 1 kHz arbeitenden Lichtquelle sind damit hochempfindliche spektroskopische Experimente möglich.

## 2. Schwingungswellenpakete in intramolekularen Wasserstoffbrücken

Die Erzeugung von Schwingungswellenpaketen ist eine wesentliche Voraussetzung für die optische Kontrolle von Kernbewegungen und erfordert die optische Präparation einer kohärenten Überlagerung mehrerer Schwingungswellenfunktionen. Dies sollte hier in wasserstoffverbrückten Systemen im elektronischen Grundzustand durch kohärente Anregung mehrerer Niveaus der niederfrequenten Schwingungen erreicht werden, welche die Länge der Wasserstoffbrücke modulieren. Die Anregung sollte dabei im Infraroten über den O-H- oder O-D-Streckschwingungsfreiheitsgrad erfolgen, an den diese niederfrequenten Moden anharmonisch ankoppeln sollten. Zu Beginn unserer Untersuchungen lagen lediglich theoretische Arbeiten zur anharmonischen Schwingungskopplung vor /6/, nicht jedoch ein direkter experimenteller Nachweis niederfrequenter Schwingungswellenpakete und ihrer Dynamik im Ultrakurzzeitbereich.



(PMME-H)



(HBT-H)

Zunächst wurden umfangreiche Voruntersuchungen durchgeführt, in denen die stationären Schwingungsspektren potentiell geeigneter Wasserstoffbrückensysteme experimentell und durch Normalschwingungsberechnungen analysiert wurden. Als Modellsysteme für die zeitaufgelösten Experimente wurden Pthalsäure-Monomethylester (PMME) und 2-(2'-Hydroxyphenyl)-Benzothiazol (HBT), jeweils in protonierter (PMME-H, I und HBT-H, II) und deuterierter Form (PMME-D, HBT-D) ausgewählt. Beide Verbindungen bilden starke intramolekulare Wasserstoffbrücken zwischen einer O-H (in den deuterierten Analogen O-D)-Gruppe und einem O- (PMME) oder N- (HBT) Akzeptoratom aus. Die stationären O-D-Streckschwingungsbanden der beiden Moleküle sind in Abb. 4 gezeigt und weisen die für starke Wasserstoffbrücken typische Rotverschiebung und starke Verbreiterung gegenüber den Banden freier O-D-Gruppen auf. Die gepunkteten Kurven in Abb. 4 geben die Spektren der in den zeitaufgelösten Experimenten verwendeten Infrarotimpulse wieder.

Die nichtlineare Schwingungsabsorption wurde in spektral und zeitlich aufgelösten Anregungsabstastexperimenten mit einer Zeitauflösung von ca. 100 fs untersucht /SMD00a,SMD00b/. Der Abstastimpuls wurde nach der Wechselwirkung mit der Probe spektral zerlegt und mit einer HgCdTe-Detektorzeile registriert. In Abb. 5 sind Ergebnisse der Experimente an PMME-D zusammengefasst. Die Signale bei negativen Verzögerungszeiten und um den

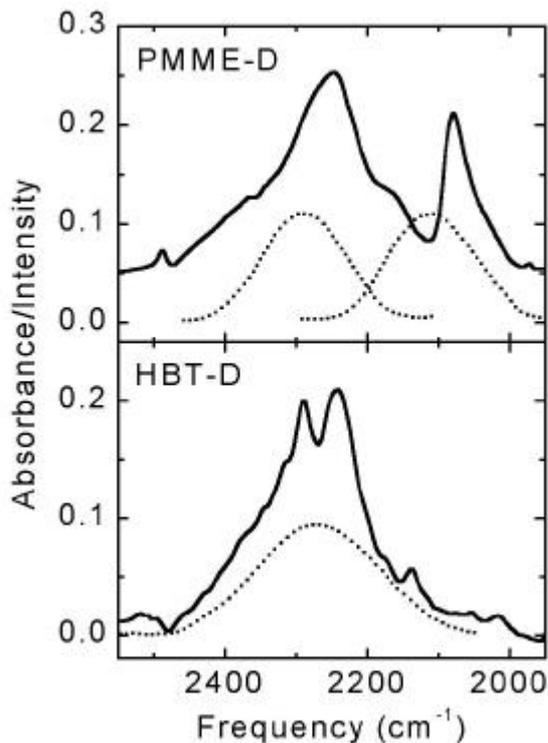


Abb. 4 Stationäre O-D-Streckschwingungsbanden von PMME-D und HBT-D, jeweils gelöst in C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (durchgezogene Linien). Die gepunkteten Linien zeigen die Spektren der in den Femtosekunden-Experimenten verwendeten Impulse.

