

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

Teilprojektleiter: **Dr. Erik T.J. Nibbering**

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

Kommunikation: Tel.: 030 63921477, Fax: 030 63921409
Email: nibberin@mbi-berlin.de

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 period 2001 - 2004

Our work concentrated on

1. the generation and detection of low-frequency vibrational wavepackets in intra- and intermolecular hydrogen bonds in the electronic ground state,
2. the ultrafast dynamics of coherent O-H stretching excitations of hydrogen bonds, and
3. anharmonic couplings and population relaxation of O-H stretch and bending vibrations in intermolecular hydrogen bonds.

Low-frequency wavepacket motions along hydrogen bonds were induced by femtosecond excitation of the O-H stretching mode. Due to the anharmonic coupling of the high-frequency stretching vibration and low-frequency hydrogen bond modes, this broadband excitation creates a quantum coherent superposition of several levels of the low-frequency mode and - thus - a periodic modulation of the hydrogen bond length. Such coherent motions occur in the frequency range between 50 and 200 cm^{-1} displaying decoherence times on the order of 1 ps. This behavior was observed for the first time for a variety of model systems in the liquid

phase, in particular for hydrogen bonded cyclic dimers of acetic acid. Acetic acid dimers show coherent motions along 3 modes at 50, 145 and 170 cm^{-1} , the latter two being hydrogen bond modes.

Coherent O-H stretching excitations in hydrogen bonds display a very fast dephasing in the femtosecond time domain as was demonstrated for the first time by 3-pulse photon echo experiments. In acetic acid dimers, multilevel coherences due to the anharmonic coupling of high and low-frequency modes result in complex vibrational quantum beats. A dephasing time of the O-H stretching mode of 200 fs was derived from photon echo data and comparative pump-probe measurements. The O-H stretching band shows a predominant homogeneous broadening. For HOD in D_2O , a model system for water, an even faster loss of coherence on the O-H stretching transition was observed. Detailed photon echo experiments and theoretical simulations demonstrate a fast initial decay of the frequency fluctuation correlation function in the sub-100 fs time domain, followed by slower spectral diffusion processes on a 0.5 to 20 ps time scale. The structural inhomogeneity of the extended hydrogen bonded network results in a substantial inhomogeneous broadening of the O-H stretching band.

Pronounced anharmonic couplings between the O-H stretching mode and the O-H bending and C-O stretching mode of acetic acid dimers are evident from femtosecond two-color pump-probe measurements. Such couplings dominate the nonlinear vibrational response, i.e., the transient vibrational spectra, whereas population transfers from the O-H stretching into the fingerprint modes play a minor role. Lifetimes of 200 fs and 250 fs are measured for the O-H stretching and bending mode, respectively.

Übersicht über die Ergebnisse aus den Jahren 2001 - 2004

Die Arbeiten im Rahmen des Teilprojekts konzentrierten sich im Berichtszeitraum auf

1. die Erzeugung und den Nachweis niederfrequenter Schwingungswellenpaketen in intra- und intermolekularen Wasserstoffbrücken im elektronischen Grundzustand,
2. die ultraschnelle Dynamik kohärenter Anregungen der O-H Streckerschwingung in Wasserstoffbrücken, und
3. anharmonische Kopplungen und Besetzungsrelaxationsprozesse von O-H Streck- und Biegeschwingungen in intermolekularen Wasserstoffbrücken.

1. Niederfrequente Schwingungswellenpakete in Wasserstoffbrücken

Kohärente Schwingungsbewegungen von Wasserstoffbrücken im elektronischen Grundzustand wurden in der ersten Förderperiode dieses Projekts zum ersten Mal beobachtet. Sie sind weiterhin Gegenstand der Arbeiten, die sich auf Wasserstoffbrücken in kondensierter Phase konzentrieren. Niederfrequente Bewegungen intramolekularer Wasserstoffbrücken lassen sich durch Femtosekunden-Infrarotanregung im Bereich der O-H oder O-D Streckschwingungsbanden induzieren und in Anrege-Abtastexperimenten in Echtzeit verfolgen. An unterschiedlichen Modellsystemen, die eine intramolekulare Wasserstoffbrücke mit wohldefinierter Bindungsgeometrie aufweisen, wurden Oszillationen im Frequenzbereich zwischen 100 und 200 cm^{-1} nachgewiesen, die auf periodische Bewegungen entlang einer Wasserstoffbrückenmode zurückzuführen sind, d.h. mit einer periodischen Modulation der Wasserstoffbrückenlänge verknüpft sind /SMD01,MSD02,MSD01,SMD02b/. Diese Oszillationen weisen eine Dämpfungszeit von 1 bis 2 ps auf. Der breitbandige Femtosekunden-Anregungsimpuls erzeugt eine kohärente Überlagerung mehrerer Zustände der niederfrequenten Mode, die anharmonisch an die O-H/O-D Streckschwingung ankoppelt. Im $\nu_{\text{OH}}=1$ Zustand der Streckschwingung wird ein solches Wellenpaket durch direkte Dipolanregung erzeugt, im $\nu_{\text{OH}}=0$ Zustand durch eine impulsive Ramananregung, welche durch den Streckschwingungsdipol resonant überhöht ist. Aufgrund der langsamen Dephasierung im Pikosekunden-Zeitbereich lassen sich mit geformten Infrarotimpulsen maßgeschneiderte Wellenpakete erzeugen, eine wichtige Voraussetzung für die optische Kontrolle von Kernbewegungen.

