

## 5.1 Allgemeine Angaben zum beendeten Teilprojekt A3

### 5.1.1 Titel:

Optimierte Wellenpakete zur Steuerung von Photoreaktionen in Edelgasmatrizen  
Wave Packets Optimized for Control of Photoreactions in Rare Gas Matrices

### Fachgebiete und Arbeitsrichtung:

Photochemische Prozesse, strahlungslose Relaxation, Ultrakurzzeitspektroskopie

### Leiter:

#### Prof. Dr. Nikolaus Schwentner

|                      |                                                                                              |
|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| geb.                 | 27.09.1945                                                                                   |
| Dienst-<br>anschrift | Freie Universität Berlin<br>Institut für Experimentalphysik<br>Arnimallee 14<br>14195 Berlin |
| Telefon              | 030/ 838 56035                                                                               |
| FAX                  | 030/ 838 53050                                                                               |
| E-Mail               | nikolaus.schwentner@fu-berlin.de                                                             |

## 5.2 Bericht über die Entwicklung des Teilprojekts

### 5.2.1 Bericht

#### UP 1 Interferogramme von Schwingungswellenpaketen zur Kontrolle von Prädissoziation und Matrixkopplung

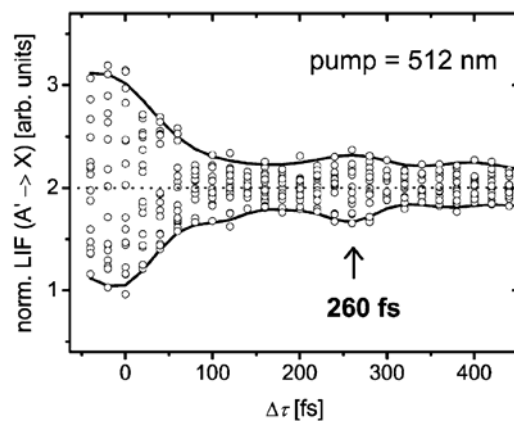
In der vorhergehenden Förderperiode hatten wir diese Fragestellung durch gezielte Experimente bereits vorbereitet. Im Rahmen eines eingeladenen „cover articles“ konnten wir diese Ergebnisse in zusammengefasster Form publizieren [GBF 07]. Die Kapitelüberschriften lauten: Dissociation of CIF in rare gas solids, Ultrafast depolarization, Vibrational wave packet dynamics, Coherent transfer of wave packets, Vibrational and electronic coherence and Coherent phonon dynamics in RGS. Sie zeigen den engen Bezug zu diesem Unterprojekt. Die Dissoziation von CIF wurde in Kooperation mit TP C1 bearbeitet und eine umfassende gemeinsame Darstellung in [BCG 07] zeigt das komplexe Zusammenwirken von Dissoziation, Schwingungsrelaxation, Phononenemission und Wechsel von elektronischen Potentialkurven.

Der Verbrauch der Ausgangsmoleküle bei der irreversiblen Dissoziation schränkt die Untersuchungszeit in Experimenten erheblich ein und deshalb untersuchen wir Prädissoziationen bei der die Fragmente durch die Matrix im Käfig gefangen bleiben und in

den Ausgangszustand zurückgeführt werden. Die Prädissoziation der homonuklearen Halogene wird durch die Schwingungsdynamik der Kristallumgebung induziert.

In TP C1 wurden eingehend die Halogen-Matrix-Potentiale und Schwingungsmoden berechnet. Weiter wurden über mehrere Phononenschwingungsperioden, d. h. mehrere Picosekunden (ps), die Halogenwellenpaketdynamik und die Prädissoziation verfolgt und besonders effiziente Moden identifiziert [1, 2]. Deshalb konzentrieren wir uns in diesem Unterprojekt auf die Anregung mit phasenstabilisierten Pulsfolgen, um die kohärente Kopplung der Moleküldynamik und Kristalldynamik zu studieren. Grundvoraussetzung für diese kohärente Anregung der Kopplung ist eine ausreichende, d. h. einige ps lange vibronische aber vor allem auch elektronische Kohärenz im molekularen elektronischen Übergang. Nur wenn die Phasenbeziehung zwischen molekularer Wellenfunktion und anregendem elektrischem Feld erhalten ist, kann die Phononenanregung über die späteren Teile der Pulsfolge selektiert werden. Eine eingängige Methode diese Phasenstabilität zu testen, stellen Doppelpulse aus einem Michelson-Interferometer dar.

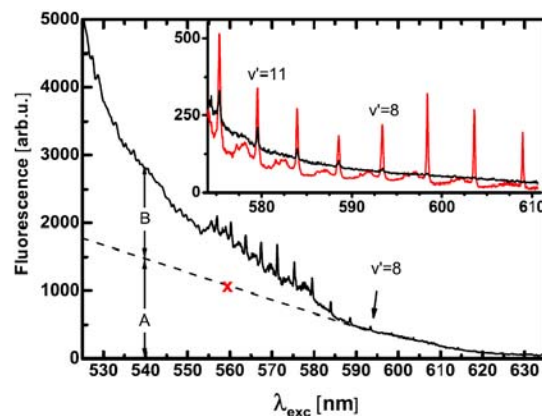
In Abb. 1 aus [GBF 07] ist ein zur Absorption proportionales Signal in Abhängigkeit vom zeitlichen Abstand der zwei Pulse gezeigt. Der Intensitätswert 2 entspricht dabei einem Wert für unkorrelierte Phasen, während Abweichungen nach oben bzw. unten konstruktive und destruktive Interferenz in Abhängigkeit von der relativen Phase zwischen den elektrischen



**Abb. 1** Fluoreszenzintensität von  $\text{Cl}_2$  in Argon-Matrix bei Anregung mit zwei Pulsen aus einem Michelson-Interferometer im Abstand  $\Delta\tau$ . Die Abweichung nach einer Umlaufperiode von 260 fs des Schwingungswellenpakets im B-Zustand vom statistischen Wert 2 zeigt verbleibende Kohärenz im elektronischen X-B-Übergang mit phasenempfindlicher konstruktiver (Maximum) und destruktiver (Minimum) Interferenz [GBF 07].

Feldern der Pulse demonstrieren. Die Ausbuchtung bei 260 Femtosekunden (fs) zeigt elektronische Kohärenz nach dem Umlauf des Schwingungswellenpakets hier von  $\text{Cl}_2$  in Ar an. Wir haben die Kohärenzbedingungen für Halogene in verschiedenen Matrizen detailliert

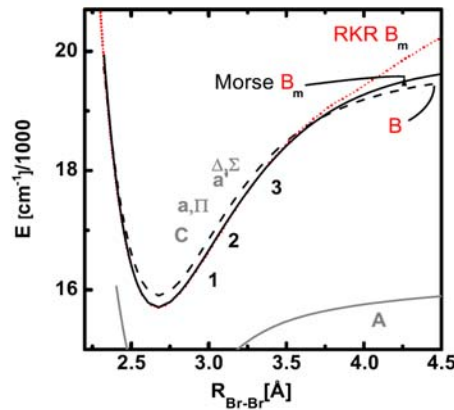
untersucht [GBF 07, FBG 08, IHF 09] und gefunden, dass sowohl  $\text{Cl}_2$  in Ar, als auch  $\text{Br}_2$  in Ar für phasenstabilisierte Pulsfolgen geeignete Voraussetzungen bieten. Bei  $\text{Cl}_2$  liegen die Kreuzungen mit den zur Prädissoziation führenden Zuständen zu nahe an der molekularen Dissoziationsgrenze. Deshalb konzentrierten wir uns auf  $\text{Br}_2/\text{Ar}$ , führten eine detaillierte spektroskopische Charakterisierung durch und fanden, dass die Kreuzungen mit repulsiven Zuständen im chemisch gebundenen Bereich des B-Zustandes liegen und auch die Stärke der Ankopplung an die Phononen sehr günstig ist, dass aber auch Probleme auftauchten. Die Abb. 2 aus [FBG 08] zeigt das Absorptionsspektrum im relevanten Bereich. Es wird durch einen



**Abb. 2** Absorptionsspektrum von  $\text{Br}_2/\text{Ar}$  (aus dem  $A'$ -Anregungsspektrum) mit dem starken kontinuierlichen  $X \rightarrow A$  Beitrag und der schwachen  $X \rightarrow B$  Schwingungsprogression. Das  $B$ -Anregungsspektrum im Einschub zeigt Details der  $B$ -Progression mit Nullphononenlinien und Phononenseitenbanden non  $v' = 5$  bis  $v' = 12$  [IGS 08].

kontinuierlichen Untergrund durch die Anregung in den A-Zustand oberhalb der Dissoziationsgrenze dominiert. Überlagert ist eine Schwingungsprogression bei der  $v' = 8$  angezeigt wird und die dem eigentlich interessierenden Übergang in den gebundenen Bereich des B-Zustandes entspricht. Die daraus abgeleitete effektive Potentialkurve, die den Matrix-Einfluss enthält, ist in Abb. 3 gezeigt. Durch Irregularitäten wurden auch die Kreuzungen mit den drei energetisch am tiefsten liegenden repulsiven Zuständen identifiziert.

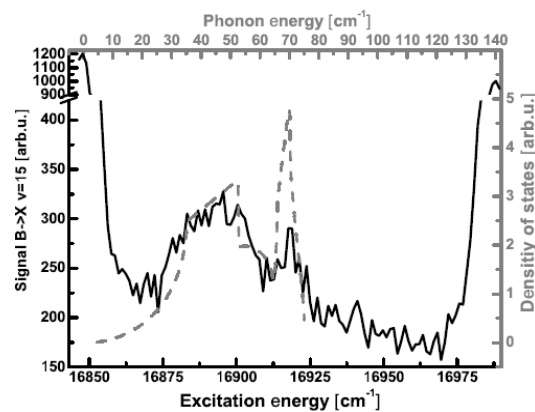
Um Komplikationen durch Beiträge mehrerer Kreuzungen zu vermeiden, konzentrieren wir uns auf die zweite (2 in Abb. 3) Kreuzung, die im Bereich von  $v' = 8$  liegt. Dabei handeln wir uns jedoch, wie Abb. 2 zeigt, erhebliche Probleme, ein. Diese Schwingungsübergänge sind wegen der kleinen Franck-Condon-Faktoren im Bereich von  $10^{-6}$  sehr schwach und eigentlich nur in den Anregungsspektren der B-Fluoreszenz, bei denen A-Anteile unterdrückt werden, gut erkennbar (Einschub in Abb. 2).



**Abb. 3** Aus den Anregungsspektren abgeleitetes effektives B-Potential (durchgezogene Linie) mit Matrix-Einfluss, mit den Kreuzungen 1, 2, 3 mit repulsiven Zuständen und Vergleich mit der Gasphase (gestrichelt) und einem von uns aus zeitaufgelösten Daten bestimmten RKR-Potential (punktirt).