Zeitnullpunkt sind auf den gestörten freien Induktionszerfall der resonanten optischen Polarisation und auf nichtlinear-optische Effekte im Lösungsmittel, etwa Kreuzphasenmodulation von Anrege- und Abtastimpuls zurückzuführen. Für positive Verzögerungszeiten größer als 300 fs dominiert die nichtlineare Änderung der Schwingungsabsorption, welche eine inkohärente und eine oszillatorische Komponente aufweist. Zunächst werden die inkohärenten Signale betrachtet. Nach Anregung bei  $2100\text{ cm}^{-1}$  (Abb. 5 A) beobachtet man eine Absorptionszunahme bei  $2028\text{ cm}^{-1}$ , die auf den Übergang vom  $\nu=1$ - in das  $\nu=2$ -Niveau der O-H-Streckschwingung zurückzuführen ist und mit einer Zeitkonstante von 430 fs, der Lebensdauer des  $\nu=1$ -Niveaus, zerfällt. Bei höheren Frequenzen des Abtastimpulses beobachtet man eine Absorptionsabnahme, die einen schnellen Zerfall mit 430 fs und eine langsamere nichtexponentielle Komponente aufweist, die auf einer Zeitskala von ca. 20 ps zerfällt. Nach Anregung bei  $2300\text{ cm}^{-1}$  wird ein insgesamt ähnliches Verhalten beobachtet (Abb. 5 B). Die Messung bei  $2315\text{ cm}^{-1}$  zeigt eine induzierte Absorption, d.h. eine transiente Blauverschiebung der O-D-Absorption, die auf der o.g. Zeitskala von 20 ps zerfällt.

