

Raman-Spektroskopie

Marko Lovrić

20. Februar 2007

1 Raman-Streuung

Neben der optischen Absorptions- und Emissions-Spektroskopie ist die Raman-Spektroskopie eine wichtige Methode zur Untersuchung der Struktur von Gasen, Flüssigkeiten und Kristallen. 1923 von A. Smekal vorhergesagt, wurde die Raman-Streuung von Licht 1928 das erste mal von C.V. Raman experimentell beobachtet. Die Raman-Streuung stellt eine inelastische Streuung dar, d.h. die Wellenlänge des gestreuten Lichts unterscheidet sich vom Primärlicht. Das eingestrahlte Primärlicht streut dabei an internen Zuständen der Atome, Moleküle oder Kristalle, wodurch das Streulicht Informationen über die Anregungsmöglichkeiten des Systems enthält. Im folgenden werden wir uns auf die Untersuchung von molekularen Schwingungs- und Rotations-Raman-Spektren beschränken, um die wesentlichen Aspekte und Möglichkeiten der Methode zu verdeutlichen. Anschließend wird anhand eines experimentellen Beispiels auf die kohärente Raman-Streuung an Pr^{3+} -Ionen in einer dielektrischen Kristallmatrix eingegangen.

1.1 Raman-Spektren

Bestrahlt man eine Probe, z.B. ein homoatomares Molekülgas (z.B. N_2) mit einer starken monochromatischen Lichtquelle beobachtet man im Streulicht (exp. Aufbau s. Abb.1) neben dem durch Rayleigh-Streuung entstehendem auch Licht, das sich in der Frequenz vom Primärlicht ("P" s. Abb.2) unterscheidet.

Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass dieses Streulicht (R) gerade um die Frequenzbeträge verschoben ist, die im energetischen Bereich der Molekül-Schwingungen liegen. Mit hochauflösenden Spektrometern werden weitere Verschiebungen auftrennbar, die im Energiebereich der Rotationsanregungen der Moleküle liegen. Die Ver-

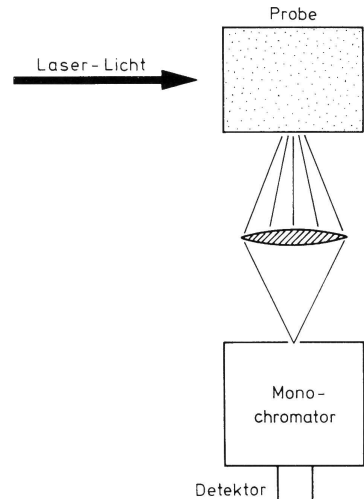


Abbildung 1: Experimenteller Aufbau zur Raman-Streuung.

schiebungen treten in beiden Fällen zu beiden Seiten der Primärlinie, also zu niedrigeren und (wenn auch in der Regel schwächer) zu höheren Frequenzen, auf und sind unabhängig von der Primärlicht-Wellenlänge.

Wie angedeutet können die Frequenzverschiebungen im Streulicht über die Anregung von Schwingungen und Rotationen der Moleküle durch das Primärlicht verstanden werden. Dabei streut z.B. ein Photon des Primärlichts an einem Mole-

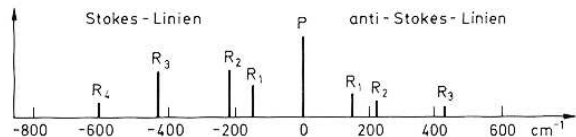


Abbildung 2: Raman-Schwingungs-Spektrum von SiCl_4 . Die Wellenzahl der Primärlinie lag hier bei 24708 cm^{-1} .

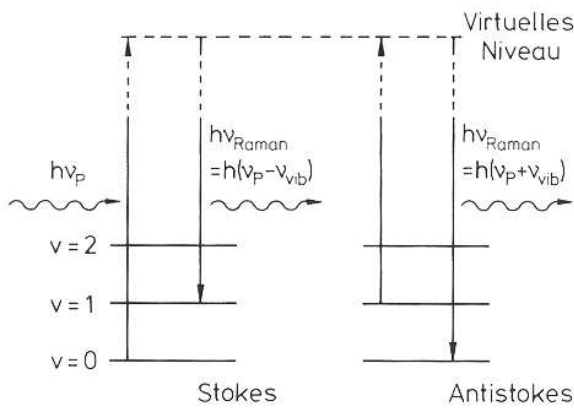


Abbildung 3: Niveau-System in dem es zu Stokes- und Anti-Stokes gestreutem Licht kommt.

kül und versetzt es in einen (virtuellen) angeregten Zustand, von dem es schnell wieder in den Grundzustand zurück kehrt, wobei es ein Photon emittiert. Ist der Grundzustand nun vibronisch bzw. rotatorisch (oder beides) angeregt (s. Abb.3), hat das emittierte Photon eine niedrigere Energie, wodurch die Linien bei niedrigeren Frequenzen erklärt sind. Dieses Licht wird Stokes-Licht genannt.

1.1.1 Schwingungs-Spektren

Ist das Molekül vor der Absorption vibronisch angeregt, kann es nach dem Streuprozess in einen weniger hoch angeregten Grundzustand übergehen. Das emittierte Photon besitzt dann eine um das entsprechende Schwingungsquant höhere Energie und man spricht von Anti-Stokes gestreutem Licht.

Klassisch kann man die Raman-Streuung zumindest qualitativ recht einfach erklären. Als Beispiel betrachten wir ein homoatomares Molekül. Das elektrische Feld des Primärlichts $E = E_0 \cdot \cos(2\pi\nu_p t)$ induziert ein elektrisches Dipolmoment $p(t) = \alpha E$. Ist die Polarisierbarkeit des Moleküls konstant, schwingt der Dipol mit der Anregungsfrequenz und man erhält die (elastische) Rayleigh-Streuung:

$$p(t) = \alpha E_0 \cdot \cos(2\pi\nu_p t).$$

Befindet sich das Molekül aber z.B. in einer Eigenschwingung, die seine Polarisierbarkeit α ändert, wird die Dipolschwingung mit dieser Frequenz

Amplituden-moduliert. Dazu entwickelt man α als Funktion des Kernabstands in eine Reihe

$$\alpha(R) = \alpha(R_0) + \frac{d\alpha}{dR} \cdot (R - R_0) + \dots,$$

wobei wegen der Schwingung

$$R = R_0 + A \cdot \cos(2\pi\nu_{vib} t)$$

angenommen wird.

Einsetzen liefert das oszillierende Dipolmoment, welches das Rayleigh, Stokes und Anti-Stokes Streulicht erzeugt.

$$p(t) = \alpha(R_0)E_0 \cdot \cos(\omega_p t) + \frac{1}{2}AE_0 \frac{d\alpha}{dR} \cdot \{ \cos(\omega_p - \omega_{vib}) + \cos(\omega_p + \omega_{vib}) \}.$$

In realen Spektren sieht man auch höhere Ordnungen der Ramanstreuung (z.B. $\omega_p \pm 2 \cdot \omega_{vib}$) mit geringerer Intensität, die hier durch Terme höherer Ordnung in α erklärt werden könnten. Allerdings liefert dieser klassische Ansatz für das Anti-Stokes Licht die gleiche Intensität wie für das Stokes-Licht. In der Regel (für nicht zu hohe Intensitäten des Primärlichts) ist das Anti-Stokes-Licht allerdings wesentlich schwächer. Dies kann über die Besetzungswahrscheinlichkeit der dafür nötigen vibronisch angeregten Zustände erklärt werden. Im thermischen Gleichgewicht ist diese nach Boltzmann durch

$$\frac{I_{as}}{I_s} = e^{-\frac{h\nu_{vib}}{k_B T}} \approx \frac{7}{100}$$

($\lambda_{vib} \approx 1000 \text{ cm}$, $T = 300 \text{ K}$) gegeben.

