

7 Optische Methoden

7.1 Motivation und Grundlagen

In der magnetischen Resonanz untersucht man normalerweise die Wechselwirkung der Spins mit statischen und zeitabhängigen Magnetfeldern. Es gibt jedoch auch Fälle, in denen die Wechselwirkung mit Licht verwendet wird, um zusätzliche Untersuchungsmöglichkeiten zu eröffnen. Hier sollen die wichtigsten Grundlagen dafür diskutiert und einige Anwendungen vorgestellt werden.

7.1.1 Laserspektroskopie

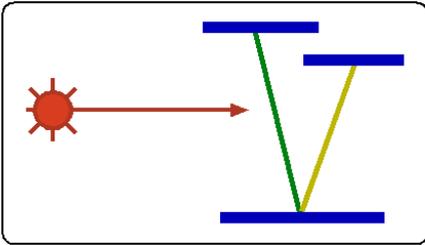
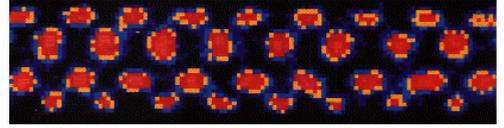


Abbildung 7.1: Ein Laser regt Übergänge zwischen elektronischen Zuständen an.

Für die optisch verstärkte magnetische Resonanz benötigen wir zusätzlich zu den üblichen Methoden der magnetischen Resonanz ein zweites Hilfsmittel, nämlich die Laserspektroskopie. Dabei benutzt man also Laser um Übergänge zwischen elektronischen Zuständen anzuregen. Zu den wichtigsten Eigenschaften der Laserspektroskopie gehört eine Empfindlichkeit, welche sehr viel höher ist als bei der klassischen magnetischen Resonanz: während für ein Kernresonanzexperiment mindestens 10^{17} Spins benötigt werden um ein brauchbares Signal zu Rauschverhältnis zu erhalten, kann man im optischen Bereich mit einzelnen Atomen und Molekülen arbeiten.

Figur 7.2 soll dies belegen: es zeigt eine kristall-ähnliche Ansammlung von Mg^+ Ionen in einer li-



50 μm

Abbildung 7.2: Mg^+ Ionen in einer linearen Paul-Falle bilden eine kristalline Anordnung.

nearen elektromagnetischen Falle, welche von einem Laserstrahl beleuchtet werden. Da es sich um identisch geladene Ionen handelt, stoßen sie sich durch Coulomb-Wechselwirkung ab und ordnen sich zu einem kristallartigen Gitter, dessen Gitterkonstante aber rund 4 Größenordnungen länger ist als die eines gewöhnlichen Kristalls. Offensichtlich sind die einzelnen Atome deutlich erkennbar.

Dass die Empfindlichkeit im optischen Bereich so viel besser ist als im Radiofrequenzbereich ist in erster Linie auf die unterschiedlichen Übergangsfrequenzen zurückzuführen: die Photonenenergie liegt im sichtbaren um rund 6 Größenordnungen höher als im Radiofrequenzbereich.

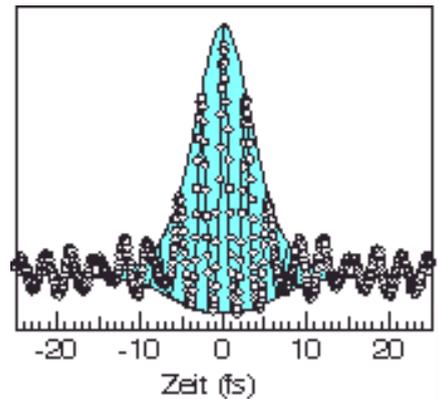


Abbildung 7.3: fsec Laserpuls.

Eine weitere wichtige Eigenschaft der Laserspektro-

skopie ist die hohe Zeitaufösung, die mit kurzen Laserpulsen erreicht werden kann. Heute liegt die technische Grenze im Bereich des sichtbaren Lichts bei rund 3 fsec, also bei einigen wenigen optischen Zyklen. Im Ultravioletten sind die Pulse noch kürzer, im Bereich von 100 as, d.h. 10^{-16} s. Umgekehrt kann man mit Lasern aber auch sehr hohe Frequenzaufösung erhalten: Hochgezüchtete Systeme haben eine Frequenzstabilität von $\frac{\nu}{\Delta\nu} > 10^{15}$.

7.1.2 Empfindlichkeit

Laser werden in der magnetischen Resonanz für eine Reihe von unterschiedlichen Anwendungen verwendet. Eine der wichtigsten Gründe für ihre Verwendung ist wohl der mögliche Empfindlichkeitsgewinn: im Vergleich zur konventionellen magnetischen Resonanz können optische Methoden die Empfindlichkeit um mehr als 10 Größenordnungen verbessern. In einigen geeigneten Systemen kann mit optischen Methoden magnetische Resonanz auch an einzelnen Molekülen gemessen werden, während eine typische Probe in der Kernspinresonanz etwa 10^{18} identische Spins enthält. Die wichtigsten Ursachen für die Verbesserung der Empfindlichkeit sind die Vergrößerung der Polarisation und die bessere Nachweisempfindlichkeit mit Hilfe des optischen Nachweises.

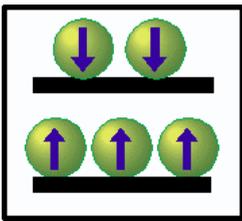


Abbildung 7.4: Besetzung der Spinzustände im thermischen Gleichgewicht.

Bei der konventionellen magnetischen Resonanz sind die Besetzungszahlen der Spinzustände durch den Boltzmann-Faktor gegeben:

$$\frac{p(\uparrow) - p(\downarrow)}{p(\uparrow) + p(\downarrow)} = \frac{e^{\frac{h\nu_L}{2k_B T}} - e^{-\frac{h\nu_L}{2k_B T}}}{e^{\frac{h\nu_L}{2k_B T}} + e^{-\frac{h\nu_L}{2k_B T}}} \approx \frac{h\nu_L}{2k_B T}$$

Die Näherungsform entspricht der Hochtemperaturnäherung $h\nu_L \ll k_B T$. Bei einer Resonanzfrequenz von 100 MHz beträgt die Boltzmanntemperatur $T = \frac{k_B}{h\nu}$ rund 4.8 mK, so dass diese Näherung für alle praktischen Anwendungen erfüllt ist. Umgekehrt entspricht die thermische Energie bei Raumtemperatur einer Frequenz von 6.2 THz, d.h. sie liegt viele Größenordnungen über den typischen Resonanzfrequenzen der magnetischen Resonanz. Bei Raumtemperatur ist das System deshalb praktisch vollständig gleichbesetzt: Der Boltzmannfaktor $e^{-h\nu/k_B T}$ beträgt weicht um weniger als $2 \cdot 10^{-5}$ von 1 ab, d.h. nur ein Spin von 100000 kann für NMR Messungen verwendet werden.

Die Polarisation kann aber vergrößert werden, indem man von einem anderen System Polarisation überträgt. Diese Quelle kann entweder ein anderer Kernspin sein, ein Elektronenspin, oder ein elektromagnetisches Feld. Durch optisches Pumpen ist es möglich, alle Spins in den gleichen Zustand zu bringen und dadurch die Empfindlichkeit um bis zu fünf Größenordnungen zu erhöhen.

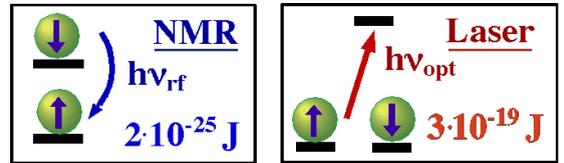


Abbildung 7.5: Signalenergie bei direkter, resp. optischer Detektion.

Um den Übergang eines Spins mit Radiofrequenzmethoden nachzuweisen, müsste man ein Photon mit einer Energie von rund 10^{-25} J (für $\nu = 300$ MHz) nachweisen; dies ist bisher nicht möglich. Bei einem optischen Nachweis wird die Spinpolarisation durch Absorption oder Streuung von optischen Photonen gemessen, deren Frequenz in der Gegend von 10^{15} Hz liegt, also rund 6 Größenordnungen höher. Natürlich ist die Signalenergie noch nicht die relevante Größe; zum Signal zu Rauschverhältnis trägt ja auch das Rauschen bei. Auch hier bringt der optische Nachweis Vorteile, da bei optischen Frequenzen das thermische Rauschen vernachlässigbar ist. Es ist deshalb relativ leicht, optische Photonen einzeln zu detektieren.

7.1.3 Motivation

Zu den weiteren Gründen für die Verwendung von Lasern gehört die Möglichkeit, Spektren selektiv von bestimmten Spins aufzunehmen. Das Selektionskriterium kann dabei der Ort innerhalb der Probe sein, die chemische Umgebung, welche z.B. über einen Chromophor die Absorption von Licht beeinflusst, oder es kann ein bestimmter zeitlicher Moment sein, an dem ein interessanter Prozess abläuft.

Bei der konventionellen magnetischen Resonanz kann es bei starren Festkörpern bei niedrigen Temperaturen vorkommen, dass die Relaxation zu langsam ist, als dass man in nützlicher Zeit ein Spektrum aufnehmen könnte. Bei der Verwendung von Lasern hingegen wird die Spinpolarisation während dem Laserpuls aufgebaut - dies kann in einer Zeitspanne von ns oder μsec ablaufen, unabhängig von der Temperatur.

Auch die hohe Zeitauflösung kann eine interessante Motivation darstellen für die Verwendung optischer Methoden. Mit konventioneller magnetischer Resonanz kann man außerdem nur elektronische Grundzustände beobachten, da nur diese bevölkert sind. Mit Hilfe von Laserpulsen kann man aber auch elektronisch angeregte Zustände bevölkern und auch von diesen spektroskopische Informationen erhalten. Außerdem kann man mit Lasern in gewissen Fällen Informationen erhalten, welche mit konventioneller magnetischer Resonanz nicht zugänglich sind, wie z.B. die Orientierung von bestimmten Wechselwirkungstensenoren.

7.2 Laserspektroskopie

7.2.1 Optische Übergänge

In der Spektroskopie wird allgemein elektromagnetische Strahlung verwendet, um Materialeigenschaften als Funktion von Wellenlänge oder Frequenz zu untersuchen. Die wichtigsten Eigenschaften sind dabei die Absorption und Dispersion, d.h. die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Strahlung. Änderungen dieser Eigenschaften basieren meist auf resonanten Anregungen des Materials, wobei die Resonanz-

frequenz über die Beziehung $\Delta E = h\nu$ an eine Energiedifferenz im untersuchten System gekoppelt ist.

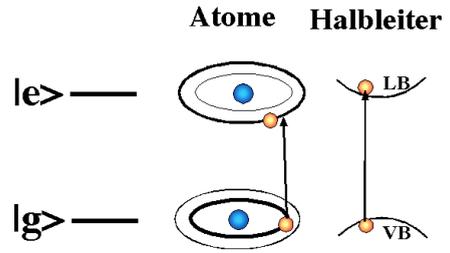


Abbildung 7.6: Optische Übergänge zwischen elektronischen Zuständen in Atomen oder Festkörpern.

Im optischen Bereich des Spektrums, also im sichtbaren, nahen infraroten und ultravioletten Bereich wird Licht dann absorbiert oder emittiert, wenn dabei im Medium ein Elektron in einen anderen Zustand übergeht. Mögliche Übergänge sind zwischen atomaren oder molekularen Zuständen (Orbitalen), oder zwischen Bändern in Festkörpern, also z.B. zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband eines Halbleiters.

Im sichtbaren Bereich des Spektrums waren die Lichtquellen, welche traditionell für diese Untersuchungen verwendet werden, typischerweise Lampen. Die Leistung, welche diese Lichtquellen in einem bestimmten Frequenzbereich abgeben, ist relativ gering. Die Wechselwirkung zwischen dieser Strahlung und dem Material kann deshalb in exzellenter Näherung mit Hilfe von Störungstheorie beschrieben werden.

7.2.2 Laserlicht

Diese Situation änderte sich qualitativ mit der Einführung des Lasers. Obwohl dessen Ausgangsleistung insgesamt niedriger ist als die einer Lampe ist sie in einem engen Frequenzbereich konzentriert und räumlich sehr gut kollimiert. Die Absorptionsrate aus einem Laserstrahl kann deshalb leicht vergleichbar oder größer werden als die spontane Emissionsrate. In diesem Fall treten Sättigungseffekte auf, die Antwort des Systems wird nichtlinear und Störungsrechnung ist keine sinnvolle Beschreibung des Sy-



Abbildung 7.7: Unterschiedliche Lasertypen. Links: Diodenlaser; rechts: Hochleistungs-Festkörperlaser NOVA.

stems mehr. Dies entspricht der typischen Situation in der magnetischen Resonanz, wo das Strahlungsfeld im System eine kohärente Antwort erzeugt. Deshalb stellt in diesen Fällen die Wechselwirkung des Systems mit dem Strahlungsfeld die dominante Wechselwirkung dar, während die übrigen Wechselwirkungen, wie z.B. die Relaxation und die spontane Emission als Störung erscheinen.