Sie zeigen eine scharfe Nullphononenlinie und eine breite Phononen-seitenbande bei der simultan ein Matrixphonon mit der  $\text{Br}_2$ -Schwingung angeregt wird. Eine kohärente simultane Anregung stellt das ultimative Ziel dar.

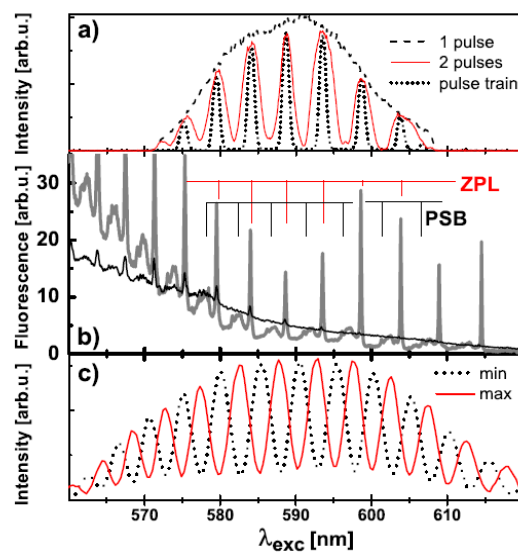
In Abb. 4 aus [FBG 08] wird eine Seitenbande im Detail gezeigt. Die beiden flankierenden Nullphononenlinien sind in der Höhe abgeschnitten. Am hoch-energetischen Ende der Phononenbande zeigt sich eine Überhöhung, die mit dem Zonen-randphonon des Kristalls (Phononen-zustandsdichte von Ar gestrichelt in Abb. 4) zusammenfällt und dessen kohärente Anregung bereits in [GBF 07] beobachtet wurde. Der kontinuierliche Verlauf zu niedrigeren Energien ist ebenfalls analog zur Matrix und ein ähnliches Verhalten wurde auch in den



**Abb. 4** Detailausschnitt des Bereichs zwischen den abgeschnittenen Nullphononenlinien von  $v' = 8$  und  $v' = 9$  mit der Phononenseitenbande (durchgezogen) im Vergleich zur Phononen-Zustandsdichte der Ar-Matrix.

Rechnungen [2, 3] gefunden. In diesem Kontinuum von Phononenanregungen kann aus der Einhüllenden nicht auf die Linienform und damit auch nicht auf die Lebensdauern und Kohärenzzeiten der Phononen geschlossen werden. Ziel des Kontroll-experiments ist aber eine kohärente simultane Anregung über eine ganze Pulsfolge.

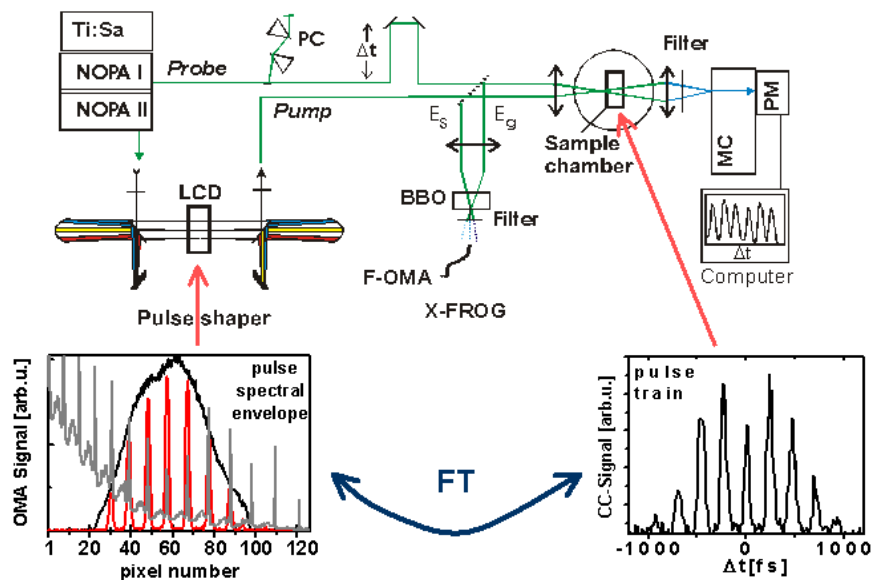
Die notwendige experimentelle Erweiterung wird in Abb. 5 aus [FBG 08] illustriert. In der Mitte wird der Kamm der Schwingungs-progression gezeigt. Die Interferenz der zwei kohärenten Pulse aus dem Michelson-Interferometer (analog Abb. 1) führt zu einem spektralen Kamm mit einer sinusförmigen Modulationstiefe der, z. B. auf die scharfe Nullphononenlinie oder die Seitenbanden gelegt werden kann. Eine gezielte Selektion in der Phononenbande ist damit noch nicht möglich. Erweitert man jedoch die Pulsfolge zu einem Zug aus mehreren (phasenstabilen!) Pulsen, so werden die Interferenzbedingungen schärfer. In Abb. 5a sieht man, dass mit dem folgenden Zug aus sieben Pulsen Wellenpakete durch eine kohärente Superposition selektierter simultaner Anregungen präpariert werden können. Voraussetzung ist, dass auch die elektronische Phase der simultanen Anregung erhalten bleibt.



**Abb. 5** Die Interferenzstruktur in c) aus den phasenstabilen Doppelpulsen eines Michelson-Interferometers (siehe Abb.1) kann auf die Frequenzkamm-Position der Nullphononenlinien (ZPL) oder Phononenseitenbanden (PSB) gelegt werden. In der spektralen Bande von 40 fs Pulsen (gestrichelt in a) ergibt sich damit eine sinusförmige Modulation (durchgezogen in a), die durch eine Folge von mehreren phasenstabilen Pulsen (siehe Abb.7) zu spektral schmalen Linien (gepunktet in a) verbessert werden kann [IHF 09].

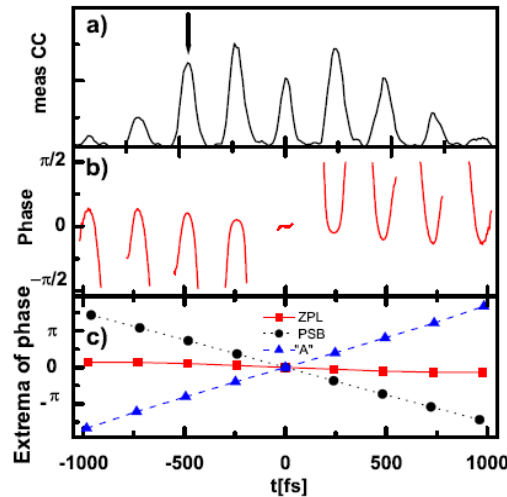
Die experimentelle Umsetzung ist in Abb. 6 skizziert. Wir führen ein Pump-Probe-Experiment jeweils mit einem spektral durchstimmbaren Probe-Puls und einem spektral

durchstimmbaren Pulszug für die Anregung durch. Deshalb wird ein NOPA1 für die Probe eingesetzt, der Ladungstransferzustände anregt, deren Fluoreszenz detektiert wird. Ein zweiter NOPA-Puls wird über einen üblichen „pulse-shaper“-Aufbau (4 f Optik, 2 Gitter, LCD als aktive Einheit) geführt. Wir steuern allerdings den shaper anders als die meisten Gruppen an und nutzen ein „rational control“-Schema. Wir schreiben das Spektrum aus Abb. 5 Mitte direkt, Pixel für Pixel, in das LCD und können, entweder die der Nullphononenlinie (ZPL) oder bestimmte Phononen in der Seitenbande (PSB), auswählen. Der shaper-Aufbau generiert eine Fourier-Transformation vom spektralen Raum am LCD in den Zeitraum am Ort der Probe (Abb. 6). Wir haben die Pulszüge bezüglich Amplitude und Phase mit FROG vermessen [IHF 09].



**Abb. 6** Schema eines Pump-Probe-Aufbaus mit zwei durchstimmbaren NOPAs, der Probenkammer und der Fluoreszenzdetektion. Der Pump-Puls wird in einem „rational-control“ Schema im Pulse-Shaper Pixel für Pixel spektral programmiert. Die  $Br_2/Ar$ -Probe sieht, wie angedeutet, durch die Fouriertransformation (FT) der Anordnung, eine phasenstabile Folge von Pulsen. Die X-FROG Spur liefert die Amplituden- und Phasenverläufe (siehe Abb. 7).

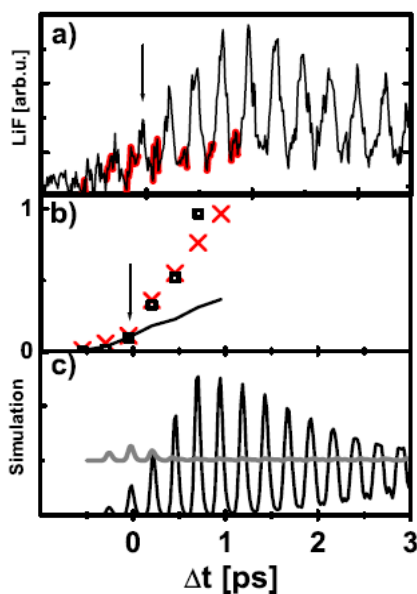
Die obere Reihe in Abb. 7 zeigt den Verlauf der Einhüllenden der Pulse eines typischen Zuges. Symmetrisch zu  $t = 0$  zeigen sich 7 starke Unterpulse, die sich insgesamt über 1.5 ps erstrecken. Die Phase (Mitte) in jedem Unterpuls ist annähernd quadratisch mit einem Vorzeichenwechsel und wird durch die einprogrammierte Anharmonizität bewirkt.



**Abb. 7** a) Amplitudenverlauf des Pulszuges von Abb. 5a) aus der Kreuz-Korrelation sowie b) dem weitgehend quadratischen chirp in jedem Unterpuls mit wechselndem Vorzeichen bei  $t = 0$  (zentrales Maximum). c) Der Extremwert im Phasenverlauf der Pulse weist zusätzlich noch einen linearen chirp auf, der die spektrale Lage des Kammes (ZPL, PSB, "A") festlegt. Der Pfeil in a) markiert den gleichen Unterpuls wie der Pfeil in Abb. 8a) und b).

Die Phasenminima zeigen zudem einen linearen Verlauf (unten). Die Steigung entspricht der sogenannten „carrier envelope phase“ und sie folgt aus der Lage des einprogrammierten Kammes relativ zur Pulsform des auf das LCD einlaufenden Pulses. Diese Steigung variiert also mit der Wahl von ZPL oder einer Unterstruktur in der PSB. Dies unterstreicht noch einmal, dass eine spektrale Selektion nur gelingt, wenn diese Details der Phaseninformation über die Länge des gesamten Pulszuges vom  $\text{Br}_2/\text{Ar}$  System getreu aufgenommen werden.

