Optisch detektierte NMR durch kohärente Ramanstreuung

von

Rudolf Neuhaus

Dem Fachbereich Physik der Universität Dortmund vorgelegte Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften.

Dortmund, April 2001

Inhaltsverzeichnis

Einleitung **1**

1 Grundlagen **3**
1.1 Probe Pr^{3+}:$YAlO_3$ 3
1.1.1 Freies Ion 3
1.1.2 Kristallfeld 4
1.1.3 Hyperfein- und Quadrupolwechselwirkung 4
1.1.4 Übergänge 11
1.1.5 Anzahl resonanter Ionen 15
1.2 Versuchsaufbau 16
1.2.1 Optische Komponenten 16
1.2.2 RF - Elektronik 19
1.2.3 Probenumgebung 21
1.2.4 Kontrolle und Datenaufnahme 24

2 Spektrales Lochbrennen **25**
2.1 Einleitung 25
2.2 Modellierung 27
2.3 Experimente 30
2.3.1 Verbesserung der Auflösung 32
2.3.2 Anpassung des Modells 33
2.3.3 Bestimmung der Hyperfeinrelaxationsraten 36

3 Kohärente Ramanstreuung **39**
3.1 Einleitung 39
3.2 Theorie 41
3.2.1 Anregung des Systems 41
3.2.2 Integration über inhomogen verbreiterte Übergänge . 45
3.2.3 Ausbreitung des Ramanlichtes 50
3.2.4 Heterodyn-Nachweis 51

3.3 Super-Heterodyn-Nachweis 55
3.4 Super-Heterodyn-Experimente 59
3.4.1 Versuchsaufbau 59
3.4.2 Amplituden- und Frequenzmodulation 61
3.4.3 Stokes- / anti-Stokes - Beiträge 63
3.4.4 Stokes- / anti-Stokes Symmetriebruch 64
3.4.5 NV-Farbzentrum im Diamant 67

4 Doppel-RF-Experiment 69
4.1 Einleitung 69
4.2 Theorie 69
4.2.1 Anregung des Systems 71
4.2.2 Abschätzung der Kohärenz 73
4.3 Experimente 76
4.3.1 Optimierung der experimentellen Parameter 77
4.3.2 Doppel-RF Versuchsaufbau 83
4.3.3 RF-Lochbrennen 86

5 Gepulste CRS-Experimente 93
5.1 Experimenteller Aufbau 93
5.1.1 Bestimmung der RF-Pulslänge und Feldstärke 94
5.1.2 geschalteter Laser 96
5.1.3 Spin-Echo Experimente 99
5.2 gepulstes Doppel-RF-Experiment 103
5.2.1 erwartete Frequenzen 103
5.2.2 experimenteller Aufbau 105
5.2.3 durchgeführte Experimente 105

Zusammenfassung 112

Abbildungs- und Datenverzeichnis 115

Literaturverzeichnis 117

Einleitung

Die Magnetische Kernspinresonanz (NMR) ist eine etablierte und vielseitige spektroskopische Methode. Sie nutzt Kernspins als Sonden, um Informationen über die Struktur und Dynamik ihrer Umgebung und die durch diese verursachten Felder und Wechselwirkungen zu erlangen. Die Anwendbarkeit der konventionellen NMR ist jedoch wegen der geringen Empfindlichkeit auf Proben mit mindestens etwa 10^{18} Spins beschränkt.

In vielen Systemen koppeln die Kernspins an die elektronischen Freiheitsgrade, und es bietet sich somit die Möglichkeit, einerseits durch Licht-Einstrahlung die Polarisation zu erhöhen, und andererseits die NMR optisch nachzuweisen. Die dadurch erreichte höhere Sensitivität ermöglicht in dieser Arbeit Messungen an etwa 10^9 Spins und im Extremfall den Nachweis von NMR an einzelnen Molekülen.

Mit der optischen Anregung bzw. dem optischen Nachweis ergibt sich eine zusätzliche Selektivität: durch Fokussierung des Lasers eine räumliche und eine spektrale durch die Wahl der Wellenlänge. Weitere Vorteile sind die meist höhere Durchführungsgeschwindigkeit und die Möglichkeit, elektronisch angeregte Zustände zu untersuchen.

Die vorliegende Arbeit konzentriert sich vor allem auf die Untersuchung und Erweiterung der kohärenten Ramanstreuung (CRS) zum optischen Heterodyn-Nachweis von NMR.

Die meisten vorgestellten Experimente wurden an einem mit Praseodym dotierten Yttrium Aluminium Perovskit ($YAlO_3$)-Kristall durchgeführt. Diese Probe ist gut untersucht und eignet sich daher als Modellsystem für neue bzw. weiterentwickelte Experimente. Sie wird im ersten Teil des Grundlagenkapitels beschrieben. Der zweite Teil widmet sich den in den verschiedenen Versuchsaufbauten häufig verwendeten Komponenten.

Für einige Experimente wurde der verwendete Farbstofflaser weiter aktiv frequenzstabilisiert. Die im zweiten Kapitel beschriebenen Lochbrennexperimente erhalten dadurch eine deutlich erhöhte Auflösung, durch die alle Löcher und Antilöcher getrennt gemessen werden können. Die Anpassung an ein einfaches Modell ermöglicht die Bestimmung des relativen Winkels zwischen den Quadrupol-Hauptachsen des elektronischen Grund- und angeregten Zustands. Durch die zeitabhängige Aufnahme der Loch- und Antilochtiefen können die longitudinalen Relaxationsraten im Grundzustand ermittelt werden, ohne wie bisher einzelne Übergänge mit einer leistungsstarken Radiofrequenz sättigen zu müssen.

Kapitel 3 befaßt sich mit der kohärenten Ramanstreuung. Die theoretische Beschreibung leitet die wichtigsten Abhängigkeiten des Signals her und berücksichtigt einen bisher vernachlässigten Beitrag, der bei den gepulsten Experimenten zum Teil deutliche Anteile am Signal zu haben scheint. Besondere Beachtung finden auch die Signalbeiträge der in den inhomogen verbreiterten Übergängen verteilten Ionen. Das Kapitel beschreibt weiterhin eine neue Nachweismethode für die kohärente Ramanstreuung, die Super-Heterodyn-Detektion, mit der nicht nur die Amplituden-, sondern auch die Frequenzmodulation des Ramansignals gemessen werden kann und damit die Stokes- und anti-Stokes-Anteile getrennt ermittelt werden können. Die beobachtete Symmetrie zwischen Stokes- und anti-Stokes-gestreutem Ramanlicht kann mit einem zusätzlichen frequenzverschobenen Pumplaserstrahl gebrochen werden, indem einer der beiden Anteile gezielt invertiert bzw. verstärkt wird.

Eine mögliche Erweiterung der Anwendbarkeit der kohärenten Ramanstreuung auf Systeme, in denen nicht alle am herkömmlichen Raman-Experiment beteiligten Übergänge erlaubt sind, wird in Kapitel 4 beschrieben. Durch Hinzunahme eines vierten Zustands und Anregung mittels einer zweiten Radiofrequenz wird die Kohärenz in einen weiteren erlaubten Übergang transferiert. Eine experimentelle Möglichkeit des Nachweises wird vorgestellt. Zwecks Maximierung der in der theoretischen Beschreibung dieses Experiments abgeschätzten kleinen Signalgröße, wird das herkömmliche Ramansignal im Grund- und angeregten Zustand in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern untersucht, um die für das sogenannte Doppel-RF-Experiment optimalen Parameter zu bestimmen.

Das letzte Kapitel beschreibt Raman-Heterodyn-Experimente mit gepulster Radiofrequenzanregung. Hier wird der Einfluß der erhöhten Frequenzstabilität des Lasers deutlich. Durch sie wird die Messung von Spin-Echos im elektronisch angeregten Zustand erst ermöglicht, und es ergibt sich im Vergleich zu bisherigen Messungen und Literaturwerten eine dreimal so lange transversale Relaxationszeit T_2 im Grundzustand. Im zweiten Teil des Kapitels werden die Versuche beschrieben, die durchgeführt wurden, um das Doppel-RF-Signal mit gepulster Anregung nachzuweisen.

Kapitel 1

Grundlagen

1.1 Probe Pr^{3+}:$YAlO_3$

Die meisten der in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden an einem mit Pr^{3+}-Ionen dotierten $YAlO_3$-Kristall durchgeführt. Dieser Kristall ist in der Vergangenheit gut untersucht worden und eignet sich als Modellsystem für die in der Arbeit benutzten und weiterentwickelten experimentellen Methoden.

Die Probe stammt von der Firma W. C. Heraeus GmbH aus Fürstenfeldbruck, hat eine Größe von 5x5x1 mm mit der Kristall-c-Achse entlang der geringsten Abmessung und eine Pr-Konzentration von 0.1% at. Einige Messungen wurden zusätzlich an einer Probe mit einem Durchmesser von $5\,\mathrm{mm}$, einer Dicke von $0.295\,\mathrm{mm}$ und einer Konzentration von 0.75% at. durchgeführt.

Im folgenden werden die für die Experimente relevanten Eigenschaften dieses Modellsystems beschrieben.

1.1.1 Freies Ion

Praseodym hat die Ordnungszahl 59 im Periodensystem der Elemente und gehört somit zu den seltenen Erden. Das dreifach positiv geladene Ion besitzt die Elektronenkonfiguration $[\mathrm{Xe}]\,4f^2$. Die beiden Elektronen des $4f$-Orbitals werden durch die Elektronen im komplett gefüllten $5p$-Orbital abgeschirmt, die trotz ihrer geringeren Energie einen größeren radialen Erwartungswert ihrer Wellenfunktion besitzen. Diese Abschirmung erklärt die sehr schmalen optischen Linienbreiten der seltenen Erden, die auch im Festkörper unter einem kHz liegen können [1, 2] und somit ihre Eignung für hochaufgelöste Spektroskopie.

Der energetisch niedrigste Zustand ist nach den Hundschen Regeln in der Russel-Saunders-Notation ($^{2S+1}L_J$) $^3H_4$, und die nächst energiereicheren Zustände $^3H_5$ und $^3H_6$ haben im freien Ion eine um 2152.2 bzw. 4389.1 cm^{-1} höhere Energie. Dieser Energieunterschied ändert sich im Kristall nur geringfügig, was durch die oben erwähnte Abschirmung schon angedeutet wird [3]. Die neun Zustände mit den Quantenzahlen $m_J = -4, \ldots, +4$ sind im freien Ion entartet. Das Niveauschema des freien Pr^{3+}-Ions ist in Abbildung 1.1 links gezeigt.

1.1.2 Kristallfeld

Bei Ionen mit einer geraden Zahl von Elektronen kann, im Gegensatz zu Systemen mit ungerader Elektronenzahl, laut eines Theorems von Kramers [4] die J-Entartung durch das elektrische Feld des Kristallgitters vollständig aufgehoben werden [3]. Die Pr^{3+}-Ionen ersetzen im $YAlO_3$-Kristall mit der Symmetrie D_{2h} [5] Y^{3+}-Ionen in zwei nichtäquivalenten Einbaulagen mit der Punktsymmetrie C_{1h} [6]. Die Symmetrie des Kristallfeldes ist dort hinreichend gering, um die J-Entartung komplett aufzuheben. Es ergibt sich für den $^3H_4$-Zustand ein Stark-Multiplet mit neun $(2J + 1)$ Zuständen. Die Aufspaltungen zwischen dem energetisch niedrigsten Zustand Γ_1 und den nächst höheren Γ_2 und Γ_1 durch das Kristallfeld sind 51 und 146 cm^{-1} für den Grundzustand $^3H_4$ bzw. 274 und 341 cm^{-1} für den angeregten Zustand $^1D_2$ [7]. Die Γ_1 und Γ_2 unterscheiden sich voneinander durch unterschiedliche Transformationseigenschaften. Ein Vergleich mit ähnlichen Proben (Pr^{3+} in LaF_3 und Y_2SiO_5) zeigt, daß bei ausreichend geringen Temperaturen (≈ 5K) nur der energetisch niedrigste Zustand $^3H_4\Gamma_1$ besetzt ist [8]. Die Aufspaltung der Zustände $^3H_4$ und $^1D_2$ im Kristallfeld ist in Abbildung 1.1 mittig dargestellt.

1.1.3 Hyperfein- und Quadrupolwechselwirkung

Durch die vollständige Aufhebung der J-Entartung verschwindet der Erwartungswert aller Komponenten des Drehimpulses $\langle\psi|\, \hat{J}_i \,|\psi\rangle = 0$ [10]. Durch dieses „Quenchen“ des Elektronen-Drehimpulses gibt es erst in zweiter Ordnung einen Beitrag der Hyperfein-Wechselwirkung, und die Quadrupol-Wechselwirkung wird vergleichbar wichtig für die Energieniveau-Struktur des Praseodym.

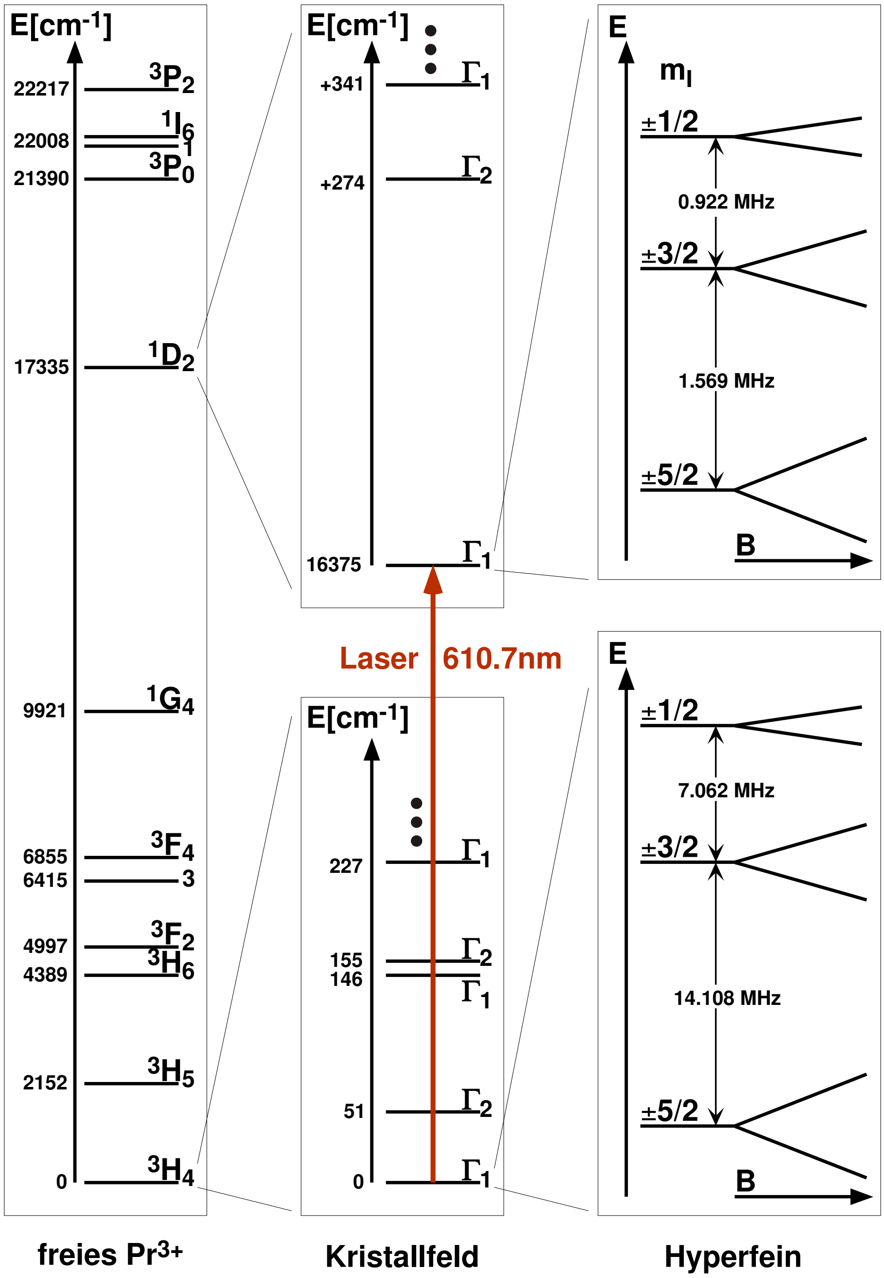

Abbildung 1.1: Darstellung der wichtigsten Energieniveaus des Pr^{3+}-Ions in $YAlO_3$. Links die Aufspaltung im freien Ion [3], mittig die Auswirkungen des Kristallfeldes auf den Grund- und angeregten Zustand $^3H_4$ bzw. $^1D_2$ [9] und rechts jeweils die Hyperfeinaufspaltung der niedrigsten Niveaus der Stark-multipletts und angedeutet deren Aufspaltung im externen Magnetfeld B [6].

Der Hamilton-Operator der Pr^{3+}-Ionen im Kristallfeld [11] ist gegeben durch

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\mathrm{KF}} + \mathcal{H}_Q + a_J \vec{I} \cdot \vec{J} - \hbar\gamma \vec{I} \cdot \vec{B} + g_J \mu_B \vec{J} \cdot \vec{B}. \tag{1.1}$$

Die ersten beiden Terme werden als gegeben vorausgesetzt und enthalten den Hamiltonoperator des ungestörten Pr-Ions und dessen Wechselwirkung mit dem Kristallfeld. Diese beiden Terme und die Eigenzustände des damit beschriebenen Hamiltonoperators dienen als Basis für die folgende Berechnung. Die weiteren Terme wirken als Störung. Der dritte Term beschreibt die Kern-Quadrupol-Wechselwirkung, der vierte die Hyperfein-Wechselwirkung und der fünfte und sechste die Wechselwirkung des Kerns bzw. der Elektronen mit einem externen Magnetfeld. a_J ist die Hyperfein-Kopplungskonstante; sie beträgt $a_J = 1093\,\mathrm{MHz} \cdot h$ im Grundzustand $^3\mathrm{H}_4$ [11] und $a_J = 616\,\mathrm{MHz} \cdot h$ im angeregten Zustand $^1\mathrm{D}_2$ [9]. $\gamma = \frac{g_I \mu_k}{\hbar}$ ist das gyromagnetische Verhältnis und setzt sich zusammen aus dem Kern-g-Faktor $g_I = 4.25$ [11], und dem Kernmagneton $\mu_K = \frac{e}{2m_\mathrm{p}}\hbar$ (e: Elementarladung, m_P: Protonenmasse). g_J ist der Landé-Faktor und μ_B das Bohrsche Magneton.

Kern-Quadrupol-Wechselwirkung

Da der Erwartungswert des Elektronen-Gesamtdrehimpulses verschwindet, tragen nur die reine Quadrupol- und Kern-Zeeman-Wechselwirkung in erster Ordnung zur Störung bei. Kerne mit einem Spin $I > 1/2$ besitzen ein Quadrupolmoment, welches in einem elektrischen Feldgradienten eine orientierungsabhängige Energie besitzt [12]. Die Quadrupol-Wechselwirkung läßt sich aus der potentiellen Energie der Kernladungsverteilung ρ in einem anisotropen externen Potential V herleiten, wenn das Potential in eine Taylorreihe um den Ursprung entwickelt wird [10]:

$$E = \int \rho(\vec{r}) V(\vec{r}) d^3r$$

$$V(\vec{r}) = V(0) + \sum_\alpha x_\alpha \left.\frac{\partial V}{\partial x_\alpha}\right|_{r=0} + \frac{1}{2!} \sum_{\alpha,\beta} x_\alpha x_\beta \left.\frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\right|_{r=0} + \cdots$$

x_α steht für x, y und z und mit

$$V_\alpha = \left.\frac{\partial V}{\partial x_\alpha}\right|_{r=0} \quad \text{und} \quad V_{\alpha\beta} = \left.\frac{\partial^2 V}{\partial x_\alpha \partial x_\beta}\right|_{r=0}$$

ist die Energie

$$E = V(0)\int \rho\, d^3r + \sum_\alpha V_\alpha \int x_\alpha \rho\, d^3r + \frac{1}{2!}\sum_{\alpha,\beta} V_{\alpha\beta}\int x_\alpha x_\beta \rho\, d^3r + \cdots . \quad (1.2)$$

Der erste Term in (1.2) beschreibt die elektrostatische Energie eines punktförmigen Atomkerns, der zweite die Energie des elektrischen Dipolmomentes des Kerns im elektrischen Feld; sie verschwindet, da der Kern kein elektrisches Dipolmoment hat. Der letzte Term enthält die Quadrupolenergie des Kernquadrupolmoments im elektrischen Feldgradienten. Er wird beschrieben durch den Feldgradiententensor $V_{\alpha\beta}$, der im allgemeinen diagonalisiert werden kann und dessen Hauptachsensystem (X', Y', Z') üblicherweise so gewählt wird, daß

$$|V_{Z'Z'}| \geq |V_{Y'Y'}| \geq |V_{X'X'}|.$$

Die Zahl der unabhängigen Parameter für die Beschreibung des Feldgradienten reduziert sich mit der Laplacegleichung $\nabla^2 V = 0$ und damit

$$V_{X'X'} + V_{Y'Y'} + V_{Z'Z'} = 0$$

von drei (drei Diagonalelemente $V_{\alpha\alpha}$) auf zwei. Diese Parameter hängen von $V_{Z'Z'}$ und $V_{X'X'} - V_{Y'Y'}$ ab und werden traditionell häufig durch den Feldgradienten q und den Asymmetrieparameter η ausgedrückt [13–15]:

$$eq = V_{Z'Z'},$$

$$\eta = \frac{V_{X'X'} - V_{Y'Y'}}{V_{Z'Z'}}, \quad 0 \leq \eta \leq 1.$$

Der Asymmetrieparameter η ist ein Maß für die Abweichung der Kern-Umgebung von einer axialen Symmetrie.

Der Übergang zur quantenmechanischen Betrachtung des letzten Terms von (1.2) ergibt für den Quadrupol-Hamiltonoperator [10]

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)}\left[(3I_z^2 - I^2) + \eta(I_x^2 - I_y^2)\right].$$

Q ist das Quadrupolmoment des Kerns und beschreibt die Differenz seiner Ladungsverteilung parallel und transversal zu dessen Symmetrieachse. Es beträgt für Praseodym $Q = -5.89\,\mathrm{fm}^2$ [16].

In der Literatur zu Pr^{3+}:$YAlO_3$ werden häufig die Quadrupolparameter

$$\mathcal{D} = \frac{3e^2qQ}{4I(2I-1)}, \quad \mathcal{E} = \frac{\eta\mathcal{D}}{3}$$

mit dem Hamiltonoperator

$$\mathcal{H}_Q = \mathcal{D}\left[I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)\right] + \mathcal{E}\left[I_x^2 - I_y^2\right]$$

benutzt.

Hyperfein- und Pseudo-Quadrupol-Wechselwirkung

In zweiter Ordnung Störungsrechnung ergeben sich auch Beiträge aus der Hyperfein- und Elektronen-Zeeman-Wechselwirkung zur Eigenenergie

$$E_n^{(2)} = -\sum_{n\neq 0} \frac{\left|\langle \psi_n \left|\mathcal{H}'\right| \psi_0\rangle\right|^2}{\epsilon_n - \epsilon_0}.$$

ψ_0 ist der energetisch niedrigste und ψ_n steht für einen der anderen Zustände aus dem m_J-Stark-Multiplett, ϵ_n sind die dazugehörigen Energien. Diese lassen sich berechnen im Hauptachsensystem (X, Y, Z) eines Pseudoquadrupol-Tensors Λ_{ii} [17, 18], (s.u.), und es ergeben sich nur Beiträge durch Terme, die in Gleichung (1.1) J enthalten:

$$E^{(2)} = -\sum_{i=X,Y,Z}\left(2g_J\mu_B B_i I_i + \frac{(g_J\mu_B B_i)^2}{a_J} + a_J I_i^2\right)\Lambda_{ii} \tag{1.3}$$

$$\Lambda_{ii} = \sum_{n\neq 0}\frac{a_J\left|\langle\psi_0\left|J_i\right|\psi_n\rangle\right|^2}{\epsilon_n - \epsilon_0}$$

Der erste Term in (1.3) ist ein linearer Zeeman-Term und verursacht einen verstärkten und richtungsabhängigen nuklearen Magnetismus [11, 16]. Der zweite beschreibt den quadratischen Zeeman-Effekt, der bei kleinen Magnetfeldern vernachlässigt werden kann. Der dritte kann in der Form

$$-\sum_{i=X,Y,Z} a_J I_i^2 \Lambda_{ii} = D_a\left[I_Z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)\right] + E_a\left[I_X^2 - I_Y^2\right]$$

geschrieben werden, mit

$$D_a = a_J\left[(\Lambda_{XX} + \Lambda_{YY})/2 - \Lambda_{ZZ}\right]$$

$$E_a = \frac{a_J}{2}(\Lambda_{YY} - \Lambda_{XX}).$$

und wird wegen seiner zum reinen Quadrupolterm identischen Form *Pseudoquadrupol*-Term genannt.

Bei ausreichend hoher Symmetrie stimmen die Hauptachsen des Pseudoquadrupoltensors Λ_{ii} mit denen des Feldgradiententensors V_{ii} überein. In C_{1h}-Symmetrie ist dies nur für eine der Achsen der Fall, und die anderen lassen sich durch eine Drehung ineinander überführen. Dominiert wie im Pr^{3+} die Pseudoquadrupol-Wechselwirkung ($D_a \gg \mathcal{D}$), kann näherungsweise angenommen werden, daß (X, Y, Z) und (X', Y', Z') übereinstimmen. Diese Näherung ist für $^3H_4$ gut und weniger für $^1D_2$ geeignet [17, 19].

Fallen die Hauptachsen zusammen, können reine und Pseudo-Quadrupol-Wechselwirkung durch ihre identische Form zusammengefaßt werden, und der Gesamt-Hamiltonoperator mit dem Magnetfeld B_0 in Polarkoordinaten kann geschrieben werden als

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= D\left[I_Z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)\right] + E\left(I_X^2 - I_Y^2\right) \\ &- \hbar B_0\left(\gamma_X I_X \sin\theta\cos\phi + \gamma_Y I_Y \sin\theta\sin\phi + \gamma_Z I_Z \cos\theta\right), \qquad (1.4) \\ D &= \mathcal{D} + D_a, \quad E = \mathcal{E} + E_a, \quad \gamma_i = \gamma + \frac{2}{\hbar} g_J \mu_B \Lambda_{ii}. \end{aligned}$$

Die Parameter D, E und γ_i sind mehrfach für die Zustände $^3H_4$ und $^1D_2$ gemessen worden [6, 7, 19, 20] und leicht temperaturabhängig [21]. Die in dieser Arbeit benutzten Werte sind in Tabelle 1.1 zusammengefaßt und stammen aus [20]. Sie sind an der selben Probe gemessen worden, die auch in dieser Arbeit verwendet wurde (Temperatur $^3H_4$: 3K, $^1D_2$: 13K).

Zustand	D/h[Mhz]	E/h[Mhz]	$\frac{\gamma_x}{2\pi}[\frac{\text{kHz}}{\text{G}}]$	$\frac{\gamma_y}{2\pi}[\frac{\text{kHz}}{\text{G}}]$	$\frac{\gamma_z}{2\pi}[\frac{\text{kHz}}{\text{G}}]$
$^3H_4$	-3.5289	-0.0118	3.5	2.43	11.05
$^1D_2$	-0.4024	-0.0512	1.48	1.57	1.57

Tabelle 1.1: Quadrupolkopplungskonstanten und gyromagnetische Verhältnisse für Pr^{3+}:$YAlO_3$

Die Hyperfein-Aufspaltung ist in Abbildung 1.1 rechts dargestellt. Ein extern angelegtes Magnetfeld spaltet die entarteten Zustände $\pm 1/2$, $\pm 3/2$ und $\pm 5/2$ nochmal auf.

Einbaulagen und Aufspaltung im Magnetfeld

Für das Pr^{3+}-Ion gibt es zwei nichtäquivalente Einbaulagen im Wirtskristall $YAlO_3$. Sie sind in Abbildung 1.2 veranschaulicht. Beiden Einbaulagen gemeinsam ist die Quadrupolhauptachse X, die entlang der Kristall-c-Achse liegt, in der Abbildung senkrecht zur Zeichenebene. Die Hauptachsen Y und Z liegen mit den Kristall-Achsen a und b in einer zur c-Achse senkrechten Ebene. Die Quadrupolhauptachsen Z_1 und Z_2 der Einbaulagen eins und zwei sind relativ zur b-Achse im Grundzustand $^3H_4$ um $\beta_0 = \pm 56.4°$ um die c-Achse verdreht, im angeregten Zustand scheinbar um $\alpha_0 = \pm 69.2°$. Es ergibt sich zunächst ein relativer Winkel zwischen den beiden Achsen von $\beta \approx \pm 13°$ [6].

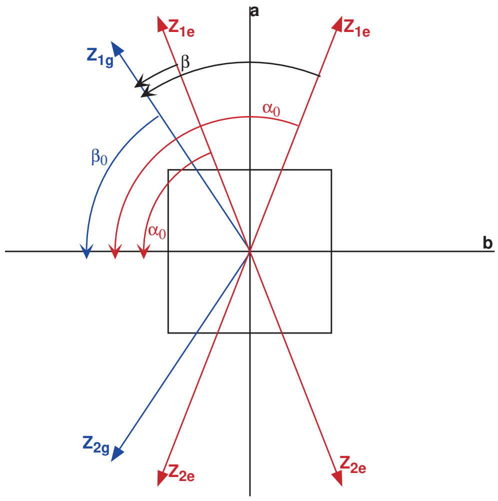

Abbildung 1.2: Verdeutlichung der Lage der Quadrupol-Hauptachsen des Grund- (blau) und angeregten (rot) Zustands Z_{ig} und Z_{ie} der beiden Einbaulagen $i = 1, 2$. Sie liegen in der hier abgebildeten Ebene senkrecht zur c-Achse des Kristalls. Von den beiden möglichen Winkeln β zwischen Grund- und angeregtem Zustand ist der größere korrekt [20].

Werden die Z-Achsen des Grund- und angeregten Zustands einander zugeordnet, wird deutlich, daß die Z-Achse im angeregten Zustand zusätzlich an der $a-c$-Ebene des Kristalls gespiegelt und deshalb um $\alpha_0' = 180 - \alpha_0$ relativ zur b-Achse verdreht ist [20, 22, 23][1]. Der Winkel β liegt also bei $\beta \approx \pm 50°$. Der in verschiedenen Messungen ermittelte Wert liegt im Bereich $42° \leq |\beta| \leq 55°$. Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Lochbrennspektren unterstützen $\beta = \pm 42°$ (siehe Kapitel 2.3).

Die zweifache Entartung der Zustände $\pm 1/2$, $\pm 3/2$ und $\pm 5/2$ wird in einem extern angelegten Magnetfeld aufgehoben. Die Größe der Aufspaltung ist von der Richtung des Magnetfeldes relativ zu den Quadrupol-Hauptachsen abhängig und unterscheidet sich daher im allgemeinen zwischen den beiden Einbaulagen. Die Aufspaltung geht aus dem Hamiltonoperator (1.4) hervor. Die Richtungsabhängigkeit der Zeemanaufspaltung ist dadurch begründet, daß der Pseudoquadrupoltensor Λ_{ii} einen Beitrag zum gyromagnetischen Verhältnis γ_i liefert. Dadurch ist auch die Aufspaltung je nach Richtung des angelegten Magnetfeldes nicht unbedingt linear abhängig von dessen Stärke.

[1] [20] enthält bei den Werten für die Winkel eine Inkonsistenz. Mit dem Winkel $\alpha_0 = \pm 74.8°$, ergibt sich ein relativer Winkel zwischen Grund- und angeregtem Zustand von $\beta = 48.8°$, angegeben ist dort $\beta = \pm 55°$.

1.1.4 Übergänge

Nullfeldaufspaltung und Hyperfeinübergänge

Innerhalb der hyperfeinaufgespaltenen Zustände können Übergänge durch Relaxationsprozesse oder durch extern angelegte Radiofrequenzfelder angeregt stattfinden. Ohne externes Magnetfeld sind Grund- und angeregter Zustand durch die Hyperfein- und Quadrupolwechselwirkung in drei jeweils zweifach entartete Zustände aufgespalten, die mit $|\pm\frac{1}{2}\rangle$, $|\pm\frac{3}{2}\rangle$ und $|\pm\frac{5}{2}\rangle$ bezeichnet werden. Die Aufspaltung ν ist in Tabelle 1.2 mit den Linienbreiten $\Delta\nu$ der einzelnen Übergänge wiedergegeben. Die Linienbreiten im angeregten Zustand sind geringer, da die Hyperfeinwechselwirkung 2. Ordnung durch den energetisch weiter entfernten Zustand Γ_2 dort deutlich schwächer ist [24].

Übergang	ν [MHz]	$\Delta\nu$ [kHz]
$^3H_4$ $\|\pm1/2\rangle \leftrightarrow \|\pm3/2\rangle$	7.062 ± 0.005	55 ± 6
$^3H_4$ $\|\pm3/2\rangle \leftrightarrow \|\pm5/2\rangle$	14.108 ± 0.009	95 ± 6
$^1D_2$ $\|\pm1/2\rangle \leftrightarrow \|\pm3/2\rangle$	0.922 ± 0.010	14 ± 3
$^1D_2$ $\|\pm3/2\rangle \leftrightarrow \|\pm5/2\rangle$	1.569 ± 0.005	14 ± 2

Tabelle 1.2: Gemessene Nullfeld-Aufspaltungen ν und inhhomogene Linienbreiten $\Delta\nu$ (FWHM) in Pr^3+:$YAlO_3$ [6]. Die homogene Linienbreite $\Delta\nu_{\text{hom}} \approx 1\,\text{kHz}$ im elektronischen Grundzustand $^3H_4$ ist durch $T_2 = (310 \pm 60)\,\mu$s bestimmt (Kapitel 5.1.3).

Auch ohne statisches Magnetfeld bewirkt die nichtaxiale Symmetrie des elektrischen Feldgradienten, daß $|\pm\frac{1}{2}\rangle$, $|\pm\frac{3}{2}\rangle$ und $|\pm\frac{5}{2}\rangle$ keine reinen Eigenfunktionen des Operators I_z, sondern Linearkombinationen dieser sind. Dieses Mischen der Zustände wird mit einem zur Hauptachse des Quadrupoltensors senkrechten Magnetfeld verstärkt, und es können dadurch „verbotene" Übergänge mit $\Delta m \neq \pm 1$ beobachtet werden [25]. Die Übergangsmatrixelemente der Hyperfeinübergänge innerhalb des Grund- bzw. angeregten Zustands sind in Tabelle 1.3 für den feldfreien Fall aufgeführt. Sie ergeben sich aus den Matrixelementen des in die Basis des Hamiltonoperators (1.4) transformierten Operators I_X. Während im Grundzustand $^3H_4$ ohne externes Magnetfeld die Zustände noch kaum gemischt sind, was sich durch kleine Übergangsmatrixelemente für $\Delta m \neq \pm 1$ bemerkbar macht, sind die Zustände im angeregten Zustand $^1D_2$ durch das große $\eta = 0.38$ deutlich stärker gemischt.

$^3H_4$	$\|+5/2\rangle$	$\|-5/2\rangle$	$\|+3/2\rangle$	$\|-3/2\rangle$	$\|+1/2\rangle$	$\|-1/2\rangle$
$\|+5/2\rangle$	0	-0.000019i	-1.120515i	0.000000i	0.000000i	-0.005295i
$\|-5/2\rangle$	+0.000019i	0	0.000000i	-1.120515i	+0.005295i	0.000000i
$\|+3/2\rangle$	+1.120515i	0.000000i	0	-0.020094i	-1.422738i	0.000000i
$\|-3/2\rangle$	0.000000i	+1.120515i	+0.020094i	0	0.000000i	-1.422738i
$\|+1/2\rangle$	0.000000i	-0.005295i	+1.422738i	0.000000i	0	-1.479887i
$\|-1/2\rangle$	+0.005295i	0.000000i	0.000000i	+1.422738i	+1.479887i	0
$^1D_2$						
$\|+5/2\rangle$	0	-0.028698i	-1.171619i	-0.268310i	-0.116983i	-0.140976i
$\|-5/2\rangle$	+0.028698i	0	+0.268310i	-1.171619i	-0.140976i	+0.116984i
$\|+3/2\rangle$	+1.171619i	-0.268310i	0	-0.693197i	+1.369440i	-0.691373i
$\|-3/2\rangle$	+0.268310i	+1.171619i	+0.693197i	0	-0.691374i	-1.369439i
$\|+1/2\rangle$	+0.116983i	+0.140976i	-1.369440i	+0.691374i	0	+0.778106i
$\|-1/2\rangle$	+0.140976i	-0.116984i	+0.691373i	+1.369439i	-0.778106i	0

Tabelle 1.3: Übergangsmatrixelemente für die magnetischen Dipol-Übergänge innerhalb des Grund- (oben) und angeregten Zustands (unten). Die Phase der Zustände wurde so gewählt, daß hier die Übergangsmatrixelemente rein imaginär und in den optischen Übergängen (Tabelle 1.5) rein reel sind.

Hyperfein-Relaxation

Eine gemittelte Relaxationsrate zwischen den Hyperfein-Zuständen des Grundzustandes $^3\mathrm{H}_4$ ist für den feldfreien Fall im Rahmen einer vom Autor betreuten Diplomarbeit durch zeitabhängiges spektrales Lochbrennen abgeschätzt worden [26]. Wegen der hier noch schlechten Auflösung konnte nur eine gemittelte Relaxationsrate bestimmt werden. In einer weiteren vom Autor betreuten Diplomarbeit sind die einzelnen Raten bei $T \approx 4\,\mathrm{K}$ durch Anpassen an hochaufgelöste, zeitabhängig aufgenommene Lochbrennspektren bestimmt worden (siehe Kapitel 2.3.3) [27]. Eine temperaturabhängige Messung mit gleichzeitiger RF-Einstrahlung [28] ergibt Relaxationsraten c_{ij} für die einzelnen Übergänge $|\pm i/2\rangle \leftrightarrow |\pm j/2\rangle$, die durch

$$c_{ij}(T) = A_{ij} + B_{ij}T^7 + C_{ij} \times e^{-73.44\mathrm{K}/T}$$

beschrieben werden können. Die Koeffizienten sind in Tabelle 1.4 aufgeführt; der Faktor 73.44 ergibt sich aus $e^{-\Delta E/(k_B T)}$, mit dem Energieunterschied von $51\,\mathrm{cm}^{-1}$ zum nächsten Zustand $^3H_4\,\Gamma_2$. Die Parameter A_{ij} beschreiben die temperaturunabhängige Relaxation durch Spin-Flips bzw. Spindiffusion. Bei höheren Temperaturen dominieren Raman- und Orbach-Prozesse.

Die Parameter B_{ij} geben den Anteil der Raman-Prozesse an. Die Relaxation findet hier statt durch die virtuelle Absorption und Emission eines

$^3H_4$	$A_{ij}[s^{-1}]$	$B_{ij}[10^{-5}K^{-7}s^{-1}]$	$C_{ij}[10^4 s^{-1}]$
$\|\pm 1/2\rangle \leftrightarrow \|\pm 3/2\rangle$	1.30	2.1	18.1
$\|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow \|\pm 5/2\rangle$	2.00	5.0	4.6
$\|\pm 1/2\rangle \leftrightarrow \|\pm 5/2\rangle$	0.85	0.7	5.1

Tabelle 1.4: Koeffizienten A_{ij}, B_{ij}, C_{ij} der Relaxationsraten c_{ij} für die verschiedenen Hyperfein-Übergänge des Grundzustandes.

Phonons, dominiert üblicherweise bei Temperaturen über $5 - 10$ K und zeigt bei Nicht-Kramers-Ionen eine T^7-Abhängigkeit von der Temperatur [16, 29].

Die Parameter C_{ij} beschreiben den Anteil der Orbach-Prozesse. Orbach-Prozesse sind thermisch aktivierte Prozesse, die eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur aufweisen ($\propto e^{-\Delta E/(k_B T)}$). Die Relaxation erfolgt z.B. bei einem Übergang in den nächsthöheren Zustand des Kristallfeld-Stark-Multipletts Γ_2 durch die Absorption eines Phonons und anschließenden Übergang in einen anderen Hyperfeinzustand von Γ_1 durch Emission eines weiteren Phonons [29]. Die Aktivierungsenergie dieses Prozesses entspricht der Aufspaltung zwischen Γ_1 und Γ_2 von 51 cm^{-1} im Grundzustand $^3H_4$.

Neben der damit beschriebenen Spin-Gitter oder longitudinalen Relaxation spielt für die hier beschriebenen Experimente auch die Spin-Spin bzw. transversale Relaxation eine Rolle. Im Rahmen einer weiteren durch den Autor betreuten Diplomarbeit [30] wurde eine Relaxationszeit von $T_2 \approx 100\,\mu$s mittels Raman-Heterodyn detektierter Spin-Echos abgeschätzt, die den in [31] angegebenen Wert bestätigt. Die in Kapitel 5 beschriebenen Experimente zeigen jedoch, daß das gemessene T_2 vom Laserjitter abhängig ist und ergeben ein mehr als dreimal so langes T_2.

Übergang $^3H_4 \leftrightarrow {}^1D_2$

Der optische Übergang $^3H_4 \leftrightarrow {}^1D_2$ ist ein Übergang zwischen zwei Zuständen der gleichen $4f^2$-Elektronenkonfiguration. Es ändern sich lediglich der Gesamtbahndrehimpuls L und der Gesamtspin S; die einzelnen l bleiben unverändert. Ein solcher Übergang ist als elektrischer Dipolübergang im freien Ion verboten. Er kann stattfinden durch Quadrupol-Strahlung, magnetische Dipolstrahlung aber auch durch elektrische Dipolstrahlung, die wegen der Störung der Elektronen durch das Kristallfeld nicht mehr streng verboten ist [32].

Die Lebensdauer des angeregten Zustands ist $T_{1\text{opt}} = 180\,\mu$s [9], die homogene Linienbreite (FWHM) also mindestens $\delta\nu = 1/(\pi T_{1\text{opt}}) \approx 1.8$ kHz. Sie wird weiter durch das optische T_2 beschränkt, welches ohne statisches Magnetfeld bei tiefen Temperaturen ($T \leq 5\,K$) $T_2 \approx 35\,\mu$s [24, 33] und mit Magnetfeld $T_2 \approx 75\,\mu$s beträgt [24, 33, 34]. Das entspricht Linienbreiten ohne Magnetfeld von $\delta\nu \approx 9.1$ kHz und mit Magnetfeld (ca. 80 G) von $\delta\nu \approx 4.2$ kHz. Bei Temperaturen über $T = 5$ K wird die Linienbreite durch Phononenprozesse stark vergrößert, deren Beitrag bei tieferen Temperaturen kleiner als die Begrenzung durch $T_{1\text{opt}}$ ist [7].

Der Übergang ist durch Inhomogenitäten und Spannungen im Kristallgitter stark inhomogen verbreitert; die inhomogene Linienbreite beträgt bei einer Pr^{3+}-Konzentration von $0.1\,\%$ und tiefen Temperaturen ca. 5 GHz. Da Grund- und angeregter Zustand des Übergangs durch die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Kern aufgespalten sind, trifft ein Laser in verschiedenen Atomgruppen innerhalb der inhomogen verbreiterten Linie Übergänge zwischen unterschiedlichen Unterzuständen (siehe Kapitel 2). Bei einem solchen Übergang ändert sich nicht nur die Konfiguration der Elektronen, sondern u.U. auch die magnetische Quantenzahl m_I des Kerns. Durch die relative Verkippung der Quantisierungsachsen im Grund- und angeregten Zustand ist der optische Übergang nicht nur mit $\Delta m_I = 0$ möglich.

Mit der Annahme, daß elektronischer $|\phi\rangle$ und magnetischer Kern-Anteil $|m\rangle$ der Wellenfunktion $|\psi\rangle$ eines Unterzustandes getrennt werden können [6], ergibt sich für die Übergangsmatrixelemente μ_{eg}

$$\mu_{\text{eg}} = \langle\psi_{\text{g}}|\,\mu\,|\psi_{\text{e}}\rangle = \langle\phi_{\text{g}}|\,\mu\,|\phi_{\text{e}}\rangle\,\langle m_{\text{g}}|m_{\text{e}}\rangle = \mu_{\text{opt}}\,\langle m_{\text{g}}|m_{\text{e}}\rangle\,.$$

Der elektronische Anteil μ_{opt} ist für alle Übergänge gleich, während sie sich durch den Überlapp des Kern-Anteils $\langle m_{\text{g}}|m_{\text{e}}\rangle$ unterscheiden. Mit der Kenntnis der Hamiltonoperatoren des Grund- und angeregten Zustandes (1.4) und der relativen Verkippung der Quantisierungsachsen können somit der Überlapp $\langle m_{\text{g}}|m_{\text{e}}\rangle$ und die relativen Übergangsstärken $|\langle m_{\text{g}}|m_{\text{e}}\rangle|^2$ berechnet werden. Der magnetische Anteil der Überlappintegrale ist in Tabelle 1.5 und die relativen Übergangsstärken in Tabelle 1.6 für den feldfreien Fall angegeben. Aus praktischen Gründen wurde bei der Berechnung ein sehr kleines Magnetfeld in Richtung der Z- und Y-Achse des jeweiligen Quadupoltensors im Grund- und angeregten Zustand gelegt. Die Phase der Zustände wird so gewählt, daß die optischen Übergangsmatrixelemente rein reell und die magnetischen innerhalb des Grund- bzw. angeregten Zustands rein imaginär sind (siehe Tabelle 1.3).

Das Übergangsdipolmoment des Übergangs $^3H_4 \leftrightarrow ^1D_2$ ist durch Photonen-Echo-Experimente abgeschätzt worden und beträgt $|\mu|(^3H_4 \leftrightarrow ^1D_2) \approx 3 \cdot 10^{-4}$ Debye [35], was ca. 10^{-33} Cm entspricht.

$^1D_2 \backslash ^3H_4$	$\|+5/2\rangle$	$\|-5/2\rangle$	$\|+3/2\rangle$	$\|-3/2\rangle$	$\|+1/2\rangle$	$\|-1/2\rangle$
$\|+5/2\rangle$	0.684978	-0.006320	-0.645788	-0.004309	0.325459	-0.088214
$\|-5/2\rangle$	0.006320	0.684978	0.004309	-0.645787	0.088214	0.325458
$\|+3/2\rangle$	0.531656	-0.190982	0.181694	-0.026514	-0.625312	0.506099
$\|-3/2\rangle$	0.190982	0.531656	0.026514	0.181695	-0.506099	-0.625312
$\|+1/2\rangle$	-0.112267	0.446126	-0.152105	0.725319	0.083345	0.481868
$\|-1/2\rangle$	0.446127	0.112266	0.725320	0.152104	0.481868	-0.083344

Tabelle 1.5: Magnetischer Anteil $\langle m_g | m_e \rangle$ der Überlappintegrale für $\beta = \pm 42°$

$^1D_2 \backslash ^3H_4$	$\|\pm 5/2\rangle$	$\|\pm 3/2\rangle$	$\|\pm 1/2\rangle$
$\|\pm 5/2\rangle$	0.469235	0.417060	0.113705
$\|\pm 3/2\rangle$	0.319132	0.033716	0.647152
$\|\pm 1/2\rangle$	0.211633	0.549224	0.239143

Tabelle 1.6: Relative Übergangsstärken $| \langle m_g | m_e \rangle |^2$ für $\beta = \pm 42°$

1.1.5 Anzahl resonanter Ionen

In diesem Abschnitt wird die Zahl der in den beschriebenen Experimenten untersuchten Pr^{3+}-Ionen bestimmt. Die Masse des vom Laser beleuchteten Pr ist gegeben durch das durchleuchtete Volumen, die Dichte des Kristalls und die Pr-Konzentration. Durch die Molmasse läßt sich damit die Teilchenzahl im Laserstrahl abschätzen:

$$\pi r^2 h \cdot \rho \cdot C \frac{N_A}{m_{\text{Pr}}} \approx 4 \cdot 10^{16},$$

$r = 1\,\text{mm}$ ist der Radius des Strahls, $h = 1\,\text{mm}$ die Dicke des Kristalls, $\rho = 3\,\text{g/cm}^3$ die Dichte des Kristalls, $C = 10^{-3}$ die Pr-Konzentration, N_A die Avogadro-Zahl und $m_{\text{Pr}} = 150\,\text{g/Mol}$ die Molmasse von Praseodym. Die Zahl ist weiterhin eingeschränkt durch das Verhältnis der Linienbreite des Lasers $\Gamma_{\text{Laser}} = 50\,\text{kHz}$ zur inhomogenen Linienbreite $\Gamma_{\text{inhom}} = 5\,\text{GHz}$ des optischen Übergangs und kann leicht durch Fokussierung des Strahls um einen Faktor $\geq 10^3$ verringert werden. Die in den folgenden Kapiteln vorgestellten Experimente werden also an etwa 10^8 bis 10^{12} Ionen durchgeführt, je nach Strahldurchmesser und Linienbreite des Lasers.

