

Sympathetische Kühlung von Molekülonen durch lasergekühlte Bariumionen in einer linearen Paulfalle

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Alexander Ostendorf

aus Lippstadt

November 2005

Aus dem Institut für Experimentalphysik
der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. S. Schiller, Ph.D.

Koreferenten: Prof. Dr. A. Görlitz
Prof. Dr. M. Weidemüller

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Februar 2006

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	5
1.1. Motivation und Ziele	5
1.2. Einleitung und Projektübersicht	5
2. Fangen und Kühlen geladener Teilchen	9
2.1. Räumlicher Einschluss geladener Teilchen	9
2.1.1. Ioneneinschluss mittels elektromagnetischer Felder	10
2.1.2. Der Quadrupol-Massenfilter: Radialer Einschluss	11
2.1.2.1. Die Bewegung eines Ions im RF-Wechselfeld	12
2.1.2.2. Die Pseudopotential-Näherung	16
2.1.2.3. Abweichungen vom perfekten Quadrupolpotential	19
2.1.3. Die lineare Paulfalle	21
2.1.4. Ionenbewegung in elektrischen Multipolfeldern höherer Ordnung	24
2.2. Kühlung gefangener Teilchen und Produktion ultrakalter Moleküle	27
2.2.1. Techniken zur Produktion ultrakalter Moleküle	27
2.2.2. Methoden der Kühlung in Ionenfallen	29
2.2.3. Laserkühlung von Ionen in Paulfallen	33
2.2.3.1. Doppler-Laserkühlung im Zwei-Niveau-System	34
2.2.3.2. Laserkühlung von Barium-Ionen	39
3. Aufbau des Lasersystems zur Doppler-Kühlung von Ba⁺	47
3.1. Erzeugung des 493 nm-Kühllichtes mittels SFG	48
3.1.1. Grundlagen der nichtlinearen Frequenzkonversion: SFG	48
3.1.1.1. Die Summenfrequenz-Erzeugung: SFG	50
3.1.1.2. SFG mit Gauß'schen Moden	53
3.1.1.3. Phasenanpassung in PPKTP mittels QPM	57
3.1.1.4. Resonante Summenfrequenz-Erzeugung	60
3.1.2. Experimenteller Aufbau der SFG	64
3.2. "Repumper"-Laser bei 650 nm	72
3.3. Frequenzstabilisierung der Kühllaser	73
3.3.1. Stabilisierung auf molekulares Jod	74
3.3.1.1. SHG des 1064 nm-Lasers	74
3.3.1.2. Dopplerfreie Spektroskopie an molekularem Jod	75
3.3.1.3. Experimenteller Aufbau der Nd:YAG-Stabilisierung	77

3.3.2.	Stabilisierung der Kühllaser mittels Transfer-Resonatoren	79
3.4.	Charakterisierung des Lasersystems	81
3.4.1.	Frequenzstabilität der Kühllaser	82
3.4.2.	Intensitätsstabilität der Kühllaser	85
4.	Aufbau und Charakterisierung des Fallenexperimentes	89
4.1.	Die Experimentier-Vakuumkammer	90
4.1.1.	Vakuumsystem der Experimentier-Vakuumkammer	90
4.1.2.	Aufbau der linearen Paulfalle	94
4.1.3.	Nachweis und Abbildungs-System	101
4.2.	Die Molekül-Ionenquelle	104
4.2.1.	Unterschiedliche Methoden der Ionen-Erzeugung	105
4.2.2.	Methode der Elektro-Spray-Ionisation	107
4.2.3.	Aufbau des Massenspektrometers mit ESI-Quelle	109
4.2.4.	Charakterisierung des Massenspektrometers	112
4.3.	Der Ionen-Transport zur linearen Paulfalle	116
4.3.1.	Ionen-Transport mittels RF-Oktopol	117
4.3.1.1.	Aufbau des Oktopols und Wahl der Parameter	117
4.3.1.2.	Ionen-optischer Aufbau und Ionentransfer	120
4.3.1.3.	Speichern transferierter Ionen	122
4.4.	Realisierung des differentiellen Vakuumsystems	123
5.	Molekulardynamik-Simulationen zur sympathetischen Kühlung	127
5.1.	Eigenschaften der Simulationen	127
5.2.	Ergebnisse der Simulationen mit <i>SimIon6</i>	130
6.	Experimentelle Resultate zur Laserkühlung von Barium	133
6.1.	Produktion von (reinen) Ba ⁺ - Coulomb-Kristallen	133
6.2.	Laserkühlung: Einfluss der Dunkelresonanz	135
6.3.	Charakterisierung und Optimierung der Falle	136
6.3.1.	Anregung und Nachweis der Säkularbewegung	136
6.3.2.	Optimierung der Falle	139
6.4.	Barium-Coulomb-Kristalle: Einzelne Ionen und komplexe Coulomb-Kristalle	141
6.4.1.	Produktion unterschiedlicher Cluster-Symmetrien	142
6.4.2.	Vergleich mit Simulationen: Temperaturbestimmung	144
6.4.3.	Die lineare Ionenkette	146
6.4.4.	Produktion isotoopenreiner Coulomb-Kristalle	146
7.	Experimentelle Resultate zur sympathetischen Kühlung	149
7.1.	Sympathetische Kühlung leichter Ionensorten	149
7.2.	Kühlung komplexer Molekülionen	154

8. Zusammenfassung und Ausblick	161
8.1. Zusammenfassung des experimentellen Aufbaus	161
8.2. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse	162
8.3. Gegenwärtige Untersuchungen und Ausblick	163
Literaturverzeichnis	173
A. Veröffentlichung	181

1. Einleitung und Motivation

1.1. Motivation und Ziele

Nachdem ultrakalte Atome und atomare Ionen die Entdeckung und Untersuchung zahlreicher neuer Phänomene auf dem Gebiet der Atomphysik ermöglicht haben, eröffnen sich inzwischen auch immer mehr Perspektiven für ultrakalte Moleküle. Zu diesen Perspektiven ultrakalter Moleküle gehören u.a. die Möglichkeit einer höchstauflösenden Spektroskopie, der Test fundamentaler Theorien (z.B.[1]) und Fundamentalkonstanten (z.B.[2]) und Anwendungen im Bereich der Quanteninformation (z.B.[3]). Des Weiteren bieten sich weitläufige Möglichkeiten im Bereich der Chemie sowie der Biologie (z.B.[4]). Zu den Anwendungen in diesen Feldern gehören z.B. das Studium chemischer Reaktionen in einem neuen Temperaturbereich, die Untersuchung von Reaktionsabläufen oder Ladungstransferprozessen und die Perspektive einer genaueren Bestimmung von Molekülstrukturen durch Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen.

Obwohl es bereits gelungen ist, Moleküle mit translatorischen Energien bis hinunter in den nK-Bereich zu präparieren (siehe Kapitel 2.2.1), bleiben die meisten der zur Präparation eingesetzten Techniken allerdings auf einfache Moleküle mit wenigen Atomen beschränkt. Weiterhin sind die verwendeten Kühlmethode häufig nur auf sehr spezielle Moleküle anwendbar. Eine Kühlung von Molekülonen mit einigen hundert bis hunderttausend Masseneinheiten bis hinunter in den Temperaturbereich von einigen zehn Millikelvin ist bisher nicht realisiert worden.

Ziel des hier beschriebenen Projektes ist daher der Aufbau eines Experiments zur Kühlung der Translationsenergie (komplexer) molekularer Ionen. Die eingesetzte Technik soll dabei eine möglichst generelle Methode darstellen, die auf eine große Klasse von Molekülen anwendbar ist. Die benutzte Kühlmethode muss daher unabhängig von der Struktur der Moleküle, deren magnetischen Eigenschaften sowie deren energetischen Niveaustrukturen sein. Insbesondere soll die Technik unabhängig von der Komplexität der Moleküle sein.

Im Rahmen dieser Arbeit ist daher der Aufbau eines Experimentes zur sympathetischen Ionenkühlung und die Demonstration der sympathetischen Kühlung für unterschiedliche Ionensorten durchgeführt worden. Das Experiment ist so ausgelegt, dass atomare und molekulare Ionen aus einem breiten Massenbereich bei niedrigen translatorischen Energien präpariert werden können; in der vorliegenden Arbeit wurde sich dabei vor allem auf den Massenbereich zwischen 32 amu (O_2) und ≈ 500 amu (z.B. Rhodamin, MRFA, AlexaFluor) konzentriert.

1.2. Einleitung und Projektübersicht

Für das beschriebene Experiment ist der Ansatz der sympathetischen Kühlung von Ionen in einer linearen RF-Falle gewählt worden, da sich bei dieser Methode die oben beschriebenen Anforderungen sehr gut erfüllen lassen. Eine Übersicht über die einzelnen Kompo-

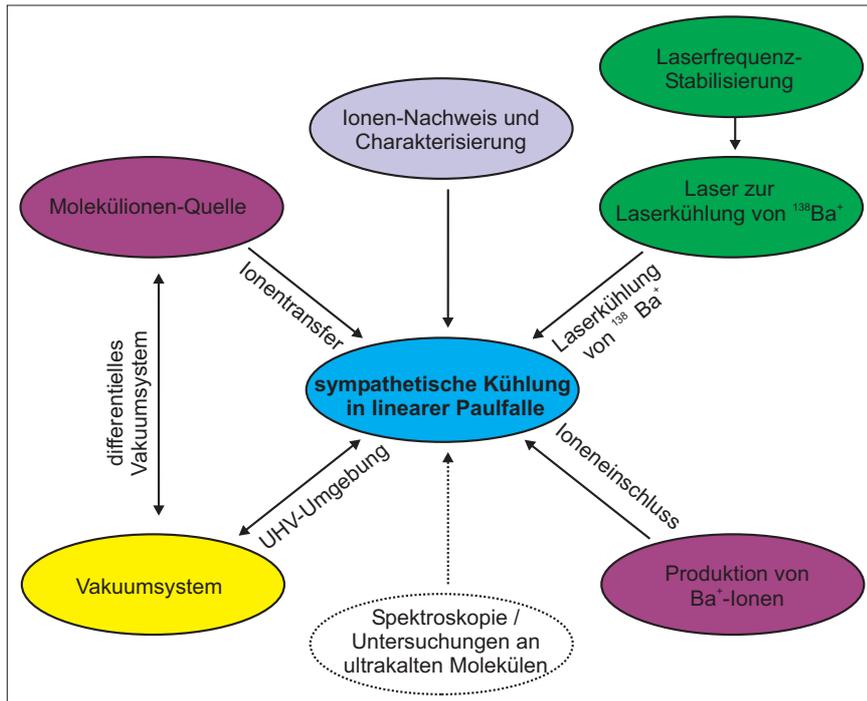


Abbildung 1.1.: Das gesamte Experiment zur sympathetischen Kühlung von Molekülionen in einer linearen Paulfalle lässt sich in mehrere Teilaspekte aufgliedern. Die schematische Übersicht zeigt die notwendigen Komponenten zur Erzeugung, Speicherung und Kühlung (komplexer) molekularer Ionen. Das zentrale Element ist dabei eine lineare Paulfalle, in der die sympathetische Kühlung der Moleküle durch direkt lasergekühlte Bariumionen stattfindet.

nten des Projektes ist in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt. Das zentrale Element des Versuchsaufbaus stellt eine RF-Ionenfalle (Paulfalle) dar, in der die Molekülionen eingeschlossen werden und die Translationsenergie mittels sympathetischer Laserkühlung verringert wird. Für den Aufbau ist das spezielle Design einer linearen Paulfalle gewählt worden, die in einer UHV-Kammer platziert ist. Für die sympathetische Kühlung werden neben den Molekülen gleichzeitig atomare, direkt lasergekühlte Ionen in der Paulfalle gespeichert. Speziell werden in diesem Experiment Bariumionen eingesetzt, da diese aufgrund der relativ großen Massenzahl (138 amu) auch schwere Moleküle effizient kühlen können. Für (ca. 50) Bariumionen in einer Paulfalle konnte gezeigt werden, dass sich diese bei niedrigen Temperaturen in kleinen so genannten Coulomb-Clustern anordnen [5]; die typische kinetische Energie innerhalb dieser kleinen Coulomb-Cluster liegt bei einigen zehn Milli-Kelvin. Ziel dieser Arbeit ist daher, große Coulomb-Cluster (wie z.B. für ^{24}Mg [6]), auch Coulomb-Kristalle genannt, herzustellen, da diese eine Präparation von Molekülionen in einem vergleichbaren Temperaturbereich versprechen.

Für die stabile Laserkühlung von Bariumionen ist neben dem Aufbau der linearen Paulfalle und einer Methode zur Präparation atomarer Bariumionen im Fallenbereich auch die Entwicklung eines (langzeit-)stabilen Lasersystems notwendig. Im Speziellen werden für die Laserkühlung von Barium zwei Kühllaser mit Wellenlängen von 493 nm bzw. 650 nm

benötigt. Die Stabilisierung der eingesetzten Laser erfolgt über eine Modulations-Transfer-Spektroskopie an molekularem Jod in einer Gaszelle sowie über eine Stabilisierung auf so genannte Transfer-Resonatoren.

Eine weitere wesentliche Komponente des experimentellen Aufbaus stellt ein kommerzielles Massenspektrometer dar, welches als Ionenquelle dient. Während leichte Moleküle, die aus einigen wenigen Atomen zusammengesetzt sind, meist gasförmig vorliegen und sich relativ leicht durch Elektronenstoß ionisieren lassen, liegen Moleküle mit komplexerer Struktur häufig in fester Form oder gelöst in einem Lösungsmittel vor. Für den Transfer dieser Moleküle in die Gasphase und deren Ionisation sind daher aufwendigere Techniken notwendig. Bei dem hier beschriebenen Experiment kommt daher eine konventionelle Elektrospray-Ionisationsquelle zum Einsatz, die an das Massenspektrometer angeschlossen ist. Als ionenoptische Verbindung zwischen dem Massenspektrometer und der linearen Paulfalle wird ein RF-Oktopol als Ionenleiter verwendet. Da der Transfer der Moleküle bei dieser Elektrospray-Methode unter Atmosphärendruck stattfindet, liegt eine weitere Herausforderung in der Realisierung eines differentiell gepumpten Vakuumsystems, um die guten Vakuumbedingungen innerhalb der Ultrahochvakuumkammer aufrecht erhalten zu können.

Ein weiterer Aspekt des Experiments stellt der Nachweis der in der Paulfalle eingeschlossenen Ionen dar. Für eine Fluoreszenzdetektion des von den Bariumionen gestreuten Kühllichtes kommt zum einen ein Photomultiplier und zum anderen eine ICCD-Kamera zum Einsatz. Letztere liefert insbesondere Information über die Anordnung der Ionen in der Falle. Weiterhin sind mehrere Möglichkeiten für einen massenselektiven Nachweis eingebaut und getestet worden.

Gliederung der Arbeit Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: In einem ersten Teil (Kapitel 2) werden zunächst einige theoretische Grundlagen zum Einschluss von Ionen mittels RF-Feldern sowie zur Kühlung der eingeschlossenen Ionen vorgestellt. In diesem Zusammenhang werden auch einige alternative Methoden zur Kühlung von Teilchen besprochen.

In den beiden anschließenden Kapiteln wird der experimentelle Aufbau vorgestellt. Dabei werden das zur Laserkühlung von Barium notwendige Lasersystem (Kapitel 3) und der Fallenaufbau (Kapitel 4) getrennt dargestellt. In Kapitel 4 werden auch die Molekülionenquelle, das Vakuumsystem und die ionenoptische Verbindung zwischen Ionenquelle und linearer Paulfalle beschrieben.

In Kapitel 5 wird ein kurzer Überblick über Simulationen gegeben, die zum einen die Machbarkeit der sympathetischen Kühlung komplexer Molekülionen bestätigen und zum anderen zu einem besseren Verständnis der Anordnung der Ionen im Fallenpotential beitragen.

Die beiden anschließenden Kapitel sind schließlich den experimentellen Resultaten gewidmet. In der Darstellung ist dabei zwischen der Laserkühlung von Bariumionen (Kapitel 6) und der sympathetischen Kühlung von Atomen und Molekülen durch die Bariumionen (Kapitel 7) unterschieden worden.

Kapitel 8 liefert eine Zusammenfassung des Experimentes und einen Überblick über die derzeitigen und zukünftigen Arbeiten sowie Möglichkeiten des Experimentes.

2. Fangen und Kühlen geladener Teilchen

Zu den wesentlichen Aspekten des Experimentes gehören zum einen der räumliche Einschluss von Ionen und zum anderen das Abkühlen dieser Teilchen. Sowohl für den räumlichen Einschluss als auch für das Kühlen von Partikeln und atomaren Teilchen sind in den letzten Jahrzehnten völlig unterschiedliche Techniken entwickelt worden. Viele dieser neuartigen Techniken führten zu solch bahnbrechenden Fortschritten auf den Gebieten der Atomphysik und Quantenoptik, dass sie später mit Nobelpreisen ausgezeichnet wurden. In diesem Zusammenhang seien die Nobelpreise für Physik an Hans G. Dehmelt und Wolfgang Paul im Jahre 1989 [7, 8]¹, der Nobelpreis für Physik an Steven Chu, Claude Cohen-Tannoudji und William D. Phillips im Jahre 1997 [10, 11, 12, 13, 14]² sowie der Nobelpreis für Physik an Eric A. Cornell, Wolfgang Ketterle und Carl. E. Wieman im Jahre 2001 [15, 16]³ erwähnt.

Im vorliegenden Kapitel werden einige theoretische Grundlagen vorgestellt, die für das Verständnis der weiteren Arbeit nützlich sind. Dabei wird insbesondere auf den räumlichen Einschluss von Ionen mit Hilfe von elektrischen RF-Wechselfeldern (Kapitel 2.1) und auf mögliche Methoden zur Kühlung von Teilchen in Fallen (Kapitel 2.2) eingegangen. Einen wesentlichen Teil bei der Vorstellung der Kühlmethode bildet die Beschreibung der Laserkühlung von Bariumionen. In dem Zusammenhang mit der Kühlung von Teilchen wird weiterhin auf die verschiedenen Möglichkeiten der Produktion ultrakalter Moleküle eingegangen.

2.1. Räumlicher Einschluss geladener Teilchen

Für den Einschluss von Teilchen können statische elektrische Felder, Magnetfelder oder elektrische Wechselfelder eingesetzt werden.

Der erste Einschluss eines Neutralatoms gelang 1985 [17, 18]. Hierbei wurde ausgenutzt, dass sich Atome mit einem magnetischen Dipolmoment - im vorliegenden Fall handelte es sich um Natrium-Atome - in einem Magnetfeld mit Quadrupolsymmetrie speichern lassen. Weitere Fallentypen für Neutralteilchen lassen sich durch das Ausnutzen von Licht realisieren (siehe z.B. [19]). Diese rein optischen Fallen basieren auf der Wechselwirkung der Atome mit (Laser-)Licht sowie dem daraus resultierenden Strahlungsdruck bzw. der dabei auftretenden Dipolkraft. Voraussetzung für eine Anwendung dieser Fallen ist allerdings häufig eine effiziente Vorkühlung der Teilchen, da mit diesen Fallen lediglich sehr flache Fallenpotentiale realisierbar sind. Häufig wird daher eine Kombination der Magnet-

¹Der Nobelpreis wurde vergeben "*for the development of the ion trap technique*"; die Hälfte des Preises ging außerdem an Norman F. Ramsey "*for the invention of the separated oscillatory fields method and its use in the hydrogen maser and other atomic clocks*"[9].

²Der Nobelpreis wurde vergeben "*for the development of methods to cool and trap atoms with laser light*".

³Der Nobelpreis wurde vergeben "*for the achievement of Bose-Einstein condensation in dilute gases of alkali atoms, and for early fundamental studies of the properties of the condensates*".

falle mit der optischen Falle vorgenommen, was auf den Aufbau einer Magneto-Optischen Falle (MOT) führt.

Im Vergleich zu den Fallen für Neutralteilchen konnte das Fangen geladener Teilchen⁴ lange zuvor realisiert werden. Für den Einschluss von Ionen lassen sich statische elektromagnetische Felder bzw. elektrische Wechselfelder mit geeigneter Feldsymmetrie ausnutzen. Bei den Ionenfallen sind daher Potentialtiefen von mehreren Elektronenvolt realisierbar, wodurch der technische Aufwand deutlich reduziert wird: Sowohl das Einfangen von Ionen selbst mit kinetischen Energien im eV-Bereich als auch die Kühlung der translatorischen Freiheitsgrade können in einer einzigen Falle realisiert werden. Einen weiten Überblick über die unterschiedlichen Typen von Ionenfallen sowie der Physik von Teilchen in diesen Fallen findet man u.a. in [20].

Wie in Kapitel 2.1.1 gezeigt wird, lassen sich geladene Teilchen aufgrund der Regel von Earnshaw nicht durch ein rein elektrostatisches Feld einschließen. Ein Ausweg stellt die Überlagerung des elektrostatischen Feldes mit einem Magnetfeld dar, was auf das Prinzip und die Konstruktion der so genannten “Penningfalle” führt. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Überlagerung des elektrostatischen Feldes mit einem elektrischen Wechselfeld. Dieser Ansatz bildet die Grundlage der “Paulfalle”, die im Folgenden eingehender betrachtet wird. In Kapitel 2.1.2 wird dabei auf die spezielle Realisierung einer *linearen* Paulfalle eingegangen. Da es sich bei der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten linearen Paulfalle im Wesentlichen um eine Aneinanderreihung von mehreren Quadrupol-Massenfilter-Segmenten handelt (vgl. Kapitel 4.1.2) werden zunächst die Grundzüge der Theorie eines solchen Quadrupol-Massenfilters erläutert (Kapitel 2.1.2). Weitergehende ausführlichere Beschreibungen sind z.B. in [20, 21] zu finden.

Die in Kapitel 2.1.2 beschriebene Bewegung von Ionen in der speziellen Geometrie des RF-Quadrupolfeldes lässt sich auf die Bewegung in RF-Feldern höherer Ordnung erweitern. Im Gegensatz zu der theoretischen Beschreibung der Ionenbewegung im Quadrupolfeld können für Felder mit höherer Ordnung keine analytischen Lösungen der Bewegungsgleichung mit den damit verbundenen Stabilitätsbedingungen gefunden werden. In Kapitel 2.1.4 wird die Bewegung eines Ions in solchen Potentialfeldern höherer Ordnung näher betrachtet. Es stellt sich heraus, dass sich auch für solche Feldsymmetrien Aussagen über die Stabilität der Trajektorien mit Hilfe geeigneter Parameter machen lassen. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Bewegung in solchen Feldern höherer Ordnung, speziell in Feldern mit Oktopol-Symmetrie, für einen Ionentransport ausgenutzt.

2.1.1. Ioneneinschluss mittels elektromagnetischer Felder

Allgemein bedeutet der Einschluss von Teilchen die Bindung an eine Achse bzw. einen Punkt im Raum. Hierfür ist eine auf die Fallenachse bzw. das Fallenzentrum gerichtete rücktreibende Kraft auf ein (geladenes) Teilchen notwendig, also:

$$\vec{F} \sim -|\vec{r}|^{(2n-1)}$$

Konzentriert man sich zunächst auf den Spezialfall $n = 1$, also den Fall einer direkt

⁴Im Folgenden wird anstatt von geladenen Teilchen der Einfachheit halber von Ionen gesprochen. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die vorgestellten Techniken zum Einschluss für alle geladenen Teilchen einsetzbar sind.

dem Abstand proportionalen Kraft, so ergibt sich das zugehörige Potential zu

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Phi_0(t) \cdot [\gamma_x x^2 + \gamma_y y^2 + \gamma_z z^2].$$

Vernachlässigt man Raumladungen innerhalb des Fallenbereichs, so erhält man aus den Maxwell-Gleichungen (mit $\Delta\Phi = 0$) eine Randbedingung für die Form des Potentials: $\gamma_x + \gamma_y + \gamma_z = 0$. Außer der trivialen (und ausgeschlossenen) Möglichkeit $\gamma_x = \gamma_y = \gamma_z = 0$ gibt es zwei weitere einfache Möglichkeiten, diese Gleichung zu erfüllen.

- $\gamma_x = -\gamma_y, \gamma_z = 0$: Diese Konfiguration beschreibt das zweidimensionale Feld des Quadrupol-Massenfilters, in der die Ionen entlang der z-Richtung frei beweglich sind. Näherungsweise ist hierdurch auch das dreidimensionale Potential der linearen Paulfalle beschrieben.⁵
- $\gamma_x = \gamma_y, \gamma_z = -2\gamma_x = -2\gamma_y$: Diese Konfiguration führt auf die Konfiguration der dreidimensionalen Ionenfalle.

Wie der Ausdruck des Potentials $\Phi(\vec{r}, t)$ weiterhin erkennen lässt, ist die Forderung nach einem in alle drei Raumrichtungen einschließendem Potential (also $\gamma_x, \gamma_y, \gamma_z > 0$) aufgrund der Randbedingung an die γ_i mit rein elektrostatischen Feldern nicht realisierbar. Diese Aussage ist auf beliebige Feldsymmetrien erweiterbar und spiegelt die Aussage von *Earnshaw's Theorem* [22] wider. Zwei prinzipielle Möglichkeiten bleiben, um dennoch den Ioneneinschluss in allen drei Raumrichtungen zu bewerkstelligen:

1. Die Zuhilfenahme eines statischen magnetischen Feldes führt zum Aufbau einer Penning-Falle [20] oder
2. die Möglichkeit zusätzlich zu dem statischen elektrischen Feld ein hochfrequentes Wechselfeld anzulegen. Dieses führt in dem oben beschriebenen zweidimensionalen Feld mit $\gamma_x = -\gamma_y, \gamma_z = 0$ auf den Radiofrequenz-Quadrupol-Massenfilter und für den Fall des dreidimensionalen Ioneneinschlusses zur (klassischen) Paulfalle [23, 24, 25] bzw. allgemeiner zur Radiofrequenzfalle.⁶

2.1.2. Der Quadrupol-Massenfilter: Radialer Einschluss

Beim Quadrupol-Massenfilter wird der Einschluss geladener Teilchen in radialer Richtung bewerkstelligt, indem RF-Wechselspannungen an vier Elektroden angelegt werden. Die Elektroden sind dabei entsprechend den Äquipotentialflächen eines Quadrupols angeordnet, wie in Abbildung 2.1 dargestellt. Die Elektroden besitzen dabei idealerweise hyperbolisch geformte Oberflächen (vgl. Kapitel 2.1.2.3), wobei der Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden Elektroden $2r_0$ beträgt. Wie anhand der prinzipiellen Darstellung des Quadrupol-Massenfilters weiter deutlich wird, liegen gegenüberliegende Elektroden auf gleichem Potential. Dabei wird an das erste sich gegenüberliegende Elektrodenpaar das

⁵ Für die lineare Paulfalle gilt, dass durch das longitudinale Potential in z-Richtung auch das radiale Potential modifiziert wird; Näheres dazu in Kapitel 2.1.3

⁶ Dieser Fallentyp erhält seinen Namen, da die zum Einschluss von atomaren und molekularen Teilchen notwendigen Frequenzen typischerweise im Bereich der Radiofrequenzen (RF-Frequenzen) liegen.

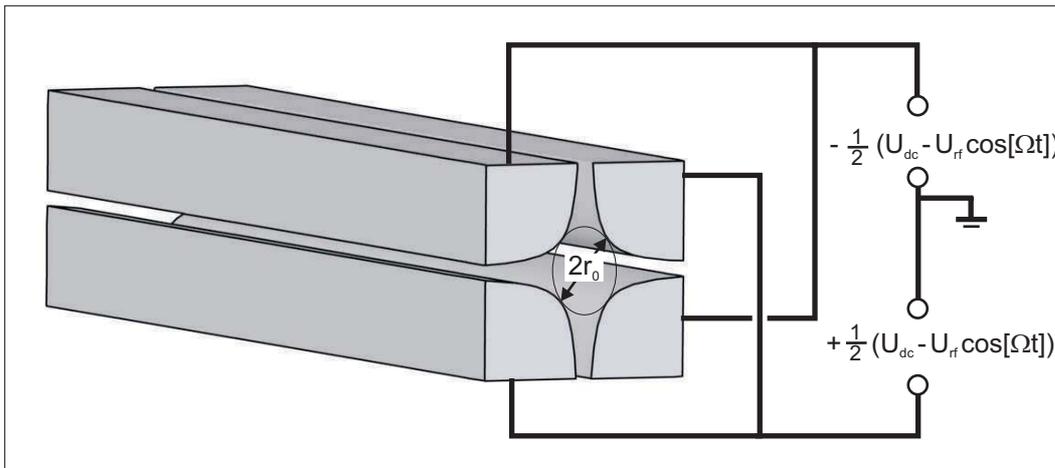


Abbildung 2.1.: Darstellung des prinzipiellen Aufbaus eines Quadrupol-Massenfilters mit der Verschaltung der Elektroden.

Potential $\frac{1}{2}(U_{dc} - U_{rf} \cos(\Omega t))$ angelegt; an das andere Elektrodenpaar wird dieses Potential mit umgekehrtem Vorzeichen, also $-\frac{1}{2}(U_{dc} - U_{RF} \cos(\Omega t))$ angelegt. Der Spannung $U_{quad} = (U_{dc} - U_{RF} \cos(\Omega t))$ entspricht daher die Potentialdifferenz zwischen zwei direkt benachbarten Elektroden.⁷

Die Bewegung eines (einzelnen) Ions in dem resultierenden Quadrupolfeld wird mit Hilfe von Mathieu'schen Differentialgleichungen beschreiben. Von besonderem Interesse dabei ist die Stabilität der sich aus den Differentialgleichungen ergebenden Trajektorien. Im Rahmen dieser Diskussion wird in Kapitel 2.1.2.1 auch die Massenfiltercharakteristik eines Quadrupol-Massenfilters deutlich.

Interessiert man sich nicht für die Massenfiltereigenschaften der Quadrupolanordnung, so ist es meist ausreichend, die Ionen in einem zeitlich konstanten harmonischen Potential - dem so genannten Pseudopotential - zu betrachten. Diese Näherung wird in Kapitel 2.1.2.2 vorgestellt, bevor zum Abschluss in Kapitel 2.1.2.3 auf einen technischen Aspekt eingegangen wird: die praktische Herstellung der Elektroden.

2.1.2.1. Die Bewegung eines Ions im RF-Wechselfeld

Wie in Kapitel 2.1.1 vorgestellt, ergibt sich das Feld eines Massenfilters für die Wahl $\gamma_x = -\gamma_y$ und $\gamma_z = 0$:

$$\Phi(x, y, t) = \Phi_0(t) \cdot \frac{[x^2 - y^2]}{2r_0^2}.$$

⁷ Anmerkung zur Angabe der Spannungen: In der Literatur sind unterschiedliche Konventionen zur Angabe der angelegten Spannungen und der Definition der Elektrodenpotentiale zu finden. Teilweise wird z.B. zur Angabe der RF-Spannung U_{RF} nicht wie hier die Spannung zwischen zwei benachbarten Elektroden verwendet, sondern die an eine Elektrode angelegte Spannung bezüglich Massepotential (z.B. [26]). Dabei ist zu beachten, dass sich zwar prinzipiell für die nachfolgenden Betrachtungen keine Änderung ergibt, dies jedoch in den Ausdrücken der charakteristischen Fallenparameter berücksichtigt werden muss.

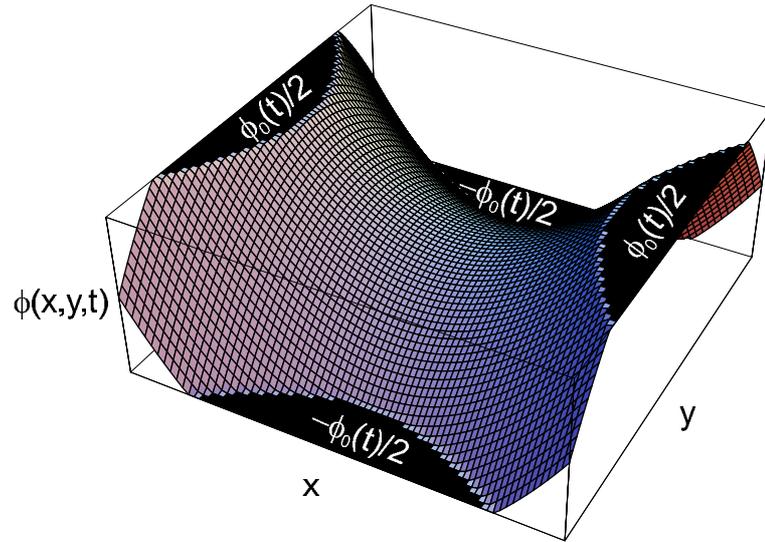


Abbildung 2.2.: Darstellung des 2-dimensionalen Quadrupol-Sattelpotentials.

Der charakteristische Verlauf eines solchen Quadrupol-Sattelpotentials ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

In dieser Darstellung entspricht $\Phi_0(t)$ der Spannung, welche zwischen zwei benachbarten Elektroden angelegt wird; also ist $\Phi_0(t) = U_{quad} = (U_{dc} - U_{rf} \cdot \cos(\Omega t))$.

Für die Bewegungsgleichung eines Ions der Ladung $Q = Ze$ (e : Elementarladung) und der Masse m erhält man für die Bewegung in x- bzw. y-Richtung:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \left(\frac{QU_{rf}}{r_0^2} \cos(\Omega t) - \frac{QU_{dc}}{r_0^2} \right) x = 0 \text{ bzw.}$$

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} - \left(\frac{QU_{rf}}{r_0^2} \cos(\Omega t) - \frac{QU_{dc}}{r_0^2} \right) y = 0.$$

Die Linearität der auf das Ion wirkenden Kraft hat dabei zu Folge, dass die Bewegungsgleichungen in x- und y-Richtung vollständig entkoppelt sind.

Mathieu-Gleichungen als Lösung der Bewegungsgleichung

Für die weitere Beschreibung der Ionenbewegung sowie die Diskussion der Stabilität ist es zweckmäßig, die dimensionslosen Parameter a und q einzuführen:

$$a_u = a_x = -a_y = \frac{4QU_{dc}}{mr_0^2\Omega^2} = a^{QMF},$$

$$q_u = q_x = -q_y = \frac{2QU_{rf}}{mr_0^2\Omega^2} = q^{QMF}.$$

Substituiert man weiterhin $\Omega t = 2\tau$, so lassen sich die Bewegungsgleichung eines Ions im Quadrupolfeld vereinfacht aufschreiben:

$$\frac{d^2u}{d\tau^2} + (a_u - 2q_u \cos(2\tau))u = 0 \text{ mit } u = x \text{ bzw. } y$$

Diese Darstellung der Bewegungsgleichungen entspricht der einer Mathieu'schen Differentialgleichung, deren Lösungen sich in Form einer Reihe

$$u(\tau) = \alpha' e^{\mu\tau} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} e^{i2n\tau} + \alpha'' e^{-\mu\tau} \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} e^{-i2n\tau}$$

angeben lassen.

Bei α' und α'' handelt es sich dabei um Integrationskonstanten, die von den Anfangsbedingungen abhängen. Die Art der Bewegung wird dagegen durch die Koeffizienten C_{2n} sowie den komplexen Parameter μ bestimmt. Diese Parameter sind von den Anfangsbedingungen unabhängig und nur durch die oben eingeführten Parameter a und q festgelegt. Die Art der Bewegung hängt daher lediglich vom Masse-zu-Ladungs-Verhältnis des Ions sowie den gewählten Fallenparametern ab.

Stabilität der Bewegung

Eine Bedingung für die Stabilität der Bewegung lässt sich durch genauere Betrachtung des Verhaltens von $u(\tau)$ mit steigenden τ ableiten. Je nach Eigenschaft des Parameters μ ergeben sich für $u(\tau)$ entweder stabile oder instabile Trajektorien:

- μ besitzt einen reellen Anteil: Entweder der Faktor $e^{\mu\tau}$ oder $e^{-\mu\tau}$ führt zur *Instabilität* der Teilchenbahn (ausgenommen für den trivialen Fall $\mu = 0$).
- $\mu = i\beta$ ist rein imaginär, wobei β nicht-ganzzahlig: Es ergeben sich periodische *stabile* Trajektorien.
- $\mu = i\beta$ ist rein imaginär, wobei β ganzzahlig: Es ergeben sich periodische allerdings *instabile* Trajektorien. Die Lösungen zu diesen ganzzahligen μ werden auch Mathieu-Funktionen integraler Ordnung genannt [21]. Die zu diesen Lösungen gehörenden Parameter a und q stellen die Grenzen stabiler Bereiche im a - q -Stabilitätsdiagramm (s. unten) dar.

Eine anschauliche Darstellung, für welche Kombinationen von (a, q) -Parametern stabile Lösungen möglich sind, bietet eine 2-dimensionale Auftragung der stabilen Bereiche in einem a - q -Stabilitätsdiagramm. Ein solches Diagramm ist für die unteren Stabilitätsbereiche in Abbildung 2.3 gezeigt, wobei die stabilen Bereiche grau schattiert sind. Es wird deutlich, dass in der $a - q$ -Ebene mehrere zusammenhängende stabile Bereiche auftreten. Meist ist für den Aufbau von Massenfiltern und Ionenfallen allerdings ⁸ nur der unterste Stabilitätsbereich von praktischer Relevanz; die nachfolgende Diskussion wird daher auf diesen Bereich beschränkt.

⁸Das Arbeiten in höher gelegenen Stabilitätsbereichen erfordert größere a und q -Parameter, und damit meist höhere Spannungen. Daher sind diese Bereiche technisch schwieriger zu erreichen und damit für Anwendungen weniger interessant. Dennoch gibt es auch Versuche zur Nutzung der höheren Stabilitätsbereiche [27].

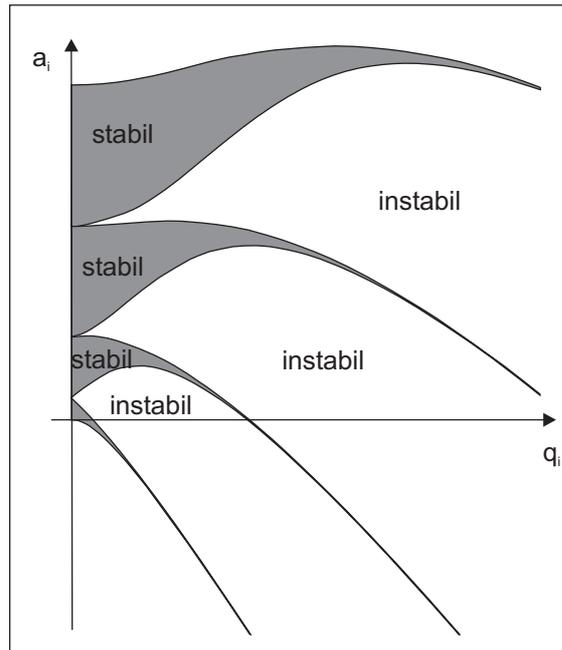


Abbildung 2.3.: Darstellung der stabilen Kombinationen von (a, q) -Parametern in einem Stabilitätsdiagramm. Stabile Bereiche sind grau gekennzeichnet.

Damit ein Teilchen im Quadrupol eine stabile Bahnkurve beschreibt, muss die Bewegungsgleichung sowohl in x- als auch in y-Richtung stabil sein. Daher sind, wie in Abbildung 2.4 dargestellt, stabile Trajektorien eines Teilchens nur in dem Bereich des $a - q$ -Stabilitätsdiagramms möglich, für den sich der stabile Bereich für (a_x, q_x) und für (a_y, q_y) überlagern. Für alle anderen Bereiche ist die Bewegung entweder in x-Richtung, in y-Richtung oder sogar in beiden Richtungen instabil.

Massenfilterbetrieb des Quadrupols

Eine genauere Betrachtung des untersten Stabilitätsbereiches erklärt die Massenfiltercharakteristik eines RF-Quadrupols. Hierfür ist der erste (unterste) Stabilitätsbereich in Abbildung 2.5 detaillierter dargestellt. Wie zu erkennen, sind für $a = 0$ alle q -Parameter mit $0 < q < q_{max} = 0.908$ stabil. Mit der Definition des q -Parameters wird ersichtlich, dass der Massenfilter in dieser Betriebsart - ohne angelegte Gleichspannung U_{dc} , fester Radiofrequenz und konstanter RF-Spannung - als Massen-Hochpassfilter arbeitet: Alle Massen größer einer Masse m_{min} (entsprechend q_{max}) sind instabil.

Nach einem Vorschlag von Paul et. al. [24] lässt sich nun die Spitze des ersten Stabilitätsbereiches gezielt ausnutzen, um eine Massenauflösung zu erreichen. Für feste Fallparameter $(r_0, \Omega, U_{dc}, U_{rf})$ gilt, dass $\frac{a}{q} = \frac{2U_{dc}}{U_{rf}}$. Alle Ionen mit festem $\frac{Z}{m}$ haben damit einen festen Platz im $a - q$ -Stabilitätsdiagramm: sie liegen entlang der so genannten Arbeitsgeraden mit der Steigung $\frac{2U_{dc}}{U_{rf}}$. Schneidet die Arbeitsgerade den Stabilitätsbereich, so sind alle Ionen auf der Arbeitsgeraden, die gleichzeitig auch innerhalb des Stabilitätsbereiches liegen, stabil und können den Massenfilter passieren. Die Auflösung des Filters wird damit maßgeblich durch die Steigung der Arbeitsgeraden bestimmt, also von dem Verhältnis der RF-Spannung U_{rf} und der Gleichspannung U_{dc} .

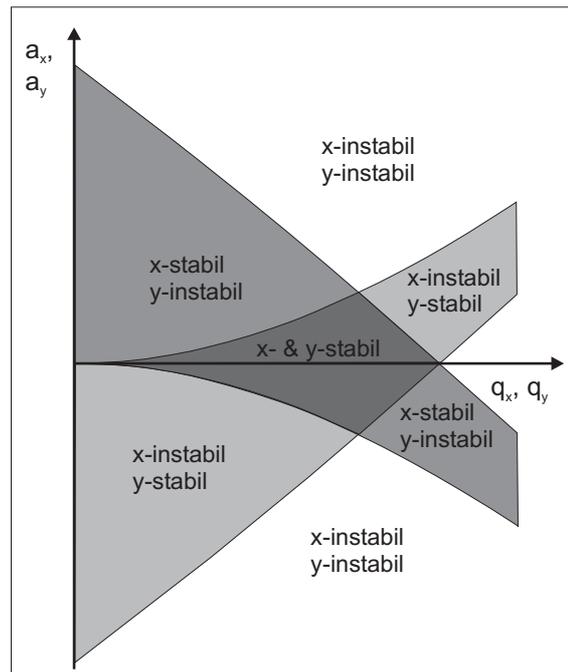


Abbildung 2.4.: Stabile Trajektorien der Bewegung in x - bzw. in y - Richtung. Nur für den Schnittbereich der stabilen Bereiche, treten stabile Trajektorien auf. Ansonsten sind die Bewegungen entweder in x -Richtung, in y -Richtung oder in beiden Richtungen instabil.

Durch Verändern der Fallenparameter kann der transmittierte Massenbereich gezielt ausgewählt werden und es besteht die Möglichkeit, einen “Massenscan” durchzuführen. Da r_0 mit dem Aufbau des Quadrupols festliegt und aus technischen Gründen auch Ω konstant gehalten wird⁹, variiert man U_{rf} und gleichzeitig U_{dc} . Das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis, welches im Zentrum des Transmissionsspektrums liegt, lässt sich über U_{rf} festlegen. Über die Einstellung von U_{dc} wird gleichzeitig die Steigung der Geraden so verändert, dass die Auflösung während des Massenscans konstant bleibt. Weitergehende Informationen zum Massenscan-Betrieb des Quadrupols findet man z.B. in “*Quadrupol Mass Spectrometry*” [21] und zur Anwendung in Ionenfallen in “*Practical Aspects of Ion trap Mass Spectrometry*” [28] oder in “*Quadrupol Storage Mass Spectrometry*” [26]

2.1.2.2. Die Pseudopotential-Näherung

Zum Verständnis der Ionenflugbahnen und der dabei auftretenden charakteristischen Frequenzen ist es sinnvoll, die allgemeine Lösung der Bewegungsgleichung umzuschreiben. Nach Schwebel et. al. [29, 26] gilt für die Lösung in x - bzw. y -Richtung¹⁰, dass

⁹ Um die notwendigen hohen RF-Spannungen an den Elektroden technisch realisieren zu können, wird die Spannung häufig mit Hilfe eines resonanten Transformators überhöht. Die Resonanz des Schwingkreises legt also die Frequenz fest mit der der Quadrupol betrieben wird (siehe auch Kapitel 4.1.2).

¹⁰ Anmerkung: Wie bereits zuvor steht u für die x - oder y -Komponente.

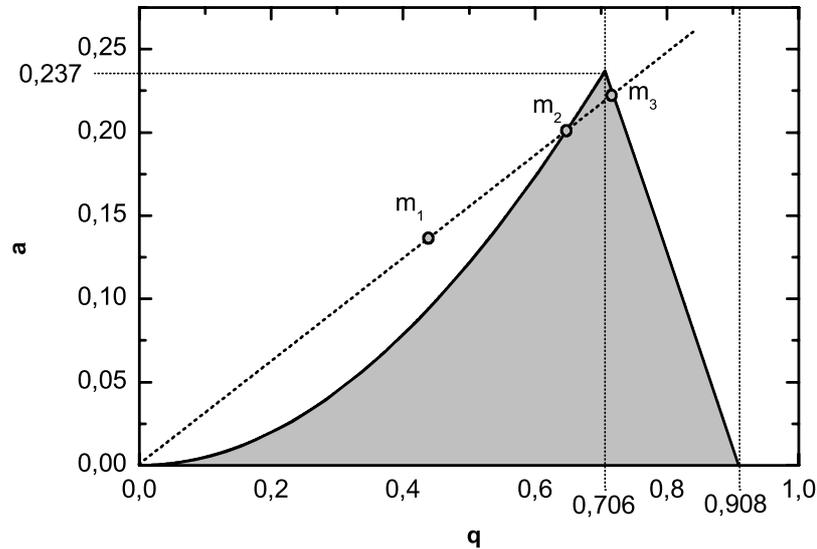


Abbildung 2.5.: Detaillierte Darstellung des untersten Stabilitätsbereichs. Weiterhin eingezeichnet ist die so genannte Arbeitsgerade, die zur Veranschaulichung der Massenfiltercharakteristik eines Quadrupols dient: für fest gewählte Fallenparameter entsprechen Ionen mit gleichem Masse-zu-Ladungsverhältnis einem Punkt auf der Arbeitsgeraden. Exemplarisch sind drei Massen $m_1 > m_2 > m_3$ eingezeichnet (bei einfach geladenen Teilchen, $Z=1$). Nähere Erläuterung siehe Text.

$$u(\xi) = A_u \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n,u} \cos(2n + \beta_u) \xi + B_u \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n,u} \sin(2n + \beta_u) \xi$$

Da lediglich die Koeffizienten A_u und B_u von den Startbedingungen des Ions abhängen, wird sofort erkennbar, dass für einen Punkt (a, q) im Stabilitätsdiagramm das Frequenzspektrum der Ionenbewegung festgelegt ist durch:

$$\omega_{n,u} = |2n + \beta_u| \frac{\Omega}{2} \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

Eine anschaulichere Betrachtung der Bewegung erhält man, wenn man sich auf den Bereich beschränkt, in dem $\beta_u \ll 1$ ist. Dies ist gegeben, falls die Fallenparameter so gewählt werden, dass $|a_u| \ll |q_u| \ll 1$ gilt.

Säkular- und Mikrobewegung in adiabatischer Näherung

Die oben beschriebene Näherung wird auch als adiabatische Näherung bezeichnet und ist von besonderem Interesse, da in Experimenten mit Ionenfallen dieser Parameterbereich

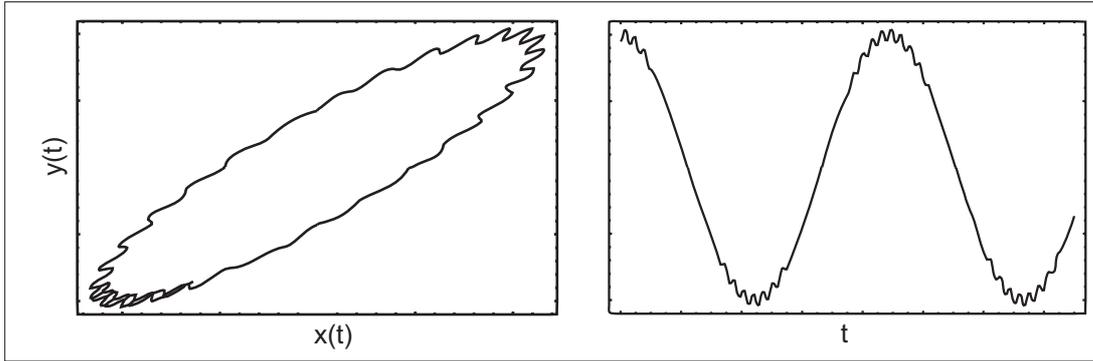


Abbildung 2.6.: Bewegung geladener Teilchen im RF-Wechselfeld mit Quadrupolsymmetrie. Gezeigt ist die (exakte) Lösung der Bewegungsgleichung für einen Parameter $q=0,01$. **Links:** Bewegung in x - y -Richtung. **Rechts:** Zeitabhängigkeit der Bewegung in x -Richtung. In beiden Darstellungen ist die Trennung zwischen Säkular- und Mikrobewegung deutlich zu erkennen.

häufig ausgenutzt wird.

Der Ausdruck für β_u [28] vereinfacht sich unter den genannten Annahmen zu

$$\beta_u^2 = a_u + \frac{q_u^2}{2}.$$

Für genügend kleine a - und q -Parameter genügt es außerdem, die Summen in der Lösung zur Bewegungsgleichung nach den ersten beiden Termen ($n = 0$ und $n = 1$) abzubauen und die Ausdrücke für die Koeffizienten $C_{2,u}$ und $C_{-2,u}$ (siehe z.B. [28]) durch $C_{2,u} = C_{-2,u} = -(q_u \cdot C_{0,u})/4$ anzunähern. Die allgemeine Lösung der Mathieu'schen Differentialgleichung vereinfacht sich zu

$$u(t) = u_{max} \left(1 + \frac{q_u}{2} \cos(\Omega t) \right) \cos(\omega_{sec,u} t).$$

Hierbei stellt die Bewegung mit der charakteristischen Frequenz $\omega_{sec,u} = \omega_{0,u} = \beta_u \frac{\Omega}{2}$ eine langsame Bewegung, die so genannte Säkularbewegung dar. Dieser Bewegung ist eine schnelle Bewegung mit der Periodizität der Radiofrequenz überlagert, die auch als Mikrobewegung bezeichnet wird. Die Amplitude dieser Mikrobewegung \hat{u}_{micro} ist festgelegt durch den Fallenparameter q_u und die (momentane) Auslenkung des Teilchens vom Fallenzentrum. Letztere ist durch die Säkularbewegung $u_{sec}(t)$ bestimmt, so dass:¹¹

$$\hat{u}_{micro} = \frac{1}{2} q_u \cdot u_{sec}(t)$$

In Abbildung 2.6 ist die Bewegung eines Ions im Quadrupolfeld mit den Parametern $q = 0,01$ und $a = 0$ dargestellt. Deutlich wird die Auftrennung der Bewegung in Säkular-

¹¹ Zu dem gleichen Resultat gelangt man, wenn eine harmonische Säkularbewegung $\tilde{u}(t)$ mit einer kleinen überlagerten Mikrobewegung $\delta u(t)$ angesetzt wird, so dass $u(t) = \tilde{u}(t) + \delta u(t)$. Einsetzen dieses Ansatzes in die Bewegungsgleichung und anschließende Mittelung über eine RF-Periodendauer liefert für $\tilde{u}(t)$ die Bewegungsgleichung eines harmonischen Oszillators mit entsprechender Säkularfrequenz.

und Mikrobewegung.

