

OPTISCH DETEKTIERTE PARAMAGNETISCHE
RESONANZ SPEKTROSKOPIE AM RUBIN

Von

Marc Oliver Schweika-Kresimon

DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DES GRADES EINES
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
DER
UNIVERSITÄT DORTMUND
DORTMUND
DEZEMBER 2001

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	ii
Zusammenfassung	iv
Danksagung	v
Einleitung	1
1 Rubin	5
1.1 Kristallstruktur des Rubins	5
1.2 Energiespektrum des Rubins	6
1.2.1 Kristallfeld	6
1.2.2 Trigonale Verzerrung	9
1.2.3 Multi-(3d)-Elektronen System	11
1.2.4 Auswahlregeln	13
1.2.5 Linienbreiten	15
1.2.6 Absorptionsspektrum	16
1.2.7 U-Band	17
1.2.8 R-Linien	19
1.3 Magnetische Eigenschaften des Rubins	24
1.3.1 Grundzustand 4A_2	24
1.3.2 Angeregte Zustände 2E	26
2 Magneto-optische Methoden	31
2.1 Magnetisch zirkularer Dichroismus	34
2.1.1 Experiment	34
2.1.2 Beiträge zum MCD-Signal	34
2.1.3 MCD-Spektrum des Rubins	36
2.2 Magnetisch linearer Dichroismus	37

3	Elektronen-Spin-Resonanz Spektroskopie	40
3.1	ESR-Apparatur	41
3.1.1	ESR-Spektren	42
3.2	Sättigungsverhalten	45
3.2.1	Homogene Linien-Verbreiterung	45
3.2.2	Inhomogene Linien-Verbreiterung	50
4	Optisch detektierte Elektronen-Spin-Resonanz Spektroskopie	54
4.1	Longitudinale PROD	55
4.1.1	Mikrowellen gesättigte MCD	55
4.1.2	Gepulste Mikrowellen-Anregung	58
4.2	Transversale PROD	62
4.2.1	Experimenteller Aufbau	62
4.2.2	Transversale MCD	64
4.3	Kohärente Raman Streuung	68
4.3.1	Kohärenzen	69
4.3.2	Raman-Welle	72
4.3.3	Heterodyn Signal	74
4.3.4	Signal in der MCD-Konfiguration	76
4.4	Spektren	80
4.4.1	Übersicht	80
4.4.2	Magnetische Resonanz-Linien	82
4.4.3	Magneto-optische Resonanz-Linien	83
4.4.4	Vergleich der Theorie mit den experimentellen Spektren	84
4.4.5	Unterschiedliche optische Konfigurationen	91
4.4.6	Zusätzliche Beiträge	92
5	Diskussion und Ausblick	94
A	Konstruktionszeichnungen	97
A.1	Resonator für longitudinale PROD	98
A.2	Kryostat für PROD	99
	Literatur	100

Zusammenfassung

Die optisch detektierte paramagnetische Resonanz hat sich als eine wertvolle Methode zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Übergangsmetallen in Metallo-Proteinen bewährt. Zur Interpretation der experimentellen Spektren wurde dazu bisher ein Modell benutzt, welches das Experiment auf der Basis eines magnetischen zirkularen Dichroismus beschreibt, der durch eine rotierende transversale Magnetisierung induziert wird.

Dieses Modell des magnetischen zirkularen Dichroismus an einer rotierenden Magnetisierung ist nur auf bestimmte Arten von Übergangsmetall-Systemen und nur auf eine bestimmte optische Konfiguration des Experimentes anwendbar.

In dieser Arbeit wird gezeigt, dass eine Theorie, basierend auf dem Modell der kohärenten Raman-Streuung, eine wesentlich allgemeinere Beschreibung dieses Experimentes zulässt. Dieses wird an experimentellen Spektren bei den R-Linien des Rubins demonstriert. Diese Spektren lassen sich grundsätzlich nicht mehr mit dem Modell der transversalen MCD beschreiben und zeigen eine sehr komplexe Struktur. Die optischen und magnetischen Eigenschaften der Chrom-Ionen im Rubin sind im letzten Jahrhundert ausgiebig erforscht worden. Aus diesen Gründen ist der Rubin ein ideales Test-System, um die Vorzüge des Modells der kohärenten Raman-Streuung zu belegen und einen tieferen Einblick in die Natur dieser spektroskopischen Methode zu gewähren.

Danksagung

An dieser Stelle danke ich ganz besonders Herrn Prof. Suter für die Möglichkeit, auf diesem höchst interessanten Gebiet zu forschen und zu promovieren. Dabei habe ich in hohem Maße von seinen Anregungen und Ideen profitiert.

Den Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe, Jörg Gutschank und Birgit Börger-Enkisch danke ich vor allem für das phantastische Arbeitsklima und die zahlreichen befruchtenden Diskussionen, aus denen viele Anstöße hervorgingen, die in diese Arbeit einfließen.

Stephen Bingham gebührt besondere Anerkennung für seinen persönlichen Einsatz bei der Einführung und Weiterentwicklung der Methode der optisch detektierten paramagnetischen Resonanz-Spektroskopie.

Andrew Thomson hat uns freundlicher Weise einen Teil des experimentellen Equipments geliehen.

Den Mitgliedern des Lehrstuhls, im Besonderen Marcus Eickhoff, Björn Lenzmann und Rudolf Neuhaus, danke ich für deren tatkräftige Hilfe und Ratschlägen bei experimentellen Fragestellungen.

Den Mitarbeitern der Werkstätten, des Präparationslabors und des Konstruktions-Büros danke ich für deren engagierten Einsatz bei der Planung und der Fertigung der experimentellen Aufbauten.

Frau Sommer danke ich für ihre Geduld und ihre Unterstützung bei verwaltungs-technischen Angelegenheiten.

Nicht zuletzt danke ich natürlich auch folgenden Personen: meiner Frau Kerstin (für ihre Geduld und Liebe); meiner Tochter Rebecca (weil sie mich immer auf den Boden der Tatsachen zurückholte); meinen Eltern (für ihre Anteilnahme und Unterstützung).

Dortmund,
27. Dezember 2001

Marc-Oliver Schweika-Kresimon

Einleitung

Bereits 1960 wurde von Bloembergen, Pershan und Wilcox [BPW60] mit dem Vorschlag zur Modulation des Lichtes mit Mikrowellen am Rubin der Grundstein für die spektroskopische Methode gelegt, die auch Hauptgegenstand dieser Arbeit ist. Dieses wurde inspiriert durch einige experimentelle Arbeiten [Mai60] in dieser Zeit, die bereits optische Spektroskopie mit Mikrowellen-Anregung am Rubin verbanden. Erste theoretische Arbeiten zum Thema der “magneto-optischen Effekte und paramagnetischen Resonanz” gehen sogar auf das Jahr 1953 zurück [Ope53]. Es hat jedoch einige Zeit gedauert, bis der Stand der Technik soweit war, Photo-Dioden herzustellen, die schnell genug waren, um Modulationen des Lichtes bei Mikrowellen-Frequenzen detektieren zu können. Erste experimentelle Spektren wurden an Farbzentren im Diamanten bei Frequenzen zwischen 30 MHz und 1 GHz gemessen [HHFM90]. Die ersten Spektren am Rubin bei 14 GHz wurden mit der hier beschriebenen Methode erst 1997 aufgenommen [BSST97]. Die nah verwandte Methode der Raman heterodyn detektierten Kernspin-Resonanz konnte wegen der geringeren Anforderungen an die Geschwindigkeit der Photodetektoren bereits 1984 erste experimentelle Spektren aufweisen [WKM⁺83, MWD⁺83, MTBW84], die auch quantitativ beschrieben werden konnten.

Seit den ersten Spektren wurde die Empfindlichkeit des Experimentes wesentlich verbessert [BBST98], so dass auch Spektren von Metallo-Proteinen gemessen werden konnten. Die Funktion dieser Metallo-Proteine wird durch die paramagnetischen Übergangsmetalle an den aktiven Zentren bestimmt. Zur quantitativen Beschreibung dieser optisch detektierten paramagnetischen Resonanz-Spektren wurde ein Ansatz gewählt, der sich an die bereits relativ weit entwickelte Theorie des magnetisch zirkularen Dichroismus (MCD: magnetic circular dichroism) anlehnt.

Die Kombination der MCD und der Elektronen-Spin-Resonanz Spektroskopie (ESR) in einem Doppel-Resonanz-Experiment führt bei der Untersuchung der elektronischen Struktur von Übergangsmetallen zu einer Reihe von Vorteilen gegenüber jeweils nur einer dieser beiden spektroskopischen Methoden, die diese Methode auch für Metallo-Proteine so attraktiv macht.

Gegenüber der reinen ESR erreicht man durch die Wahl der optischen Wellenlänge eine hohe chemische Selektivität für bestimmte Moleküle. Dadurch wird das in der ESR übliche

Problem vermieden, dass sich Signale von Verunreinigungen durch andere paramagnetische Substanzen in der Probe wie z.B. freie Radikale dem Spektrum überlagern. Außerdem ergibt sich selbst bei nicht orientierten Proben, wie Protein-Lösungen, eine Orientierungs-Selektivität, da nur Moleküle zum Signal beitragen, deren optische Dipolmomente in der Ebene liegen, in der das elektrische Feld des anregenden Lichtes schwingt. Dadurch erlaubt diese Methode eine Untersuchung der relativen Orientierung der optischen Dipolmomente und der Hauptachsen des g-Tensors ohne aufwendige Züchtung von Einkristallen.

Gegenüber der MCD erreicht man eine wesentlich bessere Auflösung der g-Tensor Komponenten. Selbst kleine Anisotropien des g-Tensors, die mit der MCD nicht mehr aufgelöst werden können, erscheinen bei dieser Methode häufig noch als getrennte Strukturen im optisch detektierten „ESR-Spektrum“.

Um diese Vorteile bei einem möglichst großen Spektrum von Proben nutzen zu können, wird eine Theorie benötigt, die dieses Experiment allgemein beschreibt. Mit dem Ansatz der transversalen MCD wurden sehr gute Ergebnisse bei „low-spin“ Proteinen wie Cytochrom-C und Azurin erzielt. Unter gewissen Umständen kann dieser Ansatz auch auf „high-spin“ Proteine wie z.B. Rubredoxin angewendet werden, wenn wie in diesem Fall die Nullfeld-Aufspaltung groß genug ist, um die Komponenten des Grundzustandes in voneinander unabhängige Kramers-Doublets zu zerlegen.

Bei schmalen optischen Linien, wie sie z.B. in den Absorptions-Spektren von Übergangsmetallen in Kristallen beobachtet werden, ist dieser Ansatz ungeeignet. Daher eignet sich gerade solch ein System, um einen allgemeineren Ansatz wie das Modell der kohärenten Raman-Streuung, das bei der optisch detektierten NMR schon erfolgreich angewendet wurde [WKM⁺83], nun auch auf die optisch detektierte ESR anzuwenden. Die R-Linien im Spektrum der Chrom-Ionen im Rubin sind im letzten Jahrhundert ausgiebig erforscht worden und eignen sich daher ideal zur Überprüfung der Vorzüge und der Grenzen dieses allgemeineren Ansatzes.

Bei der Simulation der Spektren des Rubins wird auf die Erkenntnisse über die optischen und magnetischen Eigenschaften des Rubins zurückgegriffen, die aus der Literatur der letzten hundert Jahre stammen. Daher werden im *ersten Kapitel* die zur Simulation nötigen Daten zusammengetragen. Ausgehend von der Struktur des Rubins, wird das Zustandekommen der Energie-Niveaus skizziert. Daraus werden dann die Bänder und Linien des optischen Absorptions-Spektrums den einzelnen Zuständen zugeordnet. Da später Spektren diskutiert werden, die speziell bei Wellenlängen im Bereich des U-Bandes und der R-Linien des Rubins aufgenommen wurden, werden die an diesen Übergängen beteiligten Zustände noch einmal im Einzelnen beleuchtet. Neben den Energien dieser Zustände im externen Magnetfeld interessieren dabei vor allem auch die Übergangsmatrix-Elemente für optische und magnetische Übergänge.

Die Funktionsweise des Experimentes lässt sich leichter vor dem Hintergrund des MCD-Experimentes und des ESR-Experimentes beschreiben. Daher bietet es sich an, diese

beiden Experimente in den beiden daran anschließenden Kapiteln kurz zu behandeln.

Das Experiment der optisch detektierten ESR lässt sich prinzipiell neben der MCD-Konfiguration auch noch in anderen optischen Konfigurationen durchführen, denen teilweise analog weitere magneto-optische Effekte zugeordnet werden können. Im *zweiten Kapitel* wird daher neben dem MCD-Experiment und den Beiträgen zum MCD-Signal auch als weitere Vertreter der magneto-optischen Effekte der magnetisch lineare Dichroismus (MLD: magnetic linear dichroism) und dessen Beiträge besprochen. Bei der Diskussion des transversalen MCD-Modells wird der Zusammenhang zwischen dem Signal des optisch detektierten ESR-Spektrums und dem MCD-Signal besprochen. Daher soll an dieser Stelle auch das MCD-Spektrum des Rubins in groben Zügen behandelt werden.

Ein experimenteller Teil dieser Arbeit bestand darin, dieses Experiment so zu erweitern, dass alternativ auch konventionelle ESR damit gemessen werden kann. Dies hat den Vorteil, dass ergänzend zu den optisch detektierten Spektren direkt an derselben Probe und bei derselben Mikrowellen-Frequenz konventionelle ESR-Spektren aufgenommen werden können. Zusätzlich kann aus dem konventionellen ESR-Spektrum das Magnetfeld bestimmt werden, bei dem ein großes Signal zu erwarten ist, was die Optimierung des optisch detektierten Signals erleichtern könnte. Im *dritten Kapitel* wird die Funktionsweise des ESR-Spektrometers beschrieben.

Bei der Interpretation der optisch detektierten ESR-Spektren spielt das Verständnis des Sättigungs-Verhaltens der Dispersions- und Absorptions-Anteile des ESR-Signals eine wichtige Rolle. Bei tiefen Temperaturen wird der Absorptions-Anteil der ESR-Linien im optisch detektierten Spektrum komplett gesättigt, während der Dispersions-Anteil proportional zum Mikrowellen-Feld wächst. Dieses Verhalten widerspricht auf den ersten Blick der Kramers-Kronig Relation. Dieses Paradoxon wird am Ende des dritten Kapitels diskutiert.

Die hier erwähnte Methode ist nur eine Variante der optisch detektierten ESR. Am Anfang des *vierten Kapitels* wird eine weitere Variante zum Vergleich an einem Spektrum des Rubins demonstriert. Anschließend wird auf der Grundlage der vorher beschriebenen verwandten Methoden das Experiment der transversalen optisch detektierten paramagnetischen Resonanz-Spektroskopie beschrieben. Zum Verständnis des Prinzips wird dabei das Modell der transversalen MCD kurz skizziert, und dessen Gültigkeitsbereich diskutiert. Anschließend wird das Experiment am Modell der kohärenten Raman-Streuung beschrieben, und durch Störungsrechnung in zweiter Ordnung ein Ausdruck für das Signal hergeleitet. Dieser Ausdruck wird dann auf eine Reihe experimenteller Spektren angewendet, die bei Wellenlängen im spektralen Bereich der R-Linien aufgenommen wurden. Anhand dieser Theorie werden allgemeine Charakteristika der experimentellen Spektren erläutert, und Übereinstimmungen sowie Abweichungen zwischen Theorie und Experiment diskutiert.

Im *fünften Kapitel* werden die Ergebnisse dieser Arbeit zusammenfassend diskutiert. Abschließend wird ein Ausblick auf mögliche weitere Forschungs-Projekte gegeben, die

auf den Ergebnissen dieser Arbeit aufbauen.

Kapitel 1

Rubin

Der Rubin wurde im letzten Jahrhundert ausgiebig mit spektroskopischen Methoden untersucht. Eine detaillierte Theorie zu den spektralen Eigenschaften des Rubins wurde von Sugano, Tanabe und Kamimura [STK70] entwickelt. Eine sehr schöne Übersicht über Theorien und Experimente zum Rubin findet man auch bei Henderson und Imbusch [HI89]. Im Folgenden werden die wichtigsten Eigenschaften des Rubins behandelt, die zur Interpretation der optisch detektierten ESR-Spektren des Rubins benötigt werden.

1.1 Kristallstruktur des Rubins

Die Kristallstruktur des Rubins [ST58a] [Wyk48] ($\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$) ist rhomboedrisch. Die Einheitszelle enthält zwei Moleküle Al_2O_3 . Einige der Aluminium-Ionen (Al^{3+}) sind durch Chrom-Ionen (Cr^{3+}) ersetzt. Sie sind von sechs Sauerstoff-Ionen (O^{2-}) als nächste Nachbarn umgeben, die ein trigonal verzerrtes Oktaeder um das Al^{3+} - bzw. Cr^{3+} -Ion bilden, welches weder Inversions- noch Spiegelsymmetrie besitzt (σ_v). Die Symmetrie des verzerrten Oktaeders ist C_3 , mit der Hauptachse entlang der Spitzen des Einheits-Rhomboeders. Die vier Gitterplätze des Al^{3+} in der Elementarzelle sind energetisch äquivalent, da die vier verzerrten Oktaeder durch Translation bzw. sowohl Translation als auch Rotation am zentralen Ion ineinander überführt werden können [ST58a]. Es befinden sich drei O^{2-} -Ionen im Dreieck in der Ebene oberhalb des Cr^{3+} -Ions und drei O^{2-} Ionen im Dreieck in der Ebene unterhalb des Cr^{3+} -Ions (s. Abbildung 1.1a). Die Dreiecke unterscheiden sich etwas in ihrer Größe und sind bezüglich exakter Symmetrie um einen Winkel von $\phi \approx 4,3^\circ$ zueinander verdreht (s. Abbildung 1.1b).

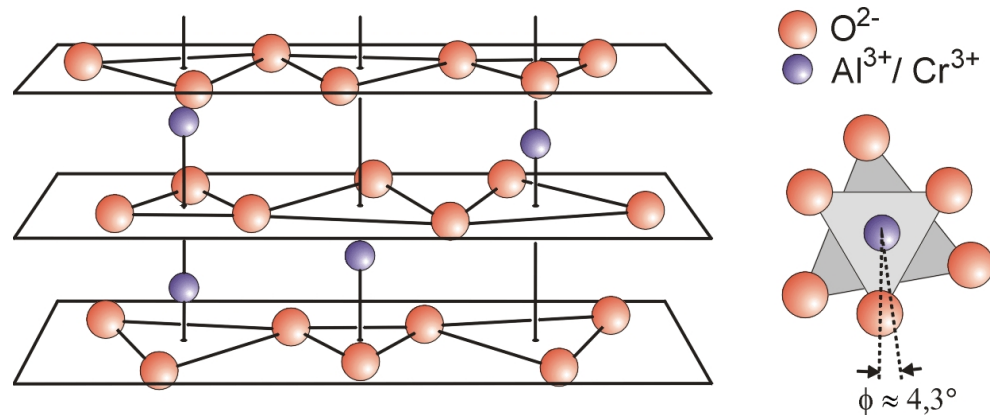


Abbildung 1.1: a) Rubin-Kristall mit Al³⁺(bzw. Cr³⁺) als blaue Kugeln zwischen zwei Ebenen aus O²⁻-Ionen als rote Kugeln dargestellt.[HI89, GR61] b) Ein Cr³⁺-Ion mit seinen sechs benachbarten O²⁻-Ionen betrachtet entlang der trigonalen Kristallachse.[HI89, SSK66]

1.2 Energiespektrum des Rubins

1.2.1 Kristallfeld

Weil für die Übergangsmetall-Ionen der ersten Reihe mit ihrer $3d^n$ Valenzelektronen-Konfiguration die Coulomb-Wechselwirkung und das Kristallfeld vergleichbar sind, können diese Ionen als intermediärer Fall oder auch als Fall starker Kristallfelder behandelt werden.

Die Energiezustände $|3d m_l\rangle$ mit $m_l = 2, 1, 0, -1, -2$ eines freien Ions mit einer $3d^1$ -Elektronen-Konfiguration, d. h. mit einem einzelnen Valenzelektron in der 3d Schale, sind entartet.

Wir betrachten nun, wie sich dieses Ion in einem oktaedrischen (bzw. kubischen) Kristallfeld H_c verhält, welches durch sechs benachbarte Ionen mit der negativen Ladung $-Ze$ erzeugt wird. Der Abstand a der benachbarten Ionen sei groß im Vergleich zum mittleren Abstand r des 3d Elektrons zum Atomkern des betrachteten Ions. Der Hamilton Operator $\mathcal{H}_c^{O_h}$ des oktaedrischen Kristallfeldes lässt sich mit Hilfe von Kugelflächenfunktionen

$Y_{k,m}(\theta, \varphi)$ ausdrücken [HI89]:

$$\mathcal{H}_c^{Oh} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{6}{a} + \frac{7r^4}{2a^5} \left\{ C_0^{(4)}(\theta, \varphi) + \sqrt{\frac{5}{14}} \left(C_4^{(4)}(\theta, \varphi) + C_{-4}^{(4)}(\theta, \varphi) \right) \right\} \right] + \mathcal{O}(r^6) + \dots \quad (1.1)$$

mit $C_m^{(k)}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{k,m}(\theta, \varphi)$.

Der erste Term in den eckigen Klammern in Gleichung (1.1) kann vernachlässigt werden, da er zu jedem Zustand einen konstanten Energiebeitrag liefert und bei der Berechnung der Spektren nur Energiedifferenzen von Interesse sind. Die Matrix des Hamilton Operators $\langle 3dm_l | \mathcal{H}_c^{Oh} | 3dm_l \rangle$:

$$\begin{array}{l} 3d2 \\ 3d1 \\ 3d0 \\ 3d-1 \\ 3d-2 \end{array} \begin{bmatrix} Dq & 0 & 0 & 0 & 5Dq \\ 0 & -4Dq & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 6Dq & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -4Dq & 0 \\ 5Dq & 0 & 0 & 0 & Dq \end{bmatrix}$$

mit $D = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{35Ze^2}{4a^5}$ und $q = \frac{2}{105} \langle r^4 \rangle_{3d}$

ist einfach zu diagonalisieren, um die Eigenzustände und Eigenwerte zu berechnen.

Die gebräuchlichste Form der Eigenzustände ($\phi_{\Gamma\gamma}$) sind die beiden e -Kristallfeld-Orbitale, ϕ_{eu} und ϕ_{ev} :

$$\begin{aligned} \phi_{eu} &= |3d0\rangle \\ \phi_{ev} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|3d2\rangle + |3d-2\rangle) , \end{aligned}$$

deren Energie sich wegen ihrer hohen Aufenthalts-Wahrscheinlichkeit bei den negativ geladenen Nachbar-Atomen im Kristallfeld um $6Dq$ nach oben verschiebt (s. Abbildung 1.2), und die drei t_2 Kristallfeld-Orbitale $\phi_{t_2\xi}$, $\phi_{t_2\eta}$ und $\phi_{t_2\zeta}$:

$$\begin{aligned} \phi_{t_2\xi} &= \frac{i}{\sqrt{2}} (|3d1\rangle + |3d-1\rangle) \\ \phi_{t_2\eta} &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (|3d1\rangle - |3d-1\rangle) \\ \phi_{t_2\zeta} &= -\frac{i}{\sqrt{2}} (|3d2\rangle - |3d-2\rangle) , \end{aligned}$$

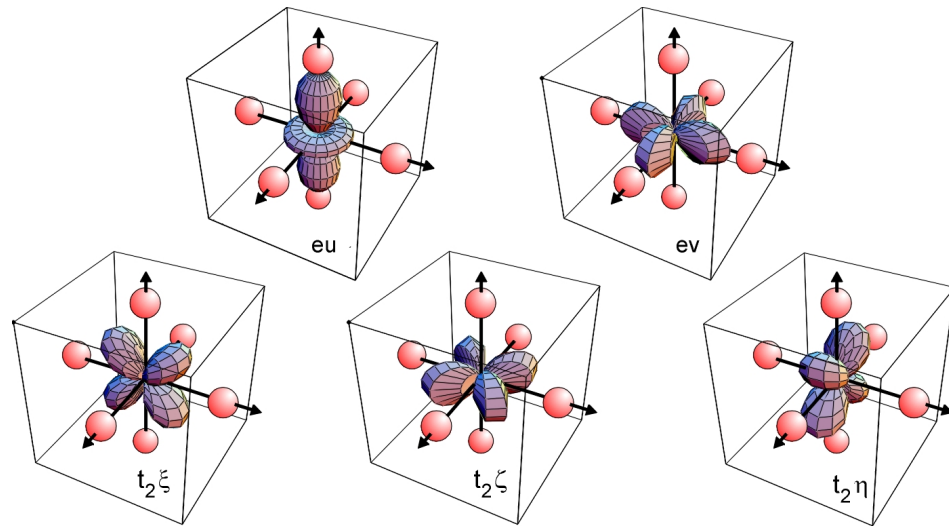


Abbildung 1.2: Relative Orientierung der Kristallfeld-Orbitale, die sich bei oktaedrischer Symmetrie aus den 3d-Orbitalen ergeben, in Bezug auf die negativen Nachbar-Atome (hier O^{2-} -Ionen als rote Kugeln dargestellt). Die e-Orbitale erfahren eine stärkere Abstoßung als die t_2 -Orbitale aufgrund ihrer höheren Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Ort der negativ geladenen Nachbar-Atome [HI89]

deren Energie sich wegen ihrer günstigen Lage zwischen den Nachbar-Atomen um $-4Dq$ verschiebt.

Die Bezeichnungen e und t_2 kommen aus der Gruppentheorie. Funktionen mit der Bezeichnung t_2 und e stellen eine Basis der drei-dimensionalen irreduziblen Darstellung T_{2g} bzw. der zwei-dimensionalen irreduziblen Darstellung E_g der oktaedrischen Gruppe O^h dar. Die Zustände einzelner Elektronen werden mit kleinen Buchstaben bezeichnet. Aus Bequemlichkeit wird auf das g im Index verzichtet. Eine weitere Form der Eigenzustände, die besser geeignet ist, die trigonale Symmetrie des Kristallfeldes zu berücksichtigen, sind die Kristallfeld-Orbitale $\phi_{\Gamma M}$: $\phi_{t_2x_0}, \phi_{t_2x_+}, \phi_{t_2x_-}, \phi_{eu_+}$ und ϕ_{eu_-} . Diese trigonalen Kristallfeld-Orbitale $\phi_{\Gamma M}$ lassen sich als Linearkombination der kubischen Kristallfeld-Orbitale $\phi_{\Gamma\gamma}$ schreiben [ST58a]:

$$\phi_{\Gamma M} = \sum \phi_{\Gamma\gamma} \langle \Gamma\gamma | \Gamma M \rangle ,$$

wobei die Koeffizienten $\langle \Gamma\gamma | \Gamma M \rangle$ die Komponenten der folgenden unitären Matrizen sind:

$$\begin{array}{c|cc} \Gamma\gamma | \Gamma M & u_+ & u_- \\ \hline u & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ v & -\frac{i}{\sqrt{2}} & -\frac{i}{\sqrt{2}} \end{array} \quad \begin{array}{c|ccc} \Gamma\gamma | \Gamma M & x_+ & x_- & x_0 \\ \hline \xi & -\frac{\omega}{\sqrt{3}} & -\frac{\omega^2}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \eta & -\frac{\omega^2}{\sqrt{3}} & \frac{\omega}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \zeta & -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \end{array} ,$$

mit $\omega = e^{2\pi i/3}$ und $\omega^2 = e^{-2\pi i/3}$.

1.2.2 Trigonale Verzerrung

Die Entartung der e und t_2 Kristall-Orbitale wird durch den Übergang von der oktaedrischen zur trigonalen Symmetrie teilweise aufgehoben. Die trigonale Symmetriegruppe wird mit D_3 bezeichnet. Der Hamilton Operator des trigonalen Kristallfeldes hat in allgemeinsten Darstellung folgende Form [HI89] im trigonalen Achsensystem (s. Abbildung 1.3):

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_c^{D_3} &= A(r)C_0^{(2)}(\theta, \varphi) + B(r)C_0^{(4)}(\theta, \varphi) \\ &+ D(r) \left[C_0^{(4)}(\theta, \varphi) + \sqrt{\frac{10}{7}} \left\{ C_3^{(4)}(\theta, \varphi) + C_{-3}^{(4)}(\theta, \varphi) \right\} \right] + \dots \end{aligned}$$

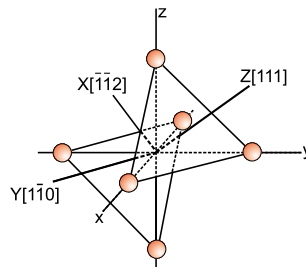


Abbildung 1.3: Trigonales Achsensystem XYZ.[HI89]

Die Ausdrücke in der ersten Zeile sind rotations-symmetrisch um die Z-Achse des trigonalen Systems ($V_{ax,Z}$). Die zweite Zeile hat kubische Symmetrie (V_c^0). Der kubische Anteil V_c^0 des Ligandenfeld-Potentials bewirkt, wie beim reinen oktaedrischen Kristallfeld, eine

Aufspaltung der ${}^2T_{2g}$ und 2E_g Terme um $10Dq$. Die Matrixelemente von $V_{ax,Z}$ sind:

$$\begin{aligned}\langle x_{\pm}|V_{ax,Z}|x_{\pm}\rangle &= \langle u_{\pm}|V_{ax,Z}|u_{\pm}\rangle = -\frac{1}{7}\langle A(r)\rangle - \frac{2}{63}\langle B(r)\rangle \\ \langle x_0|V_{ax,Z}|x_0\rangle &= \frac{2}{7}\langle A(r)\rangle + \frac{2}{7}\langle B(r)\rangle \\ \langle x_+|V_{ax,Z}|x_-\rangle &= \langle x_+|V_{ax,Z}|x_0\rangle = \langle x_-|V_{ax,Z}|x_0\rangle = 0 \\ \langle x_+|V_{ax,Z}|u_+\rangle &= \langle x_-|V_{ax,Z}|u_-\rangle = \langle x_-|V_{ax,Z}|x_0\rangle = \frac{\sqrt{2}}{21} \left[-3\langle A(r)\rangle + \frac{5}{3}\langle B(r)\rangle \right],\end{aligned}$$

wobei die Wellenfunktionen zur Vereinfachung mit $x_{\pm,0}$ und u_{\pm} statt mit $\varphi_{t_2,x_{\pm,0}}$ und $\varphi_{e,u_{\pm}}$ bezeichnet wurden. Diese Matrixelemente führen zu einer Aufspaltung des ${}^2T_{2g}$ Zustandes in einen E_g und einen A_{1g} Zustand mit der Energiedifferenz:

$$3K = E(E_g) - E(A_{1g}) = -\frac{3}{7}\langle A(r)\rangle - \frac{20}{63}\langle B(r)\rangle$$

Für den 2E_g Zustand wird keine Aufspaltung, jedoch eine Verschiebung vorausgesagt. Die Aufspaltung und Verschiebung der ${}^2T_{2g}$ und 2E_g Zustände sind in Abbildung 1.4 schematisch dargestellt. Hierbei sind Matrixelemente außerhalb der Diagonalen nicht berücksich-

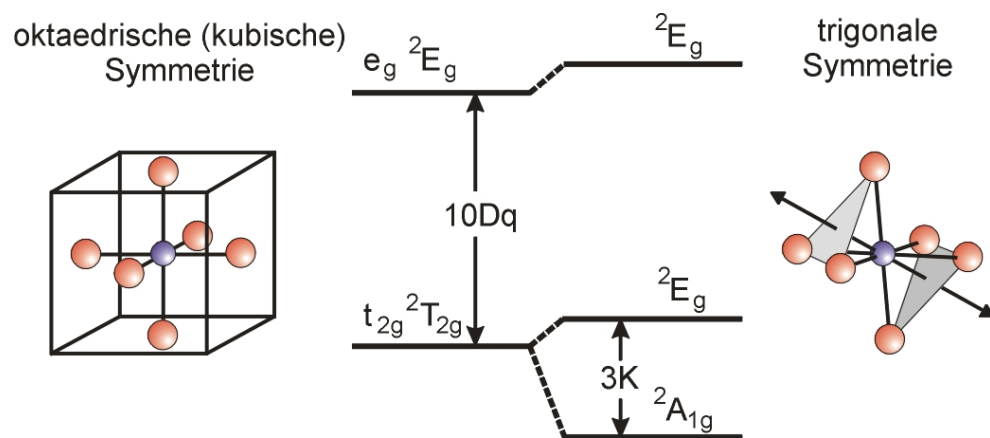


Abbildung 1.4: Aufspaltung und Verschiebung der t_{2g} ${}^2T_{2g}$ und e_g 2E_g Terme der oktaedrischen Symmetriegruppe O^h im trigonalen (D_{3d}) Feld ($K > 0$) [STK70]

tigt worden. Diese spielen bei der Berechnung der Energieniveaus nur eine untergeordnete Rolle, sind jedoch bei der Berechnung der Übergangsmatrix-Elemente von zentraler Bedeutung.

1.2.3 Multi-(3d)-Elektronen System

Bisher wurden nur Ein-Elektronen Systeme betrachtet. Die Chrom-Ionen im Rubin haben jedoch drei Valenzelektronen, die untereinander wechselwirken. Um diesen Beitrag zu berechnen, gehen wir wieder von einem oktaedrischen Kristallfeld aus und vernachlässigen zunächst die Spin-Bahn-Kopplung. In diesem Fall wirkt der Hamilton-Operator nur auf die Bahnanteile:

$$\mathcal{H} = \sum_i \mathcal{H}_0^O(r_i) + \sum_{i>j} \mathcal{H}'(r_i, r_j) .$$

$\mathcal{H}_0^O(r_i)$ steht für den Hamilton-Operator eines einzelnen Elektrons im Feld des Ionen-Kerns und der Nachbar-Ionen des Kristalls. $\mathcal{H}'(r_i, r_j)$ ist der Hamilton-Operator der Wechselwirkung zwischen den Elektronen i und j. Diese Wechselwirkung wird als kleine Störung auf das System nicht-wechselwirkender Elektronen behandelt.

Die Wellenfunktionen des Systems nicht-wechselwirkender Elektronen können aus den Wellenfunktionen einfach besetzter 3d-Orbitale, deren Berechnung oben skizziert wurde [STK70], hergeleitet werden. Man erhält die Multi-Elektronen Wellenfunktionen (z.B. für den Fall zweier Elektronen im t_{2g} Zustand $\Psi(t_2^2 S \Gamma M \gamma)$) aus dem Produkt der Ein-Elektron-Bahn-Wellenfunktionen ($\phi(t_2 m \gamma)$) mit der Spin-Wellenfunktion ($\theta(\frac{1}{2} m)$) und anschließender Kombination der Slater-Determinanten dieser Spin-Bahn-Funktionen ($\phi(t_2 m \gamma)$). Dadurch erhält man eine Wellenfunktion, die sich gegenüber Elektronen-Austausch antisymmetrisch verhält und somit dem Pauli-Prinzip genügt. Die Koeffizienten der Slater-Determinanten erhält man aus den Clebsch-Gordan und Wigner Koeffizienten und anschließender Normierung. Für den Fall zweier Elektronen im t_{2g} Zustand erhält man z.B.:

$$\begin{aligned} \Psi(t_2^2 S \Gamma M \gamma) = N \sum_{m_1 m_2 \gamma_1 \gamma_2} & |\phi(t_2 m_1 \gamma_1) \phi(t_2 m_2 \gamma_2)| \\ & \cdot \left\langle \frac{1}{2} m_1 \frac{1}{2} m_2 \middle| S M \right\rangle \left\langle \frac{1}{2} T_2 \gamma_1 T_2 \gamma_2 \middle| \Gamma \gamma \right\rangle , \end{aligned}$$

mit dem Normierungsfaktor N und der Slater-Determinanten $|\phi_1 \phi_2|$.

Aus gruppentheoretischen Betrachtungen lässt sich die irreduzible Darstellung Γ der Produkt-Funktion relativ leicht berechnen. Für das Beispiel von zwei Elektronen im t_{2g} Zustand ist bekannt, dass die Produkt-Darstellung $T_{2g} \times T_{2g}$ reduzibel ist und in die irreduziblen Darstellungen A_1 , E , T_1 und T_2 zerlegt werden kann. Der Spin S kann die Werte 0 oder 1 annehmen. Aus der Berechnung der Koeffizienten geht hervor, dass nur vier Terme $^{2S+1}\Gamma$ erlaubt sind: 1A_1 , 1E , 3T_1 und 1T_2 . Da all diese Terme mit unterschiedlichen Kombinationen von $S\Gamma$ bezeichnet werden, ist die Matrix von $\mathcal{H}'(r_i, r_j)$ in der Basis der so berechneten Wellenfunktionen bereits diagonalisiert. Durch diese Methode lassen sich die Wellenfunktionen und Energien der Elektronen-Konfigurationen t_2^2 , $t_2 e$ und e^2 bestimmen.

Tabelle 1.1: Zwei-Elektronen-Integrale in Einheiten von Racah Parametern [TS54a][STK70]

$J(\zeta\zeta) = A + 4B + 3C$	$J(uv) = A - 4B + C$
$J(\xi\eta) = A - 2B + C$	$K(uv) = 4B + C$
$K(\xi\eta) = 3B\eta + C$	
$J(\zeta u) = A - 4B + C$	$J(\zeta v) = A + 4B + C$
$K(\zeta u) = 4B + C$	$K(\zeta v) = C$
$\langle \xi\eta r_1^{-2} \zeta u \rangle = \sqrt{3}$	

Für große Kristallfelder $10Dq$ liefert dieses Verfahren eine gute Näherung. Bei kleinen Kristallfeldern lassen sich die Elemente außerhalb der Diagonalen der Matrix des Hamilton-Operators, welche verschiedene Elektronen-Konfigurationen mit demselben ST Zustand verknüpfen, nicht mehr vernachlässigen. Diese Elemente erzeugen gemischte Zustände. In diesen Fällen erhält man die Wellenfunktionen und Energien durch Diagonalisieren der Matrix $\sum \mathcal{H}_0 + \sum \mathcal{H}'$. Die Integrale, die in den Elementen der Matrix des Hamilton-Operators auftauchen, lassen sich auf zehn zwei-Elektronen Integrale, die so genannten Coulomb Integrale J und Austausch-Integrale K zurückführen [STK70]:

$$J(\lambda_1\gamma_1\lambda_2\gamma_2) = \langle \lambda_1\gamma_1\lambda_2\gamma_2 | r_{12}^{-1} | \lambda_1\gamma_1\lambda_2\gamma_2 \rangle,$$

$$K(\lambda_1\gamma_1\lambda_2\gamma_2) = \langle \lambda_1\gamma_1\lambda_2\gamma_2 | r_{12}^{-1} | \lambda_2\gamma_2\lambda_1\gamma_1 \rangle,$$

wobei λ für die Elektronen-Konfigurationen steht wie z.B. t_2 und γ bei den oben erwähnten Basis-Funktionen.

Unter der Annahme, dass die Wellenfunktionen t_{2g} und e_g die gleiche Winkelabhängigkeit wie einfache d-Orbitale besitzen, was sinnvoll ist, da d-Elektronen relativ nahe am Ort des Ionen-Kernes lokalisiert sind, können diese zehn Integrale auf eine kleinere Anzahl von Parametern reduziert werden, die experimentell bestimmt werden können.

Es ist zweckmäßig die so genannten *Racah-Parameter* A , B und C zu benutzen, die durch Racah [Rac43] eingeführt wurden (s. Tabelle 1.1). Die Racah-Parameter A und B sind nicht zu verwechseln mit den Parametern der trigonalen Verzerrung $A(r)$ und $B(r)$.