1.2 Versuchsaufbau

Die verschiedenen durchgeführten Experimente bestehen aus einer Kombination von Komponenten bzw. Subsystemen, von denen die wichtigsten in diesem Abschnitt beschrieben werden. Die Kombination dieser Komponenten ermöglicht eine flexible Variation des Aufbaus. Da es sich um optische Experimente handelt, ist das Herzstück des Aufbaus der verwendete Laser (Abschnitt 1.2.1). Zur Anregung von NMR bzw. NQR werden elektromagnetische Radiofrequenz-(RF)-Felder an die Probe gelegt, und auch das nachgewiesene Signal liegt teilweise in diesem Frequenzbereich (Abschnitt 1.2.2). Die Probe befindet sich wegen der benötigten tiefen Temperaturen in einem optischen Kryostaten, der für die RF-Anregung mit kleinen Spulen ausgestattet ist (Abschnitt 1.2.3). Die Experimente werden computergesteuert und auch die Datenaufnahme erfolgt mit dem Computer (Abschnitt 1.2.4).

1.2.1 Optische Komponenten

Alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente nutzen Laserlicht zur Anregung bzw. Detektion. Die betrachteten optischen Übergänge sind sehr schmal; der Laser muß daher in der Frequenz präzise steuer- und kontrollierbar sein.

Lasersystem und Analytik

Das verwendete Lasersystem inklusive Analytik ist in Abbildung 1.3 dargestellt. Der Dauerstrich-Farbstofflaser (Coherent 899-21) wird mit einem Argonlaser (Coherent Sabre DBW-15) mit ca. $6\,\mathrm{W}$ bei $514\,\mathrm{nm}$ gepumpt. Mit dem verwendeten Farbstoff Rhodamin 6G emittiert dieser mit allen frequenzselektiven Elementen bis zu $800\,\mathrm{mW}$ im Wellenlängenbereich $565-625\,\mathrm{nm}$. Mit einem doppelbrechenden Filter und zwei Etalons werden alle bis auf eine Resonatormoden unterdrückt; die Linienbreite des Lasers beträgt damit ca. $10\,\mathrm{MHz}$. Sie wird hauptsächlich durch Dickeschwankungen des Farbstoffstrahls, Dichteschwankungen der Luft und Bewegungen der Spiegel verursacht. Der Laser ist vom Hersteller mit einer aktiven Frequenzstabilisierung ausgestattet, die Abweichungen der Wellenlänge mittels eines optischen Resonators geringer Güte registriert und durch einen auf einem Piezo montierten Spiegel (Tweeter) und eine kippbare Brewsterplatte durch Änderung der optischen Resonatorlänge abschwächt. Mit

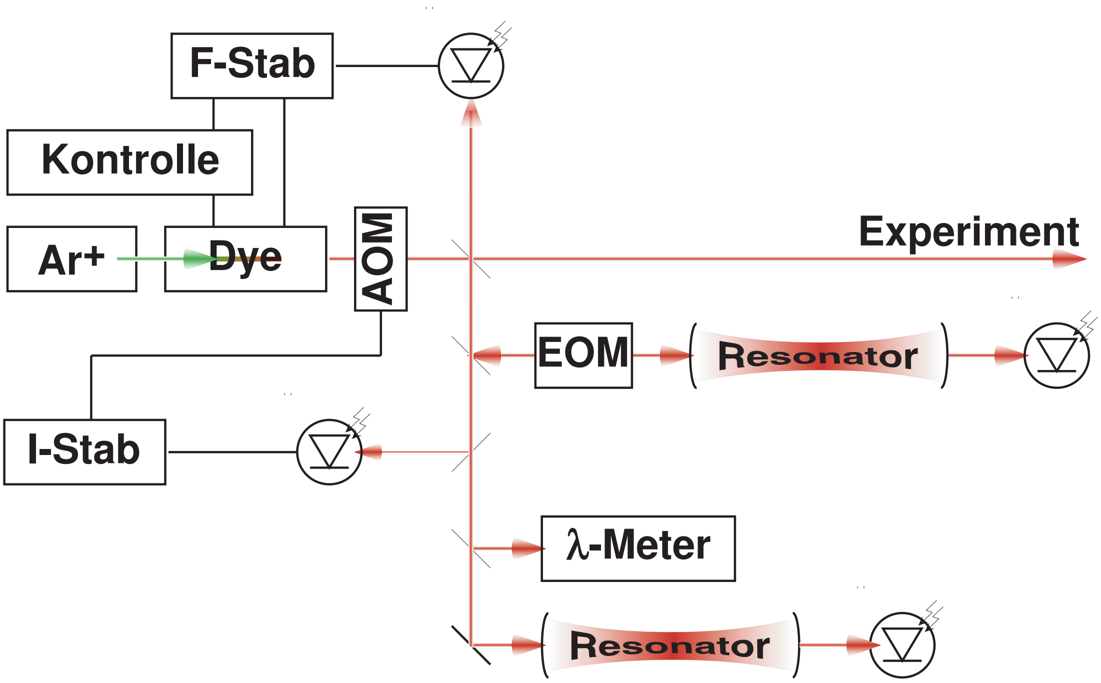

Abbildung 1.3: Übersicht über das Lasersystem und die dazugehörige Analytik. *F-Stab* ist die Frequenzstabilisierung, *Kontrolle* die Kontroll-Einheit des Farbstoff-Lasers *Dye*, *Ar*$^+$ der Pumplaser, *AOM* ein akkusto-optischer Modulator, *I-stab* die Intensitätsstabilisierung, *EOM* ein elektro-optischer Phasenmodulator und λ-*Meter* ein Wellenlängenmeßgerät.

dieser Stabilisierung wird eine Linienbreite von $500\,\mathrm{kHz}$ rms spezifiziert.

Für eine weitere Reduzierung der Linienbreite wird das durch einen elektro-optischen Modulator (Fastpulse 1039B) frequenzmodulierte Laserlicht in einen Resonator hoher Güte (Melles Griot Spektrumanalysator) gekoppelt. Sowohl die Transmission als auch die Reflexion des Resonators werden durch eine in Zusammenarbeit mit der Australian National University in Canberra entwickelte zusätzliche Frequenzstabilisierung genutzt, um ein Fehlersignal zu erzeugen, welches mit einem System von Regelkreisen die Frequenzschwankungen des Systems weiter unterdrückt. Diese Frequenzstabilisierung steuert nicht nur die ursprünglich vorhandenen Elemente des Lasers, sondern auch einen zusätzlichen Laserresonator-internen elektro-optischen Phasenmodulator (Gsänger PM25) mit besonders geringen Verlusten an, der insbesondere für die Unterdrückung hochfrequenter Störungen genutzt wird. Mit der Stabilisierung wird die Linienbreite um einen Faktor > 25 auf weniger als $50\,\mathrm{kHz}$ (FWHM) reduziert.

Die ebenfalls selbstentwickelte Intensitätsstabilisierung unterstützt die

Funktion der Frequenzstabilisierung, indem sie das vom Laser kommende Licht durch einen AOM (Isomet 1205C-2) auf eine konstante Intensität abschwächt. Die vom Autor aufgebaute Intensitäts- und Frequenzstabilisierung ist in der Diplomarbeit von Robert Klieber dokumentiert worden [27]. Die Wellenlänge des Lasers wird durch ein Wellenlängenmeßgerät (Burleigh WA-1000) gemessen, und ein weiterer Spektrumanalysator steht für die Untersuchung der Modenstruktur und Linienbreite des Laserlichtes zur Verfügung.

Frequenz- und Intensitätssteuerung

Einige Experimente erfordern die Steuerung der Laserfrequenz bzw. Lichtintensität. So wird beim spektralen Lochbrennen der Pumpstrahl bei einer festen Frequenz betrieben, während ein Teststrahl einen Frequenzbereich überstreicht, um ein Absorptionsspektrum aufzunehmen. Die Änderung der Frequenz kann durch akkusto-optische Modulatoren (AOMs) erreicht werden (Abbildung 1.4). Diese bestehen aus einem Kristall, auf den

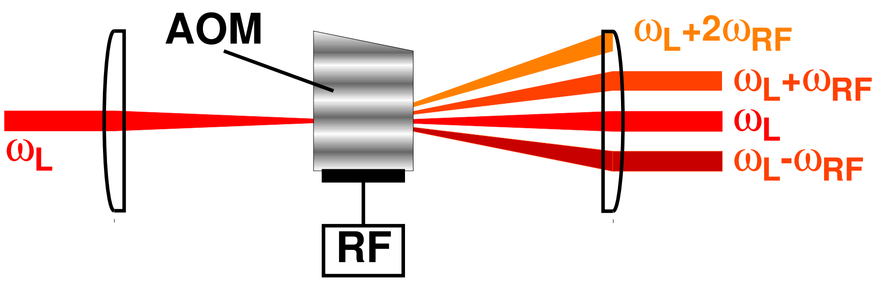

Abbildung 1.4: Funktionsprinzip eines AOMs. Durch einen Transducer werden im Kristall Dichteschwankungen erzeugt, an denen der einfallende Laser gebeugt und dabei in der Frequenz verschoben wird.

ein piezoelektrischer Transducer aufgebracht ist. Der Transducer erzeugt Schallwellen, die den Kristall durchlaufen. Die Schallwellen erzeugen eine räumliche Dichtemodulation, an der das einfallende Laserlicht wie an einem Gitter gebeugt wird. Die den Kristall durchlaufenden Schallwellen entsprechen Phononen mit der Schallfrequenz, und die Frequenz des in die $\pm$ 1. Ordnung gebeugten Lichts ist durch Wechselwirkung mit diesen Phononen um die Phononenfrequenz verschoben. Eine Änderung der den Transducer anregenden Frequenz bewirkt somit eine Frequenzänderung des im AOM gebeugten Lichtes. Da die gebeugte Intensität abhängig ist von der Amplitude der Dichteschwankungen, bzw. von der Anzahl der Phononen, kann durch Änderung der Transducerspannung auch die Lichtintensität in den gebeugten und ungebeugten Strahlen gesteuert werden.

Der Beugungswinkel ist von der Wellenlänge der Dichteschwankungen im Kristall abhängig und damit von der Frequenz der Transducerspannung. Um einen frequenzabhängigen Strahlversatz zu vermeiden wird der AOM zwischen zwei Linsen in deren Fokus plaziert und der gebeugte Strahl in sich zurückreflektiert (Abbildung 1.5). Ein hinter dem AOM installiertes $\lambda/4$-Plättchen dreht die Polarisation des Lichtes bei zweimaligem Durchlaufen um $90°$ und ermöglicht die einfache Trennung des einfallenden und reflektierten Strahles durch einen polarisierenden Strahlteiler.

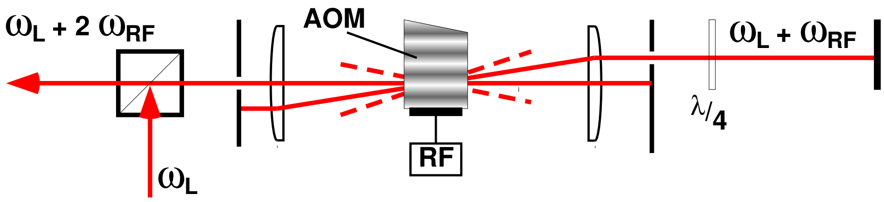

Abbildung 1.5: Rückreflexionsaufbau zur Verhinderung eines Strahlversatzes bei Frequenzänderungen durch den AOM.

Nicht nur die Frequenz, sondern auch die Intensität des gebeugten Lichtes ist von der Frequenz der Transducerspannung abhängig. Sie besitzt bei der Zentralfrequenz des AOMs ein Maximum und nimmt zu höheren und niedrigeren Frequenzen ab. Soll die Lichtintensität hinter dem Rückreflexionsaufbau bei sich ändernder Frequenz konstant sein, muß mit der Frequenz auch die Amplitude der Transducerspannung geändert werden. Da die gebeugte Lichtamplitude nichtlinear von der Frequenz und Amplitude abhängt, ist ein Regelkreis aufgebaut worden, der die transmittierte Lichtintensität mittels eines Photodetektors überwacht und sie auch bei variierender Frequenz durch eine Änderung der Amplitude der Transducerspannung konstant zu halten versucht. Mit diesem Aufbau ist es möglich die Lichtfrequenz bei konstanter Intensität um ca. ± 40MHz zu verändern.

1.2.2 RF - Elektronik

Die RF für die Anregung und Detektion stammt für Frequenzen bis 10MHz (Hameg HM 8130) bzw. 15MHz (HP 33120A) von Funktionsgeneratoren, darüber von Synthesizern (z.B. Hameg 8133-2). Sie kann durch verschiedene Leistungsverstärker auf bis zu 100W (ENI 3100L) verstärkt werden.

Demodulation

Der Nachweis von Signalen, die mit einer Anregungsfrequenz im RF-Bereich oszillieren, erfolgt durch phasenempfindliche Demodulation mittels eines Quadraturempfängers (Abbildung 1.6).

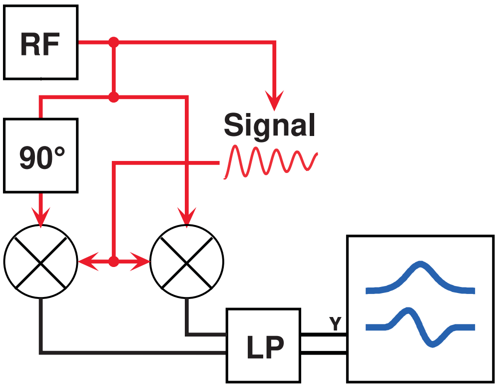

Abbildung 1.6: Quadraturdetektion für den phasenempfindlichen Nachweis von Signalen, die mit der anregenden RF oszillieren. RF ist ein Frequenzgenerator, LP ein Zweikanal-Tiefpaß, 90° ein 90°-Phasenschieber, die runden Elemente sind Mischer und die Punkte RF-Leistungsteiler.

Die für die Demodulation benutzte RF wird mit einem RF-Leistungsteiler geteilt und einmal mit, einmal ohne 90°-Phasenverschiebung auf den LO-Anschluß zweier Mischer (z.B. Mini-Circuits ZAD-3) gegeben. Die Mischer sind für einen bestimmten LO-Pegel ausgelegt (hier Level 7, d.h. 7 dBm), bei dem sie besonders linear sind. An dem RF-Anschluß liegt das zu demodulierende Signal, welches bei Level 7 Mischern +1 dBm nicht überschreiten sollte. Die Mischer multiplizieren die beiden Signale miteinander, und es liegen an ihrem IF-Anschluß Spannungen mit den Summen- und Differenzfrequenzen der Eingangsspannungen an. Die Anteile des Signals, welche mit der Demodulationsfrequenz oszillieren, erzeugen dort eine DC-Spannung, die von der Amplitude und Phase dieser Anteile abhängig sind. Die Summenfrequenzen und andere Schwankungen werden durch einen Tiefpaßfilter unterdrückt. Der meist verwendete digitale Zweikanal-Filter (Krohn-Hite 3940) verfügt über Hoch- und Tiefpässe einstellbarer Grenzfrequenz, und filtert mit steiler Charakteristik (24dB/Oktave).

Der aufgebaute Detektor entspricht einem sehr schmalbandigen Filter für die zu detektierenden Frequenzen, dessen Bandbreite durch die Grenzfrequenz des Tiefpasses gegeben ist.

Erzeugung von RF- und Lichtpulsen

Mischer werden nicht nur für die Demodulation, sondern auch für die Modulation genutzt. Eine am RF-Anschluß anliegende RF-Spannung, kann

- durch einen Strom am IF-Anschluß des Mischers moduliert - am LO-Anschluß abgegriffen werden. Liegen am IF-Anschluß Rechteckpulse an, so wird die RF während der Pulse durchgelassen und ansonsten stark abgeschwächt. Der Mischer kann so als Schalter eingesetzt werden. Ist die Isolation eines einzelnen Mischers zu gering, können mehrere in Serie geschaltet werden. Durch Mischen von Pulsen eines Wortgenerators (Interface Technologies RS-670) mit RF werden so RF-Pulse definierter Länge erzeugt. Eine eventuell vorhandene Restspannung des TTL-Pegels Null des Wortgenerators kann durch eine Diode eliminiert werden. Um eine mögliche Verzerrung durch zu große RF-Spannung am Mischer zu vermeiden sollten hier für größere Pegel ausgelegte Mischer (z.B. Level 23: Mini-Circuits ZAY-3) verwendet werden: die häufig verwendeten Level-7 Mischer (z.B. Mini-Circuits ZAD-1 oder ZAD-3) komprimieren etwa ab einem Pegel von $700\,\mathrm{mV_{pp}}$, welcher als Eingangsspannung für RF-Leistungsverstärker oft nicht ausreichend ist. Alternativ kann ein kleinerer Pegel vor dem RF-Leistungsverstärker vorverstärkt werden.

Die Länge der RF-Pulse ist beschränkt durch die Bandbreite der verwendeten Mischer. Die Erzeugung der für das Experiment erforderlichen Pulse mit Dauern ab $0.1\,\mu\mathrm{s}$ ist damit problemlos möglich.

Wird die RF, die einen AOM betreibt ähnlich geschaltet, bzw. gepulst, so kann damit auch das in höhere Ordnungen gebeugte Licht geschaltet und gepulst werden. Hier ist die Schaltzeit bestimmt durch die Zeit, die die Dichteschwankungen im Kristall des AOMs zum Durchlaufen des Strahldurchmessers benötigen. Bei einem Strahldurchmesser von $100\,\mu\mathrm{m}$ ergibt sich mit einer Schallgeschwindigkeit in $PbMoO_4$ von $3.63\,\mathrm{mm}/\mu\mathrm{s}$ etwa eine Anstiegszeit von $30\,\mathrm{ns}$, die für die in den Experimenten genutzten Pulszeiten von mindestens $1\,\mu\mathrm{s}$ ausreichend kurz ist.

1.2.3 Probenumgebung

Die zu untersuchende Probe befindet sich im Vakuum auf dem Kühlfinger eines Helium-Durchfluß-/Verdampferkryostaten (Cryo Industries CRC 110-2). Der Kryostat verfügt über zwei Si-Dioden für die Messung der Temperatur, welche mit dem Temperatur-Kontroller (Conductus LTC 10) über einen am Kühlfinger befindlichen Heizdraht geregelt werden kann. Eine der Si-Dioden befindet sich direkt am Kühlfinger, während die andere auf dem Probenhalter plaziert ist, um die Güte des thermischen Kontaktes zum Probenhalter überprüfen zu können. Durch das Verdampfen des Heliums im Kühlfinger sind Temperaturen unter der des flüssigen Heliums erreichbar. Wird der Helium-Durchfluß beschränkt und das Helium durch einen Unterdruck durch den Kryostaten gesaugt, sind durch den niedrigen Druck konstante Temperaturen von unter 4 K möglich.

Der Probenhalter befindet sich vertikal im Kryostaten auf einer mit einem Loch versehenen Verlängerung des Kühlfingers (Abbildung 1.7). Der

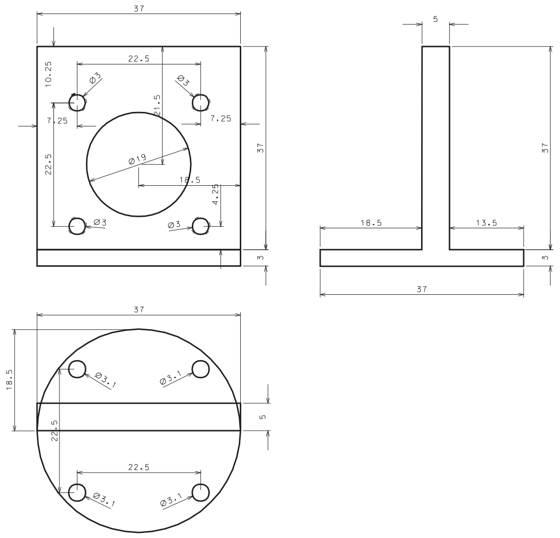

Abbildung 1.7: Kühlfinger für den Durchflußkryostaten. Auf ihn wird der vertikal im Kryostaten befindliche Probenhalter montiert.

eigentliche Probenhalter ist in Abbildung 1.8 dargestellt. Um einen guten thermischen Kontakt zum Kühlfinger zu erreichen, besteht er aus Kupfer. Die Kontaktflächen des Kühlfingers, seiner Verlängerung und die des Probenhalters sind geläppt, um eine größtmögliche Auflagefläche zu erhalten. Die Probe befindet sich in einer passenden Vertiefung im Probenhalter. Für den Laserstrahl ist ein Loch mit einem Durchmesser von nur 3 mm freigelassen worden, um die Auflagefläche der Probe nicht unnötig zu verringern. Sie wird gehalten durch ein dünnes Messingblech, welches über die Probe auf den Probenhalter geschraubt wird. Sowohl der Probenhalter als auch das Messingblech, welches die Probe auf den Probenhalter drückt, sind kreuzförmig eingeschnitten, um eine Abschwächung der RF-Felder durch Wirbelströme zu vermeiden. Die Temperaturangaben in der vorliegenden Arbeit beziehen sich auf die Si-Diode auf dem Probenhalter. Die Probe selbst ist wegen der Art der Halterung eventuell etwas wärmer. Messungen, bei denen die genaue Temperaturangabe kritisch ist, sollten aus diesem Grund in einem Badkryostaten durchgeführt werden.

Vor und hinter der Probe befinden sich kleine Spulen mit einem Innendurchmesser von 3 mm und je zehn Windungen, welche die RF-Felder zur Anregung der NMR/NQR erzeugen. Die Spulen sind eingeklebt in Teflonzylinder, die von beiden Seiten auf den Probenhalter bzw. die Kühlfinger-

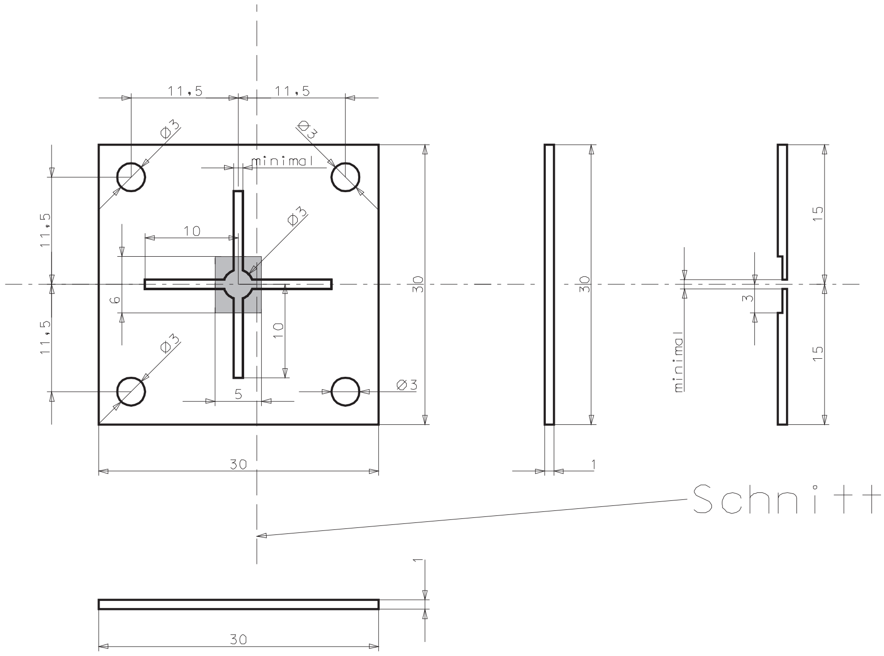

Abbildung 1.8: Probenhalter für den Durchflußkryostaten. Die Probe befindet sich in einer passenden Vertiefung (grau). Die Schlitze verhindern eine Abschwächung der RF-Felder durch Kreisströme.

verlängerung geschraubt sind. Durch die Helmholtz-ähnliche Geometrie der Spulenanordnung soll ein möglichst homogenes RF-Feld am Ort der Probe erzielt werden.

Die Zuleitung zur Spule besteht aus einem Semi-Rigid Koaxial-Kabel. Die Spulen sind in Serie geschaltet, um einen gleichen und größtmöglichen Stromfluß durch beide zu gewährleisten. Meist wurde das Ende der Spulen wieder aus dem Kryostaten und in einen 50 Ω Abschlußwiderstand geführt, um Reflexionen der RF in den Verstärker zu vermeiden. Bei den benutzten Frequenzen ist die geringe Induktivität der Spule vernachlässigbar, so daß die Impedanzanpassung damit relativ gut ist. Falls der verwendete RF-Verstärker kurzschlußfest ist und ohne den 50 Ω-Widerstand ein höherer Strom durch die Spule fließt, kann das Ende der Spule mit Masse verbunden werden. Noch größere Felder könnten in einem eingeschränkten Frequenzbereich durch Resonanzüberhöhung in einem abgestimmten Schwingkreis erreicht werden.

Die im Experiment erreichte B-Feldstärke beträgt in Pulsen ohne abgestimmten Schwingkreis etwa $20\,\mathrm{G}$ (vgl. Kapitel 5). Für cw-Anregung wird die eingestrahlte RF-Leistung stark abgeschwächt, um eine Erwärmung zu vermeiden. Eine weitere Verdopplung der RF-Leistung (B-Feld Faktor $\sqrt{2}$)

durch einen stärkeren Verstärker (z.B. ENI 3200L) ist möglich, war aber für die beschriebenen Experimente nicht notwendig.

1.2.4 Kontrolle und Datenaufnahme

Die Kontrolle der Experimente wird größtenteils durch einen Computer (Apple Macintosh) übernommen. Viele der verwendeten Geräte werden durch die IEEE-Karte des Computers angesteuert; außerdem verfügt dieser über eine AD/DA-Wandler-Karte, die eine Messung und eine kontrollierte Erzeugung von Spannungen ermöglicht. Schnelle Transienten werden durch digitale Speicheroszilloskope (z.B. LeCroy 9310A und HP 54520A) aufgenommen und durch die IEEE-Schnittstelle auf den Computer übertragen. Der zeitliche Ablauf komplexerer und vor allem schnellerer Experimente wird durch einen Wortgenerator bzw. Timing-Simulator (Interface Technologies RS-670) gesteuert, der über den Computer programmiert wird.

Die auf dem Macintosh eingesetzte Software für die Steuerung der Experimente (MacExp) wird größtenteils von Herrn Prof. Dr. D. Suter programmiert. Desweiteren stehen auf den Rechnern von ihm geschriebene Programme für die Datenauswertung und -verarbeitung sowie für Simulationen zur Verfügung.

Kapitel 2

Spektrales Lochbrennen

2.1 Einleitung

In Mehrniveau-Systemen kann durch resonante Lichteinstrahlung die Population über einen angeregten Zustand in nichtresonante Niveaus umverteilt werden. Das dadurch geänderte Absorptionsspektrum gibt Hinweise auf die Niveaustruktur des untersuchten Systems.

Mit schmalbandigen Lasern kann mittels dieses spektralen Lochbrennens hochaufgelöste Spektroskopie betrieben werden, die nicht durch inhomogen verbreiterte Übergänge beschränkt ist. Besonders interessant ist dieser Mechanismus für optische Datenspeicherung, wodurch das spektrale Lochbrennen intensiv an einer Vielzahl von Systemen untersucht worden ist [36]. Seltene Erden in einer Kristall- oder Glasmatrix eignen sich besonders gut, da die optischen homogenen Übergänge sehr schmal sind, während die inhomogenen Linienbreiten um viele Größenordnungen breiter sein können.

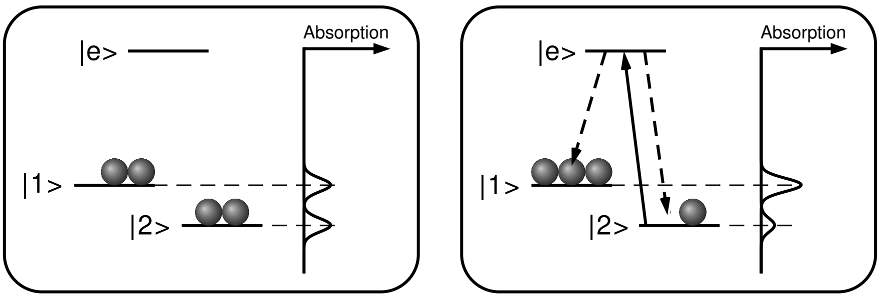

Abbildung 2.1: Absorptionsspektrum eines ungestörten Systems (links) und eines durch einen Pumplaser modifizierten (rechts). Die durch den Pumplaser veränderte Populationsverteilung ändert das Absorptionsspektrum.

Das Prinzip wird in Abbildung 2.1 verdeutlicht: ein Atom mit drei Zuständen, einem angeregten $|e\rangle$ und zwei nichtentarteten Grundzuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$, zeigt zwei Absorptionslinien bei den Übergängen $|1\rangle \to |e\rangle$ und $|2\rangle \to |e\rangle$. Wird ein Pumplaser resonant mit dem Übergang $|2\rangle \to |e\rangle$ eingestrahlt, und besteht eine endliche Wahrscheinlichkeit, daß $|e\rangle$ in $|1\rangle$ übergeht, so pumpt dieser Laser Population aus $|2\rangle$ über den angeregten Zustand in $|1\rangle$. Im Absorptionsspektrum tritt dadurch bei $|1\rangle \to |e\rangle$ verstärkte und bei $|2\rangle \to |e\rangle$ verminderte Absorption auf.

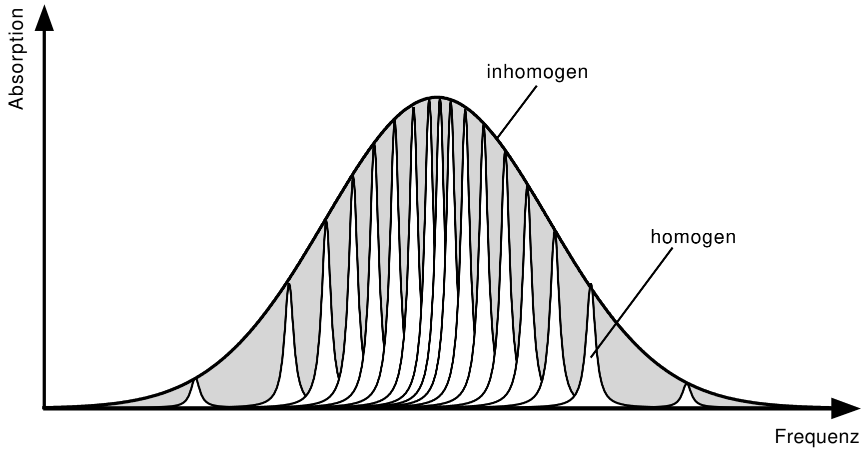

Abbildung 2.2: Inhomogen verbreiterte Linie (grau) als Überlagerung vieler in der Frequenz unterschiedlicher homogener Linien, die jeweils unterschiedlichen Subensembles zugeordnet werden können.

In stark inhomogen verbreiterten Systemen werden durch diesen Mechanismus *Löcher* in die inhomogene Linie „gebrannt“. Atome in verschiedenen Positionen, z.B. in einem Festkörper, sind unterschiedlichen Feldern ausgesetzt, welche die Übergangsfrequenz beeinflussen. Die inhomogene Linie ist aus vielen überlagerten homogenen Linien zusammengesetzt (siehe Abb. 2.2). Die in der Abbildung angedeuteten homogenen Linien sind jeweils Absorptionslinien von Gruppen von Atomen mit gleicher Übergangsfrequenz.

In derart inhomogen verbreiterten Systemen ist ein ausreichend schmalbandiger Laser in unterschiedlichen Subensembles mit verschiedenen Übergängen resonant. So kann, wie in Abb. 2.3 angedeutet, ein Pumplaser mit fester Frequenz in einem Subensemble den Übergang $|2\rangle \to |e\rangle$ anregen, während er in einem Ensemble mit höherer Übergangsfrequenz mit dem Übergang $|1\rangle \to |e\rangle$ resonant ist. Im Absorptionsspektrum dieses gepumpten Systems erscheinen dann bei der Frequenz des Pumplasers ein zen-

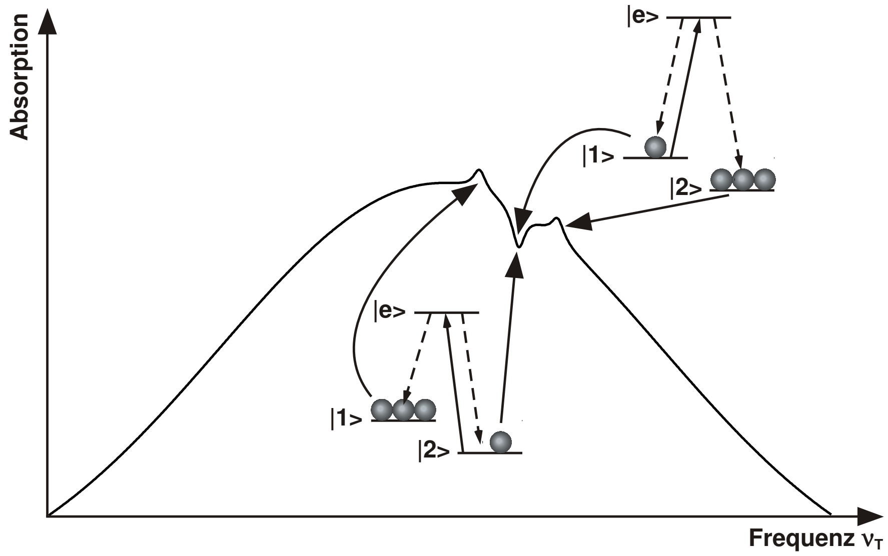

Abbildung 2.3: In inhomogen verbreiterten Systemen trifft der Pumplaser in unterschiedlichen Gruppen von Atomen bei seiner Frequenz unterschiedliche Übergänge. Das mittig eingesetzte System ist gegenüber dem rechts oben befindlichen rot-verschoben. Das mit einem Testlaser gemessene, veränderte Absorptionsspektrum zeigt in Abhängigkeit der Testlaserfrequenz ν_T für das gezeigte System ein Loch und zwei Antilöcher.

trales Loch und im Abstand des Überganges $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ davon Antilöcher. Besitzt das System zusätzlich mehrere nicht-entartete angeregte Zustände, so findet sich für jeden Übergang von einem durch den Pumplaser entleerten Grundzustand in einen angeregten Zustand ein (Neben-) Loch, für die Übergänge von einem Grundzustand mit erhöhter Population in einen angeregten Zustand ein Antiloch.

Durch die Lage der Löcher und Antilöcher können die Aufspaltungen des Grund- und angeregten Zustandes bestimmt werden. Die Auflösung dieser Methode ist nicht durch die inhomogene Linienverbreiterung sondern durch die homogene Linienbreite und durch den Laserjitter, d.h. durch die spektrale Breite des vom Laser emittierten Lichtes, beschränkt.

2.2 Modellierung

Es ist möglich, das Lochbrennexperiment mittels Ratengleichungen zu modellieren. In das Modell gehen die Niveaustruktur im Grund- und angeregten Zustand, sowie die Relaxations- und Übergangsraten zwischen den beteiligten Niveaus ein. Sie sind für die verwendete Probe Pr^{3+}:$YAlO_3$ gemessen bzw. bestimmt worden und in Kapitel 1.1 zusammengefaßt. Mit den Raten kann für verschiedene Pumplasereinstrahlungen die resultierende Populationsverteilung bestimmt und die dadurch bedingte Absorptionsänderung eines Teststrahls frequenzabhängig berechnet werden.

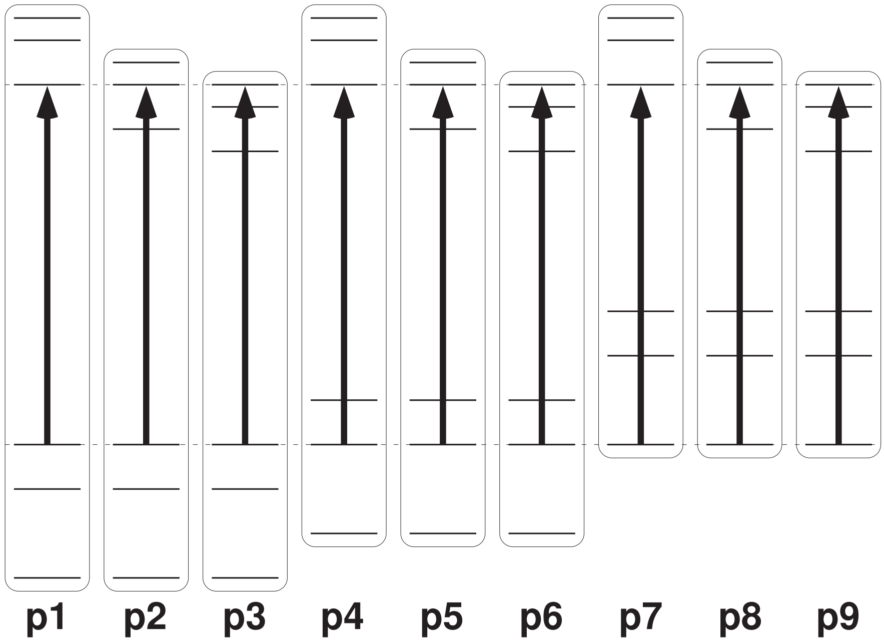

Abbildung 2.4: Die neun verschiedenen Möglichkeiten p1 bis p9 der Pumplaser-Einstrahlung im Ratengleichungsmodell.

Ohne externes Magnetfeld besteht das Gesamtsystem aus jeweils drei zweifach entarteten Grund- und angeregten Zuständen. Da der optische Übergang $^3H_4 \leftrightarrow {}^1D_2$ stark inhomogen verbreitert ist, kann ein Pumplaser somit neun mögliche Übergänge in unterschiedlichen Atomgruppen anregen (Abb. 2.4). Bei Vernachlässigung der Relaxation innerhalb des elektronisch angeregten Zustandes kann das Gesamtsystem somit durch neun verschiedene Vier-Niveau-Systeme beschrieben werden, die sich durch den vom Pumplaser angeregten Übergang unterscheiden. In Abbildung 2.5 ist beispielhaft die Konfiguration p1 dargestellt. Die Raten Γ_{ij} beschreiben die Relaxation zwischen den hyperfein-aufgespaltenen Niveaus i und j des Grundzustandes. Sie wurden temperaturabhängig durch transientes Lochbrennen mit simultaner Sättigung einzelner Hyperfeinübergänge durch RF-Einstrahlung gemessen [28] und sind in Kapitel 1.1 angegeben. Sie sind für alle Konfigurationen p1 bis p9 gleich. Eine neue Methode der Bestimmung dieser Raten ohne die Sättigung wird in Abschnitt 2.3.3 vorgestellt.

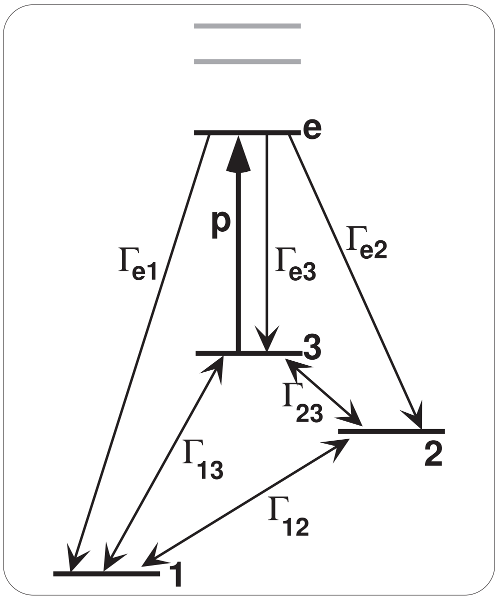

Abbildung 2.5: Vier-Niveau-System zur Modellierung des Lochbrennspektrums. Die Raten Γ_{ei} beschreiben den Zerfall des angeregten, die Γ_{ij} die Relaxation im Grundzustand, p die Pumprate des eingestrahlten Lasers. Dargestellt ist die Konfiguration p1, in der der Pumplaser den Übergang $|3\rangle \leftrightarrow |e\rangle$ trifft.

Die Raten Γ_{ei} beschreiben den Zerfall des elektronisch angeregten Zustandes in die einzelnen Grundzustände i. Die relative Übergangsstärke ist gegeben durch das Betragsquadrat des Überlappintegrals $a = |\langle\chi_e|\chi_i\rangle|^2$ der Kernspin-Eigenfunktionen der beteiligten Grund- und angeregten Zustände. Da die Grundzustände eine komplette Basis bilden, sind die Raten normiert auf die inverse Lebensdauer $T_{1\text{opt}}$ des angeregten Zustandes:

$$\sum_i \Gamma_{ei} = \frac{1}{T_{1\text{opt}}} \sum_i |\langle\chi_e|\chi_i\rangle|^2 = \frac{1}{T_{1\text{opt}}}.$$

Die Raten Γ_{ei} sind für die verschiedenen Konfigurationen p1 bis p9 unterschiedlich und durch die relative Übergangsstärke a zum jeweiligen angeregten Zustand e bestimmt. Ebenso geht a für jede dieser Konfigurationen in die Rabifrequenz 2χ des mit dem Laser angeregten Übergangs ein ($\chi \propto \sqrt{a}$). Die Pumprate ist $p = 2|\chi|^2 T_2$ mit der optischen transversalen Relaxationszeit T_2 (folgt z.B. durch kurze Rechnung aus (3.2) bis (3.7)). Die Relaxation innerhalb des angeregten Zustandes wird gegenüber seiner Lebensdauer vernachlässigt, wodurch jede Konfiguration durch ein Vier-Niveau-System beschrieben werden kann. Die Ratengleichungen für Konfiguration p1 lauten zum Beispiel

$$\begin{aligned}
\dot\rho_1 &= \Gamma_{12}(\rho_2-\rho_1) + \Gamma_{13}(\rho_3-\rho_1) + \Gamma_{1e}\rho_e \\
\dot\rho_2 &= \Gamma_{12}(\rho_1-\rho_2) + \Gamma_{23}(\rho_3-\rho_2) + \Gamma_{2e}\rho_e \\
\dot\rho_3 &= \Gamma_{13}(\rho_1-\rho_3) + \Gamma_{23}(\rho_2-\rho_3) + \Gamma_{3e}\rho_e \quad + p(\rho_e-\rho_3) \\
\dot\rho_e &= -(\Gamma_{1e}+\Gamma_{2e}+\Gamma_{3e})\rho_e \quad + p(\rho_3-\rho_e).
\end{aligned} \tag{2.1}$$

Die ρ_i beschreiben jeweils die Population des Zustands i. Die Gesamtpopulation ist normiert: $\sum_i \rho_i = 1$.

Für jede der in Abbildung 2.4 gezeigten Konfigurationen werden die Ratengleichungen numerisch integriert bis die Populationen einen konstanten Wert annehmen. Die Population wird zu Anfang der Berechnung auf die drei Grundzustände gleichverteilt, da auch bei Temperaturen um $T = 4\,\mathrm{K}$ für die vorliegenden Energiedifferenzen nur kleine Boltzmann-Faktoren resultieren.

Im Experiment werden die durch den Pumplaser verursachten Populationsänderungen mittels eines unabhängigen Testlasers detektiert. Es wird die Absorptionsänderung in Abhängigkeit von der Frequenzdifferenz zwischen Pump- und Testlaser abgefragt. Für jede der neun Konfigurationen gibt es neun resonante Einstrahlmöglichkeiten für den Testlaser, wodurch insgesamt 81 Beiträge zum Gesamtspektrum existieren. Jeder Beitrag ergibt sich durch das Produkt der Populationsänderung des vom Teststrahl getroffenen Grundzustandes mit der relativen Übergangsstärke a des resonanten Übergangs.

Mit den durch die Integration errechneten Populationsänderungen und den relativen Übergangsstärken kann somit das Lochbrennspektrum in Abhängigkeit von der Differenz zwischen Pump- und Teststrahlfrequenz berechnet werden. Bei den Frequenzen, die den Aufspaltungen im Grund- und angeregten Zustand entsprechen, treten mehrere Beiträge auf, die addiert werden; ebenso beim Frequenzunterschied Null.

2.3 Experimente

Der verwendete Aufbau zur Messung von Lochbrennspektren ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Der Laserstrahl wird in einen Pump- und einen Teststrahl geteilt, die jeweils einen Rückreflexionsaufbau (siehe Kapitel 1.2.1) durchlaufen, bevor sie in der Probe überlappt werden. In den Rückreflexionsaufbauten kann die Frequenz der Strahlen beeinflußt werden. Hinter der Probe wird der Pumpstrahl geblockt und die Teststrahlintensität mit einem Photodetektor in Abhängigkeit von dem Frequenzunterschied zwischen Pump- und Teststrahl gemessen. Der Pumpstrahl wird im Rückreflexionsaufbau um die feste Mittenfrequenz ν_m der AOMs (Nec OD-8813A) verschoben, während der Teststrahl einen Frequenzbereich um ν_m überstreicht. Der AOM des Pumpstrahls wird mit dem AOM-Treiber (Nec OD-8802) getrieben, während die RF für den AOM des Teststrahls aus einem spannungsgeregelten Oszillator (VCO, Mini-Circuits POS-200) stammt und auf etwa 1 W verstärkt werden muß (Verstärker-Modul MTS MLV-447-0907 bzw. Eigenbau). Da die Intensität des aus dem Rückreflexionsaufbau tretenden Strahls von der Frequenz und Leistung der RF abhängig ist, wird sie mit einem Regelkreis, der die Amplitude der Transducerspannung des AOMs und damit die Lichtintensität beeinflußt, stabilisiert.