Bewegung im Pseudopotential

Die Periodizität der Säkularbewegung legt nahe, diese in einem effektiven harmonischen Potential der Form

$$\Phi_{Pseudo,u} = \frac{1}{2} \frac{m \omega_u^2}{Q} u^2$$

zu beschreiben. Für den Potentialverlauf in der x-y-Ebene erhält man damit:

$$\Phi_{Pseudo}(x, y) = \frac{1}{2} \frac{m \omega_x^2}{Q} x^2 + \frac{1}{2} \frac{m \omega_y^2}{Q} y^2$$

Die Säkularfrequenzen $\omega_{sec,x}$ und $\omega_{sec,y}$ sind bestimmt durch:

$$\omega_{sec,x} = \frac{\Omega}{2} \beta_x = \frac{\Omega}{2} \sqrt{\frac{(q^{QMF})_u^2}{2} + a_x^{QMF}} \quad \text{bzw.} \quad \omega_{sec,y} = \frac{\Omega}{2} \beta_y = \frac{\Omega}{2} \sqrt{\frac{(q^{QMF})_u^2}{2} - a_x^{QMF}}$$

Man erkennt, dass die für die Bewegung im Pseudopotential charakteristische Frequenz in zwei Frequenzen aufspaltet, sobald neben der RF-Spannung U_{rf} auch eine Gleichspannung U_{dc} angelegt wird. Eine Entartung der charakteristischen Frequenzen ist nur bei verschwindendem Gleichspannungsanteil gegeben und es gilt dann für die Säkularfrequenzen und das Pseudopotential:

$$\omega_{sec,x} = \omega_{sec,y} = \omega_{sec,0} = \frac{\Omega q^{QMF}}{\sqrt{8}} = \frac{Q U_{rf}}{\sqrt{2} m r_0^2 \Omega} \quad \text{und}$$

$$\Phi_{Pseudo}^{U_{dc}=0}(x, y) = \frac{1}{2} \frac{m \omega_{sec,0}^2}{Q} (x^2 + y^2) = \hat{\Phi}_{Pseudo} \frac{x^2 + y^2}{r_0^2} \quad \text{mit} \quad \hat{\Phi}_{Pseudo} = \frac{1}{4} \frac{Q}{m} \frac{U_{rf}^2}{r_0^2 \Omega^2}$$

In dem Ausdruck stellt $\hat{\Phi}_{Pseudo}$ den Wert des Pseudopotential im Abstand der Elektroden r_0 dar und wird daher häufig auch als Pseudopotentialtiefe bezeichnet.

Zum Abschluss soll nun der Vollständigkeit halber noch das Pseudopotential unter Berücksichtigung eines überlagerten Gleichspannungsfeldes angegeben werden:

$$\Phi_{Pseudo}(x, y) = \hat{\Phi}_{Pseudo} \frac{x^2 + y^2}{r_0^2} + \frac{1}{2} U_{dc} \frac{x^2 - y^2}{r_0^2}.$$

2.1.2.3. Abweichungen vom perfekten Quadrupolpotential

In der Praxis werden immer Abweichungen vom perfekten Quadrupolpotential, bedingt u.a. durch Fertigungstoleranzen, auftreten. Außerdem kommen aus herstellungstechnischen Gründen häufig runde Elektrodenstäbe anstelle hyperbolisch geformter Elektroden zum Einsatz (s. unten).

Allgemein lässt sich das resultierende Feld dann als eine Entwicklung nach 2N-Polen

schreiben (z.B. [30]):

$$\Phi = \sum_N \tilde{\Phi}_N \left(\frac{r}{r_0} \right)^N \cos N(\varphi - \varphi_N) (U_{dc} - U_{rf} \cos(\Omega t))$$

Die Pole höherer Ordnung können einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Ionenbewegung und damit auf die Stabilität der Bewegung haben.¹² Direkte Folgen der Feldverzerrungen sind zum einen, dass die Bewegungen in x- und y-Richtung nicht mehr entkoppelt sind und dass zum anderen die geometrischen Terme höherer Ordnung zum Auftreten nichtlinearer Resonanzen führen [31] (s. unten). Für gekühlte Ionen nahe des Fallenzentrums gilt jedoch meist $\frac{r}{r_0} \ll 1$, so dass Beiträge höherer Ordnung in der Multipolentwicklung keine wesentliche Rolle spielen.

Nichtlineare Resonanzen im Bereich des ersten Stabilitätsbereiches

Das Auftreten nichtlinearer Resonanzen kann innerhalb stabiler Regionen des Stabilitätsdiagramms zu instabilen Bereichen führen. In diesen Bereichen werden die Verluste gespeicherter Ionen besonders groß.

Nichtlineare Resonanzen aufgrund der Feldverzerrungen höherer Ordnung ($n > 2$) treten auf, wenn die Bedingung

$$\frac{\beta_x}{2} N + (N - K) \frac{\beta_y}{2} = 1 \quad \text{mit } N = 2, 3, 4, \dots \text{ und } K = n, n - 2, n - 4, \dots$$

erfüllt ist [31]. Dieses Kriterium stellt jedoch lediglich eine Bedingung für das Auftreten der Resonanzen dar, sagt jedoch nichts über die wirklichen Ionenverluste an diesen Stellen aus. Es zeigt sich jedoch experimentell, dass diese unter Umständen sehr groß werden können [32]. Da die Resonanzen gleichzeitig sehr schmalbandig sein können, lassen sich diese u.a. zum selektiven Entfernen von Ionen aus einer Falle ausnutzen. Ein Beispiel dafür stellt die Isotopenfilterung von Europium ^{151}Eu und ^{153}Eu dar [32].

Optimierung der Elektrodensymmetrie

Wie bereits zuvor erwähnt, sollten die Elektroden hyperbolisch geformte Oberflächen besitzen. In diesem Fall sind die Elektrodenoberflächen mit den Äquipotentialflächen des Quadrupolfeldes deckungsgleich, wie in Abbildung 2.7 erkennbar. Abweichungen von dieser Symmetrie führen zu den oben beschriebenen weiteren Beiträgen in der Multipolentwicklung des Potentialfeldes. Auf der anderen Seite stehen jedoch die technischen Schwierigkeiten bei der Realisierung hyperbolisch geformter Elektrodenoberflächen. Bei den meisten Fallenexperimenten, wie auch im beschriebenen Versuchsaufbau, kommen daher meistens zylindersymmetrische Elektrodensegmente zum Einsatz.

Bei der Herstellung und Anordnung der Elektroden wird dabei darauf geachtet, dass das Auftreten höherer Multipolterme möglichst minimiert wird: Für eine Anordnung der Stäbe als Quadrupol¹³ kommt aufgrund der Symmetrie als nächst höherer Beitrag in der

¹² Weiterhin können auch Verzerrungen der RF-Spannung sowie Asymmetrien in der Spannungsversorgung der Elektroden auftreten. Da diese Einflüsse jedoch meist vernachlässigbar sind, sollen sie an dieser Stelle nicht weiter berücksichtigt werden.

¹³ Für die folgende Betrachtung wird von einer perfekten Quadrupolanordnung der runden Elektrodenstäbe ausgegangen; lediglich eine Abweichung von der idealen (hyperbolischen) Elektrodengeometrie führt damit zur Verzerrung des Potentialfeldes.

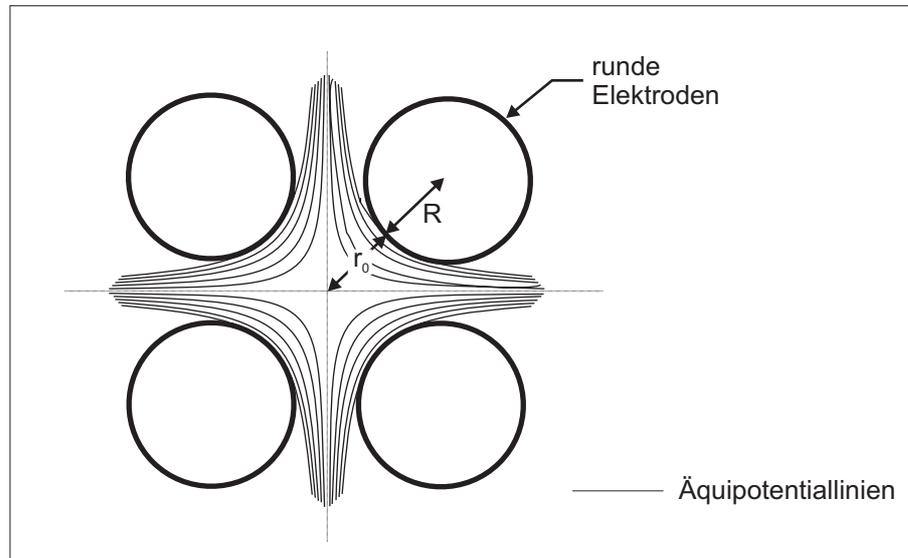


Abbildung 2.7.: Äquipotentialflächen und Elektrodenform beim Quadrupolfeld.

Multipolentwicklung der 12-Pol-Term in Frage. Der Radius der Elektroden wird daher so gewählt, dass auch dieser Beitrag verschwindet. Diese Bedingung wird gerade dann erfüllt, wenn für das Verhältnis aus Elektrodenradius R und Abstand der Elektrodenoberfläche r_0 zum Fallenzentrum

$$\frac{R}{r_0} = 1,1468$$

gilt [33]. Mit dieser Wahl ist der nächsthöhere Beitrag zu Multipolentwicklung erst durch den 20pol-Term gegeben; dieser ist jedoch aufgrund seiner hohen Ordnung für die meisten Anwendungen vernachlässigbar klein.

2.1.3. Die lineare Paulfalle

Nachdem der radiale Einschluss der Ionen Gegenstand der vorangegangenen Kapitel gewesen ist, wird jetzt der gleichzeitige longitudinale Einschluss entlang der Fallachse¹⁴ näher betrachtet. Die lineare Paulfalle lässt sich dabei als ein Quadrupol Massenfilter ansehen, bei dem der Ioneneinschluss entlang der z -Richtung durch zusätzlich angelegte elektrische (DC-) Felder in z -Richtung bewerkstelligt ist. Aufgrund der Ähnlichkeit zum Quadrupol-Massenfilter lassen sich wesentliche Aspekte der in Kapitel 2.1.2 vorgestellten Eigenschaften auf die lineare Paulfalle übertragen. Im Folgenden wird auf die Einflüsse des z -Potentials auf die Stabilität der Ionenbewegung, das Pseudopotential und die Säkularfrequenzen näher eingegangen.

Beschreibung der Bewegung in der linearen Paulfalle

Zur Charakterisierung der Bewegung eines Ions in der linearen Paulfalle ist es sinnvoll, das z -Potential ebenfalls als harmonisches Potential anzusehen. Hierzu wird das z -Potential $\overline{\Phi}_z(z)$ für den Bereich nahe des Fallenzentrums durch ein parabolisches Potential $\Phi_z(z)$

¹⁴ Diese Richtung wird im Folgenden als z -Richtung bezeichnet.

durch

$$\Phi_z(z) = \kappa U_{ec} z^2 \quad \text{mit} \quad \kappa = \frac{d^2}{dz^2} \left(\frac{\overline{\Phi_z(z)}}{U_{ec}} \right) \Big|_{z=0}$$

angenähert. U_{ec} entspricht dabei der Potentialdifferenz zwischen den Zentralelektroden und den Endkappenelektroden.

Der Parameter κ stellt dabei den Entwicklungskoeffizienten des quadratischen Beitrags in der Reihenentwicklung des normierten z-Potentials dar. Aufgrund seiner Definition ist κ nur noch von der gewählten Fallengeometrie abhängig und ist damit während des Experimentes nicht veränderbar.

Für das gesamte Potential, bestehend aus Quadrupol-RF-Potential, Quadrupol-DC-Potential und z-Potential, ergibt sich dann:

$$\Phi(x, y, z, t) = (U_{dc} - U_{rf} \cdot \cos(\Omega t)) \cdot \frac{[x^2 - y^2]}{2r_0^2} + \kappa U_{ec} z^2 - \frac{1}{2} \kappa U_{ec} [x^2 + y^2].$$

Dabei ist mit dem letzten Teil der Summe berücksichtigt worden, dass auch für die lineare Paulfalle mit $\gamma_z \neq 0$ (siehe Kapitel 2.1.1) die Forderung nach $\Delta\Phi = 0$ zu erfüllen ist. Das Anlegen eines Endkappenpotentials in z-Richtung führt somit gleichzeitig zu einem defokussierenden Potential in x- und y-Richtung. Diesen Aspekt gilt es bei der Beschreibung der Bewegung eines Ions in der Falle und der Ableitung der Stabilitätsbedingung zu berücksichtigen.

Stabilität der Bewegung in der linearen Paulfalle

Es stellt sich heraus, dass die Lösungen der Bewegungsgleichungen in x- bzw. y-Richtung identisch mit denen des Quadrupol-Massenfilters sind. Wie anhand des Ausdrucks für das Potential zu erkennen ist, liefert der defokussierende Beitrag des z-Potentials lediglich zusätzliche Beiträge zum a_x - bzw. zum a_y -Parameter; die q-Parameter bleiben hingegen unverändert, also $q_x = q_y = q^{QMF} := q$. Mit dem Beitrag des Quadrupols a_u^{QMF} und dem des z-Potentials a_u^{ec} ergeben sich die modifizierten a-Parameter a_x bzw. a_y der linearen Paulfalle:

$$a_x = a_x^{QMF} - a_x^{ec} \quad \text{bzw.} \quad a_y = a_y^{QMF} - a_y^{ec} \quad \text{mit} \quad a_x^{ec} = a_y^{ec} = \frac{4\kappa Q U_{ec}}{m\Omega^2} := a^{ec}$$

Die Stabilität der Ionenbewegung ohne Berücksichtigung eines angelegten Gleichspannungsanteils U_{dc} ist für die lineare Paulfalle bereits untersucht worden [34].

Beschreibung mittels Pseudopotential

Aus der Veränderung der a-Parameter ergibt sich auch eine Veränderung der Beschreibung der Bewegung im Pseudopotential-Bild. Es ist sinnvoll, das harmonische z-Potential Φ_z mit Hilfe der für die Bewegung in z-Richtung charakteristischen Frequenz $\omega_{sec,z}$ zu beschreiben:

$$\Phi_z = \frac{1}{2} \frac{m \omega_{sec,z}^2}{Q} z^2 \quad \text{mit} \quad \omega_{sec,z} = \sqrt{\frac{2\kappa Q U_{ec}}{m}} = \frac{\Omega}{2} \sqrt{2a^{ec}}.$$

Der in x-y-Richtung defokussierende Beitrag aufgrund des z-Potentials führt aufgrund des modifizierten a-Parameters auch zu einer Veränderung der Säkularfrequenzen $\omega_{sec,x}$ und

$\omega_{sec,y}$ und damit auch des Pseudopotentials.

Das gesamte Pseudopotential lässt sich dann zusammenfassend aufschreiben:

$$\Phi_{Pseudo}(x, y, z) = \frac{1}{2} \frac{m}{Q} (\omega_{sec,x}^2 x^2 + \omega_{sec,y}^2 y^2 + \omega_{sec,z}^2 z^2) \text{ mit}$$

$$\omega_{sec,x} = \frac{\Omega}{2} \sqrt{\frac{q^2}{2} + a^{QMF} - a^{ec}} = \sqrt{\left(\frac{QU_{rf}}{\sqrt{2}mr_0^2\Omega}\right)^2 - \frac{\kappa QU_{ec}}{m} + \frac{QU_{dc}}{mr_0^2}},$$

$$\omega_{sec,y} = \frac{\Omega}{2} \sqrt{\frac{q^2}{2} - a^{QMF} - a^{ec}} = \sqrt{\left(\frac{QU_{rf}}{\sqrt{2}mr_0^2\Omega}\right)^2 - \frac{\kappa QU_{ec}}{m} - \frac{QU_{dc}}{mr_0^2}},$$

$$\omega_{sec,z} = \frac{\Omega}{2} \sqrt{2a^{ec}} = \sqrt{\frac{2\kappa QU_{ec}}{m}}.$$

RF-Heizmechanismus

Bei der Bewegung von Ionen in Fallen kommt es aufgrund von Stößen zwischen Ionen untereinander und zwischen Ionen mit Teilchen aus dem Restgas zur so genannten RF-Heizung. Dieser Heizprozess lässt sich wie folgt verdeutlichen: Die Stöße haben zur Folge, dass Energie aus der Mikrobewegung eines Teilchens in die Energie der Säkularbewegung übertragen wird. Die Bewegung des Ions gerät damit außer Phase mit dem RF-Feld und nimmt neue Bewegungsenergie in Form von Mikrobewegung auf.

Da die Kopplung der Ionen stark von den gewählten Fallenparametern, der Anzahl der Ionen, aber auch der Iontemperatur abhängt, ist man bei der Bestimmung der Heizrate auf Molekuldynamik-Simulationen angewiesen. Simulationen, die alle Wechselwirkungen im exakten RF-Potential berücksichtigen, werden mit ansteigender Teilchenzahl sehr zeitaufwendig. Rechnungen sind daher für Systeme mit geringer Ionenanzahl in hyperbolischen Fallen durchgeführt worden (z.B. [35], [36]); für diese Systeme zeigt sich ein Einfluss der RF-Heizung insbesondere für große q -Parameter an der Grenze des Stabilitätsbereichs.

Qualitativ lässt sich über den RF-Heizmechanismus sagen, dass der durch einen Stoß mögliche Energiezuwachs der Säkularbewegung gerade der in der Mikrobewegung gespeicherten mittleren kinetischen Energie entsprechen kann [37]. Für den möglichen Energieübertrag gilt also $\Delta E_{kin,sec} \propto \Phi(x^2 + y^2) \propto q^2(x^2 + y^2)$. Die mit ansteigendem Abstand vom Fallenzentrum anwachsende Heizrate stellt daher eine obere Grenze für die Anzahl effizient kühlbarer Teilchen dar. Simulationen von *Prestage et al.* [38] mit bis zu 512 Ionen zeigen allerdings, dass die Heizraten für Coulomb-„Kristalle“ dieser Größe nur in geringem Umfang von der Anzahl der Ionen abhängen.

Hinsichtlich der RF-Heizrate soll an dieser Stelle ein weiterer Vorteil der linearen Paulfalle gegenüber der klassischen Paulfalle angeführt werden: Bei der linearen Paulfalle verschwindet die Mikrobewegung entlang der gesamten Fallenaschse und nicht nur in einem einzelnen Punkt im Fallenzentrum wie bei der „klassischen“ Paulfalle. Für günstig gewählte Fallenparameter (flaches z -Potential im Vergleich zum radialen Pseudopotential) ist daher die Heizrate für eine weitaus größere Anzahl an Ionen vernachlässigbar klein.

Für eine lineare Fallengeometrie ist es somit gelungen, Coulomb-„Kristalle“ mit bis zu 10^5 Ionen zu erzeugen [6].

2.1.4. Ionenbewegung in elektrischen Multipolfeldern höherer Ordnung

Der in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellte Spezialfall der Bewegung in einem Quadrupolpotential kann auch auf die Bewegung in höheren Multipolfeldern erweitert werden. Eine ausführliche Diskussion der Bewegung in Multipolfeldern, des Aufbaus von Multipolfallen sowie der Anwendungen solcher Fallentypen findet sich z.B. in *Gerlich et. al.*, 1992 [30]. Für den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Versuchsaufbau spielt dabei insbesondere der Oktopol eine zentrale Rolle: Diese Elektrodengeometrie wird bei der Realisierung des Ionentransfers von der Elektro-Spray-Ionisations-Quelle bis zur linearen Paulfalle ausgenutzt.

Multipolfelder

Das Feld eines $2N$ -Multipols lautet:

$$\Phi_N = \Phi_N^0(t) \left(\frac{r}{r_0} \right)^N \cos(N\varphi)$$

Diese Geometrie eines solchen Multipolfeldes wird experimentell mit Hilfe von $2N$ stabförmigen Elektroden realisiert, die regelmäßig im Abstand r_0 ¹⁵ vom Zentrum angeordnet sind. Damit die Beiträge höherer Multipolterme minimiert werden, führt eine ähnliche Diskussion wie bereits bei der Quadrupolsymmetrie auf einen optimalen Radius R_N der Elektroden. Näherungsweise gilt, dass $r_0 \approx (N - 1) R_N$ gelten sollte [30]. Für den Spezialfall eines Oktopols sollte daher $R_N \approx 1/3 r_0$ gewählt werden.

Außer für den bereits besprochenen Spezialfall des Quadrupols mit $N = 2$ und den Dipol mit $N = 1$ gibt es für die Bewegung in Multipolfeldern höherer Ordnung keine exakte Lösung der Bewegungsgleichung. Wie bereits an der Form der Potentiale und den damit verbundenen Kraftfeldern erkennbar, sind die Bewegungsgleichungen für die x- und y-Richtung miteinander gekoppelt und man gelangt nur noch mit Hilfe von Näherungen zu Aussagen über die Teilchenbahnen.

Adiabatische Näherung der Bewegung in RF-Multipolfeldern

Bei der Beschreibung der Bewegung orientiert man sich an den Näherungen, die für den Fall des Quadrupols zur Beschreibung der Bewegung im Pseudopotential geführt haben. Man trennt hierbei die Bewegung eines Ions $\vec{R}(t)$ in eine langsame Driftbewegung $\vec{R}_0(t)$ - die Säkularbewegung - und eine überlagerte schnelle Bewegung $\vec{R}_1(t)$ - die Mikrobewegung - auf [30, 39].

Weiterhin lässt sich das elektrische Feld $E(\vec{r}, t)$ in einen zeitabhängigen und einen statischen Anteil $\vec{E}_S(\vec{r})$ zerlegen, so dass

$$E(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{r}) \cos(\Omega t) + \vec{E}_S(\vec{r}).$$

¹⁵ Mit r_0 ist wiederum der Abstand zwischen Elektrodenoberfläche und (Symmetrie-) Zentrum des Multipols gemeint.

Das statische Feld $\vec{E}_S(\vec{r})$ wird allerdings für die folgenden Betrachtungen vernachlässigt. Während die Säkularbewegung $\vec{R}_0(t)$ den für die Ionenleitung entscheidenden Anteil darstellt, ist die Mikrobewegung durch die Frequenz Ω bestimmt und es ist $\vec{R}_1(t) = -\vec{a} \cos(\Omega t)$. Die Amplitude der Mikrobewegung \vec{a} hängt dabei von der Stärke des elektrischen Feldes $\vec{E}_0(\vec{r})$ ab.

Unter den Voraussetzungen, dass

- $|\dot{\vec{a}}| \ll \Omega |\vec{a}|$, sich also die Amplitude der Mikrobewegung auf der Zeitskala der angelegten Frequenz nicht ändert und
- sich auch die Driftgeschwindigkeit ebenfalls auf dieser Zeitskala nur langsam ändert, $|\ddot{\vec{R}}| \ll \Omega |\dot{\vec{R}}|$,

lässt sich das elektrische Feld $\vec{E}_0(\vec{r})$ am Ort \vec{R}_0 , der durch den langsamen Teil der Bewegung vorgegeben ist, als Entwicklung aufschreiben:

$$\vec{E}_0(\vec{r}(t)) = \vec{E}_0(\vec{R}_0 - \vec{a} \cos(\Omega t)) = \vec{E}_0(\vec{R}_0) - (\vec{a} \cdot \nabla) \vec{E}_0(\vec{R}_0) \cos(\Omega t) + \dots$$

Mit dieser Entwicklung lässt sich für die Säkularbewegung eine Bewegungsgleichung angeben [30]:

$$m \ddot{\vec{R}}_0 = -\frac{Q^2}{4m\Omega^2} \nabla \left(\vec{E}_0(\vec{R}_0) \right)^2.$$

Geladene Teilchen werden (unabhängig vom Vorzeichen der Ladung) durch die Kraft, die die Säkularbewegung bestimmt, in Gebiete eines schwächeren Feldes getrieben. Die Form der Bewegungsgleichung legt weiterhin nahe, die Bewegung der geladenen Teilchen, wie bereits beim Quadrupol vorgestellt, in einem effektiven Potential oder Pseudopotential $\Phi_{2N}^{Pseudo}(\vec{r}_0)$ der Form

$$\Phi_{2N}^{Pseudo}(\vec{r}_0) = \frac{Q \vec{E}_0^2}{4m\Omega^2}$$

zu beschreiben. Mit dem Potential zwischen zwei benachbarten Elektroden $\phi_N^0(t) = U_{rf} \cos(\Omega t)$ ¹⁶ erhält man dann für das Pseudopotential eines 2N-Pols:

$$\Phi_{2N}^{Pseudo} = \frac{N^2 Q (U_{rf}/2)^2}{4m\Omega^2 r_0^2} \hat{r}^{2N-2} \quad \text{mit } \hat{r} = \frac{r}{r_0}.$$

Für N=2 ergibt sich dabei das in Kapitel 2.1.2.2 eingeführte Pseudopotential eines Quadrupols.

Ein Vergleich der Pseudopotentiale verschiedener 2N-Pole ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit sind die normierten Potentiale und Abstände aufgetragen. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit ansteigender Ordnung des Multipols die Potentiale im Zentrum immer flacher werden und die Steilheit der Pseudopotentiale

¹⁶ Im Gegensatz zu der Herleitung in [30] wird an dieser Stelle die Spannung zwischen zwei benachbarten Elektroden verwendet. Diese Darstellung ist damit an dieser Stelle konsistent mit der in Kapitel 2.1.2 verwendeten Notation.

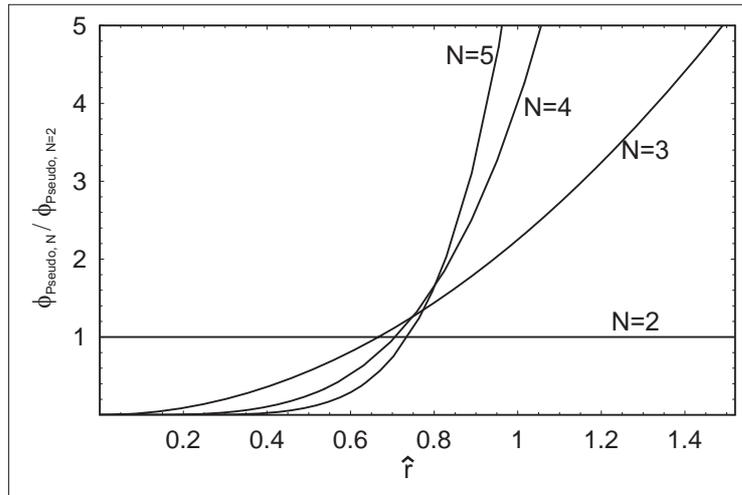


Abbildung 2.8.: Vergleich der Potentialverläufe unterschiedlicher Multipole. Für einen besseren Vergleich sind die Potentiale auf das Quadrupolpotential ($N=2$) normiert; weiterhin wird die normierte Ortskoordinate $\hat{r} = \frac{r}{r_0}$ verwendet.

im Außenbereich zunimmt. Mit steigender Ordnung des Multipols gleichen die Pseudopotentiale daher immer mehr einem Kastenpotential.

Der Bewegung im Pseudopotential ist die Mikrobewegung \vec{a} überlagert. Für die Amplitude der Mikrobewegung erhält man [40]:

$$\left| \widehat{\vec{a}} \right| = \frac{NQ (U_{rf}/2)}{m\Omega^2 r_0^2} \hat{r}^{N-1} \quad \text{mit} \quad \widehat{\vec{a}} = \frac{\vec{a}}{r_0}$$

Stabilität der Trajektorien

Zur Beurteilung der Stabilität der Bewegung in Multipolen mit $N > 2$ gibt es verschiedene Ansätze. Unter anderem ist versucht worden, die Bewegung von Ionen in Hexa- und Oktopolfeldern - ähnlich wie beim Quadrupolfeld - mit Hilfe von (a, q) -Parametern und Stabilitätsdiagrammen zu klassifizieren. Dabei stellt sich jedoch heraus, dass eine eindeutige Klassifizierung der Bewegung in stabile und instabile Trajektorien durch Kennzeichnung in Stabilitätsdiagrammen nicht möglich ist. Dies gilt insbesondere, da das Resultat von den gewählten Anfangsbedingungen abhängt.

Einen anderen Ansatz wählen dagegen Gerlich *et. al.*[40]. Um Aussagen über die Stabilität von Trajektorien machen zu können, wird der Gültigkeitsbereich der adiabatischen Näherung untersucht. Damit die Taylorentwicklung des elektrischen Feldes nach dem linearen Term abgebrochen werden kann, muss die Bedingung

$$\left| 2 (\vec{a} \nabla) \vec{E}_0 \right| < \left| \vec{E}_0 \right|$$

erfüllt sein. Diese Forderung ist äquivalent mit der Aussage, dass die Änderung des elektrischen Feldes auf der Länge einer vollständigen Oszillation - also $\left| 2\vec{a} \right|$ - kleiner als das Feld selbst ist. Teloy *et. al.*[41] nutzen diese Forderung für die Definition eines Adiabazitäts-

Parameters

$$\eta = \frac{2q \left| \nabla \vec{E}_0 \right|}{m\Omega^2}.$$

An dieser Stelle lässt sich das Pseudopotential eines 2N-Pols Φ_{2N} in die Definition des Adiabazitäts-Parameters einsetzen. Man erhält dann für η den Ausdruck:

$$\eta(\hat{r}) = 2N(N-1) \frac{Q(U_{rf}/2)}{m\Omega^2 r_0^2} \hat{r}^{N-2}.$$

Offensichtlich ergibt sich nur für den speziellen Fall des Quadrupolfeldes ($N=2$) ein von \hat{r} unabhängiger Wert, der gerade mit dem q -Parameter übereinstimmt und für den sich, wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben, eine exakte Stabilitätsgrenze ergibt. Eine solche exakte Grenze kann für Multipole höherer Ordnung nicht angegeben werden. Numerische Simulationen und Rechnungen haben allerdings ergeben, dass für $\eta < 0,3$ die Trajektorien stabil sind. Da η allerdings für $N > 2$ von \hat{r} abhängt, muss sichergestellt sein, dass η bei gegebener Feldkonfiguration für alle möglichen Trajektorien kleiner als 0,3 bleibt. Dieses empirische “Stabilitätskriterium” ist mathematisch nicht beweisbar, experimentell ist es bislang allerdings vollkommen bestätigt.

2.2. Kühlung gefangener Teilchen und Produktion ultrakalter Moleküle

Für die Produktion translatorisch kalter Moleküle sind in den letzten Jahren verschiedene Ansätze entwickelt worden. In Kapitel 2.2.1 werden einige alternative Methoden vorgestellt, die derzeit zum Einsatz kommen.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Methode der sympathetischen Laserkühlung wird in Kapitel 2.2.2 vorgestellt. Dieser Kühlmechanismus stellt eine sehr universell einsetzbare Methode dar, um atomare und molekulare Ionen bis in den Sub-Kelvin-Bereich hinein abzukühlen. In diesem Zusammenhang wird in Kapitel 2.2.2 außerdem eine Übersicht über mögliche Kühlmechanismen speziell in Ionenfallen gegeben.

Im Rahmen dieser Arbeit werden direkt lasergekühlte atomare Barium-Ionen als “Kühlionen” zur sympathetischen Kühlung verwendet. Daher wird in Kapitel 2.2.3.2 auf die Methode der Laserkühlung allgemein und auf die Dopplerkühlung von Barium-Ionen im Speziellen eingegangen.

2.2.1. Techniken zur Produktion ultrakalter Moleküle

Während die Kühlung von Atomen und atomaren Ionen in den letzten Jahrzehnten vor allem durch die Möglichkeit der Laserkühlung eine rasante Entwicklung bis hin zu Temperaturen im Nanokelvin-Bereich erfahren hat, rückt gerade in den letzten Jahren auch die Produktion ultrakalter Moleküle immer mehr in den Vordergrund [42].

Da die Methode der Laserkühlung eine einfache Energieniveau-Struktur voraussetzt, sind die meisten Atome und Moleküle von dieser Möglichkeit ausgeschlossen. Lediglich für einfache spezielle Moleküle gibt es dennoch Ansätze, eine Laserkühlung zu realisieren [43]. Für eine Kühlung der inneren Freiheitsgrade gibt es weiterhin den theoretischen

Vorschlag der OCT(Optimal-Control-Theory)-Methode [44]: Ein zu Beginn translatorisch kaltes Molekül in einem hohem Vibrationszustand wird dabei mit Hilfe eines speziell geformten Laserpulses in den Vibrations-Grundzustand transferiert.

Für die Produktion translatorisch kalter neutraler Moleküle findet derzeit eine breite Palette an Ansätzen Anwendung. Im Folgenden sollen kurz die wichtigsten Methoden vorgestellt werden; eine ausführlichere Übersicht der unterschiedlichen Techniken findet man z.B. in der Spezialausgabe *European Journal of Physics D* **31** (2004), bzw. in verschiedenen Übersichtsartikeln [42, 45].

Abbremsung polarer Moleküle in inhomogenen elektrischen Feldern (“Stark deceleration”)

Bei dieser Methode werden polare Moleküle aus einem Molekülstrahl durch ein inhomogenes elektrisches Feld abgebremst [46]. Hierbei wird ausgenutzt, dass sich für ein polares Molekül bei entsprechender Konfiguration eines elektrostatischen Feldes ein Potentialwall ergibt, durch den das Molekül entlang der ansteigenden Flanke abgebremst wird. Schaltet man das elektrische Feld aus, sobald das Molekül das Potentialmaximum erreicht hat, so ergibt sich durch Hintereinanderschalten mehrerer solcher Stufen ein effektiver Abbremsseffekt. Die auf diese Weise abgebremsten Moleküle lassen sich anschließend in einer elektrostatischen Quadrupolfalle speichern. Es konnte z.B. gezeigt werden, dass sich mit dieser Methode 10^4 ND₃-Moleküle bei einer Temperatur von 25 mK speichern [45] lassen.

Puffergas-Kühlung paramagnetischer Moleküle

Paramagnetische Moleküle lassen sich in einer Magnetfalle speichern. Da die typischen Fallentiefen im Bereich einiger Kelvin liegen, wird das Laden der Falle mit paramagnetischen Teilchen bei vorhandenem kryogenem Puffergas durchgeführt, welches anschließend abgepumpt wird [47]. Als Puffergas lässt sich z.B. kryogenes ³He bzw. ⁴He mit Temperaturen von 240 mK bzw. 800 mK verwenden. Unter Ausnutzung dieser Methode konnte beispielsweise ein Einschluss von 10^8 CaH Molekülen mit einer Temperatur von 400 mK demonstriert werden [48].

Dotierung von Helium Tröpfchen (“Helium droplets”)

Kalte Helium-Tröpfchen lassen sich beispielsweise mit Alkaliatomen dotieren, die sich dann auf dem Tröpfchen zu Bialkali-Dimeren verbinden [49]. Die kalten Helium-Tröpfchen werden mittels Ultraschall-expansion erzeugt, wobei die Temperatur der Helium-Tröpfchen bei ca. 380 mK liegt.

Kühlung eines Molekularstrahls mittels Ultraschall-Expansion

Mit dieser Methode [50] lässt sich ein Molekularstrahl erzeugen, dessen Geschwindigkeitsverteilung bezüglich eines bewegten Bezugssystems schmal werden kann: im mitbewegten Bezugssystem eines solchen Molekularstrahls liegen die Temperaturen unterhalb 1 K und die Temperatur der Rotationsfreiheitsgrade unter 5 K; die Temperatur der Vibrationsfreiheitsgrade liegt typischerweise oberhalb von 50 K. Derzeit gibt es verschiedene Versuche, die mit dieser Technik erreichten hohen Phasenraumdichten im bewegten Bezugssystem in das Laborsystem zu transferieren (z.B. [51]).

Selektion kalter polarer Moleküle aus einem Reservoir bei Raumtemperatur

Diese Methode stellt eine kontinuierliche Quelle kalter polarer Moleküle dar [52]. Hierfür werden die polaren Moleküle mit Hilfe eines gebogenen elektrostatischen Quadrupols von

einem Reservoir bei Raumtemperatur in eine Ultrahochvakuum-Kammer geleitet. Hierbei findet aufgrund des flachen Fallenpotentials des Molekül-„Leiters“ eine Selektion der Moleküle statt: Moleküle, deren kinetische Energie zu hoch ist, verlassen den Leiter, werden abgepumpt und gelangen somit nicht in die Experimentier-Vakuumkammer. Ein Molekularstrahl mit longitudinalen Temperaturen von wenigen Kelvin (beispielsweise mit H_2CO oder HD_3) konnte auf diese Weise erreicht werden.

Assoziation von ultrakalten Atomen

Für die Produktion ultrakalter Moleküle mittels Assoziation von lasergekühlten, ultrakalten Atomen gibt es im Wesentlichen zwei unterschiedliche Ansätze. Eine Möglichkeit besteht darin, den Prozess der Photoassoziation [53] von Atomen auszunutzen. Bei dieser Methode absorbieren zwei Atome ein Photon und bilden dabei ein Molekül in einem Rotations-Vibrationszustand eines angeregten elektronischen Zustandes. Dieser Prozess stellt den umgekehrten Prozess der Photodissoziation dar und konnte bereits für eine Vielzahl zweiatomiger Moleküle (siehe z.B. *Kapitel 3.2.2* in [45]) demonstriert werden.

Ein weiterer Ansatz beruht auf der Ausnutzung so genannter Feshbach-Resonanzen für Atome in einem BEC [54]: durch die Stärke des Magnetfeldes lassen sich die Energieniveaus der freien und gebundenen Atome zueinander einstellen. Durch zeitliche Variation des Magnetfeldes nahe einer Feshbach-Resonanz gelingt es dann, schwach gebundene Moleküle herzustellen; eine weitere Transformation der schwach gebundenen Moleküle in den Rotations-Vibrations-Grundzustand ist daher notwendig [55].

Sympathetische Kühlung

Bei der Methode der sympathetischen Kühlung handelt es sich um eine sehr universell einsetzbare Alternative zu den bereits genannten Methoden. Diese Kühlmethode lässt sich sowohl für neutrale Teilchen in Fallen als auch für Ionen in Ionenfallen einsetzen. Im Rahmen des aufgebauten Experimentes wird eben diese Methode eingesetzt und wird daher in Kapitel 2.2.2 näher beschrieben.

2.2.2. Methoden der Kühlung in Ionenfallen

Aufgrund des RF-Heizmechanismus (siehe Kapitel 2.1.3) gewinnen die in RF-Fallen eingeschlossenen Ionen mit der Zeit kinetische Energie hinzu. Nur durch eine ausreichende Kühlung kann sichergestellt werden, dass die Ionen auch über lange Zeiträume in der Falle bei niedrigen Temperaturen gespeichert bleiben. Zu den wichtigsten Methoden der Kühlung von Ionen in Paul- und Penningfallen zählen die Methode der Puffergaskühlung, der Widerstandskühlung, der Laserkühlung sowie der sympathetischen Kühlung.

Puffergas-Kühlung

Die Puffergas-Kühlung von Teilchen in Ionenfallen ist vergleichbar mit der Puffergaskühlung von polaren Molekülen in Magnetfallen. In der Ionenfalle eingeschlossene heiße Ionen werden durch Stöße mit einem kalten (kryogenem) Hintergrundgas, welches in die Vakuumkammer eingelassen wird, abgekühlt. Sind keine weiteren Heizmechanismen vorhanden, so ist die erreichbare Endtemperatur durch die Temperatur des Puffergases bestimmt; um Temperaturen im Kelvin-Bereich zu realisieren, ist daher ein kryogener Aufbau notwendig.

Bei der Puffergas-Kühlung in RF-Fallen gilt es weiterhin zu beachten, dass die Stöße mit dem Puffergas gleichzeitig zu einer Aufheizung der Ionen aufgrund des RF-Heizmechanismus (s. Kapitel 2.1.3) führen. Diese Eigenschaft führt dazu, dass das Puffergas maximal

die gleiche atomare Masse besitzen darf, wie die zu kühlenden Ionen [37, 56]. Für Puffergasatome größerer Massenzahl überwiegt bei einem Stoß der RF-Heizeffekt über den Kühleffekt und die Ionen heizen sich effektiv auf.

Widerstandskühlung und “Active-feedback”-Kühlung

Für Ionen in Ionenfallen lässt sich weiterhin die Möglichkeit der so genannten Widerstandskühlung anwenden. Die Elektroden der Falle werden dafür mit einem externen elektrischen Schaltkreis verbunden. Es wird nun ausgenutzt, dass die Ionen ihre kinetische Energie durch Induktion eines elektrischen Stromes in diesem elektrischen Schaltkreis dissipieren [57] können. Sind keine weiteren Heizmechanismen vorhanden, so lässt sich die Bewegungsenergie eines Ions bis auf die Temperatur des Widerstandes reduzieren. Für Paulfallen allerdings ist die Kühlrate gegenüber der RF-Heizraten meist zu gering; diese Methode findet daher überwiegend in Penningfallen Anwendung.

Eine der Widerstandskühlung ähnliche Möglichkeit stellt der Ansatz des “Active-Feedback”-Kühlens dar. Hierfür wird ausgenutzt, dass die Auslenkung eines Ions aus seiner Ruhelage ein Signal auf einer der Elektroden induziert. Dieses Signal wird verstärkt und so auf die Elektrode zurückgekoppelt, dass das Ion zurück in Richtung der Ruhelage beschleunigt wird. Diese Methode lässt sich strikt allerdings nur auf ein einzelnes gefangenes Ion anwenden; für mehrere Ionen in der Falle wird mit dieser Methode lediglich die Schwerpunktbewegung effizient gedämpft. Eine dem “Active-feedback”-Kühlen verwandte Methode stellt weiterhin die stochastische Kühlung in Speicherringen und (Penning-)Fallen dar [58].

Verschiedene Methoden der Laserkühlung

Die Möglichkeit, Laserlicht für die Kühlung von atomaren Gasen einzusetzen, wurde zuerst von *T. E. Hänsch* und *A. L. Schawlow* publiziert [59]. Praktisch gleichzeitig und unabhängig haben auch *D. Wineland* und *H. Dehmelt* [60] vorgeschlagen, Laser für die Kühlung von Ionen in elektromagnetischen Fallen einzusetzen. Die erste optische Seitenbandkühlung von ca. 50 Ba^+ -Ionen in einer Paulfalle konnte schließlich 1978 demonstriert werden. Zwei Jahre später gelang auch das Fangen und die Kühlung eines einzelnen Ba^+ -Ions in einer Paulfalle [5]. Die Temperatur des einzelnen Ions konnte über seine Auslenkung aus der Ruhelage mit kleiner als 35 mK abgeschätzt werden [61].

Bei der Laserkühlung wird ausgenutzt, dass sich die kinetische Energie durch einen Anregungs-Emissionsprozess verringert, falls das absorbierte Photon eine geringere Energie besitzt als das vom Atom emittierte. Eben diese Energiedifferenz wird der kinetischen Energie entzogen; die Temperatur des Atoms wird reduziert. Seit der ersten Demonstration der Laserkühlung ist eine Vielzahl unterschiedlicher Laserkühl-Mechanismen entwickelt worden. Zu den einfachen Techniken gehören die Laser-Doppler-Kühlung [59, 60], sowie die Möglichkeit der Seitenbandkühlung [62]. Weitergehende Methoden stellen beispielsweise das Polarisations-Gradienten-Kühlen [11, 13, 63], das Raman-Kühlen [64] oder das EIT-Kühlen dar [65]. Diese Methoden basieren dabei auf einer gezielten Ausnutzung mehrerer Energiezustände eines Atoms (bzw. Ions). Im Rahmen des vorgestellten Experimentes wird die Methode des Laser-Doppler-Kühlens von Barium-Ionen angewandt. Näheres zu dieser Technik wird daher in Kapitel 2.2.3 beschrieben.

Die Anwendung der Laserkühlung ist zwar auf einige wenige Ionen mit einfacher Energieniveau-Struktur beschränkt; mittels der *sympathetischen Laserkühlung* lassen sich jedoch

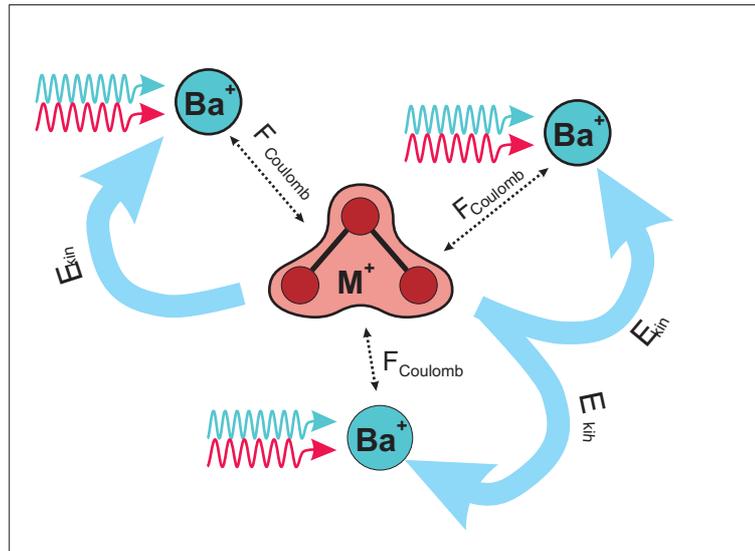


Abbildung 2.9.: Veranschaulichung der sympathetischen Kühlung: Durch elastische Stöße mit direkt lasergekühlten Ba^+ -Ionen wird den nicht laserkühlbaren Teilchen kinetische Energie entzogen.

auch andere gleichzeitig gefangene Teilchen zu Temperaturen im Millikelvin-Bereich abkühlen.

Sympathetische Laserkühlung

Die sympathetische Laserkühlung stellt eine Kombination aus Laserkühlung und Puffergaskühlung dar. Dafür werden die zu kühlenden Ionen gleichzeitig mit direkt lasergekühlten Ionen in einer Ionenfalle gespeichert. Im vorgestellten Experiment werden daher lasergekühlte Bariumionen ($^{138}\text{Ba}^+$) zusammen mit den zu kühlenden Ionen gespeichert, bei denen es sich sowohl um atomare Ionen als auch um Molekülionen handeln kann.

Der Kühlprozess lässt sich dann wie in Abbildung 2.9 dargestellt verdeutlichen. Den direkt gekühlten Ionen wird zunächst mittels Laserkühlung kinetische Energie entzogen. Über die langreichweitige Coulombkraft wechselwirken die lasergekühlten Ionen untereinander und mit den zu kühlenden Ionen. Durch diese elastischen Stoßprozesse wird somit die kinetische Energie von den nicht direkt lasergekühlten Ionen auf die Ba^+ -Ionen übertragen. Im Idealfall erreichen so die indirekt gekühlten Ionen ein thermisches Gleichgewicht mit den lasergekühlten Ionen. Mit dieser Methode ist es also möglich, auch nicht direkt laserkühlbare atomare Ionen und Molekülionen bei Temperaturen zu präparieren, die vergleichbar sind mit denen von lasergekühlten (Ba^+ -) Ionen, also einige wenige Hundertstel-Kelvin.

Die sympathetische Laserkühlung konnte erstmals 1980 in einer Penningfalle [66] demonstriert werden. Direkt lasergekühlte $^{24}\text{Mg}^+$ -Ionen kühlten die gleichzeitig in der Penningfalle gefangenen Ionen des Isotops ^{26}Mg ; die Temperatur der sympathetisch gekühlten Ionen lag hier bei etwa 500 mK. In weiteren Experimenten gelang später unter anderem die sympathetische Kühlung von $^{198}\text{Hg}^+$ [67] und unterschiedlichen Cd^+ -Isotopen [68, 69] durch direkt lasergekühlte Berylliumionen ($^9\text{Be}^+$). In Paulfallen wurde sympathetische Kühlung erstmals 1987 zufällig in lasergekühlten Hg^+ -Coulomb-Clustern beobachtet [70]. Bei der Untersuchung aus einigen wenigen Ionen bestehender Coulomb-Cluster in Paul-

fallen zeigte sich in den Abbildungen der Fluoreszenz, dass einige der Ionenpositionen dunkel blieben; für dieses Phänomen wurden andere - nicht lasergekühlte - Hg^+ -Isotope bzw. HgOH^+ verantwortlich gemacht. Die ersten ausführlichen Untersuchungen zur sympathetischen Kühlung von *Molekülionen* sind schließlich 1996 von *T. Baba* und *I. Waki* [71] durchgeführt worden. Es ist die Anregung der Säkularbewegung sympathetisch gekühlter Teilchen untersucht worden, wobei die Kühlung in ^{24}Mg -Ionenwolken (mit Temperaturen von ca. 7 K) vorgenommen worden ist. Der gezielte Einbau von Molekülionen in Coulomb-Kristallen gelang 2000 in einer linearen Paulfalle [4].

Eine mögliche Anwendung der sympathetischen Kühlung findet sich auch im Bereich der Massenspektrometrie [71, 72]. Die Methode der “Laser-Cooled Fluorescence Mass Spectrometry” (LCFMS) ermöglicht eine *in-situ* Identifikation der gefangenen Ionen. Auf diese Weise gelingt der Nachweis einiger weniger sympathetisch gekühlter Molekülionen, deren zeitliche Entwicklung - z.B. bestimmt durch Reaktionen oder Zerfälle - online beobachtet werden kann. Diese Nachweisteknik wird auch im Rahmen dieser Arbeit zur Identifikation der sympathetisch gekühlten Moleküle angewandt (siehe Kapitel 4.1.3).

Für die Beschreibung des sympathetischen Kühlprozesses gibt es einige Ansätze, mit denen man zu quantitativen Aussagen gelangt (z.B. [73]); wirklich überzeugende Modelle gibt es bislang jedoch nicht. Das Modell von *T. Baba* und *I. Waki* liefert zwar Resultate, die auch mit durchgeführten Messungen übereinstimmen [71], allerdings stimmt die aus dem Modell vorhergesagte Bedingung für den sympathetisch kühlbaren Massenbereich ($m_{\text{symp.}}/m_{\text{lasercooled}} > 0,54$) offenbar nur für die dort gewählten Parameter. Experimentell konnte im Rahmen dieser Arbeit sympathetische Kristallisation für ein Massenverhältnis von $m_{\text{symp.}}/m_{\text{lasercooled}} < 0,23$ demonstriert werden (s. Kapitel 7).¹⁷ Die Gründe für die Abweichungen zum theoretischen Modell liegen insbesondere in den starken Vereinfachungen des Modellansatzes. Beispielsweise stellt bereits die Forderung, dass die langreichweitigen Coulombkräfte keinen Einfluss auf die Bewegung der Ionen entlang Mathieu’scher Trajektorien zwischen zwei Stößen besitzen, eine starke Einschränkung hinsichtlich der Ionendichte dar.

Um zu qualitativen Aussagen über die Effizienz der sympathetischen Kühlung zu gelangen, genügt es häufig, die Bewegung der Ionen im Pseudopotential und den Stabilitätsparameter q näher zu betrachten. Zwei Aspekte lassen sich dabei festhalten:

- Wie in Kapitel 2.1.2.1 gesehen, ist $q \propto Q/m$. Für einen gleichzeitigen stabilen Einschluss der lasergekühlten und der sympathetisch gekühlten Teilchen ist es also notwendig, dass für beide Ionensorten

$$\left(\frac{Q}{m}\right)_{\text{lasercooled}}, \left(\frac{Q}{m}\right)_{\text{symp.}} < \left(\frac{Q}{m}\right)_{\text{max}}$$

gilt. Für eine möglichst geringe RF-Heizrate sollten außerdem für beide Ionensorten die q -Parameter möglichst klein gewählt werden.

- Des Weiteren ist für eine effiziente sympathetische Kühlung eine möglichst gute

¹⁷In einem parallel in der Arbeitsgruppe durchgeführten Experiment zur sympathetischen Kühlung von H_2^+ und HD^+ mittels $^9\text{Be}^+$ konnte für eine geeignete Wahl der Fallenparameter auch eine sympathetische Kristallisation von H^+ mit $m_{\text{symp.}}/m_{\text{lasercooled}} < 0,12$ beobachtet werden.

Durchmischung der Ionenwolken vorteilhaft. Erreichen lässt sich dies mit der Forderung, dass $(Q \cdot \Phi_{Pseudo}(x, y))_{lasercooled} \leq (Q \cdot \Phi_{Pseudo}(x, y))_{symp.}$. Für die radiale Richtung bedeutet dies, dass

$$(Q^2/m)_{lasercooled} \leq (Q^2/m)_{symp.}$$

gelten muss.

Ein weitergehendes Verständnis der sympathetischen Kühlung unter Einbeziehung der Mikrobewegung - und damit des RF-Heizprozesses - liefern lediglich Molekuldynamik-Simulationen (Kapitel 5, oder [74]). Diese Simulationen werden allerdings mit steigender Ionenanzahl sehr rechenintensiv. Insbesondere die Berücksichtigung der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen aller Ionen untereinander im exakten RF-Potential wird für zunehmende Ionenanzahl aufwendig. Weiterhin bedingen die typischerweise verwendeten Fallfrequenzen von mehreren Megahertz die Wahl entsprechend kleiner Zeitschritte, um auch die Mikrobewegung vollständig berücksichtigen zu können. Die durch Simulationen zugänglichen Teilchenzahlen sind daher bei vollständiger Berücksichtigung aller Wechselwirkungen im exakten RF-Potential derzeit auf einige hundert Ionen beschränkt. Es liegt daher nahe, auch Simulationen im Pseudopotential durchzuführen (siehe Kapitel 5.1). Bei diesen Rechnungen wird zwar der Einfluss der Mikrobewegung vernachlässigt, es lassen sich dafür allerdings Informationen über die räumliche Anordnung der Ionen gewinnen.