Das Prinzip dieser Methode, die Wellenfunktionen und Energien von Zwei-Elektronen-Systemen zu berechnen, lässt sich auch auf Drei-Elektronen-Systeme anwenden. Dabei benutzt man die Zwei-Elektron-Wellenfunktionen und multipliziert sie mit den Ein-Elektronen-Wellenfunktionen und kombiniert die Slater-Determinanten der Produkt-Funktionen gewichtet mit den Clebsch-Gordan und Wigner Koeffizienten. Die Wellenfunktionen für die t_2^3 und t_2^2e Elektronen-Konfigurationen sind auf diese Weise von Sugano, Tanabe und Kamimura [STK70] berechnet worden.

Die Energien der Zustände der t_2^3 Elektronen-Konfiguration erhält man direkt aus den Matrixelementen von \mathcal{H}' . Einige Terme, wie z.B. 2E , sind in mehreren Elektronen-Konfigurationen wie $t_2^2({}^1A_1)e$ und $t_2^2({}^1E)e$ erlaubt. Daher führen diese Terme zu einem Mischen dieser Elektronen-Konfiguration.

Die Matrixelemente wurden als Linearkombination der Racah-Parameter B und C und dem Aufspaltungsparameter des kubischen Kristallfeldes $10Dq$ berechnet [STK70]. Der Racah Parameter A liefert zu allen Elementen den gleichen Beitrag und kann daher bei der Berechnung der Energie-Differenzen vernachlässigt werden.

Um diese Theorie auf die Analyse von Experimenten anzuwenden, ist es zweckmäßig, die Energien der Zustände als Funktionen der Parameter B , C und $10Dq$ darzustellen. Zunächst sei jedoch noch erwähnt, dass man zeigen kann, dass das Verhältnis $C/B = \gamma$ nahezu unabhängig von der Ordnungszahl und der Anzahl der Elektronen des Übergangsmetall-Ions ist. Aus diesem Grund lässt sich die Anzahl der Parameter weiter reduzieren. Die Werte der Racah-Parameter der freien Übergangsmetall-Ionen lässt sich aus spektroskopischen Daten ermitteln.

Es stellt sich heraus, dass der Wert von γ in einen relativ schmalen Bereich zwischen 4 und 5 fällt. Für das freie Cr^{3+} -Ion erhält man für die Racah-Parameter die Werte $B = 918 \text{ cm}^{-1}$, $C = 4133 \text{ cm}^{-1}$ und $\gamma = 4,50$ [TS54b]. Es ist sinnvoll anzunehmen, dass der Wert von γ im Kristall nur unwesentlich vom Wert für das freie Ion abweicht [STK70]. Dementsprechend lassen sich die Energie-Matrizen in Einheiten der Parameter B und $10Dq$ unter der Annahme ausdrücken, dass γ den Wert des freien Ions hat. Teilt man anschließend alle Elemente der Energie-Matrizen durch B , erhält man die Energie-Eigenwerte in Einheiten von B als Funktion von Dq/B .

Die wichtigsten tief liegenden Energieniveaus sind in Abbildung 1.5 dargestellt. In dieser Abbildung sind die Energien vom Grundzustand aus gemessen, welcher gemäß der Hundschen Regel der Zustand 4A_2 mit der maximalen Spin-Multiplizität ist. Henderson und Imbusch [HI89] geben für Cr^{3+} -Ionen im Rubin-Kristall $Dq/B = 2,8$ und $\gamma = 4,8$ an.

1.2.4 Auswahlregeln

Um die einzelnen Energieniveaus den Linien und Bändern des Absorptionsspektrums des Rubins zuzuordnen, soll hier ein kurzer Blick auf die *Auswahlregeln* geworfen werden. Es lässt sich zwischen Übergängen zwischen Termen der gleichen Spin-Multiplizität, *Intrasystem-Kombinationen*, und Übergängen zwischen Termen mit unterschiedlicher Spin-Multiplizität, *Intersystem-Kombinationen*, unterscheiden [STK70]. Für Intrasystem-Kombinationen sind elektrische Dipol-Übergänge gemäß der Paritäts-Auswahlregel verboten, da wir Zustände mit gleicher Parität betrachten und die Parität des elektrischen Dipolmomentes, $\vec{P} = -e \sum_i \vec{r}_i$, ungerade ist. Die Paritäts-Auswahlregel wird etwas entschärft,

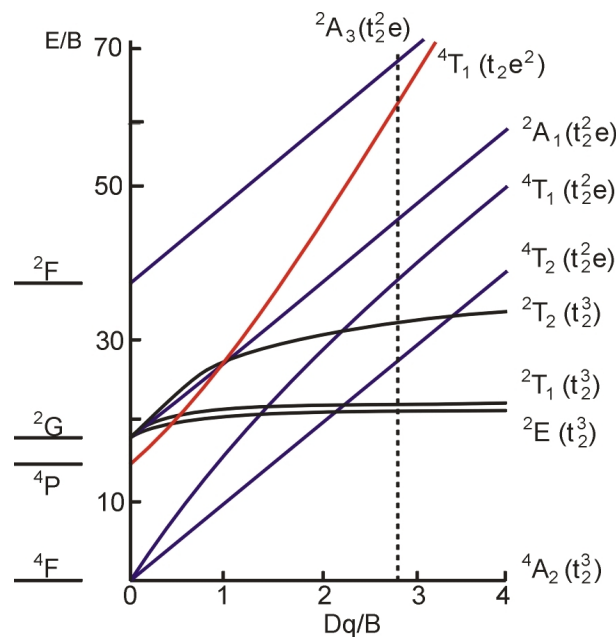


Abbildung 1.5: Energieniveau-Schema eines $3d^3$ -Systems im oktaedrischen Kristallfeld mit für Rubin angepassten Parametern: $\gamma = 4, 8$ und $Dq/B = 2, 8$. Die theoretischen Niveaus für das freie Ion erhält man bei $Dq = 0 \text{ cm}^{-1}$, wie sie links dargestellt sind. Die Zustände, die zur gleichen Elektronen-Konfiguration gehören sind einheitlich farbig markiert (t_2^3):schwarz, (t_2^2e):blau und (t_2e^2):rot. [HI89]

wenn die kubische Symmetrie des Systems leicht verzerrt wird, entweder durch die Anwesenheit eines schwachen Feldes mit niedriger Symmetrie und ungerader Parität oder durch Gitterschwingungen bestimmter Moden. Die Felder ungerader Parität bewirken eine Mischung von Zuständen gerader und ungerader Parität, was dazu führt, dass die Übergangsmatrixelemente des elektrischen Dipolmomentes nicht verschwinden. Die Stärke der verbotenen elektrischen Dipol-Übergänge f_{e1}^{forb} ist von der Größenordnung 10^{-4} . Die Stärke f der Übergänge ist durch folgenden Ausdruck definiert:

$$f = \frac{mc}{\pi N e^2} \int k(\nu) d\nu ,$$

mit dem Absorptions-Koeffizienten $k(\nu)$ als Funktion der Frequenz ν , der Anzahl N absorbierender Zentren pro Kubikzentimeter, der Masse m und Ladung e des Elektrons und der Lichtgeschwindigkeit c .

Für *Intrasystem-Kombinationen* sind magnetische Dipol-Übergänge generell erlaubt, da das magnetische Dipolmoment \vec{M} gerade Parität besitzt. Jedoch ist die Stärke f_{m1} des

magnetische Dipol-Überganges von der Größenordnung 10^{-6} . Außer den magnetischen Dipol-Übergängen sind auch noch elektrische Quadrupol-Übergänge zwischen Zuständen der gleichen Parität erlaubt, obwohl sie sehr schwach sind mit Stärken f_{e2} in der Größenordnung von 10^{-7} . Diese Abschätzungen zeigen, dass für Intrasystem-Kombinationen elektrische Dipol-Übergänge, die durch Kern-Schwingungen ungerader Parität schwach erlaubt sind, gegenüber anderen Arten von Übergängen dominieren.

Die Übergänge von *Intersystem-Kombinationen* sind verboten, da weder elektrische und magnetische Dipol-Übergänge noch elektrische Quadrupol-Übergänge Matrixelemente zwischen Zuständen verschiedener Spin-Multiplizität erlaubt sind. Diese Auswahlregel heißt *Spin-Auswahlregel*. Die Spin-Auswahlregel wird unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Kopplung leicht entschärft. Die Spin-Bahn-Kopplung verbindet Terme mit unterschiedlichem Gesamtspin S und S' , mit $|S - S'| = 0, 1$. Daraus folgt, dass Terme mit Gesamtspin S geringe Anteile von Termen mit $S \pm 1$ erhalten, wenn Spin-Bahn-Kopplung berücksichtigt wird. Diese geringen Anteile erlauben spin-verbotene Übergänge $S \leftrightarrow S \pm 1$. Die Stärke der Intersystem-Übergänge lässt sich abschätzen zu $f_{e1}^{forb} \simeq 10^{-7}$, $f_{m1} \simeq 10^{-9}$ und $f_{e2} \simeq 10^{-10}$.

Da die Übergangs-Momente Ein-Elektronen-Operatoren sind, verschwinden deren Matrixelemente zwischen Termen $t_{2g}^n e_g^m$ und $t_{2g}^{n-k} e_g^{m+k}$ mit $|k| \geq 2$. Somit sind solche Übergänge verboten. Diese Auswahlregel wird *Konfigurations-Auswahlregel* genannt und besagt, dass k -Elektronen Sprünge ($|k| \geq 2$) verboten sind. Diese Auswahlregel lässt sich nicht anwenden, wenn Konfigurations-Mischung auftritt.

1.2.5 Linienbreiten

In Abbildung 1.5 sieht man, dass die Energien der Zustände derselben Konfiguration für große Dq/B annähernd parallel verlaufen. D.h. ihre Energieaufspaltung ist in guter Näherung unabhängig vom kubischen Kristallfeld-Parameter, während die Zustände verschiedener Konfigurationen annähernd proportional zu $10Dq$ aufspalten. Somit sind die Übergangs-Energien zwischen Zuständen derselben Konfiguration unabhängig von Fluktuationen des kubischen Feldes, wie sie durch Kernschwingungen verursacht werden.

Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Konfigurationen erfahren hingegen eine gewisse Verbreiterung durch diese Kristallfeld-Fluktuationen aufgrund von Kernschwingungen. Man erwartet also, dass Spektrallinien, die zu Übergängen zwischen Zuständen verschiedener Konfigurationen gehören, als breite Bänder erscheinen mit spektralen Breiten von etwa 1000 cm^{-1} selbst bei $T = 0 \text{ K}$.

Spektrallinien, die zu Übergängen zwischen Zuständen derselben Konfiguration gehören, sollten als scharfe Linien erscheinen, wenn man nur Schwingungen betrachtet, die die kubische Symmetrie erhalten (breathing modes). Wenn andere Schwingungsmoden in Betracht gezogen werden, können auch diese Spektrallinien durch Schwingungsfluktuationen geringer Symmetrien verbreitert werden.

1.2.6 Absorptionsspektrum

Das Absorptionsspektrum im sichtbaren Spektralbereich ist in Abbildung 1.6 dargestellt. Im sichtbaren Bereich gibt es zwei breite Bänder mit einer Breite von etwa 3000 cm^{-1} , die als U- und Y-Band bezeichnet werden und drei Gruppen scharfer Linien mit den Bezeichnungen R, R' und B. Die Linienbreite dieser Linien liegt im Bereich von 0,1 bis 10 cm^{-1} . Zusätzlich lässt sich noch ein relativ schwaches breites Band im ultravioletten Bereich beobachten, das mit Y' bezeichnet wird. Die Übergangsstärke der breiten Absorptionsbänder liegt in der Größenordnung von 10^{-4} , während sie bei den schmalen Linien in der Größenordnung von 10^{-6} bis 10^{-7} liegt.

Aus Polarisations-Messungen hat man herausgefunden, dass für die Absorption elektrische Dipol-Übergänge verantwortlich sind. Die beobachteten integrierten Intensitäten sind in guter Näherung von der Temperatur unabhängig. Aus diesen experimentellen Fakten lassen sich die breiten Absorptions-Banden den Intrasystem-Kombinationen und die schmalen Linien den Intersystem-Kombinationen zuordnen. Tatsächlich lässt sich das beobachtete Spektrum mit den berechneten Energien, die in dem Energielevel-Diagramm in Abbildung 1.5 dargestellt sind, anfitzen, wenn man die Absorptionslinien den Übergängen gemäß Tabelle 1.2 zuordnet.

Um quantitative Übereinstimmung mit experimentellen Daten zu erreichen, erhält man für den Kristallfeld-Parameter Dq und die Racah-Parameter B und C die folgenden Werte (in cm^{-1}) für Cr^{3+} im Rubin [MZL⁺99]: $Dq = 1775,4$, $B = 673,3$, $C = 3085,3$. Für Cr^{3+} -Ionen in anderen Liganden-Verbindungen wurden ähnliche Werte gefunden [TS54b, Mcf67].

Die Zuordnung des Y'-Bandes bedeutet, dass es sich hier um einen Zwei-Elektronen Sprung handelt. Die schwache aber beobachtbare Intensität des Y'-Bandes lässt sich durch Berücksichtigung von Konfigurations-Mischung der $t_{2g}^2 e_g^4 T_{1g}$ und $t_{2g} e_g^2 {}^4 T_{1g}$ Terme erklären. Die Temperatur-Unabhängigkeit der Intensitäten der Absorptionsbänder und -linien zeigt, dass alle Übergänge elektrische Dipol-Übergänge sind, die durch ein statisches Feld mit ungerader Parität schwach erlaubt sind [STK70]. Da der Gitterplatz des Cr^{3+} -Ions keine Inversions-Symmetrie besitzt, sind Beiträge von statischen Feldern mit ungerader Parität auch zu erwarten.

Abschließend sei noch der Einfluss von antiferromagnetisch kopplenden Cr-Ionen-Paaren auf das Absorptions-Spektrum erwähnt. Bei höheren Konzentrationen von Cr-Ionen erscheinen zusätzliche Linien im Absorptions-Spektrum [SHT92][SWC59]. Die stärkste Linie bei $700,9 \text{ nm}$ wird als N_2 -Linie bezeichnet. Es scheint, jedoch auch Anteile zu geben, die mit der R_1 -Linie überlappen. Diese Anteile könnten teilweise für die Abweichungen der Simulationen der optisch detektierten ESR-Spektren bei den R_1 -Linien von den experimentellen Spektren verantwortlich sein.

Da speziell Experimente bei Wellenlängen im Bereich des U-Bandes und der R-Linien in dieser Arbeit diskutiert werden, sollen diese im Folgenden noch einmal näher beleuchtet

Tabelle 1.2: Zuordnung der Spektrallinien und -bänder [STK70]

Absorption	Übergang
R-Linien	$t_{2g}^3 {}^4A_{2g} \Rightarrow t_{2g}^3 {}^2E_g$
R'-Linien	$\Rightarrow t_{2g}^3 {}^2T_{1g}$
U-Band	$\Rightarrow t_{2g}^2 e_g {}^4T_{2g}$
B-Linien	$\Rightarrow t_{2g}^3 {}^2T_{2g}$
Y-Band	$\Rightarrow t_{2g}^2 e_g {}^4T_{1g}$
Y'-Band	$\Rightarrow t_{2g}^2 e_g^2 {}^4T_{1g}$

werden.

1.2.7 U-Band

In Abbildung 1.6 ist durch die blaue und rote Linie die Anisotropie des U- und Y-Bandes angedeutet [STK70]. Das rote Spektrum (U^\perp, Y^\perp) wurde gemessen mit dem elektrischen Feld E des Lichtes senkrecht zur C_3 -Achse des Kristalls ($E \perp C_3$). Das blaue Spektrum (U^\parallel, Y^\parallel) wurde in einer parallelen Orientierung ($E \parallel C_3$) aufgenommen.

Durch die unsymmetrische Komponente des trigonalen Kristallfeldes V_{hem} (hemihedral) wird das Verbot von Dipolübergängen für Intrasystem-Kombinationen, selbst ohne Verzerrungen durch Gitterschwingungen, leicht aufgehoben. Die Übergangsstärke eines Dipolübergangs zwischen dem Grundzustand 4A_2 und einer Komponente M eines angeregten Zustandes ${}^4\Gamma_g$ ist das Betragsquadrat des Matrixelementes [ST58a]:

$$\begin{aligned} \langle {}^4A_{2g} | \mathbf{P} | {}^4\Gamma_g M \rangle &= \sum_{\Gamma'_u M'} \frac{\langle {}^4A_{2g} | \mathbf{P} | {}^4\Gamma'_u M' \rangle \langle {}^4\Gamma'_u M' | V_{hem} | {}^4\Gamma_g M \rangle}{W({}^4\Gamma_g) - W({}^4\Gamma'_u)} + \\ &\quad \sum_{\Gamma'_u M'} \frac{\langle {}^4A_{2g} | V_{hem} | {}^4\Gamma'_u M' \rangle \langle {}^4\Gamma'_u M' | \mathbf{P} | {}^4\Gamma_g M \rangle}{W({}^4\Gamma_g) - W({}^4\Gamma'_u)}, \end{aligned} \quad (1.2)$$

wobei ${}^4\Gamma'_u$ ein höher angeregter virtueller Zustand mit ungerader Parität und der Energie $W({}^4\Gamma'_u)$ ist. Aufgrund der Symmetrieeigenschaften von V_{hem} ist dessen führender Term vom Typ ${}^4T_{1u}$. Da der Operator des elektrischen Dipolmomentes \mathbf{P} des Systems auch vom Typ T_{1u} ist, reduziert sich der angeregte Zustand ${}^4\Gamma'_u$ auf ${}^4T_{2u}$. Man erhält daraus für das

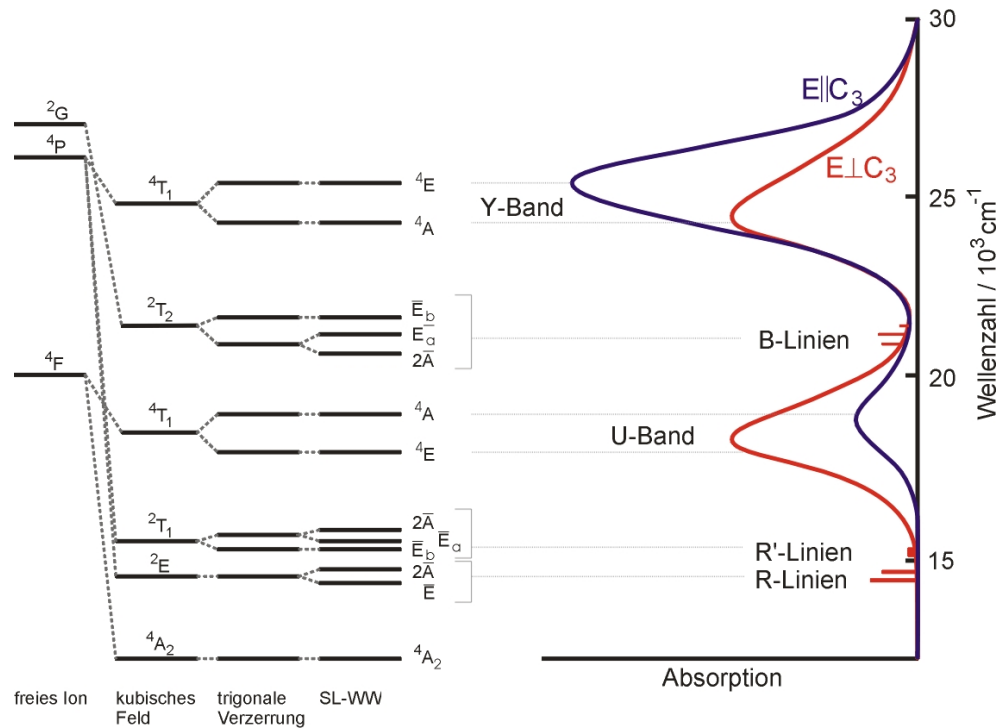


Abbildung 1.6: Zusammenfassung aller Energiebeiträge zur Aufspaltung der Energieniveaus des Cr^{3+} -Ions im Rubin in einem Energieniveau-Schema. Aus den theoretischen Überlegungen lassen sich die Energieniveaus den Linien und Bändern des Absorptionsspektrums zuordnen. Das Absorptionsspektrum des U- und Y-Bandes hängt von der Richtung der Polarisation des Lichtes in Bezug auf die C_3 -Achse des Kristalls ab ($E \parallel C_3$: blaues Spektrum, $E \perp C_3$: rotes Spektrum). [STK70]

U-Band [ST58a]:

$$\begin{aligned}
 \langle {}^4A_2 | \bar{\mathbf{P}} | {}^4T_2 x_{\pm} \rangle &= \pm \frac{i}{\sqrt{2}} \alpha ({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2) \mathbf{k}^{\pm}, \\
 \langle {}^4A_2 | \bar{\mathbf{P}} | {}^4T_2 x_0 \rangle &= 0, \\
 \text{mit } \mathbf{k}^{\pm} &= \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{e}_x \pm i\mathbf{e}_y),
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

wobei $\alpha ({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2)$ ein Proportionalitätsfaktor ist, der sich prinzipiell aus Gleichung (1.2) berechnen ließe, wenn die unsymmetrischen Komponenten des trigonalen Kristallfeldes V_{hem} genau bekannt sind. In dem Koordinatensystem des Kristalls mit den Einheitsvektoren $\mathbf{e}_{x,y,z}$ zeigt die C_3 -Achse in die z -Richtung. Diese Annahmen führen zu den Stärken der

Dipolübergänge:

$$\begin{aligned}
 W({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2 : {}^4E) &= \sum_{M=x_+,x_-} W({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2 M) \\
 &\propto \frac{1}{2} |\alpha({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2)|^2 (\mathbf{e}_x^2 + \mathbf{e}_y^2) , \\
 W({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2 : {}^4A_2) &= W({}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2 x_0) = 0 ,
 \end{aligned} \tag{1.4}$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit für linear polarisiertes Licht $E \parallel C_3$ würde durch den Koeffizienten von \mathbf{e}_z^2 gegeben, die hier jedoch aufgrund der sehr einfachen Annahmen verschwindet. Die Übergangswahrscheinlichkeiten für linear polarisiertes Licht $E \perp C_3$ werden hier durch die Koeffizienten von \mathbf{e}_x^2 bzw. \mathbf{e}_y^2 beschrieben. Diese Rechnungen erlauben eine Zuordnung der Polarisationsanteile des U-Bandes zu den folgenden Übergängen:

$$\begin{aligned}
 U^\parallel : t_2^3 {}^4A_{2g} &\Rightarrow (t_2^2 e)^4 T_{2g} : {}^4A_1 \\
 U^\perp : &\Rightarrow (t_2^2 e)^4 T_{2g} : {}^4E
 \end{aligned}$$

Bei Temperaturen unter 170° K erscheinen auf der langwelligen Seite des U-Bandes für linear polarisiertes Licht $E \perp C_3$ Schwingungs-Linien [FH60] (s. Abbildung 1.7). Das beobachtete Spektrum lässt sich durch Gitterschwingungen mit Frequenzen von 216 cm^{-1} und 178 cm^{-1} erklären (s. Tabelle 1.3). Diese werden mit den Gitterschwingungen bei 244 cm^{-1} (A_{2u}) und 194 cm^{-1} (E_u) des Korunds (Al_2O_3) im Infraroten in Verbindung gebracht, deren Frequenz sich durch den Austausch von Al^{3+} -Ionen durch Cr^{3+} -Ionen um etwa 10% verringert. (In Klammern stehen die Bezeichnungen der Schwingungen unter D_{3d} -Symmetrie des Korund-Gitters [For60]). Das Auftreten von Linien in Abständen der gestörten 194 cm^{-1} Gitterschwingung des Korunds im Übergang ${}^4A_{2g} \Rightarrow (t_2^2 e)^4 T_{2g} : {}^4E$ wird als klarer Hinweis auf eine Jahn-Teller Verzerrung des 4E Zustandes des Cr^{3+} im Rubin gesehen [FH60].

1.2.8 R-Linien

Der Zustand 2E spaltet unter dem Zusammenspiel von trigonalem Feld und Spin-Bahn-Wechselwirkung in die Zustände $2\bar{A}({}^2E)$ und $\bar{E}({}^2E)$ auf [TK58] [ST58a]. Die Aufspaltung $\lambda({}^2E)$ berechnet sich aus dem effektiven Hamilton-Operator $\mathcal{H}_{eff} = \lambda({}^2E) S_z T(A_2)$, wobei der Bahn-Operator $T(A_2)$ in der Matrix-Darstellung folgende Form hat:

$$\begin{aligned}
 &\begin{pmatrix} u_+ \\ u_- \end{pmatrix} \left\| \begin{array}{c} 1 \\ -1 \end{array} \right\| \\
 &\hspace{15em} \tag{1.5}
 \end{aligned}$$

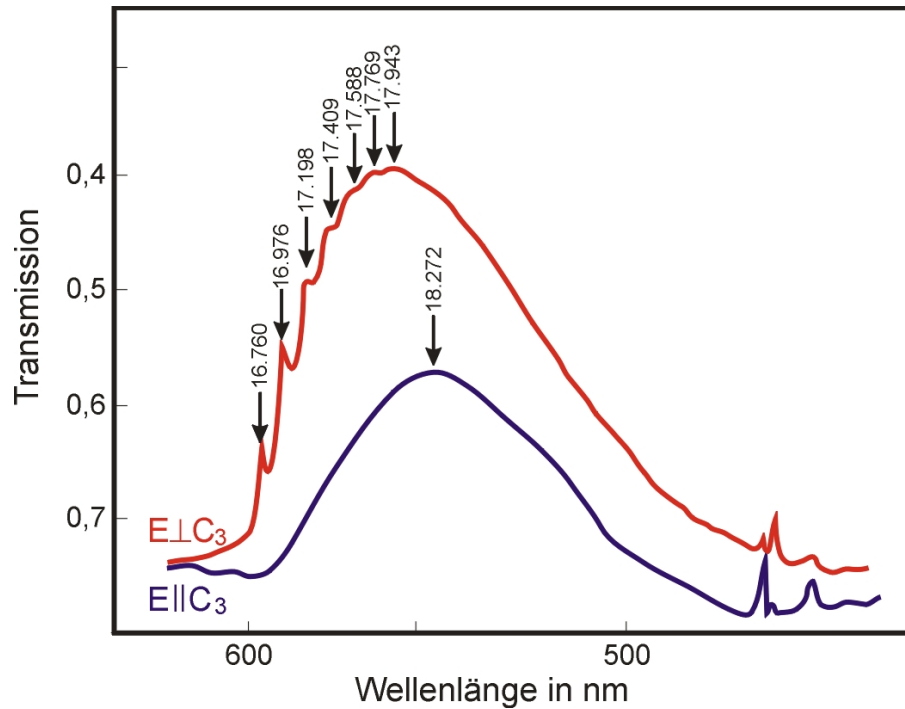


Abbildung 1.7: Bei Temperaturen unter 170° K erscheinen Schwingungs-Linien auf der langwelligen Seite des U-Bandes bei senkrecht zur C_3 -Achse polarisiertem Licht ($E \perp C_3$). Die Wellenzahlen (in cm^{-1}) der Maxima der einzelnen Linien sind im Diagramm aufgeführt ($E \parallel C_3$: blaues Spektrum, $E \perp C_3$: rotes Spektrum). [FH60]

Die Eigenwerte und Eigenfunktionen dieses effektiven Hamilton-Operators sind:

$$\begin{aligned}
 W_1 = \frac{1}{2}\lambda & \quad 2\bar{A} \begin{cases} \Psi({}^2E, \frac{1}{2}, u_+) \\ \Psi({}^2E, -\frac{1}{2}, u_-) \end{cases} \\
 W_2 = -\frac{1}{2}\lambda & \quad \bar{E} \begin{cases} \Psi({}^2E, -\frac{1}{2}, u_+) \\ \Psi({}^2E, \frac{1}{2}, u_-) \end{cases} .
 \end{aligned} \tag{1.6}$$

Aus zweiter Ordnung Störungsrechnung erhält man die Matrixelemente des effektiven Hamilton-Operators:

$$\begin{aligned}
 \langle {}^2EM_sM | \mathcal{H}_{eff} | {}^2EM_sM \rangle &= \sum_{{}^2\Gamma M'_s M'} \frac{1}{W({}^2E) - W({}^2\Gamma)} \\
 &\cdot \{ \langle {}^2EM_sM | V_{trig} | {}^2\Gamma M'_s M' \rangle \langle {}^2\Gamma M'_s M' | V_{so} | {}^2EM_sM \rangle + cc \} .
 \end{aligned}$$

Tabelle 1.3: Polarisiertes Absorptionsspektrum von Rubin bei 100° K [FH60]

Polarisation	Band	ν (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ (cm ⁻¹)	$\nu - 16.760$ cm ⁻¹	Zuordnung
$\perp C_3$ σ Spektrum	1	16.760		0	O-O (${}^4A_2 \rightarrow {}^4E$)
	2	16.976	216	216	216
	3	17.198	222	438	2×216
	4	17.409	211	649	3×216
	5	17.588	179	828	3×216 + 178
	6	17.769	181	1009	3×216 + 2×178
	7	17.943	174	1183	3×216 + 3×178
$\parallel C_3$ π Spektrum	1	18.272			${}^4A_2 \rightarrow {}^4A_1$

Diese Summe reduziert sich auf einen Beitrag mit ${}^2\Gamma = {}^2T_2$, da 2E an keinen anderen Zustand durch das trigonale Feld oder die Spin-Bahn-Wechselwirkung koppeln kann. Aus diesen Matrixelementen lässt sich für die Aufspaltung $\lambda({}^2E)$ folgender Ausdruck angeben:

$$\lambda({}^2E) = \frac{4K\zeta}{W({}^2E) - W({}^2T_2)},$$

wobei ζ über den Ein-Elektronen-Operator der Spin-Bahn-Kopplung v_{so} definiert ist:

$$\zeta = -2 \left\langle t_2, \frac{1}{2}, x_+ \left| v_{so} \right| t_2, \frac{1}{2}, x_+ \right\rangle.$$

Die optische Anisotropie erhalten die R-Linien über Beimischungen der angeregten Zustände, die am Übergang des U-Bandes beteiligt sind [TS54b]. Die Stärke des Dipol-Überganges von der Komponente a des Grundzustandes 4A_2 zur Komponente b des angeregten Dublett-Zustandes ${}^2\Gamma$ ist gegeben durch das Betragsquadrat des Matrixelementes:

$$\langle {}^4A_2 a | \bar{\mathbf{P}} | {}^2\Gamma b \rangle = \sum \frac{\langle {}^4A_2 a | \bar{\mathbf{P}} | {}^4\Gamma' c \rangle \langle {}^4\Gamma' c | V_{so} | {}^2\Gamma b \rangle}{W({}^2\Gamma) - W({}^4\Gamma')},$$

wobei c die Komponenten der angeregten Quartett-Zustände 4T_1 und 4T_2 sind. Diese Matrixelemente lassen sich unter Verwendung der folgenden Abkürzungen für die Übergangsstärke des U-Bandes:

$$P_\alpha^{0,\pm}(U) = \langle {}^4A_2 | \bar{\mathbf{P}}_\alpha | {}^4T_2 x_{0,\pm} \rangle,$$

und das Matrixelement der Ein-Elektronen Spin-Bahn-Kopplung

$$\zeta' = -\sqrt{2} \left\langle t_2, \frac{1}{2}, x_+ \left| v_{so} \right| e, \frac{1}{2}, u_+ \right\rangle,$$

Tabelle 1.4: Übergangs-Matrixelemente der R-Linien in Einheiten von C^\pm

		4A_2				
2E	M'_s, M'	M_s	$-3/2$	$-1/2$	$1/2$	$3/2$
\bar{E}	$-1/2, u_+$		$-\sqrt{\frac{2}{3}}C^-$	$\frac{2}{3}C^+$		
	$1/2, u_-$				$-\frac{2}{3}C^-$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}C^+$
${}^2\bar{A}$	$-1/2, u_-$			$-\frac{2}{3}C^-$	$-\frac{\sqrt{2}}{3}C^+$	
	$1/2, u_+$		$-\frac{\sqrt{2}}{3}C^-$	$\frac{2}{3}C^+$		

auswerten. Hierbei stehen $\alpha = z$ und $\alpha = x$ für $E \parallel C_3$ bzw. $E \perp C_3$. In den Experimenten, die in dieser Arbeit erwähnt werden, erfolgt die Licht-Ausbreitung grundsätzlich parallel zur C_3 Achse, wodurch wir uns auf den Fall $E \perp C_3$ beschränken können ($\alpha = x$). Tabelle 1.4 enthält die Übergangs-Matrixelemente zwischen den einzelnen Komponenten des Grundzustandes 4A_2 und des angeregten Zustandes 2E in Einheiten von

$$C^\pm = \frac{\zeta' P_x^\pm(U)}{W({}^2E) - W({}^4T_2)}. \quad (1.7)$$

Aus dieser Tabelle lassen sich Übergangs-Matrizen μ^\pm für links und rechts zirkular polarisiertes Licht in der Basis der Komponenten der beteiligten Zustände bei Quantisierung entlang der C_3 -Achse (z-Richtung) direkt hinschreiben:

$$\mu^+ = C^+ \begin{pmatrix} 0 & \frac{2}{3} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{\frac{2}{3}} \\ 0 & 0 & -\frac{\sqrt{2}}{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{2}{3} & 0 \end{pmatrix}, \quad \mu^- = C^- \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{2}{3}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{2}{3} & 0 \\ 0 & -\frac{2}{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\sqrt{2}}{3} & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Leider lassen sich nur die relativen Größen der Übergangsmatrix-Elemente berechnen, da nur die Symmetrieeigenschaften der unsymmetrischen Komponenten des trigonalen Kristallfeldes V_{hem} bekannt sind. Zur Berechnung der Werte von C^\pm bzw. $P_x^\pm(U)$ wären jedoch genauere Kenntnisse über V_{hem} nötig.

In Abbildung 1.8 sind die Übergangs-Wahrscheinlichkeiten, die sich aus den Betragsquadraten der Übergangsmatrix-Elemente berechnen lassen, dargestellt. Die Übergangsmatrix-Elemente für lineare Polarisation entlang der C_3 -Achse wurden hier zwar bisher nicht erwähnt, sind aber der Vollständigkeit halber mit abgebildet.

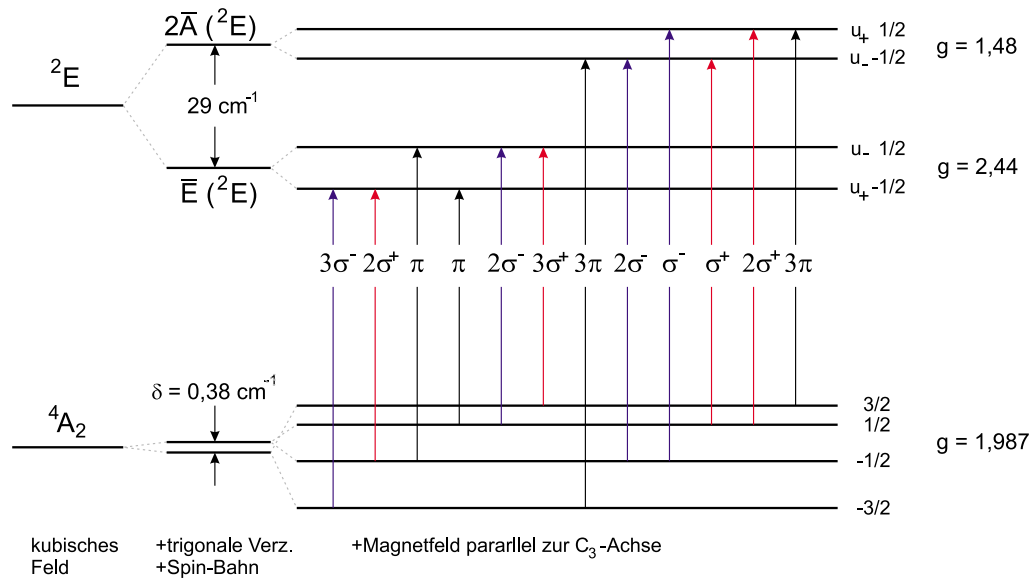


Abbildung 1.8: Übergangs-Wahrscheinlichkeiten für verschiedene Polarisationen ($\sigma^\pm = 8|C^\pm|^2$: links bzw. rechts zirkular polarisiertes Licht, π : linear polarisiertes Licht $E \parallel B$) bei Orientierung des Magnetfeldes parallel zur C_3 -Achse ($B \parallel C_3$). [HI89][ST58a]

Die Übergangsmatrizen μ^+ und μ^- sind hier in der Basis der Komponenten mit Quantisierungsrichtung entlang der C_3 -Achse ausgedrückt. Im Folgenden werden die Energien W_i und Eigenvektoren ψ_i der Komponenten des Grund- und angeregten Zustandes für verschiedene Orientierungen des externen Magnetfeldes zur C_3 -Achse berechnet. Zur Darstellung der Eigenvektoren wird dieselbe Basis benutzt wie zur Darstellung der Übergangsmatrizen. Somit erhält man die entsprechenden Übergangsmatrix-Elemente $\mu_{i,j}^\pm$ für den Übergang von der Komponente j des Grundzustandes zur Komponente i des angeregten Zustandes bei verschiedenen Quantisierungsrichtungen aus den Übergangsmatrizen μ^\pm und den Eigenvektoren $\psi_{i,j}$:

$$\mu_{i,j}^\pm = \psi_i^T \mu^\pm \psi_j \quad (1.8)$$

Für die Interpretation der longitudinalen optisch detektierten ESR-Spektren werden die Energien und Übergangsmatrix-Elemente der Komponenten bei Quantisierung entlang der C_3 -Achse benötigt. Bei dem transversalen optisch detektierten ESR-Experiment, dessen Spektren letzten Endes mit den hier zusammengetragenen Daten des Rubins simuliert werden soll, ist das externe Magnetfeld senkrecht zur C_3 -Achse orientiert. Die Energien, Eigenvektoren und magnetischen Übergangsmatrix-Elemente der Komponenten des Grund- und angeregten Zustandes werden im Folgenden besprochen.

1.3 Magnetische Eigenschaften des Rubins

1.3.1 Grundzustand 4A_2

Der Einfluss eines externen Magnetfeldes auf den Grundzustand des Rubins wird durch den folgenden Zeeman Hamilton-Operator beschrieben [AB70]:

$$\mathcal{H}_g = g_{\parallel}\mu_B B_z S_z + g_{\perp}\mu_B (B_x S_x + B_y S_y) + D \left\{ S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right\},$$

mit $g_{\parallel} = 1,984$, $g_{\perp} = 1,9867$ und der Nullfeldaufspaltung $D = -5.7235$ GHz ($\delta = 2D = -0,38$ cm $^{-1}$) [AB70] [SP61] [ST58b]. (Der Hyperfeinaufspaltungs-Term $\mathbf{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{I}$ mit $A_{\perp,\parallel} = 48,5$ MHz sei hier vernachlässigt.) Im Folgenden sollen die beiden Fälle $B \parallel C_3$ und $B \perp C_3$ betrachtet werden, in denen das äußere Magnetfeld B parallel bzw. senkrecht zur C_3 -Achse orientiert ist.