Zeitaufgelöste optische Experimente waren vor der Einführung des Lasers selten. Inzwischen sind jedoch sämtliche grundlegenden Phänomene der zeitabhängigen Spektroskopie, wie z.B. freie Präzession, Echos etc. auch im optischen Bereich beobachtet worden.

Ein qualitativer Unterschied zwischen optischer und magnetischer Resonanz ist, dass im optischen Bereich die Wellenlänge meistens kleiner ist als die Dimension der Probe, $\lambda \ll d$, im Gegensatz zur magnetischen Resonanz, wo $d \ll \lambda$. Daraus folgt u.a. dass in der optischen Spektroskopie das Strahlungsfeld über die Probe nicht konstant ist. Außerdem spielt im optischen Bereich das Konzept der räumlichen Kohärenz, also der Phasenbeziehungen zwischen räumlich getrennten Teilen der Probe, eine wichtige Rolle. In der magnetischen Resonanz werden die abgestrahlten Photonen in alle Raumrichtungen emittiert, während in der optischen Spektroskopie die Emission häufig nur in wenige Raumrichtungen erfolgt. Befindet sich nur ein Laserstrahl in Wechselwirkung mit der Probe, so ist die Richtung, in der die Probe emittiert, die gleiche Richtung wie die des Laserstrahls.

Nichtlinearitäten in der Systemantwort können da-

zu führen, dass die emittierte Strahlung nicht nur die Frequenz des eingestrahlt Lichtes enthält, sondern auch vielfache davon (höhere Harmonische). Man spricht in diesem Fall von nichtlinearer Spektroskopie, spezifisch z.B. von Frequenzverdopplung oder Raman-spektroskopie. Im ersteren Fall enthält das emittierte Licht die doppelte Frequenz, im zweiten Fall ist es um eine kleine Frequenz verschoben, welche einer Energiedifferenz im System entspricht. Während Raman-Anregungen meist Vibrationsübergängen im System entsprechen gibt es auch Systeme, in denen man damit Spin-Übergänge nachweisen kann.

7.2.3 Anwendungen des Lasers

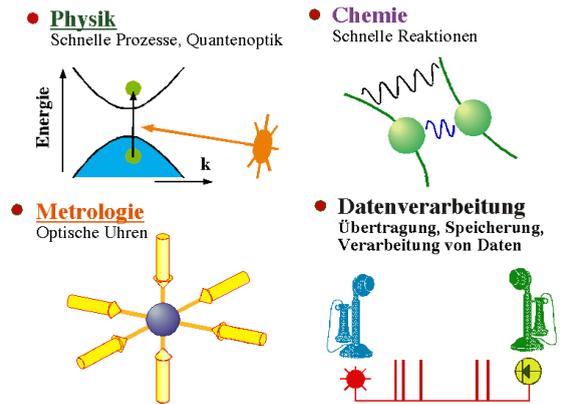


Abbildung 7.8: Anwendungen von Lasern in unterschiedlichen Gebieten.

Die besonderen Eigenschaften von Laserlicht werden in unterschiedlichsten Gebieten genutzt. Die kurzen Pulse insbesondere haben sowohl in der Chemie wie auch in der Physik unterschiedlichste Anwendungen gefunden. In der Chemie können z.B. chemische Reaktionen in Echtzeit verfolgt und sogar gesteuert werden. Auch in der Physik untersucht man besonders schnelle Prozesse mit Hilfe von kurzen Laserpulsen, so z.B. die Dynamik von Ladungsträgern in Halbleitern, welche auf der Zeitskala von fsec bis psec ablaufen.

Die hohe Frequenzstabilität, welche man mit Lasern erreichen kann, wird auch in der Metrologie genutzt: die nächste Generation von Zeitstandards könnte auf der Basis von Lasern entwickelt werden.

Wir sollten aber nicht vergessen dass das wichtigste Einsatzgebiet von Lasern inzwischen die Speicherung und Übertragung von Information geworden ist. Diesen Anwendungen verdanken wir letztlich auch in der Forschung die Verfügbarkeit billiger Laserdioden, welche für den Massenmarkt produziert werden, wie z.B. für den Einsatz in CD-Spielern oder in der optischen Datenübertragung.

7.2.4 Optische Zweiniveausysteme

Die quantenmechanische Behandlung von optischen Zweiniveausystemen lehnt sich direkt an diejenige von Spin-1/2 Systemen an.

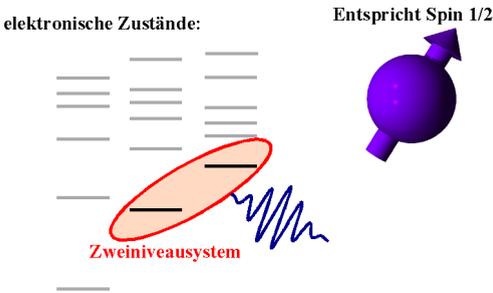


Abbildung 7.9: Beschreibung eines atomaren Übergangs als Pseudo-Spin 1/2 System.

Obwohl streng genommen Spin-1/2 Systeme die einzigen Zweiniveausysteme sind ist es nützlich und häufig in guter Näherung möglich, nur zwei Zustände zu betrachten, welche durch ein resonantes Strahlungsfeld aneinander gekoppelt werden, und die übrigen Zustände zu vernachlässigen.

Während die Quantisierung des Strahlungsfeldes in der magnetischen Resonanz immer vernachlässigt werden kann und man stattdessen eine klassische Beschreibung wählt ist dies in der Optik nicht immer möglich. Wir werden uns aber in diesem Rahmen auch auf eine (halb-)klassische Beschreibung des optischen Feldes beschränken. Vorläufig nehmen wir außerdem an, dass die beiden relevanten Zustände $|g\rangle$ (Grundzustand) und $|e\rangle$ (elektronisch angeregter Zustand) Eigenzustände des Drehimpulsoperators und seiner z -Komponente J_z sind. Der Übergang zwischen den beiden Zuständen wird als dipol erlaubt angenommen, und die beiden Zustände haben entgegengesetzte Parität.

Um die Dynamik des Systems mit Hilfe eines Pseudo-Spins $\frac{1}{2}$ beschreiben zu können, haben Feynman, Vernon und Hellwarth (R.P. Feynman, F.L. Vernon, and R.W. Hellwarth, 'Geometrical representation of the Schrödinger equation for solving maser problems', J. Appl. Phys. 28, 49 (1957).) die folgende Operatorenbasis eingeführt: I_x , I_y und I_z . Diese Operatoren erfüllen die normalen Vertauschungsrelationen für Drehimpulsoperatoren, obwohl ihre physikalische Bedeutung nicht einem Drehimpuls entspricht. Man definiert sie über ihre Matrixdarstellung:

$$\langle g|I_x|g\rangle = 0 \quad \langle g|I_x|e\rangle = \frac{1}{2} \quad \langle e|I_x|e\rangle = 0$$

$$\langle g|I_y|g\rangle = 0 \quad \langle g|I_y|e\rangle = \frac{-i}{2} \quad \langle e|I_y|e\rangle = 0$$

$$\langle g|I_z|g\rangle = \frac{1}{2} \quad \langle g|I_z|e\rangle = 0 \quad \langle e|I_z|e\rangle = -\frac{1}{2}$$

Wenn wir den elektrischen Dipoloperator für dieses System in dieser Basis schreiben erhalten wir

$$\hat{d} = 2\mu_e S_x = \begin{pmatrix} 0 & \mu_e \\ \mu_e & 0 \end{pmatrix}.$$

Wir schreiben für die Anregungsenergie vom Grund zum angeregten Zustand ω_0 (mit $\hbar=1$). In der hier benutzten Form des Hamiltonoperators ist der Ursprung der Energieachse in der Mitte zwischen den beiden Zuständen. Diese Wahl des Ursprungs ist geeignet, die Symmetrie des Systems deutlich zu machen.

7.2.5 Hamiltonoperator und Bewegungsgleichung

Mit Hilfe dieser Operatoren kann der Hamiltonoperator für die Wechselwirkung des Atoms (Moleküls, Festkörpers ...) mit dem Laserfeld geschrieben werden als

$$\mathcal{H} = -\omega_0 I_z + \omega_x(t) I_x + \omega_y(t) I_y.$$

Die Kopplungskonstanten

$$\omega_x = \text{Re}\{\vec{\mu}_E \cdot \vec{E}\}$$

und

$$\omega_y = \text{Im}\{\vec{\mu}_E \cdot \vec{E}\}$$

beschreiben die Wechselwirkung zwischen dem (atomaren) Dipolmoment und dem elektrischen Feld. Wie im Falle der magnetischen Resonanz kann man diesen Hamiltonoperator in eine Wechselwirkungsdarstellung (rotierendes Koordinatensystem) transformieren. Die Rotationsgeschwindigkeit ist in diesem Fall jedoch in der Größenordnung von $5 \cdot 10^{14}$ Hz. Die Rotationsrichtung wird so gewählt, dass die longitudinale Komponente $\Delta = \omega_0 - \omega$ des effektiven Feldes möglichst klein wird.

Die Lösung der resultierenden Bewegungsgleichung ist mathematisch identisch zur Torrey-Lösung der Bloch-Gleichung. Die relevanten Parameter haben jedoch meistens stark unterschiedliche Größen (absolut wie auch relativ). So ist es in der Optik in vielen Fällen nicht möglich, die Stärke des Laserfeldes so weit zu erhöhen, dass die optische Rabi-Frequenz deutlich größer ist als alle übrigen Wechselwirkungen. Deshalb findet man in der Optik häufig keine Rabi-Oszillationen, sondern eine stark gedämpfte oder aperiodische Antwort des Systems. In solchen Fällen diskutiert man das System sinnvoller Weise nicht über die Schrödingergleichung und den Hamiltonoperator, sondern mit Hilfe von Ratengleichungen.

7.3 Erhöhung der Spinpolarisation

7.3.1 Drehimpuls und Auswahlregeln

Drehimpuls ist in der Quantenmechanik eine der wichtigsten Erhaltungsgrößen. Wenn er zwischen zwei Subsystemen ausgetauscht wird ergeben sich durch die Erhaltungsbedingung verschiedene Konsequenzen für die entsprechenden Prozesse. Der Drehimpulsübertrag ist zudem meistens an einen Übertrag von Energie und / oder Impuls gekoppelt. In

diesem Zusammenhang sind wir vor allem am Austausch von Drehimpuls zwischen dem Strahlungsfeld und atomaren oder molekularen Spins interessiert. Dazu gehört z.B. optisches Pumpen, also die Erzeugung von Spinpolarisation durch die Absorption von polarisiertem Licht. Dies führt zu einer Erniedrigung der Entropie im atomaren System, während gleichzeitig die Entropie des Strahlungsfeldes erhöht wird.

Photonen als Teilchen besitzen einen Drehimpuls von \hbar (Spin 1). Der Drehimpulsvektor kann parallel zum linearen Impuls orientiert sein, oder antiparallel, also entgegengesetzt zur Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls. Die beiden Zustände entsprechen rechts, resp. links zirkular polarisiertem Licht. Der Drehimpuls ist eine Erhaltungsgröße - er kann weder erzeugt, noch vernichtet werden, er kann nur zwischen verschiedenen Reservoiren übertragen werden.

Wenn ein Photon absorbiert wird muss sein Drehimpuls auf das absorbierende Material übergehen. Deswegen Drehimpuls \vec{F} wird dadurch zu $\vec{F}' = \vec{F} + \vec{S}_{\text{Photon}}$. In dieser Näherung sind somit nur dann Übergänge zwischen zwei Zuständen möglich, wenn die Vektorsumme des Ausgangszustandes und des Drehimpulses des Photons einen endlichen Überlapp mit dem Drehimpulszustand des Endzustandes besitzen.

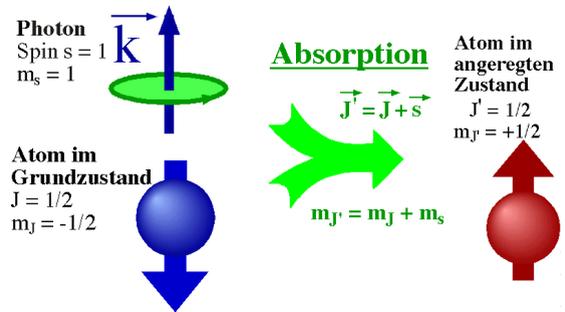


Abbildung 7.10: Erhaltung des Drehimpulses bei Absorption eines Photons.