Wie die numerischen Simulationen (siehe Kapitel 5) und die experimentellen Ergebnisse (siehe Kapitel 7) zeigen, stellt die Methode der sympathetischen Kühlung eine sehr universell einsetzbare Technik dar, translatorisch ultrakalte Moleküle (Molekülionen) zu erzeugen. Der Vorteil dieser Methode gegenüber den in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Ansätzen liegt vor allem darin, dass man nicht auf eine spezielle Klasse von Molekülen (paramagnetisch, polar) angewiesen ist; einzige Einschränkungen sind lediglich, dass das Molekül ionisiert vorliegen und zusammen mit den lasergekühlten Ionen stabil gefangen sein muss. Letzteres lässt sich allerdings ebenso wie ein vergleichbares Pseudopotential durch geschickte Wahl des Masse-zu-Ladungsverhältnisses erreichen. Damit wird ein weiterer Vorteil dieser Technik gegenüber den meisten anderen oben genannten Methoden offensichtlich: die sympathetische Kühlung lässt sich auch zur Kühlung der translatorischen Freiheitsgrade *komplexer* und damit *schwerer* (*mehrfach* geladener) Molekülionen einsetzen.

2.2.3. Laserkühlung von Ionen in Paulfallen

Wie im vorangegangenen Unterkapitel beschrieben, existieren vielfältige Techniken, um die Säkularbewegung eines gefangenen Ions zu kühlen. In diesem Unterkapitel werden die grundlegenden Eigenschaften des Laserkühlens vorgestellt. Der Fokus liegt dabei auf den speziellen Eigenschaften des Laser-Doppler-Kühlens von Ba^+ . Wesentliche Eigenschaften des Laser-Doppler-Kühlens lassen sich durch Betrachtung eines Zwei-Energieniveau-Systems ableiten (s. Kapitel 2.2.3.1); für die Laserkühlung von Barium-Ionen muss allerdings beachtet werden, dass ein weiteres metastabiles Energieniveau am Kühlprozess beteiligt ist. Im Abschnitt 2.2.3.2 werden daher spezielle Aspekte der Laserkühlung von Ba^+ vorgestellt.

2.2.3.1. Doppler-Laserkühlung im Zwei-Niveau-System

Zum Verständnis der wesentlichen Eigenschaften des Laser-Doppler-Kühlens ist es zunächst sinnvoll, die Kühlung eines Zwei-Niveau-Systems zu betrachten. Für den Kühlprozess muss man im Allgemeinen die Bewegungszustände des in einer Falle eingeschlossenen Teilchens berücksichtigen. Unter bestimmten Voraussetzungen lässt sich jedoch der Einfluss der Falle auf die Kühlung vernachlässigen. In dieser Näherung lässt sich das Teilchen als frei ansehen. Der Einfachheit halber wird an dieser Stelle lediglich die Kühlung in einer Dimension betrachtet.

Der Lamb-Dicke-Parameter

In einer Falle lassen sich drei unterschiedliche Regimes voneinander unterscheiden. Diese Bereiche sind durch unterschiedliche Verhältnisse zwischen Säkularfrequenz des Teilchens in der Falle, der Photonen-Rückstoß-Frequenz \mathcal{E} und der natürlichen Linienbreite des Kühlübergangs festgelegt. Die Photonen-Rückstoß-Frequenz ist dabei festgelegt durch die beim Absorptionsprozess auf das Atom übertragene Energie:

$$\hbar\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 k_L^2}{2m}$$

mit der Kreiswellenzahl k_L des Kühllichtes und der Teilchenmasse m .

Das Verhältnis von Photonen-Rückstoß-Frequenz und Säkularfrequenz lässt sich zur Definition des so genannten *Lamb-Dicke-Parameters*

$$\eta = \sqrt{\frac{\mathcal{E}}{\Omega_{sec}}}$$

ausnutzen. Befindet sich das Teilchen nicht im Grundzustand der Falle, so lässt sich ein *modifizierter Lamb-Dicke-Parameters* $\tilde{\eta}$ ¹⁸ definieren durch

$$\tilde{\eta} = \eta \sqrt{2n + 1} = \sqrt{2n + 1} \sqrt{\frac{\mathcal{E}}{\Omega_{sec}}}.$$

Mit Hilfe des Lamb-Dicke-Parameters lassen sich folgende Regime voneinander unterscheiden:

1. **Bereich quasi-freier Teilchen:** Wenn der Lamb-Dicke-Parameter größer als eins ist ($\tilde{\eta} > 1$), lassen sich die Teilchen als quasi-freie Teilchen behandeln und die Kühlung der Teilchen durch die Laser-Doppler-Kühlung freier Teilchen beschreiben [59].
2. **Lamb-Dicke-Regime mit starkem Einschluss:** Für den Fall $\tilde{\eta} < 1$ lassen sich die Prozesse der Absorption und Emission von Photonen am besten im Bild des ruhenden Teilchens betrachten. Dieser Fall wird auch als Lamb-Dicke-Regime bezeichnet. Das Spektrum des Laserlichts, welches das Atom erfährt, setzt sich in diesem Fall nur aus der Laserfrequenz ω_L und den beiden Seitenbändern $\omega_L \pm \Omega_{sec}$

¹⁸ Der Lamb-Dicke-Parameter lässt sich außerdem als das Verhältnis der Wellenlänge des Lichts zur mittleren quadratischen Auslenkung des Teilchens aus der Ruhelage definieren.

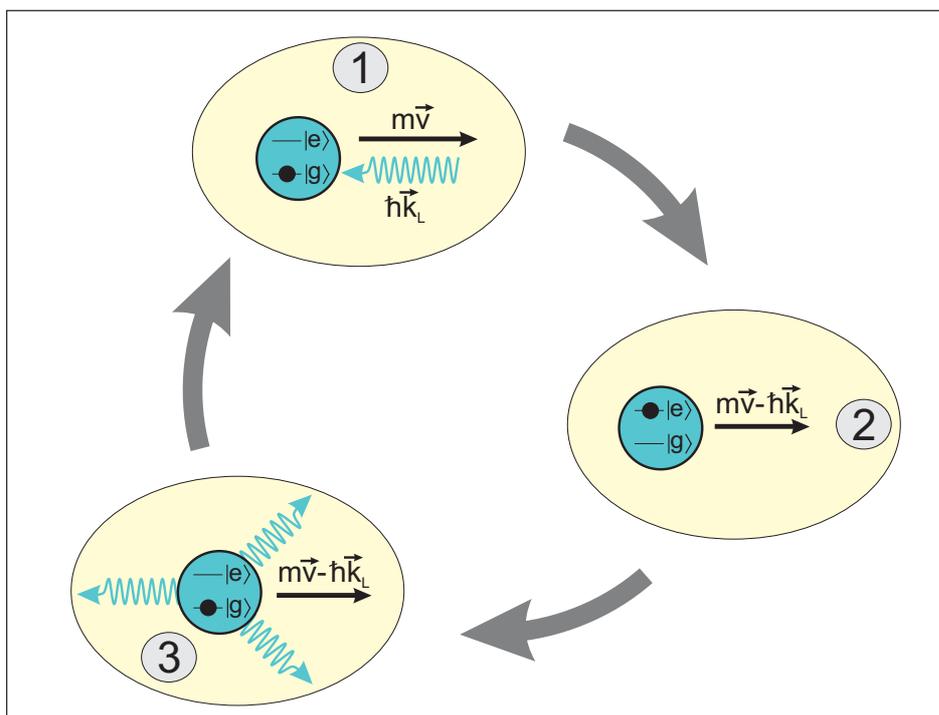


Abbildung 2.10.: Schematische Darstellung des Laserkühl-Zyklus: (1) Das Teilchen befindet sich zu Beginn des Kühlprozesses im Grundzustand $|g\rangle$ und bewege sich mit dem Impuls $m\vec{v}$ entgegengesetzt zur Ausbreitungsrichtung der Lichtwelle mit dem Wellenvektor \vec{k}_L . Die Absorption eines Photons reduziert den Impuls des Teilchens um $|\hbar\vec{k}_L|$ (2). Im letzten Schritt des Kühl-Zyklus (3) emittiert das Teilchen wieder ein Photon, geht dabei in den Grundzustand über und steht wieder für einen erneuten Zyklus zur Verfügung. Weitere Erläuterungen im Text.

zusammen. Im Fall des starken Einschlusses ist weiterhin die Fallenfrequenz Ω_{sec} größer als sie natürliche Linienbreite Γ des Übergangs, so dass die Seitenbänder aufgelöst sind. Hierdurch entsteht die Möglichkeit einer Seitenbandkühlung.

- Lamb-Dicke Regime mit schwachem Einschluss:** Für den Fall dass $\tilde{\eta} < 1$, aber $\Gamma > \Omega_{sec}$, spricht man vom Bereich des schwachen Einschlusses; die Seitenbänder $\omega_L \pm \Omega_{sec}$ lassen sich in diesem Fall nicht auflösen.

Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Lamb-Dicke-Parameter gilt, dass $\tilde{\eta} \gg 1$; die Laserkühlung lässt sich damit durch die Laser-Doppler-Kühlung freier Teilchen beschreiben.

Prinzip der Laserkühlung

Das Prinzip der Laserkühlung eines freien Teilchens basiert zum einen auf dem Rückstoß, den das Teilchen bei der Streuung eines Photons erfährt, und zum anderen auf der Verschiebung von Resonanzfrequenzen aufgrund des Doppler-Effektes. Die zugrunde liegenden Prozesse sind in Abbildung 2.10 graphisch dargestellt.

Laser-Doppler-Kühlung eines Atoms mit zwei Energieniveaus findet statt, wenn es sich in einem Laser-Lichtfeld bewegt, das gegenüber der Anregungsfrequenz des ruhenden Atoms leicht rot-verschoben ist. Das Teilchen befindet sich zu Beginn des Kühlprozesses im Grundzustand $|g\rangle$. Aufgrund des Doppler-Effektes und der damit verbundenen Doppler-Verschiebung $\Delta\nu = (1/2\pi) \vec{k}_L \cdot \vec{v}$ wird ein Atom, welches sich entgegengesetzt zur Ausbreitungsrichtung des Lasers bewegt, ein Photon absorbieren. Dieses Atom erfährt durch den Absorptionsprozess einen Rückstoß in Höhe des Photon-Impulses $\hbar\vec{k}_L$ in Richtung der Ausbreitungsrichtung des Lasers, also entgegengesetzt seiner eigenen Bewegungsrichtung. Dagegen wird ein Atom, das sich entlang der Ausbreitungsrichtung des Lasers bewegt, keine Beschleunigung erfahren, da für diesen Fall das Laserlicht nicht-resonant mit dem Übergang ist.

Im letzten Schritt des Laserkühl-Zyklus relaxiert das Atom unter Aussenden eines Photons wieder in den Grundzustand und erfährt dabei nochmals einen Rückstoß. Da die Emission, wie in Abbildung angedeutet, allerdings räumlich isotrop stattfindet, verschwindet der über viele Absorptions- und Emissionszyklen gemittelte Netto-Impulsübertrag durch Photonen *emission*. Nach der Relaxation steht das Atom wieder für einen erneuten Laserkühl-Zyklus zur Verfügung.

An dieser Stelle wird auch deutlich, warum Laserkühlung lediglich bei Atomen mit einfacher Niveaustuktur funktioniert. Zerfällt der angeregte Zustand nach der Anregung nicht direkt wieder in den Grundzustand, sondern verbleibt in einem angeregten Zustand, so steht das Teilchen nicht für einen weiteren Laserkühl-Zyklus zur Verfügung. Diese Schwierigkeit ist insbesondere für Moleküle aufgrund der Vielzahl an Rotations-Vibrations-Niveaus offensichtlich. Allerdings komplizieren auch metastabile Niveaus bei Atomen oder Ionen den Laserkühl-Zyklus. Speziell für Barium-Ionen wird dieses in Kapitel 2.2.3.2 diskutiert.

Semiklassisches Modell der Laserkühlung

Ein tiefer gehendes Verständnis der Laserkühlung eines freien Teilchens lässt sich mit Hilfe eines semiklassischen Modells gewinnen [75]. „*Semiklassisch*“ bedeutet an dieser Stelle, dass die inneren Zustände des Atoms quantenmechanisch betrachtet werden, während die Bewegung des Teilchens als rein klassisch angenommen wird. Auch das Lichtfeld wird vollkommen klassisch beschrieben, indem für das elektrische Feld

$$\vec{E}_L(\vec{r}, t) = \vec{e}_L(\vec{r}) \hat{E}(\vec{r}) \cos(\omega_L t + \vec{k}_L \cdot \vec{r})$$

angesetzt wird. Dabei ist \hat{E} die Amplitude, ω_L die Kreisfrequenz, \vec{k}_L der Wellenvektor und $\vec{e}_L(\vec{r})$ der Polarisationsvektor. Das Atom wird wie im vorangegangenen Abschnitt als Zwei-Niveau-System angenommen, welches aus dem Grundzustand $|g\rangle$ und dem angeregtem Zustand $|e\rangle$ besteht. Bei dem Übergang $|g\rangle \rightarrow |e\rangle$ soll es sich um einen Dipolübergang mit der Resonanzfrequenz ω_{ge} handeln. Der angeregte Zustand zerfällt aufgrund spontaner Emission mit der Rate $\frac{1}{\tau} = \Gamma$.

Die Kraft auf ein ruhendes Atom ist dann gegeben durch [75, 19]

$$F_{\text{Licht}} = (\text{Photonenimpuls}) \cdot (\text{Photonenstreurate}) = \hbar k_L \Gamma \rho_{ee}.$$

Dabei stellt $\hbar k_L$ den Impuls eines Photons und ρ_{ee} die Besetzung des angeregten Zustan-

des dar. Die Besetzung ρ_{ee} kann durch Lösen der optischen Blochgleichungen berechnet werden; man erhält für ein Zwei-Niveau-System

$$\rho_{ee} = \frac{\frac{\Omega_{Rabi}^2}{4}}{\Delta_{det}^2 + \frac{\Gamma^2}{4} + \frac{\Omega_{Rabi}^2}{2}}.$$

In diesem Ausdruck stellt Ω_{Rabi} die Rabi-Frequenz des Übergangs dar und ist über $\Omega_{Rabi} = \frac{\mathfrak{D} \hat{E}}{\hbar}$ zum einen mit dem Dipolmatrixelement \mathfrak{D} und zum anderen mit der Amplitude des elektrischen Feldes der Lichtwelle verknüpft. Die Besetzung des angeregten Zustandes wird außerdem noch durch den Zerfall des angeregten Niveaus und der Verstimmung des Lasers bezüglich der Frequenz des atomaren Übergangs $\Delta_{det} = \omega_L - \omega_{ge}$ bestimmt. Die Kraft auf ein sich mit der Geschwindigkeit \vec{v} bewegendes Atom ist dann gegeben durch:

$$F_{Licht} = \hbar k_L \frac{\Gamma}{2} \frac{\frac{\Omega_{Rabi}^2}{2}}{\left(\Delta_{det} - \vec{k}_L \cdot \vec{v}\right)^2 + \frac{\Gamma^2}{4} + \frac{\Omega_{Rabi}^2}{2}}.$$

Für eine nähere Diskussion der Kühlkraft ist es zweckmäßig, diesen Ausdruck für kleine Geschwindigkeiten zu entwickeln; man erhält dann

$$F_{Licht} = F_{Licht,0} + \beta v + \mathcal{O}(v^2)$$

mit

$$\beta = \hbar k_L^2 \frac{4S_0 \left(\frac{\Delta_{det}}{\Gamma}\right)}{\left(1 + S_0 + \left(\frac{2\Delta_{det}}{\Gamma}\right)^2\right)^2}.$$

In diesem Ausdruck stellt $S_0 = I/I_{Sat}$ den Sättigungsparameter eines mit dem atomaren Übergang resonanten Lichtfeldes mit der Intensität I dar; für die Sättigungsintensität gilt:

$$I_{Sat} = \frac{2\pi^2 \hbar c \Gamma}{3\lambda_L^3} \quad \text{und} \quad \frac{I}{I_{Sat}} = \frac{2\Omega_{Rabi}^2}{\Gamma^2}.$$

Optimale Kühlparameter eines Zwei-Niveau-Systems

Anhand der vorgestellten Zusammenhänge lassen sich für die Doppler-Kühlung eines Zwei-Niveau-Systems die optimalen Kühlparameter bestimmen. In Abbildung 2.11 links ist die Lichtkraft F_{Licht} auf ein ruhendes Teilchen in Abhängigkeit von der Verstimmung der Laserfrequenz gezeigt. Für kleine Teilchengeschwindigkeiten lässt sich die Kraft auf das Teilchen offensichtlich durch eine konstante Kraft $F_{Licht,0}$ und eine dissipative Kraft mit dem Dämpfungskoeffizienten β beschreiben. In Abbildung 2.11 rechts ist der Dämpfungskoeffizient β für die Näherung kleiner Teilchengeschwindigkeiten gegen die Verstimmung der Laserfrequenz dargestellt. Die stärkste Dämpfung erreicht man, wie in Abbildung 2.11 rechts zu erkennen, für eine Rotverstimmung des Laserlichts um $\Delta_{det} = \Gamma/2$ und bei einer Intensität von $I = 2 I_{Sat}$.

Grenzen des Doppler-Laserkühlens

Eine prinzipielle Grenze des Doppler-Laser-Kühlens ist durch die Rückstoßenergie eines

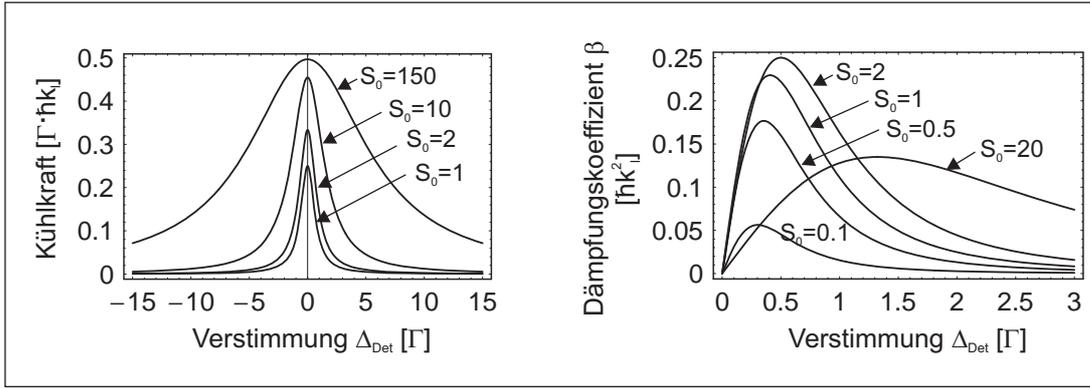


Abbildung 2.11.: *Links:* Lichtkraft auf ein Atom als Funktion der Verstimmung der Laserfrequenz für verschiedene S_0 . *Rechts:* Dämpfung der Geschwindigkeit eines Teilchens als Funktion der Laserfrequenz-Verstimmung für verschiedene Sättigungen.

Photons vorgegeben. Daher ist diese so genannte *Rückstoßgrenze* (“*Recoil-Limit*”) für die erreichbare Temperatur T_r durch die verwendete Laserfrequenz vorgegeben:

$$k_B T_r = \frac{\hbar^2 k_L^2}{2m}.$$

Für Barium-Ionen liegt diese Grenze bei ca. $0,3 \mu\text{K}$. Dieses Limit ist jedoch aufgrund eines weiteren Heizeffekts beim Doppler-Kühlen nur schwer zu erreichen. Da die Richtung der Photonenemission rein zufällig ist, lässt sich die Entwicklung eines Atoms im Impulsraum durch einen “Random-Walk” mit der Schrittweite $\hbar k_L$ beschreiben [19]. Bei näherer Betrachtung zeigt sich, dass die Breite der Impulsverteilung im Gleichgewicht mit der Zeit gegen einen konstanten Wert strebt. Diese endliche Breite der Geschwindigkeitsverteilung stellt das so genannte Doppler-Limit dar und ist durch die Doppler-Temperatur

$$T_{\text{Doppler}} = \frac{\hbar \Gamma}{2k_B}$$

charakterisiert [76]. Diese Grenze ist also durch die Linienbreite Γ des verwendeten atomaren Übergangs vorgegeben und ist in der Regel deutlich größer als die Rückstoßgrenze T_r . Im Fall des Bariums (mit $\Gamma \approx 2\pi \cdot 20 \text{ MHz}$) ergibt sich ein Doppler-Limit von $T_{\text{Doppler}} \approx 480 \mu\text{K}$. Allerdings ist auch diese Temperatur nur für ein einzelnes Ion im Fallenzentrum erreichbar, das durch keine anderen Heizeffekte beeinflusst wird. Eine Möglichkeit, das Doppler-Limit in Paulfallen zu unterschreiten stellt beispielsweise die Seitenbandkühlung dar [77].

Laserkühlung in Paulfallen

In einer linearen Paulfalle genügt es, einen einzelnen Laserstrahl zur Kühlung zu verwenden. Obwohl dabei durch den Laser lediglich die Bewegung der Ionen entlang der Ausbreitungsrichtung gekühlt wird, sorgt die Wechselwirkung zwischen den Ionen dafür, dass auch die übrigen Freiheitsgrade mitgekühlt werden. Für eine effiziente Kühlung der radialen Bewegung ist es allerdings notwendig, dass der Laserstrahl nicht parallel zur Fallenchse

^{138}Ba	^{137}Ba	^{136}Ba	^{135}Ba	^{134}Ba	^{132}Ba	^{130}Ba
71,7%	11,2%	7,9%	6,6%	2,4%	0,1%	0,1%

Tabelle 2.1.: Verschiedene Barium-Isotope mit Angabe der relativen Häufigkeit im natürlichen Isotopengemisch [78].

^{138}Ba	^{137}Ba	^{136}Ba	^{135}Ba	^{134}Ba	^{132}Ba	^{130}Ba
0	$\frac{3}{2}\hbar$	0	$\frac{3}{2}\hbar$	0	0	0

Tabelle 2.2.: Kernspin der verschiedenen Barium-Isotope [78].

einfällt, oder dass die Rotationssymmetrie der Anordnung z.B. durch ein asymmetrisches Fallenpotential gebrochen wird. Letzteres ist häufig z.B. durch Streu-Potentiale erfüllt.

Durch zwei gegenläufige Laserstrahlen lässt sich auch das Auftreten der konstanten Lichtkraft verhindern. In einer Paulfalle kann darauf allerdings verzichtet werden, da der resultierende Druck auf die Ionen lediglich zu einer (konstanten) Verschiebung im Fallenpotential führt. Dieser Lichtdruck kann vielmehr gezielt ausgenutzt werden, um die lasergekühlten Ionen von anderen Isotopen zu trennen (s. z.B. Kapitel 6).

2.2.3.2. Laserkühlung von Barium-Ionen

Das Element Barium

Bei Barium handelt es sich um ein silbrig-weißes, weiches Metall, welches an Luft schnell oxidiert. Das Element Barium besitzt die Ordnungszahl 56 und gehört zu der Gruppe der Erdalkalimetalle. Die stabilen Isotope des Bariums sind in Tabelle 2.1 mit Angabe der relativen Häufigkeit im natürlichen Isotopengemisch aufgelistet. Wie in Tabelle 2.2 zu erkennen, besitzen alle Isotope mit gerader Massenzahl keinen Kernspin, Kerne mit ungerader Massenzahl dagegen einen Kernspin von $\frac{3}{2}\hbar$.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Isotope mit gerader Massenzahl, also verschwindendem Kernspin, für die Laserkühlung verwendet. Aufgrund der Hyperfein-Wechselwirkung bei den Isotopen mit Kernspin besitzen die Isotope mit ungerader Massenzahl unterschiedliche Termschemata und stehen daher für die im Folgenden beschriebene Laserkühlung nicht zur Verfügung. Aufgrund der Isotopenverschiebung unterscheiden sich allerdings auch die Energieniveaus der Isotope mit gerader Massenzahl voneinander. Da diese Verschiebungen mit > 100 MHz (z.B. für den $6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{1/2}$ Übergang, [79]) bezogen auf die natürliche Linienbreite dieses Übergangs (ca. 20 MHz) relativ groß sind, lässt sich effizient lediglich ein Isotop des natürlichen Isotopengemischs kühlen. Im verwendeten Versuchsaufbau wird daher $^{138}\text{Ba}^+$ zur Laserkühlung verwendet. Lediglich ca. 72% der Ionen aus dem natürlichen Isotopengemisch sind daher aktiv an der Laserkühlung beteiligt; die restlichen 28% werden sympathetisch mitgekühlt¹⁹. Für eine effiziente (sym-

¹⁹Der ($6^2S_{1/2} \rightarrow 6^2P_{1/2}$)-Übergang stellt den "Haupt"-Laserkühl-Übergang dar. Für Barium-Isotope mit

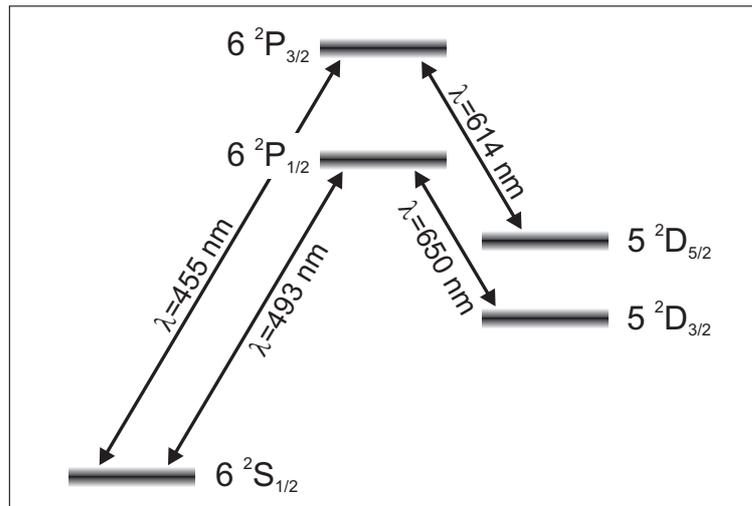


Abbildung 2.12.: Ausschnitt des Termschemas für ein Ba⁺-Ion. Mögliche dipol-erlaubte Übergänge sind durch Pfeile gekennzeichnet.

pathetische) Kühlung ist es daher vorteilhaft, die Falle von anderen Barium-Isotopen zu “reinigen” (s. Kapitel 6.1).

Die Energieniveaus von einfach geladenen Barium-Ionen (¹³⁸Ba⁺)

Das einfach ionisierte Barium besitzt einen Atomrumpf in Xenon-Konfiguration und ein Valenzelektron in der 6s-Schale. Ein Ausschnitt des Termschemas für das Barium-Ion ist in Abbildung 2.12 dargestellt. Eingezeichnet sind hier außerdem die dipol-erlaubten Übergänge. Die möglichen Übergänge sind mit Angabe der entsprechenden Wellenlänge, der Einstein A-Koeffizienten und den spontanen Zerfallsraten auch in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Für eine Laserkühlung bietet sich der (6²S_{1/2} → 6²P_{1/2})-Übergang an, wofür ein Lasersystem bei einer Wellenlänge von 493,4 nm benötigt wird. Wie anhand der Zerfallsraten in Tabelle 2.3 zu erkennen, zerfällt das Ba⁺-Ion in einem Verhältnis von 3 : 1 in das 6²S_{1/2}- oder in das 5²D_{3/2}-Niveau. Für einen geschlossenen Kühlprozess ist daher ein zweiter Laser mit einer Wellenlänge von 649,7 nm notwendig. Aufgrund der relativ langen Lebensdauer des 5²D_{3/2}-Zustandes von > 30 s [81], würde man ohne “Repumper“-Laser ein optisches Pumpen in diesen Zustand bewirken; der Kreislauf des Laserkühlens wäre damit unterbrochen. Für den Kühlprozess wird also das Λ -förmig angeordnete Drei-Niveau-System, bestehend aus den 6²S_{1/2}, 6²P_{1/2} und dem 5²D_{3/2} Zustand, verwendet.

Laserkühlung im Drei-Niveau-System

Die Doppler-Laserkühlung eines Atoms mit Drei-Niveau-System (Abbildung 2.13) lässt sich vollkommen analog wie für das Zwei-Niveau-System behandeln. Hierbei muss lediglich berücksichtigt werden, dass der angeregte Zustand durch spontane Emission in einen

gerader Massenzahl und leichterer Masse als $m_u = 138$ amu werden die Resonanzfrequenzen dieses (6²S_{1/2} → 6²P_{1/2})-Übergangs zu höheren Frequenzen verschoben (z.B. 145 MHz für $m_u = 136$ amu und 290 MHz für $m_u = 134$ amu, [79]). Damit ist ein für diesen Übergang beim Barium-Isotop ¹³⁸Ba⁺ rot-verstimmter Laser gleichzeitig auch rot-verstimmt für ¹³⁶Ba⁺, ¹³⁴Ba⁺ und ¹³²Ba⁺. Selbst bei höheren Temperaturen, und damit größeren Dopplerverbreiterungen, gibt es somit keinen Heizeffekt durch eine Laser-“Heizung” dieser Isotope.

Übergang	A in $\frac{10^6}{s}$	Zerfallsrate in MHz	λ in nm
$6^2P_{\frac{1}{2}} \rightarrow 6^2S_{\frac{1}{2}}$	95 ± 7	$15 \pm 1, 1$	493, 4
$6^2P_{\frac{1}{2}} \rightarrow 5^2D_{\frac{3}{2}}$	33 ± 4	$5, 3 \pm 0, 6$	649, 7
$6^2P_{\frac{3}{2}} \rightarrow 6^2S_{\frac{1}{2}}$	118 ± 8	$18 \pm 1, 3$	455, 4
$6^2P_{\frac{3}{2}} \rightarrow 5^2D_{\frac{3}{2}}$	$4, 8 \pm 0, 6$	$0, 8 \pm 0, 1$	585, 4
$6^2P_{\frac{3}{2}} \rightarrow 5^2D_{\frac{5}{2}}$	37 ± 4	$5, 9 \pm 0, 6$	614, 2

Tabelle 2.3.: Eigenschaften der in Abbildung 2.12 gezeigten Dipolübergänge [80].

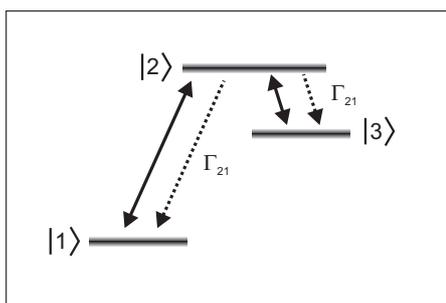


Abbildung 2.13.: Termschema zur Laserkühlung im Drei-Niveau-System.

weiteren metastabilen Zustand übergehen kann. Da die Zerfallsrate dieses metastabilen Zustandes klein ist sowohl gegenüber der Zerfallsrate des angeregten Zustandes als auch im Vergleich mit den Rabi-Frequenzen der getriebenen Übergänge, kann dieses Niveau als zweiter Grundzustand mit $\Gamma_{31} \rightarrow 0$ betrachtet werden.

In der semiklassischen Betrachtungsweise lässt sich dann die Kraft auf ein freies Teilchen angeben:

$$F_{\text{Licht}} = \hbar k_{L,12} \Gamma_{21} \rho_{22} + \hbar k_{L,23} \Gamma_{23} \rho_{22}.$$

Dabei stellt Γ_{ij} die Rate der spontanen Emission des Übergangs $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$ dar und $\hbar k_{L,ij}$ beschreibt den Impulsübertrag auf das Atom bei Absorption bzw. Emission eines Photons der Kreiswellenzahl $k_{L,ij}$. Durch ρ_{22} ist die Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustandes $|2\rangle$ bestimmt. Die Besetzungswahrscheinlichkeit ist durch die Zerfallsraten Γ_{ij} und den Rabi-Frequenzen Ω_{ij} der entsprechenden Übergänge festgelegt und bestimmt wesentlich die Kühlkraft.

Die Atom-Licht-Wechselwirkung wird durch insgesamt neun gekoppelte optische Blochgleichungen beschrieben, aus denen sich das Dichtematrix-Element ρ_{22} im Gleichgewicht

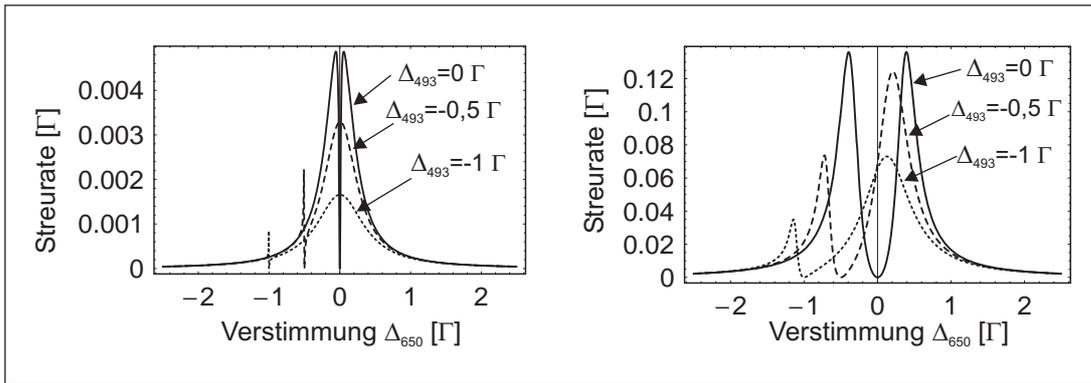


Abbildung 2.14.: *Links:* Spontane Fluoreszenzrate des Übergangs $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ für verschiedene Verstimmungen der Laserfrequenz Δ_{12} in Abhängigkeit der Verstimmung Δ_{23} . Beide Übergänge sind dabei lediglich schwach gesättigt. *Rechts:* Spontane Fluoreszenzrate des Übergangs $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$ bei festgehaltener Verstimmung Δ_{12} als Funktion der Verstimmung Δ_{23} für zweifache Sättigung ($S_0 = 2$) beider Übergänge.

ergibt. Es zeigt sich dabei, dass ρ_{22} für bestimmte Verstimmungen der Laserfrequenzen ($\Delta_{12} = \Delta_{493}$ bzw. $\Delta_{23} = \Delta_{650}$) wesentlich durch eine so genannte Dunkelresonanz bestimmt wird. In Abbildung 2.14 (*Links*) ist die Fluoreszenzrate ($\Gamma_{21} \rho_{22}$) für unterschiedliche Verstimmungen Δ_{12} gegen die Verstimmung Δ_{23} aufgetragen. Beide Übergänge sind in diesem Fall nur schwach gesättigt. Deutlich zu erkennen ist die Dunkelresonanz und die Verschiebung dieser Resonanz bei Veränderung der Verstimmung Δ_{12} . Offensichtlich tritt die Dunkelresonanz bei gleichen Verstimmungen der Laserfrequenzen auf, also bei $\Delta_{12} = \Delta_{23}$. Wie in Abbildung 2.14 (*Rechts*) zu erkennen, ist die Breite der Dunkelresonanz durch den Grad der Sättigung der beiden Übergänge gegeben. Eine genauere Analyse zeigt weiterhin, dass in der Praxis die Besetzung des Zustandes $|2\rangle$ an der Stelle der Dunkelresonanz nicht vollkommen verschwindet, was auf endliche Linienbreiten der Laser zurückzuführen ist.

Ähnlich wie bereits bei der Laserkühlung eines Zwei-Niveau-Systems kann man auch beim Drei-Niveau-System die Laser-Kühlkraft für kleine Geschwindigkeiten entwickeln, um nähere Informationen über den dispersiven Anteil zu gewinnen. Wie bereits die Darstellungen der Besetzungszahlen des angeregten Niveaus $|2\rangle$ vermuten lassen, wird der Dämpfungskoeffizient β stark von den Verstimmungen der Laser und den gewählten Intensitätsverhältnissen abhängen. Diese Tatsache wird durch die Darstellungen in Abbildung 2.15 bestätigt. Für den Fall, dass beide Übergänge nur sehr schwach gesättigt sind (Abbildung 2.15 *Links*) erkennt man, dass die Dämpfung maximal wird, falls beide Laser rot-verstimmt sind. Die Dunkelresonanz sorgt lediglich bei Verstimmungen von $\Delta_{12} \approx \Delta_{23}$ dafür, dass in Bereichen mit normalerweise hoher Dämpfung auch eine Heizung der Teilchen möglich ist. Umgekehrt gibt es allerdings auch in Bereichen mit $\Delta_{12}, \Delta_{23} > 0$, für die man eigentlich eine Laser-„Heizung“ erwartet, eine effektive Kühlung der Atome. Weitaus deutlicher bemerkbar macht sich die Dunkelresonanz dagegen bei Laser-Intensitäten in der Größenordnung der Sättigungsintensität. In Abbildung 2.15 (*Rechts*) ist zu erkennen, dass in diesem Fall die Dunkelresonanz wesentlich mitbestimmt, für welche Laser-

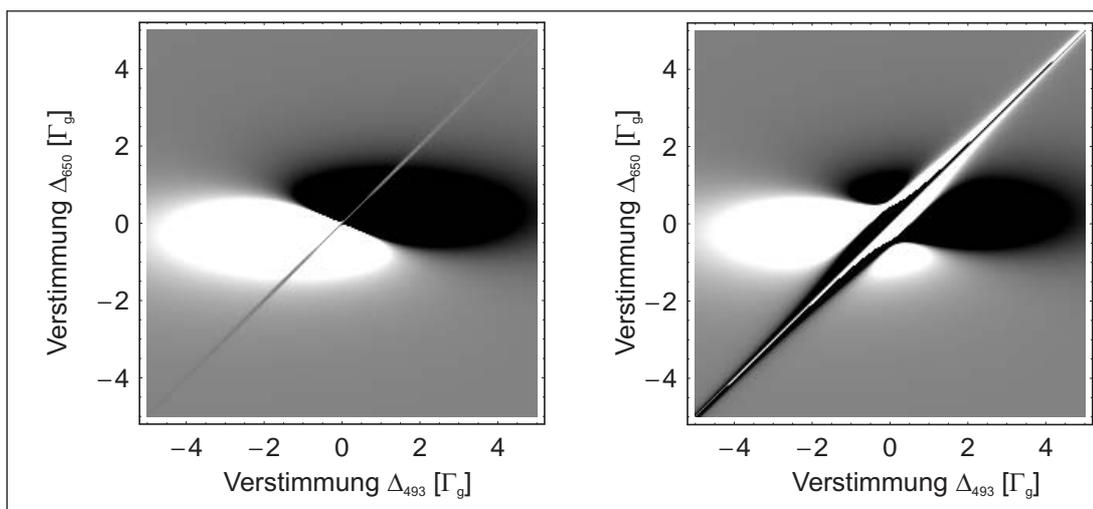


Abbildung 2.15.: Dämpfungskoeffizient β für ein drei-Niveau-System als Funktion der Verstimmungen der Laserfrequenzen Δ_{12} und Δ_{23} für die Näherung kleiner Geschwindigkeiten. Helle Bereiche deuten in dieser Darstellung eine hohe Kühlkraft an, während dunkle Bereiche eine negative Dämpfung, also eine aufheizende Laserkühlkraft, kennzeichnen. **Links** ist der Fall dargestellt, für den beide Übergänge schwach gesättigt sind **Rechts:** Beide Übergänge sind einfach gesättigt ($I = I_{Sat}$).

Verstimmungen es zur Kühlung oder Heizung der Teilchen kommt.

Für einen unterschiedlichen Sättigungsgrad der beiden Kühlübergänge wird die Beschreibung weitaus komplizierter und es lassen sich nicht mehr Bereiche klarer Kühlung bzw. klarer Heizung voneinander trennen.

Zeeman-Aufspaltung der $^{138}\text{Ba}^+$ -Niveaus

Ohne angelegtes äußeres Magnetfeld sind die Niveaus mit $J = 1/2$ zweifach, die Niveaus mit $J = 3/2$ vierfach entartet, wie im Termschema der Abbildung 2.16 gezeigt. Für diesen Spezialfall gibt die Polarisationsrichtung des elektrischen Feldes die Quantisierungsachse vor, so dass es stimulierte Übergänge nur mit $\Delta m_J = 0$, also π -Übergänge, gibt. Andererseits werden die Zustände $m_J = \pm \frac{3}{2}$ des $5^2D_{3/2}$ -Niveaus jedoch durch spontane Prozesse bevölkert und können anschließend nicht wieder in Zustände des $6^2P_{1/2}$ -Niveaus angeregt werden. Auf diese Weise findet ein Pumpen der Ionen in "dunkle" Zustände statt und die Ionen stehen für die Laserkühlung nicht mehr zur Verfügung. Dieses optische Pumpen kann allerdings durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes verhindert werden.

Das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes bewirkt die Aufhebung der Entartung der m_J -Zustände und es ergibt sich das in Abbildung 2.17 gezeigte Termschema. Die Aufspaltung ist dabei bestimmt durch die magnetische Induktion B und den Landé-Faktor g_J des entsprechenden Niveaus:

$$\Delta E = m_J g_J \mu_B B$$

mit dem Bohrschen Magneton μ_B und

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

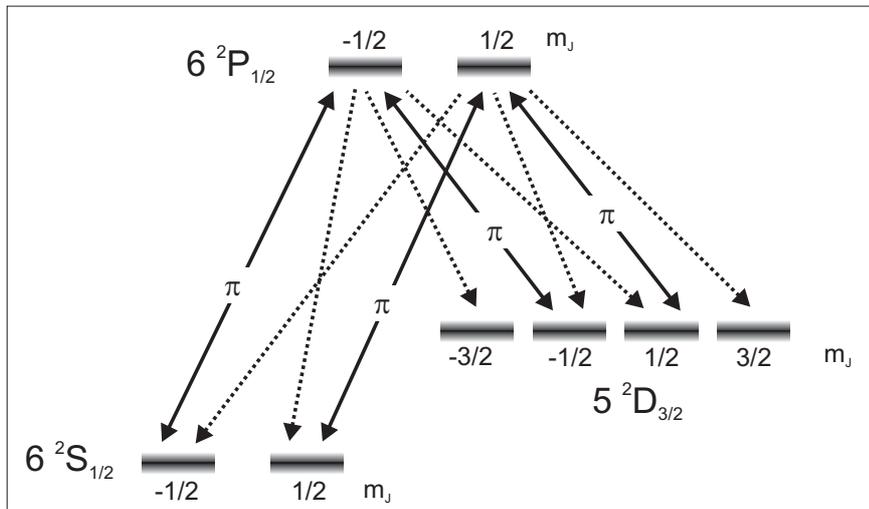


Abbildung 2.16.: $^{138}\text{Ba}^+$ -Energieniveaus und Übergänge ohne angelegtes Magnetfeld.

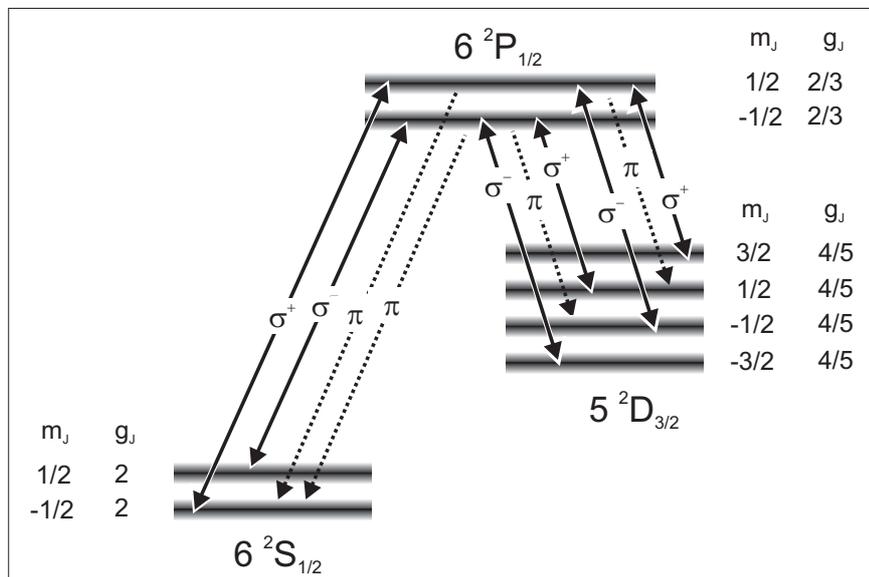


Abbildung 2.17.: Aufhebung der Entartung der $^{138}\text{Ba}^+$ -Energieniveaus durch ein angelegtes Magnetfeld. Eingezeichnet sind die möglichen Übergänge für σ - und π -polarisiertes Laserlicht.

Man erhält damit die in Abbildung 2.17 eingezeichneten Aufspaltungen der Energieniveaus.

Bei vorhandenem Magnetfeld ist die Richtung der Quantisierungsachse parallel zur Magnetfeldrichtung. Licht, dessen Polarisationsrichtung senkrecht zum Magnetfeld liegt, das also σ -polarisiert ist, kann nur Übergänge mit $\Delta m_J = \pm 1$ induzieren. Die dipol-erlaubten Übergänge für σ -polarisiertes Licht sind daher ebenfalls im abgebildeten Termschema eingezeichnet. Es wird deutlich, dass das Termschema in zwei Vier-Niveau-Systeme zerfällt, die lediglich durch spontane Zerfälle miteinander gekoppelt sind. Anhand des Termschemas wird weiterhin deutlich, dass bei vorhandenem Magnetfeld aus allen Niveaus eine optische Anregung stattfinden kann und damit kein optisches Pumpen in dunkle Zustände mehr auftritt.

Laserkühlung mit Zeeman-Aufspaltung

Durch die Zeeman-Aufspaltung wird die Beschreibung der Laserkühlkraft komplizierter, da hierdurch weitere Dunkelresonanzen auftreten. Für das Regime des starken Einschlusses und eine schwache Sättigung der Übergänge ist die Laserkühlung von Ba^+ -Ionen mit Zeeman-Aufspaltung näher untersucht worden [82].

Neben den auftretenden Dunkelresonanzen kompliziert allerdings bereits die Verschiebung der Resonanzfrequenzen die Beschreibung des Kühlprozesses. Ob Kühlung oder Heizung vorliegt, hängt lediglich von den verschobenen Resonanzfrequenzen

$$\omega_{J,m \rightarrow J',m'} = \omega_0 + B(m' g_{J'} - m g_J) \mu_B / \hbar$$

der Übergänge $|n, J, m\rangle \rightarrow |n', J', m'\rangle$ ab, die durch σ^\pm -polarisiertes Licht getrieben werden. Es kann daher vorkommen, dass σ^+ -polarisiertes Laserlicht ein Ion kühlt, während es für σ^- -Polarisation zu einer Heizung kommt.²⁰

²⁰Dies ist beispielsweise der Fall für den Übergang $|6^2S_{1/2}, m_J = \pm \frac{1}{2}\rangle \rightarrow |6^2P_{1/2}, m_J = \mp \frac{1}{2}\rangle$.

3. Aufbau des Lasersystems zur Doppler-Kühlung von Ba^+

Wie in Kapitel 2.2.3.2 gezeigt, sind für die Laserkühlung von Bariumionen zwei Laserquellen notwendig: Ein Kühllaser mit einer Wellenlänge von 493 nm und ein “Repumper”-Laser bei 650 nm. Für die Anwendung zur Laserkühlung ist es notwendig, die Frequenzen der verwendeten Laser zu stabilisieren, um so vor allem Langzeitdriften auszuschließen. Weiterhin ist eine Reduktion der Linienbreite auf einen Wert unterhalb der typischerweise im Anregungsspektrum der Ionen auftretenden Frequenzen notwendig. Bei diesen typischen Frequenzen handelt es sich u.a. um die Zeeman-Aufspaltung (≈ 10 MHz) oder die Breite der bei einem λ -System auftretenden Dunkelresonanzen ($\approx 0,1$ MHz – 1 MHz, abhängig von der Sättigung der Übergänge). Bei dem Design des Lasersystems kommt es vor allem darauf an, dass das System über lange Zeiträume (mind. 2 Stunden) im frequenzstabilisierten Zustand betrieben werden kann. Während des Messzeitraumes muss weiterhin eine konstante Ausgangsleistung sowohl des Kühl- als auch des “Repumper”-Lasers sichergestellt sein.

Ein weiterer Aspekt bei der Planung des Lasersystems ist die Zuverlässigkeit des Systems, zu der auch die Lebensdauer der verwendeten Laser zählt. Ziel ist der Aufbau eines Systems mit möglichst wenig Aufwand für Justage und Wartung der Komponenten. Die Entscheidung ist daher auf ein System basierend auf Diodenlasern bzw. diodenlasergepumpten Festkörperlasern gefallen. Typische Lebensdauern der verwendeten Diodenlaser liegen heutzutage zwischen 10.000 und 100.000 h und übertreffen damit die Lebensdauer von Ionen-Lasern bei weitem.

Der Aufbau des Lasersystems einschließlich der Laserstabilisierungen ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Da der Bereich des “Repumper”-Lasers in dem Wellenlängenbereich liegt, der durch kommerziell erhältliche Halbleiter-Laserdioden abgedeckt ist, wird an dieser Stelle eine Laserdiode mit externer Rückkopplung (Firma *Sacher*, 10 mW bei 650 nm, Littrow-Konfiguration) eingesetzt (siehe Kapitel 3.2). Im Gegensatz hierzu existieren für den Spektralbereich des Kühllasers bei 493 nm keine Halbleiter-Laserdioden. Im Rahmen dieser Arbeit ist daher ein Lasersystem aufgebaut worden, das auf dem Prinzip der nichtlinearen Frequenzkonversion, genauer der Summenfrequenz-Erzeugung, beruht. Durch Frequenzmischung eines Nd:YAG-Lasers (Leistung > 10 W, Wellenlänge 1064 nm) mit der Laserstrahlung einer Laserdiode (Firma *Toptica*, DL100, Leistung ca. 100 mW, Wellenlänge 920 nm, Littrow-Konfiguration) in einem nichtlinearen PPKTP¹ Kristall wird die gewünschte Laserstrahlung im blau-grünen Spektralbereich mit der Wellenlänge von 493 nm erzeugt. Um eine ausreichende Ausgangsleistung des blau-grünen Lichts zu erreichen, ist eine einfach-resonante Summenfrequenz-Erzeugung aufgebaut worden, bei der der 920 nm-Laser in einem Resonator überhöht wird.

Der Vorteil des Aufbaus, basierend auf der Summenfrequenz-Erzeugung,² liegt darin,

¹ PPKTP: Periodically-Poled-KTP (siehe Kapitel 3.1.1.3).

² Ein anderer Ansatz zur Erzeugung des Kühllichtes besteht in der resonanten Verdopplung einer 986 nm

dass ein Teil der 1064 nm-Laserstrahlung abgezweigt und für den Aufbau der Frequenzstabilisierung eingesetzt werden kann. Die Frequenzstabilisierung der Laser basiert dabei auf zwei Konzepten:

- Ein Teil (ca. 1 W) des 1064 nm-Laserlichts wird in einem nichtlinearen Kristall (PPKTP) frequenzverdoppelt und über das 532 nm-Licht mittels dopplerfreier Modulations-Transfer-Spektroskopie auf molekulares Jod stabilisiert. Die Frequenz des Nd:YAG-Lasers ist somit auf die Hyperfeinübergänge des molekularen Jods festgelegt.
- Für die Stabilisierung der beiden Diodenlaser kommt jeweils ein Resonator zum Einsatz. Hierbei handelt es sich um (leere) Ringresonatoren, deren Länge durch Stabilisierung auf das 1064 nm-Licht konstant gehalten wird. Auf diese Weise lassen sich die herausragenden spektralen Eigenschaften des auf Jod stabilisierten Nd:YAG-Lasers auf die spektralen Eigenschaften der Diodenlaser übertragen; die Resonatoren werden daher auch als “Transfer”-Resonatoren (“transfer cavities”) bezeichnet.

Zur Veranschaulichung der resultierenden Stabilisierungskette ist in Abbildung 3.1 die Hierarchie der Stabilisierung durch die gepunkteten Linien verdeutlicht. Die “Richtung” der Stabilisierung ist dabei durch Pfeile gekennzeichnet.

Wie in der Übersichtsskizze des Laseraufbaus weiterhin zu erkennen, sind jeweils in die Strahlengänge des 1064 nm-Lichts vor den Transfer-Resonatoren akusto-optische Frequenzschieber eingesetzt worden. Mit Hilfe dieser Frequenzschieber kann das 1064 nm-Licht zu den Transfer-Resonatoren (unabhängig voneinander) in der Frequenz verschoben werden. Da die Resonatoren auf dieses 1064 nm-Licht stabilisiert sind, kann durch Einstellen der AOM-Frequenz die Länge der Resonatoren - und damit die Frequenz der darauf stabilisierten Diodenlaser - kontinuierlich und unabhängig voneinander variiert werden. Ohne diese akusto-optischen Frequenzschieber (AOF) wäre lediglich eine diskrete Frequenzabstimmung mit einer Schrittweite entsprechend dem freien Spektralbereich des Resonators möglich.

