

6. Zeitaufgelöste Spektroskopie

Wie bereits kurz erwähnt kann man das Spektrum eines physikalischen Systems nicht nur dadurch messen dass man die Frequenz eines Wechselfeldes langsam variiert und die Transferfunktion, d.h. Absorption oder Dispersion misst, sondern auch indem man einen harten Puls anlegt und die zeitliche Antwort misst. Die beiden Resultate können durch eine Fouriertransformation ineinander übergeführt werden. Im Idealfall ist dieser Puls ein Delta-Puls; in der Praxis benutzt man einen Radiofrequenz- oder Laserpuls mit einer bestimmten Trägerfrequenz und begrenzter Bandbreite. Die Antwort des Systems kann dann mit Hilfe der Blochgleichungen bestimmt werden. Pro Memoria:

$$\dot{x} = \Delta\omega_0 s_y - \Gamma_2 s_x$$

$$\dot{y} = -\Delta\omega_0 s_x + \omega_x s_z - \Gamma_2 s_y$$

$$\dot{z} = -\omega_x s_y + \Gamma_1(1-s_z) .$$

6.1 Einschwingvorgang

Die allgemeine Lösung der Bloch'schen Gleichung wurde von Torrey bestimmt (H.C. Torrey, 'Transient nutations in nuclear magnetic resonance', Phys. Rev. 76, 1059-1068 (1949)). Da diese allgemeine Lösung zu kompliziert ist für eine detaillierte Diskussion an dieser Stelle betrachten wir hier nur einige Grenzfälle von besonderem Interesse. Für verschwindende Relaxationsraten $\Gamma_{1,2}$, beschreibt der Spinvektor eine Präzessionsbewegung um das gesamte Feld ω_{eff} .

Diese Bewegung kann auf den Fall freier Präzession zurückgeführt werden wenn wir die folgende Variablentransformation durchführen

Z: effektives Feld

$$x'(t) = x'(0) \cos(\omega_{\text{eff}}t) + y'(0) \sin(\omega_{\text{eff}}t)$$

$$y'(t) = y'(0) \cos(\omega_{\text{eff}}t) - x'(0) \sin(\omega_{\text{eff}}t)$$

$$z'(t) = z'(0) .$$

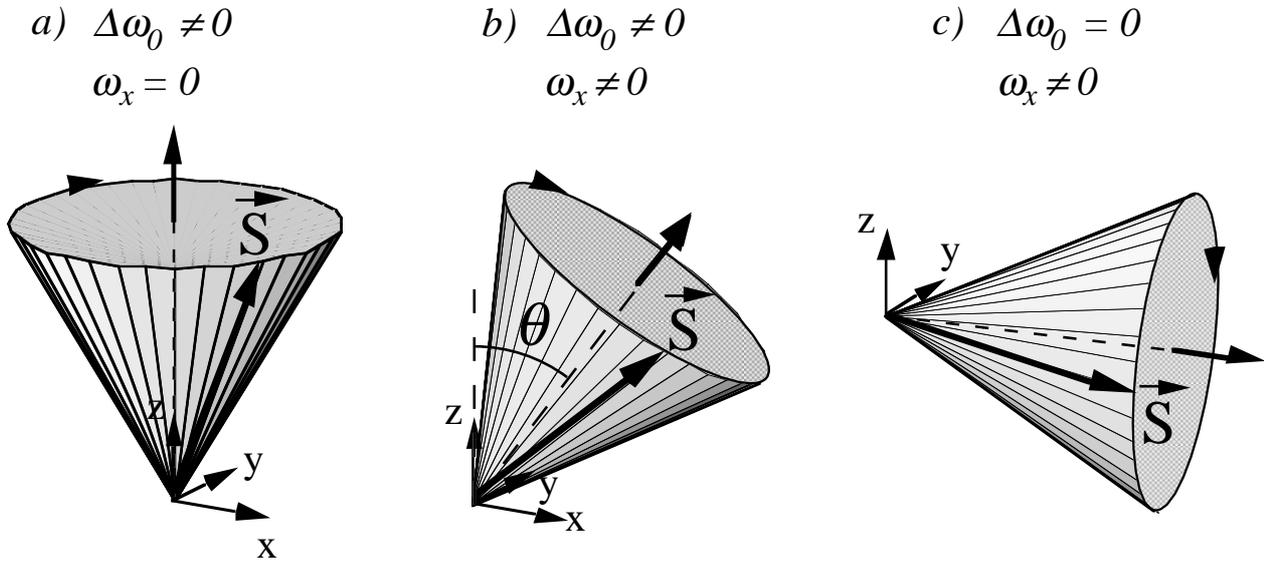
Die Variablen x' , y' und z' beziehen sich auf ein Koordinatensystem, dessen z' Achse parallel zum effektiven Feld liegt:

$$x' = x \cos\theta - z \sin\theta \quad y' = y$$

$$z' = x \sin\theta + z \cos\theta$$

Z: Koordinatensysteme

Figur 2.16 faßt die wichtigsten Fälle zusammen. Ohne das Laserfeld, d.h. für $\omega_x = 0$, präzediert der Pseudospin um die z-Achse. Dies entspricht dem Fall freier Präzession, welcher in der linken Kolonne von Figur 2.16 dargestellt ist.



Figur 2.16: Evolution eines Spins 1/2 im rotierenden Koordinatensystem für den Fall freier Präzession (a), off-resonante Einstrahlung (b), und resonante Einstrahlung (c).

Ein weiterer wichtiger Fall ist derjenige der resonanten Einstrahlung, $\Delta\omega_0 = 0$ und $\omega_x \neq 0$, der in der rechten Kolonne von Figur 2.16 dargestellt ist. In diesem Fall erfolgt die Präzession um die x-Achse. Der Winkel zwischen dem Pseudospin und der Rotationsachse wird durch die Anfangsbedingung bestimmt. Ist das System anfänglich im Grundzustand, so erfolgt die Präzession in der yz-Ebene. Die Atome oszillieren dann zwischen dem Grund- und dem angeregten Zustand. Nach einer halben Periode, $\tau_{1/2} = \pi/\omega_x$, befinden sich alle Atome im elektronisch angeregten Zustand, so dass $z = -1$. dies entspricht dem Rabi-Flopping: Das Laserfeld induziert einen kohärenten Austausch von Population zwischen den beiden Zuständen. Der allgemeine Fall der off-resonanten Einstrahlung, bei dem das Feld in der xz-Ebene liegt, ist im Zentrum dargestellt.