Für den Fall $B \parallel C_3$ ist der Zeeman Hamilton-Operator in der Basis der Zustände $|M_S^z = -\frac{3}{2}\rangle, |M_S^z = -\frac{1}{2}\rangle, |M_S^z = \frac{1}{2}\rangle, |M_S^z = \frac{3}{2}\rangle$ diagonal:

$$\mathcal{H}_g^z = \begin{pmatrix} D - \frac{3}{2}G_z & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -D - \frac{1}{2}G_z & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -D + \frac{1}{2}G_z & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D + \frac{3}{2}G_z \end{pmatrix},$$

mit $G_z = g_{\parallel}\mu_B B_z$. Die Eigenvektoren ψ_n^z ($n = 1, 2, 3, 4$) sind in dieser Basis die Einheitsvektoren \mathbf{e}_n mit einer Eins auf der n -ten Komponente. Die entsprechenden Eigenwerte $W_n^z = W(\psi_n^z)$ sind die Energien auf der Diagonalen der Matrix des Zeeman Hamilton-Operators:

$$W_{1,4}^z = D \mp \frac{3}{2}G_z,$$

$$W_{2,3}^z = -D \mp \frac{1}{2}G_z.$$

Für den Fall $B \perp C_3$ muss die Matrix des Hamilton-Operators:

$$\mathcal{H}_g^x = \begin{pmatrix} D & \frac{\sqrt{3}}{2}G_x & 0 & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2}G_x & -D & G_x & 0 \\ 0 & G_x & -D & \frac{\sqrt{3}}{2}G_x \\ 0 & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2}G_x & D \end{pmatrix},$$

mit $G_x = g_{\perp} \mu_B B_x$ erst diagonalisiert werden. Man erhält als Eigenvektoren:

$$\psi_{1,3}^x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} a_{1,3} \\ b_{1,3} \\ -b_{1,3} \\ -a_{1,3} \end{pmatrix}, \quad \psi_{2,4}^x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} a_{2,4} \\ b_{2,4} \\ b_{2,4} \\ a_{2,4} \end{pmatrix},$$

mit

$$a_i \equiv \frac{\sqrt{3}G_x}{\sqrt{3G_x^2 + 4(W_i^x - D)^2}},$$

$$b_i \equiv \frac{2(W_i^x - D)}{\sqrt{3G_x^2 + 4(W_i^x - D)^2}}.$$

Die dazu gehörigen Eigenwerte sind:

$$W_{1,3}^x = -\frac{1}{2}G_x \mp \sqrt{G_x^2 + D^2 + G_x D},$$

$$W_{2,4}^x = -\frac{1}{2}G_x \mp \sqrt{G_x^2 + D^2 - G_x D},$$

In Abbildung 1.9 ist die Zeeman-Aufspaltung des Grundzustandes in Frequenz-Einheiten (Energie durch Planck-Konstante) dargestellt. Die Zuordnung der magnetischen Spin-Quantenzahl M_S^x für den Fall $B \perp C_3$ gilt streng genommen nur für den Grenzfall sehr großer Magnetfelder.

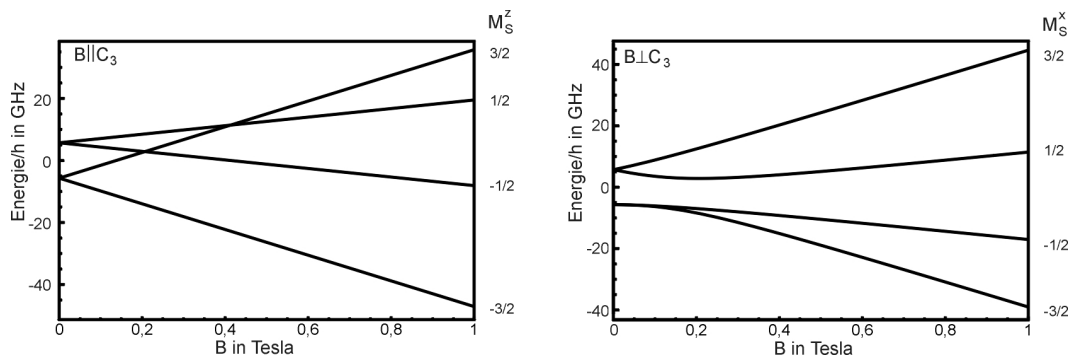


Abbildung 1.9: Zeeman-Aufspaltung des Grundzustandes 4A_2 im Magnetfeld parallel ($B \parallel C_3$) bzw. senkrecht ($B \perp C_3$) zur Kristallachse C_3 .

Wie bereits erwähnt wurde, werden zur Simulation der transversalen optisch detektierten ESR-Spektren des Rubins auch noch die magnetischen Übergangsmatrix-Elemente μ_{ij}^{mag} zwischen den Komponenten j und i des Grundzustandes benötigt:

$$\mu_{i,j}^{mag} = g_{\parallel} \mu_B \psi_i^{xT} \mathbf{S}_{z,g} \psi_j^x, \quad (1.9)$$

mit

$$\mathbf{S}_{z,g} = \begin{pmatrix} -\frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2} \end{pmatrix}, \quad (1.10)$$

Die Übergangsmatrix-Elemente für die ESR-Spektren mit dem externen Magnetfeld parallel zur C_3 -Achse werden im weiteren nicht explizit benötigt, ergeben sich jedoch entsprechend durch Austausch der Indizes x und z bzw. \parallel und \perp .

1.3.2 Angeregte Zustände 2E

Bisher wurden nun Ausdrücke für die Energien, Eigenvektoren und magnetischen Übergangsmatrix-Elemente der Komponenten des Grundzustandes angegeben. Jetzt soll dies auch für die Komponenten der angeregten Zustände geschehen, die an den Übergängen der R-Linien beteiligt sind. Zunächst werden die Ergebnisse von Sugano, Kamimura und Tanabe [STK70] skizziert.

Zur Simulation der optisch detektierten ESR-Spektren sollen die Komponenten der angeregten Zustände jedoch anschließend etwas vereinfacht als zwei unabhängige Kramers-Dubletts betrachtet werden.

Bei dem angeregten Zustand 2E ist bei der Berechnung der Zeeman-Aufspaltung auch noch der Bahndrehimpuls zu beachten, der im Grundzustand vollständig unterdrückt ist. Die Aufspaltung des 2E -Zustandes aufgrund des trigonalen Feldes und der Spin-Bahn-Wechselwirkung in die Zustände $2\bar{A}$ und \bar{E} wird im folgenden mit λ bezeichnet (s. Gleichung 1.6).

Aus Störungsrechnung in höherer Ordnung unter Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung und des trigonalen Kristallfeldes folgt für den Fall $B \parallel C_3$ der Zeeman-Hamilton-Operator in der Basis der Komponenten \bar{E} : $|{}^2E, u_+, -\frac{1}{2}\rangle$, $|{}^2E, u_-, \frac{1}{2}\rangle$ und $2\bar{A}$: $|{}^2E, u_-, -\frac{1}{2}\rangle$, $|{}^2E, u_+, \frac{1}{2}\rangle$ [STK70]:

$$\mathcal{H}_e^z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\lambda - G_z^{(1)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\lambda + G_z^{(1)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda - G_z^{(2)} & -G_z''^{(2)} \\ 0 & 0 & -G_z''^{(2)} & \lambda - G_z^{(2)} \end{pmatrix},$$

mit $G_z^{(1)} = (g_{\parallel}^e - g_{\parallel}^{\prime e})\mu_B B_z$, $G_z^{(2)} = (g_{\parallel}^e + g_{\parallel}^{\prime e})\mu_B B_z$ und $G_z^{\prime\prime(2)} = g_{\parallel}^{\prime\prime e}\mu_B B_z$. Daraus folgt für die Aufspaltung der beiden Kramers-Dubletts:

$$\begin{aligned}\Psi(\bar{E} : \mp \frac{1}{2}, u_{\pm}) : W_{5,6} &= W(^2E) - \frac{\lambda}{2} \mp \frac{1}{2}(g_{\parallel}^e - g_{\parallel}^{\prime e})\mu_B B_z, \\ \Psi(2\bar{A} : \mp \frac{1}{2}, u_{\mp}) : W_{7,8} &= W(^2E) + \frac{\lambda}{2} \mp \frac{1}{2}((g_{\parallel}^e + g_{\parallel}^{\prime e})^2 + g_{\parallel}^{\prime\prime e 2})^{\frac{1}{2}}\mu_B B_z. \quad (1.11)\end{aligned}$$

Die experimentellen Werte der Aufspaltungen $g^e(1)_{\parallel} = g_{\parallel}^e - g_{\parallel}^{\prime e}$ und $g^e(2)_{\parallel} = ((g_{\parallel}^e + g_{\parallel}^{\prime e})^2 + g_{\parallel}^{\prime\prime e 2})^{\frac{1}{2}}$ der beiden Kramers-Dubletts sind $g^e(1)_{\parallel} = 1.48 \pm 0.08$ bzw. $g^e(2)_{\parallel} = 2.44 \pm 0.08$. Da man erwartet, dass g_{\parallel}^e nahe bei dem g-Wert für einen einfachen Elektronenspin, $g_{\parallel} \approx 2$, liegt, und die Summe der beiden g-Faktoren, $1.48 + 2.44 \approx 4$, also etwa gleich $2g_{\parallel}^e \approx 4$, kann man davon ausgehen, dass $g_{\parallel}^{\prime\prime e}$ vernachlässigbar klein ist. Dadurch wird der effektive Hamilton-Operator der Zeeman-Aufspaltung wieder diagonal. Somit bleiben die gewählten Basiszustände für $B \parallel C_3$ in guter Näherung reine Eigenzustände mit den Energien:

$$\begin{aligned}\Psi(\bar{E} : \mp \frac{1}{2}, u_{\pm}) : W_{5,6}^z &= W(\bar{E}) \mp \frac{1}{2}g_{\parallel}^{e(1)}\mu_B B_z, \\ \Psi(2\bar{A} : \mp \frac{1}{2}, u_{\mp}) : W_{7,8}^z &= W(2\bar{A}) \mp \frac{1}{2}g_{\parallel}^{e(2)}\mu_B B_z, \quad (1.12)\end{aligned}$$

mit den Nullfeld-Energien $W(\bar{E}) = W(^2E) - \frac{\lambda}{2}$ und $W(2\bar{A}) = W(^2E) + \frac{\lambda}{2}$.

Für den Fall $B \perp C_3$ ergibt sich folgender effektive Hamilton-Operator für die Zeeman-Aufspaltung [STK70]:

$$\mathcal{H}_e^x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\lambda & G_x^{\prime e} & -G_x^{\prime\prime e} & G_x^e \\ G_x^{\prime e} & -\lambda & G_x^e & G_x^{\prime\prime e} \\ -G_x^{\prime\prime e} & G_x^e & \lambda - G^{(2)} & 0 \\ G_x^e & G_x^{\prime\prime e} & 0 & \lambda - G^{(2)} \end{pmatrix},$$

mit $G_x^{(k)e} = g_{\perp}^{(k)e}\mu_B B_x$, wobei (k) als Platzhalter für die entsprechende Anzahl von Strichen steht. Unter der Annahme, dass $g_{\perp}^e\mu_B B_x \ll 2\lambda$ und $g_{\perp}^{\prime\prime e}\mu_B B_x \ll 2\lambda$ erhält man als Eigenwerte:

$$\begin{aligned}W_{5,6}^x &= W(\bar{E}) \mp \frac{1}{2}g_{\perp}^e\mu_B B_x - \frac{g_{\perp}^{e 2} + g_{\perp}^{\prime\prime e 2}}{4\lambda}\mu_B^2 B_x^2, \\ W_{7,8}^x &= W(2\bar{A}) + \frac{g_{\perp}^e 2 + g_{\perp}^{\prime\prime e 2}}{4\lambda}\mu_B^2 B_x^2.\end{aligned}$$

Experimentell wurde festgestellt, dass g_{\perp}^e zwar sehr klein ist, $0 < g_{\perp}^e < 0.06$, jedoch nicht verschwindet [GDCC65].

Die quadratische Abhängigkeit der Energien vom Magnetfeld sind erst bei sehr großen Feldern beobachtbar und die entsprechenden g-Werte sind nicht in der Literatur angegeben. Daher sollen diese Anteile im Folgenden vernachlässigt werden und die Komponenten der Zustände \overline{E} und $2\overline{A}$ als unabhängige Kramers-Dubletts behandelt werden. Wie oben bereits begründet wird $g_{\parallel}''^e$ vernachlässigt. Zusätzlich soll eine mögliche Aufspaltung der Komponenten von $2\overline{A}$ berücksichtigt werden.

Da die Anisotropie der g-Werte sehr groß ist, und eine gewisse Abweichung der Kristall-Orientierung nicht vollkommen ausgeschlossen werden kann, werden die Energien, Eigenvektoren und magnetischen Übergangsmatrix-Elemente als Funktionen des Orientierungswinkels θ ausgedrückt, der den Winkel zwischen Mikrowellen-Feld und der C_3 -Achse des Kristalls angibt. Bei perfekter Orientierung des Kristalls im Magnetfeld $B \perp C_3$ ist $\theta = 0$. Der vereinfachte winkelabhängige Hamilton-Operator ist:

$$\mathcal{H}^\theta = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} -\lambda - G_z^{(1)}(\theta) & G_x^{(1)}(\theta) & 0 & 0 \\ G_x^{(1)}(\theta) & -\lambda + G_z^{(1)}(\theta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda - G_z^{(2)}(\theta) & G_x^{(2)}(\theta) \\ 0 & 0 & G_x^{(2)}(\theta) & \lambda + G_z^{(1)}(\theta) \end{pmatrix},$$

mit $G_z^{(1,2)}(\theta) = g_{\parallel}^{(1,2)} \mu_B B_0 \sin(\theta)$ und $G_x^{(1,2)}(\theta) = g_{\perp}^{(1,2)} \mu_B B_0 \cos(\theta)$. In Tabelle 1.5 sind die Literatur-Werte der g-Werte zusammen mit den anderen wichtigen Parametern noch einmal aufgeführt.

Die Energien der einzelnen Komponenten ergeben sich aus diesem Ansatz zu:

$$\begin{aligned} W_{5,6}(\theta) &= W(\overline{E}) \mp \frac{1}{2} \sqrt{g_{\perp}^{(1)2} \cos^2(\theta) + g_{\parallel}^{(1)2} \sin^2(\theta)} \mu_B B_0, \\ W_{7,8}(\theta) &= W(2\overline{A}) \mp \frac{1}{2} \sqrt{g_{\perp}^{(2)2} \cos^2(\theta) + g_{\parallel}^{(2)2} \sin^2(\theta)} \mu_B B_0. \end{aligned}$$

Die zugehörigen Eigenvektoren sind:

$$\psi_{5,6}^x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} a_{5,6} \\ b_{5,6} \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \psi_{7,8}^x = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ a_{7,8} \\ b_{7,8} \end{pmatrix},$$

Tabelle 1.5: Die Literatur-Werte der g-Faktoren, Nullfeld-Aufspaltungen und Energien. (Die Vorzeichen-Konvention der g-Faktoren des angeregten Zustandes g_z entspricht hier [STK70] und nicht der in [ST58a].)

Parameter	Experimentelle Werte	Theoretische Werte ^{b)}
$g_{\perp}({}^4A_2)$	1.9867 ± 0.0006 ^{a)}	1.9890
g_{\parallel}	1.9840 ± 0.0006 ^{a)}	1.9789
$\delta = 2D$	-0.38 cm^{-1} ^{a)}	(-0.16 cm^{-1})
$g_{\perp}^{(1)}$	< 0.06 ^{c)}	0.004
$g_{\perp}^{(2)}$	< 0.5 ^{d)}	0.04
$g_{\parallel}^{(1)}$	2.44 ± 0.08 ^{c)}	2.59
$g_{\parallel}^{(2)}$	1.48 ± 0.08 ^{e)}	1.23
$R_1 : W(\bar{E})$	14418 cm^{-1} ^{e)}	14588 cm^{-1}
$R_2 : W(2\bar{A})$	14447 cm^{-1} ^{e)}	14626 cm^{-1}

^{a)} Referenz [MP55]. ^{d)} Referenz [AMS63].
^{b)} Referenz [SP61]. ^{e)} Referenz [ST58b].
^{c)} Referenz[GCS59].

mit

$$\begin{aligned}
 a_5 &= b_6 = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{G_z^{(1)}(\theta)}{\sqrt{G_x^{(1)2}(\theta) + G_z^{(1)2}(\theta)}} \right)}, \\
 a_6 &= -b_5 = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{G_z^{(1)}(\theta)}{\sqrt{G_x^{(1)2}(\theta) + G_z^{(1)2}(\theta)}} \right)}, \\
 a_7 &= b_8 = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{G_z^{(2)}(\theta)}{\sqrt{G_x^{(2)2}(\theta) + G_z^{(2)2}(\theta)}} \right)}, \\
 a_8 &= -b_7 = \sqrt{\frac{1}{2} \left(1 - \frac{G_z^{(2)}(\theta)}{\sqrt{G_x^{(2)2}(\theta) + G_z^{(2)2}(\theta)}} \right)}.
 \end{aligned}$$

Hier sei darauf hingewiesen, dass die Eigenvektoren der Komponenten der angeregten

Zustände nicht von der Stärke des Magnetfeldes abhängen, sondern nur von dessen Richtung, denn die Magnetfeld-Stärke B_0 lässt sich aus den Ausdrücken für die Vektor-Komponenten einfach herauskürzen.

Es fehlen nur noch die magnetischen Übergangsmatrix-Elemente μ_{ij}^{mag} zwischen den Komponenten j und i der angeregten Zustände, die jetzt ebenfalls als Funktionen des Winkels θ ausgedrückt werden:

$$\mu_{i,j}^{mag}(\theta) = \psi_i^{xT} \mu^{mag}(\theta) \psi_j^x, \quad (1.13)$$

mit

$$\mu^{mag}(\theta) = \frac{1}{2}\mu_B \begin{pmatrix} g_{\parallel}^{(1)} \cos(\theta) & -g_{\perp}^{(1)} \sin(\theta) & 0 & 0 \\ -g_{\perp}^{(1)} \sin(\theta) & g_{\parallel}^{(1)} \cos(\theta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & g_{\parallel}^{(2)} \cos(\theta) & -g_{\perp}^{(2)} \sin(\theta) \\ 0 & 0 & -g_{\perp}^{(2)} \sin(\theta) & g_{\parallel}^{(1)} \cos(\theta) \end{pmatrix}, \quad (1.14)$$

Auf der Grundlage dieser Ausdrücke für die angeregten Zustände und den Ausdrücken für die Grundzustände aus dem letzten Unterkapitel sollen im vierten Kapitel die Spektren der R-Linien simuliert werden. Doch bevor die Theorie der optisch detektierten ESR im Einzelnen besprochen wird, soll anhand einiger verwandter Techniken das Prinzip der Entstehung der Signale der optisch detektierten ESR-Spektren in den folgenden Kapiteln erläutert werden.

Kapitel 2

Magneto-optische Methoden

Magneto-optische Methoden können ergänzend zur Absorptions-Spektroskopie und zur ESR-Spektroskopie wertvolle zusätzliche Informationen liefern. Bei diesen Methoden wird der Einfluss eines externen Magnetfeldes auf die Absorption bzw. Dispersion von Licht mit verschiedenen Polarisierungen untersucht.

Den Unterschied der Absorption bzw. Dispersion von links und rechts zirkular polarisiertem Licht, der durch ein Magnetfeld in Strahlrichtung induziert wird, bezeichnet man als magnetisch zirkularen Dichroismus (magnetic circular dichroism, MCD) bzw. magnetisch zirkulare Doppelbrechung (magnetic circular birefringence, MCB). Beim magnetisch linearen Dichroismus (magnetic linear dichroism, MLD) bzw. der magnetisch linearen Doppelbrechung (magnetic linear birefringence, MLB) wird der Unterschied der Absorption bzw. Dispersion für linear polarisiertes Licht gemessen. Dabei ist das Magnetfeld, welches diesen Effekt induziert, senkrecht zur Strahlrichtung orientiert, und das Licht ist zur Magnetfeld-Richtung parallel bzw. senkrecht polarisiert. Der MCB-Effekt ist auch als Faraday Rotation oder MORD (magnetic optical rotary dispersion) bekannt.

Um bei den Dispersions-Effekten die Verzögerung des Lichtes einer Polarisation gegenüber der anderen zu messen, werden beide Polarisierungen überlagert und die Änderung der Polarisation beim Durchgang durch die Probe gemessen. Dazu wird die Polarisations-Änderung des transmittierten Lichtes mit einem Analysator in eine Intensitäts-Änderung umgewandelt, die dann detektiert werden kann. Die Dispersions-Effekte sind im Allgemeinen mit den Absorptions-Effekten über die Kramers-Kronig-Relation verknüpft und enthalten somit keine zusätzlichen Informationen. Die optischen Konfigurationen der einzelnen Effekte sind in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

Ausgehend von diesen optischen Konfigurationen lässt sich z.B. mit dem Jones-Formalismus [Hua97] leicht zeigen, dass die Intensitäts-Differenzen, die auf der Photo-Diode detektiert werden proportional zu den magnetisch induzierten Absorptions- bzw. Dispersions-Differenzen sind. Die Jones-Vektoren des zirkular polarisierten Lichts (\vec{V}_{\pm}) und des linear

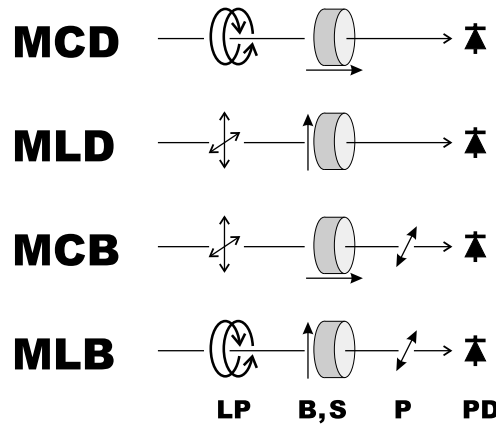


Abbildung 2.1: Schema des optischen Aufbaus für die Detektion verschiedener magneto-optischer Effekte (LP: Polarisation des Laser-Lichtes, B: Magnetfeld (senkrecht oder parallel zur Licht-Ausbreitung), S: Probe, P: Polarisations-Filter 45° (Analysator), PD: Photo Diode).

polarisierten Lichtes ($\vec{V}_{x,y}$) haben in einer linearen Basis die folgende Form:

$$\vec{V}_{\pm} = \frac{E_0}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \end{pmatrix}, \quad \vec{V}_x = E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \vec{V}_y = E_0 \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Das parallel zur Lichtausbreitung orientierte Magnetfeld führt zu unterschiedlichen Absorptionen (A_{\pm}) für links und rechts zirkular polarisiertes Licht und zu unterschiedlichen Phasen-Verzögerungen (φ_{\pm}). Diese Effekte lassen sich in der linearen Basis durch die Matrix:

$$\mathbf{M}_{cir} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \{p_+ e^{i\varphi_+} + p_- e^{i\varphi_-}\} & -i \{p_+ e^{i\varphi_+} - p_- e^{i\varphi_-}\} \\ i \{p_+ e^{i\varphi_+} + p_- e^{i\varphi_-}\} & \{p_+ e^{i\varphi_+} + p_- e^{i\varphi_-}\} \end{pmatrix},$$

beschreiben, mit $p_{\pm} = 10^{-A_{\pm}/2}$.

Entsprechendes gilt für ein senkrecht zur Lichtausbreitung orientiertes Magnetfeld. Hier erhält man unterschiedliche Absorptionen ($A_{x,y}$) und Phasen-Verzögerungen ($\varphi_{x,y}$) für parallel (x) und senkrecht (y) zum Magnetfeld orientiertes linear polarisiertes Licht:

$$\mathbf{M}_{lin} = \begin{pmatrix} p_x e^{i\varphi_x} & 0 \\ 0 & p_y e^{i\varphi_y} \end{pmatrix},$$

mit $p_{x,y} = 10^{-A_{x,y}/2}$.

Das diagonal orientierte Polarisations-Filter lässt sich durch folgende Matrix beschreiben:

$$\mathbf{M}_{45^\circ} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix},$$

Die Intensitäts-Differenz auf der Photo-Diode lässt sich nun für die einzelnen optischen Konfigurationen berechnen. Dabei sei jeweils angenommen, dass der induzierte Unterschied in den optischen Eigenschaften klein sei ($|A_{+,x} - A_{-,y}| \ll 1$, $|\varphi_{+,x} - \varphi_{-,y}| \ll 1$).

Für die MCD-Konfiguration ergibt sich eine Proportionalität zur Absorption-Differenz $A_+ - A_-$:

$$\begin{aligned} \Delta I_{MCD} &\propto \left| \mathbf{M}_{cir} \vec{V}_+ \right|^2 - \left| \mathbf{M}_{cir} \vec{V}_- \right|^2 \\ &= I_0(p_+^2 - p_-^2) \\ &= I_0(10^{-A_+} - 10^{-A_-}) \\ &\approx -I_0 10^{-(A_+ + A_-)/2} \ln(10)(A_+ - A_-). \end{aligned}$$

Der Mittelwert der Absorptionen $(A_+ + A_-)/2$ sollte durch das Magnetfeld nicht beeinflusst werden, und entspricht in guter Näherung der Absorption A_0 ohne Magnetfeld. Dies gilt auch für das Magnetfeld senkrecht zur Lichtausbreitung ($(A_x + A_y)/2 = A_0$).

Für die MLD-Konfiguration folgt entsprechend eine Proportionalität zur Absorption-Differenz $A_x - A_y$:

$$\begin{aligned} \Delta I_{MLD} &\propto \left| \mathbf{M}_{lin} \vec{V}_x \right|^2 - \left| \mathbf{M}_{lin} \vec{V}_y \right|^2 \\ &= I_0(p_x^2 - p_y^2) \\ &= I_0(10^{-A_x} - 10^{-A_y}) \\ &\approx -I_0 10^{-A_0} \ln(10)(A_x - A_y). \end{aligned}$$

Für die MCB-Konfiguration ist die Intensitäts-Differenz proportional zur Differenz der Phasen-Verzögerungen ($\varphi_- - \varphi_+$):

$$\begin{aligned} \Delta I_{MCB} &\propto \left| \mathbf{M}_{45^\circ} \mathbf{M}_{cir} \vec{V}_x \right|^2 - \left| \mathbf{M}_{45^\circ} \mathbf{M}_{cir} \vec{V}_y \right|^2 \\ &= I_0 p_+ p_- \sin(\varphi_- - \varphi_+) \\ &\approx I_0 10^{-A_0} (\varphi_- - \varphi_+) \end{aligned}$$

Entsprechend erhält man auch für die MLB-Konfiguration eine Proportionalität zur Phasen-Verzögerung ($\varphi_y - \varphi_x$):

$$\begin{aligned} \Delta I_{MLB} &\propto \left| \mathbf{M}_{45^\circ} \mathbf{M}_{lin} \vec{V}_+ \right|^2 - \left| \mathbf{M}_{45^\circ} \mathbf{M}_{lin} \vec{V}_- \right|^2 \\ &= I_0 p_x p_y \sin(\varphi_y - \varphi_x) \\ &\approx I_0 10^{-A_0} (\varphi_y - \varphi_x) \end{aligned}$$

Die Spin-Bahn-Kopplung spielt beim Zustandekommen der magneto-optischen Effekte eine tragende Rolle, da das Magnetfeld an die magnetische Spin-Quantenzahl koppelt und sich die Polarisation der elektrischen Dipol-Übergänge aus den Bahn-Quantenzahlen der beteiligten Zustände ergibt. Somit lassen sich aus den magneto-optischen Methoden Informationen über Zusammenhänge von magnetischen Eigenschaften (g -Tensor) und den optischen Eigenschaften (elektrische Dipol-Momente) gewinnen, die wiederum Rückschlüsse auf die elektronische Struktur zulassen. Dieses wird bei der Untersuchung von Übergangsmetall-Komplexen, wie sie z.B. in Metallo-Proteinen vorkommen, ausgenutzt. Außerdem erlauben die magneto-optischen Effekte durch ihre vorzeichenbehafteten Signale häufig eine bessere Auflösung von komplexen Absorptions-Spektren.

Da das Experiment der optisch detektierten ESR auf dem Prinzip des MCD-Experimentes aufbaut, soll im Folgenden dieses Experiment beschrieben werden, und auf die Beiträge der MCD- und MLD-Signale eingegangen werden.

2.1 Magnetisch zirkularer Dichroismus

2.1.1 Experiment

Wie oben bereits erwähnt wurde, ergibt sich das MCD-Signal ΔA_{MCD} aus der Absorptions-Differenz für links und rechts zirkular-polarisiertes Licht, die durch ein parallel zur Licht-Ausbreitung orientiertes Magnetfeld induziert wird:

$$\Delta A_{MCD} = A_+ - A_- , \quad (2.1)$$

wobei A_{\pm} die Absorption für links- bzw. rechts-zirkular polarisiertes Licht ist.

Abbildung 2.2 zeigt den schematischen Aufbau eines MCD-Spektrometers. Linear polarisiertes monochromatisches Licht wird mit Hilfe eines photo-elastischen Modulators (PEM) periodisch in links bzw. rechts zirkular polarisiertes Licht umgewandelt. Die zu untersuchende Probe befindet sich in einem Magnetfeld, das parallel zur Lichtausbreitung orientiert ist. Das von der Probe transmittierte Licht wird mit einer Photodiode detektiert. Die Modulation des Photostromes wird phasensensitiv über einen Lock-In-Verstärker detektiert und zusammen mit dem Gleichstrom-Anteil des Photostromes aufgezeichnet.

2.1.2 Beiträge zum MCD-Signal

Man unterscheidet drei Beiträge zum MCD-Signal ΔA_{MCD} [Ste76], den \mathcal{A} -, \mathcal{B} - und \mathcal{C} -Term, die sich in ihrer Temperatur-Abhängigkeit und Energie-Abhängigkeit in Bezug auf

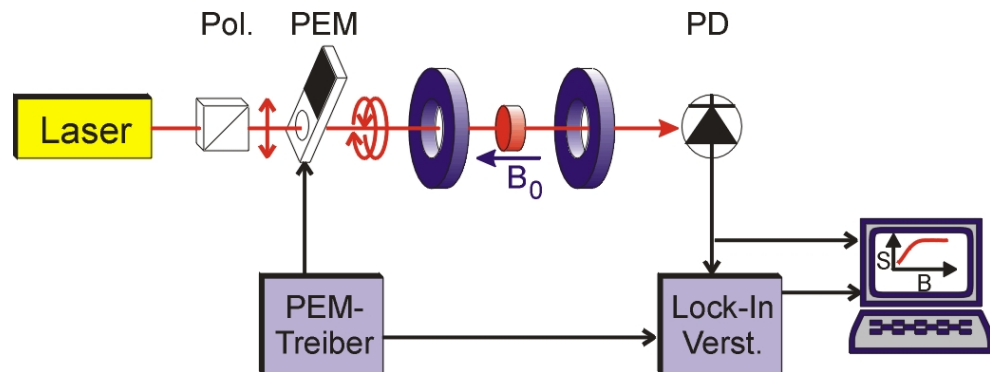


Abbildung 2.2: Aufbau eines MCD-Experimentes. In diesem Fall wird ein Laser als Lichtquelle benutzt. Es sind jedoch auch häufig durchstimmbare nicht-koherente Lichtquellen in Gebrauch.

die Linienform $f(\varepsilon)$ des normalen Absorptions-Spektrums unterscheiden:

$$\frac{\Delta A_{MCD}}{\varepsilon} = \gamma \left\{ \mathcal{A}_1 \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) + \left(\mathcal{B}_0 + \frac{\mathcal{C}_0}{kT} \right) f \right\} (\mu_B B) c z ,$$

mit der Konzentration c und der Dicke z der Probe. Die quantenmechanischen Ausdrücke für die Terme \mathcal{A}_1 , \mathcal{B}_0 und \mathcal{C}_0 werden bei Stephens [Ste76] und Piepho und Schatz [PS83] beschrieben.

Der \mathcal{A} -Term tritt immer dann auf, wenn der Grund- oder angeregte Zustand ohne äußeres Magnetfeld entartet ist, und im Magnetfeld aufspaltet. Die beiden Komponenten können dann entgegengesetzt zirkular polarisiertes Licht absorbieren. Durch die Aufspaltung wird links und rechts zirkular polarisiertes Licht bei leicht unterschiedlichen Frequenzen absorbiert, und das MCD-Spektrum hat die Form der Ableitung der Absorptionslinie.

Der \mathcal{B} -Term beschreibt die Beiträge zum MCD-Signal durch Mischung von Zuständen, die durch das Magnetfeld induziert wird. So kann z. B. ein Übergang ohne Magnetfeld linear polarisiert sein. Durch das Anlegen des Magnetfeldes wird dieser Übergang leicht elliptisch polarisiert, wenn durch das Magnetfeld Anteile eines senkrecht polarisierten Überganges beigemischt werden. Die elliptische Polarisation lässt sich in einen linearen Anteil und einen zirkularen Anteil zerlegen. Der zirkulare Anteil bewirkt dann ein MCD-Signal von der Form der Absorptionslinie.

Der \mathcal{C} -Term entsteht durch die Boltzmann-Besetzung eines im Magnetfeld aufgespaltenen Grundzustandes. Durch die stärkere Besetzung der zu kleineren Energien verschobenen Komponenten des Grundzustandes wird der Einfluss dieser Komponenten an der Absorption größer. Wenn diese stärker besetzten Zustände bevorzugt Licht einer zirkularen Polarisation absorbieren (s. Abbildung 2.3), erhält man ein MCD-Signal, das wieder

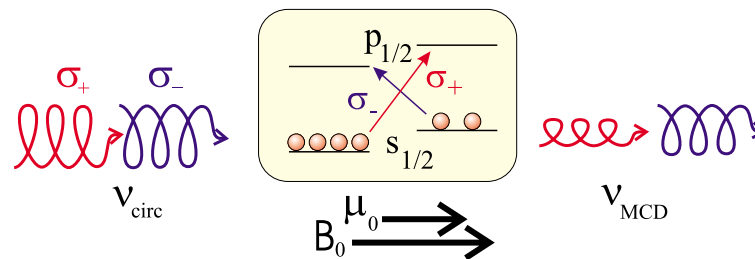


Abbildung 2.3: C-Term Beitrag zum MCD-Signal am Beispiel eines einfachen Systems mit $s_{1/2}$ -Grundzustand und einem $p_{1/2}$ optisch angeregten Zustand.

die Form der Absorptionslinie besitzt. Der Unterschied in der Besetzung der Komponenten des Grundzustandes ist entsprechend der Boltzmann-Verteilung stark temperaturabhängig. Diese Temperatur-Abhängigkeit ermöglicht eine Unterscheidung von \mathcal{C} - und \mathcal{B} -Termen im MCD-Spektrum. Da der \mathcal{C} -Term auf der Aufspaltung eines vorher entarteten Zustandes beruht, wird er immer auch von einem \mathcal{A} -Term begleitet, wobei das Verhältnis der beiden Terme stark von der Temperatur und der Magnetfeld-Aufspaltung abhängt.

2.1.3 MCD-Spektrum des Rubins

Abbildung 2.4 zeigt das MCD-Spektrum des Rubins im Bereich von 350 nm – 700 nm bei einem Magnetfeld von $B_0 = 4,9$ T und bei einer Temperatur von 1,6 K [BBG⁺99]. Der Rubin-Kristall hat eine Konzentration von 2×10^{-3} Cr:Al und eine Dicke von 2 mm. Das U-Band ist im Gegensatz zum Absorptions-Spektrum im MCD-Spektrum weiter aufgelöst und zeigt einen Vorzeichenwechsel. Die spektrale Auflösung dieses Spektrums reicht nicht aus, um die beiden R-Linien getrennt darzustellen.

Die B-Linien wurden von Aoyagi, Kajiura und Uesugi [AKU68] und die R-Linien von Sato, Hirai und Tamaki [SHT92] mit MCD untersucht. Das MCD-Spektrum der R_2 -Linie, das mit den Übergangsmatrix-Elementen berechnet wurde, die von Sugano und Tanabe berechnet wurden [ST58a] und im Kapitel über Rubin aufgeführt sind, zeigt sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen MCD-Spektrum [SHT92]. Das MCD-Spektrum der R_1 -Linie (bei 25 K und 0,05 Gewichtsprozent Cr-Ionen), das in Abbildung 2.5 zu sehen ist, zeigt eine asymmetrische Linienform, die mit den berechneten Übergangsmatrix-Elementen nicht erklärt werden konnte [SHT92]. Ob diese Probleme durch das Kreuzen von Energie-Niveaus im Grundzustand, optisch induzierte Magnetisierung, Beiträge eines nicht vollständig unterdrückten Bahn-Drehimpuls im Grundzustand oder eine Überlagerung von Einflüssen von antiferromagnetisch koppelnde Cr-Ionen-Paare herrühren konnte

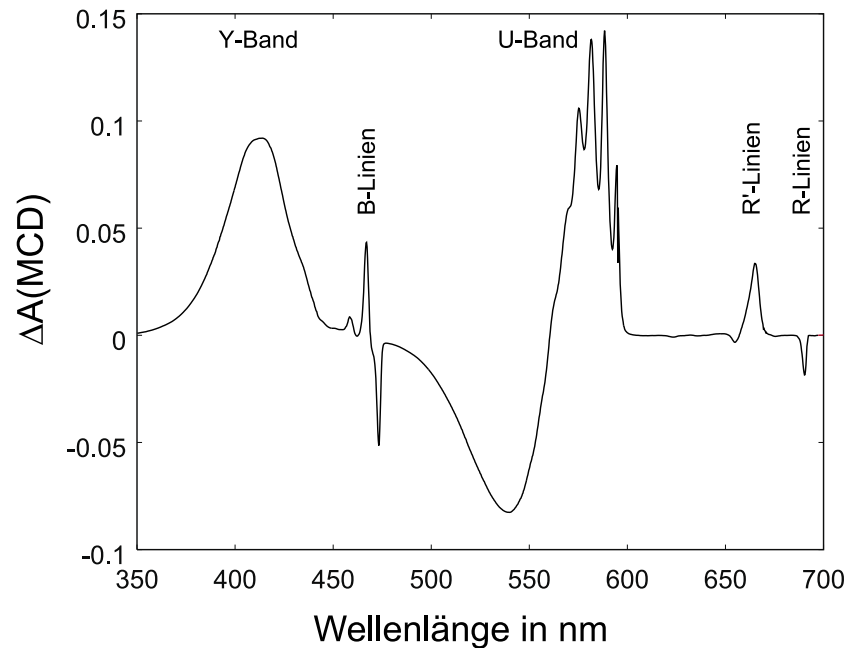


Abbildung 2.4: MCD-Spektrum vom Rubin bei $B_0 = 4,9 \text{ T}$ und $T = 1,6 \text{ K}$.

bisher noch nicht zufriedenstellend geklärt werden. Am Ende des vierten Kapitels sollen die optisch detektierten ESR-Spektren der R-Linien ebenfalls auf der Grundlage der gleichen Übergangsmatrix-Elemente simuliert werden. Die Simulation der R_1 -Linie liefert vermutlich aus denselben Gründen, die bei der Simulation der MCD-Spektren der R_1 -Linie Probleme bereitet haben, keine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Dieses Problem muss bei der Bewertung der Übereinstimmung der in dieser Arbeit entwickelten Theorie mit den experimentellen PROD-Spektrum berücksichtigt werden.

