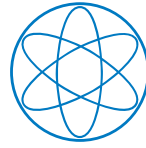




Technische Universität München

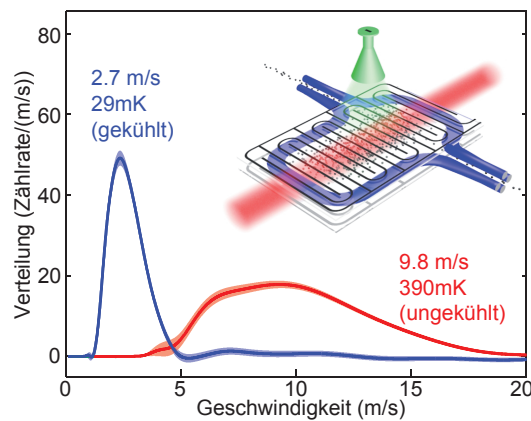


Physik Department



Sisyphus-Kühlung von polyatomaren Molekülen

Barbara G. U. Englert



Dissertation

Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching
und Physik Department, Technische Universität München

August 2013

Titelbild: Das Titelbild zeigt die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen für gekühlte und ungekühlte Moleküle. Durch die Kühlung wird die Geschwindigkeitsverteilung zu geringeren Geschwindigkeiten verschoben. Die gleichzeitige Erhöhung der Phasenraumdichte ist an der deutlich schmaleren gekühlten Verteilung im Vergleich zu der ungekühlten Referenz ersichtlich. Am rechten oberen Rand des Bildes ist die elektrische Falle, welche für die Kühlung benötigt wird, dargestellt.

Max-Planck-Institut für Quantenoptik
Technische Universität München

Sisyphus-Kühlung von polyatomaren Molekülen

Barbara G. U. Englert

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzende: Univ.-Prof. Dr. N. Brambilla

Prüfer der Dissertation: 1. Hon.-Prof. Dr. G. Rempe
2. Univ.-Prof. Dr. P. Fierlinger

Die Dissertation wurde am 12.08.2013 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 17.12.2013 angenommen.

Zusammenfassung

Die langreichweitige Dipol-Dipol-Wechselwirkung polarer Moleküle ermöglicht die Untersuchung einer Vielzahl von Fragestellungen der Grundlagenforschung, wie beispielsweise neuartiger Quantenphasen, oder die Erforschung von fundamentalen Kräften und Theorien. Um die hierfür benötigte Kontrolle über die molekularen Bewegungsfreiheitsgrade zu realisieren, müssen diese gekühlt werden. Die vorliegende Dissertation beschreibt die experimentelle Umsetzung der optoelektrischen Sisyphus-Kühlung, die erstmals das Potential birgt, mit polyatomaren Molekülen in den Bereich der ultrakalten Temperaturen vorzustoßen.

Dieses Kühlschema bedient sich gezielt der unterschiedlichen Stark-Aufspaltung zweier molekularer Rotationszustände in einem elektrischen Feldgradienten, um die Energie durch eine Zustandsänderung zu reduzieren. Aufgrund der starken Wechselwirkung polarer Moleküle mit einem elektrischen Feld wird dem System dabei in nur einem Kühschritt ein großer Teil der kinetischen Energie entzogen. Der weiterhin für die Kühlung benötigte Spontanzerfall kann, aufgrund der hohen Effizienz des Kühlschemas, mit einem vergleichsweise langsamen molekularen Vibrationsübergang realisiert werden. Da die Methode dabei kaum Anforderungen an die zu kühlenden Moleküle stellt, eignet sie sich für eine Vielzahl von Molekülspesies.

Für die experimentelle Implementierung des Kühlschemas bedarf es in erster Linie einer neuartigen elektrischen Falle, welche den benötigten Feldgradienten erzeugt. Diese Falle ist so konzipiert, dass in einem großen Teil des Fallenzentrums durchstimmbare homogene elektrische Felder vorherrschen, während hohe Randfelder einen sehr guten Einschluss der gespeicherten Moleküle gewährleisten. Eine in dieser Arbeit ebenfalls durchgeführte Fallencharakterisierung zeigt, dass ungekühlte Fluormethan-Moleküle in dieser Falle mit einer Rekordlebensdauer von 10 s gespeichert werden können. Die Aufteilung der Falle in zwei Regionen ermöglichte weiterhin die Kühlung eines gespeicherten Molekül-gases mittels adiabatischer Expansion. Hierbei wurde eine Temperaturreduktion erzielt, die 92 % des theoretisch erreichbaren Maximalwertes beträgt. Die Homogenität der Fallenfelder konnte mit Infrarot-Entvölkerungsspektroskopie verifiziert werden. Die daraus resultierende Möglichkeit, die molekularen Stark-Niveaus gezielt mit elektromagnetischen Feldern zu adressieren, ist entscheidend für die Realisierung der optoelektrischen Kühlung.

Eine weitere nötige Voraussetzung für die Implementierung der optoelektrischen Kühlung war, neben den oben beschriebenen Komponenten, eine gründliche Optimierung und ein theoretisches Verständnis der für die Kühlung verwendeten Parameter. Hierzu wurden einerseits Optimierungsmessungen durchgeführt und andererseits ein Ratenmodell aufgestellt, das die anfängliche Akkumulation der Moleküle in Rotationszuständen mit einer höheren Stark-Aufspaltung beschreibt. Die Kühlung wird anhand mehrerer Messungen belegt, beispielsweise wurde eine Flugzeitmessung durchgeführt, welche belegt, dass die Moleküle um einen Faktor 13.4 von anfänglich 390 mK auf 29 mK gekühlt wurden. Die Phasenraum-dichte wurde dabei um einen Faktor 29 (70, unter Herausrechnung von Fallenverlusten) erhöht. Weiterhin führt die Kühlung zu einer Verlängerung der Fallenlebensdauer um nahezu einen Faktor 3. Die derzeit erreichbaren Minimaltemperaturen ergeben sich nur durch technische Limitierungen. Verbesserungen des experimentellen Aufbaus werden in naher Zukunft die Möglichkeit eröffnen, das ultrakalte Regime zu erschließen.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	v
1 Einleitung	1
1.1 Anwendungen kalter und ultrakalter Moleküle	1
1.2 Aktueller Stand der Kühlmethoden	5
1.2.1 Kühlung diatomarer Moleküle	6
1.2.2 Direkte Methoden zur Kühlung polyatomarer Moleküle	8
1.3 Erschließung ultrakalter Temperaturen mit polyatomaren Molekülen	10
1.4 Der Aufbau dieser Arbeit	11
2 Molekültheorie und Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld	13
2.1 Der molekulare Hamilton-Operator	13
2.2 Molekülrotation und der symmetrische Kreisel	16
2.3 Wechselwirkung mit einem externen elektrischen Feld	20
2.4 Vibrationsanregungen	24
2.5 Verwendete Nomenklatur	28
3 Aufbau und Charakterisierung der elektrischen Falle	31
3.1 Aufbau der elektrischen Falle	32
3.2 Experimenteller Aufbau	35
3.3 Zustandsunabhängige Fallencharakterisierung	38
3.3.1 Speichern von CH ₃ F	38
3.3.2 Expansion des Fallenvolumens: Adiabatische Kühlung	40
3.4 Einkopplung elektromagnetischer Strahlung	43
3.5 Zustandsselektive Fallencharakterisierung: Homogenität der Felder	49
3.5.1 Grundlage der Stark-Entvölkerungsspektroskopie	49
3.5.2 Untersuchung der Fallenfelder mit Entvölkerungsspektroskopie	51
3.6 Zustandsselektive Detektion mit Mikrowellenstrahlung	53
3.6.1 Mikrowellenentvölkerung	53
3.6.2 Zustandsselektive Messung der Lebensdauer	55
3.7 Zusammenfassung	56
4 Optoelektrische Sisyphus-Kühlung	59
4.1 Allgemeines Kühlschema	59
4.2 Experimentelle Realisierung der Sisyphus-Kühlung	62
4.2.1 Detailliertes Niveau-Schema	62

4.2.2	Kühlsequenz und erstes Kühlsignal	65
4.2.3	Zustandsselektives Entladesignal und Verlustprozesse	67
4.2.4	Akkumulation	68
4.3	Optimierung der Kühlsequenz und erste Hinweise auf die Kühlung	70
4.3.1	RF-Filter	71
4.3.2	Optimierung der RF-Leistung der Kühl Schritte	72
4.3.3	Optimierung der MW-Rückpumper	74
4.3.4	Laden und Entladen der Falle	76
4.4	Zustandsbeeinflusste Kühlbeweise	80
4.4.1	RF-Flanke	81
4.4.2	Lebensdauererlängerung durch Kühlung	82
4.4.3	Effekte durch den molekularen Zustand	83
4.5	Flugzeitmessung als zustandsunabhängiger Kühlbeweis	83
4.5.1	Geschwindigkeitsverteilungen gekühlter Moleküle	83
4.5.2	Temperaturreduktion der einzelnen Kühl Schritte	87
4.6	Zusammenfassung	88
5	Ausblick	89
5.1	Zukünftige Erweiterungen der optoelektrischen Kühlung	89
5.1.1	Reduktion von Verlusten	89
5.1.2	Kombination mit interner Zustandskühlung	91
5.2	Möglichkeiten zum Erreichen des quantenentarteten Regimes	94
	Anhänge	97
	A Fluormethan als Testmolekül	97
	B Datenauswertung und Statistik	99
B.1	Fehlerberechnung und Statistik der einzelnen Messungen	99
B.2	Geschwindigkeitsverteilungen	99
B.2.1	Berechnung der mittleren Geschwindigkeit	100
B.2.2	Berechnung der Geschwindigkeitsverteilung	100
	C Detaillierte Berechnung der adiabatischen Expansion	103
	D Quadrupolführung als Molekülquelle	107
D.1	Laden der Falle über eine Quadrupolführung	107
D.2	Entladen des gespeicherten Ensembles	114
	E Ratenmodelle für Mikrowellenentvölkerung (MWD) und Akkumulation	117
E.1	Ratenmodell für MWD	117
E.2	Ratenmodell für Akkumulation	120
	Literaturverzeichnis	125
	Publikationsliste	140
	Danksagung	141

Kapitel 1

Einleitung

In den letzten Jahren hat das junge Forschungsfeld der kalten molekularen Gase einen rasanten Aufschwung erlebt. Dieses wachsende Interesse liegt in den intrinsischen Eigenschaften von Molekülen, insbesondere ihrer komplexen internen Struktur, begründet. Diese Eigenschaften ermöglichen die Realisierung einer Vielzahl von neuartigen Experimenten. Vor allem bei tiefen Temperaturen, wo die verschiedenen Freiheitsgrade der Moleküle präzise kontrolliert werden können, werden neue Effekte erwartet, die von neuartigen Quantenphasen über Quantenchemie bis hin zur Untersuchung fundamentaler Kräfte reichen.

Diese vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von kalten und ultrakalten Molekülen werden im ersten Teil dieses Kapitels vorgestellt. Im zweiten Teil wird anschließend der derzeitige Stand der Erzeugung von kalten molekularen Ensembles beleuchtet. Eine detaillierte Übersicht über die verschiedenen Anwendungen und Kühlmethoden ist in mehreren Übersichtsartikeln und Büchern gegeben, siehe hierzu zum Beispiel [49, 172, 13, 26, 101]. Wie wir sehen werden, ist vor allem die Kühlung von polyatomaren Molekülen, die aus mehr als zwei Atomen bestehen, aufgrund ihrer Komplexität schwer zu realisieren. Dies motiviert die Entwicklung einer neuen Kühlmethode, mit der sich diese Arbeit beschäftigt.

1.1 Anwendungen kalter und ultrakalter Moleküle

Das relativ junge Forschungsfeld der kalten und ultrakalten molekularen Gase ist durch die tiefgreifenden Errungenschaften, welche mit atomaren Quantengasen erzielt wurden, inspiriert¹. Trotz dieser Ähnlichkeit, werden mit kalten und ultrakalten Molekülen eigenständige Ziele verfolgt. Im Gegensatz zu Atomen besitzen Moleküle eine große Vielfalt von zusätzlichen Freiheitsgraden und Eigenschaften. Neben den elektronischen Anregungen (die auch bei Atomen vorhanden sind) verfügen Moleküle über Vibrations- und Rotationsanregungen und können ein permanentes elektrisches Dipolmoment besitzen. Diese Komplexität ermöglicht eine Vielzahl von interessanten Anwendungsmöglichkeiten, von denen einige in diesem Abschnitt aufgeführt werden.

Jedes der im Folgenden aufgeführten Experimente stellt unterschiedliche Anforderungen an

¹Die Bedeutung der Forschung mit atomaren Quantengasen spiegelt sich in der hohen Anzahl von Physik-Nobelpreisen, die in den letzten Jahren in diesem Bereich vergeben wurden, wider [29, 144, 30, 32, 93]. Diese wegweisenden Experimente wurden erst durch den routinierten Einsatz der Laserkühlung ermöglicht [4, 69, 202, 144].

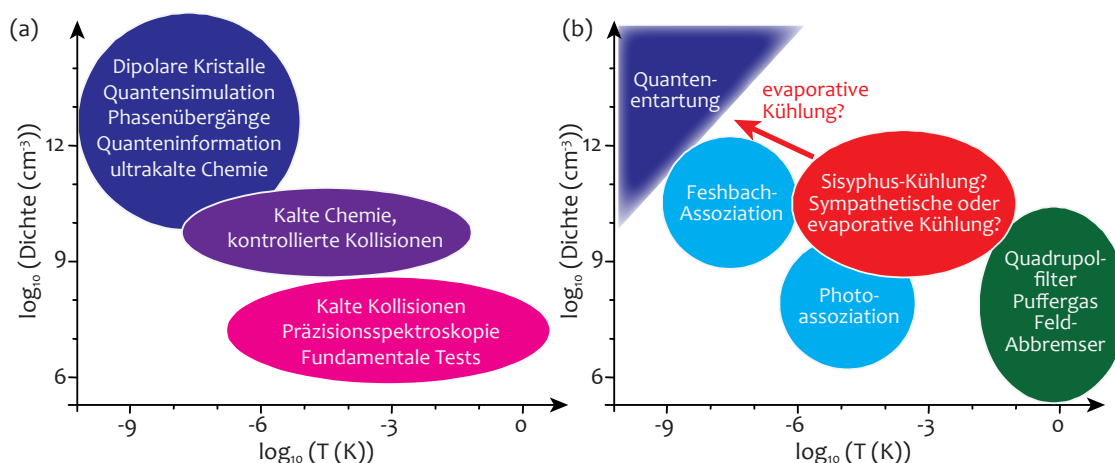


Abbildung 1.1: (a) Übersicht über die Anwendungsgebiete von kalten ($T = 1 \text{ mK} - 1 \text{ K}$) und ultrakalten ($T < 1 \text{ mK}$) Molekülen, sortiert nach der für die experimentelle Umsetzung benötigten Dichte und Temperatur. Besonders für Anwendungen in den Bereichen kalte Chemie und Quantensimulation werden ultrakalte polyatomare Moleküle benötigt. (b) Stand der Technik der Produktion von ultrakalten Molekülen. Indirekte Kühlmethoden, die nur zur Erzeugung von diatomaren Quantengasen genutzt werden können, sind in der Grafik hellblau hinterlegt. Die direkten Kühlmethoden, die zur Kühlung von polyatomaren Molekülen verwendet werden, sind grün markiert. Vor allem der interessante Temperatur- und Dichtebereich (rot hinterlegt) wird von bisherigen Kühlmethoden für polyatomare Moleküle nicht abgedeckt. Grafik nach [26] und [13].

die Dichte und die Temperatur des molekularen Gases (siehe hierzu auch Abb. 1.1(a)). Die Dichte des Gases wird vor allem im Kontext der entarteten Quantengase (Phasenraumdichte $[\text{PRD}] \geq 1$ [117], Dichte $n \gtrsim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ [26]) relevant. Bei der Temperatur des Gases wird zwischen dem kalten ($T = 1 \text{ mK} - 1 \text{ K}$) und ultrakalten ($T \lesssim 1 \text{ mK}$) Regime unterschieden. Die kinetische Energie kalter Moleküle ist bereits so gering, dass sie vergleichbar ist mit der Größe der Aufspaltung der molekularen Zustände in einem externen elektrischen oder magnetischen Feld mit Feldstärken, die typischerweise im Labor erreicht werden können. Dies erlaubt das Speichern der Moleküle in elektrischen oder magnetischen Fallen [108]. Dadurch können die Moleküle von der Umgebung isoliert werden und es werden lange Wechselwirkungszeiten ermöglicht, die beispielsweise für Präzisionsspektroskopie und die Untersuchung fundamentaler Symmetrien und Kräfte benötigt werden. Im kalten Regime sind zudem nur noch wenige interne Freiheitsgrade besetzt und nur einige Partialwellen tragen zur Streufunktion bei. Bei diesen Temperaturen ergibt sich bereits eine Vielzahl von relevanten Anwendungen, vor allem im Bereich kontrollierte Kollisionen und kalte Chemie.

Im ultrakalten Regime wird die Dynamik des Systems durch nur eine einzige Partialwelle beschrieben. Dies ermöglicht Anwendungen in der Quanteninformationstechnologie und die Beobachtung von ultrakalten chemischen Reaktionen. Bei einer weiteren Reduktion der Temperatur, und einer gleichzeitigen Erhöhung der Dichte, wird das entartete Quantenregime erreicht, wo insbesondere bei polaren Molekülen neuartige Vielteilcheneffekte erwartet werden und Quantensimulationen in optischen Gittern realisiert werden können.

Kontrollierte Kollisionen und kalte Chemie

Die Erforschung der quantenmechanischen Aspekte chemischer Reaktionen stellt ein breites Anwendungsspektrum von (ultra)kalten Molekülen dar. Bei tiefen Temperaturen ist die klassische Komponente von chemischen Reaktionen oftmals durch Energiebarrieren unterdrückt und die Dynamik der Prozesse wird durch quantenmechanische Tunneleffekte dominiert. Dies hat zur Folge, dass auch in Systemen mit einer hohen Energiebarriere chemische Reaktionen stattfinden können, die im klassischen Regime verboten wären [10, 51, 100, 13, 52]. In der Nähe der Tunnelbarriere werden zudem schmale Reaktions-Resonanzen erwartet [182, 21], deren experimentelle Untersuchung durch die langen Wechselwirkungszeiten bei tiefen Temperaturen ermöglicht werden. Die Untersuchung der Reaktionsdynamik in kalten Systemen würde dementsprechend einen umfassenden Einblick in die internen molekularen Potentiale und Wechselwirkungen geben. Zudem könnte die Erforschung kalter Reaktionen von polyatomaren Molekülen viel zum Verständnis von chemischen Reaktionen in der Atmosphäre [177, 79] oder interstellaren Wolken [173, 171] beitragen.

Experimentell konnten bereits kalte Kollisionen und chemische Austauschprozesse kontrolliert beobachtet und die Temperaturabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts untersucht werden [62, 122, 162, 201, 96, 94]. Der erste experimentelle Nachweis von Streuresonanzen gelang jedoch erst in 2012 [71]. In diesem Experiment wurde die Penning Ionisation von molekularem Wasserstoff (H_2) mit metastabilem Helium untersucht, $\text{He}^* + \text{H}_2 \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+ + e^-$. Hierzu wurden zwei Überschall-Strahlen (vgl. Abschnitt 1.2.2), welche die Konstituenten enthielten, überlagert und die Reaktionsenergie im bewegten kalten Bezugssystem bis hin zu einer Minimaltemperatur von 10 mK variiert. Die Messung im bewegten Bezugssystem bringt jedoch den Nachteil mit sich, dass die erreichbare Wechselwirkungszeit beschränkt ist. Die Kühlung oder Abbremsung ins Laborsystem ist damit für die Untersuchung von molekularen Reaktionen mit kleinen Wirkungsquerschnitten weiterhin erforderlich.

Ein weiterer Forschungsbereich ergibt sich bei der Verwendung von polaren Molekülen. Die Wechselwirkung mit elektrischen Feldern kann dabei ausgenutzt werden, um die Kollisionsdynamik zu beeinflussen [22, 7, 192, 99, 100]. So konnte beispielsweise mit dem diatomaren Alkalimolekül KRb gezeigt werden, dass die Rate der inelastischen Kollisionen aufgrund der anisotropen Dipol-Dipol-Wechselwirkung stark von der Ausrichtung der Moleküle in einem externen Feld abhängt [135, 140]. In der Zukunft könnte dieser Effekt gezielt eingesetzt werden um inelastische Kollisionen während der sympathetischen oder evaporativen Kühlung zu unterdrücken [192, 64].

Präzisionsspektroskopie und Überprüfung fundamentaler Theorien

Kalte und ultrakalte Moleküle eignen sich aufgrund ihrer vielfältigen Struktur hervorragend für hochpräzise Spektroskopie, die der Überprüfung fundamentaler Theorien und der Untersuchung der zeitlichen Veränderung von physikalischen Konstanten dient [101, Kap. 15,16]. Für diese Experimente bringt die Verwendung kalter polarer Moleküle viele Vorteile mit sich. Zunächst wird auch bei diesen Messungen die hohe Polarisierbarkeit von polaren Molekülen ausgenutzt. Sowohl die langen Wechselwirkungszeiten, die durch das Speichern von kalten Molekülen ermöglicht werden, als auch die Zustandsreinheit und die reduzierte Dopplerverbreiterung tragen zudem dazu bei, dass die Genauigkeit der jeweiligen Messungen drastisch erhöht werden kann. Dadurch kann eine solche Messung auch bei geringen Dichten durchgeführt werden, wodurch wiederum die Kollisionsverbreiterung der Übergangslinien

verringert wird.

Das wohl bekannteste Beispiel für ein solches Experiment ist die Suche nach dem elektrischen Dipolmoment des Elektrons (eEDM, d_e) für die Untersuchung der CPT-Symmetrie². Ein nicht verschwindendes eEDM würde eine Verletzung der P- und T-Symmetrie implizieren [148, 82, 74, 151, 145, 23]. Da die verschiedenen Theorien der Teilchenphysik jeweils unterschiedliche obere Grenzen für das eEDM prognostizieren [74], können aus Messungen des eEDM Rückschlüsse auf die Gültigkeit dieser unterschiedlichen Theorien gezogen werden. Die Messung des eEDM basiert auf der Präzisionsspektroskopie von Zeeman-Zuständen in Atomen oder Molekülen [151, 107]. Dabei fällt die Wahl auf schwere Systeme, in denen die Elektronen stärker gebunden sind. Dies ist darin begründet, dass der Effekt des eEDM in diesen Systemen, im Vergleich zur Spektroskopie von freien Elektronen, durch relativistische Effekte verstärkt wird [159, 31]. Diese Erhöhung des Effekts skaliert mit $\propto \alpha^2 Z^3$, wobei α die Feinstrukturkonstante und Z die Ladungszahl des Kerns ist. Ein extern angelegtes elektrisches Feld führt zudem zu einer Polarisierung der Atome bzw. Moleküle, was zusätzlich zu einer Verstärkung des Feldes, welches das Elektron wahrnimmt, führt [118]. Aufgrund ihres hohen permanenten elektrischen Dipolmoments besitzen polare Moleküle eine hohe elektrische Polarisierbarkeit und eignen sich deshalb hervorragend für die Messung des eEDM [161, 118, 183].

Diese Annahme wurde in 2011 bestätigt, als mit einem kalten ($T \sim 3$ K) Strahl aus diatomaren YbF-Molekülen die bisher genaueste Messung des eEDM ($d_e < 10.5 \times 10^{-28} e \cdot \text{cm}$) durchgeführt wurde [80]. Obwohl diese Obergrenze noch um mehrere Größenordnungen über dem durch das Standardmodell vorhergesagten Wert von $d_e < 10^{-38} e \cdot \text{cm}$ liegt, können mit solchen Messungen bereits einige Supersymmetrie-Theorien, die ein höheres eEDM vorhersagen, ausgeschlossen werden. Eine bessere Kühlung des molekularen Ensembles wird es in der Zukunft ermöglichen, noch genauere Messungen des eEDM vorzunehmen. Weiterhin könnte die Verwendung anderer Molekülspezies, wie beispielsweise HfF⁺-Ionen oder PbO, zu einer Verbesserung der Kohärenzzeiten der gemessenen Zeeman-Präzession oder einer Erhöhung des effektiven elektrischen Feldes im Inneren der Moleküle führen und damit ebenfalls präzisere Messungen erlauben [41, 194, 33, 107].

Quanteninformation

Die Quanteninformationstechnologie stellt eine der Schlüsseltechnologien der Zukunft dar [136]. Ultrakalte polare Moleküle erweisen sich dabei als nützlich, einerseits für die Erweiterung bestehender Systeme [3, 149] und andererseits für die Entwicklung neuartiger Quantencomputer mit polaren Molekülen [40, 184, 206]. Diese Vorschläge berufen sich alle auf die spezifischen Eigenschaften polarer Moleküle, insbesondere die langen Lebensdauern von Rotations- und Vibrationszuständen und die starke langreichweitige Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Damit vereinen polare Moleküle die Vorteile atomarer Systeme (Skalierbarkeit) mit denen von gespeicherten Ionen (präzise Kontrolle mit elektrischen Feldern) und erfüllen somit wichtige Kriterien für die Realisierung eines Quantencomputers [47].

Ein vielversprechender Vorschlag beschäftigt sich mit der Verwendung polarer Moleküle als Quantenspeicher in hybriden Quanteninformationssystemen [3, 149]. In diesen Veröffentlichungen wird die Möglichkeit untersucht, polare Moleküle an quasi-eindimensionale

²C: Ladungskonjugation (engl. charge), P: Paritätstransformation (parity), T: Zeitumkehr (time).

supraleitende Nanoresonatoren [20] zu koppeln. Hierbei könnten die langlebigen Rotationszustände der Moleküle beispielsweise als Quantenspeicher verwendet werden, während die schnellen Rechenoperationen mit einer Cooper-Paar-Box durchgeführt werden, die ebenfalls an den Resonator gekoppelt ist. Weiterhin können die höher-energetischen Anregungen des Moleküls für die Realisierung eines Ausleseverfahrens für supraleitende Qubits ausgenutzt werden. Durch die Verwendung eines hybriden Systems können somit die Vorteile polarer Moleküle mit denen der Schaltkreis-Quantenelektrodynamik [20] vereint werden. Zusätzlich ergibt sich die Möglichkeit, die starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem Molekül und dem Resonator für die weitere Kühlung der Moleküle auszunutzen [197].

Quantenvielteilchenphysik

Eine weitere interessante Anwendung von ultrakalten polaren Molekülen ist die Quantensimulation [57] und die Untersuchung neuer quantenmechanischer Phasen [101, Kap. 12]. Hierfür ist vor allem die langreichweitige anisotrope Dipol-Dipol-Wechselwirkung der polaren Moleküle interessant. So werden für polare Bosonen neuartige Phasen bei ultrakalten Temperaturen vorhergesagt [160, 63]. Insbesondere der Einschluss in ein optisches Gitter könnte hierbei einen tiefen Einblick in den Übergang von der superfluiden in die kristalline Phase und Dreikörper-Wechselwirkungen geben [24, 120]. Zudem wären diese Systeme interessant für die Quantensimulation von Festkörpersystemen, insbesondere dem Spin-Gitter-Modell [119]. Die erste experimentelle Realisierung eines solchen Modells erfolgte erst vor kurzem mit einem ultrakalten Gas aus KRb Dimeren in einem optischen Gitter [205]. In diesem Experiment war es bereits möglich, dipolare Wechselwirkungs-Effekte in einem dreidimensionalen Spin-Gitter-Modell zu beobachten. Eine Erhöhung der Gitterfüllung könnte in der Zukunft die Beobachtung neuer Quantenphasen, wie Quantenmagnetismus und exotische Superfluidität, ermöglichen [205].

Die eben aufgeführten Anwendungen benötigen zunächst nur diatomare polare Moleküle. Die Verwendung von polyatomaren Molekülen bringt jedoch den Vorteil mit sich, dass viel geringere elektrische Feldstärken benötigt werden, um dieselbe Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu erzielen. Weiterhin ist die Simulation von Quantenmagneten mit Dimeren nicht möglich. Für diese Anwendung werden symmetrische Kreiselmoleküle in einem externen elektrischen Feld benötigt, da nur diese aufgrund ihres permanenten elektrischen Dipolmoments die erforderliche Korrespondenz zu magnetischen Dipolen in einem externen magnetischen Feld aufweisen [195]. Die Verwendung von polyatomaren Molekülen für die Simulation der Quantenmagnete bietet sich weiterhin aufgrund der hohen erzielbaren Wechselwirkungsstärke (im Vergleich zu magnetischen Atomen) an. So liegt die mit dem symmetrischen Kreiselmolekül CH_3F erreichbare Dipol-Dipol-Wechselwirkungsstärke um einen Faktor ~ 620 höher als bei dem magnetischen Atom Cr [195].

1.2 Aktueller Stand der Kühlmethoden

Wie wir im letzten Abschnitt gesehen haben, eröffnen ultrakalte Moleküle wegen ihrer komplexen internen Struktur viele neue Möglichkeiten. Doch dieser Segen von Molekülen ist gleichzeitig auch ihr Fluch: wegen ihrer Komplexität ist die Kühlung schwer zu realisieren. Vor allem eine generelle Ausweitung der Dopplerkühlung auf Moleküle ist nicht möglich, da im Allgemeinen kein geschlossener Anregungszyklus definiert werden kann. Innerhalb der letzten

Jahre wurde jedoch eine Reihe von neuartigen Methoden für die Produktion von kalten Molekülgasen entwickelt [49, 13, 134, 26, 101], die in diesem Abschnitt kurz dargestellt werden. Dabei muss zwischen der „echten“ Kühlung einerseits und Filtern bzw. Abbremsen andererseits unterschieden werden. Nur bei der ersten Methode wird die Phasenraumdicke des Gases erhöht. Dies wird dadurch realisiert, dass den zu kühlenden Teilchen unabhängig von ihrer anfänglichen Geschwindigkeit Energie entzogen wird [117]. Beim Filtern und Abbremsen bleibt die Phasenraumdicke erhalten, jedoch können diese Methoden mit echten Kühlmethode, wie beispielsweise Puffergaskühlung oder Überschallstrahl-Expansion, kombiniert werden. Auf diesen Unterschied wird bei den hiervon betroffenen Produktionsmethoden nochmals gesondert eingegangen.

Im Folgenden unterscheiden wir zwischen Kühlmethode für diatomare Moleküle und solchen für polyatomare Moleküle. Diese Trennung ist einerseits durch die unterschiedlichen Anwendungsbereiche dieser Molekülsorten motiviert und andererseits durch die spezifischen Anforderungen an die Kühlmethode. Eine Übersicht über die verschiedenen Kühlmethode und die bisher erreichten Phasenraumdichten ist in Abb. 1.1(b) gegeben.

1.2.1 Kühlung diatomarer Moleküle

Für die Erzeugung von (ultra)kalten diatomaren Molekülen existieren eine Reihe von vielversprechenden Kühlmethode [101]. Dabei wird zwischen indirekten Methoden, bei denen die Moleküle aus zuvor gekühlten Alkali-Atomen gebildet werden, und direkten Methoden, die mit warmen Molekülen starten, unterschieden. Mit den indirekten Methoden ist es zwar gelungen, mit homonuklearen Molekülen in das entartete Quanten-Regime vorzudringen [66, 86, 204]. Es kann jedoch nur eine geringe Anzahl diatomarer Molekülspezies gebildet werden, da die Dimere nur aus Konstituenten bestehen, deren Laserkühlung möglich ist. Die direkten Methoden sind allgemeiner anwendbar und können auch für die Erzeugung kalter polyatomarer Moleküle eingesetzt werden. Diese finden vor allem Anwendung in der Untersuchung von kalten chemischen Reaktionen. Die mit diesen Techniken erreichbaren minimalen Temperaturen liegen jedoch wesentlich höher als die der indirekten Kühlverfahren (vgl. Abb. 1.1(b)). In diesem Abschnitt liegt der Fokus zunächst auf indirekten und speziellen direkten Kühlverfahren, die sich nur für die Kühlung von Dimeren eignen. Die direkte Kühlung von polyatomaren Molekülen wird im nachfolgenden Abschnitt behandelt.

Indirekte Methoden: Molekül-Assoziation aus ultrakalten Atomen

Die Verbindung von ultrakalten Atomen zu Molekülen erfolgt entweder über Feshbach- oder Photoassoziation [134]. Bei der Feshbach-Assoziation wird der ungebundene Zustand der beiden Atome (sog. offener Kanal) an einen gebundenen Molekülzustand (geschlossener Kanal) gekoppelt [101, Kap. 9]. Dabei bedient man sich der unterschiedlichen Zeeman-Aufspaltung von zwei Hyperfeinniveaus in einem von Außen angelegten magnetischen Feld. Bei der richtigen Wahl der magnetischen Feldstärke bildet sich ein diatomares Molekül, das sich in einem hochangeregten Vibrationszustand befindet, und damit schwach gebunden ist (sog. Feshbach-Molekül) [54, 85, 86, 139, 133, 134]. Da dieser Prozess adiabatisch abläuft, besitzen die Moleküle anschließend etwa die halbe Dichte und die gleiche Temperatur wie die ursprünglichen Atome. Nach der Bildung des Moleküls kann es mit einem adiabatischen Besetzungstransfer (sog. STIRAP-Prozess [15, 168]) in einen niedrigeren internen Zustand

übergeführt werden. Mit dieser Methode konnten sowohl homonukleare [105, 36, 37] als auch heteronukleare, und damit polare, Moleküle [39, 133, 211, 134] im Grundzustand gebildet werden. Das in [133, 134] beschriebene Experiment mit KRb soll hier besonders hervorgehoben werden, da es damit erstmals gelungen ist, ein dipolares Gas nahe dem quantenentarteten Regime zu produzieren. Dabei wurde eine Temperatur von $T = 350$ nK und eine Dichte von $n = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ erzielt. Dies entspricht einer Phasenraumdichte von 0.02. Neben der Feshbach-Assoziation stellt die Photoassoziation [101, Kap. 5] die derzeit einzige Möglichkeit dar, ultrakalte Molekülensembles zu erzeugen. Bei dieser Technik erfolgt die Molekülproduktion über eine optische Anregung aus einem elektronischen Zustand, wodurch zwei ungebundenen Atome in einen gebundenen Molekülzustand übergeführt werden. Bereits in den 1990er-Jahren existierten eine große Zahl von Experimenten zur homonuklearen Photoassoziation [109, 123, 1, 9]. Doch auch die heteronukleare Photoassoziation konnte für mehrere Molekülspezies erfolgreich demonstriert werden. Als Beispiele seien hier die Molekülsorten RbCs [92, 156], KRb [198], NaCs [67] und LiCs [98] aufgeführt. Die mit der Photoassoziation erreichbaren Phasenraumdichten sind im Gegensatz zur Feshbach-Assoziation wesentlich geringer (PRD 10^{-14} , $T = 100 \mu\text{K}$, $n = 10^4 \text{ cm}^{-3}$ mit RbCs [156, 134]). Die Photoassoziation hat jedoch den Vorteil, dass die Moleküle selektiv auch in tiefer gebundenen Zuständen erzeugt werden können und damit der komplizierte Zustandstransfer entfällt [8, 181].

Direkte Methoden zur Kühlung diatomarer Moleküle

Im Gegensatz zu den indirekten Methoden sind die direkten Methoden meist allgemein einsetzbar, nicht nur zur Erzeugung von kalten diatomaren Molekülen, sondern auch für die Kühlung von polyatomaren Molekülen. Es existieren jedoch direkte Kühlverfahren, deren Leistungsfähigkeit bisher nur mit einigen speziellen Dimeren demonstriert werden konnte. Diese sind die evaporative Kühlung von OH-Radikalen [179] und die Laserkühlung von SrF [180, 169]. Bei der erstgenannten Methode erfolgte die Kühlung in einer magnetischen Falle, die mit auf 51 mK vorgekühlten Molekülen (siehe nachfolgender Abschnitt 1.2.2) geladen wurde. Die erzielte Endtemperatur von 5.1 mK ist nicht durch physikalische Gründe, sondern durch die verwendete Messmethode nach unten beschränkt. Auch bei dieser Kühlmethode ist jedoch eine Verallgemeinerung auf polyatomare Molekülsorten nur bedingt möglich, da insbesondere die derzeit erreichbaren Dichten und Anfangstemperaturen nicht ausreichend für eine effiziente evaporative Kühlung sind. Bei niedrigeren Temperaturen könnte die elastische Kollisionsrate mit externen Feldern erhöht werden [26] (siehe Abschnitt 1.1).

Mit der bereits erwähnten Laserkühlung von SrF [169] konnte eine ähnlich hohe Temperaturreduktion erreicht werden. Diese Methode nutzt die spezifische Energieniveau-Struktur des SrF-Moleküls aus, um dessen Kühlung mit einem Dopplerkühlverfahren zu realisieren. Damit wurde die transversale Bewegungsrichtung eines Molekülstrahls, der zuvor mit einer Puffergaszelle (siehe nachfolgender Abschnitt 1.2.2) auf 50 mK vorgekühlt wurde, auf 5 mK reduziert. In Verbindung mit longitudinaler Kühlung [11] schafft diese Methode die Voraussetzung für das Laden in eine magneto-optische Falle, wo eine weitere Temperaturreduktion realisiert werden könnte. Eine Verallgemeinerung dieser Laserkühlung auf andere Molekülsorten, insbesondere polyatomare Moleküle, ist jedoch nicht möglich, da aufgrund deren deutlich höherer Komplexität kein geschlossener elektronischer Anregungszyklus gefunden werden kann. Wie wir in dieser Arbeit zeigen werden kann dieses Problem durch die Verwendung

von Vibrations- und Rotationsübergänge, bei denen strengere Auswahlregeln existieren, in Verbindung mit äußeren Feldern umgangen werden.

1.2.2 Direkte Methoden zur Kühlung polyatomarer Moleküle

Neben den oben beschriebenen Kühlverfahren für die Erzeugung von kalten diatomaren Molekülen existieren eine Reihe von direkten Methoden für die Kühlung von polyatomaren Molekülen. Da die Niveaustuktur dieser Moleküle im Vergleich zu Dimeren um ein Vielfaches komplexer ist, ist eine Reduktion der Temperatur mithilfe der Streuung von Photonen schwer zu realisieren. Deshalb wird für die Produktion von kalten polyatomaren Molekülen meist die starke Wechselwirkung polarer Moleküle mit externen elektrischen und magnetischen Feldern ausgenutzt, entweder zur Stark- bzw. Zeeman-Abbremsung oder zur elektrischen Geschwindigkeitsfilterung. Eine Ausnahme hierzu bildet die Puffergaskühlung, die sich allein auf Kollisionen der zu kühlenden Teilchen mit kryogenen Helium- oder Neonatomen beruft. Die prinzipielle Funktionsweise und die Vor- und Nachteile dieser drei Methoden werden im Folgenden gesondert betrachtet.

Puffergaskühlung

Die Puffergaskühlung ist unter den in dieser Arbeit vorgestellten Kühlmethoden die wohl am breitesten anwendbare, da sie unabhängig von spezifischen Eigenschaften der Teilchen, wie der Wechselwirkung mit externen Feldern oder der internen Niveaustuktur, kühlt. Sie kann dementsprechend sowohl für die Kühlung von Atomen, als auch von Molekülen eingesetzt werden. So wurde beispielsweise das erste kalte Molekülgas mit der Puffergaskühlung realisiert [50, 200]. Die Puffergaskühlung ist eine sympathetische Kühlung und beruht auf einem relativ simplen Prinzip: das zu kühlende Gas wird in eine kryogene Zelle eingebracht und dort mit einem kalten Helium- oder Neongas gemischt. Durch Stöße mit dem kryogenen Gas werden anschließend sowohl die internen als auch die externen Freiheitsgrade der Teilchen gekühlt [55, 49, 115, 83]. Die allgemeine Einsetzbarkeit dieser Technik bringt jedoch den Nachteil mit sich, dass die erreichbaren Endtemperaturen relativ hoch sind. Typischerweise können Kryostaten bis zu einer Temperatur von 500 mK–4 K [83] kühlen, und sind damit noch weit entfernt vom ultrakalten Regime.

Die Puffergaskühlung kann jedoch als Vorkühlung für andere Kühlmethoden verwendet werden. So wurde beispielsweise die zuvor diskutierte Laserkühlung von SrF [169] an einem Puffergas-gekühlten Strahl durchgeführt. Bei diesem Experiment wurde die Puffergaszelle im sogenannten hydrodynamischen Regime [141] betrieben, das zu einem höheren Molekülfluss aus der Zelle führt (siehe hierzu auch den Ausblick, Kapitel 5). Weiterhin können Moleküle, die mit dieser Methode vorgekühlt wurden, zum Laden einer Falle [50, 200, 81] oder für Kollisionsexperimente [163] verwendet werden. Diese Experimente profitieren von der Zustandsreinheit des Puffergas-gekühlten Gases und den hohen erzielbaren Dichten ($\sim 10^8 - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, je nach erzielter Endtemperatur [50, 83]).

Stark- und Zeeman-Abbremsen

Die Methoden der Stark- bzw. Zeeman-Abbremsung starten mit einem gepulsten Überschallstrahl. Dieser Strahl wird durch die freie Expansion eines Gasgemisches (Molekülgas und Trägergas) durch eine Düse in eine Vakuumkammer erzeugt [142]. Während der Expansion

erfahren die Moleküle dabei eine hohe Anzahl von Stößen, die zu einer internen Kühlung führen. Im Schwerpunktssystem zeigen die Moleküle also eine schmale Geschwindigkeitsverteilung und sind auch intern kalt ($\sim 1 - 10$ K). Aufgrund der Energieerhaltung wird die Schwerpunktsgeschwindigkeit der Teilchen aber zu Überschall-Geschwindigkeiten verschoben. Um die kalte Temperatur des Überschallstrahls im Laborsystem (für beispielsweise das Speichern in Fallen) nutzbar zu machen, muss der Strahl abgebremst werden. Dies geschieht mit elektrischen (Stark-Abbremsen) bzw. magnetischen Feldern (Zeeman-Abbremsen) [189]. Diese beiden Techniken funktionieren nach demselben Prinzip: durch die Wechselwirkung mit einem inhomogenen elektrischen oder magnetischen Feld wird ein Teil des Strahls abgebremst. Der hierfür nötige Potentialberg wird erzeugt indem die Felder einer großen Zahl aufeinanderfolgender Elektroden oder Magnete schnell geschaltet werden. Die Wahl des Abbremsers richtet sich nach der Molekülspezies. Für neutrale polare Moleküle eignet sich die Stark-Abbremsung, für paramagnetische Moleküle und Atome wird ein Zeeman-Abbremsen verwendet. Mit dieser Methode konnten verschiedene Molekül- und Atomspezies bis hin zum Stillstand abgebremst werden. Als repräsentative Beispiele seien hier die Moleküle und Atome ND_3 [18], OH [190], H [76] O_2 [131] und ^{13}CO [116], genannt. Die erzeugten kalten Moleküle können anschließend in Fallen [19, 77] oder einem Speicherring [34] gespeichert werden und dort beispielsweise mit der im obigen Abschnitt besprochenen evaporativen Kühlung weiter gekühlt werden [179] oder für andere Experimente, wie die Lebensdauer-Messung von metastabilen Zuständen [61], verwendet werden.

Die Vorteile der Abbremsen sind ihre breite Einsetzbarkeit (auch für hochfeldsuchende Moleküle [196]) und die Möglichkeit, die Endgeschwindigkeit der Moleküle über einen großen Bereich einstellen zu können [26]. Diese Eigenschaften machen sie vor allem für Kollisionsexperimente [62, 71, 94] interessant. Die erzielte Schwerpunkttemperatur des Gases ist jedoch durch die adiabatische Expansion vorgegeben. Die Abbremsung selbst erhält die Phasenraumdicke des Gases. Damit ist die Methode zur Erzeugung ultrakalter Gase ungeeignet. Dementsprechend müssen weitere Kühlmethoden an die Abbremsen anschließen. Eine weitere Kühlung der Moleküle wird jedoch durch die geringen Molekülzahlen erschwert, die nach der Abbremsung für weitere Experimente zur Verfügung stehen (etwa $10^4 - 10^6$ Moleküle pro Puls bei einer Dichte von $10^5 - 10^7 \text{ cm}^{-3}$, abhängig von der Endgeschwindigkeit und Molekülsorte [26]). Diese Limitierung ist dadurch bedingt, dass die Abbremsen nur im gepulsten Modus betrieben werden können.

Geschwindigkeitsfilterung

Die Geschwindigkeitsfilterung beruht auf einer relativ einfachen Überlegung: die Maxwell-Boltzmann-Verteilung eines thermischen Gases beinhaltet bereits einen (geringen) Anteil kalter Teilchen. Um diese für Experimente zugänglich zu machen, müssen sie von dem höherenergetischen Teil des Gases isoliert werden. Dies geschieht in den meisten Experimenten mit einer elektrischen Quadrupolführung, mit welcher die kalten Moleküle eines thermischen Gases geführt³ werden können, während der heiße Anteil entfernt wird. Die maximale Temperatur der Moleküle ist dabei durch das elektrische Quadrupolfeld vorgegeben (eine detaillierte Beschreibung des Prozesses ist in Anhang D zu finden). Die Geschwindigkeitsfil-

³Experimentell werden meist statische elektrische Felder verwendet, weshalb nur niedrigfeldsuchende Moleküle (vgl. Abschnitt 2.3) geführt werden können. Die Verwendung von Wechselfeldern ermöglicht das Führen von hochfeldsuchenden Molekülen [90, 196].

terung stellt damit keine tatsächliche Kühlmethode dar, da die Geschwindigkeitsverteilung nicht verändert, sondern nur durch die Quadrupolführung abgeschnitten wird. Diese Technik birgt jedoch viele Vorteile, wie beispielsweise deren einfache technische Implementierung, die relativ hohen erreichbaren Dichten, die Verwendung als kontinuierliche Quelle für das Laden von Fallen [153, 56] und die breite Einsetzbarkeit für eine Vielzahl von Molekülspezies.

Die elektrische Geschwindigkeitsfilterung wurde ursprünglich in der Rempe-Gruppe entwickelt⁴ und mit den Molekülen Formaldehyd (H_2CO) und deuteriertem Ammoniak (ND_3) erstmals experimentell demonstriert [150, 89]. Bei diesen ersten Experimenten konnten Moleküldichten von bis zu 10^9 cm^{-3} und Maximalgeschwindigkeiten von 50 m/s bei einem elektrischen Feld von 100 kV/cm erreicht werden. In Verbindung mit einer kryogenen Puffergaskühlung [188, 175] konnte zudem ein zustandsreines kaltes Molekülgas produziert werden. Die Zustandsreinheit wurde dabei mit Entvölkerungsspektroskopie in der Quadrupolführung überprüft [126, 188]. Die Idee der Geschwindigkeitsfilterung, auch unter der Verwendung eines Hexapols [17] anstelle eines Quadrupols, wurde von mehreren Gruppen aufgenommen und mitunter für Kollisionsexperimente eingesetzt [201, 12, 196, 163]. Auch in dieser Arbeit wird die Quadrupolführung als Molekülquelle genutzt, da sie sich hervorragend für das Laden der verwendeten elektrischen Falle [56] eignet.

1.3 Erschließung ultrakalter Temperaturen mit polyatomaren Molekülen

Die Methoden, die derzeit für die Produktion kalter polyatomarer Moleküle zur Verfügung stehen, erschließen nur den Temperaturbereich von etwa 10 mK bis 1 K (vgl. Abb. 1.1(b)). Vor allem der Bereich ultrakalter Temperaturen und hoher Dichten, der für viele Anwendungen polyatomarer Moleküle interessant ist (Abb. 1.1(a)) wird nicht abgedeckt. Deshalb werden neue Techniken benötigt, mit denen auch polyatomare Moleküle zu ultrakalten Temperaturen gekühlt werden können.

Für das Erreichen dieses ambitionierten Ziels existieren einige Vorschläge, von denen jedoch bisher keiner mit polyatomaren Molekülen experimentell realisiert werden konnte. Eine Richtung, die von vielen Gruppen verfolgt wird, ist die Resonator-Kühlung [78, 193, 48, 3, 124, 110, 197], die bereits mit atomaren Systemen experimentell realisiert werden konnte [138]. Bei dieser Kühlmethode wird die Spontanzerfallsrate eines molekularen Übergangs durch die Wechselwirkung mit den Moden eines optischen Resonators verstärkt, wodurch die Laserkühlung von polyatomaren Molekülen ermöglicht werden könnte. Bislang konnte die Resonator-Kühlung jedoch für Moleküle nicht experimentell umgesetzt werden, obwohl mehrere Versuche diesbezüglich unternommen wurden [129, 158]

Ein weiterer Vorschlag für die Kühlung zu ultrakalten Temperaturen ist die sympathetische Kühlung mit ultrakalten Atomen [106]. Doch auch die Realisierung dieser Kühlmethode gestaltet sich als schwierig, insbesondere erschweren die derzeit erreichbaren Temperaturen die Überlagerung der atomaren und molekularen Spezies in einer Falle. Hierbei kommt es noch zu starken Verlusten durch inelastische Kollisionen.

Die alternativen Ansätze zur Resonator-Kühlung und sympathetischen Kühlung berufen sich wieder auf die starke Wechselwirkung polarer Moleküle mit elektrischen bzw. magnetischen

⁴Hier sollte erwähnt werden, dass es bereits zuvor erste Arbeiten zur Zustandssektion mit einem Hexapolfilter gab, die jedoch noch nicht die Idee der Geschwindigkeitsfilterung beinhalteten [59, 68].

Feldern. Bei diesen Kühltaschemata werden die Moleküle in eine geeignete Potentiallandschaft eingebracht, die so kreiert wurde, dass dem System durch die Änderung des internen molekularen Zustands mit elektromagnetischer Strahlung eine große Menge kinetischer Energie entzogen wird. Die Irreversibilität dieses Prozesses wird durch einen daran anschließenden Spontanzerfall gewährleistet. Eine solche Kühlmethode ist die Einzelphotonenkühlung [130], bei welcher annähernd die komplette kinetische Energie der Teilchen in einem Spontanzerfall entfernt werden kann. Dies wird realisiert, indem mit externen Feldern ein zustandsabhängiger Potentialberg für die Teilchen kreiert wird und der interne Zustand am klassischen Umkehrpunkt umgepumpt wird. Durch diesen Zustandstransfer ändert sich das zuvor steil ansteigende Potential in ein anschließend flaches Potential, was (in Verbindung mit einem Spontanzerfall) zur Kühlung führt. Diese Methode könnte zudem für das Umladen zwischen zwei verschiedenen Fallen ausgenutzt werden [167]. Obwohl die Einzelphotonenkühlung bereits für Rb-Atome demonstriert werden konnte [147], konnte sie bislang nicht mit Molekülen implementiert werden.

Ein weiteres Schema, das in die eben genannte Kategorie fällt, ist die optoelektrische Kühlung [210, 209]. Dieses Sisyphus-Kühltaschemata wird erneut in einer speziellen Potentiallandschaft durchgeführt, welche durch eine neuartige elektrische Falle [56] zur Verfügung gestellt wird. Wie für eine Sisyphus-Kühlung üblich, wird der Kühlprozess so konzipiert, dass das Molekül einen steileren Potentialberg erklimmen muss, als es anschließend wieder hinab läuft. Die unterschiedliche Steigung der Potentialberge wird durch verschiedene molekulare Rotationszustände, die unterschiedlich stark mit dem elektrischen Feld wechselwirken, generiert. Im Gegensatz zur Einzelphotonenkühlung beruht dieses Sisyphus-Verfahren auf der Verwendung eines geschlossenen Vibrationsübergangs im Infrarot-Bereich⁵, wodurch die kinetische Energie der Moleküle nicht in nur einem Schritt entzogen werden muss, sondern eine Wiederholung des Kühlzyklus möglich ist. Dies ermöglicht die Kühlung polyatomarer Moleküle zu ultrakalten Temperaturen.

1.4 Der Aufbau dieser Arbeit

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der experimentellen Implementierung der optoelektrischen Kühlung, sowie der hierfür benötigten Manipulation von Molekülen mit elektrischen und elektromagnetischen Feldern. Dafür wird in Kapitel 2 zunächst die molekulare Quantenmechanik rekapituliert und die Wechselwirkung von Molekülen mit elektrischen Feldern diskutiert. Der Fokus liegt hierbei auf symmetrischen Kreiselmolekülen, da das bei allen Messungen verwendete Testmolekül Fluormethan (CH_3F , siehe auch Anhang A) dieser Molekülspezies angehört.

Für die Implementierung der optoelektrischen Kühlung wird eine spezielle elektrische Falle benötigt, deren Aufbau und Integration in das Gesamtexperiment im dritten Kapitel vorgestellt wird. Die für die Kühlung wesentlichen Eigenschaften dieser Falle sind ihre lange Lebensdauer und die Existenz von homogenen elektrischen Feldern im Zentrum der Falle. Dies gewährleistet lange Wechselwirkungszeiten und die individuelle Adressierbarkeit molekularer Zustände im Inneren der Falle. Für die Überprüfung der benötigten Eigenschaften wurde

⁵Obwohl es möglich ist bei Vibrationsanregungen einen geschlossenen Anregungszyklus zu definieren, kann ein solcher Übergang nicht für die Laserkühlung verwendet werden. Dies liegt einerseits an der langsamen Spontanzerfallsrate von molekularen Vibrationsübergängen und andererseits an dem geringen Impulsübertrag der für diese Übergänge typischen Infrarotphotonen. Siehe hierzu auch Abschnitt 2.4 und 4.1.

eine ausführliche Fallencharakterisierung durchgeführt, die ebenfalls in Kapitel 3 behandelt wird.

Die optoelektrische Kühlung und deren experimentelle Realisierung wird detailliert in Kapitel 4 beschrieben. Ausgehend von einer allgemeinen Erklärung des Kühlschemas wird das detaillierte Niveauschema für Fluormethan und die verwendete experimentelle Sequenz vorgestellt. Nach der Diskussion der verschiedenen benötigten Optimierungsmessungen werden am Ende des Kapitels mehrere Messungen präsentiert, welche die Kühlung belegen. Dabei wird zusätzlich die Methode, welche die experimentelle Bestimmung der Temperatur des molekularen Ensembles erlaubt, erklärt.

Die erzielten Ergebnisse ermöglichen eine Vielzahl von neuartigen Experimenten. Diese werden im fünften Kapitel erläutert. Weiterhin wird ein Ausblick auf geplante zukünftige Messungen und Ideen gegeben, mit denen ein entartetes Quantengas aus polyatomaren Molekülen produziert werden könnte.

Kapitel 2

Molekültheorie und Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld

Die quantenmechanische Beschreibung von Molekülen ist aufgrund ihrer komplexen internen Struktur viel vielschichtiger als die Beschreibung von Atomen. In diesem Kapitel sollen deshalb einige Aspekte der Molekültheorie wiederholt werden, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit benötigt werden. Das Kapitel soll als Überblick über die Eigenschaften der verwendeten Moleküle dienen. Der Fokus liegt auf Kreiselmolekülen, die für die optoelektrische Kühlung prädestiniert sind. Dies liegt in ihrer Struktursymmetrie begründet, die dazu führt, dass Kreiselmoleküle eine einfache Energielevel-Struktur aufweisen. Zusätzlich besitzen sie oftmals ein hohes, permanentes elektrisches Dipolmoment, das für das Speichern in elektrischen Feldern nötig ist. Für eine vollständige Beschreibung der molekularen Quantenmechanik wird auf die umfangreiche Literatur verwiesen, siehe z.B. [5, 16, 25, 43, 72, 103, 187].

Das Kapitel ist wie folgt strukturiert. In Abschnitt 2.1 wird zunächst der molekulare Hamiltonoperator eingeführt. Dieser wird, mit der Born-Oppenheimer-Näherung und den Eckart-Bedingungen, in einen elektronischen, einen Vibrations- und einen Rotations-Anteil zerlegt. Die Rotationsbewegung wird in Abschnitt 2.2 besprochen. Als Lösungen des Hamilton-Operators der Rotation ergeben sich die Eigenwerte des starren Rotators. In Abschnitt 2.3 wird die Aufspaltung der Rotations-Energie-Niveaus in einem externen elektrischen Feld betrachtet. Die molekularen Vibrationsschwingungen werden in Abschnitt 2.4 behandelt. Nach einer kurzen Einführung werden vornehmlich die Vibrations-Auswahlregeln und die Normalschwingungen des Moleküls CH_3F untersucht. Am Ende des Kapitels wird in Abschnitt 2.5 eine einheitliche Zustandsnomenklatur für den weiteren Verlauf dieser Arbeit definiert.

2.1 Der molekulare Hamilton-Operator

Im Gegensatz zu Atomen ist die interne Struktur von Molekülen nicht nur durch die Bewegung der Elektronen vorgegeben, sondern auch durch die Relativbewegung der Kerne zueinander. Diese Vibrationen und Rotationen führen zu zusätzlichen internen Freiheitsgraden. Für die theoretische Beschreibung eines Moleküls muss deshalb neben der kinetischen Energie der einzelnen Elektronen (T_e) und Nukleonen (T_N), auch deren jeweiliges Coulomb-Potential berücksichtigt werden. Letzteres ergibt drei Beiträge zur potentiellen Energie: die Coulomb-

Abstoßung der Elektronen (V_{ee}) bzw. Nukleonen (V_{NN}) untereinander und die Coulomb-Anziehung zwischen den Elektronen und Nukleonen (V_{eN}). Der allgemeine Hamiltonoperator für ein Molekül oder einen Festkörper mit N Atomkernen und n Elektronen ist somit [43]:

$$\mathcal{H}_{\text{mol}} = \underbrace{\sum_{k \leq N} \frac{-\hbar^2}{2M_k} \nabla_{\mathbf{R}_k}^2}_{T_N} + \underbrace{\sum_{i \leq n} \frac{-\hbar^2}{2m_{e,i}} \nabla_{\mathbf{r}_i^e}^2}_{T_e} + \underbrace{\sum_{k,l \leq N} \frac{e^2 Z_k Z_l}{R_{kl}}}_{V_{NN}} + \underbrace{\sum_{i,j \leq n} \frac{e^2}{r_{ij}^e}}_{V_{ee}} + \underbrace{\sum_{i,k \leq n,N} \frac{e^2 Z_k}{|\mathbf{r}_i^e - \mathbf{R}_k|}}_{V_{eN}}. \quad (2.1)$$

Hierbei wurde die Abkürzung $r_{\alpha,\beta} = |\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta|$, etc. benutzt.

Born-Oppenheimer-Näherung

Die aus dem molekularen Hamiltonoperator (2.1) resultierende Schrödingergleichung ist nicht exakt lösbar, weshalb die Born-Oppenheimer-Näherung benutzt wird um das System zu vereinfachen. Hierbei wird ausgenutzt dass die schweren Kerne sich wesentlich langsamer bewegen als die leichten Elektronen, weshalb man davon ausgehen kann, dass sich die Elektronenverteilung praktisch instantan auf die jeweilige Kernkonfiguration einstellt. Da die Elektronen also zu jedem Zeitpunkt eine fixe Kernkonfiguration wahrnehmen, kann ein Hamiltonoperator aufgestellt werden, der nur von den elektronischen Freiheitsgraden abhängt. In diesen elektronischen Hamiltonoperator fließt die Gesamtheit der Kernkoordinaten, $\underline{\mathbf{R}} = \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$, dabei nur als Parameter ein:

$$\mathcal{H}_{\text{el}} = T_e + V_{ee} + V_{NN}(\underline{\mathbf{R}}) + V_{eN}(\underline{\mathbf{R}}). \quad (2.2)$$

Die elektronische Schrödingergleichung kann nun für beliebige Kernkonfigurationen gelöst werden. Dies erfolgt mittels weiterer geeigneter Näherungsmethoden [5, 43], wie z. B. dem *Morse-Potential* oder der *LCAO-Methode*, oder rein numerisch. Für eine weitere Behandlung der Lösung des elektronischen Hamiltonoperators wird jedoch auf die Literatur verwiesen [5, 43, 103].

Sobald die Energieeigenwerte E_{el} bestimmt wurden, werden diese als effektives Potential für die Kernbewegung benutzt:

$$\mathcal{H}_N = T_N + E_{\text{el}}(\underline{\mathbf{R}}). \quad (2.3)$$

Die Atomkerne bewegen sich also in einer effektiven Potentiallandschaft, die durch die Energie der Elektronenhülle gegeben ist. Bei der Born-Oppenheimer-Näherung werden die Wellenfunktionen der Elektronen und Nukleonen also als voneinander entkoppelt betrachtet. Dies entspricht jedoch nicht einer getrennten Behandlung, da durch die Abhängigkeit der nuklearen Schrödingergleichung von den elektronischen Eigenzuständen eine nicht-triviale Kopplung der Energien eingeführt wird.

Transformation ins Molekülsystem

Im Folgenden soll nun hauptsächlich auf die nukleare Schrödingergleichung (2.3) eingegangen werden. Diese beinhaltet die Schwerpunktsbewegung des Moleküls im Raum und die Relativbewegung der Kerne zueinander. Dieses System lässt sich einfacher beschreiben, wenn man von dem raumfesten in das molekülfeste Bezugssystem übergeht. Dieses ebenfalls kartesische Koordinatensystem hat seinen Ursprung im Schwerpunkt \mathbf{R}_S des Moleküls und seine

Koordinatenachsen (x, y, z) sind fest mit dem starren Kerngerüst in seiner Gleichgewichtslage verbunden. Der Einfachheit halber wird für die Transformation in dieses System zunächst die klassische Hamiltonfunktion transformiert und anschließend die quantenmechanische Ersetzung $p \rightarrow -i\hbar\partial/\partial r$ vorgenommen. Für die klassische Transformation zwischen den beiden Systemen gilt [103]

$$\mathbf{R}_k = \mathbf{R}_S + \mathbf{S}^{-1} (\mathbf{r}_k + \mathbf{r}_k^0). \quad (2.4)$$

Hierbei sind \mathbf{R}_k die Koordinaten im raumfesten System, \mathbf{r}_k die Koordinaten im molekülfesten System und \mathbf{R}_S die Schwerpunktskoordinate. \mathbf{S} ist eine 3×3 Rotationsmatrix um die sogenannten Eulerwinkel (θ, ϕ, χ) [103, 187]. Diese Winkel beschreiben die Transformation vom raumfesten Laborsystem ins Molekülsystem. Die Gleichgewichtsposition \mathbf{r}_k^0 der jeweiligen Kerne ist so gewählt, dass die gesamte Gleichgewichtsposition am Schwerpunkt des Systems liegt, also $\sum_k M_k \mathbf{r}_k^0 = 0$. \mathbf{r}_k ist dann die Verschiebung des k -ten Kerns von seiner Gleichgewichtsposition.