Eine einfache analytische Lösung von Gleichung 50 existiert im Falle isotroper Relaxation, d.h. für $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \gamma$. Die Gleichung wird dann

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \Delta\omega_0 y - \gamma x \\ \dot{y} &= -\Delta\omega_0 x + \omega_x z - \gamma y \\ \dot{z} &= -\omega_x y + \gamma(1-z) . \end{aligned}$$

Die Eigenvektoren und Eigenwerte der homogenen Gleichung sind dann

$$\xi_1 = (\omega_x, 0, \Delta\omega_0) \quad \lambda_1 = -\gamma$$

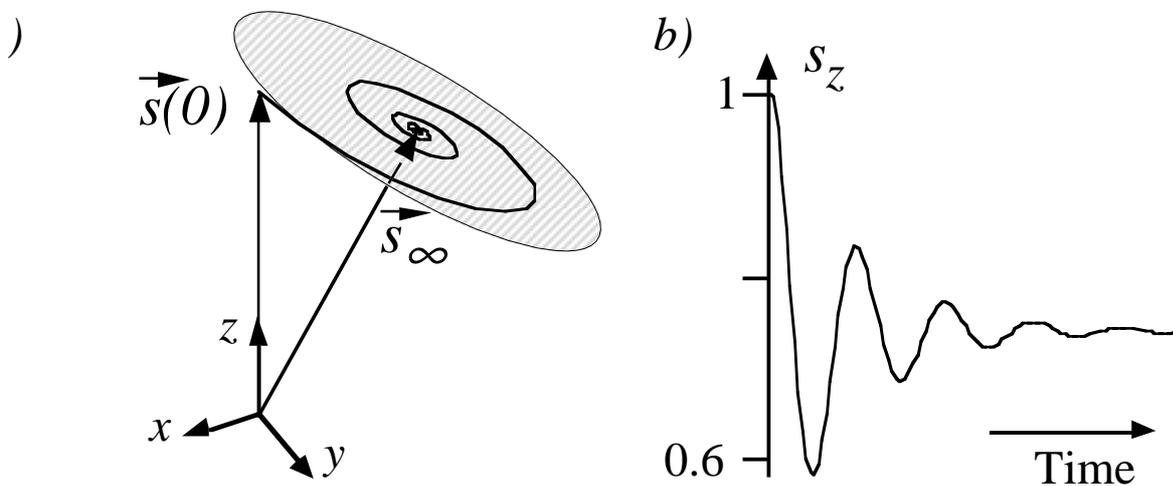
$$\xi_{2,3} = (\Delta\omega_0, \pm i \omega_{\text{eff}}, -\omega_x) \quad \lambda_{2,3} = -\gamma \pm i \omega_{\text{eff}} .$$

Der erste Eigenvektor ξ_1 ist parallel zum effektiven Feld. Er entspricht demjenigen Teil des Dichteoperators, der mit dem Hamiltonoperator vertauscht, und seine Evolution entspricht einem einfachen exponentiellen Zerfall mit der Rate γ . Die anderen beiden Eigenvektoren spannen die Ebene senkrecht zu ξ_1 auf. Sie beschreiben eine Rotation senkrecht zum effektiven Feld mit Kreisfrequenz ω_{eff} , gedämpft mit der Rate γ .

Die zeitliche Entwicklung des Systems kann damit geschrieben werden indem der Dichteoperator in den Eigenvektoren entwickelt wird:

$$(x, y, z)(t) = (x, y, z)_\infty + \sum_{j=1,3} c_j \xi_j e^{\lambda_j t}$$

wobei die Entwicklungskoeffizienten c_j durch die Anfangsbedingung bestimmt sind. Wir finden dass der Pseudo-spin Vektor sich auf der Oberfläche eines Kegels bewegt, dessen Spitze auf dem Gleichgewichtspunkt liegt, und dessen Richtung durch das effektive Feld gegeben ist. Der Öffnungswinkel ist durch die Anfangsbedingungen gegeben. Die wichtigste Anfangsbedingung entspricht dem Fall daß sich das System zunächst im thermischen Gleichgewicht befindet, wo also der anfängliche Spinvektor $\vec{S}(0) = \{0, 0, 1\}$. In diesem Fall degeneriert der Kegel zu einer Ebene und die Spitze bewegt sich auf einer Spirale, wie in Teil (a) von Figur 2.17 dargestellt.



Figur 2.17 (a) Nutation des Pseudospin-Vektors nach Anlegen eines beinahe-resonanten Feldes, wie durch Gleichung (62) beschreiben. die Trajektorie wurde für die folgenden Parameter berechnet: $\kappa=3$, $\delta=5$. (b) Evolution der z-Komponente als Funktion der Zeit.

In der magnetischen Resonanz, in dem Zusammenhang, in dem sie zuerst diskutiert wurde, entspricht der Pseudospin einem wirklichen Drehimpuls. In Analogie zur ent-

sprechenden Bewegung eines Kreisels wurde diese Bewegung als Nutation bezeichnet. In einem wirklichen Experiment beobachtet man im allgemeinen nicht die Bewegung des gesamten Vektors, sondern nur einer Komponente. Betrachten wir z.B. die z-Komponente, welche die Populationsdifferenz beschreibt, so erhalten wir eine gedämpfte Oszillation, wie in Teil (b) von Figur 2.17 gezeigt. Dieser Effekt wurde auch für Laserspektroskopie beobachtet, zunächst an Molekülen wie z.B. SF₆ (G.B. Hocker and C.L. Tang, 'Observation of the optical transient nutation effect', Phys. Rev. Lett. 21, 591-594 (1968).) and ¹³CH₃F (R.G. Brewer and R.L. Shoemaker, 'Photo echo and optical nutation in molecules', Phys. Rev. Lett. 27, 631-634 (1971).).

6.2 Pulse

In vielen Fällen treibt man das System nicht bis zum Gleichgewicht, sondern nur bis zu einem bestimmten Zustand. In diesen Fällen setzt man die Laserfrequenz meistens auf die Resonanz ($\Delta\omega_0 = 0$). Falls die Relaxation vernachlässigt werden kann, wo wird dann die Bewegungsgleichung

$$\dot{x} = 0 \qquad \dot{y} = \omega_x z \qquad \dot{z} = -\omega_x y .$$

Befindet sich das System zu Beginn im thermischen Gleichgewicht ($s_x(0) = 0$, $s_y(0) = 0$, $s_z(0) = 1$), so entwickelt es sich wie

$$(x, y, z)(\tau) = (0, \sin(\omega_x \tau), \cos(\omega_x \tau)) .$$

Die resultierende Bewegung kann über den Rotationswinkel $\omega_x \tau$ parametrisiert werden. Ein wichtiger Fall ist der eines $\pi/2$ Pulses, wo die Pulslänge $\tau = \pi/(2\omega_x)$ beträgt. Ein solcher Pulse rotiert den Spinvektor in von der z- zur y-Achse, so daß

$$x(\tau) = 0, y(\tau) = 1, z(\tau) = 0 ,$$

d.h. die Populationen werden identisch und die Polarisation erreicht ein Maximum. Ein solcher Puls stellt somit die optimale Wahl dar, um die Atome in einen Zustand mit maximaler Kohärenz zu präparieren.

Ein weiterer wichtiger Fall ist der eines π -Pulses: Bei resonanter Einstrahlung tauscht der Laser die beiden Populationen aus und, falls eine transversale Polarisation existiert, so wird die y-Komponente ebenfalls invertiert:

$$\{x(0), y(0), z(0)\} \xrightarrow{\pi} \{x(0), -y(0), -z(0)\} .$$

Solche Pulse sind somit die ideale Methode um die Phase einer Kohärenz zu invertieren, wie z.B. in Echo Experimenten. Sie ermöglichen es auch, sämtliche Atome in den angeregten Zustand zu bringen, was bei kontinuierlicher Einstrahlung nicht möglich ist.