3.1. Erzeugung des 493 nm-Kühllichtes mittels SFG

Zur Erzeugung des Kühl-Laserlichts wird die Methode der Summenfrequenz-Erzeugung SFG³ eingesetzt. Im folgenden Kapitel wird daher auf die Grundlagen der nichtlinearen Optik im Hinblick auf die Frequenzkonversion mittels SFG näher eingegangen (Kapitel 3.1.1). Insbesondere wird die SFG in einem periodisch gepolten KTP-Kristall sowie die (einfach-)resonante SFG beschrieben. Im zweiten Teil dieses Kapitels (Kapitel 3.1.2) wird der realisierte Laseraufbau beschrieben.

3.1.1. Grundlagen der nichtlinearen Frequenzkonversion: SFG

Im Folgenden werden die wesentlichen Grundlagen der Nichtlinearen Optik vorgestellt und dienen einem besseren Verständnis des realisierten Laser-Aufbaus. Eine detaillierte

Laserdioden und der Stabilisierung des 493 nm-Lichts auf die Hyperfeinübergänge von Tellur mittels Modulations-Transfer-Spektroskopie [83].

³ SFG: Sum-Frequenz-Generation

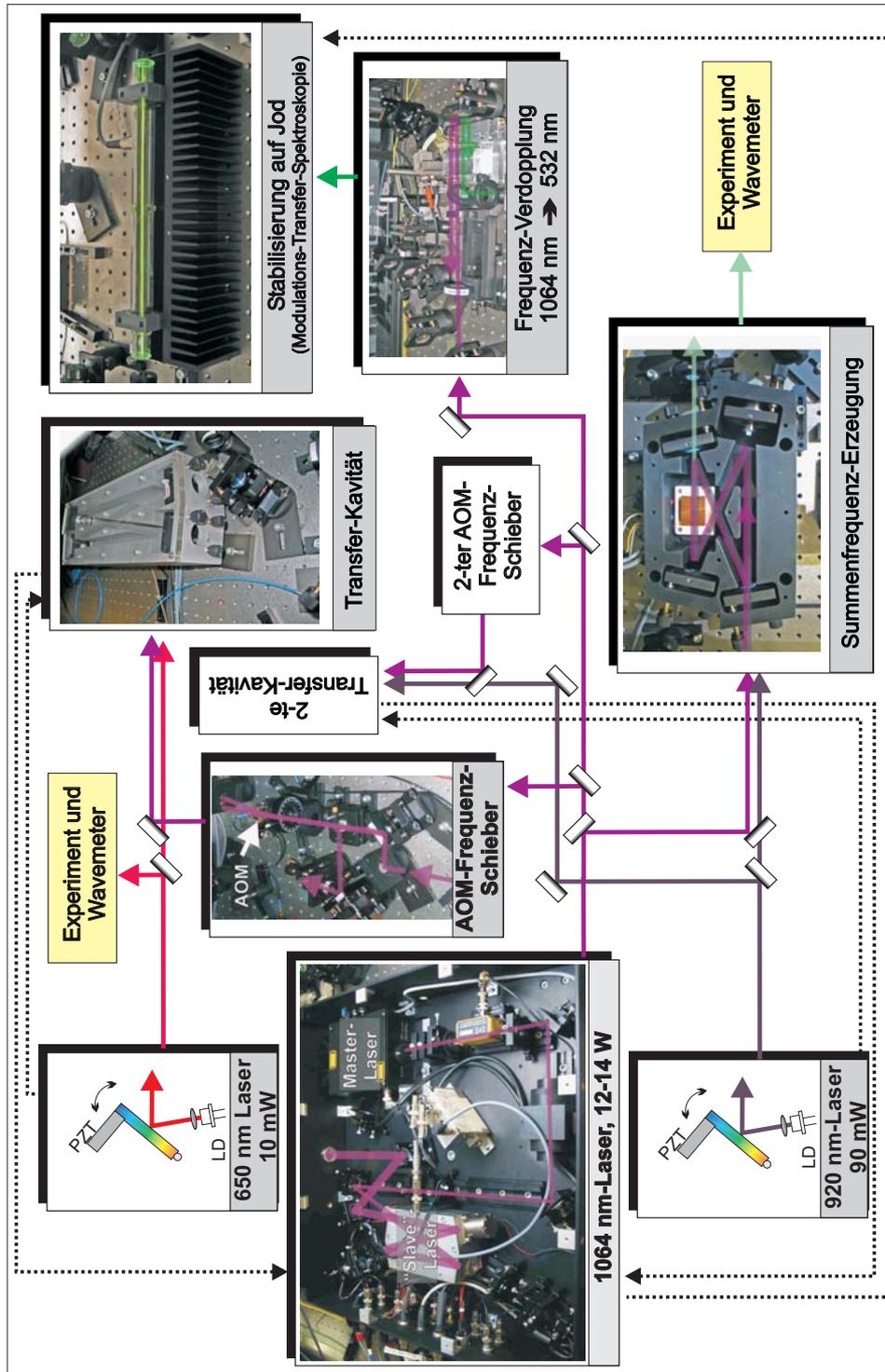


Abbildung 3.1.: Überblick über das verwendete Lasersystem zur Laserkühlung von Bariumionen. Das gesamte Lasersystem besteht dabei aus Kühl-laser, “Repumper”-Laser und dem Aufbau zur Laserstabilisierung. Eingezeichnet ist neben dem prinzipiellen Verlauf der Laserstrahlen auch die Hierarchie des Stabilisierungssystems (gepunktete Linien).

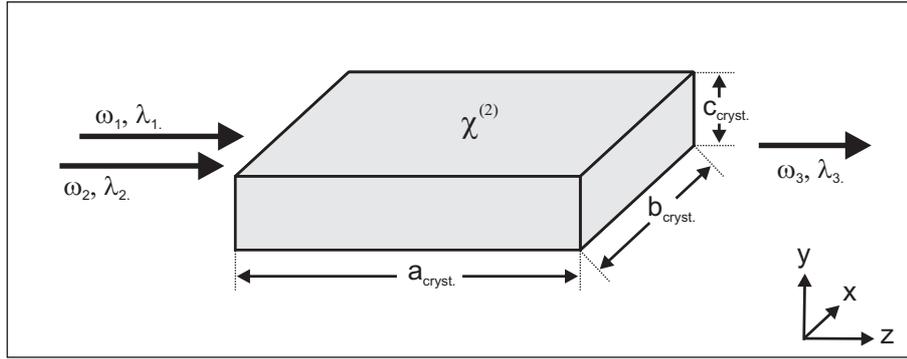


Abbildung 3.2.: Prinzip der Summenfrequenz-Erzeugung in $\chi^{(2)}$ -Medien und Wahl des Koordinatensystems.

Darstellung der Gesamthematik “Nichtlineare Optik” findet sich u.a. in [84, 85, 86, 87, 88, 89, 90].

Die Wechselwirkung von Licht mit den Atomen (oder Molekülen) eines Festkörpers lässt sich über die induzierte Polarisation $\vec{P}(\vec{r}, t)$ beschreiben. In einem (realen) dielektrischen Medium treten neben dem zum elektrischen Feld $\vec{E}(\vec{r}, t)$ proportionalen Anteil $\vec{P}_{Lin}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \chi \vec{E}$ (mit χ : lineare Suszeptibilität) auch nichtlineare Beiträge zur Polarisation auf. Die Polarisation kann daher als Taylor-Entwicklung beschrieben werden:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \chi \vec{E} + \vec{P}_{NL} \quad \text{mit} \quad \vec{P}_{NL} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} : \vec{E} + \epsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E} : \vec{E} : \vec{E} + \dots$$

Die Tensoren $\chi^{(2)}$ und $\chi^{(3)}$ stellen dabei die (nichtlinearen) Suszeptibilitäten zweiter und dritter Ordnung dar, wobei es sich um materialspezifische Parameter handelt. Der erste Beitrag zur nichtlinearen Polarisation, beschrieben durch den Suszeptibilitätstensor zweiter Ordnung, ist dabei u.a. für die Summenfrequenz-Erzeugung aber auch die Frequenzverdopplung, die Differenzfrequenz-Erzeugung und die parametrische Verstärkung verantwortlich.

Zu den Effekten, die durch den $\chi^{(3)}$ -Tensor beschrieben werden, gehören unter anderem die Erzeugung der dritten Harmonischen, Raman- und Brillouin-Streuung, Selbstfokussierung oder die 4-Wellen-Mischung.

3.1.1.1. Die Summenfrequenz-Erzeugung: SFG

Für den Fall der SFG erzeugen zwei Pumpwellen mit den Frequenzen ω_1 und ω_2 eine neue Welle mit der Summenfrequenz $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. Die für die folgenden Betrachtungen verwendete Geometrie und die Wahl des Koordinatensystems ist in Abbildung 3.2 gezeigt.

Die Nichtlineare Polarisation im Fall der SFG

Für die Frequenz-Transformation mittels SFG ist die Nichtlinearität zweiter Ordnung des Kristalls verantwortlich, die durch den Tensor 2. Ordnung $\chi^{(2)}$ beschrieben wird. Anstelle des $\chi^{(2)}$ -Tensors hat sich in der technischen Literatur über Frequenzkonversion in $\chi^{(2)}$ -Medien allerdings die Beschreibung der Nichtlinearität durch den “nichtlineare Koeffizienten” d durchgesetzt, wobei die d -Koeffizienten über $\mathbf{d} = 2 \chi^{(2)}$ mit der nichtlinearen Suszeptibilität verknüpft sind.

Eine nähere Betrachtung der Tensorelemente d_{ijk} (mit $i,j,k = x,y$ bzw. z) zeigt, dass diese unabhängig gegenüber einem Indexwechsel $j \leftrightarrow k$ sind.⁴ Der \mathbf{d} -Tensor kann daher durch die Ersetzungsvorschriften

$$\begin{array}{lll} xx \rightarrow 1 & yy \rightarrow 2 & zz \rightarrow 3 \\ yz = zy \rightarrow 4 & xz = zx \rightarrow 5 & xy = yx \rightarrow 6 \end{array}$$

für die Indizes jk und

$$x \rightarrow 1 \quad y \rightarrow 2 \quad z \rightarrow 3$$

für den Index i zu einer 3×6 -Matrix vereinfacht werden. Die x-, y- bzw. z-Richtung wird der Einfachheit halber parallel zu den Kristall-Symmetrieachsen gewählt. Aufgrund von Kristallsymmetrien können daher weitere Elemente d_{il} verschwinden (siehe z.B. [84]).

Für die nichtlineare Polarisation $\vec{P}_{NL}^{\omega_1+\omega_2}$ erhält man im Fall der SFG den Zusammenhang zwischen nichtlinearer Polarisation und elektrischem Feld

$$\begin{bmatrix} (\mathcal{P}_{NL}^{\omega_1+\omega_2})_x \\ (\mathcal{P}_{NL}^{\omega_1+\omega_2})_y \\ (\mathcal{P}_{NL}^{\omega_1+\omega_2})_z \end{bmatrix} = 2\varepsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} (E_{\omega_1})_x (E_{\omega_2})_x \\ (E_{\omega_1})_y (E_{\omega_2})_y \\ (E_{\omega_1})_z (E_{\omega_2})_z \\ (E_{\omega_1})_y (E_{\omega_2})_z + (E_{\omega_1})_z (E_{\omega_2})_y \\ (E_{\omega_1})_x (E_{\omega_2})_z + (E_{\omega_1})_z (E_{\omega_2})_x \\ (E_{\omega_1})_x (E_{\omega_2})_y + (E_{\omega_1})_y (E_{\omega_2})_x \end{bmatrix},$$

wobei \mathcal{P}_{NL}^ω bzw. E_{NL}^ω die (Fourier-) Komponenten der nichtlinearen Polarisation bzw. des elektrischen Feldes bei den Frequenzen ω_1 , ω_2 und $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ darstellen.

Je nach Ausbreitungsrichtung und Polarisation der Fundamentalwellen werden daher unterschiedliche d -Koeffizienten zur Frequenzkonversion ausgenutzt. Man unterscheidet dabei zwischen Typ-I- und Typ-II-Wechselwirkung. Bei der Typ-I- Wechselwirkung wird die Polarisation der beiden Fundamentalwellen entlang der gleichen Kristallachse gewählt, so dass der Koeffizient d_{i1} , d_{i2} oder d_{i3} genutzt wird. Für alle anderen Orientierungen der Polarisation spricht man von Typ-II Wechselwirkung.

Im Rahmen dieser Arbeit wird für den experimentellen Aufbau der SFG der nichtlineare Koeffizient d_{33} und somit eine nichtlineare Wechselwirkung vom Typ-I verwendet. Die Fundamentalwellen sind für die gewählte Symmetrie beide entlang der z-Richtung polarisiert und es wird eine Welle gleicher Polarisation erzeugt. Die parametrischen Wechselwirkungen werden in diesem Fall durch die nichtlinearen Polarisationen $\mathcal{P}_{NL}^{\omega_1}$, $\mathcal{P}_{NL}^{\omega_2}$, $\mathcal{P}_{NL}^{\omega_3}$ bei den Frequenzen ω_1 , ω_2 sowie $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ beschrieben:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{NL}^{\omega_1}(\vec{r}) &= 2\varepsilon_0 d_{33} E_{\omega_3}(\vec{r}) E_{\omega_2}^*(\vec{r}) \\ \mathcal{P}_{NL}^{\omega_2}(\vec{r}) &= 2\varepsilon_0 d_{33} E_{\omega_3}(\vec{r}) E_{\omega_1}^*(\vec{r}) \\ \mathcal{P}_{NL}^{\omega_3}(\vec{r}) &= 2\varepsilon_0 d_{33} E_{\omega_1}(\vec{r}) E_{\omega_2}(\vec{r}). \end{aligned}$$

⁴ Dies gilt streng genommen nur für die SHG (Second-Harmonic-Generation). Da die d -Koeffizienten allerdings für die meisten Anwendungen als frequenzunabhängig angesehen werden können, ist diese Relation auch für den Fall der SFG und alle anderen parametrischen Prozesse gültig.

Manley-Rowe-Beziehungen

Bei den betrachteten nichtlinearen Wechselwirkungen handelt es sich um parametrische Prozesse, bei denen keine der beteiligten Frequenzen eine resonante Wechselwirkung mit dem Kristall aufweist. Das Medium wird daher häufig auch als reaktiv bezeichnet. Direkte Folge daraus ist, dass die in den Kristall durch Lichtwellen eingestrahlte Leistung ($P_{\omega_1} + P_{\omega_2}$) aufgrund der Energieerhaltung in Form von (anderen) Lichtwellen ($P_{\omega_1}, P_{\omega_2}, P_{\omega_3}$) aus dem Kristall austreten muss. Zusammen mit der Beschreibung der nichtlinearen Wechselwirkung im Photonenbild ergeben sich die so genannten Manley-Rowe-Beziehungen. Im speziellen Fall der Summenfrequenz-Erzeugung (also $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$) erhält man für die Änderungen der Leistungen die Zusammenhänge:

$$\Delta \left(\frac{P_{\omega_1}}{\omega_1} \right) = -\Delta \left(\frac{P_{\omega_3}}{\omega_3} \right) \quad \text{und} \quad \Delta \left(\frac{P_{\omega_2}}{\omega_2} \right) = -\Delta \left(\frac{P_{\omega_3}}{\omega_3} \right).$$

Die Manley-Rowe-Beziehungen bringen somit im Fall der Summenfrequenz-Erzeugung zum Ausdruck, dass die Zunahme des Photonennflusses bei der Summenfrequenz ω_3 gerade gleich der Abnahme der Photonennflüsse sowohl bei der Frequenz ω_1 als auch bei der Frequenz ω_2 entspricht. Die Beziehungen beschreiben somit, wie der Transfer von Leistung bei der nichtlinearen Frequenzkonversion auf die unterschiedlichen Wellen verteilt ist; es lassen sich jedoch keine Aussagen über die Effizienz der Konversion treffen.

Paraxiale Wellengleichung in optisch nichtlinearen Kristallen

Berücksichtigt man bei der Wellenausbreitung in einem Dielektrikum auch die möglichen Beiträge der nichtlinearen Polarisation, so folgt aus den Maxwell-Gleichungen die nichtlineare Wellengleichung

$$\Delta \vec{E} - \frac{1}{c_m^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E} = \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{P}_{NL}.$$

Folgende Annahmen müssen allerdings für die Ableitung dieser Gleichung getroffen werden:

- Es handelt sich um ein Dielektrikum mit $\mu_r = 0$.
- Es handelt sich um ein homogenes isotropes Material. Die Suszeptibilitäten sind also nicht ortsabhängig.
- Der Beitrag der linearen Polarisation wird durch die materialabhängige Ausbreitungsgeschwindigkeit $c_m = c_0/n = 1/\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_r \mu_0}$ (mit $\varepsilon_r = 1 + \chi$) der Lichtwelle berücksichtigt.⁵

Die nichtlineare Wellengleichung kann für viele Anwendungen weiter vereinfacht werden, indem man die so genannte SVEA⁶-Näherung durchführt. Man geht dafür von einer transversalen monochromatischen Welle aus (hier mit Polarisation in z-Richtung), die sich in x-Richtung ausbreitet:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \widetilde{E}(\vec{r}, t) e^{-ikx} \vec{e}_z = \mathcal{E}^\omega(\vec{r}) e^{i\omega t} e^{-ikx} \vec{e}_z, \quad \text{mit } k = k_\omega = \frac{n_\omega \omega}{c_0}.$$

⁵ Anmerkung: Diese Beschreibung ist in dieser Form nur für isotrope Kristalle bzw. nur für eine Ausbreitung des Lichts entlang einer Hauptachse des Kristalls gültig.

⁶ SVEA: Slow-Varying-Envelope-Approximation

In diesem Ausdruck ist neben der zeitlichen Oszillation des elektrischen Feldes mit der Frequenz ω ($\propto e^{i\omega t}$) auch die schnelle räumliche Variation ($\propto e^{-ikx}$) aus der Beschreibung der Feldamplitude separiert worden. Die Annahme eines nur langsam variierenden Feldes $\mathcal{E}^\omega(\vec{r})$ führt schließlich zur skalaren paraxialen Wellengleichung in besagter SVEA-Näherung:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + 2ik \frac{\partial}{\partial x} \right) \mathcal{E}^\omega(\vec{r}) = -\mu_0 \omega^2 (\mathcal{P}_{NL}^\omega(\vec{r}))_z e^{ikx}.$$

Voraussetzung für die Gültigkeit der durchgeführten SVEA-Näherung ist, dass die Bedingung $\frac{\partial^2}{\partial x^2} E^\omega(\vec{r}) \ll (k^2 E^\omega(\vec{r}) \text{ und } k \frac{\partial}{\partial x} E^\omega(\vec{r}))$ erfüllt ist. Offensichtlich stellt die rechte Seite in dieser paraxialen Wellengleichung die Quelle für eine Lichtwelle mit der Frequenz ω dar. Die Wellengleichung beschreibt daher sowohl die Erzeugung einer Welle durch nichtlineare Prozesse als auch deren Ausbreitung im Kristall.

3.1.1.2. SFG mit Gauß'schen Moden

Die allgemeine Lösung der paraxialen Wellengleichung in SVEA-Näherung (s. oben) kann in Form einer Entwicklung nach Gauß'schen Moden angegeben werden⁷:

$$\mathcal{E}^\omega(\vec{r}) = \sqrt{\frac{\omega}{n_\omega}} \sum_{mn} A_{m,n}^\omega(x) \psi_{m,n}(\vec{r}).$$

Die $\psi_{m,n}(\vec{r})$ stellen die orthonormierten Hermite-Gauß-Funktionen dar, deren Amplitude in der Feldentwicklung durch $A_{m,n}^\omega(x)$ beschrieben ist. Einsetzen dieses Ansatzes in die paraxiale Wellengleichung, Multiplikation mit $\psi_{m',n'}^*(\vec{r})$ und anschließende Integration über x und y ergibt eine Gleichung für die Amplitude $A_{m',n'}^\omega(x)$:

$$\frac{d A_{m',n'}^\omega(x)}{dx} = -i \frac{\mu_0 c_0}{2} \sqrt{\frac{\omega}{n_\omega}} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} ((\mathcal{P}_{NL}^\omega(\vec{r}))_z (\psi_{m',n'}^\omega(\vec{r}))^*) dy dz \right) e^{ik_\omega x}.$$

⁷Die Hermite-Gauß'schen Moden $\psi_{m,n}(\vec{r})$ stellen ein orthonormiertes vollständiges Funktionensystem dar, mit

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} (\psi_{m,n}(\vec{r}) \psi_{m',n'}(\vec{r})) dy dz = \delta_{m,m'} \delta_{n,n'} \text{ und } \left(\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + 2ik \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_{m,n}(\vec{r}) = 0.$$

Die Hermite-Gauß-Funktionen sind also Lösungen der paraxialen Wellengleichung für $(\mathcal{P}_{NL}^\omega(\vec{r})) = 0$. Mit den Entwicklungskoeffizienten $A_{m,n}^\omega(x)$ ergibt sich die Gesamtleistung in der Welle als Summe der Leistungen in den einzelnen Moden, es gilt also $P^\omega(x) = \sum_{mn} P_{m,n}^\omega(x)$ mit $P_{m,n}^\omega(x) = \frac{\omega |A_{m,n}^\omega(x)|^2}{2\mu_0 c_0}$. Speziell für die Gauß'sche Grundmode ($m = 0, n = 0$) gilt

$$\psi_{0,0}(\vec{r}) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{w_0(1-i\tau)} e^{-\left(\frac{y^2+z^2}{w_0^2(1-i\tau)}\right)} \text{ mit } \tau = \frac{x-x_0}{x_R}.$$

Hierbei sind x_0 der Ort des Fokus, w_0 der Strahlradius an der Stelle x_0 und $x_R = \pi w_0^2 n_\lambda / \lambda$ die so genannte Rayleigh-Länge. Alternativ wird zur Beschreibung des Gauß'schen Strahls häufig auch der "Konfokale Parameter" $b = 2\pi w_0^2 n_\lambda / \lambda = 2x_R$ eingeführt. Für den Strahlradius $w(x)$ am Ort x gilt $w^2(x) = w_0^2(1 + \tau^2)$

Integration dieser Gleichung über die Kristalllänge L_{cryst} liefert die Ausgangsleistung in der TEM_{*m,n*}-Mode. Nach Einsetzen der nichtlinearen Polarisation in diesen Ausdruck erhält man für die parametrischen Wechselwirkung im Fall der SFG:

$$\begin{aligned} \frac{dA_{m,n}^{\omega_3}(x)}{dx} &= -i\kappa e^{i\Delta k x} \left(\int \int (A^{\omega_1}(\vec{r}') A^{\omega_2}(\vec{r}') (\psi_{m,n}^{\omega_3}(\vec{r}'))^*) dy dz \right) \\ \frac{dA_{m,n}^{\omega_2}(x)}{dx} &= -i\kappa e^{-i\Delta k x} \left(\int \int (A^{\omega_3}(\vec{r}') (A^{\omega_1}(\vec{r}'))^* (\psi_{m,n}^{\omega_2}(\vec{r}'))^*) dy dz \right) \\ \frac{dA_{m,n}^{\omega_1}(x)}{dx} &= -i\kappa e^{-i\Delta k x} \left(\int \int (A^{\omega_3}(\vec{r}') (A^{\omega_2}(\vec{r}'))^* (\psi_{m,n}^{\omega_1}(\vec{r}'))^*) dy dz \right) \\ \text{mit } \kappa &= \frac{d}{c_0} \sqrt{\frac{\omega_1}{n_{\omega_1}} \frac{\omega_2}{n_{\omega_2}} \frac{\omega_3}{n_{\omega_3}}}, \mathcal{E}^\omega(\vec{r}') = \sqrt{\frac{\omega}{n_\omega}} A^\omega(\vec{r}') \text{ und } \Delta k = k_{\omega_3} - k_{\omega_2} - k_{\omega_1}. \end{aligned}$$

Die Größe Δk wird auch als Phasenfehlانpassung bezeichnet. Wie weiter unten gezeigt, findet ohne so genannte "Phasenanpassung" ($\Delta k = 0$) keine effiziente Frequenzkonversion statt.

Die beschriebenen Amplitudengleichungen vereinfachen sich wesentlich, wenn man

- für die Pumpstrahlen Gauß'sche TEM_{0,0}-Moden ansetzt, also $A^{\omega_1, \text{bzw. } \omega_2}(\vec{r}') = A_{0,0}^{\omega_1, \text{bzw. } \omega_2}(x) \psi_{0,0}^{\omega_1, \text{bzw. } \omega_2}(\vec{r}')$ und
- weiterhin eine geringe Konversionseffizienz annimmt, so dass die Verluste der Pumpstrahlen aufgrund von Konversion vernachlässigbar gering sind. Die Amplituden der Pumpstrahlen sind daher über die gesamte Kristalllänge nahezu konstant:
 $A_{0,0}^{\omega_1, \text{bzw. } \omega_2}(x) \approx A_{0,0}^{\omega_1, \text{bzw. } \omega_2}(0) = A_{0,0}^{\omega_1, \text{bzw. } \omega_2}$.

Die Amplitudengleichung für die erzeugte Welle mit ω_3 lautet dann

$$\frac{dA_{m,n}^{\omega_3}(x)}{dx} = -i\kappa e^{i\Delta k x} \mathcal{O}_{m,n}(x) A_{0,0}^{\omega_1} A_{0,0}^{\omega_2}$$

mit dem lediglich von x abhängigen Überlapp-Integral

$$\mathcal{O}_{m,n}(x) = \int \int (\psi_{0,0}^{\omega_1}(\vec{r}') \psi_{0,0}^{\omega_2}(\vec{r}') (\psi_{m,n}^{\omega_3}(\vec{r}'))^*) dy dz.$$

Die Amplitude $A_{m,n}^{\omega_3}(L)$ erhält man schließlich durch Integration über die Kristalllänge:

$$A_{m,n}^{\omega_3}(L) = -i\kappa \mathcal{I}_{m,n} L A_{0,0}^{\omega_1} A_{0,0}^{\omega_2} \quad \text{mit } \mathcal{I}_{m,n} = \frac{1}{L} \int_0^L e^{i\Delta k x} \mathcal{O}_{m,n}(x) dx.$$

Näherung schwach fokussierter (kollimierter) Gauß'scher Strahlen

In der Näherung schwach fokussierter Gauß'scher Pumpstrahlen hängt das Überlapp-Integral $\mathcal{O}_{m,n}(x)$ nicht mehr von x ab (also $\mathcal{O}_{m,n}(x) = \mathcal{O}_{m,n}$). Die Amplitude der erzeugten Welle $A_{m,n}^{\omega_3}$ am Ende des nichtlinearen Kristalls kann daher direkt angegeben werden:

$$A_{m,n}^{\omega_3}(L) = -i \frac{d}{c_0} \sqrt{\frac{\omega_1}{n_{\omega_1}} \frac{\omega_2}{n_{\omega_2}} \frac{\omega_3}{n_{\omega_3}}} \mathcal{O}_{m,n} L A_{0,0}^{\omega_1} A_{0,0}^{\omega_2} \frac{e^{i\Delta k L} - 1}{i\Delta k L}.$$

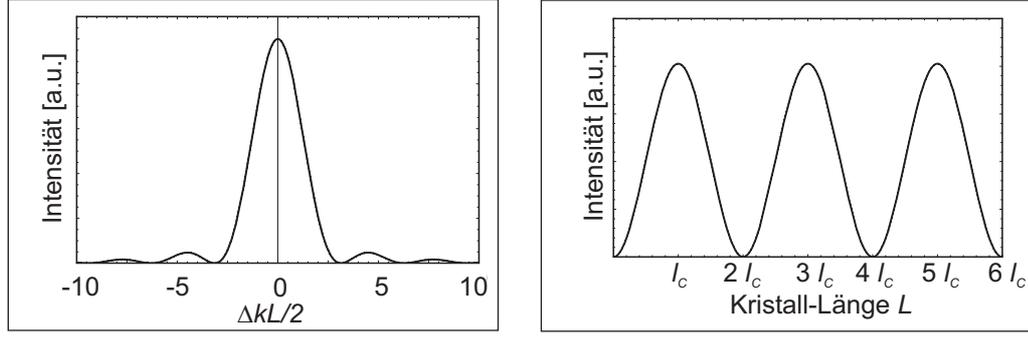


Abbildung 3.3.: Einflüsse einer Phasenfehlanpassung: Die Ausgangsleistung bei der Summenfrequenz-Erzeugung wird wesentlich durch die sinc-Funktion bestimmt, die im **linken** Teilbild dargestellt ist; bei fester Phasenfehlanpassung ($\Delta k = \text{konst.}$) kommt es im Kristall entlang der Ausbreitungsrichtung zu einem sinusförmigen Verlauf der erzeugten Leistung, wie im **rechten** Teilbild dargestellt. Die Periode dieser Oszillation entspricht der Kohärenzlänge l_c .

Eine Auswertung des Überlapp-Integrals für den Fall schwach kollimierter Gauß'scher Strahlen ($\tau \approx 0$) zeigt, dass es sich für diesen Fall weiter vereinfacht:

$$\mathcal{O}_{m,n} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{w_{0,\omega_3}}{w_{0,\omega_1} w_{0,\omega_2}} \delta_{m,0}, \delta_{n,0} := \mathcal{O}_{0,0} \text{ mit } w_{0,\omega_3} = \frac{w_{0,\omega_1} w_{0,\omega_2}}{\sqrt{(w_{0,\omega_1})^2 + (w_{0,\omega_2})^2}}.$$

Die erzeugte Welle bei der Summenfrequenz ist daher wiederum eine reine $\text{TEM}_{0,0}$ -Mode mit w_{0,ω_3} als Strahltaile. Die Leistung dieser erzeugten Welle am Ende des Kristalls der Länge L ergibt sich dann zu

$$P_{m,n}^{\omega_3}(L) = 2 \frac{d^2 \mu_0}{c_0} \frac{\omega_3^2}{n_{\omega_1} n_{\omega_2} n_{\omega_3}} |\mathcal{O}_{0,0}|^2 P^{\omega_1} P^{\omega_2} L^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{\Delta k L}{2} \right).$$

Anhand dieses Ausdruckes und der Abbildung 3.3 wird die Notwendigkeit einer Phasenanpassung deutlich. Bei auftretender Fehlanpassung oszilliert die Leistung der erzeugten Summenfrequenz-Welle entlang der x-Richtung, wie im rechten Teilbild der Abbildung 3.3 zu erkennen. Die Periode dieser Oszillation

$$l_c = \left| \frac{\pi}{\Delta k} \right|$$

wird auch als Kohärenzlänge bezeichnet. Die Abhängigkeit der am Ende des Kristalls erreichten Leistung von der Phasenfehlanpassung wird für eine feste Kristalllänge L durch die sinc-Funktion bestimmt. Der typische Verlauf dieser Funktion ist im linken Teilbild der Abbildung 3.3 dargestellt. Offenkundig ist eine effiziente Frequenzkonversion nur für Phasenfehlanpassungen $\Delta k L / 2 \ll 1$ erreichbar. Auf die Methoden der Phasenanpassung wird daher in Kapitel 3.1.1.3 näher eingegangen.

Wie der Ausdruck für die erzeugte (SFG-)Leistung nahelegt, kann die Konversionseffizienz durch Verwendung eines möglichst langen Kristalls sowie durch Erhöhung der

Pumpstrahl-Intensitäten (mittels stärkerer Fokussierung) immer weiter erhöht werden. Für reale Gauß'sche Strahlen steht dies allerdings im Widerspruch zu der Gültigkeit der durchgeführten Näherung $x_R \ll L$ (kollimierter Strahlen). Im folgenden Abschnitt wird daher die SFG auch für fokussierte Strahlen eingehender betrachtet.

SFG für fokussierte Gauß'sche Strahlen

Für den Fall, dass die Pumpstrahlen fokussiert sind, besteht die Aufgabe darin, das Überlapp-Integral $\mathcal{O}_{m,n}(x)$ sowie das Integral $\mathcal{I}_{m,n}$ auszuwerten. Bei der Beschreibung der SHG unter Verwendung fokussierter Gauß'scher Strahlen gelingt dies mit Hilfe der Theorie von *G. D. Boyd* und *D. A. Kleinman* [91]. Im Gegensatz zur SHG wird die Beschreibung der SFG dadurch verkompliziert, dass insgesamt zwei Pumpstrahlen an dem Prozess beteiligt sind, die sich durch unterschiedliche konfokale Parameter (bzw. Rayleigh-Längen), durch verschiedene Strahltaillen an unterschiedlichen Orten im Kristall sowie durch unterschiedliche Ausbreitungsrichtungen auszeichnen können. Lediglich für den Spezialfall, bei dem für die Pumpstrahlen gleiche Ausbreitungsrichtungen, gleiche konfokale Parameter und gleiche Positionen der Strahltaillen angenommen werden, gelingt es, eine einfache Beschreibung zu finden, die auf den gleichen Formalismus wie bei der SHG führt.

Aufgrund der Annahme gleicher konfokaler Parameter (b_{ω_1} bzw. b_{ω_2}) sowie gleicher Positionen der Strahltaillen gilt für die Gauß'schen Moden, dass $\tau_{\omega_1} = \tau_{\omega_2} = \tau$. Das Überlapp-Integral besitzt daher folgende Form:

$$\begin{aligned} \mathcal{O}_{m,n}(x) = & \left(\sqrt{\frac{2}{\pi}}\right)^3 \frac{1}{w_{0,\omega_1}(1-i\tau)} \frac{1}{w_{0,\omega_3}(1+i\tau\omega_3)} \\ & \times \int \int \exp\left(-\frac{x^2+y^2}{1-i\tau} \left(\frac{1}{(w_{0,\omega_1})^2} + \frac{1}{(w_{0,\omega_2})^2}\right) - \frac{x^2+y^2}{(w_{0,\omega_3})^2(1+i\tau\omega_3)}\right) \\ & \times \mathcal{H}_m\left(\frac{\sqrt{2}y}{w_{\omega_3}(x)}\right) \mathcal{H}_n\left(\frac{\sqrt{2}z}{w_{\omega_3}(x)}\right) dy dz, \end{aligned}$$

wobei mit \mathcal{H}_m und \mathcal{H}_n die Hermite-Polynome bezeichnet sind.

Wie bereits für den Fall der schwach fokussierten Gauß'schen Strahlen, bietet sich auch hier eine Entwicklung der entstehenden Welle in Gauß'sche-Moden mit einem Strahlradius von $1/w_{0,\omega_3}^2 = 1/w_{0,\omega_1}^2 + 1/w_{0,\omega_2}^2$ an. Bei guter Phasenanpassung $\Delta k \approx 0$ ergibt sich dann, dass auch $\tau_{\omega_3} \approx \tau$ gilt. Die Welle mit der Frequenz ω_3 besitzt also den gleichen konfokalen Parameter wie die beiden Pumpwellen, so dass sich das Überlapp-Integral folgendermaßen vereinfacht:

$$\mathcal{O}_{m,n}(x) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{w_{0,\omega_3}}{w_{0,\omega_1} w_{0,\omega_2}} \frac{1}{(1-i\tau)} \delta_{m,0} \delta_{n,0}.$$

Offensichtlich ist im Rahmen der durchgeführten Näherungen die erzeugte Welle wiederum eine reine TEM_{0,0}-Mode. Gibt man das Integral $\mathcal{I}_{0,0}$ in der Form

$$|\mathcal{I}_{0,0}|^2 = \frac{4}{\pi} \left(\frac{w_{0,\omega_3}}{w_{0,\omega_1} w_{0,\omega_2}}\right)^2 \frac{x_R}{L} h \text{ mit } h = \frac{x_R}{2L} \int_{\tau(-L/2)}^{\tau(L/2)} \frac{e_0^{i\Delta k x_R \tau}}{(1-i\tau)} d\tau$$

an, so erhält man die durch SFG erzeugte Leistung bei Verwendung von Gauß'schen

Strahlen:

$$P_{\omega_3} = \left(4 \frac{d^2 \mu_0}{\pi c_0^2} \frac{\omega_1 \omega_2 \omega_3}{n_{\omega_3}^2} h L \right) \cdot P_{\omega_1} \cdot P_{\omega_2} = E_{NL}^{SFG} \cdot P_{\omega_1} \cdot P_{\omega_2}.$$

Der Faktor h in den vorangegangenen Ausdrücken wird auch als *Boyd-Kleinman*-Faktor bezeichnet [91]. Dieser Faktor hängt (für Typ-I Wechselwirkung) lediglich von der Phasenfehlanpassung Δk , der Kristalllänge L und der Rayleigh-Länge x_R (bzw. dem konfokalen Parameter) ab. Der maximale Wert $h_{max} = 1,07$ wird erreicht, wenn die Rayleigh-Länge x_R so gewählt wird, dass:

$$x_R^{opt} = L/5,7.$$

Der Maximalwert wird darüber hinaus nicht bei exakter Phasenanpassung ($\Delta k = 0$) erreicht, sondern vielmehr für eine leicht positive Fehlanpassung. Der Wert hierfür liegt bei ca. $\Delta k \cdot x_R \approx 0,6$ [85]. Es stellt sich heraus, dass die Abhängigkeit der Ausgangsleistung von der Fehlanpassung weiterhin in guter Näherung durch die sinc-Funktion beschrieben werden kann. Deutlichere Abweichungen treten erst für weitaus stärkere Fokussierungen (also $x_R \ll x_R^{opt}$) der Pumpstrahlen auf.

3.1.1.3. Phasenanpassung in PPKTP mittels QPM

Für eine effiziente Frequenzkonversion ist eine Phasenanpassung der am nichtlinearen Prozess beteiligten Lichtwellen notwendig. Phasenanpassung heißt dabei, dass $\Delta k = k_{\omega_3} - k_{\omega_2} - k_{\omega_1} = 0$ gilt. Diese Bedingung kann im Photonenbild des Konversionsprozesses auch als Impulserhaltung aufgefasst werden.

Phasenanpassung kann in Kristallen durch gezieltes Ausnutzen der doppelbrechenden Eigenschaften erreicht werden, indem die beteiligten Strahlen entlang unterschiedlicher Kristallachsen polarisiert sind. Für die nichtlineare Wechselwirkung werden dann Nicht-Diagonalelemente d_{il} ($i \neq l$) der \mathbf{d} -Matrix verwendet. Prinzipiell unterscheidet man zwei Möglichkeiten, eine Phasenanpassung über die Doppelbrechung zu erreichen [85]:

- Nicht-kritische Phasenanpassung: Bei dieser Methode breiten sich die Strahlen entlang einer Hauptachse des Kristalls aus. Lediglich die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes entlang unterschiedlicher Kristallachsen kann zur Phasenanpassung ausgenutzt werden. Diese Methode ist daher auf wenige Wellenlängen beschränkt.
- Bei der kritischen Phasenanpassung wird die Orientierung der Kristallachsen bezüglich der Ausbreitungsrichtung der Pumpwellen so gewählt, dass eine Phasenanpassung erreicht wird. Nachteil dieser Methode ist das Auftreten eines *Walk-Off's* zwischen erzeugter Welle und Pumpwellen, wodurch die Wechselwirkungslänge der Wellen begrenzt wird.

Prinzip der Quasi-Phasenanpassung

Eine alternative Möglichkeit bietet die so genannte Quasi-Phasenanpassung (QPM: Quasi-Phase-Matching). Wie in Kapitel 3.1.1.2 gesehen, findet man bei Phasenfehlanpassung eine räumliche Oszillation der konvertierten Leistung mit einer Periodenlänge $2l_c$. Dies legt den Ansatz nahe, das Vorzeichen der Nichtlinearität d in Abständen von l_c zu wechseln.

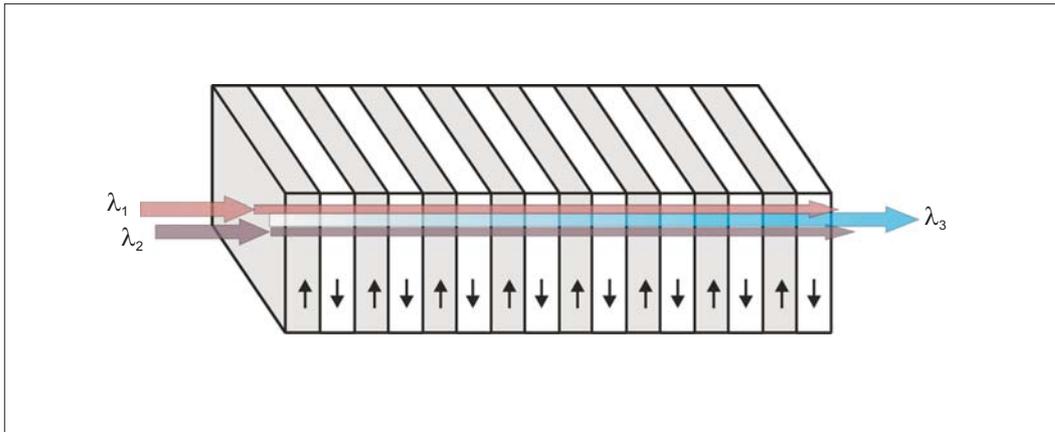


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung eines periodisch gepolten KTP-Kristalls (PPKTP). Durch Umpolen der ferroelektrischen Domänen erhält man gleichzeitig eine Vorzeichenumkehr der nichtlinearen Suszeptibilität (bzw. dem nichtlinearen Koeffizienten d) mit der Polungsperiode $\Lambda = 2l_c = \left| \frac{2\pi}{\Delta k} \right|$.

Erreichen lässt sich dies in Ferroelektrika wie Lithiumniobat ($LiNbO_3$) oder Kaliumtantalphosphat ($KTiOPO_4$, kurz KTP) durch Umpolung der ferroelektrischen Domänen. Wie in Abbildung 3.4 zu erkennen, erhält man auf diese Weise periodisch gepoltes KTP (kurz: PPKTP), wobei für die Polungsperiode

$$\Lambda = 2l_c = \left| \frac{2\pi}{\Delta k} \right|$$

gelten muss.

Der Einfluss der periodischen Polung auf den Intensitätsverlauf der erzeugten Welle ist in Abbildung 3.5 dargestellt.⁸ Zum Vergleich ist ebenfalls der Verlauf der Intensität bei Phasenfehlانpassung $\Delta k \neq 0$ sowie der Fall perfekter Phasenanpassung $\Delta k = 0$ eingezeichnet. Deutlich zu erkennen ist, wie durch die Vorzeichenwechsel des nichtlinearen Koeffizienten die Intensität der erzeugten Welle effektiv ansteigt. Offensichtlich kann die Frequenzkonversion in QPM-Materialien durch einen *effektiven* nichtlinearen Koeffizienten d_{eff} beschrieben werden. Für den in Abbildung 3.4 gezeigten Fall ergibt eine genauere Analyse [87], dass der effektive nichtlineare Koeffizient gegeben ist durch:⁹

$$d_{eff} = \frac{2}{\pi} d.$$

⁸ An dieser Stelle sind der Einfachheit halber kollimierte Strahlen angenommen worden.

⁹ Es handelt sich in diesem Fall um QPM erster Ordnung mit einem *Duty-Cycle* von 50%. Die Ordnung m gibt dabei an, nach wie vielen $(2m-1)$ Kohärenzlängen eine Umpolung stattfindet. Der *Duty-Cycle* D beschreibt das Breitenverhältnis der Domänen unterschiedlicher Polungsrichtung. Allgemein gilt:

$$d_{eff} = \frac{2}{\pi m} d \sin(\pi m D).$$

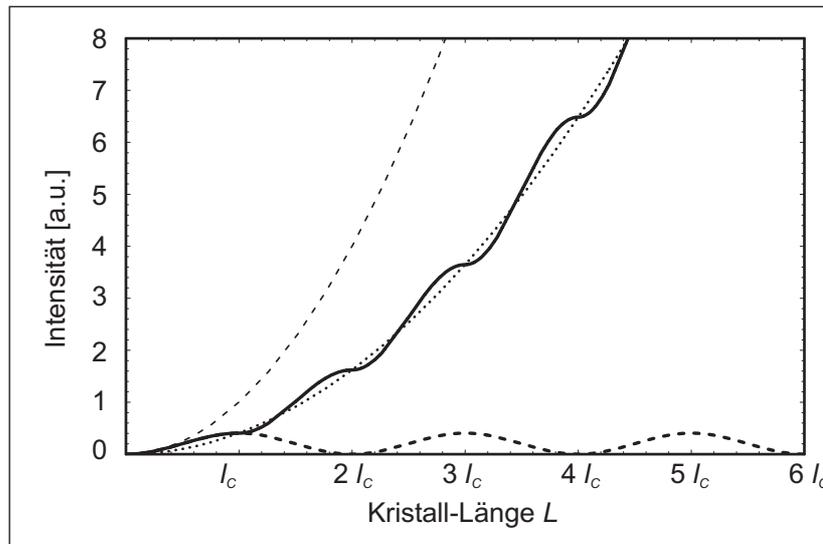


Abbildung 3.5.: Intensitätsverlauf der durch nichtlineare Konversion erzeugten Welle für die Fälle einer vorhandenen Phasenfehlanpassung ($\Delta k \neq 0$: grob gestrichelt), optimaler Phasenanpassung ($\Delta k = 0$: fein gestrichelt) sowie einer Quasi-Phasenanpassung in periodisch gepoltem Material (durchgezogen). Beschreiben lässt sich die erzeugte Leistung für diesen Fall über eine reduzierte effektive Nichtlinearität (punktiert).

Obwohl durch die periodische Polung der nichtlineare Koeffizient reduziert wird, bietet die QPM-Methode dennoch eine Reihe von Vorteilen gegenüber der Phasenanpassung über Doppelbrechung:

- Durch QPM kann Phasenanpassung für nahezu beliebige Frequenzkombinationen erreicht werden. Limitiert ist dieses Verfahren lediglich durch die herstellungsbedingten Grenzen der Periodenlänge.
- Die Polarisierungen der beteiligten Wellen kann (nahezu) beliebig gewählt werden. Auf diese Weise kann der größte nichtlineare Koeffizient des Materials ausgenutzt werden. Dieser wird meist erst mittels QPM nutzbar, da es sich häufig um ein Diagonalelement des \mathbf{d} -Tensors handelt. Für viele Materialien werden mit dieser Methode der Phasenanpassung deutlich größere Nichtlinearitäten erreicht, obwohl der *effektive* nichtlineare Koeffizient leicht reduziert ist.
- Die Kristallorientierung kann bei der QPM-Methode so gewählt werden, dass es sich um eine nicht-kritische Phasenanpassung handelt, sich die Strahlen also entlang einer Kristallachse ausbreiten. Das Auftreten eines möglichen *Walk-Off's* wird dadurch vermieden, so dass der Überlapp der Strahlen über die gesamte Strecke der Wechselwirkung optimal bleibt.

Eine weitergehende Übersicht über die Methode der QPM, mögliche Kristalle sowie die Herstellung der periodisch gepolten Strukturen findet sich u.a. in [87].

Quasi-Phasenanpassung in PPKTP

Für die Quasi-Phasenanpassung ist die Kenntnis der Brechungsindizes der beteiligten Wellenlängen notwendig. Für den Spezialfall, dass der nichtlineare d_{33} -Koeffizient in KTP verwendet wird, lassen sich die Brechungsindizes mit Hilfe der temperatur- und wellenlängenabhängigen Sellmeier-Gleichung berechnen [92, 93]:

$$n_z(T, \lambda) = \sqrt{a_1 + \frac{a_2 \lambda^2}{\lambda^2 - a_3} + a_4 \lambda^2} + \left(\frac{b_1}{\lambda^3} + \frac{b_2}{\lambda^2} + \frac{b_3}{\lambda} + b_4 \right) (T - T_0)$$

mit den Koeffizienten:

$$\begin{aligned} a_1 &= 2,25411 & a_2 &= 1,06543 & a_3 &= 0,05486 & a_4 &= -0,02140 \\ b_1 &= 12,415 \cdot 10^{-6} & b_2 &= -44,414 \cdot 10^{-6} & b_3 &= 59,129 \cdot 10^{-6} & b_4 &= -12,101 \cdot 10^{-6} \\ & & & & T_0 &= 25^\circ C \end{aligned}$$

Die erforderliche Polungsperiode ergibt sich dann aus der Bedingung, dass für Phasenanpassung

$$\Delta k = 2\pi \left(\frac{n_z(T, \lambda_3)}{\lambda_3} - \frac{n_z(T, \lambda_1)}{\lambda_1} - \frac{n_z(T, \lambda_2)}{\lambda_2} - \frac{1}{\Lambda} \right) \equiv 0$$

gelten muss.

3.1.1.4. Resonante Summenfrequenz-Erzeugung

Wie in Kapitel 3.1.1.2 gezeigt, hängt die Leistung der erzeugten Welle vom Produkt der Leistungen in den Pumpwellen ab. Eine Möglichkeit, die Konversion durch die nichtlineare Wechselwirkung zu vergrößern, besteht daher darin, die Lichtfelder durch Aufbau eines Resonators zu überhöhen. Bei der Summenfrequenz können entweder beide Laser oder einer der beiden Lichtwellen resonant überhöht werden. Wie in Abbildung 3.1 zu erkennen, steht für die Summenfrequenz-Erzeugung ein Nd:YAG-Laser zur Verfügung, der eine Ausgangsleistung von ca. 10 W liefert. Demgegenüber wird bei der zweiten Pumpwellenlänge ein schwächerer Diodenlaser (ca. 100 mW) eingesetzt. Es bietet sich somit an, einen (*einfach*-)resonanten Aufbau für den schwächeren Diodenlaser zu wählen. Die folgende Beschreibung bleibt daher auf die einfach-resonante SFG beschränkt.¹⁰

Für das Design des resonanten Aufbaus gilt es, folgende Aspekte zu berücksichtigen:

- Die Resonatormode muss an der Stelle des Kristalls eine Strahltaile mit entsprechendem Strahldurchmesser besitzen.
- Die Transmission des Einkoppelspiegels muss angepasst werden: "Impedanz-Anpassung".
- Die Strahlparameter der resonierten Pumpwelle vor dem Resonator müssen für eine optimale Einkopplung in die Resonator-Grundmode entsprechend gewählt werden: Modenanpassung.
- Die Länge des Resonators muss auf Resonanz mit der Lichtwelle stabilisiert werden.

¹⁰ Ein Beispiel für die Realisierung eines doppelt-resonanten Aufbaus findet sich u.a. in [94, 95].

Im Folgenden werden kurz einige theoretische Hintergründe hinsichtlich des Layouts der resonanten Überhöhung vorgestellt, soweit sie für die experimentelle Realisierung (siehe Kapitel 3.1.2) relevant sind.

Design des Resonators

Bei dem (geometrischen) Design des Resonators kommt es darauf an, die Abstände der Spiegel sowie die Krümmungsradien der Spiegel auszuwählen. Dabei ist darauf zu achten, dass zum einen eine stabile Resonatormode existiert und zum anderen der Strahlradius im nichtlinearen Kristall entsprechend Kapitel 3.1.1.2 gewählt wird.

Bei der Berechnung des Resonators geht man davon aus, dass sich für die Resonator-Mode ein Gauß'scher Strahl ergibt, der durch den komplexen (Gauß'schen) Strahlparameter \mathbf{q} vollständig beschrieben werden kann.¹¹ Eine allgemeine Beschreibung der Ausbreitung eines solchen Gauß-Strahls durch ein optisches System lässt sich mit Hilfe des ABCD-Matrixformalismus für Gauß-Strahlen erreichen [88, 96]. Nach Aufstellen der ABCD-Matrix \mathbf{M} für ein optisches System kann der \mathbf{q} -Parameter am Ausgang des optischen Systems \mathbf{q}' durch den Zusammenhang

$$\mathbf{q}' = \frac{A\mathbf{q} + B}{C\mathbf{q} + C}, \text{ mit } \mathbf{M} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix}$$

bestimmt werden. \mathbf{q} ist dabei der Strahlparameter am Eingang des optischen Systems. Die Ausbreitung des Strahls durch mehrere hintereinander geschaltete optische Systeme wird durch eine Strahlmatrix \mathbf{M} beschrieben, die sich aus der Matrix-Multiplikation $\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 \cdot \mathbf{M}_2 \cdot \dots \cdot \mathbf{M}_n$ der Einzelmatrix ergibt.¹²

Für die Stabilität des Resonators ist es notwendig, dass der Strahl-Parameter nach einem vollständigen Umlauf \mathbf{q}_{round} wieder den ursprünglichen Startwert \mathbf{q}_0 annimmt, dass also $\mathbf{q}_{round} = \mathbf{q}_0$ ist. Es muss daher an jeder Position x_0 im Resonator gelten, dass

$$\mathbf{q}_{round}(x_0) = \frac{A\mathbf{q}_0(x_0) + B}{C\mathbf{q}_0(x_0) + C}, \text{ mit } \mathbf{M} = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix} = \mathbf{M}(x_0).$$

¹¹Der Zusammenhang zwischen dem Strahlparameter \mathbf{q} und den beiden Parametern Strahlradius $w(x)$ und Krümmungsradius der Wellenfronten $R(x)$ ist gegeben durch

$$\frac{1}{\mathbf{q}(x)} = \frac{1}{R(x)} - i \frac{\lambda_0}{\pi n w^2(x)}.$$

Bei n handelt es sich dabei um den Brechungsindex, bei λ_0 um die Vakuum-Wellenlänge.