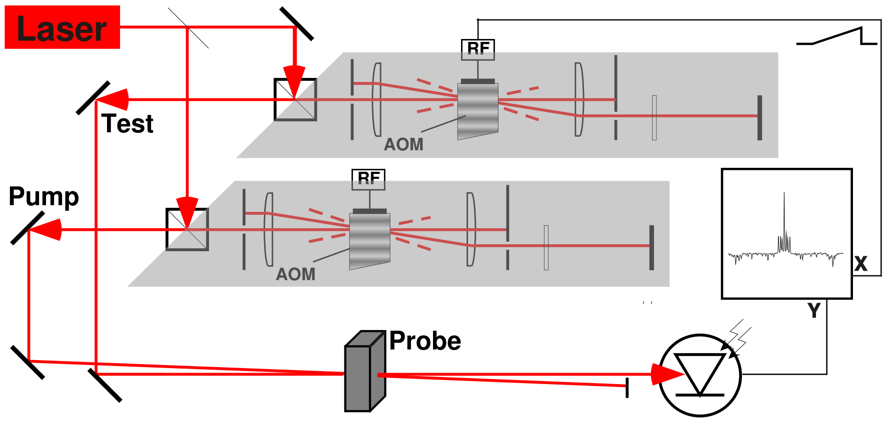

Abbildung 2.6: Experimenteller Aufbau zur Aufnahme von Lochbrennspektren. Der Laserstrahl wird in einen Test- und Pumpstrahl aufgeteilt, deren Frequenz in zwei Rückreflexionsaufbauten (schattiert) unabhängig voneinander in der Frequenz verschoben werden. Die beiden Strahlen werden in der Probe überlappt, und die Teststrahlintensität wird in Abhängigkeit des Frequenzunterschiedes zwischen den Strahlen durch einen Photodetektor aufgenommen.

Die meisten im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Lochbrennexperimente wurden an Pr^{3+}:$YAlO_3$ durchgeführt. Bei einer Pr-Konzentration von 0.1% beträgt die inhomogene optische Linienbreite ca. 5 GHz, und die homogene Linienbreite liegt ohne externes statisches Magnetfeld bei etwa 10 kHz. Die Aufspaltung im angeregten Zustand beträgt ohne externes statisches Magnetfeld ca. 0.9 bzw. 1.6 MHz, die des Grundzustandes ca. 7.1 bzw. 14.1 MHz (siehe auch Kapitel 1.1).

Der zur Verfügung stehende kommerzielle, stabilisierte Farbstofflaser Coherent 899-21 hat eine spezifizierte Linienbreite von 0.5 MHz rms. Die ersten Lochbrennspektren wurden mit diesem unmodifizierten System aufgenommen. Ein damit gemessenes Lochbrennspektrum ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

Die einzelnen Löcher und Antilöcher sind so breit, daß sie ineinander übergehen und nicht voneinander getrennt sind. Die Aufspaltung im angeregten Zustand konnte damit nicht aufgelöst werden.

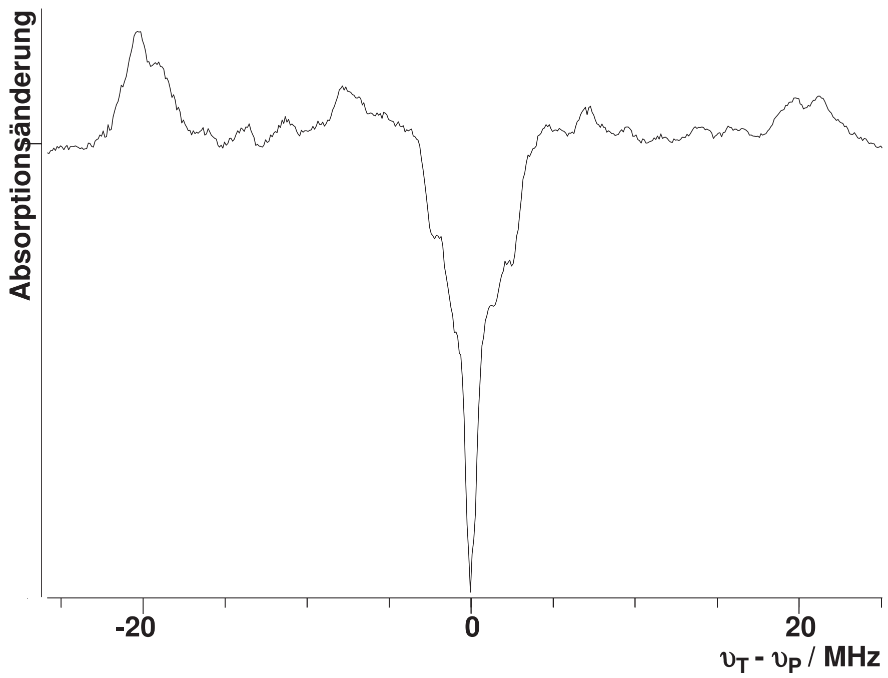

Abbildung 2.7: Mit Coherent 899-21 Lasersystem gemessenes Lochbrennspektrum. Die einzelnen Löcher und Antilöcher werden nicht aufgelöst.

2.3.1 Verbesserung der Auflösung

In Zusammenarbeit mit dem Laser Center der Australian National University in Canberra wurde die Frequenzstabilität des Lasers verbessert. Hierzu ist ein zusätzlicher externer optischer Resonator gebaut worden, der über schmale Transmissionsmoden von ca. 1 MHz Breite verfügt. Durch elektronische Ansteuerung der im Laserresonator befindlichen Elemente und eines zusätzlichen resonatorinternen elektrooptischen Phasen-Modulators (EOM) kann der Laser auf die Spitze einer Transmissionsmode stabilisiert werden.

Die mit dem stabilisierten Laser gemessenen Spektren haben eine deutlich höhere Auflösung, wie in Abbildung 2.8 zu sehen ist. Neben einem gemessenen Spektrum ist dort auch ein wie in Abschnitt 2.2 beschrieben modelliertes Spektrum zum Vergleich dargestellt.

Das Spektrum wurde mit einer Teststrahl-Intensität von $45\,\mu$W und einer Pumpstrahl-Intensität von $85\,\mu$W bei unfokussierten Strahlen (Durchmesser ca. 2mm) aufgenommen. Der Laser hatte eine Wellenlänge von 610.696 nm, und die Probe eine Temperatur von ca. 4 K. Für eine Aufnahme wurde die Frequenz des Teststrahls in 0.1 s durchfahren und das Spektrum

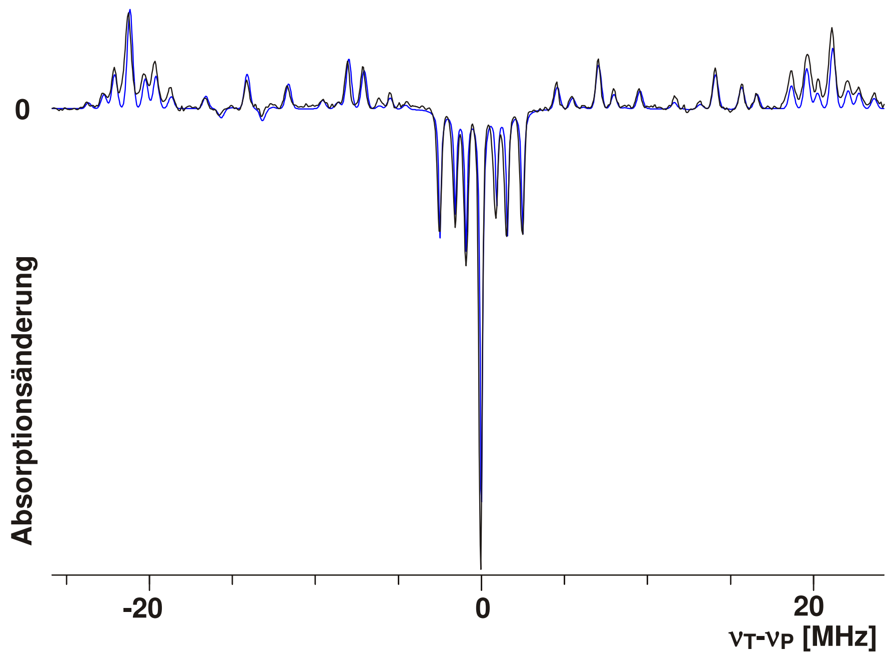

Abbildung 2.8: Gemessenes (schwarz) und berechnetes (blau) Lochbrennspektrum.

über dreihundert Aufnahmen gemittelt. Leichte systematische Intensitäts-Schwankungen des Testlasers wurden eliminiert, indem das aufgenommene Spektrum von einem ohne Pumplasereinstrahlung bei ansonsten gleichen Bedingungen gemessenen subtrahiert wurde.

2.3.2 Anpassung des Modells

Das modellierte Spektrum aus Abbildung 2.8 ist berechnet mit den relativen Übergangsstärken, die sich mit einem Verkippungswinkel von $42°$ zwischen den Quantisierungsachsen des Grund- und angeregten Zustands ergeben. Die Relaxationsraten entsprechen denen, die bei einer Temperatur von 5 K gemessen worden sind, die halbe Rabifrequenz des Lasers beträgt $\chi = 1020$ Hz und die Lebensdauer des angeregten Zustandes $180\,\mu$s. Die Ratengleichungen sind über drei Millionen Zeitschritte von je $1\,\mu$s integriert worden, um ein stationäres Gleichgewicht zu erreichen. Da die Frequenz/Spannungs-Charakteristik des VCOs nicht genau linear ist, muß die Frequenzachse des gemessenen Lochbrennspektrums mit einem Polynom zweiten Grades korrigiert werden.

Das Hauptloch und die Nebenlöcher sind als 90 kHz breite Lorentz-Linien, die Antilöcher als 190 kHz breite Gaußlinien dargestellt. Die minimale Breite der Löcher ergibt sich durch die Linienbreiten des Pump- und Testlasers plus einer eventuellen Verbreiterung durch Sättigung. Die homogene Linienbreite des Übergangs ist weit geringer (≤ 10 kHz); wird sie vernachlässigt, ergibt sich eine Linienbreite des Lasers von maximal 45 kHz (FWHM) für einen Zeitraum, der mindestens den longitudinalen Hyperfein-Relaxationszeiten entspricht ($T_1 \approx 0.5$ s).

Die Breite der Antilöcher kann größer sein als die der Löcher: die durch den Pumplaser gepumpte Population der Subensembles liegt in den getroffenen Niveaus in einem Frequenzbereich, der der Linienbreite des Lasers entspricht. Der Testlaser erfaßt in einem entsprechend schmalen Frequenzbereich ein Loch. Die durch den Pumpprozeß auf die anderen Zustände verteilte Population kann sich in ihren neuen Zuständen über einen Bereich verteilen, der der inhomogenen Linienbreite des Hyperfeinübergangs entspricht und somit breitere Antilöcher erzeugen, wenn die spektralen Positionen in den verschiedenen Übergängen nicht korreliert sind.

Da die Amplituden der Löcher und Antilöcher durch die relativen Übergangsstärken deutlich von dem Verkippungswinkel zwischen den Quantisierungsachsen des Grund- und angeregten Zustands abhängen, kann so dieser Winkel bestimmt werden. Die Abhängigkeit der Lochbrennspektren vom Winkel ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Die beste Anpassung ergibt sich für das gemessene Spektrum bei einem theoretischen Winkel von $42°$ ([37]), wie in Abbildung 2.8 gezeigt. Die berechneten Lochbrennspektren für Winkel im Bereich um $|\beta| \approx 12°$ weichen stark vom gemessenen ab; damit bestätigt auch diese Messung, daß die Z-Achse des Quadrupoltentensors im angeregten Zustands zusätzlich an der a-c-Ebene gespiegelt ist (vgl. Kapitel 1.1, [20, 22, 23]). Messungen von herkömmlichen Raman-Heterodyn Spektren des Grund- und angeregten Zustands in Abhängigkeit vom Winkel des äußeren statischen Magnetfelds relativ zu den Kristallachsen ergeben einen relativen Winkel $\beta \approx 55°$ zwischen den Hauptachsen der Quadrupoltensoren [6, 7, 20], bzw. $\beta \approx 48.8°$ [20, 21] ([20] nicht eindeutig). Eine Messung von kohärenten Raman-Beats durch Heterodyn-Nachweis mit einem frequenzverschobenen Testlaser [23] ergibt eine kleinste Abweichung von der Theorie bei $\beta \approx 42°$, wie auch die Auswertung der Lochbrennspektren dieser Arbeit. Die starke Streuung der mit unterschiedlichen Methoden ermittelten Winkel liegt vermutlich daran, daß in der Theorie die Hauptachsen des Quadrupol- und Pseudoquadrupoltensors zusammengelegt werden. Die Zeeman-Rotationsplots erfassen direkt die Lage der in der Probe vohandenen Symmetrieachsen, während bei den Messungen, die einen Winkel von ca. $42°$ ergeben, dieser indirekt über die relativen Übergangsstärken bestimmt wird.

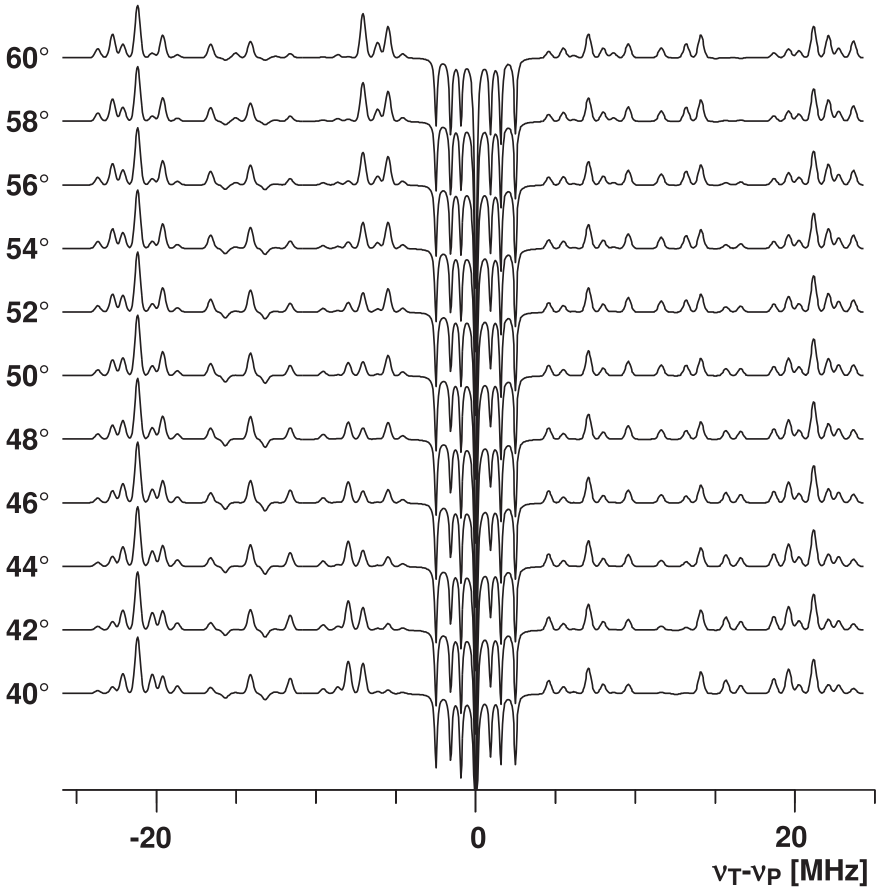

Abbildung 2.9: Modellierte Lochbrennspektren mit unterschiedlichem Verkippungswinkel β zwischen den Quantisierungsachsen des Grund- und angeregten Zustands.

Negative Antilöcher

Je nach Verkippungswinkel zeigen sich im theoretischen Spektrum auch die im Experiment beobachteten negativen Antilöcher. Diese resultieren aus den unterschiedlich starken relativen Übergangsstärken und stark asymmetrischen Relaxationsraten innerhalb des Grundzustandes. Dies erklärt Abbildung 2.10 an dem Beispiel der negativen Antilöcher bei -13.2 MHz und -15.7 MHz: Der Pumplaser ist hier resonant mit $|g; 5/2\rangle \leftrightarrow |e; 3/2\rangle$ und entleert somit den Zustand $|g; 5/2\rangle$. Die Population verteilt sich auf die Grundzustände $|1/2\rangle$ und $|3/2\rangle$, wobei die relative Übergangsstärke des Übergangs $|g; 1/2\rangle \leftrightarrow |e; 3/2\rangle$ um einen Faktor zehn größer ist als die des Übergangs $|g; 3/2\rangle \leftrightarrow |e; 3/2\rangle$. Der Großteil der Population befindet sich dadurch im Zustand $|g; 1/2\rangle$.

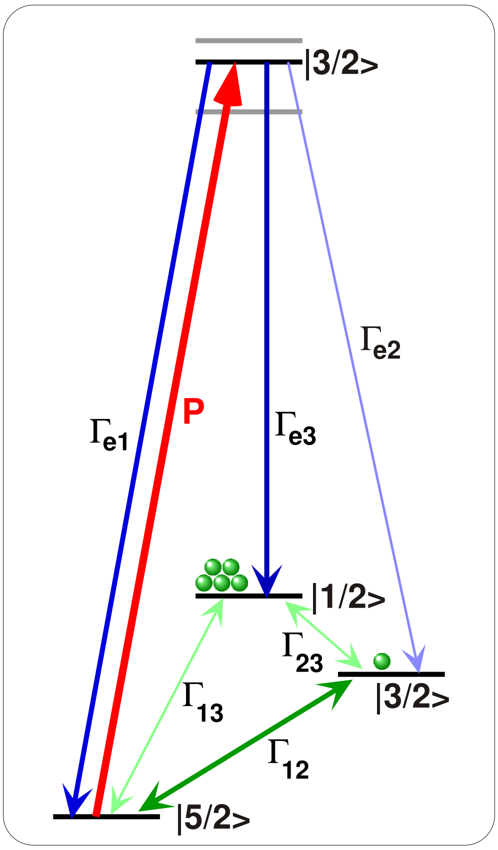

Abbildung 2.10: Negative Antilöcher entstehen durch stark unterschiedliche Relaxationsraten und relative Übergangsstärken: der Pumplaser entleert Zustand $|5/2\rangle$ und verteilt die Population hauptsächlich auf den Zustand $|1/2\rangle$, da die relative Übergangsstärke zum Zustand $|3/2\rangle$ sehr klein ist. Durch die schnellere Relaxation innerhalb des Grundzustandes von $|3/2\rangle$ nach $|5/2\rangle$ ist die Population mit Pumplaser im Zustand $|3/2\rangle$ kleiner als die im Gleichgewicht ohne Pumplaser, und der Testlaser sieht beim Treffen der dazugehörigen Übergänge ein negatives Antiloch.

Zusätzlich beeinflußt die Hyperfeinrelaxation die Populationsverteilung im Grundzustand. Im vorliegenden Fall ($T = 4$ K) ist die Rate zwischen $|5/2\rangle$ und $|3/2\rangle$ ca. doppelt so groß, wie die zwischen $|3/2\rangle$ und $|1/2\rangle$ und viermal so groß, wie die zwischen $|1/2\rangle$ und $|5/2\rangle$. Während die Zustände $|1/2\rangle$ und $|5/2\rangle$ sich kaum austauschen, verliert $|3/2\rangle$ mehr an $|5/2\rangle$ als von $|1/2\rangle$ dazukommt. Dadurch ergibt sich im Zustand $|3/2\rangle$ insgesamt weniger Population als im Gleichgewicht ohne Pumplaser und es resultieren negative Beiträge zu den Antilöchern im Spektrum, die mit diesem Grundzustand $|3/2\rangle$ verbunden sind. Für die Antilöcher bei -13.2 MHz und -15.7 MHz ist dieses der einzige Beitrag, während z.B. das Antiloch bei -14.1 MHz überwiegend durch positive Beiträge anderer Konfigurationen bestimmt ist.

2.3.3 Bestimmung der Hyperfeinrelaxationsraten

Wird beim Lochbrenn-Experiment der Pumplaser ausgeschaltet, relaxiert die Population ihrer Gleichgewichtsverteilung entgegen; die Löcher und Antilöcher verschwinden bei $t \to \infty$. Dieser Zerfall des Lochbrennspektrums kann gemessen werden, indem es zu unterschiedlichen Zeiten nach dem Ausschalten des Pumplasers aufgenommen wird. Mit der durch den stabilisierten Laser erhöhten Auflösung kann so für jedes Loch und Antiloch der zeitliche Verlauf der Amplitude gemessen werden.

Im Modell kann die Entwicklung der Populationen durch das Gleichungssystem (2.1) mit $p = 0, \rho_e = 0$ in Abhängigkeit von den Relaxationsraten Γ_{ij} berechnet werden. Unter Beachtung aller Beiträge der verschiedenen Pump- und Testlasereinstrahlungen zu jedem einzelnen Loch und Antiloch und den jeweiligen relativen Übergangsstärken des Testlasers können die Raten Γ_{ij} an die gemessenen zeitlichen Verläufe der Loch- und Antilochamplituden angepaßt werden.

Im Rahmen einer vom Autor betreuten Diplomarbeit [27] sind so die Hyperfeinrelaxationsraten in Pr^{3+}:$YAlO_3$ bei einer Temperatur von 4 K bestimmt worden. Sie betragen

$$\Gamma^{5/2\leftrightarrow 3/2} = 2.8\,\mathrm{s}^{-1}, \quad \Gamma^{5/2\leftrightarrow 1/2} = 0.9\,\mathrm{s}^{-1}, \quad \Gamma^{3/2\leftrightarrow 1/2} = 1.9\,\mathrm{s}^{-1}$$

und stimmen mit den temperaturabhängig gemessenen Raten für $T = 4$ K gut überein [28].

Die Raten wurden in [28] durch zeitabhängige Lochbrennexperimente mit gleichzeitiger Sättigung einzelner Hyperfeinübergänge durch intensive RF-Einstrahlung (siehe auch [38]) ermittelt, da es hier nicht möglich war, einzelne Löcher und Antilöcher zu trennen. Die hier beschriebene, neue Methode zur Bestimmung von Hyperfein-Relaxationsraten kommt ohne die zusätzliche Sättigung durch RF-Einstrahlung aus, welche ohnehin nicht immer möglich ist. Es kann auf eine RF-Spule um bzw. an der Probe verzichtet werden, und es wird eine mögliche Erhitzung der Probe durch die RF ausgeschlossen.

Kapitel 3

Kohärente Ramanstreuung

3.1 Einleitung

Kohärente Ramanstreuung tritt auf, wenn ein Laserstrahl resonant an einer kohärenten Superposition in einem Medium gestreut wird. Solche kohärente Superpositionszustände können durch die Wechselwirkung von kohärenter Strahlung mit dem Medium entstehen.

Das einfachste System, mit dem dieser Prozeß erklärt werden kann, ist ein Drei-Niveau-System (Abb. 3.1). Der Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ sei zum Beispiel ein Übergang zwischen zwei hyperfein-aufgespaltenen Niveaus, der durch Radiofrequenz(RF)-Einstrahlung kohärent angeregt ist. Die beiden Zustände sind mit einem elektronisch angeregten Zustand $|3\rangle$ durch optische Übergänge verbunden. Koppelt ein Laser an den Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$, transferiert er die bestehende Kohärenz von $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ in den Übergang $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$, aus welchem das dadurch kohärent gestreute Licht hervorgeht.

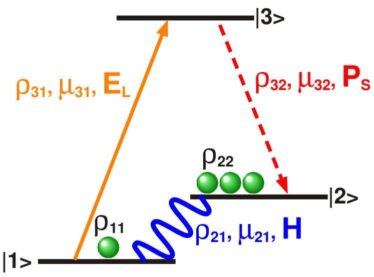

Abbildung 3.1: Drei-Niveau-System zur Veranschaulichung der kohärenten Raman-Streuung. Ein Laser wird resonant mit $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ eingestrahlt, während der Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ z.B. mit RF angeregt wird.

Das gestreute Raman-Licht und das ungestreute Licht des anregenden Lasers haben eine feste Phasenbeziehnung, die es erlaubt, die Kohärenz durch optische Heterodyndetektion nachzuweisen. Die dabei detektierte Schwebung zwischen dem gestreuten und ungestreuten Licht hat die Frequenz des ursprünglich kohärent angeregten Übergangs und ist zur Stärke des Raman-Feldes und somit zur angeregten Kohärenz proportional.

Die Streuung von Licht an einer kohärenten Anregung wurde schon 1963 von E. Garmire, F. Pandarese und C.H. Townes [39] und 1966 von J.A. Giordmaine und W. Kaiser [40] beschrieben. Kohärente Raman Beats wurden 1972 von R.L. Shoemaker und Richard G.Brewer an molekularen Gasen mit Heterodyn-Nachweis beobachtet [41, 42]. Die Anwendung der kohärenten Ramanstreuung auf die Detektion von magnetischer Resonanz wurde erstmals 1983 von J. Mlynek und N.C. Wong et al. an Pr^{3+}:LaF_3 demonstriert [43, 44]. Seither wird die Methode auf verschiedene seltene Erden und Übergangsmetalle zur Detektion von NMR/NQR [45] und ESR [46, 47], auf Gase [48, 49], sowie auf NMR- und ESR-Untersuchungen von Farbzentren [50–52] angewandt. Neben hochaufgelösten Messungen der Superhyperfeinwechselwirkung in Pr^{3+}:LaF_3 [53, 54] wurde die Methode in letzter Zeit auch für ESR-Messungen an Metalloproteinen [47] genutzt.

Kohärente Ramanstreuung ist durch den optischen Nachweis sehr viel empfindlicher als herkömmliche magnetische Resonanz und wird daher oft auf stark verdünnte Proben angewendet. Die optische Detektion ermöglicht zudem eine hohe räumliche und spektrale Selektivität: räumliche durch Fokussierung auf kleine Bereiche der Probe und spektrale durch die Wahl der optischen Frequenz und damit der optischen Übergänge der zu untersuchenden Spezies. Auch die Untersuchung von magnetischer Resonanz in elektronisch angeregten Zuständen ist möglich. Ein großer Vorteil gegenüber dem spektralen Lochbrennen ist die Unabhängigkeit der gemessenen Linienbreiten vom Laserjitter.

Die Beschreibung der Theorie dieses Kapitels beachtet auch den Kohärenztransfer der optischen Kohärenz in $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ durch die eingestrahlte Radiofrequenz. Dieser bisher vernachlässigte Beitrag zum Signal scheint bei den mit gepulstem Licht eingestrahlten Experimenten sichtbar zu werden (Kapitel 5.1.2). Es wird detailliert auf die Anteile der in den inhomogen verbreiterten Übergängen verteilten Atome eingegangen. Die Berücksichtigung dieser Beiträge zeigt später im Doppel-RF-Experiment, warum das dort zu erwartende Signal deutlich kleiner ist. Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Super-Heterodyn-Nachweis der kohärenten Ramanstreuung und die damit durchgeführten Experimente werden in den Abschnitten 3.3 und 3.4 beschrieben.

3.2 Theorie

Für die theoretische Behandlung der kohärenten Ramanstreuung wird zunächst die Anregung des Drei-Niveau-Systems (Abb. 3.1) durch eine RF und ein Laserfeld im Abschnitt 3.2.1 betrachtet. Für die mathematische Beschreibung sind die Ratengleichungen für die Populationen nicht mehr ausreichend. Die Erzeugung von Kohärenzen und der Kohärenztransfer werden durch den Dichtematrixformalismus beschrieben.

So wird die entstehende Kohärenz im Übergang $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ berechnet, und in Abschnitt 3.2.2 die Auswirkung der Beiträge der in den inhomogen verbreiterten Linien verteilten Atome berücksichtigt. Die erzeugte Kohärenz entspricht einer Polarisation, welche die Quelle des gestreuten Ramanlichtes ist. Abschnitt 3.2.3 beschreibt die Ausbreitung des gestreuten Lichtes und Abschnitt 3.2.4 den Nachweis dieses Lichts durch Heterodyn-Detektion.

3.2.1 Anregung des Systems

Die Zustände $|1\rangle$, $|2\rangle$ und $|3\rangle$ seien nicht entartet und durch drei erlaubte Übergänge verbunden. Die Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ sind hier z.B. durch Hyperfeinwechselwirkung aufgespaltene Unterzustände des Grundzustandes, während $|3\rangle$ ein elektronisch angeregter Zustand ist. Diese Konfiguration eignet sich, um das Raman-Heterodyn-Signal herzuleiten und liegt als Teil unseres Modellsystems Pr^{3+}:$YAlO_3$ häufig vor (Kapitel 1.1).

Da im Experiment nicht einzelne Atome, sondern viele Teilchen betrachtet werden, die den gleichen Bedingungen unterliegen, wird die Anregung des Systems zunächst mit Hilfe des Dichtematrixformalismus [55, 56] berechnet:

Der Hamiltonoperator $\mathcal{H}^0$ des ungestörten Systems wird durch die Energien $\hbar\omega_i$ der Zustände beschrieben:

$$\mathcal{H}^0 = \begin{pmatrix} \hbar\omega_1 & 0 & 0 \\ 0 & \hbar\omega_2 & 0 \\ 0 & 0 & \hbar\omega_3 \end{pmatrix}.$$

In den Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ wird eine Radiofrequenz (RF) $\vec{B}(t) = \vec{B}_0 \cos\omega_B t$ eingestrahlt, während ein Laser $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos\omega_E t$ den Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ anregt. Der Hamiltonoperator der Wechselwirkung dieser Felder mit dem System ist gegeben durch

$$\mathcal{H}' = -\hat{\vec{\mu}}_E \cdot \vec{E}(t) - \hat{\vec{\mu}}_B \cdot \vec{B}(t).$$

Der Laser koppelt also an das elektrische Dipolmoment $\hat{\vec{\mu}}_E$, die RF an das magnetische $\hat{\vec{\mu}}_B$ – in Matrixdarstellung jeweils

$$\hat{\mu}_E \Rightarrow \begin{pmatrix} 0 & 0 & \mu_{13} \\ 0 & 0 & 0 \\ \mu_{31} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \hat{\mu}_B \Rightarrow \begin{pmatrix} 0 & \mu_{12} & 0 \\ \mu_{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Mit den Abkürzungen (halbe Rabifrequenz) $\chi_E = \frac{1}{2\hbar} E_0 \mu_E$ und $\chi_B = \frac{1}{2\hbar} B_0 \mu_B$ ist $\mathcal{H}'$ in Matrixschreibweise:

$$\mathcal{H}' = -2\hbar\lambda \begin{pmatrix} 0 & \chi_B \cos\omega_B t & \chi_E \cos\omega_E t \\ \chi_B^* \cos\omega_B t & 0 & 0 \\ \chi_E^* \cos\omega_E t & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Beide Felder werden als Störung mit dem Störparameter λ gewichtet. Mit $\omega_{ij} = \omega_i - \omega_j$ und dem Hamiltonoperator $\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}'$ ist die Zeitabhängigkeit der Dichtematrix gegeben durch

$$\begin{aligned} \dot{\rho} &= -\frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}, \rho] \\ \Rightarrow \dot{\rho}_{ij} &= -i\omega_{ij}\rho_{ij} - \frac{i}{\hbar}\sum_k \left(\mathcal{H}'_{ik}\rho_{kj} - \rho_{ik}\mathcal{H}'_{kj}\right). \end{aligned}$$

Mit phänomenologischen Relaxationsraten Γ_i für die Relaxation der Population ρ_{ii} gegen ihren Gleichgewichtswert ρ_{ii}^0 und γ_{ij} für den Zerfall der Kohärenzen ρ_{ij} ergibt sich folgendes System von Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{11} &= 2i\lambda\cos\omega_B t(\chi_B\rho_{21} - \chi_B^*\rho_{12}) + 2i\lambda\cos\omega_E t(\chi_E\rho_{31} - \chi_E^*\rho_{13}) - \Gamma_1(\rho_{11} - \rho_{11}^0) \\ \dot{\rho}_{22} &= -2i\lambda\cos\omega_B t(\chi_B\rho_{21} - \chi_B^*\rho_{12}) - \Gamma_2(\rho_{22} - \rho_{22}^0) \\ \dot{\rho}_{33} &= -2i\lambda\cos\omega_E t(\chi_E\rho_{31} - \chi_E^*\rho_{13}) - \Gamma_3(\rho_{33} - \rho_{33}^0) \\ \dot{\rho}_{21} &= -(i\omega_{21} + \gamma_{21})\rho_{21} - 2i\lambda\chi_B^*\cos\omega_B t(\rho_{22} - \rho_{11}) - 2i\lambda\chi_E^*\cos\omega_E t\,\rho_{23} \\ \dot{\rho}_{31} &= -(i\omega_{31} + \gamma_{31})\rho_{31} - 2i\lambda\chi_E^*\cos\omega_E t(\rho_{33} - \rho_{11}) - 2i\lambda\chi_B^*\cos\omega_B t\,\rho_{32} \\ \dot{\rho}_{32} &= -(i\omega_{32} + \gamma_{32})\rho_{32} - 2i\lambda\chi_B\cos\omega_B t\,\rho_{31} + 2i\lambda\chi_E^*\cos\omega_E t\,\rho_{12}. \end{aligned}$$

Diese Betrachtung der Relaxation ist wegen fehlender Normierung nicht ganz korrekt. Dies hat aber keine Auswirkung, da in die weitere Rechnung nur die Gleichgewichtspopulationen ρ_{ii}^0 eingehen. Ihre Normierung ist ausreichend: $\sum_i \rho_{ii}^0 = 1$; durch diese Behandlung werden allerdings keine Effekte wie optisches Pumpen oder Lochbrennen berücksichtigt. Eine genauere Bestimmung der Populationsdifferenzen in Abhängigkeit von den Relaxationsraten, Feldstärken und Verstimmungen erfolgt in Kapitel 4.2

durch numerische Integration der Bewegungsgleichungen (4.1) bis (4.11) mit normierungserhaltender longitudinaler Relaxation.

Die Zeitabhängigkeit der Koeffizienten in diesem Differentialgleichungssystem kann durch eine Transformation in ein rotierendes Koordinatensystem eliminiert werden. Es wird angenommen, daß die ρ_{ij} in einen langsam variierenden Teil $\tilde{\rho}_{ij}$ und einen schnell oszillierenden Teil faktorisiert werden können. Die Frequenzen der schnellen Oszillationen entsprechen ungefähr den Energieunterschieden zwischen den Niveaus $|i\rangle$ und $|j\rangle$, und werden durch die Frequenzen der eingestrahlten Felder ausgedrückt:

$$\begin{aligned} \rho_{21} &= \tilde{\rho}_{21} e^{-i\omega_B t} \\ \rho_{31} &= \tilde{\rho}_{31} e^{-i\omega_E t} \\ \rho_{32} &= \tilde{\rho}_{32} e^{-i(\omega_E - \omega_B)t}. \end{aligned} \tag{3.1}$$

Wird diese Transformation auf das Gleichungssystem angewendet, und werden nichtresonante Terme mit den doppelten Übergangsfrequenzen vernachlässigt (rotating wave approximation), so ergibt sich folgendes Differentialgleichungssystem:

$$\dot{\rho}_{11} = i\lambda(\chi_B \tilde{\rho}_{21} - \chi_B^* \tilde{\rho}_{12}) + i\lambda(\chi_E \tilde{\rho}_{31} - \chi_E^* \tilde{\rho}_{13}) - \Gamma_1(\rho_{11} - \rho_{11}^0) \tag{3.2}$$

$$\dot{\rho}_{22} = -i\lambda(\chi_B \tilde{\rho}_{21} - \chi_B^* \tilde{\rho}_{12}) - \Gamma_2(\rho_{22} - \rho_{22}^0) \tag{3.3}$$

$$\dot{\rho}_{33} = -i\lambda(\chi_E \tilde{\rho}_{31} - \chi_E^* \tilde{\rho}_{13}) - \Gamma_3(\rho_{33} - \rho_{33}^0) \tag{3.4}$$

$$\dot{\tilde{\rho}}_{21} = (i\Delta_B - \gamma_{21})\tilde{\rho}_{21} - i\lambda\chi_B^*(\rho_{22} - \rho_{11}) - i\lambda\chi_E^* \tilde{\rho}_{23} \tag{3.5}$$

$$\dot{\tilde{\rho}}_{31} = (i\Delta_E - \gamma_{31})\tilde{\rho}_{31} - i\lambda\chi_E^*(\rho_{33} - \rho_{11}) - i\lambda\chi_B^* \tilde{\rho}_{32} \tag{3.6}$$

$$\dot{\tilde{\rho}}_{32} = [i(\Delta_E - \Delta_B) - \gamma_{32}]\tilde{\rho}_{32} - i\lambda\chi_B \tilde{\rho}_{31} + i\lambda\chi_E^* \tilde{\rho}_{12}. \tag{3.7}$$

Die Verstimmung des Laserfeldes ist mit $\Delta_E = \omega_E - \omega_{31}$ und die der Radiofrequenz mit $\Delta_B = \omega_B - \omega_{21}$ bezeichnet. Die Lösung dieses Systems wird als Potenzreihe in λ dargestellt

$$\rho_{ij} = \rho_{ij}^{(0)} + \lambda\rho_{ij}^{(1)} + \lambda^2\rho_{ij}^{(2)} + \cdots$$

und in das Differentialgleichungssystem (3.2) bis (3.7) eingesetzt. Koeffizientenvergleich der λ^n ergibt die Lösung der Störungsrechnung n-ter Ordnung. In nullter Ordnung (kein Feld) ist das ungestörte System $\rho_{ii}(t) = \rho_{ii}^0$ und $\rho_{ij}(t) = 0$ für $i \neq j$ die Lösung. In erster Ordnung zeigt sich für die stationäre Lösung kein Beitrag zu den Populationen $\rho_{ii}^{(1)} = 0$, aber Kohärenz in den angeregten Übergängen:

$$\tilde{\rho}_{21}^{(1)}(t \to \infty) = \frac{i\chi_B^*(\rho_{22}^0 - \rho_{11}^0)}{i\Delta_B - \gamma_{21}},$$

$$\tilde{\rho}_{31}^{(1)}(t \to \infty) = \frac{i\chi_E^*(\rho_{33}^0 - \rho_{11}^0)}{i\Delta_E - \gamma_{31}}.$$

Hier ist noch $\tilde{\rho}_{32}^{(1)} = 0$, während in zweiter Ordnung ein Beitrag auftritt: mit

$$\dot{\tilde{\rho}}_{32}^{(2)} = [i(\Delta_E - \Delta_B) - \gamma_{32}]\tilde{\rho}_{32}^{(2)} - i\chi_B\tilde{\rho}_{31}^{(1)} + i\chi_E^*\tilde{\rho}_{12}^{(1)} \tag{3.8}$$

ergibt sich für den stationären Fall

$$\tilde{\rho}_{32}^{(2)}(t \to \infty) = - \frac{\chi_B\chi_E^*(\rho_{22}^0 - \rho_{11}^0)}{(-i\Delta_B - \gamma_{21})[i(\Delta_E - \Delta_B) - \gamma_{32}]} \tag{3.9}$$

$$- \frac{\chi_B\chi_E^*(\rho_{33}^0 - \rho_{11}^0)}{(i\Delta_E - \gamma_{31})[i(\Delta_E - \Delta_B) - \gamma_{32}]}. \tag{3.10}$$

Die beiden letzten Terme in (3.8) beschreiben jeweils einen Kohärenztransfer, der im stationären Fall die beiden Terme (3.9) und (3.10) ergibt: Die durch die eingestrahlten Felder E und B erzeugten Kohärenzen werden durch das jeweils andere Feld in den Übergang $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ transferiert.

Häufig tritt der Term (3.10) in der theoretischen Beschreibung der kohärenten Ramanstreuung nicht auf, da in der Herleitung berechnet wird, wie eine schon vorhandene Kohärenz im Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ durch den an der Kohärenz gestreuten Laser nachgewiesen wird. Bei der obigen Rechnung wird die eingestrahlte Radiofrequenz berücksichtigt, wodurch auch die durch den Laser erzeugte Kohärenz im Übergang $|3\rangle \leftrightarrow |1\rangle$ in den Übergang $|3\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ transferiert wird ($\to$ Term (3.10)). Prinzipiell kann die Kohärenz zum Beispiel durch RF-Pulse oder bichromatische Anregung [23, 57, 58] erzeugt worden sein. Es wird dann während der Detektion keine RF mehr eingestrahlt.

Der erste Term (3.9) ist proportional zur Populationsdifferenz im Grundzustand und stärker von der RF-Verstimmung abhängig, während der zweite (3.10) stärker von der Laser-Verstimmung beeinflußt wird und zur Populationsdifferenz zwischen Grundzustand $|1\rangle$ und angeregtem Zustand proportional ist. Laut Wong et al. [44] ist der Beitrag des Terms (3.10) bei stark inhomogen verbreiterten optischen Übergängen nach Mittelung über die inhomogene optische Linienbreite gegenüber dem ersten vernachlässigbar. Dies wurde im Rahmen der weiteren Berechnung der Signalbeiträge numerisch näher untersucht (Kapitel 3.2.2). Ohne Mittelung über die inhomogen verbreiterten Übergänge ist die Linienform jeweils bestimmt durch die beiden Resonanzterme im Nenner mit unterschiedlichen γ_{ij}. Abbildung 3.2 zeigt (3.9) und (3.10) exemplarisch für $\gamma_{32} = 2 \cdot 10^4\,\mathrm{s}^{-1}$, $\gamma_{21} = 1 \cdot 10^4\,\mathrm{s}^{-1}$, $\Delta_E = 0$ und Populationsdifferenzen $(\rho_{22} - \rho_{11}) = (\rho_{33} - \rho_{11}) = 1/3$. Die Kohärenz aus Term 3.9 beträgt für die betrachtete Atomgruppe bei

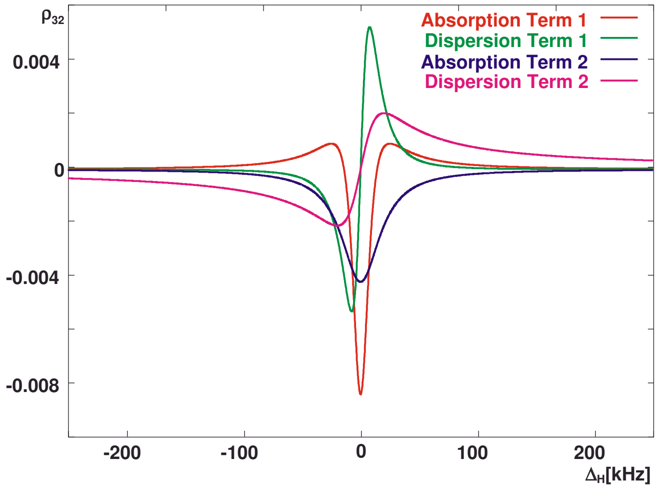

Abbildung 3.2: Darstellung der komplexen Anteile von Term 1 (3.9) und Term 2 (3.10) der erzeugten Kohärenz in Abhängigkeit von der RF-Verstimmung Δ_B. (3.9) ist rot bzw. grün und (3.10) blau bzw. pink gezeichnet.

Vernachlässigung von Sättigungseffekten mit $2|\chi_B| = 4\,\mathrm{kHz}$, $2|\chi_E| = 5\,\mathrm{kHz}$ maximal

$$|\rho_{32}(t \to \infty, \Delta_B = \Delta_E = 0)| = \left| \frac{\chi_B \chi_E^* (\rho_{22}^0 - \rho_{11}^0)}{\gamma_{21}\gamma_{31}} \right| \approx 8 \cdot 10^{-3}.$$

Term 3.10 ist bei den gegebenen Parametern halb so groß und deutlich breiter.

3.2.2 Integration über inhomogen verbreiterte Übergänge

Sowohl der RF- als auch der optische Übergang sind inhomogen verbreitert (vgl. Kapitel 2); es muß also über die Beiträge der in der inhomogenen Linie verteilten Atomgruppen mit unterschiedlichen Verstimmungen gemittelt werden. Die Beiträge verschiedener RF-Verstimmung werden mit einer Gaußverteilung um die Mitte der Resonanz mit der Breite der inhomogenen Linie gewichtet und in Abhängigkeit von der Verstimmung der eingestrahlten RF zur Resonanzfrequenz berechnet und integriert.

Ähnlich wird bei der Mittlung der Beiträge der über die optische inhomogene Linienbreite verteilten Atome vorgegangen. Die inhomogene Linienbreite beträgt hier etwa $5\,\mathrm{GHz}$, die homogene ca. $5\,\mathrm{kHz}$. Da die berechnete Signalgröße für große Verstimmungen rasch abnimmt, liegen die relevanten Beiträge im Bereich $\pm 10\,\mathrm{MHz}$ um die Laserfrequenz, und es muß nicht über die gesamte inhomogene Linie integriert werden. Das berechnete Integral lautet

$$\bar{\rho}(\bar{\Delta}_B) = \frac{1}{2\pi\sigma_B\sigma_E} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(\Delta_B, \Delta_E) e^{-\frac{(\bar{\Delta}_B + \Delta_B)^2}{2\sigma_B^2}} e^{-\frac{\Delta_E^2}{2\sigma_E^2}} \, d\Delta_E \, d\Delta_B$$

mit den Verstimmungen Δ_E und Δ_B relativ zu den jeweiligen homogenen Linien, und $\bar{\Delta}_B$ der Verstimmung der eingestrahlten RF relativ zur Mitte des inhomogenen RF-Übergangs. Die Parameter σ sind zur jeweiligen inhomogenen Linienbreite $\Delta\nu$ (FWHM) proportional: $\sigma = \frac{\Delta\nu}{2\sqrt{2\ln 2}}$.

Populationsdifferenzen

Die unterschiedlichen Verstimmungen bestimmen die Populationsdifferenzen $\rho_{ii} - \rho_{jj}$. Um diese Abhängigkeit zu berücksichtigen, werden die Differentialgleichungen (4.1)-(4.11), die im Prinzip Gleichungen (3.2)-(3.7) enthalten, numerisch jeweils bei verschiedenen Verstimmungen Δ_B für unterschiedliche Δ_E bis in den stationären Zustand integriert. Bei den gewählten Raten ist dieser nach 5 s sicher erreicht. Die im stationären Zustand erreichten Populationsdifferenzen zeigen jeweils eine Lorentz-förmige Abhängigkeit von beiden Verstimmungen Δ_E und Δ_B. Somit ist es möglich, die Abhängigkeit der Populationsdifferenzen von den Verstimmungen zu parametrisieren und bei der Integration über die inhomogen verbreiterten Linien zu berücksichtigen.