2.2 Magnetisch linearer Dichroismus

Der magnetische lineare Dichroismus (MLD) [KV81] ist die Differenz der Absorption für linear polarisiertes Licht, dessen Polarisation parallel und senkrecht zur Richtung eines von außen angelegten Magnetfeldes orientiert ist:

$$\Delta A_{MLD} = A_{\parallel} - A_{\perp} \quad (2.2)$$

Das Magnetfeld, welches die Absorptions-Differenz induziert, steht senkrecht zur Licht-Ausbreitung. Im Gegensatz zur MCD fallen alle Terme, die proportional zum Magnetfeld

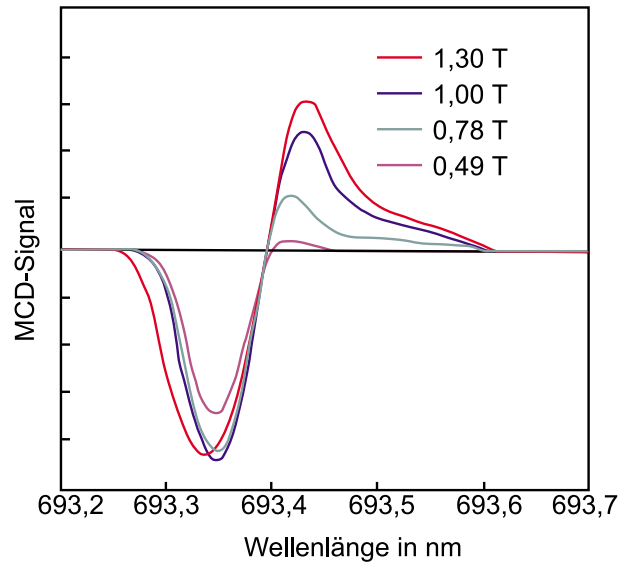


Abbildung 2.5: MCD-Spektrum der R_1 -Linie eines Rubin-Kristalls mit einer Konzentration von 0,05%. [SHT92]

B sind, bei der MLD-Theorie weg, wodurch quadratische Terme in B das MLD-Signal dominieren. Analog zur MCD-Theorie lässt sich das MLD-Signal auch hier wieder in verschiedene Beiträge zerlegen:

$$\frac{\Delta A_{MLD}}{\varepsilon} = \gamma \left\{ \mathcal{A}_2 \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial \varepsilon^2} \right) + \left[\mathcal{B}_1 + \frac{\mathcal{C}_1}{kT} \right] \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) + \left[\mathcal{E}_0 + \frac{\mathcal{F}_0}{kT} + \frac{\mathcal{G}_0}{k^2 T^2} \right] f(\varepsilon) \right\} (\mu_B B)^2 c z .$$

So wie bei der MCD der \mathcal{A} -Term durch Absorptions-Verschiebung, der \mathcal{B} -Term durch Mischung von Zuständen und der \mathcal{C} -Term durch thermische Besetzung zustande kommt, ergeben sich die MLD-Terme aus Kombinationen dieser Effekte.

Der \mathcal{A} -, \mathcal{E} - und \mathcal{G} -Term sind quadratische Terme, die sich aus der Kombination eines der drei Effekte: Absorptions-Verschiebung, Mischung von Zuständen bzw. thermische Besetzung, mit sich selbst ergeben.

Der \mathcal{B} - und \mathcal{F} -Term ergeben sich aus einer Kombination der Mischung von Zuständen und der Absorptions-Verschiebung bzw. der thermischen Besetzung.

Der \mathcal{C} -Term folgt aus einer Kombination der Einflüsse der Absorptions-Verschiebung und der thermischen Besetzung.

Die MLD-Spektroskopie kann als Effekt höherer Ordnung ergänzend zur MCD-Spektroskopie zusätzliche Informationen liefern. So ist es z.B. mit der MCD-Spektroskopie

möglich, den Betrag der Quantenzahl J zu bestimmen während zusätzliche MLD-Messungen auch die Bestimmung des Vorzeichens der Quantenzahl J zulassen [KV81].

Kapitel 3

Elektronen-Spin-Resonanz Spektroskopie

Die Elektronen-Spin-Resonanz Spektroskopie (ESR) ist eine weit verbreitete und sehr gut etablierte Technik zur Untersuchung paramagnetischer Proben. Mit dieser Methode lassen sich sehr gut alle Parameter bestimmen, die die magnetischen Eigenschaften des Grundzustandes beschreiben, wie Zeeman-Aufspaltung (g-Tensor), Hyperfein-Aufspaltung (A-Tensor) Spin-Spin- und Spin-Gitter-Relaxationszeiten. Da diese Parameter von vielen Parametern abhängen, wie z.B. chemische Umgebung, Dynamik oder Abstand zwischen benachbarten paramagnetischen Zentren, lässt sich die ESR auf eine Vielzahl von Fragestellungen anwenden. So kommen als Proben nicht nur Moleküle in Frage, die bereits von Natur aus paramagnetische Zentren besitzen, wie z.B. Metallo-Proteine. Es lassen sich auch häufig stabilisierte Radikale (Spin-Label) künstlich an die zu untersuchenden Moleküle als Sonden anbringen, um die Struktur und Dynamik dieser Moleküle zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Promotion wurde das optisch detektierte ESR-Experiment so erweitert, dass alternativ an derselben Probe mit einem Resonator sowohl konventionelle als auch optisch detektierte ESR-Messungen durchgeführt werden können. Außerdem ist noch eine separate ESR-Apparatur aufgebaut worden. Bei der Durchführung eines optisch detektierten ESR-Experimentes ist die Optimierung der Strahlposition auf der schnellen Photodiode relativ aufwändig. Mit der Erweiterung des Experimentes kann man so zunächst ein konventionelles ESR-Spektrum aufnehmen, um herauszufinden, bei welchem Magnetfeld das stärkste optisch detektierte Signal zu erwarten ist. Anschließend kann die Strahlposition anhand des optisch detektierten Signals optimiert werden.

Nach der Beschreibung des konventionellen ESR-Experimentes soll noch das Sättigungsverhalten der ESR-Signale bei hohen Leistungen diskutiert werden. Das Sättigungsverhalten ist bei der Interpretation der optisch detektierten Spektren von besonderem Interesse, da bei diesen Spektren unter Temperaturen des flüssigen Heliums die Absorptionsanteile der ESR-Beiträge komplett gesättigt sind.

3.1 ESR-Apparatur

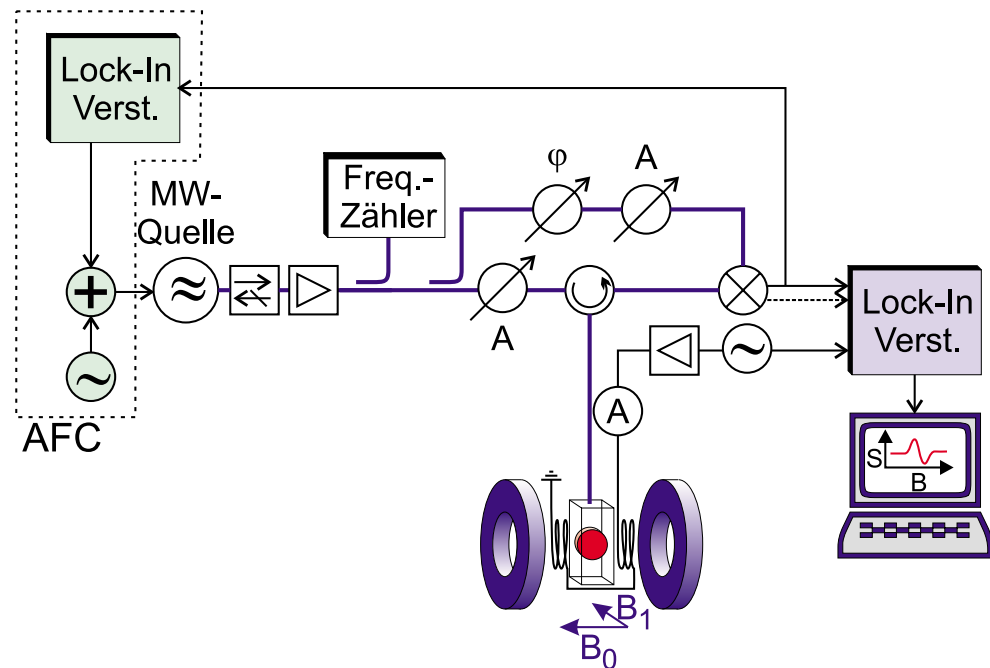


Abbildung 3.1: ESR-Apparatur mit automatischer Frequenz-Kontrolle (AFC, grün).

Die ESR-Brücke verwendet die gleiche Mikrowellen-Quelle wie das optisch detektierte ESR-Experiment, deren Frequenz im Bereich von 13,4 - 14,1 GHz mechanisch eingestellt werden kann. Die Quelle wird durch einen Isolator am Ausgang vor reflektierten Mikrowellen geschützt. Die Mikrowelle wird zunächst verstärkt. Ein Teil der Mikrowellen-Leistung wird mit einem Auskoppler abgezweigt, um die Mikrowellen-Frequenz zu messen. Ein weiterer Teil wird über einen zweiten Auskoppler abgezweigt und dient als Referenz für den Mixer, der das ESR-Signal detektiert. Über den variablen Phasenschieber im Referenz-Zweig lässt sich die Phase des Signals an den beiden Ausgängen des Quadratur-Mischers einstellen.

Der Hauptteil der Mikrowellen-Leistung wird über einen Zirkulator zum Resonator geleitet, in dem sich die Probe befindet. Die Mikrowellen-Leistung, mit der die Probe ange-regt wird, kann über einen variablen Abschwächer eingestellt werden, den die Mikrowelle vor dem Zirkulator passiert. Das vom Resonator reflektierte Mikrowellen-Signal wird über den Zirkulator auf den Quadratur-Mischer geschickt. Der Quadratur-Mischer erzeugt aus den relativ zum Referenz-Signal 0° und 90° verschobenen Phasen des Mikrowellen-Signals Gleichspannungs-Signale.

Um die Mikrowellen-Frequenz der Quelle der Resonanz-Frequenz des Resonators anzugleichen, benutzt man in der konventionellen ESR eine so genannte automatische Frequenz-Kontrolle (automatic frequency control, AFC)[Wil67]. Zu diesem Zweck wird die Mikrowellen-Frequenz hier mit einer Frequenz von 11 kHz mit einem einstellbaren Frequenz-Hub moduliert. Dazu lässt sich die Frequenz der Mikrowellen-Quelle elektronisch steuern.

Solange sich die Mikrowellen-Frequenz in Resonanz mit dem Resonator befindet, ist die reflektierte Mikrowellen-Leistung minimal. Wird die Mikrowellen-Frequenz um die Resonanz-Frequenz herum moduliert, so schwankt die reflektierte Leistung mit der doppelten Modulations-Frequenz und die Amplitude dieser Leistungs-Schwankungen ist minimal. Driftet die Mikrowellen-Frequenz von der Resonanz-Frequenz weg, so werden die Schwankungen größer und variieren mit der einfachen Modulations-Frequenz. Dieses Verhalten wird ausgenutzt, indem die Absorptions-Phase des Signals auf einen Lock-In-Verstärker gegeben wird, dem die Modulations-Frequenz der Frequenz-Modulation als Referenz-Signal dient. Bei richtiger Phasen-Einstellung des Lock-In-Verstärkers lässt sich an dessen Ausgang ein Fehler-Signal abgreifen, das in Resonanz verschwindet, darunter und darüber positiv bzw. negativ wird. Addiert man dieses Fehler-Signal als Offset zur Sinus-Spannung, die die Mikrowellen-Frequenz an der Mikrowellen-Quelle steuert, so wird die Mikrowellen-Frequenz automatisch so geregelt, dass sie der Resonanz-Frequenz des Resonators entspricht.

Um das Driften der Null-Linie zu vermeiden, wird in der konventionellen ESR das Magnetfeld am Ort der Probe moduliert und über einen weiteren Lock-In-Verstärker die erste Ableitung des Signals als Funktion des Magnetfeldes gemessen. Die Magnetfeld-Modulation wird durch kleine Modulations-Spulen erzeugt, die an dem Resonator angebracht sind.

3.1.1 ESR-Spektren

Die Abbildungen 3.3 und 3.2 zeigen zwei Beispiel-Spektren, die mit den beiden ESR-Apparaturen aufgenommen wurden. Das ESR-Spektrum des DPPH (1,1-Diphenyl-2-Picrylhydrazyl) in Abbildung 3.2 zeigt sowohl die Absorptions- als auch die Dispersionsphase bei Raumtemperatur. Die Probe hatte eine Masse von etwa 0,42 mg (ca. $6,6 \cdot 10^{17}$ Spins). Es wurde an der separaten ESR-Apparatur in einem Eisen-Joch-Magneten von Bruker gemessen.

Die Güte des Rechteck-Resonators (TE_{102}) beträgt mit Probe etwa $Q = 2500$. Der Resonator kann ebenfalls für optisch detektierte ESR-Experimente genutzt werden, da er Löcher für eine optische Anregung der Probe besitzt. Die Einkopplung der Mikrowelle in den Resonator erfolgt durch ein Semi-rigid-Kabel mit einer kleinen Schlaufe am Ende. Die Anpassung erfolgt über die Variation der Eindringtiefe der Einkoppel-Schlaufe in den Resonator.

Die Magnetfeld-Modulation erfolgt mit Spulen ($N = 2 \times 200$ Windungen), die an

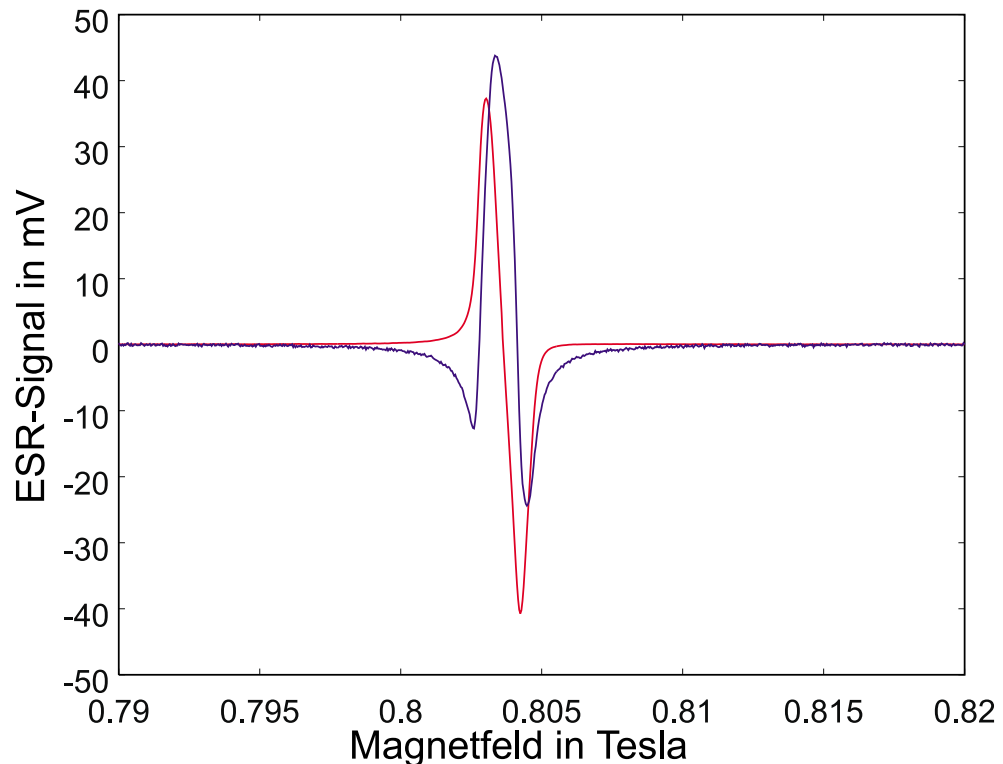


Abbildung 3.2: Konventionelles ESR-Spektrum (Absorption und Dispersion) von DPPH (1,1-Diphenyl-2-Picrylhydrazyl) ($m_{DPPH} = 0,42$ mg, Abschwächung vor dem Mischer: 10 dB, Vorverstärkung hinter dem Mixer: 40 dB, Mikrowellen-Frequenz: 14,07 GHz).

der Außenseite des Resonators befestigt sind. Diese Spulen wurden über einen Frequenz-Generator und einen Audio-Verstärker betrieben. Das Modulations-Feld wird mit einem Strom von ca. 0,15 A bei einer Modulations-Frequenz von 2 kHz erzeugt. Der Quadratur-Mischer benötigt an dem Referenz-Eingang eine Leistung von etwa 10 dBm. Dementsprechend sollte die Signal-Leistung darunter liegen.

Das Signal an den Ausgängen des Mixers wird vor der Detektion durch die Lock-In-Verstärker mit einem Vorverstärker verstärkt. Je nach gewünschter Mikrowellen-Leistung auf der Probe muss der Quadratur-Mischer durch einen Abschwächer geschützt werden. Diesen Gegebenheiten muss auch der Frequenz-Hub des AFC-Systems und die Verstärkung des Vorverstärkers (20 dB, 40 dB, oder 60 dB) angepasst werden, um die Eingangs-Verstärker der Lock-In-Verstärker der Detektion nicht zu überlasten.

Das maximal erreichte Signal-Rausch-Verhältnis betrug bei der DPPH-Probe 7970 mit

10 dB Abschwächung vor dem Mischer, 40 dB Vorverstärkung und einer Mikrowellen-Leistung von 190 mW (14,069 GHz) bei einer Zeitkonstanten von 300 ms. Dies entspricht einer Auflösung der ESR-Apparatur von ca. $8.3 \cdot 10^{13}$ Spins. Die Empfindlichkeit kommerzieller ESR-Apparaturen ist um etwa ein bis zwei Größenordnungen höher.

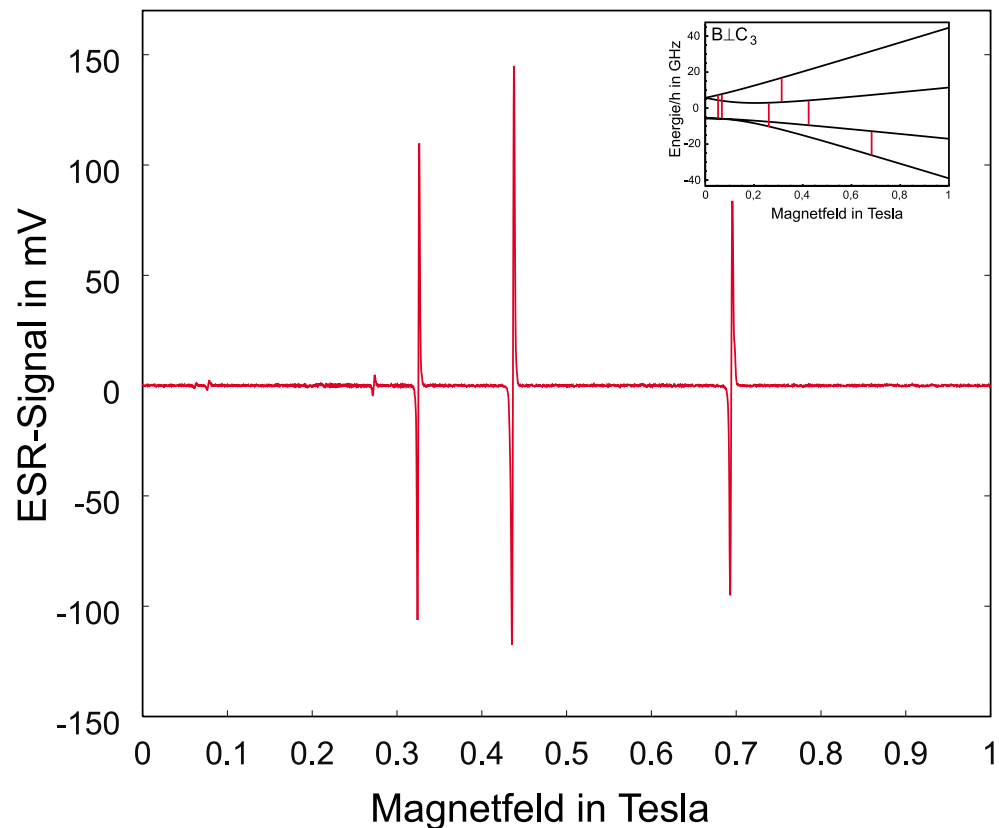


Abbildung 3.3: Ein Beispiel eines konventionellen ESR-Spektrums des Rubins ($B \perp C_3$), welches an dem erweiterten optisch detektieren ESR-Experiment gemessen wurde. Das Energie-Schema der Zeeman-Aufspaltung des Grundzustandes zeigt die beteiligten ESR-Übergänge.

Das ESR-Spektrum des Rubins (Konzentration Cr:Al $5 \cdot 10^{-4}$) in Abbildung 3.3 wurde bei einer Temperatur von 77 K in einem supraleitenden Magneten der Firma Oxford an der erweiterten optisch detektierten ESR-Apparatur gemessen. Die Mikrowellen-Frequenz betrug 13,764 GHz. Es wurde eine Mikrowellen-Abschwächung von 32 dB eingestellt. Die Parameter der Magnetfeld-Modulation waren dieselben wie bei der DPPH-Messung. Der Probenstab für den supraleitenden Magneten ist mit ca. 1 m relativ lang und instabil. Es treten durch das Feld der Modulations-Spulen Kräfte auf den Probenstab auf, die sich bei

einigen Magnetfeldern als Oszillationen in der Basis-Linie des ESR-Spektrums zeigen. Daher misst man speziell bei dieser Apparatur besser mit höheren Modulations-Frequenzen.

Das ESR-Spektrum des Rubins zeigt bei senkrechter Orientierung zwischen Magnetfeld B und Kristall-Achse C_3 sechs Linien. Die entsprechenden ESR-Übergänge sind in dem Energie-Schema in Abbildung 3.3 als rote Balken kenntlich gemacht. Die drei kleinen Linien bei 0,062 T, 0,077 T und 0,273 T gehören zu den Übergängen $\psi_1 \leftrightarrow \psi_4$, $\psi_2 \leftrightarrow \psi_4$ und $\psi_1 \leftrightarrow \psi_4$. Diese Übergänge sind nur wegen der Zustands-Mischung bei kleinen Feldern erlaubt. Die dominierenden Linien bei 0,325 T, 0,437 T und 0,694 T entsprechen den Übergängen $\psi_3 \leftrightarrow \psi_4$, $\psi_2 \leftrightarrow \psi_3$ und $\psi_1 \leftrightarrow \psi_2$. Diese drei Linien werden uns auch noch später bei den optisch detektierten ESR-Spektren begegnen.

3.2 Sättigungsverhalten

Für das Verständnis der Charakteristiken der optisch detektierten ESR-Spektren ist das Sättigungs-Verhalten der ESR-Linien von großer Bedeutung. In der konventionellen ESR wird im allgemeinen nur die Ableitung der Absorptions-Phase des ESR-Signals aufgenommen, da ohne Sättigung die Absorptions- und Dispersions-Phase über die Kramers-Kronig-Relation miteinander verknüpft sind und somit die Dispersions-Phase keine zusätzliche Information liefert. Die optisch detektierten ESR-Spektren werden jedoch meistens bei tiefen Temperaturen ($T = 1,8$ K) aufgenommen, um große thermische Besetzungs-Differenzen im Grundzustand und somit große Signale zu erhalten. Bei diesen Temperaturen und den verwendeten Mikrowellen-Leistungen ist der Absorptions-Anteil der ESR-Linien bei den verwendeten Proben bereits komplett gesättigt und nicht zu detektieren. Die Dispersions-Phase zeigt jedoch kein Sättigungsverhalten, was durch inhomogene Linien-Verbreiterung erklärt werden kann. Aus diesem Grund soll an dieser Stelle das Sättigungs-Verhalten der ESR-Linien bei homogener und inhomogener Linien-Verbreiterung näher betrachtet werden.

3.2.1 Homogene Linien-Verbreiterung

Für die Bewegungsgleichung einer Magnetisierung \vec{M} in einem Magnetfeld \vec{B} wurde von Felix Bloch 1942 folgender phänomenologische Ansatz gemacht:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}M_x &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})\vec{e}_x - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{d}{dt}M_y &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})\vec{e}_y - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{d}{dt}M_z &= \gamma(\vec{M} \times \vec{B})\vec{e}_z + \frac{M_0 - M_z}{T_1}, \end{aligned}$$

mit der Gleichgewichts-Magnetisierung M_0 und den Einheitsvektoren $\vec{e}_{x,y,z}$. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 und die Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 beschreiben die Relaxation der longitudinalen bzw. transversalen Magnetisierung. Im ESR-Experiment setzt sich das Magnetfeld \vec{B} aus dem statischen Magnetfeld \vec{B}_0 und dem Mikrowellen-Feld \vec{B}_1 :

$$\begin{aligned}\vec{B}_1 &= B_1(e^{i\omega_{MW}t} + e^{-i\omega_{MW}t})\vec{e}_x \\ &= 2B_1 \cos(\omega_{MW}t) ,\end{aligned}$$

zusammen ($\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_1$). Die Bloch-Gleichungen führen für den eingeschwungenen Fall auf folgende Magnetisierungen:

$$\begin{aligned}M_z &= \chi_0 B_0 \frac{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \\ M_x &= \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{T_2(\omega_0 - \omega) 2B_1 \cos(\omega_{MW}t) + 2B_1 \sin(\omega_{MW}t)}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} ,\end{aligned}$$

wobei $\chi_0 = M_0/B_0$ die Gleichgewichts-Suszeptibilität und $\omega_0 = \gamma B_0$ die Larmor-Frequenz ist. Die Quermagnetisierung M_x lässt sich in einen Anteil, der in Phase mit dem Mikrowellen-Feld schwingt (Dispersion), und einen um 90° -phasenverschobenen Anteil (Absorption) aufteilen. Diese Anteile lassen sich eleganter handhaben, wenn man das magnetische Wechselfeld als Realteil eines in der komplexen Zahlenebene rotierenden Vektors betrachtet ($\vec{B}_1 = \Re\{2B_1 \exp(i\omega t)\}$). Dem entsprechend lässt sich eine komplexe Suszeptibilität $\chi = \chi' + i\chi''$ einführen:

$$\begin{aligned}M_x &= \Re \{ \chi 2B_1 e^{i\omega_{MW}t} \} \\ &= \chi' 2B_1 \cos(\omega_{MW}t) + \chi'' 2B_1 \sin(\omega_{MW}t) ,\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{mit } \chi' &= \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 \frac{T_2^2(\omega_0 - \omega)}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} , \\ \chi'' &= \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 \frac{T_2}{1 + T_2^2(\omega_0 - \omega)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} .\end{aligned}$$

Diese Anteile der Suszeptibilität gehorchen nicht der Kramers-Kronig Relation. Es lässt sich jedoch zeigen [Por53], dass bei Berücksichtigung von Sättigungs-Effekten die Kramers-Kronig Relation in leicht veränderter Form gültig ist:

$$\begin{aligned}\chi' &= \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 \frac{1}{1 + \pi \gamma^2 B_1^2 T_1 g(\omega - \omega_0)} \int_0^\infty \frac{2\omega' g(\omega' - \omega_0)}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' , \\ \chi'' &= \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 \frac{\pi g(\omega - \omega_0)}{1 + \pi \gamma^2 B_1^2 T_1 g(\omega - \omega_0)} ,\end{aligned}$$

wobei $g(\omega - \omega_0)$ die normierte Linienform mit $g(0) = T_2/\pi$ ist. Die Anteile der Suszeptibilität genügen dieser eingeschränkten Kramers-Kronig-Relation mit folgender Linienform:

$$g(\omega - \omega_0) = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + T_2^2(\omega - \omega_0)^2} \quad (3.1)$$

Für die Signalspannung U_s an den Nachweisdiolen (Quadraturmischer) der ESR-Brücke ergibt sich folgender Zusammenhang [Ste80]:

$$\begin{aligned} U_s &= -\frac{1}{2}U_G\eta Q_0(\chi'' + i\chi') , \\ &= U_{abs} + iU_{disp} , \end{aligned}$$

mit der Generator-Spannung U_G , dem Füllfaktor η und der Güte Q_0 des Resonators. Sowohl die Generatorspannung ($U_G = k\sqrt{P}$) als auch das Mikrowellen-Feld ($B_1 = \alpha\sqrt{P}$) am Ort der Probe sind proportional zur Wurzel der eingestrahlten Leistung P . Die beiden Phasen des Signals, Dispersion U_{disp} und Absorption U_{abs} , lassen sich nun als Funktion des statischen Magnetfeldes $B = \omega/\gamma$ und der eingestrahlten Leistung P ausdrücken:

$$\begin{aligned} U_{abs} &= -K\sqrt{P} \frac{T_2}{\gamma^2(B_0 - B)^2 T_2^2 + \sigma^{-1}}, \\ U_{disp} &= -K\sqrt{P} \frac{\gamma(B_0 - B)T_2^2}{\gamma^2(B_0 - B)^2 T_2^2 + \sigma^{-1}}, \\ \text{mit } K &= \frac{1}{4}k\eta Q_0 \chi_0 \gamma B_0 , \\ \sigma &= \frac{1}{1 + \gamma^2 \alpha^2 P T_1 T_2} . \end{aligned} \quad (3.2)$$

Das Signal eines konventionellen ESR-Spektrometers ergibt sich aufgrund der Magnetfeld-Modulation aus der ersten Ableitung der Signal-Spannungen $U' = dU/dB$ nach dem Magnetfeld B :

$$\begin{aligned} U'_{abs} &= -2K\sqrt{P}\gamma T_2^2 \frac{\gamma(B_0 - B)T_2}{(\gamma^2(B_0 - B)^2 T_2^2 + \sigma^{-1})^2} \\ U'_{disp} &= K\sqrt{P}\gamma T_2^2 \frac{\sigma^{-1} - \gamma^2(B_0 - B)^2 T_2^2}{(\gamma^2(B_0 - B)^2 T_2^2 + \sigma^{-1})^2} \end{aligned}$$

Es soll im Folgenden die Abhängigkeit der Signal-Amplitude ($\Delta U' = U'_{max} - U'_{min}$) von der Leistung P betrachtet werden:

$$\begin{aligned} \Delta U'_{abs} &= \frac{\sqrt{3}}{4}K\sqrt{P}\gamma T_2^2 \sigma^{\frac{3}{2}} \\ \Delta U'_{disp} &= \frac{9}{8}K\sqrt{P}\gamma T_2^2 \sigma \end{aligned}$$

Diese Ausdrücke lassen sich auf die folgende Form bringen [AGKH94]:

$$\Delta U' = I' \sqrt{P} \left(1 + \left\{ 2^{\frac{1}{\varepsilon'}} - 1 \right\} \frac{P}{P'_{\frac{1}{2}}} \right)^{-\varepsilon'} \quad (3.3)$$

wobei der Parameter ε' der Exponent des Sättigungs-Parameters σ ist und für die beiden Phasen des Signals folgende Werte annimmt:

$$\begin{aligned} \varepsilon'(abs) &= 3/2, \\ \varepsilon'(disp) &= 1. \end{aligned}$$

Der Parameter I' gibt den Proportionalitätsfaktor zwischen den ESR-Signalen und der Wurzel der Leistung bei vernachlässigbarer Sättigung ($\sigma \approx 1$) an:

$$\begin{aligned} I'(abs) &= \frac{\sqrt{3}}{4} K \gamma T_2^2 \\ I'(disp) &= \frac{9}{8} K \gamma T_2^2 \end{aligned}$$

Der Parameter $P'_{1/2}$ gibt die Leistung an, bei der das jeweilige Signal auf die Hälfte der Höhe bei proportionalem Verhalten ($\Delta U' = I' \sqrt{P}$) unter Vernachlässigung der Sättigung abgefallen ist ($\Delta U'(P_{1/2}) = \frac{1}{2} I' \sqrt{P_{1/2}}$):

$$P'_{\frac{1}{2}} = \frac{2^{1/\varepsilon'} - 1}{\alpha^2 \gamma^2 T_1 T_2}. \quad (3.4)$$

Bei der optisch detektierten ESR entfällt die Magnetfeld-Modulation. Daher sind auch die Amplituden des nicht-abgeleiteten ESR-Signals $\Delta U(P)$ von Interesse. Nach Bestimmung der Extrema erhält man für die Amplituden:

$$\begin{aligned} \Delta U_{abs} &= K \sqrt{P} T_2 \sigma \\ \Delta U_{disp} &= K \sqrt{P} T_2 \sigma^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

Die Ausdrücke lassen sich ebenfalls auf die Form:

$$\Delta U = I \sqrt{P} \left(1 + \left\{ 2^{\frac{1}{\varepsilon}} - 1 \right\} \frac{P}{P_{\frac{1}{2}}} \right)^{-\varepsilon} \quad (3.5)$$

bringen. Die Parameter stehen hier für:

$$\begin{aligned} I(abs) &= I(disp) = K T_2, \\ \varepsilon(abs) &= 1, \\ \varepsilon(disp) &= 1/2. \end{aligned}$$

Der Parameter $P_{1/2}$ berechnet sich wieder aus Gleichung (3.4) mit den entsprechenden Werten für ε .

Das Sättigungs-Verhalten der Amplituden der beiden Phasen des ESR-Signals und dessen Ableitung bei homogener Linien-Verbreiterung sind in Abbildung 3.4 skizziert. Man sieht, dass bei homogener Linien-Verbreiterung, sobald die Absorptions-Phase in Sättigung geht, auch bei der Dispersions-Phase Sättigungs-Verhalten zu beobachten ist. Das beobachtete Sättigungs-Verhalten der optisch detektierten ESR-Linien lässt sich also nicht unter der Annahme homogener Linien-Verbreiterung erklären.

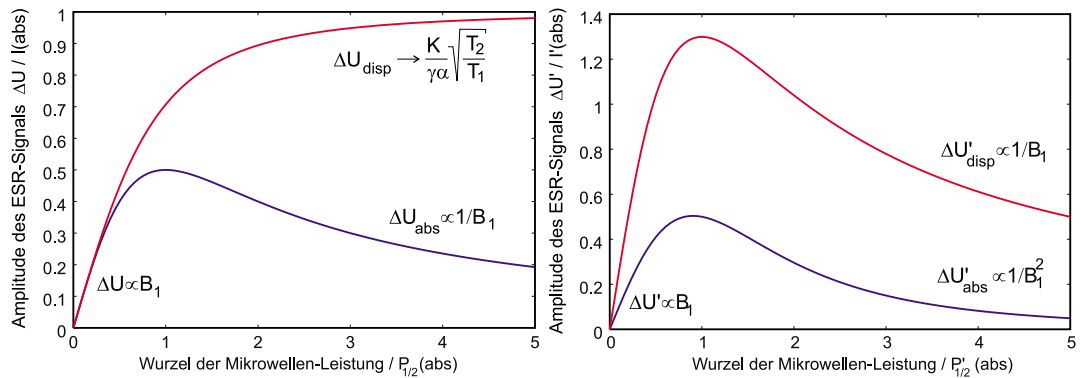


Abbildung 3.4: Sättigungs-Verhalten der Amplituden der beiden Phasen der ESR-Linien ΔU und deren Ableitung $\Delta U'$ bei homogener Linien-Verbreiterung.

Der Zusammenhang zwischen den Exponenten des abgeleiteten Signals ε' und des ursprünglichen nicht-abgeleiteten Signals ε ergibt sich anschaulich aus dem Argument, dass unter Beibehaltung der Linienform, für die Amplitude des Signals ΔU , der maximalen Ableitung $(dU/dB)_{max}$ und der Linienbreite ΔB die folgende Relation gilt:

$$(dU/dB)_{max} \propto \frac{\Delta U}{\Delta B}. \quad (3.6)$$

Aus der Bestimmung der Extrema der Signale erhält man für die Linienbreite ΔB folgende Proportionalität:

$$\Delta B \propto \frac{1}{\gamma T_2} \sigma^{-\frac{1}{2}}.$$

Der Parameter ε erhöht sich beim Ableiten um 0,5 ($\varepsilon' = \varepsilon + 0,5$). Dieser anschauliche Zusammenhang ε' und ε wird bei der inhomogenen Linien-Verbreiterung noch aufgegriffen, um vom Sättigungs-Verhalten von ΔU auf das Sättigungs-Verhalten von $\Delta U'$ zu schließen.

3.2.2 Inhomogene Linien-Verbreiterung

Bis hierher wurde nur das Sättigungsverhalten bei homogener Linien-Verbreiterung behandelt. Die inhomogene Linien-Verbreiterung kann durch Faltung der homogenen Linienformen mit der Verteilungs-Funktion $h(\omega - \omega_0)$ beschrieben werden [Por53]. Die Verteilungs-Funktion $h(\omega - \omega_0)$ ist normiert:

$$\int_0^{\infty} h(\omega - \omega_0) d\omega = 1$$

und beschreibt die inhomogenen Einflüsse. Es sei T_2^* so definiert, dass in der Mitte der Verteilung $h(0) = T_2^*/\pi$ ist.

Wenn die inhomogene Linien-Verbreiterung groß gegen die Breite der homogenen Linien ist, vereinfacht sich diese Faltung zu folgenden Ausdrücken [Por53]:

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_0 \int_0^{\infty} \frac{2\omega'^2 h(\omega' - \omega_0)}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (3.7)$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega h(\omega - \omega_0) \int_0^{\infty} \frac{\pi g(\omega - \omega')}{1 + \pi \gamma^2 B_1^2 T_1 g(\omega - \omega')} d\omega'. \quad (3.8)$$

Die Dispersions-Linie erhält aus der Suszeptibilität keine Leistungs-Abhängigkeit mehr. Somit ist die Dispersions-Linie aufgrund der Proportionalität zur Generator-Spannung ebenfalls proportional zur Wurzel der Leistung. Die Linienform der Dispersions-Linie ergibt sich gemäß Gleichung (3.7) aus der Kramers-Kronig-Relation der inhomogenen Verteilungs-Funktion.

Die Absorptions-Linie ändert bei Sättigung nicht mehr ihre Form, da das Integral in Gleichung (3.8) für Frequenzen, die groß gegen die homogene Linienbreite sind ($\omega \gg \Delta\omega$ bzw. $B \gg \Delta B$), nicht von ω abhängt. Berechnet man dieses Integral für die Linienform $g(\omega - \omega')$, die sich aus den Bloch-Gleichungen ergibt (s. Gleichung (3.1)), so folgt:

$$\chi'' = \frac{1}{2\pi} \chi_0 \frac{\omega h(\omega - \omega_0)}{(1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2)^{\frac{1}{2}}}.$$

Ohne weitere Annahmen über die inhomogene Verteilungs-Funktion zu machen, ergeben sich für die Signal-Amplituden folgende Leistungs-Abhängigkeiten:

$$\begin{aligned} \Delta U_{abs} &= K \sqrt{P} T_2^* \sigma^{\frac{1}{2}} \\ \Delta U_{disp} &\propto K \sqrt{P} \end{aligned}$$

Die Leistungs-Abhängigkeit der abgeleiteten Signale ergibt sich aus dem Zusammenhang zwischen Signal-Amplitude ΔU , maximaler Ableitung $(dU/dB)_{max}$ und der Linienbreite ΔB gemäß Gleichung (3.6). Da sich die Linienform nicht mehr ändert, ist die

Linien-Breite ΔB konstant. Daraus folgt, dass die Amplituden der Ableitung der Signale die gleichen Leistungs-Abhängigkeiten zeigen, wie die Signal-Amplituden selbst. Dies führt wieder auf Ausdrücke gemäß Gleichung (3.5) und Gleichung (3.3), mit:

$$\begin{aligned} I(abs) &= \frac{1}{\pi} K T_2^* , \\ \varepsilon(abs) &= \varepsilon'(abs) = 1/2 , \\ \varepsilon disp) &= \varepsilon'(disp) = 0 . \end{aligned}$$

Über die Parameter I für Dispersion und die abgeleiteten Signale lassen sich ohne weitere Annahmen über die inhomogene Verteilungs-Funktion keine weiteren Aussagen treffen. In Tabelle 3.1 sind die Werte der Parameter I und ε noch einmal im Überblick aufgeführt. Die Parameter $P_{1/2}$ ergeben sich wieder gemäß Gleichung (3.4) aus den jeweiligen Werten für ε , wobei sie bei $\varepsilon = 0$ gegen Unendlich divergieren.