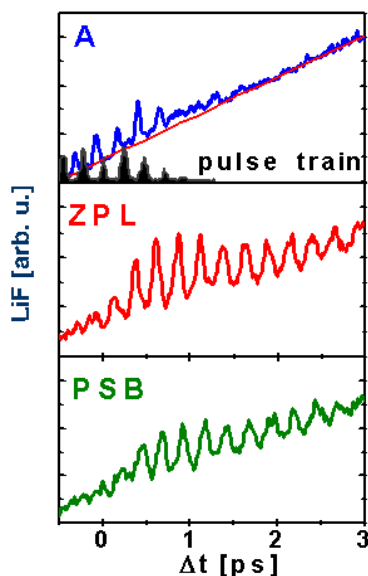
In Abb. 8a wird die Fluoreszenzintensität für den Pulszug aus Abb. 7a über die



**Abb. 8** a) Das Pump-Probe-Fluoreszenzsignal für den Pulszug aus Abb. 7 auf Kammposition ZPL steigt überproportional in Bezug zur addierten Intensität der Unterpulse an. Nach  $\Delta t = 1$  ps ist der Pulszug abgeschlossen und das B-Zustands-Wellenpaket propagiert weiter. b) Die Kreuze zeigen die Fläche unter den Maxima in a) an und vergleichen sie mit dem Quadrat der Fläche (Quadrate) unter dem Pulszug (Abb. 7a) sowie der linearen Addition der Unterpulse (durchgezogene Linie). Der quadratische Anstieg zeigt die phasengetreue Absorption der Pulse im Molekül. c) Simulation zur Illustration der konstruktiven und destruktiven Überlagerung der Unterpulse [IHF 09].

Zeitverschiebung  $\Delta t$  zwischen Probe-Puls und der Mitte  $t = 0$  in des Pulszuges gezeigt. Offensichtlich weist der Anstieg in Abb. 8a keineswegs die Symmetrie des Pulszuges zu  $t = 0$  auf. Die ersten Pulse tragen kaum zu Signal bei, die späteren zunehmend überproportional. Dies ist die direkte Signatur einer phasenstabilen Aufnahme der Pulse. Bei einer kohärenten Anregung addieren sich die Felder der  $n$ -Unterpulse und die Signalintensität steigt mit  $n^2$  und nicht mit  $n$  wie bei einer inkohärenten Anregung [IFS 09, OSS 09]. Die Flächen der Unterpulse in Abb. 8 folgen tatsächlich den quadrierten Flächen in Abb. 7, wie in der Mitte von Abb. 8 gezeigt wird. Die Simulation (Abb. 8, unten) zeigt den gleichen Verlauf.

Bemerkenswert ist, dass der Kamm im Bereich der Phononenseitenbanden das gleiche nichtlineare und damit ebenfalls kohärente Anstiegsmuster zeigt (Abb. 9, Mitte und unten). Es wäre naheliegend, die Seitenbanden in kleinen Schritten abzutasten, um nach inkohärenten Anteilen zu suchen. Dafür gibt es aber eine elegante arbeitssparende Lösung. Abb. 4 zeigt, dass zwischen dem hochenergetischen Rand des Phononenseitenbandes und der nächsten Nullphononenlinie eine Lücke klafft, in der zwar kein B- aber der kontinuierliche A-Untergrund angeregt werden kann. Legen wir den Kamm in diese Lücke (Abb. 9, oben), so ergibt sich ein lineares Replikat des Pulszuges ohne weiterlaufende B-Dynamik. Wir haben



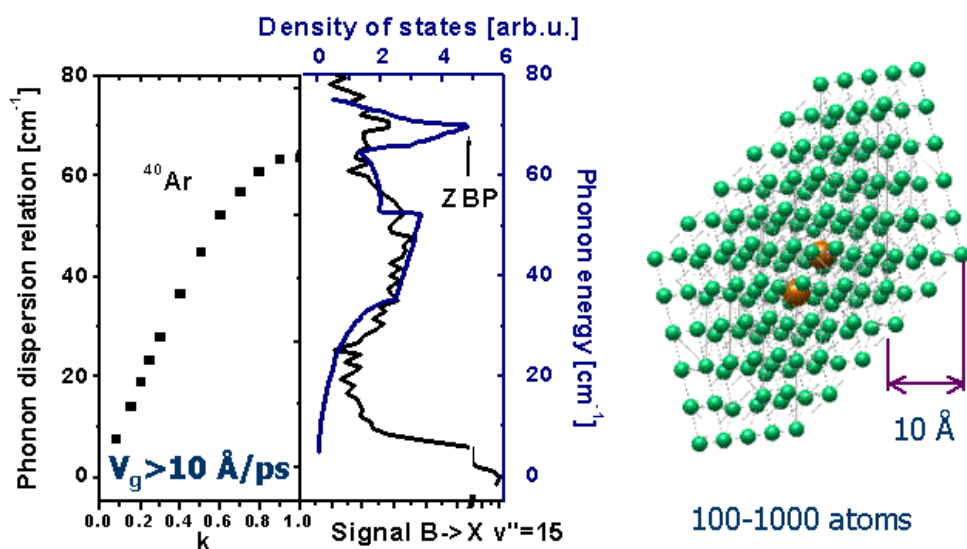
**Abb. 9** a) Für die A-Anregung wurde der Kamm in das Intervall zwischen maximaler Phononenenergie und nächster Nullphononenlinie gelegt (Abb.4), so dass bei phasengetreuer Absorption der B-Beitrag ausgelöscht wird und nur inkohärente A-Anregung bleiben sollte. Dies wird tatsächlich beobachtet. Die Replik des Pulszuges zeigt den einmaligen Durchlauf der A-Wellenpakete von jedem Unterpuls, der lineare Anstieg die inkohärente Akkumulation. b) Kohärente quadratische B-Anteil-Zunahme wie in Abb. 8a) für den ZPL-Kamm. c) Ebenfalls quadratischer und kohärenter B-Abstieg für den PSB-Kamm [IHF 09].

also alle B-Anteile destruktiv durch Interferenz eliminiert, auch diejenigen, die aus den ersten noch wenig selektiven Pulszuganteilen herrühren. Damit ist gezeigt, dass innerhalb der Genauigkeit das gesamte Phononenband für eine kohärente simultane  $\text{Br}_2$ -Matrix-Anregung zur Verfügung steht. Abb. 10 zeigt, dass die Phononengruppengeschwindigkeit in dem zentralen Bereich des Bandes größer als  $10 \text{ \AA}$  pro ps ist. Der Pulszug erstreckt sich über 1.5 ps



und die kohärente Anregung füllt ein Volumen von mehreren hundert Atomen. Sie ist nach diesem Experiment eine quantenmechanisch kohärente Superposition, bei der durch Anregung des  $\text{Br}_2$ -Zentrums vibronische Anteile im gesamten Volumen verstärkt oder gelöscht werden können [GBF 07].

Zurzeit befassen wir uns mit der Prädissoziation, die sich in der Dynamik während und nach dem Abschluss des Pulszuges niederschlägt. Durch Prädissoziation werden Wellenpaketeile beim Passieren der Kreuzung über die repulsive Potentialkurve durch Kollision mit dem Käfig in den A-, A'- und X-Zustand überführt. In Abb. 9 oben stammen die Pulszugreplika von A-Wellenpaketen, die angeregt und beim ersten Durchlaufen des Probenfensters als Maximum beobachtet werden. Sie kehren nach der Matrixwechselwirkung nur mit Energieverlust und inkohärent zurück. Zusammen mit prädissoziierten B-Anteilen bilden sie den monoton ansteigenden Untergrund in Abb. 9. Da verschiedene elektronische Zustände beteiligt sind, gelten unterschiedliche Polarisationsauswahlregeln. Wir schließen zurzeit diese Messungen mit unterschiedlicher Phononenbeteiligung und mit Polarisationsanalyse ab. Die Schwierigkeit liegt darin, dass ein konsistenter Datensatz mehr als 20 Stunden Messzeit erfordert und damit die Standzeit der Probe gegenüber der intensiven Belichtung limitierend wirkt. Wir bemühen uns in den abschließenden Messungen untereinander vergleichbare Daten

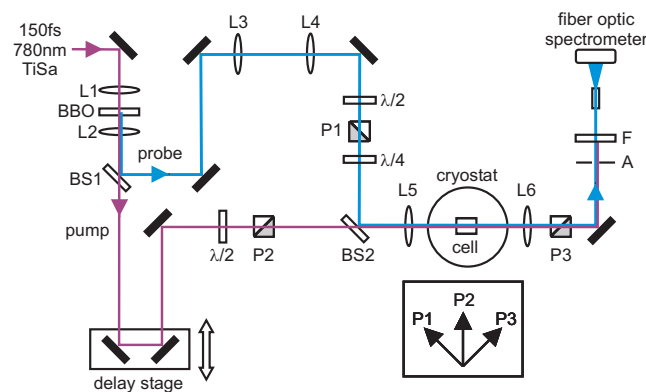


**Abb. 10 Links:** Vergleich der Phononendispersion von Ar mit der Phononenseitenbande und Zustandsdichte analog zu Abb. 4. Die Phononendispersion entspricht einer Gruppengeschwindigkeit von mehr als  $10 \text{ \AA/ps}$ . Rechts: Während des Pulszuges wird ein Volumen mit mehreren Hundert Ar Atomen um das zentrale  $\text{Br}_2$  herum in kohärente Phononschwingungen versetzt [IHS 09].

an verschiedenen Probenpunkten zu sammeln.

**UP II: Ausrichtung von Molekülen in Matrizen.**

Unter Ausrichtung (Alignment) eines Moleküls versteht man die Abweichung von  $\cos^2\theta$  vom statistischen Mittelwert  $1/3$  wobei  $\theta$  den Winkel zwischen der Molekülachse und einer Vorzugsrichtung darstellt. Im Experiment mitteln wir über ein Ensemble und über die thermische Verteilung und drücken dies durch  $\langle\langle \cos^2\theta \rangle\rangle$  in den Abbildungen aus. Für eine ausreichende statische (adiabatische) Ausrichtung würde man in Festkörpern mit den dazu notwendigen Feldern die Zerstörungsschwellen überschreiten. Deshalb wenden wir eine nicht adiabatische Ausrichtung an, bei der durch einen gegenüber der Rotationsperiode kurzen Laserpuls, eine kohärente Überlagerung von Rotationszuständen zum Zeitpunkt  $t = 0$  erzeugt wird. Die Vorzugsachse wird durch die lineare Polarisationsrichtung des E-Feldes vorgegeben. Mit einem Probepuls wird die zeitliche Oszillation der Ausrichtung, die sich aus der Dynamik des Rotationswellenpaketes ergibt, vermessen. Auch bei dieser Methode werden wir durch die Zerstörungsschwellen in den einsetzbaren Feldern stark beschränkt. Bei der bevorzugten Anwendung in Wasserstoffkristallen reicht z.B. die Energie eines einzigen Rotons im Wellenpaket ( $350 \text{ cm}^{-1}$ ) aus um ca. 50 Moleküle abzukühlen. Entscheidend für das Projekt ist deshalb eine hochempfindliche Methode, die es erlaubt sehr kleine Werte von  $\langle\langle \cos^2\theta \rangle\rangle$  nachzuweisen.