Wie oben gezeigt tritt Ramanstreuung nur dann auf wenn sich die Polarisierbarkeit bei der Schwingung ändert. Im Gegensatz dazu, benötigen Methoden die über die Absorption von Licht arbeiten, wie z.B. die Infrarot-Spektroskopie, ein permanentes Dipolmoment. Durch die Symmetrien der Schwingungsmoden von Molekülen mit Inversionszentrum (z.B. CO_2) zeigen Raman-Spektren Schwingungsmoden, die bei der Infrarot-Spektroskopie nicht sichtbar sind und umgekehrt. Bei CO_2 besitzt z.B. die ν_1 -Mode (O->C<-O) eine sich ändernde Polarisierbarkeit, dafür aber kein permanentes Dipolmoment und ist deshalb Raman-aktiv und Infrarot-inaktiv. Wie man leicht nachvollzieht ist es im Falle der ν_3 -Mode (<-O-C-><-O) gerade umgekehrt, d.h. diese Linie erscheint nur im Infrarot-Spektrum, nicht aber im Raman-Spektrum. Bei

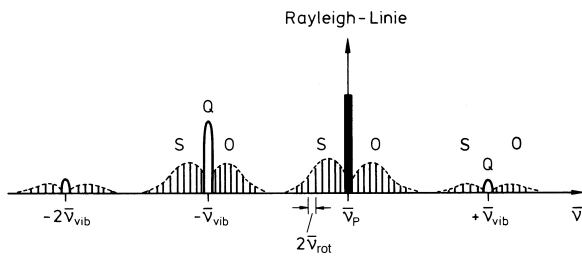


Abbildung 4: Prinzipielle Form eines Raman-Rotations-Schwingungsspektrums. Die Q-Zweige stellen Schwingungslinien dar, S und O-Zweige enthalten jeweils die Rotations-Linien zum Stokes und Anti-Stokes Streuung.

H_2 sind aus dem selben Grund keine Infrarot-Schwingungsspektren sichtbar, dafür aber Raman-Spektren. Infrarot und Raman-Spektroskopie können sich also bei der Strukturanalyse von einfachen Molekülen ergänzen und erweitern.

1.1.2 Rotations-Spektren

Neben den Schwingungs-Raman-Linien tauchen zahlreiche weitere Linien auf, die untereinander weit kleinere Abstände haben. Abb. 4 zeigt zur Anschauung das schematische Spektrum eines zweiatomigen Moleküls. Die um die Rayleigh-Linie (elastisch gestreutes Primärlicht) und die Stokes- und Anti-Stokes-Linien (Q-Zweige) auftauchenden Linien (O- und S-Zweige) rühren von Rotationsübergängen her.

Klassisch kann man diese wieder über eine Änderung der Polarisierbarkeit erklären. Die Polarisierbarkeit ist im Allg. durch einen symmetrischen Tensor gegeben. Bei Molekülen, die eine anisotrope Polarisierbarkeit besitzen, also $\alpha_{\perp} - \alpha_{\parallel} \neq 0$, führen Rotationen des Tensors zu einer Frequenzmodulation des durch das Primärlicht induzierten Dipolmoments. Da $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$ liegt nach einer Rotation um 180° wieder die selbe Polarisierbarkeit vor, die Frequenz des Primärlichts wird also mit der doppelten Frequenz der Rotation moduliert. Im Einklang führt die Symmetrie eines linearen Rotator bei der quantenmechanischen Behandlung der Raman-Streuung zur Auswahlregel $\Delta J = \pm 2$ für die Rotationsquanten. In Abb. 5 sieht man die Rotationsbegleiter um eine Stokes-Linie eines $^{16}\text{O}_2$ Raman-Spektrums.

Die hohe Anzahl der Rotationsbegleiter und die

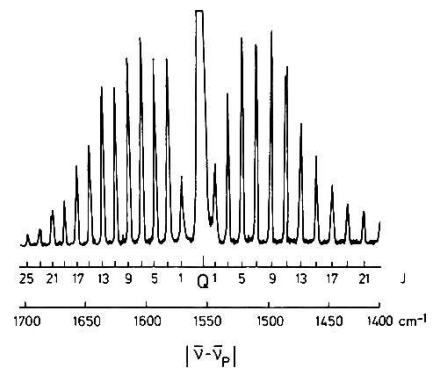


Abbildung 5: Rotations-Raman-Spektrum von Sauerstoff $^{16}\text{O}_2$. Die zentrale Linie ist eine Schwingungs-Stokes-Linie. Neben den zum Primärlicht relativen Wellenzahlen ist die Rotationsquantenzahl J angegeben.

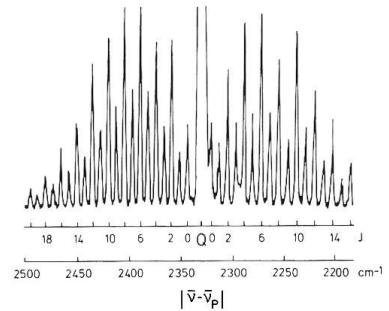


Abbildung 6: Rotations-Raman-Spektrum von Stickstoff $^{14}\text{N}_2$.

in etwa gleiche Intensität der Stokes- und Anti-Stokes verschobenen Linien rührt von dem kleineren Energieunterschied zwischen den Rotationsniveaus und der damit verbundenen höheren Besetzung dieser her. Die Form des Rotationsspektrums wird im wesentlichen durch das Zusammenspiel von Besetzung und die J -Multiplizität der Rotationsenergieniveaus bestimmt.

Neben der Bestimmung der Rotationsstruktur von Molekülen, können Rotations-Spektren auch Details über den Kernspin verraten. Man vgl. z.B. die Spektren von $^{16}\text{O}_2$ (Abb. 5) und $^{14}\text{N}_2$ (Abb. 6). Auffällig sind zunächst die unterschiedlichen und alternierenden Intensitäten beim $^{14}\text{N}_2$ -Spektrum, zudem sind hier scheinbar "mehr" Linien zu sehen.

Dies ist 1929 auch Heitler und Herzberg aufgefal-

len, die dies damit erklärt haben das der ^{14}N -Kern ein Boson sein muss. Der Kernspin von Stickstoff sowie die zu seiner Erklärung notwendigen Neutronen als Kernbausteine waren damals noch nicht bekannt. Die Kernspins der Molekülkerne nehmen Einfluss auf die Statistik der möglichen molekularen Zustände. Im Beispiel von $^{14}\text{N}_2$ sind die Kerne wegen $I=1$ Bosonen. Die Gesamtwellenfunktion muss nach dem Pauli-Prinzip also positive Parität besitzen, d.h. symmetrisch gegen Teilchenvertauschung sein. Die Gesamtparität ergibt sich als Produkt der Paritäten der am Gesamtsystem beteiligten Zustandsfunktionen, in unserem Fall also Orts- und Spinwellenfunktion. Da in diesem Bsp. $I=1$ ist gibt es verschiedene Kombinationen der Spinwellenfunktionen, die symmetrisch bzw. anti-symmetrisch gegenüber einer Ortsvertauschung der beiden Kerne sind. Allg. gilt für 2-atomige Moleküle mit identischen Kernen folgendes:

Sei I der Kernspin, so es gibt pro Kern $2I + 1$ mögliche Orientierungen m_I . Daraus folgen $(2I + 1)^2 = N$ mögliche Kombinationen für die Spinwellenfunktion $\chi_{m_{I_i}}(1)\chi_{m_{I_j}}(2)$. Dann gibt es $2I + 1$ Kombinationen der Form $\chi_{m_{I_i}}(1)\chi_{m_{I_i}}(2)$, die symmetrisch sind. Die restlichen $(2I + 1)^2 - (2I + 1) = M$ Kombinationen können jeweils in symmetrische und anti-symmetrische Funktionen der Form

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{m_{I_i}}(1)\chi_{m_{I_j}}(2) \pm \chi_{m_{I_j}}(1)\chi_{m_{I_i}}(2)), i \neq j$$

aufgeteilt werden. Damit gibt sich als statistisches Gewicht g von symmetrischen zu anti-symmetrischen Spinwellenfunktionen für zwei identische Spins:

$$g_{\frac{s}{a}} = \frac{N + \frac{1}{2}M}{\frac{1}{2}M} = \frac{I + 1}{I}$$

Für ^{14}N Kerne mit $I = 1$ ist also $g = 2$. Nun muss noch die Ortswellenfunktion berücksichtigt werden.