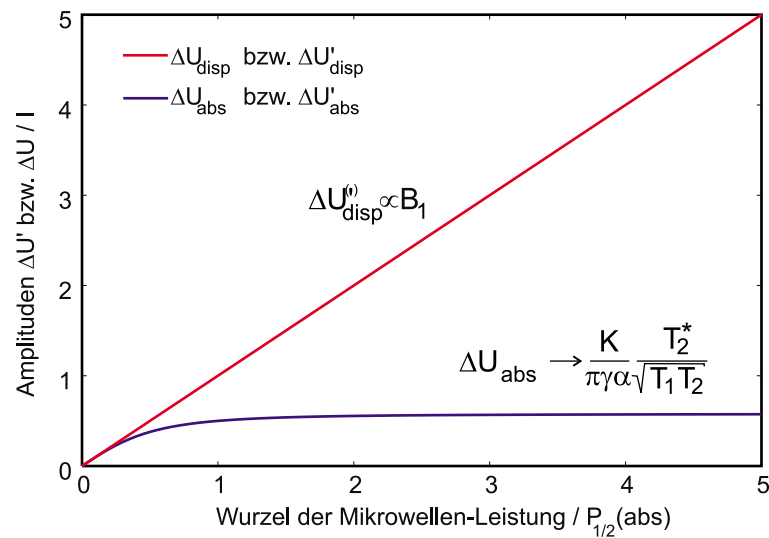


Abbildung 3.5: Die Amplituden der beiden Phasen der ESR-Linien ΔU und deren Ableitung $\Delta U'$ zeigen bei inhomogener Linien-Verbreiterung bis auf den Vorfaktor I das gleiche Sättigungsverhalten.

Bei inhomogener Linien-Verbreiterung ist das Sättigungsverhalten der Amplituden des ESR-Signals ΔU und dessen Ableitung $\Delta U'$ für Dispersions- bzw. Absorptions-Phase ähnlich, da die Parameter ε der beiden Signale für Dispersion bzw. Absorption gleich sind. Das Sättigungsverhalten der beiden Phasen ist in Abbildung 3.5 dargestellt.

Die Linien-Amplituden aus konventionellen ESR-Spektren lassen sich mit dem Ausdruck aus Gleichung (3.3) ausgezeichnet anfitten [AGKH94]. Hierbei kann je nach Einfluss

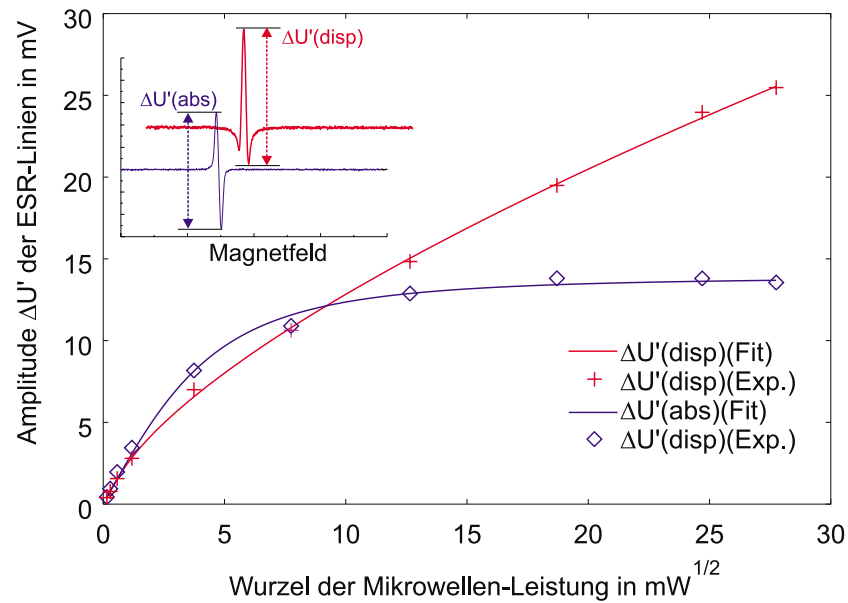


Abbildung 3.6: Fit des Sättigungs-Verhaltens der Amplituden der ESR-Linien des Rubins.

der inhomogenen Verbreiterung der Wert von $\varepsilon'(abs)$ von 1,5 bei rein homogenen Linien zu 0,5 bei dominierender inhomogener Verbreiterung variieren. In Abbildung 3.6 ist als Beispiel das Sättigungs-Verhalten der ESR-Linien eines Rubin-Kristalls mit einer Konzentration Cr:Al von $6 \cdot 10^{-5}$ bei Raumtemperatur dargestellt. Sowohl die Absorptions- als auch die Dispersions-Linie lassen sich mit dieser Funktion sehr gut anfiten. Entsprechendes Verhalten lässt sich auch für die nicht-abgeleiteten ESR-Signale erwarten wie sie z.B. bei optischen Messungen aufgezeichnet werden.

Das bereits erwähnte Sättigungs-Verhalten der optisch detektierten ESR-Linien, deren Dispersions-Phase keine Sättigung zeigt, während die Absorptions-Phase bereits komplett gesättigt ist, erklärt sich somit aus inhomogener Linien-Verbreiterung. Hierbei ist der Sättigungs-Wert der Absorptions-Phase so klein, dass er nicht detektierbar ist ($T_2^* \ll \sqrt{T_1 T_2}$).

Tabelle 3.1: Parameter I und ε bei homogener sowie inhomogener Verbreiterung für verschiedene Signale ($K = \frac{1}{4}k\eta Q_0\chi_0\gamma B_0$)

Signale	I		ε	
	homogen	inhomogen	homogen	inhomogen
$\Delta U(abs)$	KT_2	KT_2^*/π	1	0,5
$\Delta U(displ)$	KT_2	-	0,5	0
$\Delta U'(abs)$	$\frac{\sqrt{3}}{4}K\gamma T_2^2$	-	1,5	0,5
$\Delta U'(displ)$	$\frac{9}{8}K\gamma T_2^2$	-	1	0

Kapitel 4

Optisch detektierte Elektronen-Spin-Resonanz Spektroskopie

Es gibt verschiedene Ansätze, die magneto-optischen Methoden mit der magnetischen Resonanz-Spektroskopie zu verknüpfen. Die Vorteile bestehen zum einen aus der besseren Quantenausbeute bei der Detektion, da sich hoch-energetische optische Photonen besser nachweisen lassen als z.B. Mikrowellen. Zum anderen lassen sich auch die magnetischen Eigenschaften von optisch angeregten Zuständen untersuchen, die normalerweise thermisch nicht besetzt sind.

Allein zum Rubin gab es eine Reihe von Arbeiten [Wie59, Sza68, ZWH⁺97], bei denen Licht- und Mikrowellen-Anregung in einem Doppel-Resonanz-Experiment kombiniert wurden.

Im folgenden werden zwei Arten der optisch detektierten Elektronen-Spin-Resonanz (PROD: paramagnetic resonance optically detected) beschrieben.

Bevor das transversale PROD-Experiment zusammen mit den Haupt-Ergebnissen dieser Arbeit diskutiert wird, soll zunächst das longitudinale PROD-Experiment an einem Beispiel-Spektrum erläutert werden. Das Experiment der longitudinalen PROD ist ähnlich aufgebaut wie das transversale PROD-Experiment. Die Spektren der longitudinalen PROD sind jedoch wesentlich einfacher zu interpretieren.

4.1 Longitudinale PROD

4.1.1 Mikrowellen gesättigte MCD

Regt man während eines MCD-Experimentes die transparente paramagnetische Probe mit Mikrowellen an, so lassen sich durch Sättigung der ESR-Übergänge bei Erfüllung der ESR-Resonanz-Bedingungen die thermischen Besetzungen der Komponenten des Grundzustandes verändern. Dadurch ändert sich der \mathcal{C} -Term des MCD-Signals.

Bei dem experimentellen Aufbau, der in Abbildung 4.1 dargestellt ist, verläuft die Licht-Ausbreitung genau wie bei einem klassischen MCD-Experiment parallel zum statischen Magnetfeld B_0 . Um nun die ESR-Übergänge zu sättigen, ist das Mikrowellen-Feld B_1 wie bei einem konventionellen ESR-Experiment orthogonal zum statischen Magnetfeld B_0 orientiert. Wird nun unter Mikrowellen-Anregung ein MCD-Spektrum aufgenommen, so erhält man bei Magnetfeldern, bei denen die Mikrowellen-Frequenz resonant mit einem ESR-Übergang ist, Abweichungen vom MCD-Signal ohne Mikrowellen-Anregung. Nach Subtraktion der MCD-Spektren mit und ohne Mikrowellen-Anregung erhält man eine Art ESR-Spektrum.

Das Mikrowellen-Feld wird durch Wandströme auf den Innenflächen des Resonators erzeugt. Bei einer senkrechten Orientierung zwischen Licht-Ausbreitung und Mikrowellen-Feld befinden sich die Löcher für die Licht-Ein- bzw. Auskoppelung an Stellen der Resonatorwände mit maximaler Stromdichte. Dies scheint ein grundsätzliches Problem zu sein, und nicht nur auf diese Art von Rechteck-Hohlraum-Resonatoren zuzutreffen, da die Ströme immer tangential um das erzeugte Magnetfeld verlaufen. Durch die Unterbrechung dieser Wandströme wird die Güte des Resonators sehr stark herabgesetzt. Durch die geringe Güte ist ein Absorptionsdip nicht mehr detektierbar. Somit ist ein AFC-System (s. Kapitel 3.1) nicht mehr einsetzbar aber auch nicht mehr zwingend notwendig. Stattdessen wird die Mikrowellen-Frequenz fest auf die Resonanzfrequenz eines vollständig geschlossenen Resonators mit gleicher Geometrie eingestellt. Ist durch diese grobe Einstellung erst ein Signal detektierbar, so lässt sich das Signal durch Anpassung der Mikrowellen-Frequenz weiter optimieren.

Gesättigtes MCD-Spektrum der R_2 -Linie

Abbildung 4.2 zeigt das MCD-Spektrum der R_2 -Linie bei 692,17 nm mit und ohne Mikrowellen-Einstrahlung. Die Wellenlänge des Laser-Lichtes wurde so ausgewählt, dass das MCD-Signal bei den ESR-Resonanzen (in Abbildung 4.2 mit Pfeilen gekennzeichnet) relativ groß ist. Bei breiten optischen Absorptions-Banden erwartet man das typische Sättigungsverhalten der MCD-Spektren, die erst linear mit dem Magnetfeld ansteigen und sich schließlich bei hohen Magnetfeldern asymptotisch einem Sättigungs-Wert annähern.

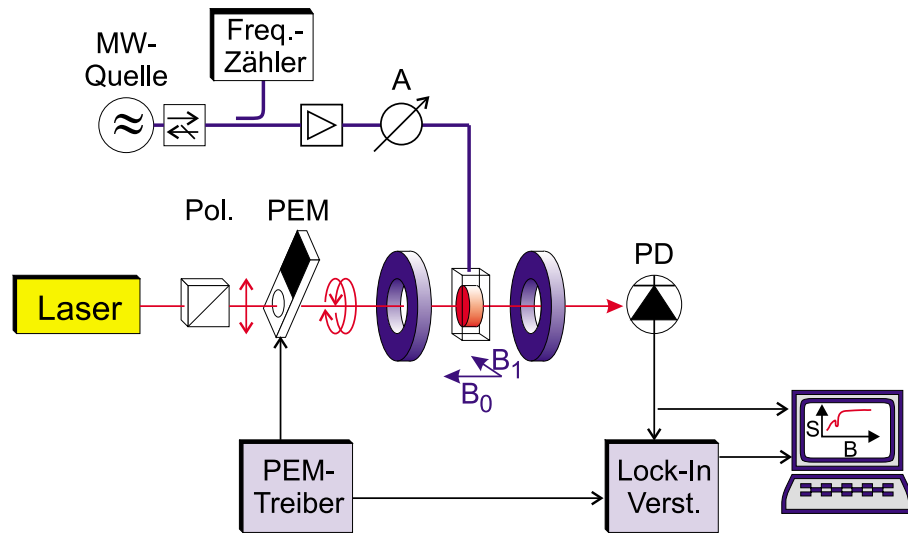


Abbildung 4.1: Experimenteller Aufbau eines MCD-Experimentes mit Mikrowellen-Sättigung.

Dieses Verhalten ergibt sich aus der Besetzungs-Differenz $\Delta\rho$ des Grundzustandes, der gemäß der Boltzmann-Verteilung bei Zeeman-Aufspaltung bei einem Spin-1/2-System einer Tangens-Hyperbolikus-Funktion folgt:

$$\Delta A(MCD) \propto \Delta\rho = \tanh\left(\frac{g\mu_B B_0}{2kT}\right) \quad (4.1)$$

Im Gegensatz dazu wird bei dem hier gezeigten Spektrum eine Absorptions-Linie durchlaufen, die sich durch die Zeeman-Aufspaltung magnetfeldabhängig verschiebt, wodurch das MCD-Signal ein Maximum zeigt und bei hohen Magnetfeldern B_0 wieder auf einen kleinen Wert abfällt, da die optische Resonanz-Bedingung nicht mehr erfüllt ist.

Da die beiden MCD-Spektren (mit und ohne Mikrowellen-Anregung) außerhalb der ESR-Resonanzen durch leichte Veränderung der experimentellen Bedingungen nicht perfekt überlagern, wurden die Spektren vor der Subtraktion durch Skalierung des ungesättigten MCD-Spektrums in den interessierenden Ausschnitten überlagert.

Der Vergleich mit dem Energie-Niveau-Schema der Zeeman-Aufspaltung des Grundzustandes für parallele Orientierung der C_3 -Achse zum externen Magnetfeld zeigt, dass die drei ESR-Resonanzen bei 0,44 T, 0,5 T und 0,91 T den Übergängen $|^4A_2, -\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |^4A_2, \frac{3}{2}\rangle$, $|^4A_2, -\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |^4A_2, \frac{1}{2}\rangle$ und $|^4A_2, \frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |^4A_2, \frac{3}{2}\rangle$ entsprechen. Die ESR-Linie bei 0,44 T ist gemäß der Auswahlregel $\Delta S = \pm 1$ in erster Näherung verboten und daher etwas kleiner als die anderen Linien.

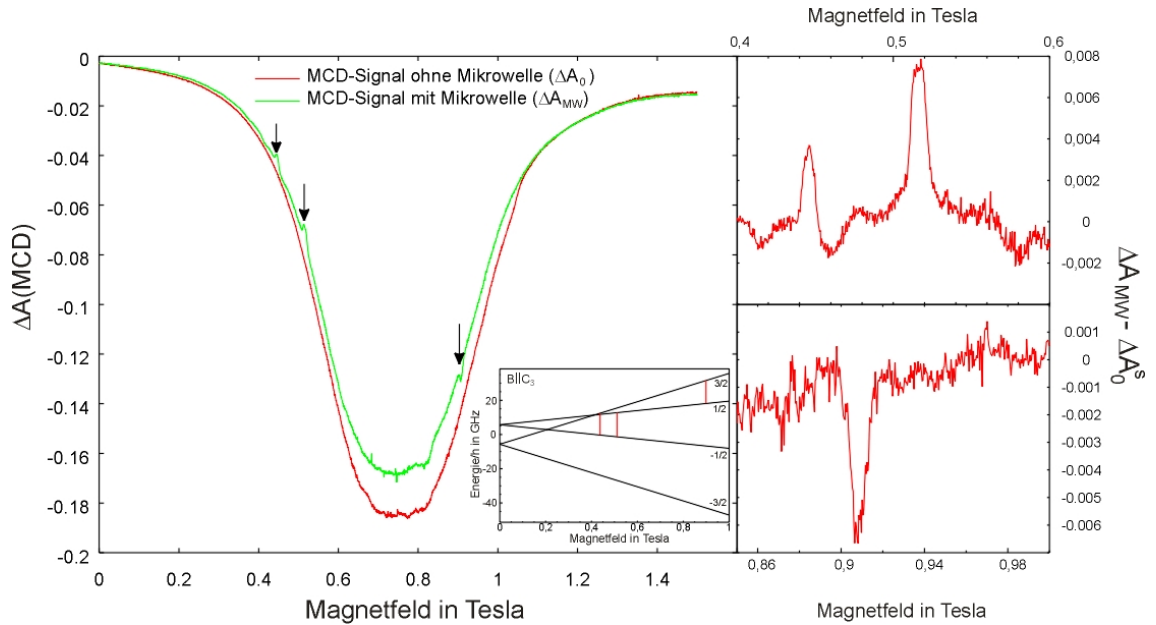


Abbildung 4.2: Oben ist das MCD-Signal eines Rubin-Kristalls bei 692, 170 nm mit und ohne Mikrowellen-Anregung dargestellt. Zum Vergleich ist das Energie-Diagramm der Zeeman-Aufspaltung mit den ESR-Übergängen eingezeichnet, die durch die Mikrowellen-Anregung gesättigt werden. Rechts ist die Differenz dargestellt zwischen gesättigtem MCD-Signal ΔA_{MW} und dem ungesättigten MCD-Signal ΔA_0^s , welches durch entsprechende Skalierung auf das gesättigte Signal angepasst wurde.

Aus den Berechnungen der Übergangsmatrix-Elemente (Tabelle 1.4 und Abbildung 1.8) ist bekannt, dass für die R_2 -Linie der Übergang von der $|^4A_2, -\frac{1}{2}\rangle$ Komponente des Grundzustandes zu den Komponenten des angeregten Zustandes $|E_2, 2\bar{A}\rangle$ σ^- -polarisiert ist und der Übergang von der $|^4A_2, \frac{1}{2}\rangle$ Komponente zu $|E_2, 2\bar{A}\rangle$ σ^+ -polarisiert ist. Daraus folgt, dass bei Erniedrigung der Population der Komponente $|^4A_2, -\frac{1}{2}\rangle$ die Absorption von σ^- -polarisiertem Licht abnimmt und somit das MCD-Signal zunimmt. Eine Erniedrigung der Population der Komponente $|^4A_2, \frac{1}{2}\rangle$ führt hingegen zu einer Abnahme der Absorption von σ^+ -polarisiertem Licht, was eine Abnahme des MCD-Signals zur Folge hat. Die Übergänge von den $|^4A_2, \pm\frac{3}{2}\rangle$ Komponenten zu den $|E_2, 2\bar{A}\rangle$ Komponenten sind π polarisiert. Daher tragen die $|^4A_2, \pm\frac{3}{2}\rangle$ Komponenten in dieser Konfiguration nicht zum MCD-Signal bei.

Genau dieses Verhalten wird hier im Experiment beobachtet. Eine Sättigung der Übergänge $|^4A_2, -\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |^4A_2, \frac{3}{2}\rangle$ und $|^4A_2, -\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |^4A_2, \frac{1}{2}\rangle$ bei 0,44 T und 0,5 T führt zu

einer Abnahme der Population im Zustand $|^4A_2, -\frac{1}{2}\rangle$ und somit zu einem positiven MCD-Signal. Die Sättigung des Übergangs $|^4A_2, \frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |^4A_2, \frac{3}{2}\rangle$ bei 0,91 T leert den Zustand $|^4A_2, \frac{1}{2}\rangle$ und erzeugt daher ein negatives MCD-Signal. Die ESR-Linie bei 0,5 T erzeugt das stärkste Signal, da die Sättigung des Übergangs $|^4A_2, -\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |^4A_2, \frac{1}{2}\rangle$ nicht nur die Komponente $|^4A_2, -\frac{1}{2}\rangle$ entleert sondern gleichzeitig die Population von $|^4A_2, \frac{1}{2}\rangle$ erhöht, was beides zu einem positiven MCD-Signal führt.

4.1.2 Gepulste Mikrowellen-Anregung

Trotz nachträglicher Überlagerung der beiden MCD-Spektren vor der Subtraktion ist die Nulllinie des Differenz-Signals stark verrauscht. Da es nur unter hohem experimentellen Aufwand gelingt, die Bedingungen während der Aufnahme eines MCD-Spektrums mit und ohne Mikrowellen-Anregung exakt konstant zu halten, ist es vorteilhaft, direkt das Differenz-Signal aufzunehmen, anstatt anschließend die beiden Spektren voneinander zu subtrahieren.

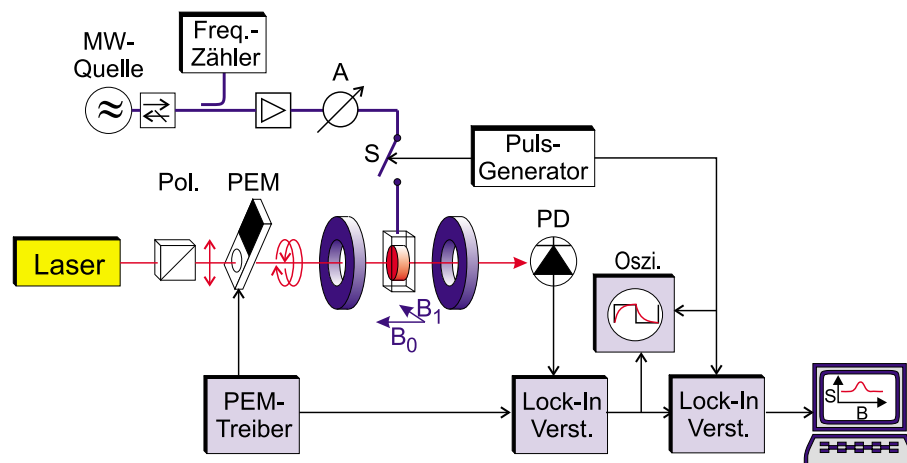


Abbildung 4.3: Experimenteller Aufbau eines longitudinalen PROD-Experimentes.

Dies kann durch periodisches Ein- und Ausschalten der Mikrowelle in einem Aufbau, wie er in Abbildung 4.3 dargestellt ist, experimentell verwirklicht werden. Dazu wird das MCD-Signal am Ausgang des ersten Lock-In-Verstärkers auf einen zweiten Lock-In-Verstärker gegeben, der die Schalt-Frequenz der Mikrowelle als Referenz benutzt, um das Differenzsignal zu detektieren. Benutzt man gepulste Mikrowellenanregung, um das Differenzsignal bei einem einzigen Magnetfeld-Scan zu erhalten, so müssen bei der Pulsfrequenz und -dauer die Zeitkonstanten berücksichtigt werden, mit denen der Übergang

gesättigt wird bzw. sich die Gleichgewichts-Besetzung wieder einstellt.

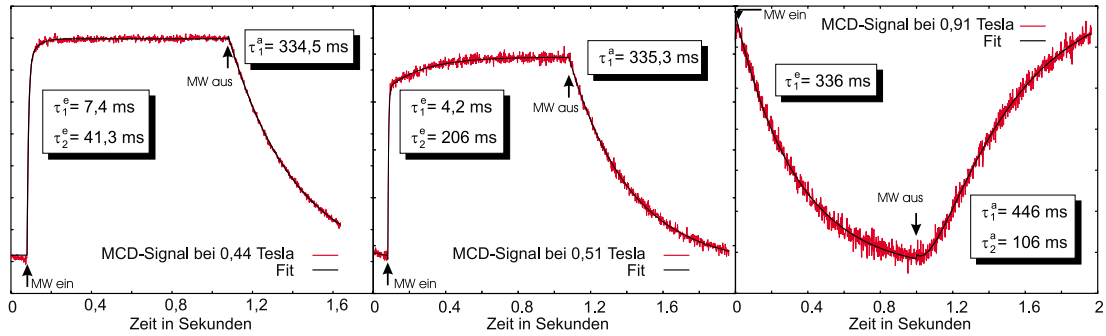


Abbildung 4.4: Trajektorie des MCD-Signals bei Ein- und Ausschalten der Mikrowelle.

Abbildung 4.4 zeigt den zeitlichen Verlauf des MCD-Signals bei Ein- und Ausschalten der Mikrowellenanregung (über etwa zweihundert Pulse akkumuliert), wobei das Magnetfeld bei jeweils einer der drei ESR-Linien festgehalten wurde. Das zeitliche Verhalten des MCD-Signals nach Ein- (e) bzw. Ausschalten (a) lässt sich mit einer Summe aus Exponential-Funktionen

$$\Delta A_{MCD}^{e,a}(t) = \Delta A_{MCD}^{e,a}(\infty) + \sum_i \Delta A_i^{e,a} e^{-\frac{t}{\tau_i^{e,a}}}, \quad (4.2)$$

anfitzen. Nach dem Ein- bzw. Ausschalten der Mikrowelle nähert sich das MCD-Signal asymptotisch seinem Gleichgewichts-Wert $\Delta A_{MCD}^{e,a}(\infty)$ mit bzw. ohne Mikrowellen-Sättigung. Dieses Relaxations-Verhalten kann durch mehrere Zeitkonstanten $\tau_i^{e,a}$ und den entsprechenden Gewichtungsfaktoren $\Delta A_i^{e,a}$ beschrieben werden. Die Zeitkonstanten $\tau_i^{e,a}$ entsprechen im wesentlichen den Relaxations-Zeiten der Übergänge, an denen die Komponenten beteiligt sind, die für das MCD-Signal relevant sind. Bei Ausschalten der Mikrowelle sind diese Relaxations-Zeiten gerade die Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 . Die Gewichtungsfaktoren $\Delta A_i^{e,a}$ hängen davon ab, ob das System vor Ein- bzw. Ausschalten der Mikrowelle vollständig relaxiert war. Im Idealfall ist die Perioden-Dauer für das Ein- und Ausschalten groß gegen die entsprechenden Zeitkonstanten $\tau_i^{e,a}$. Dann gilt:

$$\begin{aligned} \Delta A_{MCD}^e(\infty) &= \Delta A_{MCD}^a(\infty) + \sum_i \Delta A_i^a, \\ \Delta A_{MCD}^a(\infty) &= \Delta A_{MCD}^e(\infty) + \sum_i \Delta A_i^e. \end{aligned}$$

Tabelle 4.1: Ergebnisse der Fits der Trajektorien des MCD-Signals aus Abbildung 4.4 gemäß Gleichung (4.2). Die Angaben der ΔA sind in Einheiten von 10^{-3} .

Übergang Magnetfeld	$ ^4A_{2, -\frac{1}{2}}\rangle \leftrightarrow ^4A_{2, \frac{3}{2}}\rangle$ 0,44 T	$ ^4A_{2, -\frac{1}{2}}\rangle \leftrightarrow ^4A_{2, \frac{1}{2}}\rangle$ 0,5 T	$ ^4A_{2, \frac{1}{2}}\rangle \leftrightarrow ^4A_{2, \frac{3}{2}}\rangle$ 0,91 T
$\Delta A_{MCD}^e(\infty)$	$-38,16 \pm 0,02$	$-63,65 \pm 0,01$	$-133,06 \pm 0,03$
ΔA_1^e	$-4,13 \pm 0,06$	$-6,80 \pm 0,14$	$7,69 \pm 0,03$
τ_1^e	$7,4 \pm 0,2$ ms	$4,2 \pm 0,4$ ms	$336 \pm 4,4$ ms
ΔA_2^e	$-0,56 \pm 0,06$	$-1,06 \pm 0,02$	–
τ_2^e	$41,3 \pm 3,7$ ms	206 ± 10 ms	–
$\Delta A_{MCD}^a(\infty)$	$-43,15 \pm 0,02$	$-70,77 \pm 0,02$	$-124,63 \pm 0,18$
ΔA_1^a	$5,05 \pm 0,02$	$7,11 \pm 0,02$	$-10,97 \pm 0,49$
τ_1^a	$334,5 \pm 3,2$ ms	$335,3 \pm 3,3$ ms	446 ± 33 ms
ΔA_2^a	–	–	$3,07 \pm 0,63$
τ_2^a	–	–	106 ± 16 ms

Aus den Ergebnisse der Fits, die in Tabelle 4.1 aufgelistet sind, lassen sich die Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 des Grundzustandes bestimmen. Die Zeitkonstanten des Ausschalt-Verhaltens ergeben sich aus dem Einfluss des Relaxations-Vorganges auf die Populations-Differenz zwischen den Komponenten $|^4A_{2, -\frac{1}{2}}\rangle$ und $|^4A_{2, \frac{1}{2}}\rangle$ des Grundzustandes.

Da bei 0,5 T gerade der Übergang zwischen diesen beiden Zuständen gesättigt wurde, entspricht die Zeitkonstante des Ausschalt-Vorganges bei dieser Linie gerade der Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_1 = 335,3 \pm 3,3$ ms. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit ist abhängig von der Konzentration der Cr-Ionen und der Temperatur [BBLM69, HM83, ICG67, KKSS92, Mis78].

Die Relaxation bei 0,91 T ist zunächst verzögert. Der Besetzungs-Überschuss der Komponente $|^4A_{2, \frac{3}{2}}\rangle$ nach Sättigung des Übergangs $|^4A_{2, \frac{1}{2}}\rangle \leftrightarrow |^4A_{2, \frac{3}{2}}\rangle$ entleert sich zunächst in alle anderen Komponenten des Grundzustandes. Dadurch werden anfangs die Komponenten $|^4A_{2, -\frac{1}{2}}\rangle$ und $|^4A_{2, \frac{1}{2}}\rangle$ gleich schnell aufgefüllt, was die Populations-Differenz dieser beiden Komponenten zunächst unbeeinflusst lässt.

Longitudinales PROD-Spektrum der R_2 -Linie

Durch diese langen Relaxations-Raten bei tiefen Temperaturen ($T=1,8$ K) von fast einer halben Sekunde, ist die Puls-Frequenz der Mikrowellen-Anregung nach oben hin auf etwa ein Hertz begrenzt. Abbildung 4.5 zeigt das longitudinale PROD-Spektrum der R_2 -Linie im Bereich der beiden Linien bei 0,44 T und 0,5 T. Wegen der niedrigen Puls-Frequenz von einem Hertz dauert der Magnetfeld-Scan relativ lange (40 min). Das relativiert den

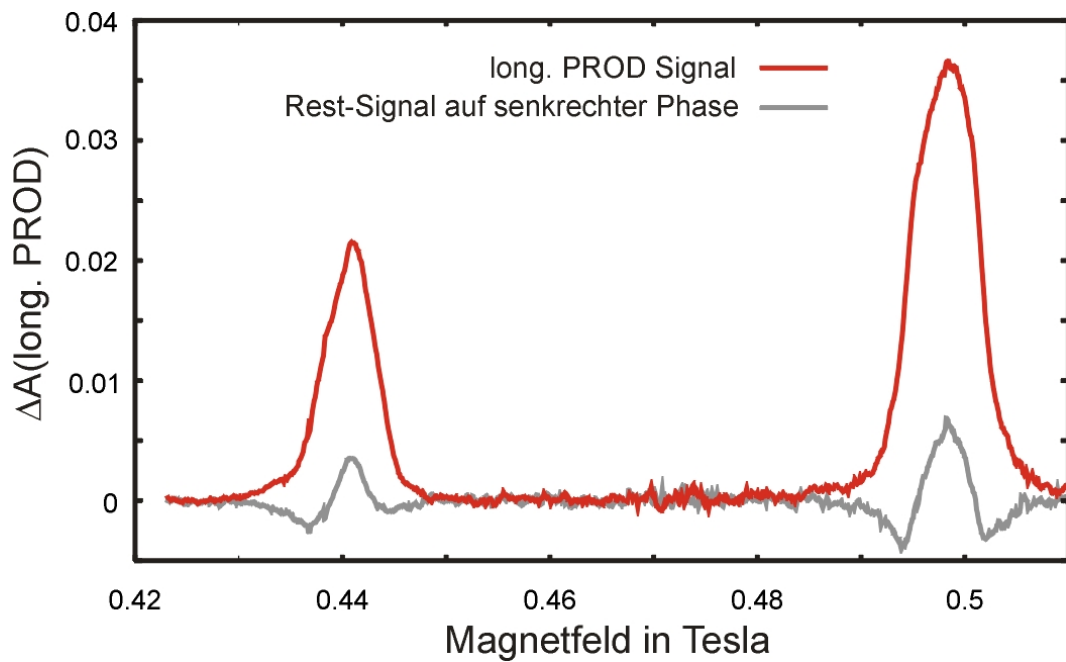


Abbildung 4.5: Longitudinales PROD-Spektrum der R_2 -Linie des Rubins bei $T=1,8$ K.

großen Unterschied im Signal-Rausch-Verhältnis der beiden Spektren aus Abbildung 4.2 und Abbildung 4.5. Das gesamte Spektrum über 1,5 T in Abbildung 4.2 wurde etwa in der Hälfte der Zeit (20 min) aufgenommen, die für den Scan über die knapp 0,09 T benötigt wurde.

4.2 Transversale PROD

Obwohl der optische Aufbau des transversalen PROD-Experimentes dem des longitudinalen PROD-Experimentes auf den ersten Blick ähnelt, ist sowohl der Detektions-Weg als auch der Informations-Gehalt grundlegend verschieden.

Diese spektroskopische Methode ist bisher neben dem Rubin und Metallo-Proteinen [BSST97, BBG⁺99, BBG⁺00] auch an Stickstoff-Fehlstellen im Diamant angewendet worden [HHFM90].

4.2.1 Experimenteller Aufbau

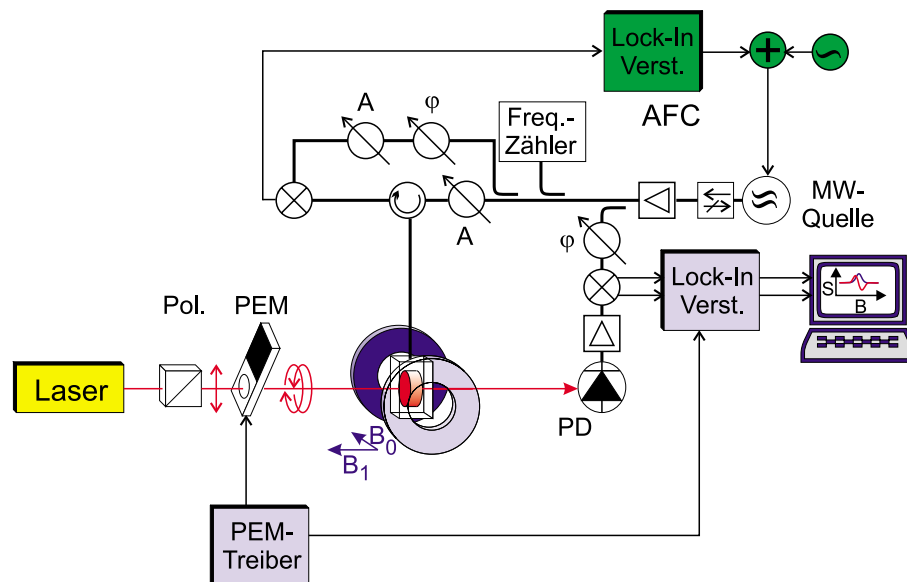


Abbildung 4.6: Aufbau des transversalen PROD-Experimentes.

Der experimentelle Aufbau des transversalen PROD-Experimentes ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Ähnlich wie beim longitudinalen PROD-Experiment wird auch hier die Probe in ein externes Magnetfeld gebracht und gleichzeitig mit Licht und einem Mikrowellen-Feld angeregt. Jedoch ist die relative Orientierung des externen Magnetfeldes B_0 und des Mikrowellen-Feldes zur Licht-Ausbreitung im Vergleich zum longitudinalen PROD-Experiment um 90° gedreht. Das externe Magnetfeld ist hier senkrecht und das Mikrowellen-Feld parallel zur Licht-Ausbreitung orientiert.

Durch die parallele Orientierung des Mikrowellen-Feldes zur Licht-Ausbreitung befinden sich Löcher für die Licht-Ein- bzw. Aus-Kopplung an Stellen der Resonator-Wand, die

für die gewünschte (TE_{012}) Mode nur geringe Stromdichten aufweisen. In dieser Konfiguration lassen sich somit Resonatoren mit der Möglichkeit der optischen Anregung der Probe bauen, deren Güte nur geringfügig schlechter ist als die Güte geschlossener ESR-Resonatoren. Durch die hohe Güte des Resonators lässt sich auch bei diesem Experiment ein Absorptionsdip detektieren, wenn die Mikrowellen-Frequenz sich in Resonanz mit dem Resonator befindet. Daher lässt sich bei diesem Experiment ein AFC-System zur automatischen Anpassung der Mikrowellen-Frequenz an die Resonanzfrequenz des Resonators einsetzen, wie es auch bei konventionellen ESR-Spektrometern üblich ist. Die Funktionsweise des AFC-Systems wurde bereits in Kapitel 3.1 erläutert.

Durch die Anregung mit der Mikrowelle werden die optischen Eigenschaften der Probe derart beeinflusst, dass das transmittierte Licht in seiner Intensität und Polarisation mit Harmonischen der Mikrowellen-Frequenz moduliert wird. Durch den Einsatz von entsprechenden Polarisations-Filtern hinter der Probe lässt sich die Modulation der Polarisation auch in eine Modulation der Intensität umwandeln.

Um die Frequenz-Anteile $I(\omega_{MW})$ der Intensität des transmittierten Lichtes zu detektieren, die mit der Mikrowellen-Frequenz schwanken, wird das Licht auf eine schnelle Photodiode geschickt. Die Schwankungen der Lichtleistung werden durch die schnelle Photodiode in ein Mikrowellen-Signal umgewandelt. Dieses Mikrowellen-Signal wird zunächst mit einem rauscharmen Verstärker verstärkt und anschließend über einen Quadratur-Mischer mit der ursprünglichen Mikrowelle abgemischt. Dadurch erhält man an den beiden Ausgängen des Quadratur-Mischers dc-Signale, welche proportional zum Frequenzanteil der Intensitäts-Modulation $I(\omega_{MW})$ bei Mikrowellen-Frequenz sind. Die beiden um 90° verschobenen Phasen des Signals an den beiden Ausgängen des Quadratur-Mischers entsprechen bei geeigneter Anpassung der Phase des Referenz-Signals von der Mikrowellen-Quelle dem Dispersions- und Absorptions-Anteil des Signals.

Da es experimentell vorteilhaft ist, Differenz-Signale zu messen, wird die Differenz von $I(\omega_{MW})$ für zwei verschiedene Polarisierungen des anregenden Lichtes gemessen. Dazu wird die Polarisation des Lichtes mit Hilfe eines photo-elastischen Modulators (PEM) moduliert. Je nach eingestellter Modulations-Amplitude ϕ_0 des PEM wechselt die Polarisation zwischen links und rechts zirkular ($\phi_0 = 90^\circ$) oder linear-parallel und -senkrecht zur Polarisation des Lichtes vor dem PEM ($\phi_0 = 180^\circ$). Das Differenz-Signal $\Delta I(\omega_{MW})$ wird schließlich über Demodulation der Dispersions- und Absorptions-Phase des Signals mit zwei Lock-In-Verstärkern detektiert, die ihr Referenzsignal vom PEM-Treiber erhalten, der bei einer Frequenz von 50 kHz arbeitet.

In Abbildung 4.6 ist das Experiment in der MCD-Konfiguration dargestellt, bei der die Polarisation des anregenden Lichtes zwischen links- und rechts-zirkular wechselt. Dies ist die Konfiguration, die im Allgemeinen auch die größten Signale liefert und hier zum überwiegenden Teil behandelt wird.

Wie das PROD-Signal in dieser Konfiguration zustande kommt, wird im folgenden Abschnitt anschaulich am Modell der transversalen MCD beschrieben.

4.2.2 Transversale MCD

Beim Modell der transversalen MCD geht man davon aus, dass das PROD-Signal in der MCD-Konfiguration, von einer rotierenden transversalen Komponente der Magnetisierung induziert wird.

Den dominierenden Anteil des MCD-Signals trägt im Allgemeinen der \mathcal{C} -Term bei. Wie im Kapitel 2.1.2 ausgeführt wurde, ergibt sich der \mathcal{C} -Term aus einer Populations-Differenz der Komponenten des Grundzustandes. Im klassischen MCD-Experiment beruht diese Populations-Differenz auf der Boltzmann-Verteilung und ist abhängig von der Temperatur T und der Zeeman-Aufspaltung des Grundzustandes im Magnetfeld B_z . In einem einfachen Spin-1/2-System erzeugt diese Populations-Differenz eine Magnetisierung M_z . Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass das MCD-Signal im wesentlichen proportional zur Komponente der Magnetisierung entlang der Licht-Ausbreitung ist.