¹²Einige wichtige Strahlmatrizen zur Berechnung des Resonators:

Freie Strahlausbreitung durch homogenes Medium	$\begin{pmatrix} 1 & l \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	l : Strecke der Ausbreitung
Übergang an planarer Grenzfläche zwischen zwei Dielektrika	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \frac{n_1}{n_2} \end{pmatrix}$	n_1, n_2 : Brechungsindizes
Dünne Linse bzw. gekrümmter Spiegel	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -\frac{1}{f} & 1 \end{pmatrix}$	f : Brennweite bzw. $f = \frac{R}{2}$ für Spiegel mit Krümmungsradius R

Bei schrägem Einfall auf einen gekrümmten Spiegel muss zwischen Tangential- und Sagittal-Richtung hinsichtlich der Brennweiten unterschieden werden. Es gilt $f_{sag} = \frac{R}{2} \cos \alpha$ bzw. $f_{tan} = \frac{R}{2} \frac{1}{\cos \alpha}$, wobei α dem Einfallswinkel entspricht.

Für den Strahlradius $w(x_0)$ bzw. den Krümmungsradius der Wellenfronten $R(x_0)$ in der Referenzebene an der Stelle x_0 erhält man aus dieser Selbstkonsistenz-Bedingung die Ausdrücke:

$$w^2(x_0) = \frac{2\lambda|B|}{\pi\sqrt{4-(A+D)^2}} \text{ bzw. } R(x_0) = \frac{2B}{D-A}.$$

Zusammen mit Forderung nach reellen Strahlradien folgt daraus auch eine Stabilitätsbedingung

$$\left| \frac{A+D}{2} \right| \leq 1$$

für den Resonator, die selbstverständlich für alle Orte im Resonator erfüllt sein muss.

Durch die geometrische Anordnung der Spiegel wird auch der freie Spektralbereich des Resonators festgelegt. Für einen Ringresonator ergibt sich der Wert des freien Spektralbereichs zu:

$$\Delta\nu_{FSR} = \frac{c}{L_{round}},$$

wobei L_{round} die Strecke für einen kompletten Umlauf darstellt.

Verluste im Resonator und Impedanzanpassung

Eine Folge von Verlusten in einem optischen Resonator, z.B. aufgrund von endlichen Spiegelreflektivitäten, Streuverlusten, Reflektionsverlusten etc., ist u.a. eine endliche Linienbreite $\delta\nu$ der Resonanz. Die Linienbreite der Resonanz $\delta\nu$ ist über die Finesse \mathcal{F} mit dem freien Spektralbereich verknüpft:

$$\mathcal{F} = \frac{\Delta\nu_{FSR}}{\delta\nu} = \frac{\pi((1-T)(1-\alpha))^{\frac{1}{4}}}{1 - \sqrt{(1-T)(1-\alpha)}} \approx \frac{2\pi}{T+\alpha},$$

wobei mit Ausnahme der Verluste durch die endliche Reflektivität des Einkoppelspiegels alle im Resonator auftretenden Verluste durch α berücksichtigt werden. Die Transmission durch den Einkoppelspiegel ist durch T beschrieben. Die durchgeführte Näherung im obigen Ausdruck ist meist gültig, da fast immer $T, \alpha \ll 1$ gilt.

Aufgrund der Verluste ist weiterhin die im Resonator umlaufende Leistung im Resonanz-Maximum begrenzt. Ziel ist es daher, durch geeignete Wahl der Spiegelreflektivitäten eine möglichst hohe zirkulierende Leistung zu erreichen. Die im Resonator umlaufende Leistung kann für den Fall der Resonanz beschrieben werden durch

$$\frac{P_{circ}}{P_{in}} = \frac{T}{\left(1 - \sqrt{(1-T)(1-\alpha)}\right)^2} \approx \frac{4T}{(T+\alpha)^2},$$

wobei die im zweiten Schritt durchgeführte Näherung wiederum für die Annahme kleiner Verluste α und kleiner Transmissionen T gilt. Für den Fall einer vorhandenen nichtlinearen Frequenzkonversion müssen bei der Berechnung der Verluste α selbstverständlich auch die Konversionsverluste berücksichtigt werden. Wird von einer Abschwächung der Pumpstrahlen abgesehen, erhält man für die überhöhte zirkulierende Leistung P_{ω_1} bei der einfach resonanten Summenfrequenz:

$$\frac{P_{\omega_1, circ}}{P_{\omega_1, in}} = \frac{T_{\omega_1}}{\left(1 - \sqrt{(1 - T_{\omega_1})(1 - \alpha_{\omega_1})} \left(1 - E_{NL}^{SFG} \frac{\omega_1}{\omega_3} \cdot P_{\omega_2}\right)\right)^2}.$$

Mit diesem Zusammenhang kann die Transmission des Einkoppelspiegels so optimiert werden, dass das Produkt $P_{\omega_1, circ} \cdot P_{\omega_2}$ und damit die Leistung der erzeugten Summenfrequenz maximal wird.

Modenanpassung

Die Strahlparameter des einfallenden Strahls müssen auf die Resonatormode angepasst werden, um eine möglichst gute Einkopplung sicherzustellen. Der Überlapp dieser beiden Moden bestimmt, welcher Anteil κ der einfallenden Lichtleistung $P_{\omega_1, in}^0$ maximal (optimale Impedanzanpassung vorausgesetzt) in den Resonator eingekoppelt werden kann: $\kappa = P_{\omega_1, in} / P_{\omega_1, in}^0$.

Pound-Drever-Hall Stabilisierung

Für die Stabilisierung des Resonators auf das Resonanz-Maximum wird die Methode der Frequenzstabilisierung nach Pound-Drever-Hall eingesetzt [97, 98]. Bei dieser Methode zur Frequenzstabilisierung wird das Laserlicht (Frequenz ν_0) mit einer Modulationsfrequenz ν_m frequenz- bzw. phasenmoduliert. Das resultierende Frequenzspektrum besteht dann aus der Trägerfrequenz ν_0 und zwei Seitenbändern $\nu_0 \pm \nu_m$ ¹³, die gleiche Amplitude besitzen, jedoch um 180° außer Phase sind. Bei der Detektion von rein frequenz- (bzw. phasen-) moduliertem Licht ist im Amplituden-Spektrum keine Komponente bei der Beatfrequenz des Trägers mit den beiden Seitenbändern zu erwarten: Das Beatsignal mit dem oberen Seitenband wird durch das Beatsignal mit dem unteren Seitenband genau kompensiert. Erst eine Störung des Amplitudenverhältnisses bzw. der Phasendifferenz von 180° zwischen den beiden Seitenbändern führt zu einer Amplitudenmodulation bei der Frequenz ν_m auf dem Detektor. Eine genauere Betrachtung zeigt, dass diese Amplitudenmodulation eine Komponente besitzt, die mit der Modulation in Phase ist und eine Komponente, die um 90° dazu verschoben ist. Durch (elektrische) Mischung des detektierten Signals mit einem Referenzsignal bei der Modulationsfrequenz ν_m und entsprechender Phasenverschiebung kann entweder die eine oder die andere Komponente detektiert werden.

Dieses Prinzip bildet die Grundlage für eine Frequenz-Modulations-Spektroskopie, bei der ein Seitenband als Sondenstrahl für die spektralen Eigenschaften z.B. von Jodmolekülen eingesetzt wird. Mit dieser Methode der optischen *Heterodyn-Technik* können schwache Absorptionen und Dispersionen eines Mediums nachgewiesen werden [99]. Diese Technik ist somit auch auf die spektralen Eigenschaften eines Resonators anwendbar. Dabei ist häufig die Verwendung des um 90° verschobenen (Quadrature-)Signals vorteilhaft, da das Dispersionssignal für diesen Fall steiler ist und außerdem eine parasitäre Amplitudenmodulation (RAM¹⁴) des Laserlichts nicht detektiert wird. Das resultieren-

¹³Seitenbänder höherer Ordnung werden an dieser Stelle vernachlässigt.

¹⁴Manchmal kann bei der Frequenzmodulation des Lasers eine gleichzeitige (parasitäre) Amplitudenmodulation (RAM: Residual-Amplitude-Modulation) nicht verhindert werden. Diese RAM erzeugt auf dem Detektor ein Signal, welches (meist) mit der Modulation in Phase ist. Daher wird durch Mischen des Detektorsignals mit einer um 90° verschobenen Referenz die Detektion dieser Amplitudenmodu-

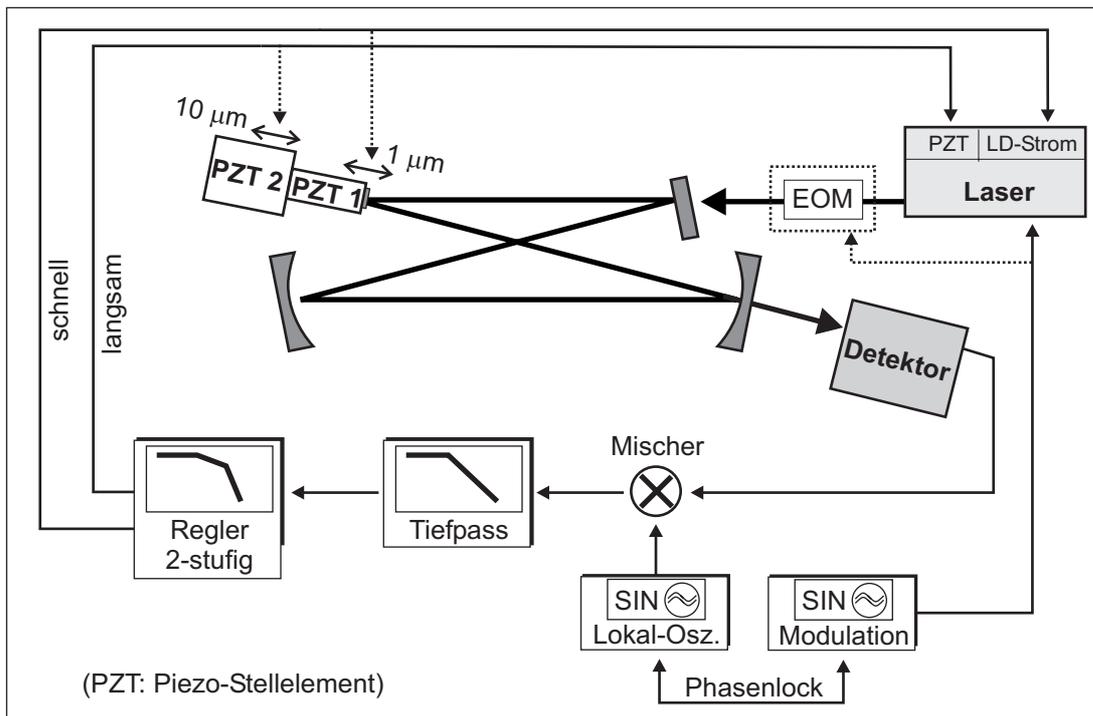


Abbildung 3.6.: Prinzip der Pound-Drever-Hall-Stabilisierung. Erläuterung siehe Text.

de tiefpass-gefilterte Dispersionssignal dient dabei als Fehlersignal; durch Rückkopplung dieses Signals auf Verstellungen der frequenzselektiven Elemente im Laser wird die Resonanz des Lasers mit dem Resonator sichergestellt. Alternativ dazu kann selbstverständlich auch die Länge des Resonators zur Einstellung der Resonanzbedingung verwendet werden. Der prinzipielle Aufbau für die Pound-Drever-Hall-Stabilisierung - bestehend aus Frequenz (bzw. Phasen-) Modulation, Frequenz-Mischung sowie die Rückkopplung des Fehlersignals - ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

3.1.2. Experimenteller Aufbau der SFG

Folge der einfach-resonanten Anordnung ist, dass lediglich einer der beiden Pumplaser auf den Resonator stabilisiert werden muss. Es ergibt sich daraus der Vorteil, dass die Frequenz der erzeugten Welle durch einfache Abstimmung einer der beiden Pumplaser variiert werden kann. Da im vorliegenden Fall die Frequenz des Nd:YAG-Lasers mittels Spektroskopie an molekularem Jod (siehe Abbildung 3.1, Kapitel 3.3.1) festgelegt ist, erfolgt die Einstellung der exakten Wellenlänge über den Diodenlaser. Der Aufbau zur Summenfrequenzerzeugung bestehend aus Hochleistungs-Nd:YAG-Laser, 920 nm-Diodenlaser und einfach-resonantem Resonatordesign ist in Abbildung 3.7 dargestellt.

Das 920 nm-Licht wird direkt nach Austritt aus dem ECDL mit Hilfe der Linse L1 kollimiert anschließend durch ein anamorphotisches Prismenpaar sowie einen optischen Isolator geleitet. Das Prismenpaar kompensiert hierbei die asymmetrische Form des Strahlprofils. Im weiteren optischen Verlauf werden über zwei Strahlteiler Teile des Lichtes ab-

lation im Idealfall unterdrückt.

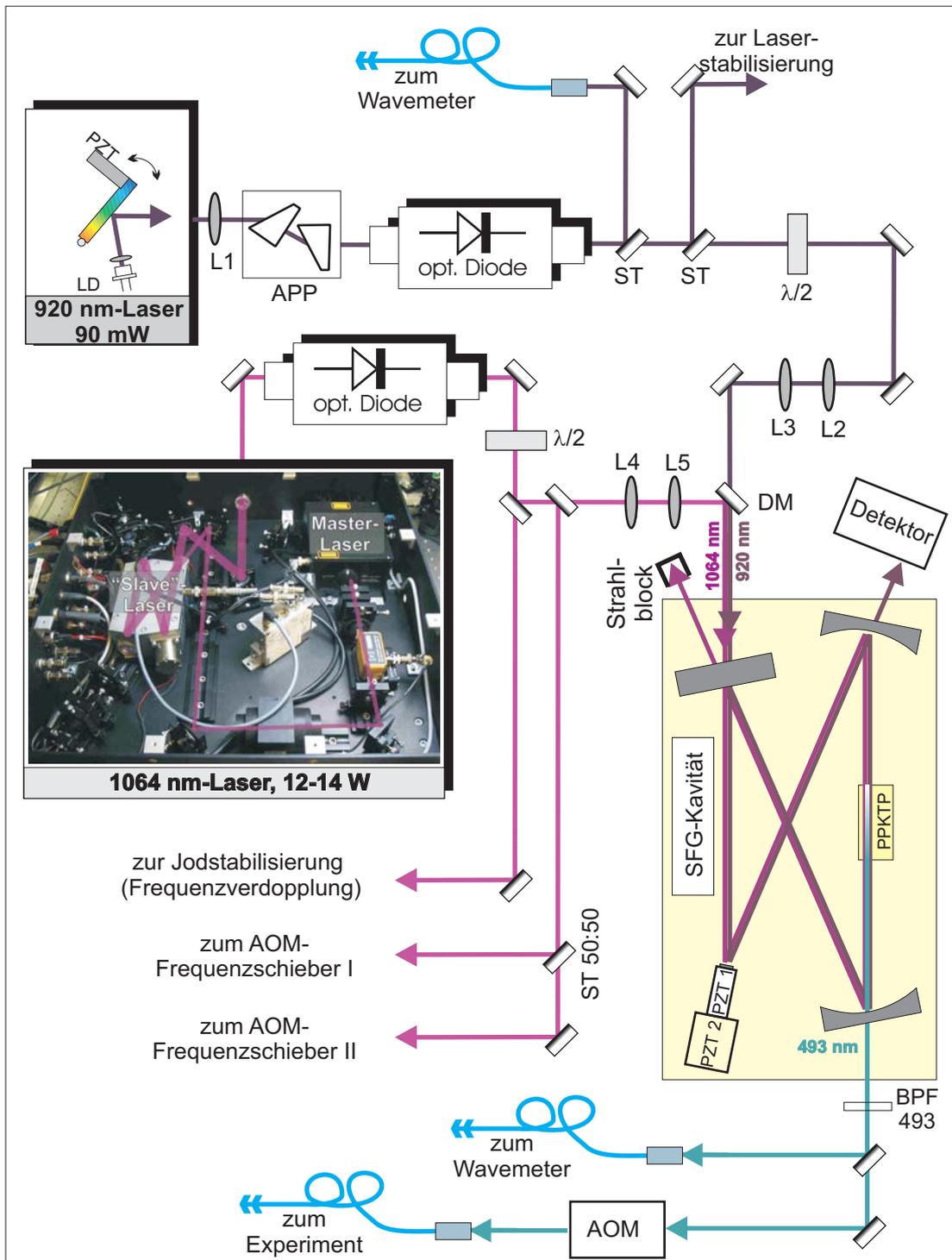


Abbildung 3.7.: Aufbau der einfach-resonanten SFG.

Der SFG-Resonator			
Geometrie des Resonators			
l	165 mm		
2d	125 mm		
a	55 mm		
Krümmungsradius R	100 mm		
Optische Eigenschaften			
Freier Spektralbereich	500 MHz		
Reflektivität der Spiegel	920 nm	1064 nm	493 nm
Spiegel M1	95%	< 2%	-
Spiegel M2, M3	>99,5%	>99,5%	>99,5%
Spiegel M4	>99,5%	>99,5%	<1%

Tabelle 3.1.: Geometrische Daten des SFG-Resonators.

gezweigt (je ca. 4%). Ein Teil wird in eine optische Faser eingekoppelt und zur Kontrolle der Wellenlänge zu einem interferometrischen Wellenlängen-Messgerät geführt; der andere Teilstrahl wird zur Frequenzstabilisierung des Diodenlasers auf einen Transfer-Resonator verwendet (siehe Kapitel 3.3.2). Der Hauptteil des 920 nm-Lichtes wird zur (einfach-)resonanten SFG genutzt, worauf später in diesem Kapitel eingegangen wird.

Das mittels SFG erzeugte 493 nm-Licht wird direkt hinter dem Ausgang des Resonators mit Hilfe eines Bandpassfilters von dem restlichen Infrarotlicht getrennt. Ein kleiner Teil des Lichtes (ca. 4%) wird anschließend abgezweigt und mittels optischer Faser zwecks Bestimmung der Laserfrequenz zu einem Wellenlängen-Messgerät geführt. Der Hauptanteil des Lichtes wird in eine polarisationserhaltende Faser eingekoppelt und so zum Experiment geleitet. Die Verwendung einer optischen Faser an dieser Stelle bringt zwei Vorteile mit sich: Zum einen kann der Aufbau getrennt vom Vakuumaufbau auf einem optischen Tisch platziert werden und zum anderen bietet die Faser eine einfache Möglichkeit der räumlichen Filterung. Letzteres führt zu einem deutlich reduzierten Streulichtanteil innerhalb der Vakuumkammer, was für eine empfindliche Detektion des von dem Bariumionen (resonant) gestreuten Kühllichtes entscheidend ist. Des Weiteren ist direkt vor der Einkopplung in die optische Faser ein akusto-optischer Modulator installiert. Mit Hilfe dieses AOM's lässt sich die Leistung des Kühllichtes gezielt modulieren.¹⁵

Im Folgenden wird das Design des Ringresonators hinsichtlich der im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Aspekte näher diskutiert.

Design des Resonators

Als Resonator für die einfach-resonante Summenfrequenz kommt ein gefalteter Ringresonator (*bow-tie cavity*) zum Einsatz. Die Geometrie des Summenfrequenz-Resonators ist in Abbildung 3.8 dargestellt; die verwendeten Abmessungen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Der Resonator besteht aus insgesamt vier Spiegeln; zwei dieser Spiegel sind dabei gekrümmt. Aufgrund der symmetrischen Anordnung der Spiegel sind zwei Strahlteil-

¹⁵ Für die Einkopplung in die Faser wird das Licht in der 0. Beugungsordnung verwendet, so dass durch den AOM keine weitere Verschiebung des Laserfrequenz auftritt.

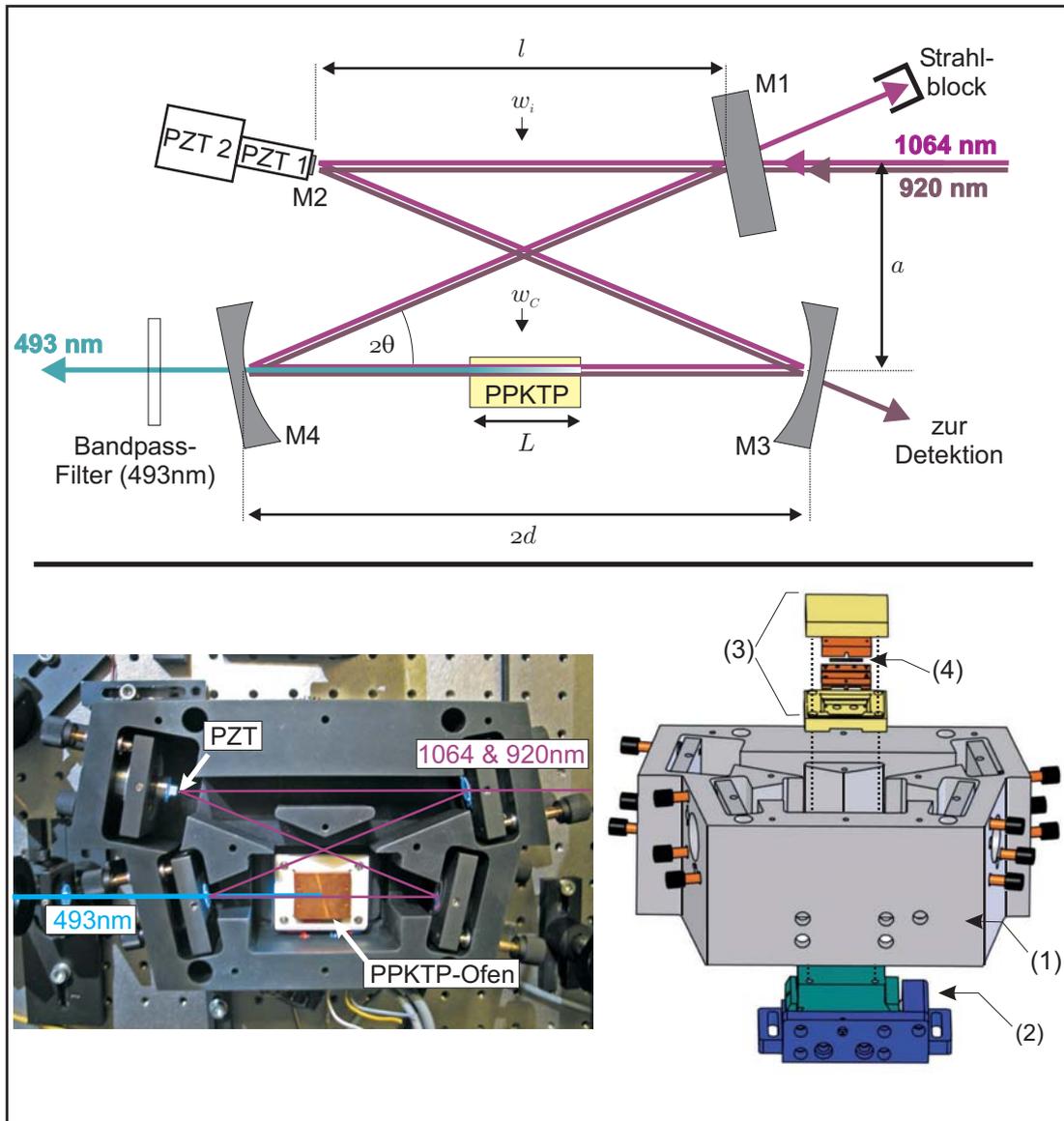


Abbildung 3.8.: Geometrie und Aufbau des SFG-Resonators. **Oben:** Geometrische Anordnung der Komponenten. **Unten:** Aufnahme und 3D-Skizze des realisierten Aufbaus: (1) Semi-monolithischer Resonatorblock, (2) Verkipptisch, (3) PPKTP-Ofen, (4) PPKTP-Kristall.

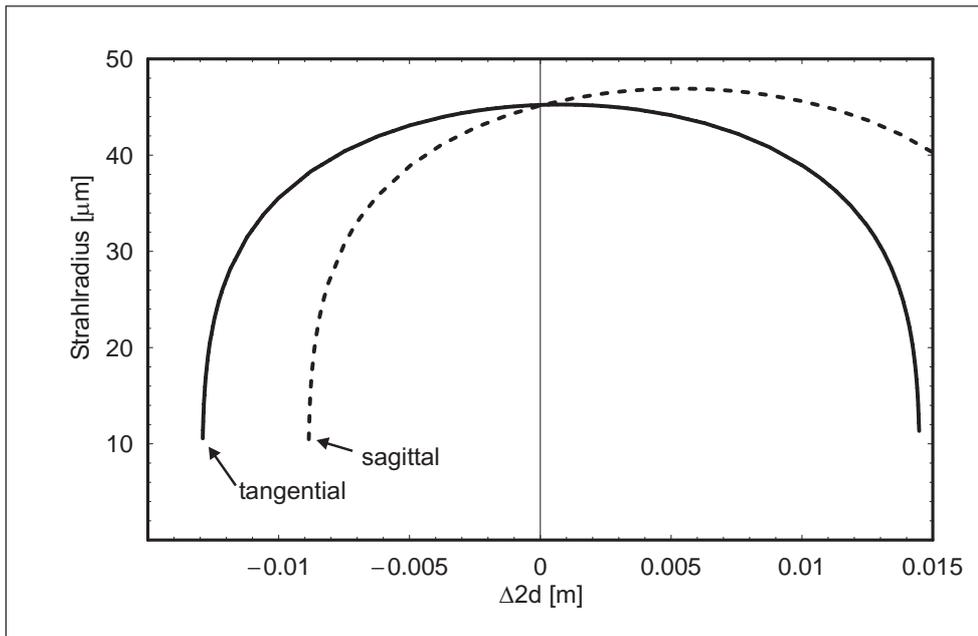


Abbildung 3.9.: Strahlradien des resonierten 920 nm-Lichts im Zentrum des Kristalls. Aufgetragen ist jeweils der Strahlradius im Zentrum des nichtlinearen Kristalls gegen die Veränderung des Spiegelabstandes der gekrümmten Spiegel.

len innerhalb der Kavität zu erwarten: Eine kleine Strahltaile zwischen den gekrümmten Spiegeln im Zentrum des Kristalls und eine größere in der Mitte zwischen den planen Spiegeln. Die Einkopplung des 920 nm-Lichts in den Resonator erfolgt durch einen der beiden planen Spiegel (M1). Der zweite plane Spiegel (M2) ist direkt auf einem piezoelektrischen Verstellelement aufgeklebt. Da die Abmessungen sowohl des Piezo-Stellelements als auch des Spiegelsubstrats (3×3 mm, Dicke ≈ 1.5 mm) sehr klein sind, liegen die Resonanzfrequenzen dieses Aufbaus bei > 75 kHz; die Ausregelung auch von sehr schnellen Längenänderungen des Resonators wird dadurch ermöglicht. Da der Hub dieses Piezo-Elementes lediglich $\approx 0.5 \mu\text{m}$ (bei $-10..10$ V) beträgt, ist dieser Piezo zusammen mit dem Spiegel auf ein weiteres größeres Piezo-Stellelement montiert. Dieses Piezo-Element besitzt einen vorgespannten Aufbau mit einem Hub von $\approx 20 - 25 \mu\text{m}$ (bei $-10..100$ V) und erlaubt damit die Ausregelung größerer Driften der Resonatorlänge.

Bei der Auslegung des Resonators kommt es darauf an, in dem nichtlinearen Kristall eine entsprechend kleine Strahltaile zu erreichen. Der optimale Radius der Strahltaile liegt für das 920 nm-Licht theoretisch bei $23 \mu\text{m}$. Da dieser Wert nur mit stark gekrümmten Spiegeln (< 25 mm) und entsprechend kleinen Spiegelabständen realisiert werden kann, werden als Kompromiss gekrümmte Spiegel mit $R = 100$ mm eingesetzt. Der resultierende Strahlradius innerhalb des nichtlinearen Kristalls liegt damit sowohl für die tangentiale als auch die sagittale Richtung bei ca. $45 \mu\text{m}$, wie in Abbildung 3.9 zu erkennen ist. Für die gewählte Geometrie (Tabelle 3.1) lauten die Stabilitätsbedingungen $|(A_{tan} + D_{tan})/2| \leq 0,1$ bzw. $|(A_{sag} + D_{sag})/2| \leq 0,5$; man erhält damit einen stabilen Resonator.

Modenanpassung, Boyd-Kleinman-Faktor

Wie in Abbildung 3.8 zu erkennen, wird das 920 nm-Licht über einen der beiden planen Spiegel in den Resonator eingekoppelt. Für eine optimale Modenanpassung muss das eingekoppelte Licht wie die Resonatormode zwischen den beiden planen Spiegeln eine Strahltaille aufweisen. Der berechnete Strahlradius für die Grundmode des 920 nm-Lichts am Ort der “großen” Strahltaille liegt bei ca. $190 \mu\text{m}$.¹⁶ Die beiden Linsen L2 und L3 sorgen für eine entsprechende Modenanpassung des auf den Einkoppelspiegel fallenden 920 nm-Lichts. Im Experiment wird eine Effizienz der Einkopplung von $\kappa = 0,7 \dots 0,8$ erreicht, wobei der Wert vor allem durch die Strahlqualität des Diodenlasers begrenzt ist.

Auch der Strahlparameter des 1064 nm-Laser muss so angepasst werden, dass im Kristall eine Strahltaille mit optimalem Radius vorliegt. Der berechnete Wert liegt bei $w_{opt.} = 25 \mu\text{m}$. Wie bereits beim 920 nm-Laser wird auch für den 1064 nm-Laser ein Durchmesser der Strahltaille verwendet, der etwa doppelt so groß ist wie der nach der Boyd-Kleinman-Theorie bestimmte (optimale) Wert. Die beiden Linsen L4 und L5 bestimmen zusammen mit dem gekrümmten Resonatorspiegel die Position und den Radius der Strahltaille im Kristall. Experimentell erhält man für den Strahlradius ein Wert von ca. $w_{1064 \text{ nm}} = 46 \mu\text{m}$. Für beide Laser ergibt sich damit eine Rayleigh-Länge, die etwa viermal größer ist als der optimale Wert, was sich in einem reduzierten Boyd-Kleinman-Faktor ($h \approx 0,3 \dots 0,4$) und damit verringerter Konversionseffizienz bemerkbar macht. Berücksichtigt man weiterhin die Möglichkeit, dass die Strahltaillen nicht an der gleichen Stelle im Kristall liegen, so ergibt sich eine weitere Reduktion des Boyd-Kleinman-Faktors. Als (konservative) Abschätzung ist für die weiteren Betrachtungen daher ein Boyd-Kleinman-Faktor von $h \approx 0,25$ angesetzt worden.

Verluste im Resonator und Impedanzanpassung

Zur Erzielung einer optimalen Impedanzanpassung und damit einer maximalen Ausgangsleistung bei der Summenfrequenz ist es notwendig, die Absorptions-, die Streu- und Transmissions-Verluste sowie die Verluste durch Frequenzkonversion für das 920 nm-Laserlicht zu berücksichtigen (siehe Kapitel 3.1.1.4). Es gilt daher die Transmission des Einkoppelspiegels auf diese Verluste anzupassen. Dazu ist in Abbildung 3.10 die Abhängigkeit der 493 nm-Leistung von der Transmission des Einkoppelspiegels für verschiedene Leistungen des 1064 nm-Lasers dargestellt. Für die Spiegel-Transmission ist ein Wert von 5% festgelegt worden. Dieser Wert verspricht sowohl für hohe Leistungen des 1064 nm-Lasers als auch für geringere Leistungen eine akzeptable Impedanzanpassung und damit genügende Ausgangsleistungen in der 493 nm-Welle.

Mit den verwendeten Spiegeln und Laserleistungen erhält man eine ca. 15-fache Überhöhung des 920 nm-Lasers (bei vorhandenem 1064 nm-Licht) im Resonator, die sich experimentell aus der Finesse des Resonators ($\mathcal{F} \approx 50$) und der Transmission des Einkoppelspiegels ergibt. Aus der Finesse des Resonators ohne eingekoppeltes 1064 nm-Licht ($\mathcal{F} \approx 83$) können weiterhin die Verluste des Resonators (ohne Konversionsverluste) für das 920 nm-Licht bestimmt werden: Sie betragen 1,8 %. Aus dem Vergleich dieses Wertes mit den Gesamtverlusten von ca. 6,6 % bei vorhandener nichtlinearer Konversion ergibt sich für die reinen Konversionsverluste ein Wert von 4,8 %.

¹⁶Genauer: $w_{\text{tangential}} = 175 \mu\text{m}$ und $w_{\text{sagittal}} = 205 \mu\text{m}$.

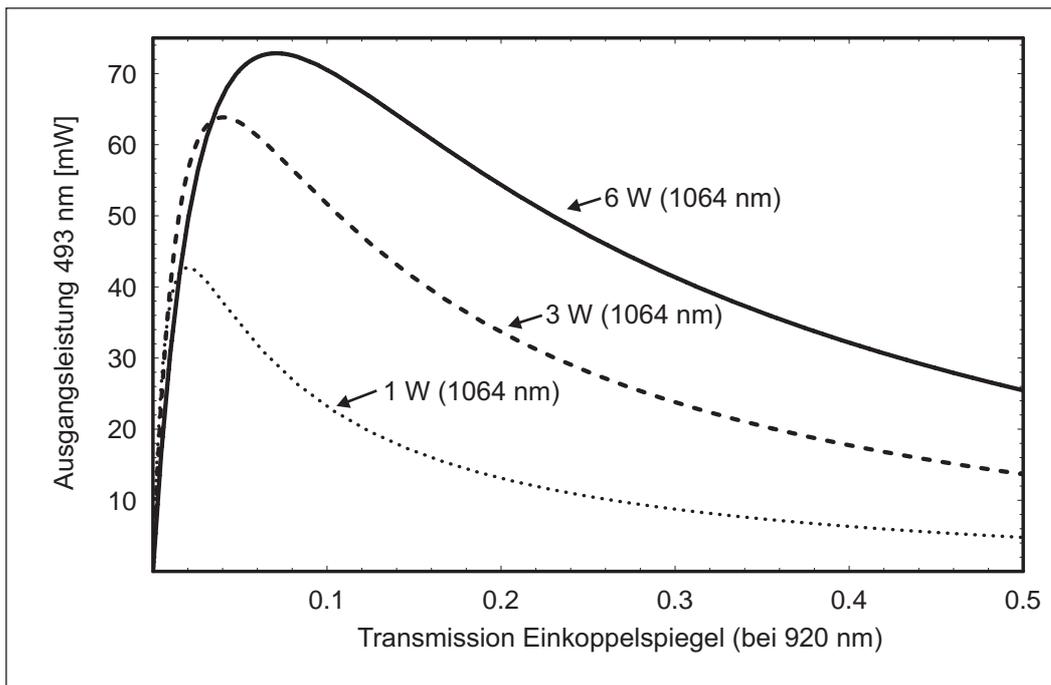


Abbildung 3.10.: Abhängigkeit der 493 nm-Leistung von der Transmission des Einkoppelspiegels für verschiedene Leistungen des 1064 nm-Lasers. Für die Berechnungen sind eine Einkopplungs-Effizienz von $\kappa = 0,75$, Laserleistungen von $P_{920\text{ nm}} = 60\text{ mW}$ und $P_{1064\text{ nm}} = 1\text{ W}, 3\text{ W}$ bzw. 6 W , sonstige Verluste im Resonator von $0,01$, eine effektive Nichtlinearität von $d_{\text{eff}} = 7,5\text{ pm/V}$ und ein Boyd-Kleinman-Faktor von $h \approx 0,25$ angenommen worden.

Pound-Drever-Hall-Stabilisierung des SFG-Resonators

Für die Stabilisierung der Resonatorlänge auf Resonanz mit dem 920 nm-Licht wird das Verfahren der Pound-Drever-Hall-Stabilisierung eingesetzt. Hierfür wird der Diodenstrom des 920 nm über ein "Bias-T" bei einer Frequenz von 3 MHz und mit kleiner Amplitude moduliert. Neben einer geringen Intensitätsmodulation resultiert hieraus auch eine Frequenzmodulation des Laserlichts. Letztere bewirkt, dass dem Laserlicht Seitenbänder aufgeprägt werden, wobei die beiden Seitenbänder erster Ordnung um 180° außer Phase sind und sich damit für eine Pound-Drever-Hall-Stabilisierung eignen.

Für die Stabilisierung wird in diesem Fall nicht (wie in Abbildung 3.6 gezeigt) das am Einkoppelspiegel reflektierte Licht, sondern das durch einen der übrigen Resonatorspiegel transmittierte Licht verwendet.

Die weitere elektrische Verarbeitung des Detektorsignals ist in Abbildung 3.11 wiedergegeben. Das Signal wird zunächst verstärkt und mit einer zum Modulationssignal phasenstabilen 3 MHz-Referenz gemischt. Ein erster Tiefpass (Grenzfrequenz $\approx 1\text{ MHz}$) filtert anschließend die hochfrequenten Anteile des Signals heraus, bevor es als Fehlersignal über einen mehrstufigen PI-Regler auf die Regelstrecke zurückgekoppelt wird. Wie anhand der Schemazeichnung zu erkennen, sind in der Regelelektronik Ausgänge für ein schnelles und ein langsames Stellglied vorgesehen. Während der schnelle Ausgang direkt auf das kleinere der beiden piezoelektrischen Stellelemente des SFG-Resonators zurückgekoppelt

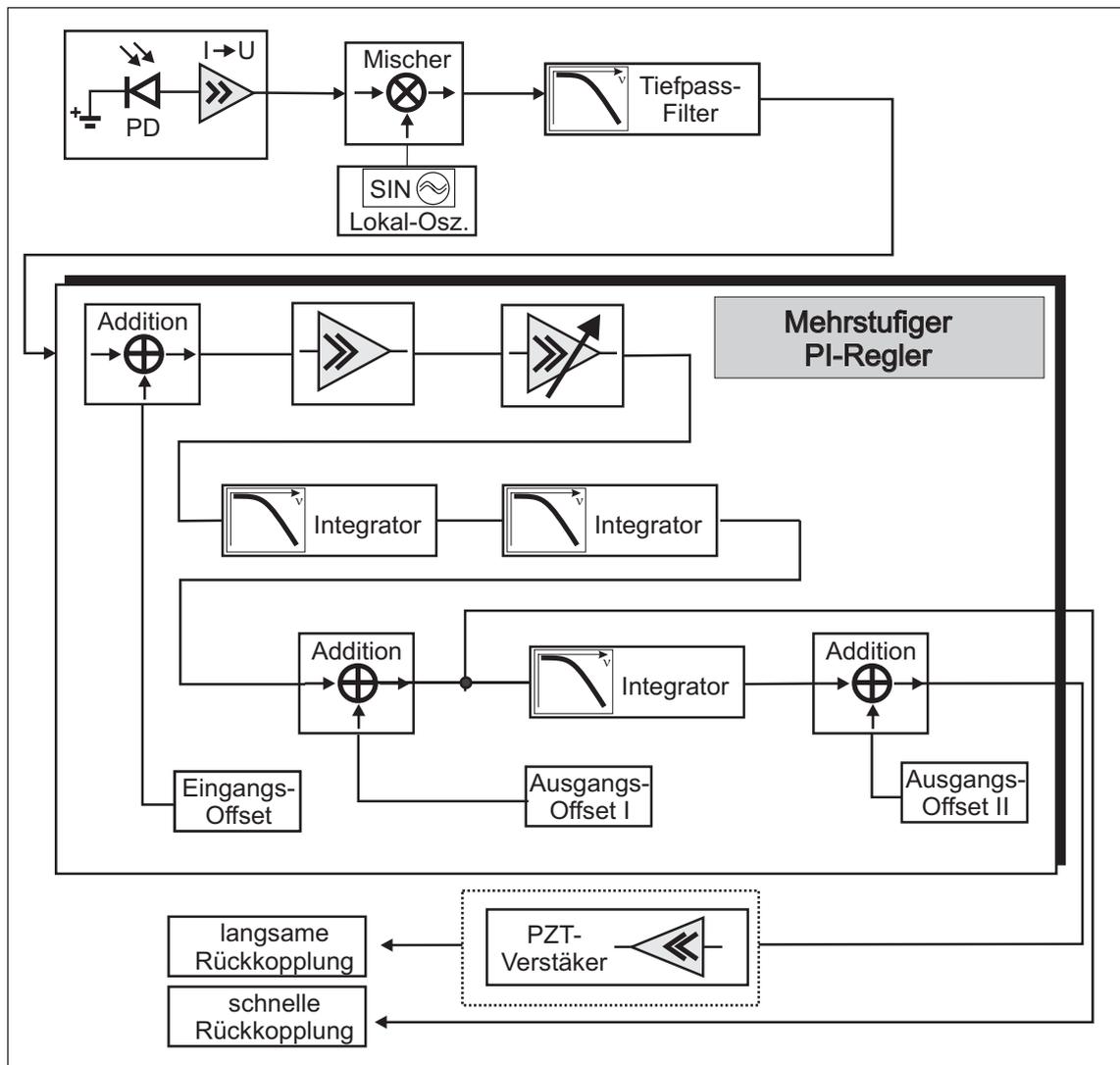


Abbildung 3.11.: Schematischer Aufbau der Regelelektronik. Das Detektorsignal wird zunächst mit einer Referenz elektronisch gemischt und anschließend über einen mehrstufigen PI-Regler auf die Regelstrecke gegeben.

wird, sorgt ein Piezoverstärker für eine weitere Verstärkung des Signals am “langsamen” Ausgang. Das so verstärkte Signal steuert die Auslenkung des größeren Piezo-Elements. Insgesamt ergibt sich für die schnelle und die langsame Regelstufe der in Abbildung 3.12 gezeigte Frequenzgang (open-loop). In dem gezeigten Frequenzgang ist die Verstärkung der Regelstrecke, der Detektionselektronik und der Regelelektronik mit berücksichtigt.¹⁷ Mit diesem Aufbau des PI-Reglers, bei dem mehrere Integratoren in Reihe geschaltet sind, wird eine große Regelbandbreite und damit eine relativ hohe Verstärkung vor allem im Bereich der akustischen Frequenzen erreicht.

¹⁷ Die Frequenzabhängigkeit des in Abbildung 3.12 gezeigten Frequenzganges wird im Wesentlichen durch den Frequenzgang des PI-Reglers bestimmt. Die Regelstrecke und die Detektionselektronik sind mit einer konstanten Verstärkung angenommen worden. Dies hat sich für den betrachteten Frequenzbereich als gültig erwiesen.

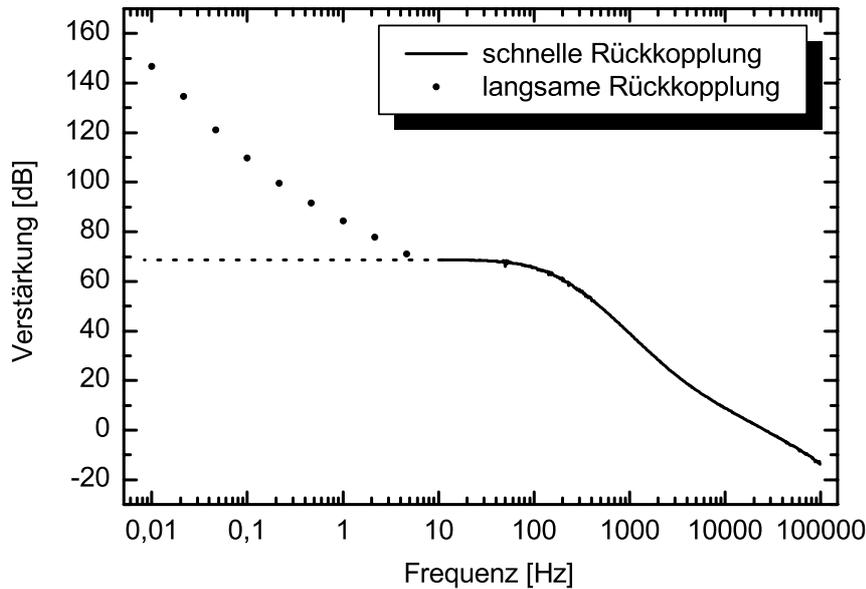


Abbildung 3.12.: Frequenzgang der Regelstrecke für die SFG-Kavität.

3.2. “Repumper”-Laser bei 650 nm

Die Wellenlänge des “Repumper”-Lasers liegt im roten Spektralbereich bei ca. 650 nm. Da dieser Spektralbereich durch Halbleiter-Laserdioden zugänglich ist, wird im experimentellen Aufbau eine gitterstabilisierte Halbleiter-Laserdiode eingesetzt. Es handelt sich hierbei um einen ECDL¹⁸ in Littrow-Anordnung. Der weitere optische Aufbau für diesen Laser ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Bei der in dem ECDL-eingesetzten Laserdiode handelt es sich um eine Diode mit einer Zentralwellenlänge von ca. 645 nm, bei der die Austrittsfläche entspiegelt ist. Durch Variation der optischen Rückkopplung durch das Gitter wird die benötigte Wellenlänge von 649,86 nm eingestellt. Nach dem Gitter wird bei dieser Wellenlänge eine Ausgangsleistung zwischen 8 mW und 10 mW erreicht. Da die Geometrie des Laserstrahls stark elliptisch ist ($\approx 4 : 1$), ist direkt hinter dem Austrittsfenster des Lasers ein anamorphotisches Prismenpaar im Laserstrahl installiert. Hierdurch wird die Mode des Lasers in eine nahezu runde Gauß-Mode transferiert (ca. 1,5:1). Wie im Schema des Aufbaus zu erkennen, ist im Strahlengang außerdem noch eine Linse (L1) zur Kollimation des Strahls und ein optischer Isolator (Isolation > 30 dB) zur Vermeidung von Rückreflexen platziert.

Ein Teil des Lichts wird über einen Strahlteiler ($R \approx 0,04$) abgezweigt und in eine optische Lichtleitfaser eingekoppelt. Dieses Licht dient zur Kontrolle der Wellenlänge mit Hilfe eines (interferometrischen) Wellenlängenmessgerätes (Firma *Burleigh*, WA-1500). Mit Hilfe eines weiteren (variablen) Strahlteilers, bestehend aus $\lambda/2$ -Platte und Polarisations-Strahlteiler, wird ein weiterer Teil des Lichts (ca. 0,5 mW) für die Frequenzstabilisierung des Lasers abgezweigt und zum Transfer-Resonator (siehe Kapitel 3.3.2) geleitet.

¹⁸ ECDL: External Cavity Diode Laser

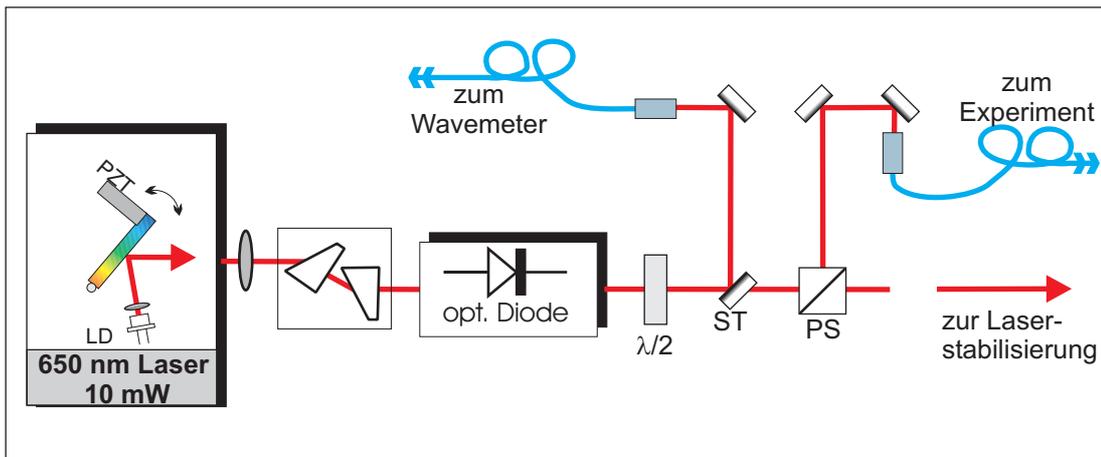


Abbildung 3.13.: Experimenteller Aufbau für den “Repumper”-Laser bei einer Wellenlänge von 650 nm.

Der Hauptteil des 650 nm-Lichts wird in eine polarisationserhaltende optische Lichtleitfaser eingekoppelt, die das Licht zum Experiment leitet. Die Verwendung einer optischen Faser bietet wie auch die optische Faser im Aufbau des 493 nm-Kühllichtes die Vorteile einer räumlichen Filterung sowie einer sehr flexiblen Anordnung des Aufbaus.

3.3. Frequenzstabilisierung der Kühltaser

Das Lasersystem soll so ausgelegt sein, dass es Untersuchungen an sympathetisch gekühlten Ionen auch über lange Zeiträume ermöglicht. Ziel der Frequenz-Stabilisierung ist daher, vor allem die Langzeit-Frequenzdrift zu unterbinden. Hierfür bieten sich folgende Möglichkeiten an:

- Stabilisierung auf optische Referenz-Resonatoren durch elektronische Stabilisierung z.B. durch “Dither-Locking” (u.a. [87]), mittels Hänsch-Couillaud-Stabilisierung [100] oder mittels Pound-Drever-Hall-Stabilisierung [97, 98] (s. auch Kapitel 3.1.1.4). Bei dem optischen Resonator kann es sich um einen einfachen Fabry-Perot-Resonator oder auch um einen (leeren) Ringresonator handeln. Für die meisten Anwendungen bietet sich die Fertigung der Resonatoren aus ULE- (Ultra-Low-Expansion) Material an, um die Einflüsse von Temperaturschwankungen möglichst gering zu halten. Ein weiterer Ansatz besteht darin, auf 4 K heruntergekühlte (kryogene) Saphir-Resonatoren, so genannte CORE’s, zu verwenden [101].
- Stabilisierung auf eine atomare oder molekulare Referenz. Die Frequenz des Laserlichts wird mittels optischer Spektroskopie-Methoden auf eine optische Resonanz von Atomen oder Molekülen in einer Gaszelle stabilisiert. Für die Frequenzstabilisierung eines Nd:YAG-Lasers bietet sich die Verwendung einer Gaszelle mit molekularem Jod ($^{127}\text{I}_2$) an, da sich für (molekulares) Jod im Bereich von $\lambda = 532\text{ nm}$, also der 2. Harmonischen von $\lambda = 1064\text{ nm}$, zahlreiche (Hyper-)Feinstruktur-Linien finden lassen. Die Feinstruktur-Linien in diesem Wellenlängenbereich finden sich katalogisiert im Jodatlas [102].

- Stabilisierung mit Hilfe eines so genannten Femtosekunden-Frequenzkamms (siehe u.a. [103]). Aktuell ist in diesem Jahr der Nobelpreis für Physik u.a. für diese Technik an *Theodor Hänsch* verliehen worden.

Für den im Rahmen dieser Arbeit realisierten Laseraufbau wird eine Kombination der ersten beiden Stabilisierungsmethoden eingesetzt, wie aus der schematischen Darstellung in Abbildung 3.1 hervorgeht und auf Seite 48 diskutiert ist: Der eingesetzte Nd:YAG-Laser ist auf einen Hyperfeinübergang von molekularem Jod stabilisiert (siehe Kapitel 3.3.1), während die Frequenzstabilität der beiden Diodenlaser jeweils durch einen Transfer-Resonator sichergestellt wird (Kapitel 3.3.2).

3.3.1. Stabilisierung auf molekulares Jod

Die Frequenzstabilisierung des 1064 nm-Lasers ist mittels dopplerfreier Spektroskopie an den Hyperfeinübergängen von molekularem Jod im Wellenlängenbereich von 532 nm realisiert. Für die Stabilisierung ist es daher notwendig, einen Teil des 1064 nm-Laserlichtes durch nichtlineare Frequenzkonversion (SHG) in der Frequenz zu verdoppeln.

3.3.1.1. SHG des 1064 nm-Lasers

Für die SHG wird ein Teil des 1064 nm-Laserlichtes (ca. 1 W) abgezweigt und zum SHG-Aufbau geführt. Das 1064 nm-Licht wird im Doppeldurchgang (*“Double-Pass”*) durch einen nichtlinearen Kristall geschickt und erzeugt die 532 nm-Strahlung. Diese Methode erlaubt im Vergleich zum Einfach-Durchgang durch den Kristall eine deutlich höhere Konversionseffizienz und bietet gegenüber einem resonanten Aufbau eine größere (mechanische) Stabilität.