6.3 Freie Präzession

Ein weiterer wichtiger Spezialfall der Bewegungsgleichungen ist derjenige der freien Präzession, also die Situation daß ein Puls eine Kohärenz erzeugt hat und das System sich anschließend frei entwickelt.

Literatur:

- R.G. Brewer, *Coherent optical spectroscopy*, in *Frontiers of Laser Spectroscopy*, Editor: R. Balian, S. Haroche, and S. Liberman, North Holland (1977).
R.G. Brewer, 'Coherent Optical transients', *Physics Today* **30** (May 1977), 50-59 (1977).
R.G. Brewer and A.Z. Genack, 'Optical coherent transients by laser frequency switching', *Phys. Rev. Lett.* **36**, 959-962 (1976).
R.G. Brewer and R.L. Shoemaker, 'Optical free induction decay', *Phys. Rev. A* **6**, 2001-2007 (1972).
R.G. DeVoe and R.G. Brewer, 'Optical Coherent Transients by laser-frequency switching: subnanosecond studies', *Phys. Rev. Lett.* **40**, 862-865 (1978).
R.G. DeVoe and R.G. Brewer, 'Subnanosecond optical free-induction decay', *Phys. Rev. A* **20**, 2449-2458 (1979).
R.G. DeVoe and R.G. Brewer, 'Experimental Test of the optical Bloch equations for solids', *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1269-1272 (1983).
R.G. DeVoe, A. Szabo, S.C. Rand, and R.G. Brewer, 'Ultraslow optical dephasing of LaF₃:Pr³⁺', *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1560-1563 (1979).
A.Z. Genack, R. Macfarlane, and R.G. Brewer, 'Optical free-induction decay in LaF₃:Pr³⁺', *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1078-1080 (1976).

Nach dem Ende des Pulses entwickelt sich das System frei, lediglich unter dem Einfluß des internen atomaren Hamiltonoperators. Unter diesen Bedingungen entkoppeln die Entwicklung der longitudinalen und transversalen Komponenten. Die z-Komponente relaxiert in Richtung auf den Gleichgewichtszustand, während die transversalen Komponenten eine spiralförmige Bewegung in Richtung auf den Ursprung durchführen

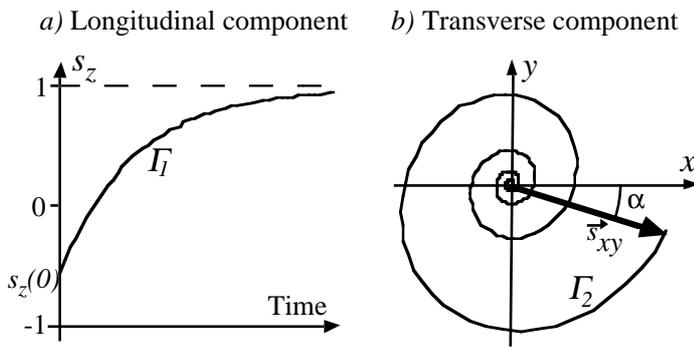
$$z(t) = 1 + (z(0) - 1) e^{-\Gamma_1 t}$$

$$x(t) = s_{xy}(0) \cos(\Delta\omega_0 t + \alpha) e^{-\Gamma_2 t} \quad y(t) = -s_{xy}(0) \sin(\Delta\omega_0 t + \alpha) e^{-\Gamma_2 t},$$

Hier bezeichnet s_{xy} die Länge des transversalen Teils des Pseudospins und

$$\alpha = \tan^{-1}(y(0)/x(0))$$

stellt den Winkel zwischen der Anfangsrichtung der transversalen Polarisation und der x-Achse dar. Diese beiden Parameter hängen von den Anfangsbedingungen ab, die der Puls erzeugt hat und können mit den Bewegungsgleichungen für das Rabi Flopping berechnet werden.

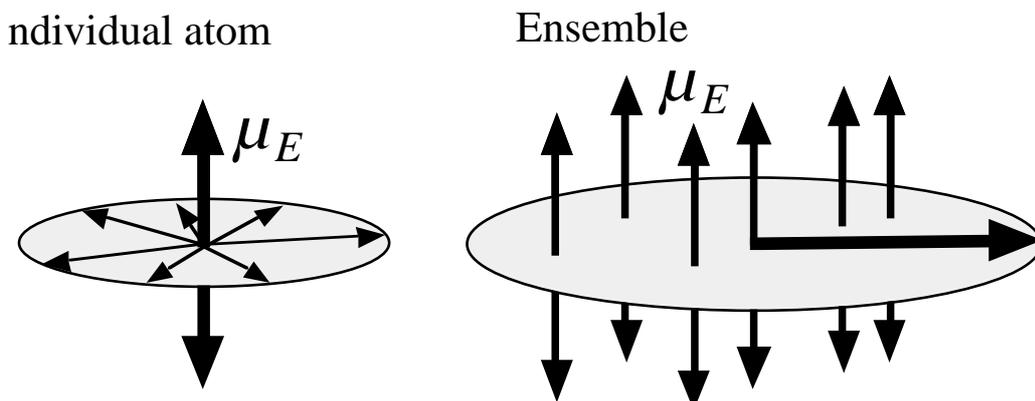


Figur 2.18: Evolution der longitudinalen Komponente des Pseudospins während freier Evolution.

Figur 2.18 stellt graphisch die Evolution des Pseudospins dar. Die linke Seite zeigt die Relaxation des longitudinalen Teils in Richtung Gleichgewichtszustand. Die rechte Seite zeigt die gedämpfte Präzession der transversalen Komponente in der xy -Ebene. Physikalisch stellen die transversalen Komponenten die optische Polarisation der atomaren Dipole dar.

6.4 Kohärente Emission

In einer makroskopischen Beschreibung erscheint die optische Polarisation als ein Quellenterm in den Maxwell Gleichungen. Diese frei präzedierende Polarisation strahlt ein Lichtfeld mit Frequenz ω_0 ab, dessen Amplitude proportional zur optischen Polarisation ist und deshalb exponentiell mit der Zeitkonstante $1/\Gamma_2$ abfällt. Im Rahmen des Zweiniveaumodells erscheint das Feld wiederum als Skalar. Diese Beschreibung gibt deshalb keine Einzelheiten über die räumliche Verteilung des Lichtes. In einem Ensemble von Atomen strahlt jedes ein eigenes Feld ab, wobei die Abstrahlung primär in der Ebene senkrecht zur Richtung des Dipol erfolgt. Falls das Probenvolumen, das durch die Anregung betroffen wurde, grösser ist als eine optische Wellenlänge, muss für die Überlagerung aller Feldbeiträge auch deren räumliche Distanz berücksichtigt werden. Da die verschiedenen Dipole sich nur bezüglich der Phase unterscheiden, welche das Licht des Anregungspulses bei seiner Ausbreitung durch das Medium akkumuliert hat, Emittiert das Ensemble die Strahlung kohärent in Richtung des Laserstrahls, wie in Figur 2.19 dargestellt.



Figur 2.19: Ein individuelles Atom strahlt Licht uniform in der Ebene senkrecht zur Schwingungsrichtung des Dipols ab. In einem Ensemble interferiert die Strahlung der einzelnen Atome, so daß die einzelnen Beiträge nur in Vorwärtsrichtung konstruktiv interferieren.

