

Optisch-detektierte Kernspinresonanz an $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
des Fachbereichs Physik der Universität Dortmund

vorgelegt von

Robert Klieber

Dortmund, Januar 2006

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	2
1 Grundlagen	3
1.1 Wechselwirkungen mit externen Feldern	3
1.1.1 Dynamik von Zweiniveausystemen	3
1.1.2 Spinmatrizen und Zeitentwicklung	4
1.1.3 Blochvektorbild	6
1.1.4 Erweiterung auf ein Multi-Niveausystem	10
1.2 Eigenschaften der Probe	12
1.2.1 Lanthanoide	12
1.2.2 Energie- und Kristallstruktur	13
1.2.3 Tensorausrichtung	19
1.2.4 Optische und magnetische Übergangsmatrixelemente im feldfreien Fall	20
1.2.5 Homogene und inhomogene Linienbreite	22
1.3 Experimenteller Aufbau	24
1.3.1 Probenumgebung	24
1.3.2 Radiofrequenz-Anregungs-Aufbau	25
1.3.3 Probenschwingkreis	25
1.3.4 Optischer Aufbau	27
1.3.5 Detektoren und Datenerfassung	32
2 Spektrales Lochbrennen	33
2.1 Prinzip	33
2.2 Theoretische Beschreibung	35
2.2.1 Auswirkung des Pumpstrahls	35
2.2.2 Theoretisches Lochbrennspektrum	40

2.3	Experimenteller Aufbau	42
2.4	Ergebnisse	44
2.4.1	Auswirkung der Laserstabilität auf das Spektrum	44
2.4.2	Quadrupoltensorausrichtung	46
2.4.3	Vorzeichen der Quadrupolkonstanten	50
2.4.4	Spektren unter Radiofrequenzeinstrahlung	52
2.5	Hyperfineinrelaxationsraten	54
2.5.1	Theoretische Beschreibung	55
2.5.2	Experimenteller Aufbau	57
2.5.3	Ergebnisse	58
3	Photonecho	65
3.1	Prinzip	65
3.2	Beschreibung im Blochbild	66
3.3	Theoretische Beschreibung	69
3.3.1	Anfangszustand	69
3.3.2	Idealer Fall	69
3.3.3	Abhängigkeit von der Phaseninstabilität des Laserfeldes	70
3.4	Experimenteller Aufbau	72
3.5	Ergebnisse	73
3.5.1	Bestimmung der $\frac{\pi}{2}$ -Pulslänge	73
3.5.2	Bestimmung der optischen T_2 -Zeit	75
3.5.3	Mehrfachechos	75
3.5.4	Ermittlung des absoluten optischen Übergangsmatrix- elementes	76
4	Kohärente Ramanstreuung	77
4.1	Prinzip	77
4.2	Dauerstrahl Ein-RF-Raman-Experimente	78
4.2.1	Theoretische Beschreibung	78
4.2.2	Experimenteller Aufbau	83
4.2.3	Experimentelle Ergebnisse	85
4.3	Gepulste Raman-Experimente	88
4.3.1	Korrelation von Kernspinübergängen	88
4.3.2	Doppel-RF-Experimente	96
5	Zusammenfassung	111
	Literaturverzeichnis	113

Einleitung

Die klassische Kernspinresonanz gehört seit ihrer ersten Anwendung im Jahr 1946 zu den Standardverfahren der modernen Physik. Die Kopplung der Kernspins an ihre Umgebung ermöglicht die Untersuchung ihrer Wechselwirkungen und der Struktur ihrer lokalen Umgebung. Wegen der niedrigen Empfindlichkeit der konventionellen Kernspinresonanz beschränkt sich die Anwendung auf Systeme mit hoher Spinanzahl ($\geq 10^{18}$ Spins). Dieses liegt unter anderem an dem niedrigen relativen Besetzungsunterschied der beteiligten Spinzustände aufgrund der Boltzmannverteilung. Bei Temperaturen um 10 K liegt dieser in einem Bereich von 10^{-3} bis 10^{-7} .

Koppeln die Kernspins, beispielsweise über die Hyperfeinwechselwirkung, an den Drehimpuls der Elektronen, so kann das System durch die Einstrahlung optischer Felder polarisiert werden. Die optische Detektion der Kernspinkohärenz durch kohärente Ramanstreuung führt zu einer Verbesserung der Messempfindlichkeit um ein bis zwanzig Größenordnungen. Während mit der klassischen Kernspinresonanz nur Signale von Kernspins in elektronischen Grundzuständen messbar sind, ermöglicht die optisch detektierte Kernspinresonanz auch die Bestimmung von Kohärenzen in elektronisch angeregten Zuständen.

In dieser Arbeit werden Erweiterungen bekannter und Entwicklung neuer spektroskopischer Methoden im Bereich der optisch unterstützten Kernspinresonanz und der spektralen Lochbrennspektroskopie durchgeführt. Das in den Experimenten untersuchte Probensystem ist ein mit einem seltenen Erdenion dotierter Kristall ($\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$). Dieses seltene Erdenion zeichnet sich durch relativ langsame Relaxationsraten und schmale optische Linienbreiten aus.

Die grundlegenden Eigenschaften der Probe, wie beispielsweise Kohärenzzeiten, Relaxationsraten und Überlappintegrale werden in Kapitel 1 beschrieben. Zusätzlich enthält das Kapitel eine Übersicht über die physikalischen Grundlagen und die in den experimentellen Versuchsaufbauten verwendeten Komponenten.

In Kapitel 2 werden die Resultate aus der Lochbrennspektroskopie präsentiert. Mit dieser Methode wird der relative Winkel zwischen den Quadrupoltensorachsen des Grund- und des elektronisch angeregten Zustandes durch den Vergleich theoretischer mit experimentellen Spektren bestimmt. In einem neu entwickelten gepulsten Lochbrennexperiment wird die Messung der longitudinalen Relaxationsraten zwischen den Kernspinzuständen innerhalb des elektronischen Grundzustandes demonstriert. Das verwendete Experiment kommt ohne die bisher verwendete Sättigung von einzelnen Kernspinübergängen durch die Einstrahlung von Radiofrequenzfeldern aus.

Kapitel 3 behandelt die Bestimmung der optischen transversalen Relaxationszeit und des absoluten optischen Übergangsmatrixelementes mit der optischen Photonechospektroskopie.

Die Korrelation von Kernspinübergängen unterschiedlicher elektronischer Zustände wird in Kapitel 4 in einem gepulsten Raman-Heterodyn-Experiment untersucht. Der Vergleich experimenteller Ergebnisse mit theoretischen Vorhersagen ermöglicht die Zuordnung der Kernspinübergänge mit den im Kristall vorhandenen nicht-äquivalenten Einbaulagen.

Kernspinkohärenzen können in der konventionellen kohärenten Raman-Heterodyn-Spektroskopie nur nachgewiesen werden, wenn die beteiligten elektronischen Übergänge erlaubt sind. Bei entsprechend hoher Kristallsymmetrie ist dieses nicht immer der Fall. Durch die Anregung eines zusätzlichen Kernspinübergangs mit einem weiteren Radiofrequenzfeld ist es möglich, die Kohärenz in einen unbeteiligten, erlaubten elektronischen Übergang zu transferieren und mit kohärenter Ramanstreuung zu messen.

Grundlagen

1.1 Wechselwirkungen mit externen Feldern

1.1.1 Dynamik von Zweiniveausystemen

Die Wechselwirkungen eines elektromagnetischen Feldes mit einem Atom lassen sich mit einem halbklassischen Modell beschreiben, bei dem nur die Übergänge des Atoms, die mit dem Feld wechselwirken, betrachtet werden. Das quantenmechanische System lässt sich auf ein *Zweiniveausystem* (2NVS) reduzieren, dessen Zustände durch einen Dipolübergang verbunden sind. Der Zustand des 2NVS lässt sich über die Wellenfunktion

$$|\psi(t)\rangle = c_g(t) |g\rangle + c_e(t) |e\rangle \quad (1.1)$$

beschreiben, wobei $|c_g(t)|^2$ die Antreffwahrscheinlichkeit des Atoms im Grundzustand $|g\rangle$, respektive $|c_e(t)|^2$ für den angeregten Zustand $|e\rangle$ darstellt. Dieser allgemeine Ansatz erlaubt sowohl die Beschreibung von Atomen als auch von fiktiven Spin $\frac{1}{2}$ -Systemen. Aufgrund dieser Analogie wird das 2NVS allgemein als *Pseudo-Spin $\frac{1}{2}$ -System* bezeichnet, welches von Feynman [1] gezeigt wurde. In diesem Bild kann der Grundzustand des Systems $|g\rangle$ den Zustand $+\frac{1}{2}$ und der angeregte Zustand $|e\rangle$ den Zustand $-\frac{1}{2}$ des fiktiven Pseudo-Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchens darstellen. In der z-Basis der beiden Zustände gilt:

$$|g\rangle = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, |e\rangle = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

Die Energie eines an das Atom koppelnde elektrische Feld kann in der *Dipolapproximation* durch

$$U = -\vec{E} \cdot \vec{d} \quad (1.3)$$

beschrieben werden. \vec{E} beschreibt dabei das elektrische Feld und $\vec{d} = -e \cdot \vec{r}$ das atomare Dipolmoment mit der Ladung e und dem Ort \vec{r} des Elektrons. Das Dipolmoment bzw. der Dipoloperator lässt sich im Fall eines Spin $\frac{1}{2}$ -Teilchens als eine zweidimensionale Matrix darstellen, die nicht verschwindende Elemente nur zwischen Zuständen mit unterschiedlicher Parität ($\langle e | \vec{d} | g \rangle = \langle g | \vec{d} | e \rangle^* = \mu_{ge}$) besitzt.

1.1.2 Spinmatrizen und Zeitentwicklung

Eine sinnvolle Basis stellen die vier linear unabhängige Spinmatrizen und der Einheitsoperator dar [2]:

$$\hat{S}_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \hat{S}_y = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \hat{S}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \hat{1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

Bei diesen Matrizen handelt es sich um *Operatoren*, welche im weiteren Verlauf mit einem $\hat{}$ gekennzeichnet werden. Die Spinoperatoren gehorchen der zyklischen Permutationsbedingung:

$$[\hat{S}_i, \hat{S}_j] = i \hat{S}_k \quad , (i, j, k) = (x, y, z) \text{ und zyklisch vertauscht} \quad (1.5)$$

In dieser Basis lässt sich der Dipoloperator darstellen als:

$$\hat{d} = 2\mu_{ge}(\hat{S}_x \cdot \cos \phi + \hat{S}_y \cdot \sin \phi) \quad (1.6)$$

Im Allgemeinen ist die Wellenlänge des eingestrahnten elektromagnetischen Feldes groß im Vergleich zu der Ausdehnung eines Atoms. Deshalb kann das Feld, in Relation zu dem Atom betrachtet, als räumlich homogen angesehen werden. Das Feld lässt sich daher auf ein zeitlich oszillierendes elektrisches Feld

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E \cdot \cos(\omega_L t + \phi) \vec{e}_x \quad (1.7)$$

mit der Phase ϕ , der Amplitude E und der Frequenz ω_L reduzieren, welches beispielsweise entlang der x-Achse¹ eingestrahlt wird. Die Wechselwirkung zwischen dem Feld und dem Atom kann mit dem Hamiltonoperator

¹Die Achsen beziehen sich hierbei auf das durch die Spinoperatoren aufgespannte Koordinatensystem des Pseudo-Spin $\frac{1}{2}$ -Systems.

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_{ww} \\ &= -\hbar\omega_0\hat{S}_z - 2\hbar\omega_x \cos(\omega_L t + \phi) \hat{S}_x\end{aligned}\quad (1.8)$$

beschrieben werden, wobei \hat{H}_0 den Hamiltonoperator des freien Atoms mit der Resonanzfrequenz $\omega_0 = \omega_{ge}$ bezeichnet und \hat{H}_{ww} den Wechselwirkungshamiltonoperator des elektrischen Dipols mit dem externen Feld.

Die Nutationsfrequenz

$$\omega_x = \frac{E\mu_{ge}}{\hbar}\quad (1.9)$$

beschreibt die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Atom und dem resonanten Feld.

Die Wellenfunktion in Formel 1.1 beschreibt den Zustand eines Atoms. Um den Zustand einer großen Menge an Atomen zu beschreiben, ist es sinnvoll eine Darstellung für eine Ansammlung (Ensemble) aus äquivalenten Atomen zu definieren. Dieses geschieht über den *Dichteoperator* [3], wobei vorausgesetzt wird, dass keine Wechselwirkungen zwischen den Atomen existieren:

$$\hat{\rho} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\psi\rangle \langle\psi|\quad (1.10)$$

N beschreibt hierbei die Anzahl der Atome in dem betrachteten Ensemble. Dadurch reduziert sich die Berechnung der Zeitabhängigkeit des gesamten quantenmechanischen Systems auf die Berechnung des Mittelwerts des Ensembles, anstatt die Zeitentwicklung jedes einzelnen Atoms betrachten zu müssen. Während die Diagonalelemente des Dichteoperators die Besetzungszustände der 2NVS beschreiben, stellen die Nebendiagonalelemente die Superpositionszustände, d.h. die Kohärenzen des 2NVS dar, welche einem oszillierenden Dipolmoment entsprechen. Die *Schrödingergleichung* beschreibt die zeitliche Entwicklung des Mittelwertes:

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho} = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}(t), \hat{\rho}]\quad (1.11)$$

Da eine analytische Lösung der Schrödingergleichung aufgrund der Zeitabhängigkeit des Hamiltonoperators nicht ohne weiteres möglich ist, wird eine unitäre Transformation in ein mit der Frequenz des Dipolübergangs bzw. des eingestrahnten Laserfeldes *rotierendes Koordinatensystem* durchgeführt:

$$\hat{\tilde{H}} = \hat{U}^{-1}\hat{H}\hat{U} + i\hat{U}^{-1}\dot{\hat{U}}\quad (1.12)$$

Hierbei beschreibt der Operator

$$\hat{U}(t) = e^{i\omega_{\text{ref}}t\hat{S}_z} = e^{i\omega_L t\hat{S}_z} \quad (1.13)$$

den unitären Transformationsoperator zwischen dem Labor- und dem rotierenden Koordinatensystem. $\hat{\tilde{x}}$ entspricht einem Operator \hat{x} im rotierenden Koordinatensystem.

Es ist sinnvoll, den Wechselwirkungshamiltonian \hat{H}_{ww} als eine Summe zweier rotierender Anteile aufzufassen, von denen der eine in die gleiche und der andere in die entgegengesetzte Richtung wie das Koordinatensystem rotiert. Unter Vernachlässigung des entgegengesetzt rotierenden Anteils (*Rotating Wave Approximation* [2, 4]) ergibt sich für den Hamiltonoperator im Laborsystem folgende Formel:

$$\hat{H} \cong -\hbar\omega_0\hat{S}_z - \hbar\omega_x(\hat{S}_x \cos(\omega_L t + \phi) + \hat{S}_y \sin(\omega_L t + \phi)) \quad (1.14)$$

Nach der Transformation in das rotierende Koordinatensystem erhält man einen im rotierenden Koordinatensystem zeitunabhängigen Hamiltonoperator:

$$\hat{\tilde{H}} = -\hbar\Delta\omega_0\hat{S}_z - \hbar\omega_x(\hat{S}_x \cos(\phi) + \hat{S}_y \sin(\phi)) \quad (1.15)$$

mit $\Delta\omega_0 = \omega_0 - \omega_L$ (Resonanzfrequenz ω_0 , eingestrahlte Frequenz ω_L).

Mit Hilfe dieses Hamiltonoperators ist es möglich, die Zeitentwicklung von Operatoren über die Schrödingergleichung allgemein zu beschreiben

$$\hat{\tilde{\rho}}(t) = e^{i\hat{\tilde{H}}t}\hat{\tilde{\rho}}(0)e^{-i\hat{\tilde{H}}t}, \quad (1.16)$$

um eine Observable Q über ihren Erwartungswert $\langle Q \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{Q})$ zu ermitteln². Die Gleichung 1.16 beschreibt das Verhalten des Ensembles nicht exakt, da sie keine Relaxationsterme beinhaltet, sodass das System nach dem Verschwinden einer externen Störung nicht in seinen Gleichgewichtszustand zurückkehren kann. Diese Wechselwirkungen gehen in die Schrödingergleichung als phänomenologische Relaxationsraten mit ein, welche hier nicht angegeben wurden.

1.1.3 Blochvektorbild

Eine hilfreiche Darstellung der Dynamik des Pseudo-Spinsystems geschieht über die Blochgleichungen. Mit ihnen lässt sich die Dynamik unter Einwirkung externer elektromagnetischer Felder unter Beachtung von Relaxationseffekten besser verstehen. Diese wurden erstmals von Bloch [5] zur Beschreibung eines Spin $\frac{1}{2}$ -Systems in der Kernspinresonanz (*engl.: Nuclear Magnetic Resonance*, NMR) verwendet. Später zeigte Feynman [1] die Äquivalenz zwischen dem Spin $\frac{1}{2}$ -System und dem 2NVS, wodurch sich die Beschreibung

²Sp() bezeichnet die Spur einer Matrix

der zeitlichen Entwicklung eines Spin $\frac{1}{2}$ -Systems über die Blochgleichungen auf ein 2NVS übertragen lässt. Die Blochgleichungen lassen sich zur Beschreibung der Wechselwirkungen von optischen Feldern mit Atomen verwenden [6], wobei die Phase des eingestrahlten Feldes in dem Blochvektorbild der Referenzphase entspricht. Die Blochgleichungen ergeben sich über die Schrödingergleichung durch die Entwicklung der Dichtematrix $\hat{\rho}(t)$ in der Basis der Spinoperatoren

$$\hat{\rho}(t) = \frac{1}{2} \hat{1} + x(t) \hat{S}_x + y(t) \hat{S}_y + z(t) \hat{S}_z \quad (1.17)$$

unter Verwendung der *Rotating Wave Approximation*:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}x &= \Delta\omega_0 y - \omega_x \sin(\phi) z - \Gamma_2 x \\ \frac{d}{dt}y &= -\Delta\omega_0 x + \omega_x \cos(\phi) z - \Gamma_2 y \\ \frac{d}{dt}z &= -\omega_x \cos(\phi) y + \omega_x \sin(\phi) x + \Gamma_1 (1 - z) \end{aligned} \quad (1.18)$$

Der Zustand eines Atoms wird in diesem Bild durch den *Blochvektor* repräsentiert, der vom Ursprung des Koordinatensystems zum Punkt (x, y, z) verläuft. Der Blochvektor endet auf der *Blocheinheitskugel*, wenn die Länge des Blochvektors gleich Eins ist. Die z -Komponente des Vektors beschreibt die Wahrscheinlichkeit das 2NVS im Zustand $|g\rangle$ bzw. $|e\rangle$ zu finden. Die beiden Komponenten x und y beschreiben den Kohärenzgrad des atomaren Systems mit dem eingestrahlten elektromagnetischen Feld. Während die x -Komponente in Phase mit dem äußeren Feld oszilliert, ist die y -Komponente um 90° phasenverschoben. Diese beiden Komponenten entsprechen einer quantenmechanischen Superposition zwischen den beiden Zuständen $|g\rangle$ und $|e\rangle$, wobei der Winkel zwischen der x -Achse und der Projektion des Blochvektors auf die xy -Ebene die Phase des Superpositionszustandes bestimmt. Der Superpositionszustand entspricht physikalisch einem oszillierenden Dipolmoment.

Der Blochvektor ist eine Möglichkeit, *reine* Zustände zu beschreiben, welche Blochvektoren mit der Länge Eins entsprechen ($x^2 + y^2 + z^2 = 1$), wie es beispielsweise bei einem einzelnen Atom der Fall ist. In Ensembles können neben reinen auch *gemischte* Zustände auftreten, bei denen die Länge des Blochvektors kleiner als Eins sein kann. Ein Ensemble befindet sich in einem reinen Zustand, wenn sich alle Atome im Ensemble in demselben quantenmechanischen Zustand befinden. Unter Hinzunahme von Relaxation und Dephasierung können sich die Atome eines Ensembles verschieden entwickeln, wodurch das Ensemble sich nicht mehr in einem einheitlichen quantenmechanischen Zustand befindet und der Blochvektor kürzer als Eins wird. Der Blochvektor zeigt in $-z$ Richtung ($z = -1, x = y = 0$), wenn

sich ein Atom im angeregten Zustand befindet. Eine kohärente Superposition zwischen dem angeregten und dem Grundzustand wird beispielsweise durch $z = x = 0$ und $y = 1$ dargestellt.

Auswirkung von Pulsen

Die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem in x -Richtung eingestrahlten elektromagnetischen Feld und dem Ensemble wird durch die Nutationsfrequenz ω_x in Gleichung 1.18 definiert. Die Verstimmung zwischen dem Feld und der Resonanzfrequenz des atomaren Übergangs wird durch

$$\Delta\omega_0 = \omega_{ge} - \omega_L \quad (1.19)$$

beschrieben. Mit Hilfe der Verstimmung $\Delta\omega_0$ und der Rabi-Frequenz ω_x kann der *effektive Feldvektor* definiert werden, um welchen sich der Blochvektor in dem durch die Spinoperatoren definierten Koordinatensystem aufgrund der Einwirkung des Feldes dreht:

$$\vec{\omega}_{eff} = \Delta\omega_0 \cdot \vec{e}_z + \omega_x \cdot \vec{e}_x \quad (1.20)$$

Diese Rotationsachse schließt mit der z -Achse des Koordinatensystems den Winkel

$$\theta = \arctan \frac{\omega_x}{\Delta\omega_0} \quad (1.21)$$

ein.

Ist das eingestrahlte Laserfeld perfekt resonant ($\Delta\omega_0 = 0$), so zeigt der effektive Feldvektor in diesem Beispiel in die $-x$ -Richtung, wie in Abbildung 1.1 (a) dargestellt. Wenn sich das Atom im Grundzustand $|g\rangle$ befindet, zeigt der Blochvektor zu Beginn der Einstrahlung in $+z$ -Richtung. Die Wechselwirkung des Atoms mit dem angelegten Feld dreht diesen dann um die x -Achse. Der Flipwinkel zwischen dem Blochvektor und der z -Achse wird durch die Stärke des eingestrahlten Feldes und der Einstrahlzeit bestimmt, welches der Fläche des eingestrahlten Pulses entspricht:

$$\beta = \omega_x t \quad (1.22)$$

Ein Flipwinkel von $\beta = 90^\circ$ wird als $\frac{\pi}{2}$ -Puls bezeichnet, wodurch z.B. ein Zustand mit maximaler Kohärenz zwischen dem angeregten und dem Grundzustand entsteht. Nach einem weiteren $\frac{\pi}{2}$ -Puls befindet sich das System im angeregten Zustand. Wird das Feld fortwährend eingestrahlt, so bewegt sich der Blochvektor zwischen den beiden Zuständen hin und her. Die Beobachtung z.B. der z -Komponente des Blochvektors, die die Populationsdifferenz zwischen den beiden Zuständen beschreibt, zeigt eine durch die Relaxationsrate Γ_1 gedämpfte Oszillation. Dieses Phänomen wird als *Optische Nutation* bezeichnet, welches als erstes an Molekülen beobachtet wurde [7, 8].

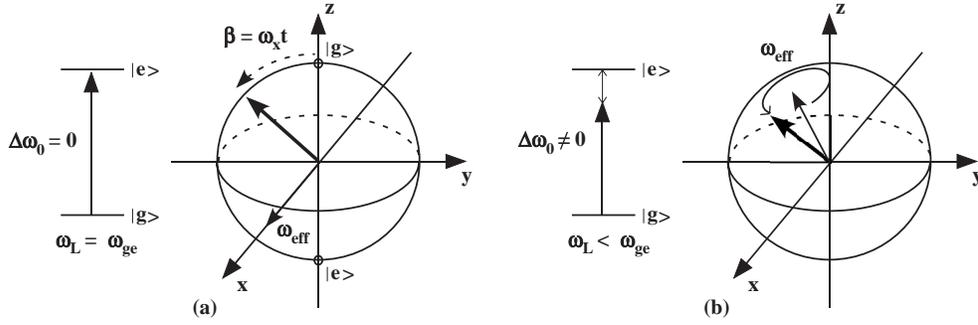


ABBILDUNG 1.1: Auswirkungen eines resonanten bzw. nicht-resonanten Laserfeldes auf den Blochvektor. Der Zustand eines 2NVS kann durch einen Blochvektor im Blochbild dargestellt werden, welcher im thermischen Gleichgewichtszustand in Richtung $z = +1$ zeigt. Durch die Wechselwirkung eines Laserfeldes mit dem 2NVS rotiert der Blochvektor um den effektiven Feldvektor $\vec{\omega}_{eff}$. (a) Für ein resonantes Laserfeld ($\Delta\omega_0 = 0$) liegt der effektive Feldvektor parallel zur x -Achse. Der Flipwinkel β zwischen dem Blochvektor und der z -Achse wird durch die optische Rabi-Frequenz ω_x und die Länge t des Pulses bestimmt: $\beta = \omega_x \cdot t$. (b) Für den Fall der nicht-resonanten Einstrahlung des Laserfeldes ist der effektive Feldvektor nicht parallel zu einer der Achsen. Auch in diesem Fall dreht sich der Blochvektor um den effektiven Feldvektor.

Die Auswirkungen der Einstrahlung eines resonanten Pulses in Richtung der Spinoperatoren auf ein 2NVS lässt sich über eine unitäre Transformation des Dichteoperators beschreiben:

$$\tilde{\rho}_{danach} = \hat{R}_{x,y,z}(\beta) \tilde{\rho}_{davor} \hat{R}_{x,y,z}(\beta)^\dagger \quad (1.23)$$

wobei der unitäre Operator \hat{R} die Transformation für einen Flipwinkel $\beta = \omega_x t$ beschreibt:

$$\hat{R}_{x,y,z}(\beta) = e^{-i\beta \hat{S}_{x,y,z}}$$

Die Richtung des effektiven Feldvektors wird für ein verstimmtes Laserfeld ($\Delta\omega_0 \neq 0$) durch die Rabi-Frequenz und die Verstimmung definiert (Abbildung 1.1 (b)). Ist die Resonanzfrequenz des Übergangs größer als die Frequenz des eingestrahnten Laserfeldes ($\Delta\omega_0 > 0$), so zeigt der effektive Feldvektor in die positive z -Richtung; für eine Verstimmung $\Delta\omega_0 < 0$ in die negative z -Richtung. Durch die Einstrahlung des Laserfeldes dreht sich der Blochvektor um den effektiven Feldvektor, wobei eine vollständige Inversion des Atoms nicht mehr erreicht wird. Der Blochvektor oszilliert zwischen zwei maximalen Werten. Der Flipwinkel ist aufgrund $\omega_{eff} = \sqrt{\Delta\omega_0^2 + \omega_x^2} \geq \omega_x$ für die nicht-resonante Einstrahlung größer als für resonante. Der unitäre Operator für einen nicht-resonanten Puls eines in x -Richtung eingestrahnten elektromagnetischen Feldes wird durch

$$\hat{R}_x(\vec{\omega}_{eff}t) = e^{-it(\Delta\omega_0\hat{S}_z + \omega_x\hat{S}_x)} \quad (1.24)$$

dargestellt. Ein nicht-resonanter Puls genereller Phase ϕ wird durch den unitären Operator

$$\hat{R}_\phi(\vec{\omega}_{eff}t) = e^{-it(\Delta\omega_0\hat{S}_z + \omega_x(\hat{S}_x \cos(\phi) + \hat{S}_y \sin(\phi)))} \quad (1.25)$$

beschrieben.

Relaxation

Die phänomenologisch eingeführten longitudinalen respektive transversalen Relaxationsraten werden in Gleichung 1.18 als $\Gamma_{1,2}$ bezeichnet. Diese beschreiben alle Prozesse, die nicht im Hamiltonoperator der Gleichung 1.8 enthalten sind, z.B. spontane Relaxation und Wechselwirkungen mit der Umgebung. Während die Superpositionszustände mit der transversalen Rate zerfallen, nähern sich die Besetzungszustände dem thermischen Gleichgewichtszustand mit der longitudinalen Rate. In freien Atomen beträgt die transversale Relaxationszeit maximal das Doppelte der longitudinalen Relaxationszeit [2]. Während die transversale Relaxation eine Verkürzung des Blochvektors in Richtung der z -Achse bewirkt, sorgt die longitudinale Relaxation für eine Änderung des Blochvektors in Richtung des Gleichgewichtszustandes für die Population ($z = +1$).

1.1.4 Erweiterung auf ein Multi-Niveausystem

Wechselwirkungen externer Felder mit einem Multi-Niveausystem können ebenfalls durch eine zeitliche Entwicklung des Dichteoperators in einem rotierenden Koordinatensystem beschrieben werden. Der Dichteoperator entspricht in diesem Fall nicht mehr einer 2×2 - sondern einer $n \times n$ -Matrix, wobei n die Anzahl der im System vorhandenen Niveaus darstellt. Die Hauptdiagonale beinhaltet den Populationszustand der Zustände und die Nebendiagonalelemente beschreiben Kohärenzen zwischen den verschiedenen Zuständen. Ein möglicher Satz von Basisspinoperatoren für ein Multi-Niveausystem wurde von Wokaun [9] vorgestellt. Sind ψ_i und ψ_j zwei Eigenzustände, so sind die Pseudo-Spinoperatoren des Übergangs $r \leftrightarrow s$ wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} \langle \psi_i | \hat{S}_x^{rs} | \psi_j \rangle &= \frac{1}{2}(\delta_{ir}\delta_{js} + \delta_{is}\delta_{jr}) \\ \langle \psi_i | \hat{S}_y^{rs} | \psi_j \rangle &= \frac{1}{2}i(-\delta_{ir}\delta_{js} + \delta_{is}\delta_{jr}) \\ \langle \psi_i | \hat{S}_z^{rs} | \psi_j \rangle &= \frac{1}{2}(\delta_{ir}\delta_{jr} - \delta_{is}\delta_{js}) \\ \langle \psi_i | \hat{1}^{rs} | \psi_j \rangle &= \delta_{ir}\delta_{jr} + \delta_{is}\delta_{js} \end{aligned} \quad (1.26)$$

Der Operator für den Übergang $s \leftrightarrow r$ ergibt sich aus dem Übergang $r \leftrightarrow s$ nach

$$\begin{aligned}\hat{S}_x^{sr} &= \hat{S}_x^{rs}, \\ \hat{S}_y^{sr} &= -\hat{S}_y^{rs}, \\ \hat{S}_z^{sr} &= -\hat{S}_z^{rs}.\end{aligned}\tag{1.27}$$

Gehören die drei Operatoren demselben Übergang an, so folgt für den Vertauschungskommutator:

$$[\hat{S}_\alpha^{rs}, \hat{S}_\beta^{rs}] = i\hat{S}_\gamma^{rs}, \quad (\alpha, \beta, \gamma) = (x, y, z) \text{ und zyklisch vertauscht} \tag{1.28}$$

Operatoren, die zwei verbundene Übergänge beschreiben, gehorchen den nachfolgenden Kommutatorrelationen:

$$\begin{aligned}[\hat{S}_x^{rt}, \hat{S}_x^{st}] &= [\hat{S}_y^{rt}, \hat{S}_y^{st}] = \frac{i}{2} \hat{S}_y^{rs}, \\ [\hat{S}_z^{rt}, \hat{S}_z^{st}] &= 0, \\ [\hat{S}_x^{rt}, \hat{S}_y^{st}] &= \frac{i}{2} \hat{S}_x^{rs}, \\ [\hat{S}_x^{rt}, \hat{S}_z^{st}] &= -\frac{i}{2} \hat{S}_y^{rt}, \\ [\hat{S}_y^{rt}, \hat{S}_z^{st}] &= \frac{i}{2} \hat{S}_x^{rt}\end{aligned}\tag{1.29}$$

Die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators während eines Pulses wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung beschrieben. Pulseffekte können analog zu der Beschreibung in Kapitel 1.1.3 durch Rotationsoperatoren in der Blochsphäre behandelt werden. Der unitäre Operator für einen nicht-resonanten Puls im Übergang $i \leftrightarrow j$ wird durch

$$\hat{R}_\phi^{ij}(\beta_{ij}) = e^{-i\beta_{ij}\hat{S}^{ij}} = e^{-it(\Delta\omega_{ij}\hat{S}_z^{ij} + \omega_x(\hat{S}_x^{ij}\cos(\phi) + \hat{S}_y^{ij}\sin(\phi)))} \tag{1.30}$$

mit $\beta_{ij} = \omega_{eff}^{ij} \cdot t$ dargestellt.

1.2 Eigenschaften der Probe

In dieser Arbeit werden die Wechselwirkungen von Laser- und Radiofrequenzfeldern mit seltenen Erdenionen untersucht, welche in einen optisch durchsichtigen Kristall eingebettet sind. Da die Ionen stark von den Wechselwirkungen mit ihrer Umgebung beeinflusst werden, sind in den nachfolgenden Abschnitten die Auswirkungen des Wirtskristalls auf die Energiestruktur und die optischen und magnetischen Eigenschaften der eingebetteten Ionen erläutert.

1.2.1 Lanthanoide

Das untersuchte seltene Erdenion *Praseodym* gehört zu der Gruppe der Lanthanoide, die 14 Elemente von Lanthan bis Lutetium ($Z=57$ und $Z=71$) umfasst. Die Lanthanoide weisen eine gefüllte 5s- und 5p-Schale auf. Die 4f-Schale wird mit steigender Ordnungszahl gefüllt, wobei gleichzeitig der Radius des Ions abnimmt. Dieses wird als Lanthanoidenkontraktion bezeichnet. In Verbindungen mit Nichtmetallen liegen die Lanthanoide in dem Oxidationszustand +3 vor. Die 5s- und 5p-Schale besitzen jeweils eine größere radiale Ausdehnung ihrer Wellenfunktion als die 4f-Schale, obwohl die beiden Schalen energetisch niedriger als die 4f-Schale liegen (Abbildung 1.2).

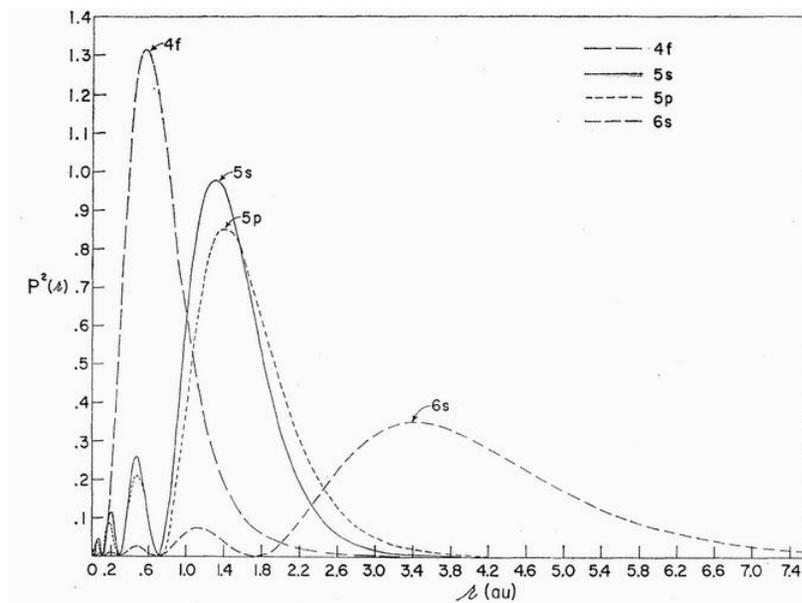


ABBILDUNG 1.2: Radiale Verteilungsfunktion. Die weiter außen liegenden 5s- und 5p-Schalen schirmen die 4f-Schale vor Störungen ab. Das Bild wurde der Quelle [10] entnommen.

Durch die Abschirmung der 4f-Schale von der Umgebung verhalten sich alle

Lanthanoide chemisch ähnlich und weisen schmale optische Linienbreiten auf [10].

1.2.2 Energie- und Kristallstruktur

Freies Ion

Die Experimente werden an dem seltenen Erdenion Praseodym durchgeführt, in dem eine Anregung der Übergänge der $4f^2$ Elektronen stattfindet. Praseodym hat die Ordnungszahl 59 und besitzt im Oxidationszustand +3 eine gerade Anzahl an Elektronen in der $4f$ -Schale. Von den neun bekannten Isotopen ist das Isotop ^{141}Pr als einziges stabil, welches einen Kernspin von $I=\frac{5}{2}$ besitzt.

Die Elektronenkonfiguration des freien Ions ist $[\text{Xe}] 4f^2$. Der energetisch tiefste Zustand ist nach der Russel-Saunders-Notation [11] $(^{2S+1}L_J) ^3H_4$. Der nächsthöhere Zustand im freien Ion ist 3H_5 und liegt bei 2152 cm^{-1} . Ohne externe Felder sind für 3H_4 die neun Zustände mit den Quantenzahlen $m_J = -4 \dots 4$ im freien Ion entartet. Abbildung 1.4 (a) zeigt die Energieveaustruktur des freien Ions.

Kristallstruktur

Das Praseodymion ist in einem YAlO_3 -Kristall eingebettet, in dem es die Yttriumionen ersetzt. Das Kristallgitter wird durch das Ersetzen nur geringfügig verändert, da die Praseodymionen eine ähnliche Größe und dieselbe Ionisierung wie die Yttriumionen besitzen [12].

Der Wirtskristall gehört zu der Raumgruppe D_{2h}^{16} [13, 14]. In der orthorhombischen Einheitszelle befinden sich vier Yttriumionen, die punktsymmetrisch (C_{1h}) angeordnet sind [12, 15]. Sie liegen in vier Einbaupositionen vor, von denen immer zwei gleichen Feldern in ihrer Umgebung ausgesetzt sind und zu einem Paar zusammengefasst werden. Die beiden Einbaupaare können durch eine Gleitspiegelung entlang der bc -Ebene ineinander überführt werden [15].

Abbildung 1.3 zeigt die Einheitszelle von YAlO_3 und die drei zueinander senkrecht stehenden Kristallachsen. Die Maße der Zelle betragen $a=5.33 \text{ \AA}$, $b=7.375 \text{ \AA}$ und $c=5.180 \text{ \AA}$ [13]. Die beiden Yttriumionen auf der linken Seite der Kristallstruktur können durch eine Translation in b - und c -Richtung und eine Spiegelung entlang der bc -Ebene in die beiden Yttriumionen auf der rechten Seite überführt werden. Die zwei Yttriumionen auf der linken und die auf der rechten Seite entsprechen den beiden nicht-äquivalenten Einbauparen.

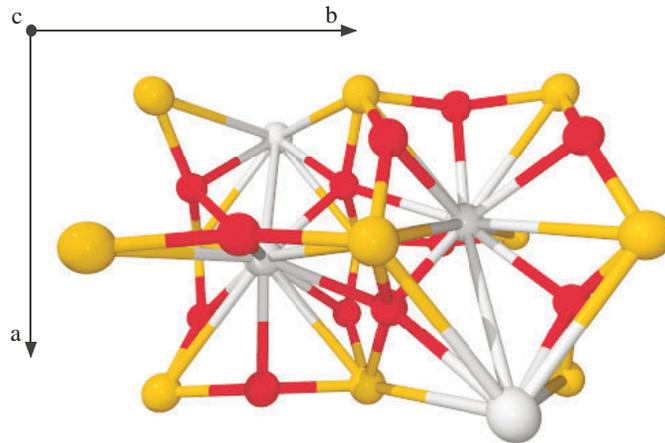


ABBILDUNG 1.3: Kristallstruktur von YAlO_3 . Rot dargestellt ist Sauerstoff, Gelb Aluminium und Weiß Yttrium.

Kristallfeld

Die Anregung der $4f^2$ Elektronen entspricht im freien Ion dem Übergang zwischen dem Triplett $^3\text{H}_4$ und dem Singulett $^1\text{D}_2$ [16]. Dieser Übergang ist im freien Ion aufgrund der Spinerhaltung verboten [17]. Die Einbettung der Praseodymionen in den YAlO_3 -Kristall führt zu einer Symmetrierniedrigung, welche unter anderem das Verschwinden des Erwartungswertes des Bahndrehimpulses der Elektronen zur Folge hat.

Die Praseodymionen besitzen in YAlO_3 eine gerade Anzahl Elektronen. Die Energiezustände spalten durch die nichtaxiale Symmetrie des elektrischen Feldes auf. Der Erwartungswert des Bahndrehimpulses verschwindet, welches als „*Quenchen*“ des Bahndrehimpulses bezeichnet wird [18, 19]. Dieses führt zu dem Verschwinden der Elektronzeeman- und der Hyperfeinwechselwirkungen in erster Ordnung Störungstheorie.

Die Energiezustände des freien Ions spalten sich durch das Kristallfeld in Starkmultipletts (Singulettts) auf [20]; – der Grundzustand $^3\text{H}_4$ in neun und der angeregte Zustand $^1\text{D}_2$ in fünf. Der Einfluss des Kristallfeldes auf die Energieniveaustruktur wird in Abbildung 1.4 (b) gezeigt.

In den Experimenten wird der Übergang zwischen den untersten beiden Starkzuständen $\Gamma_1(^3\text{H}_4) \leftrightarrow \Gamma_1(^1\text{D}_2)$ untersucht. Dieser Übergang wird als *Zero-Phonon-Line* bezeichnet [12]. Die übrigen Starkzustände weisen eine schnelle Relaxation aufgrund phononischer Wechselwirkungen auf. Der Abstand zwischen den beiden untersten Starkzuständen des Grund- und des angeregten Zustandes beträgt 16375 cm^{-1} [16], das einer Wellenlänge von 610.7 nm entspricht. Bei niedrigen Temperaturen (3-10 K) ist nur der un-

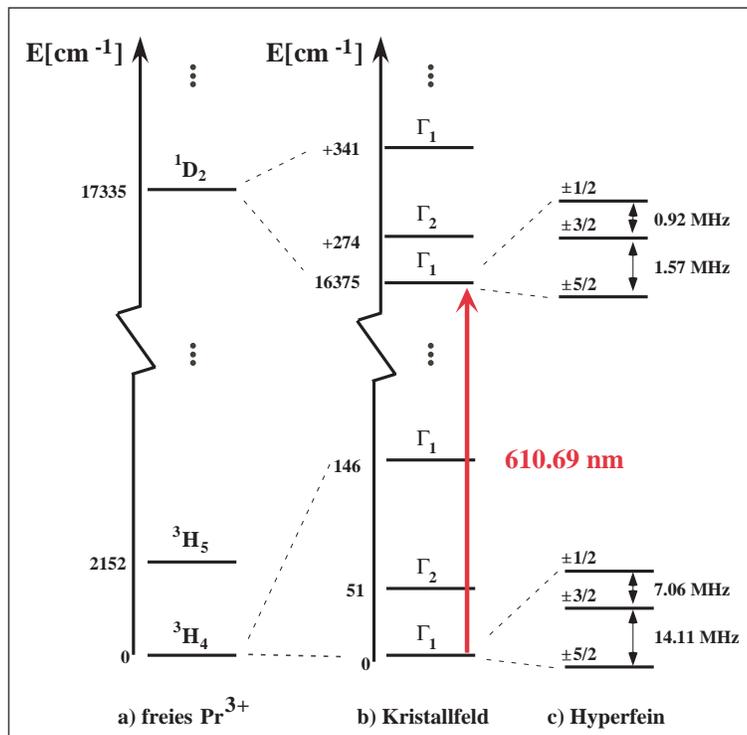


ABBILDUNG 1.4: Energieniveaustruktur (a) des freien Praseodymions (b) unter dem Einfluss des Kristallfeldes (c) unter Hinzunahme der Hyperfeinwechselwirkung [15, 16, 21–23]

terste Zustand $\Gamma_1(^3H_4)$ besetzt [24].

Hyperfein- und Quadrupolwechselwirkungen

Der elektronische und der Kern-Zeemaneffekt, sowie die Hyperfein- und die Kernquadrupolwechselwirkung führen zu einer weiteren Aufspaltung der Energiezustände (Abbildung 1.4 (c)). Der Hamiltonoperator der Praseodymionen im Kristall kann nach [25] wie folgt aufgestellt werden:

$$H = \{H_0 + H_{Kf}\} + \{H_Q + \gamma\hbar\vec{I}\vec{B} + a_J\hbar\vec{I}\vec{J} + g_J\mu_B\vec{J}\vec{B}\} \quad (1.31)$$

Die ersten beiden Terme beschreiben den Operator des freien Ions und die Wechselwirkung mit dem Kristallfeld. Diese Terme werden als bekannt vorausgesetzt und für die Analyse nicht weiter betrachtet. Die übrigen Terme werden als Störung behandelt. Der dritte und der vierte Term beschreiben die Kern-Quadrupol- und die Kern-Zeemanwechselwirkung. Die Wechselwirkungen mit dem Bahndrehimpuls \vec{J} der Elektronen treten zuerst in zweiter Ordnung Störungsrechnung auf, da der Erwartungswert des elektronischen

Bahndrehimpulses im Kristallfeld verschwindet [18, 19]. Dadurch bestimmt die Kern-Quadrupolwechselwirkung maßgeblich die Energieniveaustruktur von Praseodym. Die elektronische Hyperfein- und die Zeemanwechselwirkung werden durch den fünften und den sechsten Term beschrieben. In der Formel 1.31 ist γ das gyromagnetische Verhältnis, g_J der Landé-Faktor, μ_B das Bohrsche Magneton und a_J die Hyperfeinkonstante. Für ${}^3\text{H}_4$ bzw. ${}^1\text{D}_2$ beträgt $a_J = 1093$ MHz bzw. $a_J = 616$ MHz [25].