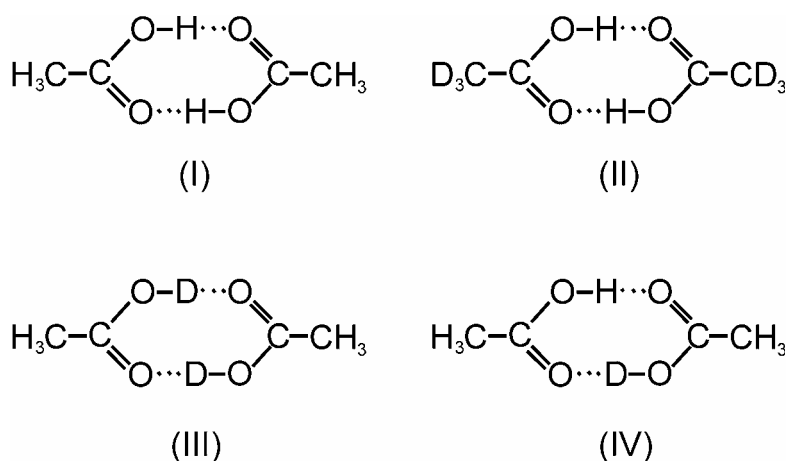


Abb. 1. Struktur der zyklischen Dimere der (I) Essigsäure, (II) methyldeuterierten Essigsäure, (III) hydroxyldeuterierten Essigsäure und (IV) gemischter Dimere mit einer O-H und einer O-D Gruppe.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden die Untersuchungen auf intermolekular verbrückte Systeme ausgedehnt. Als grundlegendes Modellsystem wurden in unpolarer flüssiger Umgebung (Lösungsmittel CCl_4) zyklische Essigsäuredimere (Abb. 1, Konzentration 0.1 bis ca. 1.0 M) studiert, in denen zwei Essigsäuremoleküle durch zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken mittlerer Stärke in einer planaren Geometrie verbunden sind /1/. Diese Bindungsgeometrie ist typisch für Carboxylsäuredimere und von Bedeutung für eine Reihe biologischer Systeme, etwa Glutamin- und Asparaginsäuren /2/. Über Essigsäuredimere liegen umfangreiche spektroskopische Daten für Gasphase und Flüssigkeit /3-6/ sowie theoretische Modelle zur Beschreibung der komplexen, in Abbildung 2 dargestellten O-H und O-D Streckschwingungsbanden vor /1,7-9/. Dennoch ist die komplexe Substruktur dieser Banden im Detail unverstanden, es existiert keine quantitative theoretische Beschreibung der linearen Schwingungsspektren.

Die nichtlineare Schwingungsabsorption wurde in spektral und zeitlich aufgelösten Anrege-Abtastexperimenten mit 100 fs Impulsen untersucht, deren Bandbreite ca. 150 cm^{-1} betrug /KWR00,HHN03a,HHN03b/. Der Abtastimpuls wurde nach der Wechselwirkung mit der Probe spektral zerlegt und mit einer HgCdTe-Detektorzeile registriert. In Abbildung 3 sind Ergebnisse der Experimente an hydroxydeutierten Dimeren (zwei identische O-D...O Wasserstoffbrücken) zusammengefasst /HHN03a/. Für positive Verzögerungszeiten, d.h. eine

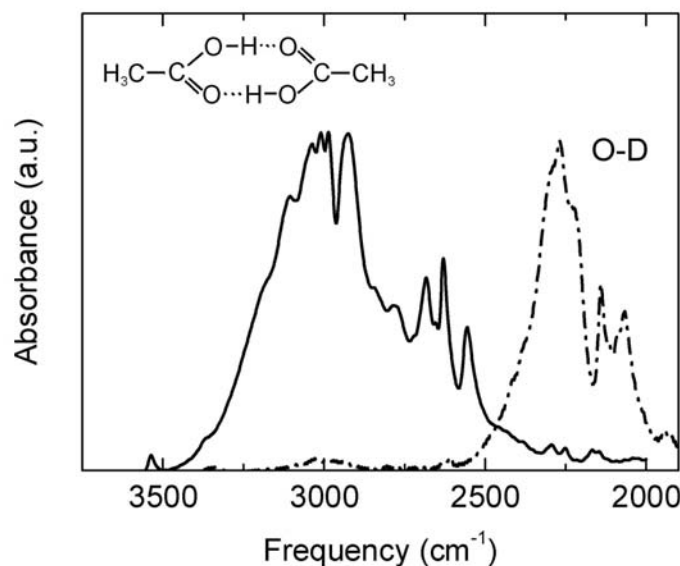


Abb. 2 Infrarotspektren zyklischer Essigsäuredimere: O-H Streckschwingungsbande (durchgezogene Linie) und O-D Streckschwingungsbande hydroxydeutierter Dimere (strichpunktierte Linie).

sequentielle Wechselwirkung der Probe mit Anrege- und Abtastimpuls zeigen die Absorptionsänderungen einen stetigen Verlauf, der von ausgeprägten Oszillationen überlagert ist. Das kontinuierlich verlaufende Signal ist auf inkohärente Prozesse der Besetzungsrelaxation und Energieumverteilung zurückzuführen, die im Abschnitt 3 dieses Berichts behandelt werden. Die oszillatorischen Absorptionsänderungen (Abb. 3 d-f) werden durch kohärente niederfrequente Schwingungsbewegungen verursacht wie in Ref. /HHN03a/ im Detail erläutert wird. Oszillatorische Signale, die durch die exzitonische Kopplung der beiden O-D Streckschwingungsozillatoren und die daraus resultierende Aufspaltung der gekoppelten $\nu_{\text{OH}}=1$ Zustände verursacht werden könnten, sind auf Grund der Symmetrieauswahlregeln für die entsprechenden O-D Streckschwingungsübergänge in einem Anrege-Abtastexperiment nicht beobachtbar /HHN03a/.

Die in Abbildung 4 gezeigten Fourierspektren der bei den verschiedenen Abtastfrequenzen beobachteten Oszillationen weisen drei prominente Frequenzkomponenten auf, eine Bande um 50 cm^{-1} und zwei eng benachbarte Banden bei 145 und 170 cm^{-1} . Die beiden höherfre-

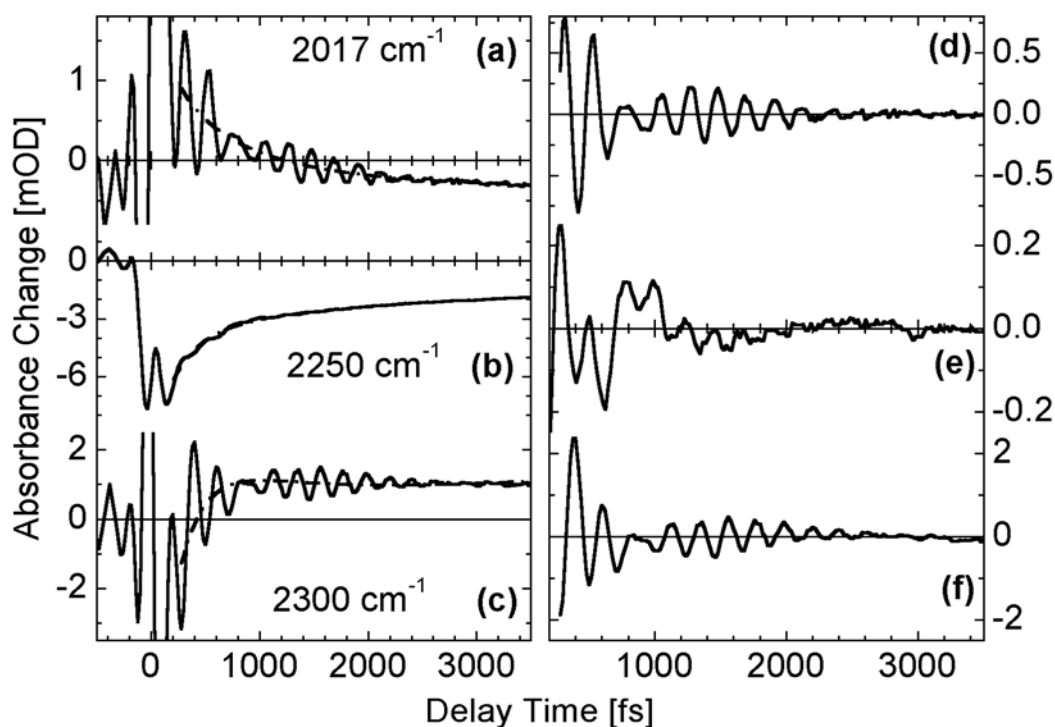


Abb. 3. (a)-(c) Änderung der O-D Streckschwingungsabsorption $\Delta A = -\log(T/T_0)$ für 3 Abtastfrequenzen als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Anregungs- und Abtastimpuls (T_0 , T : Transmission der Probe vor und nach Anregung). Der Anregungsimpuls war spektral bei 2270 cm^{-1} (Abb. c) oder 2150 cm^{-1} (Abb. a,b), zentriert. (d) - (f) Oszillatorische Absorptionsänderung nach Subtraktion der inkohärenten Dynamik.