In der Figur nehmen wir als Beispiel an, dass sich ein zirkular polarisiertes Photon, das sich parallel zur Quantisierungsachse bewegt, im $m_s = +1$ Zustand befindet. Atome können aber nicht jeden beliebigen Drehimpuls haben, sondern jeder stationäre Zustand hat einen ganz bestimmten Drehimpuls. Ein Atom kann deshalb ein Photon nur dann absorbieren,

wenn ein geeigneter Endzustand mit dem entsprechenden Drehimpuls vorhanden ist. Der Drehimpuls ist ein Vektor und der Drehimpuls des Endzustandes ist deshalb durch die Vektorsumme der Drehimpulse des Ausgangszustandes und des Photons gegeben. Ein Atom, z.B., das im elektronischen Grundzustand einen Drehimpuls $J = 1/2$ hat, der entgegengesetzt zur Quantisierungsachse orientiert ist, sich also im $m_J = -1/2$ Zustand befindet, kann ein solches Photon nur dann absorbieren, wenn es dabei in den $m_{J'} = +1/2$ Zustand übergeht. Der Gesamtdrehimpuls des angeregten Zustandes kann entweder $1/2$ oder $3/2$ sein.

Beim Absorptionsprozess wird somit Drehimpuls vom Licht auf das Atom übertragen. Es kann nun vorkommen, dass diese Vektorsumme einen resultierenden Drehimpuls ergibt, der in den möglichen atomaren Zuständen nicht vorhanden ist. In diesem Fall kann also das Atom den Drehimpuls des Photons nicht aufnehmen und es damit auch nicht absorbieren. Das Atom ist in diesem Zustand für das entsprechende Licht transparent.

Wenn ein Atom spontan aus dem elektronisch angeregten Zustand in den Grundzustand zerfällt kann es ein Photon in eine beliebige Raumrichtung emittieren. Da der Drehimpuls des Photons immer parallel oder entgegengesetzt zur Ausbreitungsrichtung ist entstehen dadurch ebenfalls Auswahlregeln; diese unterscheiden sich i.A. von den Auswahlregeln für die Anregung.

7.3.2 Optisches Pumpen

Die Übertragung von Drehimpuls von Photonen auf Atome nennt man optisches Pumpen.

Die Idee, dass man ein Spinsystem durch die Wechselwirkung mit polarisiertem Licht polarisieren könnte, stammt von Alfred Kastler. Er vermutete im Jahre 1950, ausgehend von der Erhaltung des Drehimpulses, wie oben skizziert, dass es möglich sein sollte, in einem atomaren Medium bevorzugt einen bestimmten Drehimpulszustand zu bevölkern, indem man es mit polarisiertem Licht bestrahlt. Dieser Prozess, unter dem Begriff optisches Pumpen bekannt,

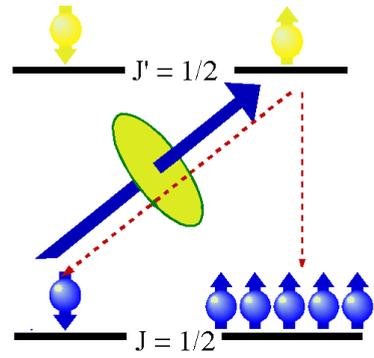


Abbildung 7.11: Prinzip des optischen Pumpens.

wurde wenige Jahre später auch experimentell beobachtet und wird heute in verschiedenen Systemen verwendet.

Wir betrachten das optische Pumpen anhand eines einfachen Modells etwas genauer. Das absorbierende System sei ein Atom im freien Raum: in diesem Fall ist das System isotrop und der Drehimpuls eine exakte Erhaltungsgröße. Das Atom besitzt zwei Zustände, welche beide einen Drehimpuls von $J = \hbar/2$ aufweisen, also jeweils zwei unterschiedliche Drehimpulszustände einnehmen können.

In diesem System gibt es vier verschiedene Übergänge zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand. Wie oben gezeigt, können Atome in diesem Grundzustand aber nur dann zirkular polarisiertes Licht absorbieren, wenn sie dabei aus dem \downarrow in den \uparrow Zustand übergehen. Rechts zirkular polarisiertes Licht, das sich parallel zur Quantisierungsachse ausbreitet, koppelt somit nur an den geeigneten Übergang. Bei der spontanen Emission können die Atome in den einen oder anderen Grundzustand zurückfallen. Falls sie im Ausgangszustand landen, kann der Absorptions- / Emissionszyklus von neuem anfangen; falls sie aber den anderen Zustand gelangen, koppeln sie nicht mehr ans elektromagnetische Feld und bleiben deshalb in diesem Zustand.

Der resultierende Effekt des zirkular polarisierten Lichtes ist es somit, Atome aus dem einen Grundzustand in den anderen zu befördern. Auf diese Weise können im Prinzip sämtliche Atome in denjenigen Grundzustand gebracht werden, der nicht an das Laserfeld koppelt. Wenn in der Folge eine Mehrzahl der Atome parallel zur Quantisierungsachse orien-

tiert sind, besitzt das atomare System eine makroskopische Drehimpulskomponente parallel zu dieser Achse. Die Größe dieses Drehimpulses ist proportional zur Differenz der Besetzungszahlen. Das optische Pumpen, welches diese ungleiche Besetzung der beiden Grundzustände erzeugt, überträgt offenbar Drehimpuls von den Photonen auf das atomare System und erzeugt damit im Medium ein makroskopisches magnetisches Dipolmoment, eine Magnetisierung.

Einerseits kann man die Drehimpulsübertragung dazu benutzen, um das Spinsystem zu polarisieren, andererseits kann man die Abhängigkeit der optischen Eigenschaften vom Drehimpulszustand für den optischen Nachweis benutzen. Dies wird später, im Rahmen der optischen Detektion, genauer diskutiert.

7.3.3 Bewegungsgleichung

Wir interessieren uns in diesem Fall nur für den Grundzustand des Systems, also für ein effektives Zweiniveausystem. Die beiden Zustände mit Bahndrehimpuls $J = 1/2$ und $m_J = \pm 1/2$ können wie üblich auf die entsprechenden Zustände eines Spin-1/2 Systems abgebildet werden. Um eine Bewegungsgleichung für die Entwicklung dieses Systems aufstellen zu können, muss auch das Magnetfeld berücksichtigt werden.

Der einfachste Fall ist dann gegeben, wenn kein Magnetfeld vorhanden ist oder wenn das Magnetfeld parallel zur Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls anliegt. In diesem Fall kann die Bewegungsgleichung für den Pseudospin \vec{S} geschrieben werden als

$$\dot{\rho} = -i[\mathcal{H}_L, \rho] - \gamma_{eff} \rho + P_+ S_z.$$

$\gamma_{eff} = \gamma_0 + P_+$ stellt die Relaxationsrate dar, wobei der Anteil γ_0 nicht von der optischen Einstrahlung abhängt. P_+ ist die Pumprate, welche proportional zur Intensität des Laserstrahls ist.

Die allgemeine Lösung dieser Bewegungsgleichung ist

$$\rho(t) = S_z(z_{eq} - (z_{eq} - z(0))e^{-\gamma_{eff}t})$$

$$+ [xS_x \cos(\Omega_L t) + yS_y \sin(\Omega_L t)] e^{-\gamma_{eff}t},$$

wobei x, y und $z = S_z(z_{eq} - (z_{eq} - z(0))e^{-\gamma_{eff}t})$ Koeffizienten darstellen, welche durch die Anfangsbedingungen bestimmt sind. Sie sind proportional zu den entsprechenden Komponenten der Magnetisierung. Die Gleichgewichtspolarisation beträgt

$$z_{eq} = \frac{P_+}{\gamma_{eff}} = \frac{P_+}{\gamma_0 + P_+}.$$

Ω_L stellt die Larmorfrequenz dar.

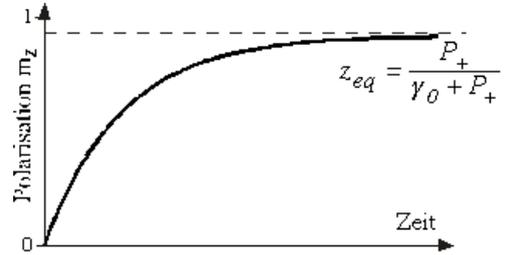


Abbildung 7.12: Entwicklung der Magnetisierung beim longitudinalen Pumpen.

Ist das System zu Beginn im thermischen Gleichgewicht, d.h. $x = y = z = 0$, so vereinfacht sich die Lösung zu

$$\vec{m}(t) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ z_{eq}(1 - e^{-\gamma_{eff}t}) \end{pmatrix}.$$

Beim optischen Pumpen verwendet man einen Übertrag von Drehimpuls vom elektromagnetischen Feld zunächst zum Bahndrehimpuls der Elektronen. Sofern ein nichtverschwindender elektronischer Spin vorhanden ist sorgt die Spin-Bahn Kopplung dafür dass auch dieser polarisiert wird. Über die Hyperfein-Wechselwirkung kommt es in vielen Fällen auch zu einer Polarisation des Kernspinsystems. Eine Polarisation der Kernspins ist teilweise sogar in diamagnetischen Atomen oder Molekülen möglich, z.B. über eine Wechselwirkung im angeregten Zustand.

Um ein System optisch pumpen zu können muss ein entsprechender elektronischer Übergang vorhanden sein. Am besten geeignet sind erlaubte optische Übergänge, welche eine hohe Pumprate ermöglichen.

7.3.4 Polarisierte Edelgase

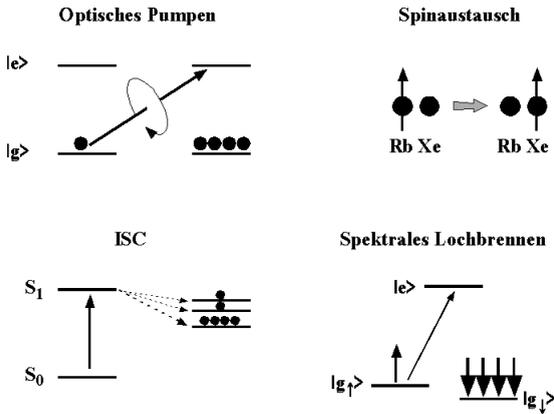


Abbildung 7.13: Unterschiedliche Techniken für die Erhöhung der Spinpolarisation.

Ist dies nicht möglich, so kann man in manchen Fällen Spin-Polarisation zwischen zwei unterschiedlichen Systemen austauschen. Dies wurde erstmals 1958 von Dehmelt gezeigt, der Polarisation von optisch gepumpten Natriumatomen auf freie Elektronen übertrug. Heute wird diese Möglichkeit in erster Linie genutzt um Polarisation von optisch gepumpten Rubidium-Atomen auf Helium- oder Xenon-Kernspins zu übertragen.

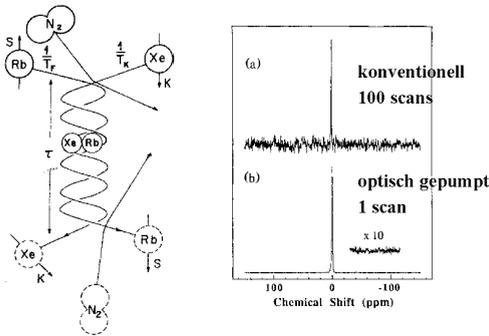


Abbildung 7.14: Links: Übertragung der Spinpolarisation von Rb auf Xe; rechts: Vergleich konventionelle vs. optisch detektiertes Xe Spektrum (Raftery et al., Phys. Rev. Lett. 66, 584 (1991))

Dieser Übertragungsprozess funktioniert über kurzlebige van der Waals Moleküle aus Rubidium und Xenon oder Helium. Während der Lebensdauer die-

ser Moleküle entsteht eine Spin-Spin Kopplung, welche einen Teil der Spinpolarisation überträgt.

Mit Hilfe solcher Spin-Austausch Prozesse kann die Polarisation der Edelgase um einen Faktor von mehreren 1000 erhöht werden. Dadurch werden Untersuchungen von Oberflächen und Gasen erst möglich.

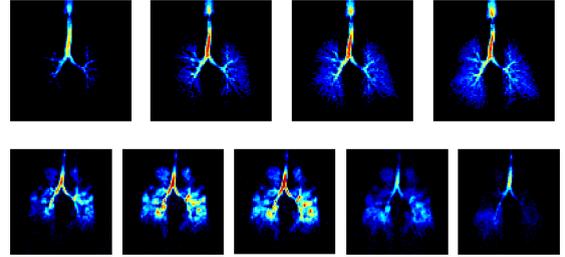


Abbildung 7.15: MRI Bilder einer Lunge, die sich mit ^3He füllt und wieder entleert.

Das Bild zeigt zeitaufgelöst das Einströmen von polarisiertem ^3He in eine Lunge, jeweils im Abstand von $\frac{1}{2}$ Sekunde. Es dauert einige Sekunden bis das Gas die ganze Lunge füllt. Im Anschluss zerfällt die Spin-Polarisation, auf Grund der Wechselwirkung mit Sauerstoff und der Oberfläche.