Um den Näherungsfall von kleinen Vibrationen zu betrachten, wird angenommen, dass sich alle Kerne in ihrer Gleichgewichtsposition \mathbf{r}_k^0 befinden. Dies ermöglicht die Verwendung der Eckart-Bedingungen [43, 103] um die Freiheitsgrade des Systems zu reduzieren:

$$\sum_k M_k \dot{\mathbf{r}}_k = 0, \quad (2.5a)$$

$$\sum_k M_k (\mathbf{r}_k^0 \times \dot{\mathbf{r}}_k) = 0. \quad (2.5b)$$

Die erste Bedingung (2.5a) stellt sicher, dass der Gesamtimpuls aller Kerne im Schwerpunktsystem immer null ist. Die zweite Bedingung (2.5b) berücksichtigt, dass der Drehimpuls im Molekülsystem, wenn sich das Molekül in der Gleichgewichtsposition befindet, null ist. Die Eckart-Bedingungen legen den prinzipiell $3N$ internen Freiheitsgraden eines mehratomigen Moleküls sechs Einschränkungen auf (fünf bei linearen Molekülen). Diese werden auf die Rotationsbewegung (drei bzw. zwei Freiheitsgrade) und die Translationsbewegung (drei Freiheitsgrade) aufgeteilt. Die restlichen $3N-6$ (bzw. $3N-5$) Schwingungsfreiheitsgrade entfallen auf die Vibration.

Unter Berücksichtigung von Gleichung (2.4) und (2.5) erhält man letztendlich die kinetische Energie des Kernsystems ($M = \sum_k M_k$):

$$T_N = \frac{1}{2} M \dot{\mathbf{R}}_S^2 + \frac{1}{2} \sum_k M_k (\mathbf{r}_k \times \boldsymbol{\omega})^2 + \frac{1}{2} \sum_k M_k \dot{\mathbf{r}}_k \cdot \dot{\mathbf{r}}_k + \boldsymbol{\omega} \cdot \sum_k M_k (\mathbf{r}_k \times \boldsymbol{\omega}). \quad (2.6)$$

Hierbei wurde die Winkelgeschwindigkeit $\boldsymbol{\omega}$ eingeführt. Diese ergibt sich aus der Rotationsmatrix über die Formel $(\mathbf{S}\mathbf{S}_{qr}^{-1}) = -\epsilon_{pqr}\omega_p$ [103]. ϵ_{pqr} ist hierbei das Levi-Civita-Symbol und p , q und r repräsentieren die drei Raumrichtungen.

Die obige Gleichung besteht aus vier Termen: Der erste Term beschreibt die Translationsbewegung des Molekülschwerpunkts. Auf den zweiten Term, der die Rotationsbewegung enthält, wird im nächsten Abschnitt 2.2 genauer eingegangen. Der dritte Term – die Vibrationsbewegung – wird im Abschnitt 2.4 behandelt. Der vierte Term berücksichtigt die Coriolis-Wechselwirkung, die Vibration und Rotation koppelt. Dieser Term ist vernachlässigbar, wenn die Anregungsenergien von Rotation und Vibration sich jeweils um Größenordnungen unterscheiden. Bei hohen Rotationsanregungen bzw. wenn die Anregungsenergien in der gleichen Größenordnung liegen, können Rotation und Vibration nicht mehr getrennt betrachtet

werden. In den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten kann die Kopplung zwischen Rotation und Vibration jedoch vernachlässigt werden, da sich das verwendete Molekül CH_3F bei Raumtemperatur sowohl im Vibrationsgrundzustand als auch im elektronischen Grundzustand befindet.

2.2 Molekülrotation und der symmetrische Kreisel

Im vorherigen Abschnitt wurde der nukleare Hamilton-Operator und dessen Darstellung im molekülfesten Bezugssystem rekapituliert. Wie zuvor diskutiert wurde ist in diesem System die kinetische Energie der Rotation von der Vibration entkoppelt. Dies entspricht dem starren Rotator, der aus der klassischen Physik bekannt ist:

$$T_{\text{rot}} \equiv \mathcal{H}_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \sum_k M_k (\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}_k). \quad (2.7)$$

Für die Bestimmung der Eigenzustände des Hamiltonoperators wird dieser zunächst durch den Trägheitstensor $\tilde{\mathbf{I}}$ ausgedrückt,

$$\mathcal{H}_{\text{rot}} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\omega}^{\text{T}} \cdot \tilde{\mathbf{I}} \cdot \boldsymbol{\omega} \quad \text{mit} \quad I_{lm} = \sum_{k < N} M_k (r_k^2 \delta_{lm} - x_{kl} x_{km}). \quad (2.8)$$

Hierbei läuft der Index k über die Gesamtzahl der Kerne, während die Indizes l und m die drei Komponenten des Raumes ($x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$) repräsentieren.

Die Diagonalisierung des Trägheitstensors $\tilde{\mathbf{I}}$ ergibt ein neues molekülfestes Koordinatensystem, dessen Achsen in die drei Richtung des Hauptträgheitstensors, $I_A \leq I_B \leq I_C$, fallen. In diesem Hauptachsensystem kann die Rotationsenergie als einfache Summe ausgedrückt werden,

$$\mathcal{H}_{\text{rot}} = \frac{1}{2} (I_A \omega_A^2 + I_B \omega_B^2 + I_C \omega_C^2) = \frac{2\pi}{\hbar} (A J_A^2 + B J_B^2 + C J_C^2). \quad (2.9)$$

In dem letzten Teil der Gleichung wurde die Winkelgeschwindigkeit durch die Drehimpuls-komponenten J_i ($i = \text{A,B,C}$) des Kerngerüsts ersetzt und die Rotationskonstanten des Moleküls, $A = \hbar/(4\pi I_A)$, $B = \hbar/(4\pi I_B)$ und $C = \hbar/(4\pi I_C)$, eingeführt¹.

Für die weitere Behandlung des Rotations-Hamiltonoperators wird zwischen vier verschiedenen Gruppen von starren Rotatoren unterschieden:

- (1) Lineare Moleküle: $A = 0, B = C,$
- (2) Sphärische Moleküle: $A = B = C,$
- (3) Symmetrischer Kreisel: $A > B = C$ (prolat),
 $A = B > C$ (oblat),
- (4) Asymmetrischer Kreisel: $A > B > C.$

Im Folgenden wollen wir uns auf den Fall des symmetrischen Kreisels beschränken, da nur dieser relevant ist für die vorliegende Arbeit. Beim symmetrischen Kreisel wird zwischen dem prolata und oblaten Kreisel unterschieden, wobei der prolata Kreisel einem in der

¹Die Definition der Rotationskonstante ist in der Literatur nicht einheitlich, da die Energie in unterschiedlichen Einheiten angegeben wird. Die Berechnung der Rotationsenergie erfolgt in dieser Arbeit in regulären Energieeinheiten, die Energieniveaus werden jedoch am Ende in Frequenz-Einheiten angegeben.

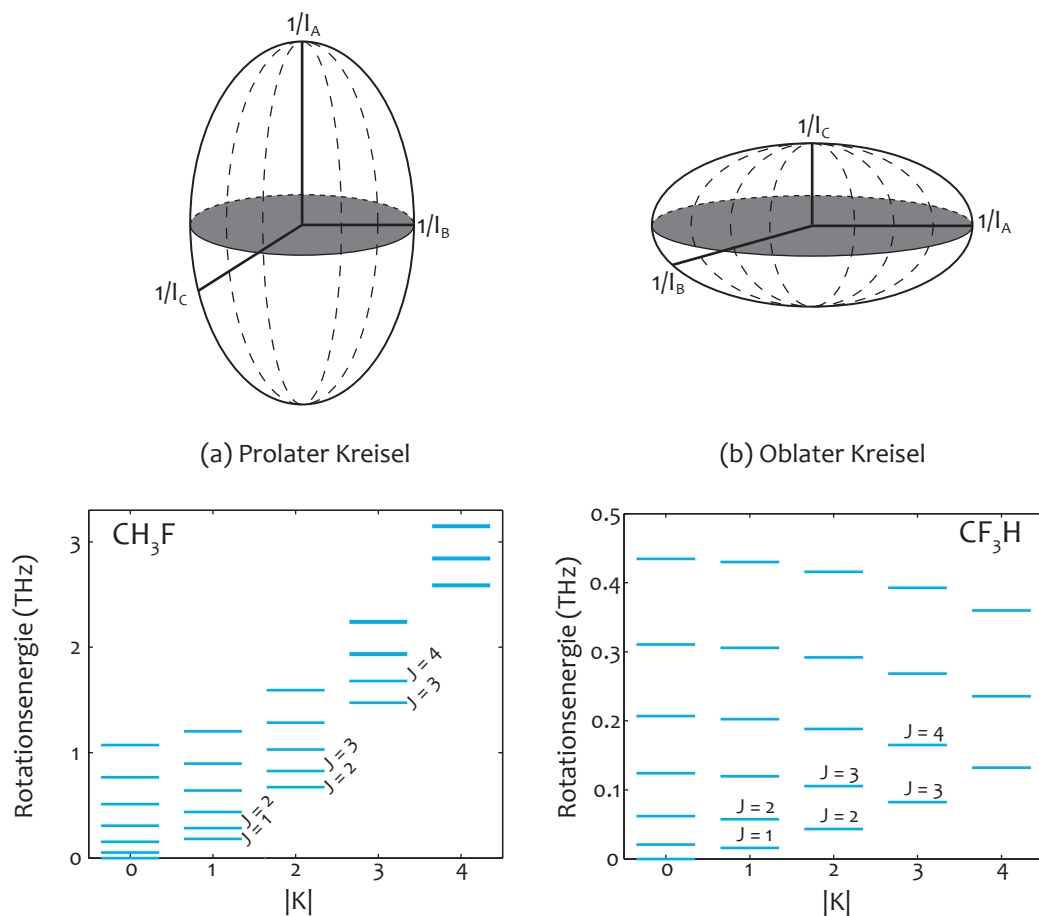


Abbildung 2.1: Skizze des Trägheitsellipsoids und Rotationsenergieniveaus von symmetrischen Kreiseln. (a) Prolater Kreisel mit dem Beispiel CH_3F (Rotationskonstanten: $A = 155.352$ GHz, $B = 25.536$ GHz). (b) Oblater Kreisel mit dem Beispiel CF_3H ($B = 10.349$ GHz, $C = 5.674$ GHz). (Skizze Energieniveaus übernommen aus [146], Rotationskonstanten aus [104])

Symmetrieachse lang gestreckten Rotationsellipsoid entspricht, der oblate Kreisel dagegen einem rotierenden Diskus (Abb. (2.1)). Beispiele für prolater Kreisel sind Fluormethan (CH_3F) oder Chlormethan (ClCH_3), und für oblate Kreisel Benzol (C_6H_6) oder Trifluormethan (CF_3H).

Im Fall des symmetrischen Kreisels lässt sich der Hamilton-Operator (2.9) als Funktion des Gesamtdrehimpulses $\mathbf{J} = (J_A; J_B; J_C)$ schreiben:

$$\frac{\hbar}{2\pi} \mathcal{H}_{\text{rot}} = B\mathbf{J}^2 + (\mathcal{Z} - B)J_{\mathcal{Z}}^2, \quad \text{wobei} \quad \mathcal{Z} = \begin{cases} A & \text{im prolateren Fall} \\ C & \text{im oblateren Fall.} \end{cases} \quad (2.10)$$

Dieser Hamiltonoperator unterscheidet sich von dem üblichen Drehimpuls-Hamiltonoperator, da er nicht nur von dem Gesamtdrehimpuls abhängt, sondern auch von dessen Projektion auf die \mathcal{Z} -Achse. Dies ist in der internen Symmetrie des Moleküls begründet, durch die eine Rotationsachse ausgezeichnet ist und daher eine Projektion des Drehimpulses im

Molekülsystem definiert werden kann. Diese Projektion (J_z) ist beim starren Rotator eine Erhaltungsgröße, da sie mit dem Hamiltonoperator kommutiert. Zusätzliche Erhaltungsgrößen sind, wie beim Atom, der Betrag des Gesamtdrehimpulses ($|\mathbf{J}|$) und dessen Projektion auf eine raumfeste Z -Achse (J_z). Diese drei Operatoren bilden einen vollständigen Satz kommutierender Observablen für die Molekül-Rotation. Diesem System werden die Eigenfunktionen $\Psi_{JKM} \equiv |JKM\rangle$ zugeordnet, deren Lösung durch die folgende Funktion gegeben ist [72, 103]:

$$\Psi_{JKM} = \Theta_{JKM}(\theta) e^{iM\phi} e^{iK\chi}, \quad (2.11)$$

wobei (θ, ϕ, χ) erneut die Euler-Winkel sind. $\Theta_{JKM}(\theta)$ repräsentiert die allgemeine Lösung des Drehimpulsoperators und ist in der Literatur angegeben [46]. Diese Funktion geht für $K = 0$ in die Kugelflächenfunktionen über, die vor allem aus der Lösung des Ein-Elektron-Atom bekannt sind [103].

Die obige Lösung impliziert, dass die Quantenzahlen J , K und M den folgenden Bedingungen genügen:

$$J = 0, 1, 2, \dots, \quad |K| \leq J, \quad |M| \leq J. \quad (2.12)$$

Die Eigenwertgleichungen der drei Operatoren \mathbf{J} , J_z und J_z lauten dann:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2 |JKM\rangle &= \hbar^2 J(J+1) |JKM\rangle, \\ J_z |JKM\rangle &= \hbar K |JKM\rangle, \\ J_z |JKM\rangle &= \hbar M |JKM\rangle. \end{aligned} \quad (2.13)$$

Hieraus ergeben sich die Eigenwerte des symmetrischen Kreiselmoleküls:

$$E_{\text{rot}}^{\text{prolat}} = hBJ(J+1) + h(A-B)K^2. \quad (2.14a)$$

$$E_{\text{rot}}^{\text{oblat}} = hBJ(J+1) + h(C-B)K^2. \quad (2.14b)$$

Durch die interne Symmetrie des Moleküls ergibt sich also eine zusätzliche Komponente in der Energie, die von K abhängt. Im Fall des prolaten symmetrischen Kreisels führt diese Komponente zu einem quadratischen Anstieg der Rotationsenergie, im oblaten Fall zu einer Energieabnahme mit steigendem K (Abb. 2.1). Dies führt unter anderem dazu, dass im oblaten Fall bei einer fixen Temperatur und einer ähnlichen Rotationskonstante B mehr Rotationszustände besetzt sind als im prolaten Fall (siehe [146, 176] für mehr Informationen zur thermischen Besetzung der Rotationszustände). Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird für die bessere Lesbarkeit nur noch der prolate Fall betrachtet, da im Experiment nur mit dem prolaten Molekül Fluormethan (CH_3F) gearbeitet wurde.

Die Energie-Eigenzustände des symmetrischen Kreiselmolekülen sind (für $K \neq 0$) $2(2J+1)$ -fach entartet, $(2J+1)$ -fach für M und 2-fach für K . Die K -Entartung wird zum Beispiel aufgehoben wenn man die zuvor vernachlässigte Kopplung der Rotation an die Vibration oder den elektronischen Zustand mit berücksichtigt. Dann hängen die Rotationskonstanten A , B und C vom Drehimpuls J ab und die Energieniveaus für unterschiedliche K unterscheiden sich. Um die Kopplung zu berücksichtigen ist jedoch ein komplizierteres Modell nötig. Hierbei entstehen Korrekturfaktoren zur Energie (2.14), die, zusammen mit Präzisions-spektroskopiedaten, z.B. in der *Landolt-Börnstein-Datenbank* [104] aufgelistet sind. Die M -Entartung der Zustände hingegen wird durch die Wechselwirkung mit einem statischen elektrischen Feld aufgehoben. Diese wird in Abschnitt 2.3 behandelt.

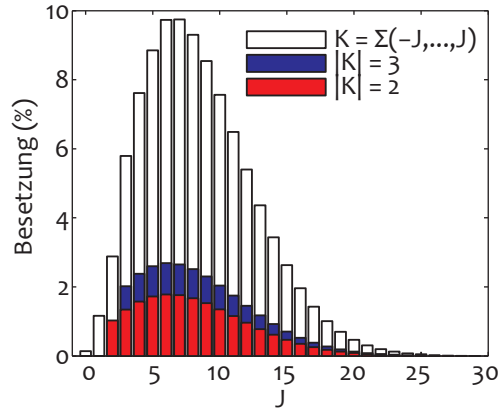


Abbildung 2.2: Thermische Besetzungsverteilung des prolates Moleküls Fluormethan (CH_3F) in Abhängigkeit der Rotationsquantenzahl bei $T = 110\text{ K}$. Die jeweilige Besetzung ist sowohl für einzelne K -Zustände als auch für die Summe über alle K -Zustände aufgetragen. Die Darstellung der Werte beginnt jeweils ausgehend von 0 %. Die Besetzung der Rotationszustände mit $|K| = 3$ ist im Vergleich zu $|K| = 2$ wesentlich erhöht (aus [146]).

Zustandsbesetzung und thermische Verteilung

Da die Anregungsenergien der Rotationsniveaus im Allgemeinen sehr klein sind, können molekulare Rotationsübergänge (bei manchen Molekülen sogar Vibrationsübergänge) bereits durch die thermische Hintergrundstrahlung angeregt werden. Deshalb sind in einem thermischen Gas von Molekülen bereits viele Rotationszustände besetzt. Diese Besetzung eines wechselwirkungsfreien Gases im thermischen Gleichgewicht mit einem äußeren Bad unterliegt der Maxwell-Boltzmann-Statistik. Die Besetzung eines Zustandes $|JK\rangle$ errechnet sich dann über [187]

$$f_{|J,K\rangle} = \frac{1}{Z} S(I,K) (2J+1) \exp\left(\frac{-hE_{\text{rot}}}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (2.15)$$

mit der Zustandssumme

$$Z = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=-J}^J S(I,K) (2J+1) \exp\left(\frac{-hE_{\text{rot}}}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (2.16)$$

Da die Rotationsenergie des Moleküls nicht von M abhängt, ist nur die Besetzung des Zustands $|JK\rangle$ in Gl. (2.15) relevant. Die Entartung in M wird durch den Faktor $(2J+1)$ berücksichtigt. Die Besetzung im elektrischen Feld wird am Ende von Abschnitt 2.3 behandelt. Der Entartungsfaktor $S(I,K)$ berücksichtigt den nuklearen Spin des Moleküls. Hiermit wird sicher gestellt, dass die Gesamtwellenfunktion immer symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich des Austauschs zweier identischer Atomkerne ist. Im Fall von symmetrischen Kreiseln mit drei identischen Atomen mit jeweils einem Spin von $1/2$ (wie bei CH_3F) existiert für Zustände mit $|K| = 3$ die doppelte Anzahl an Anordnungsmöglichkeiten für den nuklearen Spin als im Fall $|K| = 1$ und $|K| = 2$ [187]. Folglich weisen die Zustände mit $|K| = 3$ eine höhere Besetzung auf als andere Zustände. Allgemein gilt bei Molekülen mit

einer dreiachsigen Basis für den Gewichtungsfaktor des Spins [187]

$$S(I,K) = \begin{cases} 2(4I^2 + 4I + 3) & \text{für } |K| \bmod 3 = 0 \text{ und } |K| \neq 0, \\ (4I^2 + 4I + 3) & \text{für } |K| \bmod 3 \neq 0 \text{ und für } |K| = 0. \end{cases} \quad (2.17)$$

In Abb. 2.2 ist die Zustandsverteilung eines thermischen Gases ($T = 110 \text{ K}$, dies entspricht der aktuellen Temperatur der im Experiment benutzten Quelle) von Fluormethan-Molekülen aufgetragen. Für die Berechnung der Verteilung wurde die Summe in Gl. (2.15) und (2.16) nur bis $J = 100$ durchgeführt. Das Maximum der Verteilung, das bei $J = 6$ und $J = 7$ liegt, würde sich mit höheren Temperaturen zu höheren Werten der Rotationsquantenzahl J verschieben. Zusätzlich werden bei hohen Temperaturen mehr Zustände besetzt. Aufgrund der Struktur der Rotationsenergie gilt generell, dass die Anzahl der besetzten Zustände mit steigender Molekülmasse zunimmt. Die Zustandsbesetzung kann jedoch in einer kryogenen Umgebung [188] signifikant verändert werden.

2.3 Wechselwirkung mit einem externen elektrischen Feld

Durch die Ladungstrennung im Inneren von symmetrischen Kreiseln und der daraus resultierende Asymmetrie der Wellenfunktion können symmetrische Kreisel auch im elektronischen Grundzustand ein großes permanentes elektrisches Dipolmoment besitzen (sogenannte *polare* Moleküle). Neben großen intermolekularen Kräften führt dies zu einer starken Wechselwirkung mit einem angelegten elektrischen Feld. Im elektrischen Feld werden die unterschiedlichen Rotationsniveaus des Moleküls gemischt. Dies wird durch die Dipol-Auswahlregeln beschrieben. Letztendlich führt die Überlagerung zu einer Aufhebung der M -Entartung im elektrischen Feld und einer großen Aufspaltung der Rotationsniveaus (*Stark-Effekt*).

Übergangsmatrixelemente und Dipol-Auswahlregeln

Zur Bestimmung der Dipol-Auswahlregeln wird im Folgenden die Berechnung der Übergangsmatrixelemente (*Hoehl-London-Faktoren* oder auch *Clebsch-Gordan-Koeffizienten*) des elektrischen Dipoloperators $\boldsymbol{\mu}_{\text{el}} = e\mathbf{r}$ rekapituliert. Die Richtung des externen Feldes wird hierbei auf die Z -Achse des Laborsystems gelegt. Allgemein kann das Matrixelement für ein Kreiselmolekül über folgende Formel berechnet werden:

$$\langle JKM | \mu_{\text{el}} | J'K'M' \rangle = \mu_{\text{el}} \phi_{JJ'} \phi_{JKJ'K'} \phi_{JMJ'M'}. \quad (2.18)$$

Im letzten Teil dieser Gleichung wurden die Matrixelemente unter Ausnutzung des *Wigner-Eckart-Theorems* [45, 46, 102, 103] in die reduzierten Matrixelemente ϕ faktorisiert. μ_{el} ist der Betrag des molekularen Dipolmoments in dem betrachteten molekularen Zustand. Die Matrixelemente sind nur für einen erlaubten Dipol-Übergang von Null verschieden. Das Betragsquadrat der einzelnen Matrixelemente gibt dann die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs zwischen, bzw. die Stärke der Kopplung von zwei Zuständen $|JKM\rangle$ und $|J'K'M'\rangle$ an.

Die nicht-verschwindenden Faktoren ϕ der Dipolmatrixelemente sind in Tabelle 2.1 aufgeführt. Hierbei erkennt man, dass die Dipolmatrixelemente nur für gewisse Änderungen der Quantenzahlen J , K und M nicht verschwinden. Die Tabelle gilt sowohl für symmetrische als auch bedingt für asymmetrische Kreisel. Für symmetrische Kreisel gibt es jedoch eine

	$J' = J + 1$	$J' = J$	$J' = J - 1$
$\phi_{JJ'}$	$[4(J+1)\sqrt{(2J+1)(2J+3)}]^{-1}$	$[4J(J+1)]^{-1}$	$[4J\sqrt{4J^2-1}]^{-1}$
$(\phi_A)_{JKJ'K}$	$2\sqrt{(J+1)^2-K^2}$	$2K$	$2\sqrt{J^2-K^2}$
$(\phi_B \text{ oder } \pm i\phi_C)_{JKJ'K\pm 1}$	$\mp\sqrt{(J\pm K+1)(J\pm K+2)}$	$\sqrt{(J\mp K)(J\pm K+1)}$	$\pm\sqrt{J\mp K}(J\mp K-1)$
$(\phi_Z)_{JMJ'M}$	$2\sqrt{(J+1)^2-M^2}$	$2M$	$2\sqrt{J^2-M^2}$
$(\phi_X \text{ oder } \mp i\phi_Y)_{JMJ'M\pm 1}$	$\mp\sqrt{(J\pm M+1)(J\pm M+2)}$	$\sqrt{(J\mp M)(J\pm M+1)}$	$\sqrt{(J\mp M)(J\mp M-1)}$

Tabelle 2.1: Reduzierte Dipolmatrixelemente ϕ für Kreiselmoleküle (nach [187]). Die Indizes A , B und C bezeichnen die Komponenten des Drehimpulses entlang der Achsen des molekülfesten Systems im prolaten Fall. X , Y und Z sind die jeweiligen Komponenten im raumfesten System. Die in der Tabelle angegebenen Formeln wurden für die Berechnungen der Clebsch-Gordan-Koeffizienten im weiteren Verlauf dieser Arbeit verwendet.

Einschränkung: Da der Rotationsvektor \mathbf{J} des Moleküls um die Feldrichtung präzediert, mittelt sich bei symmetrischen Kreiseln die Komponente des Dipolmoments senkrecht zur Symmetrieachse (μ_B und μ_C) zeitlich heraus. Deshalb muss für symmetrische Kreisel nur der Anteil des Dipolmoments entlang der Symmetrieachse (gegeben durch den Kosinus des Euler-Winkels θ) berücksichtigt werden [43, 103, 187]. Bei echten symmetrischen Kreiseln verschwinden die reduzierten Matrixelemente ϕ_B bzw. ϕ_C also und der Übergang $\Delta K = \pm 1$ findet nicht statt. Bei gleichzeitiger Änderung der Vibrationsquantenzahl kann aber auch bei symmetrischen Kreiseln die K -Quantenzahl geändert werden. Dies wird im nachfolgenden Abschnitt 2.4 behandelt.

Mit diesen Überlegungen und den Matrixelementen aus Tabelle 2.1 ergeben sich damit die Dipol-Auswahlregeln für Rotationsübergänge bei symmetrischen Kreiselmolekülen:

$$\Delta J = 0, \pm 1, (J = 0 \not\rightarrow J = 0) \quad \Delta K = 0, \quad \Delta M = 0, \pm 1. \quad (2.19)$$

Wie im Rest des Abschnitts besprochen wird, verursacht die Wechselwirkung eines polaren Moleküls mit dem elektrischen Feld eine Aufspaltung der zuvor in der Quantenzahl M entarteten Energieniveaus und es kann zwischen den einzelnen M -Niveaus und damit auch den unterschiedlichen ΔM -Übergängen unterschieden werden. In einer feldfreien Umgebung treten alle ΔM -Übergänge gleichzeitig auf und es muss über alle M -Quantenzahlen summiert werden.

Stark-Verschiebung der Energieniveaus

Mit den Dipolmatrixelementen kann nun die Energieverschiebung des Zustands $|JKM\rangle$ in einem angelegten elektrischen Feld $\mathcal{E} = \mathcal{E}\hat{e}_Z$ leicht berechnet werden. Hierfür werden die Energiekorrekturen mit zeitunabhängiger Störungstheorie berechnet. In erster Ordnung

(linearer Stark-Effekt) erhält man

$$\begin{aligned}\Delta E_1 &= \langle JKM | \mu_{\text{el}} \mathcal{E} \hat{\epsilon}_Z | JKM \rangle = -\mu_{\text{el}} \mathcal{E} \phi_{JJ} \phi_{JKJK} \phi_{JMJM} = \\ &= -\mu_{\text{el}} \mathcal{E} \frac{MK}{J(J+1)}.\end{aligned}\quad (2.20)$$

Für $KM < 0$ minimieren die Moleküle also ihre Energie in einer Region mit niedrigem elektrischen Feld (Niedrigfeldsucher)², für $KM > 0$ in einer Region mit hohem Feld (Hochfeldsucher). Aufgrund der hohen Ladungstrennung von symmetrischen Kreiseln ist die lineare Stark-Aufspaltung sehr groß. Für ein maximal ausgerichtetes Molekül ($\Delta E_1 \rightarrow -\mu_{\text{el}} \mathcal{E}$) liegt die Stark-Aufspaltung im elektronischen Grundzustand für im Labor erreichbare Feldstärken ($\mathcal{E} = 10 - 100 \text{ kV/cm}$) in der Größenordnung von einigen GHz bis hin zu mehreren 100 GHz^3 . Dies entspricht einem molekularen Dipolmoment in der Größenordnung von $1 - 2$ Debye. Im Vergleich dazu beträgt die Energie-Aufspaltung zwischen den Rotationsniveaus im feldfreien Fall etwa $10 - 100 \text{ GHz}$. Die Stark-Aufspaltung erzeugt somit einen wesentlichen Beitrag zu der Energie der Rotationsniveaus.

Während der lineare Stark-Effekt für $M \neq 0$, $K \neq 0$ oder $J \neq 0$ dominiert, existiert dieser für $M = 0$, $K = 0$ oder $J = 0$ nicht und die Energieverschiebung zweiter Ordnung wird wichtig. Für diese quadratische Stark-Verschiebung müssen Korrekturen zum Eigenzustand durch die Kopplung an andere J -Zustände berücksichtigt werden,

$$\begin{aligned}\Delta E_2 &= \sum_{J \neq J'} \frac{|\langle JKM | \mu_{\text{el}} \mathcal{E} | J'KM \rangle|^2}{E_{JK} - E_{J'K}} = \mu_{\text{el}}^2 \mathcal{E}^2 \sum_{J'=J\pm 1} \frac{\phi_{JJ'}^2 \phi_{JKJ'K}^2 \phi_{JMJ'M}^2}{E_{JK} - E_{J'K}} = \\ &= \frac{\mu_{\text{el}}^2 \mathcal{E}^2}{2Bh} \left\{ \frac{(J^2 - K^2)(J^2 - M^2)}{J^3(4J^2 - 1)} - \frac{[(J+1)^2 - K^2][(J+1)^2 - M^2]}{(J+1)^3(2J+1)(2J+3)} \right\}.\end{aligned}\quad (2.21)$$

Da der erste Term für $|J=0, K=0\rangle$ verschwindet und der zweite Term negativ ist, ist der Rotationsgrundzustand somit immer ein Hochfeldsucher. Für große Felder wird die Stark-Verschiebung immer mehr vom quadratischen Stark-Effekt dominiert. Die Mischung der Rotationszustände kann dann nicht mehr vernachlässigt werden und J und M sind keine guten Quantenzahlen mehr. In diesem Regime knickt die Stark-Energie der Moleküle ab und sie werden schlussendlich alle zu Hochfeldsuchern.

Verschiebung und Verbreiterung der Übergangslinien im elektrischen Feld

Zusammengefasst kann die Stark-Verschiebung eines Energieniveaus somit in guter Näherung aus den beiden ersten Ordnungen der Störungstheorie berechnet werden. Üblicherweise wird die Stark-Verschiebung als Frequenzverschiebung angegeben,

$$\Delta \nu_{\text{St}} = (\Delta E_1 + \Delta E_2) / h. \quad (2.22)$$

Aufgrund der Stark-Verschiebung sind auch die Übergangsenergien zwischen zwei Zuständen $|JKM\rangle$ und $|J'KM'\rangle$ verschoben, und zwar um die differentielle Stark-Verschiebung $\Delta \nu_{\text{diff}}$,

²Im Hauptteil dieser Arbeit werden K und M immer positiv gewählt, da immer niedrigfeldsuchende Moleküle betrachtet werden. Siehe hierzu auch den Abschnitt zur Nomenklatur (2.5) am Ende dieses Kapitels.

³Die Stark-Aufspaltung von Atomen im elektronischen Grundzustand ist um mehrere Größenordnungen geringer als dieser Wert. Für ein elektrisches Feld mit einer Stärke von 10 kV/cm besitzt das Wasserstoffatom eine (rein quadratische) Stark-Aufspaltung von etwa 4 kHz [58]. Im Vergleich dazu liegt die Stark-Aufspaltung von Fluormethan in einem elektrischen Feld derselben Stärke bei etwa 9 GHz .

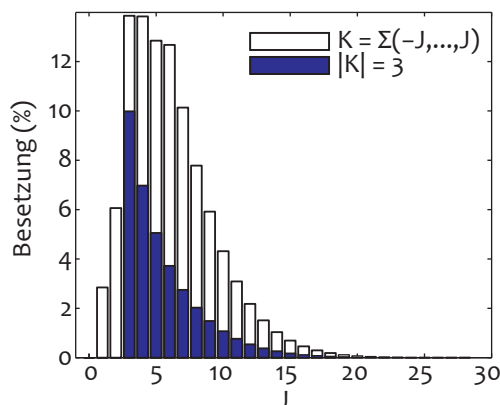


Abbildung 2.3: Thermische Besetzungsverteilung von CH_3F im elektrischen Einschlussfeld der Quadrupolführung (bei $T = 110\text{ K}$). Erneut (vgl. Abb. 2.2) ist die Verteilung nur für $|K| = 3$ und für alle K -Zustände gezeigt und die Darstellung der Werte geht jeweils von 0% aus. Im elektrischen Feld ist die Besetzung der $|K| = 3$ -Zustände aufgrund der doppelten Besetzung relativ hoch (aus [146]).

die sich aus der Differenz der Stark-Verschiebung des energetisch höheren und des niedrigeren Zustands ergibt. Übergänge mit $\Delta\nu_{\text{diff}} < 0$ sind im Feld rotverschoben zu der feldfreien Übergangsfrequenz ν_0 und Übergänge mit $\Delta\nu_{\text{diff}} > 0$ sind blauverschoben. Bei gleicher Stark-Verschiebung der beiden M -Niveaus ergibt sich in erster Ordnung keine differentielle Stark-Verschiebung ($\Delta\nu_{\text{diff}} = 0$). Aufgrund des quadratischen Stark-Effekts wird aber auch in diesem Fall eine geringe Verschiebung der Linie gemessen.

Die Verschiebung der Linien führt auch zur Stark-Verbreiterung, einer Linienverbreiterung im elektrischen Feld aufgrund von Feld-Inhomogenitäten. In einem inhomogenen elektrischen Feld nehmen die Moleküle eines Gases unterschiedliche Feldstärken wahr, weshalb für jedes Molekül eine andere differentielle Stark-Verschiebung gemessen wird. Damit können Feldverteilungen gemessen werden. Je häufiger ein bestimmtes elektrisches Feld von einem Molekül in einem gegebenen Volumen „besucht“ wird, umso häufiger wird die zugehörige differentielle Stark-Verschiebung gemessen.

Die Stark-Verbreiterung im Feld ist nicht nur abhängig von der Stärke der Inhomogenität des Feldes, sondern auch von der differentiellen Stark-Verschiebung. Diese wirkt wie ein Gewichtungsfaktor der Sensitivität des Übergangs auf das elektrische Feld. Je größer $\Delta\nu_{\text{diff}}$ desto stärker variiert die Übergangsfrequenz (bzw. die Stark-Verschiebung des Übergangs) bei gegebener Feld-Inhomogenität. Die vorherigen Überlegungen gelten natürlich auch für Vibrationsübergänge. Zur Berechnung der Stark-Verschiebung in angeregten Vibrationszuständen kann diese in erster Näherung als dieselbe wie im Grundzustand betrachtet werden.

Thermische Zustandsverteilung in einem elektrischen Einschlussfeld

Wie zuvor in Abschnitt 2.2 wollen wir auch diesen Abschnitt mit einer kurzen Diskussion zur Zustandsverteilung des thermischen Ensembles beenden. In einem elektrischen Einschlussfeld verändert sich die thermische Zustandsverteilung. So können beispielsweise hochfeldsuchende Moleküle nicht in einem statischen elektrischen Feld gespeichert werden und tragen deshalb nicht zur Zustandsverteilung in so einem Feld bei. Die Zustandsverteilung $g_{|J,K,M\rangle}$ im

elektrischen Feld muss also mit der Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld gewichtet werden [164]:

$$g_{|J,K,M\rangle} = \frac{1}{Z_{\text{Feld}}} S(I,K) W(J,K,M) \exp\left(\frac{-hE_{\text{rot}}}{k_{\text{B}}T}\right), \quad (2.23)$$

mit der Zustandssumme im elektrischen Feld

$$Z_{\text{Feld}} = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{K=-J}^J \sum_{M=-J}^J S(I,K) W(J,K,M) \exp\left(\frac{-hE_{\text{rot}}}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (2.24)$$

Der Gewichtungsfaktor $W(J,K,M)$ berücksichtigt den Stark-Effekt im elektrischen Feld. In einem 3-dimensionalen statischen elektrischen Feld trägt dabei jede Bewegungsrichtung der Moleküle einen Faktor $\sqrt{\Delta\nu_{\text{St}}}$ bei [89, 150]. In einer elektrischen Quadrupolführung (siehe Anhang D) führen Kollisionen [127] in der Quelle üblicherweise zu einem zusätzlichen Faktor $\sqrt{\Delta\nu_{\text{St}}}$. Der Gewichtungsfaktor in einer Quadrupolführung ist somit durch das Quadrat der Stark-Verschiebung gegeben,

$$W(J,K,M) = \begin{cases} \Delta\nu_{\text{St}}^2 & \text{für Niedrigfeldsucher,} \\ 0 & \text{für Hochfeldsucher.} \end{cases} \quad (2.25)$$

Die thermische Zustandsverteilung in einer elektrischen Quadrupolführung ist in Abb. 2.3 dargestellt. Die Besetzung der Zustände mit einer größeren Stark-Verschiebung ist im elektrischen Feld erhöht. Wie bei der Darstellung für $|K| = 3$ erkennbar, ist die Besetzung am größten bei der maximal erreichbaren Stark-Verschiebung, d.h. $J = |K|$. Ein Großteil der Moleküle befindet sich in den Zuständen $J = 3$ und $J = 4$, die eine hohe Stark-Verschiebung aufweisen (10% in $|J = 3, K = \pm 3\rangle$, 7% in $|J = 4, K = \pm 3\rangle$).

2.4 Vibrationsanregungen

Zusätzlich zu den im letzten Abschnitt behandelten Rotationsschwingungen des Moleküls um seine eigene Achse, können die Atomkerne auch gegeneinander schwingen. Dies sind die Vibrationsschwingungen des Moleküls. Während die Rotationsschwingungen üblicherweise mit Mikrowellenstrahlung angeregt werden können, liegen die Vibrationsanregungen im Infrarotbereich des elektromagnetischen Spektrums.

Normalschwingungen

Zur mathematischen Behandlung der Normalschwingungen wird, wie zuvor bei der Transformation ins Molekülsystem, der Hamiltonoperator zunächst in klassischer Weise hergeleitet und anschließend die quantenmechanische Ersetzung $p \rightarrow -i\hbar\partial/\partial x$ vollzogen.

Die kinetische Energie der Vibration wurde bereits in Formel (2.6) hergeleitet und enthält die Relativbewegung der Atomkerne. Zur Beschreibung der Schwingung werden nun generalisierte Koordinaten eingeführt, die der Auslenkung der Kerne aus ihrer jeweiligen Ruhelage $x_{i,0}$ entsprechen [43],

$$\begin{aligned} q_1 &= \sqrt{M_1} \cdot (x_1 - x_{1,0}), & q_2 &= \sqrt{M_1} \cdot (y_1 - y_{1,0}), & q_3 &= \sqrt{M_1} \cdot (z_1 - z_{1,0}), \\ q_4 &= \sqrt{M_2} \cdot (x_2 - x_{2,0}), & & \text{usw.} & & \end{aligned} \quad (2.26)$$

Die kinetische Energie der Vibration ist damit

$$T_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2. \quad (2.27)$$

Die Kerne bewegen sich in einer effektiven Potentiallandschaft $E_{\text{el}}(\mathbf{R})$, die auch die Coulomb-Wechselwirkung der Kerne enthält (siehe Abschnitt 2.1). Dieses Potential wird nun in einer Taylorreihe entwickelt [46, 43]:

$$V(\underline{q}) = V_0 + \sum_{i=1}^{3N} a_i q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{3N} b_{ik} q_i q_k + \dots \quad (2.28)$$

mit den Entwicklungskoeffizienten

$$a_i = \left[\frac{\partial V}{\partial q_i} \right]_0 \quad \text{und} \quad b_{ik} = \left[\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_k} \right]_0. \quad (2.29)$$

Hierbei ist vor allem der dritte Term relevant, da der erste Term unabhängig von der Auslenkung ist und der zweite Term am Gleichgewichtszustand verschwindet. Damit ergibt sich der Hamiltonoperator der Vibrationsbewegung in den reduzierten Koordinaten q_i :

$$\mathcal{H}_{\text{vib}} = T_{\text{vib}} + V_{\text{vib}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{3N} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \sum_{i,k=1}^{3N} b_{ik} q_i q_k. \quad (2.30)$$

Dies ist der Hamiltonoperator einer Schwingung von $3N$ gekoppelten harmonischen Oszillatoren. Um in ein System überzugehen, in dem die Schwingungskomponenten entkoppelt sind, wird $\tilde{B} = (b_{ik})$ nun diagonalisiert, was die zugehörigen Eigenwerte λ_n ergibt. In der Diagonalebasis schwingen alle Kerne mit der gleichen Frequenz $\omega_n = \sqrt{\lambda_n}$ und der gleichen Phase ϕ_n . Diese Schwingungszustände nennt man *Normalschwingungen* des Moleküls. Die zu einem Eigenwert λ_n gehörenden Schwingungen werden in dem Eigenvektor \mathbf{Q}_n zusammengefasst,

$$\mathbf{Q}_n = \mathbf{A}_n \sin(\omega_n t + \phi_n), \quad (2.31)$$

wobei der Betrag dieses Vektors die *Normalkoordinate* Q_n ist.

In den Normalkoordinaten sind die einzelnen Schwingungsmoden des Hamiltonoperators (2.30) entkoppelt. Außerdem reduziert sich die Anzahl der Schwingungen. Da für die Vibrationschwingung nur $3N - 6$ Freiheitsgrade zur Verfügung stehen (vgl. Abschnitt 2.1), müssen einige Komponenten der Entwicklungsmatrix \tilde{B} null sein und es ergeben sich $3N - 6$ Normalschwingungen. Der Hamiltonoperator der Vibration in reduzierten Normalkoordinaten ist somit:

$$\mathcal{H}_{\text{vib}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \sum_{i=1}^{3N-6} \lambda_i Q_i^2. \quad (2.32)$$

mit den zugehörigen Energieeigenwerten

$$E_n = \hbar \omega_n \left(v_n + \frac{1}{2} \right). \quad (2.33)$$

Bei einem Molekül existieren also $3N - 6$ (im linearen Fall $3N - 5$) Normalschwingungen. Die Eigenzustände entsprechen denen eines harmonischen Oszillators. Dies ist jedoch nur in erster Näherung der Fall. Bei höheren Anregungen fällt die Anharmonizität des Potentials immer mehr ins Gewicht. Dies führt dazu, dass die Energieniveaus nicht mehr äquidistant sind und der Abstand zwischen ihnen mit zunehmendem Anregungsquant v_n in der Regel sinkt.

Jedem Vibrationszustand ist ein eigener Satz von Rotationszuständen zugeordnet. Die Rotationskonstanten A , B und C sind (wegen der Kopplung von Vibration und Rotation) in den verschiedenen Vibrationszuständen unterschiedlich. Für kleine Vibrations-Anregungen ist die Kopplung jedoch meistens vernachlässigbar.

Auswahlregeln und entartete Schwingungen

Die Auswahlregeln für Vibrationsübergänge sind die des harmonischen Oszillators ($\Delta v_n = \pm 1$). Die Grundschiwingung ($v_n = 0 \rightarrow v_n' = 1$) wird hierbei als Fundamentale bezeichnet, höhere Schwingungen als Kombinationsbande. Um die zugehörigen Auswahlregeln für die Rotationsquantenzahlen zu bestimmen, muss zunächst zwischen zwei verschiedenen Arten von Anregungen unterschieden werden.

Für nicht entartete Normalschwingungen schwingt das Dipolmoment parallel zur Molekülachse und es gelten dieselben Auswahlregeln wie für reine Rotationsübergänge (siehe Gl. (2.19)):

$$\Delta K = 0, \quad \Delta J = 0, \pm 1, \quad (K = 0 : \Delta J = \pm 1) \quad (\text{paralleler Übergang}). \quad (2.34)$$

In der Spektroskopie wird zwischen den drei Änderungsmöglichkeiten für die Drehimpulsquantenzahl J unterschieden: $\Delta J = +1$ -Übergänge werden als P-Zweig, $\Delta J = -1$ -Übergänge als R-Zweig bezeichnet. Der Q-Zweig des Spektrums bezeichnet das reine Vibrationspektrum des Bandenzentrums ($\Delta J = 0$).

Es kommt jedoch häufig vor, dass Normalschwingungen entartet sind, das heißt, dass zwei oder mehrere Eigenwerte λ_n den gleichen Wert annehmen. Hiermit sind nur „echt“ entartete und keine zufällig entarteten Eigenschwingungen gemeint. In diesem Fall sind alle Linearkombinationen⁴ der zugehörigen Normalkoordinaten ebenfalls Eigenfunktionen des Hamiltonoperators 2.32. Wenn die Bewegung der beteiligten Normalschwingungen eine Phasendifferenz zueinander aufweist, bewegt sich das Gesamtsystem auf einer Ellipse (bei einer Phasendifferenz von exakt 90° erfolgt die Bewegung auf einem Kreis). Diese Ellipse wird mit der Eigenfrequenz $\omega = \sqrt{\lambda_n}$ durchlaufen [72] und führt zu einer konstanten Drehimpulskomponente $\hbar l_n$ entlang der molekularen Achse⁵. Diese kreis- bzw. ellipsenförmige Bewegung führt zu einer Kopplung zwischen der Vibration und Rotation und wird als *Pseudorotation* des Moleküls bezeichnet [72].

Bei entarteten Schwingungsmoden kann das Dipolmoment, aufgrund der zusätzlichen Drehimpulskomponente, senkrecht zur molekularen Achse schwingen und die K -Quantenzahl

⁴Im Fall von N äquivalenten Eigenwerten ergibt sich aus den verschiedenen Besetzungsmöglichkeiten eine Zustandsentartung von $\binom{N+v_n-1}{v_n}$ [137].

⁵Im Fall der zweifach entarteten Normalschwingung ($\lambda_1 = \lambda_2$) erhält man für 90° phasenverschobene Normalkoordinaten die Pseudorotations-Quantenzahl $l_i = -v_n, -v_n + 2, \dots, v_n - 2, v_n$. Für Normalschwingungen mit einer höheren Entartung besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen der Pseudorotations-Quantenzahl l_n und der Vibrationsquantenzahl v_n [72].

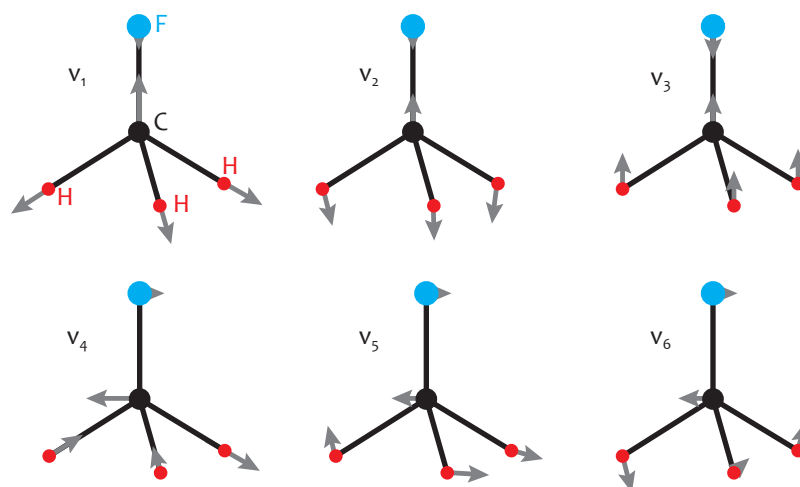


Abbildung 2.4: Skizze der Normalschwingungen von CH_3F . Für die entarteten Schwingungen v_4 , v_5 und v_6 wird nur eine Komponente der Schwingung gezeigt (nach [72]).

bei gleichzeitiger Änderung der Pseudorotationsquantenzahl χ geändert werden. Dadurch ergeben sich für diese senkrechten Übergänge andere Dipol-Auswahlregeln als für parallele Übergänge [16]:

$$\begin{aligned} \Delta K &= +1, & \Delta l &= +1, & \Delta J &= 0, \pm 1, & (\text{senkrechter Übergang}). & (2.35) \\ \Delta K &= -1, & \Delta l &= -1, & & & & \end{aligned}$$

Normalschwingungen von CH_3F

Um die Zahl der entarteten und nicht-entarteten Normalschwingungen für ein spezielles Molekül zu bestimmen, muss man dessen Symmetrien betrachten. Das in unseren Experimenten benutzte Fluormethan-Molekül (siehe Anhang A) gehört der C_{3v} -Symmetriegruppe an, das heißt, es ist invariant unter Drehung um $2\pi/3$ und unter Spiegelung an einer Ebene, die vertikal durch die Drehachse verläuft. Durch gruppentheoretische Methoden [25, 72] kann nun entschieden werden, wie viele Normalschwingungen entartet und nicht entartet sind.

Man erhält, dass von den insgesamt $3N - 6 = 9$ möglichen Normalschwingungen von Fluormethan (ebenso wie bei den anderen Monohalogenmethanen CH_3X , mit $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) drei Schwingungen jeweils zweifach entartet sind [72]. Die resultierenden sechs Normalschwingungen unterschiedlicher Frequenz sind in Abb. 2.4 dargestellt. Die nicht entarteten, parallelen Schwingungen sind die symmetrische CH-Streckschwingung (v_1), die symmetrische CH-Biegeschwingung (v_2) und die CF-Streckschwingung (v_3). Die entarteten, senkrechten Schwingungen sind die asymmetrische CH-Streckschwingung (v_4), die asymmetrische CH-Biegeschwingung (v_5) und die CHF-Schaukelschwingung (v_6). Den entarteten Schwingungen werden die Drehimpulsquantenzahlen l_i ($i = 4, 5, 6$) zugeordnet. In Tabelle 2.2 sind die jeweiligen Anregungsenergien der unterschiedlichen Normalschwingungen aufgelistet.

#	Art	Bandenzentrum (cm ⁻¹)		#	Art	Bandenzentrum (cm ⁻¹)
v_1	s-CH-Streck	2930	<i>2966</i> <i>2863</i>	v_4	a-CH-Streck	3006
v_2	s-CH-Biege	1464		v_5	a-CH-Biege	1467
v_3	CF-Streck	1049		v_6	CH-Schaukel	1182

Tabelle 2.2: Übergangsfrequenzen der jeweiligen Fundamentalschwingungen der Normalschwingungen von CH₃F in spektroskopischen Einheiten 1 cm⁻¹ ≃ 30 GHz (nach [65, 60]). Die kursiv geschriebenen Werte bei v_1 geben die gemessenen Werte der durch eine Fermi-Resonanz mit v_5 aufgespaltenen Vibrationsniveaus an. Die linke Seite der Tabelle beinhaltet die parallelen Schwingungen, die rechte Seite die senkrechten Schwingungen (siehe Text).

Fermi-Resonanz in CH₃F

Bei genauere Betrachtung der Tabelle erkennt man, dass die Frequenz der Fundamentalen (das heißt, die erste Anregung) von v_1 fast gleich ist wie die der zweifach angeregten Zustände von v_2 und v_5 . Die Energien sind also zufällig entartet. Diese Entartung der Energien führt (bei gleicher Symmetrie der Übergänge) zu einer Kopplung zwischen den unterschiedlichen Zuständen, die *Fermi-Resonanz* genannt wird. Diese Resonanz tritt bei allen Monohalogenmethanen in unterschiedlicher Stärke auf [2, 14, 27, 35, 53]. Die Kopplung hat zwei Auswirkungen. Erstens werden die Anregungsenergien der Zustände verschoben, was unter dem Begriff *vermiedene Kreuzung* bekannt ist. Als zweite Konsequenz können die entstandenen neuen Energieniveaus nicht mehr genau einer Vibrationsanregung zugeordnet werden.

Bei Fluormethan führt die Fermi-Resonanz zwischen der v_1 - und v_5 -Mode⁶ dazu, dass sich die Übergangsintensität der $|v_1 = 1\rangle$ -Anregung aufspaltet, wobei etwa 60% (etwa 15 Hz) der Intensität bei der Anregungsenergie 2966 cm⁻¹ und der Rest (etwa 9 Hz) bei 2863 cm⁻¹ gemessen werden [27, 132]. Die neu entstandenen Energieniveaus sind Superpositionen von $|v_1 = 1\rangle$ und $|v_5 = 2, l_5 = 0\rangle$.

Der Zustand $|v_1 = 1\rangle$ würde normalerweise nach den Vibrationsauswahlregeln $\Delta J = 0, \pm 1$, etc., zurück in den Grundzustand zerfallen. Aufgrund der Kopplung kann die Anregung nun aber auch, mit einer Rate von etwa 1 Hz, über die v_5 -Mode zerfallen. Da diese zweifach angeregt ist, kann die Rotationsquantenzahl über diesen Zerfall zweimal geändert werden ($\Delta J = 2$). Für das in Kapitel 4 beschriebene Kühlverfahren stellt dies einen Verlustprozess dar, da diese Zerfälle nicht wieder in den Kühlkreis zurück gepumpt werden können.

2.5 Verwendete Nomenklatur

Am Ende dieses Kapitels wollen wir nun noch eine einheitliche Zustandsnomenklatur für diese Arbeit definieren. Es werden stets niedrigfeldsuchende Rotations-Vibrations-Zustände

⁶Obwohl auch die Anregungsenergie des Zustands $|v_2 = 2\rangle$ mit den vorherigen entartet ist, koppelt dieser kaum an v_1 und v_5 , wie durch Rechnungen gezeigt wurde [14, 27].

im elektrischen Feld betrachtet. Deshalb werden Zustände mit der Vibrationsquantenzahl v und Rotationsquantenzahlen J, K, M mit $|v; J, \mp K, \pm M\rangle$ abgekürzt. Das Vorzeichen vor K wird dabei so gewählt, dass $\mp K > 0$. Die Quantenzahl K gibt im Folgenden immer den Absolutwert an, also $K \equiv |K|$. Damit hat der Zustand $|v; J, K, M\rangle$ immer eine positive Stark-Verschiebung und ist immer ein niedrigfeldsuchender Zustand, während der Zustand $|v; J, K, -M\rangle$ ein Hochfeldsucher mit einer negativen Stark-Verschiebung ist.

Kapitel 3

Aufbau und Charakterisierung der elektrischen Falle

Für die experimentelle Realisierung der optoelektrischen Kühlung (siehe Kapitel 4) wird eine elektrische Falle benötigt, deren Feldverteilung im Zentrum der Falle homogen ist und zu den Rändern hin steil ansteigt [210, 56]. Damit wird die Adressierbarkeit der molekularen Übergangslinien im elektrischen Feld in Verbindung mit einem hohen Einschluss der Moleküle gewährleistet. Bereits existierende Fallengeometrien [190, 153, 95, 75] genügen diesen Anforderungen nicht, da sowohl die erreichten Fallenlebensdauern ($\tau \lesssim 1$ s) zu gering sind als auch die benötigte Homogenität der Felder nicht gewährleistet ist.

In dem folgenden Kapitel wird die technische Realisierung dieser Falle und deren Einbettung in den experimentellen Aufbau behandelt. Die Charakterisierung der Falle erfolgte über die Messung der Lebensdauer und Stark-Spektroskopie in der Falle. Eine detaillierte Beschreibung des Fallendesigns und möglicher Verlustkanäle ist in der Dissertation von Martin Zeppenfeld [208] aufgeführt.

Das Kapitel ist wie folgt aufgebaut. In Abschnitt 3.1 werden das Design der elektrischen Falle und die erreichbaren Einschlussfelder behandelt. Abschnitt 3.2 befasst sich mit der Integration der Falle in den experimentellen Aufbau, wobei die elektromagnetische Strahlung zunächst zurückgestellt wird. Der Fokus dieses Abschnitts liegt auf dem Laden und Entladen der Moleküle über eine elektrische Quadrupolführung [89, 128, 127, 176] und der zustandsunabhängigen Detektion mit dem Quadrupolmassenspektrometer. Erste Messungen zur Fallencharakterisierung, die nicht zwischen den molekularen Rotationszuständen unterscheiden, werden in Abschnitt 3.3 besprochen.

Für die Adressierung individueller Rotationszustände und die zustandsselektive Detektion wird elektromagnetische Strahlung benötigt. Deren Erzeugung und Einkopplung in die Falle wird in Abschnitt 3.4 diskutiert. Dies ermöglicht die Untersuchung der Homogenität der Fallfelder mit Stark-Entvölkerungsspektroskopie in Abschnitt 3.5. Am Ende des Kapitels, in Abschnitt 3.6, wird eine zustandsselektive Detektionsmethode mit Mikrowellenentvölkerung vorgestellt. Dies erlaubt beispielsweise eine zustandsaufgelöste Messung der Lebensdauer.

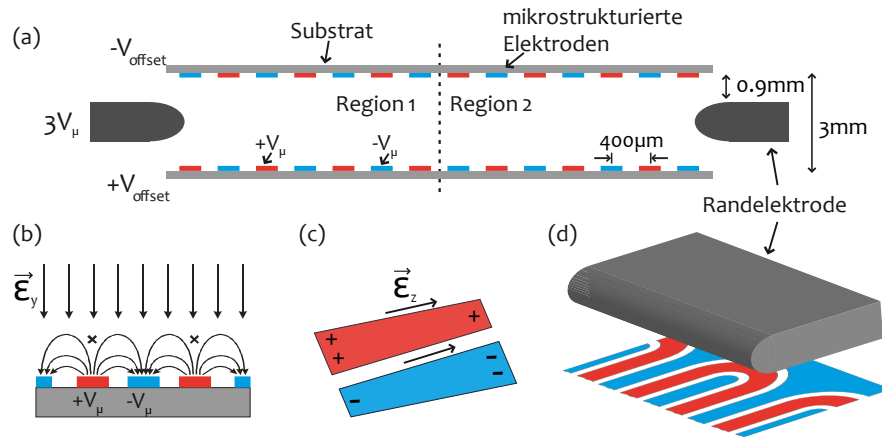


Abbildung 3.1: Aufbau und Design der elektrischen Falle. (a) Mit zwei mikrostrukturierten Kondensatorplatten werden homogene Felder im Zentrum der Falle erzeugt. Ein guter Einschluss der Moleküle wird über das Anlegen von abwechselnd polarisierter Gleichspannung $\pm V_\mu$ an den Mikrostrukturen gewährleistet. Der transversale Einschluss wird mit einer Randeletrode realisiert, die die Falle umschließt. Das Feld im Fallenzentrum kann zusätzlich über eine Offset-Spannung V_{offset} beeinflusst werden. (b) Die Überlagerung des Mikrostruktur- und des Offset-Feldes führt zu Nullstellen im Feld über jeder zweiten Mikrostruktur (markiert mit x). (c) Um diese Nullstellen zu vermeiden, werden die Elektroden keilförmig konstruiert. Dies führt zu einer zusätzlichen Feldkomponente entlang der Elektrode. (d) Die Elektroden, welche dieselbe Polarität wie die Randeletrode aufweisen, werden verbunden, um Fallenverluste zu reduzieren (siehe Text).

3.1 Aufbau der elektrischen Falle

In unserem Experiment sollen niedrigfeldsuchende Moleküle mit einer Anfangstemperatur von etwa 1 K gespeichert werden¹. Die zum Speichern verwendete elektrische Falle muss dabei drei Kriterien erfüllen: Erstens benötigt man hohe, dreidimensionale Einschlussfelder um lange Speicherzeiten zu ermöglichen. Hierbei sollten die Einschlussfelder so groß sein, dass die kinetische Energie des jeweiligen Moleküls kleiner ist als die durch die Einschlussfelder induzierte Stark-Energie. Zweitens muss es eine Möglichkeit geben, Moleküle in die Falle zu laden und anschließend wieder zu entladen. Drittens sollten im Inneren der Falle homogene Felder vorliegen, um die Stark-Verbreiterung in der Falle möglichst gering zu halten. Dieses dritte Kriterium ist kein striktes Kriterium für eine Falle, wird jedoch für die selektive Adressierung molekularer Übergangslinien im elektrischen Einschlussfeld benötigt.

Falldesign

Abbildung 3.1 zeigt das Design unserer elektrischen Falle, die sämtliche oben genannten Kriterien erfüllt. Für das Design der Falle wurde zunächst das dritte Kriterium (die Erzeugung homogener Felder) in den Fokus gerückt, da dieses am schwierigsten zu erfüllen ist. Homogene Felder werden gewährleistet indem die Moleküle zwischen zwei Kondensatorplatten gespeichert werden. Diese Platten sind in jeweils zwei Regionen unterteilt, wodurch eine bessere Kontrolle

¹Das Speichern von Hochfeldsuchern wäre experimentell aufwendiger, da mit Gleichspannungen kein isoliertes Feldmaximum im dreidimensionalen Raum erzeugt werden kann.

über die Moleküle in der Falle ermöglicht wird (vgl. Abschnitt 3.3.2). Der gute Einschluss für die Moleküle (erstes Kriterium) wird über eine Mikrostrukturierung der Platten erreicht. Legt man an diesen Mikrostruktur-Elektroden Gleichspannungen V_μ mit abwechselnder Polarität an, erhält man ein hohes elektrisches Feld in der Nähe der Plattenoberfläche. Dieses Einschlussfeld fällt zur Mitte der Falle hin exponentiell ab und hat deshalb nur einen sehr geringen Einfluss auf die Homogenität des Feldes im Fallenzentrum. Durch die Mikrostrukturierung wirkt die Kondensatorplatte also wie ein elektrischer Spiegel für Moleküle, ähnlich zu magnetischen Spiegeln bei Atomen [199, 88, 166]. Dadurch entsteht ein kastenähnliches Potential für die Moleküle. Durch das Anlegen einer Offset-Spannung V_{offset} an den Elektroden kann zusätzlich ein beliebiges homogenes Feld im Zentrum der Falle erzeugt werden. Die Homogenität dieses Feldes wurde mit Stark-Spektroskopie in der Falle verifiziert (siehe Abschnitt 3.5).

Die Mikrostrukturplatten erzeugen nur einen eindimensionalen Einschluss. Der Einschluss in den übrigen Dimensionen wird mit einer Randelektrode realisiert. Diese Elektrode umgibt die gesamte Falle und ist an zwei Stellen unterbrochen. Damit wird das Laden und Entladen (zweites Kriterium) von Molekülen (siehe Abschnitt 3.2) ermöglicht. Für einen optimalen Einschluss wird die Randelektrode mit der dreifachen Mikrostrukturspannung betrieben [208].

Verlustprozesse

Um eine möglichst hohe Lebensdauer zu erzielen, muss sicher gestellt werden, dass mögliche Verlustprozesse unterdrückt werden. Besonders Nullstellen im Fallenzentrum sollten dabei vermieden werden: Wenn ein Molekül in eine feldfreie Region gelangt, ändert sich mit großer Wahrscheinlichkeit sein Stark-Zustand (*Majorana-Flips*) und ein niedrigfeldsuchendes Molekül wäre anschließend eventuell hochfeldsuchend und damit nicht mehr gespeichert. Wie in Abb. 3.1(a) zu sehen ist, würde in der Falle durch die Überlagerung des Mikrostruktur- und des Offset-Feldes über jeder zweiten Elektrode eine solche Nullstelle entstehen. Diese Nullstelle würde zu den erwähnten Majorana-Flips führen. Zusätzlich könnten Moleküle dieser Nullstelle, die sich auch unter der Randelektrode fortsetzt, folgen und somit das Fallenvolumen verlassen. Die Lösung zur Vermeidung dieser Nullstelle ist in Abb. 3.1(c) und (d) gezeigt. Die Mikrostrukturelektroden haben eine leichte Keilform, was zu einer Feldkomponente \mathcal{E}_z entlang der Elektroden führt. Dadurch wird die feldfreie Region an den Rand der Struktur verschoben. Durch das Anlegen eines Offset-Feldes wird diese Nullstelle in die Ebene der Mikrostrukturen verschoben und kann damit komplett entfernt werden. Zusätzlich werden die Elektroden, welche dieselbe Polarität wie die Randelektrode aufweisen, miteinander verbunden. Moleküle, die dem Feldminimum entlang der Elektrode folgen würden, werden so in die Falle zurück geleitet.