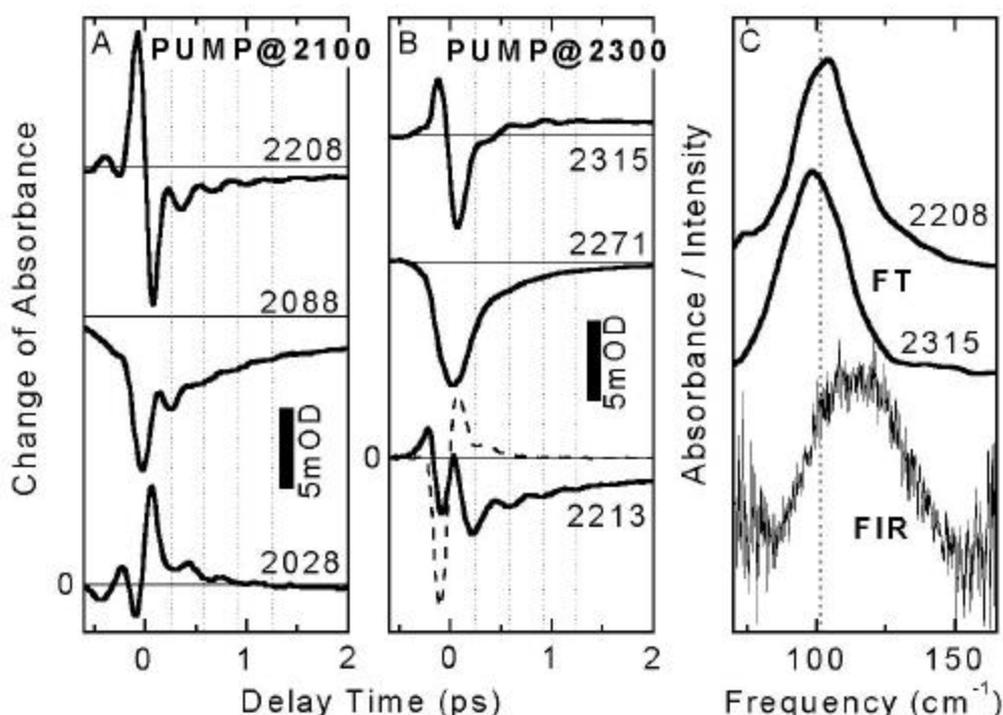


Abb 5. (A,B) Transiente Schwingungsabsorption von PMME-D in  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ . Die Änderung der Absorption bei verschiedenen Abtastfrequenzen ist gezeigt als Funktion der Verzögerungszeit nach Anregung bei (A)  $2100\text{ cm}^{-1}$  und (B)  $2300\text{ cm}^{-1}$ . Gestrichelte Kurve in (B): Lösungsmittelsignal. (C) Fouriertransformierte (FT) der oszillatorischen Signale bei  $2208$  und  $2315\text{ cm}^{-1}$  und stationäre Absorptionsbande von PMME im fernen Infrarot (FIR) um  $100\text{ cm}^{-1}$ .

Diese langsame Kinetik ist auf Schwingungsrelaxation und Energietransfer zum Lösungsmittel zurückzuführen.

Die oszillatorischen Signalkomponenten zeigen bei allen Spektralpositionen eine Periode von 330 fs, was einer Oszillationsfrequenz von  $100 \text{ cm}^{-1}$  entspricht. Die entsprechenden Fourierspektren in Abb. 5 (C) weisen eine Breite von ca.  $25 \text{ cm}^{-1}$  auf. Im gleichen Frequenzbereich besitzt PMME eine breite Schwingungsabsorptionsbande, deren Lage und Form auch durch ankoppelnde Lösungsmittelmoden beeinflusst sein könnte. Die Oszillationen lassen sich in den zeitaufgelösten Messungen über ein Zeitraumbereich von ungefähr 1 ps verfolgen, die Dämpfungszeitkonstante beträgt  $400 \pm 100$  fs. Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln und an der protonierten Verbindung PMME-H ergeben die gleiche Oszillationsfrequenz und ein sehr ähnliches Dämpfungsverhalten.

Die oszillatorischen Absorptionsänderungen sind auf die anharmonische Kopplung einer niederfrequenten Schwingungsmode an die hochfrequente O-D-Streckschwingung zurückzuführen. Durch die spektral breitbandige Femtosekundenanregung des O-D-Oszillators werden Wellenpakete im  $v=1$ - und  $v=0$ - über einen impulsiven Ramanprozess - im  $v=0$ -Niveau der O-D-Schwingung erzeugt, die Beiträge mehrerer Schwingungsniveaus der niederfrequenten Mode enthalten. Bei  $2028 \text{ cm}^{-1}$  dominiert in der gemessenen Absorptionsänderung die Dynamik im  $v=1$ -Zustand der O-D-Schwingung, d.h. die Oszillationen sind auf das Wellenpaket im  $v=1$ -Zustand zurückzuführen und werden mit der Lebensdauer dieses Zustands von 430 fs gedämpft. Zur Absorptionsabnahme bei den anderen Spektralpositionen tragen sowohl die nach Anregung reduzierte Absorption des  $v=0$ -Zustandes wie auch stimulierte Emission aus dem  $v=1$ -Zustand und damit die Wellenpakete im  $v=0$  und  $v=1$ -Zustand bei. Eine genauere Analyse der Dynamik und insbesondere der Phasen der Oszillationen zeigt, daß die spektrale Position der O-D-Streckbande transient ins Blaue verschoben und diese Position durch die niederfrequenten Wellenpakete moduliert wird /SMD00a/. Da die Spektralposition direkt mit der Stärke der Wasserstoffbrücke korreliert ist, entspricht diese Modulation einer periodischen Änderung der Bindungsstärke der Wasserstoffbrücke.