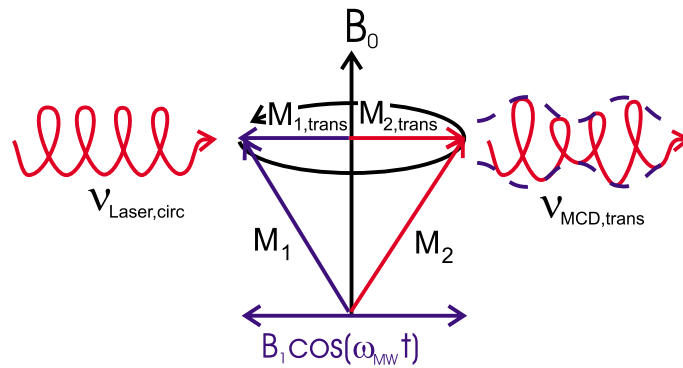


Abbildung 4.7: Modell der rotierenden MCD. Das Mikrowellen-Feld B_1 erzeugt eine präzedierende Magnetisierung mit einer transversalen Komponente parallel zur Licht-Ausbreitung. Diese transversale Magnetisierung moduliert über den MCD-Effekt die Intensität des transmittierten zirkular polarisierten Lichtes.

Dieses Ergebnis lässt sich auf das transversale PROD-Experiment übertragen. Das statische Magnetfeld B_z erzeugt zunächst eine Magnetisierung M_z senkrecht zur Licht-Ausbreitung. Daher erzeugt das statische Magnetfeld keinen magnetisch zirkularen Dichroismus. Wird nun jedoch die Probe resonant mit einem Mikrowellen-Feld B_1 in y -Richtung angeregt, so fängt die Magnetisierung an, um die Richtung des statischen Magnetfeldes zu präzedieren. Zusätzlich zur Magnetisierung M_z in Richtung des statischen Magnetfeldes erhält man somit eine transversale Komponente der Magnetisierung, die wie in Abbildung 4.7 in der xy -Ebene rotiert. Diese transversale Magnetisierung erzeugt nun eine Komponente der Magnetisierung M_z in Richtung der Licht-Ausbreitung, die mit der Mikrowellen-Frequenz alterniert. Der obigen Argumentation folgend bedeutet das ein mit

der Mikrowellen-Frequenz alternierendes MCD-Signal.

Dieses Modell der transversalen MCD lässt einen quantitativen Vergleich des MCD-Signals aus einem klassischen MCD-Experiment und der Amplitude der Signale aus einem PROD-Experiment zu. Aus der Proportionalität dieser Signale zur Komponente der Magnetisierung in Richtung der Licht-Ausbreitung folgt:

$$\frac{\Delta A_{MCD}}{M_0} = \frac{\Delta A_{PROD}}{M_{trans}}.$$

Diese Relation lässt sich selbst an einem Spin-3/2-System wie Rubin zeigen. In Abbildung 4.8 werden die MCD-Signale und die PROD-Signale am Beispiel des U-Bandes des Rubins miteinander verglichen [Gut99, BBG⁺99]. In Teil a) der Abbildung 4.8 ist ein typisches PROD-Spektrum des Rubins dargestellt. Es sind im wesentlichen zwei Linien zu beobachten, die den ESR-Übergängen $\varphi_2 \leftrightarrow \varphi_3$ und $\varphi_1 \leftrightarrow \varphi_2$ entsprechen. In Teil c) der Abbildung 4.8 sind die Amplituden der beiden Linien der PROD-Spektren für verschiedene Wellenlängen aufgetragen. In Teil b) der Abbildung 4.8 ist zum Vergleich das MCD-Spektrum des Rubins im sichtbaren Wellenlängen-Bereich dargestellt. Skaliert man nun das MCD-Signal des U-Bandes von der Magnetisierung M_0 , bei dem das MCD-Spektrum aufgenommen wurde, auf die transversale Magnetisierung M_{trans} um, die sich aus den Bedingungen ergibt, bei denen die beiden Linien der PROD-Spektren gemessen wurden, so erhält man die durchgezogenen Linien in Teil c) der Abbildung 4.8. Die durchgezogenen Linien des umskalierten MCD-Signals stimmen recht gut mit den Amplituden der PROD-Linien überein. Diese Übereinstimmung findet man erst recht bei Spin-1/2-Systemen wie z.B. Cytochrom-C [BBG⁺99].

Aus diesem Modell wurde eine Theorie entwickelt, um PROD-Spektren von gefrorenen Metallo-Protein-Lösungen zu beschreiben [BGB⁺00]. Diese Theorie wurde bereits erfolgreich auf die experimentellen Spektren einer Reihe von Proteinen wie Cytochrom-C, Azurin und Rubredoxin angewandt [BBG⁺00, BGB⁺00, BGS⁺01]. Aufgrund der zufälligen Orientierung der Proteine in der Lösung, muss über die magnetischen und optischen Anisotropien gemittelt werden.

Grenzen des transversalen MCD-Modells

Aus den Annahmen, die bei der Herleitung dieses Modelles gemacht wurden, ergeben sich einige Einschränkungen für die Anwendbarkeit dieser Theorie.

Streng genommen beschränkt sich die Theorie auf Spin-1/2-Systeme wie z.B. die low-spin Metallo-Proteine Cytochrom-C und Azurin. In besonderen Fällen lässt sich diese Theorie jedoch auch auf high Spin Metallo-Proteine anwenden. So ist z.B. beim Rubredoxin ($g = 2$) die Nullfeld-Aufspaltung so groß, dass sich bei kleinen Magnetfeldern die Grundzustände als drei unabhängige Kramers-Doublets beschreiben werden können. Die Signale der einzelnen Kramers-Doublets lassen sich dann wieder mit dieser Theorie beschreiben [BÖ1].

Außerdem bleibt dieses Modell auf breite optische Absorptions-Banden beschränkt. Optische Resonanz-Effekte, die sich aus der Verschiebung der Zustände aufgrund der Zeeman-Aufspaltung bei schmalen Linien zeigen, bleiben hier völlig unberücksichtigt. Dies stellt keine besondere Einschränkung bei Protein-Proben dar, da Absorptions-Spektren von Metallo-Proteinen im Allgemeinen nur breite optische Absorptions-Banden besitzen. Bei der Untersuchung von Kristallen ist diese Einschränkung sehr wohl von Bedeutung, da häufig gerade die schmalen Spektrallinien von Interesse sind.

Das PROD-Experiment zeigt zwar gerade in der MCD-Konfiguration die größten Signale. Es sind jedoch noch weitere optische Konfigurationen möglich, die mit dem gleichen experimentellen Aufbau nach kleinen Modifikationen der optischen Polarisierungen ebenfalls zu messbaren Signalen führen. Ähnlich wie sich MCD- und MLD-Messungen in ihrem Informationsgehalt ergänzen, kann dies auch hier der Fall sein. Die Theorie der rotierenden MCD bleibt hier jedoch auf die MCD-Konfiguration dieses Experimentes beschränkt.

Diese Einschränkungen stellen gute Gründe dar, sich nicht mit den Erfolgen, die sich bei der Untersuchung von Metallo-Proteinen aus dieser Theorie ergeben haben, zufrieden zu geben. Das Modell der kohärenten Raman-Streuung, das im Folgenden behandelt wird, erlaubt es, diese Beschränkungen zu überwinden.

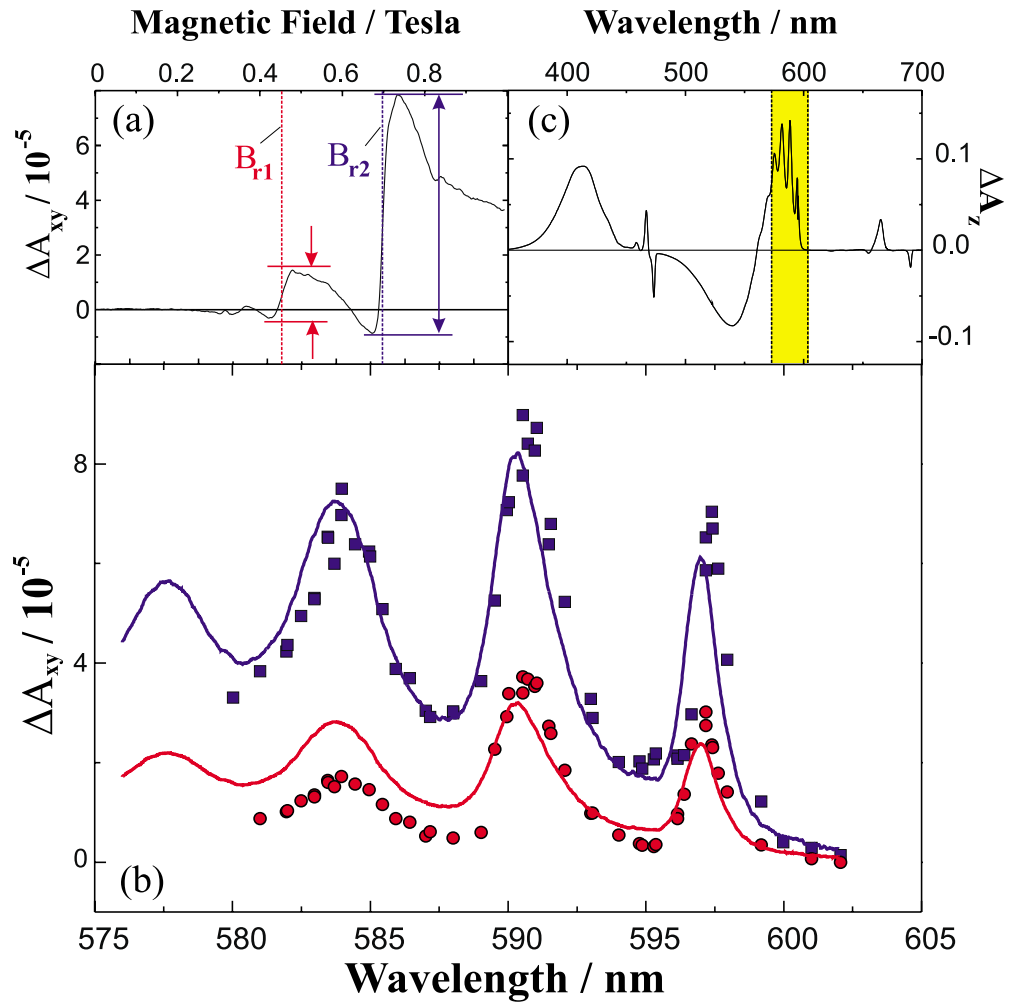


Abbildung 4.8: Vergleich der MCD- und PROD-Signale am Beispiel des U-Bandes des Rubins. a) Typisches PROD-Spektrum mit zwei Linien bei B_{r1} und B_{r2} . b) MCD-Spektrum des Rubins im sichtbaren Wellenlängen-Bereich. c) Vergleich der Amplituden der beiden PROD-Linien (Quadrate und Kreise) und der auf transversale Magnetisierung umskalierten MCD-Signale (durchgezogene Linien) bei den ersten drei Schwingungslinien des U-Bandes. [BBG⁺99]

4.3 Kohärente Raman Streuung

Im Folgenden soll das transversale PROD-Experiment als eine Überlagerung kohärenter Raman-Streuungs-Prozesse betrachtet werden. Als einfachstes Modell für einen solchen kohärenten Raman-Streuungs-Prozess diene hier ein Drei-Niveau-System, wie es in Abbildung 4.9 gezeigt wird. Die Niveaus $|1\rangle$ und $|2\rangle$ sind Zeeman-Komponenten eines Grundzustandes, während Niveau $|3\rangle$ ein optisch angeregter Zustand ist. Der Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ wird durch ein Mikrowellen-Feld der Frequenz ω_{MW} angeregt. Der Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ wird durch das elektrische Feld des Laser-Lichtes mit der Frequenz ω_{L} angeregt.

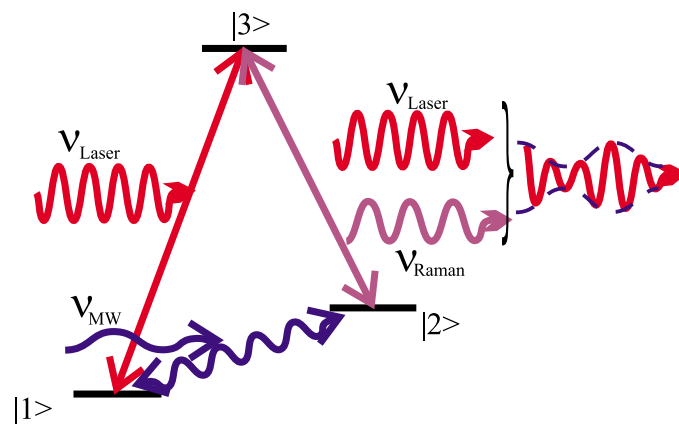


Abbildung 4.9: Kohärenter Raman Prozess in einem Drei-Niveau-System.

Die so erzeugten Kohärenzen in den beiden angeregten Übergängen übertragen sich auf den dritten Übergang $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$. Daraus entsteht eine Polarisation, die ihrerseits den Quellterm für eine Raman-Welle liefert. Die Frequenz des Raman-Lichtes ist gegenüber dem Laser-Licht um die Mikrowellen-Frequenz verschoben. Bei der Überlagerung des Raman-Lichtes mit dem Laser-Licht entsteht ein Schwebungs-Signal, das mit der Mikrowellen-Frequenz oszilliert. Dieses Signal lässt sich über zweite Ordnung Störungsrechnung im Dichte-Matrix-Formalismus berechnen. Dieser Lösungsweg findet z.B. häufig auch im Bereich der nichtlinearen Optik Anwendung [Boy92].

4.3.1 Kohärenzen

Zur Berechnung der Kohärenz im Raman-Übergang $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ sei zunächst angenommen, dass der Einfluss des Laser- und Mikrowellen-Feldes als kleine Störung des Drei-Niveau-Systems behandelt werden kann. Der Hamilton-Operator dieses gestörten Drei-Niveau-Systems lässt sich dann in folgender Form schreiben:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + V(t) = \begin{pmatrix} E_1 & V_{12}(t) & V_{13}(t) \\ V_{21}(t) & E_2 & 0 \\ V_{31}(t) & 0 & E_3 \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

Da in der Basis der Eigenfunktionen des ungestörten Systems gerechnet wird, ist der Hamilton-Operator \mathcal{H}^0 des ungestörten Systems diagonal mit den Energien $E_{1,2,3}$ der drei Zustände auf der Diagonalen. Die Elemente V_{nm} des Störpotentials $V(t)$ beschreiben die Wirkung der Mikrowelle und des Laser-Feldes:

$$V_{12} = -\vec{\mu}_{12}^{mag} \vec{B}_1 (e^{-i\omega_{MW}t} + e^{i\omega_{MW}t}), \quad (4.4a)$$

$$V_{13} = -\vec{\mu}_{13}^{el} \left(\vec{E}'_L e^{-i\omega_L t} + \vec{E}'_L^* e^{i\omega_L t} \right), \quad (4.4b)$$

wobei $\vec{\mu}_{12}^{mag}$ das magnetische Dipolmoment des Überganges $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ ist. Der elektrische Feldvektor \vec{E}'_L ist komplex, um das Ergebnis dieser Rechnungen auf beliebige Polarisierungen des anregenden Lichtes anwenden zu können, während das Mikrowellen-Feld \vec{B}_1 linear polarisiert ist und daher durch ein reelles \vec{B}_1 beschrieben wird. Im Folgenden werden wir das Produkt des magnetischen Dipolmomentes mit dem Mikrowellen-Feld durch die Rabi-Frequenz $\omega_R = \vec{\mu}_{12}^{mag} \vec{B}_1 / \hbar$ ersetzen.

Um einen Ausdruck für das Raman-Feld herzuleiten, welches durch die Mischung der beiden anregenden Felder erzeugt wird, soll hier zweite Ordnung Störungsrechnung auf die Dichte-Matrix des Systems angewendet werden, in Analogie zu ähnlichen Herleitungen in der nichtlinearen Optik [Boy92].

$$\dot{\rho}_{nm}^{(0)} = i\omega_{nm}\rho_{nm}^{(0)} - \gamma_{nm} (\rho_{nm}^{(0)} - \rho_{nm}^{eq}), \quad (4.5a)$$

$$\dot{\rho}_{nm}^{(1)} = (i\omega_{nm} - \gamma_{nm}) \rho_{nm}^{(1)} - \frac{i}{\hbar} [V(t), \rho^{(0)}]_{nm}, \quad (4.5b)$$

$$\dot{\rho}_{nm}^{(2)} = (i\omega_{nm} - \gamma_{nm}) \rho_{nm}^{(2)} - \frac{i}{\hbar} [V(t), \rho^{(1)}]_{nm}, \quad (4.5c)$$

mit den Relaxations-Raten γ_{nm} und den Übergangs-Frequenzen $\omega_{nm} = (E_m - E_n)/\hbar$ der Übergänge $|n\rangle \leftrightarrow |m\rangle$. (Es gilt $\gamma_{nm} = \gamma_{mn}$.) Im Ausgangszustand befinde sich das System

im thermischen Gleichgewicht. Somit besitzt die Dichtematrix $\rho^{(0)}$ nullter Ordnung nur Diagonalelemente $\rho_{nn}^{(0)} \neq 0$, die sich aus der Boltzmann-Verteilung berechnen lassen und zeitunabhängig sind. Die Differenzial-Gleichungen (4.5) für die Dichtematrix-Elemente erster und zweiter Ordnung des eingeschwungenen Systems, d.h. die Störung wurde vor sehr langer Zeit eingeschaltet, lassen sich unter diesen Bedingungen durch folgende Integrale lösen:

$$\rho_{nm}^{(1)} = e^{(i\omega_{nm}-\gamma_{nm})t} \int_{-\infty}^t dt' \left(-\frac{i}{\hbar} \right) [V(t'), \rho^{(0)}]_{nm} e^{-(i\omega_{nm}-\gamma_{nm})t'}, \quad (4.6a)$$

$$\rho_{nm}^{(2)} = e^{(i\omega_{nm}-\gamma_{nm})t} \int_{-\infty}^t dt' \left(-\frac{i}{\hbar} \right) [V(t'), \rho^{(1)}]_{nm} e^{-(i\omega_{nm}-\gamma_{nm})t'}. \quad (4.6b)$$

Setzt man die Matrixelemente $V_{nm}(t)$ des Störpotentials aus Gleichung (4.4) und die Gleichgewichts-Populationen $\rho_{nn}^{(0)}$ in Gleichung (4.6a) ein, so erhält man die Elemente der Dichtematrix erster Ordnung:

$$\begin{aligned} \rho_{12}^{(1)} &= \left(\rho_{11}^{(0)} - \rho_{22}^{(0)} \right) \omega_R \\ &\cdot \left(\frac{e^{-i\omega_{MW}t}}{\omega_{12} + \omega_{MW} + i\gamma_{12}} + \frac{e^{i\omega_{MW}t}}{\omega_{12} - \omega_{MW} + i\gamma_{12}} \right) = \rho_{21}^{(1)*}, \end{aligned} \quad (4.7a)$$

$$\begin{aligned} \rho_{13}^{(1)} &= \frac{1}{\hbar} \left(\rho_{11}^{(0)} - \rho_{33}^{(0)} \right) \\ &\cdot \left(\frac{\vec{\mu}_{13}^{el} \vec{E}'_L e^{-i\omega_L t}}{\omega_{13} + \omega_L + i\gamma_{13}} + \frac{\vec{\mu}_{13}^{el} \vec{E}'_L^* e^{i\omega_L t}}{\omega_{13} - \omega_L + i\gamma_{13}} \right) = \rho_{31}^{(1)*}. \end{aligned} \quad (4.7b)$$

Gleichung (4.7a) beschreibt die Spin-Kohärenz des Übergangs $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$, die durch das Mikrowellen-Feld induziert wird. Gleichung (4.7b) beschreibt die optische Kohärenz des Übergangs $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$, die durch das Laser-Feld induziert wird.

Mit den Dichtematrix-Elementen $\rho_{nm}^{(1)}$ aus Gleichung (4.7) lässt sich nun der Kommutator $[V(t), \rho^{(1)}]$ berechnen und in Gleichung (4.6b) einsetzen. Es zeigt sich in zweiter Ordnung, dass die Spin- und optische Kohärenz teilweise auf den dritten Übergang $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ übertragen werden. Die anderen Elemente erscheinen in zweiter Ordnung auf der Diagonalen und sollen uns hier nicht weiter interessieren. Somit erhält man in zweiter Ordnung die Raman-Kohärenz:

$$\begin{aligned} \rho_{23}^{(2)} &= \frac{\omega_R}{\hbar} \left(\vec{\mu}_{13}^{el} \vec{E}'_L e^{-i\omega_L t} \right. \\ &\cdot \left[\Lambda_{123}(-\omega_L, -\omega_{MW}) e^{-i\omega_{MW}t} + \Lambda_{123}(-\omega_L, \omega_{MW}) e^{i\omega_{MW}t} \right] \\ &+ \vec{\mu}_{13}^{el} \vec{E}'_L^* e^{i\omega_L t} \\ &\cdot \left. \left[\Lambda_{123}(\omega_L, -\omega_{MW}) e^{-i\omega_{MW}t} + \Lambda_{123}(\omega_L, \omega_{MW}) e^{i\omega_{MW}t} \right] \right) = \rho_{32}^{(2)*} \end{aligned} \quad (4.8)$$

mit den zwei-dimensionalen Lorentz-Linien Λ_{123} , die folgendermaßen definiert werden:

$$\Lambda_{123}(\omega_L, \omega_{MW}) = \frac{1}{\omega_{23} - \omega_L - \omega_{MW} + i\gamma_{23}} \cdot \left\{ \frac{\rho_{33}^{(0)} - \rho_{11}^{(0)}}{\omega_{13} - \omega_L + i\gamma_{13}} + \frac{\rho_{22}^{(0)} - \rho_{11}^{(0)}}{\omega_{21} - \omega_{MW} + i\gamma_{21}} \right\}. \quad (4.9)$$

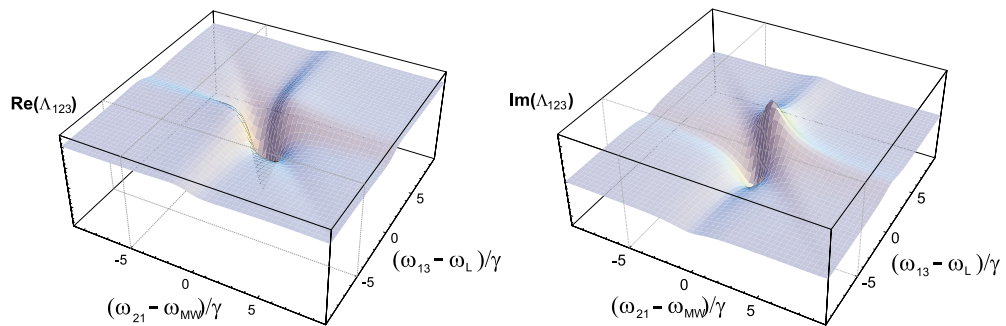


Abbildung 4.10: Mikrowellen- und Laser-Frequenz-Abhängigkeit der zweidimensionalen Lorentz-Linien $\Lambda_{123}(\omega_L, \omega_{MW})$ in willkürlichen Einheiten (mit $\gamma = \gamma_{12} = \gamma_{13} = \gamma_{23}$ und gleichen Populations-Differenzen).

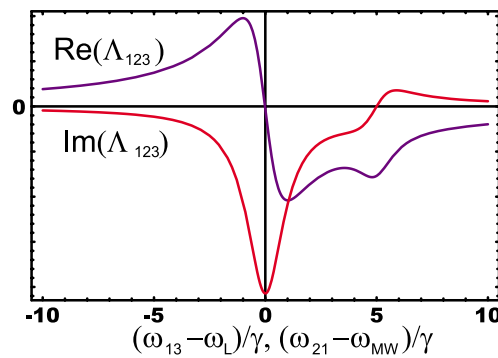


Abbildung 4.11: Schnitt durch den 3D-Plot von Abbildung 4.10 bei $(\omega_{13} - \omega_L)/\gamma$ bzw. $(\omega_{21} - \omega_{MW})/\gamma = -5$.

Der erste Faktor beschreibt das Resonanz-Verhalten der Raman-Welle in Bezug auf den Übergang $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$. Dieser Term wird maximal, wenn die Frequenz des Raman-Feldes

die Übergangs-Frequenz dieses Übergangs trifft. Die Brüche in Klammern beschreiben die Resonanzen des Lasers und der Mikrowelle mit dem Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ bzw. $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$. Abbildung 4.10 und 4.11 verdeutlichen den Verlauf von $\Lambda_{123}(\omega_L, \omega_{MW})$ in Abhängigkeit von der Mikrowellen- und Laserfrequenz. Die magnetische Resonanz ($\omega_{21} - \omega_{MW} = 0$) und die optische Resonanz ($\omega_{13} - \omega_L = 0$) erscheinen in der Aufsicht als Linien, die parallel zu den Frequenz-Achsen des 3D-Plots verlaufen. Die magneto-optischen Resonanzen erscheinen auf einer Diagonalen ($\omega_{23} - \omega_L - \omega_{MW} = 0$).

4.3.2 Raman-Welle

Das Dichte-Operator Element $\rho_{ij}^{(2)}$ entspricht einer optischen Polarisation

$$\vec{P}^{(2)} = N \left(\rho_{23}^{(2)} \vec{\mu}_{32}^{el} + \rho_{32}^{(2)} \vec{\mu}_{23}^{el} \right), \quad (4.10)$$

mit den elektrischen Dipol-Übergangsmatrix-Elementen μ_{ij}^{el} und der Anzahl der optisch aktiven Zentren pro Volumen N . Diese Polarisation liefert den Quellterm für das elektrische Feld der Raman-Welle \vec{E}_R in der Wellengleichung:

$$-\vec{\nabla}^2 \vec{E}_R + \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}_R}{\partial t^2} + \mu_0 \sigma \frac{\partial \vec{E}_R}{\partial t} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}^{(2)}}{\partial t^2}. \quad (4.11)$$

Der dritte Summand, der proportional zur ersten zeitlichen Ableitung des elektrischen Feldes ist, kann hier vernachlässigt werden, weil die Leitfähigkeit σ des Rubins sehr klein ist.

Um aus Gleichung (4.11) den Zusammenhang zwischen Polarisation und elektrischem Feld herzuleiten, sei noch die Ortsabhängigkeit der elektrischen Felder $\vec{E}'_{\alpha} e^{i(\vec{k}_{\alpha} \vec{r} - \omega_{\alpha} t)} + cc$ mit $\alpha = L, s, as$ für die Laser-, Stokes- bzw. Anti-Stokes-Welle eingeführt. Die Polarisation und das daraus entstehende Raman-Feld lässt sich als Summe von Stokes- und anti-Stokes-Anteilen schreiben:

$$\begin{aligned} \vec{P}^{(2)} &= \left(\vec{P}'_{as} e^{i((\vec{k}_L + \vec{k}_{MW}) \vec{r} - (\omega_{MW} + \omega_L) t)} + cc \right) \\ &\quad + \left(\vec{P}'_s e^{i((\vec{k}_L + \vec{k}_{MW}) \vec{r} - (\omega_{MW} - \omega_L) t)} + cc \right) \\ &= \sum_{r=as,s} \left(\vec{P}'_r e^{i(\vec{k}'_r \vec{r} - \omega_r t)} + cc \right), \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned} \vec{E}_R &= \left(\vec{E}'_{as} e^{i(\vec{k}_{as} \vec{r} - \omega_{as} t)} + cc \right) + \left(\vec{E}'_s e^{i(\vec{k}_s \vec{r} - \omega_s t)} + cc \right) \\ &= \sum_{r=as,s} \left(\vec{E}'_r e^{i(\vec{k}'_r \vec{r} - \omega_r t)} + cc \right) \end{aligned} \quad (4.13)$$

mit den Wellenvektoren $\vec{k}'_{as,s}$, die die Ortsabhängigkeit der anti-Stokes bzw. Stokes-Anteile der Polarisation beschreiben:

$$\vec{k}'_{as,s} = \vec{k}_L \pm \vec{k}_{MW} .$$

Die Wellenvektoren $\vec{k}'_{as,s}$ des Raman-Feldes sind Funktionen der Raman-Frequenzen $\omega_{as,s} = \omega_L \pm \omega_{MW}$.

Nach Koeffizienten-Vergleich der Exponential-Funktionen kann die Differential-Gleichung (4.11) für jeden Anteil ($r = as, s$) separat gelöst werden:

$$\omega_r^2 \mu_0 \vec{P}'_r e^{i(\vec{k}'_r \vec{r} - \omega_r t)} = \left(|\vec{k}_r|^2 \vec{E}'_r - 2i\vec{k}_r \left(\vec{\nabla} \vec{E}'_r \right) - \vec{\nabla}^2 \vec{E}'_r - \frac{\varepsilon}{c^2} \omega_r^2 \vec{E}'_r \right) \cdot e^{i(\vec{k}_r \vec{r} - \omega_r t)} . \quad (4.14)$$

Unter der Annahme, dass die Absorption des Laserstrahls im Kristall gering ist, erhält man in erster Ordnung eine lineare Zunahme der Raman-Welle auf ihrem Weg durch den Kristall, d.h. $\vec{\nabla}^2 \vec{E}'_r \approx 0$. Somit vereinfacht sich unter Verwendung der Helmholtz-Gleichung [BW86]:

$$|\vec{k}_r|^2 = \frac{\varepsilon \omega_r^2}{c^2} ,$$

die Gleichung (4.11) zu folgendem Ausdruck:

$$-2i\vec{k}_r \left(\vec{\nabla} \vec{E}'_r \right) = \omega_r^2 \mu_0 \vec{P}'_r e^{i(\vec{k}'_r - \vec{k}_r) \vec{r}} .$$

Nach Integration ($k_r \parallel z$ -axis) über den Weg L durch den Kristall folgt der lineare Zusammenhang zwischen Polarisation und Raman-Welle:

$$\begin{aligned} \vec{E}'_r &= \frac{i\omega_r^2 \mu_0}{2k_r} \vec{P}'_r \frac{e^{i(k'_r - k_r)L} - 1}{i(k'_r - k_r)} \\ &= \frac{i\omega_r^2 \mu_0}{2k_r} \vec{P}'_r L Z_r \end{aligned} \quad (4.15)$$

mit dem Faktor:

$$Z_r = \frac{e^{i(k'_r - k_r)L} - 1}{i(k'_r - k_r)L} , \quad (4.16)$$

der die Phasen-Anpassung beschreibt, wobei $Z_s = Z_{as}^*$ gilt. Da die Probe klein ist im Vergleich zur Wellenlänge der Mikrowelle, ist $((k'_r - k_r)L \ll 1)$, und Phasen-Anpassung ist in guter Näherung erfüllt ($Z_r \approx 1$). D.h. die Raman-Welle wird parallel zum transmittierten Laserstrahl emittiert und die Faktoren $Z_{s,as}$ der Phasen-Anpassung fallen weg.

Nach Einsetzen der Gleichungen (4.8) in Gleichung (4.10) lassen sich durch Koeffizienten-Vergleich die einzelnen Stokes- und anti-Stokes-Anteile der Polarisation identifizieren. Durch Anwendung der Gleichung (4.15) erhält man folgenden Ausdruck für die Raman-Wellen:

$$E_R = \left(E'_{as} e^{i(\vec{k}_{as}\vec{r} - (\omega_L + \omega_{MW})t)} + cc \right) + \left(E'_s e^{i(\vec{k}_s\vec{r} - (\omega_L - \omega_{MW})t)} + cc \right)$$

mit den Amplituden der anti-Stokes- und Stokes-Welle:

$$\begin{aligned} E'_{as} &= \frac{i\mu_0 L N \omega_R}{2k_{as} \hbar} \omega_{as}^2 \\ &\cdot \left\{ \left(\vec{\mu}_{13}^{el} \vec{E}'_L \right) \vec{\mu}_{32}^{el} \Lambda_{123}(-\omega_L, -\omega_{MW}) + \left(\vec{\mu}_{31}^{el} \vec{E}'_L \right) \vec{\mu}_{23}^{el} \Lambda_{123}^*(\omega_L, \omega_{MW}) \right\}, \\ E'_s &= \frac{i\mu_0 L N \omega_R}{2k_s \hbar} \omega_s^2 \\ &\cdot \left\{ \left(\vec{\mu}_{13}^{el} \vec{E}'_L \right) \vec{\mu}_{32}^{el} \Lambda_{123}(-\omega_L, \omega_{MW}) + \left(\vec{\mu}_{31}^{el} \vec{E}'_L \right) \vec{\mu}_{23}^{el} \Lambda_{123}^*(\omega_L, -\omega_{MW}) \right\}. \end{aligned} \quad (4.17)$$

4.3.3 Heterodyn Signal

Die optischen Felder enthalten beim Austritt aus dem Kristall Komponenten mit den Frequenzen ω_L und $\omega_L \pm \omega_{MW}$. Die Raman-Wellen sind entlang $\vec{\mu}_{23}^{el}$ und $\vec{\mu}_{32}^{el}$ polarisiert, während das Laser-Feld entlang \vec{E}_L polarisiert ist.

Die Intensität I_{PD} auf der Photodiode ist proportional zum Quadrat der Summe des Laser-Feldes \vec{E}_L und des Raman-Feldes \vec{E}_R . Somit enthält das Signal Beiträge der Schwebung zwischen dem Träger-Signal und den beiden Seitenbändern. Sobald das Signal auf der Photodiode detektiert wird, enthält es neben einer dominanten konstanten Komponente $I(0)$ Komponenten $I(\omega_{MW})$ und $I(2\omega_{MW})$, die mit der Mikrowellen-Frequenz bzw. ihrer zweiten Harmonischen schwingen:

$$I_{PD} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}} \left| \vec{E}_L + \vec{E}_R \right|^2 \quad (4.18)$$

$$= I(0) + I(\omega_{MW}) + I(2\omega_{MW});, \quad (4.19)$$

mit der elektrischen Feldkonstanten ε_0 und der magnetischen Feldkonstanten μ_0 .

Anteile, die in der Nähe der doppelten Laser-Frequenz liegen, werden wegen der Trägheit der Photodiode nicht detektiert. Die erste Harmonische wird durch eine Schwebung zwischen dem Laser-Feld und jedem der beiden Seitenbänder erzeugt, während die zweite Harmonische durch eine Schwebung zwischen den beiden Seitenbändern entsteht.

Die Polarisations-Komponenten des Raman-Feldes können getrennt detektiert werden, indem das gesamte Feld (Raman und Laser) auf eine Richtung projiziert wird, die durch

den verwendeten Polarisations-Filter vorgegeben werden kann. Das Feld hinter dem Polarisations-Filter soll im Folgenden mit $\vec{E}^{(P)}$ bezeichnet werden. Die Frequenz-Komponente des heterodynen Signals bei der Mikrowellen-Frequenz ist:

$$I(\omega_{MW})^{(P)} = \Re [S'] \cos \omega_{MW}t + \Im [S'] \sin \omega_{MW}t. \quad (4.20)$$

wobei

$$\begin{aligned} S' = & 4\sqrt{\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\mu_0}} \left(\vec{E}_{as}^{(P)} \vec{E}_L^{*(P)} + \vec{E}_s^{*(P)} \vec{E}_L^{(P)} \right) = \frac{2LN\omega_R}{\hbar} \\ & \cdot \left(i\omega_{as} \left\{ \left(\vec{\mu}_{13}^{el} \vec{E}_L' \right) \left(\vec{\mu}_{32}^{el(P)} \vec{E}_L'^{(P)*} \right) \Lambda_{123}(-\omega_L, -\omega_{MW}) \right. \right. \\ & + \left. \left(\vec{\mu}_{31}^{el} \vec{E}_L' \right) \left(\vec{\mu}_{23}^{el(P)} \vec{E}_L'^{(P)*} \right) \Lambda_{123}^*(\omega_L, \omega_{MW}) \right\} \\ & - i\omega_s \left\{ \left(\vec{\mu}_{31}^{el} \vec{E}_L'^* \right) \left(\vec{\mu}_{23}^{el(P)} \vec{E}_L'^{(P)} \right) \Lambda_{123}^*(-\omega_L, \omega_{MW}) \right. \\ & \left. \left. + \left(\vec{\mu}_{13}^{el} \vec{E}_L'^* \right) \left(\vec{\mu}_{32}^{el(P)} \vec{E}_L'^{(P)} \right) \Lambda_{123}(\omega_L, -\omega_{MW}) \right\} \right). \quad (4.21) \end{aligned}$$

Experimentelle Überlegungen machen es häufig wünschenswert, Differenzen zwischen zwei Signalen zu messen. Aus diesem Grund wird während der Messung die Polarisation moduliert und das Signal phasen-sensitiv detektiert.

Je nach Polarisations-Modulation des anregenden Lichtes und verwendetem Polarisations-Filter lassen sich in Analogie zu den magneto-optischen Methoden (s. Abbildung 2.1) folgende Konfigurationen des PROD-Experimentes klassifizieren: Typische Experimente wären der oszillierende magnetische zirkulare Dichroismus (MCD), die magnetische zirkulare Doppelbrechung (MCB), der magnetische lineare Dichroismus (MLD) oder die magnetisch lineare Doppelbrechung (MLB). Die entsprechenden Polarisierungen sind in Abbildung 4.12 zusammengefasst. Diese Klassifikationen verwenden entweder keinen Polarisator (MCD bzw. MLD) oder einen diagonal orientierten linearen Polarisations-Filter (MLB bzw. MCB). Es sind jedoch auch noch andere Orientierungen oder auch die Verwendung eines zirkularen Polarisations-Filters denkbar.

Nur die Ausdrücke $(\vec{\mu}^{el} \vec{E}_L'^*)(\vec{\mu}^{el(P)} \vec{E}_L'^{(P)})$ hängen in Gleichung (4.21) von der Polarisation des anregenden Lichtes und dem verwendeten Polarisations-Filter P ab. Es lässt sich nun ein komplexes Signal S definieren, welches sich aus der Differenz der Intensitäten $I(\omega_{MW})$ für zwei verschiedene Polarisierungen ergibt, wobei der Real- und Imaginär-Anteil des Signals den beiden Phasen der Intensitäten $I(\omega_{MW})$ entsprechen:

$$\begin{aligned} S = & \frac{2LN\omega_R}{\hbar} \\ & \cdot \left(i\omega_{as} \left\{ \Delta_{13,32}^1 \Lambda_{123}(-\omega_L, -\omega_{MW}) + \Delta_{31,23}^1 \Lambda_{123}^*(\omega_L, \omega_{MW}) \right\} \right. \\ & \left. - i\omega_s \left\{ \Delta_{31,23}^2 \Lambda_{123}^*(-\omega_L, \omega_{MW}) + \Delta_{13,32}^2 \Lambda_{123}(\omega_L, -\omega_{MW}) \right\} \right) \quad (4.22) \end{aligned}$$

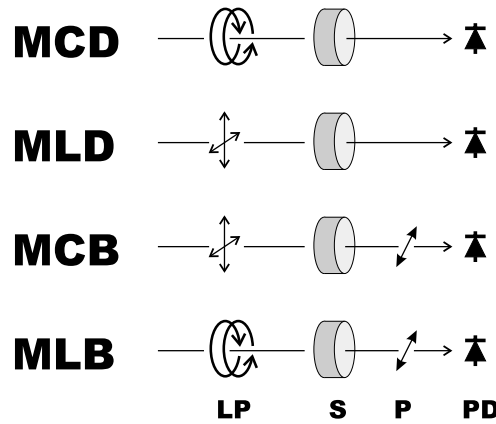


Abbildung 4.12: Schema des optischen Aufbaus für die Detektion verschiedener magneto-optischer Effekte (LP: Polarisation des Laserlichtes, S: Probe, P: Polarisations-Filter 45°, PD: Photo Diode).

mit

$$\begin{aligned}\Delta_{ij,kl}^1 &= \left(\vec{\mu}_{ij}^{el} \vec{E}_L^{ta} \right) \left(\vec{\mu}_{kl}^{el(P)} \vec{E}_L^{ta(P)*} \right) - \left(\vec{\mu}_{ij}^{el} \vec{E}_L^{tb} \right) \left(\vec{\mu}_{kl}^{el(P)} \vec{E}_L^{tb(P)*} \right) \\ \Delta_{ij,kl}^2 &= \left(\vec{\mu}_{ij}^{el} \vec{E}_L^{ta*} \right) \left(\vec{\mu}_{kl}^{el(P)} \vec{E}_L^{ta(P)} \right) - \left(\vec{\mu}_{ij}^{el} \vec{E}_L^{tb*} \right) \left(\vec{\mu}_{kl}^{el(P)} \vec{E}_L^{tb(P)} \right),\end{aligned}$$

wobei die Indizes (a,b) für die Polarisation des anregenden Lichtes stehen. Bei Verwendung von zirkular polarisiertem Licht werden sie durch (+,-) und bei linear polarisiertem Licht durch (x,y) ersetzt.

