

Kapitel 2

Modulationsspektroskopie

In der Spektroskopie wird grundsätzlich zwischen Absorptions- und Emissionsspektroskopie unterschieden. Ein typisches Beispiel für Absorptionsspektroskopie ist das Sonnenspektrum, in dem man dunkle Linien sieht, die auf Absorption von Licht in der Atmosphäre der Sonne und der Erde zurückzuführen sind. Hierbei ist die Sonne in guter Näherung ein Schwarzer Körper, der ein kontinuierliches Spektrum ausstrahlt, auf das die verschiedenen in den Atmosphären vorkommenden Atome ein charakteristisches Linien- und Bandenspektrum aufprägen. Ein Emissionsspektrum ist zu beobachten, wenn das Licht einer Gasentladung spektral zerlegt wird. Es ergibt sich ein Spektrum aus hellen Linien, die jeweils auf eine optische Resonanz der beteiligten Atome zurückzuführen sind. Außerdem läßt sich Dispersionsspektroskopie betreiben, indem man spektral aufgelöst die optische Dichte des zu untersuchenden Mediums mißt (z.B. mit einem Zweistrahlinterferometer).

Unter Absorption wird die Abschwächung eines Lichtfeldes durch des durchstrahlte Medium verstanden, Dispersion bezeichnet die Phasenverzögerung, die das Licht durch das Medium erfährt. Da Absorption immer auch mit Dispersion verbunden ist, ist eine strenge Unterscheidung zwischen Absorptions- und Dispersionsspektroskopie nicht immer notwendig. Die klassische Unterscheidung ist historisch, sowie apparativ bedingt. So werden mit einfachen Spektrometern in der Regel nur die Absorptionslinien atomarer Resonanzen aufgenommen (z.B. dunkle Linien im Sonnenspektrum). Mißt man dagegen die Dispersion von Gläsern im sichtbaren Frequenzbereich mit einem Interferometer, so ist man in der Regel so weit von dem Frequenzbereich entfernt, in dem das Glas absorbiert, daß die Absorption vernachlässigbar wird. Die Dispersion dagegen nimmt mit wachsendem Abstand von der Resonanzfrequenz nur langsam ab und ist gut meßbar.

In dieser Arbeit werden Verfahren beschrieben, mit denen Absorption und Dispersion gleichzeitig gemessen werden können. Da beide Verfahren auf Phasenmodulation eines der beteiligten Lichtfeldern beruhen, werden diese Verfahren unter dem Titel „Modulationsspektroskopie“ zusammengefaßt.

Ziel dieser Arbeit ist es, Bedingungen zu ermitteln, unter denen der Nachweis von Absorption oder Dispersion weniger Ba^+ -Ionen möglich ist. Das gemessene Signal soll sich bei diesen Verfahren deutlich von dem Rauschen, das von stochastischen Prozessen herrührt abheben.

Da das Rauschen im Signal einer Photodiode einen Anteil hat, der proportional zur Wurzel aus der gemessenen Intensität ist (Schrotrauschen), und die Absorption und Dispersion, die von wenigen Ionen verursacht werden, nur geringe Veränderungen im Lichtfeld verursachen, ist es nicht zu erwarten, daß man diese Änderungen direkt messen kann. Der Untergrund (das eingestrahlte Lichtfeld) wird dafür sorgen, daß das Schrotrauschen viel größer ist als das Absorptionssignal. Wenn man jedoch erreicht, daß Absorption und/oder Dispersion des Ions ein Signal bei einer Frequenz erzeugen, bei der ohne das Ion kein Signal zu erwarten wäre und bei der auch das übrige Rauschen gering ist, so kann läßt sich das Absorptionssignal mit ausreichendem Kontrast zum Rauschen messen.

In diesem Kapitel sollen zwei Methoden beschrieben werden, mit denen man das Signal bei einer Frequenz mißt, für die der Untergrund gering ist. Beide Methoden sollen zunächst allgemein für beliebige absorbierende Medien dargestellt werden. Dabei werden für das erste Verfahren nur Effekte erster Ordnung, also die lineare Absorption und Dispersion benötigt. Das zweite Verfahren ist ein Effekt dritter Ordnung und kann daher nicht in linearer Näherung behandelt werden.