Um den mikroskopischen Charakter der niederfrequenten Bewegungen zu analysieren, wurden - in Kooperation mit dem Teilprojekt C1 (Manz/Gerber) - theoretische Berechnungen der Normalschwingungen und der anharmonischen Schwingungskopplungen durchgeführt. Diese ergeben eine starke Kopplung zwischen der O-D-Streckschwingungsmode und einer

out-of-plane-Mode der wasserstoffverbrückten Gruppen im Frequenzbereich um  $100\text{ cm}^{-1}$ , welche die Länge der Wasserstoffbrücke moduliert. Die reduzierte Masse dieser Schwingungsbewegung ändert sich beim Übergang von PMME-D zu PMME-H nur geringfügig ( $<1\text{ cm}^{-1}$ ), weshalb im Rahmen der Meßgenauigkeit die gleiche Frequenz beobachtet wird. Die Berechnungen zeigen, daß neben dieser niederfrequenten Mode weitere Schwingungen bei höheren Frequenzen an die O-D-Streckschwingung ankoppeln /7/. Die Frequenz dieser Schwingungen ist zu hoch, um innerhalb der Bandbreite der hier verwendeten Femtosekundenimpulse mehrere Schwingungsniveaus und damit Wellenpakete anzuregen. Deshalb ist der hier beobachtete oszillatorische Response durch die Mode bei  $100\text{ cm}^{-1}$  dominiert.

Experimente an HBT-D zeigen ein grundsätzlich ähnliches Verhalten. Im Bereich der O-D-Streckschwingungsbande werden niederfrequente Oszillationen über einen langen Zeitraum von 2.5 ps beobachtet (Abb. 6). Die Experimente deuten auf eine wesentlich kürzere Lebensdauer des  $v=1$ -Niveaus der O-D-Streckschwingung hin, so daß die oszillatorische Absorptionsänderung primär auf das durch impulsive Ramananregung erzeugte Wellenpaket im  $v=0$ -Zustand der O-D-Schwingung zurückzuführen ist. Eine Fourieranalyse der Daten ergibt das in Abb. 7 (untere Kurve) gezeigte Spektrum mit Maximum bei  $120\text{ cm}^{-1}$ . Diese Frequenz stimmt sehr gut mit einer im Resonanz-Ramanspektrum von HBT auftretenden Schwingungsbande überein (Abb. 7, obere Kurve) /8/. Diese Bande ist einer in-plane Schwingungsbewegung zuzuordnen, bei der sich die Thiazol-Einheit und die Hydroxyphenyl-Einheit von HBT gegeneinander bewegen und die Länge der Wasserstoffbrücke stark moduliert wird.

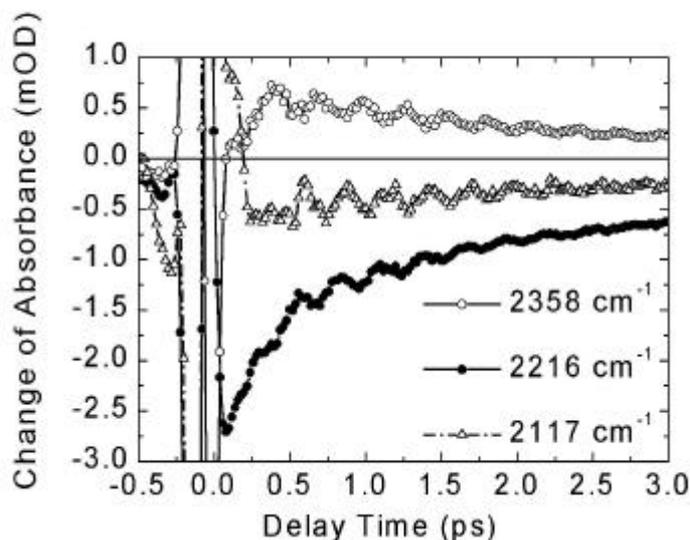


Abb. 6 Transiente Schwingungsabsorption von HBT-D in Toluol für drei unterschiedliche Frequenzkomponenten des Abtastimpulses.

