

# Coherent raman scattering for optical detection of NMR in $\text{Pr}^{3+}:\text{YAIO}$

**Doctoral Thesis**

**Author(s):**

Blasberg, Tilo

**Publication date:**

1995

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-001440428>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Diss. ETH ex .B

Diss. ETH Nr. 11027

# Coherent Raman Scattering for Optical Detection of NMR in $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$

A dissertation submitted to the

Swiss Federal Institute of Technology Zürich

for the degree of  
Doctor of Natural Sciences

presented by

Tilo Blasberg  
Dipl. Phys. (TU München)  
born on June 19th, 1964  
in Coburg (FRG)



CatE

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. P. Günter, examiner  
Prof. Dr. M. Mehring, co-examiner  
PD. Dr. D. Suter, co-examiner

## Abstract

### **T. Blasberg: Coherent Raman scattering for optical detection of NMR in $\text{Pr}^{3+}:\text{YAlO}_3$ .**

Nuclear magnetic resonance (NMR) is a powerful and versatile spectroscopic technique. However, conventional NMR requires samples, which has to consist of at least  $10^{17}$  nuclear spins. One of the most promising approaches to increase the sensitivity of this method relies on the resonant interaction of laser fields with atoms. The main goal of this thesis was the investigation and the improvement of coherent Raman scattering techniques for an optical heterodyne detection of NMR. All experiments were performed at cryogenic temperatures on  $\text{Pr}^{3+}$ -ions, which were added to the host lattice  $\text{YAlO}_3$  (YAP). The coherent Raman scattering experiments consist of two distinct stages: firstly, the transient or continuous excitation of a coherent superposition between two nuclear spin states and secondly, its optical detection through coherent Raman scattering of a resonant, frequency-tunable test laser field from this sub-level coherence.

For the *theoretical description* of the experiments, coherent Raman scattering in multilevel atoms is discussed in detail and a common solution for the Raman heterodyne beat signal in pump-and-probe experiments is derived. The dynamics of a three-level atom that interacts with two resonant electromagnetic fields is treated making use of the density-matrix formalism.

The method of *Raman heterodyne detection of NMR* uses a resonant radio frequency field to drive the magnetic-dipole transition between two nuclear spin states. This technique was used to determine the orientation of the *nuclear quadrupole tensors* of  $\text{Pr}^{3+}$  at its two non-equivalent lattice sites in YAP by measuring the dependence of the transition frequencies on the orientation of an external magnetic field. In the electronic ground state  $^3\text{H}_4$ , the quantization axes of the nuclear spin eigenfunctions are rotated by  $\beta_0 = \pm 56.4^\circ$  relative to the crystal b-axis. The corresponding rotation angle in the electronically excited state  $^1\text{D}_2$  is  $\beta_0 = \pm 105.2^\circ$ . With this new value for the relative orientation of the quantization axes in both electronic states, the *relative strengths of all  $^3\text{H}_4 \leftrightarrow ^1\text{D}_2$  transitions* could

be calculated. The different orientation of the quantization axes in the two electronic states gives rise to a strong state mixing of the nuclear spin eigenfunctions and is the reason, why most of the optical transitions between nuclear spin substates of different electronic states have similar oscillator strengths. Pr:YAP is therefore an ideal model system for the investigation of coherent Raman scattering.

A new *rf-optical triple-resonance experiment* was developed that is a combination of Raman heterodyne detection of NMR and spectral hole-burning. This technique allows the unambiguous determination of the *absolute sign of nuclear quadrupole coupling constants*. In the electronic ground state of Pr:YAP, the quadrupole coupling constant was found to be negative ( $D=-3.5289$  MHz) being the result of dominant pseudo-quadrupole contributions. The pump-and-probe technique, which uses a frequency-tunable test laser beam, was used to investigate the influence of an inhomogeneous broadening of the optical resonance line on Raman heterodyne detection of NMR. A hitherto unknown *interference effect* could be predicted and verified by the experiments. A prerequisite for this interference effect is that coherent Raman scattering in different optical transitions can contribute to the total Raman heterodyne beat signal. These optical transitions represent different '*scattering pathways*', whose contributions to the total beat signal can interfere destructively with each other, since the heterodyne beat signal depends linearly on the relevant transition matrix elements. The rf-optical triple resonance technique allows to circumvent this interference effect, since the frequency-tunable test laser field can be used to select only one of the various scattering pathways.