**A) Gasphasenexperimente zur Ausrichtung und Dissipation**

**Abb. 11** Nachweis der durch einen Pumpstrahl (Fundamentale 782 nm, Polarisation P2) in der Probe induzierten Anisotropie durch den Kerr Effekt. Detektiert mit einem kollinearen Probestrahl (zweite Harmonische 391 nm) über gekreuzte Polarisatoren P1 und P3, und mit spektraler Zerlegung [OKM 10].

Wie im Antrag vorgesehen, haben wir die Methode an  $\text{N}_2$  in der Gasphase entwickelt und getestet. Durch Ihre Empfindlichkeit konnten wir neue Ergebnisse zur Dekohärenz von

Rotationswellenpakete durch Stöße erzielen [OKM10]. Ausschlaggebend für den Erfolg war die enge und kontinuierliche Zusammenarbeit mit dem TP C5. Die Theorie steuert die Simulationsprogramme bei, mit denen wir die Dynamik quantitativ aus den Molekülparametern ableiten können. Erst dadurch werden die quantitativen Aussagen in den gemeinsamen Publikationen [OSS 09, OKM 10] möglich. Wie vorgesehen vermessen wir den optischen Kerr-Effekt, der durch den Pumpulaserpuls erzeugt wird, in dem wir die zeitabhängige Doppelbrechung mit dem Probepuls verfolgen. Den im Prinzip bekannten Aufbau haben wir im Hinblick auf Empfindlichkeit optimiert (Abb. 11). Der Probepuls (blau) wird ohne Doppelbrechung der Probe auf dem Weg zum Detektor durch gekreuzte Polarisatoren P1 und P3 blockiert. Erzeugt der unter  $45^\circ$  polarisierte Pumpuls P2 eine Doppelbrechung, so wird eine elliptische Komponente in den Probepuls induziert, welche P3 passiert. Durch Variation der Zeitverzögerung beider Pulse ergibt sich der Zeitverlauf der Ausrichtung. Wir verwenden als Pumpuls die Ti:Sa Fundamentale bei 780 nm und als Probepuls die Verdoppelte bei 390 nm. Durch diese unübliche spektrale Trennung können wir beide Pulse kollinear führen, vergrößern dadurch das Wechselwirkungsvolumen, steigern die Empfindlichkeit erheblich und können  $\langle\langle \cos^2\theta \rangle\rangle$  absolut bestimmen. Der Winkel  $\phi$  der induzierten Elliptizität folgt aus der Wechselwirkungslänge  $\ell$  und dem Unterschied der Brechungsindizes parallel  $n_{\parallel}$  und senkrecht  $n_{\perp}$  zur Pump polarisation

$$\phi = 2 \pi \ell (n_{\parallel} - n_{\perp}) / \lambda$$

In die Brechungsindizes geht direkt neben der Teilchendichte  $N$  und dem Unterschied der Polarisierbarkeit  $\Delta\alpha$  parallel und senkrecht zur Molekülache die Ausrichtung ein.

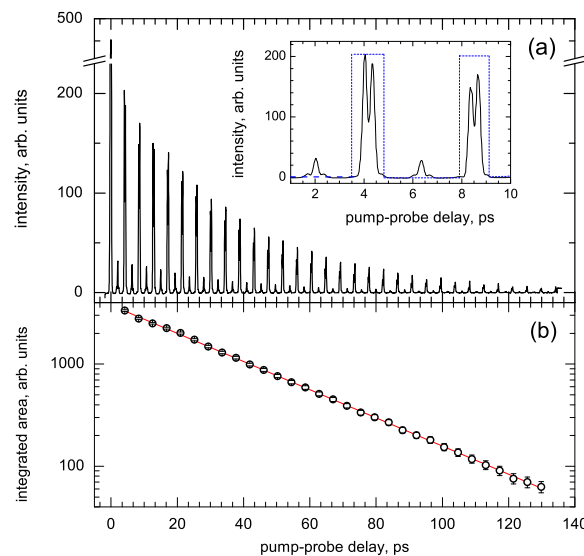
$$n_{\parallel} - n_{\perp} = 2 \pi N \Delta\alpha (\langle\langle \cos^2\theta \rangle\rangle - \frac{1}{3})$$

Für  $N_2$  bei Raumtemperatur und 1 bar ergibt sich für eine im Vergleich zu Literaturarbeiten noch niedrigere Pumpintensität von  $10 \text{ TW/cm}^2$  ein Wert für  $\langle\langle \cos^2\theta \rangle\rangle = 0.05$  und  $n_{\parallel} - n_{\perp} = 1.5 \times 10^{-5}$ . Dieser scheinbar kleine Wert wird durch die Wechselwirkungslänge kompensiert und führt rechnerisch zu  $\phi = 17^\circ$ . Im Experiment messen wir  $15^\circ$  und erreichen in Anbetracht der Fehlerbalken der verschiedenen Größen praktisch eine quantitative Übereinstimmung. Entscheidend an diesem Ergebnis ist der Vergleich mit der Messgenauigkeit von  $\phi$ . Mit den typischen guten Glan Thompson Polarisatoren lässt sich  $\phi$  auf  $10^{-5}$  genau bestimmen. Dieser dynamische Bereich von 6 Größenordnungen [ASe 07] wurde von uns genutzt um in der Gasphase die Dekohärenz durch Stöße zu verfolgen und um in Wasserstoffkristallen die Intensitäten der Laserpulse unter die Zerstörungsschwelle zu

reduzieren. Die Proben befinden sich in einer 3 cm langen Zelle im HV am Boden eines LHe-Kryostaten. In der gleichen Anordnung können also Gase von Raumtemperatur bis zur Verflüssigung und auch Wasserstoffkristalle im Bereich von 10 K bis 2 K untersucht werden. Das Probenlicht wird hinter P3 wie in Abb.11 skizziert zusätzlich spektral zerlegt. Dies wird bei den Kristallen wichtig, weil damit neben der Doppelbrechung auch noch stimulierte Ramanstreuung vermessen werden kann.

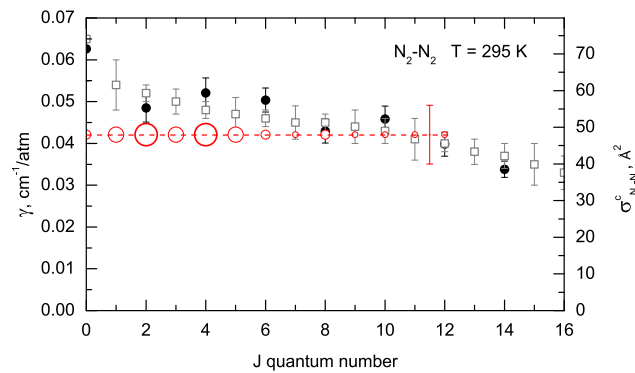
In Abb. 12a ist ein typisches Ausrichtungssignal bei einer homodynen Messung (P1 und P3 perfekt gekreuzt) von  $N_2$  mit der charakteristischen „revival“ Struktur gezeigt. Die Energie aller Rotationszustände eines freien Rotators skaliert mit  $2B$ . Da alle Rotationseigenzustände im Wellenpaket bei  $t = 0$  mit gleicher Phase überlagert werden, kommen sie nach einer Zeit  $\tau_{\text{rev}} = 1/2B$  oder bei  $N_2$  in Vielfachen von 8.38 ps wieder in Phase. Die Maxima zeigen also an welcher Anteil im Ensemble noch in Phase ist. Die Abnahme in der Stärke der revivals ist also ein Maß für die Dekohärenz, die in diesem Fall durch  $N_2 - N_2$ -Stöße hervorgerufen wird. Wir konnten durch Simulationen zeigen, dass die Fläche unter den vollen revivals und auch den halben revivals (4.2 ps in Abb. 12a) besonders geeignet ist den kohärenten Anteil zu erfassen [FBG 08]. Sie liefert diesen Anteil selbst dann noch, wenn die revival-Struktur bereits durch Zentrifugaleffekte aufgebrochen wird [FBG 08].

Diese Flächen sind in Abb. 12b halblogarithmisch über der Verzögerungszeit aufgetragen.



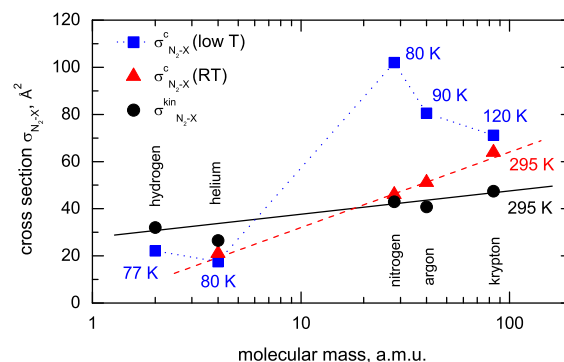
**Abb. 12** (a) Zeitverlauf des „alignment“ Signals für  $N_2$  (0,6 atm Druck, 140 K Temperatur) mit einem vergrößertem Ausschnitt des ersten vollen „revival“ bei 8,4 ps und des ersten halben „revival“ bei 4,2 ps (homodyner Nachweis).  
(b) Die halblogarithmische Auftragung der Fläche unter den „revival“ über der Zeit zeigt eine monoexponentielle Abnahme durch stoßinduzierte Dekohärenz [OKM 10].