Die beschriebene Nullstelle ist jedoch nicht der einzige Mechanismus, der zu Fallenverlusten führen kann. Weitere mögliche Verlustprozesse (z.B. Schwarzkörperstrahlung oder Kollisionen mit dem Hintergrundgas) und deren Vermeidung werden in der Dissertation von Martin Zeppenfeld [208] detailliert behandelt.

Fallentiefe und Feldstärken

Im Rest dieses Abschnitts werden nun die Spannungsbegrenzungen durch das Elektrodenmaterial diskutiert und es wird auf die mit der Falle erreichbaren Feldstärken eingegangen. Die interessanten Größen hierbei sind die Fallentiefe $\mathcal{E}_{\text{Falle}}$ und die Feldstärke des homogenen

Feldbereichs \mathcal{E}_{hom} . Eine detaillierte theoretische Berechnung der Felder ist in der Dissertation von Martin Zeppenfeld aufgeführt [208].

Da die Abstände der Elektroden sehr gering sind (im Mittel $200\ \mu\text{m}$), kommt es leicht zu Spannungsüberschlägen zwischen den Elektroden, wodurch diese zerstört werden. Um die Hochspannungsfestigkeit zu gewährleisten, muss das Material der Elektroden möglichst robust sein und die Elektroden sollten möglichst gleichförmige Kanten aufweisen. Im Verlauf dieser Arbeit wurden die Strukturen mehrmals getauscht, um unterschiedliche Materialien zu testen. Die beste Hochspannungsfestigkeit zeigten dabei Chrom-Elektroden, die mit einem spannungsfesten Polymer (Cycloten) überzogen wurden². Die in dieser Arbeit gezeigten Daten wurden mit zwei verschiedenen Strukturen aufgenommen: bei der ersten Variante war das Cycloten nur über den Kanten der Strukturen aufgebracht, bei der zweiten Variante wurde die gesamte Plattenfläche mit Cycloten überzogen. Die erste Version der Mikrostrukturen führte jedoch zu experimentellen Einschränkungen, da Oberflächenladungen zu einer Verzerrung der Fallfelder führten [208].

Mit beiden Chrom-Cycloten-Platten konnte bei einer Mikrostrukturspannung von $|V_{\mu}| = 1.8\ \text{kV}$ und einer korrespondierenden Randlelektrodenspannung von $V_{\text{Rand}} = 5.4\ \text{kV}$ gearbeitet werden. Dies entspricht einem Einschlussfeld von $\mathcal{E}_{\text{Falle}} = 60\ \text{kV/cm}$. Bei einem maximal ausgerichteten Fluormethan-Molekül (vgl. Anhang A), das ein Dipolmoment von $\mu_{\text{el}} = 1.85\ \text{Debye}$ besitzt, entspricht diese Feldstärke einer Stark-Aufspaltung von $\nu_{\text{Falle,max}} = \mu_{\text{el}}\mathcal{E}_{\text{Falle}}/h = 55\ \text{GHz}$ und damit einer Energie von $k_{\text{B}} \times 2.7\ \text{K}$. Aufgrund einer vermuteten zusätzlichen Nullstelle im Feld [208] beträgt die tatsächliche Falltiefe für ein länger gespeichertes Ensemble jedoch nur etwa 25% dieses Wertes, für kürzere Speicherzeiten etwa 50%.

Um die bereits erwähnte Nullstelle, die sich durch die Keilform der Strukturen am Rand der Platten ergibt, zu vermeiden, wurde (wenn nicht anders beschrieben) bei allen Experimenten eine Offset-Spannung von 5% der Mikrostrukturspannung angelegt. Für die Maximalspannung von $1.8\ \text{kV}$ entspricht dies $V_{\text{offset}} = 90\ \text{V}$. Dieser Wert wurde zuvor mit einer Messung des Fallensignals, bei der die jeweilige Offset-Spannung variiert wurde, bestimmt [121].

Das Einschlussfeld gibt nur die Höhe des Potentialrands an. Das zentrale Feld ist eine Mischung aus dem Mikrostrukturfeld, das parallel zu den Platten orientiert ist, und dem senkrecht orientierten Offset-Feld. Damit ergibt sich die Feldstärke des homogenen Feldes im Zentrum der Falle,

$$\mathcal{E}_{\text{hom}} = \sqrt{a^2 V_{\mu}^2 + b^2 V_{\text{offset}}^2}. \quad (3.1)$$

Die Koeffizienten $a = 26/\text{m}^2$ und $b = 653/\text{m}^2$ wurden aus numerischen Simulationen bestimmt [208] und experimentell verifiziert (siehe Abschnitt 3.5). Für die benutzte Maximalspannung erhält man eine homogene Feldstärke von $\mathcal{E}_{\text{hom}} = 754\ \text{V/cm}$.

Die Spannungen konnten mit der Cycloten-Schicht bis auf einen Wert von etwa $|V_{\mu}| = 2.5\ \text{kV}$ erhöht werden. Dieser Maximalwert wurde jedoch noch nicht für die Experimente benutzt, da es im Dauerbetrieb schon früher zu Überschlägen kommen könnte und dadurch die Gefahr gegeben ist, die Elektroden zu zerstören. Zukünftige Experimente werden jedoch mit höheren Fallentiefen arbeiten.

²Bei den ohne Cycloten getesteten Chrom- und Gold-Strukturen kam es bereits bei kleinen Spannungen zu Hochspannungsdurchschlägen ($|V_{\mu}| = 0.3\ \text{kV}$ bei Gold, $|V_{\mu}| = 0.6\ \text{kV}$ bei Chrom).

3.2 Experimenteller Aufbau

Bislang wurde das Problem des Ladens und Entladens der Falle nicht genauer behandelt. Zusätzlich wird ein Detektionsverfahren für die Moleküle und eine Einkopplungsmöglichkeit für elektromagnetische Strahlung benötigt. Deshalb werden wir nun die Integration der Falle in das Gesamtexperiment betrachten und die einzelnen Komponenten des Aufbaus diskutieren. Dabei werden wir uns zunächst mit der elektrischen Quadrupolführung, die als Molekülquelle benutzt wird, befassen. Anschließend wird die Halterung und Kontaktierung der Falle und die Detektion der gespeicherten Moleküle erklärt.

Quadrupolführung

Die Falle soll über einen elektrische Quadrupolfilter geladen und entladen werden. Diese etablierte Technik wurde in unserer Gruppe entwickelt und ist in der Vergangenheit bereits in vielen Dissertationen [91, 125, 174] und auch Veröffentlichungen [89, 128, 127, 176] beschrieben worden. Die Eigenschaften der Geschwindigkeitsfilterung mit der elektrischen Quadrupolführung werden in Anhang D rekapituliert. Der Quadrupolfilter eignet sich gut als kontinuierliche Quelle, die kalte polare Moleküle mit einer Temperatur von etwa 1 K und einer Dichte von $10^8 - 10^9 \text{ cm}^{-3}$ bereit stellt. Bei der elektrischen Filterung werden die kältesten Moleküle aus der Maxwell-Boltzmann-Verteilung einer thermischen Quelle mit einer elektrischen Quadrupolführung heraus gefiltert. Die Führung besteht aus vier Stabelektroden, die in Quadrupolkonfiguration geschaltet sind. Dadurch entsteht ein zweidimensionales Quadrupolpotential transversal zu der Führung. Moleküle, die zu heiß sind um in dem Potential gespeichert zu werden, werden nicht entlang der Stäbe geführt und gehen verloren. Kalte Moleküle bleiben in dem Potential. Für die longitudinale Filterung werden die Elektroden gebogen. Longitudinal schnelle Moleküle können nicht um die Biegung geführt werden und gehen ebenfalls verloren. Die Maximalgeschwindigkeit und damit auch die Anzahl der gefilterten Moleküle kann dabei über die am Quadrupol anliegenden Spannungen gesteuert werden.

Um die Falle mit der Quadrupolführung zu verbinden, ist die Randelektrode an zwei Stellen unterbrochen und mit den zwei gegenüberliegenden Elektroden der Führung verbunden. Die restlichen zwei Elektroden gehen in die Erdungselektroden der Falle über.

Integration der Falle ins Experiment

Dies führt zu der in Abb. 3.2 gezeigten Einbettung der Falle in den experimentellen Aufbau. Anfangs wird das Molekülgas aus einer Gasflasche in ein Gaseinlasssystem [91] geleitet. In diesem befindet sich eine Druckregelung, mit welcher der Druck des Gases auf etwa 0.02 – 0.2 mbar stabilisiert wird. Über eine kleine Düse wird das Gas nun in die Vakuumkammer eingebracht. An der Düse befindet sich eine Flüssigstickstoffkühlung, mit der das Gas auf eine Temperatur von $T = 110 \text{ K}$ vorgekühlt wird³. Dadurch wird die Anzahl der Moleküle, die im Quadrupolpotential der elektrischen Führung gespeichert werden können, erhöht und außerdem die Anzahl der besetzten internen Zustände reduziert.

³Eine weitere Reduktion dieser Temperatur ist nur mit einer Puffergaskühlung [176] möglich, da der Dampfdruck des Molekül-gases nicht ausreichend hoch ist, um es vor dem Einfrieren bei niedrigeren Temperaturen zu bewahren.

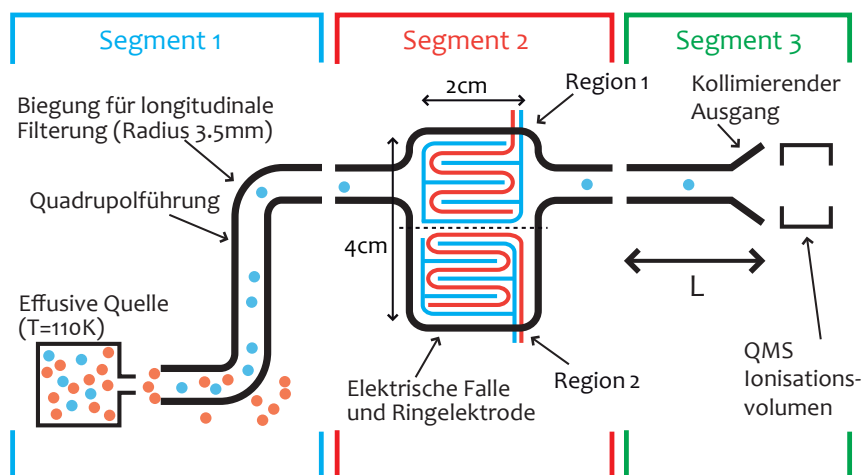


Abbildung 3.2: Experimenteller Aufbau. Die vorgekühlten Moleküle (110 K) werden über eine Quadrupolführung in die elektrische Falle geladen. Für die Detektion werden die Moleküle wieder über eine Quadrupolführung entladen und mit einem Quadrupolmassenspektrometer (QMS) detektiert. Die Führung ist in drei Segmente aufgeteilt, um eine unabhängige Beschaltung der einzelnen Experimenteile zu ermöglichen.

Von der Düse werden die Moleküle in die elektrische Führung geleitet, die sich in einer Hochvakuumkammer ($p \sim 10^{-8}$ mbar) befindet. Die kalten Moleküle des Gases werden nun um zwei Biegungen mit je einem Radius von 3.5 mm geführt. Da die Führung hierbei zwei differentielle Pumpstrecken passiert, werden die Moleküle auch gleichzeitig vom Hochvakuum in den Ultrahochvakuumbereich (UHV, $p \sim 10^{-11}$ mbar) befördert. Dies ist auch der Grund für die zweite Biegung, da der Eingang zur UHV-Kammer mit der zweiten differentiellen Pumpstrecke nicht in direkter Blicklinie zur ersten differentiellen Pumpstrecke liegen sollte, da sonst heiße, nicht geführte Moleküle in den UHV-Bereich gelangen könnten.

In einer UHV-Kammer befindet sich die Falle. Diese wird senkrecht in einem Keramik-Gehäuse positioniert, das zusammen mit der Falle in Abb. 3.3 gezeigt ist. Die Moleküle werden über eine weitere Quadrupolführung entladen und zum Ionisationsvolumen eines Quadrupolmassenspektrometers (QMS) geführt, wo sie anhand ihrer Masse selektiert werden. Der Ausgang der Führung ist aufgebogen. Dies ermöglicht (ähnlich zu einer Hornantenne für Mikrowellen) die Kollimation des molekularen Strahls. Durch diese Fokussierung des Strahls wird das Ionisationsvolumen des QMS besser ausgenutzt und dadurch die Detektionseffizienz erhöht.

Die Quadrupolführung ist in drei Segmente aufgeteilt, wobei das erste Segment die zwei Biegungen beinhaltet, das zweite Segment mit der Randlektrode der Falle verbunden ist und das dritte Segment zum Führen der Moleküle zum QMS benutzt wird. Dadurch können die unterschiedlichen Stufen eines Experiments (Laden, Speichern, Entladen) unabhängig voneinander adressiert werden und die Eingänge der Falle zum Beispiel elektrisch verschlossen werden [121]. Durch die Möglichkeit, das dritte Segment individuell ein- und auszuschalten können zudem Flugzeitmessungen mit dem QMS durchgeführt werden. Dabei wird der zeitliche Verlauf des Molekülsignals nach dem Beginn eines Entladeprozesses mit dem QMS gemessen. Die Geschwindigkeit der Moleküle ergibt sich dann aus der Flugzeit, welche

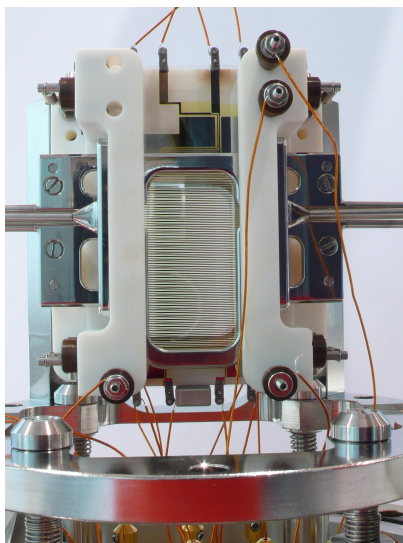


Abbildung 3.3: Bild der Falle in ihrer keramischen Halterung. Die mikrostrukturierten Glasp-latten sind von einer Randelektrode umgeben, die (rechts und links) mit der Quadrupolführung verbunden ist. Die mikrostrukturierten Elektroden der Falle werden über Klemmverbindungen kontaktiert.

die Moleküle für die Überbrückung der Länge $L = 50$ cm des letzten Führungssegments benötigen [91] (siehe Anhang B.2).

Feldübergänge zwischen den Führungssegmenten

Um die Moleküle möglichst verlustfrei von einem zum nächsten Segment zu führen muss ein besonderes Augenmerk auf die an den Segmenten anliegenden elektrischen Felder gelegt werden. Hierbei ist es wichtig, dass zwei verschiedene Feldkomponenten des Quadrupols angepasst werden. Diese Anpassung erfolgt über die am jeweiligen Quadrupolsegment anliegenden Spannungen V^+ und V^- . Die erste Feldkomponente, die angepasst werden muss, ist das Quadrupolfeld $\mathcal{E}_Q \propto |V^+ - V^-|$, das für den Einschluss der Moleküle in der Führung sorgt. Das Quadrupolfeld bestimmt außerdem die effektive Größe der Quadrupolführung. Wenn an benachbarten Führungs-Segmenten stark unterschiedliche Quadrupolfelder anliegen, führt dies zu einem Abschneiden der geführten Geschwindigkeitsverteilung (siehe Anhang D). Deshalb werden, wenn es die experimentelle Fragestellung zulässt, die Quadrupolfelder beim Führen von Molekülen von einem zum nächsten Segment gleich groß gewählt. Da die im folgenden Kapitel besprochenen Effekte nur mit dem Quadrupolfeld skalieren, ist mit dem jeweils angegebenen Führungs-Feld immer das Quadrupolfeld \mathcal{E}_Q gemeint.

Die zweite Feldkomponente, die angepasst werden muss, ist das effektive mittlere Feld des Quadrupols, $\mathcal{E}_{\text{eff}} \propto (V^+ + V^-)$. Unterschiedliche effektive Felder würden zu einem Potentialwall oder -senke zwischen den benachbarten Segmenten führen. Dieser Effekt kann für den Verschluss der Falle ausgenutzt werden [121]. In der sogenannten Speichern-Konfiguration wird dafür an allen Elektroden des Segments 1 (bzw. Segment 3) eine hohe negative Spannung angelegt, wodurch ein abstoßender Potentialwall an den Grenzen zwischen Segment 1 (Segment 3) und Segment 2 entsteht. Gespeicherte Moleküle, welche die Falle über die Quadrupolführung verlassen würden, werden an dem Potentialwall wieder zurück

in die Falle reflektiert. Um solche Reflexionen beim Laden und Entladen der Falle mit den Quadrupolsegmenten zu vermeiden, wird beim Laden und Entladen immer dasselbe mittlere Feld an den jeweils beteiligten Segmenten angelegt.

3.3 Zustandsunabhängige Fallencharakterisierung: Lebensdauer und adiabatische Expansion

Zunächst wurde das Verhalten von Molekülen in der Falle unabhängig von deren Rotationszustand untersucht. Dabei ist vor allem die Lebensdauer der Moleküle und deren Manipulation mit elektrischen Feldern von Interesse (siehe hierzu auch [56]). Eine ausführliche Charakterisierung der Quadrupolführung und der Verschlussmöglichkeit der Falle mit elektrischen Feldern ist in der Diplomarbeit von Manuel Mielenz [121] aufgeführt. Für weitere Fallencharakterisierungen, wie die Untersuchung der Homogenität des Feldes, wird eine zustandsselektive Adressierung der Moleküle mit Laser- und Mikrowellenstrahlungen benötigt. Diese Messungen werden in den Abschnitten 3.5 und 3.6 diskutiert.

3.3.1 Speichern von CH_3F

Eine der wichtigsten Eigenschaften der Falle ist deren Lebensdauer. Um diese zu untersuchen wurden Fluormethan-Moleküle (CH_3F) in die Falle geladen und deren Verweildauer in der Falle gemessen. Um gleichzeitig mögliche Verlustprozesse zu untersuchen, wurde dabei das elektrische Ladefeld \mathcal{E}_Q (und damit die Geschwindigkeit der in die Falle geladenen Moleküle) variiert. Das Ladefeld bezeichnet hierbei die Quadrupolfeldstärken des 1. und 2. Führungssegments.

Für die Lebensdauerermessung werden die Moleküle in die Falle geladen und anschließend für eine Zeit t_{halt} in dieser gespeichert. Aus dem Zerfall des Entladesignals kann dann die Lebensdauer der Moleküle ermittelt werden.

Abb. 3.4(a) zeigt eine Skizze der Schaltsequenz der Lebensdauerermessung. Die Beschaltung der unterschiedlichen Segmente wird zwischen der bereits erwähnten *Speichern*-Konfiguration und der *Führen*- bzw. *Laden*-Konfiguration abgewechselt. Diese beiden Spannungs-Konfigurationen unterscheiden sich wie folgt. In der Speichern-Konfiguration wird zunächst der Fallenausgang zu dem jeweils angegebenen Segment verschlossen. Die Funktionsweise dieses Fallen-Verschlusses wurde bereits am Ende des vorhergehenden Abschnitts besprochen. Zusätzlich zu dem Verschluss wird die Feldstärke der Falle (inklusive Segment 2) auf den Maximalwert $\mathcal{E}_{\text{Falle}} = 60 \text{ kV/cm}$ erhöht. Dadurch wird der Einschluss der Moleküle verbessert. In der Führen-Konfiguration wird das Einschlussfeld auf einen im Vergleich zu $\mathcal{E}_{\text{Falle}}$ reduzierten Wert \mathcal{E}_Q gesetzt. Das Quadrupolfeld des beteiligten Führungssegments wird auf denselben Wert gesetzt. Durch diese Maßnahme kann eine hohe Fallen-Lebensdauer und gleichzeitig ein effizientes Laden und Entladen der Falle realisiert werden.

Bei der Lebensdauerermessung werden die Moleküle kontinuierlich für eine Ladezeit $t_{\text{in}} = 4 \text{ s}$ in die Falle geladen. Während dieser Zeit befinden sich das 1. und 2. Segment (inklusive Mikrostrukturen) in der Führen-Konfiguration, während das 3. Segment bereits in die Speichern-Konfiguration geschaltet ist. Die Ladezeit ergibt sich aus der Lebensdauer der geladenen Moleküle, da diese den Zeitfaktor bestimmt, der für das Erreichen eines Gleichgewichtszustands in der Falle benötigt wird (siehe hierzu auch Anhang D.1, Gl. (D.7)).

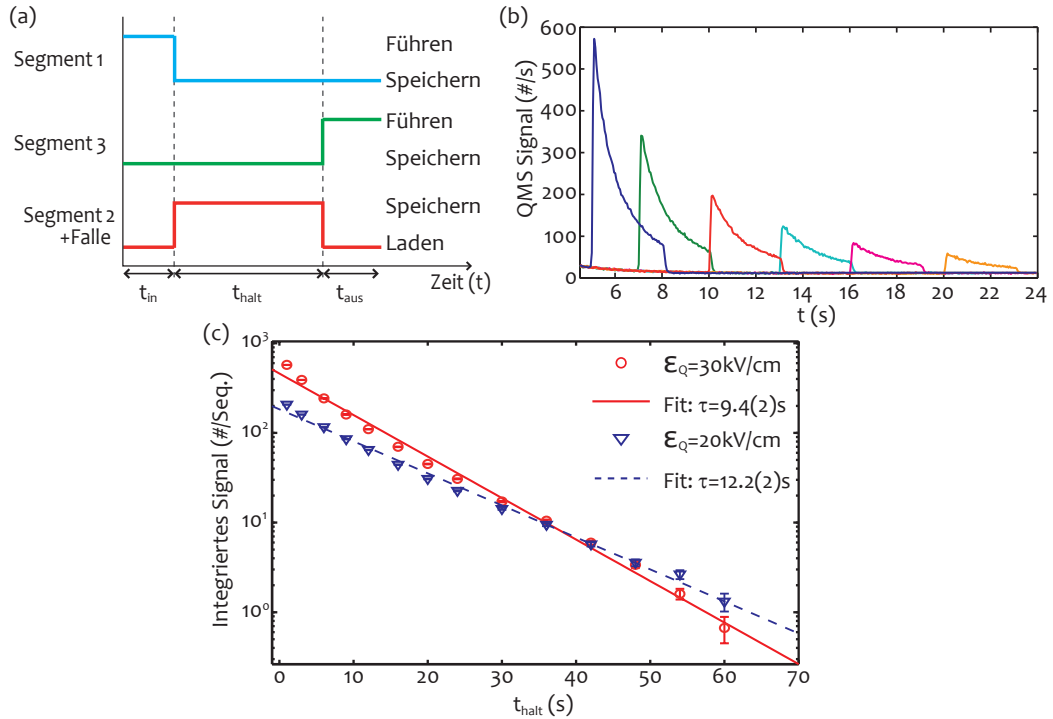


Abbildung 3.4: Messung der Fallenlebensdauer. **(a)** Schaltskizze für die Lebensdauer-Messung. Zum Laden der Falle wird das 1. Segment der Führung zunächst in der Führen-Konfiguration betrieben. Die Fallen- und Führungsfelder werden nun für eine Zeitdauer t_{halt} in die Speichern-Konfiguration gesetzt, in der ein besserer Einschluss erzeugt wird. Anschließend werden die Moleküle über das 3. Führungssegment entladen und mit dem QMS detektiert. **(b)** Flugzeitsignal am QMS (in Zählrate pro Sekunde) für unterschiedliche Haltezeiten in Abhängigkeit von der Zeit, die seit dem Beginn der Schaltsequenz verstrichen ist ($t = t_{\text{in}} + t_{\text{halt}} + t_{\text{aus}}$). **(c)** Integriertes Fallensignal als Funktion der Haltezeit für unterschiedliche Stärken des Ladefeldes, die mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten der gespeicherten Moleküle korrespondieren. Für die Bestimmung der Lebensdauer wurde der Verlauf der Kurve mit einer exponentiellen Regressionskurve (durchgezogene Linien) angefitet (siehe Anhang B bzgl. der Angabe der Fehler).

Aufgrund der Tatsache, dass während des Ladevorgangs die Fallentiefe reduziert wird, ist die Lebensdauer während des Ladevorgangs ebenfalls geringer, weshalb eine kürzere Ladezeit für eine effiziente Befüllung der Falle genügt.

Die Falle wird nun verschlossen (d.h. alle Segmente werden auf die Speichern-Konfiguration gesetzt) und die Moleküle werden für eine variable Haltezeit t_{halt} in der Falle gespeichert. Dabei verbleiben die Einschlussfelder während der ersten 0.3 s zunächst noch in der Führen-Konfiguration. Während dieser Zeit gehen Moleküle, deren Energie knapp unterhalb des Fallenpotentials des Ladevorgangs (\mathcal{E}_Q) liegt, verloren. Durch dieses Vorgehen wird sichergestellt, dass die heißesten Moleküle bereits am Anfang aus der Falle verloren gehen. Diese Moleküle würden aufgrund der für schnelle Moleküle reduzierten Lebensdauer (s.u.) zwar rasch aus der Falle zerfallen, aber dennoch das Ergebnis der Messung verzerren. Für die restliche Haltezeit ($t_{\text{halt}} - 0.3$ s) werden die Einschlussfelder auf die Speichern-Konfiguration gesetzt.

Nach der Speicherung werden die Moleküle während $t_{\text{aus}} = 4\text{ s}$ entladen und mit dem QMS detektiert. Abb. 3.4(b) zeigt das gemessene Entladesignal für unterschiedliche Haltezeiten. Der Zeitpunkt $t = 0\text{ s}$ markiert die Zeit, zu welcher die Schaltsequenz in 3.4(a) begonnen wurde. Die erste Kurve (blau) zeigt beispielsweise die Entladekurve nach einer Haltezeit von $t_{\text{halt}} = 1\text{ s}$. Nachdem das 3. Segment auf die Führen-Konfiguration geschaltet wurde, steigt das Signal am Detektor zunächst steil an. Die Form dieses Anstiegs ist durch die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle in der Falle gegeben. Diese ansteigende Flanke wird für die Ermittlung der Geschwindigkeitsverteilung gekühlter Moleküle in Kapitel 4.5 verwendet. Der Anstieg wird dann von einem Zerfall überlagert, der für längere Haltezeiten flacher wird. Dieser Zerfall hat seinen Ursprung in der Geometrie der Falle. Die Öffnung der Quadrupolführung, d.h. die Größe des Potentials, in dem die Moleküle geführt werden können, ist klein im Vergleich zur Gesamtgröße der Falle. Die Moleküle müssen diese Öffnung also zunächst „finden“. Dieser Prozess hängt einerseits von der Geschwindigkeit der Moleküle und andererseits von der Stärke des Quadrupolpotentials ab. Dies führt zu dem beobachteten Zerfall des Entladesignals. Dieser Effekt wird bei der Kühlung noch eine wichtige Rolle spielen und wir werden uns in Abschnitt 4.3.4 erneut damit befassen.

Für die Bestimmung der verbleibenden Anzahl der Moleküle nach der jeweiligen Haltezeit wurde das integrierte Signal der Entladekurve pro Entladesequenz betrachtet. Eine Entladesequenz entspricht hier einer Durchführung der Schaltsequenz in Abb. 3.4(a). Die Messung wurde bei zwei verschiedenen Führen-Konfigurationen durchgeführt, um die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Lebensdauer zu untersuchen (siehe hierzu Anhang D.1. Bei höheren Quadrupolfeldern verschiebt sich die mittlere Geschwindigkeit der geführten Moleküle zu höheren Geschwindigkeiten [90]). In Abb. 3.4(c) ist der Verlauf des integrierten Fallensignals als Funktion der Haltezeit für die zwei benutzten Feldstärken $\mathcal{E}_{\text{in}} = 20\text{ kV/cm}$ (langsamere Moleküle) und $\mathcal{E}_{\text{in}} = 30\text{ kV/cm}$ (schnellere Moleküle) aufgetragen. Das anfängliche Signal der schnelleren Moleküle ist etwas größer als das der langsamen, da bei höheren Ladefeldern mehr Moleküle über die Quadrupolführung in die Falle geladen werden. Selbst nach einer Haltezeit von 60 s können noch gespeicherte Moleküle am QMS detektiert werden. Der Zerfall der Moleküle aus der Falle wird mit einem exponentiellen Fit modelliert. Die Lebensdauer ergibt sich dann aus der durchschnittlichen Zerfallszeit ($1/e$ -Zeit). Für die zwei Ladefelder ergeben sich Lebensdauern von $\tau = 9.4(2)\text{ s}$ (schnellere Moleküle) und $\tau = 12.2(2)\text{ s}$ (langsamere Moleküle). Die Lebensdauer ist also abhängig von der Geschwindigkeit der Moleküle. Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, dass Majorana-Flips ein wesentlicher Verlustprozess in der Falle sind [208, 199].

Dieser geschwindigkeitsabhängige bzw. temperaturabhängige Verlustprozess zeigt sich auch in dem nicht exakt exponentiellen Verlauf der Messpunkte. Bei längeren Haltezeiten flacht die Kurve ab. Dies liegt daran, dass schnellere Moleküle bei längeren Haltezeiten bereits verloren gegangen sind. Die noch gespeicherten kälteren Moleküle haben eine längere Lebensdauer. Dieses Merkmal der Falle werden wir in Kapitel 4.4.2 auch für einen Nachweis der Temperaturreduktion durch die Kühlung benutzen, da von der Veränderung der Lebensdauer auch Rückschlüsse auf die Temperaturveränderung der Moleküle getroffen werden können.

3.3.2 Expansion des Fallenvolumens: Adiabatische Kühlung

Wie bereits in Abschnitt 3.1 erwähnt wurde, ist die Falle in zwei gleich große Regionen aufgeteilt, deren elektrische Felder unabhängig voneinander eingestellt werden können. Diese

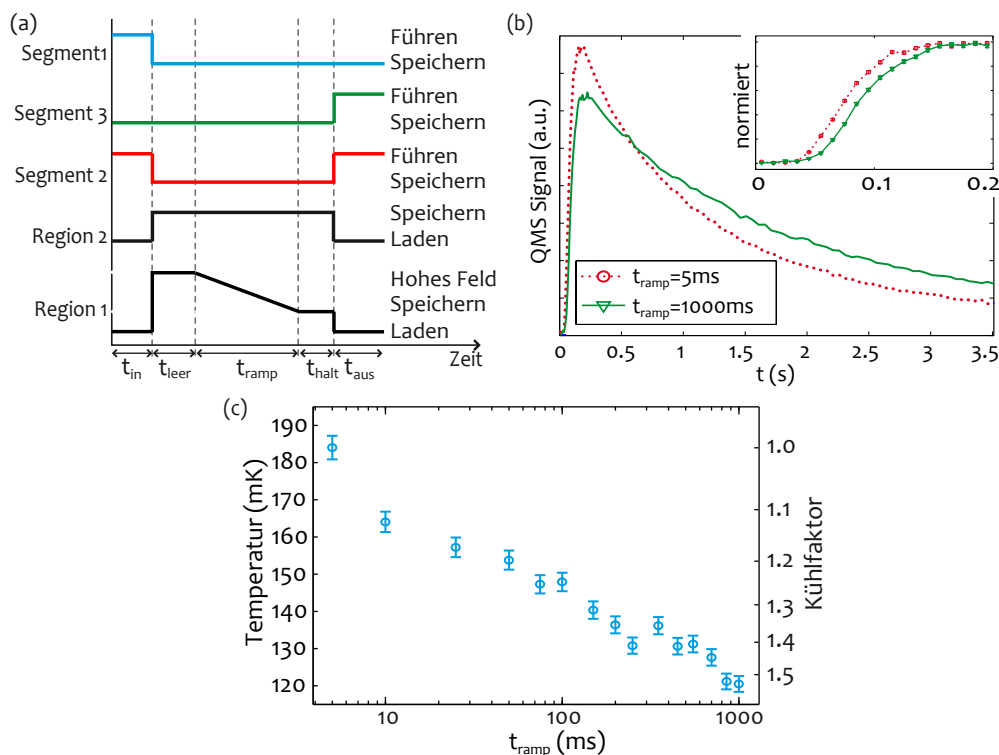


Abbildung 3.5: (a) Schaltsequenz für die adiabatische Expansion. Nach dem Laden der Falle wird die obere Hälfte der Falle (Region 1) durch Anlegen von hohen Offset-Feldern entleert. Durch eine langsame Reduzierung der Spannungen in Region 1 werden die Potentiale der beiden Regionen wieder angeglichen und die Moleküle können wieder in die obere Fallenhälfte gelangen. (b) Typisches Entladesignal nach der adiabatischen Expansion in willkürlichen Einheiten (a.u.). Das Signal der Moleküle, bei denen die Felder während $t_{ramp} = 900$ ms heruntergefahren wurden, steigt später an und zerfällt langsamer als das der Moleküle mit einer Rampenzeit von $t_{ramp} = 5$ ms (Der Einschub zeigt die Vergrößerung der steigenden Flanke). (c) Kühlfaktor bzw. Temperaturreduktion als Funktion der Rampzeit.

Anpassungsmöglichkeit der Falle kann für die Manipulation des gespeicherten Molekülgases, wie z.B. dessen Expansion von einer Fallenregion in beide Regionen, benutzt werden. Solch eine Expansion führt zu einer Reduktion der mittleren Temperatur des Gases. Im Folgenden wird dabei zwar von adiabatischer *Kühlung* gesprochen, wir möchten jedoch vorweg darauf hinweisen, dass die Phasenraumdicke bei der Expansion bestenfalls erhalten bleibt (adiabatischer Fall), weshalb es keine Kühlung in dem Sinne ist, wie in der Einleitung (Kapitel 1) diskutiert wurde. Die adiabatische Kühlung ist vielmehr eine Temperaturreduktion, mit einem Kühlfaktor, der unabhängig von der Geschwindigkeit des jeweiligen Moleküls ist. Aus historischen Gründen wird jedoch im Folgenden trotzdem der Begriff *Kühlung* verwendet. Bei der Expansion soll ein molekulares Gas (Temperatur T_0) zunächst nur in einer der beiden Fallenregionen (Volumen V_1) gespeichert werden, während in der anderen Region eine hohe Potentialstufe angelegt wird. Durch eine langsame Reduktion (im Folgenden auch als Feldrampe bezeichnet) dieser Potentialstufe kann den Molekülen, die in die Region des hohen Feldes gelangen, Energie entzogen werden. Wenn die Feldrampe langsam genug durchgeführt wird, verhält sich die Temperatur der Moleküle wie bei einer adiabatischen Expansion des

Fallenvolumens. Diese Analogie kann über eine Phasenraumüberlegung verifiziert werden (siehe Anhang C). Im adiabatischen Grenzfall bleibt die Phasenraumdichte erhalten und die Temperaturreduktion des Gases hängt nur von den Volumina V_1 und V_2 der beiden Fallenregionen und deren Dimension D ab:

$$\frac{T_0}{T} = \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right)^{2/D}. \quad (3.2)$$

Diese adiabatische Expansion eines thermischen Gases ist bereits aus der Thermodynamik bekannt. Für zwei äquivalente, 3-dimensionale Fallenregionen ($V_1 = V_2$) erhält man eine maximale Temperaturreduktion um den optimalen Kühlfaktor

$$F_{\text{opt}} = \frac{T_0}{T} = 2^{2/3} = 1.59. \quad (3.3)$$

Im nichtadiabatischen Fall wird das Feld so schnell reduziert, dass die Moleküle der Feldrampe nicht mehr folgen können, weshalb ihnen nicht die maximal mögliche Energie entzogen wird. In diesem Fall erwartet man einen kleineren Kühlfaktor. Der Übergang vom nichtadiabatischen zum adiabatischen Grenzfall ist durch die Zeit gegeben, die ein Molekül für das Wechseln der Fallenhälften benötigt.

Zur Realisierung der adiabatischen Kühlung wurde die in Abb. 3.5(a) dargestellte Schaltsequenz verwendet. Wie zuvor bei der Lebensdauerermessung werden die Moleküle zunächst kontinuierlich in die Falle geladen. Nach dem Laden wird im oberen Teil der Falle (Region 1) ein sehr hohes Offset-Feld angelegt. Dabei werden die Felder zusätzlich so gewählt, dass eine Nullstelle im Feld zwischen den mikrostrukturierten Platten und der Randelektrode entsteht. Durch diese Nullstelle werden die Moleküle der Region 1 während der Entleerzeit t_{leer} aus der Falle verdrängt. Die zweite Hälfte des molekularen Gases ist jedoch weiterhin im unteren Teil der Falle (Region 2) gespeichert. Während der Rampzeit t_{ramp} wird zunächst die erwähnte Nullstelle eliminiert und anschließend das Feld in Region 1 auf denselben Wert wie in Region 2 reduziert. Dadurch findet die zuvor diskutierte Expansion des Gases statt.

Im Experiment wird die Rampzeit variiert, um die Zeitskala der Adiabasie zu untersuchen. Für eine Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Rampzeiten werden die Moleküle nach der Feldrampe für eine Zeit t_{halt} gespeichert, so dass $t_{\text{ramp}} + t_{\text{halt}}$ konstant bleibt.

In Abb. 3.5(b) sind zwei repräsentative Flugzeitsignale der entladenen Moleküle aufgetragen. Die Kurven wurden bei der langsamsten ($t_{\text{ramp}} = 900$ ms) und bei der schnellsten ($t_{\text{ramp}} = 5$ ms) verwendeten Rampzeit aufgenommen. Sie entsprechen jeweils den limitierenden Grenzfällen der adiabatischen und der nichtadiabatischen Rampe. Im adiabatischen Fall erreichen die Moleküle das Massenspektrometer später als im nichtadiabatischen Fall und der Zerfall des Signals ist langsamer. Die Gesamtzahl der Moleküle reduziert sich jedoch nicht, was mit einer Integration über die Entladekurve verifiziert wurde. Dies bedeutet, dass die kalten Moleküle nicht durch eine Geschwindigkeitsfilterung, wie im Fall des Quadrupolfilters, produziert wurden, sondern die Geschwindigkeitsverteilung verschoben wurde und eine echte Reduktion der Temperatur stattgefunden hat.

Für eine quantitative Untersuchung der Temperaturreduktion wurde die mittlere Temperatur $T = m\langle v_z \rangle^2 / k_B$ des Gases entlang der longitudinalen Richtung (z) der Führung bestimmt. Hierzu wurde über die steigende Flanke des normierten Flugzeitsignals $S(t)$ integriert (siehe

Anhang B.2):

$$\langle v_z \rangle = \frac{L}{t_{\max}} + L \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} dt \frac{1}{t^2} S(t). \quad (3.4)$$

t_{\min} ist hierbei der Zeitpunkt, an dem die ersten Moleküle am QMS ankommen und t_{\max} ist der Zeitpunkt des maximalen Signals. $L = 55$ cm ist die Länge des letzten Führungssegments. In Abbildung 3.5(c) ist die Endtemperatur des Gases und der Kühlfaktor $F = T_0/T$ als Funktion der Rampzeit aufgetragen. Wie für einen adiabatischen Prozess erwartet, fällt der Verlauf der Messpunkte anfangs stark ab. Dies geschieht mit der Zeitskala der Adiabasie, die indirekt proportional ist zur mittleren Geschwindigkeit der Moleküle. Der Kühlfaktor für die maximale Rampzeit $t_{\text{ramp}} = 900$ ms beträgt $F_{\max} = 1.53 \pm 0.03$ mit einer zugehörigen minimalen Temperatur von $T_{\min} = 121 \pm 2$ mK. Mit diesen Werten können wir die Effizienz der Kühlung abschätzen. Hierzu wird der optimale Kühlfaktor $F_{\text{opt}} = 1.59$ mit dem experimentell gemessenen verglichen. Dabei erhalten wir eine Effizienz von $\log(F_{\max})/\log(F_{\text{opt}}) \sim 92 \pm 3\%$. Die Abweichung vom optimalen Wert um 8% lässt sich damit erklären, dass das Feld auch im nichtadiabatischen Grenzfall für eine endliche Zeit von 5 ms gerampt wird und der Prozess damit für die schnellsten Moleküle des Ensembles in dieser Zeit bereits adiabatisch abläuft. Eine kürzere Zeitskala ist jedoch aus technischen Gründen nicht realisierbar.

Das gespeicherte Molekülgas kann in der Falle nicht nur expandiert werden. Der umgekehrte Prozess – die adiabatische Kompression – hat sich als nützliches Hilfsmittel für die effiziente Entladung von Molekülen aus der Falle erwiesen. Dabei werden die Moleküle durch das Hochrampen der Felder in der unteren Fallenregion im oberen Teil der Falle komprimiert. Durch die daraus resultierende Temperaturerhöhung können die Moleküle den Quadrupol Ausgang schneller finden und besser entladen werden. Dies wurde bei vielen Optimierungsmessungen benutzt. Außerdem könnte die Kompression, in Verbindung mit gleichzeitiger optoelektrischer Kühlung (Kapitel 4), zu einer zusätzlichen Erhöhung der Phasenraumdicke um einen Faktor 2 führen. Mit der derzeitigen Fallengeometrie kommt es bei einer Kompression des gespeicherten Gases jedoch noch zu hohen Verlusten. Dementsprechend ist die Erhöhung der Phasenraumdicke durch die Verbindung der optoelektrischen Kühlung mit der adiabatischen Kompression zu ineffizient.

Die Temperaturreduktion durch die adiabatische Expansion kann jedoch auch für Präzisionsmessungen genutzt werden. Obwohl für viele Anwendungen eine hohe Phasenraumdicke benötigt wird, bringen geringe Teilchendichten auch Vorteile mit sich, wie beispielsweise die Abwesenheit von Kollisionen. Dies ermöglicht beispielsweise Präzisionsspektroskopie zur Bestimmung fundamentaler Konstanten und Symmetrien [26].

3.4 Erweiterung des experimentellen Aufbaus: Einkopplung elektromagnetischer Strahlung

Mit der Quadrupolführung und der Falle kann der externe Bewegungszustand der Moleküle beeinflusst werden. Für die Realisierung der optoelektrischen Kühlung (Kapitel 4) oder einer zustandsselektiven Detektion (Abschnitt 3.6) müssen jedoch die internen Rotations- und Vibrations-Zustände der gespeicherten Moleküle adressiert werden. Hierfür benutzt man die Wechselwirkung der Moleküle mit elektromagnetischer Strahlung. Die Übergangsfrequenzen der Vibrationsübergänge liegen im Infrarotbereich (IR), die reinen Rotationsübergänge

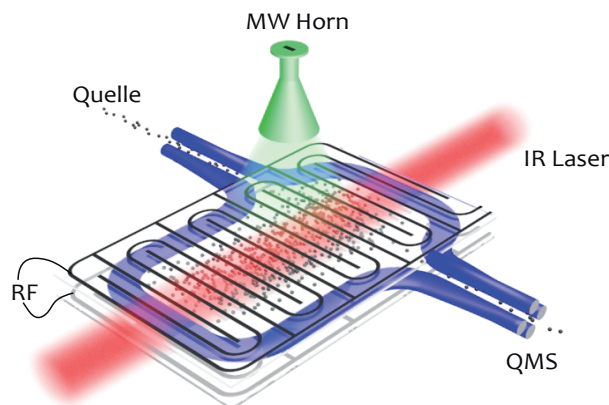


Abbildung 3.6: Künstlerische Darstellung der Falle und vereinfachtes Schema der Einkopplung der verschiedenen Strahlungskomponenten (siehe Text, Graphik: Rosa Glöckner, siehe auch [209]).

im Mikrowellenbereich (MW) und für die Kopplung der M -Unterniveaus der jeweiligen Rotationszustände, insbesondere bei der optoelektrischen Kühlung, wird Radiofrequenzstrahlung (RF) benötigt. Die Erzeugung dieser unterschiedlichen Strahlungsarten und deren Einkopplung in die Falle wird im Folgenden behandelt.

In Abb. 3.6 ist die Einkopplung der jeweiligen Strahlungskomponenten in die Falle schematisch dargestellt (siehe auch [209]). Die Infrarotstrahlung wird durch ein Vakuumfenster von oben auf die Falle gelenkt. Der Laserstrahl wird dabei so justiert, dass er zwischen der Randlektrode und den Kondensatorplatten verläuft und ein möglichst großes Fallenvolumen ausleuchtet. Die Mikrowellenstrahlung mit Frequenzen von 150 bis 300 GHz wird mit einer Hornantenne seitlich auf die Falle gerichtet. Die Radiofrequenzstrahlung ($\lesssim 10$ GHz) ist über ein Koaxialkabel mit einer Erdungsplatte der Mikrostruktur verbunden. Die einzelnen Komponenten werden nun nacheinander diskutiert.

Infrarotstrahlung

Die Infrarotstrahlung im Bereich von 2966 cm^{-1} (entspricht $3.4\text{ }\mu\text{m}$ bzw. 90 THz) wird mit einem optischen parametrischen Oszillator (OPO) [70, 157] erzeugt (siehe Abb. 3.7). In diesem kommerziell erhältlichen System (Aculight Argos SF-15) wird ein Photon eines Pumplasers durch einen sogenannten parametrischen Prozess in einem nichtlinearen MgO:PPLN-Kristall⁴ in zwei Photonen aufgespalten. Dies sind das sogenannte Idler- und das Signalphoton, deren Frequenzen der Gleichung $\nu_{\text{Pump}} = \nu_{\text{Idler}} + \nu_{\text{Signal}}$ genügen. Zur Verstärkung der erzeugten Signalstrahlung befindet sich der Kristall in einem Ringresonator. Der Pumplaser in dem von uns benutzten OPO ist ein 15 W Yb-Faserlaser, der Laserlicht bei $1064\text{ nm} \approx 9400\text{ cm}^{-1}$ erzeugt.

Der entscheidende Vorteil eines OPOs ist, dass die Frequenz des Signalstrahls, und damit

⁴Die Abkürzung MgO:PPLN steht für „Magnesium-dotierter periodisch gepolter Lithiumniobat-Kristall“. PPLN-Kristalle eignen sich besonders gut für die Wellenlängen-Konversion. Durch die periodische Abwechslung der Ausrichtung der Lithiumniobat-Kristalle kann eine Phasenanpassung des Materials künstlich konstruiert werden. Durch die Phasenanpassung wird erreicht, dass die erzeugten Photonen konstruktiv miteinander interferieren. Dadurch kann eine hohe Photonen-Konversionsrate erzielt werden. Siehe hierzu auch [186].

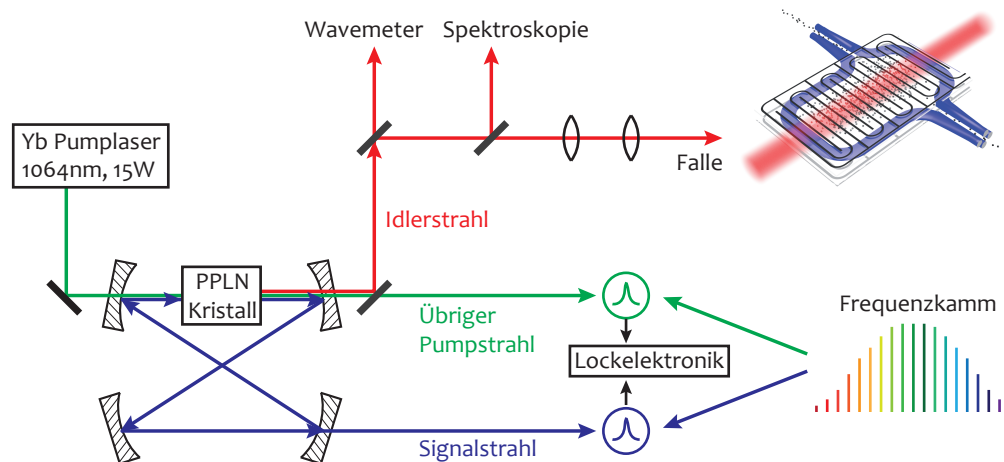


Abbildung 3.7: Skizze des Aufbaus des optischen parametrischen Oszillators und des Strahlengangs. Aus einem Pumpstrahl wird über Dreiwellenmischung ein Signal- und ein Idlerstrahl erzeugt (die Farbgebung der verschiedenen Laserstrahlen entspricht nicht ihren realen Farben). Der Pump- und der Signalstrahl werden für die Stabilisierung des Lasersystems benutzt. Der Idlerstrahl wird in drei Strahlengänge aufgeteilt, wobei der erste zum Wavemeter führt, der zweite zur Spektroskopie und der dritte auf die Falle fokussiert wird (siehe Text).

auch des Idlerstrahls, über einen breiten Frequenzbereich variiert werden kann. Bei unserem System kann die Frequenz des Idlerstrahls von 2400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} eingestellt werden. Dies ist ein typischer Frequenzbereich molekularer Vibrationschwingungen, insbesondere der CH-Streckschwingung von Kohlenwasserstoffverbindungen. Dadurch kann das System auf verschiedene Molekülarten oder Vibrationsanregungen umgestellt werden, ohne dass ein neuer Laser benötigt wird. Der Idlerstrahl wird für die Adressierung der Vibrationszustände in die Falle eingekoppelt, während der Pump- und der Signalstrahl nur für die Frequenzstabilisierung benutzt werden.

Die Frequenz des Idlers kann auf mehrere Arten eingestellt werden. Zunächst gibt es die Möglichkeit, die Frequenz mit Hilfe der Veränderung der Kristallposition oder des Winkels eines im Resonator eingebrachten Etalons über einen großen Bereich zu variieren. Für eine elektronisch regelbare Feineinstellung der Frequenz kann zusätzlich die Resonatorlänge mit einem Piezokristall, der sich an einem der Resonatorspiegel befindet, geändert werden. Außerdem besteht die Möglichkeit, die Frequenz des Pumpstrahls mit einem Piezokristall bis zu 100 GHz zu verfahren. Dies ist besonders für spektroskopische Experimente von großem Vorteil.

Für die elektronische Stabilisierung der Idlerfrequenz wurden der Pump- und der Signalstrahl auf den gruppeneigenen Frequenzkamm gelockt [185] (Menlo Systems). Hierzu wird für jeden der beiden Laserstrahlen ein Schwebungssignal mit dem Frequenzkamm erzeugt und dann über eine Regelungselektronik auf ein Referenzsignal stabilisiert. Der Regelkreis beinhaltet auch die beiden oben beschriebenen Piezokristalle, die zur Änderung der Frequenz der beiden Laserarme benutzt werden. Weitere Details zur Regelungselektronik sind in der Diplomarbeit von Alexander Prehn [146] aufgeführt, weshalb in dieser Arbeit nicht darauf eingegangen wird. Mit dieser Stabilisierung kann die Frequenz des Idlerstrahls bis auf wenige 100 kHz genau eingestellt werden. Die Absolutfrequenz des Idlerstrahls kann zusätzlich mit einem

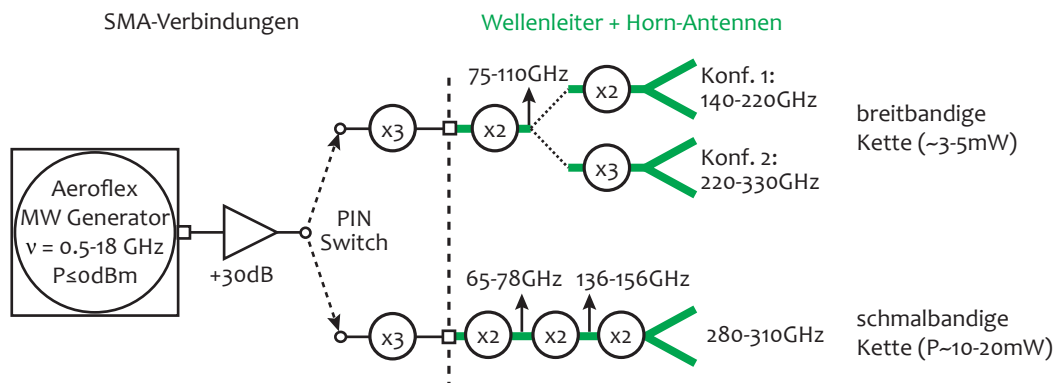


Abbildung 3.8: Skizze der Vervielfacher-Kette zur Erzeugung der Mikrowellenstrahlung. Die von einem Aeroflex MW-Generator erzeugte und anschließend verstärkte Strahlung wird mit einem PIN-Switch (Schaltzeit ~ 2 ns) in zwei Arme aufgeteilt, die jeweils zu einer Vervielfacher-Kette führen. Die beiden Ketten können jeweils in unterschiedlichen Konfigurationen betrieben werden. Damit wird der gesamte benötigte Frequenzbereich für Fluormethan abgedeckt.

hochauflösendes Wavemeter bestimmt werden (Bristol 621A, Auflösung 0.2 ppm).

In den in dieser Arbeit beschriebenen Experimenten wurde der OPO stets im Bereich der parallelen CH-Streckschwingung von Fluormethan betrieben, deren intensiveres Anregungsniveau bei 2966 cm^{-1} gemessen wurde (Abschnitt 2.4, Tabelle 2.2). Nahezu alle Frequenzen der Rotations-Vibrations-Übergänge dieses Bandes sind in [65] aufgeführt. Die benötigten Linien wurden mit dopplerfreier Sättigungsspektroskopie [44] verifiziert. Die Frequenz konnte dabei mit Hilfe des Frequenzkamms mit einer Genauigkeit von unter 1 MHz bestimmt werden [84]. Zur Einkopplung in die Falle wurde der Idlerstrahl mit einem Teleskop auf das Fallenzentrum fokussiert. Als Maß für die optimale Justage des Laserstrahlengangs wurde das ungesättigte Signal der Stark-Spektroskopie (vgl. Abschnitt 3.5) benutzt. Bei einer optimalen Ausleuchtung der Falle erhält man ein Maximum im Spektroskopiesignal.

Mikrowellenstrahlung

Die Mikrowellenstrahlung für die Adressierung der Rotationsübergänge wird mit verschiedenen Vervielfacher-Ketten erzeugt, die schematisch in Abb. 3.8 skizziert ist. Mit den Ketten wird die von einem Frequenzgenerator zur Verfügung gestellte MW-Strahlung (Aeroflex 2218, $\nu_{\text{MW},0} = 0.5 - 18\text{ GHz}$) um bis zu einen Faktor 24 vervielfacht. Die Strahlung wird dann mit einer Hornantenne abgestrahlt. Es stehen zwei kommerziell erhältliche Ketten (Virginia Diodes) zur Verfügung, mit denen der gesamte für Fluormethan benötigte Frequenzbereich abgedeckt werden kann. Die Nullfeld-Frequenzen der jeweiligen Übergänge ergeben sich dabei in erster Näherung aus Gleichung 2.14 und sind

$$h\nu_{J \leftrightarrow J+1} = 2B(J+1), \quad (3.5)$$

mit $B = 25.536\text{ GHz}$ im Fall von Fluormethan.

Die erste Kette ist für den breitbandigen Einsatz optimiert und erzeugt MW-Strahlung in einem breiten Frequenzbereich mit einer mittleren Ausgangsleistung ($\sim 3 - 5\text{ mW}$). Die zweite Kette erzeugt MW-Strahlung mit einer hohen Ausgangsleistung ($\sim 10 - 20\text{ mW}$) in einem schmalen Frequenzband. Bei beiden Vervielfacher-Ketten besteht die Möglichkeit, zwischen

verschiedenen Konfigurationen zu wechseln und damit unterschiedliche Frequenzbereiche zu erschließen.

Mit dem Frequenzgenerator kann schnell (Schaltzeit $\sim 1\mu\text{s}$) zwischen verschiedenen Frequenzen geschaltet werden. Dies wird im Experiment benutzt um mehrere Frequenzen sequentiell einzustrahlen⁵ oder die Leistung von einer Frequenzkomponente über die relative Einstrahldauer (Betriebszyklus, Engl. duty cycle) pro Frequenz zu variieren. Aufgrund der langsamen Rate der Rotationsübergänge wechselwirken die Moleküle dabei nur mit der gemittelten Leistung oder mit mehreren Frequenzen gleichzeitig.

Die Einkopplung der MW-Strahlung ist relativ einfach zu realisieren. Die Hornantenne wird vor einem Vakuumfenster positioniert. Die Strahlung scheint dann entweder direkt oder als von den Wänden der Vakuumkammer reflektierte Streustrahlung auf die Falle. Dabei kann nur die Strahlung, deren Polarisation senkrecht zu den Mikrostrukturen steht, in die Falle eingekoppelt werden. Da diese Strahlung auch senkrecht zu den Feldlinien in der Falle steht, können somit $\Delta M = \pm 1$ -Übergänge in der Falle adressiert werden. Reflexionen an der Randlektrode führen dann zusätzlich zu MW-Feldkomponenten, die parallel zu den elektrischen Feldlinien stehen. Dies ermöglicht das Treiben von $\Delta M = 0$ -Übergängen. Die hierfür zur Verfügung stehende Leistung ist jedoch geringer als bei $\Delta M = \pm 1$.

MW-Strahlung, welche die Falle nicht direkt trifft wird an den Wänden der Kammer reflektiert, wodurch diese Strahlung prinzipiell noch genutzt werden kann. Dadurch wird die verfügbare MW-Leistung effektiv erhöht. Dies kann auch über einen kollimierenden Spiegel erreicht werden, der die MW-Strahlung auf die Falle fokussiert. Ein solcher fokussierender parabolischer Spiegel für MW-Strahlung wurde bereits realisiert und wird seit kurzem im Experiment verwendet [84].

Radiofrequenzstrahlung

Die RF-Strahlung bis 3.4 GHz wird von einem Signalgenerator (Anapico APSIN3000HC, 9 kHz – 3.4 GHz) erzeugt. Falls höhere Frequenzen benötigt werden, können diese mit dem Aeroflex Frequenzgenerator erzeugt werden. Im Gegensatz zur IR- und MW-Strahlung ist man bei der Frequenz der RF-Strahlung nicht auf einen bestimmten Wert festgelegt, sondern die Frequenz kann anfangs innerhalb eines Intervalls von mehreren 10 MHz frei gewählt werden. Deshalb erweist sich die Einkopplung der Strahlung als relativ simpel. Die RF-Strahlung wird über ein Koaxial-Kabel mit einer der Erdungsplatten der Falle verbunden. Die Frequenzen, die anschließend verwendet werden, ergeben sich aus den natürlichen elektrischen Resonanzen des Systems.

Für die Bestimmung dieser Resonanzen wurde der Verlust der Moleküle in Abhängigkeit von der angelegten RF-Frequenz gemessen (Abb. 3.9). Die RF-Strahlung koppelt die M -Unterstände der Rotationszustände im inhomogenen Bereich der Falle (siehe auch Kapitel 4) und führt zu Fallenverlusten, wenn das Molekül in den nicht speicherbaren Zustand $M = 0$ getrieben wird. Wenn eine Resonanz vorliegt wird die RF-Frequenz gut in das System eingekoppelt und ein erhöhter Molekülverlust gemessen.

Für die Messung des RF-Frequenz-abhängigen Molekülverlusts wurde das sogenannte kontinuierliche Fallensignal betrachtet. Dabei werden die Quadrupolfelder aller Segmente auf

⁵Da die Rate, mit der zwischen den Frequenzen geschaltet wird, wesentlich größer ist als die Rate der adressierten Mikrowellen-Übergänge, werden so effektiv mehrere Frequenzen gleichzeitig angelegt.

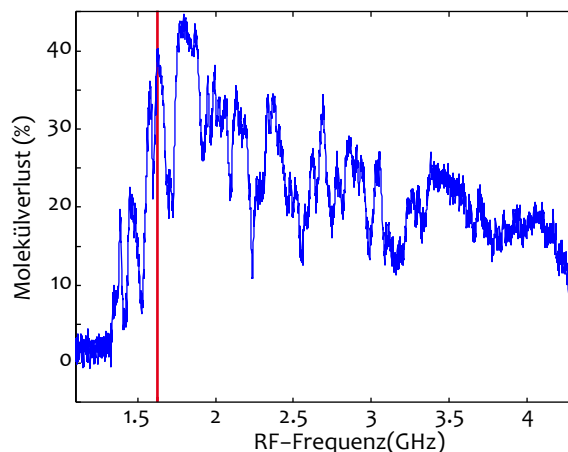


Abbildung 3.9: Resonanzscan für die RF-Einkopplung. Die Messung zeigt den Verlust der Moleküle aus dem kontinuierlichen Fallensignal als Funktion der eingestrahlichten RF-Frequenz (siehe Text). Die RF-Strahlung koppelt die M -Niveaus eines Rotationszustandes im inhomogenen Randbereich der Falle. Dadurch werden Fallenverluste induziert. Frequenzen, bei denen der Molekülverlust besonders hoch ist, werden gut in das System eingekoppelt. An diesen Punkten treten die natürlichen Resonanzen der Falle auf. Eine von uns benutzte Resonanz bei 1.6 GHz ist rot gekennzeichnet.

denselben Wert gesetzt und die Falle somit gleichzeitig geladen und entladen. Das kontinuierliche Signal besteht aus zwei Anteilen, den geführten Molekülen (sogenanntes *Durchflugsignal*) und den gespeicherten Molekülen (*echtes Fallensignal*). Das Durchflugsignal enthält die Moleküle, welche die Falle gewissermaßen nur als Führung wahrnehmen. Diese Moleküle gelangen nie in den unteren Teil der Falle und werden auf nahezu direktem Wege vom Eingang der Falle zu ihrem Ausgang geführt. Bei der Messung des kontinuierlichen Signals wird dieses Durchflugsignal als konstanter Hintergrund betrachtet. Das echte Fallensignal beinhaltet die Moleküle, die in der Falle gespeichert wurden. Diese Moleküle haben mindestens einmal den unteren Teil der Falle passiert. Die jeweiligen Beiträge der beiden Anteile zum gesamten Signal wurden über eine vorherige Messung bestimmt, bei der die Spannungen im unteren Teil der Falle (Region 2) ausgeschaltet wurden. Dies hatte zur Folge, dass alle echt gespeicherten Moleküle verloren gehen. Das gemessene Signal beinhaltet dann nur das Durchflugsignal. Dieses macht etwa maximal 65 – 70 % des gesamten kontinuierlichen Fallensignals aus⁶. Das restliche Signal beinhaltet nur Moleküle, die mindestens einmal in die untere Region der Falle gelangt sind. Das kontinuierliche Fallensignal wird auch bei anderen Messungen, wie der Entvölkerungsspektroskopie, verwendet. Generell ist zu beachten, dass vor allem die IR- und MW-Strahlungsfelder dabei nur die echt gespeicherten Moleküle beeinflussen, während sie auf das Durchflugsignal (also den Hintergrund) praktisch keinen Einfluss haben.

Wird eine starke RF-Strahlung an die Falle angelegt, dann kommt es zu einem Einbruch des kontinuierlichen Fallensignals, da die Rotationszustände zu $M = 0$ gepumpt werden. Je stärker der Signal-Einbruch, desto besser wird die jeweils eingestrahelte Frequenz in die Falle eingekoppelt. Aus der Messung des Molekülverlusts ergibt sich eine große Zahl von

⁶Dieser Anteil ist abhängig von den spezifischen Messung und kann bei einer geschickten Wahl der Parameter auch nur etwa 50 % betragen, wie beispielsweise in der IR-Entvölkerungsspektroskopie.