A new and efficient excitation scheme was developed, which allows the observation of coherent Raman beats in systems with arbitrary wide sublevel spectra and small oscillator strengths. The method utilizes a *bichromatic* laser field for the *purely optical excitation* of a coherent superposition between two nuclear spin substates. For the preparation of the sublevel coherence, the two frequency components couple two different nuclear spin substates of the same electronic state to a different electronic state. With the help of the density-matrix formalism, the dynamics of a three-level atom during the bichromatic excitation were calculated. Those experimental parameters could be identified that determine

the excitation efficiency. While in the purely optical method of coherent Raman beats almost  $10^{-1}$  of the incident test laser photons were coherently Raman scattered, the corresponding figure of merit of Raman heterodyne detection of NMR was less than  $10^{-3}$ .

From the decay of hole-burning spectra in the presence of a saturating rf-field the temperature-dependence of the *nuclear spin relaxation rates* of Pr:YAP was determined in the temperature range 3-9 K. At low temperatures, the relaxation is dominated by mutual spin flips whereas at higher temperatures Orbach and Raman relaxation become of importance. A simple *rate-equation model* allowed to calculate the entire hole-burning spectrum of the crystal.

## Zusammenfassung

### **T. Blasberg: Coherent Raman scattering for optical detection of NMR in Pr<sup>3+</sup>:YAIO<sub>3</sub>.**

Magnetische Kernspinresonanz (NMR) ist eine leistungsfähige und vielseitige spektroskopische Methode. Herkömmliche NMR-Experimente benötigen jedoch zum Nachweis der Resonanz eine Probe, die mindestens  $10^{17}$  Kernspins enthält. Einer der vielversprechendsten Ansätze zur Verbesserung der Empfindlichkeit besteht darin, die resonante Wechselwirkung von Licht mit Atomen auszunützen. Es war deshalb das Ziel dieser Dissertation, Methoden zum optischen Nachweis von NMR - basierend auf der sog. kohärenten Raman Streuung - eingehend zu untersuchen und zu verbessern. Alle Experimente wurden bei tiefen Temperaturen an Pr<sup>3+</sup>-Ionen in einem YAIO<sub>3</sub>-Wirtsgitter (YAP) durchgeführt. Die Experimente, welche die kohärente Raman Streuung eines Laserstrahls ausnützen, bestehen aus zwei unterschiedlichen Phasen: Erstens, die gepulste oder kontinuierliche Anregung einer kohärenten Überlagerung zweier Kernspin-Zustände und zweitens, deren optischer Nachweis durch kohärente Raman Streuung eines resonanten, in der Frequenz abstimmbaren Testlaser-Strahls an dieser Kohärenz.

Zur *theoretischen Beschreibung* der Experimente wird die kohärente Raman Streuung an Vielniveaux-Atomen eingehend diskutiert und ein allgemeingültiger Ausdruck für das Schwebungssignal in Pump-und-Teststrahl Experimenten hergeleitet. Mit Hilfe des Dichte-Matrix Formalismus wird die Dynamik eines 3-Niveaux-Atoms diskutiert, das mit zwei resonanten elektromagnetischen Feldern in Wechselwirkung steht.

Die Methode des sog. *Raman-heterodyne Nachweises von NMR* verwendet ein resonantes Radiofrequenz-Feld (rf), um einen magnetischen Dipol-Übergang zwischen zwei Kernspin-Unterezuständen anzuregen. Mit dieser Methode wurde die Orientierung der *Quadrupol-Tensoren* von Pr<sup>3+</sup> an seinen beiden nicht-äquivalenten Gitterplätzen im Wirtskristall YAP bestimmt. Hierzu wurde die Abhängigkeit der Übergangsfrequenzen von der Orientierung eines äusseren Magnetfeldes gemessen. Im elektronischen Grundzustand (<sup>3</sup>H<sub>4</sub>) sind