Zur Ortsfunktion der Moleküle gehören auch die Rotationen. Die Rotationseigenfunktionen ψ^{rot} von "Hantel"-Molekülen wie N_2 wechseln bei Ortsinversion für $J=1,3,5,\dots$ ihr Vorzeichen und haben somit negative Parität. Für gerade $J=0,2,4,\dots$ haben Sie positive Parität. Damit nun bei $^{14}\text{N}_2$ die Gesamtparität erhalten bleibt, müssen die Spinwellenfunktionen die gleiche Parität haben wie die Rotationseigenfunktionen wenn die restliche Ortswellenfunktion positive Parität hat. Da $g = 2$ ist sind die Übergänge die von $J=0,2,4,\dots$ ausgehen dopplet so häufig wie die von ungeraden J -Niveaus aus starten. Über das Verhältnis der Rotations-Intensitäten kann man also bei homoatomaren Molekülen auf den Kernspin schließen. Für die relativ niedrige Linienhäufigkeit im ^{16}O ist also der Sauerstoff Kernspin von $I = 0$ verantwortlich, im Rotations-Raman-Spektren fehlen die von $J=0,2,4,\dots$ ausgehenden Übergänge (Ortsfunktion des Grundzustandes hat negative Parität).

tionen die gleiche Parität haben wie die Rotationseigenfunktionen wenn die restliche Ortswellenfunktion positive Parität hat. Da $g = 2$ ist sind die Übergänge die von $J=0,2,4,\dots$ ausgehen dopplet so häufig wie die von ungeraden J -Niveaus aus starten. Über das Verhältnis der Rotations-Intensitäten kann man also bei homoatomaren Molekülen auf den Kernspin schließen. Für die relativ niedrige Linienhäufigkeit im ^{16}O ist also der Sauerstoff Kernspin von $I = 0$ verantwortlich, im Rotations-Raman-Spektren fehlen die von $J=0,2,4,\dots$ ausgehenden Übergänge (Ortsfunktion des Grundzustandes hat negative Parität).

1.2 Nichtklassische Behandlung des Raman-Effekts

Auf die quantenmechanische Behandlung soll hier nicht im Detail eingegangen werden. Es soll nur erwähnt werden, dass für die Beschreibung der Ramanstreuung eine Störungsrechnung bis zur ersten Ordnung nicht ausreichend ist. Die Raman-Streuung erfordert eine zeitabhängige Störungstheorie bis zu 2. Ordnung. Man erhält eine Übergangswahrscheinlichkeit pro Sekunde der Form

$$\Gamma_{eg}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho | \langle e | V^{eff}(t) | g \rangle |^2,$$

wobei das Matrixelement die Form

$$V^{eff} \sim \frac{\langle e | V | i \rangle \cdot \langle i | V | g \rangle}{E_i - E_g}$$

hat, V die Störung darstellt und i einen virtuellen Zwischenzustand bezeichnet. Bei der Anregung in den virtuellen Zustand ist der Energiesatz nicht erfüllt. Durch die Störung können Photonen erzeugt und vernichtet werden. Da beim Raman-Effekt ein Photon der Wellenlänge λ_0 vernichtet und eines der Wellenlänge λ_1 erzeugt wird und der Störoperator zweimal im Übergangsmatrixelement vorkommt gibt es zwei unterschiedliche Prozesse (s. Abb. 7) die beide in die Übergangsrate eingehen.

Für den Raman-Effekt ist die Rate deshalb proportional zu

$$\Gamma_{eg}^{(2)} \propto \frac{1. \text{Prozess}}{E_{Mol_i} - (E_{Mol_g} + \hbar\omega_0)} + \frac{2. \text{Prozess}}{E_{Mol_i} + \hbar(\omega_0 + \omega_1) - (E_{Mol_g} + \hbar\omega_1)}.$$

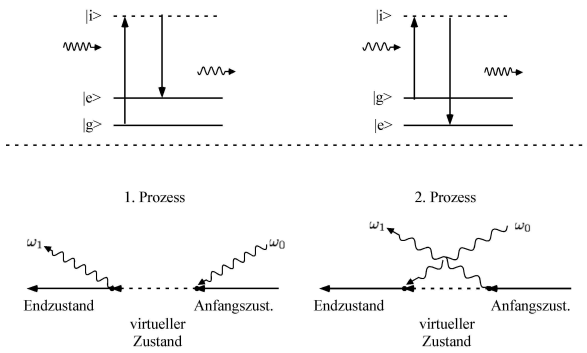


Abbildung 7: Nomenklatur der Zustände und der verschiedenen Streuprozesse.

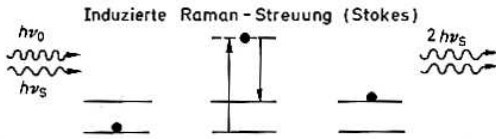


Abbildung 8: Induzierte bzw. stimulierte Raman-Streuung.

Strahlt man nun (fast) resonant ein (der virtuelle Zustand ist sehr nahe an einem Energieeigenzustand des Moleküls), werden die Nenner sehr klein und die Rate für den Raman-Prozess sehr groß. Dieser Effekt wird resonante Raman-Streuung genannt und weist teilweise Übergänge auf die sonst verbotenen wären.

1.3 Induzierte Raman-Streuung

Die Intensität der Stokes und speziell der Anti-Stokes Linien ist im allg. klein gegenüber der des Primärlichts. Mit Hilfe eines Laser werden beide Liniengruppen, insbesondere die Anti-Stokes Linien, besser sichtbar. Dies liegt an der hohen monochromatischen Intensität, die für mehr Streuprozesse sorgt, wobei durch Stokes-Prozesse auch die angeregten Schwingungszustände stärker besetzt werden. Bei sehr hohen Primärlicht-Intensitäten (100 MW/cm^2) kann die Zahl der Stokes-Photonen so hoch werden, dass es zu induzierter "Stokes-Streuung" kommt.

Dabei werden aus einem Primärlicht und einem Stokes-Photon zwei Stokes-Photonen. Die Stokes-Photonen werden also verstärkt. Die Wahr-

scheinlichkeit für induzierte Raman-Streuung ist somit proportional zur Zahl der Moleküle im Grundzustand n_0 , der Primärlicht-Photonen q_0 und der Stokes-Photonen q_s

$$W_{ind-St.} \propto q_0 q_s n_0$$

und stellt somit einen nicht-linearen Effekt dar. Auch die Änderung der Stokes-Photonenzahl mit dem Weg dz in einer Probe ist dazu proportional, zumindest so lange immer mehr Moleküle in einem nicht-angeregten Grundzustand sind als in einem angeregten Grundzustand.

$$\frac{dq_s}{dz} \propto q_0 q_s$$

Ersetzt man die Photonenzahlen durch Intensitäten und integriert über dz erhält man einen exponentiellen Anstieg der Stokes-Linien-Intensität

$$I_s(z) = I_s(0) e^{C \cdot I_0 z},$$

wobei C eine material-spezifische Konstante und $I_s(0)$ die (spontane) Stokes-Intensität am Anfang der Probe darstellt. Hier wurde vereinfachend angenommen, dass die Primärlicht-Intensität durch die ganze Probe hindurch konstant bleibt. Für große z nimmt die Zahl der Primärlicht-Photonen zu Gunsten der Stokes-Photonen ab. Weiter tritt für sehr hohe I_0 ($\approx 1 \text{ GW/cm}^2$) eine Sättigung von I_s auf.

Durch die hohen Intensitäten kommt es auch zu starken höheren Ordnungen von Stokes und Anti-Stokes-Licht. Aufgrund der induzierten Verstärkung treten in Strahlrichtung des Primärlichtes wesentlich mehr Stokes-Photonen auf, wodurch die Stokes-Streuung im wesentlichen parallel zur Einstrahlrichtung gerichtet ist.

Trotz der stimulierten Streuung ist das Stokes-Licht nicht kohärent zum Primärlicht, da die Phasenbeziehung durch den immer spontanen Prozess der initialen Raman-Streuungen verloren geht.

1.4 Kohärente Ramanstreuung

Um kohärente Ramanstreuung zu sehen muss man vor der Streuung im System eine kohärente Superposition zwischen zwei Zuständen erzeugen. Ein Laserstrahl, der resonant mit einem optischen Übergang ist, welcher einen dieser Zustände einschließt, kann die initiale Kohärenz dann einen optischen Übergang bringen.