Offensichtlich beobachten wir einen mono-exponentiellen Zerfall. Dies zeigt an, dass alle Es relevanten J-Zustände im Wellenpaket den gleichen Wirkungsquer-schnitt  $\sigma^C$  für Dekohärenz aufweisen. Wir haben diesen Befund in [OKM 10] eingehend diskutiert. Dieser Wirkungsquerschnitt ist für die beteiligten J-Zustände (die Größe der roten Kreise zeigt das Gewicht an) in Abb. 13 dargestellt und mit den Querschnitten für die Depopulation aus Ramanmessungen verglichen. Im relevanten Bereich von  $J = 2$  bis  $J = 6$  sind offensichtlich beide nicht von  $J$  abhängig und innerhalb der Meßgenauigkeit gleich. gibt also bei diesen Raumtemperaturbedingungen keine Stöße die nur zu Dekohärenz aber nicht zu Depopulation führen [FBG 08]. Wir haben dieses Verhalten nun systematisch für eine Reihe von



**Abb. 13** Rote Kreise zeigen die Dekohärenzquerschnitte [OKM 10] für  $N_2-N_2$  Stöße aus Messungen nach Abb. 12 bei Raumtemperatur verglichen mit solchen aus Linienverbreiterung in Ramanmessungen (schwarze Quadrate und Punkte), die für Depopulation stehen.

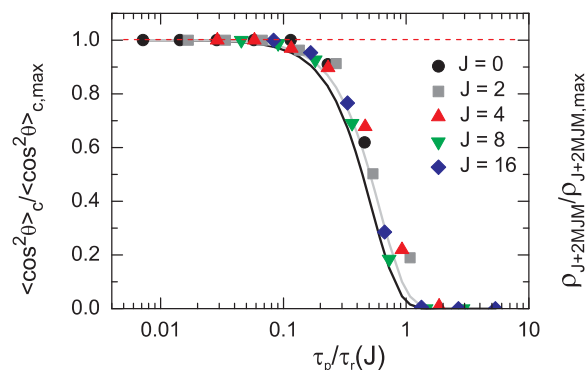
schwereren (Kr, Ar) und leichteren ( $H_2$ , He) Stoßpartnern untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 14 zusammengefasst. Bei Raumtemperatur beobachten wir eine systematische Zunahme



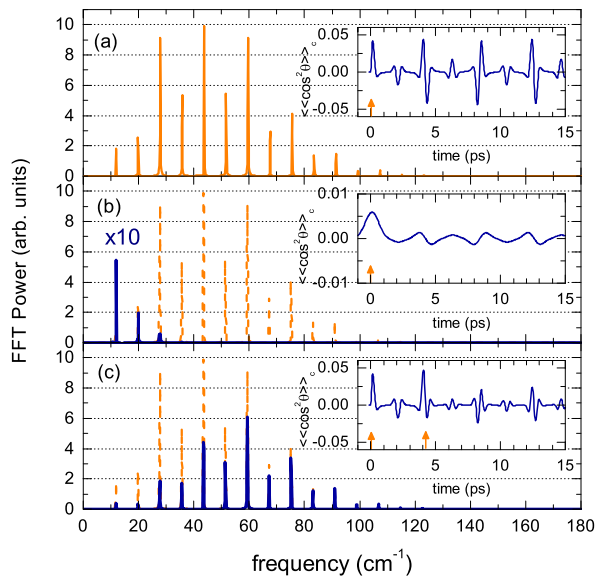
**Abb. 14** Übersicht über gemessene Dekohärenzquerschnitte [OKM 10] von  $N_2$  mit verschiedenen Stoßpartnern ( $H_2$ , He,  $N_2$ , Ar, Kr) bei Raumtemperatur (Dreiecke) und bei tiefen Temperaturen (Quadrate), verglichen mit gaskinetischen Querschnitten (Punkte).

von  $\sigma^C$  mit der Maße und Größe (rote Dreiecke in Abb. 14) die analog aber doch stärker als

die des gaskinetischen Querschnitts ist. Bei  $N_2$  sind beide gerade gleich. Bemerkenswert ist jedoch, dass die Querschnitte bei tiefer Temperatur zunehmen, bei  $N_2$  mehr als um einen Faktor 2. Das bedeutet, dass bei gleicher Stoßfrequenz die Kohärenzen bei hoher Temperatur länger leben, ein etwas unintuitives Verhalten. Diese Temperatureffekte sollten theoretische Aufmerksamkeit finden [FBG 08]. Gemeinsam mit TP C5 untersuchten wir den Zusammenhang zwischen Rotationsperiode  $\tau_r$  und dem Übergang von adiabatischen zu nichtadiabatischen Verhalten bei verschiedenen Pumpdauern  $\tau_p$ . Im perfekt adiabatischen Fall wird die Ausrichtung, die im ansteigenden Teil des Pulses aufgebaut wird, im fallenden Teil wieder vollständig eliminiert. Im nichtadiabatischen Fall kann das System dem Puls nicht mehr vollständig folgen und die verbleibende Ausrichtung beobachten wir als revival Dynamik. Da  $\tau_r$  mit  $J$  abnimmt, sollte sich der Übergang mit steigendem  $J$  zu kleineren  $\tau_p$  verschieben und mit dem Verhältnis  $\tau_p/\tau_r$  skalieren. Die recht aufwendige numerische Simulation liefert die Punkte in Abb. 15 für die normierte Ausrichtung  $\langle \cos^2 \theta \rangle_c$  gegen  $\tau_p/\tau_r$  für verschiedene  $J$  [OSS 09]. Günstigerweise zeigen die Punkte für alle  $J$  praktisch den gleichen Verlauf. Es ergibt sich also ein universeller Zusammenhang, der sich zudem sehr gut und einfach analytisch formulieren lässt [OSS 09], wie die durchgezogene Kurve in Abb. 15 zeigt. Damit haben wir eine Methode an der Hand, mit der die  $J$ -Zusammensetzung eines Wellenpaketes durch Wahl der Pulsdauer  $\tau_p$  gezielt variiert werden kann. Wir gehen von einem heißen thermischen Ensemble mit einer breiten  $J$ -Verteilung aus. Nun wählen wir ein  $\tau_p$ , bei dem niedrigen  $J$  wegen des großen  $\tau_r$  auf der nicht-adiabatischen und hohe  $J$  auf der adiabatischen Seite von Abb. 15 liegen. Das resultierende Wellenpaket setzt sich dann nur



**Abb. 15** Das Verhältnis aus verbleibendem „alignment“ ( $\langle \cos^2 \theta \rangle_c$ ) und seinem Maximalwert über dem Verhältnis aus Pumppulslänge  $\tau_p$  und Rotationsperiode  $\tau_r$  für verschieden  $J$  Zustände zeigt einen einheitlichen Übergang von nicht-adiabatischem (bei kleinen  $\tau_p/\tau_r$ ) zu adiabatischem (bei  $\tau_p/\tau_r > 1$ ) Verhalten, sowohl in den numerischen Simulationen (Punkte) als auch in einem analytischen Modell (durchgezogene Linie) [OSS 09].



**Abb. 16** (a) Besetzung der  $J$ -Zustände für  $N_2$  bei  $T = 80$  K und  $\tau_p = 40$  ps, und der zugehörige „alignment“ Verlauf im inset.

(b) Präparation eines „kalten“ Rotationswellenpaketes durch Verlängerung von  $\tau_p$  auf 1280 fs.

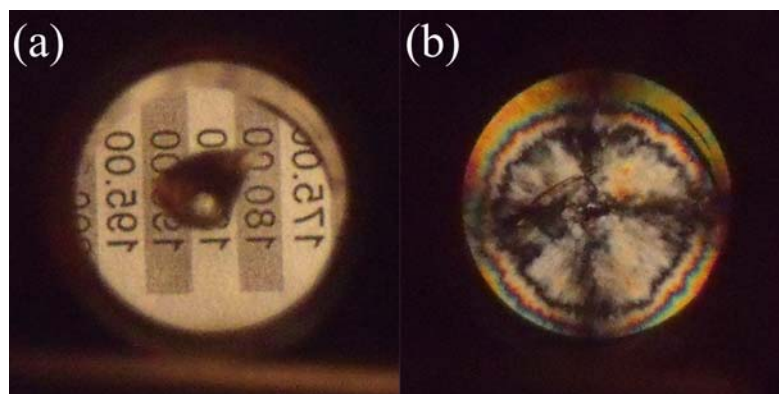
(c) Präparation eines „heißen“ Rotationswellenpaketes durch einen ersten Pumpimpuls mit  $\tau_{p1} = 40$  fs und einem nachfolgendem beim ersten halben revival mit  $\tau_{p2} = 320$  fs [OSS09].

noch aus den kleineren  $J$  zusammen. Wir können damit die Wechselwirkung eines „kalten“ Rotationswellenpakets mit seiner thermischen Umgebung studieren [OSS 09]. In Abb. 16a ist eine typische  $J$ -Verteilung für  $N_2$  nahe Raumtemperatur gezeigt. Die Simulation in 16b zeigt, dass bei geeignetem  $\tau_p$  ein Rotationswellenpaket angeregt wird, bei dem die hohen  $J$  fehlen und nur noch niedrige  $J$  beitragen [OSS 09]. Dieses Konzept lässt sich durch Hinzufügen eines geschickt gewählten zweiten Pulses erweitern um besonders „heiße“ Wellenpakete zu selektieren. Die halben revivals in Abb. 12 haben die gleiche Amplitudenstruktur wie die vollen aber sie enthalten noch einen Phasenfaktor  $\pi$  und zeigen damit das entgegengesetzte Vorzeichen. Mit einem kurzen ersten Puls können wir ein Wellenpaket mit zunächst breiter  $J$ -Verteilung präparieren. Zum Zeitpunkt des halben revivals fügen wir einen zweiten Puls mit längerer Pulsdauer hinzu. Für die hohen  $J$ -Anteile ist er adiabatisch und diese bleiben unberührt. Für niedrige  $J$  ist er nicht adiabatisch und fügt jetzt deren Amplituden mit entgegengesetztem Vorzeichen hinzu. Niedrige  $J$ -Anteile werden gelöscht und ein „heißes“ Wellenpaket propagiert weiter. Dieser Effekt ist in Abb. 16c gezeigt. Er ist robust gegenüber Details der Pulse. Sie müssen nur gleiche Intensität aufweisen und das „timing“ muss stimmen [OSS 09].

Präparation und Charakterisierung von reinen und dotierten Wasserstoffkristallen.