Resonanzen, die im Experiment genutzt werden können. Die tatsächlich verwendete Frequenz wird dabei vom jeweiligen Experiment abhängig gemacht.

Auf diese Art der Einkopplung ist man nur bei hohen RF-Frequenzen ($\gtrsim 700$ MHz) angewiesen. Geringere RF-Frequenzen werden immer sehr gut in das System eingekoppelt. Zusätzlich wird die Kopplung der M -Niveaus mit abnehmender RF-Frequenz effizienter, da die Moleküle häufiger in die Feldbereiche gelangen, in denen sie resonant mit der jeweiligen RF-Frequenz sind. Deshalb werden bei geringen RF-Frequenzen Anti-Resonanzen, d.h. Frequenzen, bei denen der Molekülverlust geringer als bei den umliegenden Frequenzen ist, benutzt um die eingekoppelte Leistung der RF-Strahlung in diesem Bereich möglichst gering zu halten.

3.5 Zustandsselektive Fallencharakterisierung: Homogenität der Felder

Mit den Laser- und Mikrowellenfeldern kann eine zustandsselektive Fallencharakterisierung durchgeführt werden. Im Experiment wurde das homogene Feld im Fallenzentrum dabei mittels Stark-Spektroskopie an molekularen Übergangslinien untersucht. Mit dieser Methode war es möglich, sowohl die Homogenität des Feldes, als auch dessen Skalierung mit V_{offset} und V_{μ} zu charakterisieren.

3.5.1 Grundlage der Stark-Entvölkerungsspektroskopie

Bei der Stark-Spektroskopie werden die molekularen Übergangslinien im elektrischen Feld vermessen. In der Falle sind die Rotationszustände eines Moleküls, und damit auch die Übergangsfrequenzen, aufgrund des Stark-Effekts in Bezug auf ihre Nullfeldenergie verschoben (vgl. Abschnitt 2.3). Inhomogenitäten im Feld führen dabei zu einer Stark-Verbreiterung der Linien. Aus der gemessenen Linienposition und der Linienform können also Rückschlüsse auf die Feldstärke und die Feldhomogenität gezogen werden. Umgekehrt kann mit der Stark-Spektroskopie bei bekannter Feldstärke die Rotationsstruktur und der Stark-Effekt eines Moleküls untersucht werden.

Die Feldverteilung wird mit Entvölkerungsspektroskopie [126] gemessen, da die geringe Dichte des Molekül-gases keine Absorptions-Spektroskopie in der Falle zulässt. Bei der Entvölkerungsspektroskopie wird ein molekularer Zustand mit elektromagnetischer Strahlung „entleert“. Dies geschieht zum Beispiel durch die Ionisation der Moleküle oder die Auftrennung in Molekülfragmente. In unserem Experiment werden die Moleküle mit IR- oder MW-Strahlung in einen nicht mehr oder schlechter gefangenen Zustand gepumpt. Die resultierende Reduktion des QMS-Signals ergibt dann das Entvölkerungssignal, das als Funktion der Strahlungsfrequenz gemessen wird.

Abb. 3.10 zeigt die relative Verschiebung der Linien und die verschiedenen Übergangsmöglichkeiten anhand des Übergangs $|0; 3, 3, M\rangle \rightarrow |1; 3, 3, M'\rangle$ (paralleler Übergang). Zusätzlich sind Stark-Verschiebungen der Zustände ($\Delta\nu_{\text{St}}$) und die differentiellen Stark-Verschiebungen der Übergänge ($\Delta\nu_{\text{diff}}$) angegeben.

Die Dipol-Auswahlregeln für parallele Vibrationsübergänge (Gl. (2.19) und (2.34)) erlauben nur Übergänge mit $\Delta M = 0, \pm 1$ und $\Delta K = 0$. Die angeregten Zustände zerfallen nach denselben Auswahlregeln, wobei der Einfachheit halber der Zerfall $\Delta J = +1$ in Abb. 3.10 nicht eingezeichnet ist. Übergänge mit $\Delta J = -1$ finden nicht statt, da $K \leq J$ gilt. Die

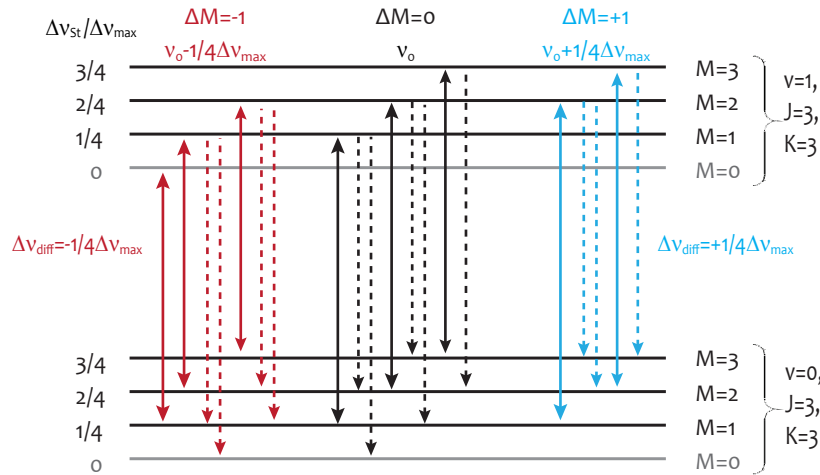


Abbildung 3.10: Mögliche Übergänge zwischen den unterschiedlichen M -Niveaus des Rotations-Vibrations-Übergangs $|0; 3, 3, M\rangle \rightarrow |1; 3, 3, M'\rangle$ (paralleler Übergang). Die durchgezogenen Linien markieren die Übergänge, welche bei einer bestimmten Änderung des M -Niveaus mit dem Laser getrieben werden können. Die gestrichelten Linien sind Spontanzerfälle aus dem angeregten Vibrationszustand. Zerfälle, die in dem Ausgangszustand des optischen Pumpens landen, wurden nicht eingezeichnet (siehe Text). Für die Zustände und die Übergänge sind jeweils die Stark-Verschiebungen $\Delta\nu_{\text{St}}$ (wobei $\Delta\nu_{\text{max}} = \mu_{\text{el}}\mathcal{E}/h$ die Stark-Frequenz eines maximal ausgerichteten Moleküls ist) und die differentiellen Stark-Verschiebungen in Bezug auf die Nullfeld-Frequenz ν_0 angegeben.

Zerfälle, die wieder in dem Ausgangszustand landen, wurden nicht dargestellt, da sie in jedem Fall wieder in das optische Pumpen integriert werden.

Die möglichen Übergänge können somit in drei Kategorien aufgeteilt werden, denen im Fall $\Delta J = 0$ jeweils eine feste Änderung des M -Niveaus zugewiesen werden kann⁷:

- $\Delta\nu_{\text{diff}} < 0$ (Entvölkerung, $\Delta M = -1$): Die Moleküle werden in einen Zustand mit kleinerer Stark-Verschiebung gepumpt. Der anschließende Spontanzerfall und das anhaltende optische Pumpen reduzieren die M -Quantenzahl sukzessiv. Dadurch gelangen die Moleküle entweder in den nicht-gespeicherten Zustand $M = 0$ oder in den wegen seiner geringen Stark-Verschiebung schlechter gespeicherten Zustand $M = 1$. Dies führt zu einem Verlust der Moleküle (Entvölkerung) und damit einer Signalreduktion.
- $\Delta\nu_{\text{diff}} = 0$ (Entvölkerung, $\Delta M = 0$): Hier tritt derselbe Effekt auf wie bei $\Delta M = -1$. Die Moleküle werden zwar nicht sofort in einen schlechter gespeicherten Zustand gepumpt, wegen des Spontanzerfalls wird aber auch hier der Zustand entleert.
- $\Delta\nu_{\text{diff}} > 0$ (Akkumulation, $\Delta M = +1$): Bei blauverschobenen Übergängen werden die Moleküle in besser gespeicherte Zustände gepumpt. Dies führt zu einem Signalanstieg am QMS, da sich die Lebensdauer für diese Moleküle erhöht. Diese *Akkumulation* von Molekülen wird bei der optoelektrischen Kühlung für eine anfängliche Erhöhung der Phasenraumdicke genutzt (vgl. Abschnitt 4.2.4).

⁷Im Fall $\Delta J = \pm 1$ können beispielsweise auch $\Delta M = +1$ -Übergänge zu Entvölkerung führen.

3.5.2 Untersuchung der Fallfelder mit Entvölkerungsspektroskopie

Mit der Methode der Stark-Entvölkerungsspektroskopie konnten die elektrischen Felder in der Falle charakterisiert werden. Hierbei galt das Interesse zwei hauptsächlichen Fragestellungen: der Homogenität des zentralen Feldes \mathcal{E}_{hom} und dessen Skalierung mit V_{μ} und V_{offset} . Dazu wurde das Entvölkerungsspektrum des $|0; 3,3,M\rangle \rightarrow |1; 3,3,M'\rangle$ -Übergangs (d.h. die Übergänge $\Delta M = 0, -1$) bei unterschiedlichen Stärken des Fallfeldes aufgenommen. Die Spektren wurden jeweils bei geringen Laserleistungen gemessen um eine Leistungsverbreiterung der Linien zu vermeiden.

Für die experimentelle Realisierung der Spektroskopie wurde erneut das kontinuierliche Fallensignal betrachtet (vgl. Abschnitt 3.4 zur Einkopplung der RF-Strahlung). Dabei wird nur das echte Fallensignal durch die IR-Strahlung beeinflusst. Die Moleküle des Durchflugsignals tragen nicht zum Entvölkerungssignal bei, wie durch Messungen verifiziert werden konnte. Ein Beispiel für das Entvölkerungssignal ist in Abb. 3.11(a) dargestellt. Wenn der Laser auf einer Frequenz, die zu Entvölkerung führt, eingestrahlt wird, reduziert sich das Durchflugsignal. Je höher der prozentuale Signaleinbruch ist, desto mehr Moleküle konnten im Feld adressiert werden. Bei dem gezeigten Entvölkerungssignal ist die Linie vollständig gesättigt. Durch das Einstrahlen des Lasers werden 5.6(0.9) % des kontinuierlichen Fallensignals entfernt. Da in diesem Fall etwa 50 % des Fallensignals durch das Durchflugsignal gegeben sind, welches durch den Laser nicht beeinflusst wird, werden somit etwa 9 – 13 % der gespeicherten Moleküle aus den Zuständen $|0; 3,3,M\rangle$ entfernt. Diese Zahl stimmt gut mit der relativen Zustandsbesetzung im elektrischen Feld überein (etwa 10 %, siehe Abb. 2.3).

Für die Charakterisierung der Falle wurde die Laserleistung nun reduziert, um eine Sättigungsverbreiterung der Linien zu vermeiden. Zunächst wurde ein Entvölkerungsspektrum bei drei unterschiedlichen Offset-Spannungen aufgenommen. Die Mikrostrukturspannung wurde dabei auf den Maximalwert $|V_{\mu}| = 1800 \text{ V}$ gesetzt, welcher der maximalen Fallentiefe von 55 GHz entspricht. Abbildung 3.11(b) zeigt die gemessenen Spektren. Die Frequenzverstimmung bzgl. der Nullfeldfrequenz ν_0 entspricht hierbei der differentiellen Stark-Verschiebung des Moleküls im elektrischen Feld. Aufgrund der geringen Auflösung der Messpunkte sind die schmalbandigen $\Delta M = 0$ -Übergänge, die nahe ν_0 erwartet werden, nicht zu erkennen. Das Spektrum der stärker ins Rote verschobenen $\Delta M = -1$ -Übergänge ist jedoch klar auszumachen: Die Linien sind durch den Stark-Effekt auf $\sim 200 \text{ MHz}$ verbreitert. Diese Linienbreite ist über zwei Größenordnungen geringer als die Fallentiefe von 55 GHz. Die Felder im Fallenzentrum weisen also die erwartete Homogenität auf.

Für geringe negative Frequenzverstimnungen steigt das Entvölkerungssignal relativ steil an, um dann nach einem Maximum zu stärkeren Frequenzverstimnungen hin flach abzufallen. Diese Form hat ihren Ursprung in der Feldverteilung der Falle. In einem relativ großen Anteil des Fallenvolumens nehmen die Moleküle dasselbe homogene Feld \mathcal{E}_{hom} wahr. Die diesem Feld zugeordnete differentielle Stark-Verschiebung kommt deshalb häufiger vor, was sich in dem Maximum widerspiegelt. Das Feld in der Falle ist durch \mathcal{E}_{hom} nach unten limitiert, weshalb die Linie zu dieser Seite hin begrenzt ist. Nach oben besteht diese Limitierung nicht, da sich Moleküle in das Randfeld der Falle bewegen können und dort das ansteigende Feld der Mikrostrukturen wahrnehmen. Dieses Randfeld nimmt zwar ein wesentlich geringeres Volumen ein als das homogene Feld im Zentrum, der Anstieg des Feldes zum Rand hin kann jedoch in der Entvölkerungsspektroskopie beobachtet werden. Die relativ große Breite der Linien ist insbesondere darin begründet, dass der Laserstrahl zwischen den Mikrostrukturplatten und

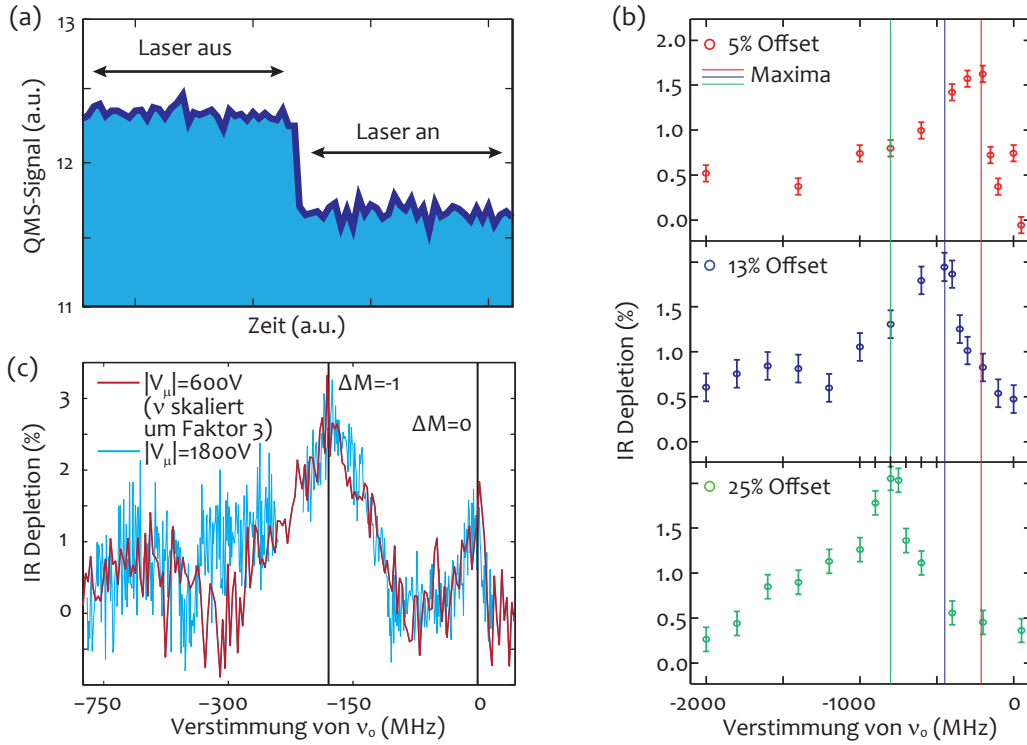


Abbildung 3.11: Entvölkerungsspektroskopie des Übergangs $|0; 3,3,M\rangle \rightarrow |1; 3,3,M'\rangle$. (a) Kontinuierliches Fallensignal am QMS. Beim Einschalten des Lasers werden Moleküle in nicht gespeicherte Zustände gepumpt und das Signal reduziert sich. Das Signal wurde bei der maximalen Laserleistung, d.h. bei einer vollen Sättigung der Linien, aufgenommen. (b) Entvölkerungsspektrum für unterschiedliche Werte der Offset-Spannung V_{offset} . Die Prozentangaben beziehen sich auf das Verhältnis von V_{offset} zur Mikrostrukturspannung V_μ . Die Position (senkrechte Linien) der Übergangslinien skaliert wie erwartet mit der Offset-Spannung. (c) Spektrum für zwei verschiedene Mikrostrukturspannungen. Die Breite der Spektren ist proportional zu dem Feld in der Falle (siehe Text).

der Randlektrode hindurch geschienen wird. Dadurch werden die molekularen Übergänge vornehmlich im inhomogenen Feldbereich adressiert. Ein verbessertes Fallendesign könnte dieses Problem in der Zukunft lösen und damit zu Spektren mit einer höheren M -Zustands-Auflösung führen.

Die gemessenen Maxima verschieben sich mit einer Erhöhung des Offset-Feldes zu höheren Frequenzverstimmungen. Die gemessene Verschiebung entspricht hierbei dem theoretisch vorhergesagten Verhalten nach Gl. (3.1). Die differentielle Stark-Verschiebung der jeweiligen Offset-Werte stimmt innerhalb von einer Abweichung $< 5\%$ mit den theoretisch vorhergesagten Werten überein.

Die Abhängigkeit der Fallfelder von der Mikrostrukturspannung wurde in einem weiteren Experiment untersucht. Es wird erwartet, dass eine Skalierung der Mikrostrukturspannung eine Skalierung der Linienbreite um denselben Faktor zur Folge hat. Um dies zu überprüfen, wurde ein Spektrum bei zwei verschiedenen Mikrostrukturspannungen ($|V_\mu| = 1800\text{V}$ und $|V_\mu| = 600\text{V}$) gemessen, wobei die Offset-Spannung jeweils proportional skaliert wurde. Die Linienbreite im Fall von $|V_\mu| = 1800\text{V}$ sollte um einen Faktor 3 größer sein als die bei

$|V_\mu| = 600 \text{ V}$.

Das Ergebnis dieser Spektroskopie ist in Abb. 3.11(c) dargestellt. Es wurde erneut der Übergang $|0; 3,3,M\rangle \rightarrow |1; 3,3,M'\rangle$ vermessen, diesmal jedoch mit einer höheren Auflösung, so dass der schmalbandige Übergang $\Delta M = 0$ zu erkennen ist. Die geringere Breite dieser Linie ist damit zu erklären, dass die Linienverbreiterung nur durch den schwächeren quadratischen Stark-Effekt gegeben ist. Die Linienbreite und -position der beiden gemessenen Übergänge ($\Delta M = 0$ und $\Delta M = -1$) skaliert wie erwartet mit der Mikrostrukturspannung. Zur Verdeutlichung dieses Effektes wurde die Frequenzverstimmung für die Messung mit $|V_\mu| = 600 \text{ V}$ um einen Faktor 3 skaliert.

3.6 Zustandsselektive Detektion mit Mikrowellenstrahlung

Die Detektion der Moleküle mit dem Massenspektrometer ist zwar eine einfache und leicht zu implementierende Technik, die auf viele unterschiedliche Molekülsorten angewendet werden kann, sie hat jedoch den großen Nachteil, dass der interne molekulare Zustand nicht aufgelöst werden kann. Um diesen Nachteil zu umgehen und gleichzeitig die Vorteile des QMS zu nutzen, wurde eine zustandsselektive Detektion entwickelt, die auf der Entvölkerung von molekularen Zuständen mit Mikrowellen-Strahlung beruht. Die Implementierung dieser *Mikrowellenentvölkerung* (abgekürzt MWD, nach Engl. *microwave depletion*) wird im Folgenden anhand des Zustandsensembles $[J = 3,4]$ diskutiert. Die MWD ermöglicht eine zustandsselektive Fallencharakterisierung, die anhand einer Lebensdauerermessung von unterschiedlichen Rotationszuständen am Ende dieses Abschnitts gezeigt wird. Zusätzlich ist die zustandsselektive Detektion essentiell für den experimentellen Nachweis der optoelektrischen Kühlung.

3.6.1 Mikrowellenentvölkerung

Bei der Mikrowellenentvölkerung wird ein Zustandsensemble $[J, J + 1]$ (hiermit sind alle M -Niveaus der Zustände $|0; J, K, M\rangle$ und $|0; J + 1, K, M\rangle$ bei festem K gemeint) mit vielfrequenter Mikrowellenstrahlung (sogenannter MWD-Puls⁸) aus der Falle entfernt. Dies führt zu einer Reduzierung des QMS-Signals. Die Differenz des Signals mit dem eingestrahlten MWD-Puls und ohne den MWD-Puls ergibt dann das zustandsselektive Entladesignal.

Die Umsetzung der MWD für das Ensemble $[J = 3,4]$ ($K = 3$) ist in Abb. 3.12(a) zu sehen. Alle $\Delta M = \pm 1$ -Übergänge des Ensembles werden mit MW-Strahlung adressiert. Dadurch werden alle M -Niveaus untereinander und letztendlich mit $M = 0$ gekoppelt. In diesem Zustand können die Moleküle nicht mehr gespeichert werden und gehen sofort aus der Falle verloren. Die benötigten Leistungen können über die relative Übergangsstärke im elektrischen Feld ermittelt werden. Für zwei Übergänge mit gleichem Clebsch-Gordan-Koeffizient, jedoch unterschiedlich großen differentiellen Stark-Verschiebungen, ergeben sich aufgrund der Stark-Verbreiterung unterschiedliche relative Übergangsstärken. Diese können aus dem Inversen der differentiellen Stark-Verschiebung ermittelt werden. Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten tragen einen weiteren Gewichtungsfaktor bei (siehe hierzu Anhang E).

Der MWD-Puls wird am Ende der jeweiligen experimentellen Sequenz, direkt vor dem Entladen der Moleküle, eingestrahlt. Das anschließende Entladesignal ist in Abb. 3.12(b) dar-

⁸Trotz der Bezeichnung „Puls“ sollte nicht vergessen werden, dass die MW-Strahlung mehrere Sekunden eingestrahlt wird, wie im weiteren Verlauf des Abschnitts gezeigt wird.

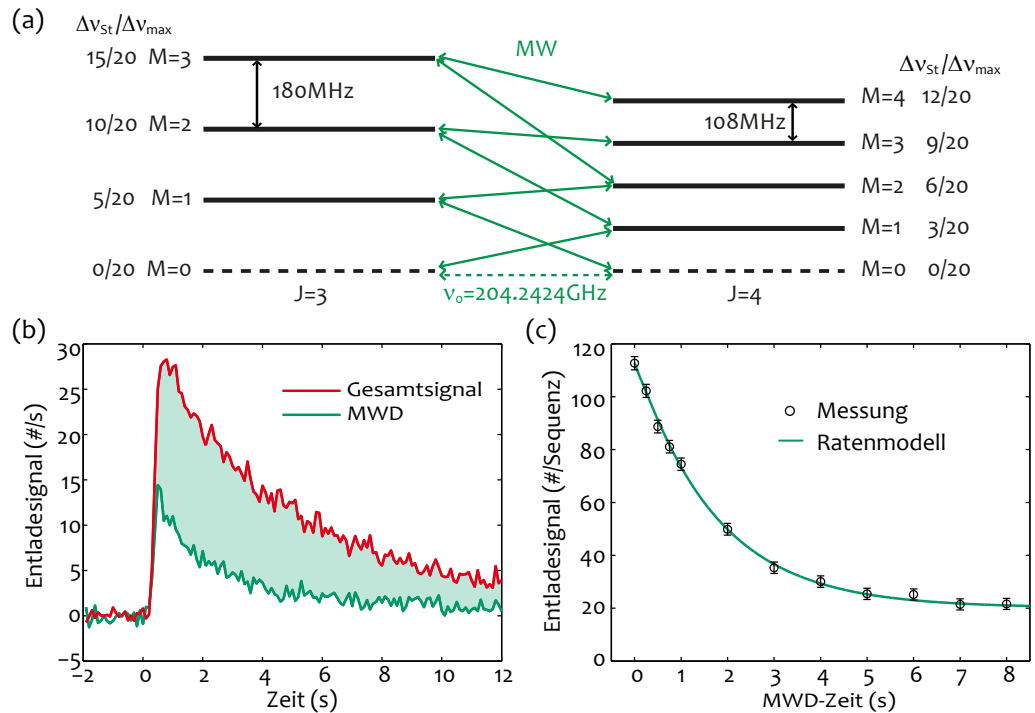


Abbildung 3.12: Mikrowellenentvölkerung (MWD) (a) MW-Übergänge, die für die Entvölkerung des Zustandsensembles [$J = 3,4$] benutzt wurden. Die jeweiligen Stark-Verschiebungen $\Delta\nu_{St}/\Delta\nu_{max}$ der Zustände sind angegeben. Die Übergangsfrequenz im feldfreien Fall beträgt 204.2424 GHz. (b) Entladesignal nach einer kompletten experimentellen Sequenz, sowohl mit (grün) als auch ohne (rot) MWD-Puls. Das Führungssegment zum QMS wird zum Zeitpunkt $t = 0$ s in die Führen-Konfiguration geschaltet. Die hervorgehobene Fläche zwischen den beiden Kurve repräsentiert das zustandsselektive Entladesignal. (c) Integriertes Entladesignal als Funktion der Dauer des MWD-Pulses. Der Puls wurde während einer festen Zeitdauer von 8 s, während der die Moleküle zusätzlich gespeichert wurden, angelegt. Der theoretisch erwartete Verlauf (durchgezogene Linie) wurde mit einem einfachen Ratenmodell bestimmt.

gestellt. In dem durch die MWD reduzierten Signal fehlen die Moleküle des Zustandsensembles [$J = 3,4$]. Die Differenz des Gesamtsignals ohne den MWD-Puls und des reduzierten Signals mit MWD-Puls entspricht dem zustandsselektiven Entladesignal der Zustände [$J = 3,4$]. Es wird darauf hingewiesen, dass das zustandsselektive Signal in Abb. 3.12(b) relativ groß ist, da es sich hierbei um das erhöhte Signal gekühlter Moleküle handelt (Kapitel 4).

Die erforderliche Dauer des MWD-Pulses wurde über eine Sättigungsmessung bestimmt, deren Ergebnis in Abb. 3.12(c) gezeigt ist. Bei dieser Messung wurde vor dem Entladen eine zusätzliche Speicherzeit von 8 s eingefügt. Während diese Zeit wurde ein MWD-Puls unterschiedlicher Länge eingestrahlt. Eine MWD-Dauer von 4 s genügt offensichtlich für die vollständige Entleerung des Zustandsensembles. Diese Dauer wurde für sämtliche zustandsselektiven Messungen in dieser Arbeit benutzt. Um Effekte durch das Speichern der Moleküle zu beseitigen, wurden die Moleküle bei der Referenz-Messung ohne den MWD-Puls jeweils auch 4 s länger gespeichert.

Da die relativen Übergangsstärken der einzelnen MW-Übergänge aus den Clebsch-Gordan-Koeffizienten und den differentiellen Stark-Verschiebungen bekannt sind, können die Sätti-

gungsdaten mit einem Ratenmodell (Anhang E) beschrieben werden (durchgezogene Linie in Abb. 3.12(c)). Damit lassen sich die exakten Übergangsstärken der Übergänge bestimmen. Für den aufgrund seiner geringen differentiellen Stark-Verschiebung sehr starken Übergang $|0; 3,3,2\rangle \leftrightarrow |0; 4,3,3\rangle$ ergibt sich bei einem Betriebszyklus von 1.1% eine absolute Übergangsstärke von ~ 12 Hz.

Prinzipiell könnten mit der zustandsselektive Detektion auch die einzelnen M -Niveaus des Ensembles aufgelöst werden, wenn nur ein Teil der Frequenzen in Abb. 3.12(a) eingestrahlt wird. Die hohe differentielle Stark-Verschiebung einzelner Zustände verhindert dies jedoch. Insbesondere die Übergänge $|0; 3,3,M\rangle \leftrightarrow |0; 4,3,M-1\rangle$ müssen wegen ihrer kleinen Clebsch-Gordan-Koeffizienten und ihrer hohen differentiellen Stark-Verschiebungen mit einer hohen MW-Leistung getrieben werden. Aufgrund dieser hohen Leistung werden andere Übergänge des Ensembles, wegen der Stark-Verbreiterung im ansteigenden Randfeld der Falle, auch adressiert. Deshalb ist eine einfache Implementierung einer zustandsselektiven Messung, mit der die M -Niveaus aufgelöst werden können, allein mit MW-Strahlung in der derzeitigen Feldverteilung nicht möglich. Kompliziertere Schemata könnten möglicherweise einen Einblick in die Zustandsverteilung geben. An einer solchen M -zustandsselektiven Detektion wird derzeit am Experiment gearbeitet.

Da die Frequenz der Rotationsübergänge (Gl. (3.5)) kaum von der Quantenzahl K des Zustands abhängen, ergibt sich ein zusätzliches Problem bei der Zustandsselektivität. So ist die Nullfeldfrequenz des Übergangs $|0; 3,3,M\rangle \leftrightarrow |0; 4,3,M'\rangle$ (auch unter Berücksichtigung der Rotations-Vibrations-Wechselwirkung) nur maximal 30 MHz von den Übergängen $|0; 3,2,M\rangle \leftrightarrow |0; 4,2,M'\rangle$ und $|0; 3,1,M\rangle \leftrightarrow |0; 4,1,M'\rangle$ verstimmt. Obwohl der MWD-Puls nur Moleküle bei $K = 3$ adressieren soll, werden also auch Moleküle in den Zuständen $K = 1$ und $K = 2$ entvölkert. Diese Zustände vergrößern das MWD-Signal. Da der Zustand $K = 3$ jedoch doppelt besetzt ist und außerdem die niedrigeren K -Zustände aufgrund ihrer geringeren Stark-Verschiebung eine geringere Besetzung in der Falle aufweisen (siehe Kapitel 2, Abbildungen 2.2 und 2.3), ist ihr Anteil am Fallensignal reduziert und das zustandsselektive Signal des Ensembles [$J = 3,4$] wird nur beschränkt verfälscht. Nichtsdestotrotz werden wir diesen Effekt im Zusammenhang mit dem zustandsselektiven Signal gekühlter Moleküle in Abschnitt 4.2.3 nochmals beleuchten. Für die zuvor gezeigten Messungen hat dieser Effekt zwar einen geringen Einfluss, im Folgenden wird jedoch trotzdem auf die genaue Zuordnung des K -Zustandes des gemessenen Ensembles verzichtet.

3.6.2 Zustandsselektive Messung der Lebensdauer

Mit der Methode der MWD ist es nun möglich, eine zustandsabhängige Messung der Fallenlebensdauer durchzuführen. Dabei sollen die Zustandsensembles [$J = 3,4$] und [$J = 5,6$] miteinander verglichen werden, um den Einfluss der Stark-Verschiebung auf die Lebensdauer zu untersuchen. Da bei beiden Zustandsensembles vor allem ein Signal der Moleküle in $K = 3$ erwartet wird, ist die mittlere Stark-Verschiebung, und damit die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld, von [$J = 5,6$] geringer als die von [$J = 3,4$]. Dementsprechend erwartet man für die höheren Rotationsquantenzahlen eine geringere Lebensdauer.

Abbildung 3.13 zeigt die zustandsselektive Lebensdauerermessung der beiden Ensembles. Die Implementierung der MWD für [$J = 5,6$] erfolgt nach dem gleichen Prinzip wie im Fall [$J = 3,4$] [146]. Wie zuvor bei der zustandsunabhängigen Messung der Lebensdauer (Abschnitt 3.3.1) wurden die Moleküle für unterschiedliche Haltezeiten in der Falle gespeichert

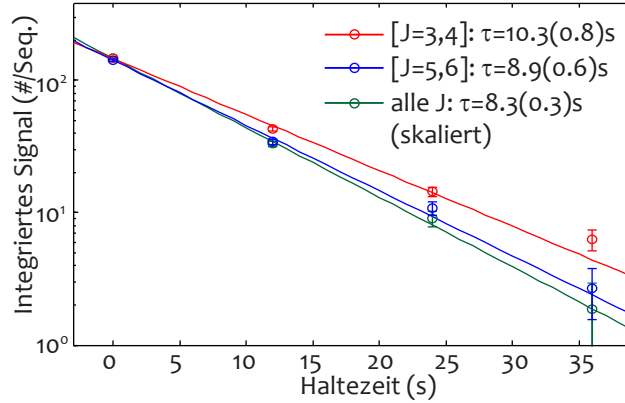


Abbildung 3.13: Zustandsselektive Lebensdauer für die Zustandsensembles $[J = 3,4]$ und $[J = 5,6]$. Aufgrund der geringeren Stark-Verschiebung in $[J = 5,6]$ ist die Lebensdauer der Moleküle in diesen Zuständen reduziert. Die Messung wurde ähnlich zu der zuvor in Abb. 3.4 gezeigten Lebensdauerermessung durchgeführt, jedoch bei höheren Ladefeldern.

und anschließend entladen. Die Ladefeldstärke und die Dauer des Ladevorgangs wurden jedoch im Vergleich zur vorherigen Messung erhöht. Da durch das höhere Ladefeld schnellere Moleküle in die Falle geladen werden als bei der zuvor gezeigten Lebensdauerermessung (Abb. 3.4), ist die zustandsunabhängige Lebensdauer auf $\tau = 8.3(0.3)$ s reduziert. Im Vergleich zu diesem Signal, das ein Mittel über alle Rotationszustände repräsentiert, ist die Lebensdauer in den beiden gemessenen Zustandsensembles höher. Dies folgt aus der im Vergleich zum Mittel über alle Zustände erhöhten Stark-Verschiebung in $[J = 3,4]$ und $[J = 5,6]$. Hierbei sollte jedoch beachtet werden, dass Majorana-Übergänge im Zustandsensemble $[J = 3,4]$ schneller zu Verlusten führen, als in $[J = 5,6]$, da weniger Übergänge nötig sind, um den Zustand in $M = 0$ zu treiben.

Wie erwartet, sind die $[J = 3,4]$ -Zustände wegen ihrer höheren mittleren Stark-Verschiebung stärker gefangen ($\tau = 10.3(0.8)$ s) als die $[J = 5,6]$ -Zustände ($\tau = 8.9(0.6)$ s). Das Verhältnis der beiden Lebensdauern entspricht in etwa dem Verhältnis der maximalen Stark-Verschiebung der jeweiligen $K = 3$ -Zustände der Ensembles. Mit einer selektiven Adressierung der unterschiedlichen K -Niveaus der Rotationszustände wäre es möglich, zwischen beispielsweise $K = 3$ und $K = 5$ bei $[J = 5,6]$ zu unterscheiden und die unterschiedliche Lebensdauer für die jeweiligen Stark-Verschiebungen genauer zu untersuchen.

3.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Aufbau der elektrischen Falle und deren Integration in das Experiment vorgestellt. Hierfür wurde zunächst das verwendete Falldesign und die erreichbaren Feldstärken diskutiert. Das Laden und Entladen von Molekülen erfolgt mit einer elektrischen Quadrupolführung [89, 128, 127, 176], mit der die kältesten Moleküle aus einem thermischen Ensemble gefiltert werden. Die Detektion erfolgt mit einem Quadrupolmassenspektrometer. Die Erzeugung und Einkopplung der benötigten elektromagnetischen Felder (Infrarot-, Mikrowellen- und Radiofrequenzstrahlung) wurde gesondert im zweiten Abschnitt des Kapitels betrachtet.

Es wurden sowohl zustandsunabhängige, als auch zustandsabhängige Messungen zur Charak-

terisierung der Falle durchgeführt. Diese zeigen, dass die Falle die erforderlichen Kriterien für die optoelektrische Kühlung erfüllt. Die hohen Einschlussfelder führen zu einer Lebensdauer der Moleküle von über 10 s. Die Anpassungsmöglichkeit des Fallenvolumens wurde mit der adiabatischen Expansion eines Molekül-gases gezeigt. Diese beiden Messungen sind auch in einer Veröffentlichung [56] aufgeführt. Die Homogenität und die Skalierung der Fallfelder mit den angelegten Spannungen wurde mit Stark-Spektroskopie untersucht. Damit wurde festgestellt, dass die Felder die benötigte Homogenität für die Adressierung einzelner Stark-Niveaus aufweisen.

In Verbindung mit Mikrowellenstrahlung konnte mit dem Massenspektrometer eine zustandsselektive Detektion implementiert werden. Diese beruht auf der selektiven Entfernung der Zustandsensembles $[J, J + 1]$ mittels MWD vor dem Entladevorgang. Das zustandsselektive Signal ergibt sich dann aus einer Differenzmessung. Die MWD ermöglicht eine zustandsaufgelöste Messung der Lebensdauer, mit der Effekte der jeweiligen Stark-Verschiebungen untersucht werden konnten.

Die homogenen Felder im Fallenzentrum und der hohe Einschluss der Moleküle sind vorteilhaft für viele Experimente. Wie in Abschnitt 3.5 gezeigt wurde, kann die Stark-Verschiebung im elektrischen Feld mit Stark-Entvölkerungsspektroskopie untersucht werden. In Verbindung mit einer verbesserten Detektion des internen Zustandes könnten feldabhängige Kollisionsresonanzen gemessen werden. Die wichtigste Anwendung der Falle ist jedoch die Kühlung des molekularen Bewegungsfreiheitsgrades, mit der sich das folgende Kapitel befassen wird.

Kapitel 4

Optoelektrische Sisyphus-Kühlung

Eine der interessantesten Anwendungen der elektrischen Falle ist die optoelektrische Sisyphus-Kühlung. Wie bereits in der Einleitung diskutiert wurde, ist dies ein vielversprechendes Kühlverfahren welches das Potential hat mit polyatomaren Molekülen in den Temperaturbereich von $\lesssim 1$ mK vorzustößen [210].

In diesem Kapitel wird dieses Kühlverfahren und dessen experimentelle Realisierung detailliert behandelt. Für eine erste Demonstration des Potentials dieser Kühlung wurde die Temperatur von etwa 10^6 Fluormethan-Molekülen um einen Faktor 13.4 von 390 mK auf 29 mK reduziert und die Phasenraumdicke dabei um einen Faktor 29 erhöht [209]. Für die experimentelle Realisierung der Kühlung waren einige Optimierungsvorgänge nötig. Dieses Kapitel beschäftigt sich sowohl mit diesen Optimierungsmessungen als auch dem anschließenden Beweis der Kühlung.

Das Kapitel ist wie folgt aufgebaut. In Abschnitt 4.1 wird die Kühlung zunächst allgemein vorgestellt und die Komponenten besprochen, die für die Kühlung benötigt werden. Anschließend wird in Abschnitt 4.2 die experimentelle Realisierung der Kühlung anhand des symmetrischen Kreisels Fluormethan vorgestellt. Dies beinhaltet ein detailliertes Niveauschema, die Kühlsequenz, eine Betrachtung möglicher Verlustkanäle und eine Diskussion der verschiedenen Entladesignale. Insbesondere die Akkumulation von Molekülen führt bereits ohne die Kühlung zu einer Erhöhung der Phasenraumdicke und wird deshalb genauer behandelt. Abschnitt 4.3 beschäftigt sich mit der Optimierung der für die Kühlung benötigten experimentellen Parameter. Hier werden bereits erste Kühlbeweise gezeigt. Diese Beweiskette wird in Abschnitt 4.4 ausgebaut, wenn weitere Messungen zum Beleg der Kühlung behandelt werden. Da die Ergebnisse dieser Messungen jedoch abhängig sind vom molekularen Rotationszustand, werden in Abschnitt 4.5 die Geschwindigkeitsverteilungen gekühlter Moleküle als zustandsunabhängige Kühlbeweise diskutiert. Diese Messungen belegen auf eindrucksvolle Weise das Leistungsvermögen der optoelektrischen Sisyphus-Kühlung. Schlussendlich werden in Abschnitt 5.1 derzeitige experimentelle Einschränkungen und deren mögliche Umgehung behandelt.

4.1 Allgemeines Kühlschema

Die optoelektrische Kühlung ist eine sogenannte Sisyphus-Kühlung. Bei solch einer Kühlung müssen die zu kühlenden Teilchen (in Analogie zum Sagenheld Sisyphus) nahezu immer einen

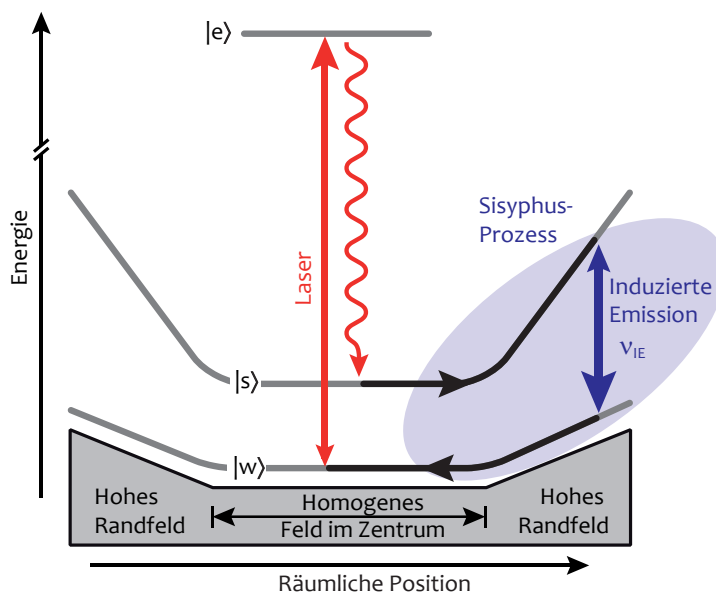


Abbildung 4.1: Skizze des Sisyphus-Kühlzyklus. Die gewünschte Richtung der induzierten Übergänge (Laser und ν_{IE}) ist durch größere Pfeilspitzen hervorgehoben. Die Moleküle bewegen sich im Fallenfeld, dessen Stärke zum Rand hin zunimmt. Die Kühlung erfolgt, wenn sich das Molekül im Zustand $|s\rangle$ in das Randfeld der Falle begibt. Dort wird ein Übergang zum Zustand $|w\rangle$ induziert, der schwächer mit dem elektrischen Feld wechselwirkt. Die optische Anregung zum Zustand $|e\rangle$ und die anschließende Spontanemission eines Photons gewährleisten, dass der Prozess nur in die Richtung ablaufen kann, die zur Kühlung führt.

Potentialberg „erklimmen“, wodurch ihnen Energie entzogen wird. Bei dem vorgestellten Kühlverfahren ist diese Energiereduktion sehr groß, da die starke Wechselwirkung polarer Moleküle mit dem elektrischen Feld ausgenutzt wird. Photonen werden hierbei nur verwendet, um die Entropie des Systems zu reduzieren und um den für die Kühlung benötigten irreversiblen Prozess in den Kühlzyklus einzubauen.

Abbildung 4.1 zeigt eine Skizze des Kühlzyklus. Anfangs befinden sich die Moleküle im Rotationszustand $|s\rangle$, der eine hohe Stark-Verschiebung aufweist. Durch die thermische Bewegung im Fallenfeld geraten sie in das hohe Randfeld der Falle, wo ihre kinetische Energie in potentielle Energie umgewandelt wird. Der Zustand des Moleküls wird nun durch induzierte Emission (Frequenz ν_{IE}) in den Zustand $|w\rangle$ übergeführt. Dieser Zustand besitzt im Vergleich zu $|s\rangle$ eine geringere Stark-Verschiebung, wodurch die potentielle Energie des Moleküls verringert wird. Bei ihrer Rückkehr ins Zentrum der Falle gewinnen die Moleküle somit weniger kinetische Energie zurück, als sie zuvor verloren haben.

Um sicherzustellen, dass die Moleküle den Kühlzyklus im Mittel nur in der soeben beschriebenen Richtung durchlaufen, werden sie nun in einen energetisch höheren Zustand $|e\rangle$ angeregt. Der anschließende Spontanzerfall zurück in $|s\rangle$ ist der einzige irreversible Prozess in dem Zyklus. Hierdurch wird der Kühlzyklus geschlossen und kann nun wiederholt werden. Aufgrund der hohen Energiereduktion in einem Kühlschritt (s.u.) und der Tatsache, dass der Zerfall, im Gegensatz zur Dopplerkühlung [117], nur für die Dissipation genutzt wird, genügt eine geringe Anzahl von Spontanzerfällen für die Kühlung. Deshalb kann auch ein

langsamer Vibrationsubergang¹ für die Kühlung verwendet werden. Der Vorteil der Benutzung eines solchen Übergangs liegt in dem Vorhandensein von Rotations-Auswahlregeln (vgl. nachfolgender Abschnitt 4.2).

Die Höhle der Energie- bzw. Temperaturreduktion kann aus der Energiebilanz während des Kuhlzklus ermittelt werden. Zunächst wird die potentielle Energie durch die induzierte Emission um $h\nu_{IE}$ reduziert. Durch das optische Pumpen zurück in $|s\rangle$ wird dem Molekül wieder die Energiedifferenz der Zustände $|s\rangle$ und $|w\rangle$ im homogenen Feld im Zentrum der Falle zugeführt. Dieser Energiezuwachs ist jedoch wesentlich geringer als die zuvor entzogene Energie. Die Temperaturreduktion ergibt sich aus der Differenz der beiden Prozesse und kann für anfänglich sehr heiße Moleküle im Bereich von bis zu 1 K liegen. Die fundamentale Limitierung des Kühlschemas ergibt sich aus der Rückstoßenergie des anregenden Photons und beträgt für ein Infrarot-Photon etwa 30 nK. Es ist jedoch zu erwarten, dass der Kühlprozess bereits bei höheren Temperaturen aufgrund von Verlustprozessen, die durch die internen Zustände der Moleküle bedingt sind, ineffizient wird.

Zwei wichtige Eigenschaften des Kuhlzklus sind seine Wiederholbarkeit und die Möglichkeit, die Höhle der entzogenen Energie zu variieren. Dies ist essentiell für die Erschließung tiefer Temperaturen. Die Höhle der Energiereduktion kann über die Frequenz der Strahlung ν_{IE} , die den Übergang im hohen Randfeld induziert, an die Temperatur der Moleküle angepasst werden. Anfangs wird der Kühlschritt (d.h. die Frequenz) groß gewählt, da die Moleküle noch relativ heiß sind. Im weiteren Verlauf der Kühlung wird die Energie der Moleküle so weit reduziert, dass sie nicht mehr genug Energie besitzen, um den Punkt im Randfeld der Falle zu erreichen, an dem der Übergang resonant mit der eingestrahlten Frequenz wird. Deshalb muss auch die Frequenz mit der Zeit reduziert werden. Ohne diese variable, geschwindigkeitsabhängige Energiereduktion könnte eine Erhöhung der Phasenraumdichte nicht realisiert werden [117].

Die optoelektrische Kühlung kann prinzipiell auch in einer anderen Fallengeometrie für niedrigfeldsuchende Moleküle durchgeführt werden. Die Falle muss dabei den folgenden Anforderungen genügen. Erstens, muss es möglich sein, in dem hohen Randfeld, das für den Einschluss der Moleküle verwendet wird, Übergänge zu adressieren. Zweitens, müssen die Moleküle lange genug gespeichert werden können, um mehrere Kuhlzklus durchlaufen zu können. Diese zeitliche Abfolge der Kuhlzklus kann prinzipiell auch in eine räumliche Abfolge übergeführt werden, d.h. dass mehrere Fallen hintereinander angeordnet werden. Die technische Realisierung eines solchen Aufbaus dürfte im Vergleich zu einer einzelnen Falle jedoch um ein Vielfaches komplizierter sein. Die dritte Anforderung an die Fallengeometrie ist, dass die drei räumlichen Bewegungsfreiheitsgrade der gespeicherten Teilchen gemischt werden, um eine Kühlung in allen drei Raumrichtungen zu erzielen. Viertens, muss es eine Möglichkeit geben, die benötigten Übergänge in der Falle unabhängig von anderen Übergängen zu adressieren. Diese Anforderung wird hier durch die Homogenität der Fallfelder erfüllt. Der klare Vorteil der optoelektrischen Kühlung im Vergleich zu anderen Kühlverfahren ist deren Übertragbarkeit auf eine Vielzahl von anderen Molekülspezies. So werden nur Anforderungen an das Dipolmoment und die Masse der zu kühlenden Moleküle gestellt. Mit einem hinreichend großen permanenten Dipolmoment wird sichergestellt, dass das Molekül stark mit dem elektrischen Feld wechselwirkt und deshalb lange gespeichert werden kann. Die Masse des Moleküls beeinflusst die Aufspaltung der Rotationsniveaus. Diese Aufspaltung

¹Die Zerfallsraten von Vibrationsubergangen liegen in der Größenordnung von $\sim 0.1 - 100$ Hz. Dies ist sehr langsam im Vergleich zu schnellen elektronischen Zerfällen mit ubergangsraten bis hin zu einigen MHz.

sollte aus zwei Gründen groß sein, und die Masse damit gering. Erstens, ist das Feld, bei dem die störungstheoretische Berechnung zur Stark-Aufspaltung in Abschnitt 2.3 noch gültig ist, bei schweren Molekülen reduziert, da sich die aufgespaltenen Rotationszustände durch ihren geringeren Abstand früher beeinflussen. Dementsprechend gehen die niedrigfeldsuchenden Zustände schwerer Moleküle schon bei geringeren Feldern in hochfeldsuchende Zustände über und können deshalb nicht mehr gespeichert oder geführt werden. Zweitens, sind bei schweren Molekülen mehr Rotationsniveaus thermisch besetzt (vgl. Abb. 2.2). Dies führt zu einer reduzierten Besetzung der Zustände, die zur Kühlung verwendet werden.

4.2 Experimentelle Realisierung der Sisyphus-Kühlung

Für die experimentelle Implementierung des vereinfachten Niveau-Schemas (Abb. 4.1) müssen den drei Zuständen $|w\rangle$, $|s\rangle$ und $|e\rangle$ zunächst molekulare Rotations- und Vibrationszustände zugeordnet werden. Anschließend müssen die möglichen Zerfallskanäle berücksichtigt werden. Hierbei ist es vor allem nötig, Kanäle, die zu Verlusten führen würden, zurück in den Zyklus zu leiten. Dies führt zu einem detaillierten Niveau-Schema, das im ersten Teil des folgenden Abschnitts behandelt wird.

Des Weiteren wird eine experimentelle Sequenz benötigt, die im zweiten Teil dieses Abschnitts vorgestellt wird. Aus dem mit dieser Sequenz gemessenen Kühlsignal ist ersichtlich, dass sich ein Teil der gekühlten Moleküle in Zuständen befindet, die nicht durch das detaillierte Niveau-Schema abgedeckt sind. Nachdem diese Problematik der beteiligten Zustände behandelt wurde, wird am Ende des Abschnitts noch das optische Pumpen (d.h. die Akkumulation) der Moleküle in höhere M -Niveaus betrachtet.

4.2.1 Detailliertes Niveau-Schema

Für die Bestimmung der in das Kühlen involvierten Zustände muss zunächst die verwendete Molekülspezies festgelegt werden. Wie in Anhang A aufgeführt wird, ist der symmetrische Kreisel Fluormethan (CH_3F) das ideale Testmolekül für die optoelektrische Kühlung, da es ein großes Dipolmoment ($\mu_{\text{el}} = 1.85$ Debye) und eine geringe Masse ($m = 34.03$ g/mol) besitzt und die Spontanzerfallsrate des benutzten Vibrationsübergangs (s.u.) hinreichend groß ist (15 Hz). Die Zustände sind dann die Rotations-Vibrations-Zustände $|v; J, K, M\rangle$ des symmetrischen Kreisels (siehe Abschnitt 2.5 zur Zustandsnomenklatur).

Das Zustandsensemble, das für die Kühlung verwendet wird, ist vor allem durch die Wahl des angeregten Zustands $|e\rangle$ eingeschränkt. Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt wurde, bietet sich hierfür eine Vibrationsanregung an [210]. Diese hat den großen Vorteil, dass der angeregte Vibrationszustand im Vergleich zu elektronischen Anregungen striktere Auswahlregeln besitzt und vornehmlich wieder in den Vibrations-Grundzustand zerfällt. Dadurch ergeben sich weniger Zerfallskanäle und es kann ein geschlossener Anregungszyklus gefunden werden. Im Experiment wird als angeregter Zustand die Fundamentale der symmetrischen CH-Streckschwingung ν_1 von CH_3F benutzt (vgl. Abschnitt 2.4). Dies liegt zunächst darin begründet, dass die Anregungsfrequenz dieses Übergangs von unserem Lasersystem abgedeckt wird (Bandenzentrum: 2966 cm^{-1}). Weiterhin ist ein paralleler Übergang im Experiment leichter zu handhaben. So ist es beispielsweise möglich, im elektrischen Feld mit nur einer Laserfrequenz mehrere Übergänge gleichzeitig zu adressieren.

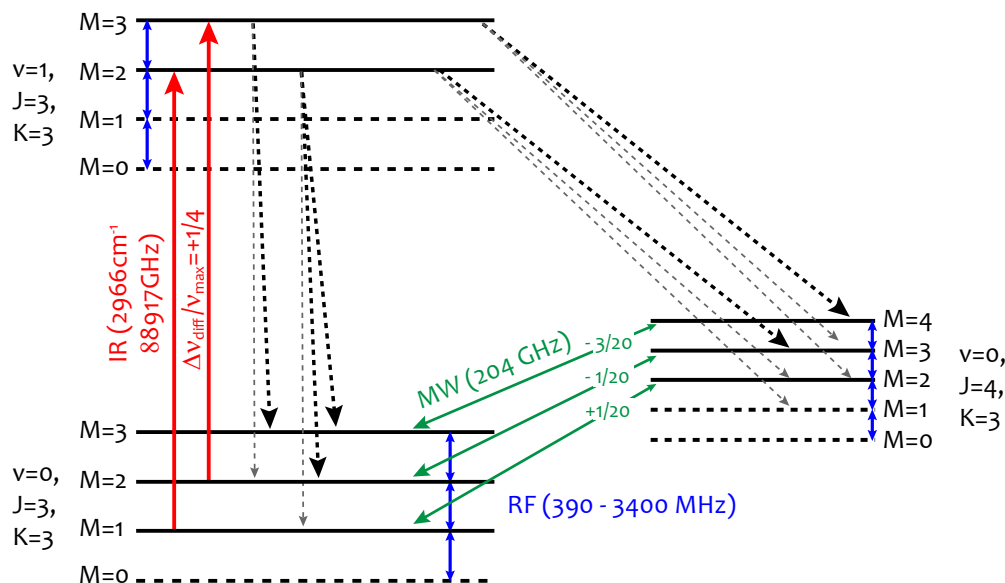


Abbildung 4.2: Detailliertes Energie-Niveau-Schema der Kühlung, das den vollständigen Kühlzyklus mit sämtlichen benötigten IR-, MW- und RF-Übergängen zeigt. Bei den IR- und MW-Übergängen ist jeweils die differentielle Stark-Verschiebung des Übergangs angegeben. Die möglichen Zerfallskanäle sind mit gestrichelten Linien gekennzeichnet, wobei die entscheidenden Spontanzerfälle in die höheren, gut gespeicherten M -Niveaus schwarz gekennzeichnet sind und die restlichen Übergänge grau. Gestrichelte M -Niveaus sind Verlustkanäle. Der Zustand $|1; 3, 3, 1\rangle$ ist ein Verlustkanal, da er über das optische Pumpen an den Zustand $|0; 3, 3, 0\rangle$ gekoppelt wird. Der Zustand $|0; 3, 3, 1\rangle$ wird nicht in den Zyklus zurück geführt und ist deshalb ebenfalls ein Verlustkanal.

Für die Wahl der Rotationszustände sind die Auswahlregeln, die Stark-Verschiebungen der jeweiligen Zustände und deren Besetzung entscheidend. Der angeregte Zustand soll in eine möglichst geringe Anzahl von Rotationszuständen zerfallen. Aufgrund der Rotations-Vibrations-Auswahlregeln paralleler Übergänge (Gl. (2.34)) ist dies am besten erfüllt für $K = J \geq 2$ in Verbindung mit einem $\Delta J = 0$ -Übergang. Die Einschränkung $K \leq J$ führt dazu, dass der angeregte Zustand nur über zwei Zerfallskanäle zerfallen kann: über $\Delta J = 0$ zurück in die Ausgangszustände mit Rotationsquantenzahl J oder über $\Delta J = +1$ in $J + 1$. Aufgrund der hohen Besetzung in der Quadrupolführung (Abb. 2.3) fällt die Wahl auf die Zustände $J = K = 3$.

Dies führt zu dem in Abb. 4.2 gezeigten detaillierten Niveau-Schema der Kühlung. Zunächst werden wir nur den optischen Pumpzyklus betrachten. Die Vibrationsanregung und der anschließende Spontanzerfall sollen einen schwach gespeicherten Zustand $|w\rangle$ in einen stärker gespeicherten Zustand $|s\rangle$ überführen. Dies wird mit einem akkumulierenden (vgl. Abschnitt 3.5) Übergang erreicht, der eine positive differentielle Stark-Verschiebung aufweist, also $\Delta M = +1$. Da die Stark-Verschiebungen der Rotationszustände im Vibrations-Grundzustand zu denen im angeregten Zustand nahezu identisch sind, werden sämtliche Übergänge $|0; J, K, M\rangle \leftrightarrow |1; J, K, M + 1\rangle$ im elektrischen Feld gleichzeitig adressiert. Moleküle, die sich anfangs in den schlechter gespeicherten Zuständen $|0; 3, 3, 1\rangle$ und $|0; 3, 3, 2\rangle$ befinden, werden über das anhaltende optische Pumpen und den anschließenden Spontan-

zerfall sukzessive in den besser gespeicherten Zustand $|0; 3,3,3\rangle$ übergeführt. Dieser stellt einen Dunkelzustand für den Infrarot-(IR-)Laser dar und kann nur über den langsamen Radiofrequenz-(RF-)Übergang entvölkert werden (s.u.). Die Zustände $|0; 3,3,2\rangle$ und $|0; 3,3,1\rangle$ hingegen werden über den schnellen IR-Übergang und den anschließenden Spontanzerfall an $|0; 3,3,3\rangle$ gekoppelt und sind deshalb sehr selten während der Kühlung besetzt. Analog dazu findet man die Moleküle auch seltener in $|1; 3,3,2\rangle$. Deshalb reduziert sich das detaillierte Niveau-Schema schon nach wenigen Pump-Zyklen auf den oberen IR-Übergang ($|0; 3,3,2\rangle \leftrightarrow |1; 3,3,3\rangle$).

Da der Vibrationszustand mit einer Wahrscheinlichkeit von 25% in die Zustände $|0; 4,3,M\rangle$ zerfällt, werden diese mit Mikrowellen-(MW-)Strahlung an die Zustände $|0; 3,3,M-1\rangle$ gekoppelt. Dadurch werden auch diese Zustände in den optischen Pumpzyklus eingebunden. Der einzige übrige Verlustkanal ist damit der Zerfall $|1; 3,3,2\rangle \rightarrow |0; 4,3,1\rangle$. Aufgrund des sehr geringen Clebsch-Gordan-Koeffizienten dieses Übergangs ($\frac{1}{48}$), kann dieser Verlustkanal jedoch ignoriert werden, da einerseits nur wenige Spontanzerfälle für die Kühlung benötigt werden und andererseits der Zustand $|1; 3,3,2\rangle$ im fortgeschrittenen Verlauf des optischen Pumpens seltener relativ selten besetzt ist (siehe oben). Zusätzlich dazu wird der MW-Übergang $|0; 4,3,1\rangle \leftrightarrow |0; 3,3,1\rangle$ durch die Stark-Verbreiterung im elektrischen Feld von den anderen MW-Rückpumpen off-resonant mit getrieben.

Das optische Pumpen, in Verbindung mit den MW-Rückpumpen, führt also zu einer Akkumulation der Moleküle in den besser gefangenen Zuständen $|0; 3,3,3\rangle$ und $|0; 4,3,4\rangle$. Diese beiden Zustände entsprechen dem gut gefangenen Zustand $|s\rangle$ des vereinfachten Kühltasche in Abb. 4.1.

Die Kühlung wird nun realisiert, indem diese gut gefangenen Zustände im hohen Randfeld der Falle mit RF-Strahlung an die schwächer gefangenen Zustände ($|0; 3,3,2\rangle$, $|0; 4,3,3\rangle$, etc.) gekoppelt werden. Die Frequenz der RF-Strahlung wird dabei an die kinetische Energie der Moleküle angepasst, so dass ein effizienter Kühltasche erfolgen kann, bei dem möglichst vielen Molekülen möglichst viel Energie entzogen wird. Dies bedeutet, dass die Frequenz so gewählt wird, dass der Hauptteil der Moleküle gerade noch den Punkt im Randfeld der elektrischen Falle erreichen kann, an dem die Stark-Aufspaltung zwischen zwei M -Niveaus resonant mit der RF-Strahlung wird. Da die RF-Strahlung auch Übergänge zu den nicht mehr gespeicherten Zuständen $M = 0$ treiben kann, wird die RF-Leistung im Experiment so gering gewählt, dass die RF-Rate klein ist im Vergleich zur Rate des optischen Pumpens. Dadurch wird erreicht, dass die schwächer gefangenen Zustände durch das optische Pumpen wieder in stärker gefangene Zustände übergeführt werden, bevor weitere RF-Übergänge zu niedrigeren M -Niveaus zu Verlusten führen können (vgl. Abschnitt 4.3.2). Mit zunehmender Anzahl der M -Niveaus eines Rotationszustandes werden mögliche Verluste durch die RF-Übergänge jedoch unwahrscheinlicher. Dies ist damit zu erklären, dass zunehmend mehr RF-Übergänge nötig sind, bevor der Zustand $M = 0$ erreicht wird und sich so mehr Möglichkeiten ergeben, dass das Molekül wieder in höhere M -Niveaus gepumpt wird.

Mit dem gewählten Übergang und dem gezielten Einsatz von MW-Rückpumpen steht ein geschlossenes Niveau-Schema für die Kühlung zur Verfügung. Der Zyklus ist jedoch nur auf den ersten Blick vollkommen geschlossen. Wie bereits in Kapitel 2 besprochen wurde, liegt bei der ν_1 -Mode von CH_3F eine starke Fermi-Resonanz vor, die zu Verlusten führt. Dieser Verlustkanal wird nach der Kühlsequenz behandelt.