Wir beschreiben diese kohärente Emission durch ein einfaches eindimensionales Modell: Falls das Medium mit Konzentration N durch eine resonante ($\omega_L = \omega_0$) ebene welle, deren Ausbreitungsrichtung parallel zur z -Achse ist, angeregt wurde, hängt die Polarisation von Raum und Zeit ab wie

$$P(t, z) = 2 \mu_E N \text{Sp}\{\rho S_x\} = \mu_E N s_x(t, z) . \quad (68)$$

Die Polarisation erzeugt eine eindimensionale ebene Welle, welche der Wellengleichung

$$[(\partial^2/\partial z^2) - 1/c^2 (\partial^2/\partial t^2)] E(t,z) = 4\pi/c^2 \partial^2/\partial t^2 P(t,z) \quad (69)$$

Die optische Polarisation

$$P(t,z) = s_x(t) \exp[-ikz] ,$$

die im Quellentem erscheint, bezieht sich auf das Laborsystem. Um diese zu finden kehren wir die Transformation ins rotierende Koordinatensystem um

$$\begin{aligned} \rho^{\text{lab}} &= U \rho^r(t) U^{-1} = \quad (70) \\ &= [S_x s_{xy}(0) \cos(\omega_0 t + \alpha) - S_y s_{xy}(0) \sin(\omega_0 t + \alpha)] e^{-\Gamma 2t} + S_z [1 + (s_z(0) - 1) e^{-\Gamma 1t}] \end{aligned}$$

Im Laborsystem oszilliert die Polarisation somit mit der atomaren Resonanzfrequenz ω_0 . Die übliche Beschreibung einer optischen Welle trennt die Oszillation Laserfrequenz von weiteren zeitabhängigen Effekten über die Approximation der langsam variierenden Amplitude (M. Born and E. Wolf, 'Principles of optics', Pergamon Press, Oxford (1986)). In diesem fall reduziert diese Näherung die Oszillationsfrequenz um die Laserfrequenz ω_L zu $\Delta\omega_0 = \omega_0 - \omega_L$, und die langsam variierende Polarisation wird

$$s_x(t) = s_{xy}(0) \cos(\Delta\omega_0 t + \alpha) e^{-\Gamma 2t} , \quad (71)$$

was gerade der Entwicklung im rotierenden Koordinatensystem entspricht. Wir können deshalb das Resultat der Rechnung im rotierenden Koordinatensystem direkt verwenden sofern wir die Oszillation mit der Laserfrequenz separieren. Gleichzeitig wechseln wir auf die komplexe Schreibweise, so daß wir die in- und außer Phase Komponente gleichzeitig erhalten.

Damit erhalten wir für das abgestrahlte Feld

$$E_{\text{FID}}(t, z) = 2 \pi/c^2 k z \mu_E N s_{xy}(0) \exp[i(\Delta\omega_0 t + \alpha - kz)] e^{-\Gamma_2 t} \quad , \quad (72)$$

die Amplitude dieses Feldes wächst somit linear mit der z-Koordinate. Energie und Intensität nehmen aber quadratisch mit der Amplitude zu und damit mit der Distanz und der atomaren Polarisation. Dies ist nur solange möglich wie das emittierte Licht schwach ist, so daß sein Einfluß auf die übrigen Atome vernachlässigbar ist. Der Index bei der Bezeichnung des Feldes deutet darauf hin, dass dieses abgestrahlte Feld basierend auf der magnetischen Resonanz als freier Induktionszerfall (FID) bezeichnet wird.

6.5 Heterodynnachweis

Die Herleitung des FID Signals beinhaltet die Näherung niedriger Intensität der abgestrahlten Welle. Falls diese Näherung gilt, so ist das abgestrahlte Licht häufig zu schwach für einen Nachweis. Es ist dann vorteilhafter, das Signal zu verstärken indem man dem abgestrahlten Feld ein stärkeres Feld überlagert. Dieses Überlagerungsfeld hat die Funktion eines lokalen Oszillators, in direkter Analogie zu einem Heterodynverfahren in der Radiofrequenzspektroskopie. Experimentell benutzt man dafür den gleichen Laserstrahl, der auch für die Erzeugung der Kohärenz verwendet wurde. Um das Signal vom lokalen Oszillator zu unterscheiden verschiebt man entweder die Frequenz des Lasers gegenüber derjenigen des Anregungspulses, oder die Resonanzfrequenz des Mediums, z.B. indem man einen Stark-Puls anlegt (R.G. Brewer and R.L. Shoemaker, *'Photo echo and optical nutation in molecules'*, Phys. Rev. Lett. 27, 631-634 (1971); R.G. Brewer and R.L. Shoemaker, *'Optical free induction decay'*, Phys. Rev. A 6, 2001-2007 (1972).).

Wenn Signalfeld und Lokaloszillator auf dem Detektor überlagert werden, wird das resultierende elektrische Signal proportional zum Quadrat der Summe der beiden Felder.

$$\begin{aligned} S_{\text{tot}}(t) &= |E_{\text{LO}} e^{i\omega_L t + \phi} + E_{\text{FID}} e^{i\omega_0 t}|^2 = \\ &= |E_{\text{LO}}|^2 + |E_{\text{FID}}|^2 + 2|E_{\text{LO}} E_{\text{FID}}| \cos(\Delta\omega_0 t + \phi) . \quad (73) \end{aligned}$$

Da der Lokaloszillator stark ist im Vergleich zum FID Signalfeld, $|E_{\text{LO}}| \gg |E_{\text{FID}}|$, kann der zweite Term in Gleichung 73 vernachlässigt werden. Neben einem konstanten Offset $|E_{\text{LO}}|^2$, erhalten wir ein Signal, das proportional zum emittierten Feld ist.

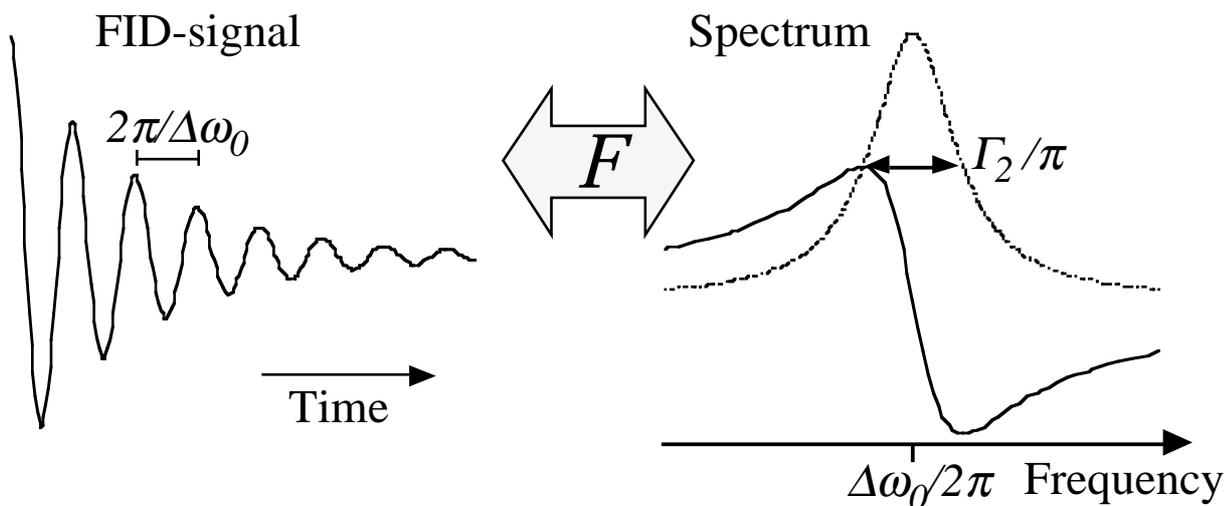
Wir benutzen Gleichung (72) für E_{FID} , um den linearen Teil des Signal umzuschreiben

$$S_1(t, z) \propto |E_{\text{LO}} E_{\text{FID}}| s_{xy}(0) \cos(\Delta\omega_0 t + \alpha - \phi) e^{-\Gamma_2 t} \quad . \quad (74)$$