Kern-Quadrupolwechselwirkung

Kerne mit einem Kernspin $I > \frac{1}{2}$ besitzen eine asymmetrische Kernladungsverteilung $\rho(\vec{r})$. Die Wechselwirkung der Ladungsverteilung mit einem äußeren Potential $V(\vec{r})$ führt zu einem Quadrupolmoment, welches in einem elektrischen Feldgradienten eine orientierungsabhängige Energie besitzt. In der Theorie wird vorausgesetzt, dass das Potential über einen kleinen Bereich am Kernort variiert und in einer Taylorreihe entwickelt werden kann [26]:

$$\begin{aligned} E &= \int \rho(\vec{r})V(\vec{r}) d^3r \\ &= V(0) \int \rho d^3r + \sum_{\alpha} \left(\frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}} \right) \Big|_{r=0} \int x_{\alpha} \rho d^3r + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}} \right) \Big|_{r=0} \int x_{\alpha} x_{\beta} \rho d^3r + \dots, \end{aligned} \quad (1.32)$$

wobei x_{α} für x , y und z steht. Der erste Term der Entwicklung stellt die elektrische Energie eines punktförmigen Atomkerns dar. Da dieser unabhängig von der Größe und der Orientierung des Atomkerns ist, wird er nicht weiter betrachtet. Der zweite Term beschreibt die Energie des elektrischen Dipolmomentes des Kerns im lokalen elektrischen Feld $\frac{\partial V}{\partial x_{\alpha}}$. Entspricht der Ladungsschwerpunkt dem Kernmittelpunkt, so verschwindet das elektrische Dipolmoment und trägt nicht zu der Energie des Atoms bei. Der dritte Term beschreibt die Energie des Kern-Quadrupolmoments in dem elektrischen Feldgradienten $V_{x_{\alpha}x_{\beta}} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_{\alpha} \partial x_{\beta}}$. Der Feldgradient kann durch einen diagonalen, spurfreien Tensor zweiter Stufe beschrieben werden. Die Hauptachsen des elektrischen Feldgradiententensors werden im Allgemeinen mit x' , y' und z' bezeichnet, wobei die z' -Achse in Richtung des maximalen und die x' -Achse in Richtung des minimalen Feldgradienten zeigt:

$$|V_{z'z'}| \geq |V_{y'y'}| \geq |V_{x'x'}| \quad (1.33)$$

Da die Spur des Tensors verschwindet, sind nur zwei Hauptachsenelemente unabhängig voneinander:

$$\nabla^2 V = V_{x'x'} + V_{y'y'} + V_{z'z'} = 0 \quad (1.34)$$

Mit den drei Hauptachsenelementen ist es möglich, den Feldgradient $e \cdot q$ und den Asymmetrieparameter η zu definieren [27, 28].

$$\begin{aligned}
eq &= V_{z'z'} \\
\eta &= \frac{V_{x'x'} - V_{y'y'}}{V_{z'z'}}
\end{aligned}
\tag{1.35}$$

Der Asymmetrieparameter beschreibt die Abweichung der externen Ladungsverteilung von der axialen Symmetrie. Mit Hilfe dieser beiden Parameter kommt der nachfolgende Ausdruck für die Quadrupolwechselwirkung zustande [27]:

$$H_Q = D_q [I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)] + E_q [I_x^2 - I_y^2] \tag{1.36}$$

$$\text{mit } D_q = \frac{3eQV_{z'z'}}{4I(2I-1)} \text{ und } E_q = \frac{\eta D_q}{3}$$

Dieses entspricht dem dritten Term in Gleichung 1.32. Die Größen D_q und E_q stellen die Quadrupolkonstanten dar. Q beschreibt das Quadrupolmoment des Kerns.

Elektronische Zeeman- und Hyperfeinwechselwirkung

Die elektronische Zeeman- und die Hyperfeinwechselwirkung tragen in zweiter Ordnung Störungsrechnung zur Energie bei. Sie kann in dem Hauptachsensystem (x, y, z) eines Pseudoquadrupoltensors Λ_{ii} berechnet werden [16, 27, 28]:

$$E^{(2)} = - \sum_{i=x,y,z} [2\gamma_J \mu_B B_i I_i + \frac{(\gamma_J \mu_B B_i)^2}{a_J} + a_J I_i^2] \Lambda_{ii} \tag{1.37}$$

Der erste Term ist ein richtungsabhängiger Korrekturterm zu der Kern-Zeemanwechselwirkung und wird in der Literatur als *verstärkter atomarer Magnetismus* (engl.: *enhanced nuclear magnetism*) bezeichnet [25, 28]. Der zweite Term beschreibt den quadratischen elektronischen Zeemaneffekt, welcher für kleine Magnetfelder B vernachlässigbar ist. Der dritte Term kann in dieselbe Form wie der Quadrupoltensor (Formel 1.36) überführt werden, wobei andere Quadrupolkonstanten D_{pq} und E_{pq} verwendet werden. Dieser Term wird Pseudoquadrupoltensor genannt.

In einer orthorhombischen Symmetrie können alle Tensoren, beispielsweise der Pseudoquadrupoltensor Λ_{ii} und der Feldgradiententensor V_{ii} , in einem gemeinsamen Koordinatensystem diagonalisiert werden [27]. In der vorliegenden C_{1h} Symmetrie ist die Diagonalisierung in demselben Koordinatensystem nicht ohne weiteres möglich. Nur eine der drei Achsen der

beiden Tensoren stimmt überein. Die anderen können durch eine Drehung ineinander überführt werden. Dominiert die Quadrupol- gegenüber der Pseudoquadrupolwechselwirkung, so kann angenommen werden, dass alle Achsen der beiden Tensoren übereinstimmen. Diese Annahme erfüllt ${}^3\text{H}_4$ gut und ${}^1\text{D}_2$ nicht so gut [27]. Die gemeinsame Achse aller Tensoren ist die x -Achse, welche parallel zu der c -Kristallachse liegt. Die Hamiltonoperatoren für die Quadrupol- und die Pseudoquadrupolwechselwirkung können in einem effektiven Hamiltonoperator mit $D = D_q + D_{pq}$ und $E = E_q + E_{pq}$ zusammengefasst werden.

Werden nur der lineare Zeemaneffekt und die Quadrupol- bzw. Pseudoquadrupolwechselwirkung betrachtet, so kann der Kernspinhamiltonoperator wie folgt aufgestellt werden [15, 27]:

$$H = D[I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)] + E[I_x^2 - I_y^2] - B\hbar[\gamma_x I_x \sin(\theta) \cos(\phi) + \gamma_y I_y \sin(\theta) \sin(\phi) + \gamma_z I_z \cos(\theta)] \quad (1.38)$$

$$\text{mit} \quad \gamma_i = \gamma + 2 \frac{g_{J\mu B} \Lambda_{ii}}{\hbar}$$

Die Winkel θ und ϕ beschreiben die Orientierung des statischen externen Magnetfeldes B im Koordinatensystem des Kernspins. Details über die effektiven atomaren gyromagnetischen Verhältnisse $\gamma_{x,y,z}$ und die Quadrupolkopplungskonstanten D und E werden in der Tabelle 1.1 gezeigt.

Zustand	D/\hbar [MHz]	E/\hbar [MHz]	$\gamma_x/2\pi$ [kHz/G]	$\gamma_y/2\pi$ [kHz/G]	$\gamma_z/2\pi$ [kHz/G]
${}^3\text{H}_4$	-3.5289	-0.0118	3.5	2.43	11.05
${}^1\text{D}_2$	-0.4024	-0.0512	1.48	1.57	1.57

TABELLE 1.1: Quadrupolkopplungsparameter D und E und gyromagnetische Verhältnisse des $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ Hamiltonoperators von dem $\text{Pr}^{3+} {}^3\text{H}_4$ Grundzustand bei 3 K und dem ${}^1\text{D}_2$ angeregten Zustand bei 12 K [15, 16, 27, 29, 30].

Die Aufspaltung der Energieniveaus durch die Hyperfein- und Quadrupolwechselwirkung ist in Abbildung 1.4 (c) dargestellt. In einem externen Magnetfeld spalten die entarteten Zustände mit $\pm \frac{i}{2}$ auf.

Die Bezifferung der Zustände mit $I_z = \pm \frac{i}{2}$ in der Abbildung 1.4 trifft für den axial-symmetrischen Fall ($E=0$) zu, bei dem die atomaren Eigenzustände reine Eigenzustände von I_z sind. In $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ führt die nicht-axiale

Symmetrie des elektrischen Feldgradienten zu einem Mischen der Wellenfunktionen der Eigenzustände. Die mit $\pm \frac{i}{2}$ benannten Zustände sind keine reinen Eigenzustände von I_z , sondern stellen eine Linearkombination von I_z dar. Dadurch sind auch Übergänge schwach erlaubt, welche im freien Atom verboten wären [11,31]. Die Zustände mit $I_z = \pm \frac{5}{2}$ sind die energetisch niedrigsten Zustände, da die Quadrupolkopplungskonstante im Grund- und im angeregten Zustand ein negatives Vorzeichen besitzt. Dieses wurde für den 3H_4 -Zustand in [32,33] und werden für den 1D_2 -Zustand in Kapitel 2.4.3 gezeigt. Alle durchgeführten Messungen beziehen sich auf den elektronischen Grundzustand $\Gamma_1(^3H_4)$ und den elektronisch angeregten Zustand $\Gamma_1(^1D_2)$.

1.2.3 Tensorausrichtung

Die Praseodymionen kommen in dem $YAlO_3$ -Kristall in zwei nicht-äquivalenten Einbaulagen vor, die durch eine Gleitspiegelung entlang der bc -Kristallebene ineinander überführt werden können. Die beiden Einbaulagen besitzen eine gemeinsame Quadrupol- bzw. Pseudoquadrupoltensorachse im Grund- als auch im angeregten Zustand. Diese Achse – die x -Achse – liegt parallel zu der c -Kristallachse und steht in Abbildung 1.5 senkrecht auf der ab -Ebene des Kristalls. Die beiden übrigen Tensorachsen y und z liegen innerhalb der ab -Ebene.

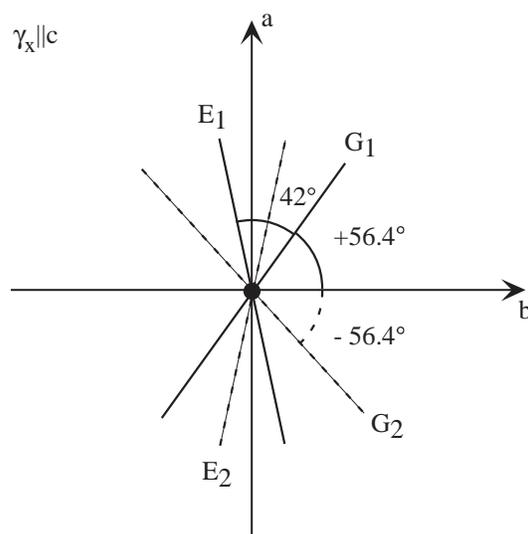


ABBILDUNG 1.5: Ausrichtung der Quadrupoltensorachsen des 3H_4 - und des 1D_2 -Zustandes für die beiden Einbaulagen ($i=1,2$). Die z -Achse des angeregten Zustandes wird mit E_i und die des Grundzustandes mit G_i bezeichnet.

Die z -Tensorachse der ersten Einbaulage nimmt mit der b -Kristallachse einen Winkel von $+56.4^\circ$ (3H_4) bzw. $+81.6^\circ$ (1D_2) ein [15, 33–35]. Aufgrund der Spiegelsymmetrie, beträgt der Winkel zwischen dem Quadrupoltensor der

zweiten Einbaulage und der b -Kristallachse -56.4° ($^3\text{H}_4$) bzw. -81.6° ($^1\text{D}_2$). Der relative Winkel zwischen der z -Tensorachse des Grund- und des angeregten Zustandes einer Einbaulage wird in Kapitel 2.4.2 näher untersucht und beträgt 42° [33].

1.2.4 Optische und magnetische Übergangsmatrixelemente im feldfreien Fall

Optische Übergangsmatrixelemente

Das optische Übergangsmatrixelement μ_{ge} zwischen dem Grundzustand $|g\rangle$ und dem angeregten Zustand $|e\rangle$ kann in einen elektronischen Anteil μ_{opt} , welcher für alle optischen Übergänge gleich ist, und in ein Überlappintegral zwischen den Kernwellenfunktionen $|\chi\rangle$ separiert werden [35]:

$$\begin{aligned}\mu_{ge} = \langle g | \vec{\mu} \cdot \vec{E} | e \rangle &= \langle \psi_g | \vec{\mu} \cdot \vec{E} | \psi_e \rangle \langle \chi_g | \chi_e \rangle \\ &= \mu_{\text{opt}} \langle \chi_g | \chi_e \rangle\end{aligned}\quad (1.39)$$

Hierbei beschreibt $|\psi\rangle$ den elektronischen Anteil der Wellenfunktion. Das Überlappintegral der Kernwellenfunktionen $\langle \chi_g | \chi_e \rangle$ hängt von der relativen Orientierung der Quadrupoltensorachsen des Grundzustandes zu denen des angeregten Zustandes ab [15, 33]. Tabelle 1.2 zeigt die Überlappintegrale $\langle \chi_g | \chi_e \rangle$ für einen relativen Rotationswinkel von 42° . Die Phase der Zustände wurde derart gewählt, dass die optischen Überlappintegrale rein reell (Tabelle 1.2) und die magnetischen (Tabellen 1.3 und 1.4) rein imaginär sind. Die relativen optischen Übergangsstärken $|\langle \chi_g | \chi_e \rangle|^2$, welche dem Absolutquadrat der Überlappintegrale entsprechen, sind in Tabelle 2.1 angegeben.

e\g	+5/2⟩	-5/2⟩	+3/2⟩	-3/2⟩	+1/2⟩	-1/2⟩
+5/2⟩	0.685	-0.006	-0.646	-0.004	0.325	-0.088
-5/2⟩	0.006	0.685	0.004	-0.646	0.088	0.325
+3/2⟩	0.531	-0.191	0.182	-0.027	-0.625	0.506
-3/2⟩	0.191	0.531	0.027	0.182	-0.506	-0.625
+1/2⟩	-0.112	0.446	-0.152	0.725	0.083	0.482
-1/2⟩	0.446	0.112	0.725	0.152	0.482	-0.083

TABELLE 1.2: Überlappintegrale $\langle \chi_g | \chi_e \rangle$ zwischen den Kernwellenfunktionen für einen Winkel von 42° zwischen den Quadrupoltensorachsen.

Abbildung 1.6 zeigt das Absolutquadrat der Überlappintegrale für die neun optischen Übergänge ($\Gamma_1(^3H_4) \leftrightarrow \Gamma_1(^1D_2)$) als Funktion des Rotationswinkels. Der elektronische Anteil des optischen Übergangsmatrixelementes μ_{opt} beträgt $\approx 1.0 \cdot 10^{-33}$ Cm [36] und wird in Kapitel 3.5.4 bestimmt.

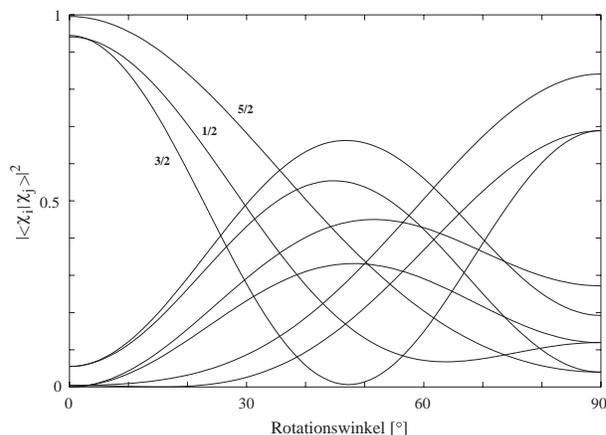


ABBILDUNG 1.6: Relative Übergangsstärken $|\langle \chi_g | \chi_e \rangle|^2$ zwischen dem Grund- und dem angeregten Zustand als Funktion des Rotationswinkels zwischen den Quantisierungsachsen der Quadrupoltensoren der beiden Zustände. Übergänge zwischen Zuständen mit gleichen atomaren Quantenzahlen wurden in der Abbildung mit 1/2, 3/2 und 5/2 nummeriert.

Magnetische Übergangsmatrixelemente

Die magnetische Übergangsmatrixelemente im Zustand 3H_4 und 1D_2 ergeben sich aus der Darstellung des I_x -Operators in der Basis des Hamiltonoperators und sind in den Tabellen 1.3 und 1.4 zusammengefasst.

3H_4	$ +5/2\rangle$	$ -5/2\rangle$	$ +3/2\rangle$	$ -3/2\rangle$	$ +1/2\rangle$	$ -1/2\rangle$
$ +5/2\rangle$	0i	-0.000019i	-1.120515i	0i	0i	-0.005295i
$ -5/2\rangle$	+0.000019i	0i	0i	-1.120515i	+0.005295i	0i
$ +3/2\rangle$	+1.120515i	0i	0i	-0.020094i	-1.422738i	0i
$ -3/2\rangle$	0i	+1.120515i	+0.020094i	0i	0i	-1.422738i
$ +1/2\rangle$	0i	-0.005295i	+1.422738i	0i	0i	-1.479887i
$ -1/2\rangle$	+0.005295i	0i	0i	+1.422738i	+1.479887i	0i

TABELLE 1.3: Übergangsmatrixelemente der Hyperfeinübergänge im 3H_4 -Zustand ohne externe Magnetfelder

1D_2	$ +5/2\rangle$	$ -5/2\rangle$	$ +3/2\rangle$	$ -3/2\rangle$	$ +1/2\rangle$	$ -1/2\rangle$
$ +5/2\rangle$	0i	-0.028698i	-1.171619i	-0.268310i	-0.116983i	-0.140976i
$ -5/2\rangle$	+0.028698i	0i	+0.268310i	-1.171619i	-0.140976i	+0.116984i
$ +3/2\rangle$	+1.171619i	-0.268310i	0i	-0.693197i	+1.369440i	-0.691373i
$ -3/2\rangle$	+0.268310i	+1.171619i	+0.693197i	0i	-0.691374i	-1.369439i
$ +1/2\rangle$	+0.116983i	+0.140976i	-1.369440i	+0.691374i	0i	+0.778106i
$ -1/2\rangle$	+0.140976i	-0.116984i	+0.691373i	+1.369439i	-0.778106i	0i

TABELLE 1.4: Übergangsmatrixelemente der Hyperfeinübergänge im 1D_2 -Zustand ohne externe Magnetfelder

1.2.5 Homogene und inhomogene Linienbreite

Optische Linienbreite

Die optische homogene Linienbreite wird durch die Linienbreite des einzelnen Ions bestimmt. Die untere Grenze der Linienbreite wird durch den spontanen Populationszerfall festgelegt. Wechselwirkungen mit dem Gitter oder anderen Ionen können die Linienbreite vergrößern. Da das Praseodymion kein elektronisches magnetisches Moment in erster Ordnung Störungstheorie besitzt, sind magnetische Wechselwirkungen mit umliegenden Ionen gering. Die Abschirmung des $4f^2$ -Orbitals durch das $5s$ - und $5p$ -Orbital führt zu einer kleinen homogenen optischen Linienbreite von Praseodym in $YAlO_3$ [37]. Ohne externe Magnetfelder beträgt die optische T_1 -Zeit $180 \mu s$ [12, 20, 22, 35, 37, 38] und die optische T_2 -Zeit $35 \mu s$ [20, 23, 37]. Wird ein externes Magnetfeld mit einer Stärke von 80 G angelegt, so vergrößert sich die optische T_2 -Zeit auf $78 \mu s$ [37, 38]. Mit zunehmender Temperatur werden die optischen $T_{1,2}$ -Zeiten kürzer, da Multiphononwechselwirkungen die Relaxation beeinflussen. Bei Temperaturen unter 10 K besitzt die homogene Linienbreite eine Temperaturabhängigkeit proportional zu $T^{1.3}$ [39]. Diese Angaben beziehen sich auf die *Zero-Phonon-Line*. Alle anderen Starkübergänge zerfallen aufgrund ihres größeren Energieabstandes schneller und besitzen größere homogene Linienbreiten.

Kristallverspannungen durch Verschiebungen und Punktdefekte im Gitter bewirken eine Verteilung der Resonanzfrequenzen der eingebetteten Praseodymionen. Ladungsdefekte führen zu einem Feldgradienten innerhalb des Kristalls, welcher eine unterschiedliche Aufspaltung der Energiezustände der Praseodymionen durch den Starkeffekt bewirkt [40, 41]. Die Überlagerung aller frequenzverteilten homogenen Linien wird als inhomogene Linienbreite bezeichnet [40] und beträgt in seltenen erdendotierten Kristallen ein bis zehn Gigahertz [20] ($Pr^{+3}:YAlO_3$: 5 GHz [20, 41]). Die inhomogene Linienbreite steigt mit der Dotierung, da eine höhere Ionendichte einen geringeren Abstand und damit mehr Wechselwirkung zwischen den Ionen bedeuten [41]. Eine approximative Darstellung der homogenen und der inhomogenen Lini-

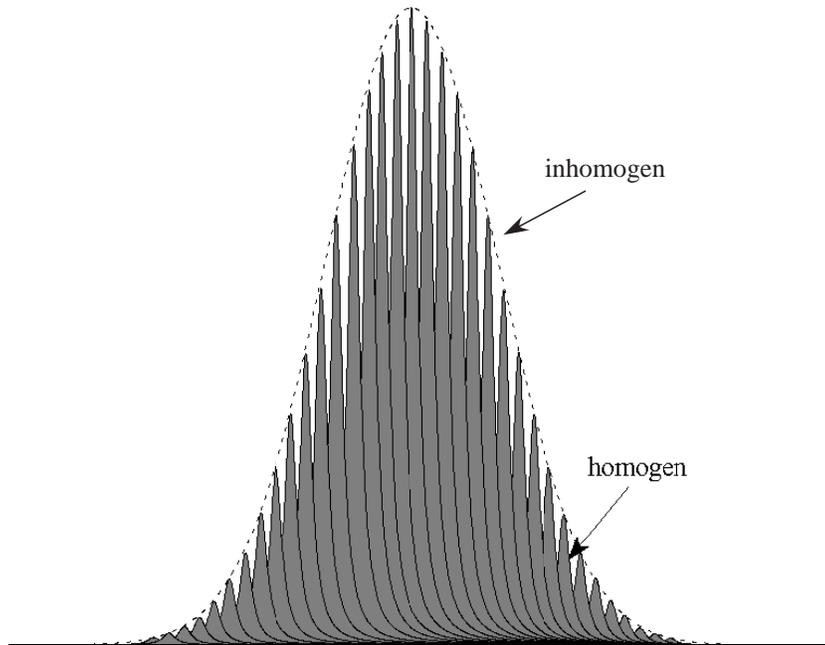


ABBILDUNG 1.7: Zusammenhang zwischen inhomogener und homogener Linienbreite. Die inhomogene Linienbreite setzt sich aus vielen homogenen Linien mit unterschiedlichen Resonanzfrequenzen aufgrund statistischer Störungen zusammen. Das Größenverhältnis zwischen homogener und inhomogener Linienbreite ist hierbei nur approximativ dargestellt. In $\text{Pr}^{+3}:\text{YAlO}_3$ liegt bei Temperaturen unter fünf Kelvin ein Größenunterschied von sieben Größenordnungen zwischen der homogenen und der inhomogenen Linie vor.

enbreite wird in Abbildung 1.7 gezeigt.

Wenn ein schmalbandiger Laserstrahl eingestrahlt wird, können unterschiedliche Ensemble in der inhomogenen Linienbreite angeregt werden. Diese Eigenschaft kann zur optischen Speicherung von Daten verwendet werden [42].

Magnetische Linienbreite

Die magnetische T_1 -Zeit liegt im Bereich von einer Sekunde [38] und ist für Temperaturen > 3 K stark temperaturabhängig [43]. Die Effekte, die bei der Temperaturabhängigkeit eine Rolle spielen, werden in Kapitel 2.5 untersucht. Die transversale Relaxationszeit beträgt $T_2 \approx 200 \mu\text{s}$ [44].

Die magnetische inhomogene Linienbreite hat dieselben Ursachen wie die optische inhomogene Linienbreite. Die inhomogene Linienbreite im Grundzustand $^3\text{H}_4$ beträgt 56 bis 94 kHz [15, 16]. Aufgrund der kleineren magnetischen Hyperfeinwechselwirkung zweiter Ordnung im angeregten Zustand [16], ist die inhomogene Linienbreite im Zustand $^1\text{D}_2$ ungefähr 14 kHz

groß [15].

1.3 Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden die in den Experimenten gemeinsamen, wichtigsten Komponenten und Geräte vorgestellt. Es wird die Probenumgebung, das Lasersystem, die Stabilisierungssysteme, der Radiofrequenzanregungsaufbau und das Detektionssystem beschrieben. Der für die einzelnen Experimente spezielle Versuchsaufbau wird in den experimentellen Kapiteln behandelt. Neben diesen Komponenten existieren im optischen Aufbau eine große Anzahl optischer Elemente, wie beispielsweise Spiegel, Linsen, Strahlteiler, Polarisatoren usw., die nicht im Detail beschrieben werden.

1.3.1 Probenumgebung

Es werden zwei praseodym-dotierte YAlO_3 -Einkristalle verwendet, bei denen 0.1% bzw. 0.75% der Yttriumionen durch Praseodym ersetzt wurden. Der 0.1% dotierte Kristall hat eine Abmessung von $5 \times 5 \times 1$ mm. Die Abmessungen des 0.75% dotierten Kristalls betragen $5 \times 5 \times 3$ mm³. Die c -Kristallachse ist in beiden Kristallen parallel zu der kürzesten Abmessung des Kristalls.

Um die hier untersuchten Effekte messbar zu machen, sind niedrige Temperaturen im Bereich weniger Kelvin notwendig. Daher befindet sich der Kristall auf einem Probenhalter am Ende eines Kühlfingers in einem evakuierten Helium-Durchflussskryostaten (CRC 110-2) der Firma Cryo Industries. Die Pumpleistung der Heliumpumpe, die typischerweise im Kühlfinger ein schwaches Vakuum von etwa 200 mbar erzeugt, begrenzt die minimal erreichbare Temperatur. Es werden am Probenhalter Temperaturen bis 2.9 K erreicht. Durch Variation des Druckes können der Heliumfluss im Kryostaten und die Temperatur des Probenhalters kontinuierlich verändert werden. Um die Temperaturstabilität des Probenhalters besser kontrollieren zu können, befindet sich ein Heizdraht um den Kühlfinger. Zwei Siliziumdioden detektieren die Temperatur des Probenhalters. Während sich die eine Diode direkt am Übergang zwischen dem Kühlfinger und dem Probenhalter befindet, ist die andere am unteren Ende des Probenhalters befestigt. Die Temperatur des Kühlfingers wird mit einem Temperaturregler (Conductus LTC 10) kontrolliert, der die Temperatur des Kühlfingers durch die Erwärmung des Heizdrahts kontinuierlich verändern kann.

Der Probenhalter besteht aus geläpptem Kupfer mit einer Vertiefung für die Probe. Diese wird mit Wärmeleitpaste an dem Probenhalter befestigt und mit einem dünnen Messingblech fixiert. Der Probenhalter und das Messingblech sind kreuzförmig angeschnitten, um Ringströme zu verhindern. Diese können durch das Einstrahlen der Radiofrequenzfelder entstehen.

Die in den Experimenten angegebene Temperatur bezieht sich immer auf die Temperatur des Probenhalters. Die Temperatur der Probe ist unter Um-

ständen höher, da z.B. die Wärmeleitfähigkeit der Wärmeleitpaste die Temperaturanbindung zwischen der Probe und dem Halter bestimmt. Auch eine Erwärmung der Probe durch die eingestrahlten Laser- und Radiofrequenzfelder kann nicht ausgeschlossen werden.

1.3.2 Radiofrequenz-Anregungs-Aufbau

Die Probenspule besteht aus zwei Spulen mit einer Länge von 8 mm, einem Innendurchmesser von 3 mm und 10 Windungen. Die beiden Spulen sind vor und hinter der Probe angebracht und werden je nach Experiment verschieden geschaltet.

In den Raman-Heterodyn-Experimenten (Kapitel 4.2), bei denen das Radiofrequenzfeld kontinuierlich über einen Frequenzbereich variiert wird, sind die beiden Radiofrequenzspulen in Serie geschaltet. Das Radiofrequenzsignal gelangt dazu durch einen Breitbandverstärker (ENI 350L) zur Spule und bestrahlt die Probe. Der Verstärker kann das Anregungssignal auf eine maximale Leistung von 30 W verstärken. Die niedrige Induktivität der Spule führt zu einer guten Impedanzanpassung zwischen dem Verstärker und der Spule, wodurch wenig Leistung in den Verstärker reflektiert wird. Ein kleiner Teil der Leistung wird in der Spule in ein magnetisches Radiofrequenzfeld umgewandelt, dessen Feldstärke durch den in der Spule fließenden Strom bestimmt wird. Der größte Teil der Leistung wird in einem 50Ω Abschlusswiderstand in Wärme umgewandelt.

1.3.3 Probenschwingkreis

Es wurden zwei Schwingkreise für die gepulsten Raman-Heterodyn-Experimente (Kapitel 4.3) konstruiert, um die Radiofrequenzleistung in den beiden Probenspulen zu vergrößern. Der in Strahlrichtung vordere Schwingkreis besitzt eine Resonanzfrequenz von 1.1 MHz und wird für die Anregung der Hyperfeinübergänge im elektronisch angeregten Zustand 1D_2 verwendet. Die Resonanzfrequenz des zweiten Schwingkreises liegt mit 6.6 MHz in der Nähe einer Übergangsfrequenz des Grundzustandes 3H_4 . Abbildung 1.8 zeigt schematisch die Schaltskizze der beiden Schwingkreise.

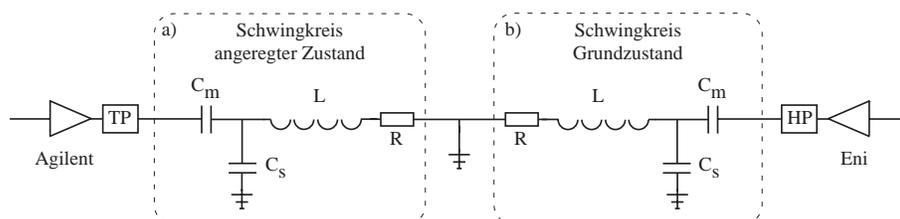


ABBILDUNG 1.8: Schaltskizze der beiden Probenschwingkreise: Für die Anregung von Hyperfeinübergängen (a) in $|e\rangle$ (b) in $|g\rangle$

Jeder Schwingkreis besteht neben einer Probenspule L aus einem Impedanz-Anpassungskondensator C_m und einem Verstimmungskondensator C_s . R beschreibt den Widerstand der Spule. Die beiden Kondensatoren beeinflussen die Resonanzfrequenz und die Impedanz des Schwingkreises. Um möglichst viel Leistung in dem Probenschwingkreis speichern zu können, muss die Impedanz des Schwingkreises der Impedanz des Verstärkers entsprechen. Diese liegt bei diesem Verstärker bei 50Ω . Die Gesamtimpedanz eines Probenschwingkreises beträgt:

$$Z = \frac{1}{j\omega_s C_m} + \frac{j\omega_s L + R}{j\omega C_s(j\omega_s L + R)} \quad (1.40)$$

Die Gesamtimpedanz muss die Bedingungen

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}\{Z\} &= 50 \Omega \\ \operatorname{Im}\{Z\} &= 0 \Omega \end{aligned} \quad (1.41)$$

erfüllen, damit die reflektierte Leistung minimal wird. Die Gesamtimpedanz kann in einen Imaginär- und einen Realteil unterteilt werden:

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}\{Z\} &= \frac{R}{(1 - \omega_s^2 LC_s)^2 + (\omega_s RC_s)^2} \\ \operatorname{Im}\{Z\} &= \frac{\omega_s L(1 - \omega_s^2 LC_s) - R^2 \omega_s C_s}{(1 - \omega_s^2 LC_s)^2 + (\omega_s RC_s)^2} - \frac{1}{\omega_s C_m} \end{aligned} \quad (1.42)$$

Da die beiden Gleichungen zu viele unbekannte Variablen besitzen, werden der Widerstand und die Induktivität der beiden Probenspulen experimentell bestimmt. Der Widerstand der beiden Spulen liegt bei $R \approx 1.5 \Omega$; die Induktivität beträgt $L \approx 2.1 \mu\text{H}$. Die Auflösung der Gleichungen 1.42 nach C_s und nach C_m ergibt für den Schwingkreis mit der Resonanzfrequenz von 6.6 MHz $C_m = 50 \text{ pF}$ und $C_s = 230 \text{ pF}$. Für eine Resonanzfrequenz von 1.1 MHz sind $C_m = 2 \text{ nF}$ und $C_s = 9 \text{ nF}$ zu verwenden.

Experimentelle Realisierung

Im experimentellen Aufbau befindet sich nur die Probenspule im Kryostaten. Dieses hat verschiedene Vorteile. Einerseits müssen die verwendeten Kondensatoren nicht für tiefe Temperaturen ausgelegt sein und andererseits können die Resonanzfrequenzen der beiden Schwingkreise während der Experimente verändert werden.

Da nicht alle Komponenten des Schwingkreises innerhalb des Kryostaten sind, entstehen durch die zusätzlichen Kabel ein Widerstand von ungefähr 0.08Ω und eine Induktivität von $0.6 \mu\text{H}$. Die Erdung des Schwingkreises über den Kryostaten führt zu einer zusätzlichen Kapazität.

Die ermittelten Kondensatorgrößen können als grobe Schätzwerte angesehen werden. Daher werden die Kondensatoren in der Schaltung variiert, bis die Reflexion der Schwingkreise an den gewünschten Resonanzfrequenzen minimal ist. Die gemessenen Werte für die Resonanzfrequenz, die Breite der Resonanz und der Reflexion sind in Tabelle 1.5 zusammengefasst.

Schwingkreis	ν_s [MHz]	$\Delta\nu_s$ [MHz]	Reflexion [dB]
(a)	6.6	0.6	-24
(b)	1.1	0.3	-38

TABELLE 1.5: Parameter der beiden Schwingkreise

Da die beiden Spulen nur wenige Millimeter voneinander entfernt sind, kommt es zu einem Übersprechen zwischen den beiden. 11% der hinter dem ersten Verstärker vorhandenen Leistung gelangt zum zweiten Verstärker. Deshalb wird der Verstärker ENI 350L, der das Ausgangssignal für den Grundzustand verstärkt, durch einen Hochpass geschützt (Grenzfrequenz: 3 MHz). Der Verstärker Agilent Modul 170F wird für die Anregung des 2D_2 -Zustandes verwendet. Die maximale Ausgangsleistung dieses Verstärkers beträgt 200 W. Ein Tiefpass mit einer Grenzfrequenz von 2 MHz schützt den Verstärker.

1.3.4 Optischer Aufbau

In diesem Abschnitt werden die verwendeten optischen Modulatoren und das Lasersystem vorgestellt. Der für die jeweiligen Experimente spezielle Versuchsaufbau kann den Kapiteln 2-4 entnommen werden.

Modulatoren

Modulatoren werden in der Physik häufig verwendet, um die Eigenschaften eines Laserstrahls gezielt zu verändern. Modulatoren können beispielsweise die Amplitude, die Polarisation, die Ausbreitungsrichtung oder die Frequenz bzw. Phase eines Laserfeldes verändern. In diesem Abschnitt wird auf zwei unterschiedliche Modulatortypen eingegangen, welche in den vorgestellten Experimenten verwendet werden. Als erstes werden akusto-optische Modulatoren beschrieben, die z.B. zum Pulsen des Laserfeldes verwendet werden. Anschließend wird der Einfluss elektro-optischer Modulatoren auf das Laserfeld und deren Anwendung behandelt.

Akusto-optischer Modulator

Die verwendeten akusto-optischen Modulatoren (AOMs) bestehen aus transparenten Bleioxidkristallen. Ein Piezoelement, das ein Treiber zu Schwingungen anregt, erzeugt eine periodische Dichtemodulation in dem Kristall. Ein durch den Kristall laufendes Laserfeld wird an der Dichtemodulation wie an einem Gitter gebeugt, wobei sich seine Ausbreitungsrichtung ändert. Dabei steht das Laserfeld mit den Phononen der akustischen Wellen in Wechselwirkung, die die Dichtemodulation im AOM erzeugen. Der Beugungswinkel ϕ lässt sich über die Bragg-Bedingung bestimmen:

$$\lambda_{RF} \cdot \sin \phi = n \lambda_{LF} \quad (1.43)$$

n bezeichnet die Beugungsordnung. Die Wechselwirkung des Laserfeldes mit den Phononen verschiebt die Frequenz ω_{LF} des Laserfeldes um die Frequenz ω_{RF} der akustischen Welle:

$$\omega_{LF'} = \omega_{LF} \pm n \omega_{RF} \quad (1.44)$$

Die Intensität des gebeugten Laserfeldes wird durch die Intensität der Schallwelle bestimmt, d.h. durch die Anzahl der mit dem Laserfeld in Wechselwirkung stehenden Phononen.

Diese Änderung der Eigenschaften des Laserfeldes durch akusto-optische Modulatoren führt zu einer Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten. Da die Leistung des gebeugten Laserstrahls von der Menge der Phononen abhängig ist, die mit dem Laserstrahl wechselwirken, kann durch Variation ihrer Anzahl das Licht geschaltet oder dessen Amplitude moduliert werden. Die Schaltgeschwindigkeit hängt von der Strahlfläche des Laserfeldes und der Geschwindigkeit der Phononen im Kristall ab. Es können Schaltzeiten von 50 bis 100 ns erreicht werden. Da die Wechselwirkung die Frequenz des Laserfeldes (Beugungsordnungen ≥ 1) ändert, können akusto-optische Modulatoren zur Änderung der Laserfrequenz verwendet werden.

Rückreflexionsaufbau

Eine Veränderung der Frequenz der Phononen und damit des Laserfeldes führt zu einem frequenzabhängigen Strahlversatz hinter dem AOM. Dieser lässt sich korrigieren, indem der Laserstrahl hinter dem Kristall von einem Spiegel in sich reflektiert wird und den AOM ein zweites Mal durchläuft. Dieses geschieht in einem Rückreflexionsaufbau.

In diesem Aufbau befindet sich der akusto-optische Modulator zwischen zwei Linsen, die den Laserstrahl auf einen Durchmesser von ungefähr $80 \mu\text{m}$ im AOM fokussieren. Zwischen dem Spiegel und dem AOM befindet sich eine $\frac{\lambda}{4}$ -Platte, welche die Polarisation des Laserstrahls nach zweimaligem Durchgang um 90° dreht. Ein polarisationsselektiver Strahlteiler trennt den reflektierten von dem einlaufenden Laserstrahl. Die Trennung des gebeugten von dem

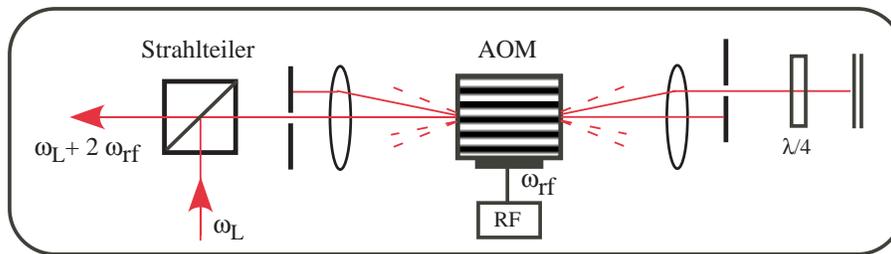


ABBILDUNG 1.9: Rückreflexionsaufbau zur Verhinderung des Strahlversatzes des Laserfeldes bei Änderung der Anregungsfrequenz des AOMs.

ungebeugten Laserstrahl geschieht mit zwei Irisblenden. Da der Laserstrahl den AOM zweimal durchläuft, wird seine Frequenz um die doppelte Frequenz der akustischen Welle verschoben.

Die Wechselspannung, die das Piezoelement am AOM versorgt, stammt von einem spannungsgesteuertem Oszillator (*engl.: Voltage Controlled Oscillator*, VCO, Mini-Circuits POS 200) und wird mit einem Verstärkermodul (MTS MLV-447-0907) auf 1 W verstärkt. Da der VCO eine nichtlineare Frequenzcharakteristik besitzt, wird er in einigen Experimenten durch einen am Lehrstuhl konstruierten digitalen Synthesizer (DDS) ersetzt. Der DDS stand zuerst zu einem fortgeschrittenen Stadium der Experimente zur Verfügung. Dieser erzeugt die Radiofrequenzspannung durch direkte digitale Synthese.

Die Effizienz der verwendeten AOMs (NEC OD-8813A) ist bei ihrer Zentralfrequenz (140 MHz) am höchsten und nimmt mit steigender bzw. fallender Radiofrequenz ab. Dadurch ist die Intensität des gebeugten Laserstrahls stark von der Frequenz der angelegten Wechselspannung abhängig. Um eine konstante Intensität des Laserstrahls über einen großen Frequenzbereich gewährleisten zu können, wird die Amplitude der Wechselspannung mit einem Regelkreis gesteuert. Die Intensität des Laserstrahls wird nach dem Rückreflexionsaufbau mit einem Photodetektor gemessen und durch die Regelung der Amplitude der Wechselspannung konstant gehalten. Dazu kann die Intensität über einen Bereich von ± 50 MHz um die Zentralfrequenz des AOMs konstant gehalten werden.

Dieser Aufbau wird in den Lochbrennexperimenten in Kapitel 2 verwendet, bei denen das Laserfeld über einen Frequenzbereich verfahren wird. Wird die Frequenz des eingestrahlten Radiofrequenzfeldes konstant gehalten und nur die Amplitude variiert, so kann das Laserfeld gepulst werden. Diese Möglichkeit wird in den Experimenten in den Kapiteln 3 und 4 benutzt.

Da der Rückreflexionsaufbau die Polarisation des einfallenden Laserstrahls dreht, ist das Laserfeld in den Experimenten horizontal polarisiert.

Elektro-optischer Modulator

Ein elektro-optischer Phasenmodulator verändert den Brechungsindex eines elektro-optischen Materials durch das Anlegen eines elektrischen Feldes. Laserfelder erfahren eine Phasenänderung, wenn sie den Modulator passieren. Das Anlegen einer Wechselspannung an den Modulator bewirkt eine Frequenzmodulation des Laserfeldes. Es entstehen neben der Laserfrequenz Seitenbänder im Abstand der Modulationsfrequenz der Wechselspannung. Eine periodische Änderung der Leistung des elektrischen Wechselfeldes führt zu einer zusätzlichen Modulation der Amplitude der Seitenbänder. Elektro-optische Modulatoren werden vielfach in experimentellen Aufbauten eingesetzt:

Durch die Änderung der Polarisierung des Laserfeldes im Modulator kann mit einem nachfolgenden Polarisator die Intensität des Laserfeldes variiert bzw. an- und ausgeschaltet werden. Elektro-optische Modulatoren (EOM) werden auch häufig eingesetzt, um beispielsweise die Frequenzstabilität eines Lasersystems zu verbessern oder um den Strahlengang in modengekoppelten regenerativen Verstärkern für ultrakurze Laserpulse im Piko- und Femtosekundenbereich zu steuern.

Lasersystem

Für die optische Anregung und Detektion wird das Laserlicht eines Farbstoffringlasers (Coherent 899-21) verwendet, da für die Wellenlänge der optischen Übergänge in $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ (610.7 nm) keine Festkörper- bzw. Halbleiterlaser mit genügend Leistung existieren. Der Farbstofflaser liefert über einen großen Frequenzbereich eine Leistung von mehreren hundert Milliwatt. Die Frequenz des Laserfeldes ist von dem verwendeten Farbstoff, dem Spiegelabstand und den optischen Elementen im Resonator abhängig. Mit dem verwendeten Farbstoff (Rhodamin 6G) kann der Ringlaser Laserlicht in einem Wellenlängenbereich von 565 bis 625 nm emittieren. Ein Argonlaser (Coherent Sabre DBW-15) pumpt mit ungefähr sechs Watt den Farbstoff bei einer Wellenlänge von 514 nm. Im Verlauf der Durchführung der Experimente wurde der Argonlaser durch einen diodengepumpten Festkörperlaser (Coherent Verdi V8) ersetzt. Dieser pumpt den Farbstoff bei einer Wellenlänge von 532 nm mit fünf bis sieben Watt. Der Festkörperlaser besitzt eine bessere Strahl-Positions-Stabilität als der Argonlaser, welches die tägliche Einjustage des Farbstofflasers vereinfacht.

In der kommerziellen Version des Ringlasers reduzieren zwei Etalons und ein doppelbrechender Filter die Linienbreite des Lasers auf ungefähr 10 MHz. Eine aktive Frequenzstabilisierung verkleinert zusätzlich die Linienbreite des Ringlasers. Bei dieser wird ein Teil des Laserstrahls auf einen externen optischen Fabry-Perot-Resonator mit einer geringen Finesse gelenkt und die Transmission gemessen. Eine drehbare Brewsterplatte und ein piezogesteu-

erter Spiegel reduzieren die Linienbreite des Farbstofflasers mit Hilfe einer Regelelektronik auf ungefähr 1 MHz (*engl.: Full Width at Half Maximum, FWHM*).

Zusätzliche Stabilisierungssysteme

Die Frequenzinstabilität des Ringlasers wird zu einem großen Teil durch Dichteschwankungen des Farbstoffes und thermische Effekte verursacht. Diese Effekte können eine Variation der Resonatorlänge bewirken. Daher wird der Laser mit einem optischen Fabry-Perot-Resonator mit einer hohen Finesse (Linienbreite 1 MHz, Melles Griot Spektrumanalysator) unter Verwendung der Pound Drever Methode [45] stabilisiert. Der optische Resonator wird in einer evakuierten Röhre an Stahlfedern aufgehängt, um ihn von der Umgebung thermisch und akustisch zu isolieren. Der grundlegende Stabilisierungsaufbau ist in Abbildung 1.10 dargestellt und wird z.B. in den Quellen [38, 46–48] anschaulich beschrieben.