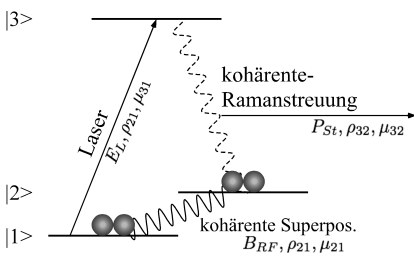


Abbildung 9: Schema für kohärente Raman-Streuung.

Man kann die kohärente Ramanstreuung in einem 3-Niveau-System berechnen. Im gezeigten Beispiel (s. Abb.9) wird die Kohärenz zwischen den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ erzeugt. Ein Laser der Resonanz ist mit $|1\rangle$ - $|3\rangle$ streut an dieser Kohärenz und bringt sie dadurch in den Übergang $|3\rangle$ - $|2\rangle$. Die Kohärenz ρ_{32} resultiert in einer oszillierenden Polarisation P_{St} (im Bild oszilliert P_{St} mit der Stokes-Frequenz), die als Quelle des kohärent gestreuten Raman-Lichts fungiert.

Der Übergang $|1\rangle$ - $|2\rangle$ muss nicht zwingend ein Schwingungs-/Rotationszustand sein sondern kann z.B. ein Kernspinübergang sein, d.h. man kann mit dieser Methode z.B. NMR optisch detektieren. Durch die Möglichkeit optisch zu detektieren und die Polarisation durch optische Einstrahlung zu erhöhen kann man die Empfindlichkeit gegenüber konventioneller NMR um viele Größenordnungen steigern. Zudem bietet sich die Möglichkeit NMR in angeregten Zuständen zu untersuchen. Die Erzeugung der nötigen Kohärenz zwischen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ kann je nach System und Experiment durch kontinuierliche oder gepulste Einstrahlung von Radiofrequenz (RF), Mikrowellen oder Laseremission (L) erfolgen.

Neben der Energieniveau-Struktur lassen sich mit der Methode auch die Relaxation bzw. Dekohärenz der kohärenten Superposition messen. Das Raman-Signal ist abhängig von der Kohärenz ρ_{21} und zerfällt deshalb auch mit dessen Relaxionsraten.

Da das entstehende Raman gestreute Licht kohärent zum einfallenden Primärlicht ist, kann man optische Heterodyn-Detektion benutzen, um sie phasenempfindlich zu detektieren. Neben dem Vorteil der höheren Sensitivität ist das Raman-Signal von Laser-Jitter (Frequenzschwankungen) oder der In-

homogenität des optischen Übergangs (z.B. Dopp- lerverbreiterung) unabhängig.

Um das Besprochenen zu verdeutlichen, soll im Folgenden die Ableitung des Raman-Signals und ihr Nachweis mit Heterodyn-Detektion skizziert werden.

1.4.1 Theoretische Beschreibung des Raman-Signals

Die Ableitung des Raman-Signals soll hier anhand des Drei-Niveau-Systems (3NVS) aus Abb. 9 skizziert werden. Man beginnt dabei mit der Angabe des Hamilton-Operators des Systems

$$H = H_0 + H',$$

wobei

$$H_0 = \begin{pmatrix} \hbar\omega_1 & & \\ & \hbar\omega_2 & \\ & & \hbar\omega_3 \end{pmatrix}$$

den Operator des ungestörten 3NVS mit dessen Energien $\hbar\omega_i$ darstellt. H' ist der Hamiltonoperator der Wechselwirkung des Systems mit den von Aussen eingestrahlten Felder. Diese seien hier durch ein magnetisches Wechselfeld $\vec{B}(t) = \vec{B}_0 \cos(\omega_{RF}t)$, das über das magnetische Dipolmoment $\mu_b = \mu_{12}$ an den Übergang $|1\rangle$ - $|2\rangle$ koppelt, und das Laserfeld $\vec{E}_L = \vec{E}_0 \cos(\omega_L t)$, welches über das elektrische Dipolmoment $\mu_e = \mu_{13}$ an den Übergang $|1\rangle$ - $|3\rangle$ koppelt, gegeben.

$$H' = -\hat{\mu}_E \vec{E}_L - \hat{\mu}_B \vec{B}$$

In Matrixschreibweise ergibt sich dann

$$H' = -2\hbar \cdot \lambda \cdot \begin{pmatrix} 0 & \chi_{RF} \cos(\omega_{RF}t) & \chi_L \cos(\omega_L t) \\ \chi_{RF}^* \cos(\omega_{RF}t) & 0 & 0 \\ \chi_L^* \cos(\omega_L t) & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

wobei $\chi_{RF} = \frac{1}{2\hbar} B_0 \mu_B$ und $\chi_L = \frac{1}{2\hbar} E_0 \mu_E$ die halben Rabifrequenzen der Felder und λ den Störparameter für die Wichtung der Störung darstellen. Meistens betrachtet man nicht einzelne Atome oder Moleküle sonder Ensemble aus identischen Einzelsystemen. Zur Beschreibung des Gesamtsystems bedient man sich deshalb des Dichteoperators ρ . Bekanntlich beschreiben seine Diagonalelemente

ρ_{ii} die Populationen und die übrigen Elemente ρ_{ij} die Kohärenzen des Systems. Zur Beschreibung des Raman-Signals nach Abb.9 sind wir also an der Kohärenz ρ_{32} interessiert, die die Quelle der oszillierenden Polarisation darstellt. Um an ihre zeitliche Entwicklung und Abhängigkeit von den äusseren Feldern zu gelangen nutzt man die Liouville - von Neuman Gleichung

$$\dot{\rho} = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho].$$

Durch einsetzen erhält man, wie man leicht sieht, ein System von 9 gekopplten linearen Differentialgleichungen der Form:

$$\dot{\rho}_{ij} = -i(\omega_i - \omega_j)\rho_{ij} - \frac{i\lambda}{\hbar} \sum_k (H'_{ik}\rho_{kj} - \rho_{ik}H'_{kj}).$$

Um eine etwas realistischere Beschreibung zu erhalten fügt man phenomenologische Relaxationsraten Γ_i , γ_{ij} für die Populationen und Kohärenzen in der Form

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{ii} &= \dots - \Gamma_i(\rho_{ii} - \rho_{ii}^{(0)}) \\ \dot{\rho}_{ij} &= \dots - \gamma_{ij}\rho_{ij} \end{aligned}$$

an, wobei $\rho_{ii}^{(0)}$ die Gleichgewichts-Populationen sein sollen, die $\sum_i \rho_{ii}^{(0)}=1$ erfüllen sollen.

Der weitere Lösungsweg soll nur skizziert werden. Die Koeffizienten des DGL-Systems sind auf Grund der $\cos(\omega_{RF}t)$, $\cos(\omega_L t)$ und derer Mischterme zeitabhängig. Um sich dieser zu entledigen geht man in ein rotierendes Koordinatensystem, indem man folgende Transformationen benutzt:

$$\begin{aligned} \rho_{21} &= \tilde{\rho}_{21} e^{-i\omega_{RF}t} \\ \rho_{31} &= \tilde{\rho}_{31} e^{-i\omega_L t} \\ \rho_{32} &= \tilde{\rho}_{32} e^{-i(\omega_L - \omega_{RF})t}. \end{aligned}$$

Zusätzlich bedient man sich der sog. *Rotating Wave Approximation* und vernachlässigt alle Terme mit den auftretenden doppelten Frequenzen. Als Lösungsansatz des erheblich vereinfachten DGL-Systems wird ein Potenzansatz verwendet

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

und in die DGLs eingesetzt. Rechnerisch bekommt man durch Koeffizientenvergleich der λ^n die Lösungen in n -Ordnung Störungsrechnung. Für die verschiedenen Näherungen für $\rho_{ij}(t)$ bekommt man dann für die stationären ($t \rightarrow \infty$) Lösungen:

·Ungestörtes System:

$$\begin{aligned} \rho_{ii}^{(0)}(t) &= \rho_{ii}^{(0)} \\ \tilde{\rho}_{ij}^{(0)}(t) &= 0 \end{aligned}$$