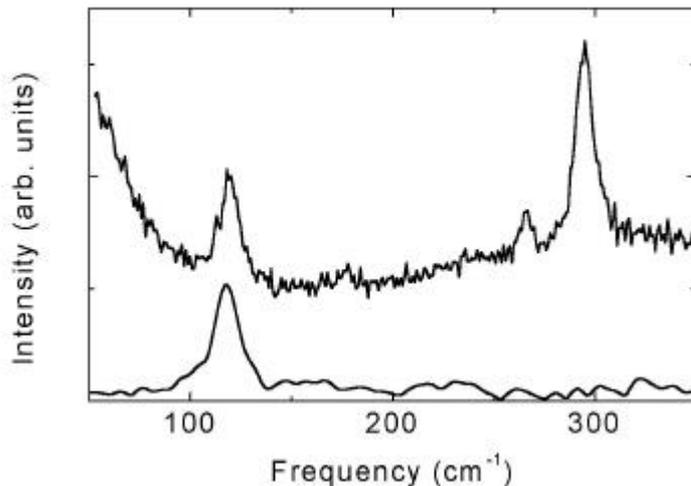


Abb. 7 Resonanz-Ramanspektrum von HBT im niederfrequenten Bereich (obere Kurve) und Fourierspektrum der in den Femtosekunden-Experimenten beobachteten kohärenten Oszillationen von HBT-D (untere Kurve).

Mit diesen Ergebnissen liegt der erste direkte experimentelle Nachweis für die anharmonische Kopplung hoch- und niederfrequenter Schwingungsfreiheitsgrade in einer Wasserstoffbrücke und die daraus resultierende Dynamik vor. Durch Anregung mit Femtosekunden-Impulsen lassen sich Wellenpakete präparieren, die Beiträge von mehreren Niveaus der niederfrequenten Mode enthalten und zu den beobachteten nichtstationären Oszillationen führen. Die Dämpfung dieser Oszillationen im Zeitbereich einiger Pikosekunden ist ausreichend langsam, um mit den verfügbaren Infrarotimpulsen von ca. 100 fs Dauer maßgeschneiderte kohärente Schwingungsanregungen zu erzeugen, welche zur optischen Kontrolle der Kernbewegungen benötigt werden. Das unterdämpfte Verhalten der niederfrequenten Mode steht im Gegensatz zu zahlreichen theoretischen Modellen, die in flüssiger Phase eine überdämpfte Dynamik niederfrequenter Moden postulieren.

Darüber hinaus zeigen unsere Ergebnisse, daß die Kopplung zwischen der hochfrequenten Streckschwingung und niederfrequenten Moden einen wichtigen Verbreiterungsmechanismus darstellt, der die spektrale Breite der Streckschwingungsbanden beeinflusst. In Übereinstimmung mit theoretischen Modellen [9-11] besteht das breite O-D-Absorptionsspektrum aus einer reinen Streckschwingungsbande sowie rot- und blauverschobenen Seitenbanden, die um jeweils ein Quant der niederfrequenten Moden verschoben sind. Jede dieser Komponenten weist eine zusätzliche Verbreiterung auf, weshalb die Gesamtbanden eine weitgehend glatte Einhüllende mit nur geringer Substruktur aufweisen.

#### 4. Kohärente Dynamik wasserstoffverbrückter O-H-Gruppen

Die Verbreiterung wasserstoffverbrückter O-H- und O-D-Gruppen und ihre mikroskopischen Mechanismen sind bisher unverstanden. Nichtlineare Photonecho-Methoden erlauben die Messung der Dephasierungsdynamik optischer Polarisierungen und damit eine Bestimmung homogener Verbreiterungsbeiträge. Im Rahmen des Projekts wurde ein Aufbau für 3-Impuls Photonechomessungen im Bereich der O-H- und O-D-Streckschwingungen realisiert. Erste Messungen wurden an der O-H-Streckschwingungsbande von PMME-H mit Impulsen bei  $3000\text{ cm}^{-1}$  durchgeführt, Ergebnisse sind in Abbildung 8 gezeigt. Aufgetragen ist die Stärke des abgebeugten Signals als Funktion der sog. Populationszeit  $T$  (Verzögerung des 3. Infrarotimpulses relativ zum zweiten) und der Polarisationszeit  $\tau$  (Verzögerung zwischen den Impulsen 1 und 2, welche das transiente Gitter erzeugen). Als Funktion von  $T$  finden wir eine Dynamik des erzeugten Populationsgitters, welche mit den Ergebnissen der Anrege-Abstastexperimente konsistent ist, d.h. eine Relaxation des  $v=1$  Niveaus der Schwingung mit einer Zeitkonstante von 430 fs, überlagert durch niederfrequente Oszillationen mit einer Fre-