Die SHG im *“Double-Pass”*

Analog zu der Herleitung der erzeugten Leistung im Fall der SFG gelangt man für die SHG zu vergleichbaren Ausdrücken. Da für die SHG ebenfalls periodisch gepoltes KTP verwendet wird, können die in Kapitel 3.1.1 gefundenen Zusammenhänge auf den Fall der SHG in diesem Materialsystem direkt übertragen werden:

Phasenanpassung. Die Phasenanpassung wird wiederum durch periodische Umkehr des Vorzeichens der Nichtlinearität erreicht. Für die benötigte Periodenlänge gilt daher auch in diesem Fall $\Lambda = |2\pi/\Delta k_{SHG}|$, wobei die Phasenfehlanpassung bei der SHG gegeben ist durch $\Delta k_{SHG} = k_{2\omega} - 2k_{\omega}$.

Erzeugte Leistung. Die erzeugte Leistung bei der zweiten Harmonischen für einen Einfach-Durchgang (single-pass) durch einen PPKTP-Kristall ist

$$P_{2\omega} = \left(2 \frac{d^2 \mu_0}{\pi c_0^2} \frac{\omega^3}{n_{\omega} n_{2\omega}} h L \right) \cdot P_{\omega}^2 = E_{NL}^{SHG} \cdot P_{\omega}^2.$$

Für eine Anordnung mit Vielfachdurchgang (N Durchgänge) des Pumpstrahls durch den Kristall gilt für die Ausgangsleistung allgemein, dass

$$P_N^{2\omega} = N^2 P_{singlepass}^{2\omega}.$$

Eine genauere Analyse zeigt, dass auf der Strecke zwischen Aus- und Wiedereintritt in den Kristall keinerlei Dispersion zwischen den beteiligten Lichtwellen auftreten darf, was für die Ausbreitung in Luft nahezu erfüllt ist. Da jedoch die an einem Umlenkspiegel auftretende Phasenverschiebung meist wellenlängenabhängig ist, tritt beim Wiedereintritt in den Kristall dennoch eine Verschiebung zwischen der im Kristall induzierten (nichtlinearen) Polarisation und der zweiten Harmonischen auf. Diese Tatsache führt zu einer reduzierten Ausgangsleistung $P_N^{2\omega}$, solange eine auftretende Phasenverschiebung nicht kompensiert wird (s. z.B. [104]).

Optimale Fokussierung. Wie bereits bei der SFG gilt auch bei der SHG, dass der Boyd-Kleinman-Faktor seinen maximalen Wert annimmt, wenn $x_R^{opt} = L/5,7$ erfüllt ist. Auch für die SHG ist daher der Strahlradius im Zentrum des nichtlinearen Kristalls entsprechend zu wählen.

3.3.1.2. Dopplerfreie Spektroskopie an molekularem Jod

Für eine möglichst präzise Frequenzstabilisierung ist eine Referenz mit möglichst geringer Linienbreite notwendig. Im Idealfall verwendet man für die Langzeit-Frequenzstabilisierung eine atomare oder molekulare Referenz mit einer geringen natürlichen Linienbreite. Als molekulare Referenz bieten sich daher Jod-Moleküle in einer Gaszelle an, deren Rotations-Vibrations-Übergänge einen weiten Bereich des sichtbaren Spektralbereichs abdecken. Im vorliegenden Fall werden $^{127}\text{I}_2$ -Moleküle verwendet, deren Rotations-Vibrations-Übergänge aufgrund der Hyperfeinwechselwirkung aufgespalten sind. Für eine Nutzung der natürlichen Linienbreiten dieser relativ schmalen Linien¹⁹ müssen alle anderen Mechanismen der Linienverbreiterung ausgeschlossen werden. Hierzu zählen vor allem (s. z.B. [106])

- **Die Dopplerverbreiterung:** Durch die thermische Bewegung der Moleküle in der Zelle ist eine mit der Frequenz ν_0 eingestrahlte Lichtwelle durch den Doppler-Effekt verschoben. Aus der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung leitet sich direkt die Doppler-Verbreiterung

$$\Delta\nu_{Doppler} = 2 \sqrt{\ln(2)} \nu_0 \frac{\delta v}{c}, \quad \text{mit } \delta v = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

ab. Die Doppler-Breite hängt damit von der Übergangsfrequenz ν_0 , der Temperatur des Gases T und der Masse des Teilchens m ab. Für Jodmoleküle bei einer Temperatur von 0°C erhält man eine Dopplerverbreiterung von $\Delta\nu_{Doppler}^{^{127}\text{I}_2} \approx 420 \text{ MHz}$.

- **Die Druckverbreiterung:** Durch Stöße der Moleküle in der Gaszelle kommt es zu einer Reduzierung der Lebensdauer eines angeregten Niveaus. Sind keine weiteren Gase in der Zelle vorhanden, so ist die Häufigkeit solcher Stöße durch den Jod-Partialdruck p_{Jod} bestimmt. Letzterer kann durch Variation der Temperatur des Kühlfingers der Gaszelle gezielt eingestellt werden. Bei einer Temperatur von 0°C

¹⁹ Für die natürliche Linienbreite der verwendeten Hyperfeinstruktur-Linie ergibt sich $\Delta\nu_{nat.} \approx 380 \text{ kHz}$ [105].

ergibt sich ein Partialdruck von ca. 4 Pa [107, 108]; bei einer Druckverbreiterung von ca. 75 kHz/Pa [109] ergibt sich somit eine Linienbreite von ca. 300 kHz. Da die Druckverbreiterung bei einer Temperatur von 20°C bereits mehrere MHz beträgt, ist eine Kühlung der Jodzelle notwendig.

- **Sättigungsverbreiterung:** Für die Sättigungsverbreiterung gilt [106]:

$$\Delta\nu_{sat} = \Delta\nu_{nat.} \sqrt{1 + \frac{I}{I_{sat}}}.$$

Die Sättigungsintensität für den verwendeten Übergang kann mit $I_{sat} \approx 380 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ [108] angegeben werden.

Es ist offensichtlich, dass die Linienbreite von Jod in einer gekühlten Gaszelle durch die Dopplerverbreiterung dominiert wird. Es ergibt sich daraus die Notwendigkeit einer dopplerfreien Spektroskopie.

Prinzip der dopplerfreien Spektroskopie an molekularem Jod

Eine dopplerfreie Spektroskopie an Jodmolekülen lässt sich mit Hilfe der so genannten (*dopplerfreien*) *Sättigungsspektroskopie* erreichen (siehe u.a. [106]). Bei der Sättigungsspektroskopie wird ausgenutzt, dass mit zunehmender Intensität die Absorption in einem Medium sättigt. Bei einem dopplerfreien Aufbau ist es das Ziel, lediglich Moleküle mit der Geschwindigkeit $v_z = 0$ zu spektroskopieren, so dass der lineare Dopplereffekt verschwindet. Um dies zu erreichen werden zwei Laserstrahlen entgegengesetzt aber kollinear durch eine Gaszelle mit Jod geschickt. Einer der beiden Strahlen ist im Allgemeinen stärker und dient als Pumpstrahl; der andere Strahl dient als Sondenstrahl, dessen Transmission in Abhängigkeit der Pumpstrahl-Intensität beobachtet wird.

Erweiterungen dieser Sättigungsspektroskopie stellen die Frequenz-Modulations-Spektroskopie (FMS) sowie die Modulations-Transfer-Spektroskopie (MTS) dar. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Methode der MTS eingesetzt. Die MTS-Methode beruht darauf, dass bei ausreichend hohen Intensitäten die Wechselwirkung der in der Jodzelle entgegengesetzt propagierenden Strahlen nichtlinear wird. Hierdurch überträgt sich die Modulation eines frequenzmodulierten Strahls (Pumpstrahl) auf den unmodulierten Strahl (Sondenstrahl). Dieser "Transfer"-Prozess kann auch als Vier-Wellen-Mischung aufgefasst werden: Der Träger und ein Seitenband des frequenzmodulierten Lichtes wechselwirken über die nichtlineare Suszeptibilität dritter Ordnung mit dem entgegenkommenden Sondenstrahl, wobei ein Seitenband für letzteren entsteht. Die Schwebung zwischen dieser erzeugten Welle und der Trägerwelle liefert auf dem Detektor ein schwaches aber nachweisbares Signal bei der Modulationsfrequenz des Pumpstrahls. Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist, dass Träger und Seitenbänder mit den Jodmolekülen wechselwirken. Die Frequenzen von Träger und Seitenband müssen daher innerhalb der Linienbreite der molekularen Resonanz liegen. Dies hat zur Folge, dass die Modulationsfrequenz zur Frequenzmodulation kleiner der Linienbreite zu wählen ist.

Eine ausführlichere Diskussion der MTS-Methode, den resultierenden MTS-Signalen und den beteiligten Wechselwirkungen findet sich u.a. in [110]. Die unterschiedlichen Modulationsmethoden werden in [108] gegenübergestellt und miteinander verglichen. Der

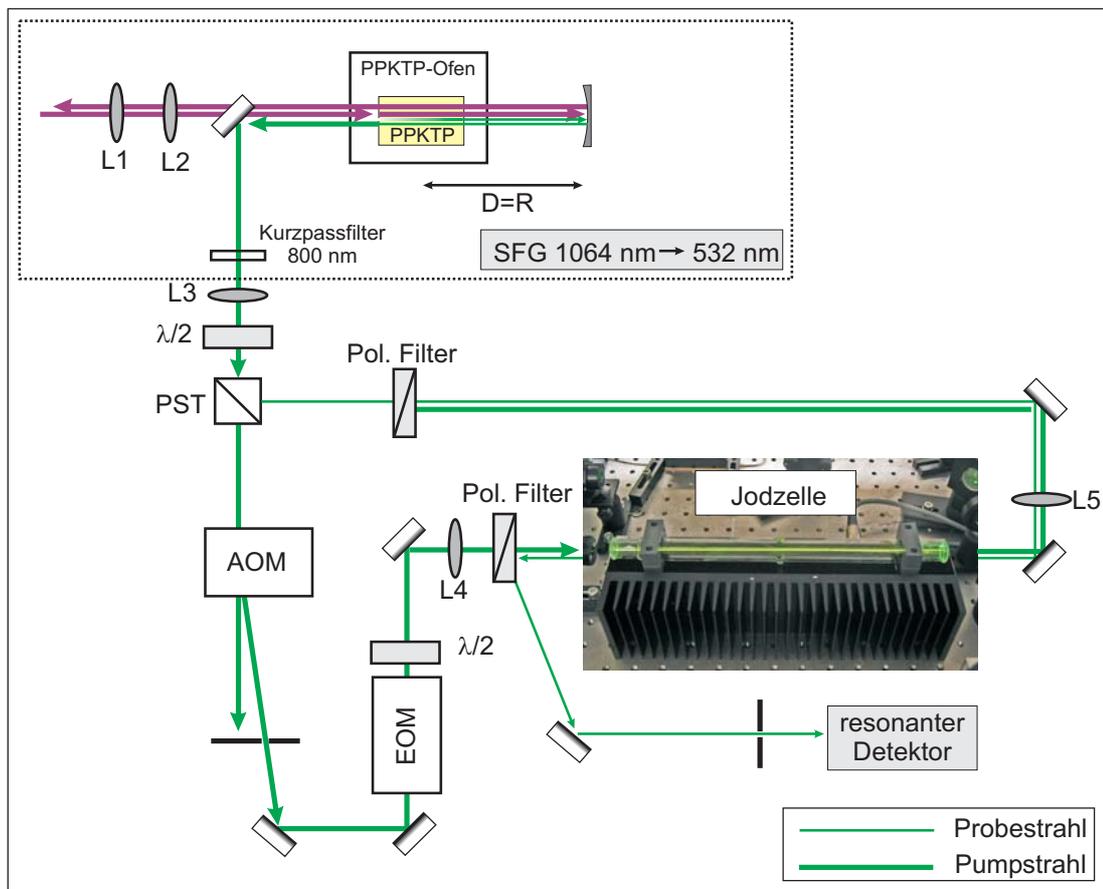


Abbildung 3.14.: Experimenteller Aufbau zur Modulations-Transfer-Spektroskopie an molekularem Jod.

Vorteil der MTS-Methode liegt insbesondere in einer geringeren Empfindlichkeit gegenüber RAM (siehe Kapitel 3.1.1.4).

3.3.1.3. Experimenteller Aufbau der Nd:YAG-Stabilisierung

Der experimentelle Aufbau der Nd:YAG-Stabilisierung ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Der Aufbau zur Stabilisierung besteht aus der Frequenzverdopplung des 1064 nm-Lichts sowie der Modulations-Transfer-Spektroskopie an molekularem Jod.

Experimenteller Aufbau der SHG

Wie in der Zeichnung zu erkennen, wird ein Teil des 1064 nm-Lichtes (ca. 1 W) vom Hauptstrahl des Nd:YAG-Lasers abgezweigt und im Doppeldurchgang in einem PPKTP-Kristall frequenzverdoppelt. Die Periodenlänge der periodischen Polung beträgt $9 \mu\text{m}$, woraus sich eine theoretische Phasenanpassungstemperatur von ca. 24°C ergibt (siehe Kapitel 3.1.1.3). Die experimentell bestimmte Phasenanpassungstemperatur liegt bei $35,1^\circ\text{C}$.

Mit Hilfe der Linsen L1 und L2 wird der Pumpstrahl auf einen Strahlradius von $\approx 25 \mu\text{m}$ im Kristall fokussiert. Pumpstrahl und erzeugter Strahl verlassen den nichtlinearen Kristall und fallen in einem Abstand $D \approx 75 \text{ mm}$ auf einen gekrümmten Spiegel mit dem Krümmungsradius $R = 75 \text{ mm}$. Da bei freier Propagation eines Gaußstrahls für den Fall

SHG im Doppeldurchgang	
Phasenanpassung	
Polungsperiode Λ	9 μm
Phasenanpassungs-Temperatur (experimentell)	35,1 °C
Kristall	
Stirnfläche	1 × 2 mm
Länge	10 mm
Weitere Abmessungen	
Strahldurchmesser im Kristall	ca. 25 μm
Abstand Kristallzentrum-Umlenkspiegel S1	≈ 75 mm
Krümmungsradius S1	75 mm
Leistungen	
Eingangsleistung	≈ 1 W
Theoretische Ausgangsleistung	≈ 35 mW
Erreichte Ausgangsleistung	18 mW
Gewinn durch Doppeldurchgang	$P_{N=2}^{2\omega} / P_{singlepass}^{2\omega} \approx 3$

Tabelle 3.2.: Zusammenfassung der charakteristischen Eigenschaften der SHG im Doppeldurchgang.

$x \gg x_R$ der Krümmungsradius der Wellenfronten in etwa der Propagationslänge x entspricht, sind für diesen Spezialfall die Wellenfronten mit der Spiegeloberfläche nahezu deckungsgleich; die reflektierten Gaußstrahlen verlaufen daher mit gleichen Strahlparametern wie auf dem Hinweg durch den Kristall. Eventuelle Phasenverschiebungen der beteiligten Wellen durch den Spiegel werden in dem realisierten Aufbau nicht kompensiert, so dass eine niedrigere Ausgangsleistung als die theoretisch mögliche zu erwarten ist. Experimentell ergibt sich nach dem Doppeldurchgang des 1064 nm-Lichtes eine Ausgangsleistung bei 532 nm von $P_{N=2}^{2\omega} \approx 18$ mW. Gegenüber der grünen Leistung nach einem Einfachdurchgang des Pumplichts durch den Kristall ($P_{N=1}^{2\omega} \approx 6,5$ mW) entspricht dies einer Steigerung der grünen Ausgangsleistung aufgrund des Doppeldurchgangs um einen Faktor ≈ 3 . Die gegenüber der theoretisch berechneten Ausgangsleistung (35 mW) deutlich niedrigere Leistung ist weiterhin auf einen reduzierten Boyd-Kleinman-Faktor zurückzuführen.

Für die Trennung der Lichtwelle bei der 2. Harmonischen von dem 1064 nm-Licht ist ein als Tiefpass wirkender dichroitischer Strahlteiler in den Strahlengang integriert. Für das 532 nm-Licht wirkt dieser Strahlteiler als Umlenkspiegel und leitet das Licht unter 45° zum Aufbau der Modulations-Transfer-Spektroskopie.

Die wesentlichen Eigenschaften der SHG im Doppeldurchgang sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Aufbau der Modulations-Transfer-Spektroskopie

Für die dopplerfreie Spektroskopie wird das frequenzverdoppelte Laserlicht mit einer Wellenlänge von 532 nm in einen “Pump”- und einen “Probe”-Strahl aufgeteilt. Hierzu wird in den Strahlengang ein Polarisationsstrahlteiler eingefügt; mit Hilfe einer $\lambda/2$ -Platte kann

die Intensität des Probestrahls frei variiert werden. Die beiden Strahlen werden jeweils so geleitet, dass sie in entgegengesetzter Richtung und deckungsgleich durch die Jodzelle verlaufen. Mit Hilfe der Linsen L3, L4 und L5 werden sowohl Pump- als auch Probestrahl auf einen Strahldurchmesser von etwa 1 mm innerhalb der Gaszelle kollimiert. Für den Pumpstrahl steht direkt vor der Gaszelle eine Leistung von 6,5 mW zur Verfügung, was zu einer sättigungsverbreiterten Linienbreite von ca. 1-1,5 MHz führt. Mit einem (resonanten) elektro-optischen Modulator wird der Pumpstrahl phasenmoduliert, so dass zwei zur Trägerfrequenz antisymmetrische Seitenbänder entstehen. Als Modulationsfrequenz wird eine Frequenz von 585 kHz verwendet, die durch den resonanten Photodetektor vorgegeben ist. Die erzeugten Seitenbänder liegen daher innerhalb der (sättigungsverbreiterten) Linienbreite. Eine eventuell gedrehte Polarisation nach Durchlaufen des Modulators wird anschließend mit Hilfe einer weiteren $\lambda/2$ -Platte ausgeglichen, um die effiziente Trennung von Pump- und Probestrahl über die unterschiedliche Polarisation weiterhin sicherzustellen.

Für eine bessere Trennung des Probestrahls vom Pumpstrahl sind in die Strahlengänge des Pump- und Probestrahls weiterhin Glan-Thomson-Polarisatoren mit hohem Extinktionsverhältnis eingebaut. Experimentell ergibt sich durch diese Polarisatoren eine deutliche Reduktion des störenden RAM-Signals.²⁰ Eine noch weitergehende Reduktion der störenden "Offset"-Drift wird erreicht, indem der Pumpstrahl durch einen AOM leicht in der Frequenz (hier ca. 80 MHz) verschoben wird. Mögliche Interferenzen zwischen (Rest)-Pumplicht und Probestrahl auf dem Detektor werden damit in einen Frequenzbereich verschoben, der auf die Detektion keinen Einfluss besitzt.

Wesentliche Eigenschaften des Aufbaus zur Modulations-Transfer-Spektroskopie sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

3.3.2. Stabilisierung der Kühllaser mittels Transfer-Resonatoren

Für die Stabilisierung der beiden Diodenlaser bei 650 nm und 920 nm werden Transfer-Resonatoren eingesetzt, deren Längen mit Hilfe des frequenzstabilisierten 1064 nm-Lichtes konstant gehalten werden. Sowohl für die Längenstabilisierung der Transfer-Resonatoren als auch für die Stabilisierung der Halbleiterlaserdioden auf diese Kavitäten wird das Pound-Drever-Hall-Verfahren eingesetzt.

Stabilisierung der Transfer-Resonatoren

Für die Längenstabilisierung der Transfer-Resonatoren werden von dem Hauptstrahl (ca. 10 W) des auf Jod stabilisierten Nd:YAG-Lasers ca. 400 mW abgezweigt (siehe auch Abbildung 3.7). Mit Hilfe eines 50:50-Strahlteilers wird dieses Licht auf die beiden Aufbauten zur Frequenzstabilisierung (des 650 nm- und des 920 nm-Lasers) gleichmäßig aufgeteilt und jeweils zu einem akusto-optischen Frequenzschieber (siehe Abbildung 3.15, oben) geleitet. Im Doppeldurchgang durch den AOM erhält man eine Frequenzverschiebung des 1064 nm-Lichtes, die gerade der doppelten Modulationsfrequenz des AOM's entspricht. Die Frequenz des 1064 nm-Lichtes wird so kontinuierlich in der Frequenz verschiebbar, wobei ein Einstellbereich von bis zu 180 MHz erreicht wird.

²⁰Siehe auch Diskussion Kapitel 3.1.1.4, *Pound-Drever-Hall-Verfahren*. Das RAM-Signal führt zu einem "Offset" des Signal, welches z.B. durch Interferenzeffekte auf dem Detektor zeitlich variieren kann. Eine solche Drift begrenzt damit die Frequenzstabilität des Systems.

Werte für die Modulations-Transfer-Spektroskopie	
Modulationsfrequenz	
Frequenz der Phasenmodulation (Pumpstrahl)	585 kHz
Frequenzverschiebung	
Frequenzverschiebung durch AOF (Pumpstrahl)	ca. 80 MHz
Intensitäten (in der Jodzelle)	
Pumpstrahl	6,5 mW
Sondenstrahl	600 μ W
Sättigung I_{Pump}/I_{sat}	17
Breite der sättigungsverbreiterten Linie	(4 – 5) · 300 kHz
Jodzelle	
Länge der Zelle	200 mm
Temperatur des Kühlfingers	0 °C
resultierende Druckverbreiterung	ca. 300 kHz

Tabelle 3.3.: Zusammenfassung der charakteristischen Eigenschaften des Aufbaus zur Modulations-Transfer-Spektroskopie an molekularem Jod.

Das in der Frequenz verschobene Licht wird über eine Lichtleitfaser zu dem Aufbau des Transfer-Resonators geleitet und in diesen eingekoppelt. Hinter der optischen Faser durchläuft das Licht einen elektro-optischen Modulator. Durch Phasenmodulation bei einer Frequenz zwischen 2 und 3 MHz werden so Seitenbänder für die Pound-Drever-Hall-Stabilisierung erzeugt. Die Stabilisierung des Transfer-Resonators erfolgt nach dem gleichen Prinzip und mit vergleichbarer Elektronik, wie in Kapitel 3.1.2 vorgestellt. Im Unterschied zu dem dort beschriebenen Aufbau wird in diesem Fall jedoch nicht das durch den Resonator transmittierte Licht, sondern das vom Einkoppelspiegel reflektierte Licht für die Detektion verwendet. Dies wird notwendig, da der Frequenzabstand der Seitenbänder deutlich größer ist, als die Linienbreite des Transfer-Resonators (ca. 500 kHz bei einer Finesse $\mathcal{F} \approx 500$).

Mit Hilfe eines dichroitischen Spiegels wird dem 1064 nm-Licht die zu stabilisierende Lichtwelle des 920 nm- bzw. des 650 nm-Lasers überlagert und in den Resonator eingekoppelt. Ebenfalls mittels Pound-Drever-Hall-Verfahren findet eine Frequenzstabilisierung auf die Resonanz des Resonators statt. Die hierfür benötigten Seitenbänder werden durch Modulation des Laserdiodenstroms dem Träger aufgeprägt. Im Fall des 650 nm-Diodenlasers liegt die Modulationsfrequenz bei 2,7 MHz, während für die Stabilisierung des 920 nm-Diodenlasers die gleichen Seitenbänder genutzt werden, die bereits für die Stabilisierung des SFG-Resonators (siehe Kapitel 3.1.2) verwendet werden. Für die Rückkopplung des Fehlersignals auf den Laser hat sich der in Abbildung 3.16 dargestellte Frequenzgang als geeignet erwiesen, wobei es sich um die Gesamtverstärkung des Systems (open-loop) handelt, die aus dem gemessenen Frequenzgang des PI-Reglers und der aus den Fehlersignalen berechneten Verstärkung der Strecke zusammengesetzt ist. Während als Haupt-Stellgröße das piezoelektrische Stellelement des jeweiligen ECDL's verwendet wird, erfolgt die Ausregelung schneller Störungen mit kleiner Amplitude über die Variation des Laserdioden-

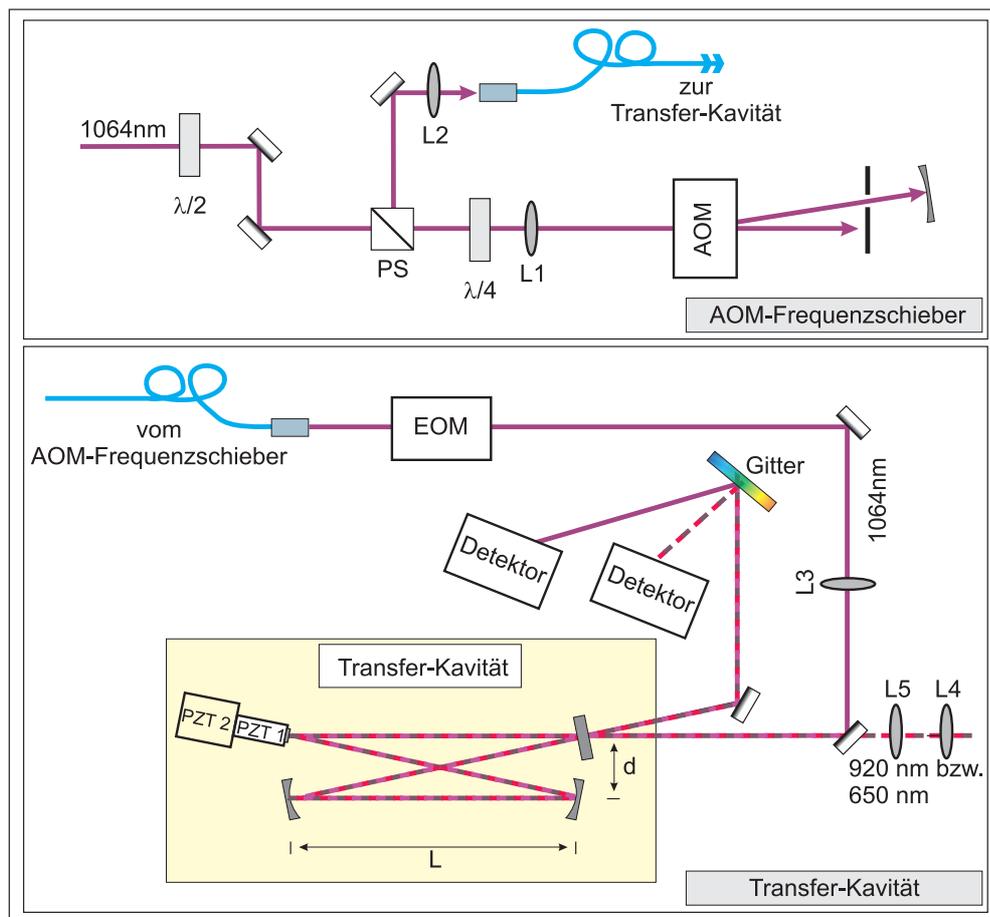


Abbildung 3.15.: *Oben:* Aufbau der akusto-optischen Frequenzschieber. Das für die Diodenlaser-Stabilisierung verwendete 1064 nm-Licht wird im Doppeldurchgang durch den AOM definiert in der Frequenz verschoben und anschließend in eine Lichtleitfaser eingekoppelt und zum Aufbau der Frequenzstabilisierung geleitet. *Unten:* Aufbau eines Transfer-Resonators.

stroms. Hierzu ist direkt an der Diode ein so genannter “Stromklau” (realisiert über einen FET) installiert, mit dem prinzipiell Störungen bis ca. 500 kHz ausregelbar sind. Experimentell hat sich allerdings für einen stabilen Lock eine Bandbreite von ca. 100 kHz (siehe Abbildung 3.16) als ausreichend erwiesen.

3.4. Charakterisierung des Lasersystems

Mit dem in Kapitel 3.3 vorgestellten Schema der Frequenzstabilisierung ist es gelungen, ein Lasersystem zu realisieren, welches über lange Zeiträume (> 3 Stunden) im frequenzstabilisierten Zustand betrieben werden kann. Begrenzt ist diese Zeitspanne derzeit lediglich durch die Temperaturschwankungen der Transfer-Resonatoren. Sollten in Zukunft Untersuchungen über längere Zeitspannen notwendig werden, so ließe sich dies über eine aktive Temperaturstabilisierung der Resonatoren sicherstellen.

In den folgenden beiden Unterkapiteln werden die erreichte Frequenz- (Kapitel 3.4.1)

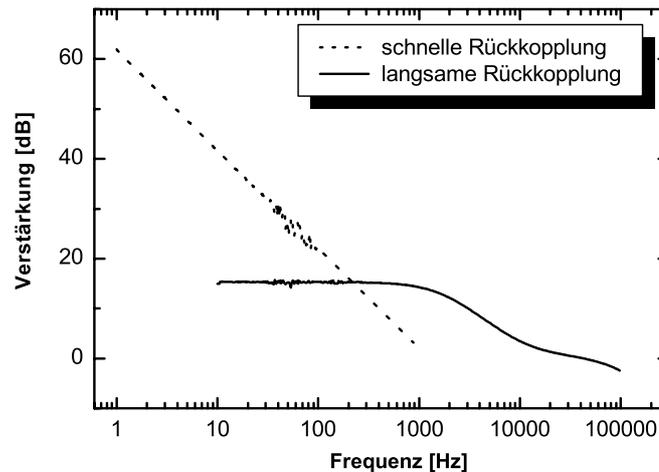


Abbildung 3.16.: Frequenzgang der Diodenlaser-Stabilisierung (650 nm- bzw. 920 nm-Laser) auf den jeweiligen Transfer-Resonator (open-loop).

und Intensitätsstabilität (Kapitel 3.4.2) der beiden Kühllaser näher diskutiert.

3.4.1. Frequenzstabilität der Kühllaser

Die erreichte Frequenzstabilität der Kühllaser ist wesentlich durch die Stabilisierung der Transfer-Resonatoren auf das 1064 nm-Licht sowie die Stabilisierung des jeweiligen Kühllasers auf den Transfer-Resonator bestimmt. Das 1064 nm-Licht zeichnet sich dabei bereits durch eine sehr gute Frequenzstabilität aus, da diese auf kurzer Zeitskala durch den verwendeten NPRO²¹ (Firma Innolight) vorgegeben ist²² und auf langer Zeitskala lediglich die bei der Jod-Stabilisierung verwendeten Komponenten die Stabilität begrenzen. Die Langzeitstabilität (>1 h) des Nd:YAG-Lichtes kann daher mit <100 kHz abgeschätzt werden.²³ Auf kleinerer Zeitskala liegt die Frequenzdrift deutlich unter diesem Wert.

Langzeit-Frequenzdrift der Kühllaser

Für die Beurteilung der Langzeit-Stabilität ist die Variation der Frequenz mit Hilfe eines Wellenlängen-Messgerätes aufgezeichnet worden. Das Resultat ist in Abbildung 3.17 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass beide Kühllaser über lange Zeiträume im frequenzstabilisierten Zustand betrieben werden können. Die in den Frequenzverläufen zu erkennenen Schwankungen sind auf die begrenzte Genauigkeit bzw. Auflösung des Wellenlängen-Messgerätes zurückzuführen.

Frequenzfluktuationen der Kühllaser

Die Frequenzfluktuationen der Kühllaser auf kurzer Zeitskala können über die Auswer-

²¹ NPRO: Non-Planar-Ring-Oszillator

²² spektrale Linienbreite 1 kHz/100 ms (laut Datenblatt).

²³ Diese Frequenzdrift ist hauptsächlich durch die Frequenzstabilität des verwendeten AOM's im Aufbau der Jod-Stabilisierung begrenzt, da dieser keine präzise Referenzfrequenz besitzt.

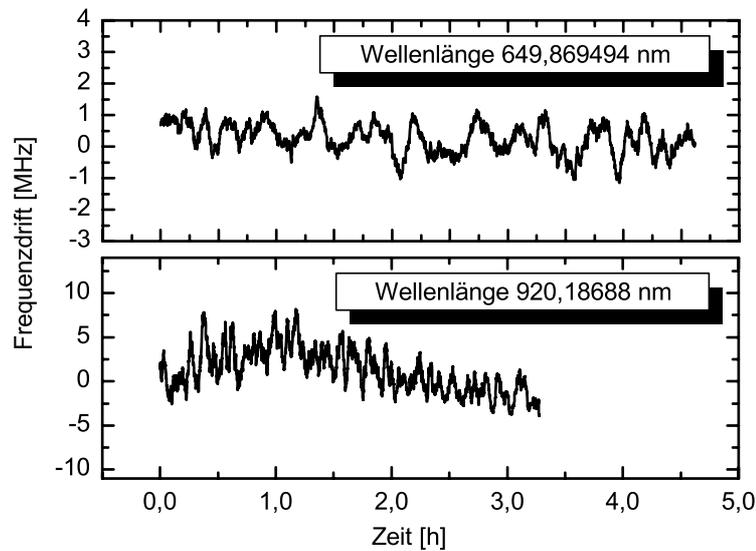


Abbildung 3.17.: Langzeit-Frequenzstabilität der Kühllaser. Der Kühllaser ist jeweils auf einen (stabilisierten) Transfer-Resonator stabilisiert.

tung von Cavity-Ring-Down Signalen abgeschätzt werden. Hierzu wird die Frequenz des Diodenlasers entsprechend schnell über die Resonanz des Transfer-Resonators gescannt. Durch Anpassung des theoretischen Verlaufs an das in Transmission beobachtete “Ringing”-Signal kann neben einer oberen Grenze für die Laserlinienbreite auch die Linienbreite des Transfer-Resonator bestimmt werden. Exemplarisch ist für den 650 nm-Laser das resultierende Ringing-Signal in Abbildung 3.18 dargestellt; vergleichbare Ergebnisse erhält man auch für den 920 nm-Diodenlaser.

Bei der Anpassung des theoretischen Verlaufs stellt sich heraus, dass die Parameter Resonatorlinienbreite, Laserlinienbreite und Geschwindigkeit des Frequenzscans die beobachteten Größen Abklingzeit, Kontrast des Ringings sowie Frequenz des Ringing-Signals nahezu unabhängig voneinander beeinflussen. Für das berechnete Ringing-Signal in Abbildung 3.18 erhält man eine optimale Übereinstimmung mit den Messwerten, wenn die Laserlinienbreite mit 400 kHz und die Resonatorlinienbreite mit 610 kHz angenommen wird. Da bei der Detektion des Ringing-Signals über mehrere Frequenzscans hintereinander gemittelt worden ist, stellt die angegebene Laserlinienbreite eine obere Grenze dar.

Die Frequenzfluktuationen können weiterhin aus dem Rauschen der Fehlersignale ermittelt werden, wobei mit dieser Methode auch die Frequenzfluktuationen der Transfer-Resonator-Resonanz gegenüber der Frequenz des 1064 nm-Lichtes bestimmt werden können. Für die Auswertung der Fehlersignale werden aus den mit einer Bandbreite von 80 kHz aufgenommenen Signalen die mittlere quadratische Abweichung bestimmt. Man erhält auf diese Weise die in Tabelle 3.4 zusammengefassten rms-Werte der Frequenzfluktuationen. Aus diesen Werten kann für die Frequenzstabilität des jeweiligen Kühllichtes ein oberer Wert von 210 kHz für den 650 nm-Laser bzw. 165 kHz für den 493 nm-Laser angegeben werden.²⁴

²⁴Hierbei ist von dem (unwahrscheinlichen) Fall einer vollständigen Korrelation zwischen Resonator-

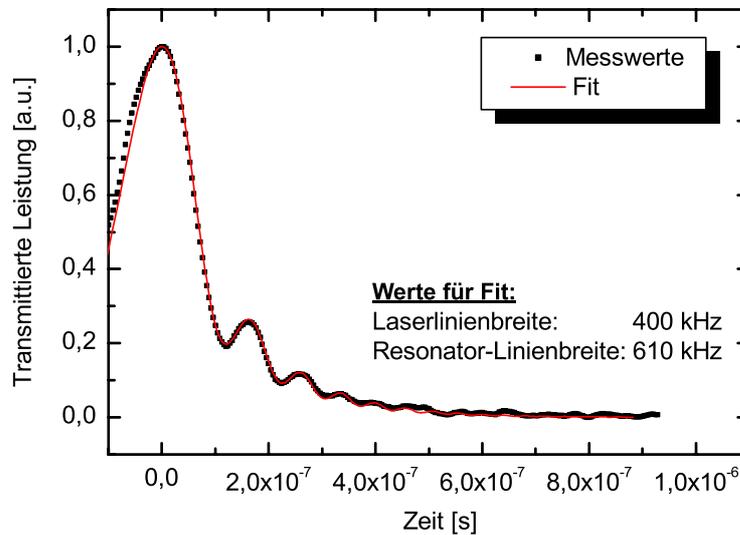


Abbildung 3.18.: Zur Charakterisierung der Laserlinienbreite der Diodenlaser sowie der Transfer-Resonatoren kann das Cavity-Ringdown-Signal des Transfer-Resonators verwendet werden, wobei der entsprechende Diodenlaser schnell über eine Resonator-Resonanz gescannt wird. Die Linienbreite des Resonators ergibt sich im Wesentlichen aus dem Abfall der Ausgangsleistung, während die Laserlinienbreite hauptsächlich den Kontrast des Ringing-Signal bestimmt. Die Frequenz des Ringings ergibt sich vorwiegend aus der Geschwindigkeit der Frequenzverstimmung. Obiges Diagramm zeigt exemplarisch das Signal für den 650 nm-Transfer-Resonator.

Aus den Fehlersignalen bestimmte Frequenzfluktuationen	
Resonanz des Transfer-Resonators gegen über der Frequenz des 1064 nm-Lichtes	
920 nm-Transfer-Resonator	80 kHz
650 nm-Transfer-Resonator	40 kHz
Diodenlaserfrequenz gegenüber der Transfer-Resonator-Resonanz	
920 nm-Diodenlaser	62 kHz
650 nm-Diodenlaser	140 kHz

Tabelle 3.4.: Aus den Fehlersignalen bestimmte Frequenzfluktuationen der Transfer-Resonatoren gegenüber der Frequenz des 1064 nm-Lichtes sowie der Diodenlaser gegenüber des jeweiligen Transfer-Resonators. Angegeben sind die rms-Werte.

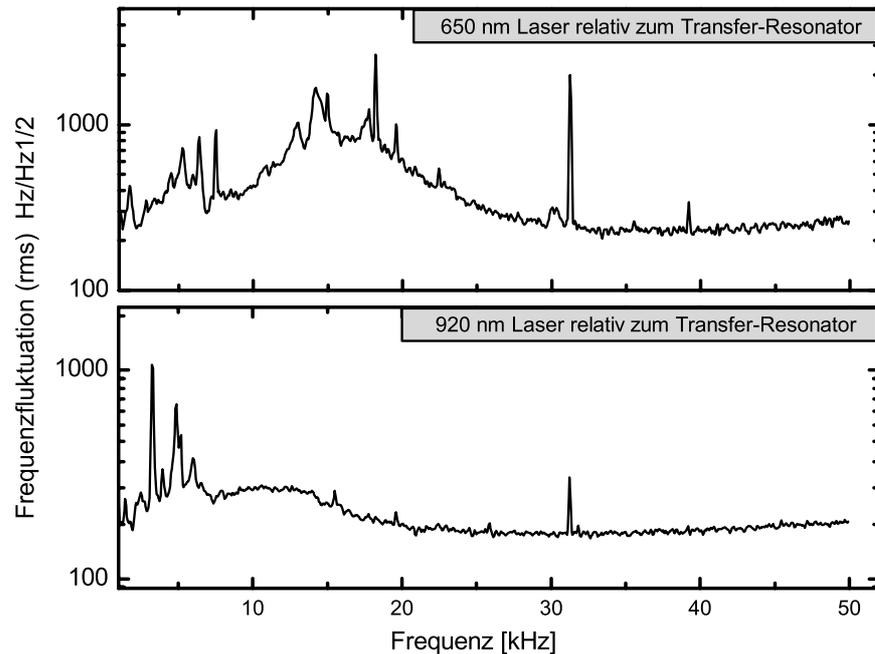


Abbildung 3.19.: Frequenzfluktuationen der Kühllaser gegenüber dem jeweiligen Transferresonator. Die Spektren sind aus den Fehlersignalen der Stabilisierung gewonnen worden

Des weiteren sind in Abbildung 3.19 und Abbildung 3.20 die Spektren der Frequenzabweichungen dargestellt. Diese sind aus den entsprechenden Spektren der Fehlersignale gewonnen worden.

3.4.2. Intensitätsstabilität der Kühllaser

Ein weiterer Aspekt hinsichtlich einer konstanten Laserkühlung ist die Intensitätsstabilität der Laser über lange Zeiträume hinweg. Diese Eigenschaft ist für beide Laser bestimmt worden und in Abbildung 3.21 dargestellt. Des weiteren sind Spektren der Intensitätsschwankungen aufgenommen worden, die in Abbildung 3.22 gezeigt sind.

Wie man den Abbildungen entnehmen kann, ist es mit dem realisierten Aufbau gelungen, intensitätsstabiles Licht zu erzeugen. Die relativen Schwankungen der Laserleistung betragen max. $\pm 0,02$ für das 493 nm-Licht und max. $\pm 0,005$ für das 650 nm-Licht.

Auch auf kurzen Zeitskalen erreicht man ein geringes Intensitätsrauschen, wie aus den Intensitätsspektren hervorgeht. Anhand der Spektren wird weiterhin deutlich, dass die Laser ein weitaus geringeres Intensitätsrauschen zeigen, wenn diese frequenzstabilisiert

fluktuationen und Fluktuation der Laserfrequenz gegenüber dem Resonator ausgegangen worden; die angegebenen Werte berechnen sich dann aus dem Zusammenhang

$$\delta_{650 \text{ nm} (493 \text{ nm})} = \delta_{650 \text{ nm} (493 \text{ nm}) \rightarrow \text{TC } 650 (\text{TC } 920)} + \frac{\nu_{650 \text{ nm} (493 \text{ nm})}}{\nu_{1064 \text{ nm}}} \delta_{\text{TC } 650 (\text{TC } 920) \rightarrow 1064 \text{ nm}}$$

Etwaige Frequenzfluktuationen des 1064 nm-Lasers sind aufgrund der guten Frequenzstabilität dieses Lasers vernachlässigt worden.

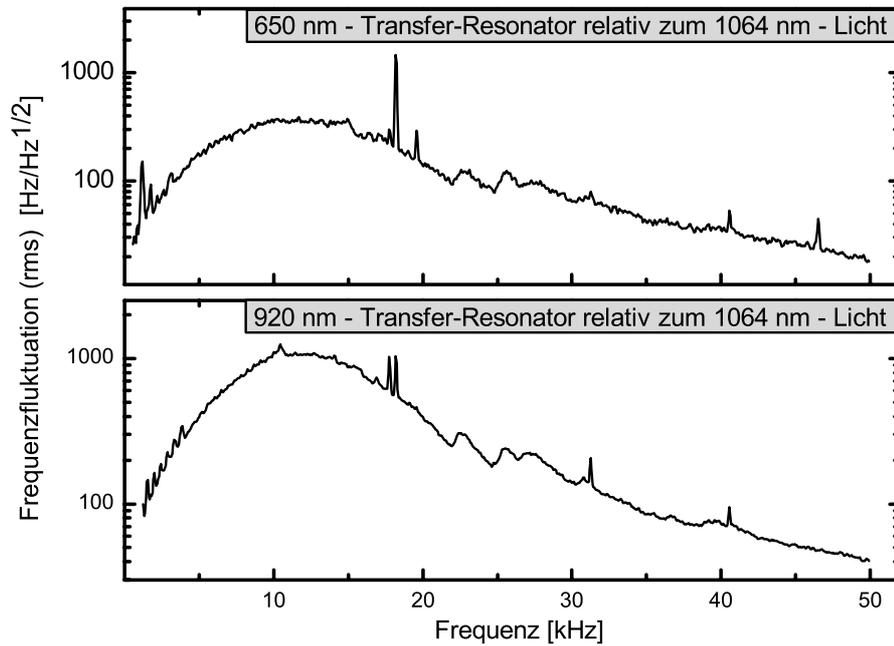


Abbildung 3.20.: Frequenzfluktuationen der Transferresonatoren gegenüber dem 1064 nm-Licht. Die Spektren sind aus den Fehlersignalen der Stabilisierung gewonnen worden.

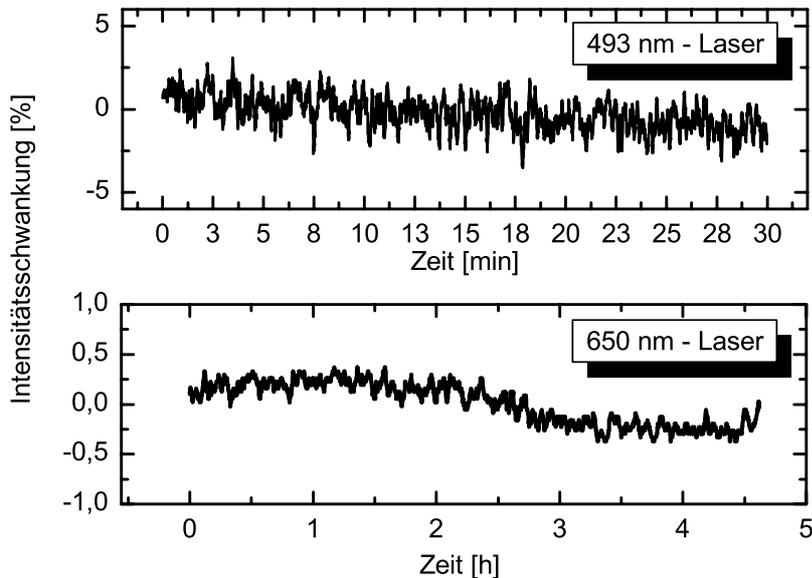


Abbildung 3.21.: Langzeitstabilität der Kühllaser: Intensität des 493 nm-Lichtes (oben) und des 650 nm-Lichtes (unten).

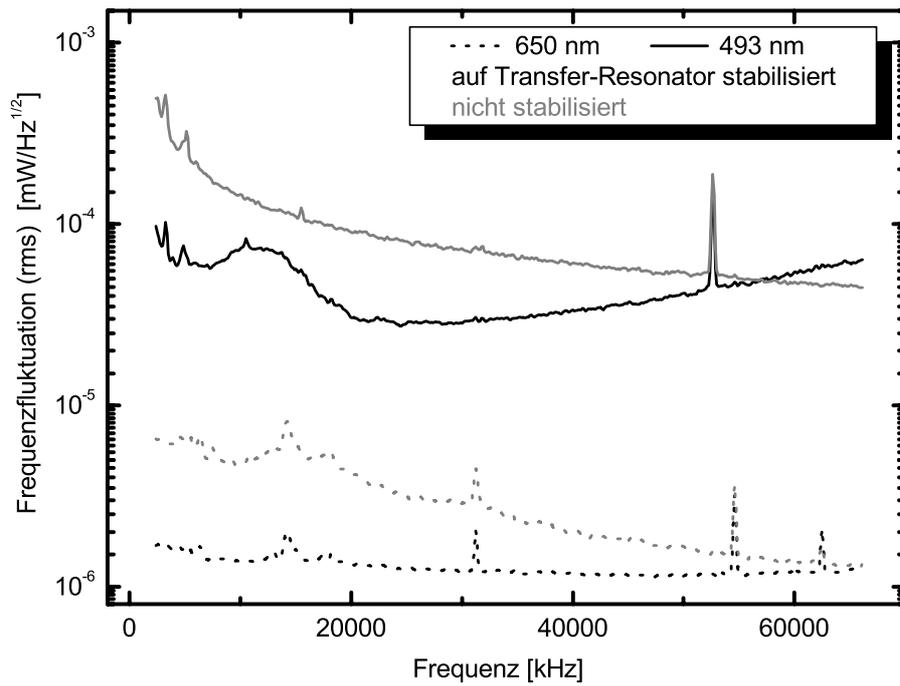


Abbildung 3.22.: Intensitätsspektren der Kühllaser (frequenz-) stabilisiert und freilaufend (grau).

betrieben werden.

4. Aufbau und Charakterisierung des Fallenexperimentes

Dieses Kapitel ist der Darstellung und Charakterisierung des Fallenexperimentes gewidmet. Der experimentelle Aufbau des Fallenexperimentes besteht aus einer Kombination von drei Hauptkomponenten, die im Übersichtsschema (siehe Abbildung 4.1) gekennzeichnet sind. Zentrales Element ist die Experimentier-Vakuumkammer mit Paulfalle, an die eine Elektro-Spray-Ionisationsquelle über eine differentiell gepumpte Vakuumverbindung angekoppelt ist. In diesem Teil des Vakuumsystems ist darüber hinaus ein ionen-optischer Aufbau für den Iontentransfer von der Quelle zur Paulfalle installiert.

Im ersten Unterkapitel (Kapitel 4.1.1) wird zunächst auf das Vakuumsystem sowie die Komponenten der Experimentier-Vakuumkammer eingegangen. Hierzu zählen insbesondere eine Beschreibung der verwendeten linearen Paulfalle (Kapitel 4.1.2) mit einer

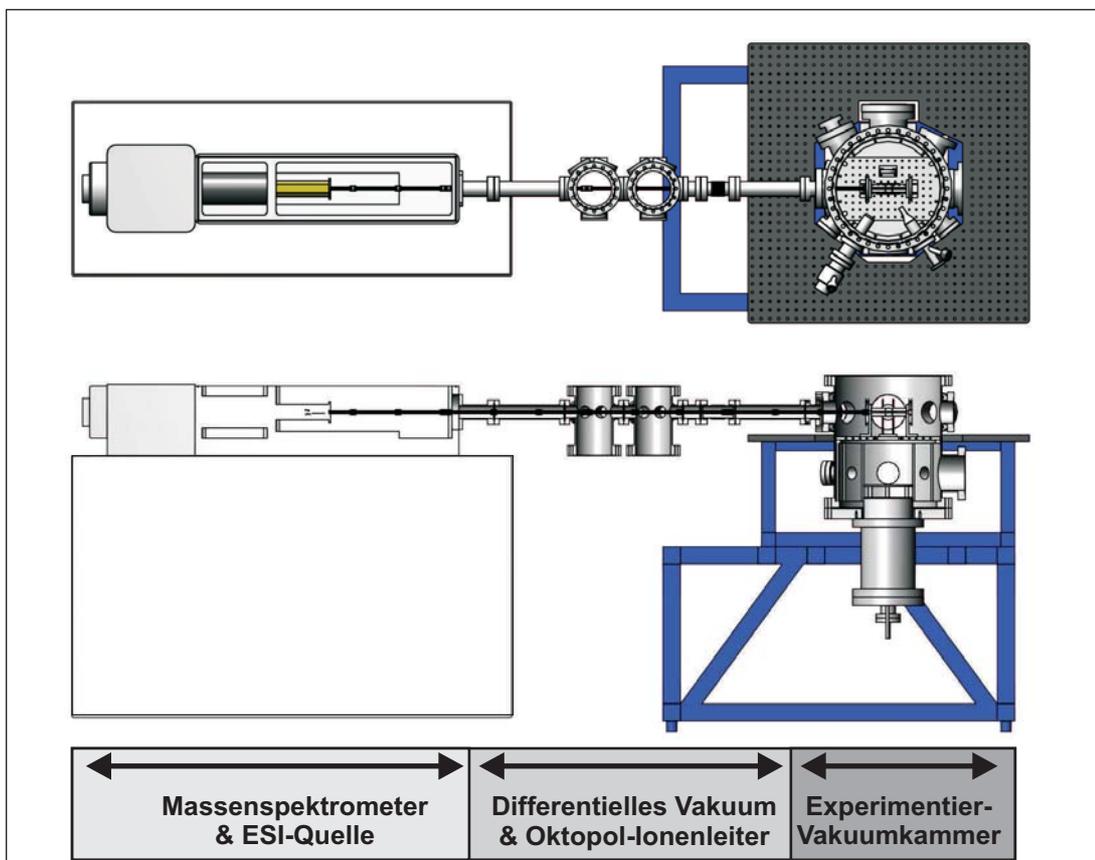


Abbildung 4.1.: Der experimentelle Aufbau des Fallenexperimentes mit den wesentlichen Komponenten: ESI-Quelle und Massenspektrometer, Ionenleiter sowie lineare Paulfalle.

Erläuterung der unterschiedlichen Methoden zum Ionen-Nachweis (Kapitel 4.1.3).