·1. Ordnung:

$$\begin{aligned} \rho_{ii}^{(1)} &= 0 \\ \tilde{\rho}_{21}^{(1)} &= \frac{\chi_{RF}^*(\rho_{22}^{(0)} - \rho_{11}^{(0)})}{i\Delta\omega_{RF} - \gamma_{21}} \\ \tilde{\rho}_{31}^{(1)} &= \frac{\chi_L^*(\rho_{33}^{(0)} - \rho_{11}^{(0)})}{i\Delta\omega_L - \gamma_{31}} \\ \tilde{\rho}_{32}^{(1)} &= 0 \end{aligned}$$

mit den Resonanz-Verstimmungen $\Delta\omega_{RF} = \omega_{RF} - \omega_{21}$ und $\Delta\omega_L = \omega_L - \omega_{31}$. Im ungestörten System bleiben die Populationen erhalten. In erster Ordnung erhält man lediglich Kohärenzen in den getriebenen Übergängen. In erster Ordnung tritt also kein Kohärenzübertrag auf $\tilde{\rho}_{32}$ statt und es ergibt sich kein Raman-Signal. Erst in zweiter Ordnung gibt es einen Beitrag zur Kohärenz im Übergang $|3\rangle \rightarrow |2\rangle$. Die Lösung für ($t \rightarrow \infty$) hat die Form

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_{32}^{(2)} &= \frac{\chi_{RF}\chi_L^*(\rho_{22}^{(0)} - \rho_{11}^{(0)})}{(i\Delta\omega_{RF} + \gamma_{21})(i(\Delta\omega_L - \Delta\omega_{RF}) - \gamma_{32})} \\ &- \frac{\chi_{RF}\chi_L^*(\rho_{33}^{(0)} - \rho_{11}^{(0)})}{(i\Delta\omega_{RF} - \gamma_{31})(i(\Delta\omega_L - \Delta\omega_{RF}) - \gamma_{32})}. \end{aligned}$$

Der erste Summand beschreibt den Vorgang, der in Abb. 9 beschrieben wurde, also einen Kohärenztransfer von $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ in $|3\rangle \rightarrow |2\rangle$. Der Zweite beschreibt Transfer von Kohärenz, die durch den Laser im Übergang $|3\rangle \rightarrow |1\rangle$ erzeugt wird, in den Übergang $|3\rangle \rightarrow |2\rangle$. Der Zweite Term kann in der Regel vernachlässigt werden, da die optischen Kohärenzzeiten ($1/\gamma_{31}$) in der Regel kürzer sind als die magnetischen der Kernspins ($1/\gamma_{21}$) und zudem noch über die (oft sehr große) Inhomogenität des optischen Übergangs gemittelt werden muss. Wir beschränken uns daher im Folgenden auf den ersten

Summanden. Zusammenfassend erhält man für die Kohärenz im Übergang $|1\rangle \rightarrow |2\rangle$ eine Abhängigkeit von der Verstimmung, insbesondere von der RF, der Rabifrequenzen der eingestrahlten Felder und der anfänglichen Populationsdifferenz zwischen den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$. Bei resonanter Einstrahlung beider Felder und Rücktransformation in das Laborkoordinatensystem erhält man also für die Raman-Kohärenz:

$$\rho_{32} \propto E_0 B_0 \mu_{12} \mu_{31} (\rho_{22}^{(0)} - \rho_{11}^{(0)}) e^{-i(\omega_L - \omega_{RF})t}. \quad (1)$$

Auffällig ist hier die Abhängigkeit von zwei Übergangsmatrixelementen (vgl. Lösungen 1. Ord.), ρ_{32} ist also nichtlinear, und die Differenzfrequenz $\omega_{RF} - \omega_L = \omega_{St}$. Zur Erinnerung, wir haben hier den Stokes-Fall berechnet, die Berechnung für den Anti-Stokes-Fall verläuft analog.

Wie bereits erwähnt stellt die oszillierende Kohärenz im Übergang $|3\rangle \rightarrow |2\rangle$ eine oszillierende Polarisation P_{St} dar, die Quelle des Ramangestreuten Lichtes ist. Über Spurbildung der Dichtematrix mit der Observablen erhält man

$$\begin{aligned} P_{St}(t) &= N Sp \left[\rho \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mu_{23} \\ 0 & \mu_{32} & 0 \end{pmatrix} \right] \\ &= N e^{-i\omega_{St}t} (\mu_{23} \tilde{\rho}_{32} + \mu_{32} \tilde{\rho}_{23}) \\ &= \tilde{P}_{St} e^{-i\omega_{St}t}. \end{aligned}$$

Um einen Ausdruck für das Feld des resultierenden Stokes-Lichtes zu finden löst man die Wellengleichung, die aus den Maxwellgleichungen folgt. Dabei wird hier angenommen, die Probe sei nichtleitend $j = 0$, nichtmagnetisch $\mu = 1$ und elektrisch neutral $\rho = 0$. Dann vereinfachen sich die 2. und die 3. Maxwellgleichung zu

$$\text{rot} H = \dot{D} \quad (2)$$

$$\text{rot} E = -\mu_0 \dot{H}. \quad (3)$$

Dabei soll der nicht lineare Teil der Polarisierung (also P_{St}) als Quellterm eingehen und der lineare Anteil wie üblich über ϵ berücksichtigt werden. Also folgt für

$$\begin{aligned} D &= \epsilon_0 E + P = \epsilon_o E + P_{lin} + P_{St} \\ &= \epsilon_o E + \epsilon_0 E (\epsilon - 1) + P_{St} \\ &= \epsilon \epsilon_0 E + P_{St}. \end{aligned}$$

Nach Ableiten von (2) und anschliessendem Einsetzen von (3) erhält man

$$\text{rot rot} E = -\frac{\epsilon}{\epsilon_0 \mu_0} \ddot{E} - \mu_0 \ddot{P}_{St}$$

mit $c = 1/\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$ und wegen $\text{div} E = \rho = 0$ folgt

$$\left(-\nabla^2 + \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) E = -\mu_0 \frac{\partial^2 P_{St}}{\partial t^2}.$$

Man setzt nun eine ebene Welle $\vec{E}(z, t) = \vec{E}_{St}(z) e^{-i(k_{St}z + \omega_{St}t)}$ an. Nach Einsetzen, Ausführen der Differentiation und trivialer Erweiterung von $P_{St}(t)$ zu $\vec{P}_{St}(z, t)$ erhält man

$$e^{-i(k_{St}z + \omega_{St}t)} \left(-\frac{d^2}{dz^2} + 2ik_{St} \frac{d}{dz} + k_{St}^2 - \frac{\epsilon}{c^2} \omega_{St}^2 \right) \cdot$$

$$\vec{E}_{St}(z) = \mu_0 \omega_{St}^2 \vec{P}_{St} e^{-i(k_L z + \omega_{St}t)}.$$

Mit $\vec{k}_{St} = \vec{k}_L - \vec{k}_{RF}$, $k_{St}^2 = \epsilon \left(\frac{\omega_{St}}{c} \right)^2$ und der Näherung, dass das Raman-Licht linear mit dem Weg durch die Probe anwachsen soll folgt schließlich

$$2ik_{St} \frac{d}{dz} \vec{E}_{St} = \mu_0 \omega_{St}^2 \vec{P}_{St} e^{-i(k_L - k_S)z}.$$

Nach Integration über die Probenlänge L gelangt man zu

$$\vec{E}_{St} = \frac{\mu_0 \omega_{St}^2}{2ik_{St}} \vec{P}_{St} L \cdot \left(\frac{e^{-iL(k_L - k_{St})} - 1}{-iL(k_L - k_{St})} \right).$$

Da die Radiofrequenzen gegenüber den optischen Frequenzen klein sind und im Limit von Probenlängen, die klein gegenüber der RF-Wellenlänge sind, kann man $L(k_L - k_{St}) = Lk_{RF} \ll 1$ ansetzen und erhält darüber den gesuchten Ausdruck für die Stokes-Feldstärke am Ende der Probe.