Bei der Berechnung der Populationsdifferenzen werden typische Relaxationsraten und Rabifrequenzen verwendet. Die transversalen Relaxationsraten innerhalb des Grund- und angeregten Zustandes betragen $\gamma_{\text{hf}} = 1 \cdot 10^4\,\text{s}^{-1}$, die optischen transversalen $\gamma_{\text{opt}} = 2 \cdot 10^4\,\text{s}^{-1}$, die Hyperfein- und optischen longitudinalen Relaxationsraten ergeben sich durch das jeweilige T_1 zu $\Gamma_{\text{hf}} = 0.5555\,\text{s}^{-1}$ und $\Gamma_{\text{opt}} = 5555\,\text{s}^{-1}$, und die Rabifrequenzen sind $2|\chi_E| = 5$ kHz und $2|\chi_B| = 44$ Hz. $|\chi_B|$ wird hier so klein gewählt, da die Radiofrequenz im typischen Experiment über das Spektrum verfahren wird, und somit die meiste Zeit nicht mit den einzelnen Übergängen, die im Vergleich zur Scanbreite schmal sind, resonant ist. Die so ermittelte Abhängigkeit der Populationsdifferenzen $\rho_{22} - \rho_{11}$ und $\rho_{33} - \rho_{11}$ sind in Abbildung 3.3 dargestellt. $\rho_{22} - \rho_{11}$ ist bei großen optischen Verstimmungen ungefähr null, bei $\Delta_E = 0$ maximal (etwa 0.5); d.h. Zustand $|1\rangle$ ist bei resonanter Einstrahlung nahezu vollständig entleert, während ein nichtresonanter Laser die Population bei ihrem Gleichgewichtswert beläßt. $\rho_{33} - \rho_{11}$ ist insgesamt negativ und verläuft von $-\frac{1}{3}$ bei großen optischen Verstimmungen zu fast null bei $\Delta_E = 0$. Die Population im angeregten Zustand ist durch dessen kurze Lebensdauer sehr gering. Bei offresonanter Laser-Einstrahlung ist die Population gleichmäßig über die Grundzustände verteilt und führt zu einer Populationsdifferenz von $-\frac{1}{3}$, die bei resonanter Einstrahlung durch die Entleerung des Zustands $|1\rangle$ gegen Null geht. Die berechnete Brei-

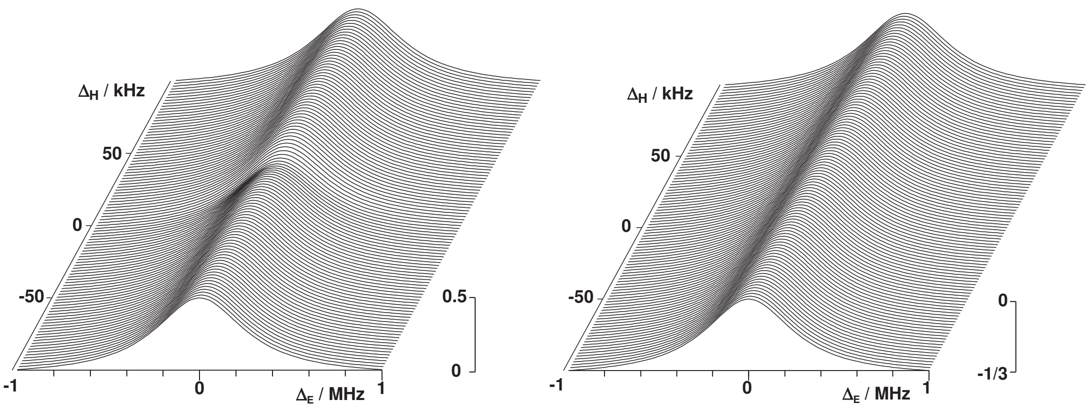

Abbildung 3.3: Abhängigkeit der Populationsdifferenzen $\rho_{22} - \rho_{11}$ (links) und $\rho_{33} - \rho_{11}$ (rechts) von den Verstimmungen Δ_E (horizontal) und Δ_B.

te der Abhängigkeit von der optische Verstimmung schwankt zwischen 280 und $315\,$kHz und beträgt im Mittel etwa $300\,$kHz. Diese Schwankungen wurden bei der Parametrisierung vernachlässigt. Die Abhängigkeit von der RF-Verstimmung zeigt für $\rho_{22} - \rho_{11}$ einen Einbruch um die Resonanz $\Delta_B = 0$, da die RF bei resonanter Einstrahlung die Populationen zu egalisieren versucht. Die Stärke des Einbruchs ist von der RF-Leistung abhängig. Wird z.B. die RF mit einer Rabifrequenz von $2|\chi_B| = 2\,$kHz nicht verfahren und stattdessen resonant eingestrahlt, sinkt die Populationsdifferenz bei $\Delta_B = 0$ auf $\rho_{22} - \rho_{11} = 2 \cdot 10^{-3}$. Resonante RF-Einstrahlung führt zu einem vergrößerten Betrag der Populationsdifferenz $\rho_{33} - \rho_{11}$ durch eine ansteigende Population in $|1\rangle$. Dieser Effekt ist bei den gewählten Raten allerdings so klein, daß er in Abbildung 3.3 rechts nicht zu erkennen ist. Die Breite der Abhängigkeit von der RF-Verstimmung ist bei allen optischen Verstimmungen etwa $10.7\,$kHz.

(3.9) und (3.10) beschreiben den Anteil der Kohärenz einer Atomgruppe mit festen Verstimmungen. Durch die Integration über die normierte inhomogene Hyperfein-Linie wird der normierte Anteil der Kohärenz der Atomgruppen betrachtet, die zwar über den inhomogenen HF-Übergang verteilt sind, aber relativ zum Laser eine feste Verstimmung besitzen. Die Kohärenz wird dadurch kleiner und breiter, wie in Abbildung 3.4 zu sehen ist. Die inhomogene Linienbreite des Hyperfein-Übergangs ist etwa $60\,$kHz. Mit den hier berücksichtigten berechneten Populationsdifferenzen (statt $\frac{1}{3}$, s.o.) ist der errechnete Betrag der Kohärenz vor der Mittelung maximal etwa $1 \cdot 10^{-2}$, danach $2 \cdot 10^{-3}$. Die Anteile aus Term (3.10) sind dagegen wegen der in der Nähe der Resonanz viel kleineren Populations-

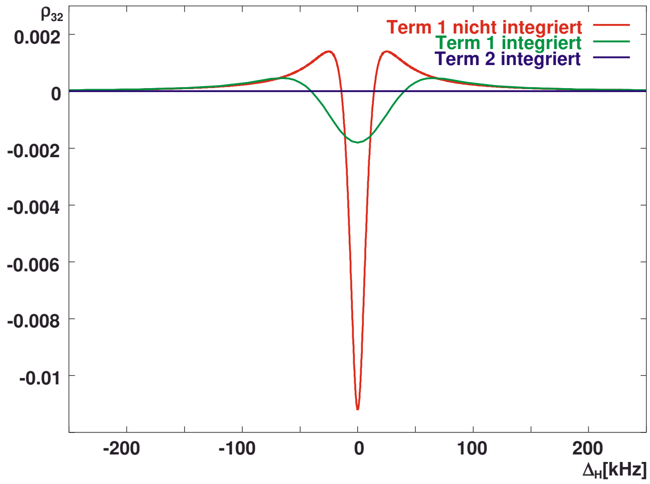

Abbildung 3.4: Darstellung des absorptiven Anteils von (3.9) vor (rot) und nach (grün) Integration über die Beiträge des inhomogenen RF-Übergangs. Der Anteil von Term (3.10) ist dagegen durch die kleine berechnete Populationsdifferenz vernachlässigbar (blau).

differenz $\rho_{33} - \rho_{11}$ vernachlässigbar.

Bei der Integration über die inhomogene optische Linie wird dann der Anteil der Kohärenz auf alle im Laserstrahl befindlichen Pr-Ionen normiert. Insbesondere durch die Integration über die inhomogene optische Linienbreite wird die Kohärenz deutlich kleiner. Das liegt vor allem an dem großen Verhältnis zwischen optischer inhomogener zu homogener Linienbreite, aber auch daran, daß Anteile mit größerer Laserverstimmung teilweise ein anderes Vorzeichen besitzen als Anteile mit kleiner Verstimmung. Zur Verdeutlichung zeigt Abbildung 3.5 den absorptiven Anteil von Term (3.9) in Abhängigkeit von der eingestrahlten RF-Frequenz für verschiedene optische Verstimmungen Δ_E. Jede der gezeigten Funktionen ist bereits über den inhomogen verbreiterten RF-Übergang integriert. Die Verstimmungen unterscheiden sich jeweils um $100\,$kHz.

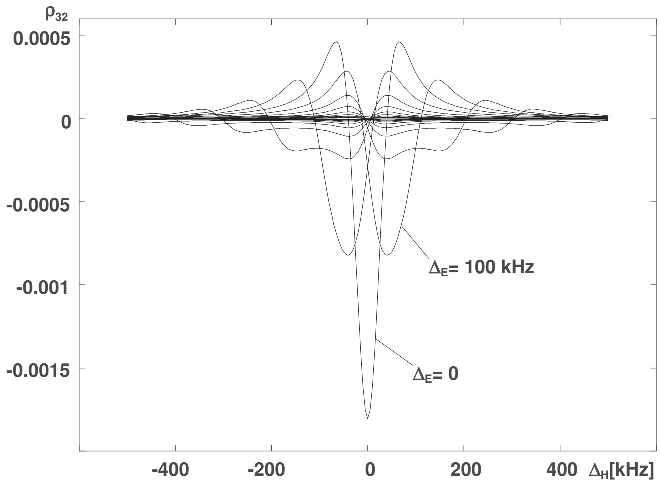

Abbildung 3.5: Darstellung der erzeugten Kohärenz in Abhängigkeit von der RF-Verstimmung Δ_B für unterschiedliche Laserverstimmungen Δ_E. Die Funktionen sind jeweils über die inhomogene RF-Linie gemittelt.

Die resultierende Linienform, also die Abhängigkeit der Kohärenz von der eingestrahlten RF-Frequenz unter Berücksichtigung aller inhomogenen Verbreiterungen und berechneten Populationsdifferenzen, ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Die Parameter entsprechen den oben genannten; die RF-Rabifrequenz für die Bestimmung der Amplitude ist 4 kHz, die für die Bestimmung der Populationsdifferenzen wegen des Verfahrens der RF nur 44 Hz.

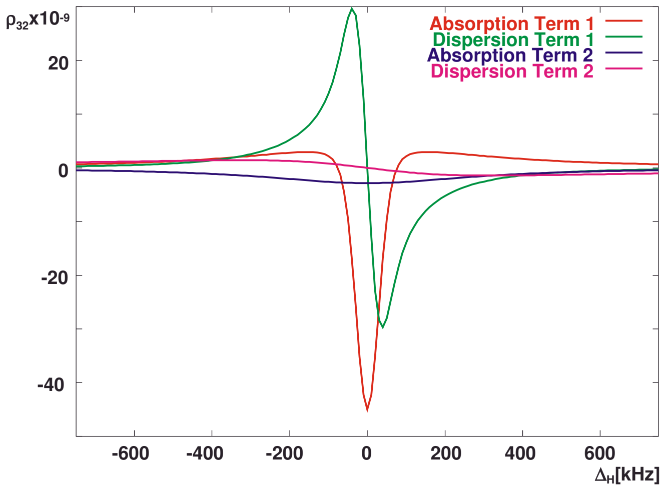

Abbildung 3.6: Darstellung der Anteile an der erzeugten Kohärenz in Abhängigkeit von der RF-Verstimmung nach Integration über die inhomogen verbreiterten Übergänge. Der Realteil von (3.9) ist rot, der Imaginärteil grün gezeichnet. (3.10) ist dagegen deutlich kleiner und breiter (blau/pink).

Damit ergibt sich eine Kohärenz von etwa $5 \cdot 10^{-8}$ (ohne Sättigung), die durch die Integration über alle Beiträge aus den inhomogenen Linien auf alle Pr^{3+}-Ionen im Laserstrahl normiert ist. Die Linienbreite entspricht ungefähr der inhomogenen Breite des Hyperfeinübergangs, und die Linienform zeigt nur noch schwache "Überschwinger". Die Beiträge aus Term (3.10) zur Kohärenz sind kleiner und haben eine größere Linienbreite. Die Größe der Beiträge zur Kohärenz hängt stark ab von den eingestrahlten RF- und Lichtleistungen und damit von den Populationsdifferenzen. Insbesondere ein gepulstes Einstrahlen der Felder ergibt eine andere Populationsverteilung. Durch Schalten des Lasers entsteht eine größere Populationsdifferenz $\rho_{33} - \rho_{11}$, durch die der Term (3.10) sichtbar zum Signal beizutragen scheint (vgl. Kapitel 5).

Die berechnete Kohärenz $\tilde{\rho}_{32}$ entspricht einer Polarisation, die im Laborsystem mit der Frequenz $\omega_\mathrm{S} = \omega_\mathrm{E} - \omega_\mathrm{B}$ oszilliert (Teilchendichte N):

$$\begin{aligned} P_\mathrm{S} &= N \mathrm{Tr}\left[\hat{\rho}\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{23} \\ 0 & \mu_{32} & 0 \end{pmatrix}\right] \\ &= N\mu_{23}\tilde{\rho}_{32}e^{-i(\omega_E-\omega_B)t} + \text{c.c.} \\ &= \tilde{P}_\mathrm{S}e^{-i\omega_\mathrm{S}t} + \text{c.c.}. \end{aligned} \tag{3.11}$$

Sie ist die Quelle des Raman-gestreuten Lichtes, welches im vorliegenden Fall eine geringere Frequenz als das ungestreute Licht besitzt. Es handelt sich also um einen Stokes-Prozeß (Index S). $\mu_{23} = \mu_{32}^*$ beschreiben das zum Übergang $|3\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ gehörende Dipolmoment.

3.2.3 Ausbreitung des Ramanlichtes

Ramanstreuung ist ein nichtlinearer Prozeß. Die beiden eingestrahlten Felder $\vec{E}$ und $\vec{B}$ erzeugen eine Polarisation, die im Falle des Stokes-Prozesses mit der Differenzfrequenz $\omega_\mathrm{S} = \omega_E - \omega_B$ oszilliert. Für die Beschreibung der Ausbreitung des gestreuten Lichtes geht die erzeugte nichtlineare Polarisation P_S als Quellterm in die Maxwell-Gleichungen ein. Mit den Annahmen, daß die Probe nichtleitend ($\vec{j} = 0$), nichtmagnetisch ($\mu = 1$) und ungeladen ($\rho_\mathrm{el} = 0$) ist, folgt die Wellengleichung für die Komponente mit der Frequenz ω_S:

$$-\nabla \times \nabla \times \vec{E}_\mathrm{S} + \frac{\epsilon}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\vec{E}_\mathrm{S} = -\mu_0\frac{\partial^2}{\partial t^2}\vec{P}_\mathrm{S}. \tag{3.12}$$

Der lineare Anteil der Polarisation wird durch die Dielektrizitätszahl ϵ berücksichtigt.

Mit P_S aus Gleichung (3.11) und dem Ansatz einer transversalen ebenen Welle, die sich in z-Richtung ausbreitet

$$\vec{E}_\mathrm{S} = \vec{\tilde{E}}_\mathrm{S}(z)e^{-i(k_\mathrm{S}z+\omega_\mathrm{S}t)} + \text{c.c.}$$

folgt mit $k^2 = \epsilon\omega^2/c^2$ und Phasenanpassung der anregenden Wellen E_0 und B_0 mit E_S

$$-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}z^2}\tilde{E}_\mathrm{S} - 2ik_\mathrm{S}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}z}\tilde{E}_\mathrm{S} = \mu_0\omega_\mathrm{S}^2\tilde{P}_\mathrm{S} \tag{3.13}$$

Wenn der nichtlineare Effekt in der Probe schwach ist, und somit das anregende Licht kaum abgeschwächt wird, steigt die Amplitude des gestreuten

Lichtes beim Weg durch die Probe linear an. Der erste Term in (3.13) ist dann vernachlässigbar (slowly-varying-amplitude approximation), und es ergibt sich durch Integration über die Probenlänge L

$$\tilde{E}_{\mathrm{S}} = \frac{i\omega_{\mathrm{S}}^2 \mu_0 L}{2k_{\mathrm{S}}} \tilde{P}_{\mathrm{S}}. \tag{3.14}$$

In inhomogen verbreiterten Systemen ist die optische Übergangsfrequenz einer Verteilung unterworfen, da alle Atome leicht unterschiedliche Umgebungen fühlen. Ist die Verbreiterung größer als z.B. hier die Aufspaltung im Grundzustand, so regt das Feld E_{L} in einer Gruppe von Atomen den Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ an, während es in einer anderen Gruppe resonant mit $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ ist. Im zweiten Fall hat das gestreute Ramanlicht eine höhere Frequenz, ist also anti-Stokes verschoben und wird durch eine im Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ entstehende Kohärenz erzeugt. Die entsprechende Kohärenz berechnet sich wie oben zu

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{31}^{(2)}(t \to \infty) = & + \frac{\chi_B^* \chi_E^* (\rho_{22}^0 - \rho_{11}^0)}{(i\Delta_B - \gamma_{21})[i(\Delta_E + \Delta_B) - \gamma_{31}]} \\ & - \frac{\chi_B^* \chi_E^* (\rho_{33}^0 - \rho_{22}^0)}{(i\Delta_E - \gamma_{32})[i(\Delta_E + \Delta_B) - \gamma_{31}]} \end{aligned} \tag{3.15}$$

und entspricht der Polarisation

$$\begin{aligned} P_{\mathrm{aS}} &= N\mu_{13}\tilde{\rho}_{31} e^{-i(\omega_E + \omega_B)t} + \mathrm{c.c.} \\ &= \tilde{P}_{\mathrm{aS}} e^{-i\omega_{\mathrm{aS}} t} + \mathrm{c.c.}, \end{aligned} \tag{3.16}$$

die das gestreute Feld erzeugt:

$$\tilde{E}_{\mathrm{aS}} = \frac{i\omega_{\mathrm{aS}}^2 \mu_0 L}{2k_{\mathrm{aS}}} \tilde{P}_{\mathrm{aS}}. \tag{3.17}$$

Die Linienform dieses anti-Stokes Prozesses entspricht der des Stokes Prozesses (Abb. 3.6), nur hat der Realteil der Kohärenz ohne Berücksichtigung der χ ein umgekehrtes Vorzeichen, der Imaginärteil das gleiche.

3.2.4 Heterodyn-Nachweis

Hinter der Probe fallen das Stokes- und anti-Stokes-gestreute Licht zusammen mit dem ungestreuten auf die Photodiode. Das ungestreute Laserlicht hat die Frequenz ω_{L}, das Stokes-gestreute Licht die Frequenz $\omega_{\mathrm{L}} - \omega_{\mathrm{RF}}$ und das anti-Stokes-gestreute $\omega_{\mathrm{L}} + \omega_{\mathrm{RF}}$. Das Gesamtfeld ist demnach

$$E_{\mathrm{tot}} = \tilde{E}_{\mathrm{L}} e^{i\omega_{\mathrm{L}} t} + \tilde{E}_{\mathrm{S}} e^{i(\omega_{\mathrm{L}} - \omega_{\mathrm{RF}})t} + \tilde{E}_{\mathrm{aS}} e^{i(\omega_{\mathrm{L}} + \omega_{\mathrm{RF}})t} + \mathrm{c.c.}. \tag{3.18}$$

Der Photostrom der Diode ist proportional zur einfallenden Lichtintensität und somit zum Quadrat der Lichtamplitude. Das Signal $S(t)$ ist also gegeben durch

$$\begin{aligned} S(t) &= \alpha E_{\mathrm{tot}}^2 \\ &= \alpha \left[\tilde{E}_{\mathrm{L}} \tilde{E}_{\mathrm{L}}^* + \tilde{E}_{\mathrm{S}} \tilde{E}_{\mathrm{S}}^* + \tilde{E}_{\mathrm{as}} \tilde{E}_{\mathrm{as}}^* \right. && (3.19) \\ &+ \left. \tilde{E}_{\mathrm{S}} \tilde{E}_{\mathrm{L}}^* e^{-i\omega_{\mathrm{RF}} t} + \tilde{E}_{\mathrm{as}} \tilde{E}_{\mathrm{L}}^* e^{i\omega_{\mathrm{RF}} t} + \tilde{E}_{\mathrm{as}} \tilde{E}_{\mathrm{S}}^* e^{i2\omega_{\mathrm{RF}} t} + \mathrm{c.c.} \right]. && (3.20) \end{aligned}$$

α beschreibt die Photo-Empfindlichkeit und die Verstärkung des Photodetektors.

Der Anteil (3.19) resultiert aus der konstanten Intensität des Lichtes auf dem Detektor. Der wesentliche Anteil entsteht durch das ungestreute Laserlicht. (3.20) enthält die Schwebungen zwischen Stokes- bzw. anti-Stokes und ungestreutem Licht in den beiden ersten Termen. Dieses eigentliche Schwebungssignal oszilliert mit der Frequenz der eingestrahlten RF und kann somit durch Demodulation mit der RF phasenempfindlich nachgewiesen werden. Dagegen ist das Schwebungssignal mit der Frequenz $2\omega_{\mathrm{RF}}$ zwischen Stokes und anti-Stokes-Anteil (letzter Term (3.20)) vernachlässigbar, da die Amplitude der Seitenbänder sehr viel kleiner ist als die des ungestreuten Laserlichts.

Die wichtigsten Proportionalitäten des meßbaren Schwebungssignals S_{S} zum Beispiel für den Stokes-Prozeß sind somit gegeben durch (3.9), (3.11), (3.14) und (3.20):

$$S_{\mathrm{S}}(t) \propto |E_{\mathrm{L}}|^2 B \mu_{12} \mu_{31} \mu_{23} (\rho_{22} - \rho_{11}) \tag{3.21}$$

Die Proportionalität zum Produkt $\mu_{12}\mu_{31}\mu_{23}$ der drei Übergangsmatrixelemente ist ein wichtiger Unterschied zur bei anderen Experimenten häufig beobachteten Proportionalität zum Quadrat eines Matrixelementes, und die Ursache vieler Interferenzerscheinungen.

Site- und Zeeman-Interferenz

Die auffälligste Interferenz im untersuchten und ähnlichen Systemen resultiert in einem verschwindend geringen Signal ohne externes statisches Magnetfeld. Je nach Einstrahlrichtung der Radiofrequenz und des Lasers löschen sich entweder Beiträge unterschiedlicher Einbaulagen (Site-Interferenz, [6, 59, 60]) oder verschiedene aufeinanderfallende Übergänge einer Einbaulage (Zeeman-Interferenz [6, 61, 62]) aus.

Interferenz unterschiedlicher Streupfade

Auch in einem nicht verschwindenden statischen Magnetfeld interferieren mehrere Signalbeiträge. Im betrachteten System Pr^{3+}:$YAlO_3$ trifft ein Laser durch den inhomogen verbreiterten optischen Übergang in verschiedenen Atomgruppen Übergänge, die unterschiedliche angeregte Zustände einbeziehen. Abbildung 3.7 veranschaulicht die verschiedenen Streupfade für Stokes (links) und anti-Stokes-Prozesse (rechts). Es sind vereinfachend nur drei Grund- und angeregte Zustände dargestellt.

Da die verschiedenen Streupfade alle angeregten Zustände enthalten, die zusammen ein vollständiges Basissytem darstellen, kommt es zu einer vollständigen Auslöschung des Signals, wenn für alle Streupfade die Populationsdifferenz $\rho_{22} - \rho_{11}$ identisch ist [63]:

Unter der Annahme, daß der elektronische Anteil $|\Psi\rangle$ und der nukleare $|\chi\rangle$ des elektronischen Grundzustandes $|g\rangle = |\Psi_g\rangle\,|\chi_g\rangle$ und elektronisch angeregten Zustandes $|e\rangle = |\Psi_e\rangle\,|\chi_e\rangle$ näherungsweise getrennt werden können, läßt sich das Übergangsmatrixelement eines optischen Übergangs fak-

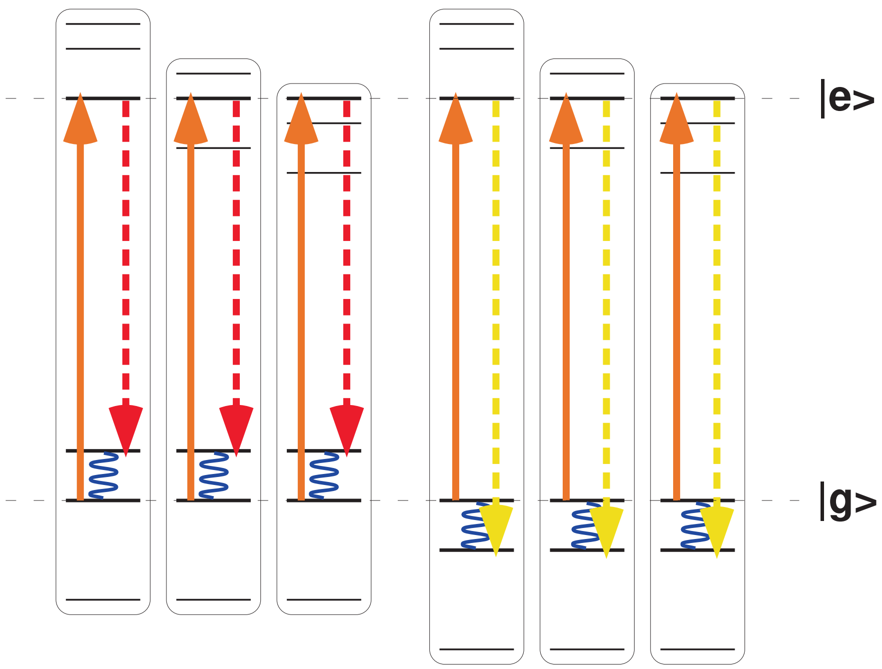

Abbildung 3.7: Darstellung der Streupfade im vereinfachten System mit je drei Grund- und angeregten Zuständen, die zum kohärenten Ramansignal beitragen. Der anregende Laser ist jeweils orange, das Stokes-gestreute Licht rot und das anti-Stokes-gestreute Licht gelb dargestellt.

torisieren:

$$\begin{aligned}\mu_{ge} = \langle g\,|\mu\cdot E|\,e\rangle &\approx \langle\Psi_g\,|\mu\cdot E|\,\Psi_e\rangle\,\langle\chi_g|\chi_e\rangle\\ &= \mu_{\text{opt}}\,\langle\chi_g|\chi_e\rangle\,.\end{aligned}$$

Der elektronische Dipoloperator wirkt nur auf den elektronischen Teil der Wellenfunktion und ist für alle betrachteten optischen Übergänge gleich. Nur durch das Überlappintegral $\langle\chi_g|\chi_e\rangle$ unterscheiden sich die verschiedenen Matrixelemente.

Mit einem statischen Magnetfeld bestehen der elektronische Grund- und angeregte Zustand aus jeweils sechs Unterzuständen, die sich durch den Kernspin unterscheiden (siehe Kapitel 1.1). Das Signal durch Stokes-gestreutes Licht S_{S} besteht dadurch z.B. aus sechs Anteilen für die sechs verschiedenen angeregten Zustände e:

$$\begin{aligned}S_{\text{S}} &\propto \sum_e(\rho_{22}-\rho_{11})\mu_{12}\mu_{2e}\mu_{e1}\\ &\approx \Delta\rho\mu_{12}|\mu_{\text{opt}}|^2\sum_e\langle\chi_2|\chi_e\rangle\,\langle\chi_e|\chi_1\rangle\end{aligned}$$

Da die Zustände χ_e Eigenzustände des Kern-Quadrupol-Hamiltonoperators im angeregten Zustand sind und eine vollständige Basis darstellen, ergibt die Summation über alle Zustände

$$\sum_e|\chi_e\rangle\,\langle\chi_e| = \mathbb{1}$$

die Einheitsmatrix und das Signal damit wegen $\langle\chi_2|\chi_1\rangle = 0$

$$S \propto \mu_{12}|\mu_{\text{opt}}|^2\Delta\rho\,\langle\chi_2|\chi_1\rangle = 0.$$

In Abbildung 3.7 würden sich die drei links abgebildeten Stokes-Prozesse auslöschen; ebenso die drei rechts abgebildeten anti-Stokes-Prozesse. Im allgemeinen unterscheiden sich für die interferierenden Atomgruppen die relativen Übergangsstärken (siehe Kap. 1.1) und somit auch die Populationsdifferenzen, die durch die Lasereinstrahlung entstehen. Die Auslöschung ist nicht vollständig.

Das Signal des herkömmlichen kohärenten Ramanexperimentes setzt sich in der verwendeten Probe mit je sechs Grund- und angeregten Zuständen aus insgesamt 12 Beiträgen zusammen, die jeweils von der Populationsdifferenz $\rho_{22}-\rho_{11}$ und dem Tripelprodukt der Übergangsmatrixelemente bestimmt werden. Eine Hälfte der Beiträge ist Stokes- die andere anti-Stokes-gestreut, und jeder Anteil ergibt hinter der Photodiode ein Schwebungssignal bei der eingestrahlten Radiofrequenz.

3.3 Super-Heterodyn-Nachweis

Beim Heterodyn-Nachweis werden die Stokes- und anti-Stokes-Anteile des Signals gleichzeitig gemessen und können nicht getrennt werden, da sie auf dem Detektor die gleiche Schwebungsfrequenz erzeugen. Je nach Amplitude und Phase der Seitenbänder (gestreutes Licht) relativ zum ungestreuten Träger ist die Modulationsart des Gesamtsignals (3.19)-(3.20) gegeben. Abbildung 3.8 veranschaulicht diesen Zusammenhang. Dargestellt

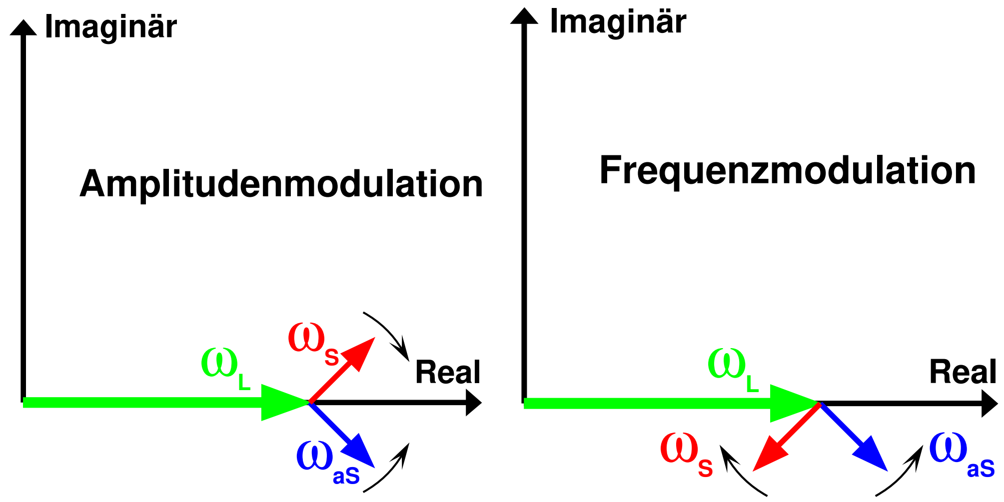

Abbildung 3.8: Zur Verdeutlichung der Auswirkung der Amplitude und Phase der Seitenbänder auf die Modulation des Lichtes (links Amplitudenmodulation, rechts Frequenzmodulation). Das Koordinatensystem dreht sich mit der Frequenz des Trägers ω_L.

ist eine Komponente des Lichtes hinter der Probe. Das komplexe Koordinatensystem rotiert mit der Frequenz des Trägers, so daß dieser im Koordinatensystem ortsfest ist und z.B. auf der reellen Achse liegt. Besitzen die Seitenbänder die gleiche Amplitude und entgegengesetzte Phase relativ zu diesem Träger, so handelt es sich um amplitudenmoduliertes Licht (Abbildung 3.8 links), ändert sich das Vorzeichen eines Seitenbandes (in Abbildung 3.8 rechts die Stokes Komponente), so ist das Licht frequenzmoduliert. Im herkömmlichen Raman-Heterodyn-Experiment trifft das modulierte Licht auf einen Photodetektor, der nur die Amplitudenmodulation nachweisen kann, Frequenzmodulation nicht. So können auch Stokes- und anti-Stokes-Anteile destruktiv interferieren. Um auch in diesem Fall ein kohärentes Raman-Signal messen zu können und um Stokes- und anti-Stokes-Anteile des Signals trennen zu können, ist im Rahmen dieser Arbeit die Super-Heterodyn-Detektion entwickelt worden.

Im Experiment sind Amplitude und Phase der Seitenbänder abhängig vom Tripelprodukt der Übergangsmatrixelemente $\mu_{21}\mu_{13}\mu_{32}$ und von der Populationsdifferenz im Grundzustand $\rho_{22} - \rho_{11}$ für den Stokes und anti-Stokes-Prozeß.

Aus Abbildung 3.8 wird auch deutlich, daß eine von der Phase der Seitenbänder unabhängige Drehung der Phase des Trägers E_L um $\pi/2$ Amplituden- in Frequenz- und Frequenz- in Amplitudenmodulation verwandelt. Ist eine solche Phasendrehung möglich, kann auch die frequenzmodulierte Komponente des Signals gemessen werden. Aus der Kenntnis der beiden Komponenten des Signals können die Stokes- und anti-Stokes-Beiträge durch Linearkombination berechnet werden, wie in Abbildung 3.9 veranschaulicht wird.

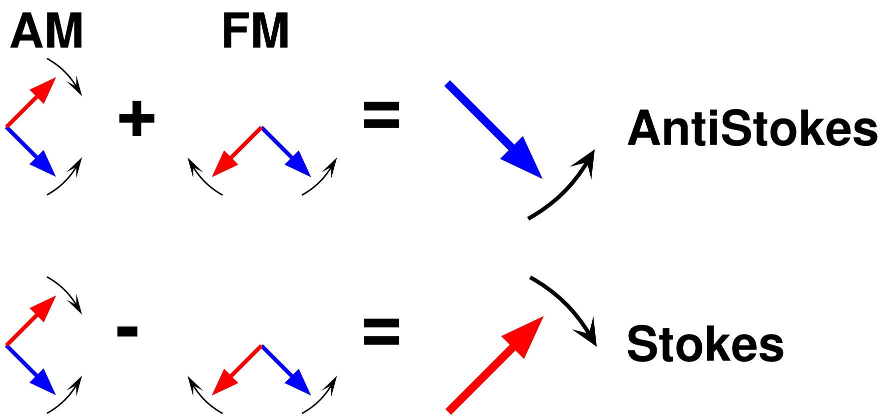

Abbildung 3.9: Aus den jeweils zwei Komponenten der AM- und FM-Anteile des Raman-Signals lassen sich durch Addition bzw. Subtraktion die Stokes- und anti-Stokes-Komponenten berechnen.

Für die mathematische Beschreibung werden die Amplituden des Ramangestreuten Lichts aus Gleichung (3.18) als komplexe Größen dargestellt:

$$\tilde{E}_\mathrm{S} = a_- + ib_- \quad \text{und} \quad \tilde{E}_\mathrm{as} = a_+ + ib_+ .$$

Mit den Koeffizienten $a_\pm$ und $b_\pm$ und um φ_L verschobener Phase des Trägers ($\tilde{E}_\mathrm{L} e^{i(\omega_\mathrm{L} t + \varphi_\mathrm{L})}$) ist das Signal:

$$\begin{aligned} S \;\propto\;& \mathrm{Re}\left\{(\tilde{E}_\mathrm{S} + \tilde{E}_\mathrm{as})\tilde{E}_\mathrm{L}^*\right\} = \\ & a_- \cos(\omega_\mathrm{RF} t + \varphi_\mathrm{L}) + b_- \sin(\omega_\mathrm{RF} t + \varphi_\mathrm{L}) \\ +\;& a_+ \cos(\omega_\mathrm{RF} t - \varphi_\mathrm{L}) - b_+ \sin(\omega_\mathrm{RF} t - \varphi_\mathrm{L}). \end{aligned} \tag{3.22}$$

Im normalen Raman-Heterodyn-Experiment wirkt das ungestreute Laserlicht als lokaler Oszillator für die Demodulation. Die Phase dieses Lichtes ist fest gegeben durch $\varphi_{\mathrm{L}} = 0$, und das Signal ist proportional zu

$$S^{\varphi_{\mathrm{L}}=0} \propto (a_- + a_+)\cos(\omega_{\mathrm{RF}}t) + (b_- - b_+)\sin(\omega_{\mathrm{RF}}t). \tag{3.23}$$

Die Realteile der Amplituden addieren sich, während die Imaginärteile subtrahiert werden. Die normale Heterodyn-Detektion ist also empfindlich auf amplitudenmodulierte (am) Signale, bei denen die beiden Seitenbänder mit gleicher Amplitude und umgekehrter Phase beitragen. Die phasenempfindliche Demodulation mit der RF ($\varphi_{\mathrm{RF}} = 0, \pi/2$) als Referenz kann die Anteile $(a_- + a_+)$ und $(b_- - b_+)$ der komplexen Amplitude ermitteln.

Besteht die Möglichkeit, die Phase des lokalen Oszillators um $\pi/2$ zu verschieben, ist das Signal proportional zu

$$S^{\varphi_{\mathrm{L}}=\pi/2} = (b_- + b_+)\cos(\omega_{\mathrm{RF}}t) + (a_+ - a_-)\sin(\omega_{\mathrm{RF}}t). \tag{3.24}$$

Dieses Signal kann als eigentlich frequenzmodulierte Komponente aufgefaßt werden. Ist die Veränderung der Phase des Trägers möglich, können also vier unabhängige Messungen gemacht werden (Kombinationen von $\varphi_{\mathrm{L}} = 0, \pi/2$ und $\varphi_{\mathrm{RF}} = 0, \pi/2$), und eine Linearkombination der Ergebnisse liefert die komplexen Amplituden beider Seitenbänder. Für den Fall, daß die optische Polarisation der Seitenbänder zu der Polarisation des Trägers orthogonal ist, kann eine relative Phasenänderung durch eine Verzögerungsplatte vor dem Detektor erzielt werden [48].

Ist die Polarisation der Seitenbänder nicht orthogonal zu der des Trägers, kann diese Technik nicht angewendet werden. Ein lokaler Oszillator, der von den Seitenbändern unabhängig beeinflußt werden kann, muß benutzt werden. Wird ein zweiter lokaler Oszillator mit dem transmittierten Strahl überlagert, treten zwei Probleme auf:

- das durch den zusätzlichen lokalen Oszillator erzeugte Signal muß vom normalen Signal getrennt werden, und
- Vibrationen und andere Instabilitäten verursachen Phasenrauschen zwischen den zwei Strahlengängen.

Diese technischen Probleme können durch die Benutzung eines zusätzlichen frequenzverschobenen lokalen Oszillators, der mit dem Raman-Licht auf der Photodiode überlagert wird, umgangen werden. Mit einer Frequenzverschiebung um ω_{if} treten die Schwebungen zwischen den Raman-gestreuten Seitenbändern und diesem lokalen Oszillator bei den Frequenzen $\omega_{\mathrm{if}} \pm \omega_{\mathrm{RF}}$ auf. Zusätzlich erscheint ein starkes Schwebungssignal bei der

Frequenz ω_{if} durch die Überlagerung des ungestreuten Strahls mit dem frequenzverschobenen lokalen Oszillator. Das optische Signal ist damit durch die Demodulation mit dem frequenzverschobenen lokalen Oszillator in den RF-Bereich transferiert worden (Abbildung 3.10) und kann dort mit herkömmlicher RF-Technik analysiert und vom normalen Raman-Heterodyn-Signal getrennt werden: in einem zweiten Demodulationsschritt

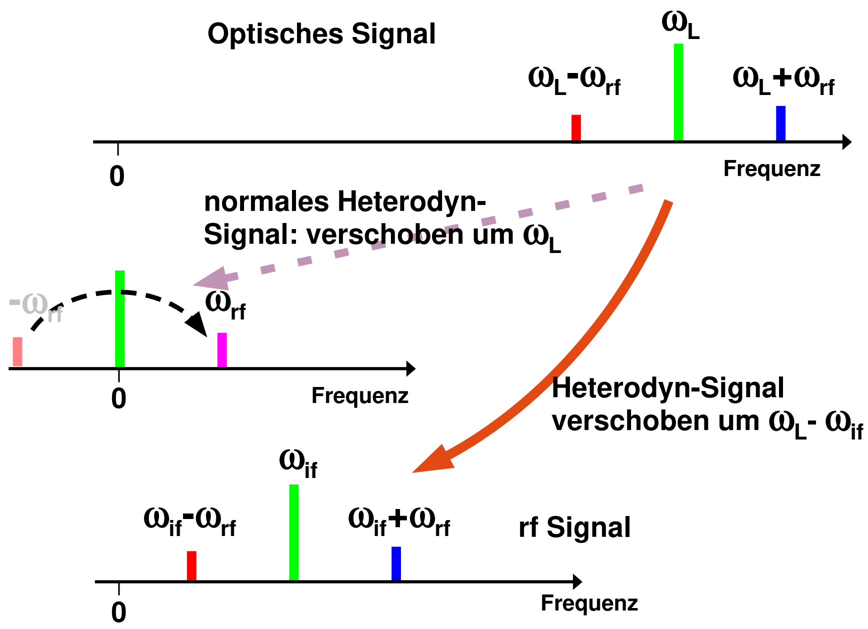

Abbildung 3.10: Prinzip der optischen Superheterodyn-Detektion. Das optische Signal wird nicht wie beim normalen Experiment mit dem eigenen Träger demoduliert, sondern mit einem zusätzlichen um eine Zwischenfrequenz ω_{if} verschobenen lokalen Oszillator. Dadurch wird es im ersten Schritt in den RF-Bereich transferiert, wo es in einem zweiten Schritt mit wählbarer Phase zur normalen Signalfrequenz ω_{RF} demoduliert werden kann.

mit der Schwebung bei ω_{if} als lokalem RF-Oszillator wird das Signal zur normalen Übergangsfrequenz ω_{RF} konvertiert, wobei die Phase des lokalen Oszillators (ω_{if}) und damit der AM- bzw. FM-Anteil des Signals gewählt werden kann. Dieser zweistufige Demodulationsvorgang, welcher einem Superheterodyn-Experiment entspricht, ermöglicht die unabhängige Messung der vier Signale aus Gleichungen (3.23) und (3.24) und damit sowohl der am und fm-Komponenten des Signals als auch der Stokes- und Anti-Stokes-Seitenbänder.

Diese Nachweismethode wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und erstmals angewandt. Es wurden an Pr^{3+}:$YAlO_3$ die AM- und FM-

Anteile des Signals gemessen und daraus die Stokes- und anti-Stokes-Anteile ermittelt. Mit einem frequenzverschobenen Pumpstrahl konnte selektiv die Stokes- oder anti-Stokes-Komponente des Signals beeinflußt, d.h. verkleinert, invertiert und auch vergrößert werden. Die Experimente und deren Ergebnisse werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

3.4 Super-Heterodyn-Experimente

Der Superheterodyn-Nachweis ermöglicht, wie im vorhergehenden Abschnitt erläutert, die Trennung der amplituden- (AM) und frequenzmodulierten (FM) Anteile des Signals und damit die Ermittlung der Stokes- und anti-Stokes-Beiträge. In den folgenden Abschnitten ist der experimentelle Aufbau für den Superheterodyn-Nachweis beschrieben, bevor auf die durchgeführten Experimente eingangen wird.

3.4.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.11 dargestellt: ein Teil des vom Laser kommenden Lichtes wird vor der Probe abgespalten, im AOM um die Zwischenfrequenz ω_{if} verschoben und auf der Photodiode mit dem durch die Probe gestrahlten Teil des Lichtes rekombiniert. Um maximale Schwebungen zwischen den einzelnen Komponenten des Lichtes zu erhalten, müssen beide Strahlen kollinear und mit angepaßter Mode auf die Photodiode auftreffen. Das von der Probe kommende Licht enthält ungestreute Komponenten der Frequenz ω_{L} und die beiden Raman-gestreuten Seitenbänder mit $\omega_{\mathrm{L}} \pm \omega_{\mathrm{RF}}$. Der frequenzverschobene lokale Oszillator hat die Frequenz $\omega_{\mathrm{L}} + \omega_{\mathrm{if}}$. Hinter der Diode können die Schwebungsfrequenzen zwischen den einzelnen Komponenten gemessen werden: das herkömmliche Ramansignal mit der Frequenz ω_{RF}, also die Schwebung des ungestreuten Lichtes (ω_{L}) mit den Seitenbändern bei $\omega_{\mathrm{L}} \pm \omega_{\mathrm{RF}}$, außerdem ein starkes Schwebungssignal zwischen dem ungestreuten Licht ω_{L} mit dem frequenzverschobenen Licht aus dem AOM bei ω_{if} und die Schwebungsfrequenzen $\omega_{\mathrm{if}} \pm \omega_{\mathrm{RF}}$ der Seitenbänder mit dem lokalen Oszillator $\omega_{\mathrm{L}} + \omega_{\mathrm{if}}$. Für die Detektion der Hyperfeinaufspaltung des Pr^{3+} in $YAlO_3$ bei $6 \ldots 25$ MHz kann bei einer Zwischenfrequenz von 80 MHz das Signal bei ω_{if} und $\omega_{\mathrm{if}} \pm \omega_{\mathrm{RF}}$ mit einem Hochpaßfilter vom normalen Signal bei ω_{RF} getrennt werden. Für die Frequenzverschiebung des lokalen Oszillators um 80 MHz wurde ein AOM (Isomet 1205C-2) verwendet, der Photodetektor ist ein Eigenbau mit einer schnellen Pho-

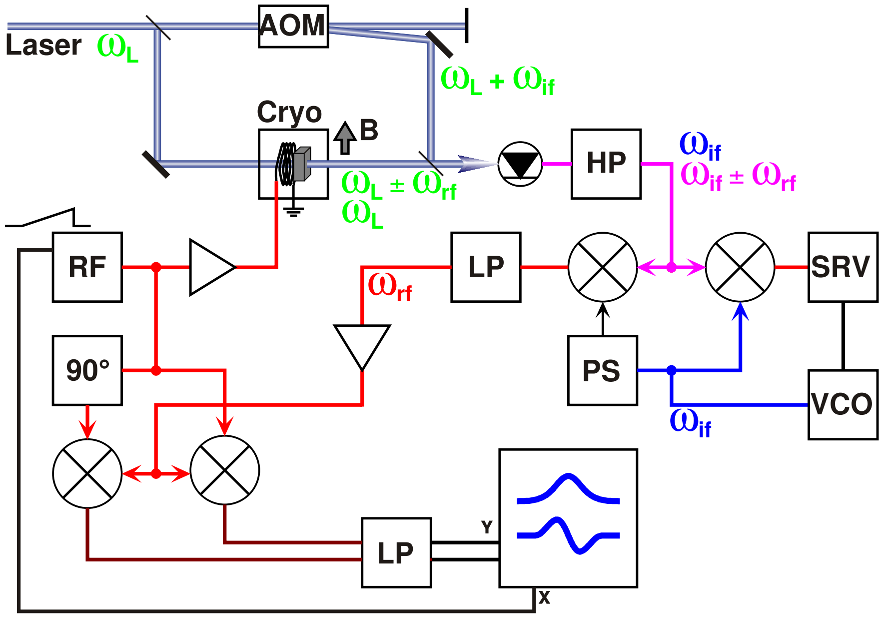

Abbildung 3.11: Experimenteller Aufbau des Raman-Superheterodyn-Experimentes. AOM ist ein akkusto-optischer Modulator, HP ein Hochpaßfilter, SRV ein Regelkreis, VCO ein Spannungskontrollierter Oszillator, PS ein Phasenschieber, LP Tiefpaßfilter, RF ein RF-Sweep-Generator, und 90° eine $\pi/2$-Phasenverzögerung.

todiode (Hamamatsu S5971) deren Photostrom hinter einer rauscharmen Vorstufe in AC- und DC-Anteile getrennt verstärkt werden. Der Detektor ermöglicht dadurch eine größere AC-Verstärkung, was für den Nachweis kleiner Modulationstiefen bei großen DC-Spannungen wichtig ist.

Die vom normalen Signal getrennten Schwebungen bei ω_{if} und $\omega_{\mathrm{if}} \pm \omega_{\mathrm{RF}}$ enthalten durch Instabilitäten im Interferometer starkes Phasenrauschen. Da der Träger bei ω_{if} das gleiche Phasenrauschen aufweist, wie die Seitenbänder, kann es weitgehend eliminiert werden, wenn das Signal mit dem eigenen Träger demoduliert wird. Da die Schwebung bei ω_{if} deutlich stärker ist als die Seitenbänder, kann mittels eines PLL-Schaltkreises ein spannungskontrollierter Oszillator (VCO) mit dieser Schwebung synchronisiert werden. Die RF von diesem VCO kann für den zweiten Demodulationsschritt benutzt werden.