die Quantisierungsachsen der Kernspin-Eigenfunktionen um  $\beta_0 = \pm 56.4^\circ$  relativ zur Kristall-b-Achse verkippt. Der entsprechende Drehwinkel im elektronisch angeregten Zustand ( $^1D_2$ ) beträgt  $\beta_0 = \pm 105.2^\circ$ . Mit Hilfe dieses neu bestimmten Wertes für die relative Orientierung der Quantisierungsachsen konnten die *relativen Oszillatorstärken aller  $^3H_4 \leftrightarrow ^1D_2$  Übergänge* neu berechnet werden. Die unterschiedliche Orientierung der Quantisierungsachsen in den beiden elektronischen Zuständen bewirkt eine starke Zustands-Mischung der Kernspin-Eigenfunktionen, weshalb die meisten Übergänge zwischen Kernspin-Unterstufen des Grund- und des angeregten Zustands vergleichbare Oszillatorstärken aufweisen. Aus diesem Grund stellt Pr:YAP ein ideales Modell-System zur Untersuchung der kohärenten Raman Streuung dar.

Die Arbeit stellt eine neue *Dreifach-Resonanz Methode* vor, welche die Methoden des Raman-heterodyne Nachweises von NMR und des spektralen Lochbrennens kombiniert. Die Methode ermöglicht eine eindeutige Bestimmung des *absoluten Vorzeichens von Kernquadrupol-Kopplungskonstanten*.. Im elektronischen Grundzustand von Pr:YAP ist diese Kopplungskonstante negativ ( $D = -3.5289$  MHz), aufgrund des dominierenden Einflusses der Pseudo-Quadrupol Wechselwirkung. Mit Hilfe des Pump-und-Teststrahl Experimentes, welches einen in der Frequenz abstimmbaren Teststrahl verwendet, konnte der Einfluss einer inhomogenen Verbreiterung der optischen Absorptionslinie auf den Raman-heterodyne Nachweis untersucht werden. Ein bis dahin nicht bekannter Interferenzeffekt konnte vorhergesagt und in den Experimenten bestätigt werden. Eine Voraussetzung für diese Interferenz ist, dass kohärente Raman Streuung in mehreren optischen Übergängen erfolgen und zum gesamten Schwebungssignal beitragen kann. Die verschiedenen optischen Übergänge stellen unterschiedliche "Streupfade" dar, deren Beiträge zum Gesamtsignal destruktiv miteinander interferieren können, weil das Schwebungssignal direkt proportional zu den relevanten Übergangs-Matrixelementen ist. Die neue Dreifach-Resonanz Methode ermöglicht es, diese destruktive Interferenz zu vermeiden, weil der in der Frequenz abstimmbare Testlaserstrahl dazu benützt werden kann, gezielt nur einen der möglichen Streupfade auszuwählen.

Eine neue und effiziente Anregungsmethode wurde entwickelt, die den Nachweis von sog. kohärenten Raman beats an solchen Systemen ermöglicht,

die grosse Aufspaltungen oder kleine Oszillatorstärken aufweisen können. Die Methode benützt ein bichromatisches Laserfeld zur *optischen Anregung* einer kohärenten Überlagerung zweier Kernspin-Unterstufen. Zur Anregung der Kohärenz koppeln die beiden Seitenbänder zwei verschiedene Kernspin-Unterstufen desselben elektronischen Zustands an einen anderen elektronischen Zustand an. Mit Hilfe des Dichte-Matrix Formalismus konnte die Systemdynamik eines 3-Niveaux-Atoms während der bichromatischen Anregung berechnet werden. Diejenigen experimentellen Parameter wurden identifiziert, welche die Anregungseffizienz bestimmen. Während bei der rein optischen Methode der kohärente Raman beats nahezu 10% der Photonen des einfallenden Testlaser-Strahls kohärent gestreut wurden, beträgt die vergleichbare Ausbeute beim Raman-heterodyne Nachweis von NMR nur ca. 1%.

Die Temperaturabhängigkeit der *Kernspin-Relaxations-Raten* von Pr:YAP wurde im Temperaturbereich von 3-9 K bestimmt. Hierzu wurde der Zerfall von Lochbrenn-Spektren in Anwesenheit eines sättigenden, resonanten rf-Feldes untersucht. Bei tiefen Temperaturen wird die Relaxation durch das gleichzeitige Umklappen von Kernspins verursacht, während bei höheren Temperaturen Orbach bzw. Raman Relaxation bedeutsam wird. Mit Hilfe eines einfachen *Ratengleichungs-Modells* konnte das gesamte Lochbrenn-Spektrum von Pr:YAP berechnet werden.