Dieser Ausdruck entspricht gerade einer Komponente des Pseudospin Vektors im rotierenden Koordinatensystem. Die Orientierung dieser Komponente im rotierenden Koordinatensystem kann experimentell durch die Phase ϕ des Lokaloszillatorfeldes bestimmt

werden. Ein Heterodyn Experiment misst deshalb Größen, die im rotierenden Koordinatensystem statisch sind. Das rotierende Koordinatensystem ist somit dasjenige, in dem die Messungen stattfinden.

Der freie Induktionszerfall ermöglicht nicht nur die Messung der Resonanzfrequenz ω_0 , sondern auch der Zerfallsrate Γ_2 . Diese enthält Informationen über Stoßprozesse und andere Relaxationsmechanismen. Die Information, die man auf diese Weise erhält ist äquivalent zur Information, die in einem Absorptionsspektrum enthalten ist. Mathematisch bilden das freie Induktionssignal und der komplexe Brechungsindex ein Fouriertransformiertenpaar, wie in Figur 2.20 gezeigt.



Figur 2.20 Das freie Induktionssignal (FID) und der komplexe Brechungsindex können durch Fouriertransformation ineinander übergeführt werden.

Die linke Hälfte der Figur stellt das freie Induktionssignal als Funktion der Zeit dar. Die Oszillationsfrequenz ist die Differenzfrequenz zwischen der Laserfrequenz und der atomaren Resonanzfrequenz. Die Dämpfung kommt in einem freien Atom von der spontanen Emission. Fourier Transformation dieses zeitabhängigen Signals ergibt eine Resonanzlinie bei der Frequenz $\Delta\omega_0$, also der Präzessionsfrequenz im rotierenden Koordinatensystem. Die Breite dieser Resonanzlinie in Kreisfrequenzeinheiten ist gerade die Zerfallsrate des FID's.

6.6 Hahn Echos

6.6.1 Inhomogener Zerfall

Einen freien Induktionszerfall beobachtet man nie an einem einzelnen Atom, sondern immer an einem Ensemble von Atomen. Das beobachtete Signal S_{tot} ist deshalb eine Summe über die Beiträge aller Atome des Ensembles

$$S_{\text{tot}} = \sum_i s_x(i)(t) = a_0 \sum_i \cos(\Delta\omega(i)t) e^{-\Gamma_2 t} \quad (75)$$

wobei wir angenommen haben, daß die Atome des Ensembles identisch präpariert wurden, mit der Polarisation parallel zur x-Achse der rotierenden Koordinatensystems.

Die Resonanzfrequenzen $\Delta\omega(i)$ der einzelnen Atome sind nicht identisch, da verschiedene physikalische Mechanismen Unterschiede erzeugen können. In Gasen ist der wichtigste Mechanismus, der zu unterschiedlichen Resonanzfrequenzen führt, die unterschiedliche Geschwindigkeit der Atome, welche über die Dopplerverschiebung eine Verschiebung der Resonanzfrequenz erzeugt. Dies wird als Doppler-Verbreiterung bezeichnet. In Festkörpern entfällt dieser Mechanismus, doch führt hier die Wechselwirkung der einzelnen Atome mit ihrer Umgebung zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz, welche von der Position der Atome abhängt und deshalb ebenfalls eine inhomogene Verbreiterung erzeugt. Diese Mechanismen können zu Linienverbreiterungen von mehreren 10 - 100 nm führen. Da der FID die Fouriertransformierte der Resonanzlinie ist zerfällt er mit der Linienbreite. In solchen Systemen ist seine Lebensdauer deshalb extrem kurz.

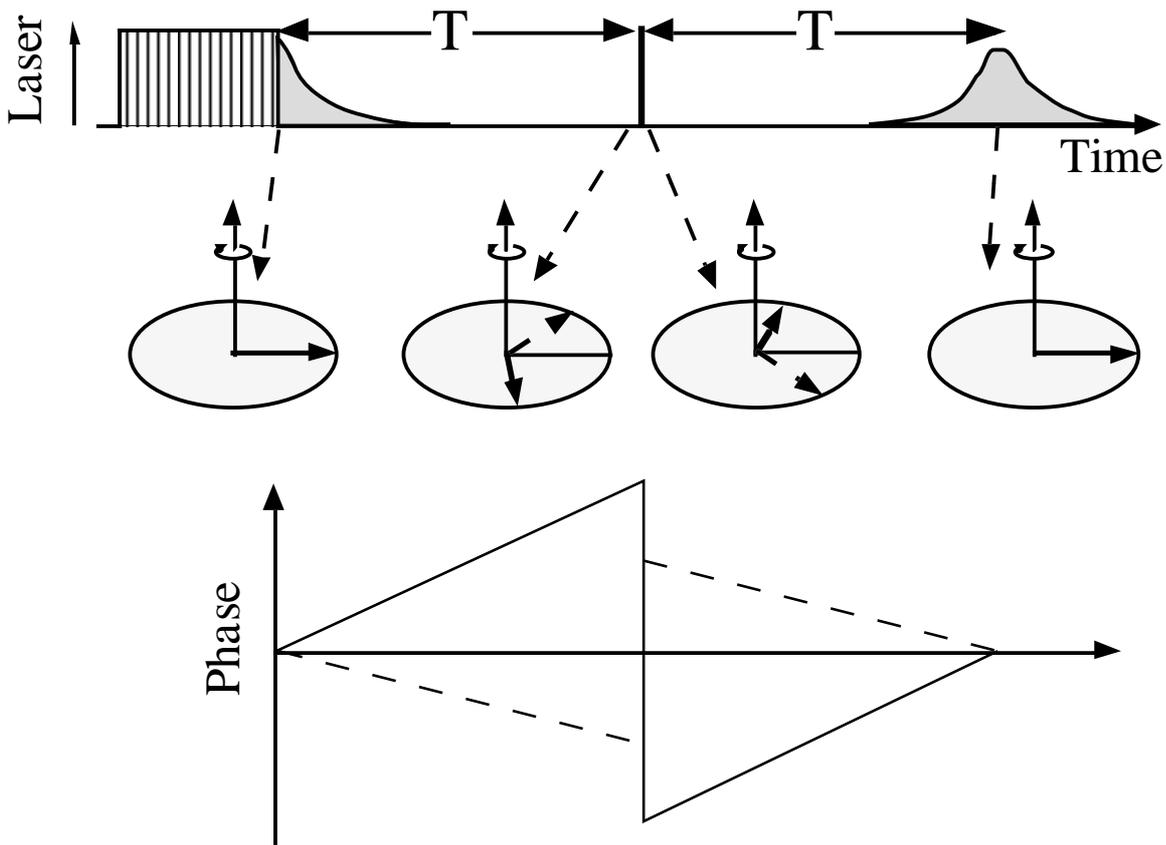
Für eine mikroskopische Analyse betrachten wir ein System von Atomen, die wir über die einzelnen Pseudospins $S^{(i)}$ charakterisieren. Das System befindet sich zunächst im Zustand