Da die Übergangsmatrix-Elemente im ersten Kapitel in einer zirkularen Basis berechnet wurden, soll auch hier bei der Berechnung der Signale diese Basis verwendet werden ($\mu^\pm = \mu^x \pm i\mu^y$). In Tabelle 4.2 sind die $\Delta_{31,23}^1$ -Terme für die resultierenden Signale bei verschiedenen Anregungs- bzw. Detektions-Geometrien aufgeführt.

4.3.4 Signal in der MCD-Konfiguration

Bei dem PROD-Experiment in MCD-Konfiguration ist das Laserlicht zirkular polarisiert. Man erhält einen Ausdruck für das PROD-Signal in der MCD-Konfiguration indem man in Gleichung (4.22) den entsprechenden Δ -Term aus Tabelle 4.2 einsetzt. Die Übergangsmatrix-Elemente $\mu^\pm = \mu^x \pm i\mu^y$ für links und rechts zirkular polarisiertes Licht sind verknüpft durch:

$$\mu_{ij}^\pm = \mu_{ji}^{\mp*}. \quad (4.23)$$

Tabelle 4.2: Ausdrücke der Δ -Terme als Funktionen der Übergangsmatrix-Elemente geteilt durch das Quadrat der Amplitude des elektrischen Feldes E_0^2 des anregenden Lichtes für einige Kombinationen aus Anregungs- und Detektions-Geometrien. (In Klammern ist der Winkel zwischen der Magnetfeld-Richtung x und der Orientierung des linear Polarisators angegeben.)

Polarisator	Polarisation des Laserlichtes	
	linear (x,y)	zirkular (+,-)
kein Filter	$\frac{1}{2}(\mu_{31}^- \mu_{23}^- + \mu_{31}^+ \mu_{23}^+)$	$\frac{1}{2}(\mu_{31}^+ \mu_{23}^- - \mu_{31}^- \mu_{23}^+)$
linear (0°)	$\frac{1}{4}(\mu_{31}^+ + \mu_{31}^-)(\mu_{23}^+ + \mu_{23}^-)$	$\frac{1}{4}(\mu_{31}^+ - \mu_{31}^-)(\mu_{23}^+ + \mu_{23}^-)$
linear (90°)	$\frac{1}{4}(\mu_{31}^+ - \mu_{31}^-)(\mu_{23}^+ - \mu_{23}^-)$	$\frac{1}{4}(\mu_{31}^+ + \mu_{31}^-)(\mu_{23}^+ - \mu_{23}^-)$
linear (45°)	$\frac{1}{4}(i\mu_{31}^+ + \mu_{31}^-)(\mu_{23}^- - i\mu_{23}^+)$	$\frac{1}{4}(i\mu_{31}^- - \mu_{31}^+)(i\mu_{23}^+ - \mu_{23}^-)$
zirkular	$\frac{1}{4}(\mu_{31}^- - i\mu_{31}^+)(i\mu_{23}^+ + \mu_{23}^-)$	$\frac{1}{4}(\mu_{31}^+ + i\mu_{31}^-)(i\mu_{23}^+ + \mu_{23}^-)$

Mit dieser Relation lässt sich der Δ -Term in Tabelle 4.2 für die MCD-Konfiguration (kein Filter, zirkulare Polarisation) umschreiben:

$$\mu_{31}^+ \mu_{23}^- - \mu_{31}^- \mu_{23}^+ = \mu_{13}^{-*} \mu_{23}^- - \mu_{13}^{+*} \mu_{23}^+ \quad (4.24)$$

Da die magnetischen Übergangsmatrix-Elemente sich aus dem Produkt der reellen Eigenvektoren mit der reellen Spinmatrix ergeben, sind sie ebenfalls reell: $\mu_{12}^{mag} = \mu_{21}^{mag}$. Somit ist auch die Rabi-Frequenz reell. Aus den Gleichungen (4.22) und (4.23) und dem entsprechenden Ausdruck aus Tabelle 4.2 folgt für das PROD-Signal:

$$S^{MCD} = \frac{i}{\hbar} L N E_0^2 \omega_R \quad (4.25)$$

$$\cdot \left((\mu_{13}^{-*} \mu_{23}^- - \mu_{13}^{+*} \mu_{23}^+) \{ \omega_{as} \Lambda_{123}^*(\omega_L, \omega_{MW}) + \omega_s \Lambda_{123}^*(-\omega_L, \omega_{MW}) \} \right.$$

$$\left. - (\mu_{13}^- \mu_{23}^{-*} - \mu_{13}^+ \mu_{23}^{+*}) \{ \omega_s \Lambda_{123}(\omega_L, -\omega_{MW}) + \omega_{as} \Lambda_{123}(-\omega_L, -\omega_{MW}) \} \right) .$$

Die Frequenz- und Magnetfeld-Abhängigkeit des Signals wird durch die zwei-dimensionalen Lorentzlinien Λ_{ijk} beschrieben. Die Vorfaktoren dieser Lorentzlinien sind proportional zu den Produkten der Übergangsmatrix-Elemente $\mu_{13}^\pm \mu_{23}^{\pm*}$. Nur der Proportionalitätsfaktor C^\pm enthält komplexe Ausdrücke. Für das Produkt der Übergangsmatrix-Elemente erhalten wir:

$$\mu_{13}^\pm \mu_{23}^{\pm*} = \mu_{13}^{\pm*} \mu_{23}^\pm = |C|^2 m_{13}^\pm m_{23}^\pm, \quad (4.26)$$

wobei m_{ij}^{\pm} ein reelles Matrixelement ohne komplexe Faktoren darstellt. In dieser Schreibweise erhält man für das Signal den folgenden Ausdruck:

$$S^{MCD} = \frac{i}{\hbar} LN |C|^2 E_0^2 \omega_L \omega_R (m_{13}^+ m_{23}^+ - m_{13}^- m_{23}^-) \cdot \{ \Lambda_{123}(\omega_L, -\omega_{MW}) - \Lambda_{123}^*(\omega_L, \omega_{MW}) - \Lambda_{123}(-\omega_L, \omega_{MW}) + \Lambda_{123}^*(-\omega_L, -\omega_{MW}) \} , \quad (4.27)$$

wobei die Abschätzung $\omega_{as} \simeq \omega_s \simeq \omega_L$ gemacht wurde.

Um dieses Ergebnis auf ein Multi-Niveau-System wie Rubin anzuwenden, muss das einfache Drei-Niveau-Modell erweitert werden. Ein allgemeiner Ausdruck für das Signal eines Multi-Niveau-Systems ergibt sich durch Summation über alle Kombinationen von Drei-Niveau-Unter-Systemen, wobei die Indizes 1,2,3 durch die Indizes i, j, f der Unter-Systeme ersetzt werden:

$$S_{disp} = -\hbar^{-2} LN |C|^2 \omega_L E_0^2 \vec{B} \cdot \sum_{i \neq j, f} [\vec{\mu}_{ij}^{mag} (m_{if}^+ m_{jf}^+ - m_{if}^- m_{jf}^-) \cdot \Re \{ \Lambda_{ijf}(\omega_L, \omega_{MW}) - \Lambda_{ijf}(-\omega_L, -\omega_{MW}) + \Lambda_{ijf}(-\omega_L, \omega_{MW}) - \Lambda_{ijf}(\omega_L, -\omega_{MW}) \}] , \quad (4.28a)$$

$$S_{abs} = -\hbar^{-2} LN |C|^2 \omega_L E_0^2 \vec{B} \cdot \sum_{i \neq j, f} [\vec{\mu}_{ij}^{mag} (m_{if}^+ m_{jf}^+ - m_{if}^- m_{jf}^-) \cdot \Im \{ \Lambda_{ijf}(\omega_L, \omega_{MW}) + \Lambda_{ijf}(-\omega_L, -\omega_{MW}) + \Lambda_{ijf}(-\omega_L, \omega_{MW}) + \Lambda_{ijf}(\omega_L, -\omega_{MW}) \}] . \quad (4.28b)$$

Dabei bezeichnen die beiden Indizes i und j jeweils Komponenten des gleichen Zustands (Grundzustand oder angeregter Zustand) und der Index f bezeichnet eine Komponente des jeweils anderen Zustands (angeregter Zustand bzw. Grundzustand). D.h. für die R-Linien des Rubins mit den vier Komponenten im Grundzustand und den vier Komponenten im angeregten Zustand läuft die Summe über alle Λ -förmigen Unter-Systeme ($i \neq j; i, j = 1, 2, 3, 4$ und $k = 5, 6, 7, 8$) und über alle V-förmigen Unter-Systeme ($i \neq j; i, j = 5, 6, 7, 8$ und $k = 1, 2, 3, 4$).

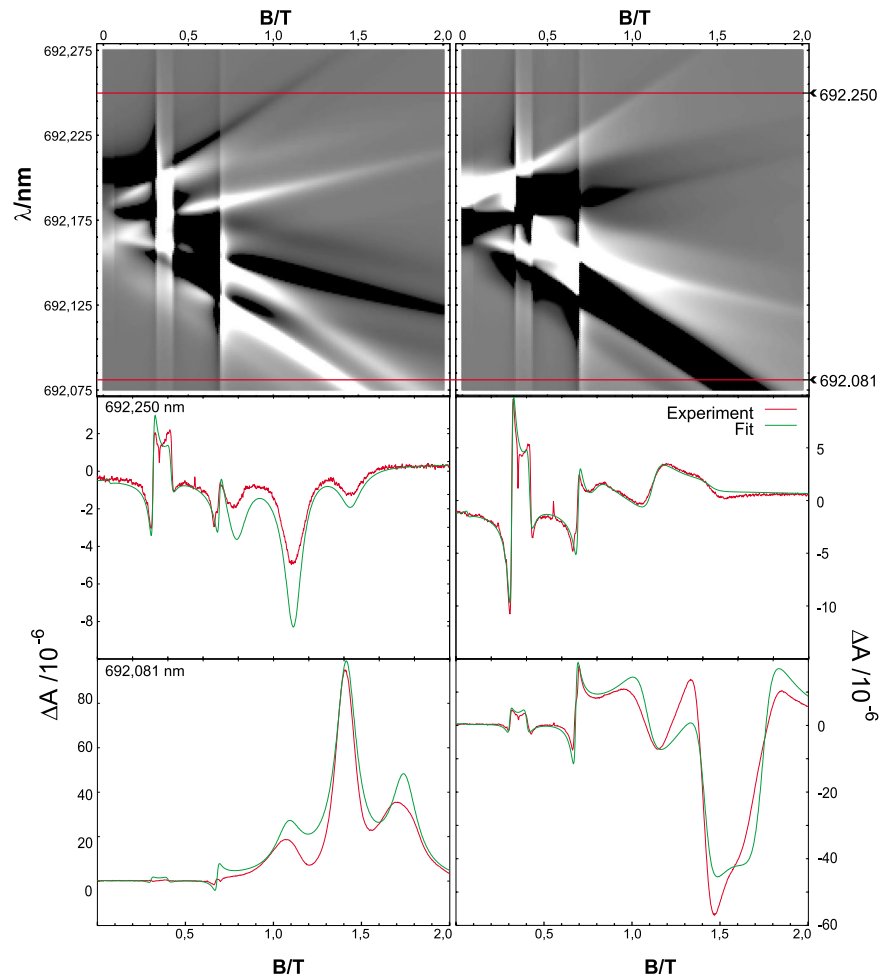


Abbildung 4.13: Dichte-Plot der simulierten Spektren der R_2 -Linie in Vergleich zu einigen Beispielen von experimentellen und gefitteten Spektren. Links ist jeweils die Absorptions- und rechts die Dispersions-Phase dargestellt. (simulierte Spektren: grün, experimentelle Spektren: rot).

4.4 Spektren

Auf der Basis der Gleichungen (4.28) wurde ein Programm entwickelt, um die experimentellen Spektren mit Hilfe eines Levenberg-Marquardt Algorithmus [PTVF92] anzufitten. Die Populationen $\rho_{ii}^{(0)}$ der Komponenten des Grundzustandes wurden aus den im ersten Kapitel berechneten Energien gemäß der Boltzmann-Statistik bestimmt. Die Übergangsmatrixelemente wurden ebenfalls aus den Daten, die im ersten Kapitel aufgeführt wurden, für die ϕ -Zustände berechnet (C_3 -Achse senkrecht zum Magnetfeld).

Die hier gezeigten Spektren wurden mit einem zylindrischen Rubin-Kristall (5 mm Durchmesser und 2 mm Dicke) mit einem Atom-Verhältnis Cr:Al von $5 \cdot 10^{-4}$ aufgenommen. Die Leistung des Laser-Lichtes betrug etwa 5 mW und wurde jeweils so angepasst, dass auf der schnellen Photo-Diode etwa 1 mW Licht-Leistung ankam. Die Leistung der Mikrowelle am Eingang des Proben-Stabes betrug etwa 150 mW (5 dB Abschwächung). Die Spektren wurden bei einer Proben-Temperatur von ca. 1,8 K aufgenommen. Dabei wurde die Wellenlänge des Laser-Lichtes bei einem Spektrum konstant gehalten und das Magnetfeld durchgeföhren.

4.4.1 Übersicht

Der Dichte-Plot in Abbildung 4.13 zeigt eine Übersicht der 2-dimensionalen Form der Signale der R_2 -Linie. Bei Wellenlängen über 692,225 nm und unter 692,125 nm sind die magnetischen Resonanzen und die optischen und magneto-optischen Resonanzen getrennt beobachtet worden. Als Beispiel solcher Fälle sind in Abbildung 4.13 zwei Spektren bei 692,250 nm und 692,081 nm gezeigt. Am Spektrum bei 692,081 nm sollen die wesentlichen Charakteristika erläutert werden. Links und rechts sind die beiden Phasen des Signals dargestellt. Die magnetischen Resonanzen sind noch einmal gesondert anhand der Dispersions-Phase des 692,081 nm-Spektrums in Abbildung 4.14 gezeigt. Diese magnetischen Resonanzen erscheinen in allen Spektren bei den gleichen Magnetfeldern, weil sie den ESR-Übergängen $\psi_{g;3} \leftrightarrow \psi_{g;4}$ (0.3 T), $\psi_{g;2} \leftrightarrow \psi_{g;3}$ (0.4 T) und $\psi_{g;1} \leftrightarrow \psi_{g;2}$ (0.7 T) entsprechen, deren Position nicht von der Laser-Frequenz abhängt.

Die optische Resonanz-Linie, die beim Beispiel-Spektrum bei 1,4 T erscheint, entspricht der Resonanz der Laser-Frequenz mit dem optischen Übergang $\psi_{g;1} \leftrightarrow \psi_{e;7,8}$. Diese optischen Resonanz-Linien werden immer von zwei magneto-optischen Resonanzen begleitet, in diesem Fall bei 1,1 T und 1,7 T gelegen, die in Bezug auf die optische Linie um die Mikrowellen-Frequenz entlang der Laser-Frequenz-Achse (bzw. der Wellenlängen-Achse in Abbildung 4.13) versetzt erscheinen.

Abbildung 4.15 zeigt die Beiträge der einzelnen Drei-Niveau-Untergruppen zu dem Beispiel-Spektrum bei 692,081 nm. Den Hauptbeitrag steuern die Untergruppen $\psi_{g;1}$ $\psi_{g;2}$ $\psi_{e;7}$ und $\psi_{g;1}\psi_{g;2}\psi_{e;8}$ bei, da hier bei Magnetfeldern von 0 T bis 2 T die Bedingungen für jede der drei Resonanzen, optische, magnetische und magneto-optische Resonanzen, mal

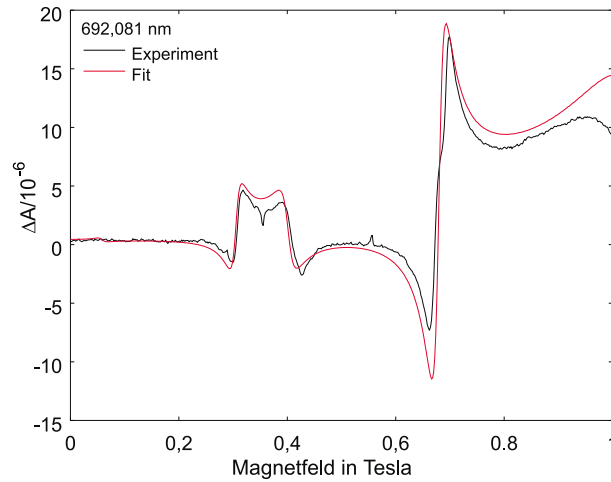


Abbildung 4.14: Magnetische Resonanz-Linien bedingt durch ESR-Übergänge am Beispiel der Dispersions-Phase eines Spektrums bei 692,081 nm. (Simuliertes Spektrum: rot, experimentelles Spektrum: schwarz).

erfüllt sind. Außerdem ist die Populations-Differenz ($\rho_{11} - \rho_{22}$) bei magnetischer Resonanz ($B = 0,7$ T) zwischen den beiden Zeeman-Niveaus $\psi_{g;1}\psi_{g;2}$ größer als bei den anderen beiden Kombinationen $\psi_{g;2}\psi_{g;3}$ und $\psi_{g;3}\psi_{g;4}$. Bezogen auf die gesamte Population im Grundzustand beträgt die Populations-Differenz bei 1,8 K unter magnetischen Resonanz-Bedingungen 13% für $\psi_{g;1}\psi_{g;2}$ gegenüber 9% und 7% für $\psi_{g;2}\psi_{g;3}$ bzw. $\psi_{g;3}\psi_{g;4}$. Die Untergruppen $\psi_{g;2}\psi_{g;3}\psi_{e;7,8}$ und $\psi_{g;3}\psi_{g;4}\psi_{e;7,8}$ tragen in diesem Spektrum nur die ESR-Linien bei 0,4 T bzw. 0,3 T bei, da die Bedingungen für die magneto-optischen und optischen Resonanzen bei dieser Wellenlänge für diese Untergruppen nicht erfüllt sind. Dadurch dass die Laser-Frequenz soweit außerhalb der magneto-optische Resonanz-Bedingung liegt, sind die magnetischen Resonanz-Linien bei 0,4 T und 0,3 T im Verhältnis zur Linie bei 0,7 T kleiner als es aufgrund der Populations-Differenzen zu erwarten wäre.

Die Unterschiede zwischen den Beiträge der Untergruppen, die zwar die gleichen Komponenten des Grundzustandes aber unterschiedliche Komponenten des angeregten Zustandes (hier entweder $\psi_{e;7}$ oder $\psi_{e;8}$) kombinieren, ergeben sich hauptsächlich aus den unterschiedlichen optischen Übergangsmatrix-Elementen und Linienbreiten.

Die bisher diskutierten Untergruppen kombinieren jeweils zwei Komponenten des Grundzustandes mit einer Komponente des optisch angeregten Zustandes (Λ -förmige Untergruppen). Die V-förmigen Untergruppen, bei denen die beiden Zeeman-Niveaus Komponenten des angeregten Zustandes sind und das dritte Niveau eine Komponente des Grundzustandes ist, liefern jedoch auch einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag. Dies wird in Abbildung 4.16 am Beitrag der Untergruppe $\psi_{g;1}\psi_{e;7}\psi_{e;8}$ deutlich. Abbildung 4.16

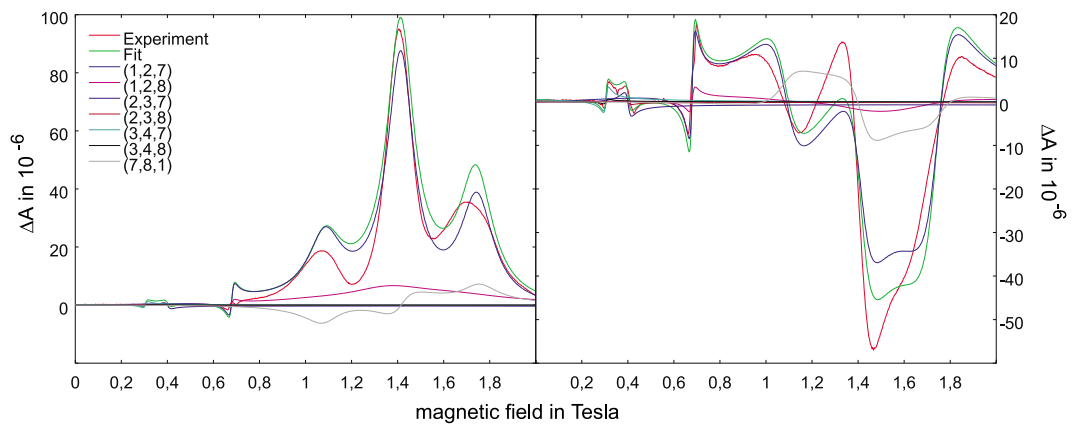


Abbildung 4.15: Beiträge der unterschiedlichen Drei-Niveau-Unter-Systeme am Beispiel-Spektrum bei 692.081 nm. ((k,l,m): Beitrag aus dem Drei-Niveau-Unter-System bestehend aus ψ_k , ψ_l und ψ_m).

stellt die Beiträge der V-förmigen Untergruppen den Beiträgen der Λ -förmigen Untergruppen gegenüber. Die Untergruppe $\psi_{g;1}\psi_{e;7}\psi_{e;8}$ liefert hier von den V-förmigen Untergruppen praktisch den einzigen signifikanten Beitrag. Im Gegensatz zu den Beiträgen der Λ -förmigen Untergruppen ist hier das Vorzeichen der magneto-optischen Linie bei 1,1 T (Stokes) umgekehrt. Durch diesen Beitrag wird die Amplitude der magneto-optischen Linie bei 1,1 T (Stokes) im Spektrum verkleinert und die Amplitude der optischen und magneto-optischen (anti-Stokes) Linie bei 1,4 T bzw. 1,7 T vergrößert.

Abbildung 4.17 zeigt die Beiträge der Stokes- und anti-Stokes-Raman-Wellen zum 692,081 nm-Spektrum. Die Signal-Beiträge der Stokes- und anti-Stokes-Welle zu den magnetischen Resonanzen sind in diesem Spektrum etwa gleich groß, besitzen jedoch entgegengesetzte Vorzeichen. Daher ergibt sich die resultierende Amplitude der magnetischen Resonanz-Linien aus der Differenz der Stärke der beiden Beiträge. Um eine größere Signal-Ausbeute zu erhalten, könnte es vorteilhaft sein, die Stokes- und anti-Stokes-Beiträge getrennt zu detektieren [NSBS98].

4.4.2 Magnetische Resonanz-Linien

In zweiter Ordnung Störungsrechnung sind noch keine Sättigungs-Effekte berücksichtigt worden. Um nicht noch höhere Terme berechnen zu müssen, soll nun Sättigung explizit eingeführt werden. Bei niedrigen Temperaturen ($T=1,8$ K) zeigt das Experiment, dass die

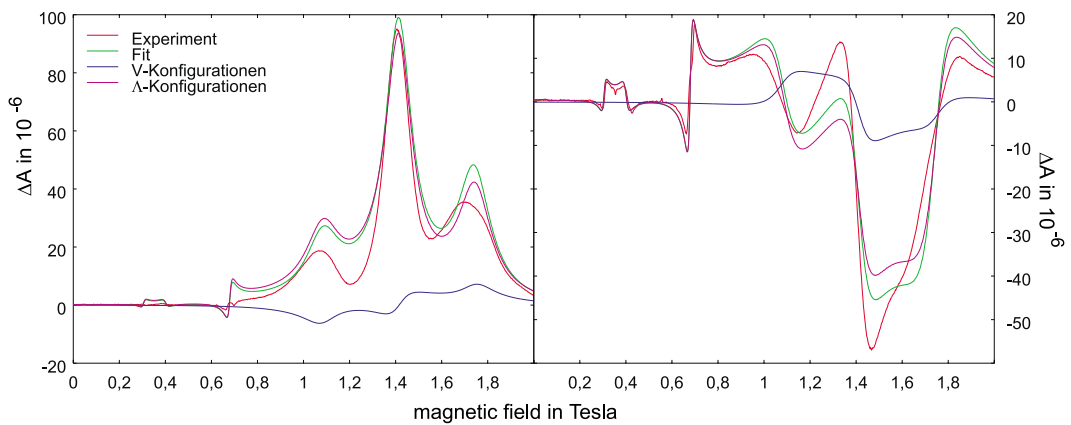


Abbildung 4.16: Signal-Beiträge der V- und Λ -artigen Konfigurationen am Beispiel des Spektrums bei 692.081 nm.

Mikrowellen-Leistung ausreicht, um den Absorptions-Anteil der magnetischen Resonanz-Linie komplett zu sättigen. Aus den Überlegungen des dritten Kapitels zum Sättigungsverhalten bei inhomogener Linien-Verbreiterung geht der Dispersions-Anteil aufgrund von inhomogener Verbreiterung wesentlich später in Sättigung. Daher ist unsere Annahme kleiner Störung für den Dispersions-Anteil der magnetischen Resonanz immer noch in einem befriedigenden Maße erfüllt. Bei den magnetischen Resonanzen lassen Sättigungseffekte die Absorptions-Linien verschwinden und verbreitern die Dispersions-Linien. Im Fit-Algorithmus wurden diese Effekte implementiert durch Vernachlässigung der imaginären Anteile des magnetischen Resonanz-Termes in der Lorentz Linie Λ_{ijf} . Zusätzlich wurde ein Faktor f_s eingeführt, mit dem der Realteil des magnetischen Resonanz-Termes multipliziert wird, um Abweichungen der Populations-Differenzen vom Gleichgewichtswert zu berücksichtigen, die das Verhältnis der Amplituden der magnetischen und optischen Linien verändern könnten.

4.4.3 Magneto-optische Resonanz-Linien

Ein weiterer zu beobachtender Effekt betrifft die relativen Linienbreiten der optischen und magneto-optischen Linien, die gemäß den theoretischen Überlegungen eigentlich gleich sein sollten, da sie sich aus denselben optischen Relaxations-Raten $\gamma_n m$ ergeben. Im Vergleich mit den experimentellen Spektren zeigen jedoch die gerechneten Spektren zu schmale und zu hohe magneto-optische Linien. Dieser Unterschied in den Linienbreiten kann

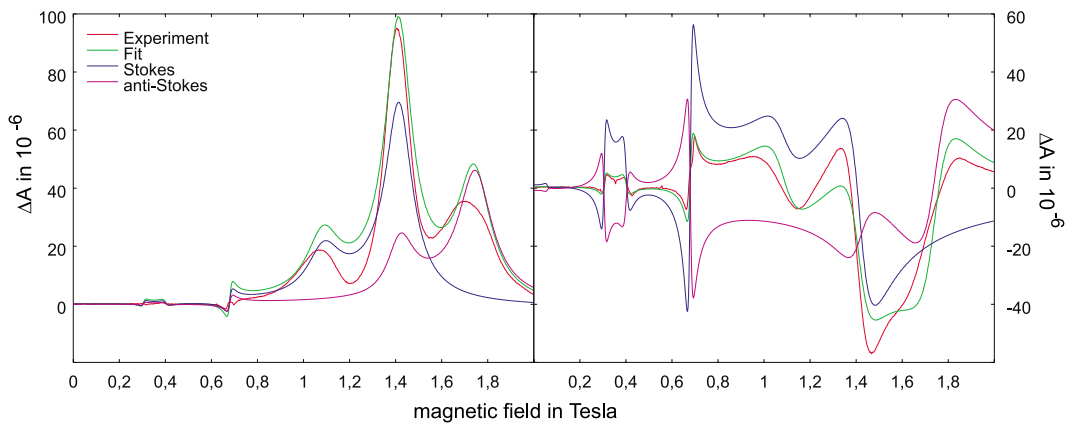


Abbildung 4.17: Beiträge der Stokes- und anti-Stokes-Raman-Welle zum Spektrum bei 692.081 nm.

durch die Einführung eines Verbreiterungs-Faktors f_b berücksichtigt werden, der das Verhältnis der Breiten der magneto-optischen Linien zu den Breiten der optischen Linien darstellt. Abbildung 4.18 zeigt den Einfluss des Verbreiterungs-Faktors f_b . Wie schon oben erwähnt sind bei einer einheitlichen Linienbreite der magneto-optischen und optischen Linien ($f_b = 1$, rote Linie in Abbildung 4.18) die magneto-optischen Linien der simulierten Spektren zu hoch und zu schmal im Vergleich zu den Linien des experimentellen Spektrums.

4.4.4 Vergleich der Theorie mit den experimentellen Spektren

Nach Einführung dieser Modifikationen stimmen die gefitteten Spektren gut mit den experimentellen Spektren der R_2 -Linie überein. Der Ausdruck für die modifizierte Lorentz-Linie sieht nun folgendermaßen aus:

$$\Lambda_{123}(\pm\omega_L, \pm\omega_{MW}) = \frac{1}{\omega_{23} \pm \omega_L \pm \omega_{MW} - if_b\gamma_{23}} \cdot \left\{ \frac{\rho_{33}^{(0)} - \rho_{11}^{(0)}}{\omega_{13} \pm \omega_L - i\gamma_{13}} + f_s \frac{(\rho_{22}^{(0)} - \rho_{11}^{(0)})(\omega_{21} \pm \omega_{MW})}{(\omega_{21} \pm \omega_{MW})^2 + (\gamma_{21})^2} \right\}. \quad (4.29)$$

In unseren Experimenten war der Rubin-Kristall nicht perfekt orientiert ($\delta \approx 7^\circ$). Wegen der starken Anisotropie des g-Tensors der angeregten Zustände wurde dieser Winkel zwischen c-Achse des Kristalls und z-Achse des Laborsystems mit angefittet. Zu den g-Werten für Orientierung des Magnetfeldes senkrecht zur c-Achse gibt es in der Literatur lediglich obere Grenzen oder theoretische Abschätzungen. Daher wurden sie ebenfalls

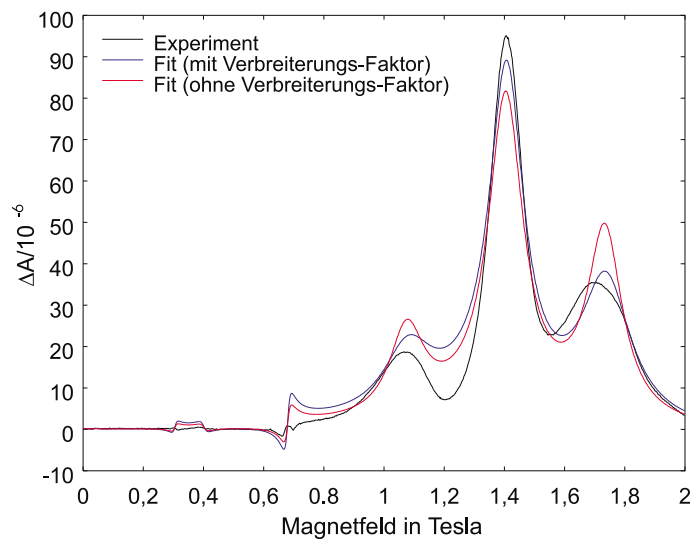


Abbildung 4.18: Verbreiterung der magneto-optischen Linien beim experimentellen Spektrum im Verhältnis zur zentralen optischen Linie. Zum Vergleich sind die gefitteten Spektren mit (rote Linie) und ohne Verbreiterungs-Faktor f_b zusammen mit dem experimentellen Spektrum (schwarze Linie) bei 692,092 nm dargestellt.

mitgefittet. Die Werte von $g_z^{(1,2)}$ bestimmen die magnetischen Übergangsmatrix-Elemente der angeregten Zustände. Somit sind sie auch relevant für den Beitrag der V-artigen Drei-Niveau-Konfigurationen zum Signal. Dieser Beitrag ist relativ klein für die R_2 -Linie (s. Abbildung 4.16), trägt aber signifikant zur Linienform der Spektren der R_1 -Linie bei.

In Abbildung 4.19 sind die Amplituden (von Spitze zu Spitze) der magnetischen Linien bei 0,3 T, 0,4 T und 0,7 T im Vergleich zu den simulierten Amplituden dargestellt. Die Fit-Parameter, mit denen diese Simulationen berechnet wurden, wurden aus den parallelen Fits aller Spektren jeweils einer Linie gewonnen (etwa 30 Spektren pro Linie). Die Simulationen der R_2 -Linien stimmen mit den experimentellen Werten sehr gut überein. Die R_1 -Linien lassen sich jedoch nur sehr begrenzt mit den theoretischen Übergangsmatrix-Elementen simulieren.

Aus der Theorie folgt für die Amplituden der magnetischen Resonanz-Linien, dass sie bei der Absorptions-Phase der Spektren dann maximal werden, wenn Laser-Frequenz resonant mit dem optischen Übergang zwischen einem der beiden beteiligten Zeeman-Niveaus und einem angeregten Zustand ist. Dann sind nämlich die Bedingungen sowohl für die optischen als auch für die magneto-optischen Resonanzen erfüllt. Die Dispersions-Phase der Spektren zeigt die maximalen Linien-Amplituden zwischen diesen beiden optischen Resonanzen. Dieses Verhalten lässt sich auch bei den Spektren der R_2 -Linie sehr schön

beobachten. Bei den Spektren der R_1 -Linie scheinen speziell die optische Resonanz, die zu kleinen Wellenlängen hin gelegen ist, Probleme zu bereiten.

Bei den magnetischen Linien bei 0,3 T (s. Abbildung 4.19 rechts oben) steigen die Amplituden der Dispersions-Phase zunächst zu relativ großen positiven Werten an ($\Delta A \approx 500 \cdot 10^{-6}$), um dann zwischen den optischen Resonanzen nur auf relativ kleine negative Werte abzufallen ($\Delta A \approx -300 \cdot 10^{-6}$), wo eigentlich die vom Betrag her größten Werte zu erwarten sind.

Bei den Amplituden der magnetischen Linien bei 0,4 T (s. Abbildung 4.19 rechts Mitte) treten die Abweichungen zu den theoretisch berechneten Amplituden am stärksten zum Vorschein. Hier haben die beiden optischen Resonanz-Linien der Absorptions-Phase entgegengesetztes Vorzeichen, während die simulierten Resonanz-Linien beide negatives Vorzeichen haben. Gleichzeitig weichen jedoch die Amplituden der Dispersions-Phasen kaum von den theoretischen Werten ab.

Bei den Amplituden der magnetischen Linien bei 0,7 T (s. Abbildung 4.19 rechts unten) ist die optische Resonanz der Absorptions-Phase bei niedrigen Wellenlängen überhaupt nicht mehr zu sehen.

Wie bereits im zweiten Kapitel erwähnt (s. zweites Kapitel), konnten Sato, Hirai und Tamaki [SHT92] ebenfalls mit den auch hier verwendeten Übergangsmatrix-Elementen zwar das MCD-Signal der R_2 -Linie zufriedenstellend simulieren. Das MCD-Signal der R_1 -Linie zeigt jedoch einen unsymmetrischen Verlauf, der mit diesen Übergangsmatrix-Elementen nicht zu erklären ist. Es wurden verschiedene Effekte als Ursache für diese Abweichungen der Theorie vom Experiment vorgeschlagen.

Es wurde diskutiert, ob das Kreuzen der Komponenten des Grundzustandes als mögliche Ursache in Frage kommt, da bei der R_2 -Linie nur die beiden $|\pm 1/2\rangle$ Komponenten zum MCD-Signal beitragen, welche sich nicht überkreuzen. Bei dem MCD-Signal der R_1 -Linie tragen jedoch alle Komponenten des Grundzustandes bei, die sich bei paralleler Orientierung der C_3 -Achse und des Magnetfeldes kreuzen.

Als weiter mögliche Ursache wurde vorgeschlagen, dass der Bahndrehimpuls des Grundzustandes entgegen den Annahmen zur Herleitung der Übergangsmatrix-Elemente nicht vollständig ausgelöscht ist.

Es konnte jedoch nicht letztendlich geklärt werden, welcher Effekt tatsächlich diese Abweichungen verursacht.

In der hier verwendeten optischen Konfiguration mit dem Magnetfeld senkrecht zur C_3 -Achse lässt sich bei der R_2 -Linie das Signal nicht mehr auf die $|\pm 1/2\rangle$ Komponenten des Grundzustandes reduzieren. Und dennoch zeigt sich auch hier eine gute Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment, während dies für die R_1 -Linie nicht zutrifft. Eine Effekt, der den Grundzustand betrifft, ist meiner Meinung nach eher unwahrscheinlich.

Eine weitere mögliche Ursache könnten auch Cr-Ionen Paare sein, deren Absorptions-Linien relativ nahe bei der R_1 -Linie liegen und diese teilweise auch überlappen, während die R_2 -Linie davon relativ unbehelligt bleibt.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Fit-Parameter

	R_1	R_2
$ C $	$1,138 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$	$1,162 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$
f_s	1,417	1.318
f_b	1,541	1.253
γ^{mag}	$2.145 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$	$2.165 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$
g_x	0.0757	0.0394
g_z	2.44	1.48
θ	$1,03^\circ$	$4,93^\circ$

Tabelle 4.4: Optische Linienbreiten in Form von Relaxationsraten γ_{nm} in Einheiten von 10^9 s^{-1}

$n \backslash m$	1	2	3	4
5	16,143	16,438	17,690	56,971
6	12,815	16,940	17,040	5,244
7	18,644	13,753	15,111	9,614
8	10,490	8,703	15,535	23,370

Leider kann diese Frage nach der Ursache der Abweichungen der theoretisch berechneten Übergangsmatrix-Elementen von den experimentellen Beobachtungen auch hier nicht beantwortet werden.

Ungeachtet dessen sind die Ergebnisse der Fits in Tabelle 4.3 und Tabelle 4.4 aufgelistet. Bei der Berechnung von $|C|$ aus der gefitteten Signal-Amplitude geht neben der Weglänge L , der Anzahl N der Cr-Ionen pro Volumen und der Laser-Frequenz auch noch die Stärke des Mikrowellen-Feldes ein, die man im Gegensatz zu den anderen Größen relativ schlecht bestimmen kann. Hier wurde bei einer Mikrowellen-Leistung von etwa 150 mW von einem Feld von 1 Gauss (10^{-4} T) ausgegangen. Aus dieser Unsicherheit heraus sind die Werte für den Parameter $|C|$ zwar von der Größenordnung richtig, aber nicht als exakte Messung zu bewerten.

Diese Parameter wurden auch verwendet, um den erwarteten Verlauf des 2-dimensionalen Signals zu simulieren, welcher in Abbildung 4.20 und Abbildung 4.21 dargestellt ist.