$$\vec{E}_{St} = \frac{\mu_0 \omega_{St}^2 L}{2ik_{St}} \vec{P}_{St}$$

1.4.2 Heterodyn-Nachweis

Detektiert wird das Signal üblicherweise mit einer Heterodyn-Detektion. Dabei werden das Stokes-Licht und der Primärlicht-Laser hinter der Probe überlagert und auf eine geeignete Photodiode gebracht. Die Intensität des Signal-Lichtes ergibt sich

über das abs. Quadrat des Gesamtfeldes auf der Photodiode

$$I = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \left| \vec{E}_{Ges}(t) \right|^2,$$

mit

$$E_{Ges}(t) = E_L(t) + E_{St}(t)$$

folgt dann für die detektierbare Intensität

$$I = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \left(|E_L|^2 + |E_{St}|^2 + E_L E_{St}^* + E_{St} E_L^* \right).$$

Die ersten beiden Terme ergeben ein Signal, dass proportional zu den Intensitäten des Laser- und des Stokes-Lichts ist. Diese erscheinen Terme nur als konstante Offset-Amplitude am Ausgang des Detektors. Die Letzten beiden Terme hingegen stellen eine Oszillation mit der Frequenz ω_{RF} dar und representieren das Stokes-Raman-Signal. Am Ausgang der Photodiode erhält man also einen elektrischen DC-Offset der mit der Frequenz der RF moduliert ist. Durch die Heterodyn-Detektion wird die Information über das System aus dem Stokes-Licht also von optischen Frequenzen in den Bereich von Radiofrequenzen transferiert. Das Signal wird dann meistens weiter elektronisch mit der RF-Anregungsfrequenz phasensensitiv demoduliert und weiter gefiltert und verstärkt. Durch das zusätzliche Produkt mit dem in der Regel wesentlich stärkeren Laserfeld E_L wird das Signal zusätzlich angehoben. Da Primärlicht und Stokes-Licht eine kohärente Phasenbeziehung haben ist die Detektion zusätzlich z.B. unempfindlich gegen Frequenzsprünge des Lasers.

Insgesamt ist das Signal linear von der vorher berechneten Kohärenzen ρ_{32} abhängig und hat aufgrund des Heterodyn-Nachweises (vgl.(1)) die Form:

$$S(t) \propto E_0 E_0 B_0 \mu_{12} \mu_{31} \mu_{23} (\rho_{22}^{(0)} - \rho_{11}^{(0)}) e^{i\omega_{RF} t}.$$

Die lineare Abhängigkeit von den drei Kohärenzen $\mu_{12} \mu_{31} \mu_{23}$ führt bei bestimmten Proben zu zahlreichen Interferenzerscheinungen, die teilweise die Signalamplitude verringern können, wenn z.B. nicht bestimmte externe Magnetfeldkonfigurationen benutzt werden.

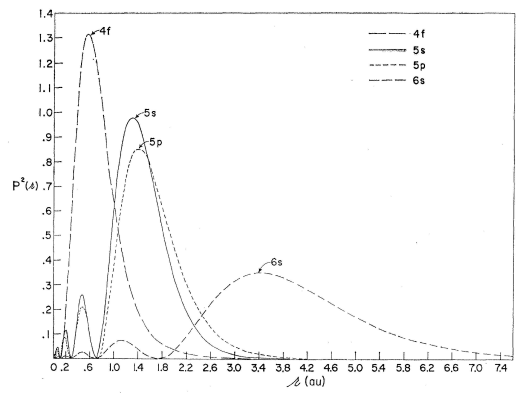


Abbildung 10: Orbitalfunktionen des Lantanoide Gd^{3+} .

1.5 Kohärente Ramanstreuung an Pr^{3+}

Ein mit den obigen Methoden untersuchtes System sind mit dem seltenen Erdion Pr^{3+} dotierte dielektrische Kristalle, in unserem Beispiel $YAlO_3$. Die Praseodym-Ionen ersetzen in dem Kristall teilweise die Yttrium-Ionen, wobei der Dotierungsgrad mit Pr in der Regel im Bereich von 0.1% bis zu wenigen Prozent reicht.

Das Praseodym gehört zur Gruppe der Lanthanoide, welche Abgeschlossene 4s, 4p, 4d, 5s und 5p Schalen aufweisen. Energetisch höher liegt die 4f-Schale, die im Falle von Pr^{3+} zwei ungepaarte Elektronen enthält. Die radiale Ausdehnung der Wellenfunktion der 5s und 5p-Schale ist aber größer als die der 4f-Schale.

Dadurch sind die für die optischen Übergänge verantwortlichen 4f-Elektronen gut gegenüber der Aussenwelt abgeschirmt und die Zustände haben verhältnismäßig lange Lebensdauern. D.h. die Relaxationszeiten sind recht lang und die optischen Übergänge haben sehr kleine homogene Linienbreiten (kHz).

Mit der Elektronenkonfiguration $[Xe]4f^2$ ergibt sich nach den Hundschen-Regeln der Grundzustand zu 3H_4 ($2S+1L_J$). Die neun Zustände mit $m_j = -4, \dots, 3, 4$ sind im freien Pr-Ion entartet. Befindet sich das Ion in einer Kristallmatrix mit ausreichend niedriger Symmetrie (z.B. nicht-axial) Spalten diese Zustände durch die niedrige Symmetrie des elektrischen Kristallfeldes in sog. Starkmultiplikts auf. Abbildung 11 zeigt die Energieniveau Stru-

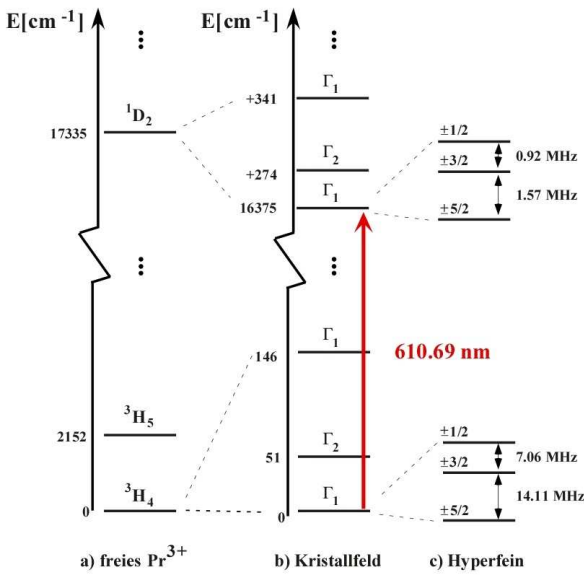


Abbildung 11: Energieniveaustruktur von Pr^{3+} in YAlO_3 .

kur der Pr-Ionen im freien Raum, nach Aufspaltung in Kristallfeld und nach Berücksichtigung der Hyperfeinwechselwirkung. Die Experimente benutzen meistens den Übergang vom niedrigsten Starkniveau des $^3\text{H}_4$ Grundzustandes zum niedrigsten Starkniveau des elektronisch angeregten Zustands $^1\text{D}_2$, die sog. *Zero Phonon Line*, da hier die Relaxationszeiten auf Grund geringer Phononenkopplung verhältnismäßig lang sind. Zur Anregung kann ein resonanter Farbstoff-Laser mit 610.7nm im roten Bereich des sichtbaren Spektrums benutzt werden.

Im freien Ion wäre dieser Übergang wegen Verletzung der Spinerhaltung verboten. Die vollständige Aufhebung der J-Entartung führt jedoch zum "Quenchen" des Bahndrehimpulses, wodurch auch der Erwartungswert von J für die Kristallfeldeigenzustände verschwindet.