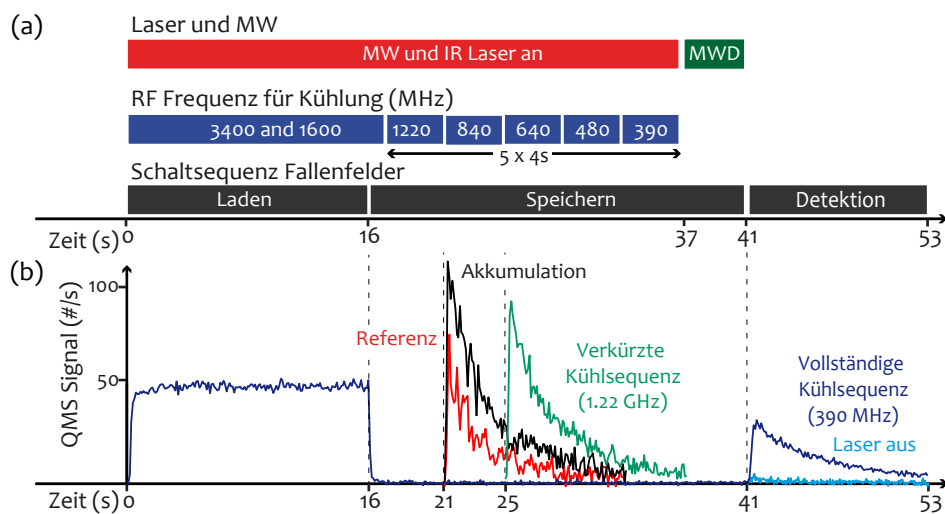


Abbildung 4.3: (a) Experimentelle Sequenz des vollständigen Kühlzyklus bis 390 MHz. (b) QMS-Signal bzw. Entladesignale für die vier experimentellen Sequenzen, die hauptsächlich in dieser Arbeit gezeigt werden: Die nicht gekühlte Referenz, die Akkumulation, eine verkürzte Kühlsequenz bis 1.22 GHz und die vollständige in (a) gezeigte Kühlsequenz bis 390 MHz. Die hellblaue Kurve zeigt das Entladesignal am QMS für eine vollständige Kühlsequenz, die ohne das Einstrahlen des Lasers durchgeführt wurde (siehe Text).

4.2.2 Kühlsequenz und erstes Kühlsignal

Der geschlossene Kühlzyklus, der im vorherigen Abschnitt vorgestellt wurde, lässt eine Reihe von experimentellen Parametern offen. Diese müssen über Optimierungsmessungen bestimmt werden. Bevor wir auf den Optimierungsprozess in Abschnitt 4.3 genauer eingehen, werden wir aber zunächst die vollständige Kühlsequenz, die aus der Optimierung hervorgegangen ist, vorstellen. Zusätzlich werden die verschiedenen experimentellen Sequenzen besprochen, die im weiteren Verlauf des Kapitels behandelt werden.

Abbildung 4.3(a) zeigt die vollständige Kühlsequenz, die im Experiment verwendet wurde. Diese besteht aus mehreren aufeinander folgenden Kühschritten, denen jeweils eine RF-Frequenz zugeordnet wird. Anfangs werden die Moleküle für eine Dauer von 16 s in die Falle geladen. Während dieser Zeit werden sie bereits gekühlt, d.h. dass die IR-, MW- und RF-Strahlung eingeschaltet sind. Bei diesem ersten Kühschritt während des Ladevorgangs wird zwischen den RF-Frequenzen 3.4 GHz und 1.6 GHz abgewechselt. Dadurch wird sicher gestellt, dass von Anfang an eine effiziente Kühlung erfolgt, da gleichzeitig anfangs sehr heiße (3.4 GHz) und moderat heiße (1.6 GHz) Moleküle umgepumpt werden können. Die Falle wird nun verschlossen und der erste Kühschritt wird noch für 1 s fortgesetzt. Anschließend wird die Frequenz der RF-Strahlung schrittweise erniedrigt, wobei jede Frequenz jeweils 4 s eingestrahlt wird. Dadurch wird die Temperatur der Moleküle allmählich reduziert. Die niedrigste verwendete RF-Frequenz der vollständigen Kühlsequenz ist 390 MHz. Vor dem 12-sekündigen Entladevorgang werden die Moleküle weitere 4 s gespeichert. Während dieser Zeit wird ein MWD-Puls für die zustandsselektive Detektion eingestrahlt (vgl. Abschnitt 3.6). Das zustandsselektive QMS-Signal in $[J = 3,4]$ ist in Abb. 4.3(b) aufgetragen. Die dunkelblaue Kurve zeigt die vollständige Kühlsequenz, inklusive des 16 s dauernden Ladevorgangs, der Speicherzeit über 25 s und der Entladekurve. Während des Ladens wurde ein geringes

Sequenz	IR+MW	RF	Haltezeit inkl. MWD
390 MHz (vollständige Kühlung)	✓	(3400 – 390) MHz	25 s
1.22 GHz (verkürzte Kühlung)	✓	(3400 – 1220) MHz	9 s
Akkumulation	✓	–	5 s
Referenz (keine Kühlung)	–	–	5 s

Tabelle 4.1: Übersicht über die hauptsächlich verwendeten experimentellen Sequenzen. Das Symbol ‘✓’ gibt an, dass die jeweiligen elektromagnetischen Felder eingestrahlt werden, und ‘–’, dass diese Felder nicht anliegen (siehe auch Text).

Quadrupolfeld an dem dritten Führungssegment angelegt. Das damit erhaltene Signal am QMS dient der Kontrolle des Ladevorgangs. Für die zusätzlich verwendeten Sequenzen (verkürzte Kühlsequenz, Akkumulation, Referenz und Laser aus) ist nur das Entladesignal am QMS aufgetragen.

Obwohl die Moleküle insgesamt für 25 s gespeichert wurden, erhält man nach der vollständigen Kühlsequenz ein deutliches Signal von Molekülen (dunkelblaue Kurve). Für einen ersten Vergleich wurde ebenfalls das Signal der Moleküle aufgenommen, welche die vollständige Kühlsequenz durchlaufen haben, jedoch ohne den akkumulierenden Laser (hellblaue Kurve). Ohne das optische Pumpen führt die lange Speicherzeit in Verbindung mit der RF-Strahlung zu hohen Verlusten und das Signal hebt sich kaum vom Hintergrundsignal ab. Dies ist ein klares Indiz dafür, dass das optische Pumpen einen entscheidenden Einfluss auf die Moleküle hat.

Für die qualitative Untersuchung der Kühlung wurden neben der vollständigen Kühlsequenz noch drei weitere experimentelle Sequenzen durchgeführt. Bei der verkürzten Kühlsequenz wurde die Speicherzeit um 16 s reduziert und das Signal wurde bereits nach dem Kühschritt mit 1.22 GHz gemessen. Im Fall der Akkumulations-Sequenz und der gleich lange dauernden nicht-gekühlten Referenz wurde die Speicherzeit um weitere 4 s verkürzt. Diese beiden Sequenzen unterscheiden sich zusätzlich durch folgende Änderungen von der Kühlsequenz. Bei der Akkumulations-Sequenz wurden nur die IR- und MW-Strahlung eingeschaltet, jedoch keine RF-Strahlung. Das Akkumulations-Signal zeigt somit nur den Signalanstieg, der sich durch das optische Pumpen ergibt (siehe hierzu auch Abschnitt 4.2.4). Die Referenz-Messung wurde darüber hinaus gänzlich ohne elektromagnetische Strahlung, d.h. ohne RF-, IR- und MW-Strahlung (mit Ausnahme der MWD), durchgeführt, um das ungekühlte ursprüngliche Ensemble zu bestimmen. Trotz der längeren Speicherzeit ist die Höhe des integrierten Entladesignals der verkürzten Kühlsequenz bis 1.22 GHz identisch zu der Höhe der Akkumulations-Sequenz. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Moleküle gekühlt wurden. Eine Übersicht der verschiedenen Sequenzen ist nochmals in Tabelle 4.1 aufgeführt.

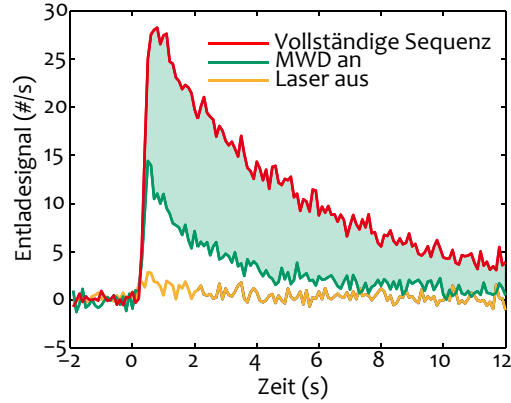


Abbildung 4.4: Entladesignal nach dem vollständigen Kühlzyklus. Die rote Entladekurve zeigt das Signal, wenn kein MWD-Puls angelegt wurde, die grüne Kurve mit MWD-Puls. Die grüne Fläche ist die Differenz dieser beiden Kurven und repräsentiert erneut das zustandsselektive Entladesignal. Zusätzlich wird das Entladesignal für dieselbe experimentelle Sequenz, jedoch ohne einen eingestrahlenen Laser gezeigt (gelb). Die rote und die grüne Entladekurve wurde bereits in den Abbildungen 3.12(b) und 4.3(b) gezeigt.

4.2.3 Zustandsselektives Entladesignal und Verlustprozesse

Im vorhergehenden Kapitel wurde bei der Einführung der zustandsselektiven Detektion mit MWD darauf hingewiesen, dass die MWD nicht zwischen den K -Zuständen des Ensembles unterscheiden kann. Zusätzlich existieren unerwartete Unterschiede zwischen dem ‚MWD an‘-Signal und dem ‚Laser aus‘-Signal, die auf Dunkelzustände hinweisen. Diese Effekte auf das Kühlsignal durch andere Zustände werden im Folgenden diskutiert.

Da der MWD-Puls nicht zwischen den verschiedenen K -Zuständen auflösen kann, ist das zustandsselektive Entladesignal in Abb. 4.3(b) jeweils verfälscht, d.h., das gemessene Signal ist größer als das reale Signal der Moleküle in $[J = 3,4]$, ($K = 3$). Dies stellt jedoch aus den folgenden Gründen kein Problem dar. Die Moleküle werden im Fall der Referenz-Messung am kürzesten in der Falle gespeichert. Deshalb ist die Verfälschung des Signals bei dieser Messung am größten, wie in dem folgenden Abschnitt erläutert wird. Da in diesem Fall zusätzlich die Anzahl der Moleküle in $K = 3$ noch nicht durch die Akkumulation erhöht wurde, beträgt der Prozentsatz der Moleküle in den Zuständen $K = 1,2$ etwa 25% des Gesamtsignals. Der gemessene Wert des Referenz-Signals ist dementsprechend höher als die reale Zahl der Moleküle in $[J = 3,4]$, ($K = 3$).

Bei der Akkumulation und der Kühlung ist der Beitrag der Moleküle in $K = 1,2$ zum zustandsselektiven Signal geringer. Dies kann mit dem optischen Pumpen erklärt werden. Die Nullfeldfrequenz der $\Delta J = 0$ -Vibrationsübergänge der Zustände $|0; 3,1,M\rangle$, $|0; 3,2,M\rangle$, $|0; 4,1,M\rangle$ und $|0; 4,2,M\rangle$ sind jeweils mehr als 4 GHz ins Blaue verschoben bezüglich des Übergangs $|0; 3,3,M\rangle \leftrightarrow |1; 3,3,M'\rangle$ [65]. Dementsprechend ist der eingestrahelte Pumplaser rot verstimmt zu diesen Übergängen. Dies bedeutet, dass die Moleküle in $K = 1,2$, falls sie im hohen Randfeld der Falle mit dem Laser wechselwirken, nur in nicht gespeicherte Zustände gepumpt werden können. Daraus folgt, dass die Absolutzahl der Moleküle in $K = 1,2$ im Akkumulationssignal im Vergleich zur Referenzmessung nur geringer sein kann. Die relative Anzahl wird somit durch die Akkumulation in $K = 3$ reduziert. Bei den gekühlten Molekülen ist diese Argumentation ebenfalls gültig. Zusätzlich resultieren zwei

Prozesse zu erhöhten Verlusten bei den Molekülen in $K = 1,2$. Erstens sind die Moleküle in $K = 1,2$ schlechter gespeichert und gehen deshalb schneller verloren. Zweitens führt die RF-Strahlung zu hohen Verlusten in $K = 1,2$, da diese Moleküle nicht akkumuliert werden. Dementsprechend wird die Anzahl der Moleküle in $K = 1,2$ mit jedem Kühschritt reduziert. Für die vollständige Kühlsequenz erwartet man somit den geringsten Beitrag der Zustände $K = 1,2$ zum zustandsselektiven Signal.

Für die Verifikation der obigen Argumentation zeigt Abbildung 4.4 erneut das zustandsselektive Entladesignal nach der vollständigen Kühlsequenz bis 390 MHz. Zusätzlich wird das Signal ohne das optische Pumpen (Laser aus) gezeigt. Da die Zustände $K = 1,2$ von dem Laser nur entvölkert werden können, muss der Beitrag dieser Zustände vollständig in dem ‚Laser aus‘-Signal enthalten sein. Dieses ist jedoch nahezu null. Deshalb enthält das zustandsselektive Signal des vollständigen Kühlzyklus nur Moleküle in $K = 3$. Der Beitrag der Moleküle in $K = 1,2$ ist somit nicht relevant für die den Vergleich des Kühlsignals mit der nicht gekühlten Referenz, da dieser Vergleich nur zu einer Unterschätzung der Vergrößerung der Phasenraumdichte führen kann.

Der Vergleich des ‚MWD an‘-Signals mit dem ‚Laser aus‘-Signal in Abb. 4.4 zeigt jedoch, dass das Gesamtsignal Zustände enthält, die zwar von dem Laser adressiert wurden, jedoch nicht von dem MWD-Puls aus der Falle entfernt werden konnten. Da der MWD-Puls gesättigt ist (vgl. Abb. 3.12(c)), müssen sich diese Moleküle in Zuständen mit $J \neq 3,4$ befinden. Da der benutzte Übergang $|0; 3,3,M\rangle \leftrightarrow |1; 3,3,M'\rangle$ im v_1 -Bandenzentrum relativ isoliert ist, haben diese Dunkelzustände ihren Ursprung vermutlich in der starken Fermi-Resonanz zwischen den Vibrationsmoden v_1 und $2v_5$, die zu einem Zerfall in $J = 5$ führt (vgl. Abschnitt 2.4). Diese Vermutung wurde nach Beendigung der hier gezeigten Experimente mit einer MWD-Messung des Zustandsensembles $[J = 5,6]$ bestätigt. Dabei konnten die Moleküle, die nicht mit der MWD in $[J = 3,4]$ entvölkert wurden (d.h. die Differenz der beiden Entladekurven ‚MWD an‘ und ‚Laser aus‘), mit einem MWD-Puls, der das Zustandsensemble $[J = 5,6]$ entvölkert, aus der Falle entfernt werden.

Die aufgrund der Fermi-Resonanz bevölkerten Dunkelzustände in $J = 5$ könnten durch die gezielte Einstrahlung eines Rückpump-Lasers wieder in den Kühlzyklus zurück geführt werden. Die hierzu benötigten Erweiterungen des experimentellen Aufbaus werden im Ausblick, Kapitel 5, angesprochen.

4.2.4 Akkumulation

Um den Effekt des optischen Pumpens in höhere M -Niveaus zu untersuchen, wurde die Akkumulations-Sequenz, d.h. eine Sequenz ohne RF-Strahlung, durchgeführt (vgl. Abb. 4.2.2). Das optische Pumpen führt dazu, dass die Moleküle, deren Besetzung anfangs auf alle M -Niveaus verteilt ist, in die gut gespeicherten Zustand $|0; 3,3,3\rangle$ und $|0; 4,3,4\rangle$ gepumpt werden. Da die Besetzung damit über weniger Zustände verteilt ist, erhöht die Akkumulation die Phasenraumdichte des molekularen Gases [152].

Diese Umverteilung der Besetzung hat zusätzlich zur Folge, dass das zustandsselektive Entladesignal der Akkumulations-Sequenz um einen Faktor 2.4 größer ist als das Entladesignal der Referenz-Sequenz (siehe auch Abb. 4.17). Diese Signalerhöhung folgt aus dem Anstieg der Fallenlebensdauer durch die Akkumulation. Dies ist zunächst durch die Erhöhung der mittleren Stark-Verschiebung und der M -Quantenzahl bedingt, wodurch die Moleküle anschließend besser in der Falle gespeichert sind. Weiterhin ist die Geschwindigkeit der

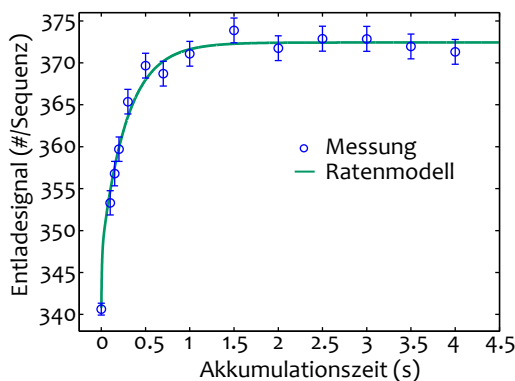


Abbildung 4.5: Sättigungsmessung des Akkumulationssignals. Nach dem Mischen der M -Niveaus wurden die Moleküle für eine variable Zeitdauer akkumuliert. Die grüne durchgezogene Linie zeigt den erwarteten Verlauf (Anhang E.2) der Kurve an (siehe Text).

Moleküle proportional zur Wurzel ihrer Stark-Verschiebung [89]. Dementsprechend sind Moleküle, die sich vor der Akkumulation in niedrigeren M -Zuständen befunden haben, langsamer als Moleküle, die bereits vorher die hohen M -Zustände besetzt haben. Da die Lebensdauer in der Falle geschwindigkeitsabhängig ist (siehe Abschnitt 3.3.1), können die akkumulierten Moleküle wesentlich länger gespeichert werden, als die Moleküle, die sich schon zuvor in den Zuständen $|0; 3,3,3\rangle$ und $|0; 4,3,4\rangle$ befunden haben. Zuletzt werden Moleküle, die Majorana-Übergänge in niedrigere M -Zustände (jedoch $M > 0$) durchlaufen haben, durch den kontinuierlich eingestrahlten Laser wieder in höhere M -Niveaus gepumpt. Dies führt auch zu einer Verlängerung der Lebensdauer.

Aufgrund der anfänglichen Erhöhung der Phasenraumdicke durch die Akkumulation ist der Signalanstieg der Moleküle, die die Kühlsequenz durchlaufen haben, nicht zwingend ein Beweis für deren Kühlung. Es könnte sich ebenso um den Signalanstieg durch die Akkumulation handeln. Dies wird jedoch durch die zahlreichen in diesem Kapitel aufgeführten Kühlbeweise ausgeschlossen.

Zusätzlich zur Höhe des Akkumulationssignals wurde die Zeitdauer der Akkumulation mit einer Sättigungsmessung überprüft. Das Wissen über die Sättigungszeit ist wichtig für die Bestimmung der Zustandsverteilung während des Kühlens. Hierfür wurden die Moleküle zunächst bis 1.22 GHz gekühlt. Am Ende der Kühlsequenz sollte die Besetzung der Moleküle aufgrund der anhaltenden Akkumulation nur auf die beiden Zuständen $|0; 4,3,4\rangle$ und $|0; 3,3,3\rangle$ verteilt sein. Nun wurden die M -Niveaus des Zustandsensembles $[J = 3,4]$ gemischt. Dies geschieht durch das zweisekündige Einstrahlen der MW-Übergänge $|0; 4,3,4\rangle \leftrightarrow |0; 3,3,3\rangle$, $|0; 4,3,3\rangle \leftrightarrow |0; 3,3,3\rangle$ und $|0; 4,3,3\rangle \leftrightarrow |0; 3,3,2\rangle$. Dadurch wird ein Teil der Moleküle in niedrigere M -Niveaus übergeführt. Da akkumulierte Moleküle eine längere Speicherzeit haben, wurde zusätzlich eine Messung der Speicherzeit der anfänglich akkumulierten Moleküle durchgeführt. Mit der gemessenen Lebensdauer konnten somit Speicherzeiteffekte berücksichtigt werden.

Die gemessene Sättigungskurve ist in Abb. 4.5 dargestellt. Wie zu sehen ist, werden die Moleküle in unter 1 s in die höheren M -Niveaus akkumuliert. Die grüne, durchgezogene Linie zeigt den theoretisch erwarteten Verlauf der Sättigungskurve, der mit einem Ratenmodell bestimmt wurde (siehe Anhang E.2). Für dieses Modell wurde angenommen, dass der

IR-Übergang mit einer Rate von 100 Hz in Sättigung getrieben wird. Die Rate der MW-Rückpumper wurde aus dem Ratenmodell für die MWD (Abb. 3.12) übernommen. Mit diesen Werten wurde die zeitliche Veränderung der Besetzung der obersten M -Zustände berechnet. Für die in Abb. 4.5 gezeigte Kurve wurden lediglich der Anfangs- und der Sättigungswert aus einem Fit bestimmt. Die hervorragende Übereinstimmung der Theoriekurve mit den Daten zeigt, dass die Zustandsverteilung und der zeitliche Verlauf der Akkumulation durch das Modell gut beschrieben werden.

Die ermittelte Zeitdauer der Akkumulation ist in zweierlei Hinsicht wichtig für die Beschreibung des Kühlprozesses. Erstens, da die Rate der Akkumulation wesentlich höher ist als die erwartete RF-Rate (ca. 1 Hz [209]), kann davon ausgegangen werden, dass sich die Moleküle während der Kühlsequenz fast ausschließlich in den höheren M -Niveaus aufhalten. Zweitens, aufgrund der kurzen Sättigungszeit kann die nahezu identische Höhe des Entladesignals der 1.22 GHz-Sequenz nicht nur mit der Akkumulation der Moleküle erklärt werden, da das Signal der Akkumulations-Sequenz bereits vollständig gesättigt ist und die Molekülzahl während der zusätzlichen 4 s Speicherzeit reduziert werden müsste. Der Signalanstieg ist deshalb ein erstes Indiz für die Kühlung der Moleküle.

4.3 Optimierung der Kühlsequenz und erste Hinweise auf die Kühlung

Die im vorhergehenden Abschnitt vorgestellte Kühlsequenz beinhaltet eine Vielzahl von Parametern, die vorab optimiert werden mussten. Neben der Dauer der jeweiligen Kühl Schritte zählen hierzu beispielsweise die Ladedauer, die Anfangstemperatur der Moleküle (d.h., die beim Ladevorgang verwendete Feldstärke), die Leistung der RF- und MW-Strahlung oder die Entladefeldstärke. Bei der Optimierung dieser Parameter war es vor allem nötig, Verlustprozesse zu minimieren und gleichzeitig eine optimale Kühlung zu erzielen. Diese Parameter beeinflussen sich gegenseitig, weshalb davon auszugehen ist, dass eine Vielzahl von lokalen Maxima des Kühlsignals existiert. Da eine simultane mehrdimensionale Optimierung aller Parameter nicht möglich ist, wurden die Parameter jeweils einzeln variiert.

Zunächst wurde eine optimale Akkumulations-Sequenz bestimmt. Die hierzu benötigten Parameter wurden entweder aus vorherigen Messungen übernommen (siehe Kapitel 3), oder theoretisch ermittelt. Die Frequenzen der MW- und IR-Strahlung können beispielsweise aus der maximalen Stark-Verschiebung im elektrischen Feld der Falle (hier: $\Delta\nu_{\text{st}} = 720$ MHz) berechnet werden. Die experimentelle Verifizierung der berechneten Werte wurde mit Entvölkerungsspektroskopie (Abb. 3.11) oder der Variation der Rückpumper-Frequenz (Abb. 4.8(b)) durchgeführt.

An diese Akkumulations-Sequenz wurden nun die einzelnen Kühl Schritte angehängt und die verwendeten Parameter anschließend optimiert. Damit konnte schrittweise eine optimale Kühlsequenz bestimmt werden. Da nicht davon auszugehen ist, dass die optimalen Parameter der Akkumulations-Sequenz auch denen der Kühlsequenz entsprechen, wurden viele experimentelle Größen (wie die Ladedauer oder die Ladefeldstärke) nochmals untersucht.

Die zu maximierende Größe bei den meisten Optimierungsmessungen war das integrierte Entladesignal gekühlter Moleküle. Um sicherzustellen, dass dabei nur das Signal gekühlter Moleküle untersucht wird, wurden die wärmeren Moleküle vor dem Entladen mit einem *RF-Filter* aus der Falle entfernt. Dieser Energiefilter wird im ersten Teil dieses Abschnitts

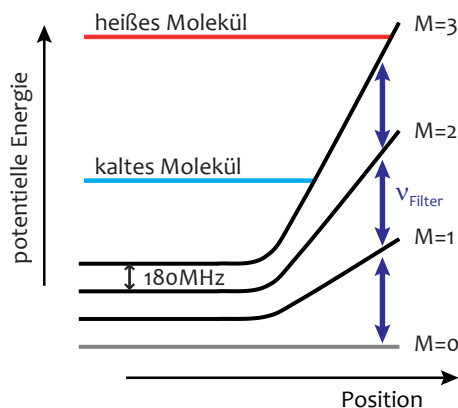


Abbildung 4.6: Skizze des RF-Filters. Die starke RF-Strahlung bewirkt, dass ein heißes Molekül im Randfeld der Falle innerhalb kürzester Zeit an den Zustand $M = 0$ gekoppelt wird und somit nicht mehr gespeichert ist. Kalte Moleküle bleiben in der Falle, da sie das Randfeld der Falle nicht bis zu dem Punkt erklimmen können, an dem die Aufspaltung zwischen den M -Niveaus mit der RF-Strahlung resonant wird.

behandelt.

Der zweite Teil dieses Abschnitts beschäftigt sich mit der Optimierung einiger wichtiger Parameter der Kühlsequenz. Hierbei beschränken wir uns auf die Parameter von drei repräsentativen experimentellen Größen: die Leistung der RF-Strahlung, die für den Sisyphus-Prozess benutzt wird, die Frequenz und die Leistung der MW-Rückpumper und die Feldstärken für das Laden und Entladen der Falle. Die Optimierung weiterer Parameter, wie beispielsweise der Gasdruck in der thermischen Quelle, erfolgt auf ähnliche Weise und wird hier nicht aufgeführt.

4.3.1 RF-Filter

Für die Optimierung der Parameter wird ein Signal benötigt, aufgrund dessen eine Aussage über die Effizienz der Kühlung getroffen werden kann. Hierbei soll nicht die Gesamtzahl der Moleküle in der Falle maximiert werden, da die Kühlung zu Verlusten führt. Da deshalb die Anzahl der gekühlten Moleküle maximiert wird, wird ein experimentelles Hilfsmittel zur Bestimmung der gekühlten Moleküle in dem Entladesignal benötigt. Dieses Hilfsmittel ist der RF-Filter, mit dem Moleküle, deren Energie einen bestimmten Schwellenwert übersteigt, aus der Falle entfernt werden können.

Abbildung 4.6 zeigt eine Skizze der Funktionsweise des RF-Filters. Der RF-Filter beruht auf demselben Prinzip wie der Energiefilter, der bei der evaporativen Kühlung von Atomen verwendet wird [38, 73, 117]. Die heißen Moleküle des in der Falle gespeicherten Gases werden mit einem starken RF-Feld in den Zustand $M = 0$ gepumpt und gehen folglich aus der Falle verloren. Die kalten Moleküle bleiben gespeichert, da sie in dem Potentialberg des Randfelds der Falle nicht bis zu dem Punkt gelangen können, an dem die Stark-Aufspaltung zwischen ihren M -Niveaus mit der Frequenz der RF-Strahlung übereinstimmt. Mit dem RF-Filter wird also der höherenergetische Schwanz der thermischen Verteilung in der Falle abgeschnitten. Die maximale Energie $E_{\text{mol,F}}$ der verbleibenden Moleküle im Zustand $|v; J, K, M\rangle$ ergibt sich aus der Stark-Aufspaltung an der Position im Randfeld der Falle, an dem der RF-Filter

Übergänge treiben kann, abzüglich der Stark-Aufspaltung im homogenen Zentrum der Falle. Für ein Molekül im Zustand $|0; 3,3,M\rangle$ ist diese Energie gegeben durch

$$E_{\text{mol,F}} = M h (\nu_{\text{Filter}} - 180 \text{ MHz}). \quad (4.1)$$

Die Wirkung des RF-Filters ist also abhängig von dem internen Zustand des Moleküls. Wenn sich die Moleküle in unterschiedlichen Rotationszuständen befinden, wird die scharfe Abschneidekante des Filters dementsprechend verschmiert. Dieses Problem wird mit zwei Mechanismen umgangen. Zunächst führt das vor dem RF-Filter stattfindende optische Pumpen dazu, dass die Moleküle sich hauptsächlich in den höheren M -Niveaus aufhalten (siehe hierzu auch das Ratenmodell in Anhang E und in der Zusatzinformation von [209]). Zusätzlich werden die in Abb. 4.2 gezeigten MW-Rückpumper auch während des RF-Filters eingestrahlt. Dadurch werden die Zustände $J = 4$ an $J = 3$ gekoppelt. Da die Stark-Aufspaltung in $J = 4$ geringer ist, ist für den Filter in $J = 4$ eine niedrigere Frequenz nötig um Moleküle derselben kinetischen Energie aus der Falle zu entfernen ($\nu_{\text{Filter},J=4} \approx \frac{3}{4}\nu_{\text{Filter},J=3}$). Da der Filter demnach im Rotationszustand $J = 3$ effizienter wirkt, können (nach Abzug der Offset-Frequenz von 180 MHz) aus der Molekülzahl nach dem RF-Filter direkte Rückschlüsse auf die Energie der Moleküle gezogen werden. Der sich dabei ergebende Frequenz-Unterschied zwischen dem RF-Filter mit und ohne den eingestrahlichten MW-Rückpumpen konnte experimentell beobachtet werden.

Im Experiment wurde der RF-Filter direkt nach der zu optimierenden Sequenz angelegt. Die Frequenz des RF-Filters entsprach dabei jeweils der Frequenz des letzten Kühlschritts. Für die niedrigeren Frequenzen ($\lesssim 800$ MHz) genügte aufgrund der besseren Einkopplung (vgl. Abschnitt 3.4) eine Zeitdauer von 1 s für eine nahezu vollständige Entfernung der höherenergetischen Moleküle. Für höhere Frequenzen musste die Dauer des RF-Pulses verdoppelt werden.

4.3.2 Optimierung der RF-Leistung der Kühlschritte

Mit der Methode des RF-Filters konnte nun die Leistung der für die Kühlung verwendeten RF-Strahlung optimiert werden. Hierfür wurde zunächst jeder Kühlschritt (d.h. jede RF-Frequenz) einzeln optimiert. Die dabei ermittelte optimale RF-Leistung wurde anschließend nochmals mit der vollständigen Kühlsequenz überprüft. Die optimale Dauer der einzelnen Kühlschritte wurde über Testmessungen bei ausgewählten RF-Frequenzen bestimmt und anschließend auf die anderen Kühlschritte übertragen.

Abbildung 4.7 zeigt die Charakteristika einer Optimierungsmessung für die RF-Leistung anhand der Optimierung des Kühlschritts 390 MHz. Bei der gezeigten Messung wurde die vollständige Kühlsequenz bis 390 MHz durchgeführt. Die Leistung der RF-Strahlung des letzten Kühlschritts (d.h. die Leistung der 390 MHz) wurde jedoch variiert. Anschließend wurde für 1 s ein RF-Filter bei 390 MHz angelegt. Dabei wurde angenommen, dass die Moleküle, die nicht durch den Filter aus der Falle entfernt wurden, effizient genug durch den Kühlschritt gekühlt wurden.

Die gemessene Abhängigkeit des gefilterten Entladesignals von der RF-Leistung zeigt für alle durchgeführten Optimierungsmessungen dasselbe Verhalten. Das Signal fällt sowohl zu niedrigen als auch zu hohen Leistungen hin stark ab. Der Abfall bei niedrigeren Leistungen ist damit zu erklären, dass der Kühlprozess in diesem Fall noch nicht effizient genug abläuft, da die RF-Übergänge nicht schnell genug getrieben werden. Bei hohen Leistungen finden die

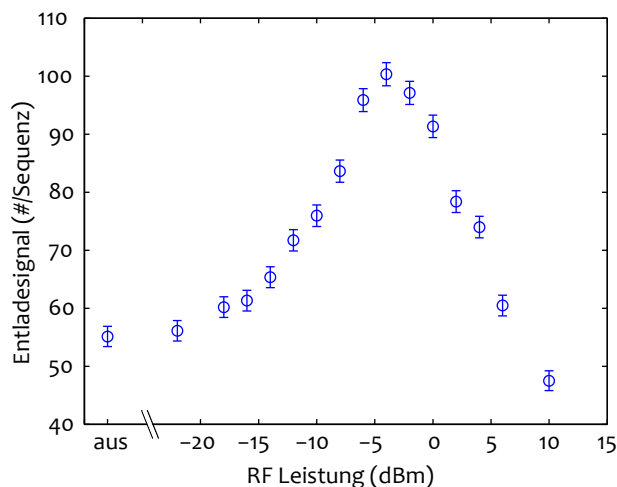


Abbildung 4.7: Beispielhafte Messung für die Optimierung der RF-Leistung. Das integrierte Entladesignal der gekühlten Moleküle wird als Funktion der RF-Leistung des letzten Kühlschritts (390 MHz) gemessen. Die optimale RF-Leistung ergibt sich aus dem Maximum des Signals. Die Leistung der RF-Strahlung in dBm gibt die relative RF-Leistung vor der Einkopplung in die Falle an. Eine Angabe der absoluten RF-Leistung in der Falle ist aufgrund der unbekanntenen Einkopplungseffizienz nicht möglich.

RF-Übergänge zu schnell statt und das optische Pumpen kann die Moleküle nicht schnell genug zurück in die hohen M -Niveaus pumpen. Die Moleküle werden also nicht gekühlt, sondern, wie bei dem RF-Filter, zu $M = 0$ gepumpt. Bei dem Maximum (-4 dBm) halten sich diese beiden Effekte die Waage. Die Moleküle werden schnell genug umgepumpt, so dass in der vorgegebenen Zeitdauer des Kühlschritts eine effiziente Kühlung stattfinden kann, jedoch so langsam, so dass nur einige wenige Moleküle durch die RF-Strahlung für die Kühlung gefiltert werden. Dieser Verlust ist durch die Kühlung an sich bedingt und lässt sich, wenn die Kühlsequenz nicht verlängert werden soll, nur durch die Verwendung eines alternativen Kühlschemas vermeiden (siehe hierzu den Ausblick, Kapitel 5). Zum Schluss wird darauf hingewiesen, dass auch beim Signal-Maximum noch etwa 30% der Moleküle durch den RF-Filter entfernt werden. Diese Moleküle können jedoch noch im nächsten Kühlschritt gekühlt werden.

Der Signalabfall zu niedrigeren RF-Leistungen motiviert eine weitere Anpassung der RF-Leistung. Da die Moleküle am Anfang eines Kühlschritts im Mittel heißer sind als im weiteren Verlauf, ist die relative Rate der RF-Strahlung anfangs stärker als am Ende. Deshalb wird die RF-Leistung für die letzten 2 s des 4 s langen Kühlschritts um 2 dB erhöht. Damit wird die Effizienz am Ende des Kühlschritts erhöht, ohne jedoch gleichzeitig zu erhöhten Verlusten zu führen, da die meisten Moleküle in den ersten 2 s bereits gekühlt wurden.

Um eine optimale Kühlsequenz zu erhalten, muss nicht nur die Leistung der RF-Strahlung, sondern auch die Dauer des zugehörigen Kühlschritts angepasst werden. Hierbei gilt es, die zwei hauptsächlichen Verlustprozesse gegeneinander auszugleichen. Einerseits sollte ein Kühlschritt möglichst lang dauern, da dadurch eine geringere RF-Leistung benötigt wird und die RF-Übergänge nicht zu Verlusten führen können. Andererseits sollte der Kühlschritt so kurz wie möglich gehalten werden um Fallenverluste zu vermeiden und die Messzeit zu reduzieren. Eine gleichzeitige Variation der Dauer der Kühlschritte und der RF-Leistung

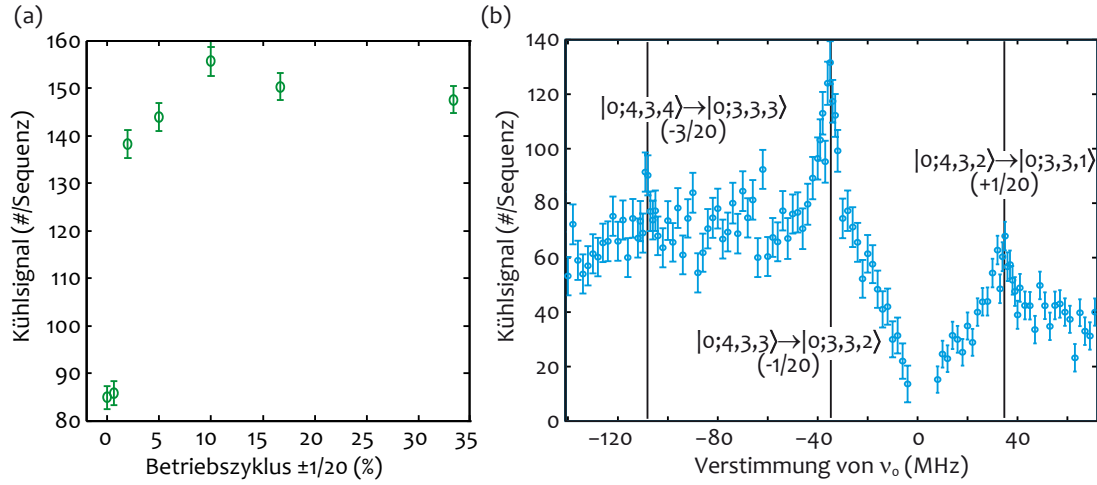


Abbildung 4.8: Optimierung der MW-Rückpumper. **(a)** Gleichzeitige Variation der MW-Leistung für die Übergänge $|0;4,3,3\rangle \leftrightarrow |0;3,3,2\rangle$ ($\Delta\nu_{\text{diff}} = -1/20 \nu_{\text{max}}$) und $|0;4,3,2\rangle \leftrightarrow |0;3,3,1\rangle$ ($\Delta\nu_{\text{diff}} = +1/20 \nu_{\text{max}}$). Die Messung wurde für die vollständige Kühlsequenz bis 390 MHz durchgeführt (ohne RF-Filter). **(b)** Variation der MW-Rückpumper-Frequenz während der Kühlsequenz. Die Zählrate ist im Vergleich zu (a) reduziert, da jeweils nur eine Rückpumperfrequenz eingestrahlt wurde.

ergab eine optimale Dauer von 4 s pro Kühlschritt. Diese Dauer konnte auch mit einem Ratenmodell verifiziert werden [209].

4.3.3 Optimierung der MW-Rückpumper

Da der angeregte Vibrationszustand auch in die Zustände $|0;4,3,M\rangle$ zerfällt, müssen diese mit MW-Strahlung in den Pumpzyklus zurückgeführt werden. Dies geschieht über die Übergänge $|0;4,3,4\rangle \leftrightarrow |0;3,3,3\rangle$ (differentielle Stark-Verschiebung $\Delta\nu_{\text{diff}} = -\frac{3}{20} \nu_{\text{max}}$), $|0;4,3,3\rangle \leftrightarrow |0;3,3,2\rangle$ ($\Delta\nu_{\text{diff}} = -\frac{1}{20} \nu_{\text{max}}$) und $|0;4,3,2\rangle \leftrightarrow |0;3,3,1\rangle$ ($\Delta\nu_{\text{diff}} = +\frac{1}{20} \nu_{\text{max}}$). Aufgrund der Stark-Verschiebung bzw. -Verbreiterung im elektrischen Feld muss sowohl die Frequenz, als auch die Leistung der verwendeten MW-Übergänge angepasst werden. Diese Optimierung wird im Folgenden genauer behandelt.

Die Notwendigkeit, die MW-Leistung anzupassen, ergibt sich aus der Vermeidung von Verlusten. Bei einem Pumpschema, das nicht in einer elektrischen Falle abläuft, könnten die adressierten MW-Übergänge nahezu in Sättigung getrieben werden. Im elektrischen Feld werden jedoch bei hohen Leistungen aufgrund der Stark-Verbreiterung andere Übergänge adressiert. Insbesondere der verlustreiche Übergang $|0;3,3,1\rangle \leftrightarrow |0;4,3,0\rangle$ ($\Delta\nu_{\text{diff}} = -\frac{5}{20} \nu_{\text{max}}$) liegt im elektrischen Feld relativ nahe an den Übergängen der Rückpumper. Die Leistung der MW-Rückpumper muss also einerseits so niedrig sein, dass ungewollte Übergänge nicht off-resonant adressiert werden, und andererseits hoch genug, dass die Moleküle schnell genug zurück in den optischen Pumpkreislauf zurück geführt werden.

Um das Optimum der MW-Leistung zu finden, wurde der Betriebszyklus (d.h. die Leistung, siehe Abschnitt 3.4) der beiden wichtigsten Rückpumper-Übergänge während der Kühlung bis 390 MHz variiert (Abb. 4.8(a)). Diese Übergänge, $|0;4,3,3\rangle \leftrightarrow |0;3,3,2\rangle$ und $|0;4,3,2\rangle \leftrightarrow |0;3,3,1\rangle$, werden im Folgenden mit dem Skalierungs-Faktor $\Delta\nu_{\text{diff}}/\Delta\nu_{\text{max}} = \pm\frac{1}{20}$ ihrer

differentiellen Stark-Verschiebungen zur maximalen Stark-Verschiebung bezeichnet. Der dritte Rückpumper ($\Delta\nu_{\text{diff}}/\nu_{\text{max}} = -\frac{3}{20}$) wurde während der Messung bei einer festen, jedoch geringen Leistung eingestrahlt, da er bei höheren Leistungen aufgrund seiner höheren differentiellen Stark-Verschiebung zu größeren Verlusten führen würde. Wir werden außerdem am Ende dieses Kapitels zeigen, dass dieser Rückpumper nur in Abwesenheit der anderen Rückpumper relevant wird. Unterhalb eines Betriebszyklus von 10% ist die Leistung der $\pm\frac{1}{20}$ -Rückpumper nicht hoch genug, um die Moleküle, die in $J = 4$ zerfallen wieder in $J = 3$ zu pumpen, bevor es zu Verlusten durch die kühlende RF-Strahlung kommt. Auch oberhalb dieses Betriebszyklus wird ein leicht reduziertes Signal gemessen. Dieser Signalabfall konnte auch mit anderen Messungen, die hier nicht gezeigt werden, bestätigt werden. Diese Reduktion wird vermutlich durch das off-resonante Mittreiben anderer Übergänge verursacht. Um diese Verluste, die bei einer längeren Kühlsequenz stärker werden könnten, zu vermeiden, wird der Betriebszyklus deshalb auf 10% gesetzt.

Wegen der geringen differentiellen Stark-Verschiebung der $\pm\frac{1}{20}$ -Übergänge ist deren Stark-Verbreiterung sehr gering. Um die deshalb sehr schmalbandigen Linien optimal treffen zu können, mussten die Übergangsfrequenzen genau bestimmt werden. Im Gegensatz zu Übergängen mit einer höheren negativen differentiellen Stark-Verschiebung, kann diese Spektroskopie nicht analog zur IR-Entvölkerungsspektroskopie (siehe Abschnitt 3.5) erfolgen. Dies ist darin begründet, dass die Reduzierung der Speicherzeit proportional zur differentiellen Stark-Verschiebung ist. Diese ist bei den schmalbandigen MW-Rückpumper-Frequenzen zu gering, um zu signifikanten Verlusten zu führen. Deshalb wurden die MW-Rückpumper-Übergänge über die Kühlsequenz spektroskopiert, wobei sich ein Maximum im Kühlsignal ergibt, wenn die MW-Frequenz resonant mit der Stark-verschobenen Linie im homogenen Feldbereich der Falle ist. Hierzu wurde bei der in Abb. 4.8(b) gezeigten Messung während der Kühlsequenz jeweils nur eine Mikrowellenfrequenz eingestrahlt, die variiert wurde. Der Betriebszyklus dieser Frequenz wurde auf 5% gesetzt, um eine Verbreiterung der Linien durch eine höhere MW-Leistung zu vermeiden. Dies erlaubt eine Spektroskopie der drei MW-Rückpumper, mit der die einzelnen ΔM -Übergänge im elektrischen Feld aufgelöst werden können. Der breite Hintergrund zu einerseits negativen Frequenzverstimmungen $\lesssim -40$ MHz und andererseits positiven Verstimmungen $\gtrsim 40$ MHz resultiert aus der Stark-Verbreiterung der Übergänge.

Aus der Messung konnte zunächst die Stark-Verschiebung im elektrischen Feld der Falle mit einer noch höheren Genauigkeit als durch die Daten der Entvölkerungsspektroskopie bestimmt werden. Zusätzlich erhält man Informationen über den Effekt der drei verschiedenen MW-Rückpumper für die Kühlung. Hierfür werden wir die drei Rückpumper ($+\frac{1}{20}$, $-\frac{1}{20}$ und $-\frac{3}{20}$) nun einzeln behandeln (vgl. hierzu das detaillierte Levelschema, Abb. 4.2). Für diese Betrachtung ist es nützlich, vorweg die Clebsch-Gordan-Koeffizienten der Spontanzerfälle in $J = 4$ zu ermitteln. Diese betragen $\frac{28}{144}$ für den Zerfall $|1; 3,3,3\rangle \leftarrow |0; 4,3,4\rangle$, $\frac{7}{144}$ für $|1; 3,3,3\rangle \leftarrow |0; 4,3,3\rangle$ und $\frac{1}{144}$ für $|1; 3,3,3\rangle \leftarrow |0; 4,3,2\rangle$. Nach dem Spontanzerfall ist also hauptsächlich der Zustand $|0; 4,3,4\rangle$ besetzt (20% Wahrscheinlichkeit). Dies ist wichtig für die Untersuchung des Effekts der jeweiligen Rückpumper.

Wenn nur der $+\frac{1}{20}$ -Übergang $|0; 4,3,2\rangle \leftrightarrow |0; 3,3,1\rangle$ eingestrahlt wird, so erhält man ein geringes Kühlsignal. Da der Spontanzerfall hauptsächlich in dem Zustand $|0; 4,3,4\rangle$ endet, wird der Zustand $|0; 4,3,2\rangle$ vor allem durch einen zweifachen RF-Übergang aus $|0; 4,3,4\rangle$ besetzt. Die Rate dieser Übergänge ist jedoch äußerst langsam und wird in $J = 4$ durch den geringeren Abstand der M -Niveaus zusätzlich reduziert (vgl. Abschnitt 4.3.1). Da die

Lebensdauer in der Falle mit sinkender M -Quantenzahl abnimmt, gehen die Moleküle somit aus der Falle verloren, bevor sie durch den $+\frac{1}{20}$ -Rückpumper wieder in $J = 3$ gepumpt werden. Doch selbst wenn die Moleküle während der Kühlsequenz in $|0; 3, 3, 1\rangle$ gepumpt werden können, ergibt sich ein noch gravierender Verlustkanal durch die RF-Strahlung. Da nur ein RF-Übergang in diesem Zustand ausreicht, um zu Verlusten zu führen, können die Moleküle nicht effizient in den Kühlzyklus zurückgeführt werden.

Bei dem alleinigen Einstrahlen des $-\frac{1}{20}$ -Rückpumpers ($|0; 4, 3, 3\rangle \leftrightarrow |0; 3, 3, 2\rangle$) erhält man fast das komplette Kühlsignal (dieses beträgt $\sim 140 \#/\text{Sequenz}$ für einen Betriebszyklus von 5% je Rückpumper, siehe Abb. 4.8(a)). Dieses liegt an zwei Effekten. Erstens wird der Zustand $|0; 4, 3, 3\rangle$ schneller besetzt und zweitens ist seine Lebensdauer höher als die des zuvor betrachteten Zustands $|0; 4, 3, 2\rangle$. Die Besetzung erfolgt erneut entweder über den Spontanzerfall aus $|1; 3, 3, 3\rangle$ oder über die RF-Strahlung aus $|0; 4, 3, 4\rangle$. Der Clebsch-Gordan-Koeffizient ist nun jedoch höher als zuvor und es wird nur ein RF-Übergang aus $|0; 4, 3, 4\rangle$ benötigt. Zusätzlich ist der Zustand $|0; 3, 3, 1\rangle$ nicht in den Prozess involviert. Der einzige Verlustkanal für dieses Schema ist der Zustand $|0; 4, 3, 2\rangle$, der nicht mehr in $J = 3$ zurück gepumpt wird. Dieser ist jedoch, erneut aufgrund des geringen Clebsch-Gordan-Koeffizienten und der langsamen RF-Rate, sehr selten besetzt. Dies erlaubt eine effiziente Kühlung, auch ohne das Einstrahlen der übrigen Rückpumper.

Mit den vorherigen Überlegungen kann nun auch das Signal des $-\frac{3}{20}$ -Rückpumpers erklärt werden. Wenn nur dieser Rückpumper eingestrahlt wird, gehen etwa 5% der Moleküle durch Zerfälle in niedrigere M -Zustände verloren (s.o.). Weiterhin entstehen geringe Verluste durch RF-Übergänge in $J = 4$. Aus den Daten ist jedoch ersichtlich, dass diese Übergänge, im Vergleich zu den Verlusten durch die Spontanzerfälle in die anderen Zustände, kaum eine Rolle spielen. Dies bestätigt die Annahme, dass die RF-Strahlung in $J = 4$ effizienter wirkt als in $J = 3$.

4.3.4 Laden und Entladen der Falle

Die Falle wird mit einer Quadrupolführung geladen und entladen. Mit dieser Technik können kalte Moleküle kontinuierlich geführt werden. Um ein optimales Kühlsignal zu erzielen, muss sowohl die Lade- als auch die Entladekonfiguration richtig gewählt werden. Für die Optimierung diese Parameter sind mehrere Effekte wichtig, die im Folgenden betrachtet werden. Eine detaillierte Beschreibung des Ladens und Entladens mit einer Quadrupolführung ist in Anhang D aufgeführt.

Die Anzahl und die Geschwindigkeit der Moleküle, die mit der Quadrupolführung geführt werden können, sind vor allem durch die Stärke des elektrischen Quadrupolfelds zwischen den Führungselektroden bestimmt. Hierbei muss auch das Fallenfeld betrachtet werden, da die Randlektrode mit der Quadrupolführung verbunden ist und eine Variation des Quadrupolfelds des zweiten Führungssegments somit auch das Feld in der Falle beeinflusst. Abbildung 4.9 zeigt eine Skizze der Feldverteilung in der Falle und in der Quadrupolführung für zwei unterschiedliche Feldkonfigurationen. Anhand zweier unterschiedlicher Molekülenergien kann der Effekt der Feldstärke auf das Laden und Entladen beobachtet werden. Bei einem hohen elektrischen Feld werden sowohl kalte als auch heiße Moleküle in der Falle und in der Führung gespeichert. Jedoch ist die Fläche, die den kalten Molekülen in der Führung zur Verfügung steht, bei diesen Feldstärken geringer. Dementsprechend ist ihre Injektionswahrscheinlichkeit in die Führung reduziert. Bei geringen Feldern können kalte

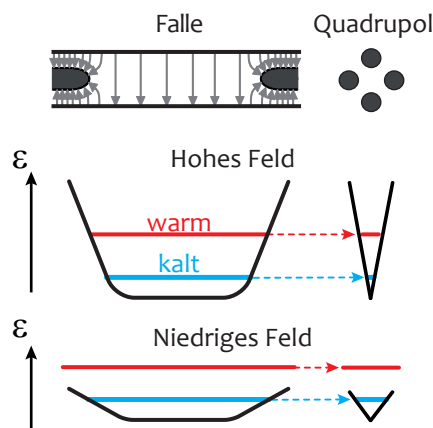


Abbildung 4.9: Skizze der elektrischen Felder in der Falle und in der Quadrupolführung für hohe und niedrige angelegte Feldstärken. Für zwei Moleküle mit unterschiedlicher kinetischer Energie ergeben sich unterschiedliche Wahrscheinlichkeiten für einen Eintritt in das Quadrupolfeld aufgrund der unterschiedlichen Äquipotentialflächen in der Führung (siehe Text und Anhang D).

Moleküle mit einer höheren Wahrscheinlichkeit in die Führung gelangen, während heiße Moleküle nicht mehr von dem Potential gespeichert werden können und verloren gehen. Diese beiden Effekte haben sowohl auf das Laden als auch das Entladen der Moleküle eine Auswirkung, jedoch auf unterschiedliche Weise. Dies wird im Folgenden näher behandelt

Ladefeldstärke und -dauer

Für das Laden der Moleküle in die Falle sind drei Faktoren entscheidend um ein möglichst hohes Kühlsignal zu erhalten. Erstens sollte eine möglichst hohe Anzahl von Molekülen in die Falle geladen werden. Zweitens sollte die Ladezeit so kurz wie möglich sein um die Messzeit zu reduzieren und Fallenverluste zu vermeiden. Drittens sollte die Temperatur der anfänglich geladenen Moleküle so gewählt werden, dass eine effiziente Kühlung stattfinden kann. Eine detaillierte Beschreibung der Prozesse, die für das Laden eine Rolle spielen, ist zusätzlich in Anhang D aufgeführt.

Um die optimale Ladekonfiguration zu bestimmen, wurde die Kühlsequenz zunächst mit einer frei gewählten Konfiguration optimiert. Für diese erste Optimierung wurde bis zu einer Frequenz von 755 MHz gekühlt, die in der endgültigen Kühlsequenz (Abb. 4.3) nicht mehr benutzt wird. Nun wurden sowohl die Ladezeit als auch die am ersten Quadrupolsegment anliegende Ladespannung variiert. Das zweite Führungssegment, und damit auch das Fallenfeld, wurden nicht variiert, da dies zu einer Veränderung der Stark-Aufspaltung in der Falle führen würde und die Optimierung der RF-Leistungen dann nicht mehr vergleichbar wären. Mit einem RF-Filter bei 755 MHz am Ende der Sequenz wurde überprüft, wie effizient die Moleküle bei der jeweiligen Konfiguration gekühlt werden können.

Das Ergebnis der Messung ist in Abb. 4.10 zu sehen. Um das Verhalten dieser Kurve zu behandeln wollen wir unser Augenmerk zunächst nur auf das Verhalten bei Ladefeldstärken $\epsilon_{\text{in}} \lesssim 30 \text{ kV/cm}$ legen. Anschließend wird das Verhalten bei höheren Ladefeldstärken betrachtet.

Für kleine Ladefeldstärken steigt das Kühlsignal wie erwartet mit der Ladefeldstärke an, da

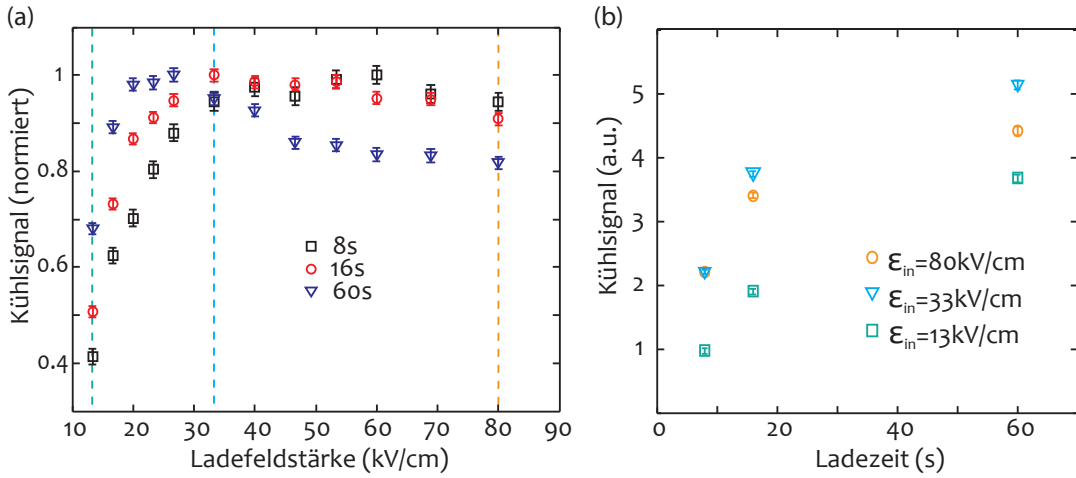


Abbildung 4.10: Variation der (a) Ladefeldstärke und Ladezeit. In (b) ist das Absolutsignal als Funktion der Ladezeit für die in (a) markierten Ladefeldstärken aufgetragen. Mit einem Anstieg der Ladezeit kann das maximale Kühlsignal bei geringeren Feldstärken beobachtet werden (siehe Text).

bei höheren Spannungen mehr Moleküle aus der thermischen Quelle in die Falle gelangen. Der Signalanstieg ist jedoch nicht proportional zum Quadrat der Ladefeldstärke, wie man für eine reine Quadrupolführung erwarten würde [89]. Dies liegt vor allem an der unterschiedlichen Speicherzeit der geladenen Moleküle. Kältere Moleküle haben eine längere Speicherzeit, weshalb bei geringeren Feldstärken der Sättigungswert später erreicht wird (vgl. Abb. 4.10(b)). Dies erklärt auch den unterschiedlichen Anstieg des Signals für längere Ladezeiten (vgl. Anhang D.1).

Bei kurzen Ladezeiten sinkt das Signal für hohe Feldstärken leicht. Dieses Verhalten folgt aus der limitierenden Falltiefe ($\sim 60 \text{ kV/cm}$), da heiße Moleküle nicht in der Falle gespeichert werden können. Kältere Moleküle können aber wegen der zuvor diskutierten Öffnung der Quadrupolführung nicht in die Falle gelangen, wodurch der Abfall des Signals entsteht (siehe auch Anhang D.1). Der gemessene Abfall des Signals entspricht jedoch nicht dem erwarteten Verlauf $\propto 1/\epsilon_{in}^2$. Dieses Verhalten konnte bislang noch nicht genauer verstanden werden, eventuell spielen hierbei jedoch zusätzliche Effekte der Führung eine Rolle, die nicht durch ein einfaches Modell beschrieben werden können.

Ein weiteres unerwartetes Verhalten zeigt sich bei der Betrachtung des normierten Signals bei einer Ladezeit von 60 s: Das Maximum des Signals verschiebt sich für längere Ladezeiten zu niedrigeren Ladefeldstärken. In Abb. 4.10(b) ist zu erkennen, dass dies durch die frühere Sättigung des Ladesignals bei höheren Feldstärken bedingt ist. Dies kann jedoch nicht durch Speicherzeit-Effekte erklärt werden. Die Speicherzeit der Moleküle für Ladefeldstärken, die größer als die effektive Fallenfeldstärke (s.o.) sind, bleibt konstant, da die Geschwindigkeit der Moleküle nicht mehr durch den Quadrupol, sondern durch die Falle bestimmt wird. Die Reduktion des Signals bei höheren Ladefeldstärken könnte ihren Ursprung in Stößen zwischen heißen Molekülen, die nicht in der Falle gespeichert werden und nur durch die Quadrupolführung fliegen, und bereits gekühlten Molekülen in der Falle haben. Weiterhin wäre eine Reduktion der Kühleffizienz bei dieser Konfiguration eine mögliche Erklärung des Signalabfalls. Diese derzeit noch unbeantworteten Fragen könnten in der Zukunft mit einer

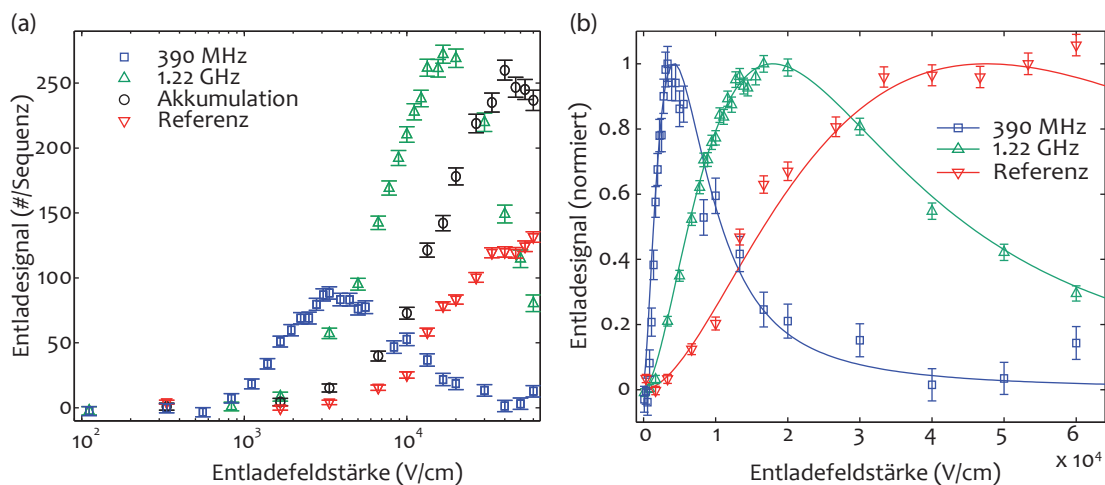


Abbildung 4.11: Optimierung der Entladefeldstärke für die vier in Abschnitt 4.2.2 besprochenen Sequenzen. In (a) und (b) werden die gleichen experimentellen Daten gezeigt, die Trennung der Abbildungen dient der Übersicht. Die durchgezogenen Linien zeigen den erwarteten Verlauf der Kurven, wobei als einziger Fit-Parameter die Temperatur des gespeicherten Ensembles variiert wurde (siehe Text). Das optimale Entladefeld verschiebt sich für gekühlte Moleküle zu niedrigeren Feldstärken. Der Unterschied der Maxima der Kurven ist ein klares Indiz für die Kühlung des molekularen Ensembles.

M-Zustands-aufgelösten Detektion in der Falle geklärt werden.

Auch wenn einige Merkmale der obigen Optimierungsmessung noch nicht vollends verstanden werden konnten, war es möglich, die optimale Ladekonfiguration zu finden. Das optimale Verhältnis des Kühlsignals zur Messzeit ergibt sich bei einer Ladezeit von 16 s und einer Ladefeldstärke von 33 kV/cm.

Effizientes Entladen der Moleküle

Beim Laden der Moleküle steht ein hinreichend großes Reservoir an heißen Molekülen zur Verfügung, das nur durch die Tiefe der Feldstärken des Quadrupols und der Falle begrenzt wird. Beim Entladen ist die Anzahl der heißen Moleküle im Vergleich zum thermischen Reservoir stark reduziert, vor allem bei der vollständigen Kühlsequenz. Um ein möglichst repräsentatives Ensemble zu entladen, muss die Entladefeldstärke an die Temperatur der gespeicherten Moleküle angepasst werden. Die Feldstärke muss dabei einerseits hoch genug gewählt werden, so dass die Geschwindigkeitsverteilung nicht durch die limitierende Falltiefe abgeschnitten wird, und andererseits niedrig genug, so dass die Moleküle in die Quadrupolführung gelangen können.

Abbildung 4.11(a) zeigt das integrierte Entladesignal als Funktion der Entladefeldstärke für die vier verschiedenen experimentellen Sequenzen. Für die Referenz- und die Akkumulationssequenz ergibt sich etwa dieselbe optimale Entladespannung. Das Akkumulations-Signal ist jedoch doppelt so groß wie das Referenz-Signal. An dieser Erhöhung des Signals ist der Effekt des optischen Pumpens in höhere *M*-Zustände zu erkennen. Für die beiden Kühlsequenzen verschiebt sich die optimale Entladefeldstärke zu kleineren Feldstärken. Vor allem der Vergleich der Referenz-Sequenz mit der vollständigen Kühlsequenz bis 390 MHz zeigt, dass die Temperatur der Moleküle reduziert wurde. Bei der optimalen Entladefeldstärke

der Referenz-Sequenz ($\mathcal{E}_{\text{entl.}} \sim 33 \text{ kV/cm}$) können keine gekühlten Moleküle entladen werden und das entsprechende Signal für die vollständige Kühlsequenz ist praktisch null. Dies folgt aus der reduzierten Fallenöffnung für die gekühlten Moleküle. Umgekehrt verschwindet das Entladesignal der Referenzmessung bei der optimalen Entladefeldstärke der vollständigen Kühlsequenz ($\mathcal{E}_{\text{entl.}} \sim 3.3 \text{ kV/cm}$). Die heißeren Moleküle der Referenz-Sequenz können bei diesen geringen Feldstärken nicht mehr in der Falle und der Führung gespeichert werden. Dieser Verlauf des Signals zeigt, dass die kalten Moleküle, die bei den geringen Feldstärken entladen werden, nicht in dem ursprünglichen Ensemble vorhanden waren. Dieses Verhalten kann nur mit der Kühlung des ursprünglichen Ensembles erklärt werden.