quenten Frequenzkomponenten sind wesentlich stärker ausgeprägt als die 50 cm^{-1} Bande und Ursache der in den zeitaufgelösten Daten sichtbaren Schwebung. Die Essigsäuredimere (I) und (II), in denen die O-H Streckschwingung angeregt wurde, wie auch gemischte Dimere (z.B. IV) zeigen ein sehr ähnliches Verhalten mit nahezu identischen Frequenzen der oszillatorischen Absorptionsänderungen /HHN03b,EHH03/. Ein durch spontane Ramanstreuung an reiner hydroxydeuterierter Essigsäure bestimmtes niederfrequentes Schwingungsspektrum (Abb. 4 a) weist stark verbreiterte Banden mit Maxima bei ca. 50, 120 und 170 cm^{-1} auf /6/.

Die Zuordnung der in Abbildung 4 (a) gezeigten Schwingungsbanden zu niederfrequenten Moden wurde in der Literatur kontrovers diskutiert /6,10/. Deshalb wurden im Rahmen des Projekts Dichtefunktionalrechnungen durchgeführt, aus denen sich die Schwingungsmoden und anharmonischen Kopplungen des Essigsäuredimers ergeben. Danach ist die Bande bei 50 cm^{-1} auf die Torsion der CH_3 Gruppen zurückzuführen, d.h. eine Monomermode, während die Banden bei 145 und 170 cm^{-1} Wasserstoffbrückenschwingungen darstellen: Die 145 cm^{-1} Komponente ist der in-plane Dimer-Biegeschwingung zuzuordnen, bei der die beiden Monomere sich in der Ebene drehen, die 170 cm^{-1} Bande wird durch die

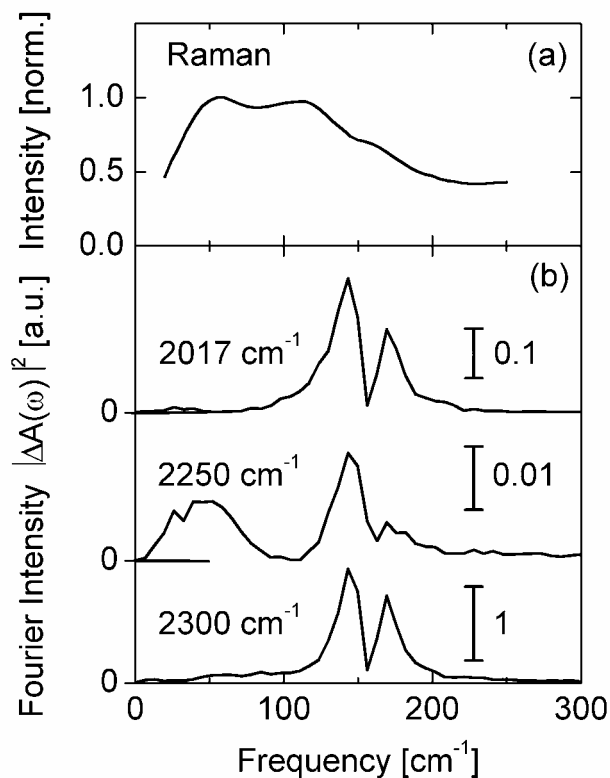


Abb. 4. (a) Ramanspektrum der niederfrequenten Moden reiner hydroxydeuterierter Essigsäure. (b) Fourierspektren der in den Abbildungen 3 (d-f) gezeigten oszillatorischen Absorptionsänderungen. Die Spektren sind relativ zueinander skaliert und zeigen drei Frequenzkomponenten bei 50, 145 und 170 cm^{-1} .

Dimerstreckschwingung hervorgerufen und ist mit einer Modulation des Monomerabstandes verbunden. Die Berechnungen ergeben, dass die beiden höherfrequenten Moden eine wesentlich stärkere anharmonische Kopplung an die O-H/O-D Streckschwingung aufweisen als die 50 cm^{-1} Mode, ein Ergebnis, das mit den experimentellen Befunden übereinstimmt. Die Kopplung der 120 cm^{-1} Mode, einer out-of-plane Bewegung des Dimers, an die O-H/O-D Streckschwingung ist laut Theorie vernachlässigbar klein und wird auch im Experiment nicht beobachtet.

In den hier zusammengefassten Untersuchungen wurden kohärente Bewegungen intermolekularer Wasserstoffbrücken erstmals beobachtet und analysiert. Auch in Dimeren können kohärente Bewegungen für einige Pikosekunden induziert werden, woraus sich neue Ansätze zur optischen Beeinflussung der intermolekularen Dynamik bis hin zu chemischen Prozessen, z.B. Wasserstofftransferprozessen ergeben sollten. Unsere Ergebnisse zeigen eindeutig, dass mehrere niederfrequente Moden ausgeprägte anharmonische Kopplungen an die O-H/O-D Streckschwingung aufweisen, ein Befund, dem in der theoretischen Modellierung der Streckschwingungsbanden Rechnung zu tragen ist.

2. Ultraschnelle Dynamik kohärenter Anregungen der O-H Streckschwingung in Wasserstoffbrücken

Die Verbreiterung der Streckschwingungsbanden wasserstoffverbrückter O-H- und O-D-Gruppen und ihre mikroskopischen Mechanismen waren bisher unverstanden. Nichtlineare Photonecho-Methoden erlauben die Messung der Dephasierungsdynamik optischer Polarisationen und geben Einblick in die Frequenzfluktuationskorrelationsfunktion. Damit wird insbesondere eine Trennung unterschiedlicher Verbreiterungsmechanismen möglich. Nach ersten Photonechoexperimenten an intramolekularen Wasserstoffbrücken /SMD02a/, die eine sehr schnelle Dephasierung im Zeitbereich weniger 100 fs ergaben, wurden systematische 3-Impuls-Photonechoexperimente durchgeführt an O-H Streckschwingungsanregungen von Essigsäuredimeren /HHD03/ und von HOD in D_2O , einem Modellsystem für Wasser /11,SMH01,SMH02/. Die experimentellen Ergebnisse wurden durch detaillierte theoretische Simulationen der Photonechosignale analysiert.