2.1 Frequenzmodulationsspektroskopie

Bei der Frequenzmodulationsspektroskopie [Bjo 80] wird aus einer reinen Phasenmodulation des Lichtfeldes durch die Wechselwirkung mit dem Ion eine Amplitudenmodulation erzeugt, die beim Nachweis mit einer Photodiode registriert wird (Abb. 2.1).

Ein Lichtfeld der Form

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) = \frac{E_0}{2} \exp(i\omega t) + \text{c.c.} \quad (2.1)$$

wird mit der Radiofrequenz Ω phasenmoduliert. Das dadurch entstehende phasenmodulierte Feld

$$E(t) = \frac{E_0}{2} \exp(i(\omega t + M \sin \Omega t)) + \text{c.c.} \quad (2.2)$$

kann man auch als ein frequenzmoduliertes Lichtfeld beschreiben. Um die momentane Frequenz des Feldes zu erhalten bildet man die erste Ableitung nach der Zeit und erhält:

$$\frac{dE}{dt}(t) = i(\omega + M\Omega \cos(\Omega t))E(t) \quad (2.3)$$

Die Frequenz des Feldes beträgt also $\omega(t) = \omega + M\Omega \cos(\Omega t)$.

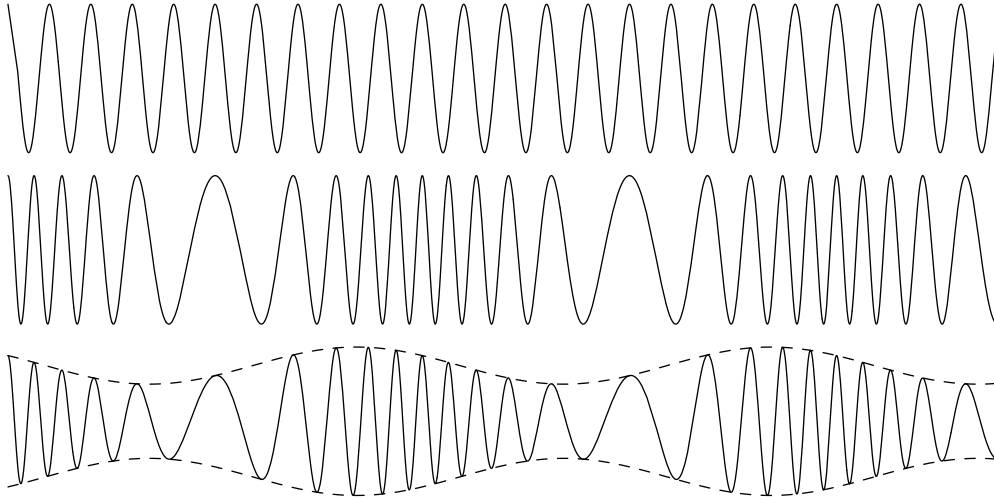


Abbildung 2.1: Frequenzmodulationsspektroskopie: Unmoduliertes Lichtfeld (oben), Rein phasenmoduliertes Feld (mitte) und phasen- und amplitudenmoduliertes Feld (unten). Nach dem Durchgang durch ein dispersives Medium erhält man auf einem rein phasenmodulierten Signal (mitte) eine zusätzliche Amplitudenmodulation, wie sie im unteren Teilbild dargestellt ist. Die Einhüllende der amplitudenmodulierten Welle ist zur Verdeutlichung gestrichelt eingetragen.

Das modulierte Feld läßt sich unter Verwendung von Besselfunktionen $J_n(M)$ darstellen als: [Abr 70, Formeln 9.1.42 und 43]

$$E(t) = \frac{E_0}{2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(M) \exp(i(\omega + n\Omega)t) + c.c. \quad (2.4)$$

Das phasenmodulierte Lichtfeld besteht also aus einem nicht modulierten Lichtfeld in der Grundfrequenz ω , dem sogenannten Träger, und aus Paaren von Seitenbändern, die jeweils um ein Vielfaches der Modulationsfrequenz Ω zu höheren und tieferen Frequenzen verstimmt sind.