Das Laserfeld wird mit einem externen elektro-optischen Modulator (Fastpulse 1039B) frequenzmoduliert und auf einen optischen Fabry-Perot-Resonator gelenkt. Das reflektierte Signal wird mit der Anregungsfrequenz des EOMs demoduliert und in einem elektronischen Regelkreis für die Stabilisierung der Laserfrequenz verwendet. Die elektronische Regelsteuerung wurde an der Australian National University in Canberra entwickelt und steuert den piezogesteuerten Spiegel und die Brewsterplatte.

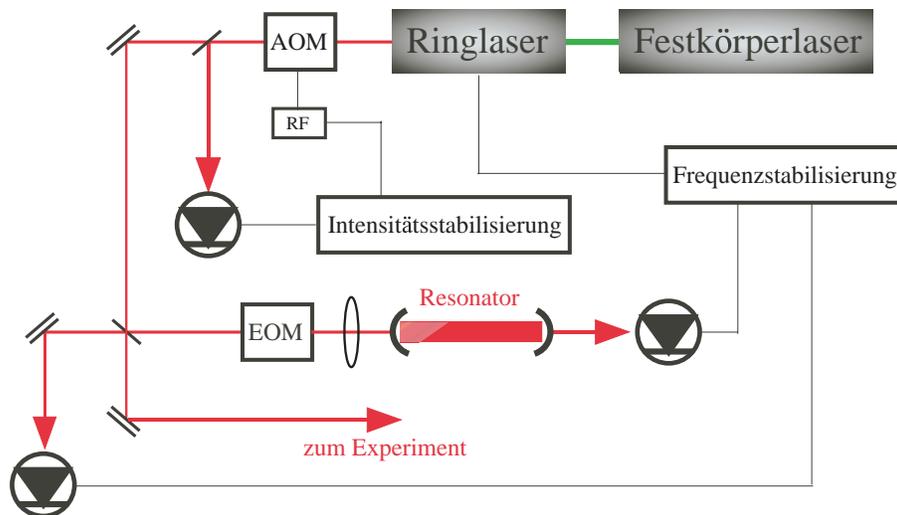


ABBILDUNG 1.10: Stabilisierungsaufbau. Ein Festkörperlaser pumpt einen frequenz- und intensitätsstabilisierten Farbstofflaser. AOM bezeichnet einen akusto-optischen Modulator; EOM einen elektro-optischen Phasenmodulator.

Um die Frequenzstabilität des Laserfeldes zu verbessern, wird in dem Ringlaser ein zusätzlicher elektro-optischer Modulator (Gsänger PM25) ver-

wendet, welcher die optische Weglänge im Resonator über den Kerreffekt ändern kann. Die Linienbreite wird mit Hilfe dieses Aufbaus auf unter 20 kHz (FWHM) reduziert. Eine weiteres häufig verwendetes Stabilisierungsprinzip stellt die Stabilisierung der Laserfrequenz auf einen Übergang eines Atoms dar [49, 50].

Die Dichteschwankungen des Farbstoffstrahls, die Verschmutzungen in der Luft und die Änderung der Resonatorlänge führen zusätzlich zu Intensitätsschwankungen des Laserstrahls. Daher wird die Intensität des Laserstrahls außerhalb des Ringlasers stabilisiert. Die Intensität wird mit einem Photodetektor gemessen und durch die Ansteuerung eines akusto-optischen Modulators (Isomet 1205C-2) konstant gehalten.

1.3.5 Detektoren und Datenerfassung

Die Detektion der Signale geschieht mit kommerziellen oder am Lehrstuhl konstruierten auf Halbleitern basierenden Photodetektoren. Diese liefern einen zu der Anzahl der eintreffenden Photonen proportionalen Strom bzw. Spannung [51]. Die anschließende elektronische Signalverarbeitung erfolgt je nach Messung mit zwei verschiedenen Aufbauten:

In der Lochbrenn- und Photonechospektroskopie (Kapitel 2 und 3) wird das Photodetektorsignal mit einem digitalen Zweikanalfilter (Krohn-Hite 3940) gefiltert und verstärkt. Die Datenerfassung geschieht mit einem digitalen Speicheroszilloskop (LeCroy 9310A).

In den Raman-Heterodyn-Experimenten (Kapitel 4) werden zusätzlich zu Laserfeldern Radiofrequenzfelder eingestrahlt. Das von dem Photodetektor detektierte Signal ist im Fall resonanter Einstrahlung mit der eingestrahlten Radiofrequenz moduliert. Die Demodulation des detektierten Signals geschieht phasensensitiv in einem Quadraturmischer (Mini-Circuits ZAD-3). Nach dem Filtern und Verstärken mit dem digitalen Zweikanalfilter wird das demodulierte Signal mit dem digitalen Speicheroszilloskop aufgenommen. Die beiden Phasen des Signals entsprechen dem dispersiven und dem absorptiven Anteil des Signals, wenn das Photodetektorsignal einerseits direkt mit der Radiofrequenz und andererseits mit der um 90° phasenverschobenen Radiofrequenz demoduliert wird.

Ein Macintosh Rechner übernimmt die Steuerung der Experimente und das Auslesen des Oszilloskops über eine IEEE-Karte. Die Steuerung von Pulssequenzen und des zeitlichen Ablaufs der Experimente geschieht über einen Wortgenerator der Firma Interface Technologies (RS-670), der über den Macintosh Rechner programmiert werden kann.

Spektrales Lochbrennen

2.1 Prinzip

In der Lochbrennspektroskopie ändert ein schmalbandiger, intensitätsstarker, frequenzfester Pumplaserstrahl den Zustand resonanter Atom- und Molekülgruppen, wodurch eine nichtthermische Verteilung der Population in den Zuständen entsteht. Ein zweiter unabhängiger, intensitätsschwacher Probenlaserstrahl, dessen Frequenz über einen Bereich um die Frequenz des Pump-laserfeldes variiert wird, misst die Abweichung des Populationszustandes vom thermischen Gleichgewichtszustand. Dazu muss die Differenz zwischen Pumpstrahl- und Probenstrahlfrequenz dem Energieabstand eines magnetischen Hyperfeinübergangs entsprechen. Trifft der Probenlaserstrahl auf einen Zustand, dessen Population durch den Pumplaserstrahl verkleinert wurde, so wird seine Absorption verringert. Dieses ist beispielsweise der Fall, wenn Pump- und Probenlaserstrahl dieselbe Frequenz besitzen. Die Verringerung der Absorption wird als Loch bezeichnet, während das von dem Probenstrahl aufgenommene Spektrum als Lochbrennspektrum bezeichnet wird [42, 52]. Neben den Löchern beinhaltet das Lochbrennspektrum auch Stellen, an denen die Absorption erhöht ist. Dieses wird als Antiloch bezeichnet. In diesem Fall ist die Population der Zustände größer als im thermischen Gleichgewicht.

Da beide Laserstrahlen gleichzeitig mit denselben Atom- bzw. Molekülgruppen resonant sein müssen, ist die Auflösung unabhängig von der inhomogenen Linienbreite des Kristalls. Die homogene Linienbreite der optischen Übergänge und die Laserfrequenzinstabilität bestimmen die Auflösung des Verfahrens. Die Breite der Löcher und der Antilöcher kann die Größe der homogenen Linienbreite erreichen, wenn die Laserfrequenzinstabilität klein im Vergleich zu der homogenen Linienbreite ist.

Eine Approximation des Lochbrennmechanismus veranschaulicht Abbildung 2.1. Das schmalbandige Pumplaserfeld regt einen optischen Übergang an und transferiert Population von einem resonanten elektronischen Grundzustand in den angeregten Zustand. Durch Relaxation gelangt die Population zurück in den Grundzustand. Das Pumplaserfeld brennt ein Loch in die inhomogene Linie, wobei die Darstellung eine starke Vereinfachung darstellt. Im Allgemeinen treten weitere Löcher und Antilöcher als komplizierte Struktur im Spektrum auf.

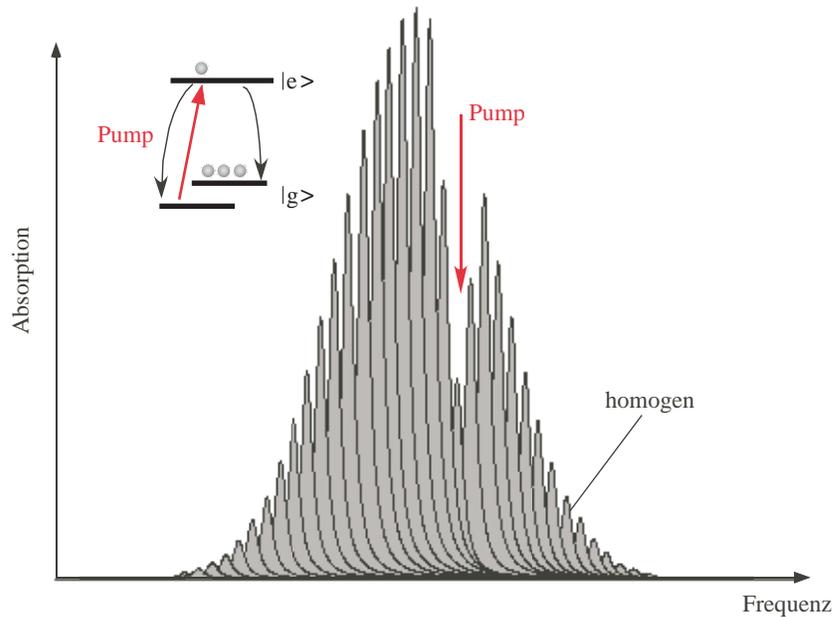


ABBILDUNG 2.1: Auswirkungen eines resonanten, schmalbandigen Laserstrahls auf ein inhomogen verbreitertes System. Dieser brennt ein Loch in die inhomogene Linie. Die inhomogene Linie entsteht durch die Überlagerung vieler homogener Linienbreiten von Atomen mit leicht unterschiedlichen Resonanzfrequenzen. Das Niveauschema zeigt die Auswirkungen des Laserfeldes auf die Populationszustände.

Aufgrund der Unabhängigkeit des Verfahrens von der inhomogenen Linienbreite, können mit Hilfe der Lochbrennspektroskopie eine Vielzahl von Informationen über das zu untersuchende Probensystem ermittelt werden. Da der Abstand zwischen den Löchern und Antilöchern dem Abstand der Energieniveaus entspricht, kann die Lochbrennspektroskopie zur Ausmessung der Energieübergänge von Grund- und elektronisch angeregten Zuständen in seltenen Erden verwendet werden [38, 42]. Auch kann mit dieser Technik die molekulare Dynamik [53] und die Quadrupolkonstanten elektronischer Grund- und angeregter Zustände gemessen werden [20, 21, 33, 54]. Weitere Anwendungen sind das optische Speichern von Informationen [42],

die Signalverarbeitung [55] und die Bestimmung von Hyperfeinrelaxationsraten [32, 43].

Das Lochbrennspektrum wird mit einem Ratenmodell berechnet und an die experimentellen Daten angepasst. Der Vergleich der experimentellen und der theoretischen Spektren ermöglicht die Bestimmung der relativen optischen Übergangsstärken zwischen den beteiligten Hyperfeinzuständen (Kapitel 2.4.2) und des Abstandes der Energieniveaus im Grund- und elektronisch angeregten Zustand. Die Hyperfeinrelaxationsraten im Grundzustand von $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ werden unter Verwendung eines gepulsten optischen Verfahrens bestimmt, welches im Rahmen dieser Arbeit entwickelt worden ist (Kapitel 2.5).

2.2 Theoretische Beschreibung

2.2.1 Auswirkung des Pumpstrahls

Die Praseodymionen können näherungsweise als ein System von gleichartigen Atomen aufgefasst werden, welche sich nur durch verschiedene Frequenzpositionen des optischen Übergangs innerhalb der inhomogenen Linienbreite unterscheiden. Ein resonantes Pumplaserfeld regt in diesem System nur einen optischen Übergang an. Die Linienbreite des eingestrahnten Pumplaserfeldes und die homogene Linienbreite des optischen Übergangs müssen dafür kleiner als der Abstand der magnetischen Energieniveaus sein. Da in den durchgeführten Lochbrennexperimenten keine externen Magnetfelder anliegen, spalten die Zustände mit den Quantenzahlen $m_I = \pm \frac{i}{2}$ nicht auf und können als ein entarteter Zustand für jedes $m_I = |\pm \frac{i}{2}|$ behandelt werden. Es wird davon ausgegangen, dass die entarteten Zustände dasselbe Verhalten bezüglich der Relaxation und der Wechselwirkung mit den eingestrahnten Feldern aufweisen. Die zeitliche Entwicklung der Population der Zustände kann für diesen Fall durch ein Sechs- statt ein Zwölfniveausystem beschrieben werden.

Es wird die Relaxation zwischen den angeregten Zuständen vernachlässigt, wodurch alle angeregten Niveaus bis auf das beteiligte nicht betrachtet werden müssen. Dieses ist zulässig, da die Hyperfeinrelaxationsraten signifikant länger als die optische longitudinale Relaxationszeit T_1 des elektronisch angeregten Zustandes sind ($T_1=180 \mu\text{s}$ [35, 38]).

Der Effekt des optischen Pumpstrahls auf die Populationen der Spinzustände in $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ kann durch ein einfaches Modellsystem bestehend aus drei Kernspinzuständen im Grundzustand ($|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle$) und einem im elektronisch angeregten Zustand $|4\rangle$ beschrieben werden (Abbildung 2.2).

Der Pumplaser transferiert dabei Population beispielsweise vom Grundzustand $|1\rangle$ in den elektronisch angeregten Zustand $|4\rangle$. Da keine Kohärenzeffekte betrachtet werden, lässt sich die Populationsdynamik ausreichend mit einem Ratenmodell beschreiben, welches beispielsweise zur Berechnung der Dynamik von Lasern verwendet wird [51]:

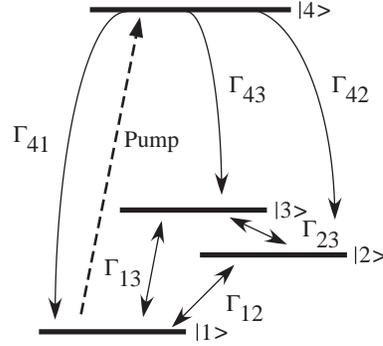


ABBILDUNG 2.2: Vierniveausystem zur Berechnung des Lochbrennspektrums. Γ_{12} , Γ_{13} und Γ_{23} quantifizieren die Relaxationen zwischen den Grundzuständen. Die Raten Γ_{41} , Γ_{42} und Γ_{43} beschreiben die Relaxation aus dem angeregten Zustand. Das Pumplaserfeld transferiert in dieser Einstrahlkonfiguration Population aus dem Grundzustand $|1\rangle$ in den angeregten Zustand $|4\rangle$.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \rho_{11} \\ \rho_{22} \\ \rho_{33} \\ \rho_{44} \end{pmatrix} &= 2 |\langle \chi_1 | \chi_4 \rangle|^2 \left(\frac{\mu_{\text{opt}} E}{2\hbar} \right)^2 T_2 \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{11} \\ \rho_{22} \\ \rho_{33} \\ \rho_{44} \end{pmatrix} \\ &+ \begin{pmatrix} -(\Gamma_{12} + \Gamma_{13}) & \Gamma_{12} & \Gamma_{13} & \Gamma_{41} \\ \Gamma_{12} & -(\Gamma_{12} + \Gamma_{23}) & \Gamma_{23} & \Gamma_{42} \\ \Gamma_{13} & \Gamma_{23} & -(\Gamma_{13} + \Gamma_{23}) & \Gamma_{43} \\ 0 & 0 & 0 & -1/T_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_{11} \\ \rho_{22} \\ \rho_{33} \\ \rho_{44} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (2.1)$$

wobei ρ_{ii} den Populationszustand des Zustandes $|i\rangle$ beschreibt. Die Populationszustände sind nach der energetischen Reihenfolge der Zustände geordnet. Bei der Berechnung der Lochbrennspektren wird davon ausgegangen, dass der Zustand $m_I = \pm \frac{5}{2}$ der energetisch niedrigste Zustand im Grund- und angeregten Zustand ist, welches einer negativen Quadrupolkonstante in beiden Zuständen entspricht. Eine Überprüfung des Vorzeichens der Quadrupolkonstanten der beiden Zustände und die Auswirkungen des Vorzeichenwechsels auf das Aussehen des Lochbrennspektrums werden im Kapitel 2.4.3 näher betrachtet. Da der Transfer von Population in andere angeregte Zustände oder Kristallfeldzustände in diesem Modell vernachlässigt wird, ist die Summe der Spinpopulationen konstant und kann auf Eins normiert werden ($\sum_i \rho_{ii} = 1$). Der erste Term in der Gleichung 2.1 stellt den Populationstransfer zwischen den Zuständen $|1\rangle$ und $|4\rangle$ durch das anliegende Laserfeld dar. Die Transfer-rate ist proportional zu dem Quadrat der optischen Rabi-Frequenz

$$\chi_{14} = \frac{\mu_{14} E}{\hbar} = \langle \chi_1 | \chi_4 \rangle \frac{\mu_{\text{opt}} E}{\hbar} \quad (2.2)$$

und der optischen transversalen Relaxationszeit T_2 . Das optische Übergangs-

matrizelement μ_{14} zwischen den Zuständen $|1\rangle$ und $|4\rangle$ kann in einen elektronischen Anteil μ_{opt} und in das Überlappintegral $\langle \chi_1 | \chi_4 \rangle$ zwischen den Kernspineigenfunktionen von angeregtem Zustand $|\chi_4\rangle$ und Grundzustand $|\chi_1\rangle$ separiert werden [35] (Kapitel 1.2.4). Das Quadrat des Überlappintegrals beschreibt die relative optische Übergangsstärke $|\langle \chi_1 | \chi_4 \rangle|^2$ für den beteiligten Übergang, an den der Pumpstrahl koppelt. Die relative Ausrichtung der Quantisierungsachsen des Quadrupoltensors im Grund- und im angeregten Zustand bestimmt die relative optische Übergangsstärke. Der Einfluss auf das Lochbrennspektrum wird in Kapitel 2.4.2 untersucht.

Der zweite Term beschreibt den Effekt der Relaxation. Während die ersten drei Spalten und Zeilen die Spinrelaxation zwischen den Hyperfeinniveaus im Grundzustand beschreiben, stellt die vierte Spalte den spontanen Zerfall aus dem angeregten Zustand dar. Da bei der verwendeten Proben temperatur ($T \approx 5$ K) der energetische Abstand ΔE_{gg} der Hyperfeinniveaus im Grundzustand kleiner als die thermische Anregungsenergie $k_B T$ ist, sind die Relaxationsraten in der verwendeten hochtemperatur Approximation symmetrisch: $\Gamma_{ij} = \Gamma_{ji}$ ($i, j = 1 \dots 3$) [56]. Die Relaxationsraten wurden durch die Auswertung des zeitlichen Zerfalls der Lochamplituden nach Abschalten des Pump laserfeldes in einem zeitabhängigem Lochbrennexperiment von Blasberg untersucht [32]. Aufgrund der niedrigen Auflösung in diesem Experiment mussten einzelne Hyperfeinübergänge durch die Einstrahlung eines Radiofrequenzfeldes gesättigt werden. Das Ergebnis wird mit einem neuen rein optischen Verfahren bestätigt [43] und ist in Kapitel 2.5 beschrieben.

Die optischen Zerfallsraten Γ_{4g} , die den spontanen Zerfall aus dem angeregten Zustand beschreiben, werden durch das Quadrat des Überlappintegrals zwischen den magnetischen Spineigenfunktionen der beteiligten Zustände und der optischen T_1 -Zeit bestimmt:

$$\Gamma_{4g \ (g=1-3)} = \frac{|\langle \chi_4 | \chi_g \rangle|^2}{T_1}. \quad (2.3)$$

Da die Kernspineigenfunktionen des Grundzustandes eine vollständige Basis bilden, ist die totale spontane Zerfallsrate aus dem angeregten Zustand in die drei Grundzustände auf die inverse Lebensdauer des angeregten Zustandes normiert:

$$\sum_{g=1}^3 \Gamma_{4g} = \sum_{g=1}^3 \frac{|\langle \chi_4 | \chi_g \rangle|^2}{T_1} = \frac{1}{T_1}. \quad (2.4)$$

Abbildung 2.3 zeigt das Verhalten der Populationszustände ρ_{ii} nach Formel 2.1, wenn ein optisches Pump laserfeld kontinuierlich eingestrahlt wird. In die Berechnung des Populationsverlaufes gehen eine Vielzahl von Materialparametern ein, wobei die meisten unabhängig voneinander bestimmt wurden.

Bei der im Experiment verwendeten Temperatur von 5 K sind die Hyperfeinrelaxationsraten im Grundzustand $\Gamma_{5/2 \leftrightarrow 3/2} = 5.93 \text{ s}^{-1}$, $\Gamma_{5/2 \leftrightarrow 1/2} = 1.42 \text{ s}^{-1}$ und $\Gamma_{3/2 \leftrightarrow 1/2} = 3.02 \text{ s}^{-1}$ [32]. Die optischen longitudinalen und transversalen Zerfallszeiten wurden von Macfarlane bestimmt ($T_1 = 180 \text{ } \mu\text{s}$ [35, 38], $T_2 = 35 \text{ } \mu\text{s}$ [23, 37]). Für das absolute optische Dipolmoment wurde ein Wert von $\mu_{\text{opt}} \approx 1 \cdot 10^{-34} \text{ Cm}$ verwendet, welcher in stimulierten Photonechoexperimenten bestimmt wurde (Kapitel 3.5.4). Die Rabifrequenz $\chi_{\text{opt}} = \frac{\mu_{\text{opt}} E}{\hbar}$ des eingestrahlten elektrischen Feldes wird durch die Intensität des Pumpstrahls in der Probe festgelegt und beträgt $\chi_{\text{opt}} = 3 \text{ kHz}$. Für die Berechnung des Populationsverlaufes werden die relativen optischen Übergangsstärken $|\langle \chi_e | \chi_g \rangle|^2$ aus Tabelle 2.1 verwendet. Es wird dabei angenommen, dass das Pumplaserfeld mit dem Übergang $|g, \pm \frac{5}{2}\rangle \leftrightarrow |e, \pm \frac{5}{2}\rangle$ resonant ist.

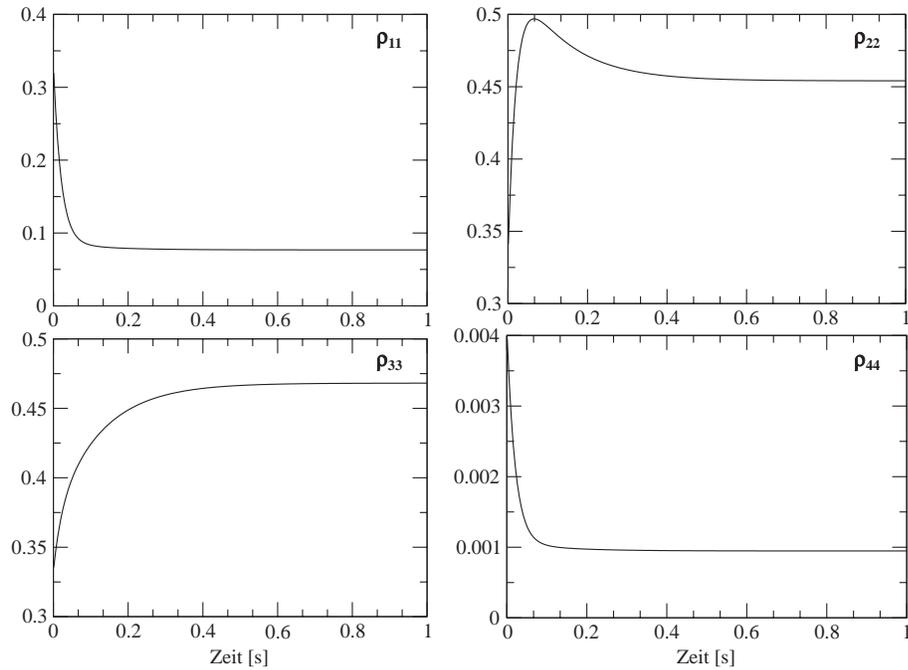


ABBILDUNG 2.3: Zeitliches Verhalten der Populationszustände des elektronischen Grundzustandes (ρ_{11} , ρ_{22} , ρ_{33}) und des elektronisch angeregten Zustandes (ρ_{44}).

Da bei der verwendeten Probentemperatur ($T=5 \text{ K}$) der Energieabstand der Hyperfeinniveaus im Grundzustand viel kleiner als die thermische Anregungsenergie $k_B T$ ist, sind die drei Hyperfeinniveaus im Grundzustand in Abwesenheit externer Felder nahezu gleich besetzt.

Durch die Einstrahlung des Laserfeldes wird Population aus dem Grundzustand $|1\rangle$ in den angeregten Zustand $|4\rangle$ gepumpt. Die Population zerfällt durch spontanen Zerfall aus dem angeregten Zustand in die drei Grundzustände ($|1\rangle$, $|2\rangle$, $|3\rangle$). Die Hyperfeinrelaxation zwischen den drei Grundzu-

ständen, der kontinuierliche Pumpprozess und der spontane Zerfall aus dem angeregten Zustand bewirken die Annahme von konstanten Populationswerten nach einer Pumpzeit von > 600 ms.

Auswirkung des Probenstrahls

Ein Probenstrahl mit der Frequenz ν_T wird um die Pumpstrahlfrequenz ν_P über die Absorptionslinie verfahren und detektiert die Populationszustände durch die Änderung der optischen Absorption. Eine Änderung tritt auf, wenn die Resonanzbedingung erfüllt ist, d.h. wenn die Frequenzdifferenz $\nu_T - \nu_P$ zwischen Proben- und Pumpstrahl dem Energieabstand von zwei Hyperfeinzuständen entspricht.

Die Auswirkungen des Probenlaserfeldes auf die Populationen der Zustände werden vernachlässigt. Die Absorptionsänderung $\Delta A(\nu_T - \nu_P)$ des Probenstrahls kann über die Differenz zwischen der thermischen und der durch den Pumpaser geänderten Besetzung der Grundzustände ermittelt werden:

$$\Delta A(\nu_T - \nu_P) = -|\langle \chi_e | \chi_g \rangle|^2 (\rho_{gg}^0 - \rho_{gg}^\infty) L(\Delta\nu). \quad (2.5)$$

$|\langle \chi_e | \chi_g \rangle|^2$ repräsentiert die Übergangsstärke für den Übergang an den das Probenlaserfeld koppelt. Die drei Hyperfeinniveaus im Grundzustand sind in Abwesenheit externer Felder nahezu gleich besetzt ($\rho_{gg}^0 = \frac{1}{3}$). Der Wert ρ_{gg}^∞ entspricht dem Gleichgewichtserwartungswert der Population, der unter Einstrahlung eines kontinuierlichen Pumpaserfeldes entsteht (Formel 2.1). Die Linienform der Löcher und Antilöcher wurde durch eine Lorenzfunktion $L(\Delta\nu)$ bestmöglich angepasst.

Als Beispiel zeigt Abbildung 2.4 das berechnete Spektrum einer Pumpkonfiguration, bei dem der Pumpaserstrahl den Übergang zwischen den beiden niederenergetischsten Niveaus innerhalb des elektronischen Grund- und angeregten Zustandes anregt. Die Parameter für die theoretische Berechnung dieses Spektrums sind im vorhergehenden Abschnitt angegeben. Die Löcher, die in der Nähe der Frequenz $\nu_T = \nu_P$ liegen, entsprechen den Übergängen bei denen der Probenstrahl an die Übergänge von dem untersten Grundzustand zu den drei angeregten Zuständen koppelt. Während das Hauptloch bei $\nu_T = \nu_P$ dem Fall entspricht, bei dem der Pump- und der Probenstrahl an den gleichen Grund- und angeregten Zustand koppeln, kommen die Seitenlöcher durch die vorhandene Hyperfeinstruktur im angeregten Zustand zustande. Da der Populationszustand dieser beiden Grundzustände im Vergleich zur Gleichgewichtspopulation verkleinert wird, handelt es sich hierbei um Löcher. Die zwei Antilöcher bei -14.11 und -21.17 MHz entsprechen einem höheren Populationszustand als im thermischen Gleichgewicht vorhanden ist. Bei diesen greift der Probenstrahl an die Übergänge zwischen den $m_I = \pm\frac{3}{2}$ und $\pm\frac{1}{2}$ Grundzuständen und demselben angeregten Zustand

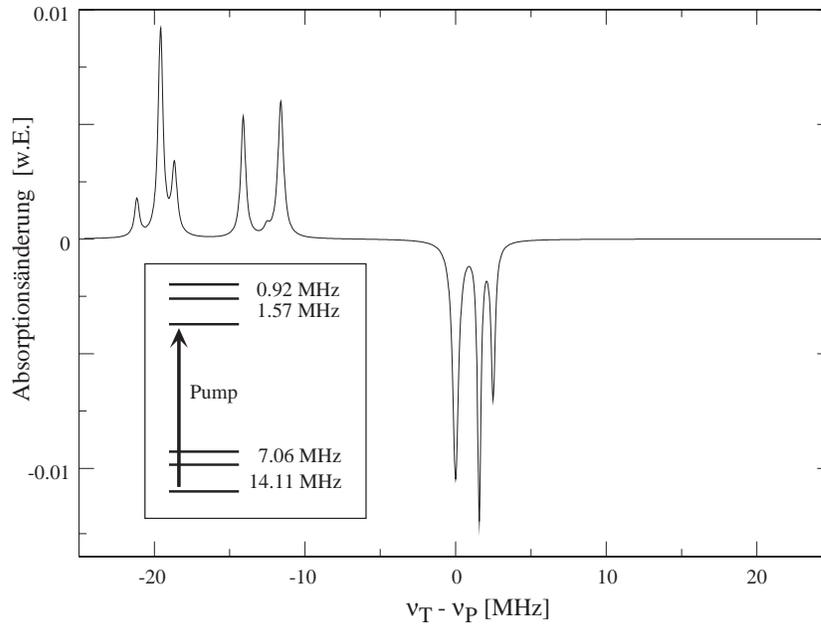


ABBILDUNG 2.4: Theoretisches Lochbrennspektrum für eine Pumpkonfiguration in $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ bei 5 K. Der Pumplaserstrahl treibt den Übergang von dem untersten Energieniveau des elektronischen Grundzustandes zum untersten des elektronisch angeregten Zustandes, wie es in der kleinen Abbildung gezeigt wird.

wie der Pumplaserstrahl an. Die übrigen Antilöcher entstehen durch die Hyperfeinstruktur des angeregten Zustandes, wobei Pump- und Probenstrahl zusätzlich an verschiedene angeregte Niveaus koppeln.

2.2.2 Theoretisches Lochbrennspektrum

Dieses Modell trifft für ein ideales System zu, bei dem alle Atome bzw. Ionen dieselbe Frequenzaufspaltung besitzen, d.h. keine inhomogene Linienverbreiterung vorliegt. Aufgrund lokaler Inhomogenitäten und Verspannungen im Kristall sind die Atome verschiedenen lokalen Feldern ausgesetzt, welches einen unterschiedlich großen Abstand der Energieniveaus für verschiedene Atomensembles zur Folge hat. Dadurch liegt eine Verteilung von optischen Resonanzfrequenzen vor und ein resonantes Laserfeld regt gleichzeitig jeden erlaubten optischen Übergang in verschiedenen Atomensembles an. Da in dem praseodym-dotierten Kristall je drei entartete Hyperfeinzustände im Grundzustand und im angeregten Zustand vorhanden sind, kann das Laserfeld an neun Übergänge koppeln. Für jede der neun Pumpkonfigurationen ($g, e = 1 \dots 3$) werden die Populationen ρ_{gg} durch numerische Integration der Gleichung 2.1 berechnet, bis die Populationen einen konstanten Wert annehmen.

Da sich die Übergangsstärken für die neun optischen Pumpübergänge unterscheiden, müssen diese für jede Pumpkonfiguration neu gewählt werden. Für jede Pumpkonfiguration kann der Probenstrahl neun verschiedene Übergänge anregen, wodurch insgesamt 81 unterschiedliche Kombinationsmöglichkeiten der beiden Laserfelder in den neun Vierniveausystemen zustande kommen. Mit der Formel 2.5 wird für jede Konfiguration die Absorptionsänderung des Probenstrahls in Abhängigkeit der Frequenzdifferenz zwischen Pump- und Probenstrahl ermittelt, wobei sich auch in diesem Fall die optischen Übergangsstärken für jede Konfiguration und jeden Übergang unterscheiden, an den der Probenstrahl koppelt. Eine Superposition der neun Spektren liefert das vollständige Lochbrennspektrum der Probe. Da die Frequenzpositionen vieler Übergänge gleich sind (beispielsweise in allen neun Konfigurationen, bei denen die Frequenz $\nu_1 = \nu_2$ ist), treten im Lochbrennspektrum maximal 49 unterscheidbare Resonanzlinien auf. Die Absorptionswerte von mehrfach vorkommenden (Anti)Löchern werden addiert.

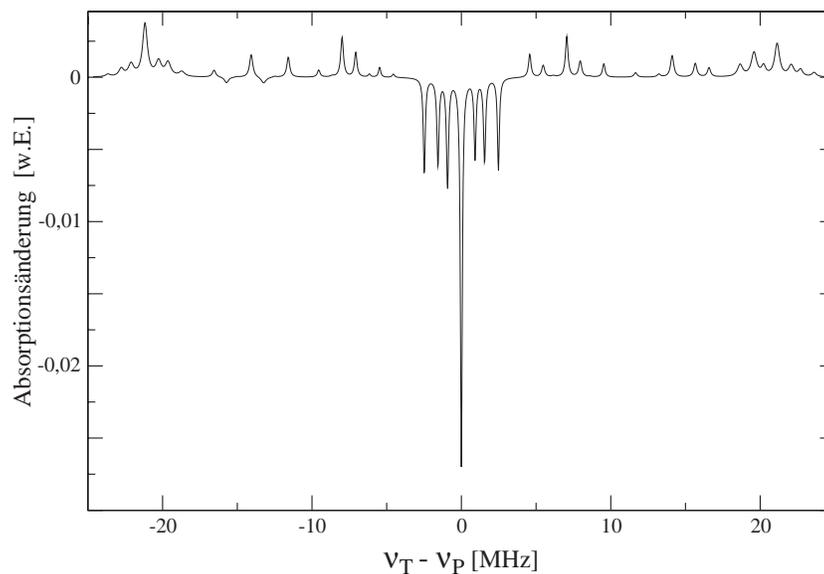


ABBILDUNG 2.5: Theoretisches Lochbrennspektrum. Die Berechnung wurde mit den im Kapitel 2.2.1 beschriebenen Parametern durchgeführt.

Die für die Berechnung des theoretischen Spektrums angenommenen Linienbreiten der Löcher und der Antilöcher hängen nicht nur von den Kristallparametern sondern auch von den spektralen Eigenschaften des Lasers ab [20]:

Die experimentellen Spektren zeigen größere Linienbreiten für die Antilöcher als für die Löcher. Dies ist konsistent mit der Annahme, dass die Antilöcher einen zusätzlichen Beitrag von der inhomogenen Linienbreite des Hyperfein-

übergangs im Grundzustand ${}^3\text{H}_4$ besitzen, welcher in einer Größenordnung von 30-50 kHz (HWHM) liegt [15]. Da bei der Messung von Antilöchern die beiden Laserfelder an zwei verschiedene Grundzustände koppeln, enthält ihre Linienbreite Beiträge von der inhomogenen Linienbreite der Kernspinübergänge im Grundzustand. Die Breite der Resonanzlinien in den experimentellen Spektren wurde durch das Anpassen mit Lorenzlinien bestimmt. Für die Löcher ergibt sich eine Linienbreite von 63 kHz (HWHM) und für die Antilöcher eine zwischen 120 und 160 kHz.

Da die relativen Übergangsstärken $|\langle \chi_e | \chi_g \rangle|^2$ zwischen dem Grund- und dem angeregten Zustand einen starken Einfluss auf das Aussehen des Lochbrennspektrums besitzen und verschiedene Aussagen über ihre Größe in der Literatur gefunden werden können, wird die Abhängigkeit des theoretischen Spektrums von den Übergangsstärken im Kapitel 2.4.2 bestimmt. Das theoretische Spektrum in Abbildung 2.5 und das Teilspektrum in Abbildung 2.4 wurden mit den Übergangsstärken berechnet, die sich für einen Winkel von 42° zwischen den Quantisierungsachsen des Quadrupoltensors im Grund- und im angeregten Zustand ergeben (Tabelle 2.1).

2.3 Experimenteller Aufbau

Der verwendete Aufbau zur Bestimmung des Lochbrennspektrums ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Der YAlO_3 -Kristall, bei dem 0.1% der Yttriumionen durch Praseodym ersetzt wurden, wird in einem Helium-Durchflusskryostaten auf eine Temperatur von 5 K gekühlt. Es wird eine typische Pump-Probenstrahlkonfiguration verwendet, bei der sich der Pump- und der Probenlaserstrahl in der Probe kreuzen. Beide linear polarisierten Laserstrahlen (Durchmesser ca. 1 mm) verlaufen ungefähr parallel zur c-Achse des Kristalls und schneiden sich in einem Winkel von 5.7° in der Probe. Während der Pumpstrahl hinter der Probe geblockt wird, wird der Probenstrahl mit einem Photodetektor detektiert (New Focus 1801). Nach Tiefpassfilterung (30 kHz) und Verstärkung des Signals um 20 dB wird das Spektrum mit einem Oszilloskop (LeCroy 9310A) aufgenommen. Das in dem Experiment verwendete Laserlicht hat eine Wellenlänge von 610.7 nm.

Der Pump- und der Probenstrahl werden von einem aktiv stabilisierten Farbstofflaser (Coherent 899-21) produziert. Die Frequenzen der beiden Laserstrahlen werden mit zwei akusto-optischen Modulatoren (AOMs, NEC OD-8813A) in einem Rückreflexionsaufbau unabhängig voneinander verändert. Während die Frequenz des Pumpstrahls auf eine Frequenz nahe des Zentrums der inhomogenen optischen Linienbreite festgelegt wird, wird die Frequenz des Probenstrahls mit einem digitalen Synthesizer DDS linear ± 46 MHz um die Frequenz des Pumpstrahls innerhalb von 25 ms verfahren. Die von dem DDS produzierte Radiofrequenz wird frequenzverdoppelt, da der DDS nur Frequenzen bis 90 MHz liefert und die maximale Effizienz der

AOMs bei 142 MHz liegt. Die Leistung wird für den AOM auf 1 W verstärkt (Verstärker MTS MLV-447-0907). Der AOM des Pumpstrahls wird mit einem AOM-Treiber betrieben (NEC OD-8802), der bei einer Radiofrequenz eine Leistung von ungefähr 1.2 W bei 140 MHz liefert.

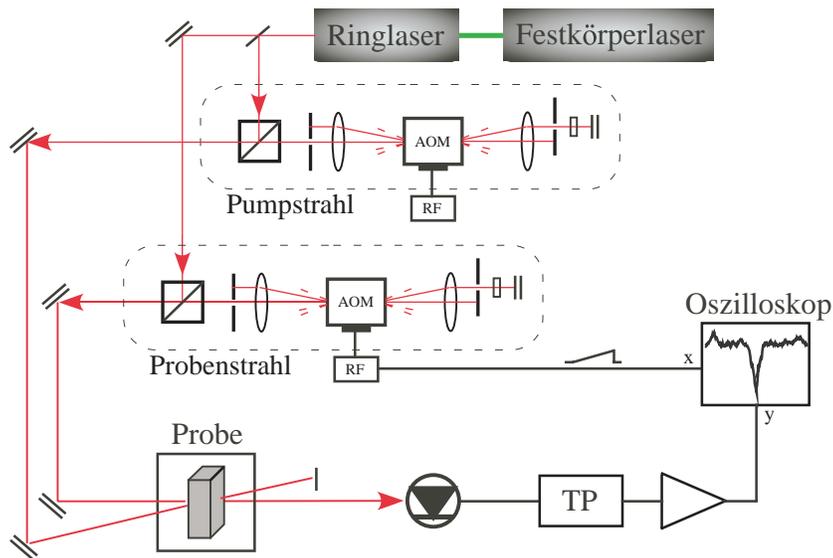


ABBILDUNG 2.6: Experimenteller Aufbau zur Vermessung von Lochbrennspektren. Der Laserstrahl wird in einen Pump- und in einen Probenstrahl aufgeteilt, welche in Rückreflexionsaufbauten frequenzverschoben werden. Die beiden Strahlen kreuzen sich in der Probe, wobei die Transmissionsänderung des Probenstrahls mit einem Photodetektor in Abhängigkeit des Frequenzunterschiedes zwischen den beiden Strahlen aufgenommen wird.

Die Intensität des Pump- und des Probenstrahls beträgt 127 W/m^2 bzw. 63 W/m^2 . Bei dieser Temperatur und dieser Pumplaserintensität sind die optischen Löcher bei ihrer minimalen Breite. Eine weitere Erhöhung der Laserintensität würde eine Vergrößerung der Linienbreite zur Folge haben. Obwohl die Intensität des Probenstrahls nicht signifikant kleiner ist als die des Pumpstrahls, beeinflusst sie nicht signifikant den Populationszustand. Das Probenlaserfeld wird schnell genug verfahren, sodass die Wechselwirkung des Probenstrahls mit den Atomen zu klein ist, um den Populationszustand signifikant zu verändern. Die Lochbrennspektren werden durch die Subtraktion aufgenommener Lochbrennspektren in An- und in Abwesenheit des Pumpstrahls ermittelt. Zur Verbesserung des Signal-zu-Rauschverhältnisses wurde über 1000 Messungen gemittelt.

2.4 Ergebnisse

2.4.1 Auswirkung der Laserstabilität auf das Spektrum

Die Breite der Resonanzlinien im Lochbrennspektrum wird im wesentlichen durch die natürliche optische Linienbreite und die Frequenzstabilität des Lasers bestimmt.

Nicht nur die Frequenzsprünge des Pumpstrahls sondern auch die Frequenzinstabilität des Probenstrahls vergrößert die Breite der Löcher. Wenn die Spektren mit der kommerziellen Laserstabilisierung (spezifizierte Linienbreite ≈ 500 kHz) gemessen werden, ist die Verbreiterung der Löcher zu groß, um die Quadrupolaufspaltung des angeregten Zustandes messen zu können (Abbildung 2.7, gestrichelte Linie). Die Breite der Resonanzlinien liegt in diesem Fall in einer Größenordnung von ungefähr 1 MHz.

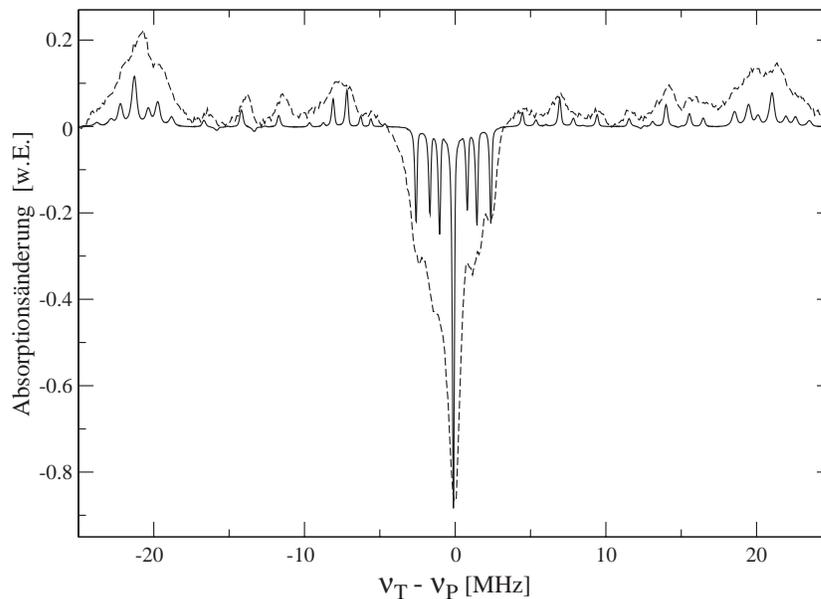


ABBILDUNG 2.7: Vergleich des experimentellen Lochbrennspektrums des 610.7 nm Übergangs bei 5 K, gemessen mit der verbesserten (durchgezogene Linie) und der kommerziellen (gestrichelte Linie) Stabilisierung. Die „Peak-to-Peak“ Amplitude der beiden Spektren wurde auf Eins normiert.

Um die detaillierte Struktur des Spektrums aufnehmen zu können, wird der Laser mit einem optischen Resonator mit einer hohen Finesse (Linienbreite 1 MHz, Melles Griot Spektrumanalysator), unter Verwendung der Pound Drever Methode [45], stabilisiert. Ein resonatorinterner elektro-optischer Phasenmodulator (Gsänger PM25) reduziert die schnellen Komponenten der Frequenzinstabilität. Unter typischen Versuchsbedingungen reduziert der Sta-

bilisierungsaufbau die Frequenzinstabilität unter 20 kHz für mindestens den Zeitraum der longitudinalen Hyperfeinrelaxationszeit.

Laserintensitätsschwankungen und Intensitätsänderungen aufgrund der frequenzabhängigen Effizienz der AOMs, welche die Frequenz des Probenlaserstrahls verändern, verschlechterten signifikant das Aussehen des Lochbrennspektrums. Deshalb wird sowohl der Pumpstrahl als auch der Probenstrahl mit zwei separaten Intensitätsstabilisierungen stabilisiert, sodass die Intensität in der Probe konstant bleibt.