In den folgenden Unterkapiteln wird zum einen die zur Erzeugung der Molekülionen verwendete Elektro-Spray-Ionisations-Quelle (Kapitel 4.2) und zum anderen der zum Transport der Ionen verwendete RF-Oktopol-Ionenleiter (Kapitel 4.3) näher beschrieben. Den Abschluss bildet schließlich in Kapitel 4.4 eine Diskussion der Vakuumbindung zwischen Ionenquelle und Experimentier-Vakuumkammer.

4.1. Die Experimentier-Vakuumkammer

Das zentrale Element des experimentellen Aufbaus ist die in Abbildung 4.2 dargestellte Experimentier-Vakuumkammer, in der die lineare Paulfalle unter Ultrahochvakuumbedingungen betrieben werden kann. Neben den Vakuumpumpen sind an die Vakuumkammer außerdem Komponenten für die Erzeugung von Barium-Ionen in der Falle (in-situ Ionisation) sowie Geräte zur Analyse des Vakuums angekoppelt.

4.1.1. Vakuumsystem der Experimentier-Vakuumkammer

Eine wesentliche Anforderung an das Design der Experimentier-Vakuumkammer ist, dass das System mit Drücken $< 5 \cdot 10^{-10}$ mbar, also im Bereich des Ultrahochvakuums, betrieben werden kann. Diese guten Vakuumbedingungen sind für eine effiziente Kühlung der Ionen in der Falle notwendig.

Die Vakuumkammer ist daher als vollständig metallgedichtetes System mit Flanschen

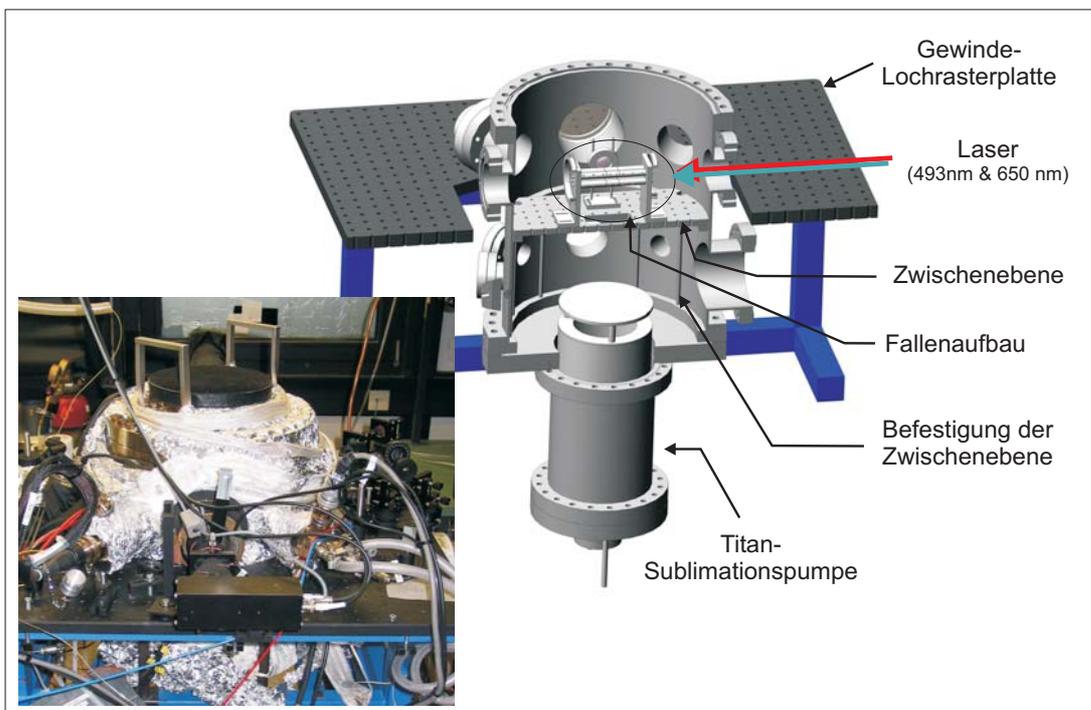


Abbildung 4.2.: Der experimentelle Aufbau der Vakuumkammer.

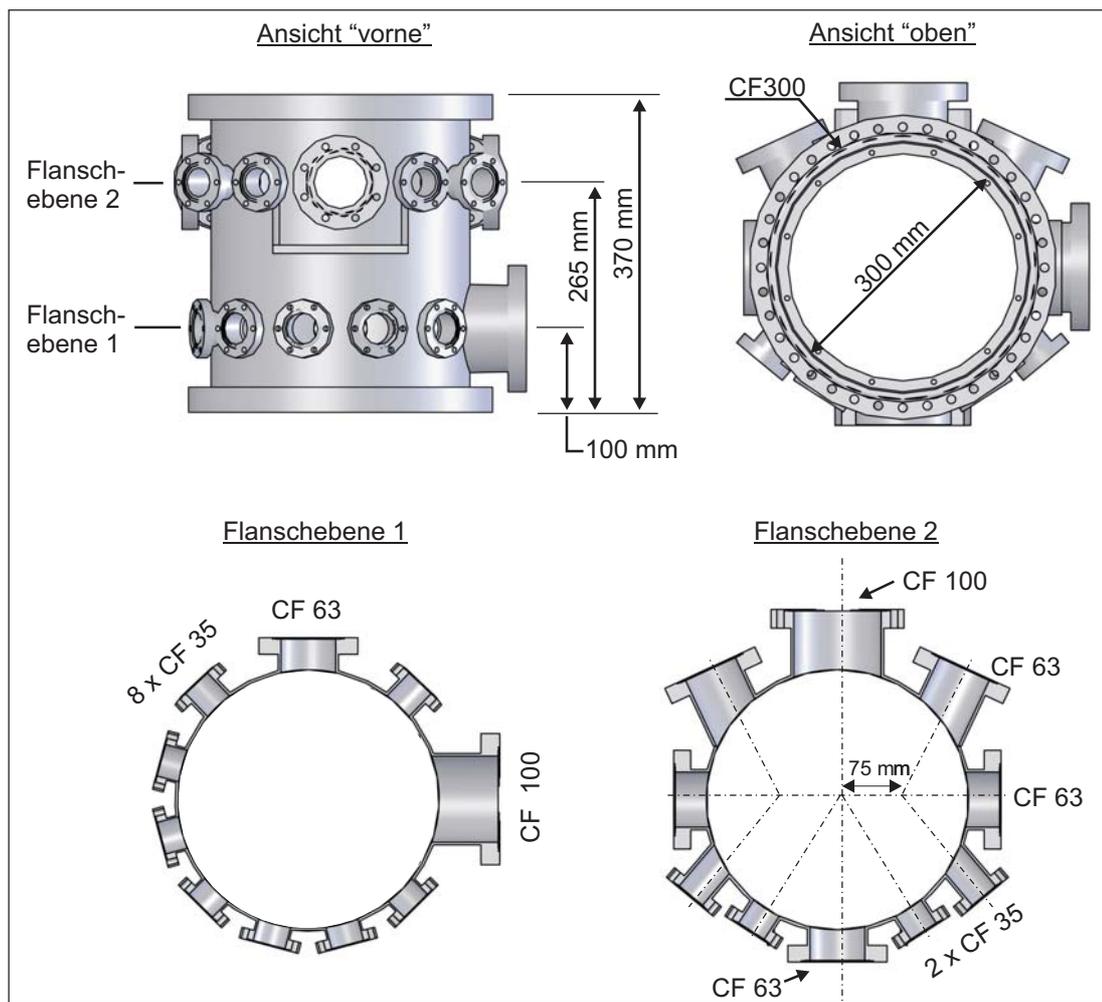


Abbildung 4.3.: Zeichnungen der Vakuumkammer mit wesentlichen Abmessungen.

in CF-Technologie¹ entworfen worden. Dementsprechend sind nur Geräte und Bauteile in CF-Technologie an die Vakuumkammer angekoppelt. Bei der Auswahl dieser Komponenten ist auf eine entsprechend geringe Leckrate ($< 1 \cdot 10^{-9}$ mbar l/s) geachtet worden. Zusätzlich sind beim Entwurf und der Fertigung weiterer Komponenten des Fallenaufbaus nur Materialien mit geringer Ausgasrate berücksichtigt worden. Alle Komponenten und verwendeten Materialien erlauben ein Ausheizen der Vakuumkammer bis mindestens 250 °C.

Mechanischer Aufbau

Der Entwurf der Vakuumkammer ist in einer Schnittdarstellung in Abbildung 4.2 zusammen mit einem Photo des realisierten Aufbaus dargestellt. Den Entwurfszeichnungen der Vakuumkammer (siehe Abbildung 4.3) lassen sich die wesentlichen Maße der Vakuumkammer entnehmen. Der Hauptkörper der Vakuumkammer besteht aus einem Edelstahlrohr (Wandstärke 3 mm) mit einem Innendurchmesser von 300 mm. Oben und unten wird das

¹CF steht für ConFlat. Hierbei handelt es sich um ein eingetragenes Markenzeichen der Firma *Varian*.

Rohr durch CF-Flansche (CF 300) abgeschlossen. Wie aus Abbildung 4.3 ferner zu entnehmen ist, sind auf zwei Ebenen CF-Flansche unterschiedlichen Durchmessers angebracht. Während auf "Flanschebene 2" der Aufbau der Falle platziert wird, dienen die Flansche auf "Flanschebene 1" zum Ankoppeln weiterer Geräte, z.B. zur Vakuumanalyse.

Bei der Anordnung der Flansche auf "Ebene 2" ist vor allem berücksichtigt worden, dass Laserstrahlen für die Laserkühlung bzw. Spektroskopie durch die im Zentrum der Vakuumkammer angeordnete Falle geleitet werden können. "Rechts" und "links" sind dafür jeweils CF 63er Flansche vorgesehen. Ein weiterer Aspekt stellt die Möglichkeit einer Detektion der laserinduzierten Fluoreszenz dar, die senkrecht zur Laserstrahlrichtung durchgeführt werden kann. Hierfür sind "vorne" ein CF 63er Flansch und "hinten" ein CF 100er Flansch platziert worden. Des Weiteren sind zwei CF 35er Flansche vorhanden, die zum Zentrum der Vakuumkammer ausgerichtet sind. An diese Flansche lassen sich Komponenten zur in-situ Ionisation von Bariumionen ankoppeln. Auf der "Flanschebene 2" sind noch vier weitere Flansche ($2 \times$ CF 35, $2 \times$ CF 63) angebracht, die nicht auf das Fallenzentrum ausgerichtet sind. Diese Flansche sind im Hinblick auf eine spätere Erweiterung des Fallenaufbaus eingeplant worden.

Für die Positionierung des Fallenaufbaus wird, wie in der Darstellung zu erkennen, zwischen den beiden Ebenen "Flanschebene 1" und "Flanschebene 2" eine Plattform mit Gewinde-Lochraster eingesetzt. Dieser Einsatz dient als Grundplatte für den Aufbau des Fallenexperimentes und ist über Stelzen am Boden der Vakuumkammer befestigt. Auf diese Weise wird ein Zusammenbau der Falle auf der Grundplatte und der Test des Fallenaufbaus außerhalb der Vakuumkammer ermöglicht. Ein Wechsel zwischen unterschiedlichen (Fallen-)Aufbauten wird dadurch stark vereinfacht.

Komponenten zur Vakuumanalyse

Für die Analyse des Vakuums sind unterschiedliche Vakuummessgeräte an der Vakuumkammer angeflanscht. Für eine Druckbestimmung werden ein Kaltkathoden-Messgerät (untere Messgrenze $5 \cdot 10^{-10}$ mbar) und eine Ionisationsmessröhre (untere Messgrenze $5 \cdot 10^{-11}$ mbar) eingesetzt. Die Zusammensetzung des Restgases kann mit Hilfe eines Restgas-Analysators bestimmt werden, der an dem CF 63er Flansch auf "Flanschebene 1" angebracht ist. Dieser wird darüber hinaus auch für die Durchführung von Helium-Lecktests verwendet.

Eingesetzte Vakuumpumpen

Ein weiterer Aspekt für das Design des Vakuumsystems ist die Auswahl der Vakuumpumpen. Folgende Bedingungen gilt es dabei zu bedenken:

- Es muss ein Enddruck von $\approx 5 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht werden.
- Das Saugvermögen der Pumpen muss auch für inerte Gase (z.B. Helium) ausreichend hoch sein, damit dieses z.B. nach einer erfolgten Puffergaskühlung schnell abgepumpt werden kann. Außerdem muss ein ausreichendes Saugvermögen für Wasserstoff vorliegen.
- Der Betrieb im Hochvakuumbereich muss zur Durchführung einer Puffergaskühlung auch über längere Zeiten möglich sein.

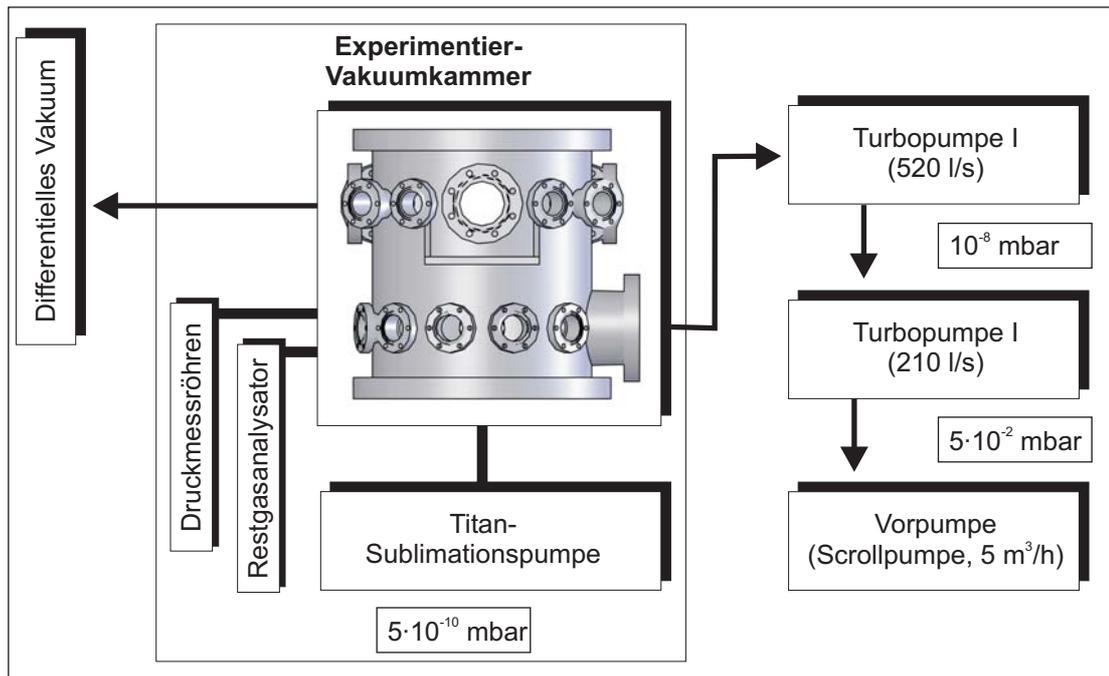


Abbildung 4.4.: Das Vakuumsystem der Experimentier-Vakuummkammer besteht aus einer Kombination von Turbopumpen und einer Titan-Sublimationspumpe. Zwei in Reihe geschaltete Turbopumpen ermöglichen durch das vergrößerte Kompressionsvermögen das Erreichen des gewünschten Ultrahochvakuumdruckes von $\approx 5 \cdot 10^{-10}$ mbar. Eine Titan-Sublimationspumpe, an der Unterseite der Vakuummkammer angebracht, vergrößert das Saugvermögen insbesondere für reaktive Gase. Druckmessröhren und ein Restgas-Analysator ermöglichen die Charakterisierung des Vakuums.

Im experimentellen Aufbau wird daher eine Kombination aus Turbopumpen und einer Titan-Sublimationspumpe eingesetzt, wie in Abbildung 4.4 dargestellt. Evakuiert wird die Vakuummkammer von einer Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von 520 l/s [N₂] (Firma Pfeiffer, TMU520), der eine zweite Turbopumpe mit kleinerem Saugvermögen von 210 l/s [N₂] (Firma Pfeiffer, TMU261) vorweg geschaltet ist. Für das Vorvakuum der ersten Turbopumpe lässt sich so ein Druck von $\approx 10^{-5}$ mbar erreichen. Das Vorvakuum für die kleinere vorgeschaltete Turbopumpe wird durch eine ölfreie Scrollpumpe (Firma Varian, SH100) erzeugt; diese erreicht einen Enddruck von $\approx 7 \cdot 10^{-2}$ mbar. Mit der Anordnung zweier in Serie geschalteter Turbopumpen erreicht man ein vergrößertes Kompressionsvermögen insbesondere für Wasserstoff, so dass der erreichte Enddruck in der Experimentier-Vakuummkammer im guten 10^{-10} mbar-Bereich liegt.

Als weitere Komponente kommt eine in den Innenraum der Vakuummkammer ragende Titan-Sublimationspumpe zum Einsatz. Diese im Eigenbau angefertigte Sublimationspumpe besitzt eine aktive Fläche von ca. 500 cm². Mit einem von der Gasart abhängigen Saugvermögen einer Titanschicht von $3 - 9 \text{ ls}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ (bei Raumtemperatur)² ergibt sich ein Saugvermögen der aktiven Fläche von ca. 1500 – 4500 ls⁻¹. Während des Betriebs der

²Typische Saugvermögen einer Titanschicht laut Herstellerangaben (Firma Varian) bei Raumtemperatur:

Pumpe kann durch den Pumpenkörper Kühlwasser geleitet werden, um das Saugvermögen zu erhöhen. Eine weitere Steigerung könnte durch eine Kühlung der aktiven Titanschicht mit flüssigem Stickstoff erzielt werden.

Komponenten zu Ba⁺-Erzeugung

Für die Erzeugung von Barium-Ionen innerhalb des Fallenzentrums ist zum einen ein Elektronenstrahl-Verdampfer und zum anderen eine Elektronenkanone an der Vakuumkammer angeflanscht. Die beiden Komponenten sind dabei unter einem Winkel von 66° zueinander angeordnet. Der Elektronenstrahlverdampfer erzeugt einen atomaren Strahl von Barium-Atomen, der unter einem Winkel von 57° zur Fallennachse durch das Fallenzentrum verläuft. Der Elektronenstrahl aus der Elektronenkanone kreuzt den Bariumatomstrahl im Zentrum der Falle unter dem 66°-Winkel. Durch diese Methode werden die Barium-Atome direkt im Fallenzentrum (in-situ) durch Elektronenstoß ionisiert und bleiben daher im mehrere Elektronenvolt tiefen Pseudopotential gefangen. Die Anordnung dieser Komponenten in der Vakuumkammer wird auch in Abbildung 4.6 deutlich.

Die Befüllung des Tiegels im Elektronenstrahlverdampfer geschieht mit einigen hundert Mikrogramm Barium im natürlichen Isotopengemisch.³ Der Tiegel kann außerhalb der Vakuumkammer befüllt werden; dies sollte allerdings unter trockener Schutzgasatmosphäre geschehen, da Barium eine starke Reaktivität mit Wasser aufweist.

Charakterisierung des Vakuums

Die Charakterisierung der Experimentier-Vakuumkammer ist mit allen angekoppelten Komponenten durchgeführt worden. Lediglich die Vakuumverbindung zum differentiellen Vakuumsystem ist abgetrennt und blindgeflanscht worden. Nach mehrtägigem Ausheizen und Betrieb der Titan-Sublimationspumpe ist ein Vakuumdruck von $< 5 \cdot 10^{-11}$ mbar erreicht worden. Das dazugehörige typische Massenspektrum bei einem Druck von $\approx 5 \cdot 10^{-11}$ mbar ist in Abbildung 4.5 gezeigt. Das Massenspektrum zeigt, dass der Wasserstoff-Partialdruck das Restgas bestimmt; kaum vorhanden sind dagegen Wasser, Sauerstoff und Stickstoff. Auffällig sind lediglich die weiteren Maxima bei den Massen 28 und 44 amu. Offensichtlich ist also in geringer Menge CO sowie CO₂ vorhanden, welches vor allem aus der Kathode des Restgasanalysators stammt. Eine Zunahme des CO₂-Gehalts lässt sich auch beim Betrieb des Verdampferofens bzw. der Elektronenkanone beobachten. Während des Ladevorgangs der Falle werden somit neben den Barium-Ionen auch CO₂⁺-Ionen mit eingefangen. Experimentell ist dies ebenfalls beobachtet worden (siehe Kapitel 7.1).

4.1.2. Aufbau der linearen Paulfalle

Im Zentrum der Experimentier-Vakuumkammer befindet sich die lineare Paulfalle, wie in der Abbildung 4.6 dargestellt. Der gesamte Fallenaufbau ist dabei, wie in der Schnittdar-

Typische Saugvermögen einer Titanschicht für unterschiedliche Gasarten (20°C)									
Gas	H ₂	N ₂	O ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	Ar	He
Saugvermögen in l s ⁻¹ cm ⁻²	3,1	4,7	9,3	9,3	7,8	3,1	0	0	0

³Lieferant z.B. Sigma-Aldrich, geliefert unter Schutzgas-Atmosphäre. Für die Laserkühlung werden zwar lediglich die Atome (bzw. Ionen) des Isotops ¹³⁸Ba benötigt und eine Verwendung von isotopenreinem Barium wäre daher vorteilhaft; auf eine Befüllung des Elektronenstrahlverdampfers mit isotopenreinem Barium ist allerdings aus Kostengründen bislang verzichtet worden.

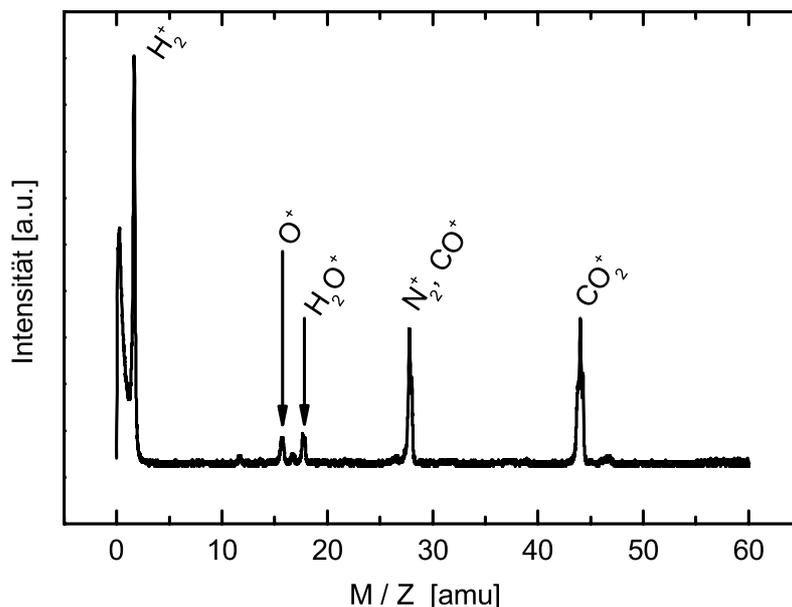


Abbildung 4.5.: Restgasspektrum der ausgeheizten Vakuumkammer bei $\approx 5 \cdot 10^{-11}$ mbar.

stellung der Abbildung 4.2 zu erkennen, auf der Zwischenebene in der Vakuumkammer befestigt. Der im Folgenden beschriebene mechanische Aufbau der Falle ist so gewählt, dass die Laserstrahlen zur Kühlung der Barium-Ionen durch das Zentrum der Falle nahezu parallel zur Fallennachse verlaufen.

Der mechanische Aufbau

Wie bereits aus der theoretischen Betrachtung der linearen Paulfalle (siehe Kapitel 2.1.3) hervorgeht, setzt sich die Falle aus insgesamt 12 Einzelsegmenten zusammen. Der mechanische Aufbau entspricht dabei drei hintereinander gesetzten Quadrupol-Massenfiltern. Die Elektroden der Einzelsegmente haben einen Durchmesser von 10 mm, sind innen hohl und haben darüber hinaus Gewindebohrungen als Belüftungslöcher. Diese verhindern das Auftreten von möglichen Lufteinschlüssen und damit verbundene virtuelle Lecks. Die Gewindebohrungen werden darüber hinaus zur Kontaktierung der Fallenelektroden benutzt.

Für den Aufbau einer Elektrodenstange sind, wie in der Detailzeichnung (siehe Abbildung 4.7) zu erkennen, jeweils drei Einzelsegmente auf einer Achse "aufgefädelt". Für die Zentrierung der Elektroden auf der Achse sorgen Abstandhalter aus bearbeitbarer Glaskeramik, die gleichzeitig die elektrische Isolation der Elektroden sicherstellen. Die zentralen Elektrodensegmente haben eine Länge von 20 mm, die seitlichen Elektroden (Endkappen) dagegen eine Länge von jeweils 40 mm.

Wie in der 3D-Skizze erkennbar, werden vier dieser so aufgebauten Elektrodenstangen symmetrisch auf einem Kreis mit dem Durchmesser 18,72 mm angeordnet. Die Elektrodenstangen bilden damit die gewünschte Quadrupolsymmetrie der linearen Paulfalle, bei der die Elektrodenoberflächen einen (kleinsten) Abstand von 4,36 mm zum Fallenzentrum aufweisen. Die Elektrodenoberflächen entsprechen daher nahezu den Äquipotentialflächen

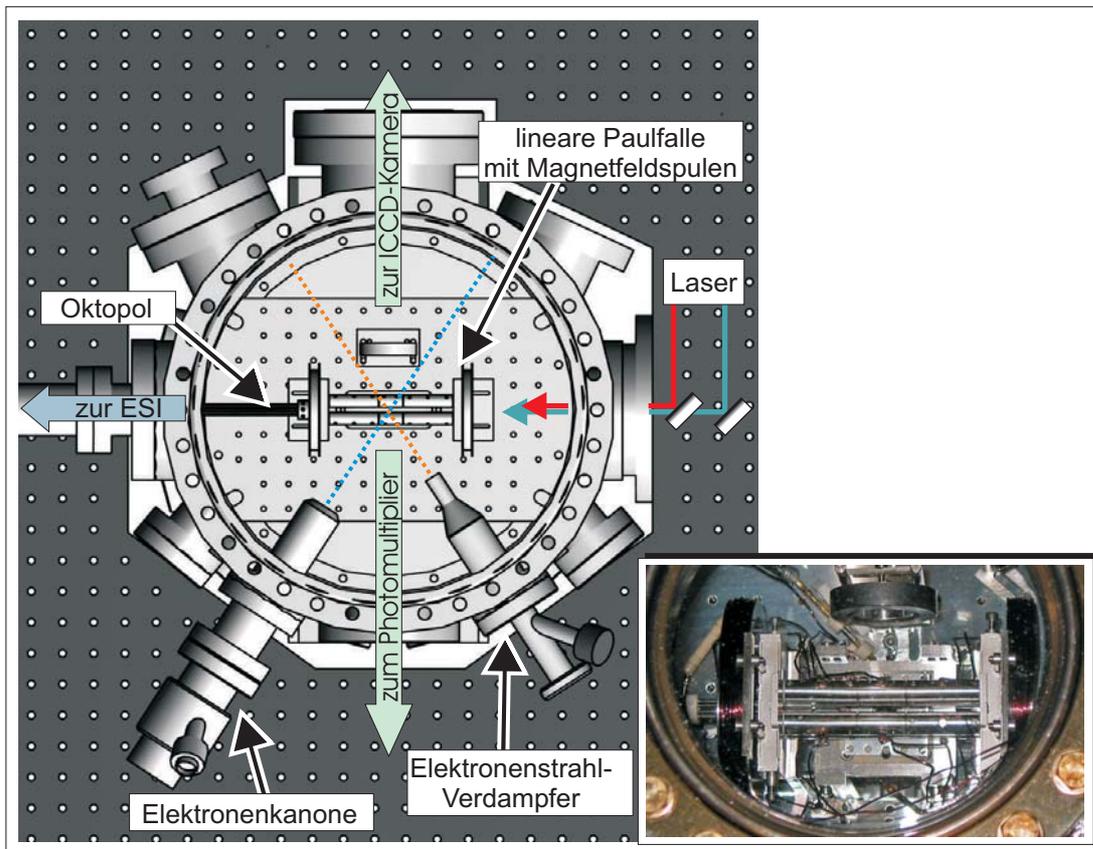


Abbildung 4.6.: Innenansicht der Vakuumkammer und Anordnung der linearen Paulfalle. Eingezeichnet sind zum einen die beiden Laserstrahlen zur Laserkühlung der Barium-Ionen im Fallenzentrum und zum anderen die Richtung des Barium-Atom- sowie des Elektronenstrahls für die in-situ Produktion des Bariums. Weiterhin ist der RF-Oktopol erkennbar, mit dessen Hilfe Moleküle zur linearen Paulfalle geleitet werden (siehe Kapitel 4.3).

des Quadrupolfeldes. Fixiert werden die Elektrodenstangen mittels zweier seitlicher Halter, die ihrerseits auf der Zwischenebene befestigt sind. Der eine dieser Halter ist darüber hinaus speziell dafür ausgelegt, den für den Ionentransfer verwendeten Oktopol (siehe Kapitel 4.3) zu halten. Die Isolation der Oktopolelektroden gegeneinander sowie der Oktopolelektroden gegen die Fallenelektroden wird sichergestellt, indem der obere Teil des Fallenhalters aus bearbeitbarer Glaskeramik gefertigt ist.

Eine Zusammenfassung der mechanischen Fallenparameter ist nochmals am Ende des Kapitels in Tabelle 4.2 gegeben.

Die elektrische Spannungsversorgung

Die elektrische Verschaltung der Paulfalle ist schematisch in Abbildung 4.8 dargestellt. Die Spannungen, mit der die Fallenelektroden versorgt werden, setzt sich aus unterschiedlichen Beiträgen zusammen: der RF-Spannung, der Quadrupol-DC-Spannung, der DC-Endkappenspannung, der DC-Kompensationsspannungen (oder Ausgleichsspannungen) und einer niederfrequenten Modulationsspannung zur Anregung der Säkularbewegung. Im Folgenden wird die Verteilung dieser Spannungen auf die einzelnen Elektroden näher

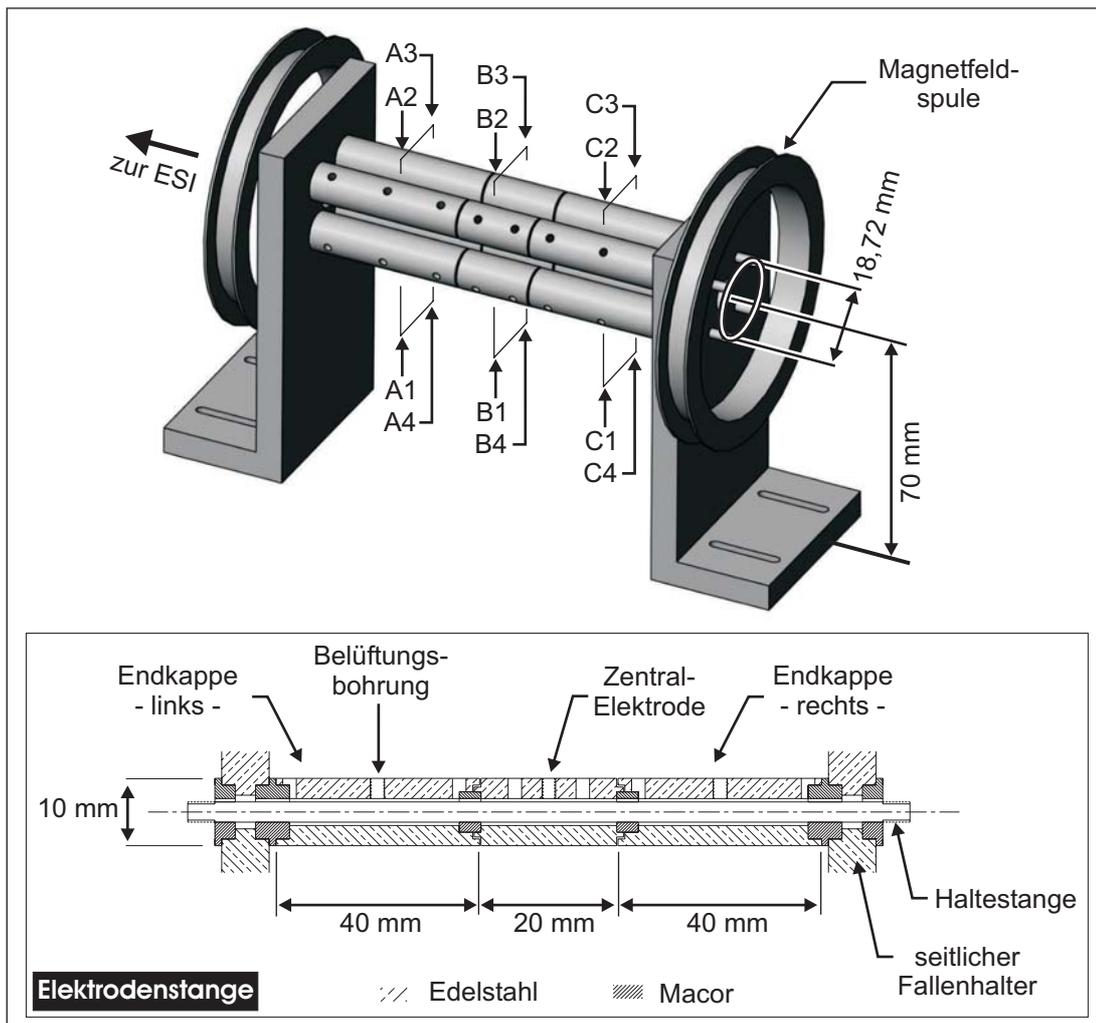


Abbildung 4.7.: Aufbau der linearen Paulfalle mit eingezeichneten Maßen.

erläutert.

- **RF-Spannung**

Die Versorgung mit der zum Ionen-Einschluss notwendigen RF-Spannung erfolgt auf allen Elektrodensegmenten einer Elektrodenstange gleichmäßig. Dies führt zu einem Potential mit Quadrupol-Symmetrie über die gesamte Länge der Falle. Die zum Fangen der Ionen notwendigen RF-Spannungsamplituden werden dabei durch eine Spannungsüberhöhung in einem resonanten Schwingkreis erreicht. Die Versorgung des Schwingkreises ist, wie in der schematischen Darstellung zu erkennen, über einen Transformator mit Mittenabgriff realisiert. Die notwendige Leistung wird primärseitig von einem RF-Leistungsverstärker (Firma *Amplifier Research*) zur Verfügung gestellt. Die RF-Frequenz von 2,5 MHz wird von einem Frequenzgenerator (Firma *Agilent*) erzeugt und entspricht der Resonanzfrequenz des Schwingkreises. Letztere ist im Wesentlichen durch die Fallenkapazität und die Induktivität des Transformators festgelegt. Damit eine möglichst hohe Spannung im Resonanzkreis erreicht werden kann, ist außerdem eine Impedanzanpassung der Schaltung an die

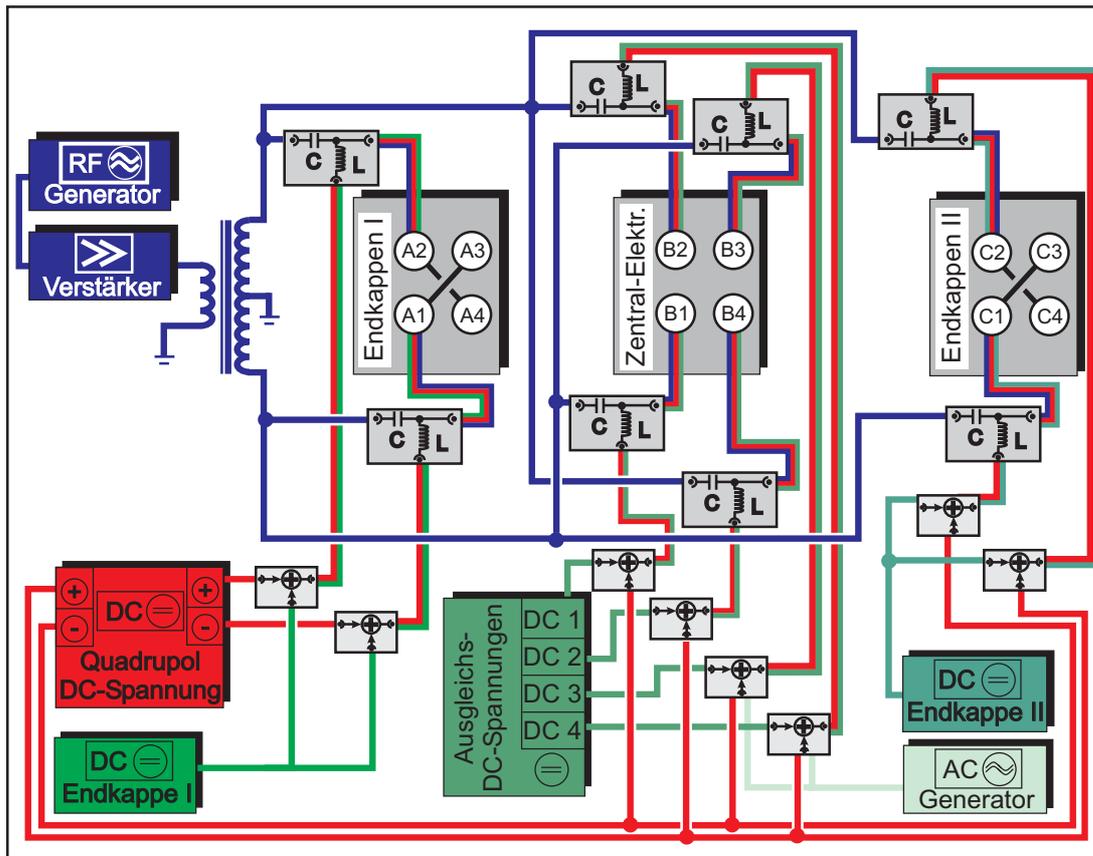


Abbildung 4.8.: Elektrische Verschaltung der linearen Paulfalle. Der Schaltungsaufbau beinhaltet die Verschaltung der RF-Spannungen, der DC-Spannungen sowie einer niederfrequenten Modulationsspannung zur Anregung der Säkularbewegung (siehe Kapitel 4.1.3).

50 Ω Ausgangsimpedanz des Leistungsverstärkers notwendig. Diese lässt sich durch eine entsprechende Wahl des Windungsverhältnisses und damit der Übertragung erreichen. Die RF-Spannungen werden jeweils über Koppelkondensatoren auf die Elektroden eingekoppelt (siehe Abbildung 4.8). Die ebenfalls angelegten DC-Spannungen werden hiermit vom RF-Kreis abgeblockt werden. Damit die hohen Ausgangsspannungen erreicht werden, ist es notwendig, für die Schaltung möglichst verlustarme Bauteile zu verwenden. Im Experiment stehen mit diesem Aufbau RF-Spannungen mit einer Amplitude von bis zu 500 V zur Verfügung.

- **DC-Quadrupol-Spannung**

Die DC-Quadrupolspannungen werden, wie in Abbildung 4.8 gezeigt, mit der entsprechenden Polarität auf die Elektroden gelegt. Dabei werden sowohl die Zentralelektroden als auch die Endkappensegmente mit einer DC-Quadrupolspannung beaufschlagt. Wie bereits bei der RF-Spannung wird dadurch ein möglichst homogenes (DC-) Quadrupolpotential entlang der Fallennachse sichergestellt.

Die DC-Spannung wird über eine Drossel auf die entsprechende Elektrode gekoppelt. Dadurch werden die 2,5 MHz RF-Spannungen vor der DC-Spannungsversorgung ab-

geblockt. Der Vorteil dieser Verschaltung gegenüber RC-Tiefpässen liegt in dem sehr niederohmigen Anschluss der Elektroden. Eventuelle Ladungen auf den Elektroden, die z.B. beim Betrieb der Elektronenkanone auftreten, können somit abfließen und führen damit zu keinerlei Potentialverschiebungen auf den Elektroden.

- **Korrektur-Spannungen**

Die Zentralelektroden werden zusätzlich mit DC-Korrekturspannungen (bzw. Ausgleichsspannungen) versorgt. Diese Spannungen lassen sich für die vier Zentralsegmente getrennt voneinander einstellen, wodurch sich elektrische Streufelder, die z.B. durch das Auftreten von Kontaktpotentialen an den Elektrodenoberflächen entstehen, ausgleichen lassen.

- **Endkappen-Spannung**

Die Spannungen der Segmente einer Endkappe können nicht unabhängig voneinander eingestellt werden. Die vier Endkappensegmente der linken bzw. die vier Segmente der rechten Endkappe sind hinsichtlich der Endkappenspannung untereinander verbunden. Rechte und linke Endkappe lassen sich unabhängig voneinander auf ein Potential zwischen -20 V und $+20\text{ V}$ legen.

- **AC-Spannung zur Säkularfrequenzanregung**

An die zentralen Elektrodensegmente der beiden oberen Elektrodenstangen kann eine zusätzliche AC-Spannung angelegt werden. Diese Spannung wird zur gezielten Anregung der charakteristischen Frequenz der Ionenbewegung im Pseudopotential genutzt (Säkularfrequenzanregung). Diese AC-Spannung wird ebenfalls über LC-Filter zu der DC-Spannung der zentralen Elektrodensegmente hinzu addiert. Mit dem realisierten Aufbau lassen sich Säkularfrequenzen im Bereich von 10 kHz bis ca. 500 kHz anregen.

Das Magnetfeld

Wie in Kapitel 2.2.3.2 gesehen, ist für die Kühlung von Barium-Ionen ein schwaches Magnetfeld nötig. Dieses Feld wird von zwei Spulen erzeugt, die an den seitlichen Fallenhaltern befestigt sind. Die Magnetfeldspulen haben einen mittleren Durchmesser von $87,5\text{ mm}$ (Innendurchmesser 80 mm , Außendurchmesser 95 mm) und besitzen jeweils 56 Windungen. Da die Spulen sich nahezu in Helmholtzanordnung befinden, resultiert im Fallenzentrum ein entlang der Fallenchse orientiertes Magnetfeld⁴ B mit einer Stärke von $3,91\text{ Gauss/A}$. Bei einem typischerweise verwendeten Strom I von $1,5\text{ A}$ (entsprechend $5,87\text{ Gauss}$) ergeben sich dann die in Tabelle 4.1 angegebenen Zeeman-Aufspaltungen der Barium-Niveaus.

Zusammenfassung der Fallenparameter

Die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen mechanischen und elektrischen Parameter der linearen Paulfalle sind in Tabelle 4.2 nochmals zusammengefasst. Für die elektrischen Parameter sind hier auch die im Experiment verwendeten typischen Einstellungen angegeben.

⁴Das resultierende Magnetfeld ist nach der Formel $B = \mu_0 N I R^2 / (R^2 + (d/2)^2)^{3/2}$ berechnet. Als Spulenradius ist der gemittelte Radius eingesetzt worden. Mit der Umrechnung $1\text{ Gauss} = 10^{-4}\text{ Tesla}$ ergibt sich ein Wert von ca. $0,392\text{ mT/A}$ für B/I .

Verschiebung der Barium-Energieniveaus bei typischem Spulenstrom (1,5 A) aufgrund der Zeeman-Aufspaltung			
Niveau	m_J	g_J	Aufspaltung [MHz] (Aufspaltung / Strom [MHz/A])
$6^2S_{1/2}$ -Niveau	$\pm\frac{1}{2}$	2	$\pm 8,2 (\pm 1,4)$
$6^2P_{1/2}$ -Niveau	$\pm\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	$\pm 2,76 (\pm 0,47)$
$5^2D_{3/2}$ -Niveau	$\pm\frac{1}{2}$ bzw. $\pm\frac{3}{2}$	$\frac{4}{5}$	$\pm 3,29$ bzw. $\pm 9,86 (\pm 0,56$ bzw. $\pm 1,68)$

Tabelle 4.1.: Berechnete Verschiebungen der Barium-Energieniveaus bei typischem Spulenstrom (1,5 A) aufgrund der Zeeman-Aufspaltung (bezogen auf das unverschobene Niveau).

Parameter der linearen Paulfalle			
mechanische Abmessungen			
(kleinster) Abstand Elektrodenoberfläche-Fallenzentrum	4,36 mm		
Durchmesser der Elektroden	10 mm		
Länge der Zentralelektroden	20 mm		
Länge der Endkappenelektroden	30 mm		
elektrische Parameter	min.	max.	typ.
Frequenz ν [MHz]	2,5		
RF-Spannung V_{pp}	0 V	450 V	370 V
DC-Quadrupol-Spannung	0 V	± 100 V	0 V
DC-Kompensations-Spannungen (Zentralelektroden)	0 V	± 20 V	0 V
DC-Endkappen-Spannung	0 V	± 20 V	z.B. 3 V
AC Spannung Säkularanregung: Frequenz [kHz]	10	350	-
AC Spannung Säkularanregung: Amplitude [mV]			0,1-5
Magnetfeld	min.	max.	typ.
Spulendurchmesser (Innen- und Außen-) [mm]	80	95	-
effektiver Spulendurchmesser	87,5 mm		
Spulenabstand	110 mm		
Anzahl der Windungen	56		
Strom durch die Spule	0 A	ca. 5 A	1,5 A
resultierendes Magnetfeld im Zentrum (entlang der Achse)	ca. 3,92 Gauss/A		5,88 Gauss

Tabelle 4.2.: Zusammenfassung der Parameter des realisierten Fallenaufbaus.

4.1.3. Nachweis und Abbildungs-System

Für den Nachweis der Ionen in der Falle sind mehrere unterschiedliche Detektionssysteme installiert. Die Detektionsmethoden zielen dabei zum einen auf den Fluoreszenznachweis der Barium-Ionen in der Falle und zum anderen auf den Nachweis aus der Falle extrahierter Ionen. Eine Kombination von Fluoreszenzdetektion und Säkularfrequenzanregung ermöglicht außerdem einen massenselektiven Nachweis der Ionen innerhalb der Falle.

Nachweis der Resonanz-Fluoreszenz mittels Photomultiplier

Zur Detektion der Bariumfluoreszenz ist außerhalb der Vakuumkammer ein Photomultiplier installiert. Ein ebenfalls außerhalb der Vakuumkammer installiertes Objektiv ($f = 100$ mm) sammelt die Fluoreszenz und fokussiert diese auf eine Aperturblende. Letztere sorgt für eine deutliche Reduktion des Streulichtanteils, welcher u.a. von an den Elektroden gestreutem Laserlicht herrührt. Zusätzlich ist direkt vor dem Photomultiplier ein schmalbandiger 493 nm-Filter installiert, um lediglich das gestreute grün-blaue Kühllicht zu detektieren.

Die durch einzelne Photonen hervorgerufenen Elektronenpulse des Photomultipliers werden durch eine direkt am Multiplier platzierte Elektronik verstärkt. Dieses Signal wird von einem Impulshöhendiskriminator verarbeitet und in TTL-Pulse umgewandelt. Die Pulse werden abschließend von einer Zähl Elektronik verarbeitet und können per Steuerrechner ausgelesen werden. Mit dem realisierten Aufbau lassen sich Zählraten für die Barium-Fluoreszenz von $\approx 1 \cdot 10^5$ bis $1 \cdot 10^6$ Photonen/s bei einem Streulichtanteil von $\approx 5 \cdot 10^2$ Impulsen/s erreichen.

Abbildung der Resonanz-Fluoreszenz durch eine ICCD-Kamera

Eine weitere Möglichkeit, das von den Bariumionen gestreute grün-blaue Kühllicht nachzuweisen, bietet der (abbildende) Fluoreszenznachweis mit Hilfe einer ICCD-Kamera (Firma *Andor*, Typ: iStar, DH734)⁵. Bei dieser Kamera ist eine Photokathode dritter Generation (filmless) eingesetzt. Dieser Kathodentyp bietet neben einer sehr breiten spektralen Empfindlichkeit (ca. 300-900 nm) auch eine hohe Quanteneffizienz von bis zu 50% im sichtbaren Spektralbereich (ca. bei 550 nm). Geringe Lichtintensitäten bis hin zu einzelnen Photonen werden durch den Einsatz dieser Technologie nachweisbar. Dieser Aspekt ist insbesondere für den geplanten Nachweis einzelner von Molekülen gestreuter Photonen wichtig. In diesem Zusammenhang ist auch die Möglichkeit interessant, die Kamera auf ns-Zeitskala zu synchronisieren und entsprechend kurze "Belichtungszeiten" zu realisieren. Eine Kombination mit einem gepulsten Laser wird damit möglich und verspricht eine hohe Nachweisempfindlichkeit.

Als abbildende Optik wird eine Tandemoptik, bestehend aus zwei Linsen (Objektiven), eingesetzt. Eine erste Linse (Brennweite 50 mm) befindet sich innerhalb der Vakuumkammer ungefähr im Abstand der Brennweite vom Fallenzentrum. Das nahezu kollimierte Licht wird von einer außerhalb der Vakuumkammer platzierten Linse (Brennweite

⁵ Bei einer ICCD-Kamera ist dem CCD-Detektor ein optischer Verstärker vorgeschaltet. Dieser Verstärker basiert auf einer Verstärkung der von einer Photokathode erzeugten Elektronen in einer so genannten Vielkanalplatte. Die dabei entstehenden Elektronenpulse lassen sich mit Hilfe einer Phosphorbeschichtung auf der Endfläche der Vielkanalplatte sichtbar machen und schließlich mittels CCD-Detektor nachweisen. Die Auflösung wird dabei durch die Vielkanalplatte begrenzt, während die Nachweisempfindlichkeit wesentlich von der eingesetzten Photokathode bestimmt wird.

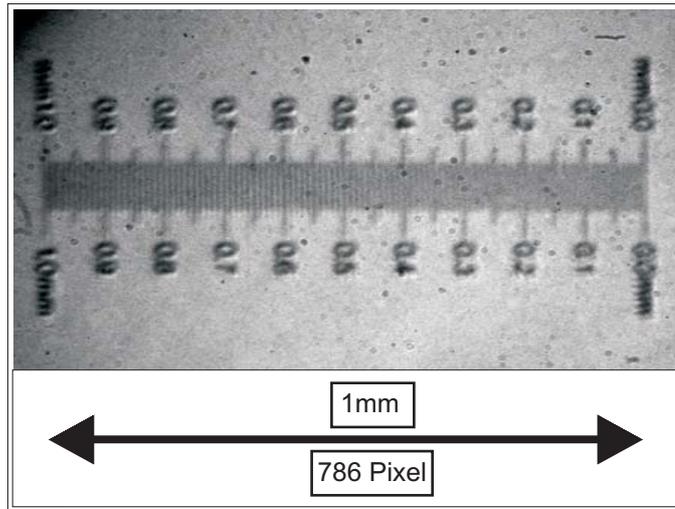


Abbildung 4.9.: Aufnahme eines Mikroskop-Objektträgers mit eingritzter Abstandsskala. Die Aufnahme zeigt, dass 786 Pixel der ICCD-Kamera einem Abstand in der Falle von 1 mm entsprechen. Man erhält damit einen Abbildungsmaßstab von $1,27 \mu\text{m}/\text{Pixel}$. Die Schärfe des Bildes ist durch die begrenzte Auflösung der abbildenden Optik bestimmt; es können Strukturen mit einer Ausdehnung von $10 \mu\text{m}$ aufgelöst werden.

500 mm) auf die Photokathode der ICCD-Kamera abgebildet. Der Vergrößerungsfaktor dieser Anordnung wird durch das Verhältnis der Brennweiten bestimmt. Man erhält mit den gewählten Linsen also eine Vergrößerung von ca. 10.

Der Abbildungsmaßstab lässt sich z.B. durch ein Mikroskop-Objektträger mit eingritzter Skala bestimmen, das im Zentrum der Falle montiert wird. Die Aufnahme eines solchen Objektträgers mit einer $10 \mu\text{m}$ -Skala ist in Abbildung 4.9 gezeigt. Diese Darstellung bestätigt ein Auflösungsvermögen des Systems von besser als $10 \mu\text{m}$ und liefert einen Skalierungsfaktor von $1,27 \mu\text{m}/\text{Pixel}$. Da die effektive Pixelgröße des in der ICCD-Kamera eingesetzten CCD-Chips bei $13 \mu\text{m} \times 13 \mu\text{m}$ liegt, ergibt sich daraus eine gemessene Vergrößerung von 10,24.⁶

Ionen-Extraktion aus der Falle und Ionen-Detektion

Für die Detektion aus der Falle extrahierter Ionen ist unterhalb der Falle ein Ionendetektor angebracht. Dieser besteht aus einer Konversionsdynode sowie einem nachgeschalteten Channeltron. Die Konversionsdynode zieht die Ionen, die den Fallenbereich verlassen, aufgrund des hohen negativen Potentials (bis 5 kV) ab. Beim Auftreffen auf die Konversionsdynode lösen die Ionen Sekundärelektronen aus der Dynodenoberfläche aus, welche anschließend vom Channel-Electron-Multiplier nachgewiesen werden.