Abbildung 2.2 zeigt das Spektrum einer phasenmodulierten Lichtwelle. Man erkennt neben dem Träger bei $\delta\omega = 0$ Seitenbänder im Abstand der Modulationsfrequenz Ω . Je zwei benachbarte Bänder geben ein Schwebungssignal bei der Modulationsfrequenz. Da jedoch die Phasen dieser Schwebungen für Seitenbänder mit negativem n um 180° zu denen im positiven Bereich verschoben sind, interferieren die Schwebungen destruktiv und es ist kein Signal bei der Modulationsfrequenz vorhanden.

Nimmt man mit einem schnellen Photodetektor die Intensität $I = \epsilon_0 c E^2$ des Lichtfeldes auf, so erhält man:

$$I(t) = \frac{1}{4} \epsilon_0 c E_0^2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \sum_{m=-\infty}^{\infty} (J_n J_m \exp[i(n-m)\Omega t]) + c.c. \quad (2.5)$$

wobei die Terme, die mit der doppelten Lichtfrequenz oszillieren bereits über eine Wellenlänge gemittelt wurden. Das ist gerechtfertigt, weil Schwingungen

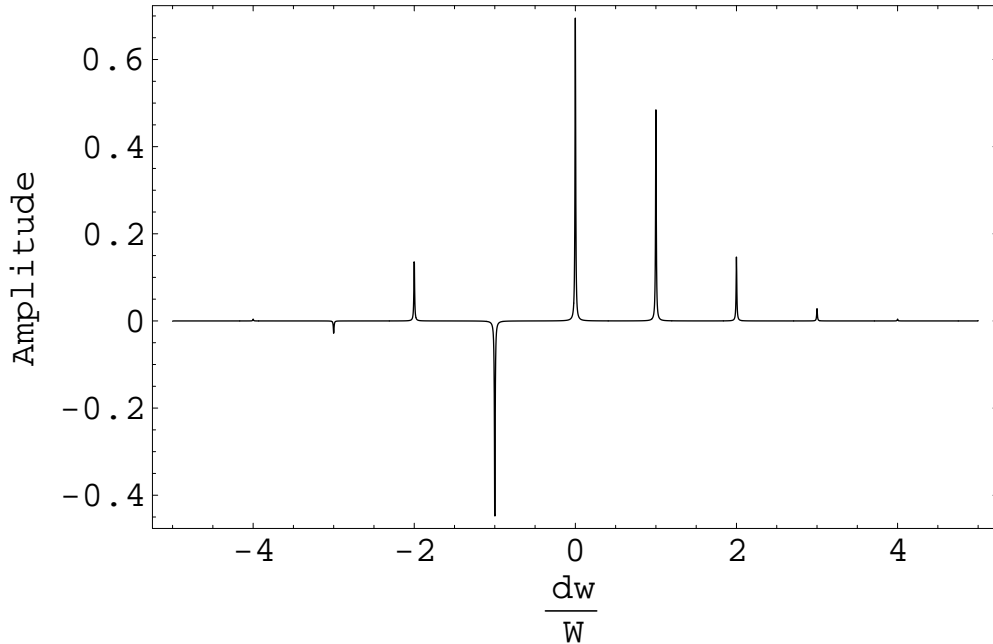


Abbildung 2.2: Amplitudenspektrum eines phasenmodulierten Signals. Das Vorzeichen der Seitenbänder deutet die Phasenlage der Schwebung an: Die Schwebung von zwei positiven Bändern ist der Schwebung zweier Bänder mit unterschiedlichem Vorzeichen gegenüber um 180° verschoben. ($M = 1.15$)

im optischen Frequenzbereich mit elektronischen Mitteln nicht zeitlich verfolgt werden können. Wie bei einem rein phasenmodulierten Signal zu erwarten ist, ist diese Intensität konstant.

Insbesondere ist das Signal bei der Modulationsfrequenz Ω

$$I_\Omega(t) = \frac{1}{4} \epsilon_0 c E_0^2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n J_{n+1} \exp[i\Omega t] + \text{c.c.} \quad (2.6)$$

aufgrund der Symmetrie der Besselfunktionen gleich Null.