In Abbildung 5 (a) sind Photonechodaten dargestellt, die an Essigsäuredimeren mit einem O-H Oszillator (gemischte Dimere IV, durchgezogene Linie) und mit zwei identischen O-H..O Wasserstoffbrücken (I, strichpunktierte Linie) gemessen wurden. In den gemischten Dimeren

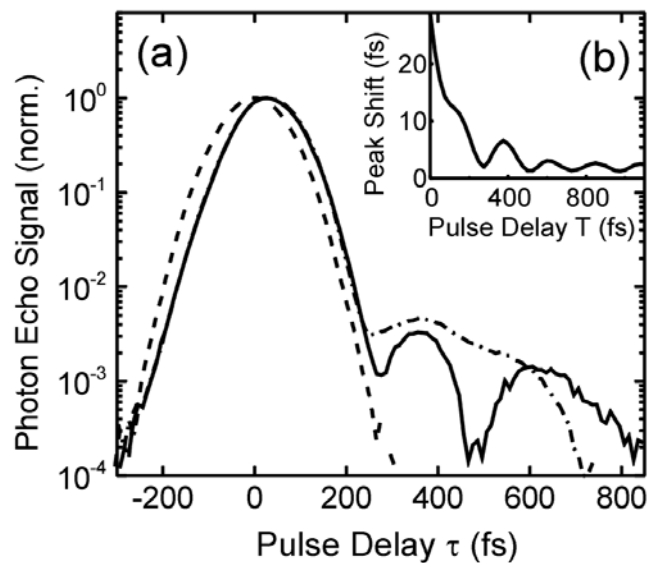


Abb. 5. (a) 2-Impuls Photonechodaten für Essigsäuredimere (strichpunktierte Linie) und gemischte Dimere (durchgezogene Linie). Das Photonechosignal ist aufgetragen als Funktion der Kohärenzzeit τ , der Verzögerungszeit zwischen dem ersten und zweiten Femtosekundeninfrarotimpuls (Maximum des Impulsspektrums bei 2940 cm^{-1}). Gestrichelte Linie: Photonechosignal des reinen Lösungsmittels CCl_4 , das der Kreuzkorrelation der Impulse folgt. (b) 3-Impuls-Photonecho-Peakshift, gemessen mit Essigsäuredimeren und Impulsen bei 2830 cm^{-1} . Die zeitliche Position des maximalen Photonechosignals auf der τ -Achse ist aufgetragen gegen die Populationszeit T , die Verzögerung zwischen dem zweiten und dem dritten Impuls im Photonechoexperiment.

existiert keine exzitonische Kopplung zwischen dem O-H und dem O-D Streckoszillator, was die theoretische Analyse der Ergebnisse erleichtert. Die mit einem zeitintegrierenden Detektor gemessenen Photonechosignale sind als Funktion der Kohärenzzeit τ , d.h. der Verzögerung zwischen dem ersten und dem zweiten Infrarotimpuls aufgetragen. Der dritte Impuls, der an dem von den beiden ersten Impulsen erzeugten Gitter gebeugt wird, ist gegenüber dem zweiten Impuls unverzögert (Populationszeit $T=0$), d.h. die Daten entsprechen einem 2-Impuls-Photonecho. Die gestrichelte Kurve gibt die Kreuzkorrelation der drei wechselwirkenden Impulse wieder.

Für beide Typen von Dimeren beobachtet man einen sehr schnellen Abfall des Signals über mehrere Größenordnungen, auf den schwächere Signalkomponenten folgen. Im Fall der gemischten Dimere treten zwei weitere Maxima des Signals auf. Die sog. 3-Impuls-Photonecho-Peakshift ist in Abbildung 5 (b) für Dimere mit zwei O-H...O Wasserstoffbrücken dargestellt. Dabei wird für unterschiedliche Populationszeiten, d.h.

Verzögerungen zwischen den zweiten und dritten Impuls, jeweils der Wert der Kohärenzzeit τ (Verzögerung zwischen Impuls 1 und 2) bestimmt, bei dem das Photonechosignal maximal ist. Der so erhaltene zeitliche Verlauf der Peakshift ist eng verwandt mit der Frequenzfluktuationskorrelationsfunktion des Systems [12]. Die Essigsäuredimere zeigen innerhalb der Kreuzkorrelationsfunktion einen schnellen Abfall der Peakshift auf sehr kleine Werte unter 10 fs und zu längeren Zeiten ein oszillatorisches Verhalten, das auf die anharmonisch angekoppelten niederfrequenten Moden zurückzuführen ist.

Spektral aufgelöste Anrege-Abtastexperimente liefern komplementäre Informationen über die Verbreiterungsmechanismen der O-H Streckschwingungsbande. In Abbildung 6 sind neben den stationären Spektren der beiden Dimertypen transiente Absorptionsspektren gezeigt. Die Absorptionsabnahme im zentralen Teil der Banden ist auf die Depopulation des $\nu_{\text{OH}}=0$ Zustandes und stimulierte Emission aus dem mit einer Zeitkonstante von 200 fs zerfallenden $\nu_{\text{OH}}=1$ Zustand zurückzuführen. Das Spektrum dieser Absorptionsänderung weist eine Serie spektraler Löcher auf, deren Position und Breite über einen Zeitbereich von bis zu 50 ps

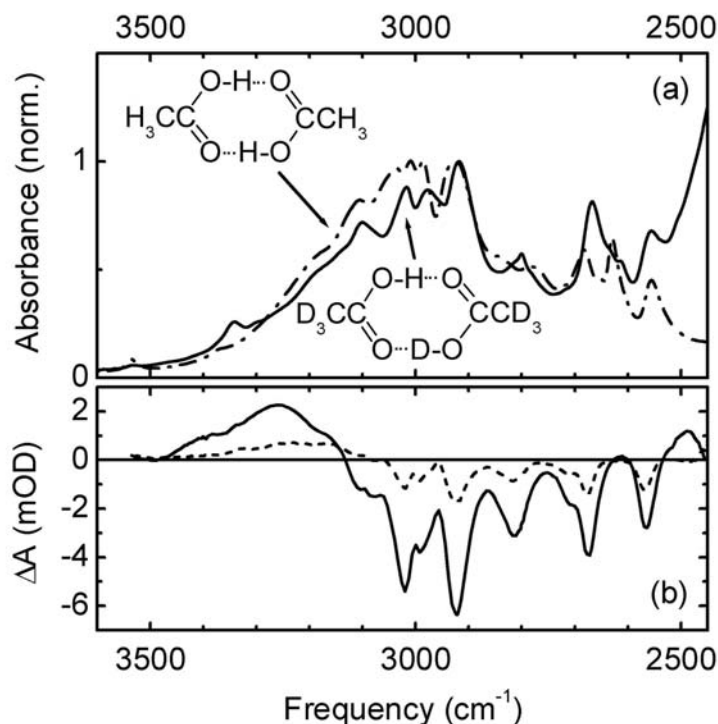


Abb. 6. (a) Stationäre O-H Streckschwingungsbanden des Essigsäuredimers (strichpunktierte Linie) und des gemischten Dimers (durchgezogene Linie). (b) In Anrege-Abtastexperimenten an Essigsäuredimeren (II) gemessene transiente Spektren für Verzögerungszeiten von 0.52 ps (durchgezogene Linie) und 10 ps (gestrichelte Linie). Die Absorptionsänderung $\Delta A = -\log(T/T_0)$ ist als Funktion der Abtastfrequenz aufgetragen.

unverändert bleiben. Dieses Verhalten zeigt, dass spektrale Diffusion und eine daraus resultierende inhomogene Verbreiterung der O-H Streckschwingungsbande von untergeordneter Bedeutung sind.