Praseodym besitzt den Kernspin $I = \frac{5}{2}$, somit muss auch die Kernquadropolwechselwirkung, also die orientierungsabhängige Wechselwirkung zwischen der asymmetrischen Kernladungsverteilung und dem elektrischen Feldgradienten am Ort des Kerns, berücksichtigt werden. Der Hamilton-Operator des Gesamtsystems kann geschrieben werden als

$$\begin{aligned}
 H &= (H_f + H_{KF}) + \\
 &\quad + H_Q + H_{KZ} + H_{eZ} + H_{HF} \\
 &= (H_f + H_{KF}) + \\
 &\quad + H_Q + H_{KZ} + g_J \mu_B \vec{J} \vec{B} + a_J \hbar \vec{I} \vec{J}
 \end{aligned} \quad (4)$$

mit den Anteilen (gleiche Reihenfolge) des freien Ions, des Kristallfeldes, der Kernquadropolww., der Kernzeemanww., der Elektronzeeman- und der Hyperfeinwechselwirkung. Aufgrund des Quenchens des Drehimpulses haben die beiden letzten Terme aufgrund des J s in erster Ordnung keinen Effekt auf die Energieniveaus. Die Kernquadropolww. beherrscht daher im Wesentlichen die weitere Energieaufspaltung. Erst in zweiter Ordnung Störungstheorie spielen H_{eZ} und H_{HF} eine Rolle. Der zugehörige Operator nimmt dabei die selbe Form wie die Quadropolww. an und wird deshalb als pseudo-Quadropolww. bezeichnet. und mit der Kernquadropolww. zu einer effektiven Quadropolww. zusammengefasst. Er sorgt für die zweifach entartete Aufspaltung nach $|m_J|$ in Abb.11c). Zusätzlich fällt noch ein relevanter Kreuz-Term der Elektronzeeman- und Hyperfeinww. an, welcher der Kernzeemanww. ähnelt und deshalb auch *enhanced nuclear magnetism* genannt wird. Dieser ist abhängig von der Orientierung eines äußeren Magnetfeldes zum pseudo-Quadrupoltensor (Λ_{ii}), was durch effektive gyromagnetische Verhältnisse γ_i berücksichtigt werden kann. Durch anlegen eines externen Magnetfeldes hebt diese WW. die Entartung in m_J auf. Insg. erhält man für den Kernspinteil des Hamiltonoperators (nach der Klammer in (4))

$$\begin{aligned}
 H_{Spin} &= D[I_z^2 - \frac{1}{3}I(I+1)] + E[I_x^2 - I_y^2] \quad (5) \\
 &\quad - B\hbar[\gamma_x I_x \sin\theta \cos\phi + \\
 &\quad + \gamma_y I_y \sin\theta \sin\phi + \gamma_z I_z \cos\theta]
 \end{aligned}$$

wobei die Winkel die Lage des Magnetfeldes zu Koordinatensystem der Kerne beschreiben und die effektiven gyromagnetischen Verhältnisse durch

$$\gamma_i = \gamma + \frac{2}{\hbar} g_J \mu_B \Lambda_{ii}$$

gegeben sind.

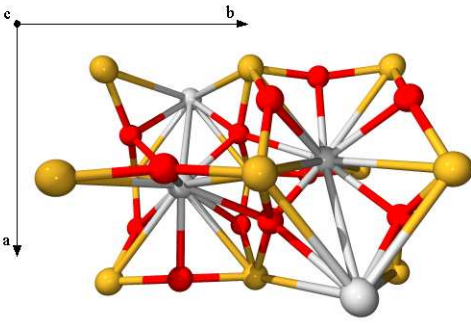


Abbildung 12: Kristallstruktur von YAlO_3 . (Yttrium weiß, Aluminium gelb, Sauerstoff rot)

Im der Yttrium Aluminium Perovskit Matrix nehmen die Pr-Ionen vier verschiedene Einbaupositionen von Yttrium ein. Dabei sehen zwei Pr-Ionen immer die selben Felder des Kristalls, somit können die vier Ionen paarweise zu zwei Einbaulagen (1 und 2) zusammengefasst werden.

Aufgrund der Einbaulagensymmetrie (8 Yttrium-Ionen sind pro Einheitszelle punktsymmetrisch (C_{1h}) angeordnet) haben die Ramansignale der beiden Einbaulagen gleiche Intensitäten aber entgegengesetzte Vorzeichen. Ohne externes Magnetfeld führt dies zum Verschwinden des Signals. Dieser *site interference* genannter Effekt ist nur einer der erwähnten Interferenzeffekte. Durch Anlegen eines statischen Magnetfeldes geeigneter Orientierung spalten die Einbaulagen unterschiedlich auf, da ihre Quadrupolensoren andere Orientierungen (s. Gl. (5)) haben. Die Orientierungen des Quadrupolensoren unterscheiden sich vom Grundzustand ($^3\text{H}_4$) zum angeregten Zustand ($^1\text{D}_2$), was mit den ebenfalls unterschiedlichen Quadrupolkonstanten (D und E siehe Gl. (5)) zu unterschiedlichen Ramanspektren des angeregten und des Grundzustandes führt.

Es soll im folgenden ein Experiment vorgestellt werden, dass als Ziel hatte die Zuordnung zwischen den zwei Einbaulagen in den Spektren aus Grund- und angeregtem Zustand zu ermitteln.

1.5.1 2D Kernspinkorrelations Experiment

Für die Raman-Spektren des Grundzustandes ($^3\text{H}_4$) wird eine Radiofrequenz in den Übergang $|m_I = \pm \frac{1}{2}\rangle$ und $|\pm \frac{3}{2}\rangle$ eingestrahlt, um die initiale Ko-

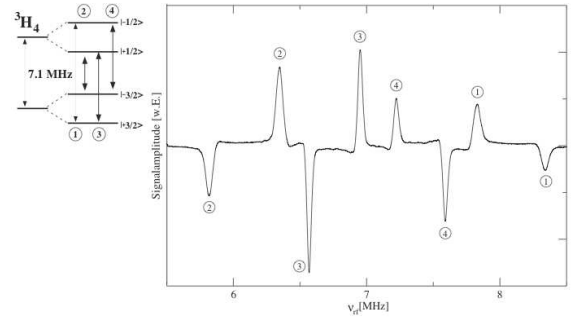


Abbildung 13: Raman-Spektrum des Grundzustandes. Die Nummerierung gibt den Zusammenhang zwischen den einzelnen Signalen und den möglichen Übergängen.

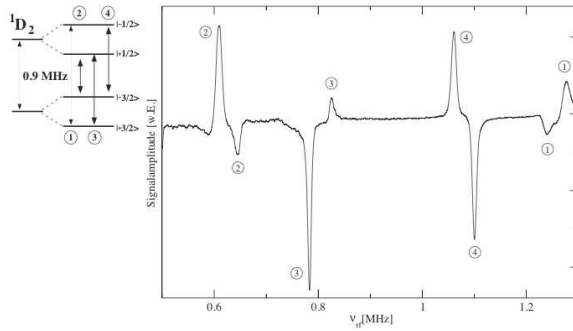


Abbildung 14: Raman-Spektrum des angeregten Zustandes.

härenz (ρ_{12}) zu erzeugen. Mit einem Laserstrahl bei 610.7nm werden die Übergänge (ρ_{31}) zum angeregten Zustand induziert. Mit einem Heterodynnachweis werden anschließend die Raman-Kohärenzen (ρ_{32}) detektiert. Man erhält dann nach Demodulation und Fouriertransformation ein Spektrum um die Übergangsfrequenz von $|\pm \frac{1}{2}\rangle - |\pm \frac{3}{2}\rangle$ herum. Ein statisches Magnetfeld sorgt für die Aufhebung der $|m_I|$ Entartung, womit man pro Einbaulage vier Linien in diesem Spektrum erhält (insgesamt also 8).

Um das Raman-Spektrum des angeregten Zustandes zu sehen geht man analog vor, strahlt aber die RF in den $|\pm \frac{1}{2}\rangle - |\pm \frac{3}{2}\rangle$ Übergang des angeregten Zustandes ein, der eine andere Quadrupolaufspaltung hat und deshalb durch Ändern der RF-Frequenz selektiert werden kann.

Aufgrund der unterschiedlichen Vorzeichen der

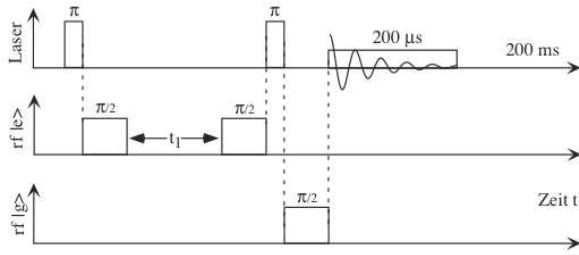


Abbildung 15: Pulsfolge des 2D-Korrelationsexperiments.