Durchdringt das Licht nun ein Medium, das für kleine, frequenzabhängige Änderungen in Amplitude und Phase des Trägers und der Seitenbänder sorgt, so ist ein Signal bei der Modulationsfrequenz erkennbar. Für die Amplitude $E(\omega)$ nach Durchgang durch das Medium gilt bei linearer Absorption $\delta(\omega)$ und Dispersion $\phi(\omega)$:

$$E(\omega) = E_0(\omega) e^{-\delta(\omega) - i\phi(\omega)} \approx (1 - \delta(\omega) - i\phi(\omega)) E_0(\omega) \quad (2.7)$$

In Gleichung (2.4) wird also für jeden Summanden ein zusätzlicher Faktor der Form $(1 - \delta_n - i\phi_n)$ eingebracht, wobei $\delta_n = \delta(\omega + n\Omega)$ die lineare Absorption und $\phi_n = \phi(\omega + n\Omega)$ die lineare Phasenverschiebung (Dispersion) bei der Frequenz $\omega + n\Omega$ sind. In linearer Näherung ergibt sich nun ein Inphase-Signal von

$$I_{\Omega I}(t) = -\frac{1}{2} \epsilon_0 c E_0^2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n J_{n+1} (\phi_n - \phi_{n+1}) \sin \Omega t \quad (2.8)$$

und ein Quadratur-Signal von

$$I_{\Omega Q}(t) = -\frac{1}{2}\epsilon_0 c E_0^2 \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n J_{n+1} (\delta_n + \delta_{n+1}) \cos \Omega t \quad (2.9)$$

Wählt man nun den Modulationsindex M so klein, daß alle Besselfunktionen $J_n(M)$ mit $n > 2$ vernachlässigbar klein werden, dann kann man diese beiden Gleichungen vereinfachen zu

$$I_{\Omega I}(t) = -\frac{1}{2}\epsilon_0 c E_0^2 [J_0(M)J_1(M)(2\phi_0 - \phi_{-1} - \phi_1) + J_1(M)J_2(M)(\phi_1 + \phi_{-1} - \phi_2 - \phi_{-2})] \sin \Omega t \quad (2.10)$$

und

$$I_{\Omega Q}(t) = -\frac{1}{2}\epsilon_0 c E_0^2 [J_0(M)J_1(M)(\delta_1 - \delta_{-1}) + J_1(M)J_2(M)(\delta_1 - \delta_{-1} + \delta_2 - \delta_{-2})] \cos \Omega t \quad (2.11)$$

Man sieht, daß das Inphase-Signal nur durch die Dispersion und das Quadratursignal nur durch die Absorption bestimmt ist. Ferner verursacht eine Absorption des Trägers kein Signal, da sich die Schwächung der Trägerfrequenz auf die beiden sich auslöschenden Schwebungssignale gleichermaßen auswirkt.

Beispiel: atomare Resonanz

Ein Zwei-Niveau-System verursacht eine Absorption in der Form einer Lorentzlinie und die dazugehörige Dispersion:

$$\delta = \delta_{\text{Max}} \frac{1}{\left(\frac{2(\omega - \omega_0)}{\Gamma}\right)^2 + 1} \quad \phi = \delta_{\text{Max}} \frac{\frac{2(\omega - \omega_0)}{\Gamma}}{\left(\frac{2(\omega - \omega_0)}{\Gamma}\right)^2 + 1} \quad (2.12)$$

Abbildung 2.3 zeigt eine solche Absorptions- und Dispersionskurve und drei nach den Gleichungen (2.10) und (2.11) berechnete Modulationsspektren.

Für kleine Modulationsfrequenzen ($\Omega < \Gamma$ Abb.2.3 oben rechts) erhält man ein Quadratursignal, das proportional zur Ableitung der Absorption ist.¹ Das Inphase-Signal ist proportional zur zweiten Ableitung der Dispersion.