Abbildung 2.7 zeigt das Lochbrennspektrum gemessen mit der verbesserten Frequenzstabilisierung (durchgezogene Linie) im Vergleich zu einem mit der kommerziellen Stabilisierung gemessenen Spektrum (gestrichelte Linie). Die verbesserte Stabilisierung ermöglicht die Auflösung der Hyperfeinstruktur im Lochbrennspektrum.

2.4.2 Quadrupoltensorausrichtung

Die Kenntnis über die relative Ausrichtung der Quantisierungsachsen des Quadrupoltenors (QAQ) des Grundzustandes zu denen des angeregten Zustandes ist erforderlich, um experimentelle Spektren modellieren zu können. Diese beeinflusst die optischen Matrixelemente durch die Überlappintegrale zwischen den atomaren Wellenfunktionen (Kapitel 1.2.4 bzw. 2.2.1). Frühere Experimente haben gezeigt, dass die z -Achse des Quadrupolhauptachsensystems beider Zustände für die beiden nicht-äquivalenten Praseodym-Einbaulagen (I, II) in der ab -Kristallebene liegt [15]:

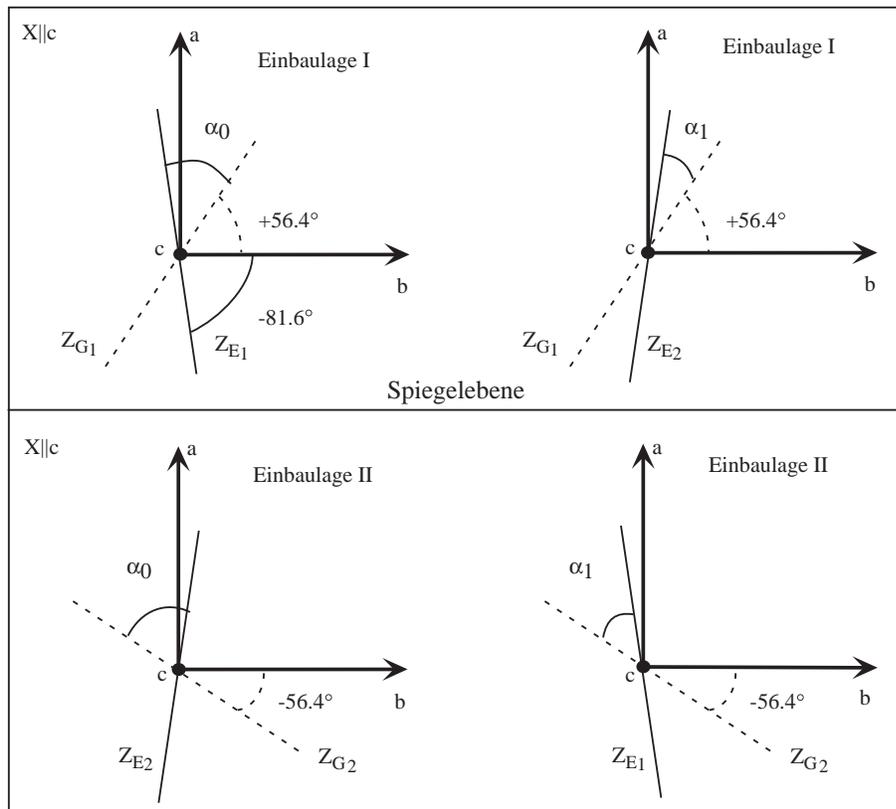


ABBILDUNG 2.8: Mögliche Orientierungen der Quantisierungsachsen im Grundzustand z_{G_i} ($i = 1, 2$) und im angeregten Zustand z_{E_i} für die zwei nicht-äquivalenten Einbaulagen (I, II) im Kristallachsensystem (a, b, c) . Die x -Achse des Quadrupoltenors des Grund- und des angeregten Zustandes stimmt in beiden Einbaulagen mit der Kristallachse c überein. Zwei mögliche Zuordnungen der Grund- bezüglich der angeregten Zustandsachsen mit zwei unterschiedlichen relativen Rotationswinkeln α_0 und α_1 sind möglich.

Die Praseodymionen befinden sich in dem $YAlO_3$ -Kristall auf einer Spiegelebene, wodurch die Quadrupoltenoren des Grund- und des angeregten

Zustandes eine gemeinsame Quantisierungsachse besitzen. Die gemeinsame Achse ist die x -Achse, die parallel zur c -Kristallachse liegt, welche in allen Experimenten der Einstrahlrichtung der Laserfelder entspricht. Da innerhalb des Kristalls zwei nicht-äquivalente praseodymbesetzte Einbaulagen (I, II) existieren, die durch eine Spiegelung ineinander überführbar sind, beträgt der Winkel zwischen der z -Achse des Quadrupolhauptachsensystems und der Kristallachse b für den Grundzustand $+56.4^\circ$ bzw. -56.4° und für den angeregten Zustand $+81.6^\circ$ bzw. -81.6° . Abhängig von der Zuordnung der beiden Orientierungen (je zwei Tensororientierungen im Grund- und zwei im angeregten Zustand) zu den beiden im Kristall vorhandenen nicht-äquivalenten Einbaulagen (I, II), existieren zwei mögliche relative Orientierungen der Quantisierungsachsen des Grundzustandes zu denen des angeregten Zustandes (Abbildung 2.8). In der ersten Zuordnung, welche im oberen Teil der Abbildung gezeigt wird, ist der Winkel zwischen den beiden z -Achsen $\alpha_0 = 42^\circ$ und in der zweiten Zuordnung $\alpha_1 = 25.2^\circ$.

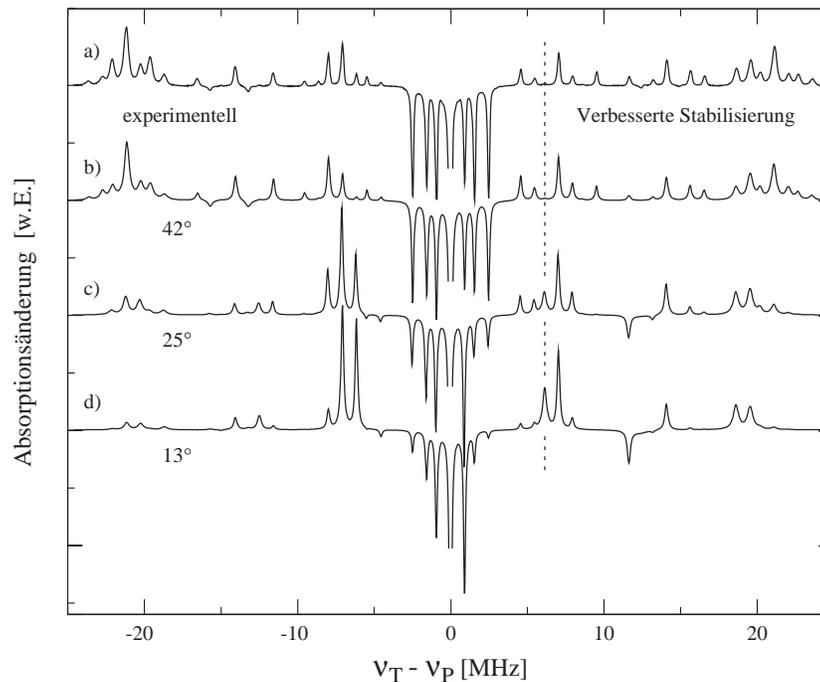


ABBILDUNG 2.9: Vergleich des experimentellen Lochbrennspektrums des 610.7 nm Übergangs bei 5 K, welches mit der verbesserten Stabilisierung gemessen worden ist, mit theoretischen Spektren für die Rotationswinkel 42° , 25° und 13° . Die gepunktete Linie betont die Position eines Antiloches, welches zu dem Probenstrahlübergang $|g, \pm\frac{3}{2}\rangle \leftrightarrow |e, \pm\frac{3}{2}\rangle$ gehört. Um einen besseren Überblick zu gewährleisten, wurde das Hauptloch in den Spektren bei 0 MHz abgeschnitten.

In der Literatur wurden unterschiedliche Werte für den relativen Winkel

publiziert. Daher wurden die Spektren für die publizierten Werte $\pm 16.5^\circ$ [27], $\pm 12.8^\circ$ [15], $40-60^\circ$ [22,57] und $\pm(47\pm 5)^\circ$ [56] berechnet. Abbildung 2.9 (b)-(d) vergleicht theoretische Spektren für sehr kleine Rotationswinkel ($\pm 13^\circ$, $\pm 25^\circ$) und für einen größeren Rotationswinkel ($\pm 42^\circ$) mit dem experimentellen Spektrum in Abbildung 2.9 (a). Während das Spektrum für einen Winkel von 42° gut mit dem experimentellen Spektrum übereinstimmt, stimmen die Spektren für die Winkel 13° bzw. 25° nicht mit dem experimentellen überein.

Bei den theoretischen Spektren ist eine starke Abnahme der Anzahl der Übergänge mit sichtbarer Amplitude zu kleineren Winkeln zwischen den QAQ des Grund- und des angeregten Zustandes hin erkennbar. Haben die Quantisierungsachsen der Quadrupoltensoren die gleiche Ausrichtung (0°), so treten nur ein einziges Loch und sechs Antilöcher im Spektrum auf. In diesem Fall sind nur Übergänge zwischen Zuständen mit gleicher Quantenzahlen m_I erlaubt, beispielsweise $|g, \pm \frac{5}{2}\rangle \leftrightarrow |e, \pm \frac{5}{2}\rangle$. Die gepunktete Linie in Abbildung 2.9 deutet die Position eines Antiloches an, welches dem optischen Probenstrahlübergang $|g, \pm \frac{3}{2}\rangle \leftrightarrow |e, \pm \frac{3}{2}\rangle$ entspricht. Abbildung 1.6 zeigt ein kleines Matrixelement für diesen Übergang im Winkelbereich von $40-55^\circ$. Dies ist ein gutes Anzeichen dafür, dass der gesuchte Winkel in diesem Bereich liegt.

Abbildung 2.10 zeigt einen quantitativen Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen Lochbrennspektren als Funktion der relativen Orientierung zwischen den QAQ des Grund- und des angeregten Zustandes. Die Fläche der experimentellen und der theoretischen Spektren werden jeweils auf Eins normiert. Der Graph stellt die Abweichung (RMS Abweichung, *engl.: Root Mean Square*) ξ zwischen dem experimentellen und dem theoretischen Spektrum dar:

$$\xi = \sqrt{\sum_{i=1}^{\#\text{Linien}} (A_{\text{exp.,}i} - A_{\text{theor.,}i})^2 \delta_{\text{exp.,}i}^2} \quad (2.6)$$

Die Amplituden $A_{\text{exp.,}i}$ und die Linienbreiten $\delta_{\text{exp.,}i}$ werden durch die Anpassung mit Lorenzfunktionen im experimentellen Spektrum für jede vorhandene Resonanzlinie ermittelt. Das theoretische Spektrum wird für die verschiedenen Rotationswinkel mit den gemessenen Linienbreiten berechnet und nach Formel 2.6 an jeder (Anti)Lochposition vom experimentellen Spektrum abgezogen, um die RMS Abweichung zu ermitteln. $A_{\text{theor.,}i}$ entspricht dabei der berechneten Amplitude der Resonanzlinie i .

Die Kurve zeigt ein Minimum bei $\pm 42 \pm 1^\circ$. Tabelle 2.1 zeigt den Absolutbetrag des Kernspinbeitrags $|\langle \chi_e | \chi_g \rangle|^2$ zu den optischen Matrixelementen für diese Orientierung. Diese Werte werden verwendet, um das theoretische Spektrum für $\pm 42^\circ$ in Abbildung 2.9 (b) und das Teilspektrum in Abbildung 2.4 zu berechnen. Die noch vorhandenen Unstimmigkeiten zwischen dem experimentellen und dem theoretischen Spektrum können von den Ver-

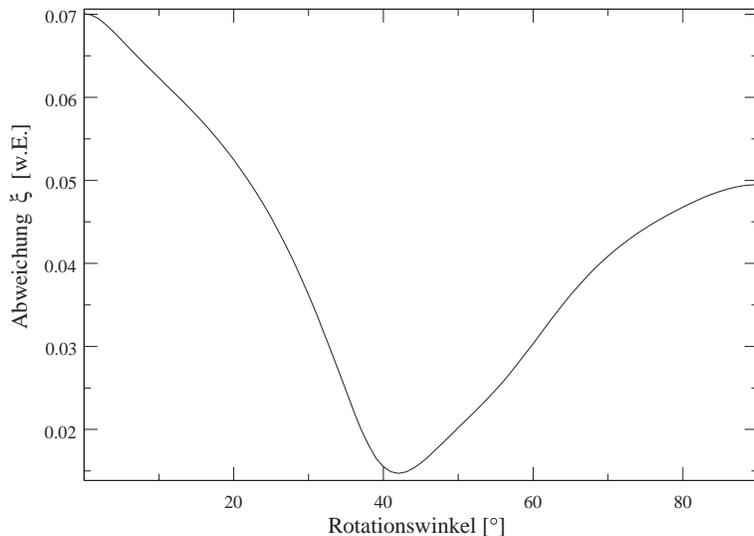


ABBILDUNG 2.10: Abweichung des gerechneten Spektrums vom experimentellen in Abhängigkeit des Rotationswinkels zwischen den Quantisierungsachsen des Quadrupoltensors des Grund- und des elektronisch angeregten Zustandes nach Formel 2.6. Die Abbildung zeigt ein Minimum bei 42° .

einfachungen in dem Modellsystem zur Berechnung des Lochbrennspektrums herrühren.

Es wurde die Relaxation zwischen den angeregten Zuständen vernachlässigt und nur ein angeregter Zustand im Modellsystem betrachtet. Die Relaxation aus dem angeregten Zustand in andere Kristallfeldzustände wurde ebenfalls vernachlässigt. Desweiteren wurden die Hyperfeinzustände mit der gleichen Quantenzahl m_I wie ein Zustand behandelt, wodurch die Berechnung in einer reduzierten Eigenbasis durchgeführt worden ist. Das Modell vernachlässigt auch den Effekt nicht-resonanter Laserfeldeinstrahlung.

Der ermittelte Winkel von $\pm 42 \pm 1^\circ$ besitzt eine gute Übereinstimmung mit dem Winkel, welcher von Mitsunaga durch Modulation von stimulierten Photonechos gefunden wurde [22]. Ihre numerische Simulation des Modulationsverhalten ist konsistent mit Winkeln zwischen 40° und 60° . Messungen von Blasberg mit kohärenten Ramanbeats ergaben einen Winkel von $47 \pm 5^\circ$ [56], der durch diese Messdaten bestätigt wird.

Die kleineren Winkel $\pm 12.8^\circ$ bzw. $\pm 16.5^\circ$, welche von Mitsunaga in kohärenten Ramanmessungen [15] bzw. von Wokaun in Anticrossing Experimenten [27] ermittelt wurden, werden klar ausgeschlossen. Diese beiden Experimente verwenden ein Messprinzip, bei dem das Signal nur von einem Zustand (Grundzustand oder vom angeregten Zustand) abhängt. Diese Messungen sind daher nur sensitiv bezüglich der Ausrichtung der individuellen Tensoren, nicht aber bezüglich der relativen Orientierung der beiden Tensoren

zueinander. Im Gegensatz zu diesen Messungen hängt die Lochbrennspektroskopie direkt von den relativen optischen Übergangsmatrixelementen und damit von der relativen Ausrichtung der QAQ beider Zustände ab. Dagegen ist eine absolute Bestimmung der Orientierung der Quadrupolachsen mit der Lochbrennspektroskopie nicht möglich.

$g \setminus e$	$ \pm\frac{5}{2}\rangle$	$ \pm\frac{3}{2}\rangle$	$ \pm\frac{1}{2}\rangle$
$ \pm\frac{5}{2}\rangle$	0.469	0.319	0.212
$ \pm\frac{3}{2}\rangle$	0.417	0.003	0.549
$ \pm\frac{1}{2}\rangle$	0.114	0.647	0.239

TABELLE 2.1: Absolutbetrag der relativen Matrixelemente $|\langle\chi_e|\chi_g\rangle|^2$ für die optischen Übergänge zwischen dem $^3\text{H}_4$ Grundzustand und dem $^1\text{D}_2$ elektronisch angeregten Zustand ohne äußere Felder für einen Rotationswinkel von $\pm 42^\circ$.

Diese Ergebnisse sind auch mit *Kern-Quadrupol-Resonanzmessungen* (engl.: *Nuclear Quadrupole Resonance*, NQR) in kleinen Magnetfeldern konsistent, bei denen die relativen Winkel zwischen den QAQ des Grund- und des angeregten Zustandes als Funktion der Orientierung eines schwachen Magnetfeldes gemessen wurden [32]. In diesen Experimenten wird die absolute Orientierung der QAQ im Grund- und im angeregten Zustand unabhängig voneinander ermittelt, wodurch die vier gemessenen absoluten Orientierungen der Quadrupoltensoren den zwei nicht-äquivalenten Einbaulagen nicht eindeutig zugeordnet werden können. Als Resultat erhielten die Autoren zwei Werte für den relativen Winkel, von denen der Winkel $\pm 42^\circ$ gut mit diesen Daten übereinstimmt und der zweite, kleinere Winkel ausgeschlossen wird. Die richtige Orientierung der QAQ im Grund- und im angeregten Zustand wird daher durch den oberen Teil der Abbildung 2.8 dargestellt.

2.4.3 Vorzeichen der Quadrupolkonstanten

Das Vorzeichen der Quadrupolkonstante D bestimmt die Reihenfolge der Energieniveaus im Grund- und im angeregten Zustand. Für ein negatives Vorzeichen der Quadrupolkonstante ist der Zustand mit der Quantenzahl $m_I = \pm\frac{5}{2}$ der energetisch niedrigste Zustand, wie es für den Grundzustand von Blasberg bestimmt wurde ($D_g < 0$) [58]. Die im Kapitel 2.4.2 durchgeführte Analyse der relativen Orientierung zwischen den Quantisierungsachsen des Quadrupoltensors des Grund- und des angeregten Zustandes wurde unter der Annahme durchgeführt, dass das Vorzeichen der Quadrupolkonstante in beiden Zuständen negativ ist ($D_g, D_e < 0$).

Um die Auswirkungen eines Vorzeichenwechsels der Quadrupolkonstanten im angeregten Zustand auf die relativen (Anti)Lochamplituden im Loch-

brennspektrum untersuchen zu können, wurden theoretische Lochbrennspektren für die beiden Vorzeichenmöglichkeiten für einen Winkelbereich zwischen $0-90^\circ$ berechnet und mit dem experimentellen Spektrum aus Abbildung 2.9 (b) verglichen [59]. Für $D_e < 0$ liegt die minimale Abweichung ξ bei $42 \pm 1^\circ$ (Kapitel 2.4.2); für $D_e > 0$ sind es $55 \pm 2^\circ$, wobei die minimale Abweichung für $D_e > 0$ dreimal größer ist als für $D_e < 0$.

Für diese beiden Winkel wurde das theoretische Lochbrennspektrum ermittelt und mit dem experimentellen Spektrum überlagert. Ein typischer Ausschnitt des Spektrums ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Die Niveauschemata in den Abbildungen 2.11 (a) und 2.11 (b) zeigen zwei exemplarische Einstrahlkonfigurationen für die beiden Vorzeichenmöglichkeiten der Quadrupolkonstanten D_e im angeregten Zustand:

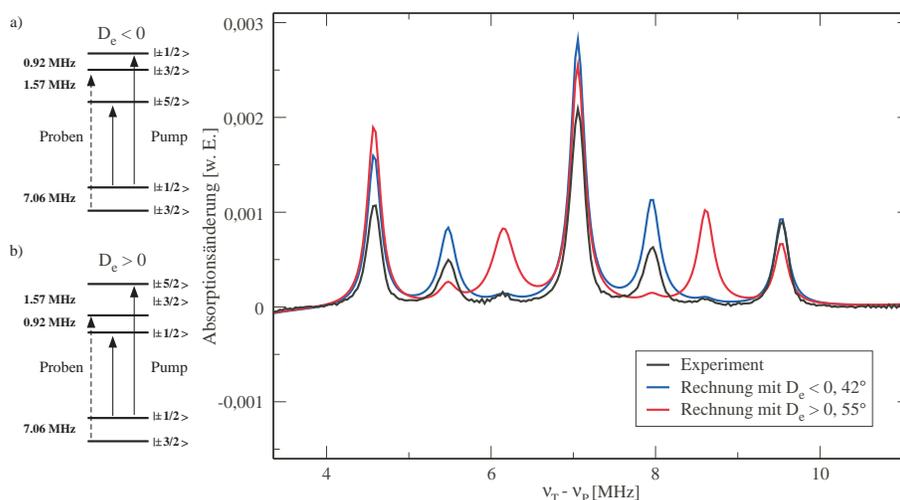


ABBILDUNG 2.11: Ausschnitt des Lochbrennspektrums um 7 MHz. Während das theoretische Spektrum für $D_e < 0$ in blau gezeichnet ist, ist das theoretische Spektrum $D_e > 0$ in rot gezeichnet. Die kleinen Abbildungen a) und b) zeigen zwei Niveauschemata für je zwei Einstrahlkombinationen von Pump- und Probenstrahl für die beiden Vorzeichenmöglichkeiten der Quadrupolkonstanten im angeregten Zustand. Durch den Vorzeichenwechsel dreht sich die Reihenfolge der Energieniveaus um. Die kleine Übergangsstärke zwischen den Zuständen $|g, \pm \frac{3}{2}\rangle \leftrightarrow |e, \pm \frac{3}{2}\rangle$, an die der Probenstrahl koppelt, führt zu Antilöchern mit verschwindend kleiner Amplitude. Deren Position im Spektrum ist von dem Vorzeichen der Quadrupolkonstante abhängig, wie aus der Pump-Probenkonfiguration in den beiden Niveauschemata folgt.

Durch den Vorzeichenwechsel dreht sich die Abfolge der angeregten Zustände bezüglich m_I um, wobei der Betrag des Energieabstandes zwischen den Zuständen mit gleichen m_I beibehalten wird; beispielsweise ist der Energieabstand $\Delta E_{\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2}$ bei beiden Vorzeichenmöglichkeiten 1.57 MHz. Während das Pumplaserfeld an die beiden Übergänge $|g, \pm \frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |e, \pm \frac{1}{2}\rangle$ und

$|g, \pm\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |e, \pm\frac{5}{2}\rangle$ koppelt, wird das Probenlaserfeld in dem Übergang $|g, \pm\frac{3}{2}\rangle \leftrightarrow |e, \pm\frac{3}{2}\rangle$ eingestrahlt, welcher sich durch ein kleines optisches Matrixelement in dem Winkelbereich $40-55^\circ$ für beide Vorzeichenfälle auszeichnet (Abbildung 1.6). Durch die Änderung des Vorzeichens der Quadrupolkonstanten im angeregten Zustand bleiben die Übergangsstärken zwischen $|g, \pm\frac{i}{2}\rangle \leftrightarrow |e, \pm\frac{3}{2}\rangle$ gleich. Die Übergangsstärken zwischen $|g, \pm\frac{i}{2}\rangle \leftrightarrow |e, \pm\frac{5}{2}\rangle$ und $|g, \pm\frac{i}{2}\rangle \leftrightarrow |e, \pm\frac{1}{2}\rangle$ werden in Tabelle 2.1 spaltenweise vertauscht. Die durch diese Einstrahlkonfigurationen zustande kommenden Antilöcher besitzen eine kleine Amplitude und liegen abhängig von dem Vorzeichen der Quadrupolkonstanten bei den Frequenzpositionen $\nu_T - \nu_P = 7 - 0.92$ und $7 + 1.56$ MHz bzw. $7 + 0.92$ und $7 - 1.56$ MHz.

Eine Untersuchung der Seitenantilöcher im experimentellen Spektrum ergibt Antilöcher mit nahezu verschwindender Amplitude bei $7-0.92$ MHz und bei $7+1.56$ MHz. Ein Vergleich mit den theoretischen Spektren zeigt, dass dieses für $D_e < 0$ eintritt (blau eingezeichnet). Für einen positiven Wert der Quadrupolkonstanten im angeregten Zustand würden die Antilöcher bei $7+0.92$ MHz und bei $7-1.56$ MHz eine verschwindend kleine Amplitude aufweisen (Abbildung 2.11 (b)). Der Vergleich der theoretischen Spektren mit dem experimentellen Spektrum zeigt, dass die Quadrupolkonstante im angeregten Zustand ein negatives Vorzeichen besitzt.

2.4.4 Spektren unter Radiofrequenzeinstrahlung

In diesem Experiment werden Lochbrennspektren unter zusätzlicher Einstrahlung eines Radiofrequenzfeldes aufgenommen. Der grundlegende experimentelle Aufbau ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Da die meisten Versuchsparameter denen aus Kapitel 2.3 entsprechen, enthält dieses Kapitel nur eine Übersicht über die geänderten Versuchsparameter:

Die Frequenz des Probenlaserfeldes wird für dieses Experiment innerhalb von 25 ms um ± 5 MHz um die Laserfrequenz des Pumplasers mit einem DDS verfahren, sodass nur der Bereich der Löcher und Seitenlöcher aufgenommen wird. Die Intensität des Pump- und des Probenstrahls beträgt 250 W/m^2 bzw. 140 W/m^2 . Um die Hyperfeinstruktur im angeregten Zustand als Seitenlöcher auflösen zu können, wird der Farbstofflaser mit der Eigenbaustabilisierung betrieben. Das zusätzlich eingestrahlte Radiofrequenzfeld besitzt eine Stärke von 2 Gauss und wird wie die beiden Laserfelder nahezu parallel zu der c -Achse des Kristalls kontinuierlich eingestrahlt.

Der Probenstrahl wird mit einem Eigenbauphotodetektor gemessen und das Signal tiefpassgefiltert (12 kHz), um 20 dB verstärkt und mit einem Oszilloskop aufgenommen (LeCroy 9310A). Zur Verbesserung des Signal-zu-Rauschverhältnisses wurde über 300 Messungen gemittelt.

Abbildung 2.12 zeigt ein experimentelles Lochbrennspektrum unter Einstrahlung eines 2 Gauss starken Radiofrequenzfeldes mit einer Frequenz von $\omega_{rf} = 2$ MHz entlang der c -Kristallachse ($\gamma_x \parallel c$). Neben dem Loch bei 0 MHz

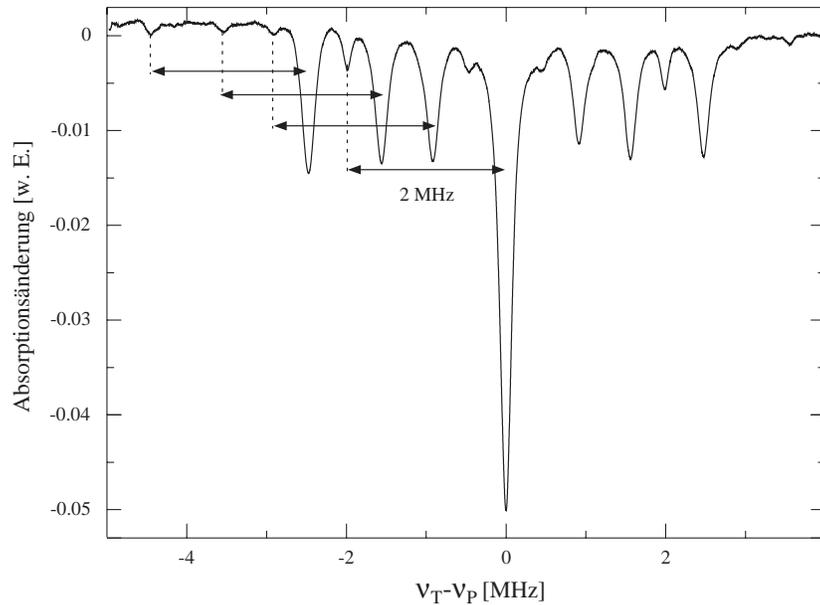


ABBILDUNG 2.12: Experimentelles Lochbrennspektrum des 610.7 nm Übergangs bei 5 K, gemessen unter Einstrahlung eines Radiofrequenzfeldes mit $\omega_{rf} = 2$ MHz. Neben dem Hauptloch und den sechs Seitenlöchern befinden sich zusätzliche Löcher um 2 MHz versetzt neben den ursprünglichen. Im linken Teil des Spektrums ist die Zuordnung der ursprünglichen und der neu entstandenen Löcher durch Pfeile angedeutet.

und den Seitenlöchern bei ± 0.92 , ± 1.56 und ± 2.48 MHz sind zusätzlich Löcher an den Frequenzpositionen vorhanden, an denen die Differenzfrequenz zwischen Proben- und Pumpstrahlfrequenz keinem optischen Übergang in $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ entspricht. Diese zusätzlichen Löcher kommen durch eine periodische Änderung der Energieposition der Hyperfeinzustände bzw. eine Modulation der Laserfelder durch das eingestrahlte Radiofrequenzfeld zustande. Die „Modulationslöcher“ entstehen durch Multiphotonübergänge [60]. Sie liegen neben den (Seiten)Löchern im Abstand der eingestrahnten Radiofrequenz, wie es in Abbildung 2.12 mit Pfeilen verdeutlicht wird. Dieser Effekt wurde erstmals von Karplus [61] gezeigt und später auch in der NMR und in der Elektronischen Paramagnetischen Resonanz (*engl.* *Electron Paramagnetic Resonance*, EPR) gemessen [60, 62]. Die Beschreibung der Modulationslöcher kann über die Floquettheorie geschehen [60, 63, 64]:

Durch das zusätzliche Radiofrequenzfeld bleibt der Hamiltonoperator nach der Transformation in ein rotierendes Koordinatensystem zeitabhängig, wodurch eine analytische Lösung der Evolution der Zustände nicht direkt möglich ist. Eine Abhilfe bietet die anschließende Transformation des Hamiltonoperators in den so genannten Floquetraum.

Die zusätzlichen Modulationslöcher erscheinen nicht nur um die einfache, sondern auch um ganzzahlige Vielfache der eingestrahlten Radiofrequenz neben den (Seiten)Löchern. Es wurden Modulationslöcher gefunden, die um $\pm\omega_{rf}$ und um $\pm 2\omega_{rf}$ versetzt waren. Die Amplitude der Modulationslöcher nimmt mit steigender eingestrahlter Radiofrequenz ab, wodurch Modulationslöcher für Radiofrequenzen größer als 2.5 MHz in dem Experiment nicht beobachtbar sind. Die Amplitudenhöhe des Modulationslochs hängt von der Größe des dazugehörigen Loches bzw. Seitenloches ab. Eine vom Laserfeld leistungsabhängige Untersuchung ergab, dass sich die Modulationslochamplituden wie die Amplitude der Löcher linear mit der eingestrahlten Laserleistung verändern, wie von der Theorie vorhergesagt [60].

2.5 Hyperfeinrelaxationsraten

Hyperfeinrelaxationsprozesse werden typischerweise mit Hilfe der NMR oder der NQR untersucht. In Proben mit einer kleinen Anzahl von Spins erlaubt die niedrige Empfindlichkeit der NMR keine erfolgsversprechenden Messungen. Daher werden häufig optische Messverfahren verwendet, um dieses Problem zu umgehen [65–69].

Im Allgemeinen zerfallen die verschiedenen Übergänge für Spins mit $I > 1/2$ mit unterschiedlichen Raten. Abhängig von der Messmethode wird meistens eine nichtlineare Kombination der multiexponentiellen Zerfälle gemessen. Dieses macht die Auswertung einzelner Relaxationsraten schwierig. Durch die Sättigung mindestens eines Übergangs mit einem resonanten Radiofrequenzfeld ist es möglich, die individuellen Relaxationsraten der Hyperfeinübergänge zu ermitteln [32, 68, 70]. Die Einstrahlung von Radiofrequenzfeldern führt allerdings zu Änderungen der Dynamik des Spinsystems und auch zu ungewollten Effekten, wie beispielsweise dem Erhitzen der Probe durch das angelegte Radiofrequenzfeld.

Daher wurde nach einer alternativen Methode gesucht, um die Hyperfeinrelaxationsraten ohne Radiofrequenzeinstrahlung optisch zu messen.

Die Hyperfeinrelaxationsraten können mit Hilfe der Lochbrennspektroskopie gemessen werden, wenn die Frequenzinstabilität des Laserfeldes im Bereich der homogenen Linienbreite liegt und schmaler als die Quadrupolaufspaltung der elektronischen Zustände ist. In $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ sind die energetischen Übergänge im angeregten Zustand $^1\text{D}_2$ kleiner als im Grundzustand $^3\text{H}_4$. Da mit dem Laser alle möglichen optischen Übergänge zwischen den $^3\text{H}_4$ -Grund- und den $^1\text{D}_2$ -angeregten Zuständen mit der Lochbrennspektroskopie aufgelöst werden können, ist es möglich, die einzelnen Spinpopulationen im elektronischen Grundzustand unabhängig voneinander zu messen.

Die unterschiedlichen Amplituden der Löcher und Antilöcher im Lochbrennspektrum (Abbildung 2.9 (a)) begründen sich in der Größe der verschiedenen Spinpopulationen, welche von dem Übergang abhängen, an den der Pumpla-

ser koppelt (Formel 2.1). Auch die unterschiedlichen optischen Übergangsstärken des Probenübergangs beeinflussen die Höhe der Amplituden der Löcher und Antilöcher (Formel 2.5). Während einige (Anti-)Lochamplituden die Population eines einzelnen Kernspinzustand des elektronischen Grundzustandes repräsentieren, sind andere ein gewichtetes Mittel aller Grundzustände.

Wenn das Pumplaserfeld ausgeschaltet wird, relaxieren die geänderten Spinpopulationen in Richtung des thermischen Gleichgewichtszustands, bei dem eine Gleichverteilung der Population im Grundzustand vorliegt. Wird der Populationszerfall in Abwesenheit des Pumpstrahls aufgenommen, so können die individuellen Relaxationsraten durch die Messung der zeitabhängigen Abnahme der Spinpopulation mit der Lochbrennspektroskopie ermittelt werden. Die Lochbrennspektroskopie stellt somit eine Möglichkeit dar, Hyperfeinrelaxationsprozesse zu messen.

Die Kenntnis der Relaxationsraten eines Systems ist für die Berechnung von Lochbrenn- und Ramanspektren wichtig. Da mit der Lochbrennspektroskopie Daten in Kristallen gespeichert werden können [52], sind Informationen über die Zerfallsgeschwindigkeit der in den Kristallen gespeicherten Daten von entscheidender Wichtigkeit für die Auswahl künftiger optischer Speichermedien.

2.5.1 Theoretische Beschreibung

Für die Berechnung der Zeitabhängigkeit der Kernspinpopulationen nach dem Ende des Pumpimpulses müssen nur die Niveaus im Grundzustand beachtet werden, da die Populationen im angeregten Zustand im Vergleich zu denen im Grundzustand sehr klein sind und nach dem Ende des Pumpimpulses schnell zerfallen. Dieses kann durch numerische Simulationen gezeigt werden, bei denen die für dieses System bekannten optischen und magnetischen Relaxationsraten [13, 32, 35, 38] verwendet wurden.

Für die Ermittlung der Hyperfeinrelaxationsraten werden drei doppelt entartete Grundzustände betrachtet. Da der Abstand zwischen den Niveaus klein im Vergleich zu der thermischen Anregungsenergie $k_B T$ ist, wird angenommen, dass die Relaxationsraten symmetrisch [56] ($\Gamma_{ij} = \Gamma_{ji}$; $i, j = 1..3$) und die Niveaus im thermischen Gleichgewichtszustand gleich besetzt sind. Die Bewegungsgleichung für dieses System lautet:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(\Gamma_{12} + \Gamma_{13}) & \Gamma_{12} & \Gamma_{13} \\ \Gamma_{12} & -(\Gamma_{12} + \Gamma_{23}) & \Gamma_{23} \\ \Gamma_{13} & \Gamma_{23} & -(\Gamma_{13} + \Gamma_{23}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

wobei die Γ_{ij} die Hyperfeinrelaxationsraten für die drei möglichen Übergänge beschreiben. p_1, p_2, p_3 bezeichnen die Populationen der drei Grundzustände mit den Quantenzahlen $m_I = \pm\frac{5}{2}, \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$. Der Transfer von Population aus

dem Grundzustand in andere angeregte Zustände oder Kristallfeldzustände nach dem Ende des Pumpimpulses wird in diesem Modell vernachlässigt, wodurch die Summe über die Spinpopulationen konstant ist und auf Eins normiert werden kann ($\sum_i p_i = 1$). Die zeitliche Entwicklung der Spinpopulationen lässt sich exakt als Eigenwertproblem lösen. Die Eigenwerte λ_i und Eigenvektoren $\vec{\xi}_i$ für die Bewegungsgleichung lauten:

$$\lambda_1 = 0 \quad \lambda_{2\pm} = -(\Gamma_{12} + \Gamma_{13} + \Gamma_{23}) \pm r$$

$$\vec{\xi}_1 = \mathbf{1} \quad \vec{\xi}_{2\pm} = \begin{pmatrix} -\Gamma_{12} + \Gamma_{23} \pm r \\ \Gamma_{12} - \Gamma_{13} \mp r \\ \Gamma_{13} - \Gamma_{23} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

mit

$$r = \sqrt{\Gamma_{12}^2 + \Gamma_{13}^2 + \Gamma_{23}^2 - \Gamma_{12}\Gamma_{13} - \Gamma_{12}\Gamma_{23} - \Gamma_{13}\Gamma_{23}}.$$

Die Zeitentwicklung der Kernspinpopulationen wird über folgende Gleichung beschrieben:

$$\vec{p}(t) = \sum_i a_i \vec{\xi}_i e^{\lambda_i t}. \quad (2.9)$$

Mit dieser Gleichung kann der Populationsverlauf nach dem Abschalten des Pumpaserfeldes berechnet werden. Die Koeffizienten des Anfangsproblems a_i hängen von der Pumpkonfiguration ab und können mit der aus dem Ratenmodell folgenden Formel 2.1 ermittelt werden. Unter Beachtung der verschiedenen Übergänge, an welche der Probenlaser koppeln kann, kann die Absorptionsänderung A des Probenlaserstrahls als

$$A(t, \nu_T - \nu_P) = - \sum_{\kappa=1}^9 \sum_{g,e=1}^3 |\langle \chi_e | \chi_g \rangle|^2 \left(\frac{1}{3} - p_{g,\kappa}(t) \right) L(\Delta\nu). \quad (2.10)$$

beschrieben werden. Während die erste Summe über alle Pumpkonfigurationen geht, summiert die zweite über alle Probenkonfigurationen. $|\langle \chi_e | \chi_g \rangle|^2$ ist die Stärke des Übergangs, an den der Probenlaser koppelt. ν_P und ν_T entsprechen den Frequenzen des Pump- und des Probenlaserfeldes. $p_{g,\kappa}(t)$ beschreibt die Population der verschiedenen Grundzustände in den neun Pumpkonfigurationen und kann über Formel 2.9 ermittelt werden. Die Linienvorm $L(\Delta\nu)$ wurde wie in Kapitel 2.2.2 durch eine Lorenzlinie angepasst.

Da die optischen Übergangsstärken bekannt sind [33], hängt Formel 2.10 von 30 unbekanntem Parametern ab (27 Anfangspopulationen und drei Hyperfeinrelaxationsraten). Diese werden in dem nachfolgenden Experiment angepasst. Unter der Annahme, dass die Summe über die drei Spinpopulationen im Grundzustand konstant ist und auf Eins normiert werden kann, müssen 21 unabhängige Variablen angepasst werden.

2.5.2 Experimenteller Aufbau

Der grundlegende experimentelle Aufbau für die Messung der Hyperfeinrelaxationsraten ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Die nachfolgende Beschreibung beinhaltet nur Versuchsparameter, die von den vorgestellten experimentellen Parametern in Kapitel 2.3 abweichen:

Der Pump- und der Probenstrahl werden für dieses Experiment in den beiden Rückreflexionsaufbauten nicht nur frequenzverschoben sondern auch geschaltet. Die Schaltzeit der verwendeten AOMs liegt bei 50-100 ns. Während die Frequenz des Pumplaserfeldes mit dem Rückreflexionsaufbau um eine feste Frequenz versetzt wird, wird die Frequenz des Probenlaserfeldes mit einem VCO in 10 ms um ± 52 MHz um die Pumplaserfrequenz verfahren. Die Leistung für das Pumplaserfeld beträgt 254 W/m^2 ; die des Probenlaserfeld 64 W/m^2 . Das Photodiodensignal wird tiefpassgefiltert, verstärkt und mit einem Oszilloskop aufgenommen. Um die Hyperfeinstruktur des angeregten Zustandes auflösen zu können, wird die Eigenbaustabilisierung verwendet. Der Praseodym-dotierte YAlO_3 -Kristall (Dotierungskonzentration 0.1%) wird für die Experimente auf eine Temperatur von drei bis sieben Kelvin gekühlt.

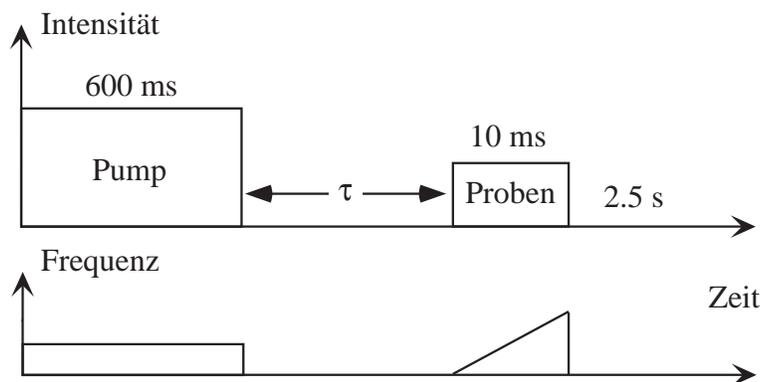


ABBILDUNG 2.13: Pulsprogramm für den Pump- und den Probenstrahl. Nach dem 600 ms langen Pumpimpuls überstreicht der Probenlaser nach einer variablen Wartezeit τ das Spektrum in 10 ms. Zwischen jeder Aufnahme werden der Pump- und der Probenlaser für eine Zeit von 2,5 s ausgeschaltet, damit die Populationszustände den thermischen Gleichgewichtszustand annehmen können.

Abbildung 2.13 zeigt das Pulsprogramm des Pump- und des Probenstrahls für die Aufnahme der zeitabhängigen Lochbrennspektren. Unter den verwendeten experimentellen Bedingungen erreichen die Kernspinpopulationen nach ungefähr 600 ms optischem Pumpen den Quasigleichgewichtszustand. Dieses wird überprüft, in dem entweder die Intensität erhöht oder die Pulslänge des Pumpstrahls verändert wurde, wobei bestätigt wurde, dass das aufgenommene Spektrum unverändert bleibt.

Nach dem Ende des Pumpimpulses kann die Spinpolarisation für eine Zeit τ ohne Laserfeldeinstrahlung zerfallen. Danach wird das Spektrum mit dem Probenlaser aufgenommen. Um Hintergrundeffekte zu eliminieren, wird ein Differenzspektrum zwischen einem Spektrum mit Einstrahlung und ohne Einstrahlung des Pump Laserfeldes gebildet. Nach jeder Messung werden beide Laserfelder für eine feste Zeitspanne von 2.5 s ausgeschaltet, damit das System wieder in den thermischen Gleichgewichtszustand zurückkehren kann. Es werden für jede Messung 80 Spektren gemittelt, um das Signal-zu-Rauschverhältnis zu verbessern.

2.5.3 Ergebnisse

Zeitabhängigkeit

Die Populationen der Spinzustände zerfallen nach dem Ende des Pumpimpulses mit den Hyperfeinrelaxationsraten. Durch die Einstrahlung des Probenimpulses nach einer variablen Zeit τ wird der Zustand der Spinpopulationen als Lochbrennspektrum aufgenommen. Abbildung 2.14 zeigt für zwei Ausschnitte des Lochbrennspektrums den Zerfall der Resonanzlinien nach dem Ende des Pumpimpulses. Die Antilöcher in Abbildung 2.14 (a) entstanden, in dem das Pump Laserfeld an den Grundzustand $m_I = \pm \frac{5}{2}$ und das Probenlaserfeld an den Grundzustand $m_I = \pm \frac{1}{2}$ koppelten. Die zentrale Linie bei -21.2 MHz kommt durch die drei Konfigurationen zustande, bei denen beide Laserfelder an denselben elektronisch angeregten Zustand koppeln. Dieses Antiloch stellt daher eine Superposition verschiedener Spinpopulationen dar. Die übrigen sechs Linien entstehen durch die sechs Pumpkonfigurationen, bei denen das Pump- und das Probenlaserfeld an unterschiedliche elektronisch angeregte Zustände angreifen. Diese Linien zeigen den Zerfall einer einzigen Spinpopulation. Für die Einstrahlung, welche in der kleinen Graphik in Abbildung 2.14 (b) gezeigt wird, liegt die zentrale Linie bei 7.1 MHz. Auch diese kommt durch eine Superposition verschiedener Spinpopulationen zustande, während die übrigen Linien im Spektrum eine Spinpopulation darstellen.

Um die Hyperfeinübergangsraten des Grundzustandes aus der Zeitabhängigkeit der experimentellen Spektren ermitteln zu können, werden die Amplitude und der Offset jedes Loches und Antiloches mit einer Lorenzfunktion angepasst. Die Lorenzfunktionen besitzen eine konstante Breite, welche aus dem ersten Spektrum ($\tau = 0$) ermittelt wird.