In Abb. 4.11(b) ist erneut das Entladesignal als Funktion der Entladefeldstärke aufgetragen, zur besseren Übersicht wird jedoch das normierte Entladesignal für nur mehr drei Entladesequenzen gezeigt. Die durchgezogenen Linien zeigen den theoretisch erwarteten Verlauf der Kurven. Hierfür wurde über eine theoretische Geschwindigkeitsverteilung der gespeicherten Moleküle integriert, um den Fluss aus der Falle zu bestimmen. Das verwendete Integral und die getroffenen Annahmen sind in Anhang D.2 aufgeführt.

Der einzige Parameter, der für das theoretische Modell angepasst werden musste, ist die Temperatur des gespeicherten Molekül-gases. Diese wurde aus der Flugzeitmessung, die später in diesem Kapitel diskutiert wird (Abschnitt 4.5), übernommen. Die Temperaturen betragen $T = [35, 147, 390] \text{ mK}$ für die zugehörigen Sequenzen [390 MHz, 1.22 GHz, Referenz] (für die Messung bei 390 MHz war eine geringe Korrektur der Temperatur auf 29 mK nötig). Diese Temperaturen wurden mit einem globalen Skalierungsfaktor multipliziert, um zu berücksichtigen, dass die reale Falltiefe geringer als die theoretisch erwartete Tiefe ist. Dieser Skalierungsfaktor beträgt für alle Messungen ~ 3.4 . Dies bestätigt, dass die reale Falltiefe im Experiment etwa 30% der theoretisch erwarteten Tiefe entspricht. Zusätzlich liegt der Verlauf der Kurve für sehr niedrige Entladefeldstärken stets leicht unterhalb des erwarteten Verlaufs. Dies könnte durch eine veränderte Detektionswahrscheinlichkeit bei niedrigen Geschwindigkeiten, oder einer schlechteren Mischung der Freiheitsgrade in der Falle erklärt werden.

4.4 Zustandsbeeinflusste Kühlbeweise

Nachdem mit der Verschiebung der optimalen Entladefeldstärke bereits ein erster Beweis für die Kühlung erbracht wurde, werden wir nun weitere Belege für die Kühlung diskutieren. Hierzu werden in diesem Abschnitt zunächst Messungen besprochen, mit denen die Kühlung unter der Voraussetzung eines bekannten internen Zustands demonstriert werden kann. Das bedeutet, dass die Messungen so konzipiert sind, dass die gemessene Reduktion der Energie abhängig ist von dem Zustand in dem sich das Molekül befindet. Die im vorherigen Abschnitt gezeigte Messung der Entladefeldstärke gehört dabei auch in diese Kategorie der „Zustandsbeeinflussten“ Beweise, da die Entladefeldstärke und die Falltiefe auch abhängig vom internen Zustand sind. In Verbindung mit den im Folgenden präsentierten Messungen (RF-Flanke und Lebensdauererlängerung) werden solche Umpumpvorgänge jedoch klar ausgeschlossen. Diese Problematik des internen Zustands wird nochmal am Ende dieses Abschnitts aufgegriffen. Wie wir sehen werden zeigen die Messungen klar, dass die Moleküle gekühlt wurden.

Trotz des eindeutigen Belegs der Kühlung ist es aber bei den Zustandsbeeinflussten Kühlbe-

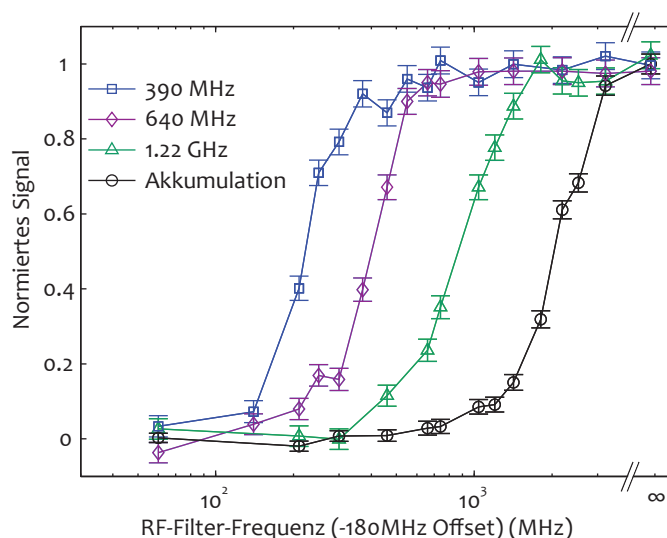


Abbildung 4.12: Normiertes Entladesignal nach dem RF-Filter als Funktion der RF-Filter-Frequenz (abzüglich des Fallen-Offsets von 180 MHz). Die Achsenbeschriftung ∞ kennzeichnet den Punkt, bei dem kein Filter angelegt wurde. Die Flanke des Signals verschiebt sich für längere Kühlsequenzen zu geringeren Werten. Insbesondere die Abwesenheit einer Überlappung der Energieverteilungen der Akkumulationsmessung und der vollständigen Kühlsequenz bis 390 MHz zeigt klar, dass die Moleküle gekühlt wurden.

weisen nicht möglich, eine quantitative Aussage über die Temperatur des gekühlten Gases zu treffen. Deshalb wurde zusätzlich eine Flugzeitmessung durchgeführt, deren Ergebnis nicht von der Zustandsverteilung des molekularen Ensembles abhängt. Diese Messung wird in Abschnitt 4.5 präsentiert und diskutiert.

4.4.1 RF-Flanke

Der erste Beweis für die Kühlung ist die sogenannte RF-Flanke (Englisch: „rf knife edge“). Hierbei wird der bereits in Abschnitt 4.3.1 vorgestellte RF-Filter benutzt, um die Energieverteilung des gespeicherten Gases zu untersuchen. Mit dem RF-Filter werden alle Moleküle aus der Falle entfernt, deren Energie oberhalb der durch die RF-Frequenz vorgegebenen Filterenergie liegt – die Energieverteilung wird also wie mit einem Messer abgeschnitten. Durch die Variation der Filterfrequenz kann so die Energieverteilung der gespeicherten Moleküle untersucht werden.

Für die Untersuchung der Energieverteilung wurde der RF-Filter nach verschiedenen Kühlsequenzen für 2 s eingestrahlt. Damit wurden alle Moleküle mit einer Energie oberhalb dieses Filters entfernt. Um die Vergleichbarkeit der Messungen zu garantieren, wurde die Kühlsequenz bei allen Messpunkten, bis auf die Akkumulations-Sequenz, anschließend bis 390 MHz fortgesetzt. Das normierte Entladesignal nach dem Anlegen des RF-Filters ist als Funktion der Filterfrequenz ν_{RF} in Abb. 4.12 aufgetragen. Das Entladesignal entspricht hierbei einem Integral der Energieverteilung bis zur Energie $3h(\nu_{\text{Filter}} - 180 \text{ MHz})$ (vgl. Gl. (4.1)).

Die Verschiebung der gemessenen Flanke zeigt klar, dass die Energieverteilung der Moleküle mit einer Zunahme der Kühldauer zu niedrigeren Energien verschoben wird. Vor allem die Sequenzen 390 MHz und Akkumulation zeigen keinerlei Überlappung in der Energieverteilung.

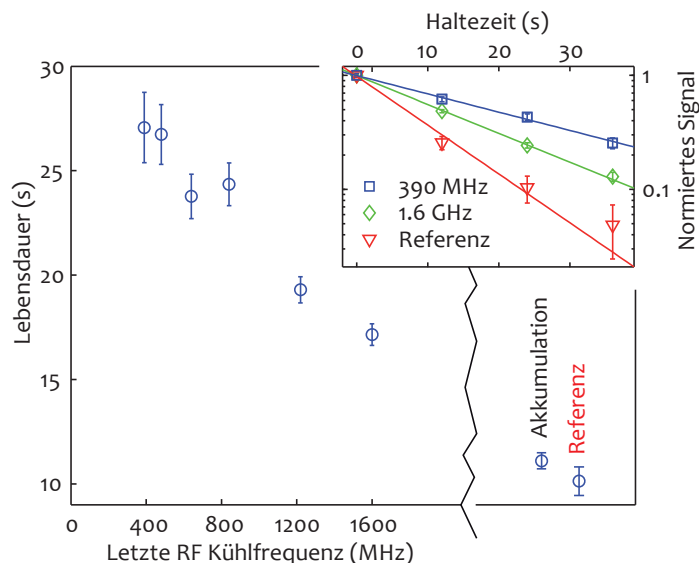


Abbildung 4.13: Fallenlebensdauer für die verschiedenen Kühlsequenzen. Der starke Anstieg der Lebensdauer ist ein weiteres Indiz für die Kühlung. Der Einschub zeigt das normierte Entladesignal für drei repräsentative Sequenzen als Funktion der Haltezeit.

Dies ist z.B. daran ersichtlich, dass das Entladesignal der Akkumulations-Sequenz schon bei einer Filterfrequenz von etwa 1 GHz (abzgl. 180 MHz) auf null abgefallen ist, während das Entladesignal der vollständigen Kühlsequenz bis 390 MHz bei diesem Wert noch weit entfernt von dem Beginn des Abfalls ist.

4.4.2 Lebensdauererlängerung durch Kühlung

Ein weiterer Beweis für die Kühlung kann durch das Messen der Fallenlebensdauer gekühlter Moleküle erbracht werden. Wie bereits im Kapitel zur Falle (Abschnitt 3.3.1) gezeigt wurde, ist die Fallenlebensdauer Temperatur-abhängig. Man erwartet also, nach der Kühlsequenz eine längere Lebensdauer zu messen. Um diese Hypothese zu verifizieren wurden die Moleküle nach den verschiedenen Kühlritten für eine Haltezeit von bis zu 32 s in der Falle gespeichert und anschließend entladen. Während des Speicherns wurde der Laser weiterhin eingestrahlt, um Majorana-Übergänge zu unterdrücken (siehe Abschnitt 3.3.1 und 4.2.4). Die Lebensdauer der Moleküle nach den jeweiligen Kühlritten ist in Abb. 4.13 aufgetragen. Wie erwartet, erhöht sich die Lebensdauer bereits für die Akkumulations-Sequenz, da die Moleküle mit dem IR-Laser in besser gefangene M -Zustände gepumpt werden. Mit jedem Kühlritt erhöht sich die Lebensdauer weiter, bis zu 27.1(1.7) s bei der vollständigen Kühlsequenz. Diese nahezu Verdreifachung der Lebensdauer zeigt klar, dass das gespeicherte Gas mit der Verlängerung der Kühlsequenz kälter wird. Dieser Effekt kann aber nicht mit dem Filtern von heißen Molekülen durch die verlängerte Haltezeit bei den längeren Kühlsequenzen erklärt werden. Dies wird durch den Vergleich der drei gleich langen Sequenzen ‚Referenz‘, ‚Akkumulation‘, und ‚1600 MHz‘ klar. Bereits durch das Umpumpen in höhere M -Zustände bei der Akkumulations-Sequenz verlängert sich die Lebensdauer. Die Kühlsequenz bis 1600 MHz ist gleich lang und zeigt dieselbe Zustandsverteilung, resultiert jedoch in einer wesentlich längere Lebensdauer. Dies kann nur durch die Reduktion der Temperatur erklärt werden.

4.4.3 Effekte durch den molekularen Zustand

Am Ende dieses Abschnitts betrachten wir nun zusammenfassend den Effekt des molekularen Zustands auf die zuvor gezeigten Kühlbeweise. Hierbei soll die Frage geklärt werden, ob die Verschiebung der Entladefeldstärke und der RF-Flanke, sowie die Verlängerung der Lebensdauer auch durch die Änderung des molekularen Zustands erklärt werden kann und ihren Ursprung nicht in der Kühlung hat. Nach dieser kurzen Diskussion wird dann der endgültige Beleg dafür, dass die gemessenen Effekte nicht durch die Änderung der Zustände hervorgerufen wurden im nachfolgenden Abschnitt erbracht.

Sämtliche gemessenen Änderungen des Signals könnten durch die Erhöhung des M -Zustands in $J = 3$ erklärt werden. Dies wird jedoch durch andere Indizien ausgeschlossen. So ist beispielsweise die Akkumulation bereits nach 1 s gesättigt (Abb. 4.5). Da sich die Akkumulations-Sequenz von der Kühlsequenz nur durch die RF-Strahlung unterscheidet, müsste die Erhöhung des Zustands durch die RF-Strahlung bedingt sein. Die RF-Übergänge reduzieren jedoch den M -Zustand, wodurch die Verwendung eines RF-Filters ermöglicht wird. Dementsprechend sollten die gemessenen Effekte bei der Akkumulations-Sequenz am größten sein. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Alternativ wäre es denkbar, dass die Moleküle während der länger andauernden Kühlsequenz aufgrund einer uns unbekanntem Zustandskopplung in andere Zustände mit einer höheren Stark-Verschiebung gepumpt werden. Da ein solcher Prozess jedoch zwangsläufig mit einer Änderung der J -Quantenzahl (zu beispielsweise $J = 5$) verbunden wäre, wären diese Moleküle nicht mehr im zustandsselektiven Entladesignal vorhanden. Dementsprechend können die Signale nicht alleine durch eine Änderung des internen Zustands erklärt werden.

4.5 Flugzeitmessung als zustandsunabhängiger Kühlbeweis

Am Anfang des vorhergehenden Abschnitts wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Kühlbeweise, die auf der Entladefeldstärke, der RF-Flanke und der Lebensdauererlängerung basieren, nicht unabhängig vom molekularen Zustand sind und deshalb mit den gezeigten Messungen nur qualitative Aussagen über die Kühlung getroffen werden können. Für eine quantitative Bestimmung der Temperatur des gespeicherten Ensembles wurde deshalb eine Flugzeitmessung durchgeführt, deren Ergebnis unabhängig von der Stark-Aufspaltung im Fallenfeld ist. Mit der Flugzeitmessung kann die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle und hieraus sowohl die Temperatur als auch die Erhöhung der Phasenraumdicke für die verschiedenen Kühlsequenzen bestimmt werden.

4.5.1 Geschwindigkeitsverteilungen gekühlter Moleküle

Für die Flugzeitmessung wird das Quadrupolfeld des 55 cm langen dritten Führungssegments zum QMS an und aus geschaltet und die steigende Flanke des Entladesignals gemessen (siehe z.B. [89, 125, 146, 174]). Die Führung ist dabei „an“, wenn das Quadrupolfeld in die Führen-Konfiguration geschaltet wird und „aus“ in der sogenannten Dipol-Konfiguration, in der sämtliche Moleküle, die sich noch in der Führung befinden, aus dieser heraus gedrängt werden. Die Entladefeldstärke wird beim Entladen auf den optimalen Wert gesetzt (siehe Abschnitt 4.3.4 und auch Ende dieses Abschnitts).

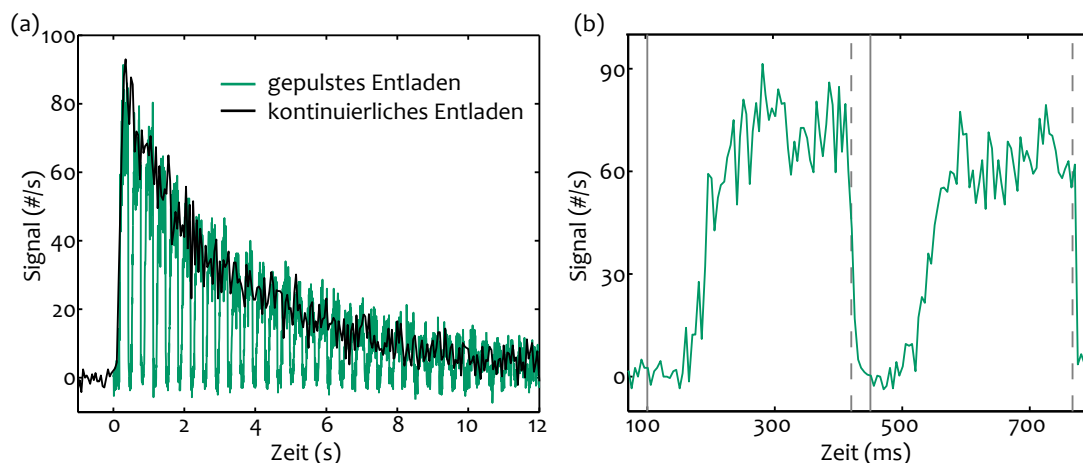


Abbildung 4.14: Messung der steigenden Flanke des Entladesignals. (a) Zustandsselektives Entladesignal (siehe Abschnitt 3.6) für die Flugzeitmessung der verkürzten Kühlsequenz bis 1.22 GHz. Die grüne Kurve zeigt die 34 Einzelmessungen, die bei dieser Sequenz pro Entladevorgang durchgeführt wurden. Zum Vergleich ist in schwarz das Entladesignal für das Entladen ohne das Schalten der Quadrupolführung gezeigt. Die ersten beiden Entladevorgänge sind in (b) vergrößert aufgetragen. Die vertikalen Striche markieren die Zeitpunkte, an denen das dritte Führungssegment von der Speichern- in die Dipol-Konfiguration (und umgekehrt) geschaltet wurde. Durchgezogene Linien markieren den Zeitpunkt des Anschaltens, gestrichelte Linien den Zeitpunkt des Ausschaltens. Die Schaltzeit beträgt 5 ms.

Optimiertes Messverfahren zur Verbesserung der Statistik

Aufgrund des niedrigen Signals und der geringen Detektionseffizienz wird die Führung während des Entladevorgangs mehrmals geschaltet und die Entladekurven der jeweiligen Schaltvorgänge werden aufsummiert (siehe Abb. 4.14). Dadurch wird die Messzeit pro Geschwindigkeitsverteilung von über 10 Tagen auf etwa 1 – 2 Tage reduziert. Zusätzlich wird dadurch gewährleistet, dass die steigende Flanke das gesamte gespeicherte Ensemble repräsentiert, da am Anfang des Entladevorgangs eher schnellere Moleküle entladen werden und zum Ende hin eher langsamere Moleküle. Die Zeit pro Entladekurve, und damit auch die Anzahl der Entladekurven, wird dabei so gewählt, dass lange genug entladen wird, um eine Sättigung zu beobachten, jedoch so kurz, dass der Zerfall des gesamten Entladesignals keinen Einfluss auf den Sättigungswert der einzelnen Messungen hat (siehe [146] für eine detaillierte Angabe der jeweils verwendeten Parameter).

Geschwindigkeitsverteilungen

In Abbildung 4.15(a) sind die normierten ansteigenden Flanken des Entladesignals für die vier in Tabelle 4.1 aufgeführten experimentellen Sequenzen aufgetragen. Wie klar zu erkennen ist, erreichen gekühlte Moleküle das QMS später. Vor allem der Unterschied zwischen der ansteigenden Flanke des Referenz-Signals und des Signals der Kühlung bis 390 MHz ist groß. Während das Referenz-Signal bei einer Entladezeit von etwa 100 ms ($\hat{=} 5.5$ m/s) bereits gesättigt ist, hat der Anstieg des Signals der gekühlten Moleküle noch nicht begonnen. Dies bedeutet, dass die gekühlten Moleküle eine Geschwindigkeit von unter ≈ 5 m/s besitzen und ihre Geschwindigkeitsverteilung kaum mit der Referenz-Verteilung überlappt.

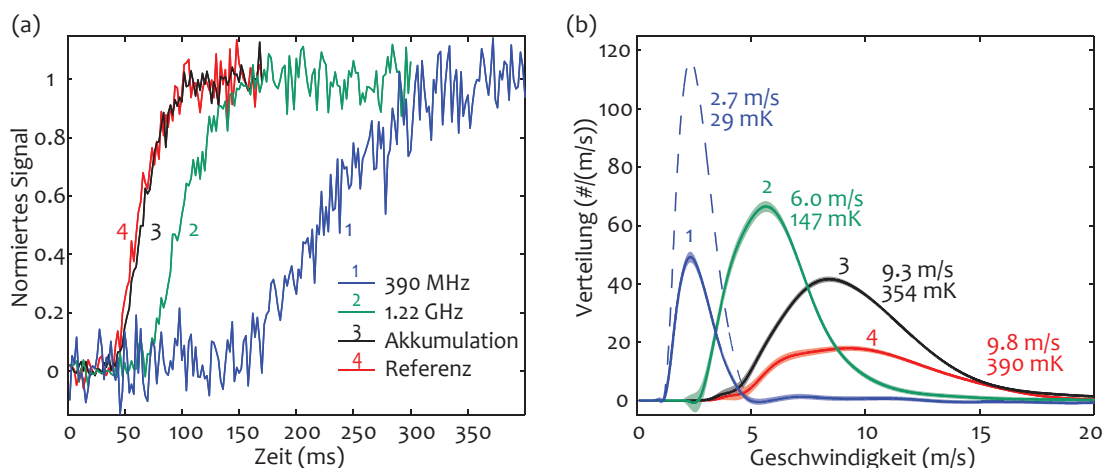


Abbildung 4.15: Flugzeitmessung zur Bestimmung der Molekül-Geschwindigkeiten. (a) Steigende Flanke des normierten Entladesignals für die vier in Abschnitt 4.2.2 besprochenen Sequenzen. Gekühlte Moleküle erreichen das QMS später als nicht gekühlte. (b) Geschwindigkeitsverteilungen, die aus den steigenden Flanken in (a) bestimmt wurden. Die gestrichelte Linie zeigt das hypothetische Resultat, wenn die Fallenverluste während der Kühlung eliminiert werden. Die Daten erscheinen stark geglättet, da sie über eine Faltung mit einer Gauß-Funktion hergeleitet wurden (vgl. Anhang B.2).

Aus der steigenden Flanke des Entladesignals können sowohl die mittlere Geschwindigkeit (bzw. die Temperatur), als auch die Geschwindigkeitsverteilungen der Moleküle ermittelt werden (siehe Anhang B.2). Die mittlere Geschwindigkeit wird dabei, wie bei der adiabatischen Expansion, mit einem Integral über das Entladesignal berechnet. Die Geschwindigkeitsverteilungen ergeben sich aus einer Faltung mit einer filternden Gaußverteilung. Hierbei wurde die Geschwindigkeitsverteilung mit der Anzahl der detektierten Moleküle der jeweiligen Sequenzen skaliert, um die Phasenraumdichte der Moleküle vergleichen zu können.

Abbildung 4.15(b) zeigt die Geschwindigkeitsverteilungen, die aus den Flugzeitsignalen in Abb. 4.15(a) bestimmt wurden. Zusätzlich ist die mittlere Geschwindigkeit und die zugehörige Temperatur der Moleküle angegeben. Die anfänglich breite Verteilung der Referenz-Sequenz wird durch die Akkumulation zunächst erhöht. Die Verteilung für die Kühlsequenz, die sich von der Akkumulations-Sequenz nur durch die zusätzliche RF-Strahlung unterscheidet, ist nun zu kleineren Geschwindigkeiten verschoben. Diese Verschiebung ist für die 390 MHz-Sequenz am größten. Die Geschwindigkeitsverteilung der vollständigen Kühlsequenz zeigt fast keine Überlappung mit der Referenz-Messung. Dies zeigt klar, dass die kalten Moleküle nicht aus der Anfangs-Verteilung heraus gefiltert wurden, sondern durch die Kühlung erzeugt wurden. Die Temperatur wurde um einen Faktor 13.4 reduziert, und zwar von 390 mK auf 29 mK. Ein Vergleich der Anzahl der Moleküle pro Geschwindigkeitsintervall zeigt, dass die Phasenraumdichte dabei um einen Faktor 29 erhöht wurde. Die absolute Dichte der gekühlten Moleküle ist etwa 10^6 cm^{-3} . Die Anzahl der Moleküle ergibt sich dann schnell aus der Größe des Fallenvolumens ($\sim 2.4 \text{ cm}^3$) und beträgt 10^6 .

Bei dem Vergleich der Phasenraumdichten wurde bislang nicht berücksichtigt, dass die Kühlsequenz 20 s länger dauert als die Referenz-Sequenz. Trotz der langen Lebensdauer in der Falle kommt es während dieser Zeit zu starken Verlusten. Deshalb wurde zusätzlich aus der

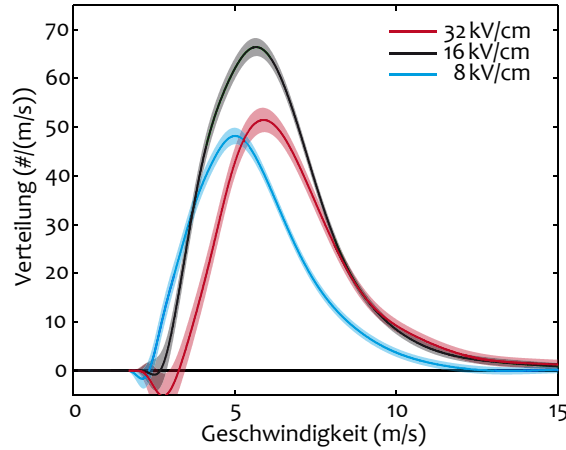


Abbildung 4.16: Effekt der Entladefeldstärke auf die gemessene Geschwindigkeitsverteilung. Als repräsentative Sequenz wird die Verteilung der verkürzten Kühlung bis 1.22 GHz gezeigt. Die schwarze Kurve wurde bei der optimalen Entladefeldstärke von 16 kV/cm gemessen und bereits in Abb. 4.15(b) gezeigt. Zusätzlich wurden die Geschwindigkeitsverteilungen bei der halben (8 kV/cm) und der doppelten (32 kV/cm) Entladefeldstärke gemessen. Die richtige Wahl der Entladefeldstärke ergibt eine repräsentative Geschwindigkeitsverteilung, welche die beiden anderen Kurven gut einschließt. Eine falsche Entladefeldstärke führt zum Abschneiden der Geschwindigkeitsverteilung.

gemessenen Verteilung für 390 MHz eine hypothetische Geschwindigkeitsverteilung errechnet (gestrichelte Kurve in Abb. 4.15(b)). Hierzu wurden die Verluste für jeden Kühschritt berücksichtigt. Dies geschieht mit der zuvor gemessenen Temperatur-abhängigen Lebensdauer der Moleküle (Abb. 4.13). Die mittlere Lebensdauer der Moleküle eines Kühschritts ergibt sich dabei aus der Lebensdauer des vorherigen Kühschritts und der Lebensdauer des Kühschritts selbst. Die hypothetische Verteilung, bei der die Fallenverluste berücksichtigt wurden, ist dann

$$f_{\text{hypoth.}}(v) = \exp\left(\frac{2\text{ s}}{\tau_{1600}} + \frac{4\text{ s}}{\tau_{840}} + \frac{4\text{ s}}{\tau_{640}} + \frac{4\text{ s}}{\tau_{480}} + \frac{2\text{ s}}{\tau_{390}}\right) \cdot f_{390}(v) \approx 2.4 \cdot f_{390}(v). \quad (4.2)$$

Unter Vernachlässigung der Fallenverluste würde die Phasenraumdicke durch das Kühlen also um einen Faktor 70 erhöht werden.

Abhängigkeit von der Entladefeldstärke

Wie bereits in Abschnitt 4.3.4 diskutiert wurde, muss die Entladefeldstärke angepasst werden, um die Geschwindigkeitsverteilung in der Falle beim Entladen nicht abzuschneiden. Bei einer zu hoch gewählten Entladefeldstärke können langsame Moleküle nicht mehr effizient entladen werden, während bei einer zu geringen Entladefeldstärke schnelle Moleküle verloren gehen. Deshalb wurde die Flugzeitmessung in Abb. 4.15 bei der jeweils optimalen Entladefeldstärke der verschiedenen Sequenzen durchgeführt.

Um sicherzustellen, dass die Entladefeldstärke richtig gewählt wurde und dass diese Wahl keinen Einfluss auf die gemessenen Temperaturreduktionen hat, wurde die Geschwindigkeitsverteilung der Kühlsequenz bis 1.22 GHz erneut bei unterschiedlichen Entladespannungen

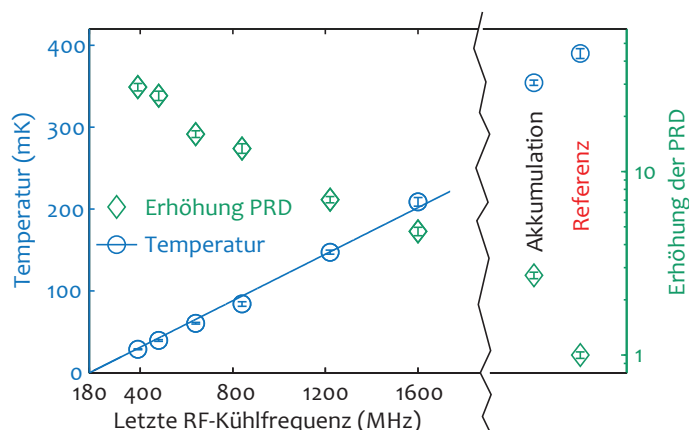


Abbildung 4.17: Temperatur und Änderung der Phasenraumdicke (PRD) der Moleküle nach den verschiedenen Kühlritten und für die Referenz- und Akkumulations-Sequenz. Die Temperatur wird sukzessive mit jedem Kühlritt geringer.

gemessen. Abb. 4.16 zeigt diese Geschwindigkeitsverteilungen, wobei die Messung bei dem optimalen Wert von 16 kV/cm, der Hälfte dieses Optimums (8 kV/cm) und dem doppelten Wert (32 kV/cm) durchgeführt wurde. Bei einer nicht optimalen Entladefeldstärke wird die Geschwindigkeitsverteilung abgeschnitten, und zwar, wie erwartet, bei hohen Geschwindigkeiten für 8 kV/cm und bei niedrigen Geschwindigkeiten für 32 kV/cm. Die Geschwindigkeitsverteilung bei der optimalen Entladefeldstärke schließt die Geschwindigkeitsverteilungen der beiden anderen Messungen fast komplett ein. Die Entladefeldstärke wurde also richtig gewählt und es wird ein Ensemble entladen, dessen Verteilung die tatsächliche Geschwindigkeitsverteilung am besten repräsentiert.

Dasselbe Ergebnis wird auch bei der vollständigen Kühlsequenz bis 390 MHz erzielt. Da die Geschwindigkeitsverteilungen der Akkumulations- und der Referenz-Sequenz viel breiter sind als für die Kühlsequenzen, beinhaltet die Verteilung bei der optimalen Entladefeldstärke dieser Sequenz jedoch nicht die kältesten und die heißesten Moleküle des Ensembles. In diesem Fall ist es schwierig, das komplette Ensemble bei nur einer Entladefeldstärke zu entladen. Nichtsdestotrotz wird das maximale Signal bei der gewählten Entladefeldstärke erzielt und die gemessene Geschwindigkeitsverteilung stellt ein gutes Mittel über die gespeicherten Moleküle dar.

4.5.2 Temperaturreduktion der einzelnen Kühlritte

Zusätzlich zu den vier in Abb. 4.15 gezeigten Verteilungen wurde für jeden Kühlritt eine Flugzeitmessung durchgeführt, mit der die Temperatur und die Erhöhung der Phasenraumdicke für die jeweiligen Sequenzen bestimmt wurde. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb. 4.17 zu sehen. Wie erwartet reduziert sich die Temperatur der Moleküle linear mit der letzten verwendeten RF-Kühlfrequenz. Gleichzeitig erhöht sich auch die Phasenraumdicke mit jedem Kühlritt. Da die Temperatur nicht zu einem minimalen Wert konvergiert, ist ersichtlich, dass derzeit noch keine fundamentalen Limitierungen im Experiment erreicht werden. Dementsprechend kann die optoelektrische Kühlung zukünftig zu geringeren Temperaturen fortgesetzt werden.

4.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde das Potential der optoelektrischen Sisyphus-Kühlung anhand der Kühlung von Fluormethan gezeigt. Die Kühlung wurde dabei anhand mehrerer Messungen belegt. Die erzielte Temperaturreduktion von 390 mK auf 29 mK ist derzeit vor allem durch technische Probleme limitiert. An der Beseitigung dieser technischen Probleme und an zusätzlichen experimentellen Verbesserungen wird derzeit intensiv gearbeitet (siehe Ausblick, Kapitel 5).

Mit diesen Verbesserungen wird es bereits in naher Zukunft möglich sein, in den Temperaturbereich um ~ 1 mK vorzustoßen. Sobald diese Temperaturen erreicht wurde, ermöglichen weitere an die optoelektrische Kühlung anschließende Kühlverfahren (siehe Abschnitt 5.2) ein Vordringen zu ultrakalten Temperaturen. Damit rückt die Realisierung eines entarteten Quantengases aus polyatomaren Molekülen erstmals in Reichweite.

Doch auch die bereits erreichten Temperaturen ermöglichen eine Vielzahl von neuartigen Experimenten. So erlauben die homogenen Fallenfelder, in Verbindung mit der geringen Molekülgeschwindigkeit, hochauflösende Stark-Spektroskopie. Auch die Untersuchung kalter Kollisionen im elektrischen Feld ist bei den derzeitigen Temperaturen bereits möglich.

Kapitel 5

Ausblick

Wie am Ende des vorherigen Kapitels erwähnt, wurde mit der optoelektrischen Kühlung bereits eine beachtliche Temperaturreduktion erzielt. Ein langfristiges Ziel des Experiments ist es jedoch, ein entartetes Quantengas aus polyatomaren Molekülen zu produzieren. Hierfür werden weitaus höhere Dichten ($n > 10^{13} \text{ cm}^{-3}$) und niedrigere Temperaturen ($T < 100 \text{ nK}$) benötigt [26]. Für die Realisierung dieses ambitionierten Ziels existieren bereits konkrete Pläne. Das geplante weitere Vorgehen wird in diesem Ausblick vorgestellt.

5.1 Zukünftige Erweiterungen der optoelektrischen Kühlung

Obwohl die Kühlung derzeit noch nicht durch fundamentale Limitierungen begrenzt ist, wurde die Optimierung der Kühlschritte bei 390 MHz abgebrochen. Dies war hauptsächlich durch die geringe Zahl der am QMS detektierten Moleküle bedingt, die eine Fortsetzung der Kühlung zu tieferen Temperaturen experimentell erschwert. Die Molekülzahl ist derzeit jedoch durch die folgenden Faktoren limitiert.

Zunächst werden anfänglich nur etwa $10^7 - 10^8$ Moleküle in die Falle geladen, wovon nur 17% das Zustandsensemble [$J = 3,4$] besetzen. Weiterhin ist die Rate des kühlenden RF-Übergangs durch die langsame Spontanzerfallsrate des v_1 -Übergangs von CH_3F limitiert. Dies bedingt einen langsamen Kühlzyklus und lange Speicherzeiten. Trotz der gemessenen Rekordlebensdauer von 27 s (Abb. 4.13) wird die Molekülzahl deshalb während der Kühlung durch Fallenverluste um etwa 60% reduziert. Zudem erschwert die geringe Detektionseffizienz des QMS und der hohe Hintergrund im Vergleich zu anderen Detektionsverfahren den Messprozess.

Die geringe Molekülzahl, die derzeit die erreichbaren Temperaturen limitiert, kann jedoch auf zweierlei Art erhöht werden: durch die Reduktion von Verlusten oder die Erhöhung der anfänglichen Molekülzahl. Die beiden an diesen Absatz anknüpfenden Abschnitte werden sich ausführlich mit den hierzu nötigen Erweiterungen des Experiments beschäftigen.

5.1.1 Reduktion von Verlusten

Für die Reduktion der Verluste könnte zunächst die Geschwindigkeit des Kühlzyklus durch die Wahl eines Moleküls mit einer schnelleren Spontanzerfallsrate drastisch erhöht werden. Da die Kühlsequenz in diesem Fall wesentlich kürzer ausfallen würde, wären auch die Fallenverluste während der Kühlung reduziert. Der v_1 -Übergang von Formaldehyd (H_2CO) besitzt

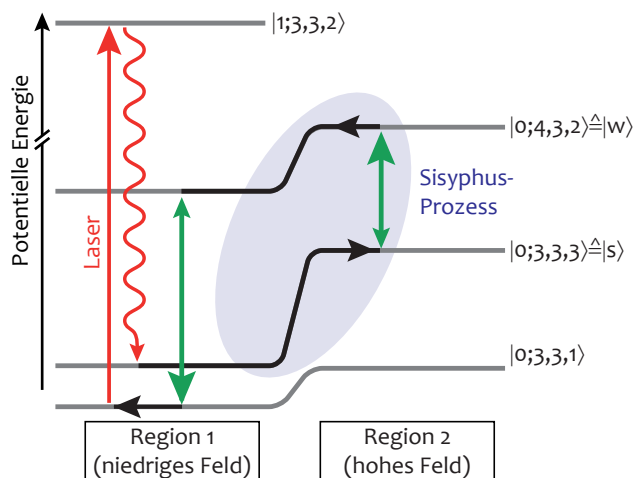


Abbildung 5.1: Alternatives Kühlschema, das einen schnelleren Kühlzyklus ermöglichen könnte. Die zwei wesentlichen Veränderungen sind die Verwendung der zwei Fallenregionen für die benötigte Potentialstufe und die Wahl des induzierten Übergangs für den Sisyphus-Prozess (siehe Text).

beispielsweise eine Spontanzerfallsrate von etwa 60 Hz [170, 155, 143]. In Verbindung mit dem hohen Dipolmoment (2.33 Debye [97]) ermöglicht dies eine effiziente Kühlung, mit deren experimenteller Umsetzung bereits begonnen wurde [84]. In der Original-Veröffentlichung des theoretischen Konzepts der optoelektrischen Kühlung [210] sind zudem weitere Molekülsorten aufgeführt, die sich aufgrund ihres hohen Dipolmoments und des schnellen Spontanzerfalls für die Kühlung eignen würden.

Zusätzlich zur Verkürzung der Kühlsequenz könnte die Lebensdauer in der Falle durch eine verbesserte Fallengeometrie verlängert werden. Außerdem würde die Implementierung eines neuen Detektionsverfahrens (beispielsweise die resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation, sogenannte 2 + 1 REMPI-Spektroskopie [87]), ähnlich wie die Reduktion der Verluste, zu einer Signalerhöhung beitragen.

Neben den eben genannten Verbesserungen, die größtenteils technischer Natur sind, ist es möglich, die Verluste durch die Verwendung eines modifizierten Kühlschemas zu reduzieren. Die Dauer des Kühlzyklus wird derzeit wesentlich durch die langsame Rate des RF-Übergangs im inhomogenen Feldbereich der Falle limitiert. Eine Erhöhung der RF-Rate, und die damit einhergehende Verkürzung des Kühlzyklus, würde jedoch auch zu Verlusten führen, da in diesem Fall die M -Quantenzahl der Moleküle durch die RF-Strahlung schneller reduziert wird, als sie durch die Akkumulation wieder erhöht werden kann (siehe Abschnitt 4.3.2). Dieses Problem könnte mit einem neuen Kühlschema umgangen werden. Dieses sollte so konzipiert sein, dass die Strahlung, die den induzierten Übergang treibt, nur den gewünschten Übergang adressiert und somit eine Erhöhung der Kühlrate nicht zu Verlusten führt. Da die differentielle Stark-Verschiebung der Übergänge zwischen den M -Niveaus eines Rotationszustands immer gleich groß ist, motiviert dies die Verwendung unterschiedlicher Rotationsniveaus als stark und schwach gefangene Zustände, $|s\rangle$ und $|w\rangle$, (vgl. Abb. 4.1 und [210]).

Ein mögliches Schema, das diese Überlegungen berücksichtigt, ist in Abb. 5.1 zu sehen. In dem gezeigten Schema werden die zwei unabhängigen Regionen der Falle benutzt, um eine Potentialstufe zu erzeugen. Der Sisyphus-Prozess läuft dann zwischen den beiden

Feldregionen der Falle ab. Der Zustand $|0; 3,3,3\rangle$ entspricht weiterhin dem stark gefangenen Zustand $|s\rangle$ aus Abb. 4.1. Nun wird jedoch der Zustand $|0; 4,3,2\rangle$ als schwach gefangener Zustand $|w\rangle$ verwendet. Die Wahl fällt auf diesen Zustand, da die große differentielle Stark-Verschiebung des Übergangs $|0; 3,3,3\rangle \leftrightarrow |0; 4,3,2\rangle$ ($\Delta\nu_{\text{diff}}/\Delta\nu_{\text{max}} = -\frac{9}{20}$) einerseits eine hohe Energiereduktion in einem Kühschritt ermöglicht und andererseits zulässt, dass dieser Übergang getrennt von anderen Übergängen adressiert werden kann. Mithilfe geeigneter MW-Rückpumper wird der Zustand $|w\rangle$ in den optischen Pumpkreis zurückgeführt. Dieses modifizierte Kühlschema bringt den entscheidenden Vorteil mit sich, dass eine Erhöhung der Rate des MW-Übergangs für die Kühlung nicht zu einer starken Erhöhung der Verluste führt. Die Implementierung ist jedoch wesentlich komplizierter und benötigt höhere MW-Leistungen als das in dieser Arbeit diskutierte Schema.

5.1.2 Erhöhung der anfänglichen Molekülzahl: Kombination mit interner Zustandskühlung

Nicht nur die Reduktion von Verlusten ist entscheidend für das Erreichen tieferer Temperaturen. Auch die Erhöhung der Anzahl der Moleküle, die zu Beginn der Kühlung das Zustandsensemble $[J = 3,4](K = 3)$ besetzen (bei $T = 110\text{ K}$ sind dies 17% der in die Falle geladenen Moleküle), würde zur benötigten Zunahme des Signals beitragen. Dafür muss die thermische Zustandsverteilung des Gases in der Quelle (siehe Abb. 2.3) geändert werden. Dies geschieht mittels interner Zustandskühlung. Derzeit wird in der Rempe-Gruppe parallel an zwei Verfahren zur internen Zustandskühlung gearbeitet, die im Folgenden in Kürze dargestellt werden.

Optisches Pumpen

Eine relativ einfache Methode, die interne Zustandsverteilung des Molekül-gases zu ändern, ist das optische Pumpen. Diese Methode hat sich bereits bei der internen Zustandskühlung von molekularen Ionen [165, 178] und diatomaren Molekülen [114, 191], bewährt. Diese Experimente folgen alle demselben Prinzip: Ein anfänglicher Zustand $|i\rangle$ wird in ein höheres Energieniveau $|e'\rangle$ gepumpt, von wo es über einen irreversiblen Spontanzerfall in den Endzustand $|f\rangle$ zerfällt. Dieser besitzt eine geringere interne Energie als der Anfangszustand, der interne Zustand wurde also gekühlt¹.

Die Implementierung einer internen Zustandskühlung für polyatomare Moleküle erfolgt nach demselben Prinzip. Der Einfachheit halber beschränken wir uns im Folgenden auf die interne Zustandskühlung von CH_3F . Für die Erhöhung der Besetzung des Zustandsensembles $[J = 3,4]$ wäre es hilfreich, die höheren Rotationszustände in das Kühlschema mit einzubeziehen. So befinden sich 9% der Moleküle anfangs in dem Zustandsensemble $[J = 5,6](K = 3)$. Durch das Umpumpen dieser Zustände in $[J = 3,4](K = 3)$ würde die anfängliche Molekülzahl um mindestens einen Faktor 1.5 erhöht werden.

Ein mögliches Schema für die interne Zustandskühlung der Zustände $[J = 5,6](K = 3)$ ist in Abb. 5.2 dargestellt. Erneut wird der ν_1 -Vibrationsübergang für die optische Anregung

¹Prinzipiell könnte auch die in Kapitel 4 diskutierte Akkumulation als interne Zustandskühlung aufgefasst werden. Wir unterscheiden im Folgenden jedoch die Begriffe Akkumulation (d.h. Umverteilung der Besetzung in Zustände mit höherer Stark-Verschiebung) von der internen Zustandskühlung (Umverteilung der Besetzung in Zustände mit niedrigerer interner Energie). Beide Techniken erhöhen die Phasenraum-dichte indem die anfängliche Verteilung des Gases über viele interne Zustände in eine reinere Verteilung übergeführt wird.

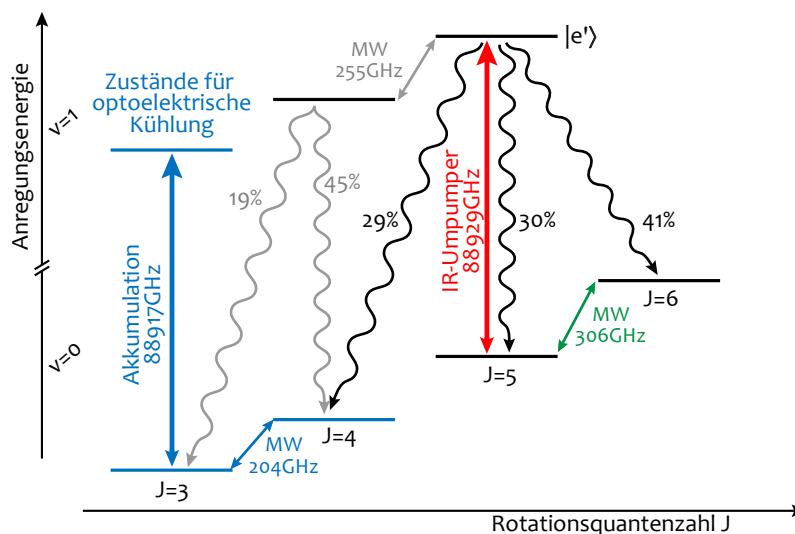


Abbildung 5.2: Schema für die interne Zustandskühlung von Fluormethan. Das Zustandsensemble $[J = 5, 6](K = 3)$ wird mit MW-Strahlung (grün) gekoppelt. Die Zustandskühlung erfolgt über das optische Pumpen der Übergänge $|0; 5, 3, M\rangle \leftrightarrow |1; 5, 3, M + 1\rangle$ (rot) und den anschließenden Spontanzerfall in $J = 4$. Das Verzweungsverhältnis (engl. branching ratio) des Zerfalls in die Zustände für die optoelektrische Kühlung (blau) könnte durch zusätzliche MW-Strahlung (grau), welche die Rotationsniveaus im angeregten Vibrations-Zustand koppelt, von 29 % auf etwa 64 % erhöht werden (grau eingezeichnete Zerfälle).

verwendet. Moleküle, die sich anfangs in den Zuständen $|0; 5, 3, M\rangle$ befinden, werden über die Übergänge $|0; 5, 3, M\rangle \leftrightarrow |1; 5, 3, M + 1\rangle$ und einen daran anschließenden Spontanzerfall in die Zustände $|0; 4, 3, M\rangle$ gepumpt. Zerfälle in $J = 6$ werden über MW-Rückpumper bei einer Frequenz von 306 GHz in den Zyklus zurückgeführt. Dadurch wird das Zustandsensemble $[J = 5, 6](K = 3)$ in den Kühlzyklus integriert. Durch die Wahl einer blau verstimmt Laserfrequenz werden die Moleküle quasi „gleichzeitig“ in den höheren M -Niveaus akkumuliert. Die Wahl des Übergangs (und damit des angeregten Zustands) ergibt sich vor allem aus technischen Anforderungen. Zunächst bringt ein $\Delta J = 0$ -Übergang den entscheidenden Vorteil mit sich, dass die Stark-Verschiebung der M -Niveaus in den oberen und unteren Zuständen gleich groß ist. Dadurch können mehrere Übergänge gleichzeitig mit einer Laser-Frequenz adressiert werden. Diese Eigenschaft wird bereits bei dem akkumulierenden Übergang des Kühlschemas (siehe Abb. 4.2) ausgenutzt. Ein viel wichtigerer Grund für die Wahl des Übergangs ist jedoch seine Übergangsfrequenz. Die $\Delta J = 0$ -Übergänge eines symmetrischen Kreisels liegen alle im Bandenkopf des Vibrationsspektrums (Q-Zweig). Dies bedeutet, dass die jeweiligen Übergangsfrequenzen nur wenige GHz voneinander verstimmt sind. Der Übergang $|0; 5, 3, M\rangle \leftrightarrow |1; 5, 3, M + 1\rangle$ ist beispielsweise nur 12 GHz verstimmt von dem Kühl-Übergang $|0; 3, 3, M\rangle \leftrightarrow |1; 3, 3, M + 1\rangle$ (siehe Abb. 5.2). Die Frequenz des OPOs kann mit einem Piezo-Kristall um bis zu 100 GHz in unter 50 ms verändert werden. Dadurch können die beiden Übergänge gleichzeitig adressiert werden, wenn die Frequenzänderung schneller erfolgt als der Spontanzerfall der Übergänge. Dies ermöglicht die simultane interne und externe Kühlung. Die für das schnelle ($\sim 20 - 30$ Hz) Verfahren der Laser-Frequenz (Frequenzänderungen über 10 GHz) benötigte Elektronik wird ausführlich in der Diplomarbeit von Alexander Prehn [146] behandelt. An der experimentellen Umsetzung des schnellen

Frequenz-Springens für die gleichzeitige Adressierung der beiden Übergänge wird derzeit intensiv gearbeitet.

Ein Vorteil der internen Zustandskühlung durch optisches Pumpen ist, dass durch den IR-Umpumper auch die Moleküle, die während der Kühlung durch die Fermi-Resonanz in $J = 5$ verloren gehen, wieder zurück in den Kühlzyklus gepumpt werden können. Das Schema könnte zusätzlich zu höheren Rotationszuständen hin erweitert werden. Hierfür könnten beispielsweise die Zustände mit ungerader Quantenzahl J mit IR-Umpumpen an die jeweiligen angeregten Vibrationszustände gekoppelt werden und die Zustände mit geraden Quantenzahlen mit MW-Rückpumpen an die jeweils niedrigeren J -Zustände [146]. Aufgrund der Rotationskonstanten ($B = 25.536 \text{ GHz}$ [104]) von CH_3F ist die technische Umsetzung der hierfür benötigten MW-Quellen jedoch schwer zu realisieren. Umgekehrt bedingt die hohe Rotationskonstante bereits eine relativ hohe Zustandsreinheit bei den in der Quelle erreichbaren Temperaturen. So befinden sich beispielsweise 70 % der Moleküle in $K = 3$ in den Zuständen $J = 3, 4, 5, 6$, welche durch das in Abb. 5.2 gezeigte Schema gekühlt werden können. Dies ändert sich bei schwereren Molekülen, die eine geringere Rotationskonstante besitzen (beispielsweise Propin, C_3H_4 , $B = 8.545 \text{ GHz}$ [104]), weshalb mehr Rotationszustände thermisch besetzt sind. Aufgrund des geringen Abstands der Rotationsniveaus könnte die interne Zustandskühlung in solch einem Fall effizient durchgeführt werden. Hierzu wird nur ein Lasersystem und wenige breitbandige MW-Quellen benötigt.

Sympathetische Kühlung und Zentrifugal-Abbremsung

Mit dem optischen Pumpen ist nur die interne Zustandskühlung von Zuständen mit derselben K -Quantenzahl möglich, da eine Änderung der K -Quantenzahl für symmetrische Kreisel nach den Dipol-Auswahlregeln verboten ist. Eine effiziente Änderung der Zustandsverteilung kann somit nur durch die Reduktion der Temperatur der Quelle erreicht werden. Aufgrund des Dampfdrucks von CH_3F ist jedoch eine Reduktion der Temperatur unter $\sim 110 \text{ K}$ nicht möglich, da das Gas an den Wänden der Düse kondensieren würde.

Um dies zu verhindern wird für die Kühlung zu tieferen Temperaturen die Puffergas-Kühlung benutzt, welche bereits in der Einleitung (Kapitel 1) vorgestellt wurde. Wie zuvor erwähnt, wurde die Kühlung des internen Zustands mit einem kryogenen Helium-Puffergas bereits in unserer Forschungsgruppe durchgeführt [174, 176, 188]. Die derzeit erreichbaren Moleküldichten werden jedoch durch die geringe Extraktionswahrscheinlichkeit der Moleküle aus der Puffergaszelle limitiert.

Dieses Problem kann umgangen werden, indem die Puffergaszelle nicht im effusiven, sondern im hydrodynamischen Regime (auch Überschall-Regime genannt) [83] betrieben wird. Dabei wird der Fluss des verwendeten Puffergases so weit erhöht, dass es sich wie eine Flüssigkeit verhält, was die Kollisionsrate erhöht. Die Eigenschaften des Molekülstrahls ähneln in diesem Regime denen des durch die Überschall-Expansion erhaltenen Strahls (siehe Einleitung, Abschnitt 1.2.2). Die Moleküle werden durch die Kollisionen mit dem Puffergas in Richtung des Zellausgangs beschleunigt und können dadurch effizient aus der Zelle extrahiert werden. Wegen der Energieerhaltung führt diese Beschleunigung umgekehrt zu einer Kühlung der Molekülbewegung entlang der anderen Freiheitsgrade. Man erhält also einen Molekülstrahl, dessen Geschwindigkeitsverteilung eine geringe Breite im Schwerpunktsystem aufweist, der sich jedoch im Laborsystem mit einer hohen Geschwindigkeit bewegt (siehe Abb. 5.3).

Da die Moleküle in einem solchen Überschall-Strahl zu schnell sind, um in der Falle gespei-

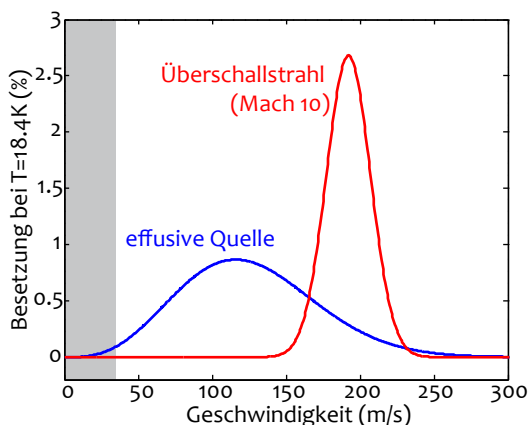


Abbildung 5.3: Berechnete Geschwindigkeitsverteilungen für Puffergas-gekühlte CH_3F Moleküle im effusiven (blau) und hydrodynamischen Überschall-Regime (rot). Für die Berechnung wurde Neon als Puffergas angenommen ($m = 20$ amu, $T = 18.4$ K). Die Geschwindigkeitsverteilung der effusiven Quelle ist wesentlich breiter als die des Überschall-Strahls. Dadurch erhält man für den Überschall-Strahl eine höhere Besetzung pro Geschwindigkeitsintervall. Im Ausgleich wird aber die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle zu höheren Geschwindigkeiten verschoben. Der grau hinterlegte Bereich markiert die Geschwindigkeiten, welche in der elektrischen Falle gespeichert werden können. Es wird darauf hingewiesen, dass die Schallgeschwindigkeit bei kryogenen Temperaturen im Vergleich zur Raumtemperatur wesentlich reduziert ist. Deshalb wird bereits bei einer Geschwindigkeit von $\sim 200 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ eine Mach-Zahl von 10 erreicht. Das Programm zur Berechnung der Geschwindigkeitsverteilungen wurde von Xing Wu nach [111] entwickelt.

chert zu werden, müssen sie abgebremst werden. Hierfür wurde in der Rempe-Gruppe eine Apparatur entwickelt, mit welcher die Moleküle mit Hilfe der Zentrifugalkraft in einem rotierenden System abgebremst werden können. Ein großer Vorteil dieser sogenannten Zentrifuge ist, dass sie quasi-kontinuierlich betrieben werden kann und somit optimal für das Laden der elektrischen Falle genutzt werden kann. Detaillierte Informationen zur Zentrifuge sind in zwei Diplomarbeiten [203, 154] aufgeführt und werden in Kürze auch in einer wissenschaftlichen Publikation veröffentlicht werden [28]. Diese Technik wird es in Zukunft ermöglichen, ein zustandsreines Molekülgas hoher Dichte in die Falle zu laden.

5.2 Möglichkeiten zum Erreichen des quantenentarteten Regimes

Die in den obigen Abschnitten behandelten geplanten Erweiterungen des Experiments werden in naher Zukunft die Kühlung von Molekülen zu Temperaturen von etwa 1 mK ermöglichen. Bei diesen Temperaturen könnten die Moleküle in eine andere Falle umgeladen werden, in welcher die Phasenraumdicke weiter erhöht werden kann. Diese Falle sollte dementsprechend folgende Kriterien erfüllen. Erstens sollten die Einschlussfelder so hoch sein, dass Moleküle mit einer Anfangstemperatur von ~ 1 mK in der Falle gespeichert werden können. Zweitens sollte das Volumen der zweiten Falle in etwa dem Volumen der mikrostrukturierten elektrischen Falle entsprechen, um Verluste beim Umladen zu minimieren. Drittens sollte dieses Volumen komprimierbar sein, um eine Erhöhung der Dichte zu ermöglichen. Viertens

sollte es auch möglich sein, den hochfeldsuchenden molekularen Grundzustand in dieser Falle zu speichern. Da dieser Zustand die minimale interne Energie besitzt, ist er geschützt vor zustandsändernden inelastischen Kollisionen. Dies ermöglicht die Kühlung des gespeicherten Ensembles mit Kollisionen, das heißt durch evaporative Kühlung oder sympathetische Kühlung mit Atomen, die zuvor Laser-gekühlt wurden [42].

Die genannten Kriterien würden alle von einer Mikrowellenfalle [6, 42, 113] erfüllt werden. Bei dieser Falle wird erneut die starke Wechselwirkung von polaren Molekülen mit dem elektrischen Feld ausgenutzt, um diese in einem Mikrowellenfeld, das sich zwischen den Spiegeln eines Fabry-Perot Resonators befindet, zu speichern. Das Prinzip der Mikrowellenfalle ist sehr ähnlich zu dem der optischen Dipolfalle [117]. Die Mikrowellenfalle muss jedoch nicht in einem stark verstimmtten Regime betrieben werden, da Heizeffekte aufgrund der geringen Streurate der molekularen Rotationsübergänge vernachlässigt werden können. Dementsprechend kann mit so einer Falle ein hohes Einschlussfeld (Fallentiefe $\Delta E \sim k_B \times 0.5 \text{ K}$) mit einem großen Fallenvolumen ($V \sim 1 \text{ cm}^3$) realisiert werden [42]. Aufgrund dieser hohen elektrischen Feldstärken wird es einerseits möglich sein, die Moleküle evaporative oder sympathetisch zu kühlen, und andererseits kann auch die Sisyphus-Kühlung in der Mikrowellenfalle fortgesetzt werden. In Verbindung mit den oben beschriebenen Verbesserungen rückt ein entartetes Quantengas von polyatomaren Molekülen somit in greifbare Nähe.

Anhang A

Fluormethan als Testmolekül

Die Wahl des Moleküls Fluormethan (CH_3F) als Testmolekül ist durch verschiedene Eigenschaften, die sich als günstig für das Experiment erweisen, begründet. Das hohe Dipolmoment ($\mu_{\text{el}} = 1.85$ Debye [112]) ermöglicht eine starke Wechselwirkung mit elektrischen Feldern und erleichtert damit das Speichern und Führen der Moleküle. Aufgrund der hohen Rotationskonstante ($B = 10.349$ GHz [104]) sind nur wenige Rotationsniveaus thermisch besetzt. Der hohe Dampfdruck von Fluormethan ermöglicht die Vorkühlung auf $T = 110$ K mit flüssigem Stickstoff. Durch die Kombination dieser beiden Eigenschaften befindet sich ein großer Teil der Moleküle ($\sim 17\%$) in den Rotationszuständen, die für die Kühlung benutzt werden. Der v_1 -Übergang von Fluormethan (vgl. Abschnitt 2.4) kann mit dem vorhandenen Lasersystem angeregt werden. Da nur wenige Zerfälle für die Kühlung benötigt werden, sollte die Spontanzerfallsrate von 15 Hz ausreichend sein.

Der größte Vorteil von Fluormethan ist jedoch dessen Masse von $m = 34$ amu. Da nur wenige andere Moleküle zu dem Quadrupolmassenspektrometer-Signal bei dieser Masse beitragen, ist der Hintergrund sehr gering (circa 6 #/s, das Symbol # steht hierbei als Abkürzung für Zählereignisse) und die Moleküle können relativ effizient detektiert werden.

Anhang B

Datenauswertung und Statistik

In diesem Teil des Anhangs soll ein Überblick über die Datenauswertung gegeben werden. Hierzu wird in Abschnitt B.1 die Ermittlung des experimentellen Fehlers, der bei den Messungen jeweils angegeben wurde, diskutiert. In Abschnitt B.2 wird die Bestimmung der Molekülgeschwindigkeit aus Flugzeitmessungen erklärt.

B.1 Fehlerberechnung und Statistik der einzelnen Messungen

Alle angegebenen Fehler sind statistische Fehler (1σ). Bei der Bestimmung des jeweiligen Fehlers wurde davon ausgegangen, dass die Streuung der Zählrate des QMS durch eine Poisson-Verteilung gegeben ist. Die Unsicherheit σ_x eines Messwertes x ergibt sich dann aus der Wurzel der Gesamtzählrate X . Für ein n -fach wiederholtes Experiment ergibt sich somit

$$x = \frac{X}{n} \quad \sigma_x = \frac{\sqrt{X}}{n}. \quad (\text{B.1})$$

Die Anzahl der Wiederholungen je Experiment (d.h. je experimenteller Sequenz) orientiert sich dabei an der Höhe des Signals. Die Anzahl der Wiederholungen einer experimentellen Sequenz für die verschiedenen in dieser Dissertation aufgeführten Messungen ist in Tabelle B.1 aufgeführt. Für aus x abgeleitete Werte wurde die übliche quadratische Fehlerfortpflanzung benutzt, wobei die hierzu nötige Differentiation in vielen Fällen numerisch durchgeführt wurde.

B.2 Geschwindigkeitsverteilungen

Zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Moleküle nach der Falle werden Flugzeitmessungen durchgeführt. Das gemessene QMS-Signal $S(t)$ gibt dabei Aufschluss über die longitudinale Geschwindigkeit v_z der Moleküle.

Bei der Messung wird das letzte Führungssegment (Länge $L = 55$ cm) zum Zeitpunkt t_{\min} in die Führen-Konfiguration geschaltet. Sobald die schnellsten Moleküle (v_{\max}) ab dem Zeitpunkt $t > t_{\min}$ das QMS erreichen, steigt das Signal an und sättigt anschließend bei $t < t_{\max}$. Die minimale gemessene Molekülgeschwindigkeit v_{\min} ist durch die maximale Messzeit v_{\max} gegeben.