Für Modulationsfrequenzen, die größer sind, als die Linienbreite (Abb.2.3 unten rechts) kann man ein Quadratursignal proportional zur Absorption und ein Inphase-Signal proportional zur Dispersion erkennen, wenn eines der Seitenbänder über die Resonanz ($\delta\omega = \pm\Omega$) verstimmt wird. Die Dispersion der Seitenbänder kann jedoch nur schwer von der Dispersion des Trägers getrennt werden, da die Dispersionskurve mit großen Verstimmungen nur langsam gegen Null geht und die Dispersion des Trägers ebenfalls ein Signal liefert.

¹Genauer: Das Quadratursignal ist proportional zur Differenz der Absorptionen an den Stellen der Seitenbänder. Normiert auf den Abstand der Seitenbänder strebt dieser Differenzenquotient jedoch für kleine Seitenbandabstände gegen die Ableitung.

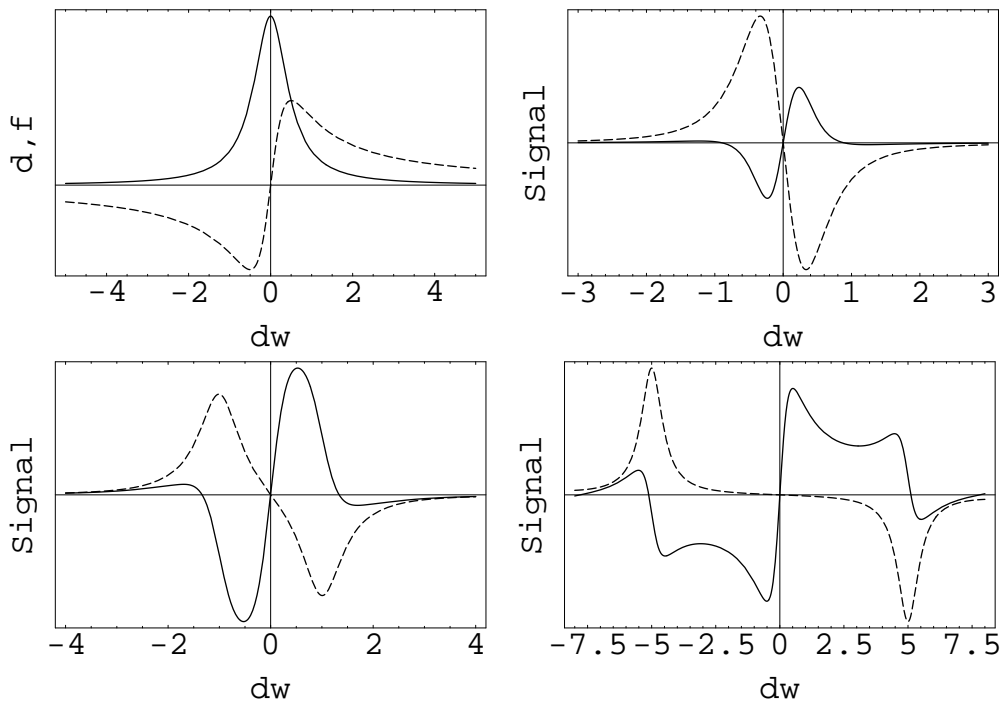


Abbildung 2.3: Oben links: Absorption (durchgezogen) und Dispersion (gestrichelt) eines Zwei-Niveau-Systems. Die anderen Teilbilder stellen das Inphase- (durchgezogen) und das Quadratursignal (gestrichelt) der Frequenzmodulationsspektroskopie dar. Die Verstimmung ist in Einheiten der Linienbreite Γ angegeben. Oben rechts: $\Omega = 0.2\Gamma$; unten links: $\Omega = \Gamma$; unten rechts: $\Omega = 5\Gamma$. ($M = 0.3$, $\delta_{Max} = 1$)

Die Steilheit des Dispersionssignals an der Stelle $\delta\omega = 0$ wird im Pound-Drever-Verfahren [Pou 46, Dre 83] ausgenutzt um einen Laser sehr genau auf die Resonanz eines optischen Resonators zu stabilisieren. Dabei wird die Lorentzförmige Absorption nicht durch eine atomare Resonanz erzeugt. Statt dessen liefert das Reflexionsminimum an einem optischen Resonator bei dessen Resonanzfrequenz die lorentzförmige Abschwächung und eine dazugehörige Dispersion. Die beiden in dieser Arbeit beschriebenen Farbstofflaser werden mit dem Pound-Drever-Verfahren stabilisiert.