$$\rho(0) = \sum_i S_x(i), \quad (76)$$

Die anschließende freie Präzession unter dem inhomogenen Hamiltonoperator bringt es in einen Zustand

$$\rho(T) = \sum_i (\cos(\Delta\omega_0(i)T) S_x(i) - \sin(\Delta\omega_0(i)T) S_y(i)) e^{-\Gamma_2 T}, \quad (77)$$

Die Phasen $\Delta\omega_0(i)T$ sind gleichmäßig in der xy-Ebene verteilt falls die Präzessionszeit T länger als die inverse Breite der Frequenzverteilung ist.



Figur 2.21 Erzeugung eines Photonenechos. Der erste Laserpuls erzeugt eine Kohärenz entlang der x-Achse, die durch den Pfeil dargestellt wird. Unterschiedliche Präzessionsfrequenzen der einzelnen Atome führen dazu daß die einzelnen Spins nicht mehr in Phase sind. Ein zweiter Laserpuls invertiert die Phase der optischen Polarisation. Die untere Hälfte zeigt die Evolution der Phase der optischen Polarisation. Die durchgezogene Linie zeigt diese für ein Atom, dessen Resonanzfrequenz höher ist als die durchschnittliche, die gestrichelte Linie für ein langsames Atom. Der zweite Laserpuls invertiert die Phase der Atome. Da ihre Frequenz gleich bleibt verschwindet die gesamte Phase nach $t = 2T$, und wir beobachten ein Echo.

Figur 2.21 illustriert diesen Zerfallsprozeß nach der Anregung mit einem Laserpuls. Die mittlere Spur stellt das Außerphase geraten der Pseudospinvektoren während der freien Präzession dar. Die Phasen $\Delta\omega_0(i)t$ der einzelnen Atome wachsen mit einer konstanten Steigung als Funktion der Zeit. Die Steigung ist aber unterschiedlich für die einzelnen Atome, wie in der untersten Spur dargestellt. Das Signal, das in der obersten Spur dargestellt ist, ist die Fouriertransformierte der Frequenzverteilung.

6.6.2 Refokussierung

Der Zerfall des Gesamtsignals ist somit auf destruktive Interferenz der Polarisationen der einzelnen Atome in der xy-Ebene zurückzuführen. Das Problem ist in diesem Sinne analog zu einem Ensemble von Atome, die ursprünglich in einem kleinen Bereich des Raumes

konzentriert waren und sich anschließend in einen grösseren Bereich ausgebreitet haben. Ein Maxwell-Dämon könnte sie in den ursprünglichen Bereich zurückbringen wenn er simultan ihre Geschwindigkeiten invertieren würde. Im gegenwärtigen Problem würde das einer Inversion der atomaren Resonanzfrequenzen entsprechen. Falls die Frequenzverteilung aufgrund einer Dopplerverbreiterung zustande kommt ist die Frequenzverschiebung direkt proportional zur Geschwindigkeit. Das Problem ist deshalb identisch zum Problem der Inversion der Geschwindigkeiten und ebenso unmöglich.

Es gibt aber in diesem Fall eine alternative Möglichkeit. Es ist nämlich möglich, die atomare Polarisation zu invertieren, von

$$\exp(i\Delta\omega_0(i) t) \quad \text{zu} \quad \exp(-i\Delta\omega_0(i)t)$$

invertieren indem man die Spins um einen Winkel π um die x-Achse dreht:

$$\begin{aligned} \rho(T_+) &= e^{-i\pi S_x} \sum_i (\cos(\Delta \omega_0(i)T) S_x(i) - \sin(\Delta \omega_0(i)T) S_y(i)) e^{-\Gamma_2 T} e^{i\pi S_x} \\ &= \sum_i (\cos(\Delta \omega_0(i)T) S_x(i) + \sin(\Delta \omega_0(i)T) S_y(i)) e^{-\Gamma_2 T} = \\ &= \sum_i (\cos(-\Delta \omega_0(i)T) S_x(i) - \sin(-\Delta \omega_0(i)T) S_y(i)) e^{-\Gamma_2 T} . \quad (78) \end{aligned}$$

Der Zustand nach dem Puls unterscheidet sich demnach vom Zustand vor dem Puls lediglich durch das Vorzeichen der Präzessionsfrequenz $\Delta\omega_0(i)$. Der Puls hat die Phase invertiert und damit die Evolution der Atome vor dem Puls. Wie oben dargestellt wird dafür ein sogenannter π -Puls benötigt, dessen Feldstärke und Pulslänge durch die Beziehung $\tau = \pi/\omega_x$ verknüpft sind.

Nach dem Puls präzedieren die Atome mit der gleichen Frequenz wie vor dem Puls, sofern sich die übrigen Freiheitsgrade sich nicht verändern. Der Dichteoperator entwickelt sich demnach wie folgt:

$$\rho(T+t) = \sum_i [\cos(\Delta\omega_0(i)(t-T)) S_x(i) - \sin(\Delta\omega_0(i)(t-T)) S_y(i)] e^{-\Gamma_2(t+T)} . \quad (79)$$

Die Zeit t misst die Dauer der freien Evolutionsperiode nach dem Refokussierungspuls. Wenn diese Zeit gleich der Defokussierungszeit wird, $t = T$, verschwinden alle Phasenfaktoren, welche die Atome akkumuliert haben, unabhängig von ihrer Präzessionsfrequenz. Damit sind alle Beiträge in Phase und interferieren konstruktiv, wie sie das kurz nach dem Präparationspuls getan haben. Die kohärente Emission des Mediums erreicht wieder ein Maximum für eine Zeit, die wiederum gleich dem Inversen der Breite der Frequenzverteilung ist. Dieses zweite Maximum ist um die Zeit $t = 0 + T$ zentriert. Das entsprechende Signal, welches ohne unmittelbar vorangehenden Präparationspuls erscheint,

sieht aus wie ein Echo und wird als Spin- resp. Photonenecho bezeichnet. Photonenechos sind ein interessantes Mittel, um die homogene Zerfallsrate Γ_2 zu messen.