Während Xenon nur durch Spin-Austausch mit Rubidium (oder anderen Alkalimetallen) polarisiert werden kann, gibt es beim Helium eine weitere Möglichkeit: Man kann metastabiles Helium direkt optisch pumpen. Dafür werden in einer Gasentladung durch Elektronenstoß metastabile Atome erzeugt. Von diesen gibt es erlaubte optische Übergänge, so dass hier der Pumpprozess in Analogie zu Grundzustandsatomen erfolgen kann.

7.3.5 Spektrales Lochbrennen

Eine weitere verwandte Methode ist das spektrale Lochbrennen. Dabei wird der Übergang von einem Spinzustand des elektronischen Grundzustandes mit Hilfe eines schmalbandigen Lasers gepumpt. Hierbei erfolgt dies Selektion des Spinzustandes nicht über die Polarisation des Lichtes, sondern mit Hilfe der Frequenz: der Übergang vom anderen Spinzustand ist nicht in Resonanz mit der Laserfrequenz. Auch in diesem Fall wird der eine Spinzustand entvölkert, der andere bevölkert.

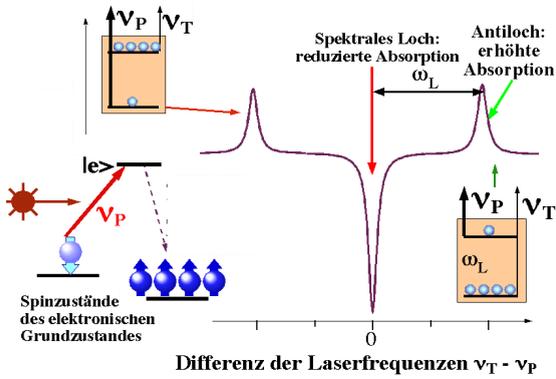


Abbildung 7.16: Prinzip des Lochbrennens in einem inhomogen verbreiterten Festkörper.

Von Lochbrennen spricht man, wenn der optische Übergang inhomogen verbreitert ist. In diesem Fall werden nur diejenigen Atome / Moleküle / Ionen vom Laser angeregt, welche innerhalb der inhomogen verbreiterten Linie mit dem Laser resonant sind. Misst man mit einem zweiten Laserstrahl, dessen Frequenz gegenüber dem ersten variiert werden kann, das Absorptionsprofil der Linie, so findet man bei der Frequenz des ersten Lasers eine reduzierte Absorption. Man spricht deshalb von einem spektrales Loch.

Bei einer anderen Frequenz, welche gegenüber der Frequenz des Pumpasers um die Zeemanfrequenz verschoben ist, findet man dagegen eine erhöhte Absorption: der Laser findet hier die erhöhte Population des anderen Spinzustandes. Man bezeichnet dies als Antiloch. Aus der Differenz der beiden Frequenzen kann man die Energiedifferenz der beiden Spinzustände bestimmen.

7.4 Optische Detektion

7.4.1 Grundlagen

Ein Grund für die relativ niedrige Empfindlichkeit der magnetischen Resonanz liegt darin, dass der Nachweis der Spin-Übergänge relativ unempfindlich ist: Ein Radiofrequenz-Photon hat eine Energie von 10^{-25} J - etwa 10^6 mal weniger als ein optisches Photon. Es ist deshalb nicht möglich, einzelne

RF Photonen zu detektieren. Im optischen Bereich hingegen ist der Nachweis von einzelnen Photonen leicht möglich. Sofern es gelingt, die Radiofrequenz-Photonen in den optischen Bereich zu übertragen kann somit eine erhebliche Verbesserung der Empfindlichkeit erreicht werden.

Neben der Erhöhung der Photonenergie in den optischen Bereich gibt es die Möglichkeit, andere Kerne, Elektronenspins, oder sogar Kernübergänge zu verwenden, welche Gammastrahlen emittieren. Anstelle einer elektromagnetischen Detektion kann man inzwischen auch sehr empfindlich die Kraft zwischen dem magnetischen Dipol und einem externen Magnetfeld detektieren. Hier wollen wir jedoch den optischen Nachweis diskutieren.

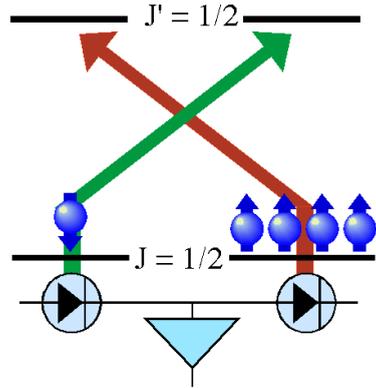


Abbildung 7.17: Messung der Spinpolarisation über die Absorption.

Weil die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie vom Drehimpulszustand wie auch von der Polarisation des Lichtes abhängt, können wir die Magnetisierung über die optischen Eigenschaften der Probe beobachten. Wenn die beiden Drehimpulszustände Licht nicht gleichmäßig absorbieren, so können wir sie auf diese Weise unterscheiden. Die Stärke der Wechselwirkung hängt natürlich von der Anzahl Atome ab, welche mit dem entsprechenden Laserstrahl koppeln. Je nach Ausrichtung der Atome finden wir somit unterschiedlich starke Absorption für Laserstrahlen mit unterschiedlicher Polarisation. Die Anzahl der Atome in den beiden Grundzuständen von Figur 7.17 kann geschrieben werden als

$$N_{\pm} = N_0 \left(\frac{1}{2} \pm m \right).$$

Hier stellt N_0 die Gesamtzahl der Atome dar und m den Erwartungswert der z -Komponente des Spinoperators, $\langle J_z \rangle$, der von $-1/2$ bis $+1/2$ variieren kann. Somit ist $0 \leq N_{\pm} \leq N_0$ und $N_+ + N_- = N_0$. Über eine Messung des transmittierten Lichtes kann man damit die Orientierung der Atome bestimmen.

Neben der Messung der Intensität oder Polarisation des transmittierten Lichtes kann man auch die Fluoreszenz einer Probe messen. Diese Möglichkeit werden wir im Zusammenhang mit Messungen an GaAs Quantenfilmen und bei der Einzelmolekülspektroskopie genauer diskutieren.

Die Messung von Fluoreszenzlicht hat den Vorteil, dass alle gemessenen Photonen Informationen über das untersuchte System enthalten. Eine solche Messung ist damit hintergrundfrei und besonders gut geeignet für die Untersuchung von Einzelspins. Allerdings kann man im Allgemeinen nur einen kleinen Teil der emittierten Photonen einfangen und messen. Bei einer Transmissionsmessung hingegen verwendet man gerichtetes Licht, welches leicht auf den Detektor gebracht werden kann. Allerdings fällt auch Licht auf den Detektor, welches unverändert durch die Probe ging und damit keine zusätzliche Information enthält, aber zum Rauschen des Systems beiträgt.

Wie beim optischen Pumpen setzen diese Methoden voraus, dass die zu detektierenden Spinübergänge an einen optischen Übergang gekoppelt sind. Existiert kein solcher Übergang gibt es wiederum die Möglichkeit, Polarisation auf ein räumlich benachbartes System zu übertragen und diese zu messen.

7.4.2 Transmissionsmessung

Eine einfache Messung der Transmission mit zirkular polarisiertem Licht kann im Prinzip die Spinpolarisation messen: Die Absorption von Licht aus einem Laserstrahl mit einer bestimmten Polarisation ist proportional zur Anzahl der Atome im entsprechenden Grundzustand. Da die Intensität des transmittierten Lichtes auch durch Fluktuationen der Laserintensität beeinflusst wird, verwendet man in der Praxis meist Differenzmessungen: beide zirkularen Polarisationen werden vom gleichen Laser erzeugt,

und man misst die transmittierte Leistung von beiden Teilstrahlen und bildet anschließend die Differenz. Das resultierende Messsignal ist proportional zur Komponente der Spinpolarisation in Richtung des Laserstrahls.

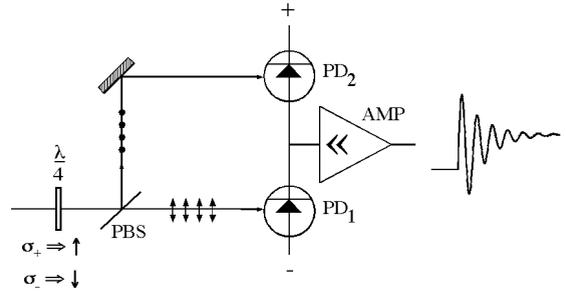


Abbildung 7.18: Schematische Darstellung eines optischen Detektionsaufbaus.

Figur 7.18 zeigt einen experimentellen Aufbau, welcher eine solche Differenzdetektion ergibt: Der zu analysierende Strahl wird durch eine optische Verzögerungsplatte geschickt ($\lambda/4$). Diese wandelt linear polarisiertes Licht in zirkular polarisiertes um und umgekehrt. Somit wird einfallendes rechts zirkular polarisiertes Licht in horizontal polarisiertes umgewandelt, links zirkular polarisiertes in vertikal polarisiertes.

Diese beiden Polarisationen werden anschließend in einem polarisierenden Strahlteiler getrennt. Die Leistung der beiden linear polarisierten Teilstrahlen entspricht der Leistung der beiden zirkular polarisierten Komponenten vor der optischen Verzögerungsplatte. Die beiden Photodioden wandeln die einfallende Laserleistung in einen Strom um, und der Verstärker wandelt die Differenz der beiden Photoströme in eine Spannung um.

Die Differenz der beiden zirkular polarisierten Komponenten, und damit das Ausgangssignal des Detektors, ist gegeben durch

$$\Delta I = I_0 e^{-\alpha_0 l} \sinh(m_z \alpha_0 l).$$

Hier stellt I_0 die Leistung des einfallenden Laserstrahls dar, α_0 den Absorptionskoeffizienten der unpolarisierten Probe, l die Länge der Probe, und m_z die Komponente der Spinpolarisation parallel zur Richtung des Laserstrahls.

Für kleine Signale gilt $m_z \alpha_0 l \ll 1$ und wir können die sinh Funktion als Taylorreihe entwickeln. In nullter Ordnung verschwindet das Signal und in erster Ordnung erhalten wir

$$\Delta I = I_0 m_z e^{-\alpha_0 l} \alpha_0 l.$$

d.h. ein Signal proportional zur Magnetisierungs-komponente m_z . Die Empfindlichkeit der Methode ist bestimmt durch die Laserleistung (so lange sie gering genug ist, so dass die Probe nicht beeinflusst wird), und die Absorption $\alpha_0 l$ (so lange diese klein genug ist, dass der Exponentialterm nicht berücksichtigt werden muss).

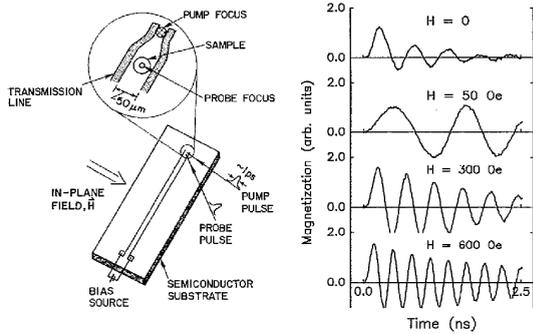


Abbildung 7.19: Magnetooptisches Sampling in YIG (cite{1623}).

Figur 7.19 zeigt ein Beispiel. Hier wird mit einem Laserpuls, der auf einen photoleitenden Schalter trifft, eine Magnetisierung in einem ferromagnetischen Material (YIG = Yttrium Iron Garnet) angeregt. Ein zweiter (Test-)Puls misst die Magnetisierung als Funktion des Abstandes zwischen den beiden Laserpulsen. Die Oszillation entspricht der Larmorpräzession der Magnetisierung. Bei hohen Magnetfeldern findet man eine Präzessionsfrequenz, welche proportional ist zur Feldstärke. Bei niedrigen Feldstärken dominieren die internen Felder, welche durch die ferromagnetischen Domänen entstehen. Die Laserpulse haben eine Dauer von 1,6 ps, und ihr zeitlicher Abstand kann mit praktisch beliebiger Präzision eingestellt werden. Deshalb kann diese Technik eine sehr hohe zeitliche Auflösung erreichen. Im Frequenzbereich entspricht dies einer Bandbreite bis 1 THz.

7.5 Kohärente Ramanstreuung

7.5.1 Streuprozess

Die kohärente Ramanstreuung ist eine optische Technik, welche unter anderem die Messung von Spin-Übergängen mit Hilfe eines Laserstrahls erlaubt.