In der Praxis ist es schwer, ein rein phasenmoduliertes Lichtfeld zu erzeugen. Das phasenmodulierte Lichtfeld wird in der Regel eine restliche Amplitudenmodulation haben, die bei dem Signal als Untergrund auftritt. Deshalb soll nun eine Methode vorgestellt werden, bei der die Amplitudenmodulation auf einem Lichtfeld nachgewiesen wird, das zuvor nicht moduliert wurde.

2.2 Modulationstransferspektroskopie

Eine weitere Möglichkeit der untergrundfreien Absorptionsspektroskopie ist die Modulationstransferspektroskopie. Hierbei wird die Phasen- oder Amplitudenmodulation eines Lichtfeldes auf ein anderes, vorher nicht moduliertes Lichtfeld

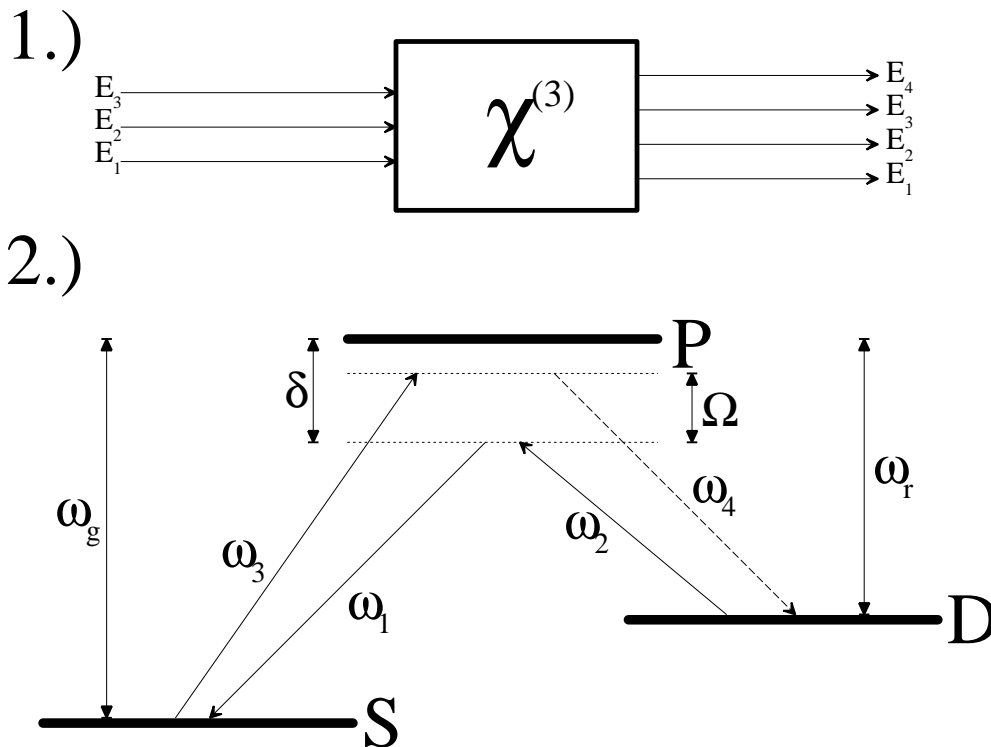


Abbildung 2.4: 1.) In einem System mit nicht verschwindender Suszeptibilität dritter Ordnung $\chi^{(3)}$ kann durch Mischung dreier Felder E_1 bis E_3 ein viertes Feld E_4 erzeugt werden. 2.) Für den Spezialfall eines Λ -förmigen Drei-Niveau-Systems läßt sich der Modulationstransfer als inelastische Streuung zweier Photonen deuten.

übertragen. Die Übertragung der Modulation ist ein Maß für die Wechselwirkung der beiden Felder mit dem Ion.