Die Geschwindigkeitsverteilung $\rho(v_z)$ kann dann aus der Ableitung der steigenden Flanke des QMS-Signals bestimmt werden [91],

$$\rho(v_z) = -\frac{dS(t)}{dv_z} = \frac{L}{v_z^2} \frac{dS(t)}{dt}. \quad (\text{B.2})$$

Bei der letzten Umformung wurde hierbei die Identität $dv_z = -\frac{v_z^2}{L} dt$ verwendet. Im Fall eines rauscharmen Signals $S(t)$ kann die Geschwindigkeitsverteilung $\rho(v_z)$ also relativ einfach bestimmt werden [91, 125, 174]. Die in dieser Arbeit gezeigten Flugzeitmessungen sind jedoch verrauschter als die gewöhnlich mit der Quadrupolführung gemessenen Daten. Für die Lösung dieses Problems wurden zwei Ansätze verwendet: einerseits (sowohl bei der adiabatischen Expansion, als auch bei der optoelektrischen Kühlung) wurde die mittlere Geschwindigkeit des Ensembles ermittelt und andererseits wurde das Flugzeitsignal mit einer Gaußverteilung gefaltet um die Messdaten zu glätten. Diese beiden Methoden werden im Folgenden vorgestellt.

B.2.1 Berechnung der mittleren Geschwindigkeit

Die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle entlang der longitudinalen Richtung der Quadrupolführung kann über das Integral der Geschwindigkeitsverteilung berechnet werden,

$$\langle v_z \rangle = \int_{v_{\min}}^{v_{\max}} dv_z v_z \rho(v_z). \quad (\text{B.3})$$

Mit Gl. (B.2) folgt dann ($\dot{S}(t) = dS/dt$):

$$\int_{t_{\min}}^{t_{\max}} dt \frac{\dot{S}(t)}{t} = \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} dt \frac{v_z^3}{L^2} \rho(v_z) = \frac{1}{L} \int_{v_{\min}=\frac{L}{t_{\max}}}^{v_{\max}} dv_z v_z \rho(v_z) = \frac{1}{L} \langle v_z \rangle. \quad (\text{B.4})$$

Durch partielle Integration der linken Seite dieser Gleichung erhält man das Endergebnis:

$$\langle v_z \rangle = \frac{L}{t_{\max}} + L \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} dt \frac{S(t)}{t^2} \quad (\text{B.5})$$

B.2.2 Berechnung der Geschwindigkeitsverteilung

Für die effiziente Berechnung der Geschwindigkeitsverteilung aus den experimentellen Daten $S(t)$ wird die Verteilung gefiltert. Dies kann mathematisch über die Faltung mit einer Filterfunktion $f_{\bar{v}}$ ausgedrückt werden (siehe auch [146]). Die gefilterte Verteilung ist dann,

$$\bar{\rho}(\bar{v}) = \int_{v_{\min}}^{v_{\max}} dv f_{\bar{v}}(v) \rho(v). \quad (\text{B.6})$$

Mit der geschwindigkeitsabhängigen Filterfunktion $f_{\bar{v}}$ wird ein gleitender Durchschnitt der Daten berechnet. Die Breite des Geschwindigkeitsintervalls, über das gemittelt wird, ist dabei

durch die Breite der Gaußverteilung vorgegeben. Diese ändert sich mit der Geschwindigkeit der Moleküle,

$$f_{\bar{v}}(v) = \sqrt{\frac{a}{\pi\bar{v}^2}} \exp \left[-a \left(\frac{v}{\bar{v}} - 1 \right)^2 \right]. \quad (\text{B.7})$$

Hierbei ist a ein konstanter Parameter, mit dem die Breite der Gaußfunktion global skaliert werden kann, während sich \bar{v} mit der Geschwindigkeit der Moleküle ändert.

Nach Umformung und partieller Integration von Gl. (B.6) erhält man damit die gefilterte Geschwindigkeitsverteilung,

$$\bar{\rho}(\bar{v}) = f \left(\frac{L}{t_{\max}} \right) S(t_{\max}) + \int_{t_{\min}}^{t_{\max}} dt f' \left(\frac{L}{t} \right) \frac{L}{t^2} S(t). \quad (\text{B.8})$$

Damit ist es nicht mehr nötig, das Signal zu differenzieren. Die Faltung mit der Gaußverteilung ist der Grund für das glatte Erscheinen der Geschwindigkeitsverteilungen in Abb. 4.15.

Messung	Anzahl experimentelle Sequenzen n
Abb. 3.4	$\mathcal{E}_{\text{in}} = 30 \text{ kV/cm}: n = 720 - 1056$ $\mathcal{E}_{\text{in}} = 60 \text{ kV/cm}: n = 492 - 648$
Abb. 3.5	$n = 9000$
Abb. 3.9	$n = 1$
Abb. 3.11	(a) $n = 9$ (b) $n = 45 - 149$ (c) $n = 40$
Abb. 3.12	(a) $n = 276$ (b) $n = 45$
Abb. 3.13	$n = 128$
Abb. 4.3	$n = 57$
Abb. 4.4	wie Abb. 3.12(b): $n = 276$
Abb. 4.5 bzw. E.2	$n = 170$
Abb. 4.7	$n = 48$
Abb. 4.8	(a) $n = 28$ (b) $n = 5 - 9$
Abb. 4.10	$n = 44 - 200$
Abb. 4.11	$n = 15 - 72$
Abb. 4.12	$n = 39$
Abb. 4.13	$n = 23 - 79$
Abb. 4.14, 4.15, 4.16 und 4.17	$n = 360 - 1140$

Tabelle B.1: Anzahl der Wiederholungen der experimentellen Sequenz für die verschiedenen in der Dissertation gezeigten Messungen. Für manche Messungen variiert die Anzahl der Wiederholungen pro Messpunkt. In diesen Fällen orientiert sich die Anzahl der Wiederholungen an der jeweiligen Signalstärke.

Anhang C

Detaillierte Berechnung der adiabatischen Expansion

Im Haupttext wurde darauf hingewiesen, dass die langsame Reduktion der elektrischen Feldstufe in einem Teil der Falle einer adiabatischen Expansion des Fallenvolumens entspricht. Dies soll hier mit einer Rechnung verifiziert werden. Hierfür wird ausgehend von den Phasenraumvolumina der beiden Fallenregionen eine Differentialgleichung für den Prozess aufgestellt. Deren Lösung hängt im adiabatischen Grenzfall nur von der Größe der Volumina der beiden Fallenregionen und der Dimension des Raumes, in dem die Expansion stattfindet, ab.

Für die theoretische Herleitung gehen wir zunächst von einem D -dimensionalen Kasten im Raum aus (siehe Abb. C.1). Dieser ist in zwei Gebiete unterteilt, wobei die eine Hälfte des Kastens ein beliebiges Potential enthält, und die zweite Hälfte ein Potential U , das höher ist als in der ersten Hälfte. Den beiden Gebieten wird jeweils das Volumen V_i ($i = 1,2$) zugewiesen. Weiterhin werden für die Berechnung die Molekülgeschwindigkeiten v_i und die Wahrscheinlichkeiten p_i , mit der sich ein Molekül im jeweiligen Volumen aufhält, benötigt. Ursprünglich befinden sich alle Moleküle im Volumen 1 und besitzen eine Energie $E_0 < U$. Die Potentialstufe U ist zeitlich variabel und wird allmählich reduziert. Sobald das Potential einen Wert $U_0 = E_0$ erreicht, können die Moleküle in das Volumen 2 gelangen, wo ihre kinetische Energie in potentielle Energie umgewandelt wird. Während sich die Moleküle in V_2 aufhalten wird die Stufe weiter reduziert. Dies führt letztendlich zu einer Reduktion der potentiellen Energie der Moleküle. Diese Reduktion der potentiellen Energie wird in eine Reduktion der kinetischen Energie übertragen, wenn sich die Moleküle wieder in das Volumen V_1 zurück bewegen. Im Folgenden soll die Energiereduktion, die dabei maximal erzielt werden kann, berechnet werden.

Das Phasenraumvolumen in einem D -dimensionalen Raum kann generell über das Integral

$$\int_V d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{v} = V \int d\cos\vartheta \int d\varphi \int dv v^{D-1} \quad (\text{C.1})$$

berechnet werden. Die Integration nach $\cos\vartheta$ und φ ergibt für beide Volumina denselben Wert. Die effektiven Phasenraumvolumina der beiden Bereiche sind somit $V_i v_i^{D-1} dv_i$. Das

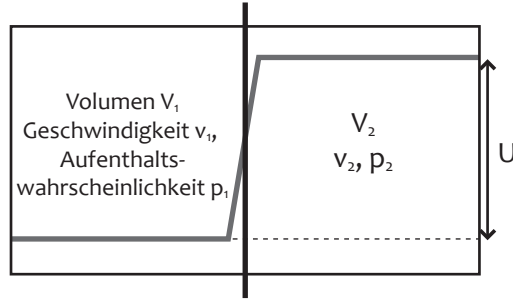


Abbildung C.1: Gedachtes Phasenraumvolumen für die adiabatische Kühlung. Ein D -dimensionaler Raum wird in zwei Volumina aufgeteilt, wobei sich in einem der beiden Volumina eine Potentialstufe befindet.

Gesamtphasenraumvolumen ergibt sich dann aus der Summe der beiden Einzelvolumina:

$$V_1 v_1^{D-1} dv_1 + V_2 v_2^{D-1} dv_2 = \left(V_1 v_1^{D-1} + V_2 v_2^{D-2} v_1 \right) dv_1. \quad (\text{C.2})$$

Hierbei wurde im letzten Schritt der Umwandlung des Gesamtphasenraumvolumens die Energieerhaltung ($v_1^2 = v_2^2 + 2U$) ausgenutzt, aus der sich die folgenden Relationen ergeben,

$$v_1 dv_1 = v_2 dv_2, \quad \text{und} \quad dv_2 = \frac{v_1}{v_2} dv_1. \quad (\text{C.3})$$

Für die Energiereduktion ist die Wahrscheinlichkeit p_i , dass sich ein Molekül im Volumen i ($i = 1, 2$) befindet, wichtig. Diese kann über den Anteil des Phasenraumvolumens des jeweiligen Volumens am Gesamtphasenraumvolumen bestimmt werden:

$$p_1 = \frac{V_1 v_1^{D-2}}{V_1 v_1^{D-2} + V_2 v_2^{D-2}}, \quad \text{und} \quad p_2 = \frac{V_2 v_2^{D-2}}{V_1 v_1^{D-2} + V_2 v_2^{D-2}}. \quad (\text{C.4})$$

Wenn sich ein Molekül im Volumen V_2 aufhält, erfährt es aufgrund der Änderung der Potentialstufe eine Energieänderung. Diese Energieänderung muss mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit im zweiten Volumen gewichtet werden, um die Reduktion der Gesamtenergie zu bestimmen. Damit erhält man $dE = dU p_2(U)$. Die Gesamtenergie des Moleküls ist dann also die Summe aus der ursprünglichen Energie E_0 und der verlorenen Energie dE ,

$$\frac{1}{2} m v_1^2 \equiv E(U) = E_0 - dE = E_0 + \int_{U_0}^U dU' p_2(U). \quad (\text{C.5})$$

Diese Integralgleichung beschreibt die adiabatische Expansion vollständig. Im weiteren Verlauf dieses Teils des Anhangs beschäftigen wir uns nun mit der Lösung dieser Gleichung. Hierzu wird die Integralgleichung zunächst in eine Differentialgleichung übergeführt und dann für den adiabatischen Grenzfall als Funktion der Stufengröße U gelöst.

Zunächst bildet man auf beiden Seiten der obigen Gleichung die Ableitung und setzt den Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit p_2 aus Gl. (C.4) ein:

$$\frac{dv_1}{dU} v_1 = \frac{V_2 v_2^{D-2}}{V_1 v_1^{D-2} + V_2 v_2^{D-2}}. \quad (\text{C.6})$$

Da $v_2 = \sqrt{2(E-U)}$ und $v_1 = \sqrt{2E}$ gilt $\frac{dv_1}{dU}v_1 = \frac{dE}{dU}$. Damit kann obige Differentialgleichung als Funktion von E und U ausgedrückt werden:

$$\frac{dE}{dU} = \frac{V_2(1-U/E)^{(D-2)/2}}{V_1 + V_2(1-U/E)^{(D-2)/2}} = f(U/E). \quad (\text{C.7})$$

Da für die Expansion insbesondere das Verhältnis der Stufengröße U zur Gesamtenergie E entscheidend ist, wird die Gleichung nun als Funktion des Parameters $x = U/E$ umgeschrieben. Es gilt

$$\frac{dx}{dE} = \frac{d(U/E)}{dE} = \frac{dU/dE}{E} - \frac{U}{E^2} = \frac{f(x) - x}{E}. \quad (\text{C.8})$$

Damit ergibt sich die endgültige Differentialgleichung für die adiabatische Kühlung:

$$\frac{dE}{E} = \frac{dx}{f(x) - x} = \frac{dx}{1 - x + \frac{V_1}{V_2}(1-x)^{1-D/2}} \quad (\text{C.9})$$

Die Energiereduktion dE hängt also nur von der Größe der Volumina V_1 und V_2 , der Dimension D und von dem Verhältnis der Stufengröße zur Gesamtenergie, beschrieben durch den Parameter x , ab.

Für die Lösung der Differentialgleichung wird zunächst die linke Seite der obigen Differentialgleichung integriert:

$$\int_{E_0}^E \frac{dE}{E} = \ln \frac{E}{E_0} \quad (\text{C.10})$$

Die rechte Seite wird vom Anfangswert x_a bis zum Endwert x_e integriert. Diese beiden Werte werden weiter unten genauer behandelt. Die Integration ergibt dann:

$$\int_{x_a}^{x_e} \frac{dx}{1 - x + \frac{V_1}{V_2}(1-x)^{1-D/2}} = \frac{2}{d} \ln \left(\frac{V_1 + V_2(1-x_a)^{d/2}}{V_1 + V_2(1-x_e)^{d/2}} \right) \quad (\text{C.11})$$

Damit erhält man die Lösung für die Expansion in das zweite Volumen:

$$\frac{E_0}{E} = \left(\frac{V_1 + V_2(1-x_e)^{D/2}}{V_1 + V_2(1-x_a)^{D/2}} \right)^{2/D} \quad (\text{C.12})$$

Im Fall der adiabatischen Rampe wird die Potentialstufe U so langsam reduziert, dass die Moleküle sich praktisch immer im Volumen V_2 aufhalten, wenn die Potentialstufe reduziert wird. Den Molekülen kann dann die gesamte Energie der Potentialhöhe entzogen werden, also $x_a = 1$ und $x_e = 0$. Für einen 3-dimensionalen Kasten ($D = 3$) erhält man dann das bekannte Ergebnis aus der Thermodynamik:

$$\frac{E_0}{E} \equiv \frac{T_0}{T} = \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right)^{2/3} \quad (V_1 \equiv V_2) \quad 1.59. \quad (\text{C.13})$$

Diese Formel wurde im Hauptteil dieser Arbeit für die Berechnung des optimalen Kühlfaktors der adiabatischen Expansion verwendet.

Anhang D

Quadrupolführung als Molekülquelle

In diesem Teil des Anhangs werden die Eigenschaften der elektrischen Quadrupolführung, die bereits in vielen anderen Veröffentlichungen und Dissertationen [89, 128, 127, 176, 91, 125, 174] beschrieben wurden, rekapituliert und mit dem Einfluss der Falle ergänzt. Dies dient dem Verständnis des Verlaufs des spannungsabhängigen Lade- und Entladesignal, das in Abschnitt 4.3.4 bereits diskutiert wurden. Hierbei soll vor allem geklärt werden, warum sowohl das Lade- als auch das Entladesignal ab einer bestimmten Feldstärke wieder abfällt. Wie wir sehen werden ist dieser Signalabfall bei hohen Feldstärken durch die Eintrittswahrscheinlichkeit langsamer Moleküle in die Führung bedingt [207]. Der Verlauf des Signals bei kleinen Feldstärken ist umgekehrt durch die Reduktion des Quadrupolpotentials bedingt, weshalb schnelle Moleküle nicht mehr geführt werden können. Um dieses Verhalten zu beschreiben, muss der Effekt der Quadrupolführung auf eine gegebene Geschwindigkeitsverteilung untersucht werden. Hierfür muss berücksichtigt werden, dass sich die anfänglichen Geschwindigkeitsverteilungen für das Laden und Entladen unterscheiden. Dieser Unterschied hat seinen Ursprung darin, dass beim Laden ein großes Reservoir an schnellen Molekülen zur Verfügung steht, während beim Entladen von einem viel kleineren Reservoir ausgegangen wird. Hieraus ergeben sich zwei vereinfachte Modelle, die den Verlauf der Lade- und Entladekurven relativ gut beschreiben. Da im Folgenden nur qualitative Aussagen über den Verlauf verschiedener Messkurven gemacht werden sollen, werden nur Effekte betrachtet, die sich durch die Quadrupolspannung an den Führungselektroden ergeben.

Zum Anfang sollte noch darauf hingewiesen werden, dass bei der Detektion mit dem QMS die Dichte der Moleküle und nicht deren Fluss gemessen wird. Dies ist für die Beschreibung des Signalverlaufs. Dieser Unterschied zwischen der Dichte- und Flussmessung, inklusive der Problematik, dass sich eine Dichtemessung im sogenannten *Boosting-Regime* wie eine Flussmessung darstellt, wird ausführlich in der Dissertation von Michael Motsch [125] behandelt.

D.1 Laden der Falle über eine Quadrupolführung

Die Falle wird mit kalten Molekülen aus einer Quadrupolführung geladen. Um das Laden der Falle qualitativ zu verstehen, wird in diesem Abschnitt zunächst die Geschwindigkeitsfilterung mit einer Quadrupolführung untersucht. Anschließend werden die Eintrittswahrscheinlichkeit in die Quadrupolführung für langsame Moleküle und die Effekte, die sich durch die

geschwindigkeitsabhängige Speicherzeit ergeben, betrachtet. Dies führt zu einem Modell für den Ladeprozess, das am Ende dieses Abschnitts vorgestellt wird.

Quadrupol-Geschwindigkeitsfilter

Bei der Geschwindigkeitsfilterung werden die langsamsten Moleküle der Maxwell-Boltzmann-Verteilung eines thermischen Ensembles extrahiert, während die schnellen Moleküle verloren gehen. Die transversale Filterung (x - und y -Richtung) erfolgt mit dem elektrischen Feld einer Quadrupolführung, während longitudinal (z) mit einer Biegung in der Führung gefiltert wird [150].

Das elektrische Feld zwischen den vier zylinderförmigen Elektroden, aus denen die Quadrupolführung besteht, ist näherungsweise ein Quadrupolfeld, das linear mit dem transversalen Abstand zum Zentrum ansteigt,

$$\mathcal{E}^Q(x,y) = \frac{\mathcal{E}_{\max}}{r} \begin{pmatrix} -x \\ y \end{pmatrix}, \quad \text{mit dem maximalen Feld} \quad \mathcal{E}_{\max} \sim \frac{U}{2r}. \quad (\text{D.1})$$

Hierbei ist U die an den Quadrupolelektroden anliegende Differenzspannung und $2r$ der Elektrodenabstand. An dieser Stelle sollte darauf hingewiesen werden, dass das Feld im Zentrum des Quadrupols verschwindet, weshalb an dieser Stelle Majorana-Übergänge stattfinden könnten, die zu Verlusten führen. Dies stellt jedoch kein Problem dar, da in der Quadrupolführung eine Quasi-Drehimpulserhaltung vorliegt und die Bewegung deshalb annähernd auf geschlossenen Bahnen verläuft [207]. Somit gehen Moleküle, deren Bahn anfangs so verläuft, dass sie nicht durch die Nullstelle im Zentrum der Führung führt, kaum verloren. Die anderen Moleküle werden von Anfang an nicht geführt.

In dem Quadrupolfeld können nur Moleküle geführt werden, deren maximale kinetische Energie geringer ist als ihre Stark-Energie im maximalen Quadrupolfeld. Der Einfachheit halber wird dabei von einem Molekül ausgegangen, das eine lineare Stark-Verschiebung aufweist (vgl. hierzu Abschnitt 2.3, Gl. (2.20)),

$$v_{\text{St}}^{\max} = \frac{\mu_{\text{el}}}{h} \frac{KM}{J(J+1)} \mathcal{E}_{\max}. \quad (\text{D.2})$$

Hieraus ergibt sich die maximale Transversalgeschwindigkeit (v_{\max}) der gefilterten Teilchen. Für die maximale Longitudinalgeschwindigkeit (v_{\max}^L) muss zusätzlich der Biegeradius der Quadrupolführung R berücksichtigt werden (m ist die Masse des Moleküls) [89],

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2h\nu_{\text{St}}^{\max}}{m}}, \quad v_{\max,L} = \sqrt{\frac{R}{2r}} v_{\max}. \quad (\text{D.3})$$

Die maximale Geschwindigkeit der Moleküle in der Quadrupolführung ist also auch abhängig von dem molekularen Zustand des Moleküls [91]. Auf diese Abhängigkeit von der Stark-Verschiebung wird im weiteren Verlauf nicht näher eingegangen, da die Skalierung des Signals mit der Quadrupolfeldstärke betrachtet werden soll und diese für unterschiedliche Stark-Verschiebungen (im Grenzfall kleiner Feldstärken) das gleiche Verhalten zeigt.

Für die experimentelle Charakterisierung der Quadrupolführung können mehrere Parameter variiert werden: Bereits vor der Quadrupolführung ist der Aufbau der Düse, über die

das Gas aus dem Gaseinlasssystem in die Vakuumkammer eingebracht wird, bedeutend für die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle [91]. Mit der Variation der Molekülsorte kann nicht nur die Masse m geändert werden, sondern auch die Zustandsverteilung, das Dipolmoment und die Stärke der Stark-Verschiebung [89, 126, 125]. Die Zustandsverteilung kann weiterhin durch Vorkühlung mit Flüssigstickstoff [125] oder Puffergaskühlung bei kryogenen Temperaturen [174, 176, 188] beeinflusst werden. Weiterhin ist der Druck, mit dem das Molekülgas in die Kammer eingebracht wird, entscheidend [89, 127, 125]. Am leichtesten lassen sich jedoch Charakterisierungen der Spannungsabhängigkeit reproduzieren und auf andere Systeme übertragen [150, 89, 91, 125, 174]. Auf die Spannungsabhängigkeit (d.h. die Abhängigkeit von der Feldstärke des Quadrupolfeldes) des Signals soll im Folgenden näher eingegangen werden.

Bevor die Moleküle in die Führung gelangen ist ihre Geschwindigkeitsverteilung in der Düse durch eine thermische Maxwell-Boltzmann-Verteilung gegeben. Für den Eintritt in die Quadrupolführung muss nun jedoch der Fluss der Moleküle in Richtung der Führung betrachtet werden¹. Dies führt zu einem zusätzlichen Gewichtungsfaktor v_z in longitudinaler Richtung. Dies entspricht einer Selektion der Moleküle, die sich in Richtung der Quadrupolführung bewegen [91]. Die Geschwindigkeitsverteilungen der drei Raumrichtungen sind somit

$$f_{1D}(v_{x,y})dv_{x,y} = \frac{1}{\sqrt{\pi}\alpha} \exp(-v_{x,y}^2/\alpha^2) dv_{x,y}, \quad (\text{D.4a})$$

$$f_{1D}(v_z)dv_z = \frac{2v_z}{\alpha^2} \exp(-v_z^2/\alpha^2) dv_z, \quad (\text{D.4b})$$

mit der mittleren Geschwindigkeit $\alpha = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ und der Gesamtgeschwindigkeit $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$.

Der Fluss der Moleküle entlang der longitudinalen z -Achse errechnet sich damit aus dem Integral über die Geschwindigkeitsverteilungen der drei Raumrichtungen x , y und z ,

$$\Phi = \int_{-v_{\max}}^{v_{\max}} dv_x dv_y \int_0^{v_{\max,L}} dv_z f_{1D}(v_x) f_{1D}(v_z) f_{1D}(v_y) \propto v_{\max}^4 \propto \mathcal{E}_{\max}^2. \quad (\text{D.5})$$

Hierbei wurde die Abhängigkeit der Transversalgeschwindigkeit von der Longitudinalgeschwindigkeit vernachlässigt [89, 125]. Zusätzlich wurde der exponentielle Term in (D.4) mit $\exp(v^2/\alpha^2) \approx 1$ angenähert. Diese Näherung ist für die Filterung aus einem thermischen Reservoir ($k_B T \gg h\nu_{St}$, $T = 110$ K) erlaubt, jedoch nicht für die Extraktion der Moleküle aus der elektrischen Falle, da die mittlere Geschwindigkeit der gespeicherten Moleküle viel geringer als die der Moleküle aus der Quelle ist. In diesem Fall ergibt sich ein zusätzlicher Term aus der Integration der Exponentialfunktion.

Der Fluss der Moleküle ist also proportional zum Quadrat des Maximums des Quadrupolfeldes \mathcal{E}_{\max} . Diese Abhängigkeit trifft jedoch bislang keine Aussage über die mittlere Geschwindigkeit der geführten Moleküle. Diese Thematik soll nun kurz im folgenden Abschnitt behandelt werden.

¹Da bei dem Ladevorgang zunächst der Fluss in die Falle betrachtet wird, wird hier noch nicht die Dichte betrachtet, die anschließend am QMS gemessen wird.

Eintrittswahrscheinlichkeit für langsame Moleküle

Das oben vorgestellte Modell (Gl. (D.5)) für die Berechnung des Flusses der Moleküle ist unvollständig, da es nicht die bereits erwähnte Eintrittswahrscheinlichkeit in die Führung für langsame Moleküle berücksichtigt. Die Größe der Quadrupolführung variiert mit dem angelegten Feld. Insbesondere langsame Moleküle können deshalb bei hohen Feldstärken nicht effizient in die Führung gelangen, da die Fläche, die sie „sehen“ geringer ist [207]. Dieser Effekt soll hier kurz erläutert werden.

Die Stärke des transversalen Quadrupolfelds erhöht sich mit dem Abstand ($\sqrt{x^2 + y^2}$) zum Mittelpunkt zwischen den Quadrupolelektroden. Für eine feste Transversalgeschwindigkeit ist die effektive Fläche des Quadrupols direkt proportional zum Quadrat der Feldstärke \mathcal{E} , die an den Elektroden anliegt [207]. Umgekehrt ist die Eintrittswahrscheinlichkeit für feste Feldwerte abhängig von den transversalen Geschwindigkeitskomponenten v_x und v_y . Die Wahrscheinlichkeit \mathcal{P} für ein Molekül, in die Führung zu gelangen, kann dementsprechend durch folgende Formel beschrieben werden ($v_{\max} \propto \sqrt{\mathcal{E}_{\max}}$),

$$\mathcal{P} \sim \frac{v_x^2 \cdot v_y^2}{v_{\max}^4}. \quad (\text{D.6})$$

Bei einer Eintrittswahrscheinlichkeit, die unabhängig von der Geschwindigkeit der Moleküle ist, würde man bei einer Erhöhung der Quadrupolspannung zunächst erwarten, dass sich die mittlere Geschwindigkeit erhöht, da v_{\max} höher ist, die Anzahl von kalten Molekülen jedoch konstant bleibt. Da die Wahrscheinlichkeit, dass kalte Moleküle in die Führung gelangen, bei höheren Quadrupolfeldern jedoch reduziert ist, sind bei höheren Feldstärken weniger langsame Moleküle vorhanden. Durch die Eintrittswahrscheinlichkeit \mathcal{P} wird die Geschwindigkeitsverteilung $f_{1D}(v_{x,y})$ also mit der Geschwindigkeit der Moleküle gewichtet, weshalb die Anzahl der langsamen Moleküle in der Führung mit steigender Feldstärke reduziert wird.

Effekte durch Speicherzeit und Falltiefe

Bei der Charakterisierung der Quadrupolführung ist der Effekt der Eintrittswahrscheinlichkeit zunächst nicht relevant, da die mittlere Geschwindigkeit der Maxwell-Boltzmann-Verteilung in dem thermischen Reservoir sehr viel größer ist als die im Experiment erreichbaren transversalen Abschneidegeschwindigkeiten v_{\max} . Somit steht ein hinreichend großes Reservoir an heißen Molekülen zu Verfügung, das nach oben nur durch \mathcal{E}_{\max} begrenzt ist.

Beim Laden der Falle muss nun aber die Falltiefe (beschrieben durch die Abschneidegeschwindigkeit $v_{\text{Falle}} \propto \sqrt{\mathcal{E}_{\text{Falle}}}$) berücksichtigt werden. Der Fluss in die Falle ist somit abhängig von v_{\max} und v_{Falle} . Im Fall $v_{\max} < v_{\text{Falle}}$ steigt der Fluss in die Falle quadratisch mit \mathcal{E}_{\max} an, da alle geführten Moleküle in der Falle gespeichert werden können. Das optimale Signal erhält man sobald die Quadrupolspannung so gewählt ist, dass $v_{\max} = v_{\text{Falle}}$. Im Fall $v_{\max} > v_{\text{Falle}}$ können nicht mehr alle geführten Moleküle in die Falle geladen werden, die heißen Moleküle der geführten Verteilung gehen somit verloren. Man erwartet also, dass das Fallensignal für $v_{\max} > v_{\text{trap}}$ konstant auf einem Wert verbleibt. Bisher wurde jedoch noch nicht die Eintrittswahrscheinlichkeit berücksichtigt, die einen zusätzlichen Effekt verursacht. Da eine höhere Spannung an den Quadrupolelektroden anliegt, enthält der Molekülfluss in die Falle weniger langsame Moleküle als bei niedrigen Spannungen. Da die Anzahl der

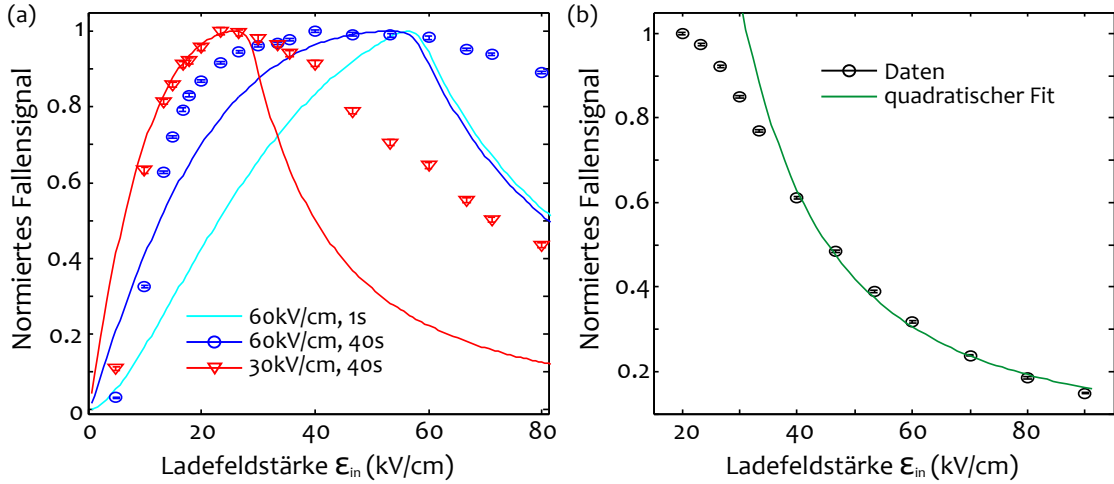


Abbildung D.1: (a) Theoretischer (durchgezogene Linie) und experimentell gemessener Verlauf des Molekülsignals als Funktion der Ladefeldstärke für zwei verschiedene Fallentiefen (60 kV/cm und 30 kV/cm). Zusätzlich zur gemessenen Ladezeit von 40 s ist der theoretisch erwartete Verlauf bei einer Ladezeit von 1 s aufgetragen. Die Kurven zeigen ähnliche Charakteristika, jedoch sind auch einige Unterschiede erkennbar (siehe Text).

Moleküle, die gespeichert werden können, somit reduziert ist, sinkt der Fluss in die Falle für $v_{\max} > v_{\text{trap}}$ wieder.

Zusätzlich zum Fluss in die Falle ist die Ladezeit und die Lebensdauer relevant². Die erwartete Zahl der Moleküle in der Falle nachdem diese für eine feste Zeit t geladen wurde ist gegeben durch

$$N(t) = \Phi(v_{\max}, v_{\text{Falle}}) \tau \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]. \quad (\text{D.7})$$

Die Zeit, zu der die Molekülzahl in der Falle ihren Maximalwert erreicht, ist also durch die Lebensdauer bestimmt. Dieser Effekt führt dazu, dass das Signalverlauf von dem erwarteten quadratischen Verlauf abweicht, da eine Sättigung bei unterschiedlichen Werten erreicht wird. Die Abhängigkeit der Sättigungszeit von der Lebensdauer wurde bei der Messung der Lebensdauer in Abschnitt 3.3.1 berücksichtigt, indem die Ladezeit an die Lebensdauer der Moleküle in dem reduzierten Ladepotential angepasst wurde.

Wie in Abschnitt 3.3.1 gezeigt wurde, ist die Lebensdauer τ der Moleküle abhängig von deren Geschwindigkeit, d.h. $\tau = \tau(v_{\max}, v_{\text{Falle}})$. Dies bedeutet, dass die Zeit, bei welcher der Maximalwert erreicht wird, abhängig ist von der Geschwindigkeit der Moleküle, und damit von der Ladefeldstärke. Dieser Effekt kann jedoch ausgeglichen werden, indem die Fallentiefe an die Ladefeldstärke angepasst wird. Die benötigte Modellierung der geschwindigkeitsabhängigen Lebensdauer wird im Verlauf des nachfolgenden Teils beschrieben.

Experimentelle Überprüfung des Modells

Die Überlegungen, die bislang zum Laden der Falle durchgeführt wurden, sollen nun mit einer Messung überprüft werden. Hierfür wurde zunächst eine Messung bei zwei verschiedenen

²Da hier nur ein vereinfachtes Modell aufgestellt werden soll, werden weitere Effekte, wie beispielsweise der Verlust der Moleküle über die Quadrupolführung, die während des Ladens offen ist, vernachlässigt.

Fallentiefen ($\mathcal{E}_{\text{Falle}} = 60 \text{ kV/cm}$ und $\mathcal{E}_{\text{Falle}} = 30 \text{ kV/cm}$) durchgeführt, deren Ergebnis in Abbildung D.1(a) gezeigt wird. Bei der Messung wurden Moleküle für 40 s in die Falle geladen und anschließend für 2 s gespeichert, um den Hintergrund von Molekülen, die nicht oder nur kurz gespeichert werden zu reduzieren (vgl. Abschnitt 3.3.1). Während des Ladevorgangs wurde die Ladefeldstärke am ersten Führungssegment variiert, die Falltiefe jedoch konstant gehalten. Die Entladefeldstärke wurde auf einen festen Wert von $\mathcal{E}_{\text{in}} = 40 \text{ kV/cm}$ für die Messung bei $\mathcal{E}_{\text{Falle}} = 60 \text{ kV/cm}$ und $\mathcal{E}_{\text{in}} = 20 \text{ kV/cm}$ für die Messung bei $\mathcal{E}_{\text{Falle}} = 30 \text{ kV/cm}$ gesetzt.

Abbildung D.1(a) zeigt neben dem gemessenen Fallensignal auch das theoretisch erwartete Signal als Funktion der Ladefeldstärke \mathcal{E}_{in} . Die theoretische Kurve beruht auf dem in den vorherigen Abschnitten vorgestellten Modell der Quadrupolführung. Für die Bestimmung des theoretischen Verlaufs wurde zunächst der Fluss in die Falle berechnet und daraus anschließend die Anzahl der gespeicherten Moleküle über Gleichung (D.7) ermittelt. Dieses Vorgehen wird nun näher erläutert.

Für die Berechnung des Flusses in die Falle wurde für die verschiedenen Ladefeldstärken jeweils über die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle integriert, wobei die Integration für $\mathcal{E}_{\text{Falle}} > \mathcal{E}_{\text{in}}$ bis zur Abschneidegeschwindigkeit $v_{\text{max}} \propto \sqrt{\mathcal{E}_{\text{in}}}$ in der Führung durchgeführt wurde und für $\mathcal{E}_{\text{Falle}} < \mathcal{E}_{\text{in}}$ bis zu v_{Falle} . Dabei wurde die Geschwindigkeitsverteilung für die Integration mit einer gaußschen Glockenkurve gefaltet. Diese Glättung ist darin begründet, dass die Abschneidetiefe in der Falle und in der Führung nicht einer strikten Stufenfunktion entspricht, sondern ein weicherer Verlauf zu erwarten ist. Die Breite der Gaußkurve entspricht der benutzten Abschneidegeschwindigkeit.

Um die Anzahl der gespeicherten Moleküle aus dem Fluss in die Falle mit Gl. (D.7) zu berechnen, musste die zuvor erwähnte geschwindigkeitsabhängige Lebensdauer in der Falle modelliert werden. Hierzu wurde angenommen dass die Lebensdauer der Moleküle in der Falle indirekt von ihrer Geschwindigkeit abhängt, welche wiederum durch die Ladefeldstärke gegeben ist. Die Abhängigkeit der Lebensdauer von der Geschwindigkeit wurde hierbei von der Messung der Lebensdauer als Funktion der Kühlsequenz (siehe Abschnitt 4.4.2, Abb. 4.13) übernommen ($\tau \sim v^{-0.7}$). Für Ladefeldstärken oberhalb der Falltiefe wurde die Lebensdauer konstant gesetzt. Die Lebensdauer wurde halbiert, da die experimentellen Bedingungen der hier diskutierten Messung unterschiedlich zu denen der Lebensdauer-Messung sind. Die Modellierung der Lebensdauer birgt ein großes Fehlerpotential, da sie auf der Messung der Lebensdauer bei wenigen Temperaturen beruht und diese Messung der Lebensdauer zusätzlich bei veränderten experimentellen Parametern durchgeführt wurde. Insbesondere werden bei der vorliegenden Messung sehr heiße Moleküle in die Falle geladen, die eine wesentlich reduzierte Lebensdauer besitzen. Zusätzlich ist die Zustandsverteilung der Messungen unterschiedlich, da bei der temperaturabhängigen Lebensdauerermessung einerseits akkumulierte Moleküle in wenigen molekularen Zuständen und in dem hier betrachteten Fall andererseits viele Zustände betrachtet wurden.

Die Berechnung des Flusses in die Falle über die Abschneidegeschwindigkeit und die Eintrittswahrscheinlichkeit in die Führung und die geschwindigkeitsabhängige Lebensdauer der Moleküle können nun kombiniert werden, um die Anzahl der Moleküle nach dem Laden zu beschreiben. Die erwartete Anzahl der gespeicherten Moleküle ergibt sich aus Gl. (D.7), wobei für die Berechnung der zuvor berechnete Fluss und die modellierte Lebensdauer verwendet wurden. Diese Anzahl wurde zusätzlich mit einem Faktor $\exp(-2/\tau)$ multipliziert um die Reduktion des Signals während des Speicherns vor dem Entladen zu berücksichtigen. Hierbei

ist $\tau = \tau(v_{\max}, v_{\text{Falle}})$ die geschwindigkeitsabhängige Lebensdauer der Moleküle.

Die theoretischen und die experimentellen Kurven zeigen zwar ähnliche Charakteristika, jedoch nicht denselben qualitativen Verlauf. Der Anstieg bei beiden Kurven zeigt die bei langen Ladezeiten erwartete Abweichung von dem quadratischen Verlauf. Dieser hat seinen Ursprung in der geschwindigkeitsabhängigen Lebensdauer der Moleküle, da bei kleineren Ladefeldstärken das Signal erst bei längeren Ladezeiten sättigt. Für längere Ladezeiten trägt dieser Effekt stärker zum Signalverlauf bei. Dies ist auch bei dem Verlauf der theoretischen Kurve für die geringe Ladezeit von 1 s erkennbar. Das Signal steigt hier noch relativ quadratisch mit der Ladefeldstärke an. Der Anstieg der experimentellen Daten ist jedoch deutlich steiler als theoretisch erwartet wird, besonders für die Messung bei höheren Fallentiefen. Dieses Verhalten könnte seinen Ursprung in einer unzureichenden Modellierung der geschwindigkeitsabhängigen Fallen-Lebensdauer haben. Zusätzlich wurden keine Effekte durch das Feld beim Übergang vom ersten zum zweiten Führungssegment berücksichtigt.

Für höhere Ladefeldstärken fällt das Signal ab. Dies resultiert aus der Reduktion der Eintrittswahrscheinlichkeit für kältere Moleküle. Hierbei wird theoretisch ein Abfall $\propto \mathcal{E}_{\max}^{-2}$ erwartet. Die gemessene Reduktion des Signals ist jedoch viel geringer als die theoretisch erwartete. Auch das Maximum des Signals ist im experimentellen Fall viel breiter als theoretisch erwartet. Dieses Verhalten könnte seinen Ursprung in einer stark variierenden Fallentiefe haben, hervorgerufen durch z.B. Majorana-Übergänge an Nullstellen. Die Eintrittswahrscheinlichkeit könnte beim Laden aus der Düse zu hoch eingeschätzt worden sein. Des Weiteren ist es möglich, dass die Mischung der Bewegungsfreiheitsgrade bei hohen Ladefeldstärken schlechter verläuft.

Um den Abfall mit der Ladefeldstärke nochmals genauer zu untersuchen, wurde noch eine zusätzliche Messung durchgeführt. Dabei wurde die Fallentiefe auf 10 kV/cm gesetzt und für 4 s mit variablen Ladefeldstärken geladen. Da nur das Verhalten bei hohen Ladefeldstärken untersucht werden soll, wurden nur Werte oberhalb der Fallentiefe verwendet. Durch die geringe Fallentiefe ergibt sich die technische Möglichkeit, die relative Ladefeldstärke auf ein Vielfaches der Fallentiefe zu setzen. Bei höheren Fallentiefen wäre dies aufgrund von Spannungsbegrenzungen nicht möglich gewesen. Nach dem Laden wurden die Moleküle wieder für 1 s gespeichert und dann entladen. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb. D.1(b) dargestellt. Bei sehr hohen Ladefeldstärken zeigt sich der erwartete Abfall $\propto \mathcal{E}_{\max}^{-2}$. Bei geringeren Werten ist der Abfall weiterhin nicht so stark wie theoretisch vorhergesagt. Dieses Verhalten könnte durch die Lücke zwischen den Führungssegmenten erklärt werden. Es wird vermutet, dass diese etwa 1 mm breite Lücke der hauptsächliche Verlustkanal für langsame Moleküle ist, deren Eintrittswahrscheinlichkeit in die Führung zu gering ist. Wenn geringe Feldstärken an der Quadrupolführung anliegen, können auch langsame Moleküle noch relativ effizient in die Führung gelangen, wenn sie geradeaus in die Führung fliegen. Bei einer weiteren Reduktion der Eintrittswahrscheinlichkeit bei sehr hohen Feldstärken werden die Moleküle jedoch effizienter in die Lücke zwischen den Führungssegmenten abgelenkt, weshalb der Verlustprozess erst bei hohen Feldern dominiert. Zur endgültigen Klärung dieser Vermutung sind jedoch weitere Messungen nötig.

D.2 Entladen des gespeicherten Ensembles

Für das Entladen eines gespeicherten molekularen Gases müssen dieselben Effekte wie beim Laden betrachtet werden, wobei nun die Ausgangssituation anders ist. Beim Laden der Falle steht ein hinreichend großes Reservoir heißer Moleküle zur Verfügung, das durch die Ladespannung und die Falltiefe abgeschnitten wird. Das molekulare Gas, das in der Falle gespeichert ist, hat eine viel geringere mittlere Temperatur als die Molekülquelle ($T \lesssim 400$ mK beim Entladen im Vergleich zu $T \sim 110$ K beim Laden), weshalb die Näherung $\exp(-v^2/\alpha^2) \approx 1$ bei der Integration über die Geschwindigkeitsverteilung (vgl. Gl. (D.4)) nicht mehr gültig ist. Deshalb wird der folgende Signalverlauf erwartet. Bis zu einem Wert der Entladefeldstärke, der proportional zur mittleren Geschwindigkeit der Moleküle (α) ist, steigt das Signal an, da immer mehr Moleküle in der Quadrupolführung geführt werden können. Anschließend sinkt das Signal wieder, da nun der Effekt der Eintrittswahrscheinlichkeit zu Tragen kommt und somit die kalten Moleküle des Gases nicht mehr in die Führung gelangen. Da jedoch keine heißen Moleküle zur Verfügung stehen, können diese den Signalabfall nicht ausgleichen.

Das Entladesignal, das am QMS gemessen wird, entspricht einer Messung der Dichte der Moleküle, die über die Quadrupolführung entladen werden, über einen Zeitraum von $t = 12$ s. Moleküle, die das Ausgangsloch der Falle wegen ihrer geringen Eintrittswahrscheinlichkeit in dieser Zeit nicht „finden“ werden nicht gemessen. Hierbei ist es nicht relevant, ob sie weiterhin in der Falle verbleiben oder aus der Falle verloren gehen. Dies führt zu der bereits erwähnten Signalreduktion bei hohen Entladefeldstärken.

Das Verhalten des Entladesignals als Funktion der Entladefeldstärke soll nun berechnet werden, um den Signalverlauf im Haupttext in Abb. 4.11(b) zu beschreiben. Hierfür wird zunächst eine Reihe von Annahmen getroffen, welche die Abschneidegeschwindigkeit v_{\max} und die Temperatur der Moleküle T betreffen.

Zunächst wird davon ausgegangen, dass die maximalen Geschwindigkeiten v_{\max} aller drei Raumrichtungen durch das Fallenpotential bestimmt sind, da dieses beim Entladen an die Führungsspannungen angepasst wird. Die Abschneidegeschwindigkeit hängt weiterhin von der Stark-Verschiebung des Moleküls und damit von seinem Zustand ab. Hierbei wurde angenommen, dass sich die Moleküle in den oberen beiden Zuständen aufhalten, weshalb über die Stark-Verschiebungen gemittelt wurde. Dies ergibt einen Faktor $\frac{13.5}{20}$, der den Zustand berücksichtigt (vgl. auch Gl. (D.3)).

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{2 \cdot \frac{13.5}{20} \cdot \mu_{\text{el}} \mathcal{E}_{\text{out}}}{m \cdot \mathcal{N}}}. \quad (\text{D.8})$$

Die Feldstärke \mathcal{E}_{out} ist die Entladefeldstärke, die variiert wird. Der Faktor \mathcal{N} ist ein freier Parameter. Er berücksichtigt den Unterschied zwischen der theoretisch erwarteten und der tatsächlichen Falltiefe. Aus den experimentellen Daten (vgl. Abb. 4.11) ergibt sich ein Faktor $\mathcal{N} = 3.4$. Die tatsächliche Falltiefe entspricht also nur etwa 30 % der theoretisch erwarteten Falltiefe.

Für das Modell wird nun noch die Temperatur der Moleküle benötigt. Hierbei wird angenommen, dass die Geschwindigkeitskomponenten in der Falle gemischt werden. Deshalb kann man von einer isotropen Temperaturverteilung ausgehen, also $\alpha_x \equiv \alpha_y \equiv \alpha_z = \sqrt{\frac{2k_{\text{B}}T}{m}}$. Die Temperatur T der Moleküle wurde aus einer anderen Messungen übernommen (siehe

Haupttext). Weiterhin wird eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung angenommen, obwohl dies nur bedingt für gespeicherte Moleküle zutrifft. Deshalb ist das Modell auch nur beschränkt gültig.

Das Signal ergibt sich dann aus dem Integral über die Geschwindigkeitsverteilung in der Falle bis hin zu dem Abschneidewert v_{\max}

$$S(v_{\max}, T) \propto \frac{1}{v_{\max}^4} \int_{-v_{\max}}^{v_{\max}} dv_x \int_{-v_{\max}}^{v_{\max}} dv_y \int_0^{v_{\max}} dv_z v_x^2 v_y^2 v_z \exp(-v^2/\alpha^2). \quad (\text{D.9})$$

Der Faktor v_{\max}^{-4} vor dem Integral berücksichtigt erneut die Eintrittswahrscheinlichkeit in die Quadrupolführung.

Das obige Integral wurde für das Anfitzen der Entladekurven in Abschnitt 4.3.4, Abb. 4.11 verwendet. Hierbei soll explizit auf den empirischen Faktor v_z hingewiesen werden, ohne den die theoretische Kurve nicht gut mit der experimentellen Kurve in Abb. 4.11 übereinstimmen würde. Dieser empirische Faktor könnte zwei verschiedene Gründe haben. Erstens könnte es möglich sein, dass bei den geringen Geschwindigkeiten, die bei dieser Messung untersucht werden, die Dichtemessung am QMS das Verhalten einer Flussmessung zeigt. Dies ist bei kleinen Geschwindigkeiten der Fall, da hier die Transversalgeschwindigkeit der Moleküle relevant wird. Dieses Problem wird höchstwahrscheinlich in zukünftigen Dissertationen der Gruppe behandelt werden. Ein anderer möglicher Grund wäre, dass das Entladen über die Quadrupolführung auch bei einer Anpassung der Entladefeldstärke von der Geschwindigkeit der Moleküle abhängt.

Anhang E

Ratenmodelle für Mikrowellenentvölkerung (MWD) und Akkumulation

Aus dem zeitlichen Verlauf der MWD-Sättigungsmessung (siehe Abschnitt 3.6, Abb. 3.12) kann die Rate der Mikrowellenübergänge (d.h. ihr Einstein- B -Koeffizient) ermittelt werden. Hierzu wurden Ratengleichungen erarbeitet, die in diesem Teil des Anhangs vorgestellt werden. Die Gleichungen können in gleicher Form auch auf eine Sättigungsmessung für die Akkumulation in der Falle angewendet werden. Hieraus können z.B. Rückschlüsse auf die Zustandsverteilung der akkumulierten Moleküle oder die Rate des Infrarotübergangs getroffen werden.

Die Ratengleichungen sollen die zeitliche Entwicklung der Besetzung der in den Kühlzyklus involvierten Zustände beschreiben. Diese Besetzung der jeweiligen Zustände wird dabei mit dem Besetzungsvektor $\mathbf{p}(t)$ beschrieben. Die zeitliche Entwicklung der Komponenten dieses Vektors ist gegeben durch die Ratengleichungen

$$\dot{p}_i(t) = \sum_j A_{i,j} p_j(t). \quad (\text{E.1})$$

Die einzelnen Komponenten $A_{i,j}$ der Entwicklungsmatrix geben jeweils die Rate an, mit welcher die Besetzung $p_j(t)$ in die Besetzung $p_i(t)$ übergeht. Zur Bestimmung dieser Komponenten müssen sowohl die IR- und MW-Strahlung, als auch die Spontanzerfälle berücksichtigt werden. Da sich für die beiden Sättigungsmessungen (MWD und Akkumulation) unterschiedliche Entwicklungsmatrizen und Anfangsbedingungen ergeben, werden diese nun gesondert betrachtet.

E.1 Ratenmodell für MWD

Zur Modellierung der Sättigungskurve der MWD (siehe Abb. E.2(a) bzw. Abb. 3.12(c)) wurde die zeitliche Besetzung der Zustände $|0; 4,3,M\rangle$ ($M = 1,2,3,4$) und $|0; 3,3,M\rangle$ ($M = 1,2,3$) mit Ratengleichungen überprüft. Hierzu wurde das im Folgenden beschriebene Modell benutzt. Abbildung E.1 zeigt erneut die in der MWD involvierten Zustände und MW-Übergänge (siehe auch Abb. 3.12(a)). Zur Vereinfachung werden die jeweiligen Übergänge im Folgenden

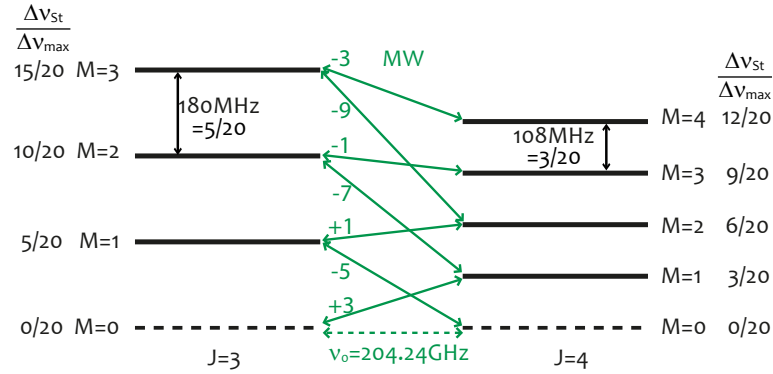


Abbildung E.1: MW-Übergänge, die für die MWD benutzt werden (vgl. Abb. 3.12(a)). Neben den einzelnen Übergängen sind jeweils die Bruchteile x der differentiellen Stark-Verschiebung angegeben, $\Delta\nu_{\text{diff}}/\Delta\nu_{\text{max}} = x/20$.

mit dem Bruchteil $x = \Delta\nu_{\text{diff}}/\Delta\nu_{\text{max}}$ ihrer differentiellen Stark-Verschiebung bezeichnet. In dieser Nomenklatur wird der Übergang $|0; 4,3,4\rangle \leftrightarrow |0; 3,3,3\rangle$ beispielsweise als $-\frac{3}{20}$ oder auch -3 geschrieben.

Bei der MWD werden neun Rotationszustände mit sieben MW-Frequenzen gekoppelt, wobei die Zustände $|0; 3,3,0\rangle$ und $|0; 4,3,0\rangle$ Verlustkanäle darstellen. Der Gesamtzustand $|\Psi(t)\rangle$, dessen zeitliche Veränderung mit den Ratengleichungen beschrieben werden soll, besteht somit aus sieben Zuständen,

$$|\Psi_{\mu}(t)\rangle = \sum_{j=1}^7 p_j(t) \cdot \hat{v}_j. \quad (\text{E.2})$$

Den Besetzungen $p_j(t)$ werden die Rotationszustände $|v; J, K, M\rangle$ und deren Vektordarstellung wie folgt zugeordnet:

$$\begin{aligned} |0; 3,3,3\rangle &=: \hat{v}_1 \equiv \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, & |0; 3,3,2\rangle &=: \hat{v}_2 \equiv \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \end{pmatrix}, & |0; 3,3,1\rangle &=: \hat{v}_3, \\ |0; 4,3,4\rangle &=: \hat{v}_4, & |0; 4,3,3\rangle &=: \hat{v}_5, & |0; 4,3,2\rangle &=: \hat{v}_6, & |0; 4,3,1\rangle &=: \hat{v}_7. \end{aligned} \quad (\text{E.3})$$

Vor dem MWD-Puls wurden die Moleküle in der Falle akkumuliert. Es kann also davon ausgegangen werden, dass zu Beginn der MWD nur die obersten zwei M -Niveaus (also $|0; 4,3,4\rangle$ und $|0; 3,3,3\rangle$) besetzt sind. Zusätzlich ist die Besetzung dieser beiden Zustände gleich, da sie stark von den MW-Rückpumpen, die während der Akkumulation eingestrahlt werden, gekoppelt wurden. Der Anfangszustand ist somit

$$\mathbf{p}_0(t) = \left(\frac{1}{2}, 0, 0, \frac{1}{2}, 0, 0, 0 \right)^T. \quad (\text{E.4})$$

Für die Bestimmung der Koeffizienten der Entwicklungsmatrix A muss nun die effektive Rate der Mikrowellenübergänge im elektrischen Feld bestimmt werden. Aufgrund der Stark-Verbreiterung im elektrischen Feld werden Übergänge mit höheren Stark-Verschiebungen schwächer getrieben als solche mit niedrigeren Stark-Verschiebungen. Dadurch wird die

effektive MW-Leistung im elektrischen Feld reduziert. Diese Reduktion der Leistung wird experimentell durch eine Erhöhung des Betriebszyklus („duty cycle“) der jeweiligen MW-Frequenz ausgeglichen. Ein Übergang mit einer hohen differentiellen Stark-Verschiebung und/oder einem kleinen Clebsch-Gordan-Koeffizienten wird also mit einem höheren Betriebszyklus eingestrahlt. Die effektive Rate der jeweiligen Übergänge ist somit

$$\Gamma_x \equiv \Gamma\left(\frac{x}{20}\right) = \underbrace{\frac{\Delta\nu_{\max}}{\Delta\nu_{\text{diff}}}}_{=\frac{20}{x}} \cdot \Gamma_{\text{MW}} \cdot D\left(\frac{x}{20}\right). \quad (\text{E.5})$$

Hierbei berücksichtigt der erste Faktor die Stark-Verbreiterung der Übergangslinie und die damit verbundene effektive Leistungsreduktion. Der zweite Faktor, Γ_{MW} , ist die MW-Rate im feldfreien Raum, die sich bei einem Betriebszyklus von 100 % ergeben würde. Der dritte Faktor, $D(\frac{x}{20})$ ist der Betriebszyklus, mit dem die Mikrowellen eingestrahlt werden. Die Clebsch-Gordan-Koeffizienten und die jeweils benutzten Betriebszyklen der unterschiedlichen Übergänge sind

$$\begin{aligned} D\left(-\frac{3}{20}\right) &= 2.2\%, & |0; 4,3,4\rangle \leftrightarrow |0; 3,3,3\rangle, & \text{CG} = \frac{7}{36}, \\ D\left(-\frac{9}{20}\right) &= 68.1\%, & |0; 4,3,2\rangle \leftrightarrow |0; 3,3,3\rangle, & \text{CG} = \frac{1}{144}, \\ D\left(-\frac{1}{20}\right) &= 1.1\%, & |0; 4,3,3\rangle \leftrightarrow |0; 3,3,2\rangle, & \text{CG} = \frac{7}{48}, \\ D\left(-\frac{7}{20}\right) &= 17.8\%, & |0; 4,3,1\rangle \leftrightarrow |0; 3,3,2\rangle, & \text{CG} = \frac{1}{48}, \\ D\left(+\frac{1}{20}\right) &= 1.1\%, & |0; 4,3,2\rangle \leftrightarrow |0; 3,3,1\rangle, & \text{CG} = \frac{5}{48}, \\ D\left(-\frac{5}{20}\right) &= 6.4\%, & |0; 4,3,0\rangle \leftrightarrow |0; 3,3,1\rangle, & \text{CG} = \frac{1}{24}, \\ D\left(+\frac{3}{20}\right) &= 3.3\%, & |0; 4,3,1\rangle \leftrightarrow |0; 3,3,0\rangle, & \text{CG} = \frac{5}{72}. \end{aligned} \quad (\text{E.6})$$

Die zeitliche Entwicklungsmatrix A_{MW} , die zur Aufstellung der Ratengleichungen benötigt wird, ist in Gl. (E.14) am Ende dieses Teils des Anhangs aufgetragen. Die Zuordnung einer effektiven Rate zu den jeweiligen MW-Übergängen erlaubt eine variable Anpassung der Ratengleichungen ohne eine Veränderung von A_{MW} .

Für die Beschreibung der Sättigungskurve der MWD wurde die Differentialgleichung (E.1) numerisch gelöst. Das zustandsaufgelöste Signal $S(t)$ ist dann durch die folgende Gleichung gegeben,

$$S(t) = c_1 + c_2 \left(\sum_{i=1,2,4,5} p_i(t) + c_3 \sum_{i=3,6,7} p_i(t) \right). \quad (\text{E.7})$$

Die Parameter c_j ($j = 1,2,3$) sind Fit-Parameter. c_1 und c_2 geben die anfängliche Signalhöhe und den Sättigungswert an. Mit dem Parameter c_3 wird die geringere Speicherzeit in niedrigen M -Zuständen berücksichtigt. Der Fit der berechneten Werte an die Kurve ergibt, dass etwa 33% der Moleküle aus $M = 1$ schlechter detektiert werden oder vor der Detektion verloren gehen, weshalb sie sich effektiv wie die Verlustkanäle $M = 0$ verhalten. Die restlichen etwa 67% der Moleküle in $M = 1$ werden detektiert. Ein zusätzlicher Fit-Parameter ist die Rate

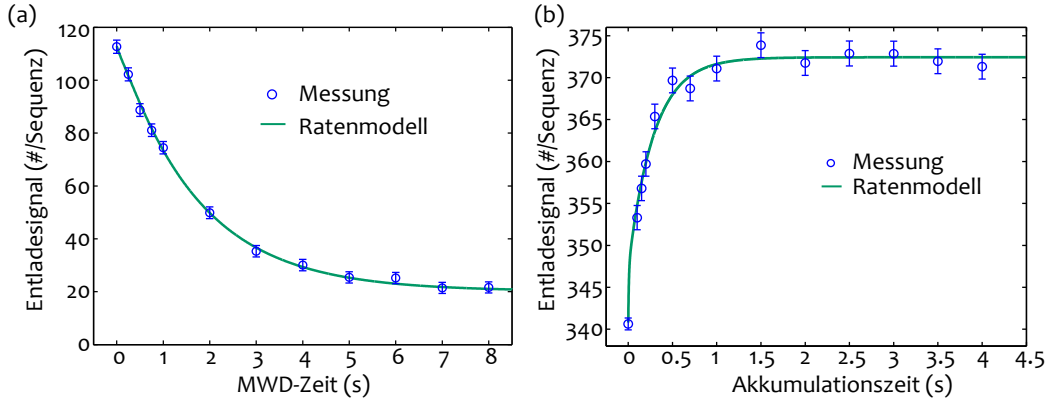


Abbildung E.2: Sättigungsmessung (a) des MWD-Signals und (b) des Akkumulationssignals. Die grünen durchgezogene Linie zeigen jeweils den nach den Ratengleichung erwarteten Verlauf der Kurven an.

Γ_{MW} . Aus den experimentellen Daten ergibt sich ein Wert von $\Gamma_{\text{MW}} \approx 363$ Hz. Dies bedeutet, dass beispielsweise der $-\frac{1}{20}$ -Übergang bei einem Betriebszyklus von 1.1% mit einer Rate von etwa 12 Hz getrieben wird, während der $-\frac{9}{20}$ -Übergang mit einer Rate von etwa 4 Hz getrieben wird. Die aus der MWD-Sättigung erhaltene Rate Γ_{MW} wurde für die Ratengleichungen der Akkumulation, die im folgenden Abschnitt präsentiert werden, benutzt. Das Ergebnis der Ratengleichung sowie die zugehörigen Messwerte ist in Abb. E.2(a) dargestellt (siehe auch Abb. 3.12(c)).

E.2 Ratenmodell für Akkumulation

Für die theoretische Beschreibung der Akkumulations-Sättigung (siehe Abschnitt 4.2.4) wurden erneut Ratengleichungen aufgestellt. In dem vorliegenden Fall müssen neun Zustände berücksichtigt werden,

$$|\Psi_{\text{IR}}(t)\rangle = \sum_{j=1}^9 p_j(t) \cdot \hat{v}_j, \quad (\text{E.8})$$

mit der Zustandszuordnung

$$\begin{aligned} |1; 3,3,3\rangle &=: \hat{v}_1 & |1; 3,3,2\rangle &=: \hat{v}_2 & |0; 3,3,3\rangle &=: \hat{v}_3, & |0; 3,3,2\rangle &=: \hat{v}_4, & |0; 3,3,1\rangle &=: \hat{v}_5, \\ |0; 4,3,4\rangle &=: \hat{v}_6, & |0; 4,3,3\rangle &=: \hat{v}_7, & |0; 4,3,2\rangle &=: \hat{v}_8, & |0; 4,3,1\rangle &=: \hat{v}_9. \end{aligned} \quad (\text{E.9})$$

Die Vektordarstellung der Zustände \hat{v}_j ($j = 1, \dots, 9$) erfolgt wie zuvor bei den Ratengleichungen zur MWD-Sättigung, siehe Gl. (E.3). Der Zustand $|1; 3,3,1\rangle$ wird, ebenso wie die $M = 0$ -Zustände, als Verlustkanal angesehen, da er über den IR-Laser stark an den Zustand $|0; 3,3,0\rangle$ gekoppelt ist.