Der komplexe zeitliche Verlauf der Photonechosignale wird durch den Vielniveaucharakter der erzeugten Schwingungskohärenz verursacht: Auf Grund der anharmonischen Kopplung zwischen der O-H Streckschwingung und den oben diskutierten niederfrequenten Moden existieren innerhalb der O-H Bande Progressionen von Schwingungsübergängen, d.h. neben der reinen O-H Streckanregung treten Übergänge auf, bei denen mindestens ein Quant einer niederfrequenten Mode geändert wird. Die breitbandigen Femtosekunden-Infrarotimpulse überlappen spektral mehrere Progressionslinien und erzeugen deshalb eine Vielniveauekohärenz, die sich im Photonechosignal als Quantenschwebung äussert. Der zeitliche Verlauf der erzeugten Polarisation ist sowohl durch die Dephasierung der O-H Streckanregung als auch durch Dekohärenzprozesse der niederfrequenten Moden bestimmt, die - wie oben gezeigt - Dephasierungszeiten im Pikosekundenbereich aufweisen. Die vergleichsweise langsame Dephasierung der niederfrequenten Moden führt zu der in Abbildung 5 (a) gezeigten Wiederkehr des Photonechosignals bei langen Kohärenzzeiten τ .

Diese qualitative Interpretation der Ergebnisse wird durch die in Ref. /HHD03/ im Detail beschriebenen Modellrechnungen auf der Basis einer Dichtematrixtheorie bestätigt. Der für die gemischten Dimere gemessene zeitliche Verlauf wird gut durch Simulationen wiedergegeben, in denen zwei niederfrequente Moden bei 50 und 150 cm^{-1} anharmonisch an die O-H Streckschwingung ankoppeln. Für die Dephasierung der niederfrequenten Moden wurde eine Zeitkonstante von 1 ps angenommen, die Dephasierungszeit der O-H Streckschwingung wurde aus einer Analyse der Photonechodaten und der Anrege-Abtastspektren in Abbildung 6 ermittelt: Aus dem Verhältnis des maximalen Photonechosignals zum Signal bei Kohärenzzeiten $\tau \approx 600$ fs schätzt man eine obere Grenze für die O-H Dephasierungszeit von 200 - 250 fs ab. Andererseits ergibt die Frequenzbreite der spektralen Löcher in den Anrege-Abtastspektren eine untere Grenze von ca. 200 fs, d.h. die O-H Dephasierungszeit liegt um 200 fs. Die Abwesenheit spektraler Diffusion ist konsistent mit dem schnellen Zerfall der Photonecho-Peakshift auf sehr kleine Werte, d.h. die O-H Streckschwingungsbande ist überwiegend homogen verbreitert.

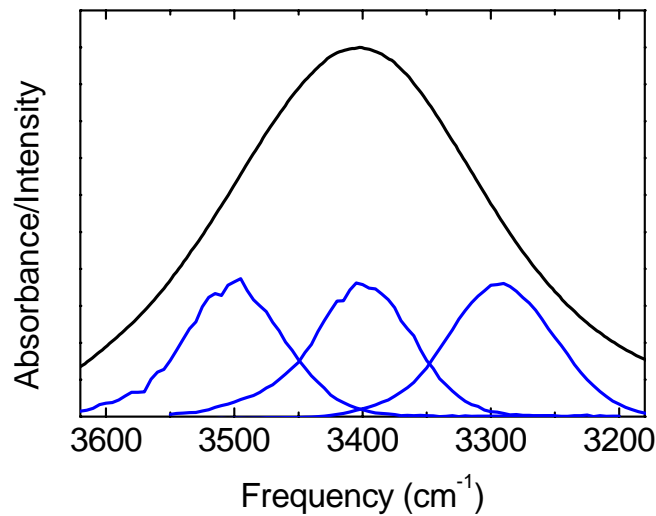


Abb. 7. Stationäre O-H Streckschwingungsbande von HOD in D_2O (Konzentration 0.2 M). Photonechoexperimente an unterschiedlichen Spektralpositionen wurden mit 100 fs Impulsen durchgeführt, deren Spektren im unteren Teil gezeigt sind.

Ein deutlich anderes Verhalten zeigt das zweite untersuchte System, HOD in D_2O . Die in Abbildung 7 gezeigte O-H Streckschwingungsbande weist einen glatten Verlauf ohne erkennbare Substruktur auf, der in der Literatur unter Einbeziehung von Femtosekunden-Anrege-Abtastmessungen in kontroverser Weise interpretiert wurde /13/: ausgehend von einer kontinuierlichen Verteilung von Bindungslängen in diesem ausgedehnten Wasserstoffbrückennetzwerk wurde eine kontinuierliche Verteilung von O-H Übergangsfrequenzen postuliert, d.h. eine vorwiegend inhomogene Verbreiterung der Bande. Andere Modelle gehen von wenigen lokal definierten Bindungsgeometrien und deshalb von einigen diskreten Übergangsfrequenzen aus /13/.

Ergebnisse des ersten Photonechoexperimentes an diesem System sind in Abbildung 8 gezeigt /SMH01/. Messungen wurden mit 100 fs Impulsen an 3 unterschiedlichen spektralen Positionen innerhalb der O-H Bande ausgeführt. Bei allen Spektralpositionen beobachtet man einen sehr schnellen Zerfall der Schwingungskohärenz mit Zeitkonstanten im Bereich von 30 bis 35 fs. Diese Zeitkonstanten sind um mehr als eine Größenordnung kürzer als die Besetzungsrelaxationszeiten der O-H Streckschwingung. Das Maximum des Photonechosignals tritt bei positiven Kohärenzzeiten τ auf, was auf einen inhomogenen Beitrag zur Verbreiterung der Schwingungsbande hindeutet. Über diese Messungen hinaus wurden detaillierte 3-Impuls-Photonechoexperimente durchgeführt, die in Ref. /SMH02/ beschrieben sind.