Der PLL-Schaltkreis wird hier durch einen Mischer und einen Regelkreis realisiert. An den RF- und LO-Eingängen des Mischers liegt der Träger bei ω_{if} bzw. die Ausgangsspannung des VCOs an. Der Mischer multipliziert die beiden Signale, es liegen an seinem IF-Ausgang sowohl die Summen- als auch die Differenzfrequenz vor. Haben beide Eingangssignale die gleiche Frequenz und einen Phasenunterschied von $90°$, so verschwindet der langsam variierende Spannungsanteil (Differenzfrequenz) am Ausgang des Mischers. Weicht der Phasenunterschied von $90°$ ab, so liegt am IF-Ausgang des Mischers ein DC-Signal an, welches einen Regelkreis ansteuern kann, der die Frequenz des VCOs und damit die Phase korrigieren kann, so daß der Phasenunterschied wieder $90°$ beträgt. Damit ist die RF des VCO mit ω_{if} synchronisiert und kann für die weitere Demodulation verwendet werden.

Der zweite Demodulationsschritt geschieht mit einem Mischer: auf den LO-Eingang wird über einen variablen Phasenschieber die Frequenz ω_{if} des VCO angelegt, das Signal an den RF-Eingang. Hinter dem Mischer liegt das Signal bei ω_{RF} an, welches mittels Quadraturdetektion nachgewiesen werden kann (siehe 1.2.2). Außerdem liegt hinter dem Mischer ein DC-Signal an, welches durch das Mischen der Schwebung mit ω_{if} mit der RF des VCO's bei der gleichen Frequenz entsteht. Ist dieses DC-Signal maximal, sind die beiden Eingänge gleichphasig, ist es Null, so besteht zwischen ihnen eine Phasendifferenz von $90°$. Damit kann die Phase des zweiten Demodulationsschrittes kontrolliert werden. Im ersten Fall wird der AM-Anteil des eigentlichen Raman-Signals gemessen, im zweiten der FM-Anteil.

3.4.2 Amplituden- und Frequenzmodulation

Mit dem beschriebenen Aufbau sind die AM- und FM-Anteile des Raman-Heterodyn-Signals des Grundzustandes $^3H_4$ von Pr^{3+}:$YAlO_3$ gemessen worden. Die Pr^{3+}-Konzentration betrug ca. 0.1 at. % und die Temperatur etwa 4 K. Der Laser mit einer Intensität von ca. 2.3 mW und einem Strahldurchmesser von 0.6 mm wurde entlang der kristallographischen c-Achse bei 610.7 nm in den Übergang $^3H_4 \leftrightarrow {}^1D_2$ eingestrahlt. Das RF-Magnetfeld hatte eine Stärke von ca. 0.15 G und wurde ebenfalls in c-Richtung angelegt. Die RF wurde über einen Bereich von $5.5 \ldots 8.5$ MHz durchfahren und war damit resonant mit den Übergängen des Grundzustandes $|\pm 1/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$. Durch ein externes statisches Magnetfeld von 69 G senkrecht zur kristallographischen c-Achse und zur Quadrupol-Hauptachse X haben die vier Übergänge eine vergleichbare Stärke für beide Einbaulagen des Pr^{3+}, und die resultierenden acht Linien im Spektrum sind gut getrennt sichtbar.

Der AM-Anteil des Signals ($\varphi_{\text{if}} = 0$), der der herkömmlichen Messung entspricht, ist in Abbildung 3.12 für die beiden Phasen $\varphi_{\text{RF}} = 0, 90°$ der RF dargestellt. Abbildung 3.13 zeigt den dazugehörigen FM-Anteil, der mit $\varphi_{\text{if}} = 90°$ gemessen worden ist. Beide Spektren sind gleich skaliert; der

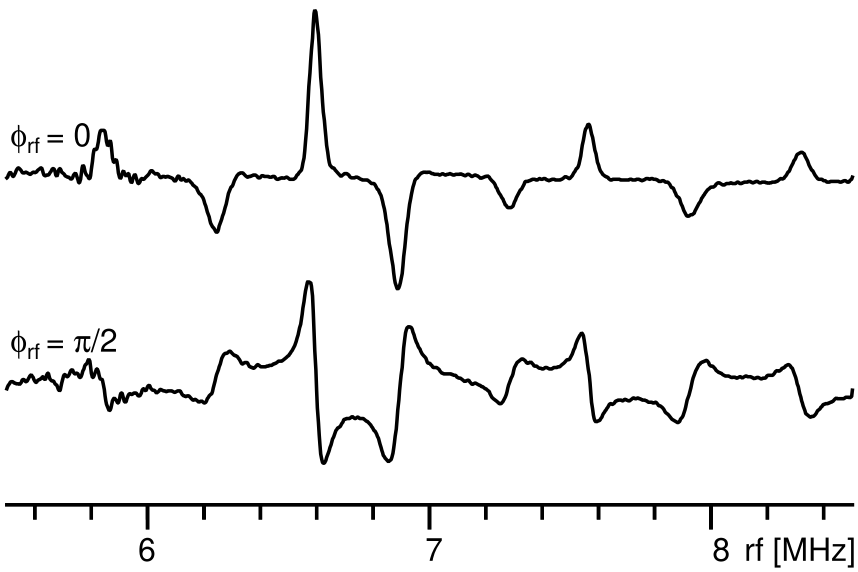

Abbildung 3.12: AM-Anteil des Raman-Heterodyn-Spektrums der Übergänge $|\pm 1/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$ im Grundzustand von Pr^{3+}:$YAlO_3$, gemessen mit $\varphi_{\mathrm{if}} = 0$.

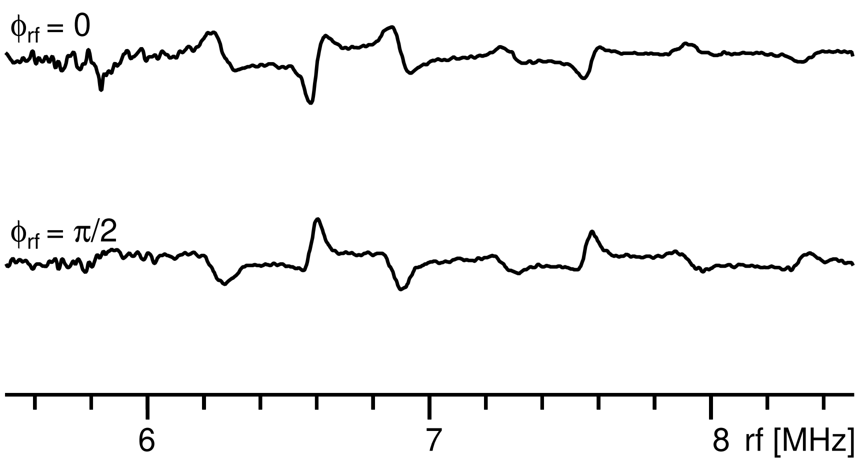

Abbildung 3.13: FM-Anteil des Raman-Heterodyn-Spektrums der Übergänge $|\pm 1/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$ im Grundzustand von Pr^{3+}:$YAlO_3$, gemessen mit $\varphi_{\mathrm{if}} = 90^\circ$.

AM-Anteil ist also deutlich größer.

3.4.3 Stokes- / anti-Stokes - Beiträge

Durch die vier durchgeführten Messungen mit den beiden unabhängigen Phasen der zwei lokalen Oszillatoren φ_{if} und φ_{RF} können die Amplituden $a_\pm$ und $b_\pm$ der Stokes- und anti-Stokes-Seitenbänder berechnet werden (siehe Gleichungen (3.23) und (3.24)):

$$\begin{aligned} a_\pm &\propto S\left(\varphi_{\text{if}} = 0, \varphi_{\text{RF}} = 0\right) \pm S\left(\varphi_{\text{if}} = \frac{\pi}{2}, \varphi_{\text{RF}} = \frac{\pi}{2}\right) \\ b_\pm &\propto S\left(\varphi_{\text{if}} = \frac{\pi}{2}, \varphi_{\text{RF}} = 0\right) \mp S\left(\varphi_{\text{if}} = 0, \varphi_{\text{RF}} = \frac{\pi}{2}\right). \end{aligned} \tag{3.25}$$

Das Ergebnis ist in Abbildung 3.14 abgebildet. Der linke Teil zeigt den Stokes-Anteil, der rechte anti-Stokes, jeweils für die beiden Phasen $\varphi_{\text{RF}} = 0, 90°$. Die Anteile haben eine vergleichbare Amplitude, wobei die in-phase-

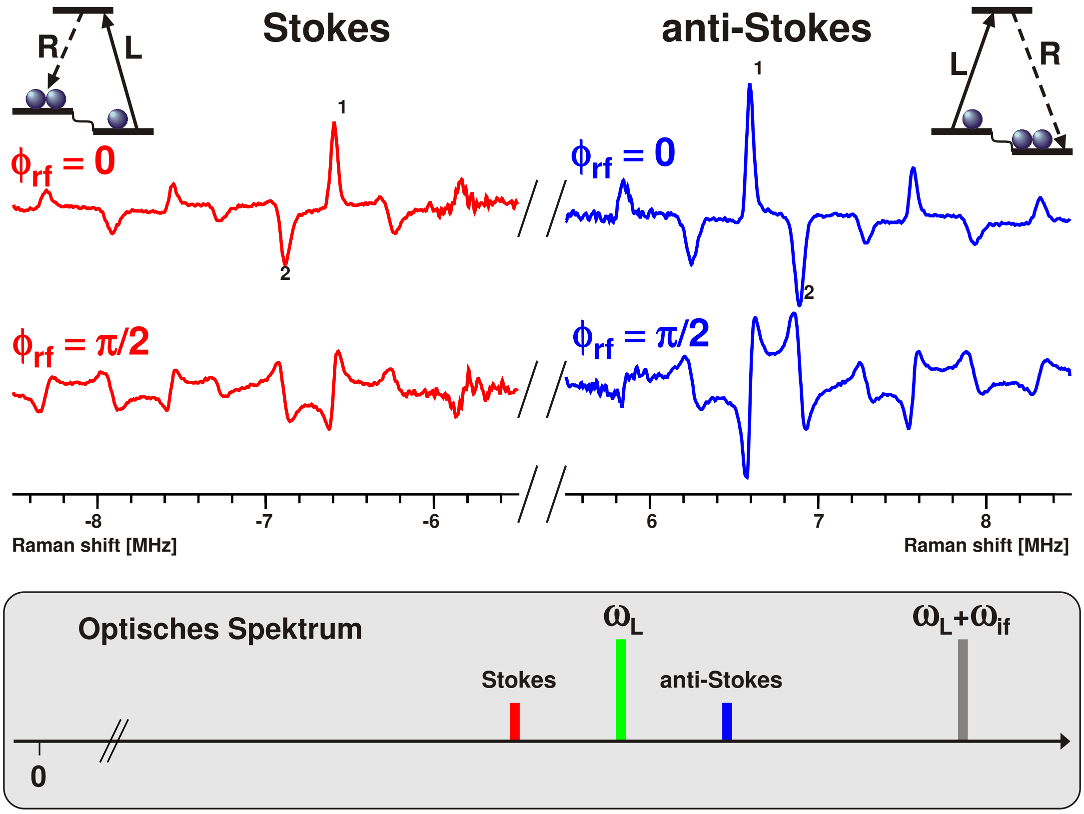

Abbildung 3.14: Stokes- (links) und anti-Stokes-Anteile (rechts) des Signals. Unten: optisches Spektrum am Photodetektor.

Anteile ($\varphi_{\text{RF}} = 0$) das gleiche, die $\varphi_{\text{RF}} = 90°$-Anteile ein entgegengesetztes

Vorzeichen besitzen. Da die Photodiode eine begrenzte Bandbreite von ca. 60 MHz hat, ist der gemessene Stokes-Anteil des Signals um etwa 10% abgeschwächt. Dies wird aus dem in Abbildung 3.14 unten abgebildeten Spektrum des Lichts, welches an der Photodiode ankommt, deutlich: die Schwebungsfrequenz zwischen Stokes-Seitenband und $\omega_L + \omega_{if}$ ist höher als die zwischen anti-Stokes-Seitenband und $\omega_L + \omega_{if}$ (87 bzw. 73 MHz), und somit durch die begrenzte Bandbreite der Photodiode beeinflußt. Ein Experiment mit einem zu $\omega_L - \omega_{if}$ verschobenen zusätzlichen lokalen Oszillator könnte diesen Sachverhalt klären.

3.4.4 Stokes- / anti-Stokes Symmetriebruch

Die gemessenen Stokes- und anti-Stokes-Seitenbänder werden von verschiedenen Atomgruppen erzeugt, die an unterschiedlichen Stellen in der inhomogen verbreiterten Linie liegen. Wird die Populationsdifferenz für eine der Atomgruppen verändert, sollte das nur die Amplitude eines Seitenbandes beeinflussen.

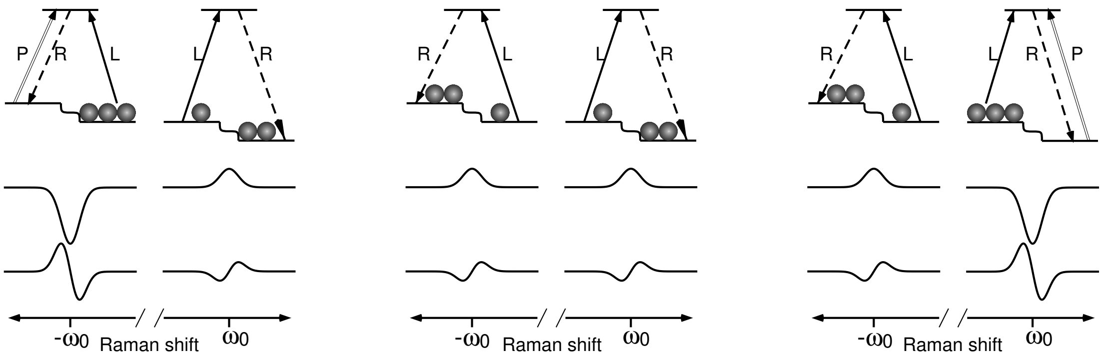

Abbildung 3.15: Niveauschemata und theoretische Spektren für die Stokes- und anti-Stokes-Komponenten eines einzelnen Übergangs im Grundzustand bei ω_0. Der linke Teil zeigt die Auswirkungen eines intensiven Pumplasers mit $\omega_P - \omega_L = -\omega_0$, der mittlere ohne Pumpstrahl und der rechte für $\omega_P - \omega_L = \omega_0$.

Die Änderung der Populationsdifferenz kann z.B. durch Einstrahlen eines frequenzverschobenen Pumplasers erreicht werden, wie in Abbildung 3.15 dargestellt. In der Mitte ist die ungestörte, symmetrische Streuung gezeigt: der Laser entleert jeweils einen der beiden Grundzustände und erzeugt so eine entgegengesetzte Populationsdifferenz für die Stokes- (mitte links) und AntiStokes-streuenden (mitte rechts) Atomgruppen. Die dazugehörigen Spektren zeigen einen in-Phase-Anteil mit gleichem und einen außer-Phase-Anteil mit engegengesetztem Vorzeichen. Der linke Teil der

Abbildung zeigt die Auswirkungen eines zusätzlichen intensiven Pumplasers, der um die Aufspaltung ω_0 zu niedrigeren Frequenzen verschoben ist. Dieser invertiert die Populationsdifferenz und damit den Signalbeitrag der Stokes-streuenden Atomgruppe und läßt die anti-Stokes-streuende unberührt. Ein um ω_0 zu höheren Frequenzen verschobener Pumpstrahl invertiert dagegen die Population der anti-Stokes-streuenden Atomgruppe und damit deren Signalbeitrag. Ist der Pumplaser deutlich intensiver, kann – wie in der Abbildung 3.15 angedeutet – das Signal nicht nur invertiert, sondern auch invers verstärkt werden.

Im Experiment wird der Frequenzunterschied zwischen Test- und Pumpstrahl mit zwei Rückreflexionsaufbauten (siehe 1.2.1) erreicht. Abgesehen vom zusätzlichen Pumpstrahl unterscheidet sich das durchgeführte Experiment und dessen Auswertung nicht von dem oben beschriebenen ohne Pumplaser. Eine Phase ($\varphi_{RF} = 0$) der resultierenden Spektren für einen intensiven Pumplaser ist in Abbildung 3.16 dargestellt. Die obere Hälf-

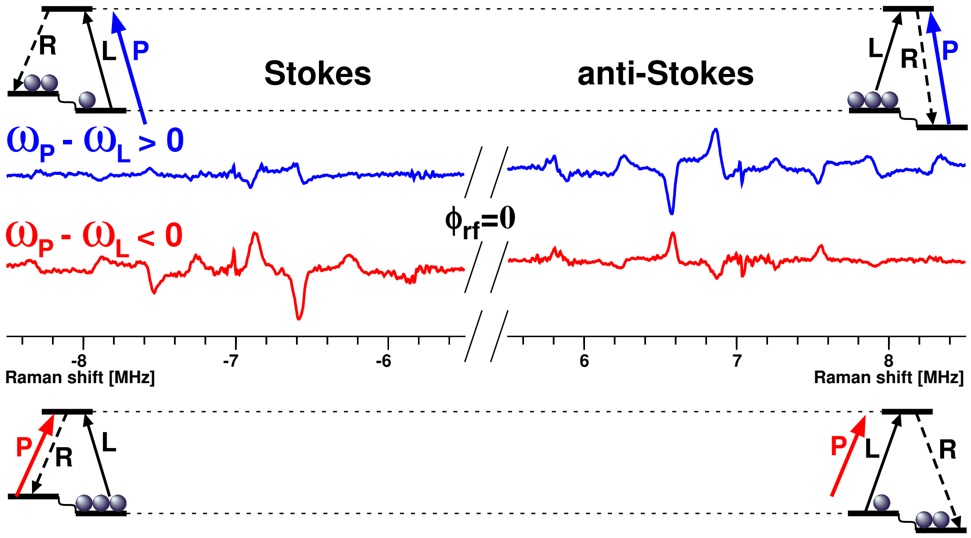

Abbildung 3.16: Eine Phase ($\phi_{RF} = 0$ der Stokes- (links) und anti-Stokes-Komponenten (rechts) des Signals bei Einstrahlung eines frequenzverschobenen intensiven Pumplasers; oben um +7 MHz, unten um −7 MHz.

te zeigt den Fall des zu höheren Frequenzen verschobenen Pumplasers, die untere den des zu niedrigeren verschobenen. Links ist der Stokes- und rechts der anti-Stokes-Anteil abgebildet. Es ist sichtbar, daß die Amplitude des anti-Stokes-Anteils in der oberen Hälfte ($\omega_P - \omega_T = 7\,\mathrm{MHz} \cdot 2\pi$) und die des Stokes-Anteils in der unteren ($\omega_P - \omega_T = -7\,\mathrm{MHz} \cdot 2\pi$) im Vergleich zum Referenzspektrum in Abbildung 3.12 invertiert ist, während das

Vorzeichen der anderen Komponenten gleich bleibt.

Bei genauerer Betrachtung stimmt das nur für die mittigen Linien des Spektrums in der Nähe von 7 MHz, da der Pumplaser mit seiner endlichen spektralen Breite von 0.5 MHz rms nur einen Teil des Spektrums stark beeinflußt. Das vergrößerte Rauschen bei exakt 7 MHz ist bedingt durch Schwebungen des Testlasers mit Streulicht des Pumplasers, welches ebenfalls auf den Photodetektor fällt.

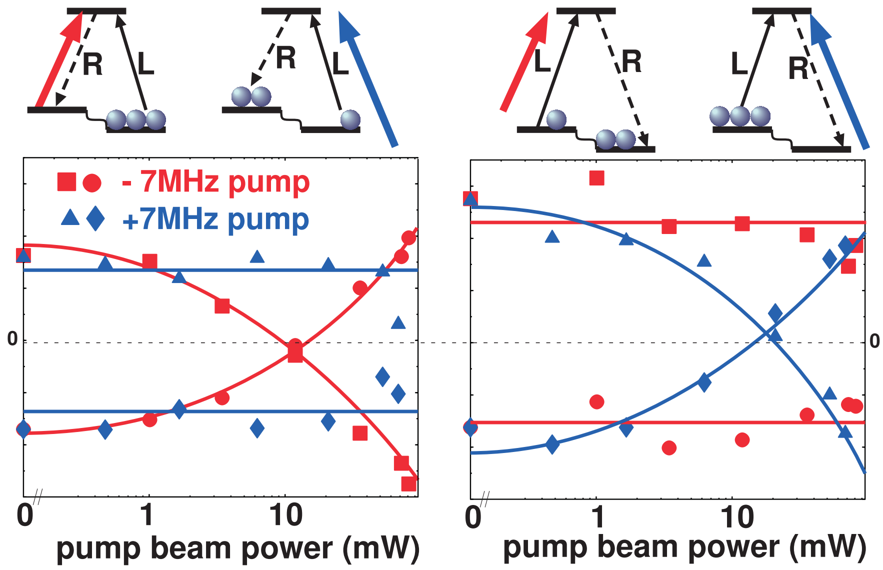

Abbildung 3.17: Amplituden der Stokes- (links) und anti-Stokes-Komponenten (rechts) der beiden in Abbildung 3.12 mit „1“ bzw. „2“ markierten Peaks. Die Amplituden sind gemessen in Abhängigkeit von der Leistung eines bei ±7 MHz eingestrahlten Pumplasers. Die Kurven sind lediglich Leitlinien für das Auge.

Abbildung 3.17 zeigt die gemessenen Integrale über die in Abbildung 3.14 mit „1“ und „2“ gekennzeichneten Peaks. Links sind die Stokes-Anteile der Peaks dargestellt als Funktion der Leistung des um ±7 MHz verschobenen Pumpstrahls, rechts die anti-Stokes-Anteile. Die Stokes-Komponenten mit einer negativen Frequenzverschiebung und die anti-Stokes-Komponenten mit einer positiven Frequenzverschiebung des Pumplasers ändern langsam ihr Vorzeichen und werden stärker, während die anderen Komponenten fast unverändert bleiben. Daß diese bei sehr hohen Pumpleistungen doch etwas kleiner werden, liegt wahrscheinlich an einer Erwärmung der Probe durch den Pumplaser.

Die vorgestellten Messungen zeigen deutlich, daß die Superheterodyn-Detektion in der Lage ist, AM- und FM- sowie Stokes- und anti-Stokes-Anteile des Raman-Signales zu trennen und daß ein Pumplaser, der die Populationen einzelner Atomgruppen einer inhomogen verbreiterten Linie manipulieren kann, die Symmetrie zwischen Stokes- und anti-Stokes-Seitenbändern brechen kann [64].

3.4.5 NV-Farbzentrum im Diamant

Nach dem erfolgreichen Test der Raman-Superheterodyn-Detektion ist das Experiment im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes an der Australian National University in Canberra auch am NV-Farbzentrum im Diamant durchgeführt worden.

Das Farbzentrum besteht aus einer C-Leerstelle neben einem substituierten Stickstoff, die zusammen einen Komplex bilden, welcher entlang einer $\langle 111 \rangle$-Richtung liegt. Das Farbzentrum entsteht in jedem Diamanten, der Stickstoff enthält als Strahlungsschaden nach anschließendem Ausheilen. Der Grundzustand $^3A_2$ des Farbzentrums ist ein Spin-Triplett, welches in ein Spin-Doublett, $S_z = \pm 1$, und ein Singlett, $S_z = 0$, aufgespalten ist; die Aufspaltung beträgt 2.88 GHz. Ein externes Magnetfeld in $\langle 111 \rangle$-Richtung hebt die Entartung des $S_z = \pm 1$-Doubletts auf, und es kommt bei 1028 G zu einem Anticrossing der $S_z = -1$ und $S_z = 0$-Niveaus. Die genauere Struktur des angeregten Zustands ^3E ist nicht übereinstimmend geklärt und wird weiterhin diskutiert [65]. Der phononenfreie Übergang $^3A_2 \leftrightarrow {}^3E$ hat eine Breite von ungefär 1000 GHz und liegt bei 638 nm.

Der Kernspin $I = 1$ des Stickstoff-Atoms verursacht eine Hyperfeinaufspaltung der Niveaus. Der NMR-Übergang $I_z = |0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ hat eine Übergangsfrequenz in der Nähe des Anticrossings (d.h. $B_0 \approx 970 \ldots 1080$ G) von ca. 5 MHz, der ESR-Übergang $S_z = |0\rangle \leftrightarrow |-1\rangle$ Frequenzen im Bereich $30 \ldots 150$ MHz. Das Raman-Signal ist in diesem Magnetfeldbereich maximal, wobei es direkt beim Anticrossing einbricht [66].

Das Farbzentrum zeigt bei optischer Anregung eine Spinpolarisierung, die als Ursache für asymmetrische Lochbrennspektren und das durch optische Anregung stark verstärkte und teilweise emissive konventionelle ESR-Signal gilt [67, 68]. Eine durch Spin-Polarisation bestimmte Populationsverteilung im Grundzustand läßt eine im Vergleich zum Lochbrennen andere Verteilung des Raman-Signals auf die Stokes- und anti-Stokes bzw. AM- und FM-Anteile erwarten.

Ein Ziel der durchgeführten Experimente war es, diese Anteile zu bestimmen. Der Laser mit einer Linienbreite von etwa $1\,$MHz wurde bei $638\,$nm senkrecht zur $\langle 111\rangle$-Richtung und zum externen Magnetfeld eingestrahlt, und das externe Magnetfeld in der Umgebung des Anticrossings variiert; ebenso variiert wurde die Abweichung des Magnetfeldes von der $\langle 111\rangle$-Richtung. Die RF wurde durch eine um die Probe befindliche Spule ebenfalls senkrecht zur $\langle 111\rangle$-Richtung angelegt. Wegen erheblicher experimenteller Probleme konnte nur qualitativ festgestellt werden, daß das kohärente Raman-Signal in allen Fällen hauptsächlich amplitudenmoduliert ist und daß die Seitenbänder eine vergleichbare Intensität haben. Dieses Ergebnis stützt die theoretische Betrachtung des NV-Zentrums von J.P.D. Martin et al. [66], daß die Populationsverteilung im Grundzustand durch Lochbrennen bestimmt wird. Der Lochbrennprozeß geschieht durch die Spinpolarisierung. Es konnte ausgeschlossen werden, daß die Spinpolarisation durch spinselektive Absorption verursacht wird [69], wodurch das Signal einen starken frequenzmodulierten Anteil bekäme. Sie wird wahrscheinlich durch einen Übergang in einen angeregten Singulett-Zustand verursacht, der nur in den $S = 0$ Grundzustand zerfällt.

Auch das per kohärenter Ramanstreuung gemessene NMR-Signal der Hyperfeinaufspaltung zeigt mit Superheterodyndetektion vor allem amplitudenmodulierte Anteile und damit etwa gleichstarke Seitenbänder, obwohl die optische Linienbreite mit $\geq 50\,$MHz breiter ist als die untersuchte Hyperfeinaufspaltung von ca. $5\,$MHz, und damit in jedem Atom sowohl Stokes- als auch anti-Stokes-Streuung stattfindet.

Kapitel 4

Doppel-RF-Experiment

4.1 Einleitung

Eine Voraussetzung für die kohärente Ramanstreuung ist, daß die drei beteiligten Übergänge alle erlaubt sein müssen. In Kristallen hoher Symmetrie ist das meist nicht der Fall. Im untersuchten System Pr^{3+}:$YAlO_3$ ist nur deshalb ein Raman-Heterodyn-Signal zu beobachten, weil die Quantisierungsachsen der Quadrupol-Hamiltonoperatoren des Grund- und angeregten Zustands gegeneinander verkippt sind (siehe Kapitel 1.1.4). Die optischen Übergänge mit $\Delta m_I \neq 0$ sind hier erlaubt, weil die zu den m_I gehörigen Wellenfunktionen des angeregten Zustandes in der Basis des Grundzustandes ausgedrückt eine Linearkombination dieser Basiszustände sind. In Umgebungen höherer Symmetrie haben Grund- und angeregter Zustand die gleichen Quantisierungsachsen, und es sind nur Übergänge mit $\Delta m_I = 0$ erlaubt. In einem Dreiniveausystem verschwindet hier also eines der optischen Übergangsmatrixelemente.

In Materialien, in denen keine geeigneten Dreiniveausysteme mit erlaubten Übergängen existieren, ist es unter Umständen durch Einbeziehung eines vierten Zustandes doch möglich, einen geschlossenen Streupfad zu finden, durch den das anregende Licht kohärent gestreut wird.

4.2 Theorie

Ein solcher Streuprozeß ist in Abbildung 4.1 gezeigt. Das Vierniveausystem besteht aus zwei Grund- und zwei angeregten Zuständen, die jeweils z.B. durch Hyperfeinübergänge verbunden sind. Der Grundzustand $|1\rangle$ ist mit dem elektronisch angeregten Zustand $|3\rangle$ durch einen erlaubten opti-

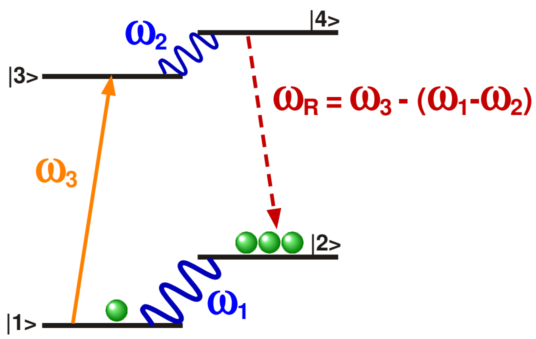

Abbildung 4.1: Niveauschema zur Veranschaulichung des Doppel-RF-Experimentes. Die Radiofrequenzen ω_1 und ω_2 regen die Übergänge $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ bzw. $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ an, während der Laser ω_3 resonant mit $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ ist. Dadurch wird in $|2\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ eine Kohärenz erzeugt, die die Ursache für das gestreute Ramanlicht mit der Frequenz $\omega_R = \omega_3 - (\omega_1 - \omega_2)$ ist.

schen Übergang verbunden, ebenso Grundzustand $|2\rangle$ mit dem angeregten Zustand $|4\rangle$. Werden die Übergänge $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ und $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ jeweils durch RF-Einstrahlung der Frequenzen ω_1 bzw. ω_2 und der Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ durch Lasereinstrahlung mit ω_3 angeregt, so wird die in $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ entstehende Kohärenz durch den Laser in den Übergang $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ transferiert. Von dort gibt es durch die Radiofrequenz ω_2 einen Kohärenztransfer in den Übergang $|2\rangle \leftrightarrow |4\rangle$. Ebenso werden die durch die RF ω_2 in $|3\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ entstehende Kohärenz durch den Laser und die RF ω_1, und die vom Laser in $|3\rangle \leftrightarrow |1\rangle$ erzeugte Kohärenz durch die beiden Radiofrequenzen in den Übergang $|2\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ transferiert. Die entstehende Kohärenz im Übergang $|2\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ entspricht wie bei der herkömmlichen kohärenten Ramanstreuung einer Polarisation, die in diesem erlaubten Übergang die Quelle des gestreuten Raman-Lichtes ist, welches relativ zur Laserfrequenz um $\omega_1 - \omega_2$ verschoben ist.

Sind statt der Übergänge $|1\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ und $|2\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ die Übergänge $|1\rangle \leftrightarrow$

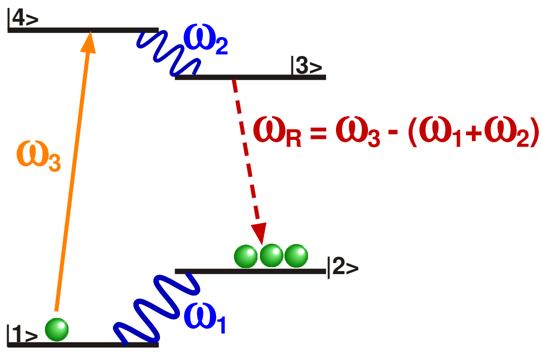

Abbildung 4.2: Niveauschema zur Veranschaulichung der alternativen Konfiguration im Doppel-RF-Experiment. Hier regt der Laser den Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ an und die in $|3\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ entstehende Kohärenz ist die Ursache für das gestreute Ramanlicht mit der Frequenz $\omega_R = \omega_3 - (\omega_1 + \omega_2)$.

$|4\rangle$ und $|2\rangle \leftrightarrow |3\rangle$ erlaubt, kann der Laser zum Beispiel in den Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |4\rangle$ eingestrahlt werden, und das Raman-Licht entsteht im Übergang $|3\rangle \leftrightarrow |2\rangle$. In dieser Konfiguration ist dieses relativ zur Laserfrequenz um $\omega_1 + \omega_2$ verschoben. Dieser Streupfad ist in Abbildung 4.2 gezeigt und in der theoretischen Beschreibung dem obigen äquivalent. Es wird daher im folgenden nur ersterer untersucht. Zu diesen beiden "Stokes"-Streupfaden exisitert jeweils noch der umgekehrte "anti-Stokes"-Streupfad.

Die Anregung des Systems und die entstehenden Kohärenzen lassen sich analog zur Beschreibung des normalen Raman-Heterodyn-Experiments in Kapitel 3 mathematisch formulieren.

4.2.1 Anregung des Systems

Der Hamiltonoperator des ungestörten Systems enthält die Energien der Zustände in den Diagonalelementen $\mathcal{H}^0_{ii} = \hbar\omega_i$. Die Störung besteht aus den drei eingestrahlten Feldern und ihrer Wechselwirkung mit dem System und wird zur Vereinfachung wieder jeweils mit den halben Rabifrequenzen $\chi_1 = \frac{1}{2\hbar}B_1\mu_{12}$, $\chi_2 = \frac{1}{2\hbar}B_2\mu_{34}$ und $\chi_3 = \frac{1}{2\hbar}E\mu_{13}$ beschrieben:

$$\mathcal{H}' = -2\hbar\lambda \begin{pmatrix} 0 & \chi_1 \cos\omega_1 t & \chi_3 \cos\omega_3 t & 0 \\ \chi_1^* \cos\omega_1 t & 0 & 0 & 0 \\ \chi_3^* \cos\omega_3 t & 0 & 0 & \chi_2 \cos\omega_2 t \\ 0 & 0 & \chi_2^* \cos\omega_2 t & 0 \end{pmatrix}.$$

Für eine realistische Beschreibung der Relaxation müssen die in Abbildung 4.3 gezeigten longitudinalen Relaxationsraten $\Gamma^{i\leftrightarrow j}$ berücksichtigt werden. Da kein geschlossenes System betrachtet wird, ist in diesem Modell zusätzlich ein dritter Grundzustand |x⟩ einbezogen, an den Population "verloren" gehen kann. Die Superpositionszustände $\rho_{ij}, i \neq j$ relaxieren

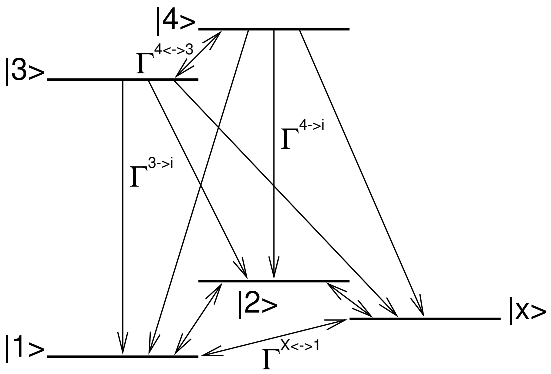

Abbildung 4.3: Longitudinale Relaxationsraten $\Gamma^{i\leftrightarrow j}$ im Vier-Niveau-System zur Beschreibung des Doppel-RF-Experiments. Der Zustand $|x\rangle$ beschreibt den Austausch von Population mit anderen Zuständen des Systems.

mit den transversalen Relaxationsraten γ_{ij}. So ergeben sich in einem rotierenden Koordinatensystem analog zu (3.1) die Differentialgleichungen (mit $\Sigma_i \rho_{ii} = 1$):

$$\begin{aligned}
\dot\rho_{11} &= i(\chi_1\tilde\rho_{21} - \chi_1^*\tilde\rho_{12}) + i(\chi_3\tilde\rho_{31} - \chi_3^*\tilde\rho_{13}) \\
&\quad +(\rho_{22}-\rho_{11})\Gamma^{2\leftrightarrow 1} + \rho_{33}\Gamma^{3\to 1} + \rho_{44}\Gamma^{4\to 1} + (\rho_x - \rho_{11})\Gamma^{x\leftrightarrow 1} && (4.1)\\
\dot\rho_{22} &= -i(\chi_1\tilde\rho_{21} - \chi_1^*\tilde\rho_{12}) \\
&\quad -(\rho_{22}-\rho_{11})\Gamma^{2\leftrightarrow 1} + \rho_{33}\Gamma^{3\to 2} + \rho_{44}\Gamma^{4\to 2} + (\rho_x - \rho_{22})\Gamma^{x\leftrightarrow 2} && (4.2)\\
\dot\rho_{33} &= i(\chi_2\tilde\rho_{43} - \chi_2^*\tilde\rho_{34}) - i(\chi_3\tilde\rho_{31} - \chi_3^*\tilde\rho_{13}) \\
&\quad -\rho_{33}(\Gamma^{3\to 1} + \Gamma^{3\to 2}) + (\rho_{44}-\rho_{33})\Gamma^{4\leftrightarrow 3} - \rho_{33}\Gamma^{3\to x} && (4.3)\\
\dot\rho_{44} &= -i(\chi_2\tilde\rho_{43} - \chi_2^*\tilde\rho_{34}) \\
&\quad -\rho_{44}(\Gamma^{4\to 1} + \Gamma^{4\to 2}) - (\rho_{44}-\rho_{33})\Gamma^{4\leftrightarrow 3} - \rho_{44}\Gamma^{4\to x} && (4.4)\\
\dot\rho_x &= -(\rho_x-\rho_{11})\Gamma^{x\leftrightarrow 1} - (\rho_x - \rho_{22})\Gamma^{x\leftrightarrow 2} + \rho_{33}\Gamma^{3\to x} + \rho_{44}\Gamma^{4\to x} && (4.5)\\
\dot{\tilde\rho}_{21} &= (i\Delta_1 - \gamma_{21})\tilde\rho_{21} - i\chi_1^*(\rho_{22}-\rho_{11}) - i\chi_3^*\tilde\rho_{23} && (4.6)\\
\dot{\tilde\rho}_{31} &= (i\Delta_3 - \gamma_{31})\tilde\rho_{31} - i\chi_3^*(\rho_{33}-\rho_{11}) + i\chi_2\tilde\rho_{41} - i\chi_1^*\tilde\rho_{32} && (4.7)\\
\dot{\tilde\rho}_{41} &= [i(\Delta_2 + \Delta_3) - \gamma_{41}]\tilde\rho_{41} + i\chi_2^*\tilde\rho_{31} - i\chi_1^*\tilde\rho_{42} - i\chi_3^*\tilde\rho_{43} && (4.8)\\
\dot{\tilde\rho}_{32} &= [i(-\Delta_1 + \Delta_3) - \gamma_{32}]\tilde\rho_{32} + i\chi_3^*\tilde\rho_{12} + i\chi_2\tilde\rho_{42} - i\chi_1\tilde\rho_{31} && (4.9)\\
\dot{\tilde\rho}_{42} &= [i(-\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3) - \gamma_{42}]\tilde\rho_{42} + i\chi_2^*\tilde\rho_{32} - i\chi_1\tilde\rho_{41} && (4.10)\\
\dot{\tilde\rho}_{43} &= (i\Delta_2 - \gamma_{43})\tilde\rho_{43} - i\chi_2^*(\rho_{44}-\rho_{33}) - i\chi_3\tilde\rho_{41}. && (4.11)
\end{aligned}$$

Dieses Differentialgleichungssytem (4.1)-(4.11) kann numerisch integriert und damit die zeitliche Entwicklung der Dichtematrix berechnet werden. Die Δ_i sind die zu den eingestrahlten Feldern χ_i gehörigen Verstimmungen. Das System ist in das Programm "1D" eingearbeitet worden. Für ein besseres Verständnis des Streuvorganges, und da die numerische Integration zeitaufwendig ist, wird im folgenden vorerst für gegebene Populationsdifferenzen $\rho_{ii}^0 - \rho_{jj}^0$ die stationäre Lösung ($t \to \infty$) der Gleichungen (4.6) bis (4.11) mit Störungsrechnung berechnet.

In erster Ordung entsteht in den angeregten Übergängen eine Kohärenz

$$\begin{aligned}
\tilde\rho_{21}^{(1)}(t\to\infty) &= \frac{i\chi_1^*(\rho_{22}^0 - \rho_{11}^0)}{i\Delta_1 - \gamma_{21}}\\
\tilde\rho_{31}^{(1)}(t\to\infty) &= \frac{i\chi_3^*(\rho_{33}^0 - \rho_{11}^0)}{i\Delta_3 - \gamma_{31}}\\
\tilde\rho_{43}^{(1)}(t\to\infty) &= \frac{i\chi_2^*(\rho_{44}^0 - \rho_{33}^0)}{i\Delta_2 - \gamma_{43}}.
\end{aligned}$$

In zweiter Ordnung wird diese jeweils in die benachbarten Übergänge transferiert, wie aus (4.8) und (4.9) hervorgeht:

$$\begin{aligned}
\tilde{\rho}_{41}(t \to \infty) &= -\frac{\chi_2^*\chi_3^*(\rho_{44}^0 - \rho_{33}^0)}{(i\Delta_2 - \gamma_{43})[i(\Delta_2 + \Delta_3) - \gamma_{41}]} \\
&\quad + \frac{\chi_2^*\chi_3^*(\rho_{33}^0 - \rho_{11}^0)}{(i\Delta_3 - \gamma_{31})[i(\Delta_2 + \Delta_3) - \gamma_{41}]} \\
\tilde{\rho}_{32}(t \to \infty) &= -\frac{\chi_1\chi_3^*(\rho_{22}^0 - \rho_{11}^0)}{(-i\Delta_1 - \gamma_{21})[i(-\Delta_1 + \Delta_3) - \gamma_{32}]} \\
&\quad - \frac{\chi_1\chi_3^*(\rho_{33}^0 - \rho_{11}^0)}{(i\Delta_3 - \gamma_{31})[i(-\Delta_1 + \Delta_3) - \gamma_{32}]},
\end{aligned}$$

und ergibt damit nach (4.10) in dritter Ordnung die gesuchte Kohärenz

$$\tilde{\rho}_{42}^{(3)}(t \to \infty) =$$

$$+ \frac{i\chi_1\chi_2^*\chi_3^*(\rho_{22}^0 - \rho_{11}^0)}{(-i\Delta_1 - \gamma_{21})\,[i(-\Delta_1 + \Delta_3) - \gamma_{32}]\,[i(-\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3) - \gamma_{42}]} \tag{4.12}$$

$$+ \frac{i\chi_1\chi_2^*\chi_3^*(\rho_{33}^0 - \rho_{11}^0)}{(i\Delta_3 - \gamma_{31})\,[i(-\Delta_1 + \Delta_3) - \gamma_{32}]\,[i(-\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3) - \gamma_{42}]} \tag{4.13}$$

$$+ \frac{i\chi_1\chi_2^*\chi_3^*(\rho_{33}^0 - \rho_{11}^0)}{(i\Delta_3 - \gamma_{31})\,[i(\Delta_2 + \Delta_3) - \gamma_{41}]\,[i(-\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3) - \gamma_{42}]} \tag{4.14}$$

$$- \frac{i\chi_1\chi_2^*\chi_3^*(\rho_{44}^0 - \rho_{33}^0)}{(i\Delta_2 - \gamma_{43})\,[i(\Delta_2 + \Delta_3) - \gamma_{41}]\,[i(-\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3) - \gamma_{42}]}. \tag{4.15}$$

Die Terme (4.12)-(4.15) besitzen im Vergleich zu den Termen für das herkömmliche Experiment (3.9) und (3.10) jeweils einen zusätzlichen Resonanzterm im Nenner und eine weitere Rabifrequenz 2χ im Zähler. Die Linienform ähnelt der der Terme (3.9) und (3.10) in Abbildung 3.2 und hängt hauptsächlich von den transversalen Relaxationsraten γ_{ij}, bzw. den damit zusammenhängenden Linienbreiten der Übergänge $|i\rangle \leftrightarrow |j\rangle$ ab.

4.2.2 Abschätzung der Kohärenz

Mit den in Kapitel 3.2.2 benutzten typischen Raten erreichen (4.12)-(4.15) bei Populationsdifferenzen von $|\rho_{ii} - \rho_{jj}| = \frac{1}{3}$ und ohne Beachtung von Sättigungseffekten Amplituden bis zu $2 \cdot 10^{-3}$. Die RF koppelt im angeregten Zustand schwächer an die Hyperfeinübergänge; die angenommene Rabifrequenz ist hier $2|\chi_2| = 1\,\text{kHz}$.

Die Mittelung über die Beiträge der in den inhomogen verbreiterten Übergängen verteilten Ionen geschieht analog zu Kapitel 3.2.2 mit dem Unterschied, daß hier über die inhomogene Breite zweier Hyperfein-Übergänge gemittelt wird. Bei der Integration wird wiederum die Abhängigkeit

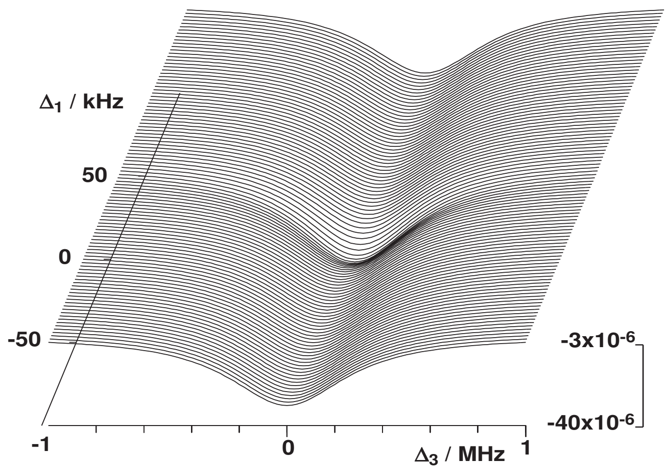

Abbildung 4.4: Abhängigkeit der Populationsdifferenz $\rho_{44} - \rho_{33}$ von den Verstimmungen Δ_3 (horizontal) und Δ_1.

der Populationsdifferenzen von den Verstimmungen Δ_1 und Δ_2 berücksichtigt. Die zusätzlich berechnete Abhängigkeit der Populationsdifferenz $\rho_{44} - \rho_{33}$ ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Ihr Betrag ist größer für resonante Laser und RF-Einstrahlung, wenn also insgesamt mehr Population in den angeregten Zustand gelangen kann. Die Abhängigkeit der Populationsdifferenzen von der Verstimmung Δ_2 der RF im angeregten Zustand wird vernachlässigt. Der Einfluß auf $\rho_{22} - \rho_{11}$ und $\rho_{33} - \rho_{11}$ ist minimal, und die Populationsdifferenz $\rho_{44} - \rho_{33}$ im angeregten Zustand ist bei den gewählten Parametern im Vergleich zu den anderen ohne größere Bedeutung. Wie schon in Kapitel 3.2.2 beobachtet, sinkt der Anteil der Kohärenz insbesondere bei der Integration über die optisch verstimmten Beiträge. Dieser Effekt ist beim Signal des Doppel-RF-Experiments noch stärker, wie Abbildung 4.5 entnommen werden kann: die resonanten Anteile werden durch die off-resonanten fast vollständig kompensiert.