Literatur: Spin-Echo

- E.L. Hahn, 'Spin echoes', Phys. Rev. **80**, 580-594 (1950).
 A.D. BAIN, 'Modulation of NMR spin echoes in coupled systems', CHEM.PHYS.LETT. **57**, 281-284 (1978).
 A. BAX, A.F. MEHLKOPF, and J. SMIDT, 'Absorption spectra from phase-modulated spin echoes', J. Magn. Reson. **35**, 373-377 (1979).
 F.C. Bos, W.J. Buma, and J. Schmidt, 'The Triplet state of pyridine: a magnetic resonance study using electron-spin-echo spectroscopy', Chem. Phys. Lett. **117**, 203-207 (1985).
 L. Braunschweiler, A. Schweiger, J.M. Fauth, and R.R. Ernst, 'Selective excitation in electron spin-echo modulation experiments', J.Magn.Reson. **64**, 160-166 (1985).
 W.G. Breiland, C.B. Harris, and A. Pines, 'Optically detected electron spin echoes and free precession in molecular excited states', Phys. Rev. Lett. **30**, 158-161 (1973).
 T. COSGROVE and K.G. BARNETT, 'Driven equilibrium solid and liquid spin-echo NMR sequences', J. Magn. Reson. **43**, 15-20 (1981).
 T. Endo, S. Nakanishi, T. Muramoto, and T. Hashi, 'Oscillatory optical free induction decay and photon echoes', Opt. Commun. **37**, 369-372 (1981).
 L.E. Erickson, 'Optical-pumping effects on Raman-heterodyne-detected multipulse rf nuclear-spin-echo decay', Phys. Rev. B **42**, 3789-3797 (1990).
 N.F. Fatkullin, 'Theory of stimulated spin echo in polymer systems', Sov. Phys. JETP **72**, 563- (1991).
 Y. Fukuda, K. Yamada, and T. Hashi, 'Sublevel echoes induced by resonant light pulses: quantum beat echoes', Optics Commun. **44**, 297-300 (1983).
 J.R. GARBOW, D.P. WEITEKAMP, and A. PINES, 'Total spin coherence transfer echo spectroscopy', J. Chem. Phys. **79**, 5301-5310 (1983).
 B. Gee and H. Eckert, '²³Na nuclear magnetic resonance spin echo decay spectroscopy of sodium silicate glasses and crystalline model compounds', Solid state NMR **5**, 113-122 (1995).
 R. GILLIES and A.M. PONTEGONCALVES, 'Driven-echo and rotary-echo measurements of the spin coherence in triplet-state benzophenone', CHEM.PHYS. **78**, 49-55 (1983).
 S. Glaser, G. Wäckerle, and K.P. Dinse, 'High-resolution spectroscopy of $Pr^{3+}:YAIO_3$ by stimulated photon-echo envelope modulation', Chem. Phys. Lett. **121**, 267-271 (1985).
 E.L. Hahn, 'Spin echoes', Phys. Rev. **80**, 580-594 (1950).
 S.R. Hartmann, 'H-3 - photon, spin, and Raman echoes', IEEE J. Quant. Electr. **4**, 802-807 (1968).
 H. Hatanaka and T. Hashi, 'Transient Nutations and spinechoes associated with two-quantum transition in multi-level NMR system', J. Phys. Soc. Jap. **39**, 1139-1140 (1975).
 P.R. Hemmer, M.S. Shahriar, M.K. Kim, K.Z. Cheng, and J. Kierstead, 'Optical data storage with Raman excited spin echoes', Phys. Rev. Lett. preprint(1993).
 E.C. Hoffman, M. Hubrich, and A. Schweiger, 'Primary nuclear spin echoes in EPR induced by microwave pulses', J. Magn. Reson. **A 117**, 16-27 (1995).
 A. KUMAR and R.R. ERNST, 'Influence of nonresonant nuclei on NMR spin echoes in liquids and solids', J. Magn. Reson. **24**, 425-447 (1976).
 W.B. Mims, 'electron spin echoes', Electr.Param.Reson. **S.Geschwind**(ed.), chapt.4 (1972).
 T. Mishina, M. Tanigawa, Y. Fukuda, and T. Hashi, 'Synchronized quantum beat echoes in Cs vapor with diode lasers', Optics Commun. **62**, 166-170 (1987).
 H.M. Pastawski, P.R. Levstein, and G. Usaj, 'Quantum dynamical echoes in the spin diffusion in mesoscopic systems', Phys. Rev. Lett. **75**, 4310-4313 (1995).
 M. Rosatzin, D. Suter, and J. Mlynek, 'Light-shift-induced spin echoes in a $J=1/2$ atomic ground state', Phys. Rev. A **42**, 1839-1841 (1990).
 I. Solomon, 'Rotary spin echoes', Phys. Rev. Lett. **2**, 301-302 (1959).
 D. Suter, M. Rosatzin, and J. Mlynek, 'Optically induced coherence transfer echoes between Zeeman substates', Phys. Rev. Lett. **67**, 34-37 (1991).
 M. Tanigawa, Y. Fukuda, T. Kohmoto, K. Sakuno, and T. Hashi, 'Sublevel echoes selectively excited by light-pulse trains: synchronized-quantum-beat echoes', Optics Lett. **8**, 620-622 (1983).
 M. Tanigawa, Y. Fukuda, T. Mishina, and T. Hashi, 'Optical-pumping model of synchronized quantum beat echoes', J. Opt. Soc. Am. B **9**, 313-320 (1991).
 M. Tanigawa, Y. Fukuda, T. Mishina, and T. Hashi, 'Synchronized quantum beat echoes in the ground state of sodium vapour', J. Opt. Soc. Am. B preprint, echoes (1991).
 R.L. Vold and S.O. Chan, 'Fourier-transform spin-echo spectroscopy', J. Magn. Reson. **4**, 208-219 (1971).
 A.P. W.K. Rhim, and J.S. Waugh, 'Time-reversal experiments in dipolar-coupled spin systems', Phys. Rev. B **3**, 684-696 (1971).
 E.A. Whittaker and S.R. Hartmann, 'Hyperfine structure of the $^1D_2 - ^3H_4$ levels of $Pr^{3+}:LaF_3$ with the use of photon echo modulation spectroscopy', Phys. Rev. B **26**, 3617-3621 (1982).
 S. Zhang, B.H. Meier, and R.R. Ernst, 'Polarization echoes in NMR', Phys. Rev. Lett. **69**, 2149-2151 (1992).
 Literatur: Photonen-Echo
 I.D. Abella, N.A. Kurnit, and S.R. Hartmann, 'Photon echoes', Phys. Rev. **141**, 391-406 (1966).
 M. Aihara and H. Inaba, 'Photon echoes in a resonant three level system with arbitrary level degeneracy', J.Phys.A **6**, 1725-1742 (1973).
 M. Aihara and H. Inaba, 'Theoretical study of photon echoes associated with the coherent nonlinear optical effect in a resonant three level system', J.Phys.A **6**, 1709-1724 (1973).
 T. Baer and I.D. Abella, 'Polarization rotation of photon echoes in Cesium vapor in a magnetic field', Phys. Rev. A **16**, 2093-2100 (1977).
 N.W. Carlson, W.R. Babbitt, and T.W. Mossberg, 'Storage and phase conjugation of light pulses using stimulated photon echoes', Optics Lett. **8**, 623-625 (1983).
 Y.C. Chen, K. Chiang, and S.R. Hartmann, 'Photon echo relaxation in $LaF_3:Pr^{3+}$ ', Optics Commun. **29**, 181-185 (1979).
 Y.C. Chen, K. Chiang, and S.R. Hartmann, 'Spectroscopic and relaxation character of the $^3P_0 - ^3H_4$ transition in $LaF_3:Pr^{3+}$ measured by photon echoes', Phys. Rev. B **21**, 40-47 (1980).
 K. Duppen, D.P. Weitekamp, and D.A. Wiersma, 'Picosecond tri-transition and two-color photon echoes in a doped molecular solid', Chem. Phys. Lett. **106**, 147 (1984).
 K. Duppen, D.P. Weitekamp, and D.A. Wiersma, 'two-color picosecond stimulated photon echoes in solids', Chem. Phys. Lett. **108**, 551 (1984).
 T. Endo, S. Nakanishi, T. Muramoto, and T. Hashi, 'Oscillatory optical free induction decay and photon echoes', Opt. Commun. **37**, 369-372 (1981).
 A.P. Ghosh, C.D. Nabors, M.A. Attili, and J.E. Thomas, ' 3P_1 -orientation velocity-changing collision kernels studied by isolated multipole echoes', Phys. Rev. Lett. **54**, 1794-1797 (1985).
 S. Glaser, G. Wäckerle, and K.P. Dinse, 'High-resolution spectroscopy of $Pr^{3+}:YAIO_3$ by stimulated photon-echo envelope modulation', Chem. Phys. Lett. **121**, 267-271 (1985).
 S.R. Hartmann, 'H-3 - photon, spin, and Raman echoes', IEEE J. Quant. Electr. **4**, 802-807 (1968).
 W.H. Hesselink and D.A. Wiersma, 'Picosecond photon echoes stimulated from an accumulated grating', Phys. Rev. Lett. **43**, 1991-1994 (1979).
 H. Itoh, S. Nakanishi, M. Kawase, H. Fukuda, H. Nakatsuka, and M. Kamada, 'Accumulated photon echoes generated by synchrotron radiation', Phys. Rev. A **50**, 3312-3315 (1994).
 R. Kachru, T.W. Mossberg, and S.R. Hartmann, 'Noble-gas broadening of the sodium D lines measured by photon echoes', J.Phys.B **13**, L363-L368 (1980).

