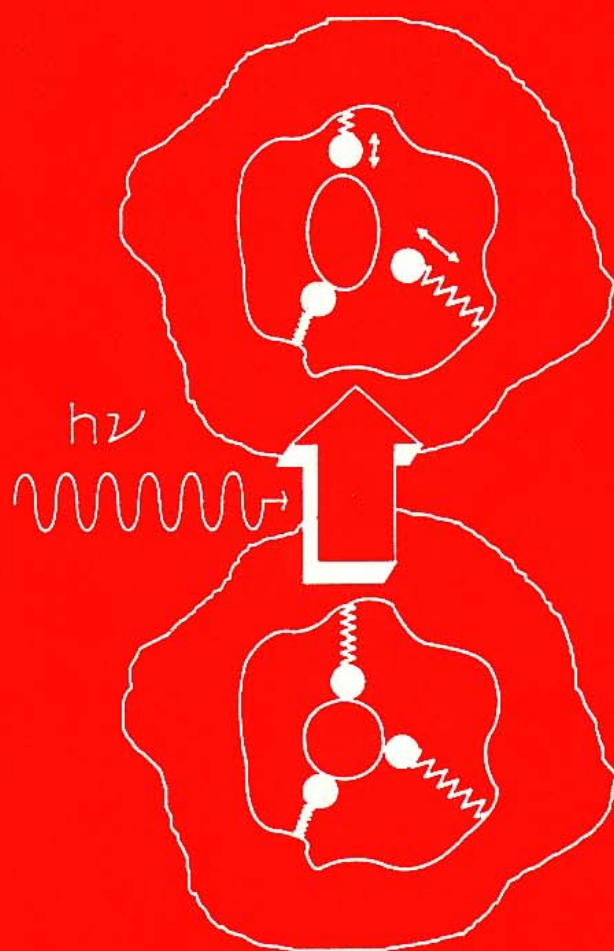


# Femtosecond Optical Dynamics in Liquids



**E.T.J. Nibbering**



**Rijksuniversiteit Groningen**

**Femtosecond Optical Dynamics  
in  
Liquids**

**proefschrift**

ter verkrijging van het doctoraat in de  
Wiskunde en Natuurwetenschappen  
aan de Rijksuniversiteit Groningen  
op gezag van de  
Rector Magnificus Dr. R.K. Kuipers  
in het openbaar te verdedigen op  
vrijdag 4 juni 1993  
des namiddags te 4.00 uur

door

**Erik Theodorus Johannes Nibbering**

geboren op 12 mei 1965  
te Zaandam

Promotor: prof. dr. D.A. Wiersma  
Referent: dr. K. Duppen

**Discipline is never an end in itself, only a means to an end**

**Robert Fripp (1981)**

This thesis contains work that is re-shuffled from and improvised on the following publications:

1. *Optical dephasing in solution: A line shape and resonance Raman light scattering study of azulene in isopentane and cyclohexane.*  
E.T.J. Nibbering, K. Duppen and D.A. Wiersma, *J. Chem. Phys.* **93** (8), 5477-84 (1990).
2. *Non-Markovian dynamics of azulene in solution.*  
E.T.J. Nibbering, K. Duppen and D.A. Wiersma, in *Ultrafast Phenomena VII*, Springer Ser. Chem. Phys. **53**, C.B. Harris, E.P. Ippen, G.A. Mourou and A.H. Zewail, eds., Springer, Berlin, p. 471-3 (1990).
3. *Femtosecond non-Markovian optical dynamics in solution.*  
E.T.J. Nibbering, D.A. Wiersma and K. Duppen, *Phys. Rev. Lett.* **66** (19), 2464-7 (1991).
4. *Solution dynamics by line shape analysis, resonance light scattering and femtosecond four-wave mixing.*  
E.T.J. Nibbering, K. Duppen and D.A. Wiersma, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **62** (3), 347-70 (1992).
5. *Ultrafast nonlinear spectroscopy with chirped optical pulses.*  
E.T.J. Nibbering, D.A. Wiersma and K. Duppen, *Phys. Rev. Lett.* **68** (4), 514-7 (1992).
6. *Femtosecond photon echo formation in liquids.*  
E.T.J. Nibbering, D.A. Wiersma and K. Duppen, in *Coherence Phenomena in Atoms and Molecules in Laser Fields*, NATO ASI Ser., Ser. B: Physics **287**, A.D. Bandrauk and S.C. Wallace, eds., Plenum, New York, p. 377-91 (1992).
7. *Femtosecond molecular dynamics in liquids.*  
D.A. Wiersma, E.T.J. Nibbering and K. Duppen, in *Ultrafast Phenomena VIII*, Springer Ser. Chem. Phys. **\*\***, J.-L. Martin, A. Migus, G.A. Mourou and A.H. Zewail, eds., Springer, Berlin, p. \*\*\* (1992).
8. *Ultrafast nonlinear spectroscopy with chirped optical pulses.*  
E.T.J. Nibbering, F. de Haan, D.A. Wiersma and K. Duppen, in *Ultrafast Phenomena VIII*, Springer Ser. Chem. Phys. **\*\***, J.-L. Martin, A. Migus, G.A. Mourou and A.H. Zewail, eds., Springer, Berlin, p. \*\*\* (1992).
9. *Chirped four wave mixing.*  
K. Duppen, F. de Haan, E.T.J. Nibbering and D.A. Wiersma, scheduled for publication in *Phys. Rev. A*, June 1 issue (1993).