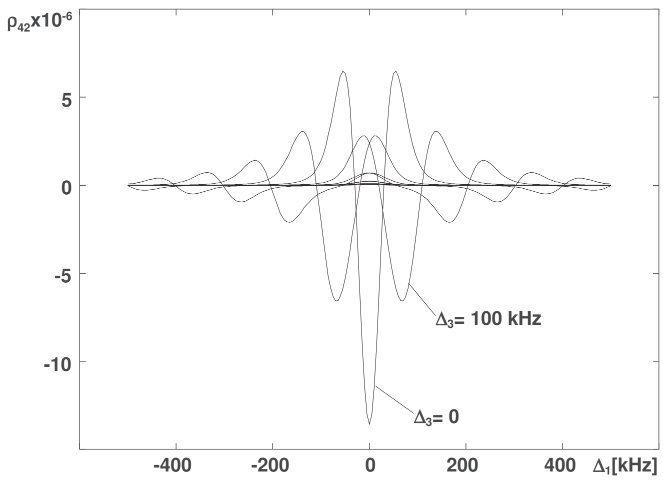

Abbildung 4.5: Darstellung des absorptiven Anteils der erzeugten Kohärenz (4.12) in Abhängigkeit von der RF-Verstimmung Δ_1 für unterschiedliche Laserverstimmungen Δ_3. Die Funktionen sind jeweils über die Beiträge aus den inhomogenen RF-Linien gemittelt.

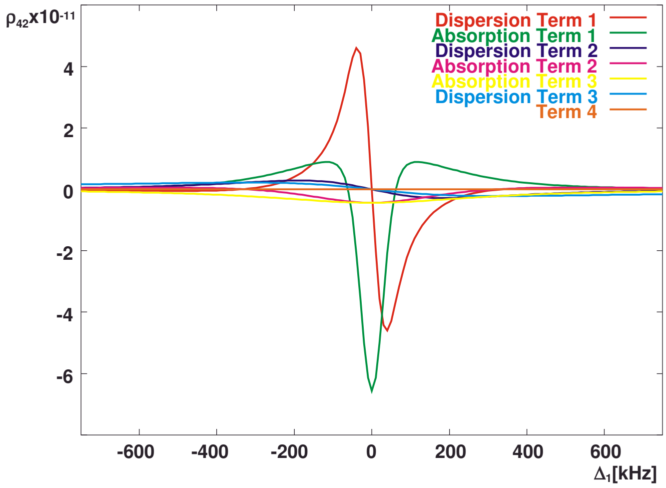

Abbildung 4.6: Alle Anteile der Kohärenz nach Integration über alle inhomogen verbreiterten Linien und unter Berücksichtigung der Abhängigkeiten der Populationsdifferenzen. Bei den gegebenen experimentellen Parametern sind die Beiträge aus Term 1 (4.12) mindestens eine Größenordnung größer als die der Terme 2 bis 4 ((4.13) bis (4.15)).

Unter Berücksichtigung aller Beiträge und Populationsdifferenzen zeigt sich, daß der Term (4.12) mindestens eine Größenordnung größer ist als (4.13) bis (4.15). Die berechneten Beiträge zur Kohärenz sind in Abbildung 4.6 zu sehen. Unter den Bedingungen, wie sie auch für die Abschätzung der Kohärenz im herkömmlichen Experiment gewählt wurden, erreicht der dominante Term (4.12) einen Betrag von $7 \cdot 10^{-11}$ (transversale Relaxationsraten $\gamma_{\text{hf}} = 1 \cdot 10^4 \frac{1}{\text{s}}$, $\gamma_{\text{opt}} = 2 \cdot 10^4 \frac{1}{\text{s}}$, longitudinale Relaxation mit $\Gamma_{\text{hf}} = 0.5555 \frac{1}{\text{s}}$, $\Gamma_{\text{opt}} = 5555 \frac{1}{\text{s}}$, und Rabifrequenzen $2|\chi_1| = 4\,\text{kHz}$, $2|\chi_2| = 1\,\text{kHz}$, und $2|\chi_3| = 5\,\text{kHz}$, bei der Berechnung der Populationsdifferenzen in Abhängigkeit von den Verstimmungen wird auch hier wegen des Verfahrens der RF im Grundzustand $2|\chi_1| = 44\,\text{Hz}$ angenommen, $T = 5\,\text{K}$). Durch die bei den gewählten Parametern (insb. Temperatur) sehr kleine Population im angeregten Zustand ist der Beitrag durch (4.15) besonders klein. Bei höheren Temperaturen bzw. bei Experimenten, bei denen das Licht gepulst eingestrahlt wird, sollte eine deutliche Vergrößerung möglich sein. Insgesamt ergibt sich im Doppel-RF-Experiment eine um drei Größenordnungen kleinere Kohärenz als im herkömmlichen.

Anders als beim normalen Raman-Heterodyn-Experiment tragen insgesamt nur zwei Streupfade zum Signal bei der Frequenz $\omega_2 - \omega_1$ bei: im Grund- und angeregten Zustand sind durch die eingestrahlten Frequenzen zwei bestimmte Hyperfein-Übergänge ausgewählt; der Laser trifft in der inhomogen verbreiterten Linie zwei zum Signal beitragende Atomgruppen, wie aus Abbildung 4.7 hervorgeht, auch wenn Grund- und angeregter Zustand mehr Niveaus enthalten. Die Kohärenz des zweiten Streupfades

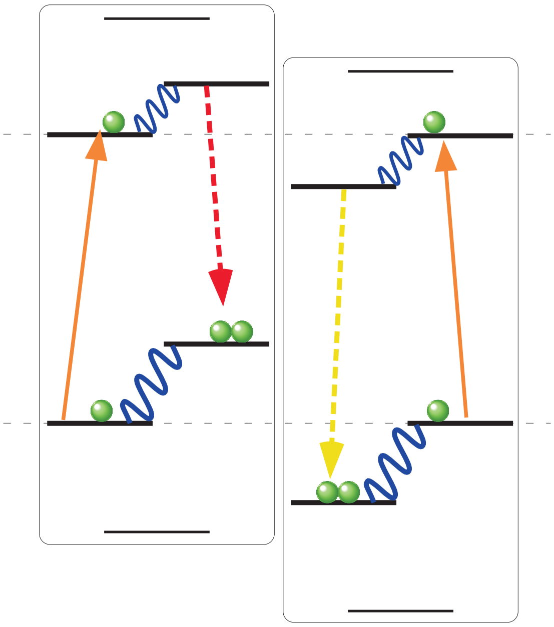

Abbildung 4.7: Mögliche Streupfade im Doppel-RF-Experiment. Durch die Frequenzen ω_1 und ω_2 sind die Hyperfeinübergänge festgelegt und es ergeben sich durch die inhomogen verbreiterte Linie nur zwei mögliche Streupfade, die zum Signal bei der Frequenz $\omega_1 - \omega_2$ beitragen.

(anti-Stokes) berechnet sich analog:

$$\tilde{\rho}_{31}^{(3)}(t \to \infty) =$$

$$- \frac{i\chi_1^*\chi_2\chi_3^*(\rho_{22}^0 - \rho_{11}^0)}{(i\Delta_1 - \gamma_{21})\,[i(\Delta_1 + \Delta_3) - \gamma_{41}]\,[i(\Delta_1 - \Delta_2 + \Delta_3) - \gamma_{31}]} \tag{4.16}$$

$$+ \frac{i\chi_1^*\chi_2\chi_3^*(\rho_{44}^0 - \rho_{22}^0)}{(i\Delta_3 - \gamma_{42})\,[i(\Delta_1 + \Delta_3) - \gamma_{41}]\,[i(\Delta_1 - \Delta_2 + \Delta_3) - \gamma_{31}]} \tag{4.17}$$

$$+ \frac{i\chi_1^*\chi_2\chi_3^*(\rho_{44}^0 - \rho_{22}^0)}{(i\Delta_3 - \gamma_{42})\,[i(-\Delta_2 + \Delta_3) - \gamma_{32}]\,[i(\Delta_1 - \Delta_2 + \Delta_3) - \gamma_{31}]} \tag{4.18}$$

$$+ \frac{i\chi_1^*\chi_2\chi_3^*(\rho_{44}^0 - \rho_{33}^0)}{(-i\Delta_2 - \gamma_{43})\,[i(-\Delta_2 + \Delta_3) - \gamma_{32}]\,[i(\Delta_1 - \Delta_2 + \Delta_3) - \gamma_{31}]}. \tag{4.19}$$

Die berechneten Kohärenzen entsprechen wie beim herkömmlichen Raman-Heterodyn-Experiment einer Polarisation, von der das Raman-gestreute Licht ausgeht. Es verläßt die Probe kollinear mit dem ungestreuten Licht und erzeugt auf der Photodiode eine Schwebung bei der Frequenz $\omega_1 - \omega_2$.

4.3 Experimente

Der mögliche experimentelle Nachweis dieser Schwebung und damit der Kohärenz und der beteiligten Übergänge soll in diesem Abschnitt beschrieben werden, nachdem die für das Experiment optimalen Parameter bestimmt worden sind.

4.3.1 Optimierung der experimentellen Parameter

Da die erwartete Signalgröße deutlich kleiner ist als das herkömmliche Signal, wurden zunächst die idealen Parameter für das Doppel-RF-Experiment bestimmt. Die Signalgröße des Grund- und angeregten Zustands wurden in Abhängigkeit der Parameter RF- und Lichtleistung sowie Temperatur für das herkömmliche Experiment gemessen und optimiert. Ziel ist es, sowohl im Grund- als auch im angeregten Zustand eine möglichst große Kohärenz zu erzeugen.

RF-Leistung

Die theoretische Herleitung des konventionellen kohärenten Raman-Signals in Kapitel 3 führt auf eine lineare Abhängigkeit des Signals (3.21) vom angelegten magnetischen RF-Wechselfeld. Die störungstheoretische Herleitung ergibt keine Sättigungseffekte, die bei hohen RF-Leistungen auftreten. Zusätzlich hat die RF-Leistung einen Einfluß auf die Populationsdifferenz und somit nochmals indirekt auf die Signalgröße.

Die Abhängigkeit der Signalgröße von der eingestrahlten RF-Leistung ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Untersucht wurde hier der Hyperfein-Übergang $|1/2\rangle \leftrightarrow |3/2\rangle$ des Pr^{3+} in $YAlO_3$ bei einer Temperatur von ca. $5\,$K. Die eingestrahlte Lichtleistung betrug bei dem dargestellten Experiment $0.7\,$mW. Der Laser hatte in der Probe einen Strahldurchmesser von etwa $60\,\mu$m und wurde wie die RF entlang der c-Achse eingestrahlt. Das statische Magnetfeld von etwa $30\,$G lag in der Ebene senkrecht zur c-Achse des Kristalls, so daß die acht Linien des Spektrums zu unterscheiden sind. Die Phase der eingestrahlten RF wurde so gewählt, daß nur eine Phase des Signals mit zunehmender RF-Leistung sättigt. Diese Phase wird als die absorptive bezeichnet.

Im absorptiven Signalanteil sind die jeweils vier Linien der beiden nichtäquivalenten Einbaulagen mit unterschiedlichem Vorzeichen und jeweils absorptiver Form zu erkennen. Es zeigt sich eine deutliche Sättigung mit zunehmender RF-Leistung. Die Linienbreite steigt, und im Bereich um $42\,$dBm scheint das Signal kleiner zu werden, um bei noch höheren Leistungen mit anderer Phase wieder stärker aufzutreten. Der dispersive Anteil wächst dagegen mit steigender RF-Leistung kontinuierlich, wobei auch

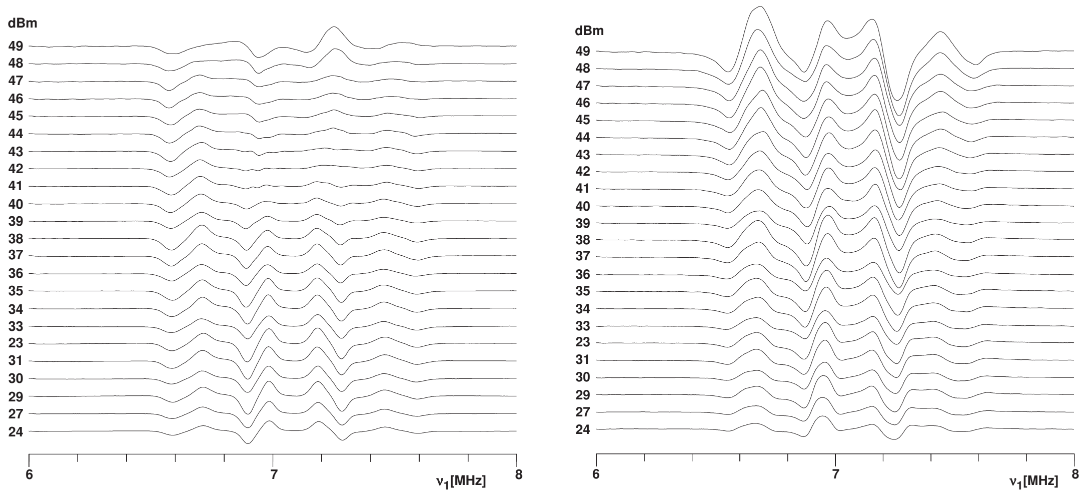

Abbildung 4.8: Signalgröße des Raman-Signales des Übergangs $|1/2\rangle \leftrightarrow |3/2\rangle$ in Abhängigkeit von der RF-Leistung. Der absorptive Teil (links) des Signals sättigt mit zunehmender Leistung, die Linien werden breiter und flacher. Der dispersive Teil (rechts) des Signals wächst mit zunehmender Leistung weiter, wobei auch dort die Linien verbreitern.

hier die Linienbreite deutlich größer wird.

Die Ursache für eine mögliche Phasenänderung des absorptiven Signals bei unterschiedlichen RF-Leistungen ist nicht geklärt. Es ist möglich, daß die Interferenz der einzelnen Linien durch ihre Verbreiterung einen solchen Effekt erzeugt. Auch scheinen die einzelnen Linien des Spektrums eine leicht unterschiedliche Abhängigkeit von der RF-Leistung zu zeigen, was durch die durch das externe Magnetfeld bedingten leicht unterschiedlichen Übergangsmatrixelemente der verschiedenen Übergänge begründet sein kann. Eventuell konnte im Experiment die absorptive und dispersive Phase nicht exakt getrennt werden. Auch eine mögliche Temperaturerhöhung durch hohe RF-Leistungen könnte zu solchen Auswirkungen führen. Bei höheren eingestellten Temperaturen werden Sättigungseffekte erst bei größeren RF-Leistungen sichtbar, und der beschriebene Effekt ist daher erst später bzw. garnicht beobachtbar.

Eine weitere Erhöhung der RF-Leistung erzeugte zum Zeitpunkt der Durchführung des Experiments einen dunklen Film auf der Probe, der durch eine starke Erhitzung der RF-Spule entstand. Diese bestand noch aus einem dünnen Draht mit 40 Windungen und ist mittlerweile einem deutlich robusteren Spulenpaar mit dickem Draht und jeweils zehn Windungen gewichen (siehe Kapitel 1.2.3). Hierdurch konnte die Bildung des Niederschlags auf der Probe vermieden werden.

Da die anderen Übergänge ein ähnliches Verhalten zeigen, läßt sich schließen, daß eine größtmögliche Kohärenz erwartungsgemäß mit hoher RF-Leistung erzeugt wird. Zu hohe RF-Leistung verhindert eine hohe spektrale Auflösung und verursacht eine Erhitzung der Spulen und der Probe.

Lichtintensität

Die Abhängigkeit der Signalgröße des Grund- und angeregten Zustands von der eingestrahlten Lichtintensität unterscheiden sich deutlich. Wie schon bei der Abhängigkeit des Signals von der RF-Leistung ist insbesondere wegen der Auswirkungen der Lichtintensität auf die Populationsverteilung und -differenz eine kompliziertere Abhängigkeit zu erwarten.

Abbildung 4.9 zeigt beispielhaft die Abhängigkeit der Signalgröße von der eingestrahlten Lichtleistung. Dargestellt ist jeweils nur eine Phase: links des Übergangs $|1/2\rangle \leftrightarrow |3/2\rangle$ im Grundzustand und rechts des Übergangs $|3/2\rangle \leftrightarrow |5/2\rangle$ im angeregten Zustand. Da der Verstärker der ver-

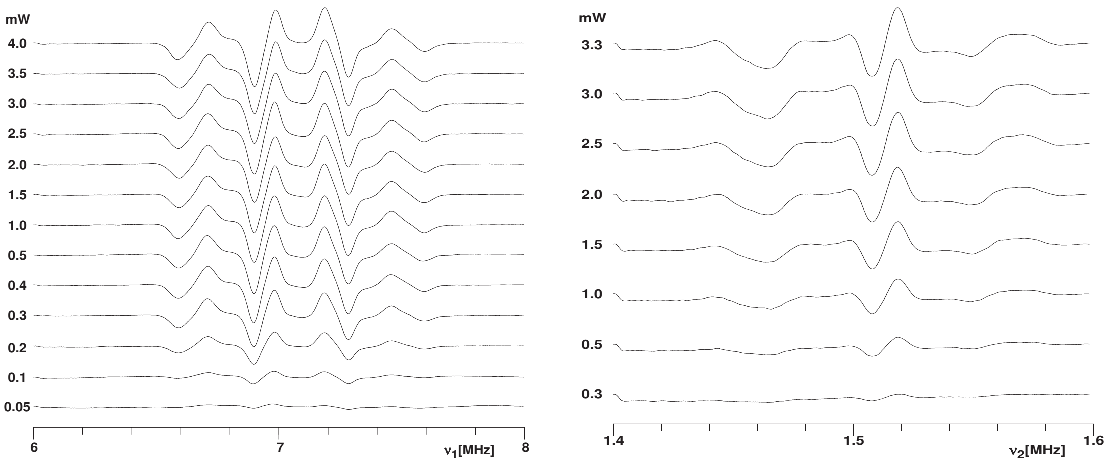

Abbildung 4.9: Signalgröße des Raman-Signales des Übergangs $|1/2\rangle \leftrightarrow |3/2\rangle$ im Grundzustand (links) und des Übergangs $|3/2\rangle \leftrightarrow |5/2\rangle$ im angeregten Zustand in Abhängigkeit von der eingestrahlten Lichtleistung. Der Grundzustand ist bei ca. 5 K, der angeregte bei ca. 12 K gemessen worden.

wendeten Photodiode (New Focus 1801) schon bei einer Lichtleistung von $200\,\mu$W sättigt, wurde diese wenn nötig vor dem Detektor auf $150\,\mu$W abgeschwächt. Der Grundzustand wurde bei einer Temperatur von ca. 5 K, der angeregte bei ca. 12 K aufgenommen.

Abbildung 4.10 zeigt die Größe einiger Peaks der aufgenommenen Spektren in Abhängigkeit von der Lichtleistung normiert durch die auf den Detektor fallende Lichtleistung. Links ist wiederum der Grund- rechts der angeregte Zustand dargestellt. Das normierte Signal des Grundzustands

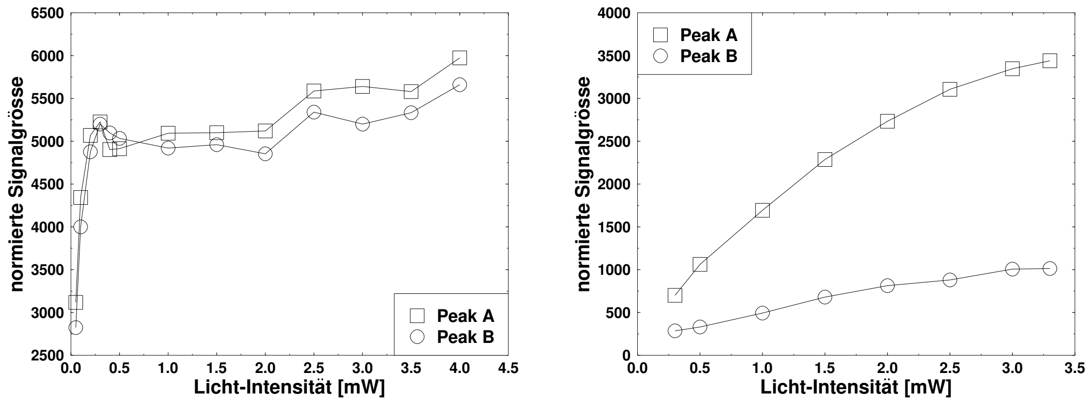

Abbildung 4.10: Abhängigkeit einiger Peak-to-Peak-Spannungen der RHS-Spektren von der eingestrahlten Lichtleistung, links des Grundzustandes, rechts des angeregten Zustandes.

nimmt zunächst bei steigender Leistung rasch zu und geht ab ca. $0.5\,\mathrm{mW}$ in Sättigung. Die Störungstheorie sagt eine direkte lineare Abhängigkeit von der Intensität voraus, was in dieser Auftragung einer Konstante entspräche. Bei geringen Intensitäten kann der Laser keine tiefen Löcher brennen und somit keine große Populationsdifferenz zwischen den Zuständen des Grundzustands erzeugen. Die Populationsdifferenz steigt zunächst mit wachsender Intensität schnell an und geht allmählich in eine Sättigung. Eine weitere Erhöhung der Intensität kann hier die Populationsdifferenz nur wenig vergrößern und liefert in der normierten Auftragung annähernd die erwartete konstante Signalgröße. Bei sehr hohen Leistungen über $10\,\mathrm{mW}$ sinkt die Signalgröße wieder, was z.B. durch Erwärmung oder Sättigung des optischen Übergangs verursacht sein kann.

Die Signalgröße des angeregten Zustands bei der dargestellten Temperatur von ca. $12\,\mathrm{K}$ steigt hingegen weiter mit der eingestrahlten Lichtintensität an. Hier hängt die Population im angeregten Zustand und damit die Zahl der Pr-Ionen, die zum Signal beitragen können, von der Pumprate des Lasers ab. Diese Zahl ist ebenso von der Temperatur abhängig, wie sich im folgenden Abschnitt zeigen wird, denn die temperaturabhängigen Relaxationsraten im Grundzustand bestimmen die Anzahl der Atome, die in den angeregten Zustand gebracht werden können. Bei $T \approx 12\,\mathrm{K}$ ist die Relaxation im Grundzustand so schnell ($T_1 \leq 5 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{s}$), daß mit steigender Lichtleistung die Population im angeregten Zustand bei den dargestellten

Intensitäten noch merklich weiter wächst.

Bei der normierten Betrachtungsweise wird vernachlässigt, daß das Signal proportional zur auf den Detektor fallenden Lichtleistung ist. Hier spielt nicht nur das gestreute, sondern auch das ungestreute Licht eine Rolle. Das Signal vergrößert sich also normalerweise mit steigender Lichtleistung. Der hier noch verwendete Detektor sättigt bereits bei einer Lichtleistung von $200\,\mu$W. Mittlerweile wird ein selbstentwickelter Detektor benutzt, der AC- und DC-Anteile des Signals getrennt verstärkt und so eine größere Lichtleistung sowie eine größere Verstärkung des AC-Anteils zuläßt.

Größtmögliche Signale sind für den Grundzustand mit einer maximalen Lichtleistung zu erwarten, die den verwendeten Detektor nicht sättigt, durch Lochbrennen eine große Populationsdifferenz erzeugt, aber die Probe nicht übermäßig erwärmt. Im angeregten Zustand gilt das gleiche für höhere Temperaturen, während bei niedrigen Temperaturen hohe Intensitäten die resonanten Grundzustände entleeren, wodurch nur wenig Population in den angeregten Zustand gepumpt wird, um zum Signal beizutragen.

Temperaturabhängigkeit

Wie schon in den vorherigen Abschnitten angedeutet, ist die Signalgröße deutlich von der Temperatur abhängig.

Die Temperaturabhängigkeit der Spektren ist beispielhaft in Abbildung 4.11 dargestellt. Das Signal des Grundzustandes nimmt mit steigender Temperatur stetig ab. Grund dafür ist vor allem die stark temperaturabhängige Relaxation zwischen den Hyperfeinniveaus, die die Populationen im Grundzustand egalisiert und damit die zum Signal proportionale Populationsdifferenz verringert.

Die Temperaturabhängigkeit der Spektren zeigt auch eine deutliche Abhängigkeit der Linienpositionen und damit der Quadrupol-Kopplungskonstanten von der eingestellten Temperatur (vgl. [21]); die Ursache hierfür könnte z.B. eine thermische Ausdehnung des Kristalls oder thermische Bewegung der Atome im Kristall sein.

Die Temperaturabhängigkeit der Signalgröße im angeregten Zustand unterscheidet sich von der des Grundzustandes deutlich, wie Abbildung 4.11 rechts entnommen werden kann. Bei Temperaturen unter 7 K ist kein Signal meßbar. Darüber steigt die Signalgröße an, um bei hohen Temperaturen wie das Signal des Grundzustandes wieder zu verschwinden.

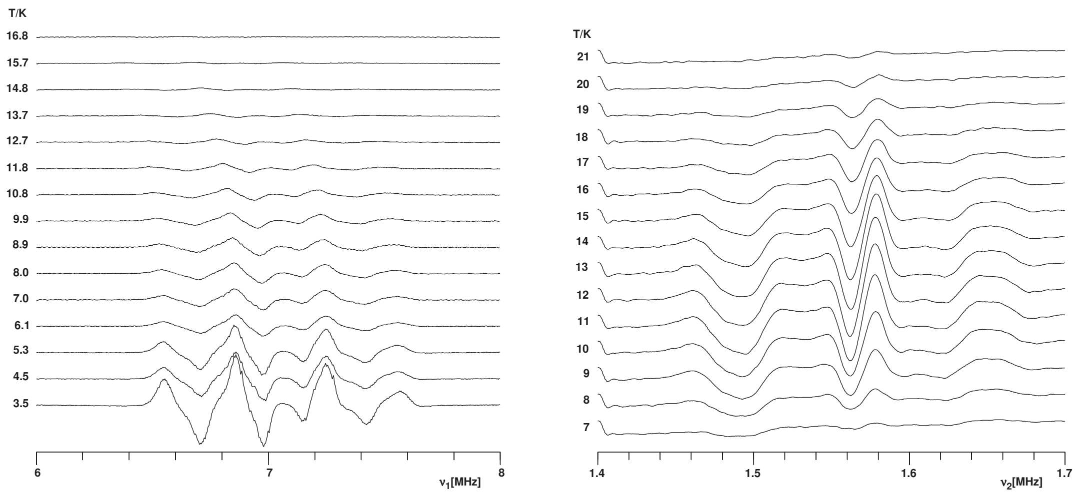

Abbildung 4.11: Temperaturabhängigkeit der Spektren des Übergangs $|1/2\rangle \leftrightarrow |3/2\rangle$ des Grundzustandes (links) und $|3/2\rangle \leftrightarrow |5/2\rangle$ des angeregten Zustands.

Das Ausbleiben des Signals bei tiefen Temperaturen liegt wie im letzten Abschnitt angedeutet daran, daß der Laser die resonanten Zustände des Grundzustandes durch spektrales Lochbrennen entvölkert, wodurch nicht mehr genügend Population in den angeregten Zustand gepumpt werden kann. Mit steigender Temperatur bewirkt die verstärkte Relaxation im Grundzustand, daß die vom Laser getroffenen Zustände schneller wieder aufgefüllt werden, und somit auch mehr Atome in den angeregten Zustand gelangen können. Bei noch höheren Temperaturen vermindert die Relaxation im angeregten Zustand die Signalgröße.

Die Temperatur, bei der das Signal des angeregten Zustandes maximal ist, hängt leicht von der Lichtintensität ab. Bei niedrigen Intensitäten liegt das Maximum bei tieferen Temperaturen, da ein weniger intensiver Laser die resonanten Grundzustände nicht so effektiv entleert.

Abbildung 4.12 zeigt die Abhängigkeit der Signalgröße des Grund- und angeregten Zustands im Vergleich. Für das Doppel-RF-Experiment mit CW-Einstrahlung sollte eine Temperatur gewählt werden, bei der in beiden Zuständen eine gut meßbare Kohärenz entsteht. Dies ist bei ca. $9 - 12\,\mathrm{K}$ der Fall.

Modellierung

Die Abhängigkeit der Signalgröße von Lichtintensität und Temperatur läßt sich anhand eines einfachen Modells beschreiben. Für die Simulation des Raman-Signals des Grundzustandes reicht ein Vierniveausystem mit drei

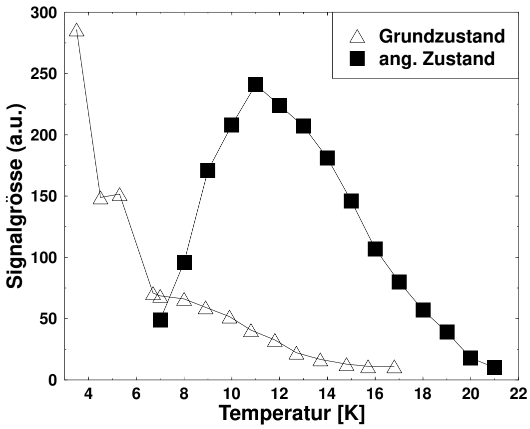

Abbildung 4.12: Temperaturabhängigkeit der Signalgröße des Grund- und angeregten Zustands im Vergleich.

Grundzuständen und einem angeregten Zustand. Eine Radiofrequenz koppelt an einen Übergang im Grundzustand und der Laser an den Übergang von einem Grundzustand zum angeregten Zustand. Die Lichtintensität geht dabei mit der Pumprate in die Simulation ein, die Temperatur durch die temperaturabhängigen Hyperfein-T_1-Relaxationsraten (siehe 1.1.4) im Grundzustand. Für dieses System kann, wie in Kapitel 3 beschrieben, die Bewegungsgleichung des Dichtematrixoperators aufgestellt und dann numerisch bis zu einem stationären Gleichgewicht integriert werden. Diese Rechnungen sind im Rahmen der vom Autor betreuten Diplomarbeit von Robert Klieber [27] durchgeführt worden und beschreiben die Abnahme des Signals im Grundzustand mit der Temperatur qualitativ gut.

Das Temperaturverhalten des Signals des angeregten Zustands benötigt naturgemäß mehr als einen angeregten Zustand und ist mit drei Grund- und zwei bis drei angeregten Zuständen modelliert worden. Hier ist es nicht ausreichend, die Temperaturabhängigkeit der T_1-Relaxationsraten im Grundzustand anzunehmen. Die Abnahme der Signalgröße mit steigender Temperatur wird damit nur unzureichend beschrieben. Wird für die Relaxationszeiten T_1 und T_2 für die optischen und Hyperfeinübergänge des angeregten Zustands ebenfalls eine Abnahme mit steigender Temperatur angenommen, so kann das temperatur- und intensitätsabhängige Verhalten auch hier qualitativ nachgebildet werden.

4.3.2 Doppel-RF Versuchsaufbau

Wie in der Theorie beschrieben, sollen im Experiment zwei Radiofrequenzen und ein Laser eingestrahlt werden. Das Signal träte bei der Summen- bzw. Differenzfrequenz der beiden eingestrahlten Radiofrequenzen auf, es kann also nicht mit den eingestrahlten Frequenzen demoduliert werden.

Ein möglicher Versuchsaufbau ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Die RF eines Funktionsgenerators mit ω_1 wird aufgeteilt: ein Teil wird direkt zur Probe geleitet, ein zweiter wird genutzt, um mit der Frequenz $\omega_1 \pm \omega_2$ eines weiteren Funktionsgenerators durch Mischen die Frequenz ω_2 zu erzeugen, die ebenfalls zur an der Probe befindlichen RF-Spule geleitet wird. Hinter dem Mischer befindet sich ein Tiefpaß, der die Frequenzen $2\omega_1 \pm \omega_2$ unterdrückt. So können im Experiment die benötigten Frequenzen sauber erzeugt und getrennt werden. Die Frequenz $\omega_1 \pm \omega_2$ des zweiten Funk-

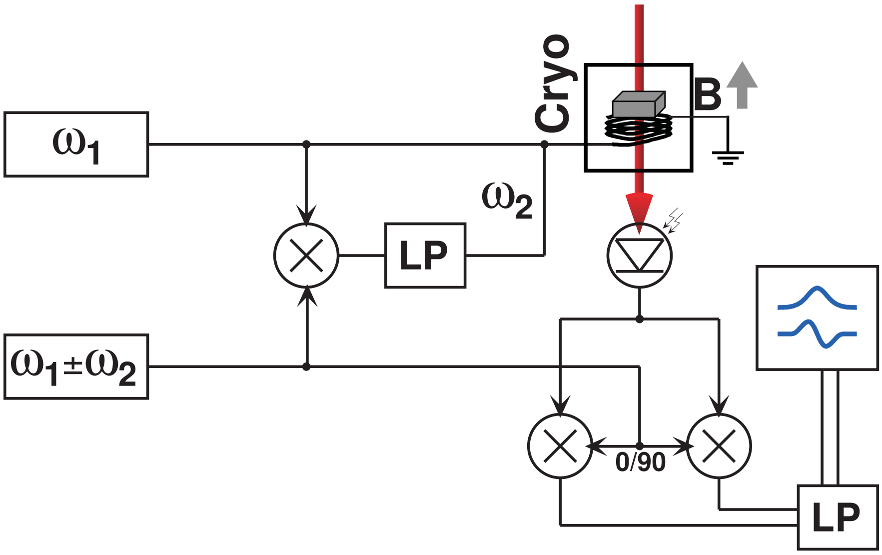

Abbildung 4.13: Versuchsaufbau des Doppel-RF-Experiments. Zwei Funktionsgeneratoren erzeugen die Frequenzen ω_1 und $\omega_1 \pm \omega_2$. ω_1 wird direkt zur Probe geleitet. Die zweite Frequenz dient zur Demodulation und zur Erzeugung der Frequenz ω_2 durch Mischen mit ω_1 und filtern (LP).

tionsgenerators wird für die Demodulation verwendet, die der üblichen Quadraturdetektion entspricht (siehe 1.2.2).

Phasen

In diesem Abschnitt wird gezeigt, daß sich die Phasen der eingestrahlten Radiofrequenzen bei der Erzeugung der Kohärenz ρ_{42} wie bei der Demodulation addieren. Damit wird ausgeschlossen, daß hier durch relativ zueinander fluktuierende Phasen das Signal in der Akkumulation weggemittelt würde.

Als Beispiel wird der Stokes-Prozeß (Abb. 4.1) mit einem entstehenden Schwebungssignal bei $\omega_1 - \omega_2$ betrachtet. Die Funktionsgeneratoren im Aufbau 4.13 erzeugen die Spannungen

$$U_1 \propto \cos(\omega_1 t + \varphi_1) \quad \text{und} \quad U_D \propto \cos[(\omega_1 - \omega_2)t + \varphi_d]$$

mit den dazugehörigen Phasen φ_i. U_1 wird direkt zur Spule geleitet und erzeugt das anregende RF-Feld $B_1 \propto U_1$. U_1 und U_D werden gemischt, und das Produkt $U_2 = U_1 \times U_D$ durch einen Tiefpaß ebenfalls zur Spule geleitet, wo die Spannung das RF-Feld B_2 erzeugt, dessen Phase φ_2 durch den Mischprozeß bestimmt ist:

$$B_2 \propto U_2 \propto \cos(\omega_2 t + \varphi_2), \quad \varphi_2 = \varphi_1 - \varphi_d.$$

Das eingestrahlte Laserfeld sei

$$E_3 = E_3^0 \cos(\omega_3 t).$$

Die durch die anregenden Felder erzeugte Kohärenz ist bei resonanter Einstrahlung im rotierenden Koordinatensystem rein reell, da das Tripelprodukt der χ_i rein imaginär ist (vgl. (4.12), Kapitel 1.1.4):

$$\tilde{\rho}_{42}(\Delta_i = 0) \propto i\chi_1\chi_2^*\chi_3^*(\rho_{jj} - \rho_{ii}).$$

Die entsprechende Polarisation ist durch das weitere optische Übergangsmatrixelement μ_{24} rein imaginär und das von ihr ausgehende Feld $\tilde{E}_S$ wieder rein reell (vgl. (3.11) und (3.14)). Ins Laborsystem transformiert das gestreute Feld E_S wie die angeregte Kohärenz, wobei eine zu den anregenden auftretende, relative Phase in die komplexe Amplitude $\tilde{E}_S$ eingeht

$$E_S \propto \tilde{E}_S e^{-i[(-\omega_1+\omega_2+\omega_3)t-\varphi_1+\varphi_2]}.$$

Auf dem Photodetektor wird es mit dem ungestreuten Laserlicht E_3 als lokalen Oszillator auf der Photodiode demoduliert und ergibt dort eine Signalspannung

$$U_S \propto e^{-i[(-\omega_1+\omega_2)t-\varphi_1+\varphi_2]}, \tag{4.20}$$

die in der Demodulation mit U_D das aufzunehmende Signal (hinter Tiefpaß)

$$U_S \times U_D \propto e^{-i(\varphi_d-\varphi_1+\varphi_2)} = 1,$$

ergibt, welches von den Phasen der Funktionsgeneratoren unabhängig ist.

CW-Experimente

Mit diesem einfachen Aufbau ist bisher kein Signal bei den Frequenzen $\omega_1 \pm \omega_2$ nachgewiesen worden. Abgesehen von der kleinen erwarteten Signalgröße gibt es Probleme mit der Isolation zwischen den Ein- und Ausgängen der Mischer: das normale Raman-Signal bei ω_1 wird schwach detektiert. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich, daß der Mischer, der zur Erzeugung der Frequenz ω_2 benutzt wird, einen Anteil der RF bei ω_1 an die Detektion durchläßt, wodurch das normale Signal bei ω_1 nachgewiesen wird und das möglicherweise anliegende Doppel-RF-Signal überlagert. Auch eine Subtraktion der Signale mit nur jeweils einer eingestrahlten RF lieferte kein brauchbares Ergebnis. Ähnlich störend sind Frequenzen bei ω_2 im demodulierten Signal. Diese können außer durch Einstreuung auch durch das herkömmliche Signal des Grundzustandes bei ω_1 entstehen, welches mit $\omega_1 \pm \omega_2$ gemischt Oszillationen bei ω_2 ergibt. Durch niederfrequente Intensitätsschwankungen des Lasers "moduliert", treten ebenfalls Frequenzen $\omega_1 \pm \omega_2$ hinter den demodulierenden Mischern auf. Die beiden letztgenannten Störungen bei ω_2 und $\omega_1 \pm \omega_2$ hinter der Demodulation können größtenteils durch den Tiefpaßfilter eliminiert werden. Bei der Beobachtung schneller Transienten (z.B. $1\,$MHz off-resonante Einstrahlung) darf allerdings hier die Frequenz nicht zu niedrig gewählt werden, wodurch zumindest die niedrige Frequenz der Übergänge im angeregten Zustand von $\omega_2 = 0.8 \ldots 2.6\,$MHz stark stört.

Deutlich größere Signale versprechen Experimente mit gepulst eingestrahlter Radiofrequenz. Durch die spektrale Breite der kurzen Pulse ist die Zahl der angeregten Atome größer, und es kann in den Pulsen deutlich größere RF-Leistung verwandt und damit ein sehr viel größeres RF-Feld erzeugt werden. Spektren können schneller aufgenommen und akkumuliert werden, da die Radiofrequenz oder das Magnetfeld nicht durchfahren werden muß. Darüberhinaus ergeben sich bei den gepulsten Messungen andere Populationsdifferenzen, die bei geeigneter Einstrahlung deutlich größer sein können als beim CW-Experiment. Gepulste Doppel-RF-Experimente werden ab Kapitel 5.2 beschrieben.

4.3.3 RF-Lochbrennen

Dieses Kapitel beschreibt zunächst ein weiteres Experiment mit zwei Dauerstrich-eingestrahlten (CW) Radiofrequenzen. Der Unterschied zum oben beschriebenen Experiment ist, daß das herkömmliche Raman-Signal beobachtet wird, während eine zweite Radiofrequenz mit fester Frequenz das Spektrum verändert. Es können so Löcher in die beobachteten Hyperfeinübergänge gebrannt, die homogene Linienbreite dieser Übergänge abgeschätzt und Signalbeiträge von verschiedenen Einbaulagen getrennt werden.

Der experimentelle Aufbau dieses Experiments unterscheidet sich nur geringfügig von dem in Abbildung 1.6 dargestellten. Es wird zusätzlich eine zweite Radiofrequenz über einen Combiner (Mini-Circuits ZSC-2-1) auf den RF-Verstärker gegeben. Hiermit können "Löcher" in die einzelnen Linien des Spektrums gebrannt werden. Durch die Auswirkungen der zweiten RF können die Linien im Spektrum Einbaulagen zugeordnet werden.

Site-Zuordnung

Abbildung 4.14 zeigt links acht Spektren, bei denen jeweils die zweite Radiofrequenz resonant auf eine der Linien im Spektrum eingestrahlt wurde. Deutlich sichtbar sind nicht nur die jeweiligen Löcher bei der zweiten eingestrahlten RF, sondern auch Auswirkungen auf andere Linien im Spektrum. Diese Auswirkungen sollten sich auf die vier Linien einer Einbaulage beschränken. Da die insgesamt acht Linien durch das externe B-Feld sauber getrennt sind, können sie so den beiden nichtäquivalenten Einbaulagen zugeordnet werden.

Die Abbildung 4.14 zeigt rechts die gleichen Messungen, von denen das Spektrum ohne zusätzliche RF-Einstrahlung subtrahiert wurde. Hier sind die Auswirkungen deutlicher zu sehen. Es fällt auf, daß meist fast alle Linien durch die zweite Radiofrequenz betroffen sind. Dies läßt sich durch Erwärmung durch die zweite, intensivere RF oder Drift z.B. der Temperatur zwischen den Messungen mit und ohne zusätzlicher RF begründen. Die größten Änderungen zeigen sich jeweils paarweise, d.h. Pumpen der ersten Linie (≈ 5.9 MHz) beeinflußt hauptsächlich die dritte und umgekehrt. Ebenso ist die zweite mit der vierten korelliert, die fünfte mit der siebten und die sechste mit der achten. Zusammen mit der Tatsache, daß die Linienpositionen symmetrisch um ihren Schwerpunkt verteilt sein müssen, lassen sich für die gemessenen Spektren die Linien mit gleichem Vorzeichen einer Einbaulage zuordnen. Die Spektren wurden aufgenommen mit einem externen Magnetfeld von 54 Gauß senkrecht zur c-Achse des Kristalls und damit zum eingestrahlten Laser und der RF-Spule (Spulenstrom für externes Magnetfeld im Laborsystem horizontal $5 + 5$ A, vertikal -3 A). Die Lichtleistung betrug ca. 4 mW, die RF-Leistung der gescannten RF wur-

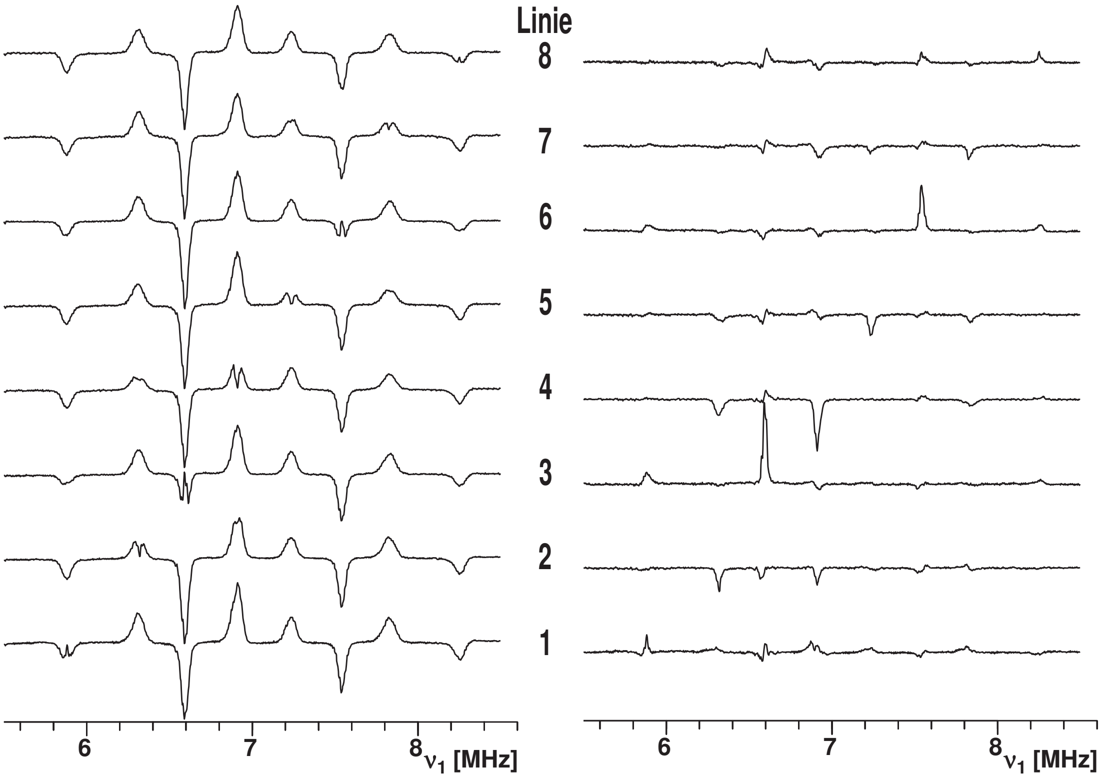

Abbildung 4.14: RF-Lochbrennen der acht Linien im Spektrum des $\pm|1/2\rangle \leftrightarrow \pm|3/2\rangle$-Übergangs im Grundzustand $^3H_4$ von Pr^{3+} in $YAlO_3$. Links sind jeweils die Spektren gezeigt, bei denen mit einer zweiten, intensiven RF ein Loch in die verschiedenen Linien gebrannt wird. Rechts die Differenz von obigen Spektren mit denen ohne pumpender RF.

de so gewählt, daß keine merkliche Verbreiterung durch Sättigung auftrat, und die Leistung der zweiten "pumpenden" RF war $20\,$dBm.