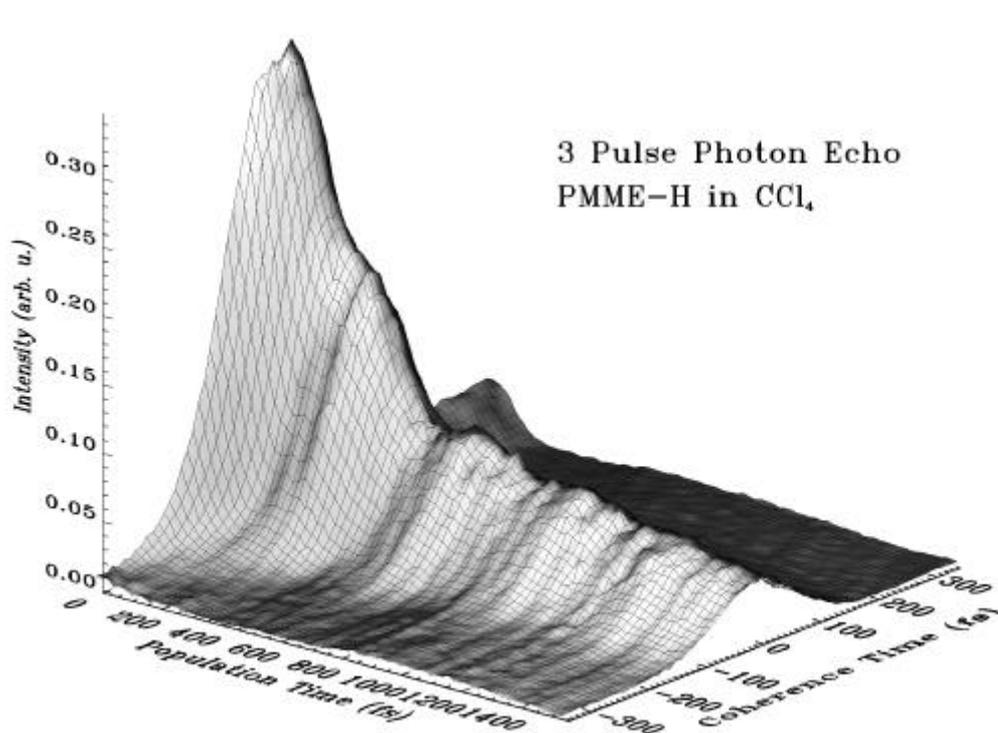


Abb. 8 Drei-Impuls-Photonechodaten für PMME-H. Aufgetragen ist das in die Richtung  $-\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2+\mathbf{k}_3$  abgebeugte Signal ( $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3$ : Wellenvektoren der Impulse) als Funktion der Populationszeit  $T$  und der Polarisationszeit (Kohärenzzeit)  $\tau$ .

quenz von  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Durch Variation von  $\tau$  lässt sich die Phasenrelaxation der resonant zum O-H-Übergang erzeugten kohärenten Polarisation studieren. Dabei findet man das folgende neue und unerwartete Ergebnis: Für eine Populationszeit  $T=0 \text{ fs}$  weist das kohärente Signal ein Maximum bei  $\tau=+50 \text{ fs}$  auf. Diese Verschiebung des Signalmaximums (Echo-Peak-Shift /12/), die direkt mit der Korrelationsfunktion des O-H-Übergangs korreliert ist, zeigt für größere Populationszeiten  $T$  einen schnellen Zerfall auf einer Zeitskala von ca.  $T=100 \text{ fs}$ , gefolgt von einer schwächeren (10 bis 20 % Amplitude) für eine Dauer von ca.  $1 \text{ ps}$  zu beobachtenden oszillatorischen Komponente, deren Frequenz identisch mit derjenigen der niederfrequenten Wasserstoffbrückenmode ist. Für festes  $T$  zeigt das Signal in Abhängigkeit von  $\tau$  einen schnellen Zerfall, aus dem sich eine Phasenkohärenzzeit  $T_2$  der hochfrequenten O-H-Streckschwingung in der Größenordnung von  $100 \text{ fs}$  ergibt, erheblich kürzer als für die niederfrequente gekoppelte Wasserstoff-brückenmode. Die entsprechende homogene Linienbreite des O-H-Übergangs beträgt ca.  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Der oszillatorische Beitrag zur Echo-Peak-Shift zeigt jedoch, daß eine an die niederfrequente Mode gekoppelte O-H-Polarisationskomponente mit längerem Phasengedächtnis existiert. Dieses Verhalten wird Gegenstand weiterer Experimente und theoretischer Simulationen sein.