Unser Aufbau ermöglicht es 3 cm lange Kristalle mit 2 cm Durchmesser routinemäßig recht zügig (30 min) unter verschiedenen Temperaturbedingungen zu präparieren und mit Standzeiten im Bereich von Tagen zu halten. Wir können normal  $H_2$ -Kristalle, die überwiegend aus *ortho*- $H_2$  bestehen, herstellen, konzentrieren uns aber überwiegend auf *para*-

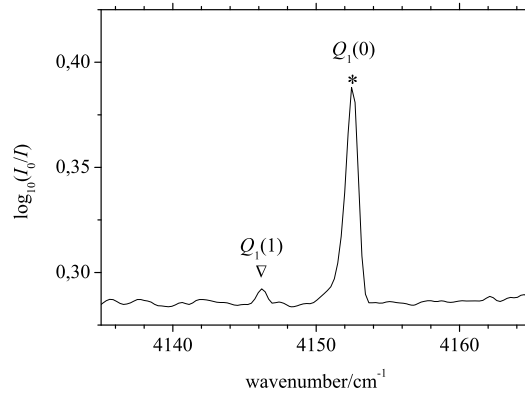
H<sub>2</sub>-Kristalle. Dazu wird vor der Kondensation in einem gekühlten Konverter mit einem Katalysator n-H<sub>2</sub> mit hoher Reinheit in p-H<sub>2</sub> gewandelt. Abb. 17a zeigt, dass die Kristalle optisch klar und von hoher Qualität sind. Die Schrift hinter dem zylindrischen Kristall ist gut zu lesen, der dunkle zentrale Teil erhält keinen Kristall. Solche p-H<sub>2</sub>-Kristalle, wobei alle Moleküle im  $J = 0$ -Grundzustand sind, zeichnen sich durch ihre Eigenschaften als Quantenkristalle aus. Sie kristallisieren in einem hcp-Gitter und zeigen damit eine anisotrope Vorzugsrichtung entlang der c-Achse. Sie sind damit doppelbrechend. Die Doppelbrechung tritt nicht in Erscheinung, wenn der Polarisationsvektor des  $\vec{E}$ -Feldes parallel zur c-Achse liegt. In Abb. 17b ist der Blick durch einen p-H<sub>2</sub>-Kristall zwischen gekreuzten horizontal und vertikal stehenden Polarisatoren wiedergegeben. Das dunkle Kreuz zeigt, dass vertikal und horizontal Auslöschung erfolgt und in diesen Richtungen  $\vec{E}$  und  $\vec{c}$  parallel liegen. Dazwischen erfolgt durch Doppelbrechung Aufhellung. Die  $\vec{c}$ -Achse in diesem Kristall ist also radial angeordnet, wie oft vermutet. Diese Struktur ist aber stark präparationsabhängig.



**Abb. 17** (a) Blick durch einen 3 cm dicken, zylindrischen p-H<sub>2</sub> Kristall hoher Transparenz (erkennbar an den gut lesbaren Zahlen hinter dem Kristall).  
(b) Das dunkle Kreuz nach Einfügen gekreuzter horizontaler und vertikaler Polarisatoren vor und hinter dem Kristall zeigt die radiale Richtung der c-Achse der hcp Kristallgitterstruktur.

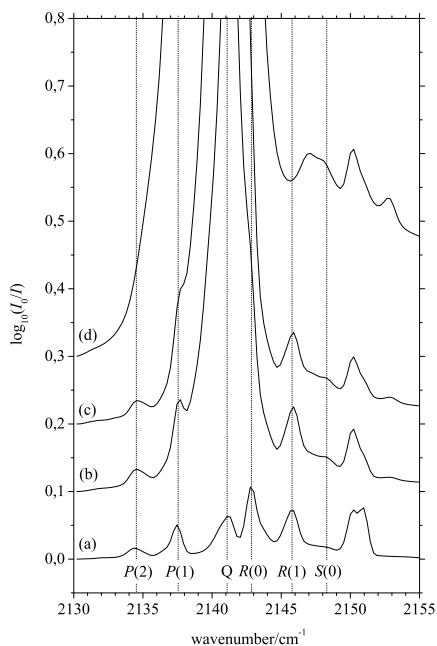
Wir haben die Kristalle entsprechend den Literaturdaten mit einem FTIR-Spektrometer in Transmission mit einer Auflösung von  $1 \text{ cm}^{-1}$  charakterisiert. Abb. 18 zeigt einen Ausschnitt im Bereich der H<sub>2</sub>-Schwingung eines reinen p-H<sub>2</sub>-Kristalls mit, der sich der bei der Konversion verbleibende o-H<sub>2</sub>-Anteil abschätzen lässt. Die mit Pfeil gekennzeichnete Struktur entspricht dem Q<sub>1</sub>(1)-Übergang im o-H<sub>2</sub>, während der mit einem





**Abb. 18** Die Intensität des  $Q_1(0)$  Übergangs (Stern) im  $p\text{-H}_2$ , induziert durch die Anwesenheit von  $o\text{-H}_2$  Störstellen im Kristall, ist ein gutes Maß für den verbleibenden  $o\text{-H}_2$  Anteil im  $p\text{-H}_2$  Kristall, welcher hier mit 0,2 % bewusst hoch gewählt wurde. Der dazu korrespondierende  $Q_1(1)$  Übergang (Dreieck) im  $o\text{-H}_2$ , als direktes Maß für die  $o\text{-H}_2$  Konzentration, ist im Vergleich deutlich schwächer.

Stern herausgehobenen  $Q_1(0)$ -Übergang im  $p\text{-H}_2$  durch die  $o\text{-H}_2$  Restbeimischungen induziert wird. Mit der empirischen Literaturformel lässt sich aus dem Flächenverhältnis ein  $o\text{-H}_2$ -Anteil von 2000 ppm ablesen. Er wurde hier relativ hoch gehalten um den  $Q_1(1)$ -Übergang gut sichtbar zu halten. In Abb. 19 ist das Ergebnis einer Konzentrationsstudie von CO in  $p\text{-H}_2$  im Bereich der CO-Grundschiwingung gezeigt. Für CO liegen gute Literaturvergleichsdaten vor. R(0), R(1), P(1) und P(2) entsprechen Rotationsschwingungsübergänge des CO mit  $\Delta v = 1$  und  $\Delta J = -1$  für den R und  $\Delta J = +1$  für den P-Zweig. Die Rotationskonstante ist gegenüber der Gasphase um 20% reduziert, aber die Zweige selbst zeigen eine relativ freie Rotation an. Der Q-Übergang in der Mitte mit  $\Delta J = 0$  wäre im ungestörten CO verboten



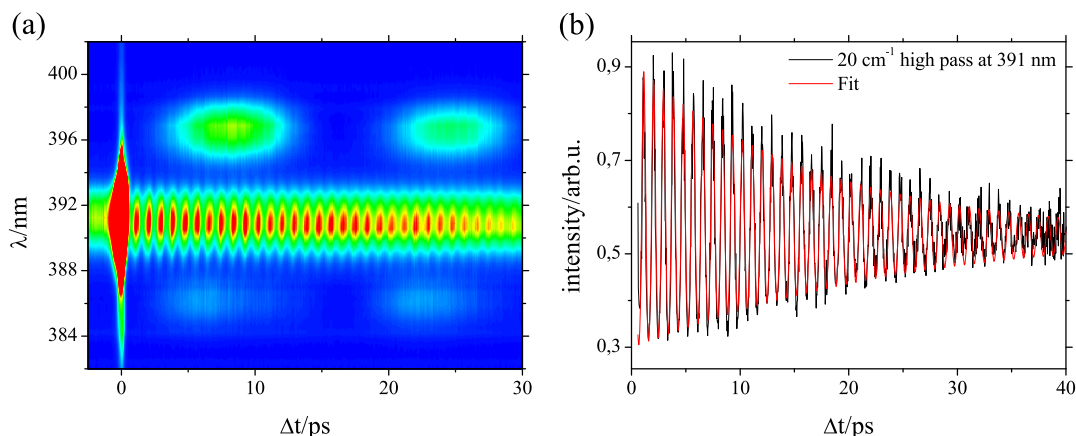
**Abb. 19** Rotationsseitenbanden (R-, P-, S-Zweig) im Schwingungsspektrum von CO im damit dotierten  $p\text{-H}_2$  Kristall im Vergleich zum Q Übergang ( $\Delta J = 0$ ) zeigen den Anteil von rotierenden Molekülen im Vergleich zu den durch cluster-Bildung blockierten Molekülen. Auf Grund von cluster-Bildung wächst bei zunehmender CO Konzentration von (a) nach (b) über (c) zu (d) nur der  $\Delta J = 0$  Anteil an.

und entspricht damit dem Anteil der CO-Moleküle, die durch Störungen wie  $o\text{-H}_2$  und  $(\text{CO})_n$ -

Cluster nicht mehr an der Rotation teilnehmen. Die Studie zeigt, dass bei Erhöhung der Konzentration von  $10^{-5}$  an die ungestörten Banden nicht wachsen, sondern nur die zentrale  $(\text{CO})_n$  Bande. Wir können in den Kristallen also nur weniger als  $10^{-5}$  Molekülanteile von isolierten CO einbringen. Die in A beschriebene Technik ist zwar sehr empfindlich, aber wir müssen die Pump- und Probefelder reduzieren, damit wegen der in C folgenden p-H<sub>2</sub>-Anregungen der Kristall nicht zerstört wird. Damit bleiben wir bei CO bereits unter der Nachweisgrenze. Bei den im Antrag geplanten halogendotierten Proben [4] sind durch Aggregation bereits im sich abkühlenden Gas die Probleme noch gravierender und wir mussten von diesen Experimenten bisher Abstand nehmen. N<sub>2</sub> sollte weniger als CO Cluster bilden und fügt sich gut in eine Fortsetzung von A ein. Deshalb haben wir zeitaufgelöste Messungen durchgeführt. Die Analyse muss aber von der Matrixdynamik, die jetzt in C behandelt wird, abgetrennt werden. Diese Auswertung ist zurzeit im Gange.

Phonon- und Rotationsdynamik von p-H<sub>2</sub>-Kristallen.

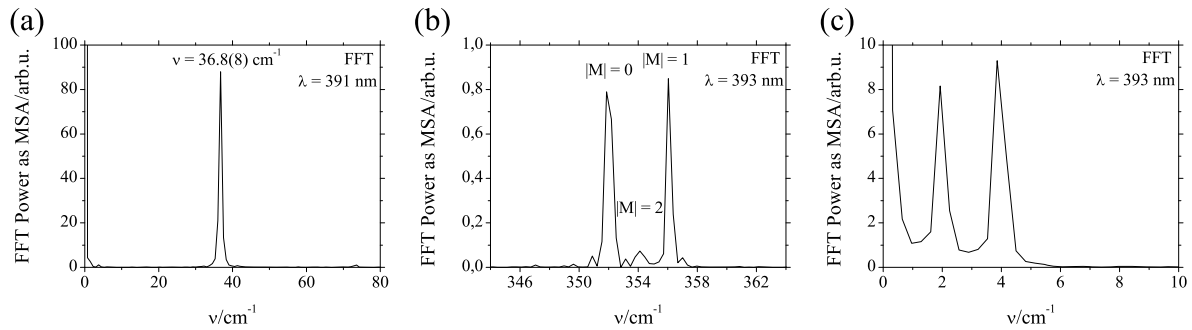
Parawasserstoffkristalle sind die Paradebeispiele für Quantenkristalle und sie wurden deshalb umfassend theoretisch und spektroskopisch charakterisiert [5-7]. Kinetische Messungen wurden bis in den ps-Bereich [8, 9] durchgeführt. In unseren Experimenten gelang es jedoch erstmals die Dynamik von Phononen und Rotonen und ihre besonderen Kohärenzeigenschaften nachzuweisen [KFO 08].