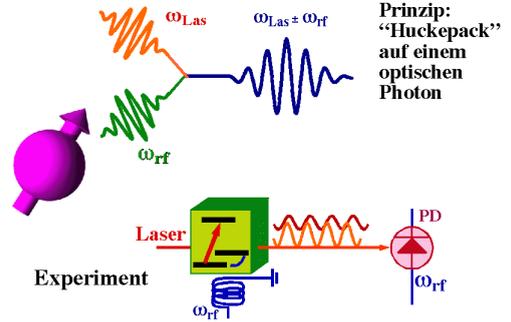


Abbildung 7.20: Prinzip der kohärenten Ramanstreuung

Konzeptionell addiert man dabei ein Radiofrequenzphoton und ein optisches Photon, wobei die Summe wieder ein optisches Photon ist, dessen Frequenz jedoch gegenüber der Frequenz des einfallenden Photons verschoben ist. Makroskopisch wird dieser Prozess als 'Wellenmischprozess' beschrieben: aus zwei einfallenden elektromagnetischen Wellen wird eine auslaufende elektromagnetische Welle erzeugt.

Mikroskopisch wird durch die beiden einfallenden Wellen jeweils in einem resonanten Übergang eine kohärente Überlagerung der beteiligten Zustände erzeugt. Teilen die beiden Übergänge einen Zustand so wird dadurch eine kohärente Überlagerung aller drei Zustände erzeugt,

$$|\psi\rangle = c_1|1\rangle + c_2|2\rangle + c_3|3\rangle.$$

Somit existiert nun auch im dritten Übergang eine Kohärenz. Diese stellt die Quelle für eine dritte (auslaufende) Welle dar.

Da die auslaufende Welle gegenüber der einlaufenden Laserwelle um einen geringen Betrag in der Frequenz verschoben ist bezeichnet man den Prozess als

Ramanstreuung. Im Gegensatz zur klassischen Ramanstreuung ist in diesem Fall die Phase des Ramanfeldes wohl definiert: es ist gegeben durch die Summe der Phasen der beiden einlaufenden Wellen.

7.5.2 Heterodynnachweis

Experimentell legt man dazu ein Radiofrequenz- oder Mikrowellenfeld an, welches an den zu untersuchenden Spin-Übergang ankoppelt (z.B. $|1\rangle \leftrightarrow |2\rangle$). Außerdem wird ein Laserstrahl durch die Probe geschickt. Das Ramanfeld breitet sich parallel zum transmittierten Laserstrahl aus. Man kann deshalb beide optischen Felder auf einem Detektor überlagern.

Das Feld auf dem Detektor beträgt

$$E_d = E_0 + E_R.$$

Hier stellt E_0 das Feld des Laserstrahls dar, E_R das Ramanfeld. Optische Detektoren sind quadratische Detektoren, d.h. sie ergeben ein Signal, welches proportional zum Quadrat des elektrischen Feldes (und damit direkt proportional zur optischen Leistung) ist:

$$S \propto E_d^2 = (E_0 + E_R)^2 = E_0^2 + 2E_0E_R + E_R^2.$$

Da die entstehenden Signale langsam sind auf der Zeitskala eines optischen Zyklus mitteln wir über einen optischen Zyklus. Dann sind die beiden quadratischen Terme zeitunabhängig, während der Mischterm mit der Differenzfrequenz oszilliert.

Heterodyndetektion ist nur dann sinnvoll, wenn $|E_R| \ll |E_0|$. Damit ist auch der gemischte Term $2E_0E_R$ groß im Vergleich zum Ramanterm E_R^2 . Diese Heterodyndetektion ergibt somit ein Signal, welches deutlich größer ist als das direkt detektierte Raman-signal. Dies wird häufig als 'Heterodyn-Vorteil' bezeichnet. Da der gemischte Term mit der Differenzfrequenz $\omega_{RF} = \omega_R - \omega_L$ zwischen der Frequenz ω_R des Ramanfeldes und der Frequenz ω_L des Laserfeldes oszilliert, kann man ihn leicht von den beiden zeitunabhängigen Termen trennen.

7.5.3 Kernspins in dielektrischen Kristallen

Der optische Heterodynnachweis der magnetischen Resonanz wurde zuerst an atomaren Gasen demonstriert, aber bald danach auch an ionischen Festkörpern wie z.B. Rubin ($\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$). Weitere Experimente wurden in Kristallen von seltenen Erden durchgeführt. Wir betrachten als klassisches Beispiel den Kernspin ($I = 5/2$) von ^{141}Pr . Meist untersucht man diesen in verdünnten Systemen, in denen das Pr andere seltene Erdionen substituiert, wie z.B. das Y in YAlO_3 . Ohne ein äußeres Magnetfeld werden die Kernspinzustände durch die Wechselwirkung des elektrischen Kern-Quadrupolmomentes mit dem elektrischen Feldgradienten-Tensor aufgespalten.

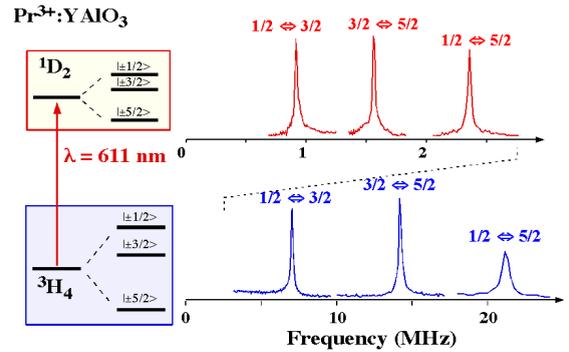


Abbildung 7.21: Optisch detektierte Kernspinresonanzspektren von ^{141}Pr in YAlO_3 . Das untere Spektrum gehört zum elektronischen Grundzustand, das obere zum elektronisch angeregten Zustand.

Die Spin-Übergänge können mit einem kontinuierlichen oder mit einem gepulsten Radiofrequenzfeld angeregt werden. Das Laserfeld koppelt dabei an den optischen Übergang vom $^3\text{H}_4$ zum $^1\text{D}_2$ Zustand. Die Anregung der Spin-Kohärenz kann alternativ auch rein optisch erfolgen, mit Hilfe von (Raman-) Laserpulsen. Je nach Anregungsmethode und Übergangswahrscheinlichkeiten kann man nicht nur die magnetischen Dipolübergänge ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$) beobachten, sondern auch den Doppelquantenübergang ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 5/2$).

Ein Radiofrequenzfeld erzeugt niemals Magnetisierung, es konvertiert lediglich longitudinale in trans-

versale und damit beobachtbare Magnetisierung. Man ist deshalb darauf angewiesen, dass thermische Relaxation diese Magnetisierung erzeugt. Im Falle der optischen Anregung hilft der Laser aber gleichzeitig bei der Erzeugung von Populationsdifferenzen über optisches Lochbrennen (siehe Kap. 7.3.5).

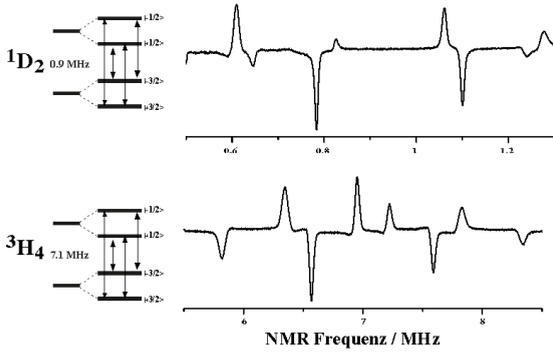


Abbildung 7.22: Spektren von ^{141}Pr in einem Magnetfeld.

Legt man ein Magnetfeld an die Probe an, so spalten die Zustände aufgrund der Zeeman-Wechselwirkung auf. Aus dem ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) Übergang (als Beispiel) erhält man vier mögliche Übergänge. Dabei sind die Übergänge ($+1/2 \leftrightarrow +3/2$) und ($-1/2 \leftrightarrow -3/2$) 'erlaubt'. Die nominell verbotenen Übergänge ($+1/2 \leftrightarrow -3/2$) und ($-1/2 \leftrightarrow +3/2$) sind ebenfalls beobachtbar, weil die Zustände durch die Quadrupol-Wechselwirkung miteinander gemischt werden. Im experimentellen Spektrum sind nicht nur vier Linien beobachtbar, sondern 8: im Kristall befinden sich pro Elementarzelle 2 nichtäquivalente Positionen. Wird das Magnetfeld in eine allgemeine Richtung angelegt, so sind die entsprechenden Spektren unterscheidbar.

7.5.4 Raman-Heterodyn ESR an Übergangsmetallen

Die Raman-Heterodyn Technik kann auch für den Nachweis von Elektronenspins angewendet werden. Wir diskutieren hier als Beispiel die Anwendung auf die Untersuchung der aktiven Zentren von Metalloproteinen.

Metalloproteine sind Proteine, die als aktives Zentrum ein oder mehrere Übergangsmetallionen enthalten. Sie werden von der Natur z.B. bei der

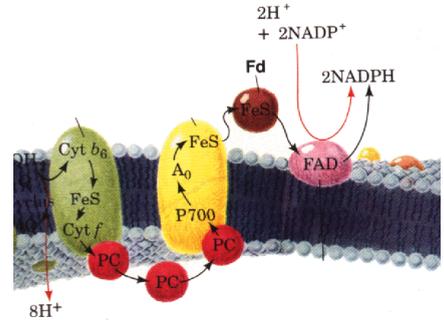


Abbildung 7.23: Membranproteine in der Atmungskette

Energiegewinnung und Zellatmung, allgemein für Elektronen-Übertragung eingesetzt. Das Bild zeigt als typisches Beispiel eine Reihe von Membranproteinen.

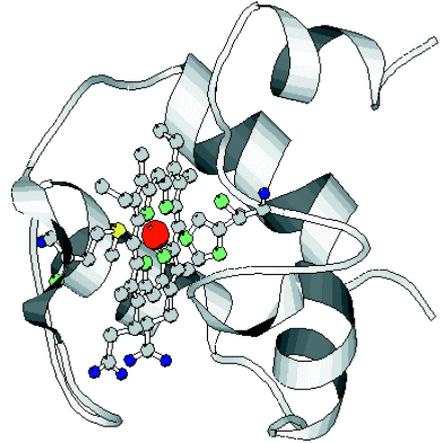


Abbildung 7.24: Struktur von Cytochrom.

Cytochrom ist ein typisches Beispiel: Das aktive Zentrum ist ein Eisen-Ion, welches in ein Häm-Molekül gebunden ist. Das Häm-Molekül wiederum ist in das Protein eingelagert.

Die Elektronenspinresonanz ist deshalb nützlich für die Untersuchung dieser Moleküle, weil man aus den ESR Spektren u.a. die elektronische Struktur und die Geometrie der benachbarten Atome messen kann. Daraus ergeben sich wichtige Hinweise auf die Funktion des Enzyms. Bei vielen Reaktionen, welche eine Elektronenübertragung beinhalten, ändert sich der Spinzustand und damit das Spektrum des Metallzentrums. Das Protein selber ist diamagnetisch und trägt deshalb nicht zum Signal bei.

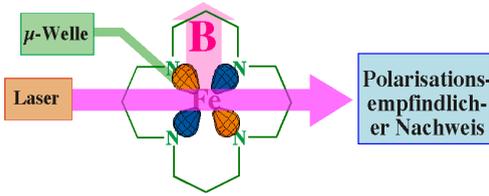


Abbildung 7.25: Prinzip der optisch detektierten ESR in Absorption.

Das Experiment entspricht weitgehend der klassischen ESR: Man bringt die Probe in einen Magneten und regt sie mit einer resonanten Mikrowelle an. Durch die Wechselwirkung der beiden resonanten Felder entsteht in der Probe ein Ramanfeld, das parallel zum Laserfeld abgestrahlt wird und auf dem Detektor als Heterodynsignal detektiert wird.

In diesem Fall bietet sich neben dem Raman-Heterodyn Bild ein zweites Modell für die Diskussion des Experimentes an: Die von der Mikrowelle erzeugte transversale Magnetisierung präzediert mit der Mikrowellenfrequenz (\sim Larmorfrequenz) um das äußere Magnetfeld.

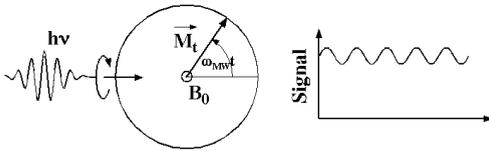


Abbildung 7.26: Die präzedierende Magnetisierung erzeugt ein moduliertes Signal.

Strahlt man zirkular polarisiertes Laserlicht durch die Probe, so ändert sich die Absorption mit der Magnetisierung parallel zur Laserstrahlrichtung. Damit erhält die transmittierte Intensität eine sinusförmige Zeitabhängigkeit, wobei die Frequenz durch die Präzessionsfrequenz der Spins gegeben ist. Dies erlaubt einem, die Amplitude der oszillierenden Komponente über einen phasenempfindlichen Nachweis mit der Mikrowellenfrequenz als Referenzfrequenz zu bestimmen. Diese Amplitude ist ein Maß für die transversale Magnetisierung und man erhält deshalb eine resonante Abhängigkeit des Signals vom Magnetfeld (bei konstanter Mikrowellenfrequenz).