Im Gegensatz zur Frequenzmodulationsspektroskopie kann die Modulationstransferspektroskopie nicht in linearer Näherung beschrieben werden. Modulationstransfer ist ein Spezialfall der Vier-Wellen-Mischung, bei der unter der Einwirkung dreier elektromagnetischer Felder ein viertes Feld entsteht. Dieser Effekt läßt sich mit der nichtlinearen Suszeptibilität dritter Ordnung beschreiben. Abbildung 2.4 zeigt den in dieser Arbeit auftretenden Fall. Ein atomares System, das durch ein Λ -förmiges Drei-Niveau-System beschrieben werden kann, wird mit zwei Lichtfeldern E_1 und E_2 mit den Frequenzen ω_1 und ω_2 bestrahlt. Ist das Lichtfeld E_1 moduliert, so gibt es zu dieser Frequenz ein Seitenband mit der Frequenz $\omega_3 = \omega_1 + \Omega$. Durch die Vier-Wellen-Mischung wird nun ein viertes Feld mit der Frequenz ω_4 erzeugt. Aufgrund der Energieerhaltung muß gelten:

$$\omega_4 = -\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 = \omega_2 + \Omega \quad (2.13)$$

Die Überlagerung der Felder mit den Frequenzen ω_2 und ω_4 führt nun zur Amplitudenmodulation des ursprünglichen Lichtfeldes E_2 mit der Frequenz Ω .

Aus der Abbildung kann man die Deutung des Vorgangs als eine korrelierte Streuung zweier Photonen ableiten: Aus dem Feld mit der Frequenz ω_3 wird

ein Photon unter Verlust der Energie $\hbar\Omega$ in das Feld mit der Frequenz ω_1 hineingestreut. Gleichzeitig nimmt ein Photon aus dem Feld E_2 die Energie auf und wird als ein Photon mit der Frequenz ω_4 emittiert. Die Photonen sind hier nicht als lokalisierte Teilchen, sondern als Energiequanten in den monochromatischen Lichtfeldern zu verstehen. Über die reine Energieerhaltung bei einem Stoßprozess hinausgehend bleibt hier auch die relative Phase der Schwebungsfrequenz Ω erhalten.

Zusätzlich zu diesem Prozeß dritter Ordnung ist zu erwarten, daß ein modulierte Feld mit einer Frequenz nahe der Resonanzfrequenz ω_g eine Modulation der Besetzungsdichte des angeregten Zustands P bewirkt. Ein Probelichtfeld, das mit dem Übergang bei ω_r nahezu in Resonanz ist, findet nun eine mit der Frequenz Ω oszillierende Suszeptibilität vor und bekommt eine amplitudenmodulation der gleichen Frequenz aufmoduliert. Dieser aus zwei unabhängigen Prozessen erster Ordnung bestehende Prozeß ist nur zu erwarten, wenn die Frequenz Ω nicht wesentlich größer als die Zerfallsrate Γ_P des P -Zustands ist. Für $\Omega \gg \Gamma_P$ kann die Besetzungsdichte des P -Niveaus den Änderungen des Feldes bei der Frequenz ω_g nicht folgen.

Während der Prozeß dritter Ordnung (Abb. 2.4) maximal wird, wenn die Verstimmung δ für beide Felder E_1 und E_2 gleich ist, hat die Modulation aufgrund von Besetzungsmodulation des angeregten Zustands ihr Maximum für $\omega_2 = \omega_r$.

Beim Modulationstransfer durch Zwei-Photon-Effekte wird der Zustand P nicht angeregt. Dennoch ist die Existenz dieses Niveaus für den Vorgang unerlässlich, das erzeugte Signal wird um so stärker, je kleiner die Verstimmung δ wird. Das liegt daran, daß die einwirkenden Lichtfelder mit ihren Frequenzen Dipolschwingungen des Atoms anregen. Solche Dipolschwingungen besitzen Resonanzen bei den Übergangsfrequenzen ω_g und ω_r . Je näher die Lichtfrequenzen diesen Resonanzen kommen, desto stärker wird die Wechselwirkung mit dem atomaren System sein.