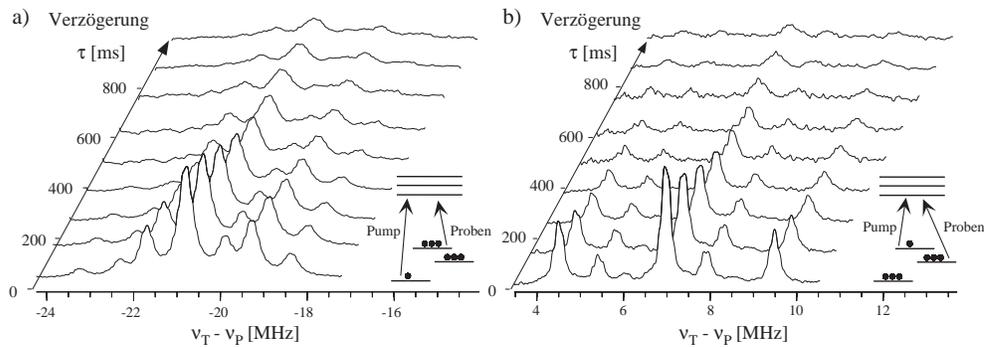


ABBILDUNG 2.14: Lochbrennspektrum für die Antilöcher um a) -21.2 MHz und b) $+7.1$ MHz für unterschiedliche Zeitverzögerungen τ zwischen dem Pump- und dem Probenpuls. Wenn der Abstand zwischen dem Pump- und dem Probenpuls vergrößert wird, zerfällt das Lochbrennspektrum und die Kernspinpopulationen nähern sich ihren Gleichgewichtserwartungswerten. In den kleinen eingesetzten Abbildungen sind die zu den beiden Spektren zugehörigen Niveauschemata und die optischen Übergänge dargestellt, an welche der Pump- und der Probenstrahl koppeln.

Das theoretische Lochbrennspektrum wird unter Verwendung der Formeln 2.9 und 2.10 numerisch berechnet und durch Anpassung der Anfangspopulationen $p_{g,\kappa}(0)$ (27 Parameter) und der Relaxationsraten Γ_{ij} (3 Parameter) an das experimentelle Spektrum angeglichen. Die RMS-Abweichung zwischen den experimentellen und den theoretischen Spektren wird für alle Verzögerungszeiten τ , an denen experimentelle Spektren vorliegen, analog zu der Formel 2.6 berechnet und für alle Verzögerungszeiten τ summiert. Anschließend wird die RMS-Abweichung mit Hilfe des *Levenberg-Marquard Algorithmus* durch sukzessive Veränderung der Relaxationsraten Γ_{ij} und damit der Anfangspopulationen $p_{g,\kappa}(0)$ minimiert.

Abbildung 2.15 zeigt exemplarisch die Zerfallskurve eines Antiloches bei 5.5 K. Die durchgezogene Linie stellt die berechnete Zeitabhängigkeit des Antiloches bei -14.1 MHz unter Verwendung der angepassten Hyperfeinrelaxationsraten $\Gamma_{5/2 \leftrightarrow 3/2} = 10.15 \text{ s}^{-1}$, $\Gamma_{3/2 \leftrightarrow 1/2} = 5.95 \text{ s}^{-1}$ und $\Gamma_{5/2 \leftrightarrow 1/2} = 3.09 \text{ s}^{-1}$ dar. Aufgrund der unterschiedlichen Relaxationsraten im Grundzustand von $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ zeigt das Zeitverhalten des Antiloches einen Nulldurchgang.

Der dazugehörige Teil des experimentellen Lochbrennspektrums wird in den kleinen Grafiken für zwei unterschiedliche Zeiten τ gezeigt. Die Abbildungen zeigen die Änderung des Vorzeichens der Amplitude des Antiloches bei -14.1 MHz, d.h. die Umwandlung eines Antiloches in ein Loch. Das Niveauschema auf der linken Seite der Abbildung zeigt die Pump-Probenstrahlkonfiguration, die zur Entstehung des Antiloches bei -14.1 MHz führt. Während der Pumplaser in den Übergängen $|g, \pm \frac{5}{2}\rangle \leftrightarrow |e, \pm \frac{i}{2}\rangle$ eingestrahlt wird,

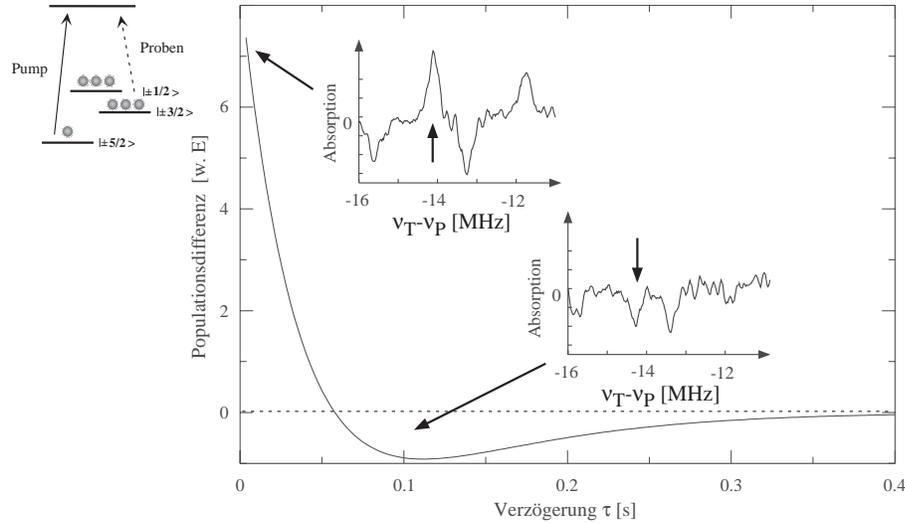


ABBILDUNG 2.15: Berechneter Zerfall des Antiloches bei -14.1 MHz bei 5.5 K (durchgezogene Kurve). Der nichtmonotone Zerfall ist ein Resultat aus dem Unterschied zwischen den Relaxationsraten im Grundzustand. In den beiden kleinen Abbildungen sind Ausschnitte des experimentellen Lochbrennspektrums um -14.1 MHz für verschiedene Verzögerungszeiten τ dargestellt. Es sind Löcher und Antilöcher erkennbar. Die Abbildung auf der linken Seite stellt die Einstrahlkonfiguration für das Antiloch bei -14.1 MHz dar.

koppelt der Probenlaser an das Niveau $|g, \pm\frac{3}{2}\rangle$ im Grundzustand. Das Antiloch bei -14.1 MHz stellt die Population des Zustandes $|g, \pm\frac{3}{2}\rangle$ dar, die für $\tau = 0$ größer als die Gleichgewichtspopulation ist ($p_{3/2}(0) > \frac{1}{3}$). Die Relaxation wird durch den schnellen Austausch mit dem Niveau $|g, \pm\frac{5}{2}\rangle$ dominiert, dessen Population nahe Null ist ($p_{5/2}(0) \ll \frac{1}{3}$). Dadurch wird der Populationszustand des Niveaus $|g, \pm\frac{3}{2}\rangle$ nach $\tau > 40$ ms kleiner als der thermische Gleichgewichtszustand und das Antiloch (positive Amplitude) wird zu einem Loch (negative Amplitude). Erst nach längerer Zeit ($\tau > 0.4$ s) ist die Population wieder im thermischen Gleichgewicht, welches der eingezeichneten Nulllinie entspricht. Die unterschiedlichen Relaxationsraten sind auch für die Entstehung von Löchern um -14.1 MHz verantwortlich (Abbildung 2.15).

Die ermittelten Hyperfeinrelaxationsraten sind vergleichbar mit Messungen in ähnlichen Systemen [29, 71], aber eine Größenordnung schneller als in $\text{Pr}^{3+}:\text{LaF}_3$ bei gleicher Dotierung [65]. Bei $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ kann auch beobachtet werden, dass die Relaxationsrate zwischen den $|\pm\frac{3}{2}\rangle \leftrightarrow |\pm\frac{5}{2}\rangle$ Zuständen die größte ist, während bei $\text{Pr}^{3+}:\text{LaF}_3$ die Relaxation zwischen den Zuständen $|\pm\frac{3}{2}\rangle \leftrightarrow |\pm\frac{1}{2}\rangle$ überwiegt.

Temperaturabhängigkeit

Da die Hyperfeinrelaxationsraten eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen, wurden sie für einen Temperaturbereich von 3.3 bis 7 K bestimmt. Als Beispiel der Temperaturabhängigkeit ist in Abbildung 2.16 der Zerfall des Hauptlochs bei $\nu_P = \nu_T$ für die Temperaturen von 3.3 bis 6.5 K dargestellt. Die durchgezogenen Linien beschreiben die theoretische Anpassung des Zerfalls, wobei die Amplitudenhöhen und die Relaxationsraten angepasst wurden.

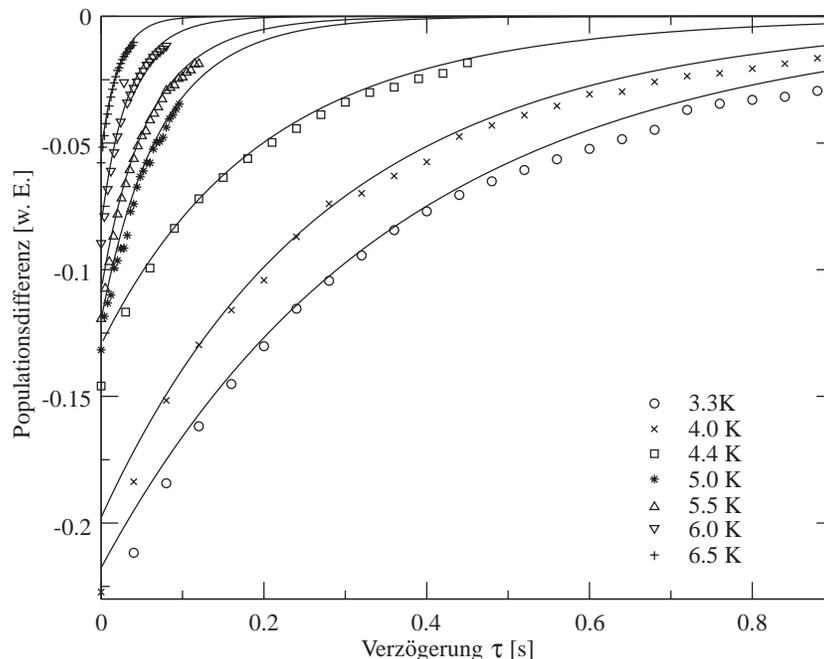


ABBILDUNG 2.16: Zerfall des Hauptlochs bei $\nu_P = \nu_T$ für verschiedene Temperaturen. Die durchgezogenen Linien stellen das Ergebnis der Theorie dar.

Abbildung 2.17 fasst die Temperaturabhängigkeit der drei Relaxationsraten für einen Temperaturbereich von 3 bis 7 K zusammen. Die experimentellen Resultate wurden nach folgender Funktion angepasst:

$$\Gamma_{ij} = A_{ij} + B_{ij} T^7, \quad (2.11)$$

wobei angenommen wurde, dass in diesem Temperaturbereich zwei verschiedene Relaxationsmechanismen dominieren.

Bei Temperaturen bis 3-4 K transportiert *Spindiffusion* die Polarisation von Ionen, welche durch den Laser polarisiert wurden, über magnetische Dipol-Dipolkopplung benachbarter Spins zu nicht-resonanten Ionen in der Umgebung. Dieser Prozess ist temperaturunabhängig und beschreibt einen simultanen Spinflip benachbarter Spins. Er wird im Allgemeinen als *direkte*

Relaxation bezeichnet und wurde von Bai [65] als dominierender Relaxationsprozess in $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ bei 2 K ermittelt.

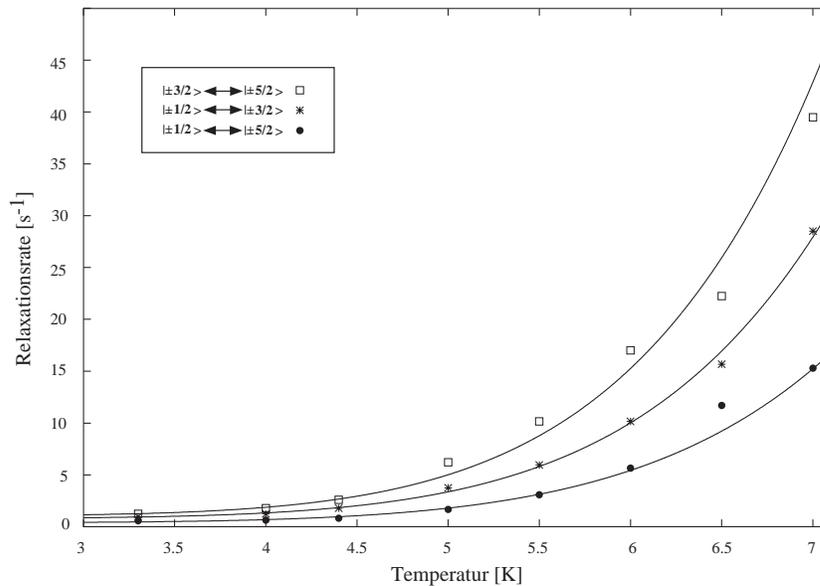


ABBILDUNG 2.17: Hyperfeinrelaxationsraten von $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ als Funktion der Temperatur. Die Symbole stellen die experimentellen Datenpunkte dar. Die durchgezogenen Linien beschreiben die numerische Anpassung für die Übergangsraten zwischen den drei entarteten Hyperfeinzuständen.

Da im Grundzustand die Hyperfeinstruktur von Praseodym in YAlO_3 hauptsächlich durch Quadrupol- und Pseudoquadrupolwechselwirkung zustande kommt, werden die Hyperfeinniveaus stark von lokalen elektrischen Feldern am Ort der Praseodymionen beeinflusst. Eine Variation dieser lokalen Felder durch Gitterschwingung kann die Spinzustände temperaturabhängig beeinflussen und zu Relaxation führen. Ein Beispiel dafür sind *Ramanprozesse*, bei denen zwei Phononen interferieren und einen Übergang zwischen zwei Hyperfeinzuständen eines Kristallfeldzustandes durch eine virtuelle Absorption und Emission anregen. Die Differenzfrequenz der beiden Phononen muss dafür dem Abstand der Hyperfeinzustände entsprechen [72, 73]. Dieser Prozess ist in einem Temperaturbereich von 5-10 K dominant und bewirkt Übergangsraten, die typischerweise eine T^7 bis T^9 Temperaturabhängigkeit besitzen [72].

Die direkte Relaxation und der Ramanprozess bestimmen die Relaxationsraten in dem untersuchten Temperaturbereich (3-7 K) maßgeblich.

Orbachprozesse [74], die die Relaxationsraten bei seltenen Erdenionen überwiegend ab Temperaturen über zehn Kelvin bestimmen [32], werden in der Auswertung nicht berücksichtigt. Bei diesen Prozessen regt ein Phonon einen

Übergang zwischen zwei unterschiedlichen Kristallfeldzuständen an; beispielsweise im Grundzustand ${}^3\text{H}_4$ von Γ_1 nach Γ_2 . Durch spontane oder induzierte Emission relaxieren die Elektronen in ein anderes Hyperfeinniveau des Kristallfeldzustandes Γ_1 . Die Aktivierungsenergie für diesen Prozess entspricht dem kleinsten energetischen Abstand zwischen zwei Kristallfeldzuständen. Im Grundzustand ${}^3\text{H}_4$ beträgt dieser $\Delta_{\Gamma_1 \leftrightarrow \Gamma_2} = 51 \text{ cm}^{-1}$ [16]. Dieser Prozess führt zu einer Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten, die proportional zu $e^{-1.44\Delta/T}$ ist [74].

Da sich das Signal-zu-Rauschverhältnis mit steigender Temperatur signifikant verschlechtert, wird die Anpassung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten mit einer gewichteten Ausgleichsrechnung für die Formel 2.11 durchgeführt, bei der die Daten für niedrige Temperaturen stärker als für hohe Temperaturen gewichtet werden.

Die vorhandenen Abweichungen zwischen der angepassten Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinrelaxationsraten und den experimentellen Datenpunkten in Abbildung 2.17 kann verschiedene Gründe haben. Beispielsweise ist die Intensität der Laserstrahlen nicht absolut stabil, welches in den einzelnen Lochbrennspektren der Messreihe zu unterschiedlichen Loch- und Antilochamplituden führen kann. Weiterhin muss beachtet werden, dass die gemessenen Datenpunkte der Relaxationsraten das Ergebnis einer Vielparameteranpassung sind.

Die Parameter, welche in dieser temperaturabhängigen Ausgleichsrechnung gefunden wurden, sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

$ g\rangle \leftrightarrow g\rangle$	$A_{ij}(s^{-1})$	$B_{ij}(10^{-5}s^{-1}K^{-7})$
$ \pm\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow \pm\frac{3}{2}\rangle$	0.79 ± 0.05	3.4 ± 0.1
$ \pm\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow \pm\frac{5}{2}\rangle$	0.39 ± 0.06	1.8 ± 0.1
$ \pm\frac{3}{2}\rangle \leftrightarrow \pm\frac{5}{2}\rangle$	1.0 ± 0.1	5.1 ± 0.3

TABELLE 2.2: Parameter für die Temperaturabhängigkeit der Hyperfeinrelaxationsraten für den elektronischen Grundzustand ${}^3\text{H}_4$ von $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$.

Da die Relaxationsraten für höhere Temperaturen stark zunehmen und das Signal-zu-Rauschverhältnis dadurch schlechter wird, können die Spinrelaxationsraten für Temperaturen größer als sieben Kelvin nicht mit der zeitabhängigen Lochbrennspektroskopie für die Probe $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ bestimmt werden.

Das Relaxationsverhalten der Kernspinpolarisation von ${}^{141}\text{Pr}$ in YAlO_3 ähnelt dem Verhalten in verwandten Systemen, wie beispielsweise LaF_3 [65, 66, 69, 70]. Auch bei dieser Probe wurde eine temperaturunabhängige Relaxationsrate unter vier Kelvin gefunden. Aufgrund der stärkeren Quadrupolwechselwirkung ist die Relaxation bei gleicher Konzentration und Temperatur in $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ um einen Faktor Zehn schneller als in $\text{Pr}^{3+}:\text{LaF}_3$. Im

Gegensatz zu dem $\text{Pr}^{3+}:\text{LaF}_3$ -System, in dem Orbachprozesse [74] bei höheren Temperaturen dominieren, sind in $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ die Ramanprozesse [72] für das Temperaturverhalten unter zehn Kelvin verantwortlich.

Photonecho

3.1 Prinzip

Die im letzten Kapitel behandelte Lochbrennspektroskopie detektiert die Population und den Abstand der Kernspinzustände, wenn die beiden eingestrahlten Laserfelder mit den optischen Übergängen im Atom resonant sind. Da keine kohärente Phasenbeziehung zwischen dem eingestrahlten und dem von der Probe abgestrahlten Feld existiert, können kohärente Superpositionszustände mit der Lochbrennspektroskopie nicht erfasst werden. Die Photonechospektroskopie hingegen, bei der die kohärente Antwort eines Systems in Form einer stimulierten Emission auf eine Sequenz optischer Pulse gemessen wird, bietet diese Möglichkeit [22, 57, 75]. Das erste Auftreten von kohärenter Emission in Form eines Echos wurde in der magnetischen Resonanz beobachtet, bei der die kohärente Antwort eines atomaren Systems auf eine Sequenz von Radiofrequenzpulsen als Spinecho gemessen wurde [76]. Später wurde das optische Photonecho beobachtet [75, 77], bei dem eine zur NMR analoge Pulssequenz aus Laserfeldern zur Anregung der Atome verwendet wurde. Diese beiden Phänomene lassen sich im Blochbild beschreiben.

Bei der theoretischen Betrachtung werden alle Energieniveaus des zu untersuchenden Atoms bis auf zwei vernachlässigt und das atomare System, wie im Kapitel 1.1 beschrieben, als ein Ansammlung äquivalenter Zweiniveausysteme (2NVS) betrachtet [2, 6]. Dadurch werden die verschiedenen optischen Übergangswahrscheinlichkeiten zu einer zusammengefasst. Die *Lioville-von-Neumann Gleichung* beschreibt die zeitliche Entwicklung des 2NVS in der Basis der Pseudospinoperatoren, welche erstmals von Bloch zur Beschreibung der Evolution eines 2NVS in der magnetischen Resonanz verwendet wurde [5]. Feynman [1] zeigte, dass die Blochgleichungen ein zulässiges Mit-

tel zur Beschreibung der Evolution eines jeden 2NVS sind. Im Falle der Photonechospektroskopie entspricht der energetisch höhere Zustand des 2NVS dem elektronisch angeregten Zustand $|e\rangle$ und der niedrigere dem Grundzustand $|g\rangle$. Alle Wechselwirkungen bis auf die mit dem eingestrahnten optischen Feld werden phänomenologisch als Relaxation der Kohärenzen und der Populationen behandelt.

3.2 Beschreibung im Blochbild

Eine typische Pulssequenz für die Erzeugung eines Photonechos ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Zwei Laserpulse, von denen idealerweise der erste einem optischen $\frac{\pi}{2}$ - und der zweite einem π -Puls entspricht, werden im Zeitabstand τ in das System eingestrahlt. Die Atome emittieren das Photonecho nach einer Zeit von 2τ nach dem ersten Puls. Dieses wird mit einem Photodetektor gemessen.

Um die Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der Kohärenzen im Blochbild zu vereinfachen, wird die Phase des Laserfeldes derart gewählt, dass eine Rotation des Dichteoperators um die x -Achse¹ bewirkt wird. Weiterhin wird angenommen, dass die eingestrahnten Pulse kurz im Vergleich zu der inversen spektralen Breite des Systems sind, wodurch Relaxationseffekte während der Pulse vernachlässigt werden können.

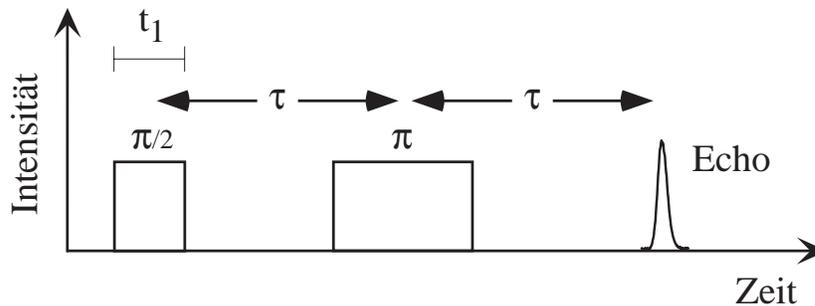


ABBILDUNG 3.1: Pulsprogramm für die Erzeugung eines Photonechos. Es werden zwei optische Pulse im Abstand τ eingestrahlt, wobei im Idealfall der erste Puls einem $\frac{\pi}{2}$ - und der zweite einem π -Puls entspricht. Nach einer weiteren Zeitspanne τ nach dem zweiten Puls bildet sich ein Photonecho. Abweichend vom Experiment geht in der theoretischen Betrachtung der Zeitabstand τ von der Mitte des ersten zur Mitte des zweiten Pulses.

Der erste Puls, idealerweise ein $\frac{\pi}{2}$ -Puls, erzeugt eine optische Kohärenz zwischen dem Grund- und dem angeregten Zustand, welches einer Drehung

¹Die Achsen beziehen sich hierbei auf das durch die Spinoperatoren aufgespannte Koordinatensystem des Pseudo-Spin $\frac{1}{2}$ -Systems.

des Blochvektors um den effektiven Feldvektor $\vec{\omega}_{eff}$ in die xy -Ebene entspricht (Abbildung 3.2 (a)). Anschließend entwickeln sich die Kohärenzen der einzelnen Atome während der Zeit τ in einer freien Präzessionsbewegung (Abbildung 3.2 (b)).

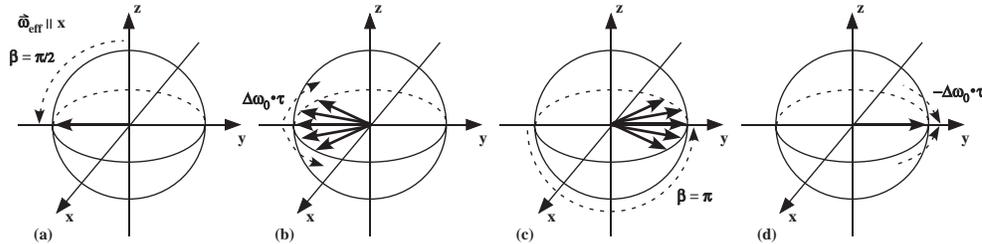


ABBILDUNG 3.2: Position der Blochvektoren für eine Gruppe von Atomen während einer idealen Photonecho-Pulssequenz. Die Phase des Laserfeldes wird so gewählt, dass die Rotation um die x -Achse geschieht. (a) Der erste Puls klappt die Blochvektoren in die xy -Ebene und stellt eine kohärente Superposition zwischen $|g\rangle$ und $|e\rangle$ her. (b) Während der anschließenden Zeit τ präzedieren die verschiedenen Atome des Ensembles in der Blochsphäre proportional zu ihrer Verstimmung $\Delta\omega_0$ zum eingestrahlten Feld. (c) Ein zweiter Puls rotiert die Blochvektoren um π , wodurch ihre relativen Phasen invertiert werden. (d) Nach einer weiteren Zeitspanne τ , in der sich die Atome unter freier Präzession entwickeln können, sind die verschiedenen Blochvektoren unabhängig von ihrer Verstimmung wieder in Phase. Es bildet sich eine kohärente Emission in Form eines Photonechos.

In einem Ensemble besitzen Atome z.B. aufgrund ihrer Wechselwirkung mit anderen Atomen leicht unterschiedliche Resonanzfrequenzen. Daher beginnen die Atome im Verlauf der Zeit einen Phasenunterschied ($\Delta\omega_0 \cdot \tau$) zum eingestrahlten Laserfeld zu entwickeln, der von ihrer Verstimmung $\Delta\omega_0$ zum eingestrahlten Laserfeld abhängt. Für Atome mit einer negativen Verstimmung rotiert der Blochvektor im Uhrzeigersinn in der Blochsphäre, für Atome mit positiver Verstimmung rotiert er gegen den Uhrzeigersinn.

Während der Dephasierung bildet die Superposition der Signale aller Atome den so genannten optischen *freien Induktionszerfall* (engl.: *free induction decay, FID* [78]). Die Signale der verschiedenen Atome interferieren mit zunehmender Zeit nach dem Ende des Pulses destruktiv, wodurch die Amplitude des FIDs exponentiell abnimmt. Wenn die Linienbreite des Lasers kleiner als die inhomogene Linienbreite des Systems ist, ist die Abnahme proportional zu der inhomogenen Linienbreite des Systems oder zu der spektralen Breite der angeregten Atome. In seltenen Erden, wie beispielsweise $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$, bestimmt die inverse Breite der angeregten Atome die Zerfallszeit des FIDs, da die inhomogene Linienbreite mit 6 GHz mehrere Größenordnungen größer als die Linienbreite des verwendeten Lasers ist. Diese frequenzselektive Anregung von Atomen kann für die Datenspeicherung und die Signalverarbeitung verwendet werden [79].

Im Falle der Photonechospektroskopie wird nach einer Präzessionszeit τ ein π -Puls eingestrahlt, welcher die atomare Polarisation und damit die Phasen invertiert (Abbildung 3.2 (c)). Die Atome präzedieren nach dem π -Puls mit der gleichen Frequenz wie vor dem Puls, nur mit invertierter Phase. Dieses hat zur Folge, dass nach einer weiteren Wartezeit τ die Kohärenzen aller Atome, trotz ihrer unterschiedlichen Präzessionsfrequenz, wieder in Phase sind. Die Kohärenzen refokussieren und es bildet sich ein Echo, dessen Amplitude proportional zu $e^{-\frac{2\tau}{T_2}}$ mit der Wartezeit τ zwischen den Pulsen abnimmt.

Bei dieser Beschreibung der Echoentstehung wurde davon ausgegangen, dass alle Atome innerhalb der angeregten Linienbreite optimal mit einem $\frac{\pi}{2}$ -respektive π -Puls angeregt werden. Dieses ist im Allgemeinen nicht der Fall. Je stärker die Verstimmung zwischen dem Übergang und dem Laserfeld ist, desto niedriger ist die Anregungseffizienz des Laserfeldes.

Wenn die Probenlänge größer als die optische Wellenlänge ist, überlagern sich die einzelnen Feldbeiträge der unterschiedlichen Atome nur unter kollinearere Einstrahlung konstruktiv in Richtung der beiden eingestrahlt Pulse [80]. In alle anderen Richtungen kommt es zu einer destruktiven Interferenz der Beiträge. Das gesamte abgestrahlte Feld eines Atomensembles entspricht dem N -fachen eines Atoms, wobei N die Anzahl der angeregten Atome im System repräsentiert. Werden die beiden Pulse nicht parallel zueinander in das Probenvolumen eingestrahlt, dann bestimmt der Winkel zwischen den \vec{k} -Vektoren der einlaufenden Laserfelder für die beiden Pulse den Winkel zwischen der Austrittsrichtung des Photonechos und den Einstrahlrichtungen der Pulse. Sind die beiden eingestrahlt Pulse linear polarisiert und die Polarisation des zweiten Pulses um einen Winkel ε bezüglich des ersten gedreht, dann besitzt das emittierte Photonecho eine um 2ε gedrehte Polarisation [80].

Da hier die beiden Pulse parallel eingestrahlt werden und sich die Polarisationen nicht unterscheiden, reduziert sich das Problem auf ein eindimensionales Modell. Die Länge der untersuchten Probe ist groß im Vergleich zu der eingestrahlt Wellenlänge ($L \gg \lambda^3$). Der Zusammenhang zwischen der optischen Kohärenz und der gemessenen Intensität auf dem Photodetektor wird dann über

die Polarisation:

$$\vec{P}(t) = N \cdot Sp[\hat{\rho}(t) \cdot \vec{\mu}], \quad (3.1)$$

die Lösung der Wellengleichung:

$$\vec{E}(t) = \frac{i \mu_0 \omega_L^2 L}{2 k} \vec{P}(t) \quad (3.2)$$

und den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Feld und der Intensität

bestimmt:

$$I(t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \cdot |\vec{E}(t)|^2, \quad (3.3)$$

wobei $\rho_{ij}(t)$ den Dichteoperator, $\vec{\mu}_{ij}$ das optische Dipolmoment und L die Länge der Probe beschreibt. ω_L repräsentiert die Frequenz des eingestrahnten Laserfeldes.

Wie aus den Gleichungen 3.1-3.3 hervorgeht, ist die gemessene Intensität des Photonechos proportional zu dem Quadrat der optischen Kohärenz. Da der verwendete Laser eine Frequenzinstabilität von 20 kHz besitzt, wird im Folgenden die Auswirkung dieser Instabilität auf die Kohärenz ρ_{ij} untersucht.

3.3 Theoretische Beschreibung

3.3.1 Anfangszustand

Für die Ermittlung der Amplitude des Photonechos wird ein Zweiniveausystem betrachtet, in dem das untere Niveau aufgrund der Boltzmannverteilung komplett besetzt und das obere unbesetzt ist. Der energetisch höhere Zustand des 2NVS entspricht dem elektronisch angeregten Zustand $|e\rangle$ und der niedrigere dem Grundzustand $|g\rangle$. Für den Gleichgewichtszustand ergibt sich die nachfolgende Dichtematrix:

$$\hat{\rho}_{eq.} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \hat{1} + \hat{S}_z = \hat{\rho}_{eq.} \quad (3.4)$$

Da alle Rechnungen in diesem Kapitel im rotierenden Koordinatensystem durchgeführt werden, wird in der weiteren Rechnung die \sim über den Operatoren weggelassen.

3.3.2 Idealer Fall

Für die erste Berechnung wird von idealen Bedingungen ausgegangen (Kapitel 3.2):

Die eingestrahnten Pulse entsprechen für alle Atome einem idealen $\frac{\pi}{2}$ -respektive π -Puls. Das Laserfeld ist unendlich stabil, wodurch beide Pulse dieselbe Phase besitzen, die hier auf $\phi = 0$ gesetzt wird ($\vec{\omega}_{eff} \parallel x$). Die nachfolgenden Zeile beschreibt den zeitlichen Ablauf des Experimentes:

$$\hat{\rho}_{eq.} \xrightarrow{\pi/2_x} \hat{\rho}_2 \xrightarrow{\tau} \hat{\rho}_3 \xrightarrow{\pi_x} \hat{\rho}_4 \xrightarrow{\tau} \hat{\rho}_5$$

Die Berechnungen, die den Operator $\hat{\rho}_i$ in den Operator $\hat{\rho}_{i+1}$ überführen, werden mit der Formel 1.23 beschrieben. Nach dem $\frac{\pi}{2_x}$ -Puls zeigen die Blochvektoren in die y -Richtung.

$$\hat{\rho}_2 = -\hat{S}_y \quad (3.5)$$

Da die optische Kohärenz das gesuchte Signal bestimmt, werden in diesem und allen weiteren Schritten der Rechnung Terme weggelassen, die keinen Signalbeitrag liefern.

Während der Zeit τ dephasieren die Atome, wobei die Kohärenzen phänomenologisch proportional zu $e^{-\tau/T_2}$ zerfallen:

$$\hat{\rho}_3 = e^{-\tau/T_2} (-\hat{S}_y \cos(\Delta\omega_0\tau) + \hat{S}_x \sin(\Delta\omega_0\tau)) \quad (3.6)$$

Nach dem Einstrahlen eines π -Pulses in x-Richtung

$$\hat{\rho}_4 = e^{-\tau/T_2} (\hat{S}_y \cos(\Delta\omega_0\tau) + \hat{S}_x \sin(\Delta\omega_0\tau)) \quad (3.7)$$

rephasieren die Atome wieder und es bildet sich das Photonecho:

$$\hat{\rho}_5 = e^{-2\tau/T_2} \hat{S}_y \quad (3.8)$$

Die detektierte Intensität des Photonechos ergibt sich über die Formeln 3.1-3.3 und zerfällt mit der Zeitkonstante $T_2/4$.

3.3.3 Abhängigkeit von der Phaseninstabilität des Laserfeldes

In der nächsten Betrachtung wird angenommen, dass sich die Phase des Laserfeldes zwischen den beiden Pulsen ändern kann, aber während der beiden angelegten Pulse stabil ist. Dieses kommt im Allgemeinen bei Photonechoexperimenten vor, da das Laserfeld nur eine begrenzte Stabilität aufweist. Dieser Fall tritt in dem Experiment auf, da der verwendete Laser eine Kohärenzzeit von ungefähr acht² Mikrosekunden besitzt und die maximale Länge für die verwendeten optischen Pulse eine Mikrosekunde betrug.

Der erste Puls sei ein $\frac{\pi}{2}_x$ -Puls und der zweite ein π_ϕ -Puls mit einer beliebigen Phase ϕ . Der zeitliche Ablauf des Experimentes kann dann folgendermaßen beschrieben werden:

$$\hat{\rho}_{eq.} \xrightarrow{\pi/2_x} \hat{\rho}_2 \xrightarrow{\tau} \hat{\rho}_3 \xrightarrow{\pi_\phi} \hat{\rho}_4 \xrightarrow{\tau} \hat{\rho}_5$$

Die Schritte, die den Dichteoperator $\hat{\rho}_{eq.}$ in den Dichteoperator $\hat{\rho}_3$ überführen, können dem vorherigen Abschnitt entnommen werden. Der Rotationsoperator für einen Puls mit einer beliebigen Phase ϕ wird durch die Formel 1.25 repräsentiert, wobei für diesen Fall $\Delta\omega_0 = 0$ zu setzen ist. Da die optische Kohärenz das gesuchte Signal erzeugt, werden in diesem und

²Die Linienbreite des Lasers wurde durch den Vergleich theoretischer mit experimentellen Lochbrennspektren für $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ ermittelt [33]. Sie betrug 20 kHz HWHM. Die Kohärenzzeit des Lasers kann über $T_{Kohärenz} = \frac{1}{\text{FWHM} \cdot \pi}$ errechnet werden.

allen weiteren Schritten der Rechnung die Terme $\propto \hat{1}$ und $\propto \hat{S}_z$ weggelassen. Nach der Einstrahlung eines π_ϕ -Pulses mit beliebiger Phase ϕ :

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_4 = e^{-\tau/T_2} (\hat{S}_x [\cos(2\phi) \sin(\Delta\omega_0\tau) - \sin(2\phi) \cos(\Delta\omega_0\tau)] \\ + \hat{S}_y [\sin(2\phi) \sin(\Delta\omega_0\tau) + \cos(2\phi) \cos(\Delta\omega_0\tau)]) \end{aligned} \quad (3.9)$$

entwickelt sich der Dichteoperator unter freier Präzession. Die Blochvektoren refokussieren und es bildet sich das Photonecho:

$$\hat{\rho}_5 = e^{-2\tau/T_2} [-\hat{S}_x \sin(2\phi) + \hat{S}_y \cos(2\phi)] \quad (3.10)$$

Da dieser Ausdruck von der Phase des zweiten Pulses abhängt, wird die Berechnung der Intensität des Photonechos über die Formeln 3.1-3.3 detaillierter behandelt:

Bei der Messung wird die zu der Photonechointensität proportionale Spannung mit einem Photodetektor gemessen. Die optische Polarisierung der Probe kann unter Beachtung der Zusammenhänge $Sp[\hat{S}_y\hat{S}_y] = 0.5$ und $Sp[\hat{S}_x\hat{S}_y] = 0$ ermittelt werden:

$$\begin{aligned} \vec{P} &= 2N \vec{\mu}_{opt} Sp[\hat{S}_- \cdot \hat{\rho}_5] \\ &= N \vec{\mu}_{opt} e^{-2\tau/T_2} e^{-2i\phi} \end{aligned} \quad (3.11)$$

Mit der Polarisierung im Laborsystem

$$\vec{P}(t) = \vec{P} \cos(\omega_L t) \quad (3.12)$$

und der Lösung der Wellengleichung folgt das von den optischen Dipolen abgestrahlte elektrische Feld:

$$\vec{E}(t) = \frac{i \mu_0 \omega_L^2 L}{2 k} \vec{P}(t) \quad (3.13)$$

Unter Vernachlässigung der Terme ($\propto \cos(2\omega_L t)$), die mit der doppelten Laserfrequenz oszillieren, ist die Intensität³ des Photonechos gegeben durch:

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \vec{E}(t) \cdot \vec{E}^*(t) \\ &= -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \left(\frac{\mu_0 \mu_{opt} \omega_L^2 L N}{2 k} \right)^2 e^{-\frac{4\tau}{T_2}}, \end{aligned} \quad (3.14)$$

³Alle verwendeten Parameter in Formel 3.14 entsprechen denen aus Formel 3.3.

Da bei der Messung⁴ der Intensität die Phaseninformation verloren geht, ist die gemessene Photonechoamplitude unabhängig von den Phasenstabilität des Lasers zwischen den beiden eingestrahlten Pulsen. Die Änderung der Phase des Lasers bewirkt eine Änderung der Rotationsachse für den π -Puls im Blochbild, wodurch die Rephasierung der Blochvektoren an einer anderen Stelle in der xy -Ebene geschieht. Dies hat keinen Einfluss auf die Intensität des Photonechos.

Das Laserfeld muss zwei Bedingungen erfüllen, damit reproduzierbare Echoamplituden gemessen werden können [37]. Einerseits darf sich die Phase während der Pulse nicht ändern und andererseits darf sich die Frequenz des Laserfeldes zwischen den beiden Pulsen nicht stärker als $1/\text{Pulslänge}$ ändern. Ansonsten würde der zweite Puls andere Ensemble in der inhomogenen Linie anregen als der erste. Bei einer Änderung der Phase während der Pulse, würde das Laserfeld die Blochvektoren um einen sich ändernden effektiven Feldvektor rotieren. Eine Messung durch Akkumulation von Echoamplituden wäre nicht möglich. Da der Laser diese Bedingungen erfüllt, können die optische T_2 -Zeit und die Länge eines $\frac{\pi}{2}$ -Pulses mit dem im nächsten Abschnitt beschriebenen Aufbau bestimmt werden.

3.4 Experimenteller Aufbau

Für die Messung der Photonechos wird der praseodym-dotierte YAlO_3 -Kristall in einem Helium-Durchflusskryostaten auf eine Temperatur von ungefähr 4 K gekühlt. Die Konzentration der Praseodymionen im Kristall beträgt 0.75%. Der experimentelle Aufbau entspricht dem zur Bestimmung der Lochbrennspektren in Abbildung 2.6, wobei für die Messung des Photonechos nur der Strahlweg des Pumpstrahls verwendet wird (Abbildung 3.3).

Das linear polarisierte Laserlicht des frequenz- und intensitätsstabilisierten Farbstofflasers (Coherent 899-21) wird in einem Rückreflexionsaufbau (NEC OD-8813A) geschaltet (minimale Schaltzeit: 50-100 ns). Nach Aufweitung des Strahls auf einen Durchmesser von 0.5 cm wird er mit einer 300 mm Linse auf einen Strahldurchmesser von $60 \pm 10 \mu\text{m}$ (FWHM) in der Probe fokussiert. Die Strahlposition schwankt während der Messung in einer Sekunde um $\pm 3 \mu\text{m}$. Die Aufweitung und anschließende Fokussierung des Laserstrahls ist notwendig, um eine hohe Intensität auf der Probe zu erreichen ($I = 11 \pm 4 \text{ MW/m}^2$). Dadurch ist es möglich, Pulslängen kürzer als eine Mikrosekunde für die Länge eines optischen π -Pulses zu erreichen. Für die Messungen wird die Eigenbau-Frequenzstabilisierung mit einer Frequenzstabilität von unter 20 kHz verwendet. Da die optischen Dipolmatrixelemente für die z - und die y -Quadrupoltensoorientierung der Ionen gleich sind, ist das Photonecho unabhängig von der Polarisation des eingestrahlten Laserstrahls [15, 16]. Das Laserlicht ist in dem Experiment horizontal polarisiert

⁴Die Intensität wird als Emission der Probe ohne Heterodyn-Detektion gemessen.

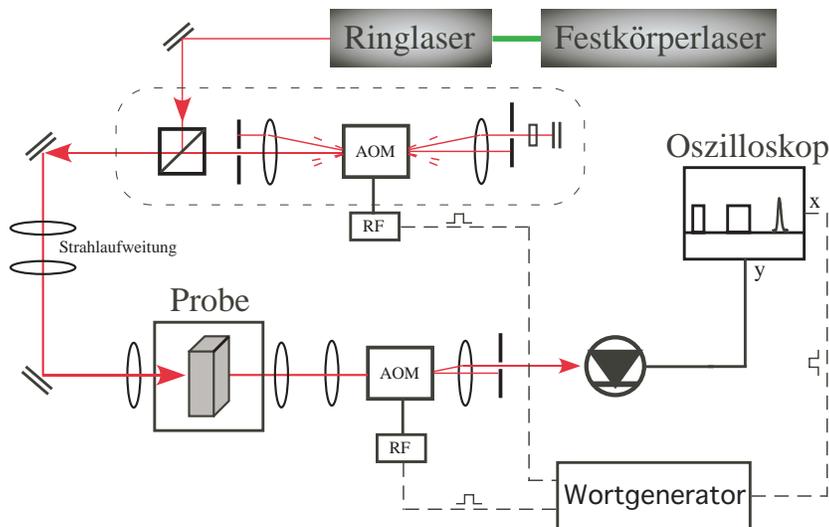


ABBILDUNG 3.3: Experimenteller Aufbau zur Vermessung von Photonechos. Der Laserstrahl wird mit einem AOM in einem Rückreflexionsaufbau geschaltet. Nach Aufweitung und Fokussierung des Strahls auf die Probe durchstrahlt der Laserstrahl die Probe und wird hinter der Probe auf einen AOM fokussiert. Dieser schützt den Photodetektor vor den intensitätsstarken Pulsen und lässt nur während der Zeit des Photonechos Licht auf den Photodetektor. Die Triggerung des Oszilloskops und das Schalten der AOMs geschehen mit einem Wortgenerator.

und hat eine Wellenlänge von 610.69 nm.

Nach der Aufweitung des Laserstrahls hinter der Probe mit einer 300 mm Linse wird der Laserstrahl auf einen zweiten AOM fokussiert und die erste Ordnung des von dem AOM gebeugten Laserlichts mit einem kommerziellen Photodetektor (New Focus 1801) gemessen. Dieser Aufbau verhindert, dass die intensitätsstarken Laserpulse den Photodetektor erreichen: Der AOM lässt nur während der Zeit, an der das Echo erwartet wird, das Laserlicht durch. Die Datenaufnahme geschieht mit einem Oszilloskop (LeCroy 9310A). Die Pulse für die beiden AOMs und für die Triggerung des Oszilloskops werden von einem Wortgenerator (Interface Technologies RS-670) erzeugt. Das Pulsprogramm für die Bestimmung der Echohöhe in Abhängigkeit der Pulszeit t_1 und des Pulsabstandes τ ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

3.5 Ergebnisse

3.5.1 Bestimmung der $\frac{\pi}{2}$ -Pulslänge

In diesem Experiment wird die Größe der Echoamplitude in Abhängigkeit der Pulslänge t_1 bestimmt. Entspricht der erste Puls einem $\frac{\pi}{2}$ -Puls, so ist die Amplitude des Photonechos für die in Abbildung 3.1 dargestellten Puls-

sequenz maximal. Die erwartete Abhängigkeit der Echointensität von dem Flipwinkel β für die Einstrahlung idealer Pulse ist $\propto \sin^2(\beta) \cos^2(2\beta)$.