Die Empfindlichkeit des Nachweises ist gleichzeitig von der optischen Absorption abhängig. Man erhält

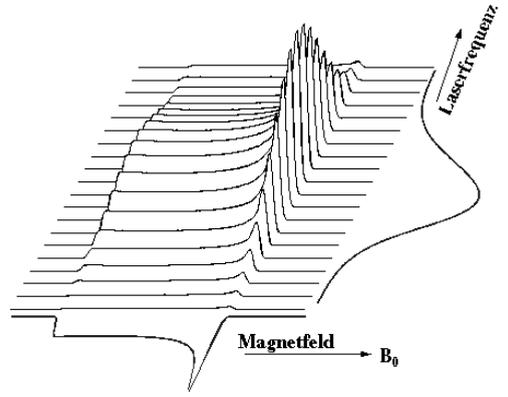


Abbildung 7.27: ODESER Signal als Funktion von Magnetfeld und Laserfrequenz.

deshalb ein Signal, welches von 2 Frequenzen resonant abhängt - ein zweidimensionales Spektrum.

7.6 GaAs

7.6.1 Halbleiter-Quantenstrukturen

Als nächstes diskutieren wir ein völlig anderes System und konzentrieren uns auf die Methoden, welche dafür entwickelt wurden. Beim System handelt es sich um Halbleiter-Quantenfilme. Die Halbleiterindustrie kann mit verschiedenen epitaktischen Methoden, wie z.B. MBE dünne Schichten erzeugen, deren Eigenschaften sehr flexibel einstellbar sind.

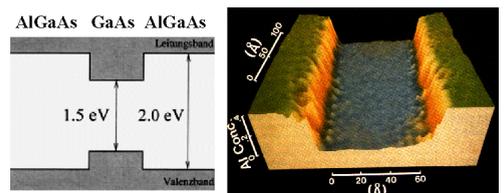


Abbildung 7.28: GaAs Quantenfilm

Das ist in Figur 7.28 anhand eines GaAs Quantenfilms gezeigt: die Konzentration von Al variiert stufenförmig in der Richtung, in der die Schichten gewachsen werden - hier von links nach rechts. Mit der Al-Konzentration ändert die potentiellen Energie für die Elektronen im Leitungsband oder die Löcher im Valenzband. Solche Strukturen werden z.B. für den

Bau von Halbleiterlasern verwendet. Die Elektronen werden hier in den GaAs Schichten eingesperrt.

Die NMR ist eine sehr empfindliche Methode für die Messung von Gitterverzerrungen und optoelektronische Systeme sind sehr empfindlich auf solche Verzerrungen. GaAs enthält 3 Arten von Kernspins: ^{69}Ga , ^{71}Ga und ^{75}As , alle mit Spin $I = 3/2$. In einem idealen GaAs Kristall sitzen diese Kerne auf Positionen hoher Symmetrie, an dem der elektrische Feldgradient verschwindet und somit keine Quadrupolspaltung entsteht. Jede Abweichung von der idealen Struktur führt jedoch zu einem endlichen Feldgradienten und damit zu einer Linienaufspaltung im Spektrum. Es können auf diese Weise Abweichungen von der Größenordnung von 10^{-16} m gemessen werden.

Versucht man aber, NMR Messungen an solchen Systemen durchzuführen, steht man vor einem doppelten Problem: Zum einen ist die Anzahl der Kerne in einem solchen Quantenfilm so gering dass die Empfindlichkeit für normale NMR Messungen zu gering ist. Hätte man ein genügend empfindliches Spektrometer zur Verfügung so würde das Signal durch ein viel größeres Signal aus dem Bereich des Substrats überdeckt würde, welches sehr viel mehr Spins enthält als diese dünnen Schichten.

7.6.2 Optisches Pumpen in Halbleiter-Quantenfilmen

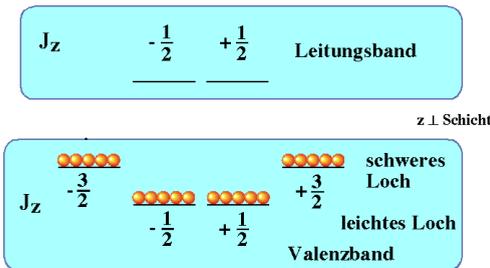


Abbildung 7.29: Optisches Pumpen in GaAs Quantenfilmen

In GaAs kann der Drehimpuls näherungsweise als Erhaltungsgröße betrachtet werden. Die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen

und dem Laserlicht kann dann analog zur Behandlung freier Atome erfolgen, wobei die Atomorbitale durch die entsprechenden Bänder des Halbleiters ersetzt werden. Die beiden relevanten Bänder sind das Valenzband, welches aus p-artigen Orbitalen besteht, und das Leitungsband, welches s-Charakter besitzt. Die vier Lochzustände im Leitungsband sind im Volumenkristall entartet. In einem Quantenfilm spalten die schweren und leichten Löcher ($J = \pm 1/2$ / $J = \pm 3/2$) jedoch auf. Damit wird es möglich, durch eine entsprechende Wahl von Frequenz und Polarisation gezielt nur einen Übergang anzuregen und spin-polarisierte Elektronen im Leitungsband zu erzeugen. Auch die gleichzeitig entstehenden Löcher sind spin-polarisiert. Aufgrund ihrer wesentlich rascheren Relaxation (über Spin-Bahn Kopplung) und der geringeren Hyperfein-Wechselwirkung (p-Orbital) sind diese für die magnetische Resonanz jedoch weniger nützlich. Bei der Emission erzeugen spinpolarisierte Leitungsband-Elektronen wiederum eine polarisierte Photolumineszenz, in direkter Analogie zu freien Atomen.

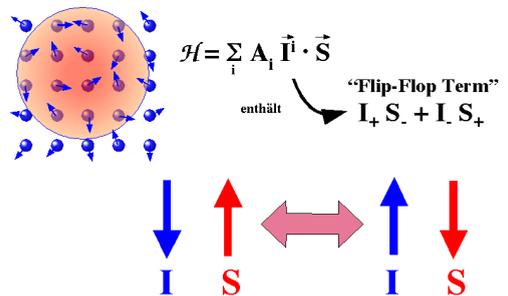


Abbildung 7.30: Flip-Flop Prozesse führen zur Polarisation der Kernspins.

Aufgrund der Hyperfein-Wechselwirkung kann die Spin-Polarisation von den Elektronen auf die Kerne übertragen werden. Umgekehrt erzeugt ein polarisiertes Kernspinsystem ein effektives Magnetfeld, welches die Präzession der Elektronenspins beeinflusst und damit die Polarisation der Photolumineszenz.

7.6.3 Polarisierte Kernspins

Das Resultat des Polarisationsprozesses sollte ein möglichst stark polarisiertes Kernspinsystem sein.

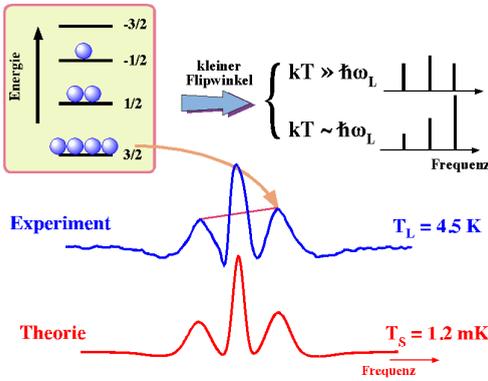


Abbildung 7.31: Hoch polarisierte Kernspins.

Wie hoch die Polarisation ist, kann man experimentell bestimmen, indem man benutzt, dass die drei relevanten Kernspin in diesem Material (^{69}Ga , ^{71}Ga , und ^{75}As) jeweils einen Kernspin $I=3/2$ und damit drei dipol-erlaubte Übergänge aufweisen. Eine Quadrupolwechselwirkung führt dazu, dass die Linien aufspalten und einzeln beobachtet werden können.

Um die Populationsdifferenzen der einzelnen Übergänge messen zu können, verwendet man eine schwache Störung, also entweder eine Dauerstrich (CW) Anregung oder einen Puls mit kleinem Flipwinkel. In diesem Fall ist die Höhe der einzelnen Linien im Spektrum direkt proportional zur Populationsdifferenz über dem entsprechenden Übergang. Befindet sich die gesamte Polarisation im Grundzustand, wie es bei einem vollständig polarisierten System der Fall ist, so sollte dementsprechend nur der Übergang erscheinen, welcher von diesem Zustand ausgeht.

Im Experiment findet man eine deutliche Asymmetrie zwischen den beiden Satellitenlinien. Eine Simulation des Spektrums zeigt, dass dies einer Spintemperatur von etwa 1.2 mK entspricht. Das Experiment wurde bei 4.5 K durchgeführt; somit ergab das optische Pumpen eine Erhöhung der Kernspinpolarisation um etwa einen Faktor 4000.

7.6.4 Optische Detektion

Der Nachweis der magnetischen Resonanz kann entweder direkt erfolgen (in einem konventionellen NMR Spektrometer), oder optisch.

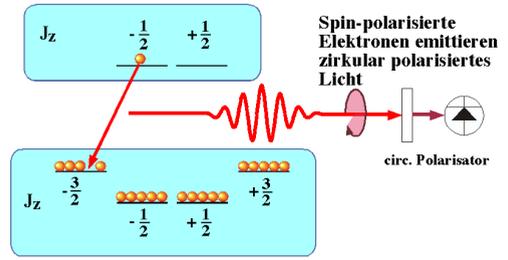


Abbildung 7.32: Optischer Nachweis der Polarisation der Elektronenspins.

Für den optischen Nachweis verwendet man die Drehimpulserhaltung bei der Fluoreszenz: Bei der Rekombination zwischen einem Elektron im Leitungsband und einem Loch im Valenzband wird der gemeinsame Drehimpuls in das emittierte Photon übertragen. Über die Polarisation der Photolumineszenz misst man somit direkt die Spinkomponente der Elektronen in die Richtung, in der sich der Detektor befindet.

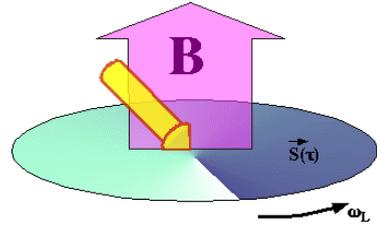


Abbildung 7.33: Optisches Pumpen und Larmorpräzession der Elektronenspins.

Die erzeugte Spinpolarisation ist in Richtung des Laserstrahls orientiert. Legt man unter einem Winkel zum Laser ein Magnetfeld an, so präzedieren die Spins um das Magnetfeld. Da gleichzeitig, so lange der Laser eingeschaltet ist, neue Spins erzeugt werden, bildet sich ein Gleichgewicht, bei dem die Spins in der Ebene senkrecht zum Magnetfeld 'verschmiert' werden. Die Gleichgewichtspolarisation hängt von der Lebensdauer der Spins ab: ist diese kurz im Vergleich zu einer Larmorperiode, so ist die Larmorpräzession vernachlässigbar. Ist sie lang, so werden die Spins praktisch gleichmäßig verteilt, die Spinpolarisation senkrecht zum Magnetfeld wird klein.

Die Spinpolarisation misst man wiederum über die

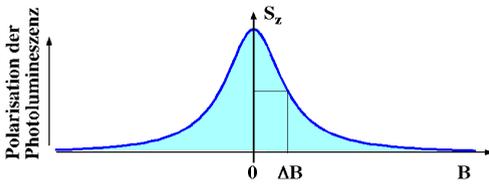


Abbildung 7.34: Hanlekurve: Polarisation der Photolumineszenz als Funktion des Magnetfeldes.

Polarisation der Photolumineszenz: In Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes ist die Larmorpräzession gering, die Spinpolarisation maximal. Mit zunehmender Feldstärke nimmt die Polarisation ab. Diese Abhängigkeit der PL Polarisation von der Stärke des Magnetfeldes wird als Hanle-Kurve bezeichnet.

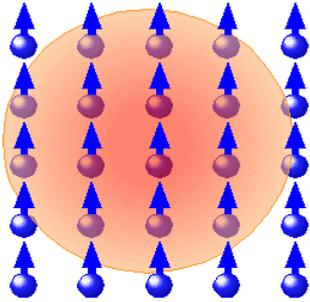


Abbildung 7.35: Fermikontakt-Wechselwirkung der Elektronen mit den Kernen.

Über die Polarisation der Photolumineszenz kann nicht nur die Polarisation der Elektronenspins gemessen werden, sondern (indirekt) auch die der Kernspins. Dafür verwendet man die Hyperfeinkopplung: Die Elektronenspins stehen in Wechselwirkung mit sämtlichen Kernspins, mit denen ihre Wellenfunktion überlappt, also rund 10^5 Kernen. Die daraus theoretisch entstehenden 4^{100000} Linien können natürlich nicht aufgelöst werden, sondern führen zu einer Verbreiterung der ESR Linie. Sind die Kernspins polarisiert, so sind die Aufspaltungen asymmetrisch und die Linie verschiebt sich.