Zur Analyse der Photonechodaten wurden neben einem einfachen Blochmodell, in dem homogene und inhomogene Verbreiterung separiert sind, verschiedene Ansätze für die Frequenzfluktuationskorrelationsfunktion verwendet und Photonechosignale mit einem Dichtematrixformalismus ausgerechnet. Unabhängig vom verwendeten Modell ergibt sich ein durch Korrelationszeiten im 100 fs Bereich charakterisierter Kohärenzzerfall, auf den langsamere Prozesse der spektralen Diffusion im Zeitbereich zwischen ca. 0.5 und 20 ps folgen. Die extrem schnelle anfängliche Dephasierung ist direkt mit der in Wasserstoffbrücken stark erhöhten Anharmonizität des O-H Streckschwingungsoszillators verknüpft, der in der Lösung der fluktuierenden Kraft der Umgebung ausgesetzt ist. Auf Oxtoby und Hynes zurückgehende grundlegende Modelle führen die Modulation der Übergangsfrequenz des Oszillators durch diese fluktuierende Kraft als wesentlichen Mechanismus der Schwingungsdephasierung ein /14,15/. In einem harmonischen Oszillator tritt keine Frequenzmodulation durch die dominante lineare Kraft der Umgebung auf, weshalb niedrige Dephasierungsraten (lange Dephasierungszeiten) erwartet werden. Für

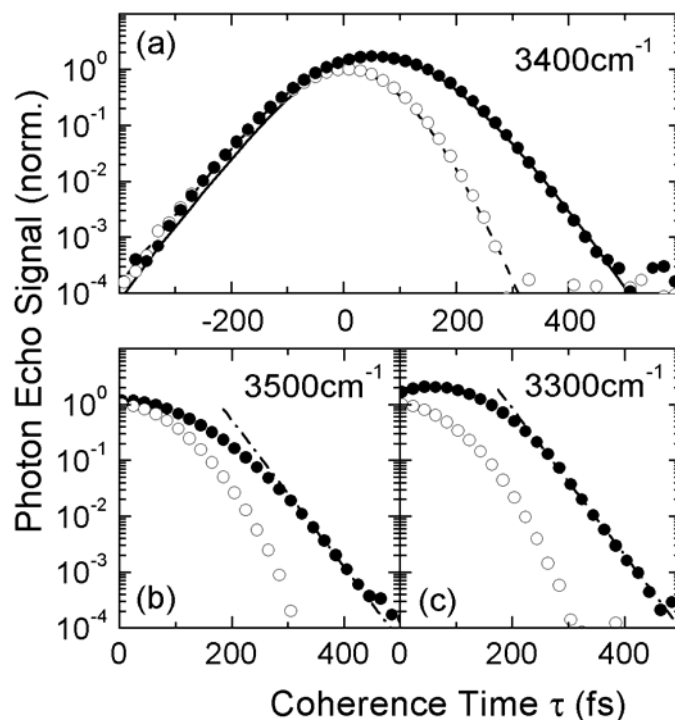


Abb. 8. Zwei-Impuls-Photonechodaten für HOD in D_2O , gemessen an den drei in Abb. 7 gezeigten Spektralpositionen. Die mit einem zeitintegrierenden Detektor nachgewiesenen Photonechosignale sind als Funktion der Kohärenzzeit τ (Verzögerungszeit zwischen Impuls 1 und 2) aufgetragen (Punkte). Die offenen Kreise zeigen die Kreuzkorrelation der Impulse. Die durchgezogene Kurve in Abb. (a) ist das Ergebnis einer Modellrechnung, in der die Photonechosignale und das stationäre Spektrum berechnet wurden.

anharmonische Oszillatoren führt die lineare Kraft zu einer Dephasierungsrate, die direkt proportional zur Anharmonizität ist und deshalb wesentlich höher als im harmonischen Fall. Vergleicht man die Anharmonizität des verbrückten O-H Oszillators von HOD mit derjenigen freier O-H Oszillatoren, erwartet man Dephasungsraten im Bereich von 10^{12} s^{-1} , in Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Verhalten. Neue Simulationen der Dephasierungsdynamik, die auf molekulardynamischen Modellen beruhen, bestätigen dieses physikalische Bild /16/. Auch im Fall der Essigsäuredimere stellt die fluktuierende Kraft der Umgebung den wesentlichen Dephasierungsmechanismus dar, allerdings treten spektrale Diffusionsprozesse nicht auf. Im Gegensatz zu HOD in D_2O ist die strukturelle und damit spektrale Inhomogenität der Essigsäuredimere vernachlässigbar.

Die hier beschriebenen Ergebnisse zeigen erstmals die schnelle Dephasierung kohärenter O-H Streckschwingungsanregungen in Wasserstoffbrücken, ein grundlegend neues unerwartetes Ergebnis. Nach unseren ersten Experimenten haben andere Gruppen diese Thematik von experimenteller /17,18/ und theoretischer Seite /16,19,20/ aufgegriffen /NEI03/. Gegenwärtig werden die experimentellen Methoden verfeinert und auf weitere wasserstoffverbrückte Systeme ausgedehnt. Die parallel dazu entwickelten theoretischen Konzepte und Simulationen gestatten teilweise eine quantitative physikalische Beschreibung der ultraschnellen Dynamik.

3. Kopplung und Relaxation von O-H Streck- und Biegeschwingungen

Zeitskala und Mechanismen der Besetzungsrelaxation von O-H und O-D Streckschwingungsanregungen sind ein weiterer Schwerpunkt unserer Arbeiten. Damit direkt verknüpft ist die allgemeinere Fragestellung welche anderen Schwingungsfreiheitsgrade an die Streckschwingung ankoppeln und welche dieser Freiheitsgrade durch die O-H Besetzungsrelaxation transient besetzt werden. Um unterschiedliche Schwingungen anregen und in ihrer Dynamik verfolgen zu können, wurde zunächst ein neues Experiment mit zwei unabhängigen synchronisierten Quellen für Femtosekunden-Infrarotimpulse aufgebaut. Anregungs- und Abtastimpulse von ca. 100 fs Dauer sind unabhängig voneinander im Frequenzbereich zwischen 800 und ca. 3800 cm^{-1} durchstimmbare. Durch Optimierung der Apparatur gelang es, in diesen Zweifarbenexperimenten die gleiche hohe Nachweisempfindlichkeit für Absorptionsänderungen (ca. 0.1 mOD) zu erreichen wie in den bisherigen Messungen mit einer Infrarotquelle. Die Zeitauflösung der Zweifarbenexperimente beträgt 100 fs.