Signale im Spektrum kann man die Einbaulagen 1 und 2 leicht den einzelnen Linien zuordnen. 1 wird z.B. den negativen zugeordnet und 2 den positiven Signalen. Dies kann man jeweils für die Raman-Signale des Grundzustandes (g) und des angeregten Zustandes (e) machen. Damit erhält man eine Zuordnung $1g/2g$ und $1e/2e$. Welches Signal im Grundzustand zu der jeweils gleichen Einbaulage im angeregten Zustand gehört geht daraus aber nicht hervor. Es ergeben sich die möglichen Zuordnungen

$$A : 1g \longrightarrow 1e \quad \text{und} \quad 2g \longrightarrow 2e$$

oder

$$B : 1g \longrightarrow 2e \quad \text{und} \quad 2g \longrightarrow 1e.$$

Um die korrekte Zuordnung experimentell zu bestimmen verwendet man eine 2D-Korrelations-Methode. Dabei werden die Raman-Spektren des Grund- und des angeregten Zustands experimentell verknüpft und man kann anhand des 2D-Spektrums erkennen welche Zuordnung in der Natur vorliegt.

Man benutzt hier gepulste Anregungen sowohl der Kernspinübergänge (RF-Pulse) als auch der elektronischen Anregung (Laserpulse).

Zur Erinnerung: Π -Pulse entsprechen 180° Drehungen der Polarisation bzw. Magnetisierung in der Blochsphäre eines idealisierten 2NVS - sie invertieren bzw. transportieren also Populationen. $\frac{\pi}{2}$ -Pulse entsprechen 90° Drehungen und können aus Populationsdifferenzen Kohärenzen erzeugen.

Der erste Laser-Puls transportiert Population aus einem Niveau des Grundzustands in ein Niveau des angeregten Zustands. Sofort danach wird im

angeregten Zustand ein 90° RF-Puls eingestrahlt, der die transferierte Population in eine Kohärenz zwischen den Feinstrukturzuständen $|e, \pm\frac{1}{2}\rangle - |e, \pm\frac{3}{2}\rangle$ des angeregten Zustands umwandelt. Diese Kohärenz entwickelt sich dann für eine Zeit t_1 unter freier Präzession. Die Präzessionsfrequenz ω_e ist dabei abhängig von den Zeemanaufspaltungen im angeregten Zustand und enthält damit Informationen über den angeregten Zustand. Nach t_1 wird ein weiterer 90° RF-Puls in den angeregten Zustand eingestrahlt, wodurch die Kohärenz in eine Population proportional zu

$$\propto \cos(\omega_e t_1)$$

umgewandelt wird. Diese Population wird dann durch einen 180° Laser-Puls in den Grundzustand transferiert, um danach in eine Kohärenz zwischen den $|g, \pm\frac{1}{2}\rangle - |g, \pm\frac{3}{2}\rangle$ Zuständen des Grundzustandes umgewandelt zu werden (90° RF-Puls im Grundzustand). Die freie Präzession dieser Kohärenz (während $t_2 = 200\mu s$) wird dann mit Hilfe eines schwachen kontinuierlichen Laserstrahls in einem Heterodyn-Nachweis detektiert. Dabei entwickelt sich die Kohärenz nun mit der Frequenz ω_g , die von der Aufspaltung im Grundzustand abhängt. Das Signal ist also dann insgesamt proportional zu

$$S(t_1, t_2) \propto \cos(\omega_e t_1) e^{-i\omega_g t_2}.$$

Dabei stellt t_2 eine kontinuierliche Variable dar. Um für t_1 ebenfalls einige Werte zu bekommen wiederholt man das Experiment für verschiedene t_1 . Dadurch erhält man einen kompletten Datensatz in t_1 und t_2 , den man anschließend einer 2D-Fouriertransformation unterzieht, um an ein von ω_1 und ω_2 abhängiges 2D-Korrelationsspektrum zu erhalten. Eine Achse des Spektrums gibt dabei die Frequenz im angeregten, die andere die Frequenzposition im Grundzustand an. Gehört nun ein Übergang zu einer Einbaulage im angeregten und im Grundzustand tritt an den jeweiligen Koordinaten eine Linie auf. Um die Zuordnung durchführen zu können, berechnet man die 2D-Spektren für die beiden möglichen Einbaulagen-Zuordnungen A bzw. B (s.o.) und vergleicht die Muster mit dem gemessenen Spektrum.

Die gezeigten experimentellen Spektren mussten hierbei einzeln bei verschiedenen RF-Anregungsfrequenzen gemessen werden, da echte

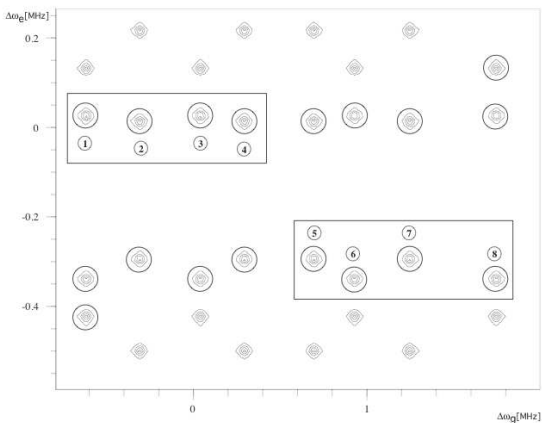


Abbildung 16: Theoretisches 2D-Korrelationsspektrum für die Zuordnungsmöglichkeit A. Die Kreise und Nummerierung beziehen sich auf die identifizierten Linien der experimentellen Spektren aus Abb. 17 und 18.

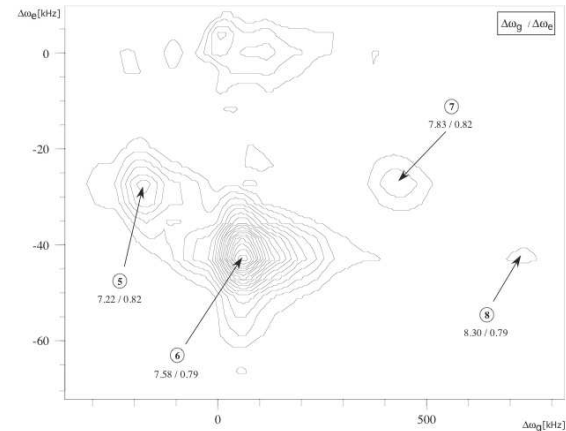


Abbildung 18: Experimentelles Korrelationspektrum für RF-Anregungsfrequenzen von 7.50 MHz ($^3\text{H}_4$) und 0.85 MHz ($^1\text{D}_2$). Die Nummerierung entspricht Abb. 16.

Pulse endliche Längen und damit auch endliche Anregungsbreiten im Frequenzraum haben. Solche Effekte sorgen bei der echten Messung auch für Artefakte, die aber die Frequenzpositionen nicht beeinflussen. Aus Vergleich der experimentellen und theoretischen Spektren geht hervor, dass die Zuordnung A der Realität entspricht. Ein Vergleich mit den Einzelspektren des angeregten und des Grundzustands (Abb. 14 und 13) ergibt, dass die Ramansignale mit gleichem Vorzeichen in beiden Zuständen jeweils zu einer Einbaulage gehören.

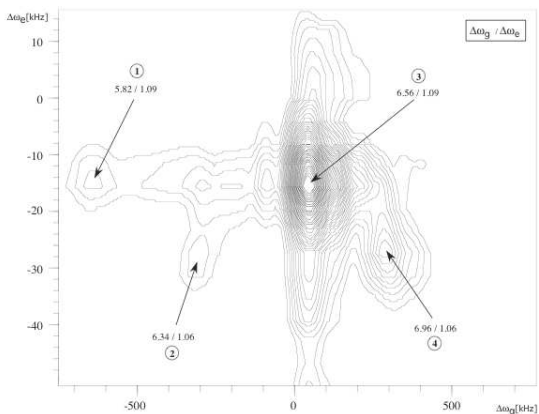


Abbildung 17: Experimentelles Korrelationspektrum für RF-Anregungsfrequenzen von 6.58 MHz ($^3\text{H}_4$) und 1.12 MHz ($^1\text{D}_2$). Die Nummerierung entspricht Abb. 16.