Diese Verschiebung kann man am Besten über die Hanle Kurve messen: Das Maximum der Hanle Kurve erscheint in diesem Fall nicht mehr beim Feld $B_{ext} = 0$, sondern bei demjenigen Feld, welches gerade das effektive Feld, welches durch die Kernspins erzeugt wird, kompensiert. Dieses effektive Feld wird

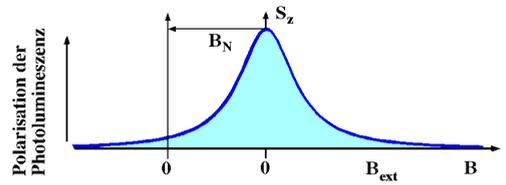


Abbildung 7.36: Kernfeld als Verschiebung der Hanlekurve.

als Kernfeld bezeichnet und kann direkt über die Verschiebung der Hanle-Kurve gemessen werden.

Die Detektion der NMR basiert nun darauf, dass eine Änderung der Kernspinpolarisation die Hanle-Kurve verschiebt und somit die Polarisation der Photolumineszenz variiert.

7.6.5 NMR in Multiquantenfilm Systemen

Wie bereits erwähnt liegt eine der Schwierigkeiten bei der NMR von Quantenfilmsystemen darin, dass man das Signal eines Quantenfilmes gegenüber anderen Quantenfilmen oder dem Substrat diskriminieren muss. Dies ist im Rahmen der konventionellen NMR nicht möglich. Die optische Spektroskopie hat hingegen keinerlei Probleme, die Signale aus diesen Bereichen aufzulösen. Wie bereits aus der Einführung in die Quantenmechanik bekannt, liegt die Energie eines Teilchens, welches in einen Potentialtopf eingesperrt ist, umso höher je kleiner der Potentialtopf ist. Diese Energie wird bei der spontanen Emission auf Photonen übertragen, so dass Photonen aus dünneren Quantenfilmen eine kürzere Wellenlänge besitzen als solche aus dicken Schichten oder dem Volumenmaterial.

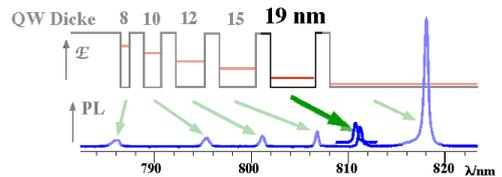


Abbildung 7.37: Photolumineszenz einer Probe mit 5 Quantenfilmen unterschiedlicher Dicke.

In der Figur wird dies anhand einer Teststruktur gezeigt, in der Quantentröge unterschiedlicher Dicke

eingebaut wurden, zwischen denen jeweils eine Barriere mit 30 % Al liegt. In einen solchen Potentialtopf hängt die minimale Energie der Elektronen von der Dicke des Potentialtopfes ab: Im dünnsten Topf ist sie am größten. Dementsprechend kann man in der Photolumineszenz sehr schön die einzelnen Schichten unterscheiden: der schmalste Topf erscheint bei der kürzesten Wellenlänge, das Substrat bei der längsten. Man sieht außerdem, dass die Signalbeiträge nicht nur klar unterscheidbar, sondern auch von vergleichbarer Größe sind.

Wenn wir also in einem solchen System entweder optisches Pumpen oder optischen Nachweis der magnetischen Resonanz (oder beides) verwenden, dann können wir sehr genau Signalbeiträge der unterschiedlichen Bereiche auseinanderhalten und damit sehr selektiv NMR Signale einzelner Quantentöpfe untersuchen.

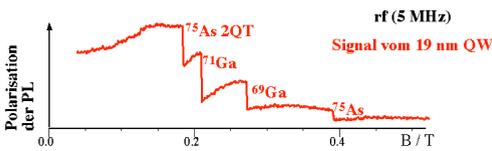


Abbildung 7.38: Polarisationsänderungen bei resonanter Sättigung der Kernspins in einem Quantenfilm.

In der Figur ist ein Beispielspektrum gezeigt: Die Polarisation der Photolumineszenzlinie bei 812 nm wurde gemessen, während eine Radiofrequenz von 5 MHz eingestrahlt wurde und das Magnetfeld langsam durchgeföhren wurde. Wie man sieht änderte sich die Polarisation bei mehreren Feldern schlagartig. In diesen Fällen wurde die Radiofrequenz mit einem Kernspinübergang resonant. Die entsprechenden Kernspins wurden gesättigt und dadurch wurde das Kernfeld um deren Beitrag reduziert. Diese Verschiebung der Hanle-Kurve ergab den Einbruch der Polarisation.

7.6.6 Feinstruktur und Informationsgehalt

Misst man die Resonanz eines Kerns mit etwas höherer Auflösung, so findet man, dass die Polarisation sich nicht in einem Schritt, sondern in drei

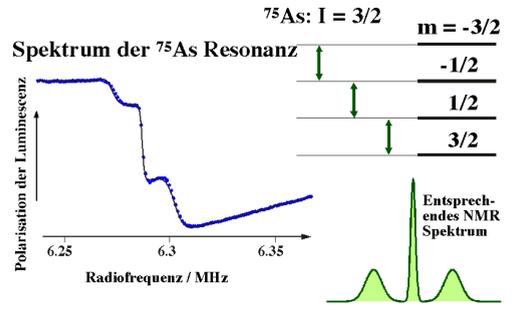


Abbildung 7.39: Feinstruktur der ^{75}As -Resonanz: Die 3 Stufen entsprechen der Quadrupolaufspaltung. Auf der rechten Seite sind die Energieniveaus dargestellt, sowie das “normale” NMR Spektrum, welches dem optisch gemessenen entsprechen würde.

klar erkennbaren Stufen ändert (siehe Abb. 7.39). Man kann dieses Verhalten berechnen, wenn man annimmt, dass das zugehörige NMR Spektrum drei Linien besitzt, von denen die beiden äußeren etwas breiter sind als die innere. Dies entspricht genau dem Spektrum eines $I=3/2$ Kerns (in diesem Fall ^{75}As), welches durch Quadrupol-Wechselwirkung aufgespalten ist. In der rechten Hälfte von Figur 7.39 sind die Energieniveaus von der vier Kernspinzustände eines Spins $3/2$ dargestellt. Erlaubte Übergänge (zwischen benachbarten Zuständen) sind durch Pfeile dargestellt. Darunter ist das zugehörige “normale” NMR Spektrum dargestellt: die Übergänge $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, welche durch die Quadrupolwechselwirkung verschoben werden, sind links und rechts, der Zentralübergang $-1/2 \leftrightarrow +1/2$, der durch die Quadrupolwechselwirkung nicht beeinflusst wird, erscheint bei der Larmorfrequenz. Die Amplituden der drei Linien entsprechen den Matrixelementen von

$$I_x = \begin{pmatrix} & \sqrt{3}/2 & & \\ \sqrt{3}/2 & & 1 & \\ & 1 & & \sqrt{3}/2 \\ & & \sqrt{3}/2 & \end{pmatrix}.$$

Ideales GaAs sollte jedoch auf Grund seiner Symmetrie keine Quadrupolaufspaltung zeigen, da am Ort der As Kerne (und auch am Ort der Ga Kerne) der elektrische Feldgradient aus Symmetriegründen verschwindet. Das Auftreten von Aufspaltungen

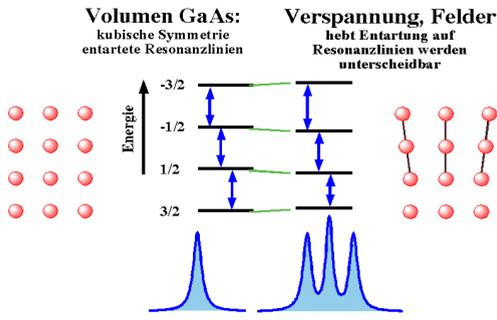


Abbildung 7.40: Erniedrigung der Symmetrie und Aufspaltung der Resonanzlinie.

im Spektrum ist deshalb ein deutlicher Beleg dafür, dass in diesem Quantenfilm die Struktur gestört ist. Dies geschieht z.B., wenn in der Struktur ein elektrisches Feld existiert oder wenn die Struktur mechanisch verspannt ist, so dass die Symmetrie erniedrigt wird. Solche Abweichungen von der idealen Struktur des Materials sind meist nicht über die ganze Probe konstant, sondern zeigen eine Variation. Dies wird z.B. in Abb. 7.39 dadurch deutlich, dass die Satelliten gegenüber dem Zentralübergang verbreitert sind: hier wird über unterschiedliche Verspannungen gemittelt.

7.6.7 Ortsaufgelöste Messungen

Einer der Vorteile von laserunterstützter magnetischer Resonanz liegt darin, dass der Laserstrahl zusätzlich auch die Möglichkeit bietet, spektroskopische Information ortsaufgelöst zu messen. In diesem Beispiel gelingt das dadurch, dass der Laserstrahl auf die Probe fokussiert wird. Das Spektrum, das man erhält, stammt dann nur von den Kernen im Bereich des Laserfokus. Damit erreicht man eine laterale Auflösung von einigen μm .

Figur 7.41 zeigt ein Beispiel: hier wurde an vier unterschiedlichen Stellen der Probe angeregt und jeweils über die Photolumineszenz das NMR Spektrum gemessen. Im hier gezeigten Beispiel fanden wir erhebliche Änderungen der Aufspaltung über die Probe.

Über die Position des Laserstrahls lässt sich somit relativ einfach die laterale Position bestimmen, an der man eine Messung durchführt. In vertikaler

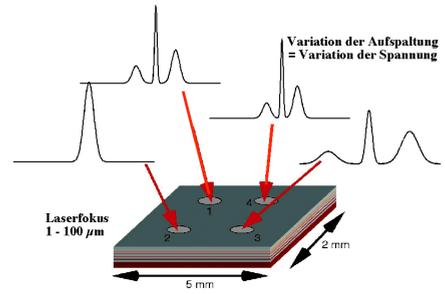


Abbildung 7.41: Ortsabhängigkeit der Verspannung.

Richtung gibt es auch Möglichkeiten, einerseits über die Optik (siehe Kap. 7.7), andererseits indem man den Aufbau der Probe berücksichtigt.

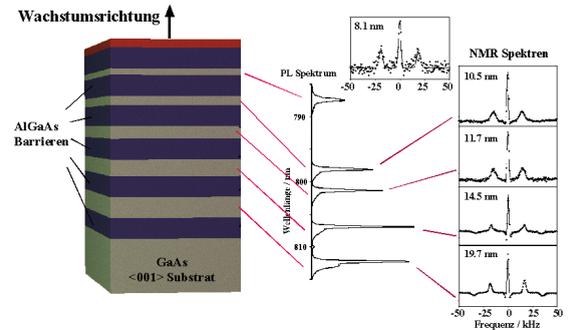


Abbildung 7.42: Vergleich der NMR Spektren unterschiedlicher Quantenfilme. Diese liegen in unterschiedlichen Tiefen der Probe,

Abb. 7.42 zeigt einen Querschnitt durch eine mehrschichtige Probe von GaAs Quantenfilmen mit AlGaAs Barrieren. Die Quantenfilme sind unterschiedlich dick, so dass ihre Emissionswellenlänge jeweils unterschiedlich ist. Damit ist es möglich, gezielt einen der Quantenfilme anzuregen und damit in einer bestimmten Tiefe der Probe zu messen. Dadurch erreicht man eine Tiefenauflösung im Bereich von einigen nm.

Auf der rechten Seite von Abb. 7.42 sind die NMR Spektren aus den unterschiedlichen Tiefen dargestellt. Offenbar ändert sich die Aufspaltung stark, auf einer Distanz von wenigen nm. In diesem Fall kommen die Aufspaltungen dadurch zustande, dass die Probe ein variables elektrisches Feld besitzt. Dieses kommt durch den Schottky-Effekt zustande.

7.7 Oberflächen-selektive magnetische Resonanz

7.7.1 Oberflächenempfindliche optische Spektroskopie

Quasi-zweidimensionale Systeme können mit konventioneller magnetischer Resonanz nur schwer untersucht werden, da die geringe Zahl von Spins erhebliche Empfindlichkeitsprobleme erzeugt. Die Erhöhung der Spinpolarisation durch optischen Pumpen hat hier wichtige zusätzliche Möglichkeiten eröffnet. Besonders der Spin-Austausch von Rubidium zu Xenon erlaubte, Oberflächen mit magnetischer Resonanz zu untersuchen. Im Grenzfall schnellen Austausches beobachtet man dabei ein gemitteltetes Spektrum.