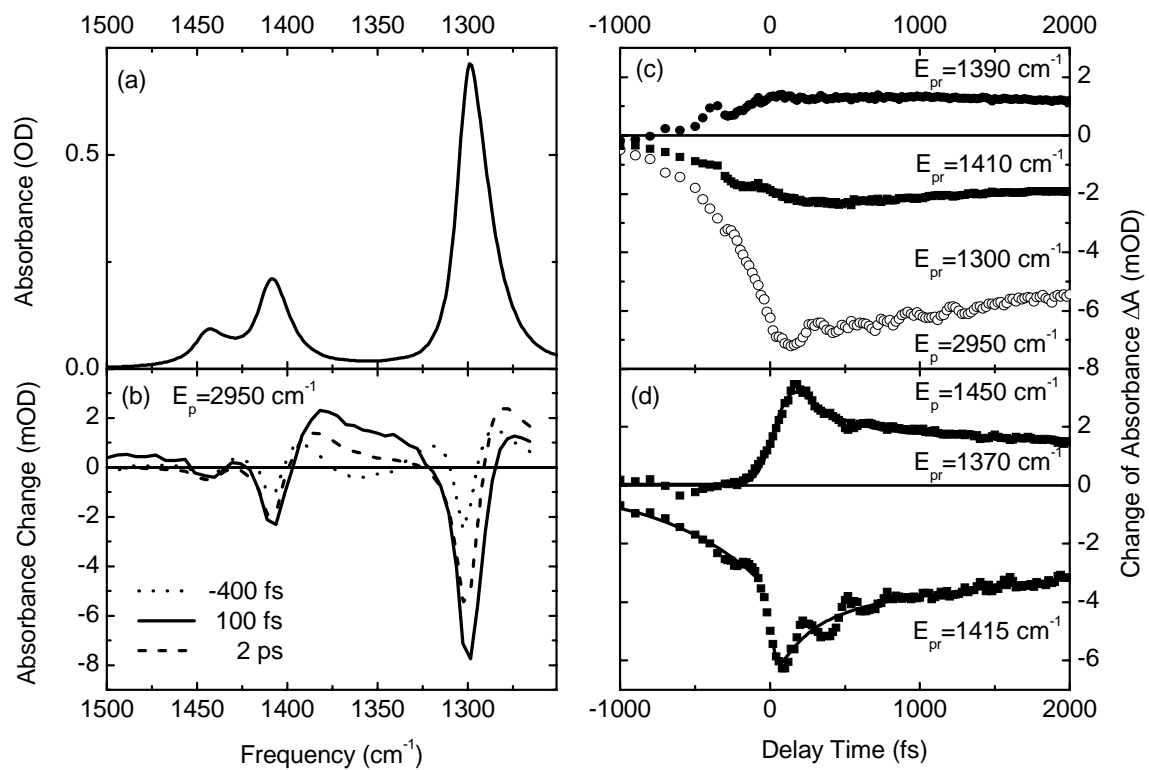


Abb. 9. (a) Stationäre Absorption der O-H Biegeschwingung bei 1415 cm^{-1} und der C-O Streckschwingung bei 1300 cm^{-1} . (b) Transiente, nach Anregung der O-H Streckschwingung bei 2950 cm^{-1} beobachtete Spektren. (c) Zeitlicher Verlauf der Absorptionsänderungen bei den angegebenen Abtastfrequenzen nach Anregung der O-H Streckschwingung bei 2950 cm^{-1} . (d) Zeitaufgelöste Absorptionsänderungen nach direkter Anregung der Biegeschwingung.

Mit dieser Anordnung wurden Relaxation und Kopplungen von O-H Streckschwingungsanregungen in Essigsäuredimeren untersucht /HHN03c/. Nach Anregung des $\nu_{\text{OH}}=0\rightarrow 1$ Übergangs wurde zunächst die Absorptionzunahme im Bereich des $\nu_{\text{OH}}=1\rightarrow 2$ Übergangs zeitaufgelöst verfolgt. Aus dem Abfall dieses Signals ergibt sich direkt eine Besetzungslbensdauer des $\nu_{\text{OH}}=1$ Zustandes von 200 fs, die wesentlich kürzer ist als die indirekt abgeschätzten Literaturwerte von mehreren Pikosekunden. Schwerpunkt der Zweifarbenexperimente war der Nachweis anharmonischer Kopplungen zwischen der O-H Streckschwingung und Moden im sog. Fingerprintbereich, insbesondere der O-H Biegeschwingung bei 1415 cm^{-1} und der C-O Streckschwingung bei 1300 cm^{-1} (stationäre Spektren in Abb. 9 a). Bei Anregung der O-H Streckschwingung beobachtet man für beide Moden ausgeprägte Änderungen der Schwingungsabsorption. Die transienten Spektren in Abbildung 9 (b) zeigen eine Absorptionsabnahme im Bereich der stationären Bande und eine

rotverschobene Absorptionszunahme. Zeitaufgelöste Messungen sind in Abbildung 9 (c) dargestellt. Zu negativen Verzögerungszeiten - hier wechselwirkt die Probe zuerst mit dem Abtast- dann mit dem Anregungsimpuls - beobachtet man einen Anstieg, der durch den gestörten freien Induktionszerfall der durch den Abtastimpuls erzeugten Polarisation hervorgerufen wird. Absorptionsab- und zunahme zeigen ein sehr ähnliches Zeitverhalten, das bei positiven Verzögerungszeiten durch eine langsame Abnahme bestimmt ist, die sich über ca. 30 ps erstreckt. Um den Mechanismus dieser Absorptionsänderungen aufzuklären, wurden vergleichende Experimente mit direkter Anregung der Biegeschwingung durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 9 (d) gezeigt sind. Hier findet man zu frühen positiven Verzögerungszeiten einen schnellen Abfall der Signale mit einer Zeitkonstante von ca. 250 fs, auf den eine Pikosekundenkomponente ähnlich der nach O-H Streckanregung gefundenen folgt.

Die Störung des freien Induktionszerfalls der Fingerprintmoden durch die Anregung der O-H Streckschwingung zeigt eindeutig, dass zwischen diesen Schwingungen eine (anharmonische) Kopplung besteht. In den transienten Spektren (Abb. 9 b) führt diese Kopplung zu frühen Zeiten zu einer Rotverschiebung der beiden Fingerprintmoden. Nach der Depopulation der O-H Streckschwingung, die durch die $\tau_{\text{OH}}=1$ Lebensdauer von 200 fs charakterisiert ist, wird die weiterhin vorhandene Rotverschiebung durch andere ankoppelnde Moden verursacht. Letztere werden durch die Relaxation der O-H Streckschwingung und/oder nachfolgende Umverteilungsprozesse bevölkert. Das Verschwinden der Rotverschiebung auf der Pikosekundenzeitskala ist auf den Energietransfer in das umgebende Lösungsmittel und die damit verbundene Rückkehr der Schwingungsbesetzungen zu ihren Gleichgewichtswerten bestimmt. Die gemessenen Absorptionsänderungen sind also im wesentlichen durch anharmonische Kopplungen unterschiedlicher Moden bestimmt. Eine direkte Besetzung der O-H Biegeschwingung durch die Relaxation der O-H Streckschwingung ist hingegen von untergeordneter Bedeutung wie in Ref. /HHN03c/ ausführlich diskutiert wurde. Besetzungseffekte würden zu einer unterschiedlichen Kinetik von Absorptionszu- und abnahmen führen und müssten insbesondere eine kinetische Komponente mit der hier erstmals gemessenen Lebensdauer der Biegeschwingung von 250 fs aufweisen.