Die anfängliche Besetzung der Zustände ist vor allem durch die Akkumulation und das anschließende Mischen mit MW-Strahlung gegeben. Dadurch ist die Besetzung über die oberen vier Zustände im Vibrationsgrundzustands verteilt ($p_{0,3} = p_{0,4} = p_{0,6} = p_{0,7}$). Sobald die Moleküle in eines der beiden obersten M -Niveaus (Besetzung $p_3(t)$ und $p_6(t)$) gelangen,

verbleiben sie dort, weshalb die anfängliche Besetzung dieser Niveaus nichts zu dem Modell beiträgt. Dementsprechend kann sie als konstanter Hintergrund angesehen werden. Somit ergibt sich die Anfangsbesetzung der Zustände:

$$\mathbf{p}_0(t) = \left(0, 0, 0, \frac{1}{2}, 0, 0, \frac{1}{2}, 0, 0 \right)^T. \quad (\text{E.10})$$

Für die MW-Rückpumpe muss analog zur MWD-Sättigung eine effektive Rate definiert werden. Die Betriebszyklen der jeweils benutzten Rückpumpe sind

$$D\left(-\frac{3}{20}\right) = 5\%, \quad D\left(-\frac{1}{20}\right) = 10\%, \quad D\left(+\frac{1}{20}\right) = 10\%. \quad (\text{E.11})$$

Die Entwicklungsmatrix für die Akkumulation ist in Gl. (E.15) am Ende dieses Teils des Anhangs aufgetragen. Die Mikrowellenrate der jeweiligen Übergänge in der Falle wurde mit der MWD-Sättigungsmessung bestimmt. Die Spontanzerfallsrate ist aus Spektroskopiedaten bekannt [27], $\Gamma_{v_1} = 15$ Hz. Die IR-Pumprate wurde auf den $\Gamma_P = 100$ Hz gesetzt.

Erneut wurde die Differentialgleichung (E.1) numerisch gelöst. Für die Beschreibung des gemessenen Signalanstiegs muss jedoch noch zusätzlich berücksichtigt werden, dass die Moleküle, die sich am Ende im angeregten Vibrationsniveau $v = 1$ aufhalten, vor der Detektion noch über einen letzten Spontanzerfall in den Grundzustand zerfallen. Der Zerfall verteilt sich nach den Clebsch-Gordan-Koeffizienten,

$$C = \begin{pmatrix} \frac{9}{16} & \frac{3}{16} \\ \frac{3}{16} & \frac{4}{16} \\ 0 & \frac{5}{16} \\ \frac{7}{36} & 0 \\ \frac{7}{144} & \frac{7}{48} \\ \frac{1}{144} & \frac{4}{48} \\ 0 & \frac{1}{48} \end{pmatrix}. \quad (\text{E.12})$$

In der ersten Spalte dieser Matrix sind die Clebsch-Gordan-Koeffizienten für die Zerfälle aus $|1; 3, 3, 3\rangle$ aufgetragen, in der zweiten Spalte für die Zerfälle aus $|1; 3, 3, 2\rangle$.

Das Pumpen in höhere M -Niveaus führt zu einem Anstieg des Signals aufgrund der verlängerten Speicherzeit (siehe auch [209]). Unter Berücksichtigung des letzten Spontanzerfalls erhält man somit

$$S(t) = c_1 + c_2 \sum_{i=3,4} \left(p_i(t) + \sum_{k=3}^9 C_{i,k} p_k(t) \right). \quad (\text{E.13})$$

Die Parameter c_i ($i = 1, 2$) sind erneut Fit-Parameter.

Wie anhand Abb. E.2(b) ersichtlich ist, genügt dieses simple Ratenmodell, um den Verlauf der Kurve gut zu beschreiben. Selbst bei einer starken Durchmischung der M -Niveaus genügt eine Akkumulationsdauer von 1 s, um die Moleküle zurück in die höchsten M -Niveaus zu pumpen. Die gute Übereinstimmung des Modells mit der Messung beweist auch, dass sich die Moleküle nach der Akkumulation in den obersten M -Zuständen aufhalten.

Verwendete Matrizen

$$A_{MW} = \begin{bmatrix} -\frac{7}{36}\Gamma_{-3} - \frac{1}{144}\Gamma_{-9} & 0 & 0 & \frac{7}{36}\Gamma_{-3} & 0 & \frac{1}{144}\Gamma_{-9} & 0 \\ 0 & -\frac{7}{48}\Gamma_{-1} - \frac{1}{48}\Gamma_{-7} & 0 & 0 & \frac{7}{48}\Gamma_{-1} & 0 & \frac{1}{48}\Gamma_{-7} \\ 0 & 0 & -\frac{5}{48}\Gamma_{+1} - \frac{2}{48}\Gamma_{-5} & 0 & 0 & \frac{5}{48}\Gamma_{+1} & 0 \\ \frac{7}{36}\Gamma_{-3} & 0 & 0 & -\frac{7}{36}\Gamma_{-3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{7}{48}\Gamma_{-1} & 0 & 0 & -\frac{7}{48}\Gamma_{-1} & 0 & 0 \\ \frac{1}{144}\Gamma_{-9} & 0 & \frac{5}{48}\Gamma_{+1} & 0 & 0 & -\frac{1}{144}\Gamma_{-9} - \frac{5}{48}\Gamma_{+1} & 0 \\ 0 & \frac{1}{48}\Gamma_{-7} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{48}\Gamma_{-7} - \frac{5}{72}\Gamma_{+3} \end{bmatrix} \quad (\text{E.14})$$

$$A_{\text{Akk}} = \begin{bmatrix} -\frac{3}{16}\Gamma_{\text{P}} - \Gamma_{v_1} & 0 & 0 & \frac{3}{16}\Gamma_{\text{P}} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\Gamma_{v_1} - \frac{5}{16}\Gamma_{\text{P}} & 0 & 0 & \frac{5}{16}\Gamma_{\text{P}} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{9}{16}\Gamma_{v_1} & \frac{3}{16}\Gamma_{v_1} & -\frac{7}{36}\Gamma_{-3} & 0 & 0 & \frac{7}{36}\Gamma_{-3} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{3}{16}\Gamma_{v_1} + \frac{3}{16}\Gamma_{\text{P}} & \frac{4}{16}\Gamma_{v_1} & 0 & -\frac{7}{48}\Gamma_{-1} - \frac{3}{16}\Gamma_{\text{P}} & 0 & 0 & \frac{7}{48}\Gamma_{-1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{5}{16}\Gamma_{v_1} + \frac{5}{16}\Gamma_{\text{P}} & 0 & 0 & -\frac{7}{36}\Gamma_{+1} - \frac{5}{16}\Gamma_{\text{P}} & 0 & 0 & \frac{7}{36}\Gamma_{+1} & 0 \\ \frac{7}{36}\Gamma_{v_1} & 0 & \frac{7}{36}\Gamma_{-3} & 0 & 0 & -\frac{7}{36}\Gamma_{-3} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{7}{144}\Gamma_{v_1} & \frac{7}{48}\Gamma_{v_1} & 0 & \frac{7 \cdot 20}{48}\Gamma_{-1} & 0 & 0 & -\frac{7}{48}\Gamma_{-1} & 0 & 0 \\ \frac{1}{144}\Gamma_{v_1} & \frac{4}{48}\Gamma_{v_1} & 0 & 0 & \frac{7}{36}\Gamma_{+1} & 0 & 0 & -\frac{7}{36}\Gamma_{+1} & 0 \\ 0 & \frac{1}{48}\Gamma_{v_1} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{E.15})$$

Literaturverzeichnis

- [Abr95] E. R. I. ABRAHAM, N. W. M. RITCHIE, W. I. MCALEXANDER und R. G. HULET. *Photoassociative spectroscopy of long-range states of ultracold $^6\text{Li}_2$ and $^7\text{Li}_2$* . J. Chem. Phys. **103**, 7773 (1995).
- [Ade34] A. ADEL und E. F. BARKER. *On the Infrared and Raman Spectra of Methyl Compounds*. J. Chem. Phys. **2**, 627 (1934).
- [And06] A. ANDRÉ, D. DEMILLE, J. M. DOYLE, M. D. LUKIN, S. E. MAXWELL, P. RABL, R. J. SCHOELKOPF und P. ZOLLER. *A coherent all-electrical interface between polar molecules and mesoscopic superconducting resonators*. Nat. Phys. **2**, 636 (2006).
- [Ash70] A. ASHKIN. *Atomic-Beam Deflection by Resonance-Radiation Pressure*. Phys. Rev. Lett. **25**, 1321 (1970).
- [Atk08] P. ATKINS und R. FRIEDMAN. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford U (2008).
- [Avd02] A. V. AVDEENKOV und J. L. BOHN. *Collisional dynamics of ultracold OH molecules in an electrostatic field*. Phys. Rev. A **66**, 052718 (2002).
- [Avd09] A. V. AVDEENKOV. *Collisions of bosonic ultracold polar molecules in microwave traps*. New. J. Phys. **11**, 5, 055016 (2009).
- [Azi04] S. AZIZI, M. AYMAR und O. DULIEU. *Prospects for the formation of ultracold ground state polar molecules from mixed alkali atom pairs*. The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics **31**, 2, 195 (2004).
- [Bah00] J. T. BAHNS, P. L. GOULD und W. C. STWALLEY. *Formation of cold ($T \leq 1$ K) molecules*. Adv. At. Mol. Opt. Phys. **42**, 171 (2000).
- [Bal01] N. BALAKRISHNAN und A. DALGARNO. *Chemistry at ultracold temperatures*. Chem. Phys. Lett. **341**, 652 (2001).
- [Bar12] J. F. BARRY, E. S. SHUMAN, E. B. NORRGARD und D. DEMILLE. *Laser Radiation Pressure Slowing of a Molecular Beam*. Phys. Rev. Lett. **108**, 103002 (2012).
- [Bel09a] M. T. BELL, A. D. GINGELL, J. M. OLDHAM, T. P. SOFTLEY und S. WILLITSCH. *Ion-molecule chemistry at very low temperatures: cold chemical reactions between Coulomb-crystallized ions and velocity-selected neutral molecules*. Faraday Discuss. **142**, 73 (2009).

- [Bel09b] M. T. BELL und T. P. SOFTLEY. *Ultracold molecules and ultracold chemistry*. Mol. Phys. **107**, 99 (2009).
- [Ber95] P. F. BERNATH. *Spectra of Atoms and Molecules*. Oxford University Press (1995).
- [Ber98] K. BERGMANN, H. THEUER und B. W. SHORE. *Coherent population transfer among quantum states of atoms and molecules*. Rev. Mod. Phys. **70**, 1003 (1998).
- [Ber11] B. BERTSCHE und A. OSTERWALDER. *Dynamics of individual rotational states in an electrostatic guide for neutral molecules*. Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 18954 (2011).
- [Bet99] H. L. BETHLEM, G. BERDEN und G. MEIJER. *Decelerating Neutral Dipolar Molecules*. Phys. Rev. Lett. **83**, 1558 (1999).
- [Bet02] H. L. BETHLEM, F. M. H. CROMPVOETS, R. T. JONGMA, S. Y. T. VAN DE MEERAKKER und G. MEIJER. *Deceleration and trapping of ammonia using time-varying electric fields*. Phys. Rev. A **65**, 053416 (2002).
- [Bla04] A. BLAIS, R.-S. HUANG, A. WALLRAFF, S. M. GIRVIN und R. J. SCHOELKOPF. *Cavity quantum electrodynamics for superconducting electrical circuits: An architecture for quantum computation*. Phys. Rev. A **69**, 062320 (2004).
- [Bod04] E. BODO und F. GIANTURCO. *Features of chemical reactions at vanishing kinetic energy: the presence of internally "hot" reagents*. Eur. Phys. J. D **31**, 2, 423 (2004).
- [Boh01] J. L. BOHN. *Inelastic collisions of ultracold polar molecules*. Phys. Rev. A **63**, 052714 (2001).
- [Bol08] P. A. BOLOKHOV, M. POSPELOV und M. ROMALIS. *Electric dipole moments as probes of CPT invariance*. Phys. Rev. D **78**, 057702 (2008).
- [Büc07] H. P. BÜCHLER, A. MICHELI und P. ZOLLER. *Three-body interactions with cold polar molecules*. Nat. Phys. **3**, 726 (2007).
- [Bun06] P. R. BUNKER und P. JENSEN. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*. NRC Research Press (2006).
- [BZ81] N. BENSARI-ZIZI und C. ALAMICHEL. *Fermi resonance between the v_1 and $2v_5^0$ infrared bands of methyl chloride*. Mol. Phys. **43**, 1255 (1981).
- [Car09] L. D. CARR, D. DEMILLE, R. V. KREMS und J. YE. *Cold and ultracold molecules: science, technology and applications*. New J. Phys. **11**, 055049 (2009).
- [Cha82] J. P. CHAMPION, A. G. ROBIETE, I. M. MILLS und G. GRANER. *Simultaneous Analysis of the v_1 , v_4 , $2v_2$, v_2+v_5 and $2v_5$ Infrared Bands of $^{12}\text{CH}_3\text{F}$* . J. Mol. Spec. **96**, 422 (1982).
- [Che13] S. CHERVENKOV, X. WU, J. BAYERL, A. ROHLFES, M. ZEPPENFELD und G. REMPE. *A Centrifuge Decelerator: Slowing down Continuous Molecular Beams with an Inertial Force*. Die Veröffentlichung erfolgt in Kürze (2013).

- [Chu98] S. CHU. *Nobel Lecture: The manipulation of neutral particles*. Rev. Mod. Phys. **70**, 685 (1998).
- [Com07] E. D. COMMINS, J. D. JACKSON und D. P. DEMILLE. *The electric dipole moment of the electron: An intuitive explanation for the evasion of Schiff's theorem*. Am. J. Phys. **75**, 532 (2007).
- [Cor02] E. A. CORNELL und C. E. WIEMAN. *Nobel Lecture: Bose-Einstein condensation in a dilute gas, the first 70 years and some recent experiments*. Rev. Mod. Phys. **74**, 875 (2002).
- [Cos12] K. C. COSSEL, D. N. GRESH, L. C. SINCLAIR, T. COFFEY, L. V. SKRIPNIKOV, A. N. PETROV, N. S. MOSYAGIN, A. V. TITOV, R. W. FIELD, E. R. MEYER, E. A. CORNELL und J. YE. *Broadband velocity modulation spectroscopy of HfF^+ : Towards a measurement of the electron electric dipole moment*. Chem. Phys. Lett. **546**, 0, 1 (2012).
- [Cro87] J. E. CROWELL, T. P. BEEBE und J. T. YATES. *Infrared spectroscopic observations of hydrogen bonding and Fermi resonance of adsorbed methyl chloride on alumina surfaces*. J. Chem. Phys. **87**, 3668 (1987).
- [Cro01] F. M. H. CROMPVOETS, H. L. BETHLEM, R. T. JONGMA und G. MEIJER. *A prototype storage ring for neutral molecules*. Nature **411**, 174 (2001).
- [CT98] C. N. COHEN-TANNOUJDI. *Nobel Lecture: Manipulating atoms with photons*. Rev. Mod. Phys. **70**, 707 (1998).
- [Dan08] J. G. DANZL, E. HALLER, M. GUSTAVSSON, M. J. MARK, R. HART, N. BOULOUPA, O. DULIEU, H. RITSCH und H.-C. NÄGERL. *Quantum Gas of Deeply Bound Ground State Molecules*. Science **321**, 1062 (2008).
- [Dan10] J. G. DANZL, M. J. MARK, E. HALLER, M. GUSTAVSSON, R. HART, J. ALDEGUNDE, J. M. HUTSON und H.-C. NÄGERL. *An ultracold high-density sample of rovibronic ground-state molecules in an optical lattice*. Nat. Phys. **6**, 4, 265 (2010).
- [Dav95] K. DAVIS, M.-O. MEWES und W. KETTERLE. *An analytical model for evaporative cooling of atoms*. Applied Physics B **60**, 155 (1995).
- [Dei08] J. DEIGLMAYR, A. GROCHOLA, M. REPP, K. MÖRTLBAUER, C. GLÜCK, J. LANGE, O. DULIEU, R. WESTER und M. WEIDEMÜLLER. *Formation of Ultracold Polar Molecules in the Rovibrational Ground State*. Phys. Rev. Lett. **101**, 133004 (2008).
- [DeM00a] D. DEMILLE, F. BAY, S. BICKMAN, D. KAWALL, D. KRAUSE, JR., S. E. MAXWELL und L. R. HUNTER. *Investigation of PbO as a system for measuring the electric dipole moment of the electron*. Phys. Rev. A **61**, 052507 (2000).
- [Dem00b] W. DEMTRÖDER. *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*. Springer (2000).
- [DeM02] D. DEMILLE. *Quantum Computation with Trapped Polar Molecules*. Phys. Rev. Lett. **88**, 067901 (2002).

- [Dem03] W. DEMTRÖDER. *Molekülphysik: Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. Oldenbourg Verlag (2003).
- [DeM04] D. DEMILLE, D. GLENN und J. PETRICKA. *Microwave traps for cold polar molecules*. Eur. Phys. J. D **31**, 2, 375 (2004).
- [Den26] D. M. DENNISON. *The Rotation of Molecules*. Phys. Rev. **28**, 318 (1926).
- [Den31] D. M. DENNISON. *The Infrared Spectra of Polyatomic Molecules Part I*. Rev. Mod. Phys. **3**, 280 (1931).
- [DiV00] D. P. DIVINCENCO. *The Physical Implementation of Quantum Computation*. Fortschr. Phys. **48**, 771 (2000).
- [Dom02] P. DOMOKOS und H. RITSCH. *Collective Cooling and Self-Organization of Atoms in a Cavity*. Phys. Rev. Lett. **89**, 253003 (2002).
- [Doy95] J. M. DOYLE, B. FRIEDRICH, J. KIM und D. PATTERSON. *Buffer-gas loading of atoms and molecules into a magnetic trap*. Phys. Rev. A **52**, R2515 (1995).
- [Doy04] J. DOYLE, B. FRIEDRICH, R. V. KREMS und F. MASNOU-SEEUWS. *Editorial: Quo vadis, cold molecules?* Eur. Phys. J. D **31**, 149 (2004).
- [Dul06] O. DULIEU, M. RAOULT und E. TIEMANN. *Cold Molecules: a chemistry kitchen for physicists?* J. Phys. B **39**, 19 (2006).
- [Dul11] O. DULIEU, R. KREMS, M. WEIDEMULLER und S. WILLITSCH. *Physics and Chemistry of Cold Molecules*. Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 18703 (2011).
- [Dun72] J. L. DUNCAN, D. C. MCKEAN und G. K. SPEIRS. *The infra-red spectrum of $^{13}\text{CH}_3\text{F}$ and the general harmonic force field of methyl fluoride*. Mol. Phys. **24**, 553 (1972).
- [Dür04] S. DÜRR, T. VOLZ, A. MARTE und G. REMPE. *Observation of Molecules Produced from a Bose-Einstein Condensate*. Phys. Rev. Lett. **92**, 020406 (2004).
- [Ego02] D. EGOROV, T. LAHAYE, W. SCHÖLLKOPF, B. FRIEDRICH und J. M. DOYLE. *Buffer-gas cooling of atomic and molecular beams*. Phys. Rev. A **66**, 043401 (2002).
- [Eng11] B. G. U. ENGLERT, M. MIELENZ, C. SOMMER, J. BAYERL, M. MOTSCH, P. W. H. PINKSE, G. REMPE und M. ZEPPENFELD. *Storage and Adiabatic Cooling of Polar Molecules in a Microstructured Trap*. Phys. Rev. Lett. **107**, 263003 (2011).
- [Fey82] R. FEYNMAN. *Simulating physics with computers*. Int. J. Theor. Phys. **21**, 467 (1982).
- [Fri06] H. FRIEDRICH. *Theoretical Atomic Physics*. Springer Verlag (2006).
- [Gan87] S. R. GANDHI und R. B. BERNSTEIN. *Focusing and state selection of NH_3 and OCS by the electrostatic hexapole via first- and second-order Stark effects*. J. Chem. Phys. **87**, 6457 (1987).

- [Gig75] J. GIGUERE und J. OVEREND. *The i.r. rotation-vibration spectrum of CH₃F in the region of 3000cm⁻¹*. Spectrochimica Acta **32A**, 241 (1975).
- [Gil06] J. J. GILIJAMSE, S. HOEKSTRA, S. Y. T. VAN DE MEERAKKER, G. C. GROENENBOOM und G. MEIJER. *Near-Threshold Inelastic Collisions Using Molecular Beams with a Tunable Velocity*. Science **313**, 1617 (2006).
- [Gil07] J. J. GILIJAMSE, S. HOEKSTRA, S. A. MEEK, M. METSÄLÄ, S. Y. T. VAN DE MEERAKKER, G. MEIJER und G. C. GROENENBOOM. *The radiative lifetime of metastable CO ($a^3\Pi, v = 0$)*. J. Chem. Phys. **127**, 221102 (2007).
- [Gór02] K. GÓRAL, L. SANTOS und M. LEWENSTEIN. *Quantum Phases of Dipolar Bosons in Optical Lattices*. Phys. Rev. Lett. **88**, 170406 (2002).
- [Gor08] A. V. GORSHKOV, P. RABL, G. PUPILLO, A. MICHELI, P. ZOLLER, M. D. LUKIN und H. P. BÜCHLER. *Suppression of Inelastic Collisions Between Polar Molecules With a Repulsive Shield*. Phys. Rev. Lett. **101**, 7, 073201 (2008).
- [Gra81] G. GRANER und G. GUELACHVILI. *Extensive High-Resolution Study of the Crowded Rovibrational CH₃F Spectrum around 3000cm⁻¹*. J. Mol. Spec. **89**, 19 (1981).
- [Gre02] M. GREINER, O. MANDEL, T. ESSLINGER, T. W. HÄNSCH und I. BLOCH. *Quantum phase transition from a superfluid to a Mott insulator in a gas of ultracold atoms*. Nature **415**, 39 (2002).
- [Hai99] T. D. HAIN, R. M. MOISION und T. J. CURTISS. *Hexapole state-selection and orientation of asymmetric top molecules: CH₂F₂*. J. Chem. Phys. **111**, 6797 (1999).
- [Hai04] C. HAIMBERGER, J. KLEINERT, M. BHATTACHARYA und N. P. BIGELOW. *Formation and detection of ultracold ground-state polar molecules*. Phys. Rev. A **70**, 021402(R) (2004).
- [Hän75] T. W. HÄNSCH und A. L. SCHAWLOW. *Cooling of gases by laser radiation*. Opt. Comm. **13**, 68 (1975).
- [Hen06] A. HENDERSON und R. STAFFORD. *Low threshold, singly-resonant CW OPO pumped by an all-fiber pump source*. Opt. Express **14**, 767 (2006).
- [Hen12] A. B. HENSON, S. GERSTEN, Y. SHAGAM, J. NAREVICIUS und E. NAREVICIUS. *Observation of Resonances in Penning Ionization Reactions at Sub-Kelvin Temperatures in Merged Beams*. Science **338**, 6104, 234 (2012).
- [Her45] G. HERZBERG. *Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold (1945).
- [Hes86] H. F. HESS. *Evaporative cooling of magnetically trapped and compressed spin-polarized hydrogen*. Phys. Rev. B **34**, 3476 (1986).
- [Hin97] E. A. HINDS. *Testing Time Reversal Symmetry Using Molecules*. Phys. Scr. **T70**, 34 (1997).

- [Hog08a] S. D. HOGAN, A. W. WIEDERKEHR, M. ANDRIST, H. SCHMUTZ und F. MERKT. *Slow beams of atomic hydrogen by multistage Zeeman deceleration*. J. Phys. B **41**, 081005 (2008).
- [Hog08b] S. D. HOGAN, A. W. WIEDERKEHR, H. SCHMUTZ und F. MERKT. *Magnetic Trapping of Hydrogen after Multistage Zeeman Deceleration*. Phys. Rev. Lett. **101**, 143001 (2008).
- [Hog09] S. D. HOGAN, C. SEILER und F. MERKT. *Rydberg-State-Enabled Deceleration and Trapping of Cold Molecules*. Phys. Rev. Lett. **103**, 123001 (2009).
- [Hor97] P. HORAK, G. HECHENBLAIKNER, K. M. GHERI, H. STECHER und H. RITSCH. *Cavity-Induced Atom Cooling in the Strong Coupling Regime*. Phys. Rev. Lett. **79**, 4974 (1997).
- [Hud06] E. R. HUDSON, C. TICKNOR, B. C. SAWYER, C. A. TAATJES, H. J. LEWANDOWSKI, J. R. BOCHINSKI, J. L. BOHN und J. YE. *Production of cold formaldehyde molecules for study and control of chemical reaction dynamics with hydroxyl radicals*. Phys. Rev. A **73**, 063404 (2006).
- [Hud11] J. J. HUDSON, D. M. KARA, I. J. SMALLMAN, B. E. SAUER, M. R. TARBUTT und E. A. HINDS. *Improved measurement of the shape of the electron*. Nature **473**, 493 (2011).
- [Hum08] M. T. HUMMON, W. C. CAMPBELL, H.-I. LU, E. TSIKATA, Y. WANG und J. M. DOYLE. *Magnetic trapping of atomic nitrogen (^{14}N) and cotrapping of NH ($X^3\Sigma^-$)*. Phys. Rev. A **78**, 050702(R) (2008).
- [Hun91] L. R. HUNTER. *Tests of Time-Reversal Invariance in Atoms, Molecules, and the Neutron*. Science **252**, 73 (1991).
- [Hut12] N. R. HUTZLER, H.-I. LU und J. M. DOYLE. *The Buffer Gas Beam: An Intense, Cold, and Slow Source for Atoms and Molecules*. Chemical Reviews **112**, 9, 4803 (2012).
- [Ibr13] M. IBRÜGGER. *Progress in opto-electrical cooling: Implementation of Formaldehyd and of an improved microwave source*. Master-/Diplomarbeit, Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching, und Fakultät für Physik, Technische Universität München (2013).
- [Ino04] S. INOUE, J. GOLDWIN, M. L. OLSEN, C. TICKNOR, J. L. BOHN und D. S. JIN. *Observation of Heteronuclear Feshbach Resonances in a Mixture of Bosons and Fermions*. Phys. Rev. Lett. **93**, 183201 (2004).
- [Joc03] S. JOCHIM, M. BARTENSTEIN, A. ALTMAYER, G. HENDL, S. RIEDL, C. CHIN, J. HECKER DENSCHLAG und R. GRIMM. *Bose-Einstein Condensation of Molecules*. Science **302**, 2101 (2003).
- [Joh98] K. S. JOHNSON, M. DRNDIC, J. H. THYWISSEN, G. ZABOW, R. M. WESTERVELT und M. PRENTISS. *Atomic Deflection Using an Adaptive Microelectromagnet Mirror*. Phys. Rev. Lett. **81**, 1137 (1998).

- [Joh09] J. G. JOHNSON. *A Detection Scheme for the Stark Deceleration of the Methyl Fluoride and Difluoromethane Molecules*. Master-/Diplomarbeit, Merton College, University of Oxford (2009).
- [Jun04a] T. JUNGLÉN, T. RIEGER, S. A. RANGWALA, P. W. H. PINKSE und G. REMPE. *Slow ammonia molecules in an electrostatic quadrupole guide*. Eur. Phys. J. D **31**, 365 (2004).
- [Jun04b] T. JUNGLÉN, T. RIEGER, S. A. RANGWALA, P. W. H. PINKSE und G. REMPE. *Two-Dimensional Trapping of Dipolar Molecules in Time-Varying Electric Fields*. Phys. Rev. Lett. **92**, 223001 (2004).
- [Jun05] T. JUNGLÉN. *Guiding and Trapping of Cold Dipolar Molecules*. Dissertation, Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching, und Fakultät für Physik, Technische Universität München (2005).
- [Ker04] A. J. KERMAN, J. M. SAGE, S. SAINIS, T. BERGEMAN und D. DEMILLE. *Production of Ultracold, Polar RbCs* Molecules via Photoassociation*. Phys. Rev. Lett. **92**, 033004 (2004).
- [Ket02] W. KETTERLE. *Nobel Lecture: When atoms behave as waves: Bose-Einstein condensation and the atom laser*. Rev. Mod. Phys. **74**, 1131 (2002).
- [Kir12] M. KIRSTE, X. WANG, H. C. SCHEWE, G. MEIJER, K. LIU, A. VAN DER AVOIRD, L. M. C. JANSSEN, K. B. GUBBELS, G. C. GROENENBOOM und S. Y. T. VAN DE MEERAKKER. *Quantum-State Resolved Bimolecular Collisions of Velocity-Controlled OH with NO Radicals*. Science **338**, 6110, 1060 (2012).
- [Kle07] J. KLEINERT, C. HAIMBERGER, P. J. ZABAWA und N. P. BIGELOW. *Trapping of Ultracold Polar Molecules with a Thin-Wire Electrostatic Trap*. Phys. Rev. Lett. **99**, 143002 (2007).
- [Kno10] S. KNOOP, F. FERLAINO, M. BERNINGER, M. MARK, H.-C. NÄGERL, R. GRIMM, J. P. D'INCAO und B. D. ESRY. *Magnetically Controlled Exchange Process in an Ultracold Atom-Dimer Mixture*. Phys. Rev. Lett. **104**, 053201 (2010).
- [Kon60] K. KONDO und T. OKA. *Stark-Zeeman Effects on Asymmetric Top Molecules. Formaldehyde H₂CO*. Journal of the Physical Society of Japan **15**, 2, 307 (1960).
- [Kra06] S. D. KRAFT, P. STAANUM, J. LANGE, L. VOGEL, R. WESTER und M. WEIDEMÜLLER. *Formation of ultracold LiCs molecules*. J. Phys. B **39**, S993 (2006).
- [Kre05] R. V. KREMS. *Molecules near absolute zero and external field control of atomic and molecular dynamics*. Int. Rev. Phys. Chem. **24**, 99 (2005).
- [Kre08] R. V. KREMS. *Cold controlled chemistry*. Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 4079 (2008).
- [Kre09] R. V. KREMS, W. C. STWALLEY und B. FRIEDRICH (Edn.). *Cold Molecules: Theory, Experiment, Applications*. CRC Press (2009).

- [Kro27] R. D. L. KRONIG und I. I. RABI. *The Symmetrical Top in the Undulatory Mechanics*. Phys. Rev. **29**, 262 (1927).
- [Kro75] H. W. KROTO. *Molecular Rotation Spectra*. John Wiley and Sons, New York (1975).
- [Lan08] F. LANG, K. WINKLER, C. STRAUSS, R. GRIMM und J. HECKER DENSCHLAG. *Ultracold Triplet Molecules in the Rovibrational Ground State*. Phys. Rev. Lett. **101**, 133005 (2008).
- [Lar06] M. LARA, J. L. BOHN, D. POTTER, P. SOLDAN und J. M. HUTSON. *Ultracold Rb-OH Collisions and Prospects for Sympathetic Cooling*. Phys. Rev. Lett. **97**, 183201 (2006).
- [LB98] LANDOLT-BÖRNSTEIN. *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series*. Springer Verlag (1998).
- [Lea11] A. LEANHARDT, J. BOHN, H. LOH, P. MALETINSKY, E. MEYER, L. SINCLAIR, R. STUTZ und E. CORNELL. *High-resolution spectroscopy on trapped molecular ions in rotating electric fields: A new approach for measuring the electron electric dipole moment*. Journal of Molecular Spectroscopy **270**, 1, 1 (2011).
- [Lem13] M. LEMESHKO, R. V. KREMS, J. M. DOYLE und S. KAIS. *Manipulation of Molecules with Electromagnetic Fields*. arXiv:1306.0912 (2013).
- [Let93] P. D. LETT, K. HELMERSON, W. D. PHILLIPS, L. P. RATLIFF, S. L. ROLSTON und M. E. WAGSHUL. *Spectroscopy of Na₂ by photoassociation of laser-cooled Na*. Phys. Rev. Lett. **71**, 2200 (1993).
- [Lev80] D. H. LEVY. *Laser Spectroscopy of Cold Gas-Phase Molecules*. Ann. Rev. Phys. Chem. **31**, 197 (1980).
- [Lev08] B. L. LEV, A. VUKICS, E. R. HUDSON, B. C. SAWYER, P. DOMOKOS, H. RITSCH und J. YE. *Prospects for the cavity-assisted laser cooling of molecules*. Phys. Rev. A **77**, 023402 (2008).
- [Lid90] D. R. LIDE (Ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press (1990).
- [Lys11] M. LYSEBO und L. VESETH. *Diatomic molecules in optical and microwave dipole traps*. Phys. Rev. A **83**, 033407 (2011).
- [Man12] I. MANAI, R. HORCHANI, H. LIGNIER, P. PILLET, D. COMPARAT, A. FIORETTI und M. ALLEGRINI. *Rovibrational Cooling of Molecules by Optical Pumping*. Phys. Rev. Lett. **109**, 183001 (2012).
- [Max05] S. E. MAXWELL, N. BRAHMS, R. DECARVALHO, D. R. GLENN, J. S. HELTON, S. V. NGUYEN, D. PATTERSON, J. PETRICKA, D. DEMILLE und J. M. DOYLE. *High-Flux Beam Source for Cold, Slow Atoms or Molecules*. Phys. Rev. Lett. **95**, 173201 (2005).
- [Mee09] S. A. MEEK, H. CONRAD und G. MEIJER. *Trapping Molecules on a Chip*. Science **324**, 5935 (2009).

- [Met99] H. J. METCALF und P. VAN DER STRATEN. *Laser Cooling and Trapping*. Springer, New York (1999).
- [Mey09] E. R. MEYER und J. L. BOHN. *Electron electric-dipole-moment searches based on alkali-metal- or alkaline-earth-metal-bearing molecules*. Phys. Rev. A **80**, 042508 (2009).
- [Mic06] A. MICHELI, G. K. BRENNEN und P. ZOLLER. *A toolbox for lattice-spin models with polar molecules*. Nat. Phys. **2**, 341 (2006).
- [Mic07] A. MICHELI, G. PUPILLO, H. P. BÜCHLER und P. ZOLLER. *Cold polar molecules in two-dimensional traps: Tailoring interactions with external fields for novel quantum phases*. Phys. Rev. A **76**, 043604 (2007).
- [Mie10] M. MIELENZ. *Speichern von polaren Molekülen in einer mikrostrukturierten elektrischen Falle*. Master-/Diplomarbeit, Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching, und Fakultät für Physik, Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2010).
- [Mik08] J. MIKOSCH, S. TRIPPEL, C. EICHHORN, R. OTTO, U. LOURDERAJ, J. X. ZHANG, W. L. HASE, M. WEIDEMÜLLER und R. WESTER. *Imaging Nucleophilic Substitution Dynamics*. Science **319**, 183 (2008).
- [Mil93] J. D. MILLER, R. A. CLINE und D. J. HEINZEN. *Photoassociation spectrum of ultracold Rb atoms*. Phys. Rev. Lett. **71**, 2204 (1993).
- [Mor07] G. MORIGI, P. W. H. PINKSE, M. KOWALEWSKI und R. DE VIVIE-RIEDLE. *Cavity Cooling of Internal Molecular Motion*. Phys. Rev. Lett. **99**, 073001 (2007).
- [Mot07] M. MOTSCH, M. SCHENK, L. D. VAN BUUREN, M. ZEPPENFELD, P. W. H. PINKSE und G. REMPE. *Internal-state thermometry by depletion spectroscopy in a cold guided beam of formaldehyde*. Phys. Rev. A **76**, 061402(R) (2007).
- [Mot09a] M. MOTSCH. *Cold Guided Beams of Polar Molecules*. Dissertation, Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching, und Fakultät für Physik, Technische Universität München (2009).
- [Mot09b] M. MOTSCH, C. SOMMER, M. ZEPPENFELD, L. D. VAN BUUREN, G. REMPE und P. W. H. PINKSE. *Collisional effects in the formation of cold guided beams of polar molecules*. New J. Phys. **11**, 055030 (2009).
- [Mot09c] M. MOTSCH, L. D. VAN BUUREN, C. SOMMER, M. ZEPPENFELD, G. REMPE und P. W. H. PINKSE. *Cold guided beams of water isotopologs*. Phys. Rev. A **79**, 013405 (2009).
- [Mot10] M. MOTSCH, M. ZEPPENFELD, P. W. H. PINKSE und G. REMPE. *Cavity-Enhanced Rayleigh Scattering*. New J. Phys. **12**, 063022 (2010).
- [Nar08] E. NAREVICIUS, A. LIBSON, C. G. PARTHEY, I. CHAVEZ, J. NAREVICIUS, U. EVEN und M. G. RAIZEN. *Stopping supersonic oxygen with a series of pulsed electromagnetic coils: A molecular coilgun*. Phys. Rev. A **77**, 051401(R) (2008).

- [Nar09] E. NAREVICIUS, S. T. BANNERMAN und M. G. RAIZEN. *Single-photon molecular cooling*. New. J. Phys. **11**, 5, 055046 (2009).
- [New76] J. H. NEWTON und W. B. PERSON. *Dipole moment derivatives and infrared intensities. II. Polar tensors in methyl halide molecules*. J. Chem. Phys. **64**, 3036 (1976).
- [Ni08] K.-K. NI, S. OSPELKAUS, M. H. G. DE MIRANDA, A. PE'ER, B. NEYENHUIS, J. J. ZIRBEL, S. KOTOCHIGOVA, P. S. JULIENNE, D. S. JIN und J. YE. *A High Phase-Space-Density Gas of Polar Molecules*. Science **322**, 231 (2008).
- [Ni09] K.-K. NI, S. OSPELKAUS, D. J. NESBITT, J. YE und D. S. JIN. *A dipolar gas of ultracold molecules*. Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 9626 (2009).
- [Ni10] K.-K. NI, S. OSPELKAUS, D. WANG, G. QUEMENER, B. NEYENHUIS, M. H. G. DE MIRANDA, J. L. BOHN, J. YE und D. S. JIN. *Dipolar collisions of polar molecules in the quantum regime*. Nature **464**, 1324 (2010).
- [Nie00] M. A. NIELSEN und I. L. CHUANG. *Quantum Computation and Quantum Information*. Cambridge University Press (2000).
- [Nol97] W. NOLTING. *Grundkurs Theoretische Physik 5: Quantenmechanik (Teil 1)*. Friedrich Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH (1997).
- [Nu05] S. NUSSMANN, K. MURR, M. HIJLKEMA, B. WEBER, A. KUHN und G. REMPE. *Vacuum-stimulated cooling of single atoms in three dimensions*. Nat. Phys. **1**, 122 (2005).
- [Osp08] S. OSPELKAUS, A. PE'ER, K.-K. NI, J. J. ZIRBEL, B. NEYENHUIS, S. KOTOCHIGOVA, P. S. JULIENNE, J. YE und D. S. JIN. *Efficient state transfer in an ultracold dense gas of heteronuclear molecules*. Nat. Phys. **4**, 622 (2008).
- [Par11] L. P. PARAZZOLI, N. J. FITCH, P. S. ŻUCHOWSKI, J. M. HUTSON und H. J. LEWANDOWSKI. *Large Effects of Electric Fields on Atom-Molecule Collisions at Millikelvin Temperatures*. Phys. Rev. Lett. **106**, 193201 (2011).
- [Pat07] D. PATTERSON und J. M. DOYLE. *Bright, guided molecular beam with hydrodynamic enhancement*. J. Chem. Phys. **126**, 154307 (2007).
- [Pau00] H. PAULY. *Atom, Molecule, and Cluster Beams I: Basic Theory, Production and Detection of Thermal Energy Beams*. Springer, Berlin (2000).
- [Per09] A. PERRIN, D. JACQUEMART, F. K. TCHANA und N. LACOME. *Absolute line intensities measurements and calculations for the 5.7 and 3.6 μ m bands of formaldehyde*. JQSRT **110**, 9-10, 700 (2009).
- [Phi98] W. D. PHILLIPS. *Nobel Lecture: Laser cooling and trapping of neutral atoms*. Rev. Mod. Phys. **70**, 721 (1998).
- [Pos05] M. POSPELOV und A. RITZ. *Electric dipole moments as probes of new physics*. Ann. Phys. **318**, 119 (2005).

- [Pre12] A. PREHN. *Cooling of an electrically trapped gas of Fluoromethane*. Master-/Diplomarbeit, Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching, und Fakultät für Physik, Technische Universität München (2012).
- [Pri08] G. N. PRICE, S. T. BANNERMAN, K. VIERING, E. NAREVICIUS und M. G. RAIZEN. *Single-Photon Atomic Cooling*. Phys. Rev. Lett. **100**, 093004 (2008).
- [Pur50] E. M. PURCELL und N. F. RAMSEY. *On the Possibility of Electric Dipole Moments for Elementary Particles and Nuclei*. Phys. Rev. **78**, 807 (1950).
- [Rab06] P. RABL, D. DEMILLE, J. M. DOYLE, M. D. LUKIN, R. J. SCHOELKOPF und P. ZOLLER. *Hybrid Quantum Processors: Molecular Ensembles as Quantum Memory for Solid State Circuits*. Phys. Rev. Lett. **97**, 033003 (2006).
- [Ran03] S. A. RANGWALA, T. JUNGLEN, T. RIEGER, P. W. H. PINKSE und G. REMPE. *Continuous source of translationally cold dipolar molecules*. Phys. Rev. A **67**, 043406 (2003).
- [Reg02] B. C. REGAN, E. D. COMMINS, C. J. SCHMIDT und D. DEMILLE. *New Limit on the Electron Electric Dipole Moment*. Phys. Rev. Lett. **88**, 071805 (2002).
- [Rie05] T. RIEGER, T. JUNGLEN, S. A. RANGWALA, P. W. H. PINKSE und G. REMPE. *Continuous Loading of an Electrostatic Trap for Polar Molecules*. Phys. Rev. Lett. **95**, 173002 (2005).
- [Rie11] J. RIEDEL, S. HOEKSTRA, W. JÄGER, J. GILIJAMSE, S. VAN DE MEERAKKER und G. MEIJER. *Accumulation of Stark-decelerated NH molecules in a magnetic trap*. Eur. Phys. J. D S. 1–6 (2011). 10.1140/epjd/e2011-20082-7.
- [Roh12] A. ROHLFES. *A Centrifuge Decelerator for Polar Molecules*. Master-/Diplomarbeit, Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching, und Fakultät für Physik, Ludwig-Maximilians-Universität München (2012).
- [Rot09] L. ROTHMAN, I. GORDON, A. BARBE, D. BENNER, P. BERNATH, M. BIRK, V. BOUDON, L. BROWN, A. CAMPARGUE, J.-P. CHAMPION, K. CHANCE, L. COUDERT, V. DANA, V. DEVI, S. FALLY, J.-M. FLAUD, R. GAMACHE, A. GOLDMAN, D. JACQUEMART, I. KLEINER, N. LACOME, W. LAFFERTY, J.-Y. MANDIN, S. MASSIE, S. MIKHAILENKO, C. MILLER, N. MOAZZEN-AHMADI, O. NAUMENKO, A. NIKITIN, J. ORPHAL, V. PEREVALOV, A. PERRIN, A. PREDOI-CROSS, C. RINSLAND, M. ROTGER, M. ŠIMEČKOVÁ, M. SMITH, K. SUNG, S. TASHKUN, J. TENNYSON, R. TOTH, A. VANDAELE und J. V. AUWERA. *The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database*. JQSRT **11**, 533 (2009).
- [Sag05] J. M. SAGE, S. SAINIS, T. BERGEMAN und D. DEMILLE. *Optical Production of Ultracold Polar Molecules*. Phys. Rev. Lett. **94**, 203001 (2005).
- [Sal07] B. E. A. SALEH und M. C. TEICH. *Fundamentals of photonics*. John Wiley & Sons, New York (2007).
- [Sal09] T. SALZBURGER und H. RITSCH. *Collective transverse cavity cooling of a dense molecular beam*. New J. Phys. **11**, 055025 (2009).

- [San64] P. G. H. SANDARS und E. LIPWORTH. *Electric Dipole Moment of the Cesium Atom. A New Upper Limit to the Electric Dipole Moment of the Free Electron*. Phys. Rev. Lett. **13**, 718 (1964).
- [San00] L. SANTOS, G. V. SHLYAPNIKOV, P. ZOLLER und M. LEWENSTEIN. *Bose-Einstein Condensation in Trapped Dipolar Gases*. Phys. Rev. Lett. **85**, 1791 (2000).
- [Sau06] B. E. SAUER, H. T. ASHWORTH, J. J. HUDSON, M. R. TAR BUTT und E. A. HINDS. *Probing the electron EDM with cold molecules*. In C. ROOS, H. HÄFFNER und R. BLATT (Edn.), *Atomic Physics 20: XX International Conference on Atomic Physics*, Vol. 869 von *AIP Conference Proceedings* (2006).
- [Saw08] B. C. SAWYER, B. K. STUHL, D. WANG, M. YEO und J. YE. *Molecular Beam Collisions with a Magnetically Trapped Target*. Phys. Rev. Lett. **101**, 203203 (2008).
- [Saw11] B. C. SAWYER, B. K. STUHL, M. YEO, T. V. TSCHERBUL, M. T. HUMMON, Y. XIA, J. KLOS, D. PATTERSON, J. M. DOYLE und J. YE. *Cold heteromolecular dipolar collisions*. Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 19059 (2011).
- [Sch04] S. H. SCHULZ, J. BETHLEM, J. VAN VELDHoven, H. C. KĪ₂PPER und G. MEIJER. *A micro-structured switchable mirror for polar molecules*. Phys. Rev. Lett. **93**(2), 020406 (2004).
- [Sch07] M. SCHENK. *State-selective detection of electrostatically guided cold formaldehyde*. Master-/Diplomarbeit, Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching und Friedrich-Schiller-Universität Jena (2007).
- [Sch10] T. SCHNEIDER, B. ROTH, H. DUNCKER, I. ERNSTING und S. SCHILLER. *All-optical preparation of molecular ions in the rovibrational ground state*. Nat. Phys. **6**, 4, 275 (2010).
- [Sha08] E. A. SHAPIRO, A. PE'ER, J. YE und M. SHAPIRO. *Piecewise Adiabatic Population Transfer in a Molecule via a Wave Packet*. Phys. Rev. Lett. **101**, 023601 (2008).
- [Sha12] Y. SHAGAM und E. NAREVICIUS. *Density and phase-space compression of molecular gases in magneto-electrostatic traps*. Phys. Rev. A **85**, 053406 (2012).
- [Shu10] E. S. SHUMAN, J. F. BARRY und D. DEMILLE. *Laser cooling of a diatomic molecule*. Nature **467**, 7317, 820 (2010).
- [Šim06] M. ŠIMEČKOVÁ, D. JACQUEMART, L. S. ROTHMAN, R. R. GAMACHE und A. GOLD. *Einstein A-coefficients and statistical weights for molecular absorption transitions in the HITRAN database*. JQSRT **98**, 130 (2006).
- [Smi00] I. W. M. SMITH und B. R. ROWE. *Reaction Kinetics at Very Low Temperatures: Laboratory Studies and Interstellar Chemistry*. Acc. Chem. Res. **33**(5), 261 (2000).
- [Smi06] I. W. M. SMITH. *Reactions at very low temperatures: gas kinetics at a new frontier*. Angew. Chem. Int. Ed. **45**, 2842 (2006).

- [Smi08] I. W. M. SMITH (Ed.). *Low temperatures and cold molecules*. Imperial College Press (2008).
- [Som09] C. SOMMER, L. D. VAN BUUREN, M. MOTSCH, S. POHLE, J. BAYERL, P. W. H. PINKSE und G. REMPE. *Continuous guided beams of slow and internally cold polar molecules*. Faraday Discuss. **142**, 203 (2009).
- [Som10] C. SOMMER, M. MOTSCH, S. CHERVENKOV, L. D. VAN BUUREN, M. ZEPPENFELD, P. W. H. PINKSE und G. REMPE. *Velocity-selected molecular pulses produced by an electric guide*. Phys. Rev. A **82**, 1, 013410 (2010).
- [Som11] C. SOMMER. *Construction and Operation of a Cryogenic Source for Cold Polar Molecules*. Dissertation, Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching, und Fakultät für Physik, Technische Universität München (2011).
- [Sot90] M. R. SOTO und M. PAGE. *Features of the potential energy surface for reactions of hydroxyl with formaldehyde*. J. Phys. Chem. **94**, 8, 3242 (1990).
- [Sta10] P. F. STAANUM, K. HOJBJERRE, P. S. SKYT, A. K. HANSEN und M. DREWSSEN. *Rotational laser cooling of vibrationally and translationally cold molecular ions*. Nat. Phys. **6**, 4, 271 (2010).
- [Stu08] B. K. STUHL, B. C. SAWYER, D. WANG und J. YE. *A Magneto-optical Trap for Polar Molecules*. Phys. Rev. Lett. **101**, 243002 (2008).
- [Stu12] B. K. STUHL, M. T. HUMMON, M. YEO, G. QUEMENER, J. L. BOHN und J. YE. *Evaporative cooling of the dipolar hydroxyl radical*. Nature **492**, 396 (2012).
- [Stw04] W. STWALLEY. *Efficient conversion of ultracold Feshbach-resonance-related polar molecules into ultracold ground state ($X^1\Sigma^+ v = 0, J = 0$) molecules*. The European Physical Journal D **31**, 2, 221 (2004).
- [Tak98] T. TAKAYANAGI und Y. KUZOSAKI. *van der Waals resonances in cumulative reaction probabilities for the $F+H_2$, D_2 and HD reactions*. J. Chem. Phys. **109**, 8929 (1998).
- [Tar09] M. R. TARBUTT, J. J. HUDSON, B. E. SAUER und E. A. HINDS. *Prospects for measuring the electric dipole moment of the electron using electrically trapped polar molecules*. Faraday Discuss. **142**, 37 (2009).
- [Tes02] C. M. TESCH und R. DE VIVIE-RIEDLE. *Quantum Computation with Vibrationally Excited Molecules*. Phys. Rev. Lett. **89**, 157901 (2002).
- [Tho] THORLABS GMBH. *Periodically Poled Lithium Niobate (PPLN) - Tutorial*, <http://www.thorlabs.com/catalogpages/693.pdf>.
- [Tow75] C. H. TOWNES und A. L. SCHAWLOW. *Microwave Spectroscopy*. Dover Publications, New York (1975).
- [TU02] R. H. THOMAS UDEM und T. W. HÄNSCH. *Uhrenvergleich auf der Femtosekundsenskala*. Physik Journal **2**, 39 (2002).

- [vB09] L. D. VAN BUUREN, C. SOMMER, M. MOTSCH, S. PÖHLE, M. SCHENK, J. BAYERL, P. W. H. PINKSE und G. REMPE. *Electrostatic Extraction of Cold Molecules from a Cryogenic Reservoir*. Phys. Rev. Lett. **102**, 033001 (2009).
- [vdM05] S. Y. T. VAN DE MEERAKKER, P. H. M. SMEETS, N. VANHAECKE, R. T. JONGMA und G. MEIJER. *Deceleration and Electrostatic Trapping of OH Radicals*. Phys. Rev. Lett. **94**, 2, 023004 (2005).
- [vdM08] S. Y. T. VAN DE MEERAKKER, H. L. BETHLEM und G. MEIJER. *Taming molecular beams*. Nat. Phys. **4**, 595 (2008).
- [Vit08] M. VITEAU, A. CHOTIA, M. ALLEGRI, N. BOULOUPA, O. DULIEU, D. COMPARAT und P. PILLET. *Optical Pumping and Vibrational Cooling of Molecules*. Science **321**, 5886, 232 (2008).
- [Vol02] A. VOLPI und J. L. BOHN. *Magnetic-field effects in ultracold molecular collisions*. Phys. Rev. A **65**, 052712 (2002).
- [Vul00] V. VULETIĆ und S. CHU. *Laser Cooling of Atoms, Ions, or Molecules by Coherent Scattering*. Phys. Rev. Lett. **84**, 3787 (2000).
- [Vut10] A. C. VUTHA, W. C. CAMPBELL, Y. V. GUREVICH, N. R. HUTZLER, M. PARSONS, D. PATTERSON, E. PETRIK, B. SPAUN, J. M. DOYLE, G. GABRIELSE und D. DEMILLE. *Search for the electric dipole moment of the electron with thorium monoxide*. J. Phys. B **43**, 7, 074007 (2010).
- [Wal08] M. WALLQUIST, P. RABL, M. D. LUKIN und P. ZOLLER. *Theory of cavity-assisted microwave cooling of polar molecules*. New J. Phys. **10**, 063005 (2008).
- [Wal09] T. E. WALL, S. ARMITAGE, J. J. HUDSON, B. E. SAUER, J. M. DYNE, E. A. HINDS und M. R. TARBUTT. *Transport of polar molecules by an alternating-gradient guide*. Phys. Rev. A **80**, 043407 (2009).
- [Wal13] M. L. WALL, K. MAEDA und L. D. CARR. *Simulating quantum magnets with symmetric top molecules*. arXiv:1305.1236 (2013).
- [Wan04] D. WANG, J. QI, M. F. STONE, O. NIKOLAYEVA, H. WANG, B. HATTAWAY, S. D. GENSEMER, P. L. GOULD, E. E. EYLER und W. C. STWALLEY. *Photoassociative Production and Trapping of Ultracold KRb Molecules*. Phys. Rev. Lett. **93**, 243005 (2004).
- [War92] S. J. WARK und G. I. OPAT. *An electrostatic mirror for neutral polar molecules*. J. Phys. B **25**, 20, 4229 (1992).
- [Wei98] J. D. WEINSTEIN, R. DECARVALHO, T. GUILLET, B. FRIEDRICH und J. M. DOYLE. *Magnetic trapping of calcium monohydride molecules at millikelvin temperatures*. Nature **395**, 148 (1998).
- [Wil08] S. WILLITSCH, M. T. BELL, A. D. GINGELL, S. R. PROCTER und T. P. SOFTLEY. *Cold Reactive Collisions between Laser-Cooled Ions and Velocity-Selected Neutral Molecules*. Phys. Rev. Lett. **100**, 043203 (2008).

- [Win75] D. J. WINELAND und W. M. ITANO. *Laser cooling of atoms*. Phys. Rev. A **20**, 1521 (1975).
- [Wu11] X. WU. *Centrifuge Decelerator for Cold Polar Molecules Produced by Buffer-gas Cooling*. Master-/Diplomarbeit, Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching, und Fakultät für Physik, Technische Universität München (2011).
- [Xu03] K. XU, T. MUKAIYAMA, J. R. ABO-SHAEER, J. K. CHIN, D. E. MILLER und W. KETTERLE. *Formation of Quantum-Degenerate Sodium Molecules*. Phys. Rev. Lett. **91**, 210402 (2003).
- [Yan13] B. YAN, S. A. MOSES, B. GADWAY, J. P. COVEY, K. R. A. HAZZARD, A. M. REY, D. S. JIN und J. YE. *Realizing a lattice spin model with polar molecules*. arXiv:1305.5598 (2013).
- [Yel06] S. F. YELIN, K. KIRBY und R. CÔTÉ. *Schemes for robust quantum computation with polar molecules*. Phys. Rev. A **74**, 050301 (2006).
- [Zep09] M. ZEPPENFELD, M. MOTSCH, P. W. H. PINKSE und G. REMPE. *Optoelectrical cooling of polar molecules*. Phys. Rev. A **80**, 041401(R) (2009).
- [Zep12] M. ZEPPENFELD, B. G. U. ENGLERT, R. GLÖCKNER, A. PREHN, M. MIELENZ, C. SOMMER, L. D. VAN BUUREN, M. MOTSCH und G. REMPE. *Sisyphus cooling of electrically trapped polyatomic molecules*. Nature **491**, 570 (2012).
- [Zep13a] M. ZEPPENFELD. *Persönliches Gespräch*. (2013).
- [Zep13b] M. ZEPPENFELD. *Trapping and Cooling of Polyatomic Molecules*. Dissertation, Max-Planck-Institut für Quantenoptik, Garching, und Fakultät für Physik, Technische Universität München (2013).
- [Zir08] J. J. ZIRBEL, K.-K. NI, S. OSPELKAUS, T. L. NICHOLSON, M. L. OLSEN, P. S. JULIENNE, C. E. WIEMAN, J. YE und D. S. JIN. *Heteronuclear molecules in an optical dipole trap*. Phys. Rev. A **78**, 013416 (2008).

Liste der Veröffentlichungen:

Sisyphus cooling of electrically trapped polyatomic molecules

M. Zeppenfeld, B. G. U. Englert, R. Glöckner, A. Prehn, M. Mielenz, C. Sommer, L. D. van Buuren, M. Motsch und G. Rempe.

Nature **491**, 570–573 (2012).

Storage and Adiabatic Cooling of Polar Molecules in a Microstructured Trap

B. G. U. Englert, M. Mielenz, C. Sommer, J. Bayerl, M. Motsch, P. W. H. Pinkse, G. Rempe und M. Zeppenfeld.

Phys. Rev. Lett. **107**, 263003 (2011).

Danksagung:

Zum Schluss möchte ich die Gelegenheit nutzen, all denjenigen meinen Dank auszusprechen, die auf vielfältige Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle ist hier mein Doktorvater **Gerhard Rempe** zu nennen. Ohne das von ihm entgegengebrachte Vertrauen und seine Begeisterung für unsere Arbeit wäre die Implementierung der Kühlung nicht möglich gewesen. Dabei hat er stets Zeit gefunden, uns bei der Lösung der vielfältigen Probleme, die sich bei einer Doktorarbeit ergeben, zu unterstützen. Die Freiheiten, die man als sein Doktorand genießt, tragen ganz wesentlich zu der anregenden und produktiven Arbeitsatmosphäre in der Gruppe bei.

Ebenso großer Dank gebührt den vielen Mitarbeitern am Ultrastark-Experiment, die mit mir durch dick und dünn gegangen sind. Hierbei möchte ich zunächst **Martin Zeppenfeld** für die gemeinsame Zeit im Kampf gegen die Entropie danken. Ohne sein immenses Ideenreichtum und seine optimistische und visionäre Herangehensweise wäre dieses Experiment nicht möglich gewesen, vor allem, da die ursprüngliche Idee für die optoelektrische Sisyphus-Kühlung von ihm stammt. Weiterhin gilt mein Dank **Rosa Glöckner** für die vielen gemeinsamen (oftmals lustigen) Stunden im Labor, ihre ansteckende positive Art, ihr Durchhaltevermögen und dafür, dass sie meine Gedankensprünge stets stoisch ausgehalten hat. Meinen ehemaligen Doktoranden-Kollegen **Michael Motsch** und **Christian Sommer** möchte ich für die umfassende Unterstützung bei der Doktorarbeit bedanken: für die Aufbauhilfe im Labor, die Einführung in die komplizierte Gruppen-Struktur und die (bei Michael immer noch andauernde) ausführliche Beantwortung physikalischer und technischer Fragen. Christian danke ich dafür, dass er mich als mein Bürokollege immer wieder zum Lachen gebracht, aber auch ein offenes Ohr für die täglichen Probleme hatte. Für die während der Jahre entstandene tiefe Freundschaft mit Michael bin ich sehr dankbar. Auch die Molekül-Diplomanden (und teilweise nun auch Doktoranden) **Alexander Prehn**, **Manuel Mielenz** und **Martin ‚Bob‘ Ibrügger** möchte ich für ihre tolle Arbeit und den Spaß, den wir gemeinsam im Labor hatten, danken. Alex bildete aufgrund seiner Art einen wichtigen Ruhepol im Labor und hat mich mit seinen stets ins Ziel treffenden Bemerkungen immer wieder zum Lachen gebracht. Ohne Manuels lustige und anpackende Art wäre der Aufbau des „Ausheiz-Elefanten“ wohl nicht so schmerzfrei verlaufen. Bob möchte ich zunächst dafür danken, dass er mir den Spitznamen nicht übel genommen hat. Er hat Christian als Bürokollege perfekt abgelöst und mich stets zum Lachen gebracht. Sein Durchhaltevermögen und seine Leidenschaft haben mich erstaunt.

Auch den anderen Molekülen bin ich für ihre Unterstützung dankbar. **Sotir Chervenkov** und **Xing Wu** dafür, dass sie bei experimentellen Problemen und physikalischen Fragestellungen stets behilflich waren. **Pepijn Pinkse** und **Laurens van Buuren** für die Hilfe am Anfang meiner Doktorarbeit. **Thomas Gantner** danke ich dafür, dass er sich für die richtige Gruppe entschieden hat und die Moleküle mit seinem tiefgreifenden physikalischen Verständnis bereichert.

Des Weiteren danke ich allen Mitarbeitern der Abteilung Quantendynamik für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre, die Hilfsbereitschaft und den guten Zusammenhalt. Allen voran seien hier die Techniker **Franz Denk**, **Helmuth Stehbeck**, **Tobias Urban**, **Sepp**

Bayerl und **Thomas Wiesmeier** genannt, die nicht nur viel Aufbauhilfe geleistet haben, sondern auch darauf geachtet haben, dass wir uns selbst nicht vergasen, verbrennen, mit Laborgeräten erschlagen oder uns einen Stromschlag verpassen. Dafür, und für die lehrreichen Gespräche über Technik, Mechanik und Elektronik, sei ihnen vielmals gedankt. Auch ohne die gute organisatorische Unterstützung durch **Iris Schwaiger**, **Andreas Hartmann**, **Odette Gori**, sowie den kompletten Einkauf, wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Den „Super-Postdocs“ **Stephan Dürr**, **Stephan Ritter** und **Tatjana Wilk** danke ich für die (bei Stephan D. sehr ausführlichen) physikalischen Erklärungen und die vielen Ratschläge. Stephan R. und Tatjana sei nochmals explizit für den Windschatten gedankt. Den Alumni **Martin Mücke**, **Matthias Lettner** und **Dominik Bauer** danke ich für die Freundschaft, die lustige Zeit, für die Ratschläge zur Psyche der Gruppe und dafür, dass sie mich nur dann mitten in der Nacht aus dem Bett geholt haben, wenn es sich auch wirklich gelohnt hat.

Doch auch außerhalb der Gruppe habe ich viel Unterstützung gefunden. Hierbei sind **Tobias Schätz** und seine Schätzchen zu nennen, denen ich für die vielen Labor-Leihgaben und das tolle Essen danke. **Nathalie Picqué** danke ich für die informativen Gespräche zum Frequenzkamm, OPO und Spektroskopie. **Christoph Skrobol** möchte ich für die „motivierenden“ Gespräche danken und dafür, dass er mir bei der Dissertation den Vortritt gelassen hat. Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei **Enrique Solano** und **Karim Murr**, da ich ohne sie nicht die Möglichkeit gehabt hätte, in der Rempe-Gruppe zu promovieren.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner **Familie**, meinen **Freunden** und natürlich bei **Martin Enderlein** bedanken. Sie haben mich aufgebaut, wenn es gerade nicht so gut am Experiment lief, und haben dafür gesorgt, dass ich ein erfülltes Leben neben der Doktorarbeit hatte. Martin möchte ich zusätzlich für seine pragmatische, herzliche und motivierende Art danken.