Leistungsabhängigkeit der Lochbreite

Weiterhin wurde der Übergang bei $6.9\,$MHz näher in Abhängigkeit von der pumpenden RF-Leistung betrachtet. Das Loch in dieser Linie ist jeweils für Pumpleistungen von $-1\,$dBm bis $+20\,$dBm in Abbildung 4.15 links dargestellt. Das unterste Spektrum, in dem keine pumpende RF angelegt war, wurde im rechten Teil der Abbildung von den einzelnen Spektren subtrahiert. Die Löcher wurden jeweils mit Lorentz-Linien angepaßt, um ihre Breite zu ermitteln. In einem Zwei-Niveau-System gilt für die Linienbreite

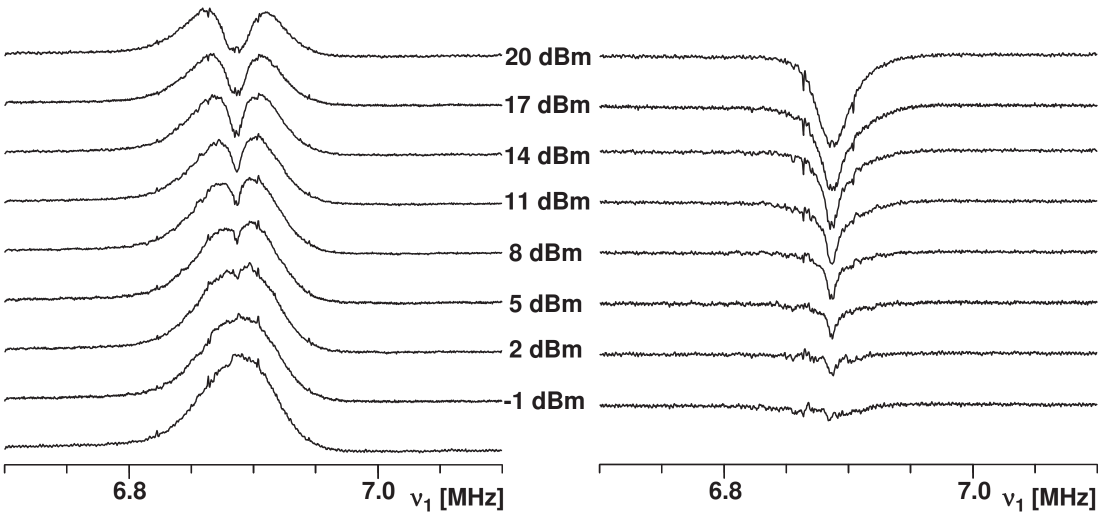

Abbildung 4.15: Auf der linken Seite dargestellt ist die Linie bei 6.9 MHz für verschiedene RF-Leistungen der zweiten, "brennenden" RF. Die rechte Hälfte zeigt die gleichen Spektren, von denen das ungepumpte Spektrum subtrahiert wurde, also nur die Auswirkungen der zweiten RF. In der Mitte ist die Leistung der zweiten RF angegeben.

des Übergangs mit Sättigung [70]

$$\Delta\nu_{\text{FWHM}} = \frac{1}{\pi T_2}\sqrt{1+\Omega^2 T_1 T_2} \tag{4.21}$$

mit der Rabi-Frequenz Ω. Die Rabi-Frequenz ist proportional zum eingestrahlten RF-Feld, also zur Wurzel aus der RF-Leistung. Die Anpassung an (4.21) ergibt durch Extrapolation zu kleinen Leistungen eine Lochbreite von etwa 15 kHz, zeigt allerdings eine deutliche systematische Abweichung. Die Steigung bei kleinen Leistungen ist größer und deutet auf eine geringere Lochbreite hin. Eine lineare Regression in der Auftragung von $\Delta\nu^2$ gegen $1/(\pi T_2)^2 + \Omega T_1 T_2/(\pi T_2)^2$ paßt die Daten besser an (Abbildung 4.16) und ergibt eine interpolierte Lochbreite von $2\Delta\nu = (6 \pm 3)$ kHz und damit eine homogene Linienbreite (FWHM) von $\Delta\nu = (3 \pm 2)$ kHz, welche mit dem T_2 von ca. $100\,\mu$s [30, 31], d.h. einer Linienbreite von etwa 3.2 kHz, gut übereinstimmt und mit dem in dieser Arbeit bestimmten deutlich längeren $T_2 = (310 \pm 60)\,\mu$s, d.h. $\Delta\nu \approx 1$ kHz noch konsistent ist.

Zuordnung der Einbaulagen im Grund- und angeregten Zustand

Wichtig für das Doppel-RF-Experiment aus Abschnitt 4.3 ist die Zuordnung der Linien bzw. Einbaulagen im angeregten Zustand zu denen im

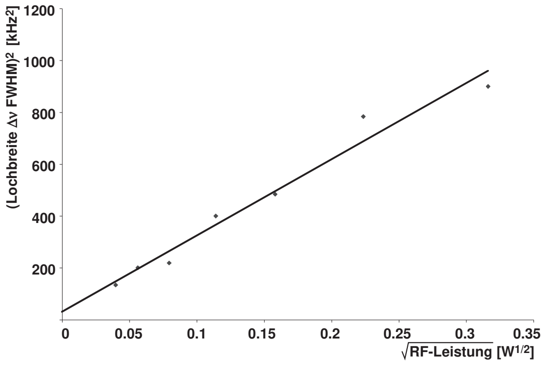

Abbildung 4.16: Auftragung der quadrierten gemessenen Lochbreite $\Delta\nu^2$ gegen die Wurzel aus der eingestrahlten RF-Leistung. Hier paßt eine lineare Regression die Daten deutlich besser an, als eine Anpassung durch (4.21). Die extrapolierte Linienbreite beträgt $\Delta\nu = (6 \pm 3)$ kHz.

Grundzustand. Dazu wird analog zum RF-Lochbrennen die Auswirkung einer zusätzlichen, leistungsstarken Radiofrequenz, die auf die einzelnen Linien im Grundzustand pumpt, auf das Spektrum im angeregten Zustand untersucht. Es sollten sich auch hier nur Teile des Spektrums ändern, die zu der mit der pumpenden RF getroffenen Einbaulage gehören. Die Beobachtung ist hier schwieriger, da die Linien im Grund- und angeregten Zustand nicht gleichzeitig klar getrennt werden können und weil das Spektrum im angeregten Zustand ein deutlich schlechteres Signal- zu Rausch-Verhältnis aufweist.

Abbildung 4.17 zeigt links die absorptive Phase des Spektrums des $\pm|1/2\rangle \leftrightarrow \pm|3/2\rangle$-Übergangs im Grundzustand und unten eine Phase des Spektrums des Übergangs $\pm|3/2\rangle \leftrightarrow \pm|5/2\rangle$ im angeregten Zustand bei 1.6 MHz. Während die Linien im Grundzustand klar getrennt sind, ist dies im Spektrum des angeregten Zustands nicht der Fall. Die Spektren des angeregten Zustands wurden zu diesem Zeitpunkt noch mit nur einer Phase aufgenommen, da die breitbandige Kontrolle der Phase bei diesen niedrigen Frequenzen schwierig ist (Wellenlänge im BNC-Kabel bei 1.6 MHz $\approx$ 122 m). Mittlerweile befindet sich für diesen Zweck ein breitbandiger $90°$-Hybrid für Frequenzen von 0.5 bis 30 MHz im Aufbau (Pulsar QE-11-442).

Der zentrale Teil der Abbildung stellt die Änderungen des Spektrums des angeregten Zustands dar für unterschiedliche Einstrahlungen der pumpenden RF im Grundzustand. Die blauen Pfeile deuten die eingestrahlte Frequenz an. Um das Signal des angeregten Zustands zu vergrößern, wurde das Experiment bei einer Temperatur von 10 K durchgeführt. Die Lichtleistung betrug ca. 4 mW und wurde für ein möglichst großes Signal auf einen Strahldurchmesser von etwa $40\,\mu$m in der Probe fokussiert (vgl. Abb. 4.9). Das externe Magnetfeld wurde im Vergleich zu den vorher beschriebenen Experimenten verringert, um das gezeigte Spektrum von dem Spektrum des Übergangs $\pm|1/2\rangle \leftrightarrow \pm|3/2\rangle$ im angeregten Zustand bei 0.9 MHz zu

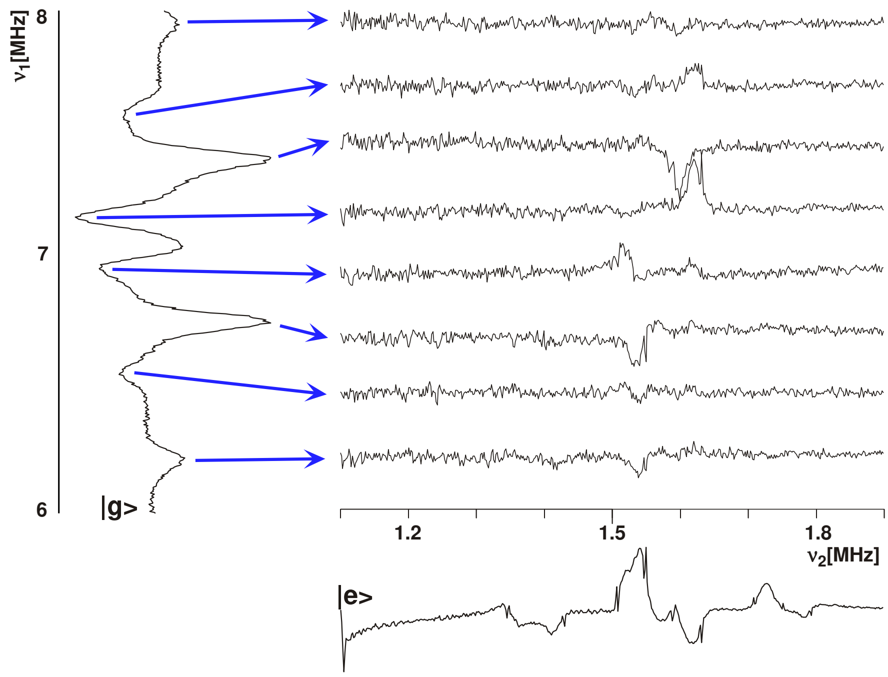

Abbildung 4.17: Am linken Rand dargestellt ist das Spektrum des Übergangs $\pm|1/2\rangle \leftrightarrow \pm|3/2\rangle$ im Grundzustand; unten das Spektrum des Übergangs $\pm|3/2\rangle \leftrightarrow \pm|5/2\rangle$ im angeregten Zustand. In der Mitte sind die Änderungen dieses Spektrums zu sehen, die durch eine zusätzliche pumpende RF auf die einzelnen Linien im Grundzustand auftreten.

trennen. Es betrug etwa $42\,$G und wurde senkrecht zur c-Achse des Kristalls, zur RF-Spule und zum eingestrahlten Laser angelegt (d.h. Spulenstrom im Laborsystem horizontal $5+2\,$A, vertikal $0.5\,$A).

Deutliche Änderungen durch die zusätzliche pumpende RF ergeben sich nur in den Bereichen von 1.50 bis 1.56 sowie zwischen 1.58 und $1.65\,$MHz, in denen sich jeweils zwei Linien befinden. Die Änderungen bei unterschiedlichen Frequenzen der pumpenden RF treten nur in einer Hälfte dieser Doppellinien auf, wodurch die Einbaulagen auch hier einander zugeordnet werden können. Die Einbaulage mit Linien im Grundzustand bei 6.22, 6.76, 7.4 und $7.95\,$MHz kann im Frequenzbereich $1.50-1.56\,$MHz mit der höherfrequenten und im Bereich $1.58-1.65\,$MHz mit der niederfrequenten Hälfte in Verbindung gebracht werden, während die Linien der anderen Einbaulage bei 6.56, 7.0, 7.14 und $7.6\,$MHz hauptsächlich die jeweils anderen Hälften beeinflussen.

Dieses Ergebnis ist wichtig für die spätere Durchführung des gepulsten Doppel-RF-Experiments (siehe 5.2). Dort werden die beiden Radiofrequenzen bei festen Frequenzen in Übergänge im Grund- und angeregten Zustand gepulst eingestrahlt, die zur selben Einbaulage gehören.

Kapitel 5

Gepulste CRS-Experimente

Nachdem mit dem CW-Aufbau kein Doppel-RF-Signal detektiert worden ist, wurde das Experiment um die Möglichkeit der gepulsten RF-Einstrahlung erweitert. Die gepulste RF-Einstrahlung bietet viele Vorteile: sie liefert ein sehr viel größeres Signal, weil die RF-Leistung dabei stark erhöht werden kann und weil die Populationsdifferenzen hier sehr viel größer als bei den CW-Experimenten sein können. Im übrigen geschieht die Datenaufnahme schneller, da mit kurzen Pulsen ein breites Spektrum angeregt, und dieses durch die Fouriertransformation des Zeitsignals aufgenommen werden kann. Auf die Grundlagen und Techniken soll hier nicht weiter eingegangen werden, sie sind ausreichend dokumentiert (z.B. [10, 71]).

5.1 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau entspricht dem des herkömmlichen Raman-Heterodyn-Experiments mit einigen Modifikationen. Die RF wird mit fester Frequenz eingestrahlt, und die Pulse werden mittels Mischern bzw. Schaltern in der Zuleitung zum RF-Verstärker erzeugt. Der benutzte RF-Verstärker (ENI 3100L) erlaubt Eingangspegel bis zu $1\,V_{rms}$. Für Pegel über $250\,mV_{rms}$ müssen andere als die verbreiteten Level-7 Mischer (z.B. Mini-Curcuits ZAD-3) für die Pulserzeugung verwendet werden, wenn auf einen Vorverstärker verzichtet werden soll. Die Mischer sollten für ausreichend große Leistungen ausgelegt sind, um Verzerrungen zu vermeiden (z.B. Mini-Circuits ZAY-3). Die Demodulation geschieht wie in Kapitel 1.2.2 beschrieben, nur wird nun die Kohärenz zeitabhängig beobachtet und nicht in Abhängigkeit von der anregenden Frequenz. Der zeitliche Ablauf des Experiments, d.h. die Pulserzeugung und Triggerung wird mit einem Wortgenerator (Interface Technologies RS-670) über den Computer gesteuert, und auch die Phase der anregenden RF kann so durch den Phasenschieber zwischen vier verschiedenen Werten geschaltet werden. Die RF wurde in den meisten Fällen mit der maximal möglichen Leistung von ca. $44\,\mathrm{W}$ eingestrahlt (Verstärker ENI 3100L), wobei der Verstärker schon leicht komprimiert. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

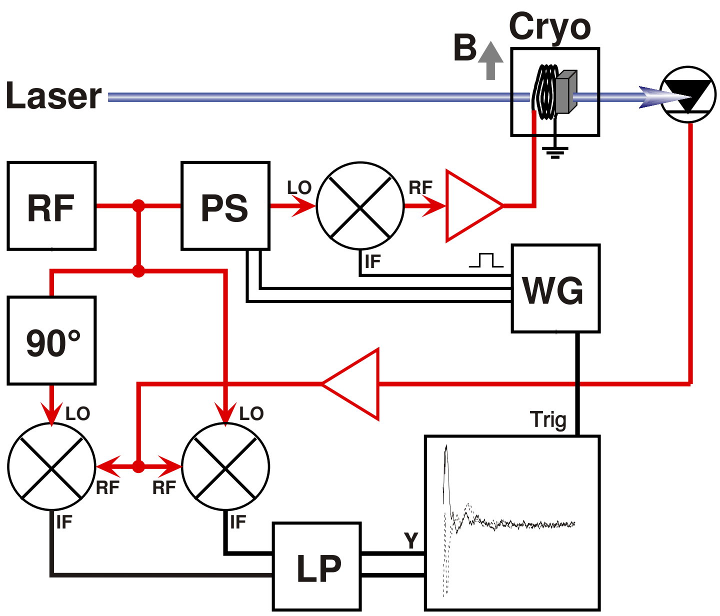

Abbildung 5.1: Versuchsaufbau für gepulste CRS-Experimente. RF ist ein Funktionsgenerator bzw. Synthesizer, LP ein Tiefpaß, und $90°$ ein $90°$ Phasenschieber. Der Wortgenerator (WG) steuert den Ablauf des Experiments, schaltet die Phase der anregenden RF durch den Phasenschieber (PS) und erzeugt Rechteckpulse zur Generierung der RF-Pulse.

5.1.1 Bestimmung der RF-Pulslänge und Feldstärke

Für eine effektive Anregung muß zunächst die RF-Pulslänge optimiert werden. Dies geschieht durch Aufnahme von Spektren in Abhängigkeit von der eingestrahlten Pulslänge. Die verschiedenen Linien des Spektrums nutieren während des Pulses mit der Frequenz

$$\nu_{\text{eff}} = \sqrt{\nu_{\text{Rabi}}^2 + \Delta\nu^2}. \tag{5.1}$$

$\nu_{\text{Rabi}} = \mu|B|/h$ ist die on-resonante Rabifrequenz, $\Delta\nu$ der Frequenzunterschied zwischen Anregungs- und Resonanzfrequenz. Die Größe der Kohärenz in der jeweiligen Linie zum Zeitpunkt des Pulsendes zeigt sich in der Amplitude des zur Linie gehörigen Frequenzanteils des freien Induktionszerfalls (FID), also in der Amplitude der einzelnen Linien im Spektrum. Abbildung 5.2 zeigt eine Messung der Spektren des Übergangs $\pm|1/2\rangle \leftrightarrow$

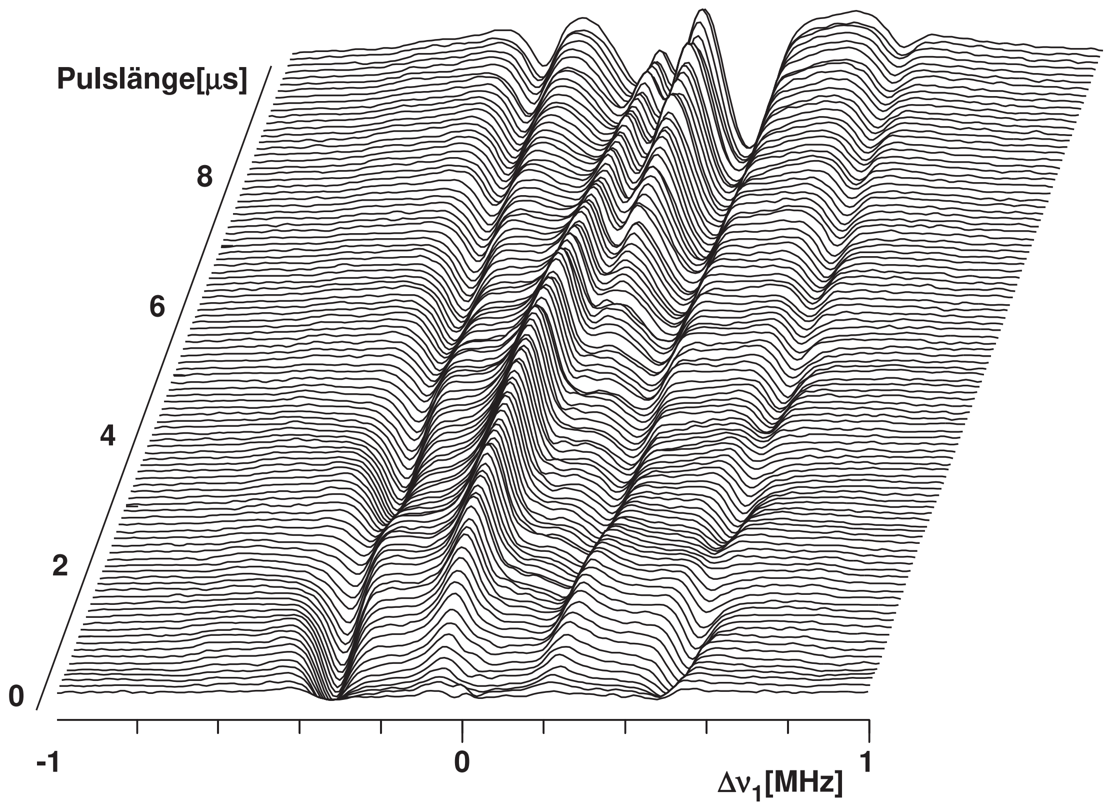

Abbildung 5.2: Spektrum des FID nach RF-Pulsen mit einer Länge von 0.1 bis $10\,\mu$s. Die RF wurde mit 7.15 MHz eingestrahlt. Gut sichtbar sind die von der Verstimmung abhängigen Oszillationsfrequenzen der verschiedenen Linien im Spektrum.

$|3/2\rangle$ im Grundzustand für verschiedene RF-Pulslängen von 0.1 bis $10\,\mu$s. Die Wartezeit zwischen zwei Pulsen betrug 0.5 s, und die RF wurde mit einer Frequenz von 7.15 MHz eingestrahlt. Die Temperatur war etwa 4 K, die Lichtleistung 1.1 mW bei 610.694 nm. Für die einzelnen Linien ist deutlich die unterschiedliche Nutationsfrequenz nach (5.1) zu sehen. Die Linien nahe an der eingestrahlten Frequenz oszillieren langsamer als die weiter off-resonanten. Um Artefakte in der Fouriertransformation zu vermeiden, wird die Radiofrequenz nicht genau mit einer Resonanzfrequenz eingestrahlt. Für die stärksten Linien des Spektrums in der Nähe der Einstrahlung läßt sich eine optimale $90°$-Pulslänge von etwa $2.5\,\mu$s abschätzen. Die ermittelte on-resonante Rabifrequenz schwankt bei der Auswertung verschiedener Linien zwischen 40 und 110 kHz. Die Bestimmung dieser on-resonanten Rabifrequenzen wird erschwert durch die Relaxation, welche die Rabi-Oszillation deutlich dämpft und durch die gleichzeitige kontinuierliche Polarisation durch den eingestrahlten Laser. Diese Prozesse sind vor allem bei den Linien mit kleiner Verstimmung störend, da ihre Auswirkungen schon in der ersten Rabi-Periode auftreten. Die Übergangsmatrixelemente der verschiedenen Übergänge im Spektrum $|\pm\frac{1}{2}\rangle \leftrightarrow |\pm\frac{3}{2}\rangle$ unterscheiden sich bei der gewählten Magnetfeldstärke um maximal 20% und können die großen Schwankungen nicht erklären. Ein mittlerer Wert von $75\,$kHz ergibt mit $\nu_{\text{Rabi}} = \frac{\gamma_X}{(2\pi)} B_1$ die Feldstärke des eingestrahlten RF-Magnetfeldes. $\gamma_X/(2\pi) = 3.5\,\frac{\text{kHz}}{\text{G}}$ ist das gyromagnetische Verhältnis im betrachteten Kristall entang der X-Achse des Quadrupoltensors (siehe Tabelle 1.1) für den elektronischen Grundzustand $^3\text{H}_4$. Das Magnetfeld beträgt demnach bei $7\,$MHz etwa $B_1 \approx 21\,$G.

Die gleichen Messungen wurden für die Übergänge im angeregten Zustand durchgeführt. Hier ergibt sich eine optimale $90°$-Pulszeit von etwa $10\,\mu$s; mit dem entsprechenden gyromagnetischen Verhältnis von $\gamma_X/(2\pi) = 1.48\,\frac{\text{kHz}}{\text{G}}$ für den elektronisch angeregten Zustand $^1\text{D}_2$ ergibt sich ein RF-Magnetfeld von etwa $17\,$G.

Da die optimale Pulslänge sich für die unterschiedlich verstimmten Übergänge unterscheidet, gibt es keine Pulslänge, die in allen Übergängen einem $90°$-Puls entspricht. Die genannten Pulslängen gelten für die stärksten Linien in der Nähe der eingestrahlten Frequenz.

5.1.2 geschalteter Laser

Die Signalgröße bei den Experimenten im angeregten Zustand ist wegen der geringeren Population sehr viel kleiner als die des Grundzustandes. Vor allem bei Temperaturen unter $5\,$K ist die Relaxation im Grundzustand so langsam, daß der Laser die dort getroffenen Niveaus fast vollständig entvölkert und somit kaum noch Population in den angeregten Zustand gepumpt wird.

Die Population und damit die Populationsdifferenz im angeregten Zustand kann jedoch vergrößert werden: nachdem das System ohne Laser- und RF-Einstrahlung in den Ruhezustand relaxiert ist (Population gleichmäßig über die Grundzustände verteilt), wird der Laser kurz vor Einstrahlung des RF-Pulses eingeschaltet. Der zeitliche Ablauf dieses Experiments ist in Abbildung 5.3 veranschaulicht. Idealerweise entspricht die Zeit τ der Dauer eines optischen $180°$-Pulses und die Population der getroffenen Niveaus befindet sich danach größtenteils im angeregten Zustand. Da wegen des schnellen optischen Kohärenzzerfalls und der großen inhomogenen optischen Linienbreite keine Rabi-Oszillation sichtbar ist, wird im Experi-

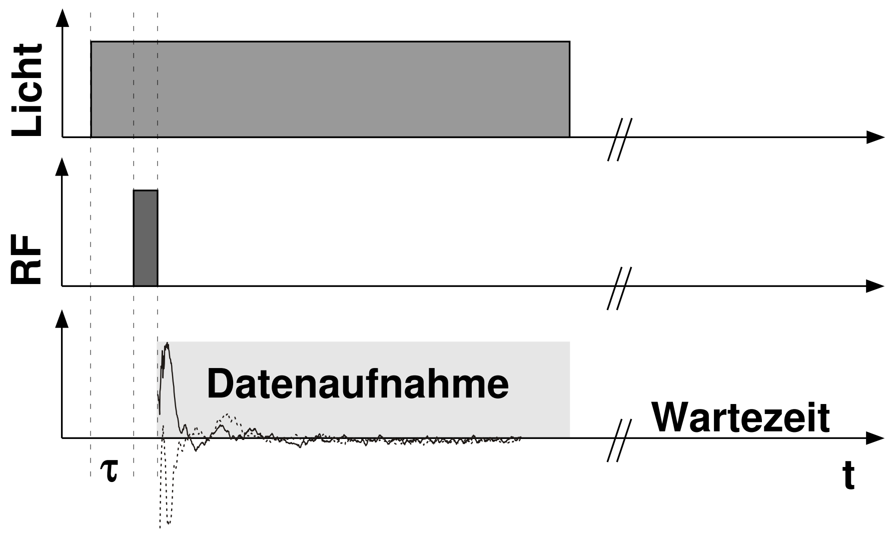

Abbildung 5.3: Zeitlicher Ablauf des Experiments, in dem durch Schalten des Lasers die Population und damit das Signal im angeregten Zustand vergrößert wird. τ ist die Verzögerungszeit zwischen dem Einschalten des Lasers und dem RF-Puls. In der Wartezeit relaxiert das System wieder in seinen Ruhezustand.

ment die Verzögerungszeit zwischen dem Einschalten des Lichtes und dem RF-Puls variiert, um ein maximales Signal zu erreichen. Der Laser muß für die Datenaufnahme mit Heterodyn-Nachweis eingeschaltet bleiben. Das Schalten geschieht mittels eines AOMs.

Abbildung 5.4 zeigt das Integral über den Absolutwert des Spektrums des FIDs nach dem RF-Puls. Die maximale Signalgröße ist hier nach etwa $20\,\mu$s erreicht. Die Lichtintensität betrug etwa $I = 6 \cdot 10^4 \frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m}^2}$, die RF regte bei

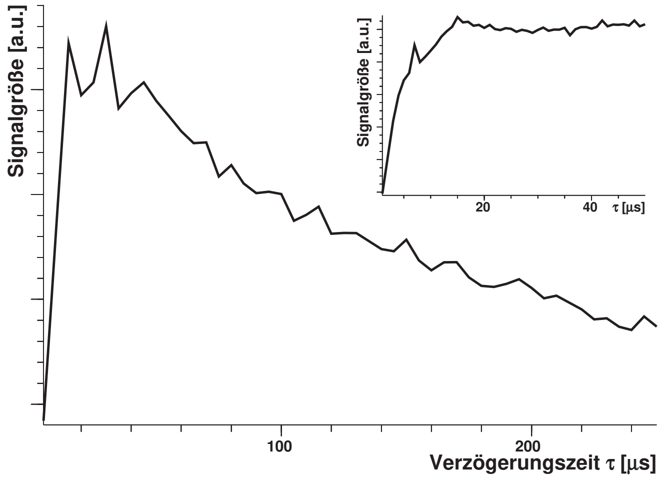

Abbildung 5.4: Gemessene Signalgröße in Abhängigkeit von der Zeit τ zwischen Einschalten des Lasers und dem RF-Puls. Ein Maximum ist bei etwa $20\,\mu$s erreicht. Die Schrittweite war $5\,\mu$s. Der Einsatz zeigt den Anfangsbereich bis $\tau = 50\,\mu$s mit einer Schrittweite von $1\,\mu$s.

1.65 MHz den Übergang $|3/2\rangle \leftrightarrow |5/2\rangle$ an, die Temperatur war 4 K, und das statische Magnetfeld betrug ca. 60 G senkrecht zur c-Achse des Kristalls. Der Laser und das RF-Feld wurden entlang der c-Achse eingestrahlt, und die RF-Pulslänge war $2.3\,\mu$s. Die Schrittweite für die Schaltzeit des Lasers ist in der gezeigten Messung $5\,\mu$s. Der Bereich bis $\tau = 50\,\mu$s ist im Einsatz mit einer kleineren Schrittweite von $1\,\mu$s dargestellt.

Beim Vergleich der aus den gemessenen FIDs berechneten Spektren mit CW bzw. geschaltetem Laser ist die Vergrößerung des Signals klar ersichtlich (Abbildung 5.5). Die Signalgröße steigt durch die geschaltete Laser-Einstrahlung (rechts) im gezeigten Beispiel insgesamt um einen Faktor fünf. Trotz der erhöhten Temperatur von $T = 12$ K bei der Messung mit CW-Licht (links) mußte über 10000 Aufnahmen gemittelt werden, um das gezeigte Signal- zu Rauschverhältnis zu erreichen. Das mit geschaltetem Laser aufgenommene Spektrum ist bei $T = 4$ K über 100 Aufnahmen gemittelt worden. Der Laser wurde $\tau = 30\,\mu$s vor dem RF-Puls eingeschaltet. Die übrigen Parameter entsprechen denen des letzten Abschnittes. Bei $T = 4$ K ist mit CW-Einstrahlung des Lasers kaum Signal detektierbar.

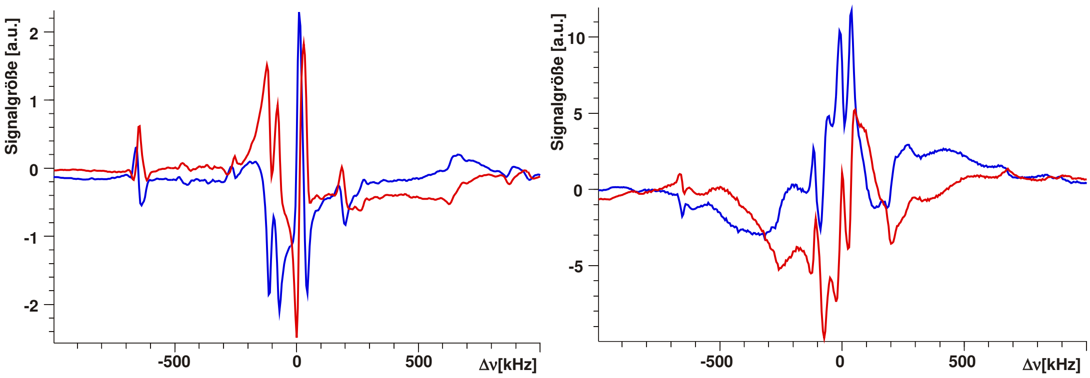

Abbildung 5.5: Spektren des Übergangs $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 5/2\rangle$ im angeregten Zustand. Links mit CW-Laser-Einstrahlung, rechts mit geschaltetem Laser. Die Signalgröße mit geschaltetem Laser steigt um einen Faktor fünf, und es werden im Spektrum breite Beiträge aus dem üblicherweise vernachlässigten Term (3.10) sichtbar.

In Abbildung 5.5 zeigt sich ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Spektren: das Spektrum rechts mit geschaltetem Laser ist von breiten Linien überlagert. Durch den geschalteten Laser ist nicht nur die Populationsdifferenz innerhalb des angeregten Zustands größer, sondern auch die in dem mit dem Laser resonanten, optischen Übergang. Das legt die Vermutung nahe, daß hier die Beiträge aus Term (3.10) sichtbar werden, also der Transfer der optischen Kohärenz durch die eingestrahlte RF. Da nach Ende des RF-Pulses keine Kohärenz mehr aus dem optischen Übergang transferiert wird, zerfällt der Beitrag dieses Terms relativ schnell mit dem optischen T_2 und verursacht breitere Linien im Spektrum. Die schmalen Linien stammen wie bisher vom langsameren Zerfall der Kohärenz im Hyperfeinübergang, welche weiterhin durch den Laser transferiert wird.

Die scharfen Linien haben eine Breite von etwa 20 kHz, was der Linienbreite im mit durchfahrener RF aufgenommenen Spektrum entspricht. Die breiten Linien sind nicht voneinander trennbar. Ihre geschätzte Linienbreite liegt bei ungefähr 500 kHz und stimmt in etwa mit der berechneten Linienbreite des Signalbeitrages aus Term (3.10) von 646 kHz überein (siehe Abbildung 3.6). Das kleine Signal bei $\Delta\nu \approx -650$ kHz gehört zu den Übergängen $|\pm 1/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$, das um $\Delta\nu \approx +750$ kHz zu den Übergängen $|\pm 1/2\rangle \leftrightarrow |\pm 5/2\rangle$; diese werden durch den Puls noch schwach angeregt.

5.1.3 Spin-Echo Experimente

Mit den optimierten Pulslängen sind Spin-Echo-Experimente durchgeführt worden, um die transversale (Spin-Spin) Relaxationszeit T_2 zu bestimmen. Das einfachste Spin-Echo Experiment besteht aus zwei RF-Pulsen, die durch eine Wartezeit τ voneinander getrennt sind. Der erste RF-Puls ist idealerweise ein $90°$-Puls, der die Gleichgewichtsmagnetisierung in die Ebene senkrecht zur Hauptquantisierungsachse bringt, wo die einzelnen Spins aufgrund lokal unterschiedlicher Magnetfelder dephasieren. Der zweite RF-Puls ist ein $180°$-Puls und invertiert die Spins und deren Dephasierung, so daß sie nun rephasieren und nach einer weiteren Zeit τ wieder kohärent sind und ein Spin-Echo bilden. Die Abnahme der Echo-Amplitude in Abhängigkeit von der Zeit 2τ ist exponentiell

$$S(\tau) = S_0 e^{-2\tau/T_2}$$

und durch Spin-Spin-Wechselwirkungen verursacht.

Bei diesen Messungen zeigt sich eine deutliche Auswirkung des Laserjitters auf das Meßergebnis. Die ersten Messungen wurden im Rahmen einer vom Autor betreuten Diplomarbeit [30] mit dem kommerziell stabilisierten Lasersystem (Coherent 899-21) mit einer Linienbreite von 500 kHz rms durchgeführt und ergaben schwankende T_2-Werte um $T_2 \approx 100\,\mu$s im Grundzustand, die mit [31] übereinstimmen. Im elektronisch angeregten Zustand war mit dieser Linienbreite des Lasers kein Echo meßbar.

Durch die selbstgebaute und weiterentwickelte Stabilisierung des Lasers auf eine Linienbreite von mittlerweile unter $50\,\mathrm{kHz}$ FWHM (siehe auch 2.3.1) sind auch im elektronisch angeregten Zustand Spin-Echos meßbar, allerdings ergaben sich bei den ersten Messungen sehr kurze T_2-Zeiten von wenigen μs, die nicht einmal mit den durch CW-Messungen ermittelten inhomogenen Linienbreiten der dazugehörigen Übergänge von ca. $20\,\mathrm{kHz}$ verträglich sind. Die homogene Linienbreite $\Delta\nu$(FWHM) ist sicher kleiner als $20\,\mathrm{kHz}$ und dadurch $T_2 = 1/(\pi\Delta\nu) > 16\,\mu$s (zum Vergleich: im Grundzustand ist die inhomogene Linienbreite mehr als zehn mal größer als die homogene). Die Messungen scheinen von der Güte der Laserstabilisierung abzuhängen: da in die Stabilisierung viele Parameter eingehen (wie z.B. Verstärkung und Bandbreite der Verstärker im Regelkreis, Amplitude des Fehlersignals und Justage der Referenz-Cavity), variiert die Güte der Stabilisierung und ergibt schwankende T_2-Werte. Das längste gemessene T_2 im angeregten Zustand beträgt $T_2 = 42\,\mu$s und wurde gemessen, nachdem der Piezo, der in der Referenz-Cavity den Spiegel trug, gegen einen festen Halter aus INVAR ersetzt wurde. Die Temperatur der Probe betrug bei diesen Messungen $T \approx 4\,\mathrm{K}$, das Magnetfeld $B_0 = 20\ldots54\,\mathrm{G}$, und es wurde die in Abbildung 5.6 dargestellte Pulssequenz verwendet (s.u.). Die $90°$ RF-Pulslänge war dabei $10\,\mu$s und der Laser wurde $25\ldots50\,\mu$s vor dem ersten RF-Puls eingeschaltet.

Der wahrscheinliche Grund für die schnell abfallenden Echoamplituden ist der Laserjitter und die kurze Lebensdauer des angeregten Zustandes. Wird der Laser kontinuierlich eingestrahlt, erzeugt er in den Atomen, die er während der Lebensdauer des angeregten Zustandes trifft, eine Populationsdifferenz. Die durch den RF-Puls erzeugte Kohärenz ist zu dieser Populationsdifferenz proportional und daher in den getroffenen Atomen größer. Die Linienbreite des Lasers ist im wesentlichen durch den Laserjitter gegeben. Dieser wird hauptsächlich verursacht durch Dickefluktuationen des Farbstoff-Strahls sowie Vibration und Bewegung der optischen Elemente und Spiegel. Ohne diese zeitabhängigen Schwankungen hat der Laserresonator eine Linienbreite von $\leq 1\,\mathrm{Hz}$ [72]. Treten die Schwankungen während eines Experimentes auf, werden zum Teil Atome detektiert, die nicht zuvor gepumpt wurden und daher eine kleinere Kohärenz aufweisen. Im Einzelschuß wird dies deutlich durch ein "zerfranstes" Signal und in der Mittlung durch eine mit der Zeit abnehmende Signalamplitude, da nach längerer Zeit die Wahrscheinlichkeit, daß der Laser eine andere Frequenz hat als die gepumpten Atome, größer ist. Im angeregten Zustand können vor dem RF-Puls nur die Atome optisch gepumpt werden, die während etwa einer Lebensdauer des angeregten Zustands ($180\,\mu$s) getroffen werden. Im Grundzustand ist hier die longitudinale Hyperfeinrelaxationszeit ($T_1 \approx 0.5$ s bei $T = 4$ K) die bestimmende Zeit, und die Auswirkungen des Laserjitters sind geringer, da in dieser Zeit mehr Atome getroffen werden.

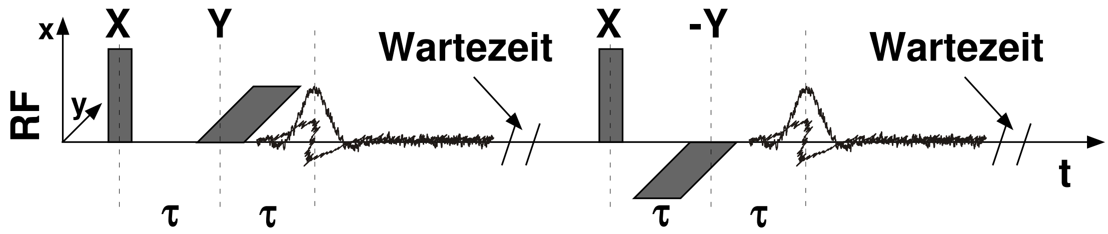

Abbildung 5.6: Pulssequenz zur Aufnahme von Spin-Echos, bei der sich in der Akkumulation der zweite Puls auslöscht. Die Phase der RF-Pulse wird durch die "Richtung" (x/y) angedeutet. X bedeutet $0°$, Y $90°$ und $-Y$ $-90°$. In der Akkumulation verschwindet der zweite Puls, während erster Puls und Echo jeweils summiert werden.

Durch die im Rahmen dieser Arbeit erreichte Verringerung der Linienbreite des Lasers ergeben sich auch bei den Spin-Echo-Messungen im Grundzustand längere T_2-Zeiten. Eine Messung bei $T = 4$ K mit einem statischen Magnetfeld von $B_0 = 46$ G, einer kontinuierlich eingestrahlten Laser-Intensität von $6 \cdot 10^4\,\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{m}^2}$ und einer verbesserten Pulssequenz ergibt ein $T_2 = (310 \pm 60)\,\mu$s. Der Fehler wurde aus der Stichprobenstreuung dreier Meßwerte berechnet — der tatsächliche T_2-Wert liegt unter Umständen noch höher. Die verbesserte Pulssequenz besteht aus zwei alternierenden Echo-Messungen, die sich durch die entgegengesetzte Phase ($\pm 90°$) des zweiten RF-Pulses unterscheiden (Abbildung 5.6). In der Akkumulation hebt sich dadurch der zweite Puls und ein eventuell folgender FID auf, während der erste Puls (Phase $0°$) und das Echo sich addieren. Die Messung des Echos wird dadurch nicht vom zweiten Puls und dem eventuell anschließenden FID gestört. Die RF-Leistung betrug 30 W, die $90°$-Pulslänge $4\,\mu$s, und die Wartezeit wurde von $\tau = 20 \ldots 400\,\mu$s variiert. Die Zeit zwischen zwei Einzelmessungen war 3 s und es wurde über 50 Experimente akkumuliert.

Um die Erklärung des im angeregten Zustand zu kurzen, gemessenen T_2 zu überprüfen, wurde in einem weiteren Experiment wie zuvor (siehe 5.1.2) der Laser vor der Messung ein- und in den Pausen zwischen den Experimenten ausgeschaltet und so das Spin-Echo im elektronischen Grundzustand gemessen. Dabei wird das System nur während der sehr viel kürzeren Zeit, in der der Laser vor den RF-Pulsen eingeschaltet ist, gepumpt; d.h. die Population wird nur bei den wenigen Atomen verändert, die in dieser kurzen Zeit mit dem Laser resonant sind. Die Wahrscheinlichkeit, daß der Laser während der anschließenden Aufnahme des Echos diese Population detektiert, ist somit geringer, was wie im angeregten Zustand zu kürzeren gemessenen T_2-Zeiten führen sollte. In einigen Experimenten wurde der Laser unter ansonsten wie oben beschriebenen Bedingungen $100\,\mu$s vor dem ersten RF-Puls eingeschaltet, und es wurden Relaxationsraten $T_2 = 156\ldots 240\,\mu$s gemessen. Der relativ große Bereich, in dem diese Werte liegen, zeigt die Empfindlichkeit der Messung: die Echoamplituden schwanken stark. Der Effekt ist allerdings nicht so groß, wie das im angeregten Zustand beobachtete Verhalten erwarten läßt. Eine weitere Bestätigung für die Auswirkungen des Laserjitters auf das gemessene T_2 ist die mit weniger stabilem Laser ermittelte, kürzere Relaxationszeit von $T_2 \approx 100\,\mu$s im Grundzustand.

Für die Messung verläßlicher T_2-Werte muß der Laserjitter weiter reduziert werden, so daß er kleiner wird, als die optische homogene Linienbreite. Damit wäre gewährleistet, daß er im Verlauf einer Messung immer die selben Ionen pumpt und detektiert.

Eine weitere Reduzierung des Laserjitters würde auch das Signal- zu Rauschverhältnis entscheidend verbessern. Abbildung 5.7 zeigt einzelne Spin-Echo-Messungen im Übergang $|\pm 3/2\rangle \leftrightarrow |\pm 1/2\rangle$ des Grundzustands, die nicht akkumuliert wurden. Links abgebildet sind zehn willkürlich ausgewählte Messungen mit der kommerziellen Stabilisierung von Coherent, rechts mit dem weiter stabilisierten System. Die Fluktuationen sind mit dem stabileren Laser deutlich reduziert, sie führen in der Akkumulation trotzdem zu einem starken Rauschen des Signals, welches erst nach vielen Akkumulationen weggemittelt wird.

Signalbeiträge zum Echo

Während zum FID beide Terme (3.9) und (3.10) beitragen, entsteht das Echo nur aus (3.9): der während des Experiments durchgehend eingeschaltete Laser transferiert ständig die in ρ_{21} vorhandene Kohärenz nach ρ_{32}. So wird nach dem ersten RF-Puls der FID und nach dem zweiten RF-Puls ebenso das Echo durch den Raman-Heterodyn-Nachweis beobachtet. Die durch den Laser erzeugte Kohärenz in ρ_{31} wird zwar mit jedem RF-Puls auch nach ρ_{32} transferiert und kann unter Umständen im jeweiligen FID beobachtet werden, trägt allerdings nicht zum gemessenen Echo bei: der 2.

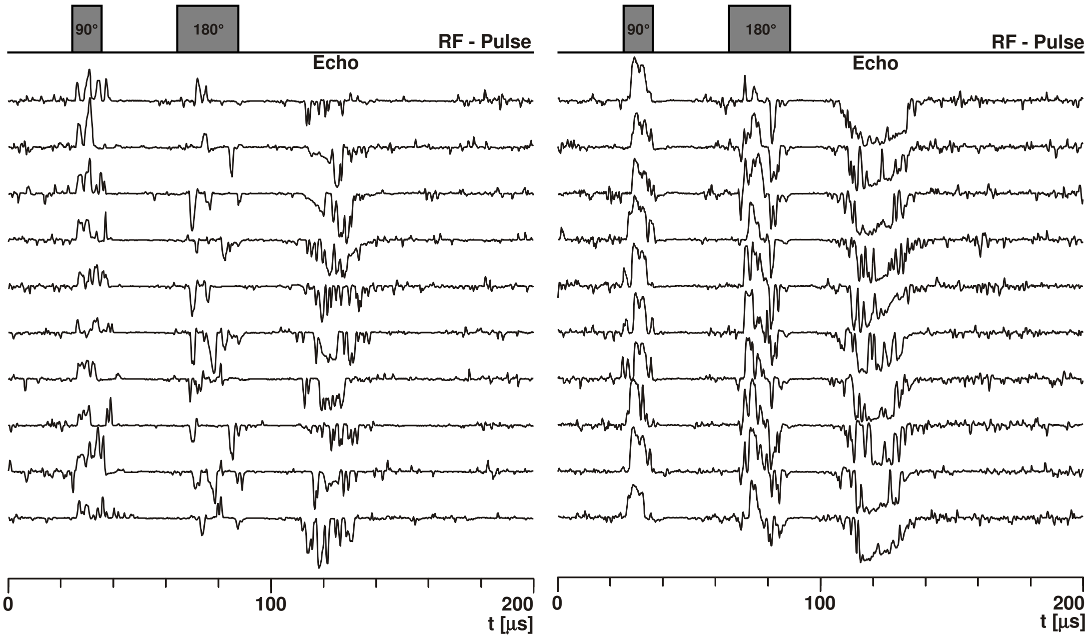

Abbildung 5.7: Willkürlich ausgewählte Einzelaufnahmen von Spin-Echo-Experimenten links mit herstellereigener, rechts mit der verbesserten Stabilisierung. Die Messungen mit verbesserter Stabilisierung sind weniger "zerfranst".

RF-Puls rephasiert die Kohärenz in ρ_{21}, transferiert Kohärenz von ρ_{31} nach ρ_{32} und falls in ρ_{32} noch Kohärenz vorhanden ist, diese zurück nach ρ_{31}. Falls dadurch in ρ_{31} Kohärenz rephasiert würde, wäre sie mit der Heterodyn-Detektion nicht sichtbar, denn es fehlt dem aus ρ_{31} hervorgehenden Licht zur Erzeugung des Schwebungssignals der lokale Oszillator auf der Photodiode.

5.2 gepulstes Doppel-RF-Experiment

Um die im Doppel-RF-Experiment erzeugte Kohärenz nachzuweisen, sind verschiedene Experimente mit gepulster Einstrahlung der RF im Grund- und angeregten Zustand durchgeführt worden.

5.2.1 erwartete Frequenzen

Die Frequenzen der betrachteten Übergänge $|g;1/2\rangle \leftrightarrow |g;3/2\rangle$ und $|e;3/2\rangle \leftrightarrow |e;5/2\rangle$ liegen in Pr^{3+}:$YAlO_3$ bei $\nu_1 \approx 7\,$MHz bzw. $\nu_2 \approx 1.6\,$MHz. Hier sind alle Übergänge erlaubt, und mit ausreichend kurzen Pulsen werden im angeregten Zustand gleichzeitig die Übergänge $|e;1/2\rangle \leftrightarrow |e;3/2\rangle$ bei $\nu_2 = 0.9$ MHz und $|e;1/2\rangle \leftrightarrow |e;5/2\rangle$ bei $\nu_2 = 2.5$ MHz angeregt. Auf der Photodiode treten sowohl Signale mit den aufgeführten Frequenzen auf, als auch Signale durch die Doppel-RF-Streupfade mit den jeweiligen Summen- und Differenzfrequenzen. Diese sollten mit Ihren Frequenzen im Bereich $\nu_1 - \nu_2 = 4.5 \ldots 6.1$ MHz bzw. $\nu_1 + \nu_2 = 7.9 \ldots 9.5$ MHz liegen. Zur Veranschaulichung sind die erwarteten Frequenzen in Abbildung 5.8 dargestellt.