**Abb. 20** (a) Die Konturdarstellung zeigt die spektrale Intensitätsverteilung des Probepulses über der Zeitverzögerung zum Pumpimpuls in einem p-H<sub>2</sub> Kristall in einer Messung nach Abb. 12. Die zentrale Spur bei der zweiten Harmonischen (391 nm) entspricht Doppelbrechung, die Spuren bei 396 nm bzw. 386 nm zeigen Stokes- bzw. Anti-Stokes-Ramanbanden. (b) Der Schnitt bei 391 nm, nachbearbeitet mit einem  $20 \text{ cm}^{-1}$  Hochpassfilter, zeigt eine sinusförmige Schwingung mit einer Periode von 900 fs.

Wir führen diese ersten Messungen systematisch weiter. In Abb. 20a ist die Höhenlinien (Falschfarben)-Darstellung einer spektral aufgelösten Messung der Polarisationsdrehung

gegen die Zeitverschiebung von Pump (783 nm) und Probe-Puls (391 nm) gezeigt. Die zentrale Doppelbrechungsspur bei 391 nm weist eine sehr gut aufgelöste sinusförmige Modulation mit einer Periode von 900 fs über eine Zeitdauer von mehr als 30 ps auf. Die Fourier-Transformation in Abb. 21a ergibt eine Schwingungsenergie von  $36.8(8) \text{ cm}^{-1}$  mit einer Breite von  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ . Vom Energiebereich her ist klar, dass es sich um ein Phonon der  $p\text{-H}_2$ -Kristalle handelt. Die geringe Breite zeigt an, dass der  $\mathbf{k}$ -Vektor des Phonons sehr



**Abb. 21** (a) Die Fouriertransformation der Spur in Abb. 20 b ergibt eine Energie von  $36,8(8) \text{ cm}^{-1}$ , die dem TO-Phonon im  $p\text{-H}_2$  Kristall entspricht [KFO 08].

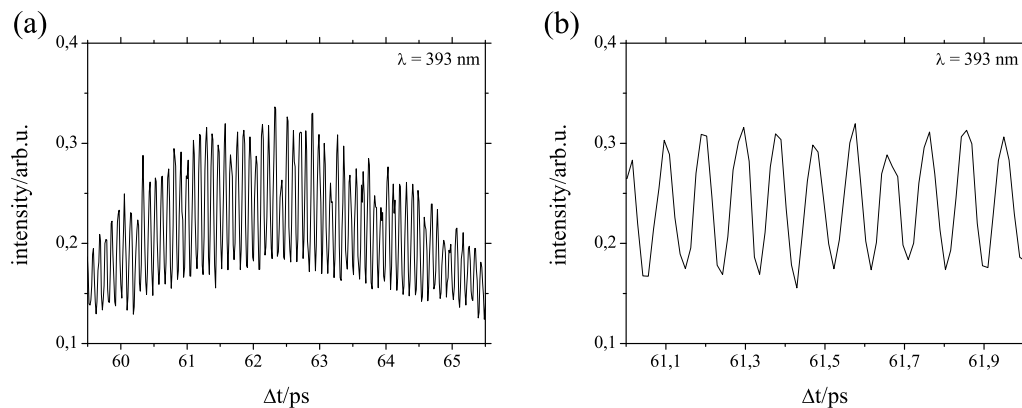
(b) Die Fouriertransformation der Ramanbanden liefert drei Energien,  $352 \text{ cm}^{-1}$ ,  $354 \text{ cm}^{-1}$  und  $356 \text{ cm}^{-1}$ , die dem Rotationsübergang von  $p\text{-H}_2$  von  $J = 0$  nach  $J = 2$  entsprechen. Die anisotrope  $c$ -Achse bewirkt eine geringe Aufhebung der  $M$ -Entartung und den Energieunterschied von  $|M| = 0, 2, 1$  von jeweils  $2 \text{ cm}^{-1}$ .

(c) Die Schwebung in den Ramanbanden von Abb. 20 a rührt von der kohärenten Überlagerung der  $M$ -Zustände her und führt in der Fouriertransformation zu Banden bei den Energiedifferenzen von 2 und  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

gut definiert ist und das Phonon eine räumlich weit ausgedehnte Kristallanregung darstellt. Die Phononendispersion ist gut bekannt und deckt einen Energiebereich von 0 bis etwa  $70 \text{ cm}^{-1}$  ab. In diesem Phononkontinuum regen wir nach Abb. 20a exklusiv eine einzige Mode an. Für unsere nichtresonante Anregung sollten die Raman-Auswahlregeln erfüllt sein. Tatsächlich gibt es ein einziges Phonon, dass zusätzlich zu  $\Delta k = 0$  auch dieses Kriterium erfüllt und es hat exakt die von uns gefundene Energie. Es handelt sich um ein 2-fach entartetes Phonon, dass senkrecht zur  $\vec{c}$ -Achse polarisiert ist. Mit den fs-Pulsen präparieren wir also elementare Anregungen des  $p\text{-H}_2$ -Kristalls, die delokalisiert sind und den zu erwartenden Auswahlregeln sehr genau genügen.

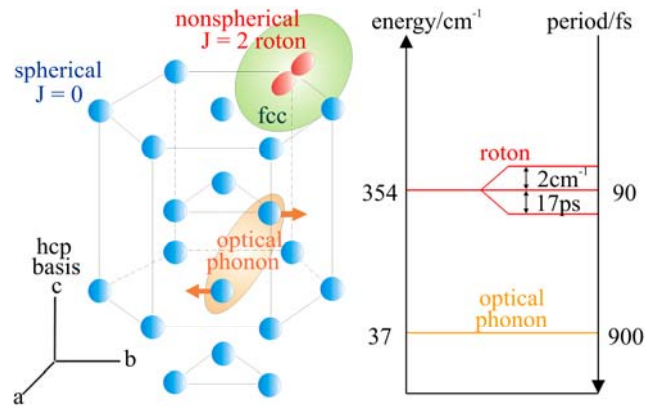
Diese Beobachtung gilt auch für die nun folgenden delokalisierten Rotationsanregungen. In Abb. 20a sieht man zwei Seitenbanden bei 396 nm bzw. 386 nm die Stokes- bzw. Anti-Stokes Raman-Anregungen im energetischen Abstand der Rotonenenergie entsprechen. Es handelt sich um stimulierte Raman-Banden, deren Verstärkungskoeffizienten wir durch Variation der

Probe-Pulsenergie bestimmt haben. Die Intensität in den Seitenbanden zeigt eine Schwebung. Spreizt man, wie in Abb. 22a und 22b, die Zeitachse in einem Schwebungsmaximum, so findet man eine sinusförmige Modulation mit einer Periode um 94 fs. Die Fourier-Transformation in Abb. 21b zeigt, dass es sich um drei eng benachbarte Perioden im Abstand von nur 0.5 fs handelt. Dies führt zu einer mittleren Energie der Rotonenanregung, die genau dem  $\Delta J = 2$  Raman-Übergang von  $J = 0$  nach  $J = 2$  mit  $6 B$  und  $B = 59 \text{ cm}^{-1}$  für die Rotationskonstante entspricht. Durch die  $\bar{c}$ -Vorzugsrichtung des hcp-Kristalls wird die M-Entartung um weniger als 1% aufgehoben und wir beobachten eine Aufspaltung in die  $M = 0, 2$  und  $1$  Unterzustände in Abb. 21b. Wir können diese Feinstruktur so präzise bestimmen,



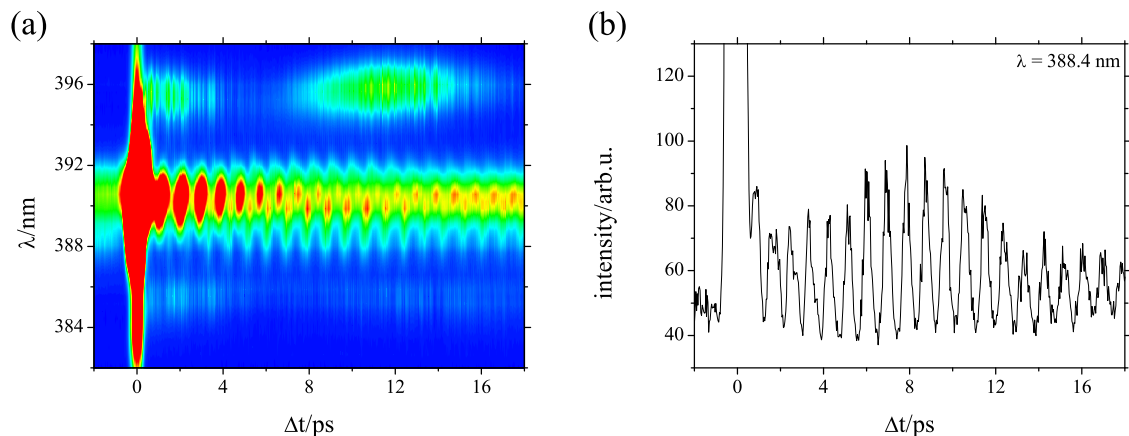
**Abb. 22** Eine zeitlich gestreckte Darstellung einer Spur in dem Maximum der Schwebung der Stokes-Ramanbande (a) zeigt die schnelle Oszillation durch die Rotation und die weitere Spreizung (b) läßt die Periode von 94 fs erkennen. Tatsächlich zeigt die Analyse drei Perioden von 93,5, 94 und 94,5 fs die zu der Schwebung führen.

weil wir die kohärente Rotation über 100 ps oder mehr als 1000 Perioden verfolgen. Diese paarweise Aufspaltung um  $2 \text{ cm}^{-1}$  entspricht einer Schwebungsperiode von 17 ps. Wir können diese Aufspaltung also auch direkt aus dem Schwebungsmuster wie in Abb. 20a ablesen. Entsprechend finden wir auch in der Fourier-Transformation bei kleineren Frequenzen den paarweisen Abstand von  $2 \text{ cm}^{-1}$  oder den extrem Abstand zwischen  $M = 0$  und  $M = 1$  von  $4 \text{ cm}^{-1}$  wie in Abb. 20c gezeigt. Die Auswahlregeln folgen jetzt aus den Vektoren der Ausbreitungsrichtung, der Polarisation des Pumpfeldes und des Ramanfeldes in Bezug auf die c-Achse des Kristalls, dessen Muster z.B. Abb. 17b zeigt. Wir interpretieren zurzeit die vielfältigen Kombinationen von Stokes- und Anti-Stokes-Prozessen, die wir beobachten, mit diesem Ansatz.