Die Pulslänge wird für dieses Experiment zwischen 0.1 und 1.5 μs in 0.05 μs Schritten variiert, wobei die Pulslänge für den zweiten Puls immer doppelt so lang wie für den ersten ist. Der Abstand der beiden Pulse wird für die Messung auf $\tau = 4 \mu\text{s}$ festgelegt und für die gesamte Messung beibehalten. Die Amplitude des Photonechos wird mit einem Absorptionsprofil für jedes Spektrum angepasst. Ab einer Pulslänge von $t_1 = 350 \mu\text{s}$ spaltet sich das Photonecho in mehrere Echos auf, da die Anregungsbreite der optischen Pulse kleiner als die inhomogene Linienbreite des Kristalls ist ($\omega_x \ll \omega_{\text{inhom.}}$). Dieser Effekt wurde schon bei der Messung von Elektronspinechos in der EPR festgestellt [81,82] und von Mims mit der Lösung der Bewegungsgleichung für ein einzelnes Spinpaket für eine Zweipulssequenz [83] theoretisch beschrieben [81]. Zur Berechnung der Pulsform verwendete Mims, zur Vereinfachung der Rechnung, zwei gleichlange Pulse, wodurch die von ihm ermittelte Pulsform nicht direkt auf diese Messungen übertragbar ist. Bei der Bestimmung der Amplitude des Echos für Pulszeiten mit $t_1 \geq 350 \mu\text{s}$ wird die Amplitude des größten Echos verwendet.

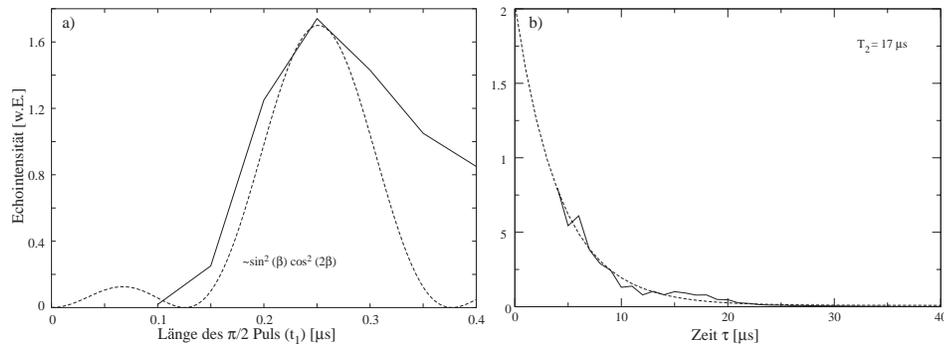


ABBILDUNG 3.4: Abhängigkeit des Photonechos von (a) der Pulslänge t_1 und (b) dem Abstand τ zwischen den beiden Pulsen. (a) Bei dieser Messung werden die Pulslängen der beiden Pulse variiert, wobei der zweite Puls immer doppelt so lang wie der erste ist. Der Abstand der beiden Pulse wird auf $\tau = 4 \mu\text{s}$ festgelegt. Die gestrichelte Linie zeigt die theoretisch erwartete Abhängigkeit von dem Flipwinkel β . Die Photonechoamplitude wird für $t_1 \approx 250 \text{ ns}$ maximal. (b) Die durchgezogene Linie repräsentiert die experimentellen Daten für die Bestimmung der optischen T_2 -Zeit in Abhängigkeit des Pulsabstandes τ . Die gestrichelte Linie zeigt einen Anpassung der experimentellen Daten mit einer Exponentialfunktion.

Die durchgezogene Linien in Abbildung 3.4 (a) zeigt die gemessene Abhängigkeit der Photonechoamplitude von der Länge des ersten Laserpulses. Aufgrund der minimalen Schaltzeit des AOMs von 50-100 ns waren Pulslängen kürzer als 100 ns nicht möglich. Die gestrichelte Linie stellt die theoretische Abhängigkeit dar. Bei der Pulslänge $t_1 \approx 250 \pm 50 \text{ ns}$ ist die Amplitude

des Photonechos maximal. Diese Zeitdauer wird als $\frac{\pi}{2}$ -Pulsdauer festgelegt. Zur Verbesserung des Signal-zu-Rauschverhältnis wird für jede Messung über 60 Spektren gemittelt.

3.5.2 Bestimmung der optischen T_2 -Zeit

In diesem Abschnitt wird die Messung der optischen transversalen Kohärenzzeit T_2 beschrieben. Bei dieser Messung wird die Länge des $\frac{\pi}{2}$ -Pulses auf 250 ns festgelegt. Der zeitliche Abstand τ der Pulse wird von 4 bis 40 μs in 1 μs Schritten variiert.

Abbildung 3.4 (b) zeigt die Abhängigkeit der Amplitudenhöhe des Photonechos von dem zeitlichen Abstand τ zwischen den beiden optischen Pulsen. Eine Anpassung mit einer monoexponentiellen Funktion ergibt $T_2 = 17 \pm 1 \mu\text{s}$. Während die durchgezogene Linie die experimentellen Daten darstellt, repräsentiert die gestrichelte Linie die theoretische Anpassung.

Der gemessene T_2 -Wert unterscheidet sich im Vergleich mit Literaturangaben aufgrund der im Experiment verwendeten Temperatur um einen Faktor zwei ($T_2 = 35 \mu\text{s}$ [23,37]). Während die hier vorgestellten Messungen bei einer Proben temperatur von ungefähr 4 K durchgeführt wurden, wurde die transversale Kohärenzzeit in der Literatur bei 1.9 K gemessen.

3.5.3 Mehrfachechos

Bei der Messung von Photonechos wurde ein zweites Echo nach dem ersten entdeckt, wobei der zeitlichen Abstand zum ersten dem Abstand der beiden eingestrahlt Pulse entsprach. In Abbildung 3.5 wurde der Abstand der beiden Pulse auf 4.5 μs festgelegt.

Das erste Echo kann wie ein Puls behandelt werden, der die Blochvektoren im Blochbild reorientiert: Aufgrund von Offresonanzeffekten und der im Strahlquerschnitt nach außen radialen Abnahme der Intensität entsprechen die eingestrahlt Pulse nicht für alle Atome einem idealen $\frac{\pi}{2}$ - bzw. π -Puls. Der π -Puls kann daher auch eine optische Kohärenz anregen, welche nach dem Ende des Pulses dephasiert. Das erste Echo führt zu einer teilweisen Rephasierung der Blochvektoren. Es entsteht ein zusätzliches Echo nach dem ersten im Abstand τ [80]. Dieses Phänomen wurde auch bei der Messung von Spinechos in der EPR entdeckt [84] und kann unter Hinzunahme von Propagationseffekten beschrieben werden.

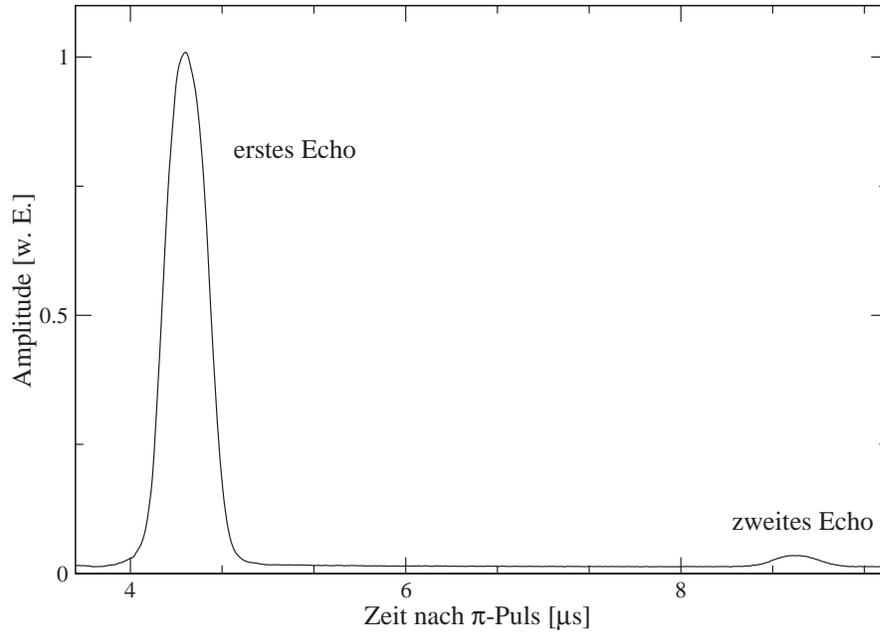


ABBILDUNG 3.5: Auftreten eines zweiten Photonechos. Der Abstand zwischen dem ersten und dem zweiten Echo entspricht dem Abstand zwischen den beiden Pulsen ($\tau = 4.5 \mu\text{s}$).

3.5.4 Ermittlung des absoluten optischen Übergangsmatrixelementes

Der Wert für das absolute optische Matrixelement kann über die Rabifrequenz ($\nu_x = \frac{1}{4\tau t_1} = 1.00 \pm 0.05 \text{ MHz}$) und die Intensität ($I = 11 \pm 4 \text{ MW/m}^2$) des angelegten Feldes bestimmt werden. Das elektrische Feld am Ort der Probe wird aus der Intensität am Ort der Probe berechnet:

$$E = \sqrt{\frac{2I}{\epsilon_0 c}} = 90 \pm 20 \frac{\text{kV}}{\text{m}}. \quad (3.15)$$

Über den Zusammenhang des elektrischen Feldes und der Rabifrequenz (Formel 1.9) kann der Absolutwert des optischen Matrixelementes ermittelt werden:

$$\mu_{\text{opt.abs.}} = \frac{\nu_x \hbar}{E} = 1.2 \pm 0.3 \cdot 10^{-33} \text{ Cm} \quad (3.16)$$

Da das Photonecho durch eine Superposition der Echoamplituden aller angeregten optischen Übergänge entsteht, handelt es sich bei der Angabe von $\mu_{\text{opt.abs.}}$ um eine Abschätzung der Größenordnung des Matrixelementes für $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$. Eine ähnliche Messung von Glaser führte zu $\mu_{\text{opt.abs.}} \approx 1.0 \cdot 10^{-33} \text{ Cm}$ [36].

Kohärente Ramanstreuung

4.1 Prinzip

In der Raman-Heterodyn-Spektroskopie streut ein resonantes Laserfeld an einer kohärenten Superposition von Quantenzuständen [85, 86]. Die optische Raman-Heterodyn-Detektion von Kernspinzuständen wurde erstmals 1983 von Wong und Mlynek gezeigt [87, 88]. Die Methode wird seitdem zur Detektion von Kernspinresonanz (NMR) und Elektronen Spin Resonanz (ESR) an seltenen Erdenionen [15, 34, 87, 89] und an Übergangsmetallionen [90] verwendet. Neben der Anwendung der Methode auf NMR und ESR-Untersuchungen für Farbzentren [91, 92], wurde die Methode auch für Messung an Gasen [93] verwendet.

Das Prinzip der kohärenten Ramanstreuung kann an einem Dreiniveausystem (3NVS) verdeutlicht werden. Die Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ stellen zwei Hyperfeinzustände eines elektronischen Grundzustandes dar, die durch optische Übergänge mit einem elektronisch angeregten Zustand $|3\rangle$ verbunden sind. Der magnetische Hyperfeinübergang im Grundzustand kann durch die Einstrahlung eines Radiofrequenzfeldes kohärent angeregt werden. Wird ein Laserfeld resonant in den Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ eingestrahlt, so kann das Laserfeld die im Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ vorhandene Kohärenz in den Übergang $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ transferieren. Der optische Superpositionszustand in diesem Übergang führt zu einer zeitabhängigen Polarisierung, wodurch ein raman-gestreutes elektro-magnetisches Feld entsteht. Die Superposition dieses Feldes mit dem eingestrahnten Laserfeld bildet eine Schwebung, welche durch optische Heterodyn-Detektion nachgewiesen wird [86]. Die Schwebung der beiden Felder oszilliert mit der Resonanzfrequenz des Hyperfeinübergangs und ist in erster Ordnung Störungsrechnung proportional zu der angeregten Kohärenz

in diesem Hyperfeinübergang [87].

Das gestreute Ramanfeld ist kohärent zu dem einfallenden Feld, weswegen diese Methode unabhängig von der Frequenzinstabilität des eingestrahlten Laserfeldes und der inhomogenen Linienbreite des optischen Übergangs ist. Die optisch detektierte NMR in Form der Raman-Heterodyn-Spektroskopie zeichnet sich daher durch eine hohe Auflösung und eine hohe Empfindlichkeit aus. Die optische Raman-Heterodyn-Detektion ermöglicht die Untersuchung von NMR in elektronisch angeregten Zuständen. Dieses ist aufgrund der mit der Temperatur ansteigenden Relaxation zwischen den elektronischen Zuständen auf einen Temperaturbereich bis 15 Kelvin beschränkt.

In vielen Probensystemen befinden sich die seltene Erdenionen in verschiedenen Einbaulagen, die sich durch ihre Aufspaltung in einem externen statischen Magnetfeld unterscheiden. Bei der Messung von Ramansignalen unterschiedlicher elektronischer Zustände ist die Zuordnung der Ramanübergänge zu den Einbaulagen nicht direkt erkennbar. Daher wird in einem Experiment die Korrelation der Ramansignale der magnetischen Hyperfeinübergänge des Grund- und des elektronisch angeregten Zustandes bestimmt [94] (Kapitel 4.3.1). Kohärente Ramanstreuung ist nur möglich, wenn alle beteiligten Übergänge erlaubt sind. Dieses ist in dem untersuchten Probensystem $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ der Fall. In Kristallen mit hoher Symmetrie (beispielsweise axialer) sind nur Übergänge mit $\Delta m_I = 0$ erlaubt, wodurch einer der beiden beteiligten optischen Übergänge nicht erlaubt ist. Die Anregung eines zweiten magnetischen Hyperfeinübergangs im elektronisch angeregten Zustand ermöglicht die Messung von Ramansignalen in diesen Systemen. Das dafür im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Doppel-RF-Experiment wird in Kapitel 4.3.2 beschrieben [95].

4.2 Dauerstrahl Ein-RF-Raman-Experimente

4.2.1 Theoretische Beschreibung

Kohärente Ramanstreuung kann mit Hilfe eines Modellsystems, bestehend aus drei Zuständen, beschrieben werden. Die beiden untersten Niveaus entsprechen zwei Hyperfeinzuständen im $^3\text{H}_4$ - und das dritte Niveau einem Hyperfeinzustand im $^1\text{D}_2$ -Zustand. Es werden zwei Felder eingestrahlt, von denen das Laserfeld mit dem Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ resonant ist und das Radiofrequenzfeld den Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ anregt. Es wird angenommen, dass alle Übergänge in dem Modellsystem erlaubt sind. Die Kohärenz zwischen den Hyperfeinzuständen, welche durch das eingestrahlte Radiofrequenzfeld entsteht, wird durch das Laserfeld in den Ramanübergang $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ übertragen.

Als weitere Vereinfachung wird davon ausgegangen, dass die Umgebung für alle Praseodymionen gleich ist und sie sich gegenseitig nicht beeinflus-

sen. Dann können die Praseodymionen als ein Ensemble unabhängiger und identischer Systeme betrachtet werden. Die Beschreibung des Mittelwertes des Ensembles geschieht über einen Dichteoperator $\hat{\rho}$ [3].

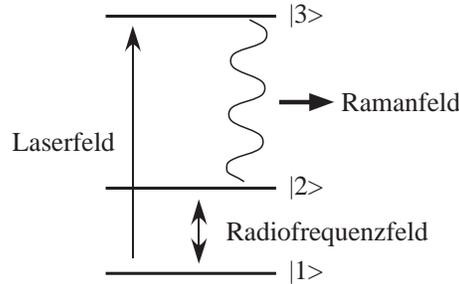


ABBILDUNG 4.1: Modellsystem zur Berechnung der kohärenten Ramanstreuung. Das Laserfeld ist mit dem Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ und das Radiofrequenzfeld mit dem Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ resonant.

Während die Elemente auf der Hauptdiagonalen des Operators die Populationen beinhalten, beschreiben die Außerdiagonalelemente Kohärenzen zwischen den Zuständen. Die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators folgt aus der Liouville- von Neumann Gleichung:

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}], \quad (4.1)$$

wobei \hat{H} den Hamiltonoperator des Systems darstellt. Dieser beinhaltet den Hamiltonoperator für das ungestörte Atom und den Operator für die Wechselwirkung des Systems mit dem angelegten Laser- und Radiofrequenzfeld. Aus der Gleichung 4.1 folgt die zeitliche Entwicklung der Populationen und der Kohärenzen. Die Zeitabhängigkeit der Koeffizienten in den neun resultierenden gekoppelten linearen Differentialgleichungen erster Ordnung wird durch eine Transformation in ein rotierendes Koordinatensystem eliminiert. In diesem kann der Dichteoperator in einen langsam und einen schnell variierenden Anteil separiert werden. Die Vernachlässigung des schnell oszillierenden Anteils wird als *Rotating Wave Approximation* (RWA) bezeichnet. Das Verhalten des gesamten Modellsystems wird unter Hinzunahme der phänomenologischen Relaxationsraten γ_{ij} im rotierenden Koordinatensystem durch das nachfolgende Gleichungssystem beschrieben:

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{11} &= \Gamma_{13}\rho_{33} + \Gamma_{12}(\rho_{22} - \rho_{11}) + i(\chi_{lf}\rho_{31} - \chi_{lf}^*\rho_{13}) \\
&\quad + i(\chi_{rf}\rho_{21} - \chi_{rf}^*\rho_{12}) \\
\dot{\rho}_{22} &= \Gamma_{23}\rho_{33} + \Gamma_{12}(\rho_{11} - \rho_{22}) - i(\chi_{rf}\rho_{21} - \chi_{rf}^*\rho_{12}) \\
\dot{\rho}_{33} &= -(\Gamma_{13} + \Gamma_{23})\rho_{33} - i(\chi_{lf}\rho_{31} - \chi_{lf}^*\rho_{13}) \\
\dot{\rho}_{21} &= i\chi_{rf}^*(\rho_{11} - \rho_{22}) - i\chi_{lf}^*\rho_{23} + (i\Delta\omega_{rf} - \gamma_{21})\rho_{21} \\
\dot{\rho}_{31} &= i\chi_{lf}^*(\rho_{11} - \rho_{33}) - i\chi_{rf}^*\rho_{32} + (i\Delta\omega_{lf} - \gamma_{31})\rho_{31} \\
\dot{\rho}_{32} &= i\chi_{lf}^*\rho_{12} - i\chi_{rf}\rho_{31} + (i(\Delta\omega_{lf} - \Delta\omega_{rf}) - \gamma_{32})\rho_{32} \quad (4.2)
\end{aligned}$$

Die Verstimmung des eingestrahnten Laserfeldes mit der Frequenz ω_{lf} und des Radiofrequenzfeldes mit der Frequenz ω_{rf} zu der Resonanzfrequenz des angeregten Übergangs wird durch

$$\begin{aligned}
\Delta\omega_{lf} &= \omega_{13} - \omega_{lf} \\
\Delta\omega_{rf} &= \omega_{12} - \omega_{rf}
\end{aligned}$$

ausgedrückt. Die halbe Rabi-Frequenz des Laserfeldes und des magnetischen Feldes errechnet sich über $\chi_{lf} = \frac{E\mu_o}{\hbar}$ und $\chi_{rf} = \frac{\mu_m B}{\hbar}$, wobei μ_o das optische und μ_m das magnetische Übergangsmatrixelement beschreibt. Die Populationen werden durch $\hat{\rho}_{ii}$ bezeichnet. Γ_{ij} entspricht der Relaxationsrate der Populationen. Neben den aufgeführten Gleichungen existieren zusätzlich die komplex konjugierten Gleichungen (komplex konjugierte Variablen werden durch einen Stern unterschieden).

Besitzt das von der Probe abgestrahlte Ramanfeld eine geringere Frequenz als das einfallende Laserfeld, so wird dieser Fall als *Stokesfall* bezeichnet. Bei höherer Frequenz wird vom *Antistokesfall* gesprochen. Die Berechnung des Ramansignals für den Antistokesfall, bei dem das Laserfeld im Übergang $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ angreift und das Ramansignal am Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ entsteht, errechnet sich analog.

Die Intensität des Ramanfeldes

Die Ramankohärenz in dem optischen Übergang $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ führt zu einer Polarisation in diesem Übergang, welche im rotierenden Koordinatensystem (\tilde{x}) durch

$$\begin{aligned}
\vec{\tilde{P}} &= N S_p [\tilde{\hat{\rho}} \cdot \vec{\mu}] \\
&= N (\tilde{\rho}_{23} \cdot \vec{\mu}_{32} + c.c.) \quad (4.3)
\end{aligned}$$

beschrieben wird. $\vec{\mu}_{32}$ bezeichnet das Übergangsmatrixelement des Ramanübergangs und N die Teilchendichte. Die Zeitabhängigkeit der Polarisation wird im Laborsystem für den Stokesfall mit

$$\begin{aligned}\vec{k}_s &= \vec{k}_{lf} - \vec{k}_{rf} \\ \omega_s &= \omega_{lf} - \omega_{rf}\end{aligned}$$

durch

$$\vec{P}_s(t) = \vec{\tilde{P}}_s e^{i\omega_s t} + c.c. \quad (4.4)$$

beschrieben. Die oszillierende Polarisation der Atome führt zur Abstrahlung einer elektromagnetischen Welle. Der Zusammenhang zwischen der Polarisation und dem elektrischen Feld wird für eine nichtleitende, nichtmagnetische, ungeladene Probe durch die Wellengleichung gegeben:

$$-\nabla^2 \vec{E}_s(t) + \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}_s(t) = -\mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}_s(t) \quad (4.5)$$

Hierbei bezeichnet μ_0 die Induktionskonstante und ϵ die Dielektrizitätszahl. Mit dem Ansatz einer transversalen ebenen Welle, die sich in z -Richtung ausbreitet

$$\vec{E}_s(t) = \vec{E}_s(z) \cdot e^{i(\vec{k}_s \vec{r} - \omega_s t)} + c.c. \quad (4.6)$$

erhält man nach Integration über die Länge des Kristalls L :

$$\begin{aligned}\vec{E}_s(z) &= \frac{i L \mu_0 \omega_s^2}{2 k_s} \vec{\tilde{P}}_s(z) Z_r \\ Z_r &= \frac{e^{i L(k_s - k_{lf})} - 1}{i L(k_s - k_{lf})}\end{aligned} \quad (4.7)$$

Z_r bezeichnet die Phasen Anpassung des emittierten Ramanfelds und des einfallenden Laserfeldes. Da die Probe im Vergleich zu der RF-Wellenlänge klein ist, beträgt der Phasen Anpassfaktor Z_r ungefähr Eins.

Das einfallende Detektionsfeld kann geschrieben werden als:

$$\vec{E}_d(t) = \vec{E}_d(z) \cdot e^{i \omega_{lf} t} + c.c. \quad (4.8)$$

Das gesamte Feld hinter der Probe ergibt sich aus der Schwebung zwischen einfallendem Feld $\vec{E}_d(t)$ und Ramanfeld $\vec{E}_s(t)$:

$$\vec{E}_{Signal}(t) = \vec{E}_s(t) + \vec{E}_d(t) \quad (4.9)$$

Die resultierende Intensität des Raman-Heterodyn-Signals auf dem Photodetektor ist demnach

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} |\vec{E}_{Signal}(t)|^2 \\
 &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \left(\underbrace{|\vec{E}_d|^2}_1 + \underbrace{|\vec{E}_s|^2}_2 + \underbrace{\vec{E}_d \vec{E}_s^* + \vec{E}_d^* \vec{E}_s}_3 \right) \quad (4.10)
 \end{aligned}$$

Der erste und der zweite Term in Formel 4.10 liefern DC-Signalkomponenten und Signalkomponenten, die mit der doppelten Frequenz oszillieren (proportional zu ω_{lf} bzw. $2(\omega_{lf} \pm \omega_{rf})$), welche der Photodetektor nicht detektieren kann. Der Interferenzterm (3. Term in Formel 4.10) ergibt das gesuchte Ramansignal (- steht für den Stokesfall, + für Antistokesfall):

$$I = -\sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \frac{\mu_0 \omega_s^2 \vec{E}_d(z)}{k_s} [Im\{\vec{P}_s(z)\} \cos[\omega_{rf}t] \pm Re\{\vec{P}_s(z)\} \sin[\omega_{rf}t]] \quad (4.11)$$

Dieses entspricht dem absorptiven und dispersiven Teil des Raman-Heterodyn-Signals für ein Ensemble. Der Zusammenhang zwischen der detektierten Intensität und der ramangestreuten Kohärenz ist durch die Heterodyn-Detektion linear. Deshalb ist es ausreichend, die Abhängigkeit der Kohärenz von Parametern wie den eingestrahelten Feldern zu ermitteln, um auf das Signalverhalten des Ramansignals zu schließen.

Interferenzeffekte

Die störungstheoretische Auswertung der Formel 4.11 zeigt, dass das Ramansignal linear von den drei beteiligten Übergangsmatrixelementen μ_{ij} abhängt [87]. In dem untersuchten $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ Kristall kommen verschiedene Interferenzeffekte vor, die zu einer Veränderung der Raman Signalamplitude führen können.

Innerhalb des $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ Kristalls existieren zwei nicht-äquivalente Einbaulagen der Pr^{3+} Ionen, die durch eine Gleitspiegelung ineinander überführt werden können. Die C_{1h} -Einbaulagensymmetrie hat zur Folge, dass die Ramansignale der beiden Einbaulagen dieselbe Größe, aber ein entgegengesetztes Vorzeichen besitzen [15, 96, 97]. Interferenzeffekte durch verschiedene Einbaulagen (*Einbaulageninterferenz*) wurden das erste Mal an seltenen Erdenionen von Wong beobachtet und analytisch beschrieben [34, 87]. Ohne externe statische Magnetfelder bewirkt die Einbaulageninterferenz in $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ das Verschwinden des Ramansignals unabhängig von der Einstrahlachse des Radiofrequenzfeldes [15, 96]. In einem statischen Magnetfeld

spalten die verschiedenen Einbaulagen unterschiedlich stark auf, da sich die Orientierungen der Quadrupolachsen der Einbaulagen unterscheiden.

Wird das Radiofrequenzfeld nicht entlang der x -Achse des Quadrupoltenors, also parallel zur c -Kristallachse, sondern in die ab -Kristallebene eingestrahlt wird, so verschwindet das Ramansignal ohne externes statisches Magnetfeld. Diese Interferenz verschiedener Übergänge einer Einbaulage wird *Zeemaninterferenz* genannt [15].

Ein zusätzlicher Interferenzeffekt kommt durch verschiedene Streupfade zustande. Ein schmalbandiges Laserfeld kann aufgrund der großen optischen inhomogenen Linienbreite des Kristalls verschiedene Übergänge in unterschiedlichen Ensembles gleichzeitig anregen. Jedes Ensemble, bei dem das Laser- und das Radiofrequenzfeld an einen gemeinsamen Zustand ankoppeln, kann ein Ramansignal produzieren.

Die Ramansignale der verschiedenen Streupfade können in zwei Gruppen unterteilt werden, welche sich in der Energie der abgestrahlten Ramanwelle unterscheiden. Die Ramansignale des Stokes- und des Antistokesfalls besitzen aufgrund der beteiligten magnetischen und optischen Überlappintegrale verschiedene Amplituden und Vorzeichen, wodurch die beiden Fälle destruktiv interferieren. Der Stokes- und Antistokesfall überlagern sich an denselben Frequenzpositionen im Ramanspektrum.

4.2.2 Experimenteller Aufbau

Ein durchstimmbarer Farbstoff-Ringlaser (Coherent 899-21), welcher von einem Festkörperlaser (Coherent Verdi V8) gepumpt wird, erzeugt das in dem Experiment verwendete Laserlicht mit einer Wellenlänge von 610.7 nm. Der Laserstrahl wird mit einer Intensitätsstabilisierung und der kommerziellen Frequenzstabilisierung stabilisiert und entlang der c -Achse des Kristalls eingestrahlt. Die Probe $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ (Dotierungsgrad: 0.75 %) ist innerhalb eines Flusskryostaten auf einem Kühlfinger platziert und wird für die Dauerstrahl-Ramanmessungen im Grundzustand auf eine Temperatur von 3 K gekühlt. Messungen im angeregten Zustand erfolgen bei einer Temperatur von 12 K. Der experimentelle optische Aufbau für die Dauerstrahllexperimente ähnelt dem der Lochbrennspektroskopie und kann der Abbildung 2.6 entnommen werden, wobei jedoch nur ein Strahlengang des experimentellen Aufbaus verwendet wird. Das Laserlicht wird mit einer Leistung von 1.2 mW eingestrahlt und mit einer 300 mm Linse in der Probe fokussiert. Der Strahldurchmesser in der Probe beträgt 100 μm . Die Fokussierung des Laserfeldes führt vor allem im elektronisch angeregten Zustand zu einer höheren Populationsdifferenz zwischen den beteiligten Kernspinzuständen, da die am Ramansignal beteiligten Atome einer höheren Intensität ausgesetzt sind. Dieses hat ein besseres Signal-zu-Rauschverhältnis für Signale des angeregten Zustandes zur Folge.

Zusätzlich wird ein Radiofrequenzfeld eingestrahlt, welches von einem

Radiofrequenzgenerator (DDS) erzeugt wird. Die Radiofrequenz gelangt einerseits durch einen variablen Abschwächer (Einstellung: -34 dB) und einen Verstärker (ENI 350L) zu einer Spule und bestrahlt die Probe (siehe Kapitel 1.3.2), andererseits wird mit ihr das gemessene Signal demoduliert. Mit diesen Einstellungen erreichen 1.4 W Radiofrequenzfeldleistung die Spule. 8% der Leistung werden aufgrund des Impedanzunterschiedes zwischen der Spule und dem Verstärker bei 7 MHz in den Verstärker reflektiert; bei 1 MHz sind es 6%. Eine Erhöhung der Leistung über 1.4 W führt zu einer Erwärmung der Probe und zu einer Verbreiterung der Resonanzlinien im Ramanspektrum. Das Radiofrequenzfeld wird für die Messung des Ramansignals im $^3\text{H}_4$ -Zustand um ± 1.5 MHz bei 7 MHz und im $^1\text{D}_2$ -Zustand um ± 0.4 MHz bei 0.92 MHz in 0.1 s mit dem DDS verfahren. Der Radiofrequenz-Anregungs- und Demodulationsaufbau für das Raman-Heterodyn-Experiment kann der Abbildung 4.2 entnommen werden.

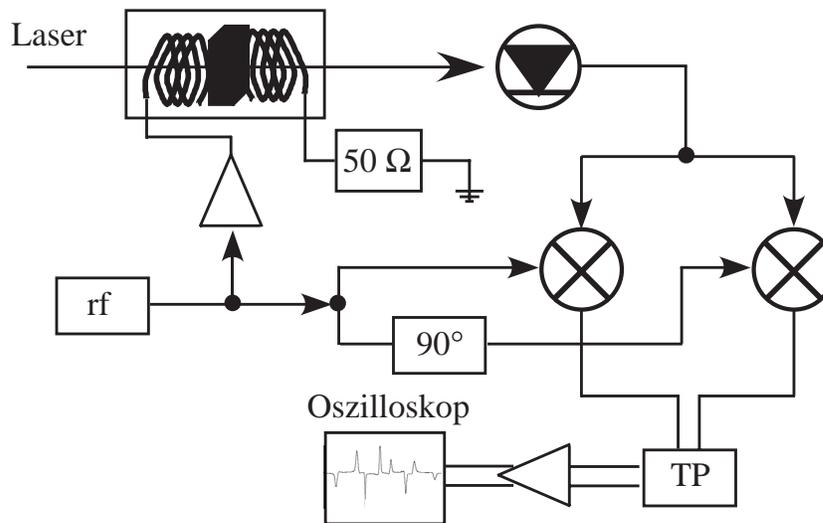


ABBILDUNG 4.2: Anregungs- und Demodulationsaufbau für das Ramansignal. rf bezeichnet ein Radiofrequenzgenerator (DDS), TP einen Tiefpass und 90° einen 90° -Phasenschieber. Punkte repräsentieren Leistungsteiler.

Das Raman-Heterodyn-Signal wird mit einem Photodetektor (Eigenbau der Universität Dortmund, Nr. 124⁺) aufgenommen. Der Eigenbauphotodetektor besitzt einen AC-gekoppelten Ausgang, dessen Signal intern um 60 dB verstärkt wird. Das Signal wird mit zwei Mischern (Mini-Circuits ZAD-3) phasensensitiv mit der eingestrahelten Radiofrequenz demoduliert. Die Demodulation mit der Radiofrequenz und mit der um 90° phasenverschobenen Radiofrequenz liefert den absorptiven und dispersiven Teil des Ramansignals. Nach Tiefpassfilterung (Grenzfrequenz: 2 kHz) und Verstärkung um 20 db (Krohn-Hite 3940) wird es mit einem digitalen Speicheroszil-

loskop (LeCroy 9310A) aufgenommen. Zur Signalverbesserung wurde über 100 Spektren gemittelt.

4.2.3 Experimentelle Ergebnisse

Es wurden die Ramansignale des Grundzustandes bei 7 MHz und des angeregten Zustandes bei 0.92 MHz gemessen. Das Anlegen eines externen statischen Magnetfeldes hebt die Entartung der Kernspinzustände auf. Da die Eigenzustände des Hamiltonoperators keine reinen Eigenzustände von I_z sind, sind alle vier Übergänge zwischen den $|\pm\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |\pm\frac{3}{2}\rangle$ Zuständen in einem externen statischen Magnetfeld teilweise erlaubt. Für ein Magnetfeld in der Größenordnung von z.B. 10 mT spaltet der Grundzustand bei 7 MHz in vier Übergänge auf. Da die Praseodymionen zwei nicht-äquivalente Einbaulagen in dem YAlO_3 Kristall besetzen, können insgesamt acht Übergänge beobachtet werden [15, 34, 44].

Es werden Ramanmessungen im Grund- und im angeregten Zustand in Abhängigkeit eines externen statischen Magnetfeldes durchgeführt, um eine Magnetfeldkonfiguration zu finden, bei der alle acht Resonanzlinien der Übergänge $|\pm\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |\pm\frac{3}{2}\rangle$ im $^3\text{H}_4$ - und im $^1\text{D}_2$ -Zustand ohne Überlappung der Linien sichtbar sind. Die Magnetfeldkonfiguration, für die dieses beispielsweise der Fall ist, wird in Tabelle 4.1 aufgeführt. Diese Magnetfeldeinstellung wird für die Messung der Korrelation von Kernspinübergängen unterschiedlicher elektronischer Zustände (Kapitel 4.3.1) und für das Doppel-RF-Experiment (Kapitel 4.3.2) verwendet.

Zustand	Einbaulage	ϕ [°]	θ [°]
$^3\text{H}_4$	1g	90	68.4
	2g	90	44.4
$^1\text{D}_2$	1e	90	69.6
	2e	90	86.4

TABELLE 4.1: Orientierung des statischen Magnetfeldes im prinzipiellen Achsen-system der beiden Einbaulagen und der beiden elektronischen Zustände (Formel 1.38).

Abbildung 4.3 zeigt das Ramanspektrum des Grundzustandes für ein 7.2 mT starkes Magnetfeld mit der in Tabelle 4.1 angegebenen Orientierung. Da die Übergangsmatrixelemente für die beiden Einbaulagen unterschiedliche Vorzeichen haben, besitzen die Resonanzlinien der einen Einbaulage positive und die der anderen Einbaulage negative Amplituden im Ramanspektrum. Die Einbaulage, welche positive Übergangslinien liefert, wird als

Einbaulage 1g und die mit negativen Amplituden als 2g bezeichnet. Die Zuordnung der Linien und der dazugehörigen individuellen Übergänge zwischen den $|\pm\frac{1}{2}\rangle$ - und den $|\pm\frac{3}{2}\rangle$ -Zuständen zeigt die kleine Abbildung auf der linken Seite in Abbildung 4.3. Die unterschiedliche Aufspaltung der Übergänge der beiden Einbaulagen im Ramanspektrum kommt durch die unterschiedliche Ausrichtung der (Pseudo-)Quadrupoltenorenachsen bezüglich des externen Magnetfeldes zustande. Die (Pseudo-)Quadrupolwechselwirkung liefert einen Beitrag zum gyromagnetischen Verhältnis (Formel 1.38) und bewirkt eine nichtlineare Aufspaltung der Zustände durch das externe magnetische Feld.

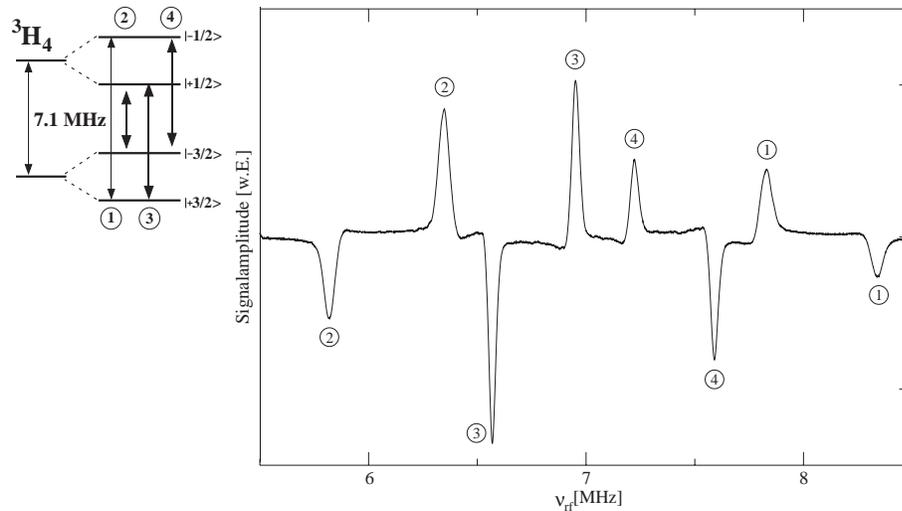


ABBILDUNG 4.3: Absorptiver Anteil des Raman-Heterodyn-Signals für die ${}^3\text{H}_4$ $|\pm\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |\pm\frac{3}{2}\rangle$ Übergänge in $\text{Pr}^{3+}:\text{YAIO}_3$ bei 3 K. Die zwei nicht-äquivalenten Einbaulagen führen zu acht sichtbaren Übergängen im Spektrum.

Abbildung 4.4 zeigt das Ramanspektrum für die Übergänge zwischen den $|\pm\frac{1}{2}\rangle$ und den $|\pm\frac{3}{2}\rangle$ Zuständen des elektronisch angeregten Zustandes. Während dieser Zustand im thermischen Gleichgewicht nicht besetzt ist und die Ramanspektren mit konventionellen NMR / NQR Techniken nicht beobachtbar sind, können sie in Raman-Heterodyn-Experimenten gemessen werden [87, 88]. Hier werden positive Amplituden als Einbaulage 1e und negative als 2e bezeichnet.

Während bei der Messung des ${}^3\text{H}_4$ -Ramansignals eine Temperatur von 3 K verwendet wird, wird die Probe für die Messung des Signals des angeregten Zustandes auf eine Temperatur von 12 K gekühlt. Das Ramansignal des angeregten Zustandes ist bei Dauerstrahl-Messungen bei 3 K nicht sichtbar, da die Populationsdifferenz im angeregten Zustand zu gering ist. Eine Erhöhung der Temperatur auf 12 K hat eine Vergrößerung der Hyperfeinrelaxationsraten im Grundzustand zur Folge. Das Laserfeld kann dadurch

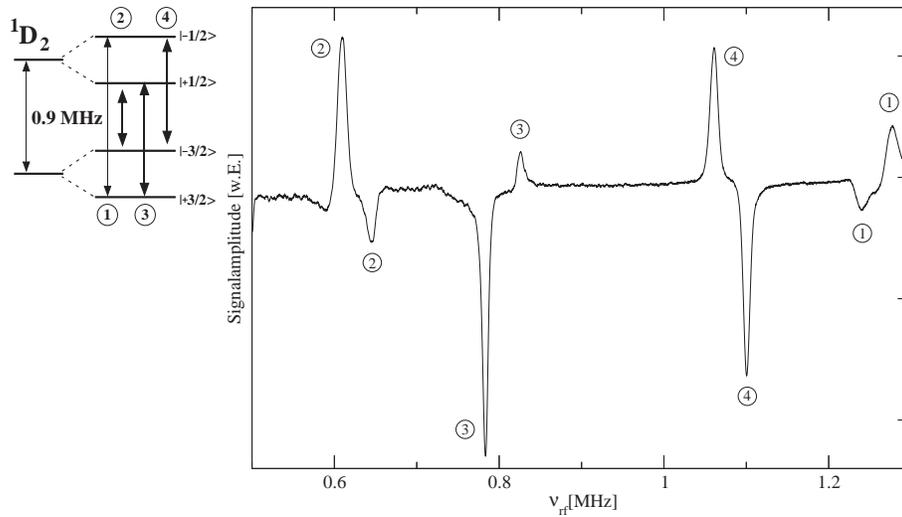


ABBILDUNG 4.4: Absorptiver Anteil des Raman-Heterodyn-Signals für die 1D_2 $|\pm\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |\pm\frac{3}{2}\rangle$ Übergänge in $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ bei 12 K. Acht Übergänge können für die zwei nicht-äquivalenten Einbaulagen gefunden werden.

mehr Population in den 1D_2 -Zustand transferieren als bei 3 K. Die Signalgröße nimmt für Temperaturen zwischen 3 bis 12 K zu. Da die Relaxation aus dem angeregten Zustand ebenfalls mit der Temperatur steigt, nimmt die Ramansignalgröße im angeregten Zustand für Temperaturen über 12 K wieder ab [98].

Das detektierte Raman-Heterodyn-Signal ist unabhängig von der Frequenzstabilität des eingestrahlte Laserfeldes, da sich bei Frequenz- bzw. Phasenänderung des anregenden Laserfeldes das Ramanfeld gleichermaßen ändert [35].

4.3 Gepulste Raman-Experimente

4.3.1 Korrelation von Kernspinübergängen

Das unterschiedliche Vorzeichen der Resonanzlinien erlaubt eine einfache Identifizierung der zu einer Einbaulage gehörenden Resonanzlinien innerhalb eines elektronischen Zustandes. Es ist dagegen nicht möglich, eine Gruppe von Resonanzlinien vom Grundzustand einer Gruppe von Resonanzlinien vom angeregten Zustand zuzuordnen. Die zwei möglichen Zuordnungen der Einbaulagen sind $(1g \rightarrow 1e, 2g \rightarrow 2e)$ und $(1g \rightarrow 2e, 2g \rightarrow 1e)$.

Um die Übergänge des Grund- mit denen des angeregten Zustandes zu korrelieren, wurde ein zwei-dimensionales (2D) Experiment durchgeführt [94], bei dem das Signal $s(t_1, t_2)$ in Abhängigkeit zweier unabhängiger Zeitvariablen t_1 und t_2 gemessen werden [99, 100].

Für die theoretische Beschreibung werden zwei Kernspinzustände im Grund- und zwei im angeregten Zustand in Betracht gezogen. Abbildung 4.5 zeigt die zeitlich Abfolge der Laser- und der Radiofrequenzpulse für das Korrelationsexperiment.

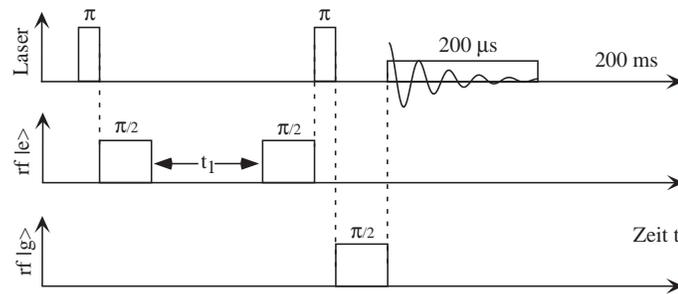


ABBILDUNG 4.5: Zeitliche Abfolge der Laser- und der Radiofrequenzpulse. Der oberste Zeitstrahl zeigt die eingestrahelten Laserpulse, der mittlere die Radiofrequenzpulse, welche mit den Übergängen $|\pm \frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |\pm \frac{3}{2}\rangle$ im angeregten Zustand resonant sind. Der unterste zeigt die Radiofrequenzpulse, welche an die entsprechenden Übergänge im Grundzustand koppeln. Für die Detektion wird ein schwacher Laserpuls verwendet, um die Kernspinkohärenz im Grundzustand mit Raman-Heterodyn-Detektion zu bestimmen.

Die Auswirkung der Pulssequenz auf die Kohärenzen und die Populationen kann durch numerische Integration der Blochgleichungen für ein Vierniveausystem analog zu der Formel 4.2 ermittelt werden. Da bei dem Korrelationsexperiment die Frequenzpositionen der Resonanzlinien im 2D-Spektrum relevant sind, können in der Rechnung ideale π - bzw. $\frac{\pi}{2}$ -Pulse für die Anregung der Übergänge angenommen werden. Nicht-Resonanzeffekte und unterschiedliche Übergangsstärken für verschiedene Übergänge können vernachlässigt werden. Die zwei Niveaus in den beiden elektronischen Zuständen können als je ein isoliertes Pseudo-Spin $\frac{1}{2}$ -System behandelt werden,

welche durch einen optischen Übergang verbunden sind. Die Auswirkungen der Pulse auf das System können dann analytisch bestimmt werden. Die algebraische Grundlage wurde von Wokaun entwickelt [9] und wird in Kapitel 1.1.4 beschrieben.

Theoretische Beschreibung

Bei der theoretischen Beschreibung der Pulssequenz wird davon ausgegangen, dass es sich bei den Pulsen um so genannte „harte Pulse“ handelt. Alle Wechselwirkungen und Änderungen des Zustandes, außer der Wechselwirkung mit dem treibenden Feld, werden als vernachlässigbar angenommen.