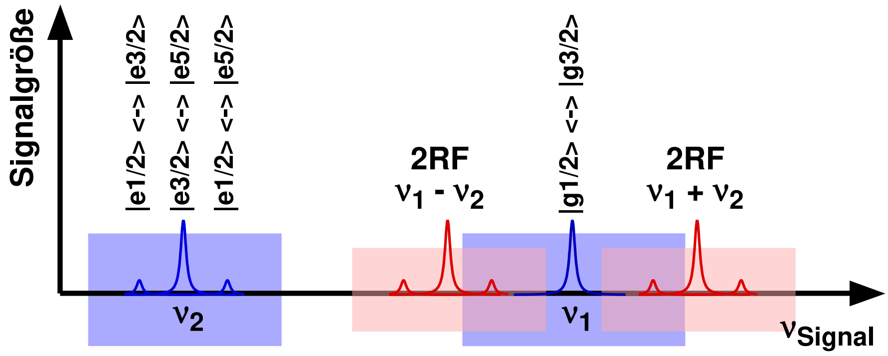

Abbildung 5.8: Erwartete Frequenzen im Doppel-RF-Signal. Die eingezeichneten Linien entsprechen den Signalen der angeschriebenen Übergänge bei kleinem externen Magnetfeld. Die normalen Signale sind blau, die Doppel-RF-Signale rot gezeichnet. Mit großem externen Magnetfeld spalten die einzelnen Übergänge weiter auf und zeigen jeweils acht Linien in den entsprechend blau bzw. rot gezeichneten Bereichen, die stark überlappen.

Bei kleinen externen Magnetfeldern $|B_0| \leq 10$ G ist die Aufspaltung der einzelnen Hyperfeinübergänge $|\pm i/2\rangle \leftrightarrow |\pm j/2\rangle$ so klein, daß die genannten Signalbeiträge leicht trennbar sind, wenn die Linienbreiten 500 kHz nicht deutlich überschreiten. Bei größeren Feldern, wie sie bisher in den meisten Messungen verwendet wurden, um die jeweils vier Übergänge der dann nicht mehr entarteten Unterzustände $|\pm i/2\rangle$ jeder der beiden Einbaulagen voneinander trennen zu können, sind auch die Linien des Doppel-RF-Experimentes weiter aufgespalten. Die herkömmlichen Signale überlappen dann die der Doppel-RF-Streupfade, und eine Interpretation der Messungen ist sehr schwierig. Hinzukommt, daß das herkömmliche Signal aus zwei und das Doppel-RF-Signal aus vier teilweise unterschiedlich breiten Beiträgen pro Linie besteht.

Wird das Doppel-RF-Experiment an Proben durchgeführt, an denen auch die normalen Signale des Grund- und angeregten Zustands mittels Heterodyn-Detektion gemessen werden können, ist das Doppel-RF-Signal unter Umständen schwer von dem Signal zu unterscheiden, welches durch die Schwebung des Raman-gestreuten Lichts des Grund- und angeregten Zustands entsteht. Dieses sollte die gleichen Frequenzen besitzen wie das Doppel-RF-Signal. Während das Doppel-RF-Signal nur Summen- und Differenzfrequenzen von Linien aufweist, die zur gleichen Einbaulage gehören, zeigt die Schwebung des "herkömmlich" gestreuten Lichts Summen- und Differenzfrequenzen aller beobachtbaren Linien.

5.2.2 experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau entspricht im wesentlichen der Kombination aus dem Aufbau für das Doppel-RF-Experiment (Abbildung 4.13) mit dem für die gepulsten Messungen (Abbildung 5.1). Mittlerweile ist es möglich, die beiden anregenden Radiofrequenzen getrennt in der Phase zu schalten und zu pulsen. Sie werden über einen Combiner (Mini-Circuits ZSC-2-1) zusammen auf den RF-Verstärker gegeben (ENI 3100L). Dabei muß darauf geachtet werden, daß das kombinierte Eingangssignal die höchstzulässige Eingangsspannung von $1\,V_{rms}$ nicht überschreitet. Die Demodulation geschieht wie im CW-Experiment mit $\omega_1 \pm \omega_2$, allerdings zeit- und nicht frequenzabhängig, gesteuert durch den Wortgenerator. Der Wortgenerator triggert mit einem Kanal das Oszilloskop, generiert mit jeweils einem Kanal die Pulse getrennt für die beiden Frequenzen, steuert mit jeweils zwei Kanälen die Phase der beiden Frequenzen und kann mit einem weiteren Kanal das Licht schalten/pulsen. Der Wortgenerator wird über den Computer programmiert.

5.2.3 durchgeführte Experimente

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sind zahlreiche Versuche unternommen worden, die das Doppel-RF-Signal durch gepulste Anregung nachweisen sollten. Sie wurden häufig wiederholt, da der experimentelle Aufbau, insbesondere die Stabilität des Lasers, kontinuierlich verbessert und erweitert wurde.

Fouriertransformierte des Zeitsignals

Die einfachsten Doppel-RF-Experimente, die ausprobiert wurden, bestanden in einer gleichzeitigen pulsförmigen Anregung durch die RF-Frequenzen des Grund- und angeregten Zustands. Der FID wurde direkt ohne Demodulation aufgenommen und jede Aufnahme fouriertransformiert. In der

Akkumulation der so ermittelten Spektren war das normale CRS Signal des Grundzustands erkennbar, das des angeregten erahnbar und von einem Doppel-RF-Signal keine Spur zu sehen. Der Nachweis durch Demodulation ist bei den hier verfügbaren Digitalisierungsraten sehr viel empfindlicher. Es handelt sich dabei im Prinzip um einen Lock-In-Nachweis, bei dem die zu detektierenden Frequenzen schmalbandig gefiltert und gezielt verstärkt werden können.

Nachweis durch Demodulation mit $\omega_1 \pm \omega_2$

Die meisten der versuchten Experimente wurden mit dem in Abbildung 4.13 gezeigten Detektionsaufbau für die Demodulation durchgeführt. Die Experimente zielten zunächst darauf, in allen Übergängen gleichzeitig eine möglichst große Kohärenz zu erzeugen. Dabei wurden verschiedene Parameter variiert:

- RF-Puls-Längen: anfangs wurden beide Frequenzen gleichlang eingestrahlt, später wegen der unterschiedlich effektiven Anregung mit der jeweils optimalen $90°$-Pulslänge. Die Anfangs- und Endzeitpunkte der Pulse wurden relativ zueinander variiert.

- Anregungsphase: es wurde die Phase der anregenden RF gemeinsam und getrennt für den Grund- und angeregten Zustand variiert. Damit wurde versucht, durch Linearkombinationen von Signalen mit unterschiedlichen Anregungsphasen möglicherweise vorhandene Artefakte im Signal zu eliminieren, die nicht von der Anregungsphase abhängig sind.

- Radiofrequenz: die eingestrahlten Frequenzen wurden variiert. Es wurde versucht, davon abhängige Verschiebungen von Linien im Spektrum des FIDs zu beobachten. Meist wurden die Radiofrequenzen in die Übergänge $|g;1/2\rangle \leftrightarrow |g;3/2\rangle$ um $\omega_1 \approx 7$ MHz und $|e;3/2\rangle \leftrightarrow |e;5/2\rangle$ um $\omega_2 \approx 1.6$ MHz eingestrahlt und bei der Differenzfrequenz $\omega_1 - \omega_2$ detektiert, da die entsprechenden Streupfade nicht den Übergang $|g;3/2\rangle \leftrightarrow |e;3/2\rangle$ mit seiner kleinen relativen Übergangsstärke enthalten.

- Licht-Schaltzeit: wie schon bei den gepulsten Messungen des herkömmlichen Signals wurde auch hier zum Teil das Licht kurz vor den RF-Pulsen nach einer Wartezeit eingeschaltet, um eine möglichst große Population auch im angeregten Zustand zu erreichen.

- statisches Magnetfeld: die Messungen wurden mit unterschiedlichen statischen externen Magnetfeldern probiert: mit einem relativ großen Feld von etwa $60\,\mathrm{G}$, durch das die einzelnen Übergänge zumindest innerhalb des Grundzustandes sauber getrennt waren, und mit einem kleineren Feld von $0.7\,\mathrm{G}$ bzw. $2.1\,\mathrm{G}$, durch das das herkömmliche Signal auf einen relativ kleinen Frequenzbereich beschränkt, aber relativ groß ist. Mit dieser Einstellung wird vermieden, daß sich herkömmliches und Doppel-RF-Signal überlappen.
- Temperatur: die meisten Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Wenn beide Radiofrequenzen gepulst eingestrahlt werden, zerfällt die erzeugte Kohärenz des Doppel-RF-Experiments nach dem Ende der RF-Einstrahlung wegen des relativ kurzen optischen T_2 und der großen inhomogenen optischen Linienbreite sehr schnell. Es wird ohne eingestrahlte RF keine Kohärenz mehr in den Übergang transferiert. Im Spektrum ergibt dieser im Vergleich zu den FIDs in den Hyperfeinübergängen relativ schnelle Zerfall breitere Linien und ist wegen eventuell vorhandener Totzeiten oder Störungen von Komponenten des Empfängers durch die RF-Pulse schwer meßbar. Die Spektren gemessener Transienten nach den Pulsen zeigen bei allen Experimenten mit oben beschriebenen Variationen keine reproduzierbaren und ernstzunehmenden Linien an den vorausgesagten Positionen. Dies liegt nicht nur an der wahrscheinlich schnell zerfallenden Kohärenz, sondern auch an dem sehr schlechten Signal- zu Rauschverhältnis. Selbst nach Mittlung über 1000 Einzelmessungen und mehr sind die möglicherweise auftretenden Transienten nicht deutlich vom Rauschen zu unterscheiden. Dieser Umstand macht die Messungen sehr aufwendig, da der Laser für die Dauer der Messungen durchgehend stabilisiert bleiben muß. Eine Einzelmessung dauert wegen der Wartezeit, in der sich wieder eine möglichst große Populationsdifferenz bilden soll, typischerweise etwa eine Sekunde. Im Prinzip könnte die Frequenz des Lasers zwischen zwei Einzelmessungen innerhalb eines kleinen Bereichs der optischen inhomogenen Linie verstellt werden, was die Experimente beschleunigen würde. Der mit AOMs erreichbare Frequenzbereich ist dafür relativ klein, da die Frequenz um mehr als die Hyperfeinaufspaltung verstellt werden müsste. Eine Änderung der Frequenz des stabilisierten Lasers selbst müßte durch eine Längenänderung des Referenzresonators geschehen, was eine zusätzliche Instabilität in das System brächte.

Während der Puls-Einstrahlung tritt jedoch ein deutliches Signal auf. Letzte Messungen haben gezeigt, daß dieses eindeutig von den Phasen der anregenden RF abhängt: bei der Detektion mit der Frequenz $\omega_1 - \omega_2$ wird es z.B. invertiert, wenn eine der RF-Phasen um $180°$ geschoben wird und bleibt nahezu unverändert, wenn beide Phasen um diesen Winkel verschoben werden. Es reagiert auf die Phasenänderungen $\Delta\varphi_i$ relativ zu den in der Demodulation anliegenden Phasen, wie aus Gleichung (4.20) hervorgeht: die Signalphase verschiebt sich um $-\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2$. Das Signal zeigt keine vom Rauschen deutlich abweichende Oszillationen und hat somit vor der Demodulation die Referenzfrequenz $\omega_1 \pm \omega_2$. Eine Änderung der eingestrahlten Frequenz des Übergangs $|\pm 1/2\rangle \leftrightarrow |\pm 3/2\rangle$ im Grundzustand hat Auswirkungen auf die komplexe Signalamplitude während des Pulses. Handelt es sich bei dem Signal tatsächlich um den Nachweis der gesuchten Kohärenz, ist es unter Umständen durch systematische Änderung der Anregungsfrequenzen möglich, die Hyperfein-Übergänge auch bei Proben nachzuweisen, wo kein herkömmliches Signal detektierbar ist. Dagegen spricht, daß ein - zwar deutlich kleineres - Signal während eines Pulses auch dann auftritt, wenn nur eine der beiden Frequenzen eingestrahlt wird.

Die Detektion des gesuchten Signals während der RF-Einstrahlung wird keine hohe spektrale Auflösung erzielen. Bei den im Experiment benutzten hohen RF-Leistungen sind die Übergänge während der Einstrahlung durch Sättigung verbreitert (vgl. Kapitel 4.3.1), und auch die eingestrahlten Pulse haben eine endliche spektrale Breite. Für eine höhere Auflösung muß der FID gemessen werden, in dem die beteiligten Kohärenzen mit ihrer Eigenfrequenz oszillieren.

Zu diesem Zweck sind schließlich Experimente durchgeführt worden, die sich auf die Maximierung des in der Störungsrechnung dominanten ersten Terms (4.12) des Doppel-RF-Signals konzentrieren. Dieser Term beschreibt den Transfer der durch die Radiofrequenz ω_1 im Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ erzeugten Kohärenz durch den eingestrahlten Laser mit ω_3 und die Radiofrequenz ω_2 in den zu detektierenden Übergang $|4\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ (vgl. Kapitel 4.2.1). Um eine möglichst große Populationsdifferenz im Grundzustand zu erzeugen, wird der Laser kontinuierlich eingestrahlt. Ebenso wird die Radiofrequenz ω_2 im angeregten Zustand während der Anregung und Detektion quasi kontinuierlich angelegt. Sie wird $100\,\mu$s vor dem RF-Puls im Grundzustand eingeschaltet und nach der Aufnahme des Kohärenzzerfalls wieder ausgeschaltet. Durch das Ausschalten während der Wartezeit von einer Sekunde zwischen den Experimenten wird eine nennenswerte Erhitzung der Probe trotz maximaler RF-Leistung vermieden. Die während des Experimentes ständig anliegenden Felder (ω_2 und ω_3) transferieren jede im Übergang $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ auftretende Kohärenz in den Übergang $|4\rangle \leftrightarrow |2\rangle$. Ein FID nach gepulster Anregung des Übergangs im Grundzustand sollte damit auch als Kohärenz in $|4\rangle \leftrightarrow |2\rangle$ nachweisbar sein. Dieser FID sollte langsamer zerfallen als die optischen Kohärenzen, und damit zu schmaleren Linien im Spektrum führen.

Eine numerische Integration der Bewegungsgleichungen (4.1) bis (4.11) für das Mehrniveausystem mit Doppel-RF- und Lasereinstrahlung zeigt, daß dieses Experiment eine viel größere und langsamer zerfallende Kohärenz $\tilde{\rho}_{42}$ ergeben sollte. Die Bewegungsgleichungen wurden dafür zunächst über $\frac{1}{10}$ Sekunde nur mit Lasereinstrahlung ($|\chi_3| = 2.5\,\mathrm{kHz}$) integriert, um einen stationären Zustand als Ausgangspunkt zu erhalten. Die longitudinalen Hyperfein- bzw. optischen Relaxationsraten sind $\Gamma_{\mathrm{HF}} = 0.5555\,\frac{1}{\mathrm{s}}$ und $\Gamma_{\mathrm{opt}} = 5555\,\frac{1}{\mathrm{s}}$ und die entsprechenden transversalen Raten $\gamma_{\mathrm{HF}} = 3333\,\frac{1}{\mathrm{s}}$ und $\gamma_{\mathrm{opt}} = 20000\,\frac{1}{\mathrm{s}}$. Alle Felder sind resonant ($\Delta_i = 0$) mit den jeweiligen Übergängen. Zustand $|1\rangle$ ist nun fast völlig unbesetzt, während die Population gleichmäßig auf die Zustände $|2\rangle$ und $|x\rangle$ verteilt ist. Von diesem Ausgangspunkt ausgehend, werden die beiden Radiofrequenzen des Grund- und angeregten Zustands ($|\chi_1| = 100\,\mathrm{kHz}$, $|\chi_2| = 30\,\mathrm{kHz}$) für etwa die Dauer eines $90°$-Pulses im Grundzustand eingestrahlt und der FID für $2\,\mathrm{ms}$ berechnet. Abbildung 5.9 zeigt den Kohärenzzerfall in $\tilde{\rho}_{21}$, Abbildung 5.10 den in $\tilde{\rho}_{42}$. Durch die schnellere Relaxation im optischen Übergang zerfällt die Kohärenz $\tilde{\rho}_{42}$ schneller als $\tilde{\rho}_{21}$. Auffällig ist auch, daß $\tilde{\rho}_{42}$ durch den Puls nur einen Betrag von $|\tilde{\rho}_{42}| \approx 1.2 \cdot 10^{-4}$ erreicht. Dieser Betrag bezieht sich hier nur auf die resonanten Ionen, da nicht über die Beiträge der in den inhomogenen Linien verteilten Ionen gemittelt wurde.

Abbildung 5.11 zeigt die Kohärenz $\tilde{\rho}_{42}$ der entsprechenden Rechnung, wo die RF im angeregten Zustand kontinuierlich eingestrahlt wird. Hier wird die in $\tilde{\rho}_{21}$ nach dem Puls zerfallende Kohärenz weiterhin zu $\tilde{\rho}_{42}$ transferiert, wodurch diese erst noch deutlich ansteigt, bevor sie mit $\tilde{\rho}_{21}$ etwa gleichschnell zerfällt. Sie zerfällt also nicht nur langsamer, sondern erreicht auch einen deutlich größeren Betrag von $|\tilde{\rho}_{42}| \approx 1.6 \cdot 10^{-2}$.

Die numerische Integration wurde nur für die resonante Einstrahlung der Felder durchgeführt, und berücksichtigt nicht die inhomogene Verbreiterung der verschiedenen Übergänge. Diese bewirkt, wie in Kapitel 4.2.2 dargelegt, daß das Signal abgeschwächt wird, und daß die Kohärenzen schneller als in der numerischen Berechnung zerfallen bzw. dephasieren. Das Experiment mit CW-Einstrahlung der RF im angeregten Zustand

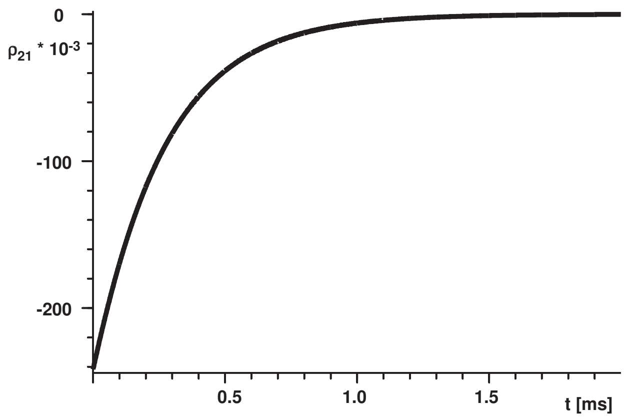

Abbildung 5.9: Kohärenz $\tilde{\rho}_{21}$ nach Einstrahlen eines RF-Pulses in den Grund- und angeregten Zustand.

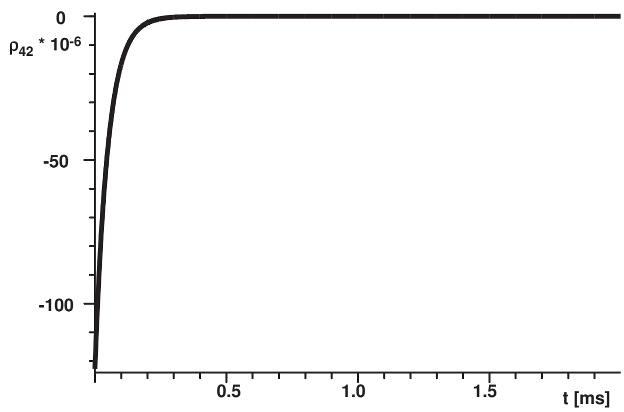

Abbildung 5.10: Kohärenz $\tilde{\rho}_{42}$ nach Einstrahlen eines RF-Pulses in den Grund- und angeregten Zustand.

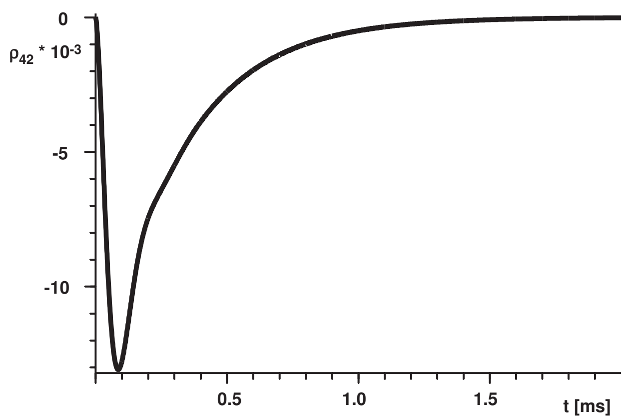

Abbildung 5.11: Kohärenz $\tilde{\rho}_{42}$ nach Einstrahlen eines RF-Pulses im Grundzustand, dabei ist die RF im angeregten Zustand durchgehend angelegt.

sollte jedoch eine Kohärenz ergeben, die ähnlich langsam wie die in Kapitel 5.1.1 gemessenen FIDs im Grundzustand zerfällt.

Das entsprechend durchgeführte Experiment konnte keine auswertbaren und vom Rauschen eindeutig unterscheidbaren FIDs liefern. Ein Problem aller beschriebenen Experimente ist das schlechte Signal- zu Rauschverhältnis durch die vom Laserjitter verursachten zerfransten Einzelmessungen (vgl. Abbildung 5.7). Es kann nur durch die weitere Verringerung des Laserjitters vermindert werden.

Ausblick

Um das Doppel-RF-Experiment nachzuweisen, sollte versucht werden, das Signal- zu Rauschverhältnis weiter zu verbessern, indem vor allem der Laserjitter bis unter die optische homogene Linienbreite reduziert wird. Dadurch würde verhindert, daß der Laser während einer Messung andere als die zuvor präparierten Ionen detektiert, was zu Signaleinbrüchen und in der Akkumulation zu "Rauschen" führt.

Sinnvoll wäre auch der Versuch des Experiments an anderen Proben. Zum einen Proben, die größere Übergangsfrequenzen aufweisen, die nicht im Bereich der Spektren der zu messenden Transienten liegen. Interessant wäre hier z.B. Pr^{3+}:LaF_3 [38, 54] oder Eu^{3+}:Y_2SiO_5, welches sich zusätzlich durch sehr schmale Linienbreiten und lange Relaxationszeiten auszeichnet [2, 73]. Zum anderen wäre der direkte Versuch an Proben, die durch verbotene Übergänge kein herkömmliches kohärentes Raman-Heterodyn-Signal zeigen sinnvoll, z.B. Pr^{3+}:CaF_2 [9, 74, 75]. Das Fehlen des herkömmlichen Signals vermindert die am Detektor anliegenden optischen Frequenzen und damit störende Einflüsse für die Detektion. So wäre zum Beispiel bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten an Pr^{3+}:$YAlO_3$ eine Unterscheidung eines Doppel-RF-Signals von Schwebungen zwischen den Raman-gestreuten Feldern des Grund- und angeregten Zustands nur schwer möglich (vgl. 5.2.1).

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich vor allem mit der Untersuchung und Weiterentwicklung der kohärenten Ramanstreuung. Sie beschreibt neue Erkenntnisse und experimentelle Techniken, die weitere Aufklärung über die Beiträge zum Signal liefern und die Anwendbarkeit der Methode erweitern sollen.

Die theoretische Beschreibung beachtet einen üblicherweise vernachlässigten Signalanteil, nämlich den Transfer der durch den Laser erzeugten Kohärenz im resonanten optischen Übergang durch die Radiofrequenz in den detektierten Raman-Übergang. Wegen der im Normalfall geringen Populationsdifferenz im angeregten optischen Übergang ist dieser Signalbeitrag relativ klein. Die gepulsten Experimente mit geschalteter Laseranregung ergeben jedoch wegen der dabei größeren Populationsdifferenz Spektren, welche die Merkmale dieses Signalanteils aufweisen.

Der im Rahmen der Arbeit entwickelte Superheterodyn-Nachweis für die kohärente Ramanstreuung ermöglicht durch einen zusätzlichen, frequenzverschobenen lokalen Oszillator nicht nur die Messung der amplitudenmodulierten Signalanteile sondern auch der frequenzmodulierten. Mit der Kenntnis beider Anteile können die Signale der Stokes- und anti-Stokes-Prozesse getrennt berechnet werden. Das an Pr^{3+}:$YAlO_3$ gemessene Signal ist hauptsächlich amplitudenmoduliert und zeigt damit eine Symmetrie zwischen Stokes- und anti-Stokes-Streuung. Durch einen zusätzlichen frequenzverschobenen Pumplaser kann diese Symmetrie gebrochen werden, indem gezielt die Populationsdifferenzen der Stokes- und anti-Stokes-streuenden Atome invertiert und verstärkt werden.

Ein weiteres Experiment wird vorgeschlagen, welches die Anwendung der kohärenten Ramanstreuung auf Materialien erweitern soll, bei denen nicht alle am herkömmlichen Experiment beteiligten Übergänge erlaubt sind. Es basiert auf Einbeziehung eines weiteren Zustands, über den die Kohärenz durch eine zusätzlich eingestrahlte Radiofrequenz in einen erlaubten Übergang transferiert wird. Die berechnete Signalgröße ist drei

Größenordnungen kleiner als die des herkömmlichen Experiments. Es wird ein Aufbau für den Nachweis dieses Signals beschrieben, jedoch war damit auch nach Optimierung der experimentellen Parameter kein Signal meßbar.

Die Umstellung des Aufbaus auf die gepulste Einstrahlung der Radiofrequenz zeigt in den zeitabhängigen Messungen eine starke Abhängigkeit des Signal- zu Rauschverhältnisses vom Laserjitter. Dieser ist durch die selbst weiterentwickelte aktive Frequenzstabilisierung um mehr als einen Faktor 25 auf unter $50\,$kHz FWHM reduziert worden, was die Messung des herkömmlichen gepulsten Raman-Heterodyn-Signals deutlich verbessert hat. Es kann damit eine im Vergleich zu älteren Messungen und Literaturangaben dreimal so lange transversale Relaxationszeit im elektronischen Grundzustand von Pr^{3+}:$YAlO_3$ gemessen werden.

Die Einzelmessungen zeigen noch Merkmale, die auf einen weiterhin zu großen Laserjitter hinweisen und ein schlechtes Signal- zu Rauschverhältnis verursachen. Trotz weiterer Verbesserungen des experimentellen Aufbaus und systematischer Variation und Optimierung der Parameter konnte beim gepulsten Doppel-RF-Experiment kein vom Rauschen deutlich zu unterscheidendes Signal nachgewiesen werden.

Für die gemessenen Lochbrennspektren wird die Auflösung durch die Verringerung des Laserjitters so weit erhöht, daß alle Löcher und Antilöcher getrennt werden können. Die Anpassung der Spektren an das einfache Ratenmodell liefert einen relativen Verkippungswinkel zwischen den Hauptachsen des Quadrupoltensors im Grund- und angeregten Zustand von $42°$. Die Auswertung von zeitabhängig aufgenommenen, hochaufgelösten Lochbrennspektren ermöglicht die Bestimmung der longitudinalen Relaxationsraten im Grundzustand ohne die bisher notwendige Sättigung einzelner Übergänge.

Abbildungs- und Datenverzeichnis

Die Liste der Abbildungen enthält die Pfade der dazugehörigen Dateien, um eine mögliche Weiterverwendung zu vereinfachen.

1.1 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Theorie/PrYAlO.CNV 5
1.2 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Theorie/PrYAlOsit.CNV . . . 10
1.3 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Experiment/Laser.CNV . . . 17
1.4 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Experiment/AOM.CNV . . . 18
1.5 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Experiment/Retro.CNV . . . 19
1.6 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Experiment/Quad.CNV . . . 20
1.7 ˜rudy/data/ustation/kuehlfinger.dgn 22
1.8 ˜rudy/data/ustation/kuehlfinger.dgn 23
2.1 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Theorie/pump.CV5 25
2.2 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Theorie/hominhom.CV5 . . . 26
2.3 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Theorie/antiholes.CNV . . . 27
2.4 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Theorie/p1-p9.CNV 28
2.5 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Theorie/4lbsim.CNV 29
2.6 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Experiment/HBExpB.CNV . . 31
2.7 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Experiment/LB_cohr.CNV . . 32
2.8 ˜rudy/src/dis/lb/lb.c 33
2.9 ˜rudy/src/dis/lb/lb.c 35
2.10 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Experiment/NegAH.CNV . . 36
3.1 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Theorie/3level.CNV 39
3.2 ˜rudy/src/dis/3level/r32nod.c 45
3.3 EIII Mac-User/Rudy/Theorie&Simulation/PrDGLlowd1 . . . 47
3.4 ˜rudy/src/dis/3level/r32dh.c 48
3.5 ˜rudy/src/dis/3level/r32de.c 48
3.6 ˜rudy/src/dis/3level/r32.c 49
3.7 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Theorie/3lscatpaths.CNV . . 53
3.8 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Theorie/[AF]MVec.CNV . . . 55
3.9 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Theorie/AMFMSaS.CNV . . 56

3.10 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Theorie/SupHetPrinc.CNV . 58
3.11 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Experiment/AMFMExp.CNV 60
3.12 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Experiment/am.CV5 62
3.13 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Experiment/fm.CV5 62
3.14 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Experiment/npSaS.CNV . . . 63
3.15 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Theorie/+n-pSaS.CV5 64
3.16 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Experiment/pmpExp.CNV . . 65
3.17 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Experiment/pmpkont.CNV . 66
4.1 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Theorie/4l2rf.CNV 70
4.2 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Theorie/4l2rf+.CNV 70
4.3 ˜rudy/tex/berichte/4level/4levelx.fig 71
4.4 EIII Mac-User/Rudy/Theorie&Simulation/PrDGLlowd1 . . . 74
4.5 ˜rudy/src/dis/4l2rf/4lde.c 74
4.6 ˜rudy/src/dis/4l2rf/4l.c 75
4.7 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Theorie/2rfscatpaths.CNV . . 76
4.8 .../Dis/Figs/Experiment/1beam-RF-By-[abs|disp].CNV . . . 78
4.9 .../Dis/Figs/Experiment/1beam-*-Light-*-By.CNV 79
4.10 ˜rudy/tex/berichte/1beam/Ldep1beam*.gle 80
4.11 .../Dis/Figs/Experiment/1beam-*MHz-T-By.CNV 82
4.12 ˜rudy/data/rh/Tdep1beamDis.gle 83
4.13 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Experiment/2RFExpCW.CNV 84
4.14 .../Rudy/Dis/Figs/Experiment/RFHBLinesSc.CNV 88
4.15 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Experiment/RFHBPow.CNV . 89
4.16 .../Data/2RF/RF holeburning/power/Linewidth-Plot 90
4.17 EIII Mac-User/Rudy/Data/2RF/eg-eg.2d 91
5.1 EIII Mac-User/Dis/Figs/Experiment/PCRSExp.eps 94
5.2 .../Data/pulsed/24.08.00/G7.15MHzRFPLnth.1+100x.1 . . 95
5.3 EIII Mac-User/Rudy/Dis/Figs/Experiment/L-RF-puls.CNV . 97
5.4 .../Data/pulsed/30.08.00/E1.65MHzLight5+50x5 97
5.5 .../Data/pulsed/28.11./1.6MHz2.5mus*KL* 98
5.6 .../Rudy/Dis/Figs/Experiment/Spin-EchoXY.CNV 101
5.7 .../Rudy/Dis/Figs/Experiment/Echo-singles-g.CNV 103
5.8 .../Rudy/Dis/Figs/Theorie/2RFFreqs.CNV 104
5.9 .../PrDGL/2RFPuls/RF1=7musRF2=7musFID2000 110
5.10 .../PrDGL/2RFPuls/RF1=7musRF2=7musFID2000 110
5.11 .../PrDGL/2RFPuls/RF1=7musRF2=cwFID2000 110

Literaturverzeichnis

[1] R. M. Macfarlane and R. M. Shelby. Sub–kilohertz optical linewidths of the $^7F_0 \leftrightarrow {}^5D_0$ transition in Y_2O_3:Eu^{3+}. *Optics Communications*, 39(3):169, 1981.

[2] Ryuzi Yano, Masaharu Mitsunaga, and Naoshi Uesugi. Ultralong optical dephasing time in Eu^{3+}:Y_2SiO_5. *Optics Letters*, 16(23):1884–1886, 1991.

[3] S. Hüfner. *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*. Academic Press, New York, 1978.

[4] H. A. Kramers. Théorie générale de la rotation paramagnétique dans les cristaux. *Proc. Amst. Acad.*, 32:959–972, 1930.

[5] R. Diehl and G. Brandt. Crystal structure refinement of $YAlO_3$, a promising laser material. *Material Research Bulletin*, 10:85, 1975.

[6] M. Mitsunaga, E. S. Kintzer, and R. G. Brewer. Raman heterodyne interference: Observations and analytic theory. *Phys. Rev. B*, 31(11):6947, 1985.

[7] L. E. Erickson. Hyperfine interaction in the lowest levels of the $^3H_4$ and $^1D_2$ states of trivalent praseodymium in yttrium aluminum perovskite ($YAlO_3$). *Phys. Rev. B*, 19(9):4412–4420, 1979.

[8] Yu. V. Malyukin, P. N. Zhumurin, N. L. Pogrebnyak, N. V. Znamenskiĭ, É. A. Manykin, D. V. Marchenko, and E. A. Petrenko. Anomalous redistribution of the intensity in the absorption spectra of a Pr^{3+}:LaF_3 crystal. *Quantum Electronics*, 27(3):277–279, 1997.

[9] R. M. Macfarlane and R. M. Shelby. Coherent transient and holburning spectroscoopy of rare earth ions in solids. In A. A. Kaplyanskii and R. M. Macfarlane, editors, *Spectroscopy of solids containing*

rare earth ions, volume 21 of *Modern problems in condensed matter sciences*, pages 51–184. North-Holland Physics Publishing, 1987.

[10] Charles P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer Verlag, Berlin, 3rd edition, 1992.

[11] B. Bleaney. Enhanced nuclear magnetism. *Physica*, 69:317–329, 1973.

[12] M. H. Cohen and F. Reif. Quadrupole effects in nuclear magnetic resonance studies of solids. *Solid State Physics*, 5:321, 1954.

[13] C. Dean. Zeeman splitting of nuclear quadrupole resonances. *Phys. Rev.*, 96(4):1053–1059, 1954.

[14] T. P. Das and E. L. Hahn. *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy*. Academic Press Inc., New York, 1958.

[15] A. Abragam. *The principles of nuclear magnetism*. Oxford University Press, London, 1961.

[16] A. Abragam and B. Bleaney. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Oxford University Press, London, 1970.

[17] A. Wokaun, S. C. Rand, R. G. DeVoe, and R. G. Brewer. Anticrossings in solid-state laser spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 23(11):5733–5744, 1981.

[18] M. A. Teplov. Magnetic resonance on Pr^{141} nuclei in a $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ single crystal. *Soviet Physics JETP*, 26(5):872, 1968.

[19] L. E. Erickson. Addendum to "hyperfine interaction in the lowest levels of the $^3H_4$ and $^1D_2$ states of trivalent praseodymium in yttrium aluminum perovskite ($YAlO_3$)". *Phys. Rev. B*, 24(9):5388–90, 1981.

[20] Tilo Blasberg and Dieter Suter. Determination of oscillator strengths in Pr^{3+}:$YAlO_3$ by Raman heterodyne and hole burning spectroscopy. *Journal of Luminescence*, 65:199–209, 1995.

[21] Tilo Blasberg. *Coherent Raman Scattering for Optical Detection of NMR in* Pr^{3+}:$YAlO_3$. PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zürich, March 1995.

[22] M. Mitsunaga. Cw photon echo: Theory and observation. *Phys. Rev. A*, 42(3):1617–1629, 1990.

[23] Tilo Blasberg and Dieter Suter. Determination of relative oscillator strengths by coherent Raman beats. *Optics Communications*, 120:55, 1995.

[24] R. M. Shelby, R. M. Macfarlane, and R. L. Shoemaker. Two–pulse photon echo electron–nuclear double resonance of $YAlO_3$:Pr^{3+}. *Phys. Rev. B*, 25(11):6578, 1982.

[25] M. H. Cohen. Nuclear quadrupole spectra in solids. *Phys. Rev.*, 96(5):1278–1284, 1954.

[26] Ralf Köper. Spektrales Lochbrennen mit variabler Laserfrequenz. Diplomarbeit, Universität Dortmund, 1998.

[27] Robert Klieber. Kohärente Ramanstreuung und hochaufgelöste Lochbrennspektroskopie an Pr^{3+}:$YAlO_3$. Diplomarbeit, Universität Dortmund, 2001.

[28] Tilo Blasberg and Dieter Suter. Nuclear spin relaxation of Pr^{3+} in $YAlO_3$. A temperature–dependent optical–rf double–resonance study. *Chem. Phys. Lett.*, 215(6):668, 1993.

[29] R. Orbach. Spin-lattice relaxation in rare-earth salts. *Proc. Roy. Soc. Lond. A.*, 264:458, 1961.

[30] Alexander Baron Freiherr von Düsterlohe. Optisch detektierte zeitaufgelöste Raman-Heterodyn-Spektroskopie. Diplomarbeit, Universität Dortmund, 1999.

[31] L. E. Erickson. Optical pumping effects on Raman–heterodyne–detected multipulse rf nuclear–spin–echo decay. *Phys. Rev. B*, 42(7):3789, 1990.

[32] J. H. van Vleck. The puzzle of rare–earth spectra in solids. *J. Phys. Chem.*, 41:67, 1937.

[33] R. M. Macfarlane, R. M. Shelby, and R. L. Shoemaker. Ultrahigh-resolution spectroscopy: Photon echoes in $YAlO_3$:Pr^{3+} and LaF_3:Pr^{3+}. *Phys. Rev. Lett.*, 43(23):1726–1730, 1979.

[34] Mashaharu Mitsunaga, Naoshi Uesugi, and Kazuhiko Sugiyama. Kilohertz–resolution pump–probe spectroscopy in Pr^{3+}:$YAlO_3$. *Optics Letters*, 18(15):1256–1258, 1993.

[35] S. Glaser, G. Wäckerle, and K. P. Dinse. High–resolution spectroscopy of Pr^{3+}:$YAlO_3$ by stimulated photon–echo envelope modulation. *Chem. Phys. Lett.*, 121(3):267, 1985.

[36] Silvia Völker. Hole-burning spectroscopy. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 40:499–530, 1989.

[37] Douglas Adams. *The Hitchikers Guide to the Galaxy*. Pan Books, UK, 1979.

[38] R. M. Shelby, R. M. Macfarlane, and C. S. Yannoni. Optical measurement of spin–lattice relaxation of dilute nuclei: LaF_3:Pr^{3+}. *Phys. Rev. B*, 21(11):5004, 1980.

[39] E. Garmire, F. Pandarese, and C. H. Townes. Coherently driven molecular vibrations and light modulation. *Phys. Rev. Lett.*, 11(4):160–163, 1963.

[40] J. A. Giordmaine and W. Kaiser. Light scattering by coherently driven lattice vibrations. *Phys. Rev.*, 144(2):676, 1966.

[41] R. L. Shoemaker and R. G. Brewer. Two-photon superradiance. *Phys. Rev. Lett.*, 28(22):1430–1433, 1972.

[42] Richard G. Brewer and E. L. Hahn. Coherent Raman beats. *Phys. Rev. A*, 8(1):464, 1973.

[43] J. Mlynek, N. C. Wong, R. G. DeVoe, E. S. Kintzer, and R.G. Brewer. Raman heterodyne detection of nuclear magnetic resonance. *Phys. Rev. Lett.*, 50(13):993, 1983.

[44] N. C. Wong, E. S. Kintzer, J. Mlynek, R. G. DeVoe, and R. G. Brewer. Raman heterodyne detection of nuclear magnetic resonance. *Phys. Rev. B*, 28(9):4993, 1983.

[45] A. Szabo, T. Muramoto, and R. Kaarli. ^{27}Al nuclear-spin dephasing in the ruby frozen core and Cr^{3+} spin-flip-time measurements. *Phys. Rev. B*, 42(13):7769–7776, 1990.

[46] Stephen J. Bingham, Dieter Suter, Arthur Schweiger, and Andrew J. Thomson. Optical detection of transition metal ion electron paramagnetic resonance by coherent Raman spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 266:543, 1997.

[47] Birgit Börger, Stephen J. Bingham, Jörg Gutschank, Marc Oliver Schweika, and Dieter Suter. Optically detected electron paramagnetic resonance by microwave modulated magnetic circular dichroism. *J. Chem. Phys.*, 111(18):8565–8568, 1999.

[48] 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. *Phys. Rev. Lett.*, 53(19):1814, 1984.

[49] Chr. Tamm, E. Buhr, and J. Mlynek. Raman heterodyne studies of velocity diffusion effects in radio-frequency-laser double resonance. *Phys. Rev. A*, 34(3):1977–94, 1986.

[50] K. Holliday, X.-F. He, P. T. H. Fisk, and N. B. Manson. Raman heterodyne detection of electron paramagnetic resonance. *Optics Letters*, 15(17):983, 1990.

[51] Neil B. Manson, Xing-Fei He, and Peter T. H. Fisk. Raman heterodyne studies of the nitrogen–vacancy centre in diamond. *Journal of Luminescence*, 53:49–54, 1992.

[52] N. B. Manson, P. T. H. Fisk, R. J., and X-F. He. Application of the Raman heterodyne technique for the detection of EPR and ENDOR. *Applied Magnetic Resonance*, 3(6):999–1019, 1992.

[53] Michio Matsushita and Tatsuhisa Kato. Nuclear quadrupole resonance of ^{139}La around Pr^{3+} doped in LaF_3. Raman heterodyne detection using optical transition of Pr^{3+} ions. *Chem. Phys. Lett.*, 273:291–295, 1997.

[54] Michio Matsushita, Akiko Mutoh, and Tatsuhisa Kato. Coherent Raman spectroscopy of nuclear quadrupole resonance of La around Pr^{3+} in LaF_3. *Phys. Rev. B*, 58(21):14372–14382, 1998.

[55] U. Fano. Description of states in quantum mechanics by density matrix and operator techniques. *Reviews of Modern Physics*, 29(1):74, 1957.

[56] Karl Blum. *Density Matrix Theory and Applications*. Plenum Press, New York and London, 1981.

[57] Tilo Blasberg and Dieter Suter. Excitation of coherent Raman beats in rare earth solids with a bichromatic laser field. *Optics Communications*, 109:133–138, 1994.

[58] Tilo Blasberg and Dieter Suter. Bichromatic excitation of coherent Raman beats in rare–earth solids. *Phys. Rev. B*, 51(10):6309, 1995.

[59] M. Mitsunaga, E. S. Kintzer, and R. G. Brewer. Raman heterodyne interference of inequivalent nuclear sites. *Phys. Rev. Lett.*, 52(17):1484, 1984.

[60] D. R. Taylor. Symmetry analysis of Raman heterodyne interference. *Optics Communications*, 52(3):204, 1984.

[61] E. S. Kintzer, M. Mitsunaga, and R. G. Brewer. Raman heterodyne interference: Symmetry analysis. *Phys. Rev. B*, 31(11):6958–6962, 1985.

[62] P. D. Bloch, W. S. Brocklesby, R. T. Harley, and D. R. Taylor. Symmetry selection rules in Raman heterodyne detection of nuclear resonance. *Journal de Physique*, C7(10):523, 1985.

[63] Tilo Blasberg and Dieter Suter. Interference of scattering pathways in Raman heterodyne spectroscopy of multilevel atoms. *Phys. Rev. B*, 51(18):12439, 1995.

[64] Rudolf Neuhaus, Matthew J. Sellars, Stephen J. Bingham, and Dieter Suter. Breaking the Stokes–anti-Stokes symmetry in Raman heterodyne detection of magnetic-resonance transitions. *Phys. Rev. A*, 58(6):4961–4966, 1998.

[65] J. P. D. Martin. Fine structure of excited ^{3}E state in Nitrogen-vacency centre in diamond. *Journal of Luminescence*, 81:247–247, 1999.

[66] J. P. D. Martin, N. B. Manson, D. C. Doetschman, M. J. Sellars, R. Neuhaus, and E. Wilson. Spectral holeburning and Raman heterodyne signals associated with an avoided crossing in the NV centre in diamond. *Journal of Luminescence*, 86:355–362, 2000.

[67] N. R. S. Reddy, N. B. Manson, and E. R. Krausz. Two–laser spectral hole burning in a colour centre in diamond. *Journal of Luminescence*, 38:46–47, 1987.

[68] J. H. N. Loubser and J. A. van Wyk. Optical spin-polarisation in a triplet state in irradiated and annealed type Ib diamonds. *Diamond Research (Industrial Diamond Information Bureau, London)*, 11:4–7, 1977.

[69] E. van Oort, B. van der Kamp, R. Sitters, and M. Glasbeck. Microwave–induced line–narrowing of the N–V defect absorption in diamond. *Journal of Luminescence*, 48&49:803–806, 1991.

[70] Robert W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, San Diego, 1992.

[71] Richard R. Ernst, Geoffrey Bodenhausen, and Alexander Wokaun. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Oxford University Press, Oxford, 1987.

[72] Coherent continuous wave tunable lasers: 899 series laser systems, training course lecture, 1996.

[73] Ryuzi Yano, Masaharu Mitsunaga, and Naoshi Uesugi. Nonlinear laser spectroscopy of Eu^{3+}:Y_2SiO_5 and its application to time-domain optical memory. *J. Opt. Soc. Am. B*, 9(6):992–997, 1992.

[74] Brian M. Tissue and John C. Wright. Site–selective laser spectroscopy of CaF_2 and CaF_2:Pr^{3+}, R^{3+} ($R^{3+} = Y^{3+}$, Gd^{3+}, Nd^{3+}). *Phys. Rev. B*, 36(18):9781, 1987.

[75] T. R. Dyke, N. M. Strickland, J. P. D. Martin, and N. B. Manson. Hole burning of rare earth doped calcium fluoride. *Journal of Luminescence*, 66-67:36, 1996.

Dank

Ich danke allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- Herrn Prof. Dr. D. Suter danke ich für die Anregung und Betreuung dieser Arbeit und dafür, daß ich sie an seinem Lehrstuhl durchführen konnte. Er war immer interessiert und offen für meine Fragen.

- Herrn Prof. Dr. D. Fröhlich danke ich für das Interesse und die Mühe, die er mit der Begutachtung dieser Arbeit auf sich genommen hat.

- Herrn Dr. Neil Manson danke ich für die Einladung zum Forschungsaufenthalt am Laser Center der Australian National University, Canberra, und die mir entgegengebrachte Gastreundschaft und Dr. Matt Sellars für die Unterstützung bei der Stabilisierung des Lasers.

- Ich danke den Mitarbeitern des Lehrstuhls, die zum tollen Arbeitsklima beigetragen haben, insbesondere Frau A. Sommer für die Unterstützung im Kampf gegen die Bürokratie, meinen Diplomanden für die gute Zusammenarbeit, der Doppelkopfrunde dafür, daß sie mich in der Mittagspause mal in Ruhe ließ, und Björn für's Kaffeekochen, Verteidigen unseres Büros und für die Gesellschaft bei der ein- oder anderen Flasche Wein (inkl. Essen).

- Den gemeinsamen Einrichtungen des Fachbereichs Physik danke ich für Ihre zuverlässige und meist schnelle Arbeit, insbesondere Herrn P. Vaupel für die Hilfe, wenn die Elektronik mal komplizierter wurde.

- Und schließlich danke ich meinen Eltern, Geschwistern und Freunden, die mich immer unterstützt und auch mal von der harten Arbeit abgelenkt haben...

Dortmund, April 2001