**Abb. 23** Die linke Seite zeigt die hcp Struktur des  $p\text{-H}_2$  Kristalls mit den  $\text{H}_2$  Molekülen im kugelsymmetrischen  $J = 0$  Grundzustand. Die beobachteten optischen Phononen und Rotonen sind skizziert. Die  $J = 2$  Komponente im Roton führt zu einer Aufhebung der Kugelsymmetrie. Die rechte Seite zeigt die Energie- und Zeitstruktur der Phononen- und Rotonen-Anregung.

Abb. 23 fasst schematisch die Kristallstruktur (links) mit den elementaren Anregungen, die wir beobachten (rechts) zusammen. Ein  $\text{H}_2$ -Molekül im  $J = 0$  Zustand ist links als Kugel gezeichnet, da es auch im Kristall perfekt kugelsymmetrisch bleibt. Die Schwingung im optischen Phonon und die Rotation sind ebenfalls angedeutet. Die von uns nachgewiesenen Rotonen stellen eine kohärente Überlagerung von  $J = 0$  und  $J = 2$  dar und in  $J = 2$  ergibt sich wie skizziert eine Abweichung von der Kugelsymmetrie. Das Kristallgitter spricht auf den  $J$ -Zustand an. Bei unseren Zucht-Temperaturen kristallisiert  $p\text{-H}_2$  mit  $J = 0$  in hcp-Struktur, welche auch nach Abkühlen unter 4 K stabil bleibt, obwohl fcc unter 4 K die energetisch günstigere Struktur ist. Für  $J = 1$  existiert jedoch ein Ordnungsmechanismus, der unter 4 K den Übergang zur bevorzugten fcc-Struktur erlaubt. Die  $J = 2$  Anregung könnte daher, analog zu  $J = 1$ , die Struktur transient beeinflussen und zu einer Kopplung mit Gitterschwingungen führen, die bisher in der Literatur nicht ausgeführt wurde. In Abb. 24 ist eine Messung für eine starke Rotonenanregung gezeigt. Die Spur bei 388.4 nm zeigt im Doppelbrechungsbereich, die Phononenperiode und deren Amplitude über die Zeit. Diese Amplitude fällt nicht etwa monoton durch Dekohärenz ab, sondern sie weist eine Schwebung mit einem Maximum bei etwa 8 ps auf. Dieses Maximum korreliert mit dem Anstieg der Stokes-Rotonen-Seitenbande. Diese kohärente Korrelation über die Rotonenschwebung mit der Phononenamplitude lässt sich über mehrere Perioden verfolgen. Im Minimum der Rotonenschwebung heben sich die Rotonen durch gegenläufige Phasen auf und das Gitter erkennt den Rotonen-Anteil nicht. Kommen die Rotonen in Phase und bauen ein Schwebungsmaximum auf, so scheinen sie durch den  $J = 2$  Anteil auch die Phononen-



**Abb. 24** (a) Eine Messung analog zu Abb. 20 a aber mit erhöhter Rotonenanregung.  
(b) Die Spur im Doppelbrechungsbereich weist eine Schwebung in der Phononenamplitude auf, die mit einem Zeitversatz mit der Phononenschwebung korreliert und auf eine kohärente Kopplung beider Anregungen hinweist.

amplitude zu größeren Werten zu treiben. Danach bauen sich Roton und Phonon gekoppelt und kohärent wieder ab. Bildlich gesprochen, ist das Roton in dieser Interpretation ein kohärenter Schalter, der Phonon zu- oder weggeschaltet. Wir überprüfen dieses Modell durch eine systematische Analyse der Daten, speziell bei hohen Rotonenanregungsdichten.

### 5.2.2 Liste der aus dem Teilprojekt seit der letzten Antragstellung entstandenen Publikationen

- [OKM 10] N. Owschimikow, F. Königsmann, J. Maurer, Ph. Giese, A. Ott, B. Schmidt, N. Schwentner  
*Cross sections for rotational decoherence of perturbed nitrogen measured via decay of laser-induced alignment*,  
J. Chem. Phys. **133**, 044311 (2010)
- [OSS 09] N. Owschimikow, B. Schmidt, N. Schwentner  
*State selection in nonresonantly excited wave packets by tuning from nonadiabatic to adiabatic interaction*  
Phys. Rev. A **80**, 1 (2009)
- [IHF 09] H. Ibrahim, M. Héjjas, M. Fushitani, N. Schwentner  
*Phase Sensitive Control of Vibronic Guest-Host Interaction: Br<sub>2</sub> in Ar Matrix*  
J. Phys. Chem. A **113**, 7439 – 7450 (2009)
- [IHS 09] H. Ibrahim, M. Héjjas, N. Schwentner  
*Tracing, amplifying and steering chromophore-bathcoherences by pulse trains*  
Phys. Rev. Lett. **102**, 088301 (2009)
- [KFO 08] F. Königsmann, N. Owschimikow, D.T. Anderson, N. Schwentner  
*Femtosecond pump-probe 2D optical Kerr effect spectroscopy of molecular hydrogen crystals*  
Chem. Phys. Lett. **458**, 303-307 (2008)

- [FBG 08] M. Fushitani, M. Bargheer, M. Gühr, H. Ibrahim, N. Schwentner  
*Control of chromophore to bath coupling by interferometry: Cl<sub>2</sub> vibrational wave packets in solid Ar*  
J.Phys.B: At. Mol. Opt. Phys. **41**, 074013 (2008)
- [IGS 08] H. Ibrahim, M. Gühr, N. Schwentner  
*Valence transitions of Br<sub>2</sub> in Ar matrices: Interaction with the lattice and predissociation*  
J. Chem. Phys. **128**, 64504 (2008)
- [ASe 07] V. Alekseev, N. Schwentner  
*Vibrational Satellites of Dipole-Forbidden Transitions in Xe/CF<sub>4</sub> Mixtures*  
Chem. Phys. Lett. **436**, 327-330 (2007)
- [BCG 07] M. Bargheer, A. Cohen, R.B. Gerber, M. Gühr, M. Korolkov, J. Manz, M.Y. Niv, M. Schröder, N. Schwentner  
*Dynamics of Electronic States and Spin-Flip for Photodissociation of Dihalogens in Matrices: Experiments, Semiclassical Simulation and Quantum models for F<sub>2</sub>, and FCl in Solid Ar*  
J. Phys. Chem. A **111**, 9573-9585 (2007)
- [GBF 07] M. Gühr, M. Bargheer, M. Fushitani, T. Kiljunen, N. Schwentner  
*Ultrafast Dynamics of Halogens in Rare Gas Solids*  
Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 779-801 (2007)

## Literatur

- [1] A. Borowski, O. Kühn, *Theor. Chem. Acc.* **347**, 523-530 (2008)
- [2] A. Borowski, O. Kühn, *Theor. Chem. Acc.* **117**, 521-533 (2007)
- [3] A. Accardi, A. Borowski, O. Kühn, *J. Phys. Chem. A* **113**, 7491-7498 (2009)
- [4] M. V. Korolkov, J. Manz, A. Schild, *J. Phys. Chem. A* **113**, 7630-7646 (2009)
- [5] I. F. Silvera, *Rev. Mod. Phys.* **52**, 393-452 (1980)
- [6] J. Van Kranendonk. *Solid hydrogen - Theory of the properties of solid H<sub>2</sub>, HD, and D<sub>2</sub>*. Plenum Press, New York, 1983
- [7] T. Oka, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **44**, 299-333 (1993)
- [8] I. I. Abram, R. M. Hochstrasser, J. E. Kohl, M. G. Semak, D. White, *Chem. Phys. Lett.* **71**, 405-408 (1980)
- [9] C. Sierens, A. Bouwen, E. Goovaerts, M. De Mazière, D. Schoemaker, *Phys. Rev. A* **37**, 4769-4777 (1988)

### 5.3 Bewilligte Mittel für die laufende Förderperiode

Das Teilprojekt wurde im Sonderforschungsbereich von 07/1998 bis 06/2010 gefördert.

| <b>Haushalts-<br/>jahr</b> | <b>Personalmittel</b> | <b>Sachmittel</b> | <b>Investitionsmittel</b> | <b>Gesamt</b> |
|----------------------------|-----------------------|-------------------|---------------------------|---------------|
| <b>2007/2</b>              | 39.2                  | 9.9               | 0                         | 49.1          |
| <b>2008</b>                | 78.4                  | 9.4               | 20.0                      | 107.8         |
| <b>2009</b>                | 78.4                  | 7.0               | 0                         | 85.4          |
| <b>2010/1</b>              | 39.2                  | 0.0               | 0                         | 39.2          |
| <b>Summe</b>               | 235.2                 | 26.3              | 20.0                      | 281.5         |

(Alle Angaben in Tausend EUR)



## 5.3.1 Personal im Teilprojekt

|                                                      | Name, akad. Grad,<br>Dienststellung   | engeres Fach des<br>Mitarbeiters | Institut der Hochschule<br>oder der außeruniv.<br>Einrichtung | im SFB tätig von<br>(Monat / Jahr) bis<br>(Monat / Jahr) | Entgelt-<br>gruppe |
|------------------------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|--------------------|
| <b>Grundaussstattung</b>                             |                                       |                                  |                                                               |                                                          |                    |
| wissenschaftl.<br>Personal (einschl.<br>Hilfskräfte) | 1. Schwentner, Nikolaus,<br>Prof. Dr. | Physik                           | Inst. f. Exp.-Phys. FUB                                       | 07/1998 – 06/2010                                        | /                  |
|                                                      | 2. Owschimikow, Nina,<br>Doktorandin  | Physik                           | Inst. f. Exp.-Phys. FUB                                       | 06/2004 – 12/2009                                        |                    |
| <b>Ergänzungsaussstattung</b>                        |                                       |                                  |                                                               |                                                          |                    |
| wissenschaftl.<br>Personal (einschl.<br>Hilfskräfte) | 3. Hëijias, Heide,<br>Doktorandin     | Physik                           | Inst. f. Exp.-Phys. FUB                                       | 03/2006 – 06/2010                                        | BAT IIa2/3         |
|                                                      | 4. Königsmann, Falk,<br>Doktorand     | Physik                           | Inst. f. Exp.-Phys. FUB                                       | 03/2006 – 06/2010                                        | BAT IIa2/3         |
|                                                      | 5. Owschimikow, Nina,<br>Doktorandin  | Physik                           | Inst. f. Exp.-Phys. FUB                                       | 01/2010 – 06/2010                                        | BAT IIa2/3         |