Der erste Laserpuls ist ein resonanter π -Puls, der Population von einem Niveau des Grundzustandes in ein Niveau des angeregten Zustandes transferiert. Das Niveau im angeregten Zustand, an das das Laserfeld koppelt, wird als der $m_I = +\frac{1}{2}$ Zustand eines Pseudo-Spin $\frac{1}{2}$ -Systems identifiziert. Nach dem Laserpuls ist der spurlose Anteil des Dichteoperators im angeregten Zustand proportional zu

$$\hat{\rho}_0 = \hat{S}_z^e. \quad (4.12)$$

\hat{S}_z^e entspricht der z-Komponente eines virtuellen $\frac{1}{2}$ -Spins, welcher die zwei Spinzustände des elektronisch angeregten Zustandes beschreibt. Die Spinoperatorkomponente, welche in diesen beiden Spinzuständen proportional zu dem Einheitsoperator ist, kann vernachlässigt werden. Dieser ist zeitunabhängig und trägt nicht zu dem Signal bei.

Ein $(\frac{\pi}{2})_x$ -Radiofrequenzpuls, welcher mit dem Hyperfeinübergang im angeregten Zustand resonant ist, wandelt die Populationsdifferenz in Kohärenz um (transversale Magnetisierung),

$$\hat{\rho}_1 = e^{-i\frac{\pi}{2}\hat{S}_x^e} \hat{\rho}_0 e^{i\frac{\pi}{2}\hat{S}_x^e} = -\hat{S}_y^e. \quad (4.13)$$

Diese Kohärenz entwickelt sich während der Zeit t_1 unter freier Präzession zu

$$\hat{\rho}_2(t_1) = -\hat{S}_y^e \cos(\Delta\omega_e t_1) + \hat{S}_x^e \sin(\Delta\omega_e t_1). \quad (4.14)$$

Die Präzessionsfrequenz $\Delta\omega_e$ wird durch die Differenz zwischen der Zeemanfrequenz ω_e des Kernspins im angeregten Zustand und der eingestrahnten Radiofrequenz ω'_e bestimmt. Ein zweiter $(\frac{\pi}{2})_x$ -Radiofrequenzpuls wandelt die y-Komponente in eine Populationsdifferenz um

$$\hat{\rho}_3 = -\hat{S}_z^e \cos(\Delta\omega_e t_1). \quad (4.15)$$

In dem Experiment wird ein zweiter Laserpuls verwendet, um die Population von dem angeregten Zustand zurück in den elektronischen Grundzustand zu transferieren. Der relevante Teil des Grundzustandsdichteoperators wird dann zu

$$\hat{\rho}_4 = -\hat{S}_z^g \cos(\Delta\omega_e t_1), \quad (4.16)$$

wobei alle Komponenten vernachlässigt werden, die proportional zum Einheitsoperator des Pseudospin $\frac{1}{2}$ -Systems des Grundzustandes sind.

Ein Radiofrequenzpuls, welcher mit dem Kernspinübergang im Grundzustand resonant ist, wandelt die Populationsdifferenz in eine Kohärenz innerhalb des elektronischen 3H_4 -Zustandes um. In diesem entwickelt sie sich während der Detektionszeit t_2 . Um die zeitliche Entwicklung der Kohärenz beobachten zu können, wird ein schwacher Laserpuls angelegt, welcher einen kohärenten Ramanprozess bewirkt [86]. Die phasensensitive Detektion mit der Grundzustands-Radiofrequenz ergibt das Signal

$$s_1(t_1, t_2) \sim \cos(\Delta\omega_e t_1) e^{-i\Delta\omega_g t_2}. \quad (4.17)$$

Die Präzessionsfrequenz des Grundzustandes $\Delta\omega_g$ wird im rotierenden Koordinatensystem gemessen und durch die eingestrahlte Radiofrequenz ω'_g und der Zeemanfrequenz ω_g bestimmt. Eine zweidimensionale Fouriertransformation des Signals ergibt ein 2D-Spektrum, bei dem die beiden Frequenzachsen die Präzessionsfrequenzen des elektronischen Grund- ($\Delta\omega_g$) und des elektronisch angeregten Zustandes ($\Delta\omega_e$) darstellen. Gehören die angeregten Übergänge der beiden elektronischen Zustände der gleichen Einbaulage an, so tritt in dem 2D-Spektrum eine Linie auf. Ihre Position im Spektrum wird durch die Präzessionsfrequenz des Übergangs im Grund- und im dazugehörigen angeregten Zustand bestimmt.

Wie schon in der Einleitung von Kapitel 4.3.1 beschrieben wurde, existieren zwei Kombinationsmöglichkeiten der Einbaulagen der beiden elektronischen Zustände. Die acht Übergänge im Grundzustand und die acht im angeregten Zustand führen für jede der beiden Kombinationsmöglichkeiten zu 32 Linien im 2D-Spektrum. Es werden die beiden möglichen Korrelationspektren unter Verwendung der Formel 4.17 mit den für diese Magnetfeldkonfiguration erwarteten Präzessionsfrequenzen berechnet. Abbildung 4.6 zeigt die Linienpositionen, die für die Kombination $1g \rightarrow 1e$ und $2g \rightarrow 2e$ erwartet werden.

Für die Präzessionsfrequenzen $\Delta\omega_g$ und $\Delta\omega_e$ der Resonanzlinien wird angenommen, dass die eingestrahlte Radiofrequenz im elektronisch angeregten Zustand bei 1.1 MHz und im Grundzustand bei 6.58 MHz liegt. Für die Signalamplitude in Formel 4.17 wird ein zeitlich exponentieller Zerfall verwendet. Da für die Auswertung der Korrelation ausschließlich die Signalpositionen wichtig sind, wird für alle Resonanzlinien die gleiche Zerfallskonstante angenommen, wobei darauf geachtet wird, dass sich die Resonanzlinien nicht überlagern. Signalpositionen, welche experimentell gemessen wurden, sind in dem theoretischen 2d-Spektrum mit einem Kreis versehen. Gemeinsame Signalpositionen mit den Abbildungen 4.8 und 4.9 wurden nummeriert.

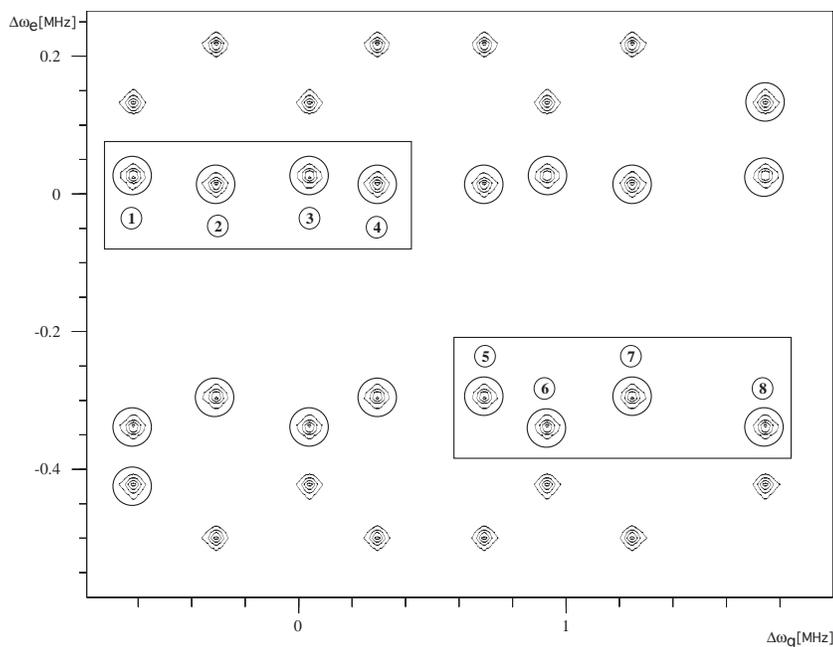


ABBILDUNG 4.6: Theoretisches 2D-Korrelationsspektrum für die 1D_2 0.9 MHz und 3H_4 7.1 MHz Übergänge von Pr^{3+} in $YAlO_3$ bei 3 K. Dieses Spektrum zeigt das resultierende 2D-Spektrum unter der Annahme, dass die Einbaulage 1g mit 1e und 2g mit 2e korreliert sind. Die im Experiment gefundenen Übergänge sind mit Kreisen markiert. Die Übergänge, die das theoretische Spektrum und die experimentellen Spektren in den Abbildungen 4.8 und 4.9 gemeinsam haben, wurden nummeriert. Die Boxen deuten die Messbereiche an, welche mit den beiden experimentellen Spektren in den Abbildungen 4.8 und 4.9 abgedeckt worden sind.

Experimenteller Aufbau

Für das 2D-Korrelationsexperiment wird der $Pr^{3+}:YAlO_3$ Kristall (Dotierungsgrad 0.75 %) in dem Heliumflusskryostaten auf eine Temperatur von 3 K gekühlt. Der experimentelle optische Aufbau entspricht dem im Kapitel 3.4 dargestellten Aufbau, wobei der AOM hinter der Probe entfernt wird.

Das Laserlicht wird auf einen Strahldurchmesser von $100 \mu\text{m}$ in der Probe fokussiert und innerhalb von 25 s linear über einen Frequenzbereich von 2 GHz verfahren. Dadurch kann das Pulsprogramm nach einer Wartezeit von 200 ms wiederholt werden. Der Laserstrahl ist dabei in jeder Messung mit Ionen in Resonanz, die sich im thermischen Gleichgewicht befinden. Das Ramanfeld und das Detektionsfeld werden mit einem AC-gekoppelten Eigenbauphotodetektor detektiert. Die verwendete Intensität eines Pumpimpulses beträgt $1.5 \text{ MW}/\text{m}^2$ und die des Detektionsimpulses $16 \text{ kW}/\text{m}^2$. Höhere Detektionsleistungen führen zu einer Sättigung des Photodetektors. Die Länge

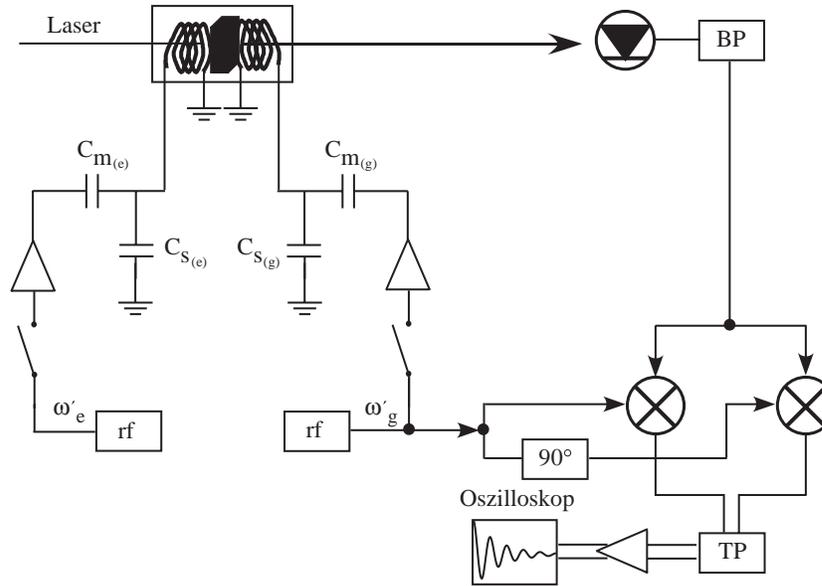


ABBILDUNG 4.7: Experimenteller Aufbau: BP bezeichnet einen Bandpassfilter (3-10 MHz), TP einen Tiefpassfilter (1.5 MHz), rf sind zwei Radiofrequenzgeneratoren, die die Radiofrequenzen ω'_g und ω'_e produzieren. 90° ist eine $\frac{\pi}{2}$ -Phasenverzögerung. Punkte repräsentieren Leistungsteiler.

für einen optischen π -Puls beträgt 500 ns. Das Laserlicht ist in dem Experiment horizontal polarisiert und hat eine Wellenlänge von 610.7 nm.

Der Kristall befindet sich zwischen zwei Radiofrequenzspulen. Für jede Spule wird ein Einresonanz-Schwingkreis verwendet, dessen Resonanzfrequenz bei 1.1 bzw. bei 6.58 MHz lag. Eine detaillierte Beschreibung des Radiofrequenz-Anregungs-Aufbaus mit Einresonanz-Schwingkreisen befindet sich im Kapitel 1.3.

Da das gyromagnetische Verhältnis (γ_x) entlang der Einstrahlachse im angeregten Zustand kleiner als im Grundzustand ist, wird für die Anregung des 1D_2 -Zustandes eine größere Feldstärke benötigt, damit beispielsweise ein π -Puls in beiden elektronischen Zuständen eine ähnliche Pulslänge besitzt. Das Radiofrequenzfeld hat eine Amplitude von ungefähr 28 G für die Anregung der Kernspinübergänge im Grundzustand; im angeregten Zustand werden 65 G verwendet. Die beiden Radiofrequenzfelder werden mit zwei unabhängigen DDS produziert und mit zwei Verstärkern verstärkt, bevor sie in das Probensystem eingestrahlt werden. Für das Radiofrequenzfeld im angeregten Zustand wird die Radiofrequenz mit dem Verstärkermodul Agilent Modul 170F und für den Grundzustand mit dem Verstärker ENI 350L verstärkt.

Das detektierte Raman-Heterodyn-Signal wird phasensensitiv mit ω'_g demoduliert, tiefpassgefiltert und verstärkt (Krohn-Hite 3940). Für die Da-

tenaufnahme ist ein digitales Speicheroszilloskop (LeCroy 9310A) zuständig. Das in dem Experiment verwendete externe Magnetfeld hat eine Stärke von 7.2 mT. Seine Ausrichtung ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Radiofrequenz-Pulslänge

Die $\frac{\pi}{2}$ -Radiofrequenz-Pulslänge wird für die Kernspinübergänge im $^3\text{H}_4$ - bzw. $^1\text{D}_2$ -Zustand in gepulsten Raman-Heterodyn-Experimenten bestimmt. Dauerstrahlexperimente zeigen, dass die $|\pm\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |\pm\frac{3}{2}\rangle$ Kernspinübergänge in den beiden elektronischen Zuständen die größten Ramansignale liefern. Die Kernspinkohärenz dieser Übergänge ist deshalb größer als die der $|\pm\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |\pm\frac{5}{2}\rangle$ und $|\pm\frac{3}{2}\rangle \leftrightarrow |\pm\frac{5}{2}\rangle$ Übergänge, welches die magnetischen Übergangsmatrixelemente für diese Kernspinübergänge bestätigen. Da der $|\pm\frac{3}{2}\rangle \leftrightarrow |\pm\frac{1}{2}\rangle$ Übergang innerhalb der $|\pm\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |\pm\frac{3}{2}\rangle$ Kernspinübergänge ein grosses magnetisches Übergangsmatrixelement besitzt, wird dieser für die gepulsten Experimente verwendet.

Für die Messung der Radiofrequenz-Pulslänge wird ein optischer π -Laserpuls, gefolgt von einem Radiofrequenzpuls variabler Länge, eingestrahlt. Die Kernspinkohärenz wird nach dem Ende des Radiofrequenzpulses mit einem schwachen optischen Detektionspuls als FID heterodyndetektiert. Das mit dem Eigenbauphotodetektor detektierte Signal wird mit der eingestrahnten Radiofrequenz phasensensitiv demoduliert. Der Versuchsaufbau entspricht dem im Korrelationsexperiment verwendeten Aufbau. Alle Versuchsparameter, bis auf die Länge für den Radiofrequenzpuls, werden beibehalten. Es wird die Länge des Radiofrequenzpulses in einem Bereich von 0.2 μs bis 20 μs in 0.1 μs variiert und die Abhängigkeit der Amplitude des fouriertransformierten FIDs von der Pulslänge bestimmt. Für den bei 6.6 MHz liegenden Übergang im Grundzustand ergibt sich eine $\frac{\pi}{2}$ -Pulslänge von ungefähr 2.5 μs . Bei dem nahe 1.08 MHz liegenden Übergang im angeregten Zustand wird eine Pulslänge von 2.6 μs gemessen. Dies entspricht einer Rabifrequenz von 100 bzw. 96 kHz für den Übergang im elektronischen Grund- bzw. angeregten Zustand.

Korrelation von Kernspinübergängen zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen

Die Korrelation zwischen Kernspinübergängen des Grund- und des elektronisch angeregten Zustandes kann für den Fall idealer Pulse mit der Pulssequenz in Abbildung 4.5 gemessen werden. In der Realität führen Nicht-Resonanzeffekte und unterschiedliche Übergangsmatrixelemente zu zusätzlichen ungewollten Signalbeiträgen. Diese Beiträge kommen beispielsweise durch unbeeinflusste Populationen und Kohärenzen am Ende eines nicht idealen Pulses zustande und beinhalten keine Information über die Korrelation der Kernspinübergänge der beiden elektronischen Zustände. Um diese zu eliminieren, werden vier Korrelationsexperimente mit gleichen Pulssequenzen aber

verschiedenen Phasen für die Radiofrequenzpulse durchgeführt. Die Phasen der Radiofrequenzpulse sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

e	e	g	Demodulation
x	x	x	x
\bar{x}	x	\bar{x}	x
x	y	y	x
\bar{x}	y	\bar{y}	x

TABELLE 4.2: Phasen für die Radiofrequenzpulse aus Abbildung 4.5 im angeregten Zustand (e), im Grundzustand (g) und der Demodulation im 2D-Korrelationsexperiment.

Für jeden Zeitschritt von t_1 werden viermal 80 Aufnahmen gemessen und gemittelt. Die experimentellen 2D-Korrelationsspektren werden durch Erhöhung der Zeitkonstante t_1 von 1 bis 128 μs in 0.5 μs Schritten gemessen. Die FIDs werden bezüglich der Zeitachsen t_1 und t_2 fouriertransformiert, um das experimentelle 2D-Spektrum in Abbildung 4.8 zu erhalten.

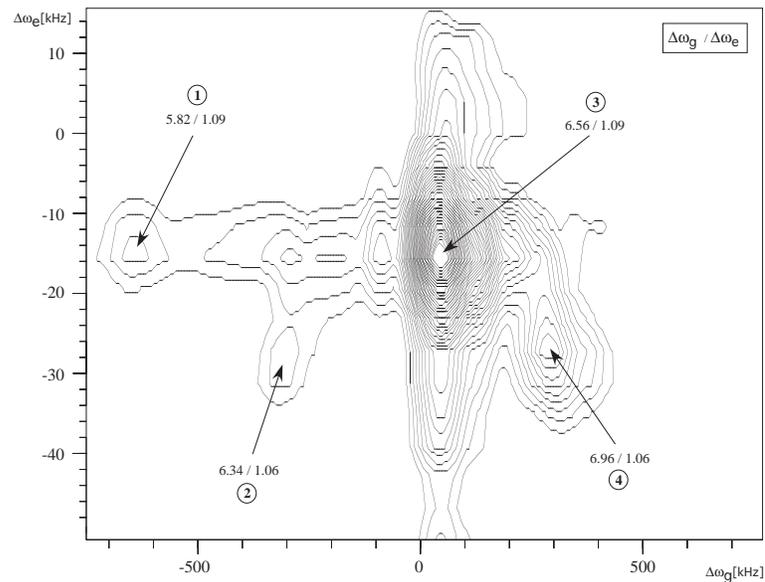


ABBILDUNG 4.8: Experimentelles Korrelationsspektrum unter der Verwendung einer Anregungsfrequenz von 6.58 MHz für den Grund- und 1.12 MHz für den angeregten Zustand. Die Nummerierung der Übergänge ist dieselbe wie im theoretischen Spektrum in Abbildung 4.6.

Die horizontale Achse repräsentiert die Präzessionsfrequenz $\Delta\omega_g$ für den Grundzustand und die vertikale Achse die Präzessionsfrequenz $\Delta\omega_e$ für den

elektronisch angeregten Zustand. Es treten Resonanzlinien im 2D-Spektrum an den Positionen $(\Delta\omega_g, \Delta\omega_e)$ auf, wenn die am Signal beteiligten Kernspinübergänge der beiden elektronischen Zustände einer Einbaulage angehören.

In dem durchgeführten Experiment ist es nicht möglich, die volle spektrale Breite von 3 MHz im Grundzustand und 0.8 MHz im angeregten Zustand in einem einzelnen Experiment mit den eingestrahlt Radiofrequenzpulsen anzuregen. Daher werden vier Experimente unter Einstrahlung unterschiedlicher Radiofrequenzen durchgeführt. Es werden zwei zusätzliche Schwingkreise für die Anregung von Kernspinübergängen im Grund- und im angeregten Zustand konstruiert. Die Resonanzfrequenz des zusätzlichen Schwingkreises für den Grundzustand liegt bei 7.50 MHz; die für den angeregten Zustand bei 0.85 MHz. In gepulsten Raman-Heterodyn-Experimenten wurde die $\frac{\pi}{2}$ -Pulsängen bestimmt. Die Pulsänge liegt für die Kernspinübergänge nahe 7.22 bzw. 0.81 MHz bei ungefähr $3.5 \mu\text{s}$.

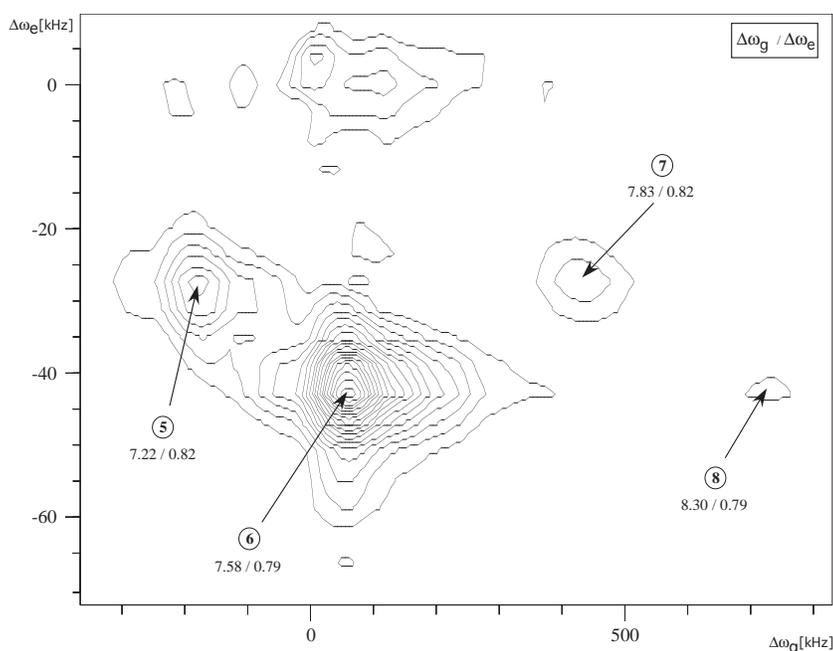


ABBILDUNG 4.9: Experimentelles Korrelationsspektrum unter der Verwendung einer Anregungsfrequenz von 7.50 MHz für den Grund- und 0.85 MHz für den angeregten Zustand. Die Nummerierung der Übergänge ist dieselbe wie im theoretischen Spektrum in Abbildung 4.6.

Abbildung 4.9 zeigt ein experimentelles 2D-Spektrum, welches unter Einstrahlung einer Anregungsfrequenz von 7.50 MHz und 0.85 MHz gemessen wurde. Linienpositionen, welche das experimentelle und das theoretische Spektrum gemeinsam haben, wurden in beiden Spektren nummeriert. Die in dem theoretischen Spektrum eingekreisten Linienpositionen deuten Über-

gänge an, welche in den vier experimentellen 2D-Spektren gefunden wurden. Aus dem Vergleich der vier experimentellen Spektren mit den theoretischen geht hervor, dass die Einbaulagen 1g und 1e sowie 2g und 2e einer Einbaulage angehören.

Die in Kapitel 4.2 bestimmten Ramanspektren in den Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigten positive sowie negative Ramansignalamplituden. Die Korrelationsmessungen zeigen, dass die Resonanzlinien mit gleichem Vorzeichen in beiden Zuständen zu einer Einbaulage gehören.

4.3.2 Doppel-RF-Experimente

Bei der Entstehung eines Ramansignals sind zwei elektronische und ein Hyperfeinübergang beteiligt. Um ein Ramansignal detektieren zu können, müssen die entsprechenden optischen und magnetischen Übergangsmatrixelemente von Null verschieden sein. Bei hoher Kristallsymmetrie, beispielsweise axialer Symmetrie, sind nur optische Übergänge mit $\Delta m_I = 0$ erlaubt. In diesem Fall ist einer der beteiligten elektronischen Übergänge, die zur Entstehung des Ramansignals beitragen, verboten und das Ramansignal ist nicht detektierbar.

In $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ sind alle optischen Übergänge schwach erlaubt, da die niedrige Kristallsymmetrie zu einer Vermischung der Wellenfunktionen der atomaren Eigenzustände führt. Die mit $|\pm \frac{i}{2}\rangle$ benannten Zustände sind keine reinen Eigenzustände von I_z , sondern stellen eine Linearkombination der Eigenzustände von I_z dar. Dadurch sind auch Übergänge schwach erlaubt, die im freien Atom verboten sind [11,31].

In dem Doppel-RF-Experiment wird ein zusätzliches Radiofrequenzfeld in den angeregten Zustand eingestrahlt [95] (Abbildung 4.10). Dieses kann die Ein-RF-Ramankohärenz in einen weiteren optischen Übergang mit endlicher Übergangswahrscheinlichkeit transferieren. Für die theoretische Beschreibung wird ein Modellsystem mit zwei Kernspinzuständen im elektronischen Grundzustand ($|1\rangle, |2\rangle$) und zwei im elektronisch angeregten Zustand ($|3\rangle, |4\rangle$) betrachtet, welche durch optische Übergänge verbunden sind. Es wird die Doppel-RF-Ramankohärenz und die daraus entstehende relative Signalhöhe des heterodyndetektierten Ramansignals berechnet.

Damit eine Doppel-RF-Ramankohärenz entstehen kann, müssen alle drei Felder mit den anzuregenden Übergängen resonant sein und kontinuierlich oder gepulst eingestrahlt werden. Da mit der kontinuierlichen Einstrahlung der Felder bei $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ keine Doppel-RF-Ramankohärenz gefunden worden ist, werden die Felder gepulst eingestrahlt. Die Ramankohärenz kann beispielsweise mit der Pulssequenz angeregt werden, die in Abbildung 4.11 dargestellt ist. Neben der zeitlichen Abfolge der Pulse zeigt die Abbildung die in dem Vierniveausystem (4NVS) vorhandenen Kohärenzen zwischen den Zuständen für drei ausgewählte Zeitpunkte, wobei ideale Pulse angenommen werden:

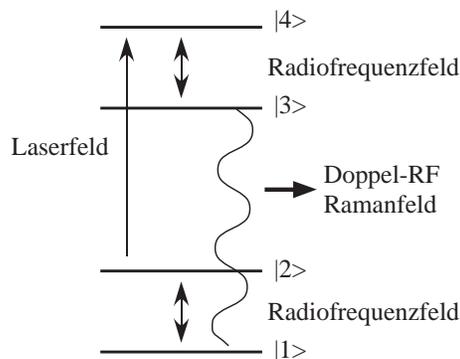


ABBILDUNG 4.10: Modellsystem zur Berechnung des kohärenten Ramansignals für das Doppel-RF-Experiment. Das Laserfeld ist mit dem Übergang $|2\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ resonant und die Radiofrequenzfelder mit den Übergängen $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ und $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$.

Ein optischer π -Puls transportiert die Population vollständig aus dem Spin-zustand $|2\rangle$ in ein Niveau im angeregten Zustand $|4\rangle$. Die Einstrahlung eines Radiofrequenzpulses, welcher mit dem Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ resonant ist, erzeugt eine Kohärenz zwischen den Spinzuständen im elektronischen Grundzustand (Zeitpunkt ①). Im Idealfall handelt es sich bei diesem Puls um einen $\beta_{12} = \frac{\pi}{2}$ -Puls. Anschließend wird erneut ein optischer π -Puls eingestrahlt. Es entstehen die Ein-RF-Ramankohärenzen in dem optischen Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ (Zeitpunkt ②). Aus dieser Kohärenz kann ein Ramanfeld entstehen (Formeln 4.3-4.7), wenn der optische Ramanübergang ein von Null verschiedenes Übergangsmatrixelement $\vec{\mu}_{14}$ besitzt. Für einen verbotenen optischen Übergang ist die Ein-RF-Ramankohärenz in einem konventionellen Raman-Heterodyn-Experiment nicht detektierbar.

Ein zweiter idealer Radiofrequenzpuls, der in den Übergang $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ eingestrahlt wird, überträgt die Ein-RF-Ramankohärenz aus dem Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ in den Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ (Zeitpunkt ③). Der Kohärenztransfer ist maximal, wenn der eingestrahlte Puls im Übergang $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ einem π -Puls entspricht. Die Kohärenz im Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ wird als Doppel-RF-Ramankohärenz bezeichnet, da sie durch die Einstrahlung von zwei Radiofrequenzfeldern entsteht.

Diese Kohärenz entspricht analog zu der Ein-RF-Ramankohärenz einem optischen Dipolmoment, wodurch ein elektrisches Ramanfeld entsteht. Die anschließende Heterodyn-Detektion des FIDs geschieht mit einem schwachen Laserpuls. Da der Detektionsübergang und der Doppel-RF-Ramanübergang keine gemeinsamen Niveaus besitzen, wird das Detektionsfeld nur zur Heterodyn-Detektion verwendet. Das Ramanfeld ist relativ zu dem eingestrahlteten Laserfeld um die Differenzfrequenz der Kernspinübergänge in den beiden elektronischen Zuständen verschoben.

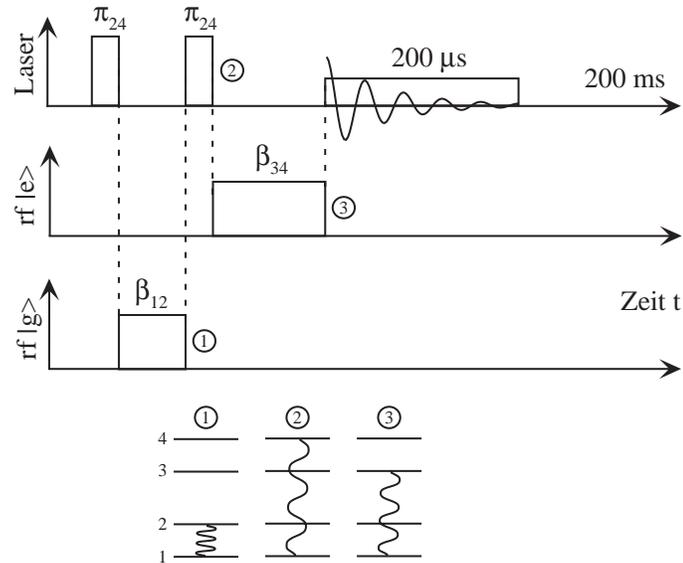


ABBILDUNG 4.11: Zeitliche Abfolge der beiden Radiofrequenz- und Laserpulse. Der oberste Zeitstrahl zeigt die eingestrahlenen Laserpulse und der mittlere den Radiofrequenzpuls, welcher mit den $m_I = \pm\frac{1}{2} \leftrightarrow \pm\frac{3}{2}$ Übergängen im angeregten Zustand resonant ist. Der unterste zeigt den Radiofrequenzpuls, welcher an die $m_I = \pm\frac{1}{2} \leftrightarrow \pm\frac{3}{2}$ Übergänge im Grundzustand koppelt. Die Doppel-RF-Kohärenz wird mit einem schwachen Laserpuls in einem Raman-Heterodyn-Experiment detektiert. Die Zeichnungen unter der Pulssequenz zeigen die Energieniveaustruktur und existierende Kohärenzen an drei ausgewählten Zeitpunkten während der Pulssequenz.

In dem nachfolgenden Abschnitt wird das Doppel-RF-Ramansignal in einem Raman-Heterodyn-Experiment gemessen und berechnet. Da die Berechnung des Ein-RF-Ramansignals einen Teil der Doppel-RF-Ramanberechnung darstellt, wird dieses zusätzlich in einem Abschnitt theoretisch bestimmt. Die Messung des Ein-RF-Ramansignals ist wichtig, da mit diesem die genauen Frequenzpositionen der verschiedenen magnetischen Spinübergänge bestimmt werden können. Diese werden für die Analyse des Doppel-RF-Ramansignals benötigt.

Theoretische Beschreibung

Die Auswirkungen der eingestrahlenen Radiofrequenz- und Laserfelder auf die Populationen und Kohärenzen des 4NVS können durch die optischen Blochgleichungen beschrieben werden, welche um die phänomenologischen Relaxationsraten erweitert werden. Nach der Durchführung der *Rotating Wave Approximation* wird die Dynamik des Systems durch 16 linear abhängige Differentialgleichungen erster Ordnung beschrieben. Die Doppel-RF-

Ramankohärenz kann durch numerische Integration der Differentialgleichungen bzw. in einer Störungsrechnung berechnet werden.

Die Doppel-RF-Kohärenz kann analytisch berechnet werden, wenn die Pulse im Vergleich zu den Relaxationszeiten kurz sind. Dieser Fall liegt in dem durchgeführten Experiment vor. Die Länge eines optischen π -Pulses beträgt 500 ns und die der $\frac{\pi}{2}$ -Radiofrequenzpulse lag bei 2.5 μ s. Ohne externe statische Magnetfelder liegt die transversale optische Relaxationszeit im Bereich von 35 μ s [23, 37] und mit externen Feldern (8.0 mT) bei 75 μ s [23, 37, 38]. Die magnetischen transversalen Relaxationszeiten sind eine Ordnung größer als die optischen, wodurch sie den Zerfall der optischen Ramankohärenzen während des Detektionsprozesses nur geringfügig beeinflussen und für die Berechnung Doppel-RF-Kohärenz vernachlässigt werden können. Alle Wechselwirkungen des 4NVS während der Pulsdauer, bis auf die mit dem eingestrahlten elektromagnetischen Feld, werden vernachlässigt. Für jede Einstrahlung kann von einem isolierten 2NVS ausgegangen werden; ähnlich wie es in der Photonechospektroskopie in Kapitel 3 geschehen ist. In diesem Fall ist eine analytische Berechnung des Signals auf der Grundlage der Algebra von Wokaun [9] möglich. Für jedes 2NVS können die Spinoperatoren $\hat{S}_{x,y,z}$ und der Einheitsoperator $\hat{1}$ definiert werden (Kapitel 1.1.4). Die Auswirkungen der Pulse werden in der Blochsphäre durch Rotationsoperatoren beschrieben. Alle in diesem Kapitel vorgestellten Rechnungen werden im rotierenden Koordinatensystem des während der Einstrahlung verwendeten Pseudospin $\frac{1}{2}$ -Systems durchgeführt.

Abbildung 4.11 veranschaulicht die zeitliche Abfolge der Laser- und Radiofrequenzpulse in dem Doppel-RF-Experiment. Wie in den vorhergehenden Pulsexperimenten wird davon ausgegangen, dass es sich bei den Pulsen um ‘harte’ Pulse handelt. Die optischen Pulse werden als ideale resonante π -Pulse angesehen, die die Population bzw. Kohärenz vollständig von einem elektronischen Zustand bzw. Übergang in einen anderen transferieren. Ortsabhängige Anregungsprofile für das Laserfeld und das Radiofrequenzfeld werden vernachlässigt. Da die Hyperfeinzustände in dem angelegten externen statischen Magnetfeld aufspalten und die Hyperfeinübergänge unterschiedliche Frequenzpositionen im Ramanspektrum besitzen (Abbildung 4.3 und 4.4), werden Nicht-Resonanzeffekte für die Radiofrequenzpulse in Betracht gezogen.

Der erste Laserpuls ist ein resonanter π_x -Puls, der die Population aus dem Grundzustand $|2\rangle$ in den angeregten Zustand $|3\rangle$ transferiert. Nach dem Laserpuls wird der spurlose Anteil des Dichteoperators für den Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ durch

$$\hat{\rho}_0 = \hat{S}_z^{12}. \quad (4.18)$$

bestimmt. Die Operatorkomponente, welche für diesen Übergang proportional zu dem Einheitsoperator ist, kann vernachlässigt werden, da sie nicht zum Doppel-RF-Ramansignal beiträgt. Die am Ende des Pulses im ange-

regten Zustand vorhandene Population wird für die weitere Analyse nicht betrachtet, da sie durch nachfolgende Pulse zurück in den Grundzustand transferiert wird und nicht zum Signal beiträgt. Ein Radiofrequenzpuls, welcher mit dem Kernspinübergang $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ resonant ist, wandelt die Populationsdifferenz in eine Kohärenz (transversale Magnetisierung) innerhalb des ${}^3\text{H}_4$ -Zustandes um. Nach dem Puls wird die Kohärenz zwischen den beiden Kernspinzuständen durch folgenden Dichteoperator beschrieben:

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_1 &= \hat{R}_x^{12}(\beta_{12}) \hat{\rho}_0 \hat{R}_x^{12}(-\beta_{12}) \\ &= A \hat{S}_x^{12} + B \hat{S}_y^{12},\end{aligned}\tag{4.19}$$

mit

$$\begin{aligned}A &= (1 - \cos \beta_{12}) \sin \theta_{12} \cos \theta_{12} \\ B &= \sin \beta_{12} \sin \theta_{12}\end{aligned}$$

wobei der Flipwinkel durch $\beta_{12} = \chi_{12(\text{eff})} \cdot t_1 = \sqrt{\Delta\omega_{12}^2 + \chi_{12}^2} \cdot t_1$ gegeben ist. Die Nutationsfrequenz des magnetischen Feldes wird über $\chi_{12} = \frac{\mu_m B}{\hbar}$ berechnet, wobei μ_m das magnetische Übergangsmatrixelement und B die Amplitude des eingestrahlten Radiofrequenzfeldes darstellen. t_1 bezeichnet die Pulslänge des Radiofrequenzpulses im Grundzustand. Die Verstimmung zwischen dem eingestrahlten Radiofrequenzfeld (Anregungsfrequenz ω'_g) und der Resonanzfrequenz des Hyperfeinübergangs (ω_{12}) wird mit $\Delta\omega_{12} = \omega_{12} - \omega'_g$ bezeichnet. Die Rotationsachse von nicht-resonant angeregten Ionen schließt mit der z-Achse des Pseudospinhauptachsensystems den Winkel

$$\theta_{12} = \arctan\left(\frac{\chi_{12}}{\Delta\omega_{12}}\right)$$

ein.

Ein-RF-Ramansignal

Mit einem schwachen Detektionsfeld, das mit dem Übergang $|2\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ resonant ist, kann die Kohärenz zwischen den beiden Kernspinzuständen in einem optischen Raman-Heterodyn-Experiment bestimmt werden [86]. Damit ein kohärentes Ramanfeld in dem optischen Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ entstehen kann, muss dieser eine endliche Übergangswahrscheinlichkeit besitzen.

Das optische Detektionsfeld bewirkt während der Einstrahlzeit einen kontinuierlichen Austausch der Kohärenz zwischen den Übergängen $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ und $|1\rangle \leftrightarrow |4\rangle$. Dadurch ist der detektierte Raman-FID mit der Austauschfrequenz zwischen diesen beiden Zuständen moduliert. Die Modulationsfrequenz liegt in einem Bereich von ungefähr 50 kHz, welches zu einer Verbreiterung der Resonanzlinien in dem experimentellen Spektrum führt.

Das Ramanfeld und das Detektionsfeld werden mit einem Photodetektor in einem Heterodyn-Experiment detektiert und anschließend phasensensitiv mit der eingestrahlten Radiofrequenz demoduliert. Das demodulierte Ein-RF-Ramansignal des Grundzustandes wird durch

$$s(t) \sim (A - iB) e^{-i\Delta\omega_g t} e^{-t/T_{2m}^*} \quad (4.20)$$

beschrieben. Das Ramansignal zerfällt proportional zu der magnetischen transversalen Relaxationszeit T_{2m}^* . Die Präzessionsfrequenz $\Delta\omega_g$ wird durch die Differenz zwischen der Zeemanfrequenzen des Kernspins im Grundzustand ω_g und der Frequenz des angelegten Radiofrequenzfeldes ω'_g bestimmt. Die Zeemanfrequenz der Kernspinübergänge im Grundzustand unterscheiden sich aufgrund des angelegten externen statischen Magnetfeldes. Eine Fouriertransformation des Signals ergibt das Ramanspektrum.

Die Formel 4.20 ist auch für die Berechnung des Ein-RF-Ramansignals verwendbar, welches durch eine Kernspinkohärenz im elektronisch angeregten Zustand gebildet wird. Dazu muss der erste eingestrahlte Radiofrequenzpuls resonant mit einem Hyperfeinübergang im 1D_2 -Zustand sein.

Doppel-RF-Ramansignal

Die Kernspinkohärenz aus Formel 4.19 kann nicht detektiert werden, wenn der optische Ein-RF-Ramanübergang verboten ist. Die Einstrahlung weiterer Pulse kann die Übertragung der Ein-RF-Ramankohärenz aus diesem optischen Übergang in einen weiteren optischen Übergang bewirken (Abbildung 4.11). Anstatt eines Detektionspulses wird ein idealer π_x -Laserpuls verwendet, welcher resonant an den Übergang $|2\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ koppelt. Dieser transferiert die Kernspinkohärenz in den optischen Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |4\rangle$. Nach dem Laserpuls wird der Dichteoperator wie folgt beschrieben:

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_2 &= \hat{R}_x^{24}(\pi) \hat{\rho}_1 \hat{R}_x^{24}(-\pi) \\ &= B \hat{S}_x^{14} - A \hat{S}_y^{14} \end{aligned} \quad (4.21)$$

Ein Radiofrequenzpuls, welcher mit dem Kernspinübergang im angeregten Zustand resonant ist, überträgt einen Teil der optischen Ramankohärenz von $|1\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ nach $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$. Der spurlose Teil des Dichteoperators, welcher die Doppel-RF-Ramankohärenz in dem Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ beschreibt, ist durch

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_3 &= \hat{R}_x^{34}(\beta_{34}) \hat{\rho}_2 \hat{R}_x^{34}(-\beta_{34}) \\ &= C \cdot [A \hat{S}_x^{13} + B \hat{S}_y^{13}] \end{aligned} \quad (4.22)$$

mit

$$C = -2 \sin \frac{\theta_{34}}{2} \cos \frac{\theta_{34}}{2} \sin \frac{\beta_{34}}{2}$$

gegeben. Die Definitionen des Flipwinkels β_{34} und des Winkels θ_{34} entsprechen den Definitionen aus der Beschreibung des Ein-RF-Ramansignals.

Wenn der Übergang eine endliche Übergangswahrscheinlichkeit besitzt, entsteht aus der Kohärenz ein Ramanfeld (Formeln 4.3-4.7). Die zeitliche Entwicklung der Doppel-RF-Ramankohärenz wird durch ein schwaches optisches Detektionsfeld gemessen. Das Signal wird phasensensitiv mit der Differenz zwischen den Anregungsfrequenzen für den Grund- und den angeregten Zustand gemessen:

$$s(t) \sim C(B + iA) e^{-t/T_2^*} e^{-i\Delta\omega_{ge}t} \quad (4.23)$$

Die Präzessionsfrequenz $\Delta\omega_{ge}$ wird durch die Differenz der Zeemanfrequenzen der Kernspinübergänge in den beiden elektronischen Zuständen ($\omega_g - \omega_e$) und der Differenzfrequenz der im Grund- und angeregten Zustand eingestrahlten Radiofrequenzfelder ($\omega'_g - \omega'_e$) bestimmt. Damit eine Kohärenz im Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ entstehen kann, müssen die bei der Signalentstehung beteiligten Hyperfeinübergänge zu derselben Einbaulage gehören. Die optische Detektion beeinflusst die Doppel-RF-Ramankohärenz nicht, wodurch die Kohärenz mit der optischen transversalen Relaxationszeit T_2 zerfällt. Eine Fouriertransformation des Ramansignals ergibt das Ramanspektrum.

Experimenteller Aufbau

Bis auf wenige Ausnahmen werden alle Versuchsparameter (Laserfeld- / Radiofrequenzleistung, Pulslängen, Verfahren des Laserfeldes, u.s.w.) des Korrelationsexperimentes aus Kapitel 4.3.1 beibehalten. Die beiden verwendeten Schwingkreise besitzen eine Resonanzfrequenz von $\omega'_g = 6.58$ MHz bzw. $\omega'_e = 1.12$ MHz. Ohne die Verwendung von Schwingkreisen ist die Messung der Doppel-RF-Ramankohärenz nicht möglich, da der in den angeregten Zustand eingestrahlte Radiofrequenzpuls im Vergleich zu der optischen transversalen Relaxationszeit kurz sein muss. Durch die Schwingkreise liegen die $\frac{\pi}{2}$ -Pulslängen für die Kernspinübergänge nahe 6.58 und 1.12 MHz bei ungefähr $2.5 \mu\text{s} \ll T_2$. Um das Signal-zu-Rauschverhältnis zu verbessern, wurde über 2000 Messungen gemittelt.

Die Messungen der Ein-RF-Ramansignale der $m_I = \pm\frac{1}{2} \leftrightarrow \pm\frac{3}{2}$ Übergänge und des Doppel-RF-Ramansignals unterscheiden sich in dem verwendeten Demodulationsaufbau und der Pulssequenz:

Für die Messung der Ein-RF-Ramansignale des Grund- bzw. angeregten Zustandes wird der experimentelle Aufbau aus Abbildung 4.7 verwendet. Dieser demoduliert das detektierte Ramansignal phasensensitiv mit der eingestrahlten Radiofrequenz.

Während für die Messung des Ein-RF-Ramansignals ein optischer π -Puls (500 ns), ein Radiofrequenzpuls und ein Detektionspuls eingestrahlt werden, wird für das Doppel-RF-Ramansignal die Pulssequenz aus Abbildung 4.11 verwendet.