### Literatur

- /1/ P. Hamm, R.A. Kaindl, J. Stenger, *Opt. Lett.* **25**, 1798 (2000)
- /2/ Q. Wu, X.C. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1285 (1997)
- /3/ A.M. Weiner, *Rev. Sci. Instrum.* **71**, 1929 (2000)
- /4/ R.A. Kaindl, M. Woerner, T. Elsaesser, D.C. Smith, J.F. Ryan, G.A. Farnan, M.P. McCurry, D. G. Walmsley, *Science* **287**, 470 (2000)
- /5/ F. Eickemeyer, R. A. Kaindl, M. Woerner, T. Elsaesser, S. Barbieri, P. Kruck, C. Sirtori, J. Nagle, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3254 (2000)
- /6/ Eine Übersicht findet sich in: O. Henri-Rousseau, P. Blaise, *Adv. Chem. Phys.* **103**, 1 (1998)
- /7/ G.K. Paramonov, H. Naundorf, O. Kühn, *Eur. Phys. J. D*, in press
- /8/ M. Pfeiffer, K. Lenz, A. Lau, T. Elsaesser, T. Steinke, *J. of Raman Spectrosc.* **28**, 61 (1997)
- /9/ Y. Maréchal, A. Witkowski, *J. Chem. Phys.* **48**, 3697 (1968)
- /10/ S. Bratos, *J. Chem. Phys.* **63**, 3499 (1975)

- /11/ G. Robertson, J. Yarwood, Chem. Phys. **32**, 267 (1978)  
/12/ G.R. Fleming, M. Cho, Annu. Rev. Phys. Chem. **47**, 109 (1996)

### **Eigene Veröffentlichungen im Rahmen des Teilprojekts**

- /KWR00/ R.A. Kaindl, M. Wurm, K. Reimann, P. Hamm, A.M. Weiner, M. Woerner, Generation, shaping and characterization of intense femtosecond pulses tunable between 3 and 20  $\mu\text{m}$ , J. Opt. Soc. Am. B **17**, 2086 (2000).  
/KSJ98/ R. A. Kaindl., D. C. Smith, M. Joschko, M. P. Hasselbeck, M. Woerner, T. Elsaesser, Femtosecond infrared pulses tunable from 9 to 18  $\mu\text{m}$  at 88 MHz repetition rate, Opt. Lett. **23**, 861 (1998).  
/KEW99/ R. A. Kaindl, F. Eickemeyer, M. Woerner, T. Elsaesser, Broadband phasematched difference frequency mixing of femtosecond pulses in GaSe: experiment and theory, Appl. Phys. Lett. **75**, 1060 (1999).  
/EKW00/ F. Eickemeyer, R. A. Kaindl, M. Woerner, T. Elsaesser, A. M. Weiner, Controlled shaping of ultrafast electric field-transients in the mid-infrared spectral range, Opt. Lett. **25**, 1472 (2000).  
/SMD00a/ J. Stenger, D. Madsen, J. Dreyer, E.T.J. Nibbering, P. Hamm, T. Elsaesser, Coherent response of hydrogen bonds in liquids probed by ultrafast vibrational spectroscopy, J. Phys. Chem. A, submitted  
/SMD00b/ J. Stenger, D. Madsen, J. Dreyer, E.T.J. Nibbering, P. Hamm, T. Elsaesser, Ultrafast coherent response of hydrogen bonds, in: *Ultrafast Phenomena XII*, T. Elsaesser, S. Mukamel, M.M. Murnane, N.F. Scherer (Eds.), (Springer, Berlin, 2000), p. 542-544.