- J.C. Keller and J.L. LeGouet, 'Stimulated photon echo for collisional study in Yb vapor', Phys. Rev. Lett. **52**, 2034-2037 (1984).
 N.A. Kurnit, I.D. Abella, and S.R. Hartmann, 'observation of a photon echo', Phys. Rev. Lett. **13**, 567-568 (1964).
 N.A. Kurnit, I.D. Abella, and S.R. Hartmann, *Photon echoes in Ruby*, in *Physics of quantum electronics*, Editor: P.L. Kelley, B. Lax, and P.E. Tannenwald, McGraw-Hill (1966).
 L.Q. Lambert, 'Effects of superhyperfine interactions on photon-echo behaviour in dilute Ruby', Phys. Rev. B **7**, 1834-1846 (1973).
 J.L. LeGouet and P.R. Berman, 'Photon echoes in standing-wave fields: Time separation of spatial harmonics', Phys. Rev. A **20**, 1105-1115 (1979).
 R.M. Macfarlane, R.M. Shelby, and R.L. Shoemaker, 'Ultrahigh-resolution spectroscopy: Photon echoes in $YAlO_3:Pr^{3+}$ and $LaF_3:Pr^{3+}$ ', Phys. Rev. Lett. **43**, 1726-1730 (1979).
 M. Mitsunaga, 'cw photon echo: theory and observations', Phys. Rev. A **42**, 1617-1629 (1990).
 M. Mitsunaga, R. Yano, and N. Uesugi, 'Stimulated-photon-echo spectroscopy. II. Echo modulation in $Pr^{3+}:YAlO_3$ ', Phys. Rev. B **45**, 12760-12768 (1992).
 G. Noll, U. Siegner, S.G. Shevel, and E.O. Göbel, 'Picosecond stimulated photon echo due to intrinsic excitations in semiconductor mixed crystals', Phys. Rev. Lett. **64**, 792-795 (1990).
 F. Rohart, P. Glorieux, and B. Macke, 'Rotary photon echoes', J.Phys.B **10**, 3835-3848 (1977).
 A. Schenzle, R.G. DeVoe, and R.G. Brewer, 'Cumulative two-pulse photon echoes', Phys. Rev. A **30**, 1866 (1984).
 A. Schenzle, S. Grossman, and R.G. Brewer, 'Theory of modulated photon echoes', Phys. Rev. A **13**, 1891-1897 (1976).
 N.S. Shiren, 'Generation of time-reversed optical wave fronts by backward-wave photon echoes', Appl. Phys. Lett. **33**, 299-300 (1978).
 R.L. Shoemaker and F.A. Hopf, 'Observation of quantum beats in photon echoes and optical nutation', Phys. Rev. Lett. **33**, 1527-1530 (1974).
 V.V. SMARTSEV, 'Photon echo as a method for the spectroscopy of crystals', ZHURN.PRIKL.SPEKTR. **30**, 581-611 (1979).
 A. Szabo, 'On-axis photon echo modulation in Ruby', J. Opt. Soc. Am. B **3**, 514-522 (1986).
 E.A. Whittaker and S.R. Hartmann, 'Hyperfine structure of the $^1D_2 - ^3H_4$ levels of $Pr^{3+}:LaF_3$ with the use of photon echo modulation spectroscopy', Phys. Rev. B **26**, 3617-3621 (1982).

6.6.3 Phasenverschiebungen

Bisher haben wir das elektromagnetische Feld als monochromatische Welle betrachtet, aber wirkliche Experimente benutzen oft kompliziertere Felder, bei denen Frequenz, Amplitude oder Phase zeitliche Änderungen erfahren. Hier interessieren uns primär Amplituden- und Phasenänderungen. Amplitudenänderungen benötigen keinen zusätzlichen Formalismus, da die Amplitude einfach in das rotierende Koordinatensystem übertragen wird. Phasenänderungen hingegen sollen hier getrennt behandelt werden.

Im Laborsystem können wir eine Abhängigkeit von der Phasenlage berücksichtigen indem wir den Hamiltonoperator schreiben als

$$H_{\text{int}} = - 2 \omega_x \cos(\omega_L t + \phi) S_x \quad (40)$$

Wenn wir diesen Operator ins rotierende Koordinatensystem beschreiben erhalten wir

$$\begin{aligned} H_{\text{int}}^r &= U^{-1}(t) H_{\text{int}} U(t) = - 2 \omega_x \cos(\omega_L t + \phi) e^{i \omega_L t S_z} S_x e^{-i \omega_L t S_z} \approx \quad (41) \\ &\approx - \omega_x (\cos\phi S_x + \sin\phi S_y) \end{aligned}$$

Eine Phasenverschiebung des optischen Feldes entspricht im rotierenden Koordinatensystem somit einer zeitunabhängigen Rotation des transversalen Feldes um den Phasenwinkel. Dies ermöglicht dem Experimentator, die Richtung, in der das Feld zeigt, über den Phasenwinkel einzustellen. Experimentell kann die Phase eines Laserfeldes über Modulatoren kontrolliert werden, welche die optische Weglänge variieren.

6.7 Relaxationsmessungen

T1, T2