Aus den bisherigen Experimenten kann der genaue Relaxationspfad der O-H Streckbesetzung noch nicht erschlossen werden. Hierzu sind Mehrfarbenexperimente an weiteren Fingerprintmoden und an gemischten Dimeren geplant, in denen auch neuartige Infrarotquellen /RSW03/ eingesetzt werden sollen.

Literatur

- /1/ Y. Marechal, A. Witkowski, *J. Chem. Phys.* **48**, 3697 (1968).
- /2/ T.E. Creighton, *Proteins: Structures and Molecular Properties*, New York, 1992.
- /3/ M. Haurie, A. Novak, *J. Chim. Phys.* **62**, 137 (1965).
- /4/ J.E. Bertie, K.H. Michaelian, *J. Chem. Phys.* **77**, 5267 (1982).
- /5/ Y. Fujii, H. Yamada, M. Mitzuta, *J. Phys. Chem.* **92**, 6768 (1988).
- /6/ O. Faurskov Nielsen, P.A. Lund, *J. Chem. Phys.* **78**, 652 (1983).
- /7/ Y. Maréchal, *J. Chem. Phys.* **87**, 6344 (1987).
- /8/ O. Henri-Rousseau, P. Blaise, *Adv. Chem. Phys.* **103**, 1 (1998).
- /9/ C. Emmeluth, M.A. Suhm, D. Luckhaus, *J. Chem. Phys.* **118**, 2242 (2003).
- /10/ T. Nakabayashi, K. Kosugi, N. Nishi, *J. Phys. Chem. A* **103**, 8595 (1999).
- /11/ H.J. Bakker, in: T. Elsaesser, H.J. Bakker (Eds.), *Ultrafast hydrogen bonding dynamics and proton transfer processes in the condensed phase*, Kluwer, Dordrecht 2002, p.31.
- /12/ W. deBoeij, M.S. Pshenichnikov, D.A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **253**, 53 (1996).
- /13/ R. Laenen, K. Simeonidis, A. Laubereau, *J. Phys. Chem. B* **106**, 408 (2002).
- /14/ D.W. Oxtoby, D. Levesque, J.-J. Weis, *J. Chem Phys.* **68**, 5528 (1978).
- /15/ R. Rey, J.T. Hynes, *J. Chem. Phys.* **108**, 142 (1998).
- /16/ A. Piryatinski, C.P. Lawrence, J.L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **118**, 9664 (2003).
- /17/ S. Yeremenko, M.S. Pshenichnikov, D.A. Wiersma, *Chem. Phys. Lett.* **369**, 107 (2003).
- /18/ C.J. Fecko, J.D. Eaces, J.J. Loparo, A. Tokmakoff, P.L. Geissler, *Science* **302**, 1698 (2003).
- /19/ A. Piryatinski, C.P. Lawrence, J.L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **118**, 9672 (2003).
- /20/ R. Rey, K.B. Moller, J.T. Hynes, *J. Phys. Chem. A* **106**, 119933 (2002).

Eigene Veröffentlichungen im Rahmen des Teilprojekts

- /SMD01/ 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* **105**, 2929 (2001).

- /MSD02/ D. Madsen, J. Stenger, J. Dreyer, P. Hamm, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, Femtosecond mid-infrared pump-probe study of wave packet motion in a medium-strong intramolecular hydrogen bond, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **75**, 909 (2002).
- /MSD01/ D. Madsen, J. Stenger, J. Dreyer, E. T. J. Nibbering, P. Hamm, T. Elsaesser, Coherent vibrational ground-state dynamics of an intramolecular hydrogen bond, *Chem. Phys. Lett.* **341**, 56 (2001).
- /SMD02b/ J. Stenger, D. Madsen, J. Dreyer, E. T. J. Nibbering, P. Hamm, T. Elsaesser, Ultrafast dynamics of hydrogen bonds in the liquid phase: Vibrational quantum beats and dephasing, in: *Femtochemistry and Femtobiology*, A. Douhal, J. Santamaria eds. (World Scientific Singapore 2002) pp. 169-184.
- /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 μm , *J. Opt. Soc. Am. B* **17**, 2086 (2000).
- /HHN03a/ K. Heyne, N. Huse, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser: Ultrafast coherent nuclear motions of hydrogen bonded carboxylic acid dimers, *Chem. Phys. Lett.* **369**, 591 (2003).
- /HHN03b/ K. Heyne, N. Huse, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser: Coherent vibrational dynamics of intermolecular hydrogen bonds in acetic acid dimers studied by ultrafast mid-infrared spectroscopy, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, S129 (2003).
- /EHH03/ T. Elsaesser, K. Heyne, N. Huse, E.T.J. Nibbering, Ultrafast vibrational dynamics of hydrogen-bonded dimers in solution, in: *Ultrafast molecular events in chemistry and biology*, M.M. Martin, J.T. Hynes (Eds.), Elsevier, Amsterdam, in press.
- /SMD02a/ J. Stenger, D. Madsen, J. Dreyer, P. Hamm, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, Femtosecond mid-infrared photon echo study of an intramolecular hydrogen bond, *Chem. Phys. Lett.* **354**, 256 (2002).
- /HHD03/ N. Huse, K. Heyne, J. Dreyer, E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser: Vibrational multi-level quantum beats due to anharmonic couplings in intermolecular hydrogen bonds, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 197401 (2003).
- /SMH01/ J. Stenger, D. Madsen, P. Hamm, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, Ultrafast vibrational dephasing of liquid water, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 027401/1-4 (2001).

- /SMH02/ J. Stenger, D. Madsen, P. Hamm, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser: A photon echo peak shift study of liquid water, *J. Phys. Chem. A* **106**, 2341 (2002).
- /NEI03/ E.T.J. Nibbering, T. Elsaesser: Ultrafast vibrational dynamics of hydrogen bonds in the condensed phase, *Chem. Rev.*, in press.
- /HHN03c/ K. Heyne, N. Huse, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, Ultrafast relaxation and anharmonic coupling of O-H stretching and bending excitations in cyclic acetic acid dimers *Chem. Phys. Lett.* **382**, 19 (2003).
- /RSW03/ K. Reimann, R. P. Smith, A. M. Weiner, T. Elsaesser, M. Woerner, Direct field-resolved detection of terahertz transients with amplitudes of megavolts per centimeter, *Opt. Lett.* **28**, 471 (2003).

Promotionen:

Dr. J. Stenger, "Ultrafast response of inter- and intramolecular hydrogen bonds in liquids: Vibrational quantum beats and dephasing" (Humboldt Universitaet zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultae I, 8. Mai 2002)

Mitarbeiter:

Nibbering, E.T.J., Dr. , Wiss. Mitarbeiter, Exp. Physik MBI, Elsaesser, T., Prof. Dr., Wiss. Mitarbeiter, Exp. Physik, Dreyer, D., Dr., Wiss. Mitarbeiter, Theor. Chemie, Heyne, K., Dr., Wiss. Mitarbeiter, Exp. Physik, Goleschny, R. , Technikerin.