Im Fall von einzelnen, orientierten Oberflächen, wo sich die meisten Spins in der Gasphase aufhalten, sind die resultierenden Linienverschiebungen im Bereich von weniger als 1 Hz. Wesentlich größere Verschiebungen erhält man in Systemen mit großem Oberflächen/Volumen Verhältnis.

Bei orientierten Oberflächen kann man Licht nicht nur für optisches Pumpen verwenden, sondern ebenso für einen optischen Nachweis. Der Nachweis mit Hilfe von Laserlicht ermöglicht in diesem Fall nicht nur eine hohe Empfindlichkeit, sondern ebenso eine hohe Selektivität: man kann selektiv Atome oder Moleküle in der Nähe der Grenzfläche untersuchen, während Spins weit von der Oberfläche keinen Signalbeitrag liefern.

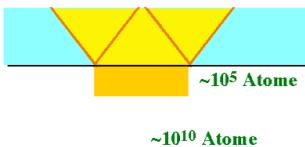


Abbildung 7.43: Oberflächenempfindliche Spektroskopie.

Für den oberflächenempfindlichen Nachweis reflektiert man einen Laserstrahl von der Oberfläche im Bereich der Totalreflexion. Die Reflexion wird in diesem Fall durch die Spins beeinflusst, welche sich in

der evaneszenten Welle befinden: Der Reflexionskoeffizient wird durch die resonante Wechselwirkung zwischen Licht und Atom beeinflusst.

Man kann dieses Prinzip sowohl für die oberflächenempfindliche Untersuchung von Festkörpern (z.B. Pr^{3+} in LaF_3 ; \cite{3141}) verwenden, wie auch für die Untersuchung von Spins in einem Gas.

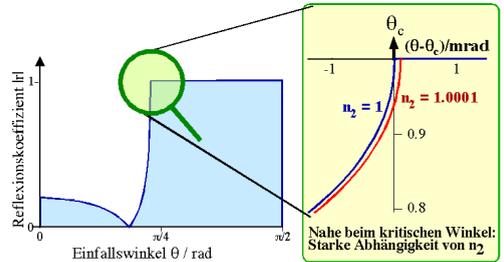


Abbildung 7.44: Reflexion nahe dem kritischen Winkel

Oberflächenempfindliche Detektion mit Hilfe eines Laserstrahls nutzt z.B. die evaneszente Welle eines Lichtfeldes, welche an der Grenzfläche zwischen zwei Medien mit unterschiedlichen Brechungsindex reflektiert wird. In der Figur ist der Fall gezeichnet, bei dem der Laserstrahl aus dem optisch dichteren Medium auf die Grenzfläche einfällt.

Gemäß den Fresnel-Formeln für parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht,

$$r_{||} = \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t}$$

verschwindet die Reflektivität beim Brewster Winkel und steigt dann schnell an, bis ab dem kritischen Winkel alles Licht reflektiert wird. Der kritische Winkel hängt von den Brechungsindizes in beiden Medien ab. Bereits eine sehr kleine Änderung des Brechungsindex ergibt eine starke Änderung der Reflektivität, falls der Einfallswinkel in der Nähe des kritischen Winkels liegt. Solche Änderungen kommen z.B. zustande, wenn eines der beiden Materialien eine optische Resonanz besitzt.

7.7.2 Spinabhängige Messungen

Sind die beiden Medien optisch isotrop, so wird Licht, welches parallel zur Einfallsebene polarisiert

ist, sowohl bei Transmission wie auch bei Reflexion in parallel polarisiert umgewandelt. Das gleiche gilt für senkrecht (zur Einfallsebene) polarisiertes Licht. Diese beiden Polarisationen sind die Eigenpolarisationen der Reflexion.

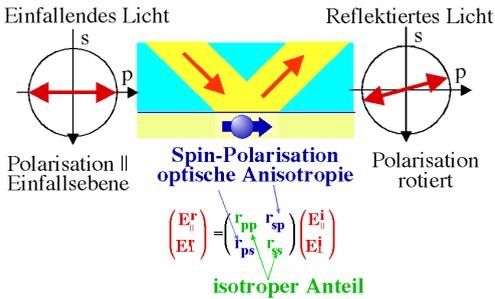


Abbildung 7.45: Reflexion von polarisiertem Licht

Ist das Medium, durch das die evaneszente Welle läuft, optisch anisotrop (wie im Fall einer nicht verschwindenden Spin-Polarisation) so ist die Reflexionsmatrix nicht diagonal: parallel polarisiertes Licht kann zu senkrecht polarisiertem werden und umgekehrt. Liegt die Polarisation des einfallenden Strahls in der Einfallsebene, so wird sie bei der Reflexion gedreht.

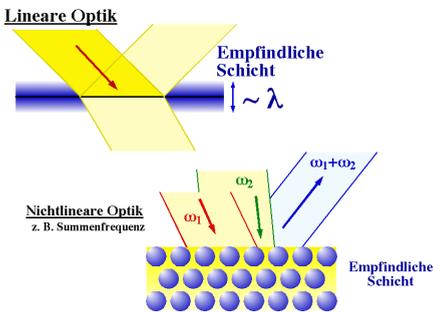


Abbildung 7.46: Lokalisierung der Atome.

Da die Reflektivität nur durch die Spins beeinflusst wird, welche sich in der evaneszenten Welle aufhalten, ist diese Methode selektiv auf die Grenzfläche. Die Dicke der Schicht ist von der Größenordnung der optischen Wellenlänge.

Eine wesentlich höhere Lokalisierung kann man erhalten, indem man optisch nichtlineare Prozesse verwendet, wie z.B. Summenfrequenzerzeugung. Wählt man Prozesse aus, die in den Medien selber aus

Symmetriegründen verboten sind, kann man die Signalquelle auf eine oder wenige Atomlagen in der Nähe der Grenzfläche reduzieren.

7.8 Magnetische Resonanz an Einzelmolekülen

7.8.1 Optische Spektroskopie von Einzelmolekülen

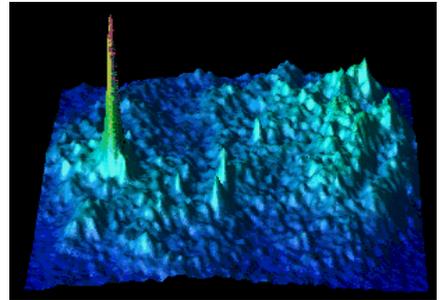


Abbildung 7.47: Optischer Nachweis eines einzelnen Moleküls.

Die magnetische Resonanz an Einzelmolekülen basiert auf der optischen Spektroskopie von Einzelmolekülen. In der Figur ist die Intensität der Fluoreszenz als Funktion des Ortes aufgetragen. Die einzelne starke Linie stellt ein einzelnes Molekül dar. Nicht alle Substanzen eignen sich für den Nachweis von einzelnen Molekülen. Wichtigste Voraussetzungen sind eine gute Fluoreszenzausbeute und hohe Stabilität in intensiven Laserfeldern.

Die Signatur von Einzelmolekülen ist im Wesentlichen die Statistik der Photonen, das so genannte Antibunching. Es beruht darauf, dass ein einzelnes Molekül unmittelbar nach dem Aussenden eines Photons im Grundzustand ist und deshalb nicht sofort ein weiteres Photon emittieren kann.

In Figur 7.48 ist die Korrelationsfunktion der Fluoreszenzintensität dargestellt. Man sieht, dass für kurze Zeiten die Korrelationsfunktion der Fluoreszenz stark abnimmt. Die Anstiegszeit, bis die Korrelation den Grenzwert für hohe Zeiten annimmt, hängt von der Laserintensität ab: Im Fall (c) ist die Laserintensität so hoch dass das Molekül in kurzer Zeit wieder

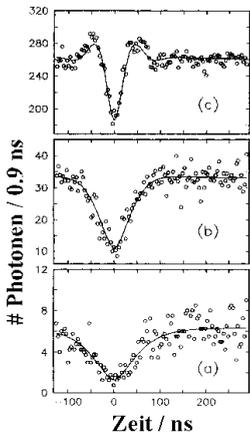


Abbildung 7.48: Antibunching in der Fluoreszenz von Einzelmolekülen.

im angeregten Zustand ist, und zwar mit einer Wahrscheinlichkeit von mehr als 50%: Der Überschlinger deutet an, dass das System eine (unvollständige) Rabi Oszillation durchführt.

Im Fall eines Mehrniveausystems kann man auch an einem 'Blinken' des optischen Signals erkennen, dass man ein einzelnes Molekül untersucht.

7.8.2 ESR an angeregten Triplets

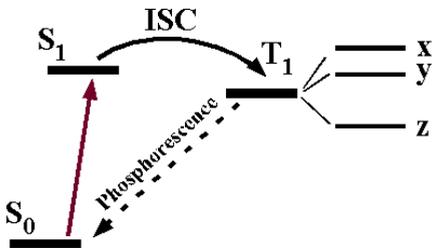


Abbildung 7.49: Population des Triplet-Zustandes durch Intersystem-Crossing

Das prototypische System für die Einzelmolekülspektroskopie sind aromatische organische Moleküle. Der Laser ist hier resonant mit dem Übergang vom Singlet-Grundzustand zu einem elektronisch angeregten Singlet Zustand. Während der größte Teil der Moleküle aus diesem angeregten Zustand unter Emission eines Fluoreszenz-Photons in den Grundzustand zurückfällt, wird ein kleinerer Teil in den darunter liegenden Triplet-Zustand konvertiert. Die

drei Triplet-Zustände werden dabei im Allgemeinen unterschiedlich stark bevölkert und haben unterschiedliche Lebensdauern. Solange das Molekül sich im Triplet Zustand befindet, verschwindet die Fluoreszenz. Strahlt man ein Mikrowellenfeld ein, welches mit einem Übergang im Triplet Zustand resonant ist, so kann die Relaxation in den Grundzustand beschleunigt werden und damit die Fluoreszenzrate erhöht werden.

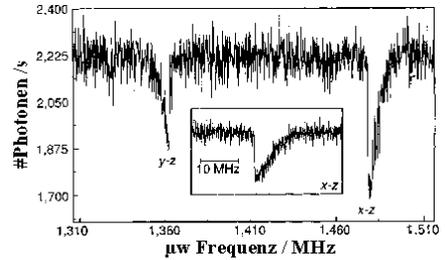


Abbildung 7.50: ESR Spektrum eines einzelnen Pentacene-Moleküls

In Figur 7.50 ist das ESR Spektrum eines einzelnen Pentacene Moleküls gezeigt, welches auf diese Weise gemessen wurde.

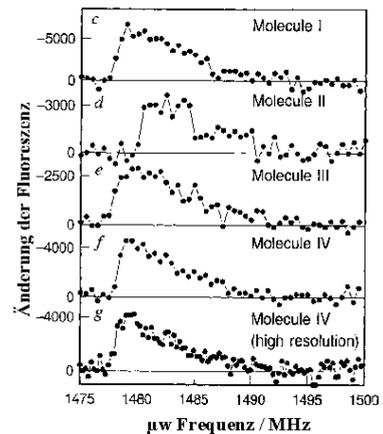


Abbildung 7.51: Vergleich der ESR Spektren einzelner Moleküle.

Vergleicht man mehrere Moleküle, so beobachtet man unterschiedliche Linienformen. Diese sind einerseits auf Unterschiede in der Umgebung zurückzuführen, andererseits auf die unterschiedliche Hyperfeinwechselwirkung mit den im Molekül ebenfalls vorhandenen Kernspins: jeder Kern verschiebt die Resonanz des Elektronenspins in unterschiedli-

cher Weise. Die Richtung der Verschiebung ist vom Spinzustand abhängig, der Betrag von der Elektrodendichte am Ort des Kerns.

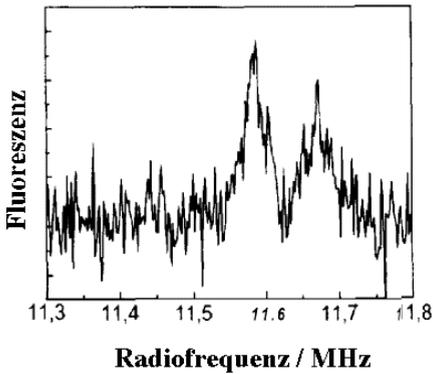


Abbildung 7.52: NMR Spektrum eines einzelnen Moleküls.

Diese Kopplung kann man wiederum verwenden, um auch die Kernspin-Übergänge nachzuweisen. In diesem Beispiel wurde bei einem der oben gezeigten Moleküle zusätzlich ein Radiofrequenzfeld eingestrahlt. Wie man sieht, ändert sich dann die Fluoreszenz, wenn man die NMR Resonanz trifft. Die beiden Linien zeigen einen Kernspin, dessen Resonanzlinien durch die Hyperfeinwechselwirkung und den Kern-Zeeman-Effekt bestimmt sind.