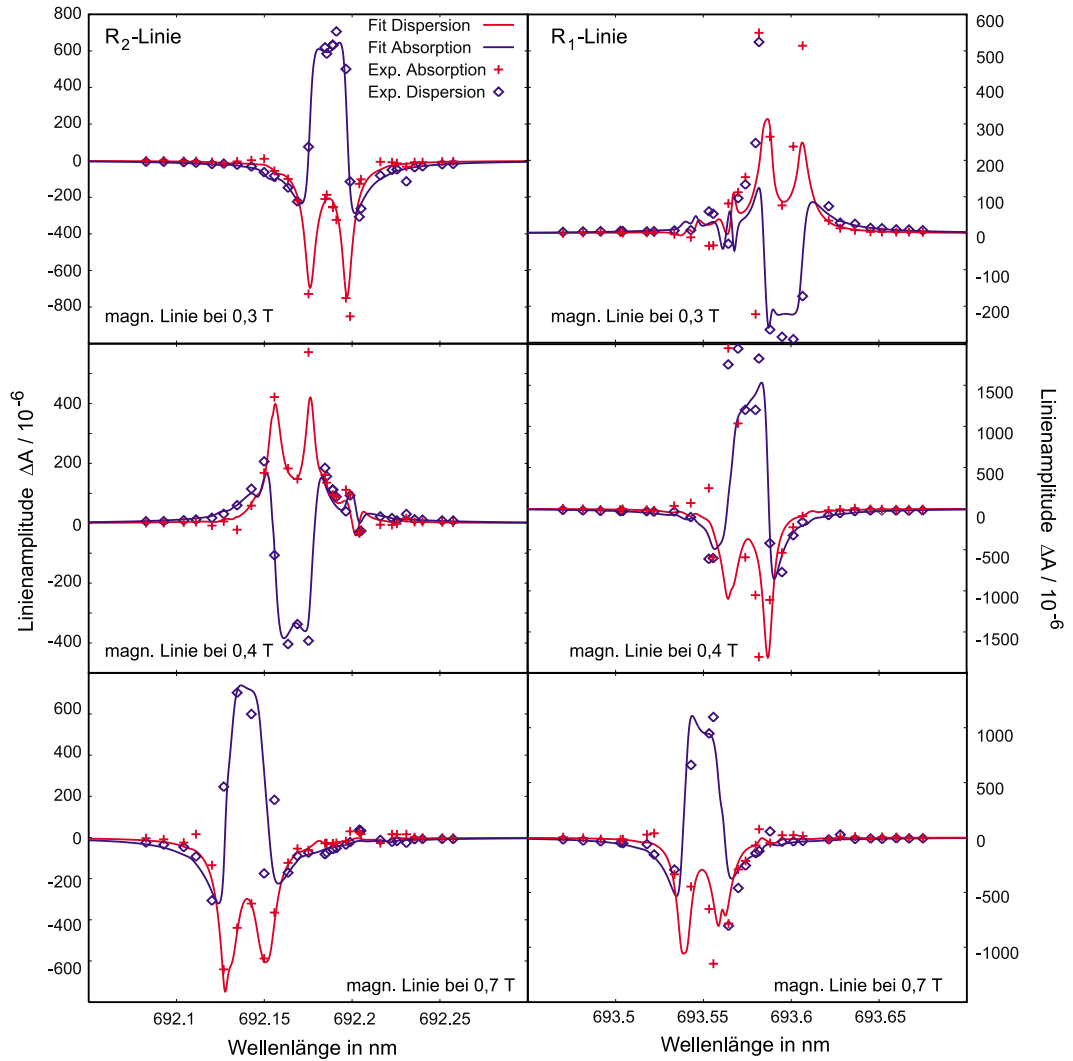


Abbildung 4.19: Vergleich der Amplituden der magnetischen Resonanzen zwischen den experimentellen Spektren (Rauten, Kreuze) und der Simulationen (durchgezogene Linien) Spektren links für die R₂-Linie und rechts für die R₁-Linie. Die Dispersions-Signale sind in blau und die Absorptions-Signale in rot dargestellt.

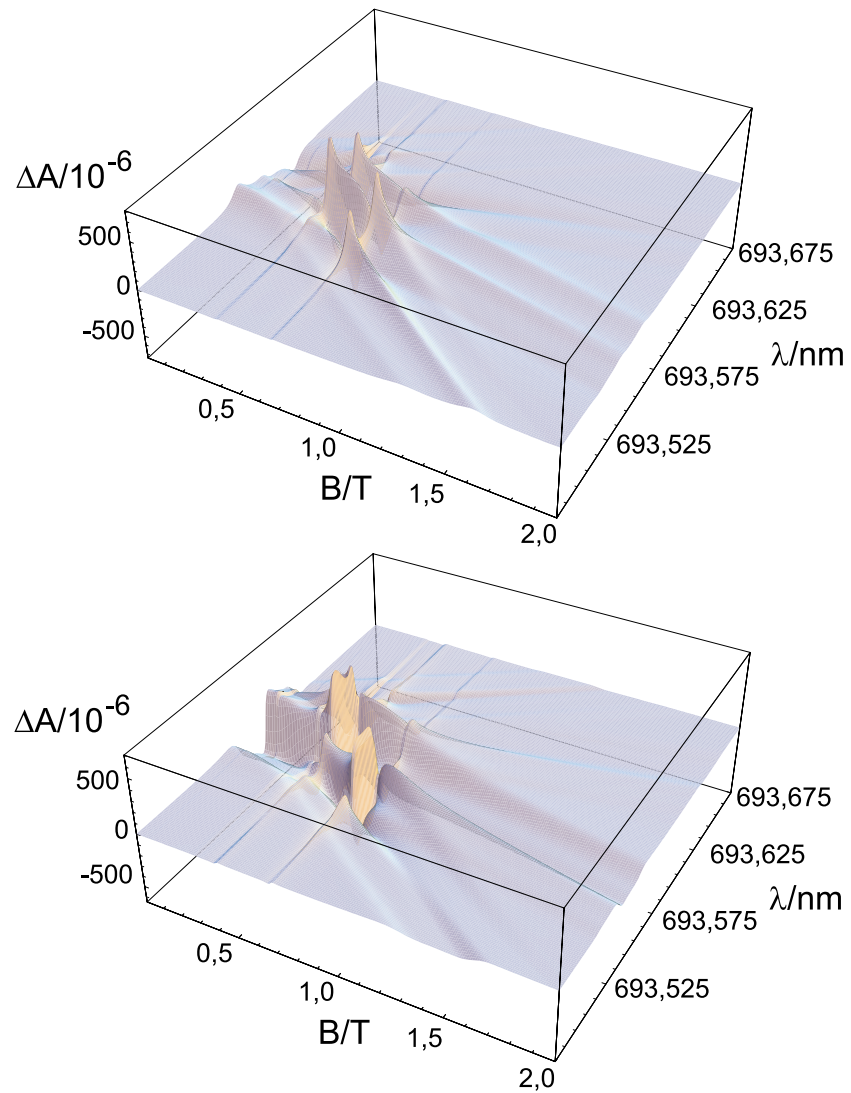


Abbildung 4.20: Abhängigkeit der simulierten PROD-Spektren der R_1 -Linie vom Magnetfeld und der optischen Wellenlänge (oben Absorptions-Phase und unten Dispersions-Phase).

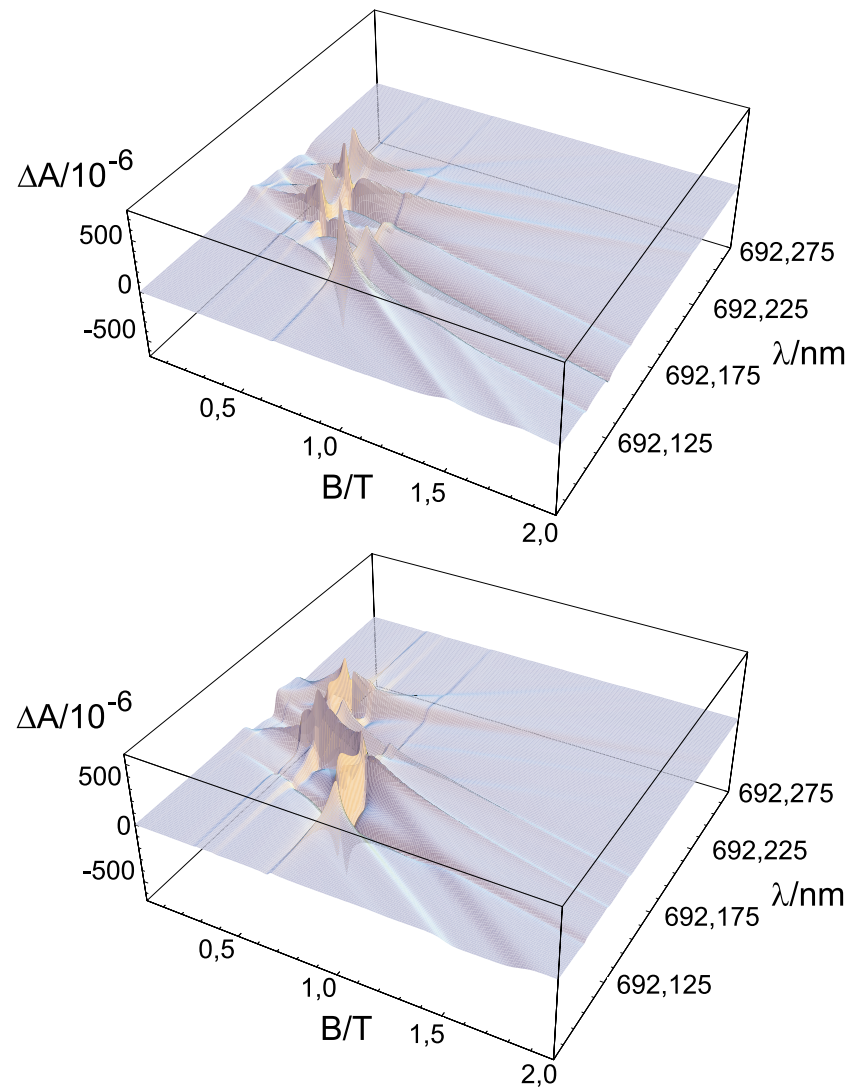


Abbildung 4.21: Abhängigkeit der simulierten PROD-Spektren der R_2 -Linie vom Magnetfeld und der optischen Wellenlänge (oben Absorptions-Phase und unten Dispersions-Phase).

4.4.5 Unterschiedliche optische Konfigurationen

Bisher wurden nur Spektren besprochen, die in einer MCD-Konfiguration aufgenommen wurden. Diese optische Konfiguration liefert die Signale, die etwa um eine Größenordnung größer sind als Signale aus anderen optischen Konfigurationen. Das Verhältnis der Signale aus der MLD-, MCB- bzw. MCD-Konfiguration beträgt etwa 1:3:30. Andere optische Konfigurationen können jedoch zusätzliche Informationen z.B. über die Phase der Faktoren C^+ und C^- liefern. Die Spektren in Abbildung 4.22 wurden mit einer MCD-, MLD- und MCB-Konfiguration gemäß Abbildung 4.12 gemessen.

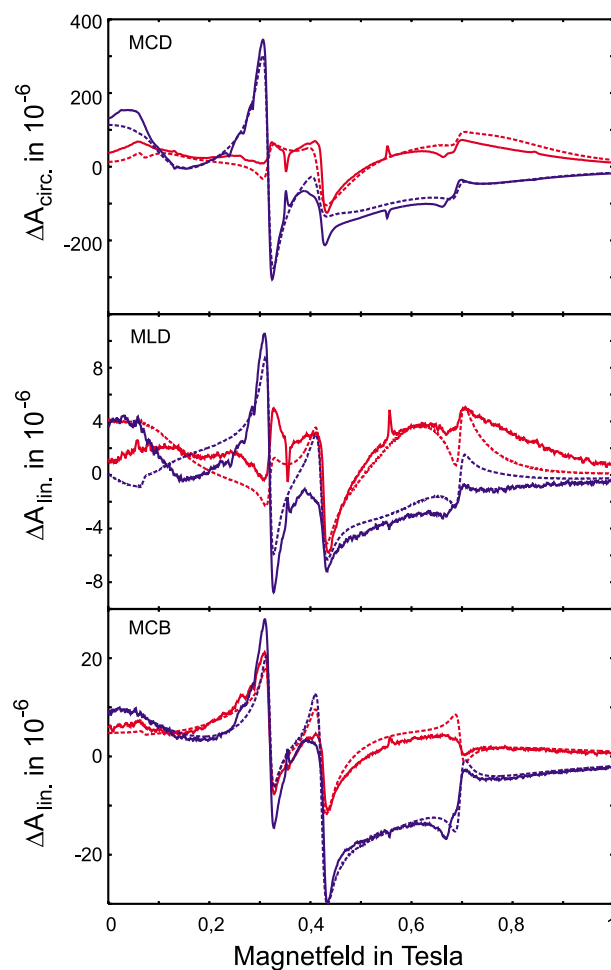


Abbildung 4.22: Vergleich von Spektren (bei 692.20 nm), die mit MCD-, MLD- und MCB-Konfigurationen aufgenommen wurden.

Zur Simulation der Spektren aus der MLD-Konfiguration musste die relative Phase der

Produkte C^+C^{-*} und C^-C^{+*} ausgewertet werden. Befriedigende Übereinstimmung der simulierten mit den experimentellen Spektren wurde bei dem Zusammenhang $C^+C^{-*} = -C^-C^{+*}$ erzielt. Im Prinzip sollten die Spektren aus der MCB-Konfiguration die absolute Phase von C^+ und C^- liefern, da diese Spektren sowohl Beiträge der MLD-Konfiguration besitzen, die mit C^+C^{-*} und C^-C^{+*} skalieren, als auch Beiträge aus der MCD-Konfiguration, die mit $i|C|^2$ skalieren. Jedoch ist der MCD-Beitrag so dominant über dem MLD-Beitrag, dass die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment nicht ausreicht, um die Phase der kleinen MLD-Beiträge zu analysieren und so die Phasen der Faktoren C^\pm zu bestimmen.

4.4.6 Zusätzliche Beiträge

Bisher konnte gezeigt werden, dass die Fits die Haupt-Beiträge der Spektren gut wiedergeben. Zusätzlich zu den Linien, die von der Theorie vorausgesagt wurden, gibt es zwei Arten von Linien, die im Folgenden diskutiert werden sollen.

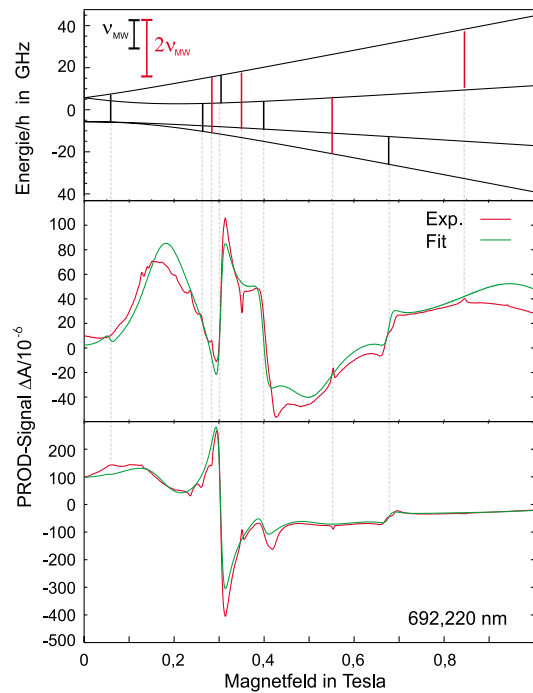


Abbildung 4.23: Auftauchen von Linien erzeugt durch Doppel-Quanten-Übergänge demonstriert am Beispiel von Spektren bei 692,220 nm.

Die erste Art von zusätzlichen Linien haben die Form von Absorptions-Linien und erscheinen bei 0,28 T, 0,35 T, 0,55 T und 0,84 T. Die Linien bei 0,28 T und 0,84 T sind klein und nur selten zu beobachten. Die Linien bei 0,35 T und 0,55 T erscheinen bei fast allen Wellenlängen, bei denen die Signal-Amplitude in der Umgebung dieser Linien groß genug ist. Wie in Abbildung 4.23 dargestellt, können diese Linien mit Doppel-Quanten-Übergängen ($\Delta E = 2\hbar\omega_{MW}$) zwischen den Komponenten des Grundzustandes in Zusammenhang gebracht werden. Unter den Resonanz-Bedingungen für diese Doppel-Quanten-Übergänge werden die Populationen der beteiligten Komponenten des Grundzustandes ausreichend beeinflusst, um Löcher in die Spektren zu brennen.

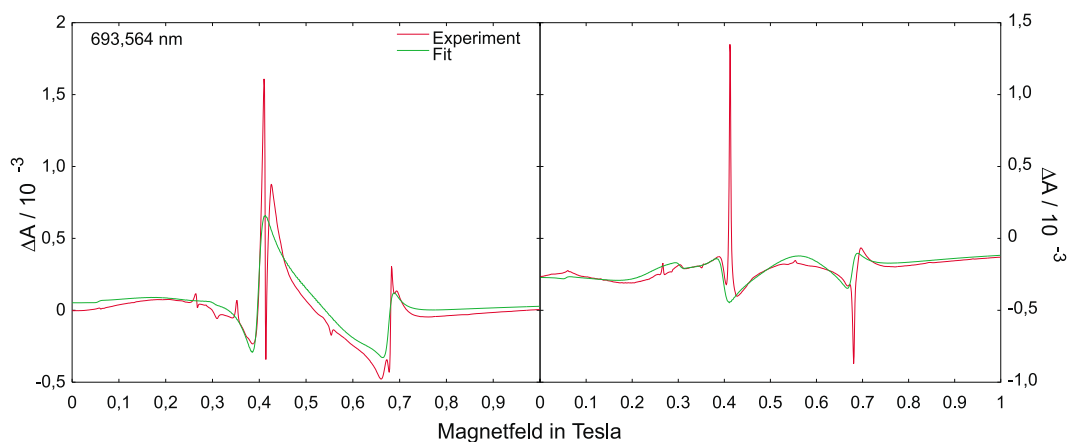


Abbildung 4.24: Auftauchen von schmalen Linien bei den ESR-Resonanzen bei 693,578 nm.

Die zweite Art von zusätzlichen Linien sind sehr schmal und erscheinen unter ESR-Resonanz-Bedingungen am ausgeprägtesten bei Spektren der R_1 -Linie und werden sehr intensiv in der Nähe von 693,580 nm, wie in Abbildung 4.24 gezeigt wird. Bei anderen Wellenlängen, wie z.B. bei Spektren der R_2 -Linie, sind häufig nur noch kleine Deformationen in den Dispersions-Linien der magnetischen Resonanzen zu erkennen, die auf Beiträge solcher zusätzlichen schmalen Linien hinweisen. Eine mögliche Erklärung für diese Linien sind Cr-Ionen-Paare. Die Relaxations-Raten könnten durch die Wechselwirkung der benachbarten Ionen soweit herabgesetzt werden, dass die Absorptions-Anteile nicht mehr gesättigt werden und die Linienbreite reduziert wird. Die Energien der optisch angeregten Zustände sind durch die Wechselwirkung der Ionen-Paare verschoben. Dadurch erscheinen die schmalen Linien nur unter den leicht verschobenen Resonanz-Bedingungen, die mit den optischen Resonanz-Bedingungen der einzelnen Cr-Ionen überlappen.

Kapitel 5

Diskussion und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden optisch detektierte ESR-Spektren im Wellenlängenbereich der R-Linien des Rubins aufgenommen. Diese Spektren zeigen auf den ersten Blick eine komplexe Struktur, die sich stark mit der Wellenlänge ändert.

Aufbauend auf dem Modell der kohärenten Raman-Streuung konnte diese komplexe Struktur erklärt werden. Dabei lassen sich drei Arten von Linien unterscheiden, die unter bestimmten Resonanz-Bedingungen erscheinen.

Die magnetischen Linien treten bei Magnetfeldern auf, bei denen auch Linien im konventionellen ESR-Spektrum erscheinen. Sie treten somit unabhängig von der Wellenlänge des Lichtes nur bei Magnetfeldern auf, bei denen die Mikrowellen-Frequenz in Resonanz mit einem magnetischen Übergang zwischen zwei Zeeman-Komponenten des Grundzustandes ist. Es ist theoretisch auch denkbar, magnetische Linien bei Resonanz der Mikrowellen-Frequenz mit einem Übergang zwischen zwei Zeeman-Komponenten eines angeregten Zustandes zu beobachten. Jedoch müsste dazu z.B. durch optisches Pumpen eine ausreichende Populations-Differenz zwischen diesen beiden Komponenten des angeregten Zustandes erzeugt werden.

Die optischen Linien erscheinen nur dann, wenn die Laser-Frequenz in Resonanz mit einem optischen Übergang zwischen einer Komponente des Grundzustandes und einer Komponente eines angeregten Zustandes ist. Diese Bedingung ist bei schmalen Linien, wie sie auch hier bei den R-Linien vorliegen, abhängig von der Wellenlänge des Lichtes und der Zeeman-Aufspaltung der beteiligten Zustände bei jeweils anderen Magnetfeldern erfüllt.

Die magneto-optischen Linien sind zu beobachten, wenn die Summen- oder Differenz-Frequenz der Licht- und Mikrowellen-Frequenz in Resonanz mit einem optischen Übergang ist. Dadurch erscheinen diese magneto-optischen Linien in der zwei-dimensionalen

Auftragung als Strukturen, die gegenüber den optischen Linien um die Mikrowellen-Frequenz entlang der Licht-Frequenz-Achse verschoben sind.

Über diese qualitative Beschreibung der Spektren hinaus konnten aus den Literatur-Werten für die Übergangsmatrix-Elemente, die Energien und Zeeman-Aufspaltungen der an den R-Linien beteiligten Zuständen die optisch detektierten Spektren auch quantitativ simuliert werden.

Zur Herleitung eines Ausdrucks, mit dem das Signal simuliert werden kann, wurde ausgehend vom Modell der kohärenten Raman-Streuung Störungsrechnung in zweiter Ordnung durchgeführt. Bei dieser Herleitung wurden einige vereinfachende Annahmen gemacht. Die gute Übereinstimmung der simulierten Spektren mit den experimentellen Spektren spricht dafür, dass diese Annahmen in guter Näherung erfüllt sind. Dennoch sollen diese Annahmen wegen ihrer Relevanz bei der Anwendung dieser Theorie auf andere Systeme hier kurz besprochen werden.

Es wurde zunächst eine gute Phasen Anpassung angenommen, was aufgrund der langen Wellenlänge des Mikrowellen-Feldes im Vergleich zur Ausdehnung der Probe mit Sicherheit auch gerechtfertigt ist. Bei starker Änderung der Dispersion nahe den optischen Resonanzen könnte es jedoch auch zu einem Drehen der Phase der Spektren kommen, was bei der Anwendung dieser Ergebnisse auf andere Proben berücksichtigt werden muss.

Weiterhin wurde sowohl die Mikrowellen- als auch die Licht-Anregung als kleine Störung behandelt, die die Gleichgewichts-Populationen nicht weiter beeinflussen sollte. Für die Licht-Anregung ist dies auch bei den hier beschriebenen Experimenten in sehr guter Näherung erfüllt. Die Mikrowellen-Anregung erzeugt jedoch bei den hier verwendeten Leistungen in Resonanz sehr wohl eine Änderung der Population der an dem ESR-Übergang beteiligten Zustände. Lediglich durch inhomogene Verbreiterungs-Effekte wird der Dispersions-Anteil nicht gesättigt. Dadurch ist das Ergebnis der Störungsrechnung in guter Näherung wenigstens für den Dispersions-Anteil des Signals dennoch anwendbar. Man sollte jedoch berücksichtigen, dass sich die Lorentz-Linienform, die sich aus der Störungsrechnung ergibt, zur Beschreibung inhomogen verbreiteter Linien nicht optimal eignet. Sie hat zwar in dieser Arbeit zu einer guten Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie geführt, man sollte jedoch auf lange Sicht zur besseren Anpassung der Theorie an das Experiment die Linienform optimieren. Da der theoretische Ausdruck für das Signal aus Produkten von Lorentz-Funktionen besteht, ist auch der auslaufende Teil der verwendeten Linienform kritisch.

Die beobachtete Verbreiterung der magneto-optischen Linien gegenüber der optischen Linie wurde zwar phänomenologisch im theoretischen Ausdruck für das Signal mit berücksichtigt. Dessen Ursache konnte jedoch bisher nicht zufriedenstellend erklärt werden.

Die simulierten Spektren konnten mit den experimentellen Spektren der R_2 -Linie in gute Übereinstimmung gebracht werden. Die Spektren der R_1 -Linie lassen sich mit den theoretisch hergeleiteten Literatur-Werten der elektrischen Dipol-Übergangsmatrix-Elemente nur unzureichend simulieren. Hier spielen vermutlich Cr-Ionen-Paare eine Rolle, die bei

der Berechnung der Übergangsmatrix-Elemente nicht berücksichtigt wurden. Hier wären weitere konzentrationsabhängige Messungen mit Sicherheit aufschlussreich, wobei sich allerdings bei höheren Konzentrationen die starke Verbreiterung der Linien störend bemerkbar machen wird.

Bei dem Rubin-Kristall handelt es sich um ein sehr gut orientiertes System. Die Metallo-Proteine in gefrorener Lösung sind jedoch rein zufällig orientiert. Bevor nun dieses allgemeine Modell der kohärenten Raman-Streuung auf die Spektren von Metallo-Proteinen angewendet werden kann, muss diese Theorie auf nicht orientierte Systeme übertragen werden, indem das Signal über alle Orientierungen gemittelt wird.

Bei der Betrachtung der Beiträge von Stokes- und anti-Stokes-Welle hat sich gezeigt dass sich diese beiden Anteile unter bestimmten Bedingungen teilweise auslöschen. Es könnte unter diesen Bedingungen also von Vorteil sein, diese beiden Beiträge im Experiment getrennt zu messen, was für die optisch detektierte NMR bereits durchgeführt wurde [NSBS98].

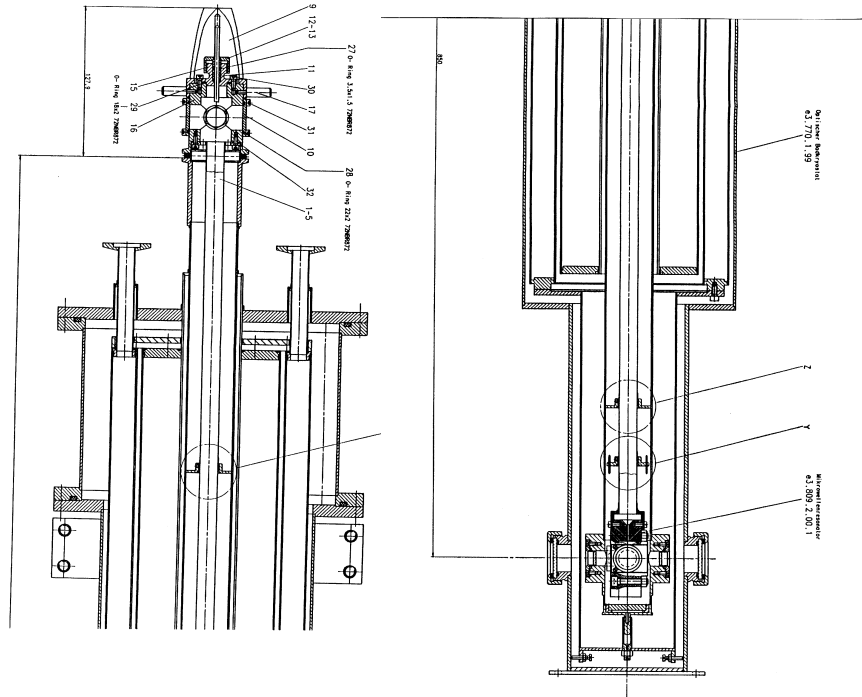
In dieser Arbeit wurde gezeigt, wie gepulste Mikrowellen-Anregung bei der longitudinalen PROD benutzt werden kann. Ein weiter führendes Projekt, das bereits in Planung ist, ist die Anwendung von gepulster Mikrowellen-Anregung bei der transversalen PROD. Dies hätte den Vorteil gegenüber konventionellen gepulsten ESR-Experimenten (FT-ESR), dass die optische Detektion nicht durch den Hochleistungspuls gefährdet ist. Das bedeutet, dass man sich nicht um den Schutz des Detektors vor dem reflektierten Puls kümmern muss und somit auch keine Totzeit bei der Detektion der Signal-Trajektorie entsteht.

Es ergeben sich aus den in dieser Arbeit gewonnenen Einsichten somit neue Fragestellungen und Ansätze, die Anstöße zu weiteren Verfeinerungen der Theorie als auch zur Weiterentwicklung des Experimentes geben.

Anhang A

Konstruktionszeichnungen

A.2 Kryostat für PROD



		Werkst./Stoff-Nr.	Oberflächenschutz:							
		Kanten geraden/winkelig	Feinstoleranzen: ISO 2768 - m							
		Ra (µm)	0,05	0,1	0,2	0,4	0,8	1,6	3,2	6
		Reinheitsgrad	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M
		Datum	Name		Universität Dortmund					
		Gr.	Ort/Zeit		Institut für Physik					
		Maßstab	Benennung		Zchn.-Nr.					
		1:1	Probenstab		e3.809.2.					

Abbildung A.2: PROD-Kryostat für Elektromagneten mit Eisenjoch von Bruker

Literaturverzeichnis

- [AB70] A. Abragam and B. Bleaney. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Oxford University Press, London, 1970.
- [AGKH94] C. Altenbach, D. A. Grennhalgh, H. G. Khorana, and W. L. Hubbell. A collision gradient method to determine the immersion depth of nitroxides in liquid bilayers: Application to spin-labeled mutants of bacteriorhodopsin. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 91:1667–1671, 1994.
- [AKU68] K. Aoyagi, M. Kajiura, and M. Uesugi. Magnetic circular dichroism in ruby. *J. Phys. Soc. Japan*, 25(5):1387–1391, 1968.
- [AMS63] K. Aoyagi, A. Misu, and S. Sugano. Optical absorption lines of ruby in a strong magnetic field. *J. Phys. Soc. Japan*, 18(10):1448–1459, 1963.
- [BÖ1] B. Börger. *Optically detected Electron Paramagnetic Resonance of Metalloproteins*. PhD thesis, Fachbereich Physik, Universität Dortmund, Germany, 2001.
- [BBG⁺99] B. Börger, S. J. Bingham, J. Gutschank, M. O. Schweika, and D. Suter. Optically detected electron paramagnetic resonance by microwave modulated magnetic circular dichroism. *J. Chem. Phys.*, 111(18):8565–8568, 1999.
- [BBG⁺00] S. J. Bingham, B. Börger, J. Gutschank, D. Suter, and A. J. Thomson. Probing the electronic structure of transition metal ion centers in proteins by coherent raman-detected electron paramagnetic resonance spectroscopy. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 5:30–35, 2000.
- [BBLM69] C. A. Bates, J. P. Bentley, R. A. Lees, and W. S. Moore. Zero-field spin-lattice relaxation of cr^{3+} ion in ruby. *J. Phys. C (Solid St. Phys.)*, 2:1970, 1969.
- [BBST98] S. J. Bingham, B. Börger, D. Suter, and A. J. Thomson. The design and sensitivity of microwave frequency optical heterodyne receivers. *Review of Scientific Instruments*, 69(9):3403–3409, 1998.

- [BGB⁺00] S. J. Bingham, J. Gutschank, B. Börger, D. Suter, and A. J. Thomson. Magnetic circular dichroism anisotropy from coherent raman detected electron paramagnetic resonance spectroscopy: Application to spin-1/2 transition metal ion centers in proteins. *J. Chem. Phys.*, 113:4331–4339, 2000.
- [BGS⁺01] B. Börger, J. Gutschank, D. Suter, A. J. Thomson, and S. J. Bingham. Deconvolution and assignment of different optical transitions of the blue copper protein azurin from optically detected electron paramagnetic resonance spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 123:2334–2339, 2001.
- [Boy92] Robert W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press Inc., San Diego, 1992.
- [BPW60] N. Bloembergen, P. S. Pershan, and L. R. Wilcox. Microwave modulation of light in paramagnetic crystals. *Phys. Rev.*, 120(6), 1960.
- [BSST97] S. J. Bingham, D. Suter, A. Schweiger, and A. J. Thomson. Optical detection of transition metal ion electron paramagnetic resonance by coherent raman spectroscopy. *Chem. Phys. Letters*, 266:543–547, 1997.
- [BW86] Max Born and Emil Wolf. *Principles of Optics*. Pergamon Press, Oxford, 1986.
- [FH60] R. A. Ford and O. F. Hill. Vibronic coupling in the ${}^4t_{2g}$ excited state of ruby. *Spectrochimica Acta*, 16:493–496, 1960.
- [For60] R. A. Ford. Polarized absorption spectrum of ruby between 14,400 and 16,000 cm^{-1} at 100°k. *Spectrochimica Acta*, 16:582–587, 1960.
- [GCS59] S. Geschwind, R. J. Collins, and A. L. Schawlow. Optical detection of paramagnetic resonance in an excited state of Cr^{3+} in Al_2O_3 . *Phys. Rev. Letters*, 3(12):545–548, 1959.
- [GDCC65] S. Geschwind, G. E. Delvin, R. L. Cohen, and S. R. Chinn. *Phys. Rev.*, 137:1087, 1965.
- [GR61] S. Geschwind and J. P. Remeika. Paramagnetic resonance of gd^{3+} in Al_2O_3 . *Phys. Rev.*, 122(3):757–761, 1961.
- [Gut99] J. Gutschank. Diplomarbeit. Master’s thesis, Universität Dortmund, 1999.
- [HHFM90] K. Holliday, X.-F. He, P. T. H. Fisk, and N. B. Manson. Raman heterodyne detection of electron paramagnetic resonance. *Optics Letters*, 15(17):983–985, 1990.

- [HI89] B. Henderson and G. F. Imbusch. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [HM83] Masao Hirano and Akira Misu. Concentration dependence of spin-lattice relaxation rates and thermal equilibrium in ruby under high magnetic fields. *Journal of the Physical Society of Japan*, 52(3):1018–1024, 1983.
- [Hua97] Serge Huard. *Polarization of Light*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, 1997.
- [ICG67] G. F. Imbusch, S. R. Chinn, and S. Geschwind. Structural and functional aspects of metal sites in biology. *Phys. Rev.*, 161:295–309, 1967.
- [KKSS92] V. V. Kuz'min, I. N. Kurkin, L. L. Sedov, and A. A. Solodukhin. Paramagnetic relaxation of chromium ions in ruby excited by laser pulses. *Sov. Phy. Solid State*, 34:1252–1254, 1992.
- [KV81] Marek Kreglewski and Martin Vala. Theory of magnetic linear dichroism. application to matrix isolated atomic transistons. *J. Chem. Phys.*, 74:5411–5419, 1981.
- [Mai60] T. H. Maiman. Optical and microwave-optical experiments in ruby. *Physical Review Letters*, 4(11):564–566, 1960.
- [Mcf67] R. M. Mcfarlane. Zero field splittings of t_2^3 cubic terms. *J. Chem. Phys.*, 47(6):2066–2073, 1967.
- [Mis78] Akira Misu. High magnetic field spin-lattice relaxation rates in the ground quartet of cr^{3+} ion in ruby. *Journal of the Physical Society of Japan*, 44(4):1161–1167, 1978.
- [MP55] A.A. Manenkov and A.M. Prokhorov. *Soviet Phys.-JETP*, 1:611, 1955.
- [MTBW84] J. Mlynek, Chr. Tamm, E. Buhr, and N. C. Wong. Raman heterodyne detection of radio-frequency resonances in sm vapor: effects of velocity-changing collisions. *Physical Review Letters*, 53(19):1814–1817, 1984.
- [MWD⁺83] J. Mlynek, N. C. Wong, R. G. DeVoe, E. S. Kintzer, and R. G. Brewer. Raman heterodyne detection of nuclear magnetic resonance. *Physical Review Letters*, 50(13):993–996, 1983.
- [MZL⁺99] Dong-ping Ma, Hong-mei Zhang, Yan-yun Liu, Ju-rong Chen, and Ning Ma. Theoretical calculations of optical and epr spectra and their pressure-induced shifts for ruby. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 60:463–473, 1999.

- [NSBS98] R. Neuhaus, M. J. Sellars, S. J. Bingham, and D. Suter. Breaking the stokes-anti-stokes symmetry in raman heterodyne detection of magnetic-resonance transitions. *Phys. Rev. A*, 58:4961–4966, 1998.
- [Ope53] W. Opechowski. Magneto-optical effects and paramagnetic resonance. *Reviews of Modern Physics*, 25:264–268, 1953.
- [Por53] A. M. Portis. Electronic structure of f centers: Saturation of the electron spin resonance. *Phys. Rev.*, 91(5):1071–1078, 1953.
- [PS83] S. B. Piepho and P. N. Schatz. *Group Theory in Spectroscopy with Applications to Magnetic Circular Dichroism*. Wiley, New York, 1983.
- [PTVF92] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, New York, 1992.
- [Rac43] Giulio Racah. Theory of complex spectra. iii. *Phys. Rev.*, 63(9,10):367–382, 1943.
- [SHT92] K. Sato, M. Hirai, and T. Tamaki. Magnetic field dependence of magnetocircular photoluminescence spectra in ruby. *J. Phys. Soc. Japan*, 61(10), 1992.
- [SP61] S. Sugano and M. Peter. Effect of configuration mixing and covalency on the energy spectrum of ruby. *Phys. Rev.*, 122(2):381–386, 1961.
- [SSK66] M. Shinada, S. Sugano, and T. Kushida. *J. Phys. Soc. Japan*, 21:1342, 1966.
- [ST58a] S. Sugano and Y. Tanabe. Absorption spectra of Cr^{3+} in Al_2O_3 , part a. *J. Phys. Soc. Japan*, 13(8):880–899, 1958.
- [ST58b] S. Sugano and I. Tsujikawa. Absorption spectra of Cr^{3+} in Al_2O_3 , part b. *J. Phys. Soc. Japan*, 13:899–910, 1958.
- [Ste76] P. J. Stephens. Magnetic circular dichroism. *Advances in Chemical Physics*, 35:197–264, 1976.
- [Ste80] H.-J. Steinhoff. Diplomarbeit. Master’s thesis, Ruhr-Universität-Bochum, 1980.
- [STK70] S. Sugano, Y. Tanabe, and H. Kamimura. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*. Academic Press, Inc., New York, 1970.
- [SWC59] A. L. Schawlow, D. L. Wood, and A. M. Clogston. Electron spectra of exchange-coupled ion pairs in crystals. *Physical Review Letters*, 3(6):271–273, 1959.

- [Sza68] A. Szabo. Optical-microwave double-resonance studies of ruby. *Journal of Applied Physics*, 39(12):5425–5434, 1968.
- [TK58] Yukito Tanabe and Hiroshi Kamimura. On the absorption of complex ions. iv. *J. Phys. Soc. Japan*, 13(4):394–411, 1958.
- [TS54a] Y. Tanabe and S. Sugano. On the absorption of complex ions. i. *J. Phys. Soc. Japan*, 9:753–766, 1954.
- [TS54b] Y. Tanabe and S. Sugano. On the absorption of complex ions. ii. *J. Phys. Soc. Japan*, 9:766–779, 1954.
- [Wie59] Irwin Wieder. Optical detection of paramagnetic resonance saturation in ruby. *Physical Review Letters*, 3(10):468–470, 1959.
- [Wil67] T. H. Wilmshurst. *E.S.R. Spectrometer*. Adam Hilger Ltd., London, 1967.
- [WKM⁺83] N. C. Wong, E. S. Kintzer, J. Mlynek, R. G. DeVoe, and R. G. Brewer. Raman heterodyne detection of nuclear magnetic resonance. *Physical Review B*, 28(9):4993–5010, 1983.
- [Wyk48] R. W. G. Wykoff, editor. *Crystal structures*. Interscience Publishers, New York, 1948.
- [ZWH⁺97] Yang Zhao, Cunkai Wu, Byoung-Seung Ham, M. K. Kim, and Eddie Awad. Microwave induced transparency in ruby. *Physical Review Letters*, 79(4):641–644, 1997.