## Contents

<b>1</b>	<b>General Introduction</b>	<b>1</b>
1.1	Chemical Dynamics in Liquid Solution	1
1.2	Optical Dephasing and Solvation Dynamics	2
1.3	Outline of the Thesis	5
<b>2</b>	<b>Non-Markovian Optical Dynamics in Solution</b>	<b>10</b>
2.1	Introduction	10
2.2	The Model Hamiltonian for Electronic Dephasing in Condensed Phases	13
2.3	A Stochastic Model for Optical Dynamics	14
2.4	The Multi-Mode Brownian Oscillator Model for Nuclear Dynamics	20
2.5	The Hierarchy of Models Describing Optical Dynamics	31
<b>3</b>	<b>A Formalism for (Non-) Linear Spectroscopy</b>	<b>38</b>
3.1	Introduction	38
3.2	Nonlinear Response Theory	39
3.3	The Nonlinear Response Functions in Four Wave Mixing	46
3.4	Linear Absorption and Relaxed Fluorescence	51
3.5	Resonance Light Scattering	54
3.6	Time Domain Four Wave Mixing	59
3.7	Concluding Remarks	68
	Appendix: The Slowly Varying Envelope Approximation	70
<b>4</b>	<b>Femtosecond Optical Experiments</b>	<b>76</b>
4.1	Introduction	76
4.2	The Colliding Pulse Mode Locked Laser	79
4.3	The Amplifier Stage	81
4.4	Continuum Generation	83
4.5	Pulse Compression	85
4.6	The Delay Set-Up Stage	90
4.7	CW Absorption and Emission Experiments	92
4.8	Sample Handling	93
<b>5</b>	<b>Optical Dephasing in Nonpolar Solutions</b>	<b>98</b>
5.1	Introduction	98
5.2	Theoretical Considerations	99
5.3	Results and Discussion	106
5.4	Summary and Concluding Remarks	117
	Appendix: The Continued Fraction Representation of the Absorption Line Shape	119
<b>6</b>	<b>Optical Dynamics in an Aprotic Polar Medium</b>	<b>124</b>
6.1	Introduction	124
6.2	Theoretical Considerations on the Two Pulse Photon Echo	125
6.3	Results and Discussion	130
6.4	Summary and Concluding Remarks	139
	Appendix: Quantum Beats in Photon Echoes	143
<b>7</b>	<b>Chirped Four Wave Mixing</b>	<b>148</b>
7.1	Introduction	148
7.2	The Models for Optical Dynamics	151
7.3	Chirped Pulse Four Wave Mixing	159
7.4	Calculations	166
7.5	Chirped Coherent Raman Scattering	176
7.6	Conclusions	186
<b>8</b>	<b>Three Pulse Stimulated Photon Echo as a Probe of Ultrafast Liquid Phase Dynamics</b>	<b>191</b>
8.1	Introduction	191
8.2	Theoretical Considerations on the Three Pulse Photon Echo	192
8.3	Results and Discussion	200
8.4	Concluding Remarks	211
	Samenvatting	214

## Dankwoord

Het in dit proefschrift gepresenteerde werk werd uitgevoerd in het Ultrasnelle Laser en Spectroscopie Laboratorium van de Rijksuniversiteit Groningen. Velen hebben hun bijdrage geleverd aan de totstandkoming van dit proefschrift. Een aantal daarvan wil ik op deze plaats noemen.

Allereerst ben ik mijn ouders zeer erkentelijk voor de solide opvoeding en voor hun ondersteuning daarna, waardoor ik mijn academische opleiding heb kunnen voltooien. Koos Duppen, mijn dagelijks begeleider, bedank ik voor de samenwerking, die ik als zeer prettig ervaren heb. Hij inspireerde mij het promotieonderwerp zowel wat de experimentele als de theoretische kant betreft zo uitvoerig mogelijk uit te diepen en de resultaten in een zo duidelijk mogelijke vorm te presenteren. Ik, als zijn eerste AIO, wens hem een academische carrière toe waarbij de samenwerkingen met andere AIO's minstens zo vruchtbaar zullen zijn.

Het onverwoestbare enthousiasme van Douwe Wiersma, mijn promotor, voor zijn (vaak nuttige) ideeën aangaande het onderzoek, maar ook voor wetenschap in het algemeen, heb ik als zeer aangenaam ervaren.

De bijdrage aan dit proefschrift van Foppe de Haan, die de functie van optisch-informaticus inhoud gaf, hield aanvankelijk het schrijven van "instrument control and data analysis" programma's in. Door de uitvoerige Monte Carlo-berekeningen, waarvan de resultaten gepresenteerd zijn in hoofdstuk 7, is hij terecht gepromoveerd tot mede-auteur van diverse artikelen.

Thomas Steffen danke ich für die Durchführung einiger Experimente zur resonanten Lichtstreuung (siehe Kapitel 5) und für seiner Hinweis für die Zusammenfassung: In der frühen Kindheit ist die Erklärung zu suchen.

Van de werkplaatsen heeft Bert van Dammen het grootste aandeel gehad bij de bouw van de femtoseconde laseropstelling. Hij kan de opdrachten hetzij mooi en goed, hetzij snel en goed uitvoeren, ook als de opdrachten vage krabbels op papier zijn. Deze eigenschap waardeer ik zeer.

De kantekeningen van Egbert Lenderink leidden tot verbeteringen in de spelling en de stijl van dit proefschrift.

Alle leden van de groep bedank ik voor de prettige samenwerking, in het bijzonder diegenen die vrijdagavond in de stad er nog voor gingen.

What a little moonlight can do: Soeroedjwatie, bedankt voor de warme ondersteuning bij de voltooiing van mijn promotieperiode.