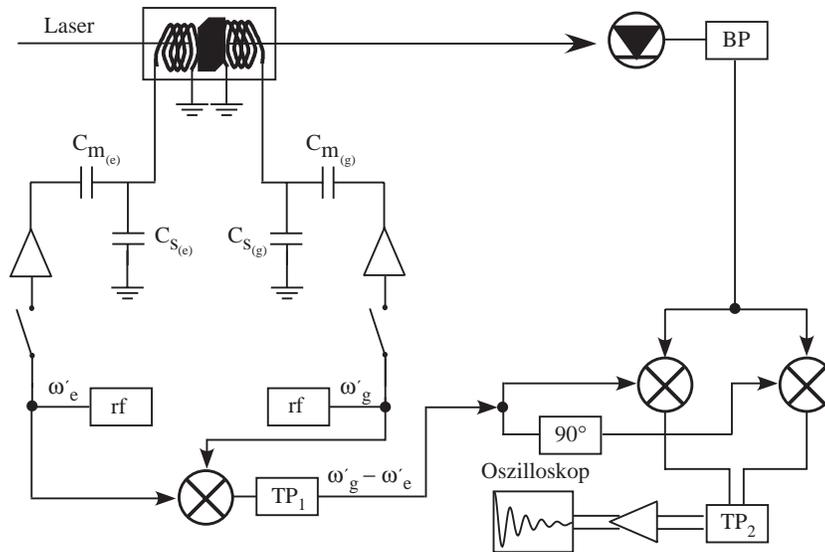


ABBILDUNG 4.12: Experimenteller Aufbau: BP bezeichnet ein Bandpassfilter (3-10 MHz), $TP_{1,2}$ Tiefpassfilter (7.5, 1.5 MHz), rf die beiden Radiofrequenzgeneratoren, welche die beiden eingestrahnten Radiofrequenzfelder ω'_g und ω'_e produzieren und 90° eine $\frac{\pi}{2}$ -Phasenverzögerung. Punkte stellen Leistungsteiler dar.

Der experimentelle Aufbau für die Bestimmung des Doppel-RF-Ramansignals in Abbildung 4.12 unterscheidet sich von dem in Abbildung 4.7 dargestellten Aufbau in dem Demodulations- bzw. Detektionszweig:

Das Doppel-RF-Ramansignal wird nach Bandpassfilterung (3-10 MHz) mit der Differenzfrequenz zwischen den beiden eingestrahnten Anregungsfrequenzen phasensensitiv demoduliert, tiefpassgefiltert (1.5 MHz) und anschließend um 20 dB (Krohn-Hite 3940) verstärkt. Für die Demodulation werden die beiden Radiofrequenzfelder (ω'_g , ω'_e) mit einem Leistungsteiler geteilt und miteinander gemischt. Hinter dem Mischer (Mini-Circuits ZAD-3) treten die Summen- und die Differenzfrequenz der beiden Anregungsfrequenzen und zu einem kleinen Teil die Anregungsfrequenzen selbst auf. Ein Tiefpass mit einer Grenzfrequenz von ungefähr 6 MHz lässt nur $\omega'_g - \omega'_e$ passieren, wodurch das mit dem Photodetektor gemessene Ramansignal mit $\omega'_g - \omega'_e = 5.46$ MHz demoduliert wird. Es wurde darauf geachtet, dass die Anregungsfrequenz für den Grundzustand (6.58 MHz) nicht hinter dem Tiefpass auftritt. Das Amplitudenverhältnis der Demodulationssignale bei $\omega'_g - \omega'_e : \omega'_g$ liegt bei 2300 : 1. Dadurch wird gewährleistet, dass das detektierte Ramansignal nur mit $\omega'_g - \omega'_e$ demoduliert wird. Ansonsten würden zusätzlich Signalanteile der Ein-RF-Ramankohärenz des Grundzustandes im Spektrum auftreten.

Ein-RF-Ramansignale

Die Ein-RF-Ramanspektren werden für die $m_I = \pm\frac{1}{2} \leftrightarrow \pm\frac{3}{2}$ Übergänge im $^3\text{H}_4$ - und $^1\text{D}_2$ -Zustand mit der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Pulssequenz gemessen. Die Ramansignale werden phasensensitiv mit der Frequenz ω'_g für den elektronischen Grundzustand und mit ω'_e für den elektronisch angeregten Zustand demoduliert. Die Hyperfeinübergänge der beiden Einbaulagen spalten in dem 7.2 mT starken Magnetfeld auf, so dass in den Ramanspektren je acht Ramansignale mit verschiedenen Präzessionsfrequenzen $\Delta\omega_i$ ($i = g, e$) der beiden elektronischen Zustände auftreten können.

Abbildung 4.13 zeigt das mit der Formel 4.20 berechnete und das für die Kernspinübergänge um 7.1 MHz experimentell bestimmte Ramanspektrum.

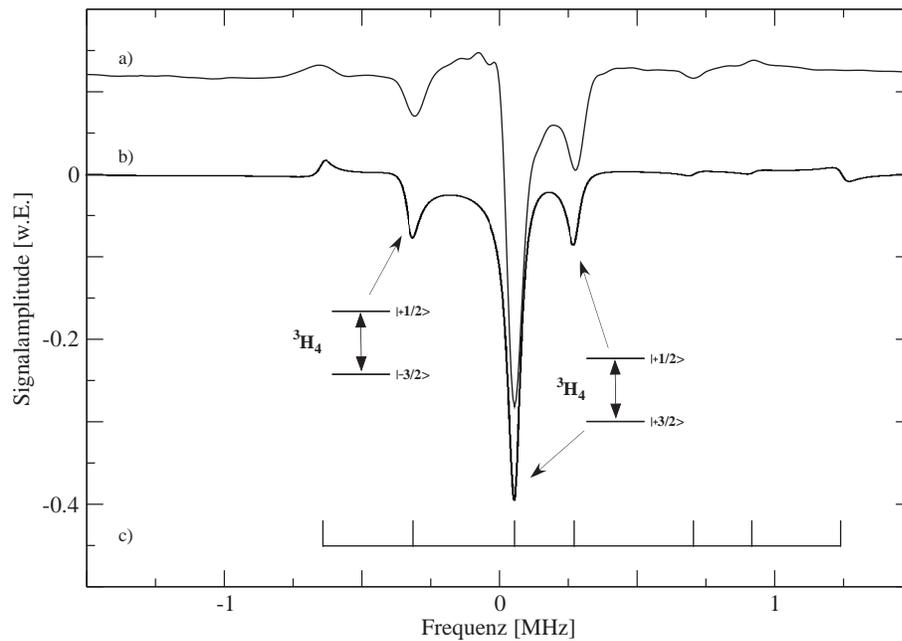


ABBILDUNG 4.13: a) Absorptiver Anteil des experimentellen Raman-Heterodyn-Spektroms für die $^3\text{H}_4$ $m_I = \pm\frac{1}{2} \leftrightarrow \pm\frac{3}{2}$ Übergänge von $\text{Pr}^{3+}:\text{YAIO}_3$ bei 3 K. b) zeigt das berechnete Ein-RF-Ramanspektrum nach Formel 4.20. Das Strichspektrum in c) deutet sieben der acht Linienpositionen der Hyperfeinübergänge an. Die kleinen Abbildungen zeigen die in dem Niveausystem angeregten Hyperfeinübergänge für die im Spektrum am stärksten vorhandenen Resonanzlinien.

Für die Berechnung des theoretischen Ein-RF-Ramanspektroms werden die experimentell bestimmten Präzessionsfrequenzen ω_g verwendet.

Die Präzessionsfrequenz bestimmt die Frequenz der Ramansignale im FID und geht in die Berechnung des Flipwinkels β_{ij} und des Winkels θ_{ij} ein. Durch die Anwesenheit des Magnetfeldes spalten die magnetischen Hyperfeinübergänge auf und ändern ihre Übergangswahrscheinlichkeiten. Übergän-

ge, welche in Abwesenheit eines Magnetfeldes nicht vorhanden sind, können mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit auftreten. Die magnetischen Übergangsmatrixelemente (Tabelle 4.3) beeinflussen die Winkel β_{ij} und θ_{ij} über die Nutationsfrequenz:

$$\chi'_{ij} = \chi \cdot \langle \psi_i | I_x | \psi_j \rangle. \quad (4.24)$$

Die Matrixelemente wurden für die beiden elektronischen Zustände für ein 7.2 mT starkes Magnetfeld berechnet und sind in den Tabellen 4.3 und 4.4 angegeben:

Einbaulage	1g		2g	
	$ +3/2\rangle$	$ -3/2\rangle$	$ +3/2\rangle$	$ -3/2\rangle$
$ +1/2\rangle$	1.26	0.743	1.372	0.442
$ -1/2\rangle$	0.658	1.213	0.371	-1.353

TABELLE 4.3: Übergangsmatrixelemente $\langle \psi_g | \psi_{g'} \rangle$ für die $m_I = \pm\frac{1}{2} \leftrightarrow \pm\frac{3}{2}$ Übergänge im ${}^3\text{H}_4$ -Zustand für ein externes statisches Magnetfeld von 7.2 mT.

Die Übergangsmatrixelemente der Hyperfeinübergänge innerhalb des ${}^3\text{H}_4$ - und des ${}^1\text{D}_2$ -Zustandes werden durch die Transformation des Spinoperators \hat{I}_x in die Basis des Hamiltonoperators berechnet.

Einbaulage	1e		2e	
	$ +3/2\rangle$	$ -3/2\rangle$	$ +3/2\rangle$	$ -3/2\rangle$
$ +1/2\rangle$	-1.597	-0.570	-1.705	-0.122
$ -1/2\rangle$	0.398	-1.301	-0.085	1.340

TABELLE 4.4: Übergangsmatrixelemente $\langle \psi_e | \psi_{e'} \rangle$ für die $m_I = \pm\frac{1}{2} \leftrightarrow \pm\frac{3}{2}$ Übergänge im ${}^1\text{D}_2$ -Zustand für ein externes statisches Magnetfeld von 7.2 mT.

Da in diesem Modell alle optischen Übergänge dieselbe Übergangswahrscheinlichkeit besitzen, können durch entsprechende Phasenwahl der Zustände reelle Zahlenwerte für die magnetischen Übergangsmatrixelemente angenommen werden. Imaginäre Matrixelemente würden zu Phasenkorrekturtermen in den Formeln 4.20 führen.

Für die Berechnung wird angenommen, dass der Übergang nahe 6.58 MHz mit einem $\frac{\pi}{2}$ -Puls angeregt wird ($\chi' = 63$ kHz). Der Winkel β_{ij} wird für diesen Übergang auf 90° normiert. Das theoretische Ramansignal wird für die acht Hyperfeinübergänge berechnet, summiert und fouriertransformiert. Für

die zeitliche Abnahme der FID-Amplitude wird ein monoexponentieller Zerfall mit $T_{2m}^* \approx 35 \mu\text{s}$ angenommen, welches der inversen Linienbreite der experimentellen Ramanübergänge entspricht.

Für die Berechnung des Spektrums des angeregten Zustandes wird angenommen, dass der Übergang nahe 1.12 MHz mit einem $\frac{\pi}{2}$ -Puls angeregt wird ($\chi' = 110 \text{ kHz}$). Die Berechnung geschieht analog zu der Berechnung des Ramansignals für den Grundzustand. Die angenommene T_{2m}^* beträgt $85 \mu\text{s}$. Abbildung 4.14 zeigt das mit der Formel 4.20 berechnete und das für die Kernspinübergänge um 0.92 MHz experimentell bestimmte Ramanspektrum.

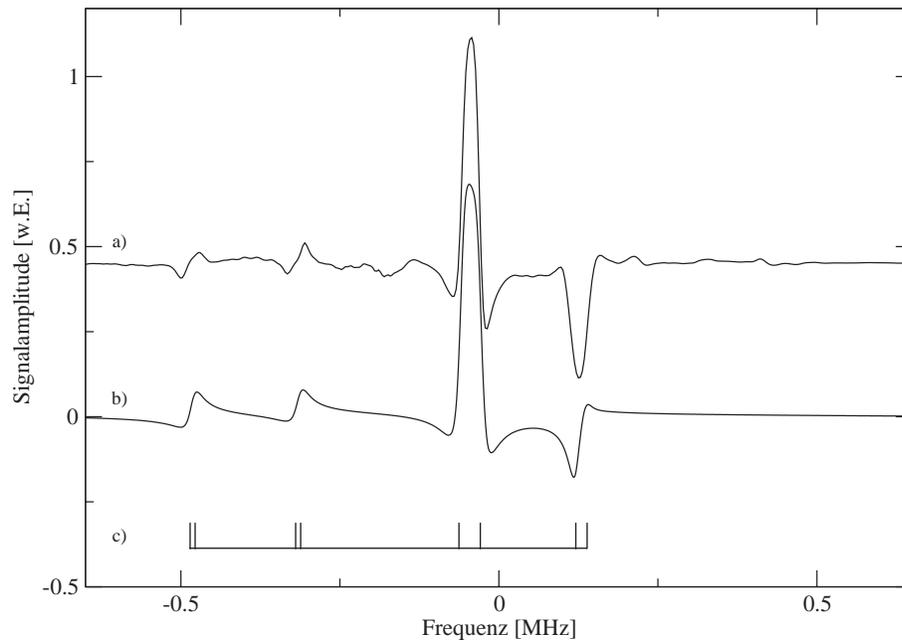


ABBILDUNG 4.14: a) Absorptiver Anteil des experimentellen Raman-Heterodyn-Spektrums für die ${}^1D_2 m_I = \pm\frac{1}{2} \leftrightarrow \pm\frac{3}{2}$ Übergänge von $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ bei 3 K. b) zeigt das berechnete Ein-RF-Ramanspektrum nach Formel 4.20. Das Strichspektrum in c) deutet die acht Linienpositionen der Hyperfeinübergänge an.

Die Unstimmigkeiten zwischen den theoretischen und den experimentellen Spektren entstehen unter anderem durch die verwendeten Modellannahmen. Die Modellannahmen führen beispielsweise dazu, dass die optischen Pulse Populationen und Kohärenzen vollständig zwischen den Zuständen transferieren.

Die Verwendung eines Tiefpassfilters mit einer Grenzfrequenz von 400 kHz nach der Demodulation der experimentellen Ramansignale hat eine frequenzabhängigen Amplituden- und Phasenänderung in den experimentellen Spektren zur Folge. Dieses wurde in der theoretischen Berechnung nicht berücksich-

sichtigt.

Doppel-RF-Ramansignal

Für die Messung des Doppel-RF-Ramansignals wird die Pulssequenz aus Abbildung 4.11 verwendet. Nachdem die Kernspinkohärenz durch einen optischen Puls aus dem $^3\text{H}_4$ -Zustand in den Ein-RF-Ramanübergang transferiert worden ist, wird sie durch einen weiteren Radiofrequenzpuls in einen im 1rf-Ramansignal nicht beteiligten optischen Übergang transportiert.

Das detektierte Ramansignal wird in dem Experiment mit der Differenzfrequenz $\omega'_g - \omega'_e$ phasensensitiv demoduliert. Da es sich bei den eingestrahlten Pulsen nicht um ideale Pulse handelt und alle optischen Übergänge in der Probe $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ schwach erlaubt sind, entstehen neben der Kohärenz in dem Doppel-RF-Übergang ($|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$) gleichzeitig Kohärenzen in den Ein-RF-Übergängen ($|2\rangle \leftrightarrow |4\rangle$, $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$).

Die Doppel-RF-Ramankohärenz besitzt die Phaseninformation beider eingestrahlter Radiofrequenzfelder und bleibt unter phasensensitiver Demodulation mit $\omega'_g - \omega'_e$ konstant. Die Ramansignale, die in den Ein-RF-Übergängen entstehen, besitzen nur die Phaseninformationen von einem der beiden eingestrahlten Radiofrequenzfelder und verschwinden unter phasensensitiver Demodulation bei Mittelung. Dieses wird in Abbildung 4.15 (a) verdeutlicht.

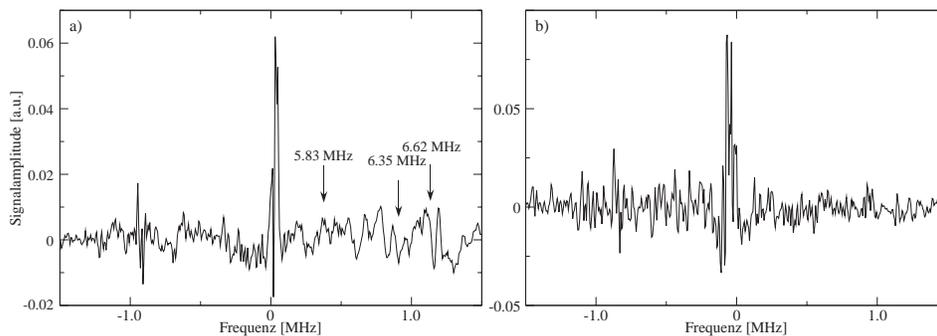


ABBILDUNG 4.15: Absorptiver Anteil des experimentellen Doppel-RF-Ramanspektrums von $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ bei 3 K für den Fall, dass a) das Ein-RF-Ramansignal des Grundzustandes mit dem Doppel-RF-Demodulationsaufbau detektiert wird. b) das Laserfeld nicht-resonant eingestrahlt wird.

Das in Abbildung 4.15 (a) dargestellte Spektrum zeigt die Messung des Ein-RF-Ramansignals des Grundzustandes unter phasensensitiver Demodulation mit dem Doppel-RF-Demodulationsaufbau. Die Ein-RF-Ramankohärenzen, welche durch die Kernspinkohärenzen im $^3\text{H}_4$ -Zustand entstehen, treten nach phasensensitiver Demodulation mit $\omega'_g - \omega'_e = 5.46$ MHz in dem gemittelten Spektrum (2000 Mittelungen) nicht auf. Die Pfeile in der Ab-

bildung deuten Frequenzpositionen an, bei denen das Ein-RF-Ramansignal auftreten würde. Die Linien um Null Megahertz kommen durch ein leichtes Übersprechen in den Detektions- und Demodulationsleitungen zustande.

Abbildung 4.15 (b) zeigt das Doppel-RF-Ramanspektrum unter Einstrahlung der Pulse nach der Pulssequenz in Abbildung 4.11, wobei das Laserfeld nicht-resonant eingestrahlt wird. Auch in diesem Spektrum können bis auf einige Linien nahe Null Megahertz keine Signale gefunden werden.

Die Messungen zeigen, dass die eingestrahlteten Radiofrequenzfelder nur zu einem geringen Teil durch Übersprechen zwischen den Anregungs- und Detektionsleitungen in den Detektionszweig gelangen und die Ein-RF-Ramansignale in dem Doppel-RF-Spektrum nicht auftreten.

Abbildung 4.16 zeigt das für die Pulssequenz 4.11 berechnete und das gemessene Doppel-RF-Ramansignal, wenn die beiden Radiofrequenzfelder bei 6.58 und 1.12 MHz und das Laserfeld resonant eingestrahlt werden.

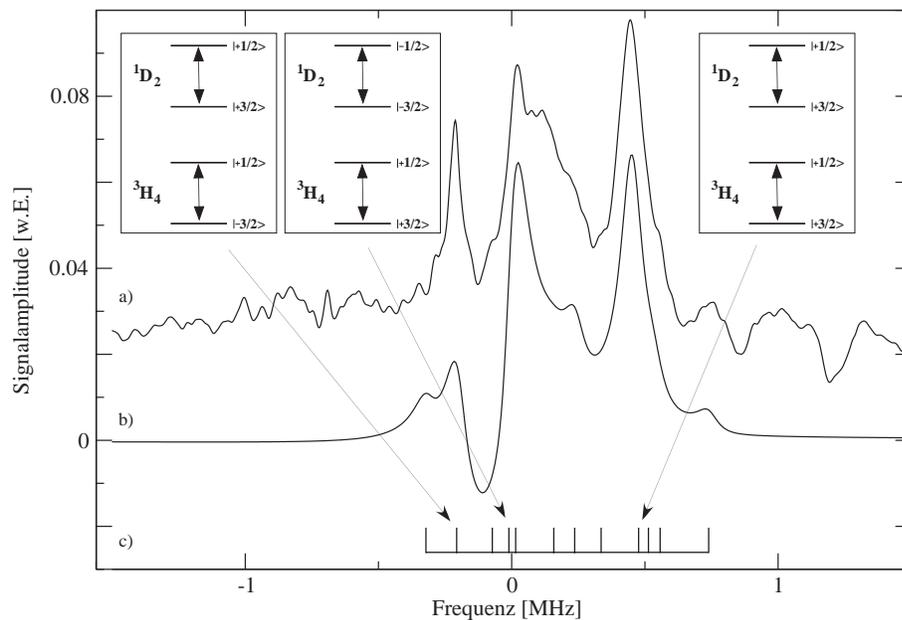


ABBILDUNG 4.16: a) Absorptiver Anteil des experimentellen Doppel-RF-Ramanspektrums von $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ bei 3 K. b) zeigt das nach Formel 4.23 berechnete Spektrum. Das Strichspektrum in c) zeigt die zwölf Linienpositionen der Doppel-RF-Ramanübergänge, die für die Berechnung des theoretischen Spektrums verwendet wurden. Die kleinen Abbildungen zeigen die in dem Niveausystem angeregten Hyperfeinübergänge für die im Spektrum am stärksten vorhandenen Resonanzlinien.

Für das theoretische Doppel-RF-Spektrum werden die berechneten Kohärenzen in den Kernspinübergängen nahe 6.3, 6.6 und 6.9 MHz verwendet (Formeln 4.19-4.23). Die Amplituden der Kernspinkohärenzen der übr-

gen fünf Kernspinübergänge im elektronischen Grundzustand sind zu klein, als dass sie signifikant zu der Doppel-RF-Ramankohärenz beitragen. Nachdem der optische Puls die drei Spinkohärenzen in den optischen Ein-RF-Ramanübergang transferiert hat, werden diese Kohärenzen durch den Radiofrequenzpuls, der in den 1D_2 -Zustand eingestrahlt wird, in den Doppel-RF-Übergang übertragen. Da die Hyperfeinzustände des angeregten Zustandes in dem 7.2 mT starken externen Magnetfeld in je zwei Zustände aufspalten, können vier Übergänge für jede Einbaulage durch den Radiofrequenzpuls im angeregten Zustand angeregt werden. Für den Radiofrequenzpuls im angeregten Zustand werden Nicht-Resonanzeffekte in die Berechnung mit einbezogen (Formel 4.22) und das Doppel-RF-Ramansignal einbaulagensensitiv berechnet. Zu dem Signal tragen zwölf Kohärenzen mit verschiedenen Präzessionsfrequenzen $\Delta\omega_{ge}$ bei, deren Positionen in dem Strichspektrum angedeutet werden (Abbildung 4.16 (c)). Das berechnete Signal wird in Abbildung 4.16 (b) gezeigt. Da die Doppel-RF-Kohärenz in einem optischen Übergang entsteht, zerfällt sie mit der optischen transversalen Relaxationszeit. Die aus der experimentellen Linienbreite ermittelte Relaxationszeit liegt in einem Bereich von $T_2^* \approx 14 \mu\text{s}$.

Die Doppel-RF-Ramankohärenz wurde auch für andere RF-Einstrahlkombinationen in $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ gefunden. Beispielsweise wurden die Hyperfeinübergänge des angeregten Zustandes mit 0.8 statt 1.1 MHz mit einem $\frac{\pi}{2}$ -Puls angeregt. Der gemessene FID wurde in einem Raman-Heterodyn-Experiment bestimmt und mit einer Demodulationsfrequenz von 5.78 MHz demoduliert.

Das Messprinzip kann auf Proben, bei denen konventionelle Ein-RF-Ramansignale aufgrund der hohen Kristallsymmetrie verboten oder nur schwach erlaubt sind, übertragen werden. Das Doppel-RF-Ramansignal bietet die Möglichkeit auch bei diesen Proben Ramansignale zu bestimmen, wodurch beispielsweise magnetische Übergangsstärken und Energieabstände von Kernspinzuständen gemessen werden können.

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation behandelt Untersuchungen von Kernspinzuständen in dem seltenen Erdensystem $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ mit optisch detektierter magnetischer Resonanz und optischer Lochbrennspektroskopie. Die Arbeit beschreibt Erweiterungen bekannter und Entwicklung neuer Methoden.

Die hohe Auflösung der experimentellen Lochbrennspektren erlaubt die Bestimmung der Feinstruktur der optischen Übergänge und die Analyse der Hyperfeinwechselwirkungen im Grund- und elektronisch angeregten Zustand. Die relative Orientierung der Quantisierungsachsen des Quadrupoltensors in den beiden Zuständen und das Vorzeichen der Quadrupolkonstanten haben einen großen Einfluss auf die Amplituden der Löcher und Antilöcher in dem Spektrum. Ein Vergleich berechneter und experimenteller Spektren hat einen Winkel von 42° zwischen den Quantisierungsachsen und einen negativen Wert für die Quadrupolkonstanten in beiden elektronischen Zuständen ergeben. Die Einstrahlung eines Radiofrequenzfeldes führt zu dem Auftreten von zusätzlichen Löchern im Abstand der eingestrahlten Radiofrequenz, welches durch eine Modulation der eingestrahlten Laserfelder erklärt werden kann.

In einem gepulsten Lochbrenn-Experiment ist die Messung der longitudinalen Hyperfeinrelaxationsraten innerhalb des elektronischen Grundzustandes demonstriert worden. Die Messmethode ermöglicht die Analyse der atomaren Relaxationsprozesse ohne die bisher verwendete Sättigung von Kernspinübergängen durch die Einstrahlung von Radiofrequenzfeldern. Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten zeigt, dass sie bei Temperaturen unter vier Kelvin durch Spindiffusion und in einem Temperaturbereich von vier bis zehn Kelvin durch Ramanprozesse bestimmt werden.

Zusätzlich sind die Kernspinübergänge der beiden elektronischen Zu-

stände in kohärenten Ramanexperimenten im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden. Beinhaltet die Einheitszelle des untersuchten Materials mehrere nicht-äquivalente Einbaulagen, so ist es mit den Standardverfahren der Raman-Heterodyn-Spektroskopie nicht möglich, die Kernspinübergänge aus verschiedenen elektronischen Zuständen einander zuzuordnen. In einem gepulsten zwei-dimensionalen Raman-Heterodyn-Experiment ist die Korrelation zwischen Kernspinübergängen in den beiden elektronischen Zuständen demonstriert worden. Durch den Vergleich experimenteller Ergebnisse mit theoretischen Vorhersagen ist eine Zuordnung aller $m_I = \pm\frac{1}{2} \leftrightarrow \pm\frac{3}{2}$ Kernspinübergänge zu den beiden im Kristall vorkommenden Praseodymeinbaulagen gefunden worden.

Die Messung von Raman-Heterodyn-Signalen erfordert, dass alle im Experiment beteiligten Übergänge erlaubt sind. In Materialien mit einer hohen Symmetrie ist einer der am Ramansignal beteiligten elektronischen Übergänge nur schwach erlaubt oder verboten ($\Delta m_I = 0$). Es konnte gezeigt werden, dass die Einstrahlung eines zusätzlichen Radiofrequenzfeldes den Transfer der Kohärenz in einen erlaubten elektronischen Übergang ermöglicht, wodurch Ramansignale auch an Proben mit verbotenen Übergängen gemessen werden können. Das in $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ gleichzeitig entstehende kohärente Ein-RF-Ramansignal tritt bei dieser Messung in den Spektren nach Mittelung nicht auf.

Literaturverzeichnis

- [1] R. P. Feynman, F. L. Vernon, and R. W. Helwarth. Geometrical representation of the schrödinger equation for solving maser problems. *J. Appl. Phys.*, **28**:49, 1957.
- [2] Malcolm H. Levitt. *Spin dynamics*. John Wiley, West Sussex, 2001.
- [3] U. Fano. Description of states in quantum mechanics by density matrix and operator techniques. *Reviews of Modern Physics*, **29**(1):74, 1957.
- [4] M. Born and E. Wolf. *Principles of optics*. Oxford University Press, Oxford, 1986.
- [5] F. Bloch. Nuclear induction. *Phys. Rev.*, **70**(7):460, 1946.
- [6] D. Allen and J. H. Eberly. *Optical resonance and two level atoms*. Dover Publications, New York, 1987.
- [7] G. B. Hocker and C. L. Tang. Observation of the optical transient nutation effect. *Phys. Rev. Lett.*, **21**:591, 1968.
- [8] R. G. Brewer and R. L. Shoemaker. Photon echo and optical nutation in molecules. *Phys. Rev. Lett.*, **27**:631, 1971.
- [9] A. Wokaun and R. R. Ernst. Selective excitation and detection in multilevel spin systems: Application of single transition operators. *J. Chem. Phys.*, **67**(4):1752, 1977.
- [10] A. J. Freeman and R. E. Watson. Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, **127**(6):2058, 1962.

- [11] S. Hübner. *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*. Academic Press, New York, 1978.
- [12] L. E. Erickson. Hyperfine interaction in the lowest levels of the 3D_4 and 1D_2 states of trivalent praseodymium in yttrium aluminum perovskite ($YAlO_3$). *Phys. Rev. B*, **19**:4412, 1978.
- [13] R. Diehl and G. Brandt. Crystal structure refinement of $YAlO_3$, a promising laser material. *Material Research Bulletin*, **10**:85, 1975.
- [14] S. Geller and E. A. Wood. Crystallographic studies of perovskite-like compounds. I. rare earth orthoferrites and $YFeO_3$, $YCrO_3$, $YAlO_3$. *Acta Crystallographica*, **9**:563, 1956.
- [15] M. Mitsunaga, E. S. Kintzer, and R. G. Brewer. Raman heterodyne interference: Observations and analytic theory. *Phys. Rev. B*, **31**(11):6947, 1985.
- [16] L. E. Erickson. Hyperfine interaction in the lowest levels of the 3H_4 and 1D_2 states of trivalent praseodymium in yttrium aluminum perovskite ($YAlO_3$). *Phys. Rev. B*, **19**(9):4412, 1979.
- [17] B. R. Judd. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, **127**:750, 1962.
- [18] A. Abragam. *The principles of nuclear magnetism*. Oxford University Press, London, 1961.
- [19] Charles P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer Verlag, Berlin, 1st edition, 1963.
- [20] R. M. Macfarlane. High-resolution laser spectroscopy of rare-earth doped insulators: A personal perspective. *Journal of Luminescence*, **100**:1, 2002.
- [21] L. E. Erickson. Optical measurement of the hyperfine splitting of the 1D_2 metastable state of Pr^{3+} in LaF_3 by enhanced and saturated absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **16**:4731, 1977.
- [22] M. Mitsunaga, R. Yano, and N. Uesugi. Stimulated-photon-echo spectroscopy. II. Echo modulation in $Pr^{3+}:YAlO_3$. *Phys. Rev. B*, **45**(22):12760, 1992.
- [23] R. M. Shelby, R. M. Macfarlane, and R. L. Shoemaker. Two-pulse photon echo electron-nuclear double resonance of $YAlO_3:Pr^{3+}$. *Phys. Rev. B*, **25**(11):6578, 1982.

- [24] Y. V. Malyukin, P. N. Zhumurin, N. L. Pogrebnyak, N. V. Znamenskii, E. A. Manykin, D. V. Marchenko, and E. A. Petrenko. Anomalous redistribution of the intensity in the absorption spectra of a $\text{Pr}^{3+}:\text{LaF}_3$ crystal. *Quantum Electronics*, **27**(3):277, 1997.
- [25] B. Bleaney. Enhanced nuclear magnetism. *Physica*, **69**:317, 1973.
- [26] M. H. Cohen. Nuclear quadrupole spectra in solids. *Phys. Rev.*, **96**(5):1278, 1954.
- [27] A. Wokaun, S. C. Rand, R. G. DeVoe, and R. G. Brewer. Anticrossings in solid-state laser spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **23**(11):5733, 1981.
- [28] M. A. Teplov. Magnetic resonance on Pr^{141} nuclei in a $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ single crystal. *Soviet Physics JETP*, **26**(5):872, 1968.
- [29] T. Blasberg and D. Suter. Determination of oscillator strengths in $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ by Raman heterodyne and hole burning spectroscopy. *Journal of Luminescence*, **65**:199, 1995.
- [30] L. E. Erickson. Addendum to “hyperfine interaction in the lowest levels of the $^3\text{H}_4$ and $^1\text{D}_2$ states of trivalent praseodymium in yttrium aluminum perovskite (YAlO_3)”. *Phys. Rev. B*, **24**(9):5388, 1981.
- [31] M. H. Cohen and F. Reif. Quadrupole effects in nuclear magnetic resonance studies of solids. *Solid State Physics*, **5**:321, 1954.
- [32] T. Blasberg and D. Suter. Nuclear spin relaxation of Pr^{3+} in YAlO_3 . A temperature-dependent optical-rf double-resonance study. *Chem. Phys. Lett.*, **215**(6):668, 1993.
- [33] R. Klieber, A. Michalowski, R. Neuhaus, and D. Suter. Nuclear quadrupole resonance of an electroically excited state from high-resolution hole-burning spectroscopy. *Phys. Rev. B*, **67**:184103, 2003.
- [34] M. Mitsunaga, E. S. Kintzer, and R. G. Brewer. Raman heterodyne interference of inequivalent nuclear sites. *Phys. Rev. Lett.*, **52**(17):1484, 1984.
- [35] R. M. Macfarlane and R. M. Shelby. Coherent transient and holeburning spectroscopy of rare earth ions in solids. In *Spectroscopy of solids containing rare earth ions*, volume **21** of *Modern problems in condensed matter sciences*, pages 51–184. North-Holland Physics Publishing, 1987.
- [36] S. Glaser, G. Wäckerle, and K. P. Dinse. High-resolution spectroscopy of $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ by stimulated photon-echo envelope modulation. *Chem. Phys. Lett.*, **121**(3):267, 1985.

- [37] R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, and R. L. Shoemaker. Ultrahigh-resolution spectroscopy: Photon echoes in $\text{YAlO}_3:\text{Pr}^{3+}$ and $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$. *Phys. Rev. Lett.*, **43**(23):1726, 1979.
- [38] M. Mitsunaga, N. Uesugi, and K. Sugiyama. Kiloherzt-resolution pump-probe spectroscopy in $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$. *Optics Letters*, **18**(15):1256, 1993.
- [39] T. Schmidt, J. Baak, D. A. van de Straat, H. B. Brom, and S. Völker. Temperature dependence of optical linewidths and specific heat of rare-earth-doped silicate glasses. *Phys. Rev. Lett.*, **71**(18):3031, 1993.
- [40] A. M. Stoneham. Shapes of inhomogeneously broadened resonance lines in solids. *Reviews of Modern Physics*, **41**:82, 1969.
- [41] R. M. Macfarlane. Inhomogeneous broadening of spectral lines in doped insulators. *Journal of Luminescence*, **45**:1, 1990.
- [42] M. Mitsunaga, R. Yano, and N. Uesugi. Time- and frequency-domain hybrid optical memory: 1.6-kbit data storage in $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{SiO}_5$. *Optics Letters*, **16**(23):1890, 1985.
- [43] R. Klieber, A. Michalowski, R. Neuhaus, and D. Suter. All-optical measurements of nuclear spin relaxation. *Phys. Rev. B*, **68**:54426, 2003.
- [44] L. E. Erickson. Optical pumping effects on Raman-heterodyne-detected multipulse rf nuclear-spin-echo decay. *Phys. Rev. B*, **42**(7):3789, 1990.
- [45] R. W. P. Drever, J. L. Hall, F. V. Kowalski, J. Hough, G. M. Ford, A. J. Munley, and H. Ward. Laser phase and frequency stabilization using an optical resonator. *Applied Physics B*, **31**:97, 1983.
- [46] M. Houssin, M. Jardino, B. Gely, and M. Desaintfuscien. Design and performance of a few-kiloherzt-linewidth dye laser stabilized by reflection in an optical resonator. *Optics Letters*, **13**(10):823, 1988.
- [47] E. D. Black. An introduction to pound-drever-hall laser frequency stabilization. *Am. J. Phys.*, **69**:79, 2000.
- [48] M. Zhu and J. L. Hall. Stabilization of optical phase/frequency of a laser system: Application to a commercial dye laser with an external stabilizer. *J. Opt. Soc. Am. B*, **10**(5):802, 1993.
- [49] G. J. Pryde, T. Bottger, R. L. Cone, and R. C. C. Ward. Semiconductor lasers satbilized to spectral holes in rare earth crystals to a part in 10^{13} and their application to devices and spectroscopy. *Journal of Luminescence*, **98**:309, 2002.

- [50] N. M. Strickland, P. B. Sellin, J. L. Carlsten Y. Sun, and R. L. Cone. Laser frequency stabilization using regenerative spectral hole burning. *Phys. Rev. B*, **62**:1473, 2000.
- [51] F. K. Kneubühl. *Laser*. Teubner Studienbücher, Leipzig, 1999.
- [52] S. Völker. Hole-burning spectroscopy. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **40**:499, 1989.
- [53] P. Geissinger, L. Kador, and D. Haarer. Importance of matrix correlations in dye-doped solid rare gases: A hole-burning study. *Phys. Rev. B*, **53**:4356, 1996.
- [54] K. Holliday, M. Croci, E. Vauthey, and U. P. Wild. Spectral hole burning and holography in an $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Pr}^{3+}$ crystal. *Phys. Rev. B*, **47**:14741, 1993.
- [55] W. R. Babbitt and T. W. Mossberg. Spatial routing of optical beams through time-domain spatial-spectral filtering. *Optics Letters*, **20**:910, 1995.
- [56] T. Blasberg and D. Suter. Determination of relative oscillator strengths by coherent Raman beats. *Optics Communications*, **120**:55, 1995.
- [57] M. Mitsunaga. Cw photon echo: Theory and observation. *Phys. Rev. A*, **42**(3):1617, 1990.
- [58] T. Blasberg and D. Suter. Determination of the absolute sign of nuclear quadrupole interaction by laser-frequency double-resonance experiments. *Phys. Rev. B*, **48**(13):9524, 1993.
- [59] A. Michalowski. Mehrfachresonanzexperimente am elektronischen Grundzustand von $\text{Pr}^{3+}\text{:YAlO}_3$. Diplomarbeit, Universität Dortmund, 2003.
- [60] M. Kälin, I. Gromov, and A. Schweiger. The continuous wave electron paramagnetic resonance experiment revisited. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, **160**:166, 2003.
- [61] R. Karplus. Frequency modulation in microwave spectroscopy. *Phys. Rev.*, **73**:1027, 1948.
- [62] B. Smaller. Precise determination of the magnetic moment of a deuteron. *Phys. Rev.*, **83**:812, 1951.
- [63] O. Weintraub and S. Vega. Floquet density matrices and effective hamiltonians in magic-angle spinning nmr spectroscopy. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, **105**:245, 1993.

- [64] E. M. Krauss and S. Vega. Four-field excitation of multiphoton NMR resonances in spin $I=\frac{1}{2}$. *Phys. Rev. A*, **34**:333, 1986.
- [65] Y. S. Bai and R. Kachru. Spin-fluctuation-induced optical spectral diffusion in $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$. *Phys. Rev. A*, **44**:6990, 1991.
- [66] R. G. DeVoe, A. Szabo, S. C. Rand, and R. G. Brewer. Ultraslow optical dephasing of $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$. *Phys. Rev. Lett.*, **42**:1560, 1979.
- [67] S. C. Rand, A. Wokaun, R. G. DeVoe, and R. G. Brewer. Magic-angle line narrowing in optical spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, **43**:1868, 1979.
- [68] R. M. Shelby, R. M. Macfarlane, and C. S. Yannoni. Optical measurement of spin-lattice relaxation of dilute nuclei: $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$. *Phys. Rev. B*, **21**(11):5004, 1980.
- [69] R. G. DeVoe, A. Wokaun, S. C. Rand, and R. G. Brewer. Monte carlo theory of optical dephasing in $\text{LaF}_3:\text{Pr}^{3+}$. *Phys. Rev. B*, **23**:3125, 1981.
- [70] V. S. Grechishkin and E. M. Shishkin. Two-frequency method for investigating quadrupole spin-lattice relaxation. *Soviet Physics JETP*, **11**:730, 1969.
- [71] M. Weissbluth. *Atoms and Molecules*. Academic Press, San Diego, 1978.
- [72] R. Orbach. *Electron Paramagnetic Resonance*. Plenum Press, New York, 1972.
- [73] A. Abragam and B. Bleaney. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Oxford University Press, London, 1970.
- [74] R. Orbach. Spin-lattice relaxation in rare-earth salts. *Proc. Roy. Soc. Lond. A.*, **264**:458, 1961.
- [75] N. Kurnit. Photon echoes. *Phys. Rev.*, **141**:391, 1967.
- [76] E. L. Hahn. Spin echoes. *Phys. Rev.*, **80**:580, 1950.
- [77] N. Kurnit. Observation of a photon echo. *Phys. Rev. Lett.*, **13**:567, 1964.
- [78] R. G. Brewer. Optical free induction decay. *Phys. Rev. A*, **6**:2001, 1972.
- [79] M. Mitsunaga. Time domain optical data storage by photon echo. *Optical and Quantum Electronics*, **24**:1137, 1992.
- [80] I. D. Abella, N. A. Kurnit, and S. R. Hartmann. Photon echoes. *Phys. Rev.*, **141**(1):391, 1966.

- [81] S. Geschwind. *Electron Paramagnetic Resonance*. Plenum Press, New York, 1972.
- [82] W. B. Mims. Pulsed endor experiments. *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A283**:452, 1965.
- [83] A. L. Bloom. Nuclear induction in inhomogeneous fields. *Phys. Rev.*, **98**:1105, 1955.
- [84] J. P. Gordon and K. D. Bowers. Microwave spin echoes from donor electrons in silicon. *Phys. Rev. Lett.*, **1**:368, 1958.
- [85] E. Garmire, F. Pandarese, and C. H. Townes. Coherently driven molecular vibrations and light modulation. *Phys. Rev. Lett.*, **11**(4):160, 1963.
- [86] J. A. Giordmaine and W. Kaiser. Light scattering by coherently driven lattice vibrations. *Phys. Rev.*, **144**(2):676, 1966.
- [87] N. C. Wong, E. S. Kintzer, J. Mlynek, R. G. DeVoe, and R. G. Brewer. Raman heterodyne detection of nuclear magnetic resonance. *Phys. Rev. B*, **28**(9):4993, 1983.
- [88] J. Mlynek, N. C. Wong, R. G. DeVoe, E. S. Kintzer, and R. G. Brewer. Raman heterodyne detection of nuclear magnetic resonance. *Phys. Rev. Lett.*, **50**(13):993, 1983.
- [89] P. D. Bloch, W. S. Brocklesby, R. T. Harley, and D. R. Taylor. Symmetry selection rules in Raman heterodyne detection of nuclear resonance. *Journal de Physique*, **C7**(10):523, 1985.
- [90] A. Szabo, T. Muramoto, and R. Kaarli. ^{27}Al nuclear-spin dephasing in the ruby frozen core and Cr^{3+} spin-flip-time measurements. *Phys. Rev. B*, **42**(13):7769, 1990.
- [91] K. Holliday, X.-F. He, P. T. H. Fisk, and N. B. Manson. Raman heterodyne detection of electron paramagnetic resonance. *Optics Letters*, **15**(17):983, 1990.
- [92] X. He, N. B. Manson, and P. T. H. Fisk. Paramagnetic resonance of photoexcited n-v defects in diamond. II hyperfine interaction with the ^{14}n nucleus. *Phys. Rev. B*, **47**(14):8816, 1993.
- [93] J. Mlynek, C. Tamm, E. Buhr, and N. C. Wong. Raman heterodyne detection of radio-frequency resonances in Sm vapor: Effects of velocity-changing collisions. *Phys. Rev. Lett.*, **53**(19):1814, 1984.
- [94] R. Klieber and D. Suter. Correlating nqr transitions of ground- and excited electronical states. *Phys. Rev. B*, **71**:224418, 2005.

- [95] R. Klieber and D. Suter. to be published. *Phys. Rev. B*, 2005.
- [96] D. R. Taylor. Symmetry analysis of Raman heterodyne interference. *Optics Communications*, **52**(3):204, 1984.
- [97] E. S. Kintzer, M. Mitsunaga, and R. G. Brewer. Raman heterodyne interference: Symmetry analysis. *Phys. Rev. B*, **31**(11):6958, 1985.
- [98] Rudolf Neuhaus. Optisch detektiert NMR durch kohärente Ramanstreuung. Doctorthesis, Universität Dortmund, 2001.
- [99] A. A. Maudsley and R. R. Ernst. Indirect detection of magnetic resonance by heteronuclear two-dimensional spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, **50**:368, 1977.
- [100] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, and R. R. Ernst. Investigation of exchange processes by two-dimensional nmr spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, **71**:4546, 1979.

Danksagung

Die Durchführung und Fertigstellung dieser Arbeit wäre ohne die Unterstützung vieler Personen nicht möglich gewesen. Hier möchte ich allen Mitarbeitern, Freunden und meiner Familie danken, die zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zu allererst möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. D. Suter für die Betreuung dieser Arbeit danken. Die zahlreichen Anregungen, Hilfestellungen und Diskussionen haben sehr zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Bei Prof. Dr. R. Böhmer möchte ich mich für das Interesse und die Mühe bedanken, die er mit der Begutachtung meiner Arbeit auf sich genommen hat.

Ich möchte allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für das wunderbare Arbeitsklima danken. Vor allem Andreas Michalowski für die harmonische Zusammenarbeit und die zahlreichen Diskussionen, welche das Labor zu einem interessanten Ort gemacht haben. Hans-Georg Krojanski für die Einführung in die gepulste Physik und der Welt der Schwingkreise. Rudolf Neuhaus möchte ich als mein Vorgänger in dem Projekt danken, der mir die Einarbeitung in die Laserphysik erleichtert hat.

Der schwedischen Gruppe von Prof. Dr. S. Kröll bin ich für die vielen Inspirationen und Anregungen für das Stabilisierungssystem und den Einblick in eine neue Probenwelt dankbar.

Meinen Eltern und meinem Bruder möchte ich für die Unterstützung während des Studiums danken.

Mein besonderer Dank gilt Daniela Kölling für die Aufmunterung und die Aufmerksamkeit während meiner Arbeit.