Die Extraktion der Ionen kann durch Absenken des Fallenpotentials - und damit auch des Pseudopotentials - vorgenommen werden. Da das Pseudopotential allerdings von dem Masse-zu-Ladungsverhältnis der Ionenspezies abhängt, lässt sich so ein massenselektiver Nachweis realisieren. Diese Nachweismethode eignet sich zum Beispiel für die Bestäti-

⁶Dieser Wert ergibt sich aus einer aktiven Fläche des CCD-Chips von $13,3 \text{ mm} \times 13,3 \text{ mm}$ bei 1024×1024 Pixeln (Angaben laut Datenblatt) und dem zuvor bestimmten Skalierungsfaktor.

gung, dass durch den Oktopol transferierte Ionen in der linearen Paulfalle (z.B. durch Puffergaskühlung) eingefangen werden können (siehe Kapitel 4.3.1.3).

Da die Pseudopotentialtiefe, bei der die Extraktion eines Ions aus der Falle stattfindet, auch von der kinetischen Energie des Ions abhängt, ist bei dieser Methode keine hohe Massenauflösung zu erwarten. Mit einer Kühlung der Ionen lässt sich dieser Effekt zwar unterdrücken, vielversprechender ist es allerdings, die Extraktion durch eine Anregung der Säkularbewegung zu bewerkstelligen; diese Methode ist im nächsten Abschnitt näher erläutert.

Ionen-Nachweis durch Anregung der Säkularfrequenz und Extraktion

Die in der Falle eingeschlossenen Ionen lassen sich durch eine Kombination aus Säkularanregung und Extraktion massenselektiv nachweisen. Hierfür wird eine AC-Spannung (s. oben) zur Anregung der Säkularbewegung der Ionen an die Fallenelektroden angelegt. Sobald die Anregungsfrequenz mit der charakteristischen Frequenz einer gefangenen Ionenspezies übereinstimmt, führt die Resonanz zu einer Aufheizung speziell dieser Ionensorte. Die Amplitude der Ionenbewegung in der Falle nimmt daher zu, bis die Ionen aus der Falle extrahiert und vom Detektor "abgesaugt" werden.

Eine Durchstimmung der Anregungsfrequenz liefert schließlich ein "Säkular-Extraktions"-Spektrum, aus dem sich das Massenspektrum der in der Falle eingeschlossenen Ionen ergibt. Der Nachteil dieser Methode ist, wie bereits bei der zuvor beschriebenen Extraktionsmethode, dass es sich auch hier um eine "destruktive" Methode handelt; die Ionen stehen für weitere Untersuchungen innerhalb der Falle nicht mehr zur Verfügung.

Ionen-Nachweis durch Anregung der Säkularfrequenz und Fluoreszenz-Nachweis

Eine nicht-destruktive Möglichkeit, die in der Falle eingeschlossenen Ionenspezies zu bestimmen besteht darin, die Säkularbewegung wie oben beschrieben anzuregen und gleichzeitig die Fluoreszenz der lasergekühlten Bariumionen aufzuzeichnen. Die Amplitude der Anregungsspannung wird dabei so klein gewählt, dass die Ionen nicht aus der Falle extrahiert werden, sondern lediglich eine Aufheizung der Ionenbewegung stattfindet. Typische Spannungen für eine solche Anregung liegen zwischen 0,1 mV und 5 mV. Aufgrund eines sympathetischen Heizeffektes verändert sich bei Säkularanregung einer Ionensorte auch die Geschwindigkeitsverteilung der Bariumionen und damit die Dopplerverbreiterung der Ba^+ -Übergänge. Dies führt wiederum zu einer Änderung der Streurate für das Kühllaserlicht, so dass die Fluoreszenz der Bariumionen zur Beurteilung der Säkularanregung auch anderer Ionensorten herangezogen werden kann. Die Aufzeichnung der Fluoreszenzrate während des Durchstimmens der Säkular-Anregungsfrequenz führt somit zu einem Massenspektrum.

Diese Methode des Ionennachweises bietet zum einen den Vorteil einer hohen Empfindlichkeit bis hin zum Einzelionennachweis und zum anderen die Möglichkeit, Veränderung der Masse oder des Ladungszustandes eines Moleküls über lange Zeiten zu beobachten. Die Zeitskala, auf der Ionen in der Falle untersucht und in-situ charakterisiert werden können, ist lediglich durch die Verlustrate der Falle beschränkt. Bei vorhandener aktiver und sympathetischer Laserkühlung sind die Verluste allerdings vernachlässigbar gering, so dass eine Speicherung nahezu unbegrenzt möglich ist.

Die Anregung der Säkularbewegung kann außer über die zusätzlichen Spannungen an den Zentralelektroden auch über eine Leistungsmodulation des 493nm-Kühllasers erfolgen. Aus der Intensitätsmodulation folgt ebenfalls eine Modulation der durch den Lichtdruck

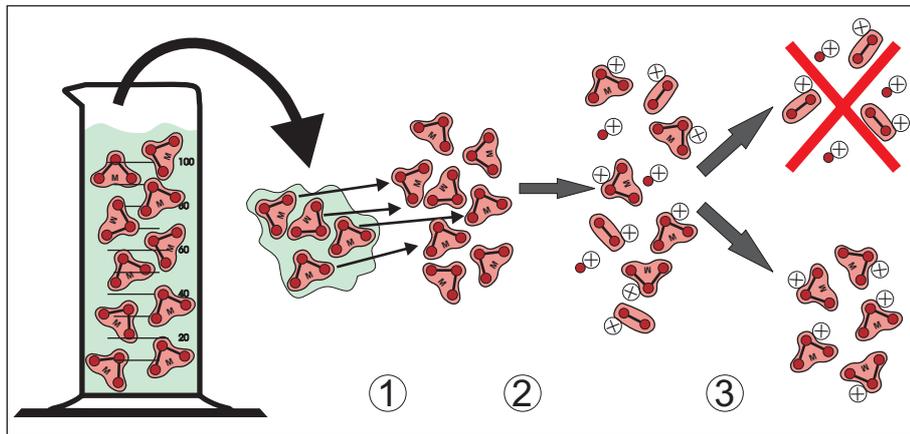


Abbildung 4.10.: *Hauptanforderungen an die Molekül-Ionenquelle: Moleküle müssen aus der festen Phase oder aus einer Lösung in die Gasphase transferiert (1) und anschließend ionisiert werden (2). Dabei soll keine Fragmentierung der zu untersuchenden Moleküle stattfinden und andere Moleküle (z.B. aus dem Lösungsmittel) müssen herausgefiltert werden können (3).*

bestimmten Kraft auf die Ionen. Für diese optische Anregung ist ein akusto-optischer Modulator in den Aufbau des 492nm-Lasersystems integriert (siehe Kapitel 3.1). Bei der Anwendung dieser Modulationsmethode muss allerdings beachtet werden, dass sich für einen entlang der Fallennachse verlaufenden Laserstrahl hauptsächlich die axiale Säkularfrequenz anregen lässt; die radiale Säkularbewegung wird dagegen wenig von solch einer Modulation angeregt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird diese Nachweismethode zur Charakterisierung der sympathetisch gekühlten Teilchen eingesetzt. Hinsichtlich eines möglichen Einsatzes in kommerziellen Massenspektrometern ist diese Technik bereits untersucht worden und wird in diesem Zusammenhang auch als LCFMS-Methode (Laser Cooled Fluorescence Mass Spectrometry) [72] bezeichnet.

4.2. Die Molekül-Ionenquelle

Ziel des Projektes ist die sympathetische Kühlung von Molekülen, die einen weiten Massenbereich überspannen können. Es muss also eine Ionisations-Methode gewählt werden, die es ermöglicht, sowohl Moleküle mit einigen zehn oder hundert Atomaren-Masseneinheiten (amu) als auch Moleküle mit mehreren zehntausend amu zu ionisieren. Bei Letzteren kann es sich z.B. um Biopolymere handeln, zu denen auch die Proteine gehören. Moleküle dieser Größe liegen in der Regel in fester Form oder aber gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel vor.

Wie in Abbildung 4.10 schematisch dargestellt, muss also eine Möglichkeit gefunden werden, die Moleküle aus der Lösung in die Gasphase als isolierte Teilchen zu transferieren und anschließend (bzw. während dieses Prozesses) zu ionisieren. Es zeigt sich allerdings, dass Moleküle dieser Größe aufgrund ihrer Komplexität während des Transfers in die Gasphase bzw. der Ionisation fragmentieren können. Auf der anderen Seite ist es aber für

das Ziel des Projektes - die *Spektroskopie* an gekühlten Molekülionen - absolut notwendig, dass die Struktur des Moleküls mit den charakteristischen Eigenschaften, insbesondere den Fluoreszenz-Eigenschaften, erhalten bleibt.

Als Ionenquelle für das beschriebene Experiment wird ein kommerzielles Quadrupol-Massenspektrometer verwendet. Das Spektrometer lässt sich dabei mit verschiedenen Ionisations-Methoden kombinieren, so dass dieser Ansatz einen sehr generellen und einfach zu handhabenden Aufbau darstellt. Nach einem kurzen Überblick (Kapitel 4.2.1) über alternative Möglichkeiten des Transfers von Molekülen in die Gasphase sowie über verschiedene Ionisations-Methoden, wird die Möglichkeit der verwendeten Elektro-Spray-Ionisations-Methode (Kapitel 4.2.1) vorgestellt. Dabei werden das Prinzip und die Vorteile gegenüber anderen Ansätzen herausgearbeitet.

Zum Abschluss wird in Unterkapitel 4.2.3 der experimentelle Aufbau der Ionenquelle, bestehend aus ESI-Einheit und Massenspektrometer, näher beschrieben (Kapitel 4.2.3) und charakterisiert.

4.2.1. Unterschiedliche Methoden der Ionen-Erzeugung

Es existieren völlig verschiedene Ansätze, Teilchen zu ionisieren. Die gängigsten Möglichkeiten sind die Ionisation durch:

- Beschuss mit Elektronen (electron impact ionization),
- Bestrahlung mit Photonen (photon impact ionization),
- chemische Reaktionen durch Stöße der Moleküle mit Ionen (chemical ionization), oder durch Stöße mit elektronisch angeregten Teilchen (Penning ionization).

Bei einem Großteil der genannten Methoden ist es notwendig, relativ viel Energie zuzuführen. Dies hat häufig eine Fragmentierung der Moleküle zur Folge, da die zur Ionisation notwendige Energie sehr unspezifisch an das Molekül gelangt. Unterschiedliche Techniken sind daher entwickelt worden, eine Fragmentierung zu vermeiden und somit auch komplexe Molekül-Ionen in der Gasphase erzeugen zu können [111]. Vor allem in der Massenspektrometrie haben diese Methoden eine weite Verbreitung gefunden.

Im Folgenden werden kurz die wichtigsten Ansätze "sanfter" Ionisations-Methoden aufgelistet, mit denen eine Fragmentierung größtenteils verhindert werden kann.

"Secondary Ion Mass Spectrometry" und "Fast Atom Bombardement"

In eine Matrix eingebaute Moleküle werden durch gezielte und lokale Energiezufuhr ionisiert und gehen dabei gleichzeitig in die Gasphase über, ohne zu fragmentieren. Die Energiezufuhr kann z.B. durch Beschuss der Probenoberfläche mit hochenergetischen Ionen (SIMS⁷) oder mit hochenergetischen Atomen (FAB⁸, [112]) erfolgen. Vorteile beider Methoden liegen vor allem in deren einfacher Handhabbarkeit und der Anwendbarkeit auf ein weites Molekül-Spektrum. Ein wesentlicher Nachteil dieser Methoden ist allerdings der hohe Anteil anderer Teilchen, die aus der Matrix stammen und sich vor allem bei der Produktion leichter Moleküle störend im Massenspektrum bemerkbar machen.

⁷SIMS: Secondary Ion Mass Spectrometry

⁸FAB: Fast Atom Bombardement

Außerdem lassen sich mit dieser Methode keine hochgeladenen Ionen (> 2 Ladungen) erzeugen.

Der typische Anwendungsbereich dieser Methode ist der Massenbereich zwischen ca. 300 amu und 6000 amu.

Feld-Desorption und Plasma-Desorption

Bei der *Feld-Desorptionsmethode* werden Moleküle auf einer geheizten und auf einer Hochspannungen liegenden Spitze durch das elektrische Feld desorbiert und ionisiert [113]. Nachteil dieser Methode ist, dass die Moleküle hitzebeständig sein müssen.

Bei der *Plasma-Desorption* werden hochenergetische Teilchen, die bei radioaktiven Zerfällen z.B. des Californiums-252 entstehen, zur Erzeugung eines lokalen Plasmas in einer Probe und zum Herauslösen von Molekülionen aus der Matrix genutzt [114].

Moleküle mit bis zu 2000 – 3000 amu können mit diesen Methoden in die Gasphase transferiert und ionisiert werden.

Laser-Desorption

Bei dieser Methode handelt es sich um eine weitere Desorptionsmethode, bei der die Molekülionen mittels Laserbeschuss von einer Oberfläche desorbiert werden. Besonders weit verbreitet ist dabei die MALDI⁹-Methode [115]. Die zu analysierenden Moleküle werden dabei in eine Matrix eingebaut, die gleichzeitig Chromophore enthält. Durch Laserbeschuss dieser Chromophore wird die Probe lokal erhitzt, Moleküle gehen in die Gasphase über und werden dabei sanft ionisiert. Mit dieser Methode ist es gelungen, auch sehr große Moleküle mit bis zu 500.000 amu in die Gasphase zu transferieren. Die Ionen tragen dabei meist eine eher geringe Ladung (1-3 Elementarladungen).

Die sanfte Ionisation mittels Laser-Desorption gelang 1987 durch *K. Tanaka et al.* und führte 2002 zur Auszeichnung mit dem Nobelpreis für Chemie¹⁰ [116].

Spray-Ionisation

Die Spray-Ionisation stellt eine Weiterentwicklung der so genannten Elektro-Hydrodynamischen Ionisation [117] dar. Bei der Elektro-Hydrodynamischen Ionisation werden Moleküle in einem Lösungsmittel durch eine Kapillare direkt ins Vakuum gesprüht. Die entstehenden Tropfen werden durch eine Hochspannung, die an der Kapillare anliegt, elektrisch geladen. Ein essentieller Nachteil dieser Methode besteht darin, dass man bei der Wahl des Lösungsmittels sehr eingeschränkt ist. Man benötigt Lösungsmittel mit sehr geringem Dampfdruck, da es andernfalls beim Einspritzen in das Vakuum sofort ausfrieren würde.

Die Weiterentwicklung bei der Spray-Ionisation besteht nun darin, dass das Lösungsmittel nicht mehr direkt in das Vakuum injiziert wird. Das Versprühen des Lösungsmittels findet vielmehr bei Atmosphärendruck statt und die Moleküle werden erst anschließend in das Vakuum transferiert. Je nach gewähltem Ansatz für das Versprühen des Lösungsmittels unterscheidet man zwischen der Aero-Spray- [118], der Thermo-Spray- [119] und der Elektro-Spray-Methode. Mit diesen Methoden ist es gelungen, Moleküle mit einer atomaren Massenzahl bis 200.000 amu in die Gasphase zu transferieren. Die Methode der Elektro-Spray-Ionisation wird im folgenden Kapitel näher beschrieben.

⁹MALDI: Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization.

¹⁰Der Nobelpreis für Chemie 2002 wurde u.a. für die Entwicklung sanfter Ionisations-Verfahren vergeben; siehe auch Anmerkung in Kapitel 4.2.2.

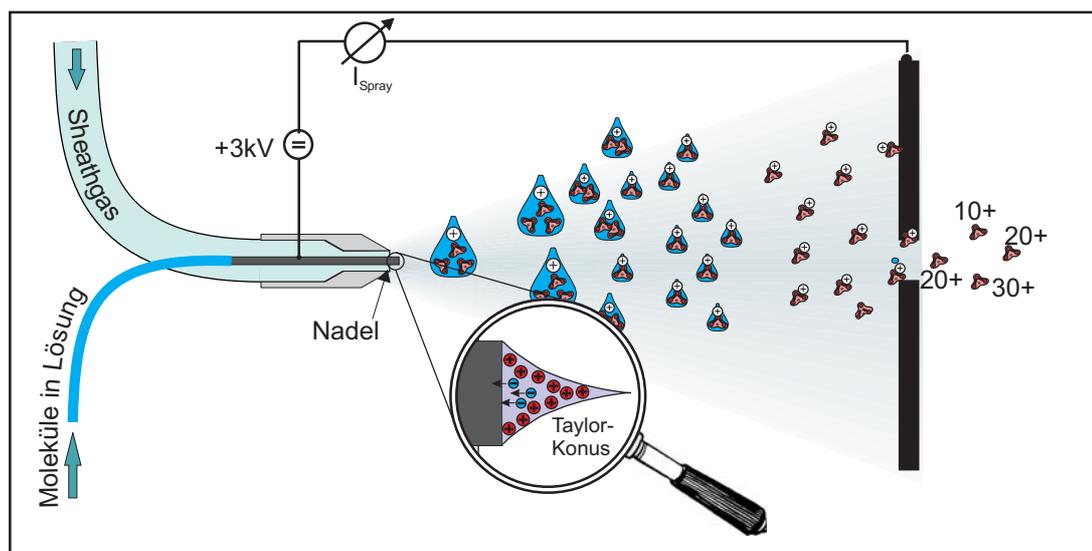


Abbildung 4.11.: Prinzip der Elektro-Spray-Ionisation.

4.2.2. Methode der Elektro-Spray-Ionisation

Der Begriff Elektro-Spray-Ionisation (ESI) geht auf die Arbeiten von *M. Dole* [120] zurück; hinsichtlich des Transfers von Poly-Peptiden und Proteinen in die Gasphase wurde diese Methode 1987 durch *J. Fenn* [121, 122] etabliert. *J. Fenn* ist daher aufgrund der bahnbrechenden Anwendungsmöglichkeiten sanfter Ionisations-Techniken im Bereich der Analytik und Massenspektrometrie - neben *K. Tanaka* für die MALDI-Technik - mit dem Nobelpreis in Chemie 2002 ausgezeichnet worden (*“Electrospray wings for molecular elephants”*, Nobel Lecture [123]).¹¹

Neben MALDI ist die Elektro-Spray-Ionisation bislang die erfolgreichste Methode, auch komplexe Biomoleküle mit Massen bis 200.000 amu ohne Zerstörung der Molekülstruktur zu ionisieren und in die Gasphase zu überführen.

Grundprinzip der Elektro-Spray-Methode

Bei der Methode der Elektro-Spray-Ionisation werden, wie in Abbildung 4.11 dargestellt, die in Lösung befindlichen Moleküle (mit Konzentrationen von typischerweise 10^{-3} bis 10^{-5} mol/l) durch eine dünne Nadel versprüht. An die Nadel wird dabei eine positive¹² Hochspannung angelegt. Aufgrund des Gleichgewichts zwischen den elektrischen Feldern und der Oberflächenspannung der Flüssigkeit, bildet sich beim Austritt der Lösung ein so genannter *“Taylor-Konus”* am Ende der Kapillare aus. Das elektrische Feld innerhalb der Flüssigkeit kommt dabei durch eine Anreicherung positiver Ladungen auf der Flüssigkeitsoberfläche zustande, da die positiven Ladungsträger zum negativen Pol gezogen werden. Mit größer werdendem Abstand vom Ende der Kapillare kommt es zu einer zunehmen-

¹¹ J. Fenn und K. Tanaka teilten sich den Nobelpreis in Chemie 2002 *“für ihre Entwicklung von weichen Desorption/Ionisation-Methoden zur massenspektrometrischen Analyse von biologischen Makromolekülen”* mit K. Wüthrich für *“seine Entwicklung der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie zur Bestimmung der dreidimensionalen Struktur von biologischen Makromolekülen in Lösung”*.

¹² Es lässt sich auch eine negative Polarität wählen; dementsprechend werden negativ geladene Molekül-Ionen erzeugt.

den Destabilisierung und es werden Tropfen mit positiver Überschussladung emittiert. Das Resultat ist ein stabiler "Spray" positiv geladener Tropfen, aus dem schließlich nach Verdunstung des Lösungsmittels hochgeladene Molekülonen mit teilweise mehr als 10 Elementarladungen übrig bleiben. Das Maximum des Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses liegt bei dieser Methode meist bei etwa 1.000 – 2.000 amu/e.

Zusätzlich wird in der Praxis häufig ein konzentrisch um die Kapillare angeordneter Inertgas-Strom (meist Stickstoff) erzeugt¹³. Dieser Gasfluss unterstützt die Vernebelung und sorgt für eine weitere Stabilisierung des Sprays auch bei höheren Flussraten. Da der Fluss des Sheath-Gases sowohl die Vernebelung als auch die Verdampfung des Lösungsmittels wesentlich mitbestimmt, lässt sich durch Variation dieses Flusses die Ladungsverteilung der entstehenden Molekül-Ionen beeinflussen. Ein höherer Sheath-Gas-Fluss führt dabei im Allgemeinen zu einer Verschiebung der Ladungsverteilung zu höheren Ladungszuständen.

Zur vollständigen Desolvation der Flüssigkeitstropfen und zur effizienten Ionenbildung wird außerdem entweder ein geheizter - dem Spray entgegen gerichteter - Stickstoffstrom oder alternativ eine beheizte Kapillare eingesetzt.

Mit einer solchen Elektro-Spray-Anordnung lässt sich im Vergleich zu anderen Methoden eine hohe Ionenbildungs-Effizienz von ca. 0,001 bis 0,1 erreichen.¹⁴

Entstehung einzelner Molekülonen

Die Entstehung einzelner, teilweise mehrfach geladener Molekülonen aus dem Nebel geladener Tröpfchen heraus lässt sich mit den in Abbildung 4.11 dargestellten Prozessen während des Verdampfens des Lösungsmittels erklären. Das Verdampfen von Lösungsmittel, welches von dem (trockenen) Sheath-Gas wegtransportiert wird, führt zu einer Verkleinerung des Tropfenvolumens. Dadurch steigt die Ladungsdichte auf dem Tropfen an, bis die Oberflächenspannung durch die Coulomb-Abstoßung der Ladungen kompensiert wird. Die weitere Verdunstung führt schließlich zu einem Zerplatzen des Tropfens und somit zu kleineren, feineren Tropfen. Bislang ungeklärt ist jedoch der letzte Schritt: Die Bildung einzelner Molekülonen aus einem immer kleiner werdenden Tropfen. Zwei alternative Erklärungsversuche sind in der Literatur umstritten:

- Nach einem Modell von *Dole et al.* [120] platzen die immer kleiner werdenden Tröpfchen immer weiter und das Lösungsmittel verdampft vollständig, bis schließlich die Überschussladung an den übrig gebliebenen Molekülen haften bleibt.
- In einem zweiten Modell nach *Iribarne et al.* [118] entsteht auf der Tropfenoberfläche schließlich eine so große elektrische Spannung, dass dadurch Moleküle an der Oberfläche des Tropfens zuerst ionisiert und dann vom Tropfen verdampft werden.

Für beide Modelle gibt es experimentelle Hinweise; derzeit sprechen mehr experimentelle Indizien für den Ansatz von *Iribarne et al.* [123], endgültig geklärt ist diese Fragestellung allerdings nicht.

¹³ Dieses Gas wird auch als "Sheath"-Gas (engl.: Ummantelungs-Gas) bezeichnet.

¹⁴ Im Vergleich dazu die Ionenbildungs-Effizienz beim electron-impact-Verfahren: 10^{-4} .

Vorteile der Elektro-Spray-Ionisation

Für das vorliegende Projekt hat die Wahl des ESI-Prinzips in Kombination mit einem Massenspektrometer folgende Vorteile:

- Mit der ESI-Methode lassen sich sowohl kleine als auch große komplexe Moleküle mit einer Massenzahl bis zu 20.000 amu als Ionen in die Gasphase transferieren.
- ESI stellt eine sanfte Ionisations-Methode dar; die Struktur der Moleküle bleibt im Wesentlichen unverändert. Da die Ionisation der komplexen Moleküle häufig über "Protonierung", also durch Anlagerung von H^+ erfolgt, bleiben charakteristische Eigenschaften, wie z.B. die Fluoreszenz-Eigenschaften von angehängten Chromophoren, erhalten.
- Durch die Produktion hochgeladener Moleküle erlaubt die ESI-Methode aufgrund des resultierenden moderaten Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses m/Q den Einschluss der erzeugten Ionen in einer linearen Paulfalle; komplexe Moleküle lassen sich auf diese Weise gleichzeitig mit den leichten Barium-Ionen für eine sympathetische Laserkühlung fangen.
- Eine kommerzielle ESI-Quelle kann an ein kommerzielles Massenspektrometer angekoppelt werden. In Kombination mit dem Massenspektrometer lässt sich gezielt ein spezielles Masse-zu-Ladungs-Verhältnis für die weiteren Untersuchungen auswählen.
- Die Vernebelung der gelösten Moleküle geschieht bei Atmosphärendruck, so dass die zuvor bei der Elektro-Hydrodynamischen Ionisation auftretenden Probleme verhindert werden und die Wahl des Lösungsmittels wenig anspruchsvoll ist.
- Die Quelle ist einfach zu bedienen und Proben lassen sich schnell durch einfaches Austauschen der Probenlösung wechseln. Außerdem ist die Technik der Quelle sehr wartungsarm.

4.2.3. Aufbau des Massenspektrometers mit ESI-Quelle

Der Aufbau des verwendeten kommerziellen Massenspektrometers (*SSQ700, Fa. Finnigan*) ist in der Prinzipskizze (Abbildung 4.12) dargestellt. Die Moleküle werden unter Atmosphärendruck in der Sprühkammer vernebelt. Hierfür wird gleichzeitig trockener Stickstoff als Sheath-Gas eingelassen. Der Fluss des Gases wird dabei durch das Einstellen des Drucks festgelegt. Die optimale Einstellung des Drucks liegt bei ca. 5 bar. Die zur Vernebelung angelegte Spray-Spannung liegt idealerweise bei etwa 3 – 4 kV. Eine auf bis zu 220 °C geheizte Kapillare (H. C.) mit einem Innendurchmesser von ca. 250 μm sorgt schließlich für die Verdunstung des restlichen Lösungsmittels und für die Bildung der Molekülionen.

Gleichzeitig spielt die Transfer-Kapillare auch eine bedeutende Rolle für das Vakuumsystem des Massenspektrometers. Durch sie werden die Moleküle aus dem Bereich bei Atmosphärendruck in den Vakuumbereich überführt. In der Abbildung ist diese Region als "Skimmer"-Bereich gekennzeichnet. Die Kapillare stellt damit die erste Apertur eines differentiell gepumpten Vakuumsystems dar.

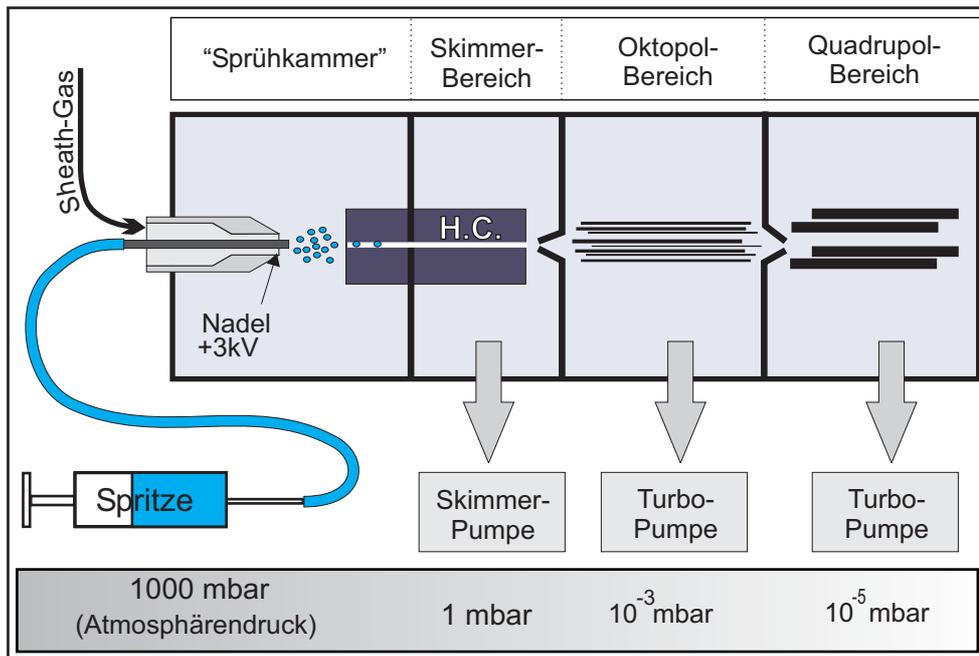


Abbildung 4.12.: Prinzipieller Aufbau des Massenspektrometers mit ESI-Quelle. Neben den wesentlichen Komponenten sind auch die unterschiedlichen Druckbereiche im Massenspektrometer vom Atmosphärendruck an der ESI-Quelle bis hin zum Hochvakuum in der Analysekammer eingezeichnet. Nähere Erläuterungen siehe Text.

Die aus der Kapillare austretenden Ionen werden in einen Oktopol-Ionenleiter fokussiert, passieren eine weitere differentielle Pumpstrecke und gelangen schließlich in den massenselektiven Quadrupol. Insgesamt sorgen, wie in Abbildung 4.12 zu erkennen, eine Vorvakuumpumpe ("Skimmer-Pumpe") und zwei Turbopumpen für ein Vakuum von ca. 10^{-5} mbar im Analyse-Raum (Quadrupolraum). Eine Aufnahme der wesentlichen Komponenten des Massenspektrometers ist in Abbildung 4.13 gezeigt.

Entscheidend für die Ausbeute beim ESI-Prozess und die Effizienz des Transfers sind neben der Wahl der ESI-Parameter auch die Gleichspannungs-Potentiale, die für die ionenoptischen Komponenten eingestellt werden. Durch Variation letzterer lässt sich die Ausbeute, aber auch die Auflösung des Massenspektrometers beeinflussen. Die Einstellung der Werte erfolgt über den Steuerrechner des Spektrometers.

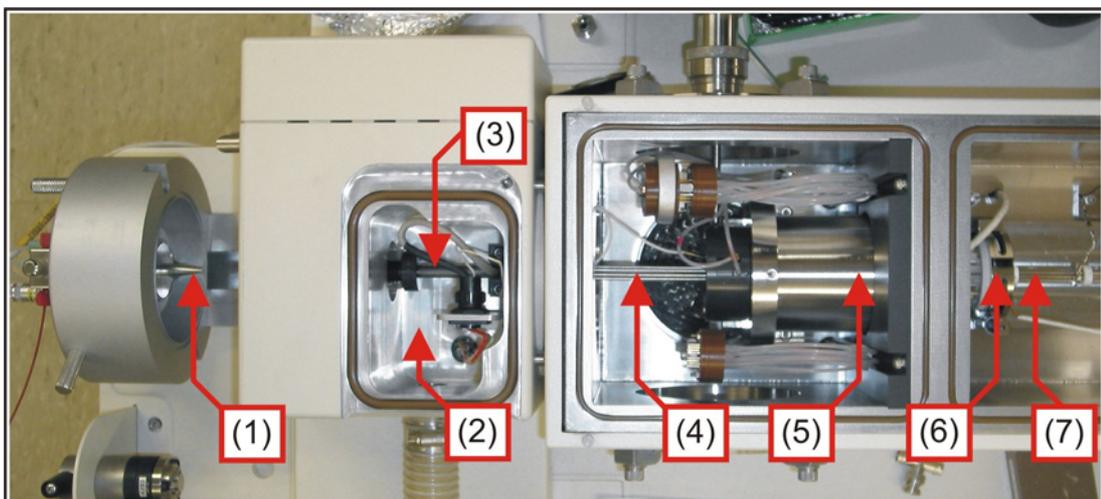


Abbildung 4.13.: Aufnahme der ESI-Einheit und des Quadrupol-Massenspektrometers von oben. Zu erkennen sind die Nadel (1), durch die die Lösung im Atmosphärenbereich versprüht wird, der Vorvakuumbereich (2) mit der geheizte Kapillare (3) und der Oktopolbereich mit dem Oktopol (4), durch den die Ionen zum Quadrupol-Massenfilter (5) geleitet werden. Am Ausgang des Massenfilters ist eine elektrostatische Einzel-Linse (6) und bereits ein weiterer Oktopol (7) für den weiteren Ionentransport zur Paulfalle (s. Kapitel 4.3) zu sehen.

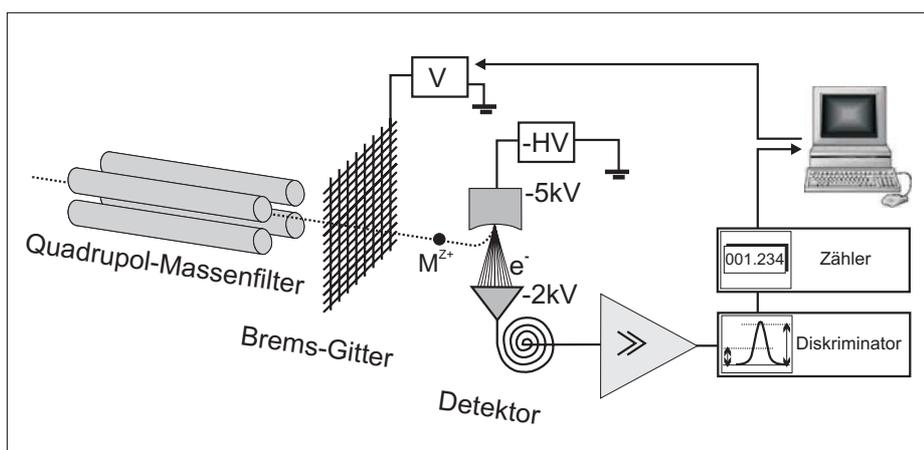


Abbildung 4.14.: Versuchsaufbau zur Charakterisierung des Massenspektrometers hinsichtlich der Ionen-Produktionsrate und der kinetischen Energieverteilung der Ionen direkt hinter dem Quadrupol-Massenspektrometer. Durch Anlegen einer Bremsspannung an das Gitter lässt sich die kinetische Energie der Ionen bestimmen; die Messungen der Massenspektren sowie des absoluten Ionenflusses sind ohne Bremsgitter vorgenommen worden.

4.2.4. Charakterisierung des Massenspektrometers

Für eine Charakterisierung des Massenspektrometers und der angekoppelten ESI-Einheit wird ein Versuchsaufbau, wie in Abbildung 4.14 schematisch dargestellt, benutzt.

Die durch den Quadrupol-Massenfilter transmittierten Ionen werden auf eine Konversionsdynode, die auf einer negativen Spannung $< -5\text{ kV}$ liegt, abgelenkt. Die entstehenden Sekundärelektronen werden anschließend mit einem Elektron-Multiplier nachgewiesen, indem der resultierende Strom mit Hilfe eines empfindlichen Stromverstärkers gemessen wird.

Der Fluss der Ionen lässt sich auch mittels Einzel-Ionen-zählung nachweisen; dazu kann alternativ zum Stromverstärker eine Zähl Elektronik angeschlossen werden. Für verschiedene Substanzen lassen sich auf diese Weise die erreichbaren Ionen-zählraten bestimmen. Außerdem ist für einen weiteren Transfer der Ionen und den darauf folgenden Ioneneinschluss die Verteilung der kinetischen Energie von Interesse.

Transfer von Molekülonen in die Gasphase, Massenspektren

Für eine Auswahl von zunächst drei "Test"-Molekülen ist der Transfer in die Gasphase mittels ESI demonstriert und charakterisiert worden (s. auch [124]). Die für diese Messungen verwendeten Parameter des Massenspektrometers sind in Abbildung 4.15 zusammengefasst.

Als erste Charakterisierung sind die entsprechenden Massenspektren folgender Substanzen aufgenommen worden.

- **Rhodamin 101 und AlexaFluor350**

Rhodamin liegt in fester Form als Rhodaminperchlorat vor. Es handelt sich dabei um ein rotes Pulver mit einer Massenzahl von 590 g/mol . In Lösung dissoziiert die Ionenverbindung in Rhodamin(+) und Perchlorat(-). Dies erklärt das Maximum im

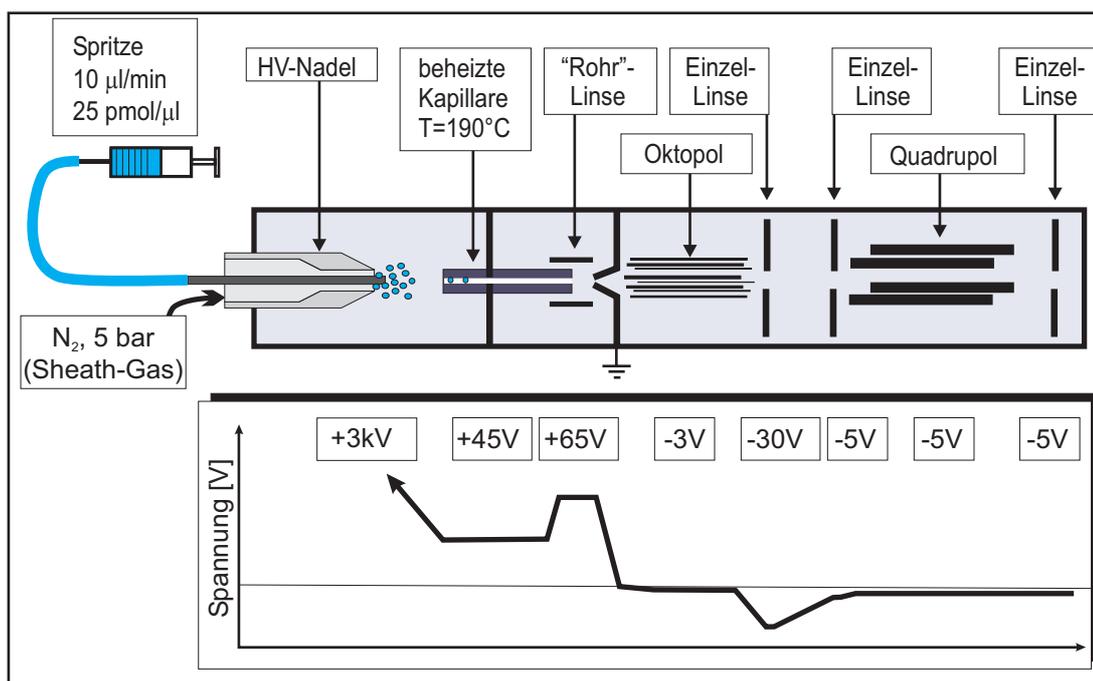


Abbildung 4.15.: Typische Einstellungen der Parameter für ESI-Quelle und Massenspektrometer-Einstellungen.

Massenspektrum für (Rhodamin)⁺ bei einer Masse von 491 amu (s. Abbildung 4.16). Aufgrund der negativen Polarität ist das Perchlorat nicht im Massenspektrum vertreten. Weitere im Spektrum auftauchende Massen stammen vom Lösungsmittel. Als Laserfarbstoffe versprechen Rhodamin und AlexaFluor einen ersten Fluoreszenznachweis von sympathetisch gekühlten Molekülen; für in einer Paulfalle gefangene und mittels Puffergas gekühlte Rhodamin- und AlexaFluor-Ionen ist dies mit gepulster Laseranregung bereits demonstriert worden [125].

- **MRFA und Myoglobin** Diese beiden Substanzen sind in der so genannten "Tuning"-Lösung enthalten, mit deren Hilfe sich das Massenspektrometer kalibrieren lässt. Abbildung 4.17 zeigt das resultierende Spektrum für eine Lösung, die diese beiden Substanzen enthält.

MRFA zeigt sich durch zwei Masse-Peaks im Spektrum bei 525 amu und bei 263 amu. Letzterer stammt dabei von doppelt-geladenem MRFA.

In der rechten Hälfte des Spektrums sind die Masse-Peaks des Myoglobins zu erkennen. Myoglobin besitzt eine Masse von 16.951 amu, so dass es sich hier um vielfach geladene Molekülionen handelt. Die Ladung kommt in diesem Fall durch Anlagerung von mehreren H^+ zustande; es ergeben sich dadurch die im Spektrum angegebenen Masse-Peaks bei den Werten

$$M^* = \frac{M}{Z} = \frac{(M_{Myogl.} + Z M_{H^+})}{Z}.$$

Die übrigen auftretenden Masse-Peaks erklären sich wiederum durch das Lösungsmittel bzw. durch Fragmente der Moleküle.

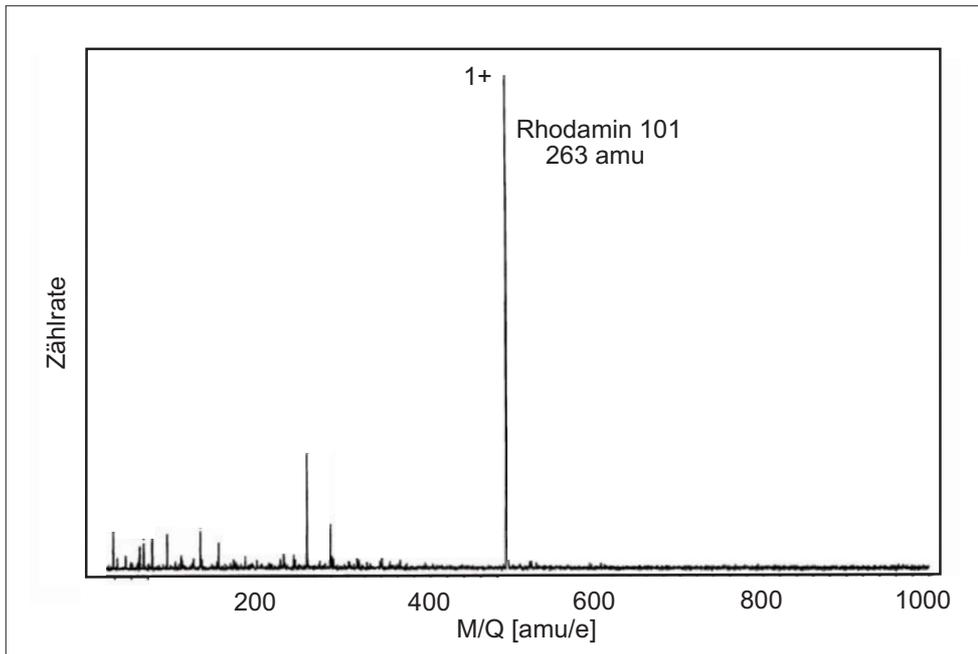


Abbildung 4.16.: Gemessenes Massenspektrum von Rhodamin 101.

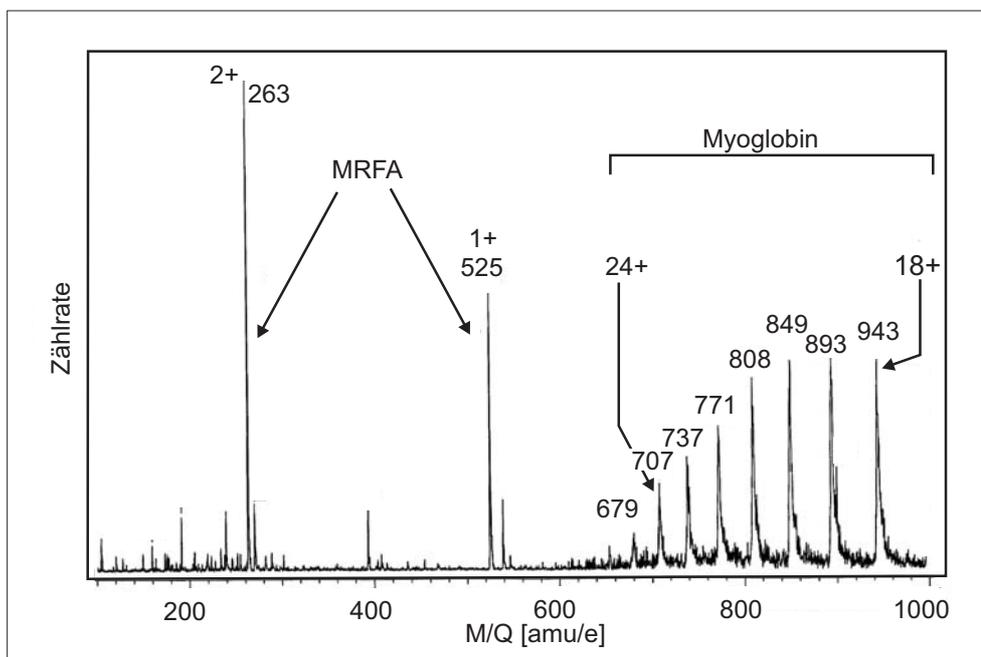


Abbildung 4.17.: Gemessenes Massenspektrum von Myoglobin und MRFA.

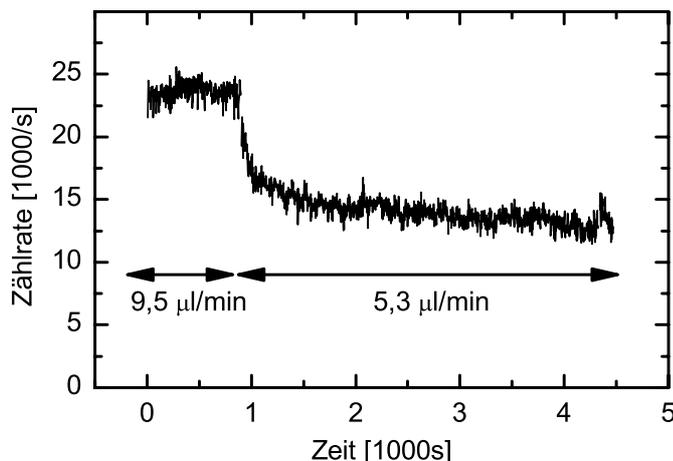


Abbildung 4.18.: Gemessene Ionenzählrate direkt hinter dem Ausgang des Massenspektrometers für verschiedene Injektionsflüsse der Lösung. Der entsprechende Ionenfluss steht für einen weiteren Transfer zur Verfügung.

Wie die Massenspektren zeigen, gelingt der Transfer der Molekülionen für alle drei Substanzen ohne nachweisbaren Ionen-Hintergrund und keiner (bzw. geringer) Fragmentierung. Störende Ionen aus dem Lösungsmittel und anderer Fragmente tauchen im Massenspektrum klar getrennt von den zu untersuchenden Massen auf. Dadurch wird die Selektion eines bestimmten Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses durch geeignete Wahl der Quadrupol-Massenfilter-Parameter ermöglicht. Dies ist ein entscheidender Punkt hinsichtlich der sympathetischen Kühlung selektierter Molekülionen.

Typischer Ionenfluss

Für die oben genannten Substanzen wurden für die Standardeinstellungen des Massenspektrometers und der ESI-Quelle die typischerweise erreichten Ionenfluss-Raten bestimmt. Der Transmissionsbereich des Massenfilters wurde für diese Messungen mit einer Rate von ca. 1 – 2 Sekunden über den Bereich $0.9 m_{Peak} < m < 1.1 m_{Peak}$ verfahren.

Exemplarisch sind die Zählraten für eine Rhodamin-Lösung in Abbildung 4.18 dargestellt. Es ist möglich, Molekülionen mit einer konstanten Rate zu erzeugen. Die Menge an erzeugten Ionen liegt mit den gewählten Einstellungen bei ca. 20.000 Ionen/s und lässt sich, wie ebenfalls in Abbildung 4.18 zu erkennen, durch eine Variation des Injektionsflusses in die ESI-Quelle einstellen. Für die anderen Substanzen erzielt man ähnliche Ionen-Zählraten; für MRFA werden leicht Flussraten von $\gg 100.000$ Ionen/s erreicht.

Verteilung der kinetischen Energie

Für eine Messung der kinetischen Energieverteilung lässt sich zwischen dem Ausgang des Massefilters und dem Detektor ein Bremsgitter einfügen (s. Abbildung 4.14). Die an das Gitter angelegte Spannung legt dabei die minimale kinetische Energie fest, die ein transmittiertes Ion mindestens besitzen muss, um den Detektor zu erreichen. Da mit der benutzten Messmethode streng genommen nur die kinetische Energie in der axialen Bewegung bestimmt wird, stellen die angegebenen Werte lediglich eine Abschätzung der gesamten kinetischen Energie dar.

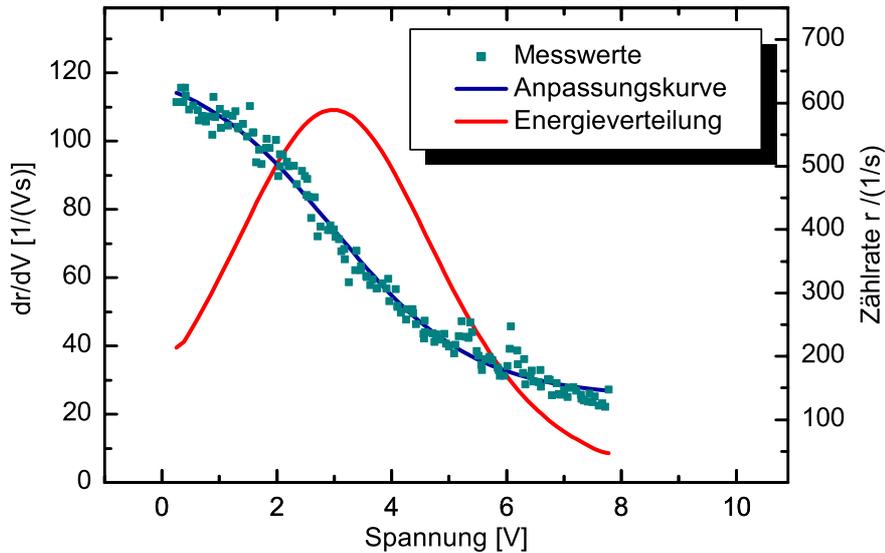


Abbildung 4.19.: Verteilung der kinetischen Energie von Rhodamin6G-Ionen am Ausgang des Massenspektrometers. Gezeigt ist die Zählrate als Funktion der angelegten Bremsspannung. Außerdem ist die Ableitung dieser Kurve eingezeichnet; sie stellt die Verteilung der kinetischen Energie dar.

Die Messungen für Rhodamin-Ionen (Abbildung 4.19) zeigen, dass die Breite der Energieverteilung etwa 5 eV beträgt. Das Maximum der kinetischen Energie liegt bei etwa 3 eV. Die Lage des Maximums lässt sich allerdings beliebig durch elektrostatische Felder beeinflussen; eine Reduktion der Breite dieser Energieverteilung lässt sich jedoch nur durch eine Kühlung erreichen. Vergleichbare Energieverteilungen findet man auch für andere Molekül-Ionen (z.B. MRFA und Myoglobin).

Diese Energieverbreiterung gilt es hinsichtlich eines möglichst effizienten Ionentransports von Ionen zu berücksichtigen.

4.3. Der Ionen-Transport zur linearen Paulfalle

Wie in Kapitel 2.1.4 vorgestellt, lassen sich RF-Multipolfelder für den radialen Einschluss von geladenen Teilchen ausnutzen. Unter Ausnutzung von RF-Multipolfeldern werden (Pseudo-)Potentialtiefen von mehreren eV erreicht. Wie die Messungen der kinetischen Energie der Ionen am Ausgang des Quadrupol-Massenfilters gezeigt haben (siehe Kapitel 4.2.4), sind die dabei auftretenden Energien mit den realisierbaren Potentialtiefen vergleichbar. Ein effizienter Ionentransfer unter Ausnutzung dieser Technik ist daher möglich und es sollen in den folgenden Unterkapiteln die Eigenschaften des experimentellen Aufbaus eines solchen Ionen-Transfers näher vorgestellt werden.

4.3.1. Ionen-Transport mittels RF-Oktopol

Für den Transport der Ionen vom Ausgang des Quadrupol-Massenfilters zur linearen Paulfalle kommt ein RF-Multipol zum Einsatz, den man als "Ionenleiter" ansehen kann. Hauptvorteil dieser Ionenleiter-Methode ist vor allem, dass nach Austritt der Ionen aus dem Quadrupol-Massenfilter keine starke Beschleunigung der Ionen (und spätere Abbremsung) stattfinden muss.¹⁵

4.3.1.1. Aufbau des Oktopols und Wahl der Parameter

Wie in Kapitel 2.1.4 gezeigt, nähert sich das Pseudopotential für einen $2N$ -Pol mit steigendem N immer mehr einem Kastenpotential, was die bevorzugte Potentialgeometrie darstellen würde. Die Vorteile eines solchen Kastenpotentials liegen vor allem in dem schwachen Feld im Zentrum des Ionenleiters und den steileren Wänden: Die Ionen befinden sich damit vermehrt in Bereichen schwächerer RF-Felder. Hierdurch werden Heizeffekte bei Stößen z.B. mit dem Hintergrundgas und die damit verbundenen Verluste minimiert. Im Experiment wird ein RF-Ionenleiter mit der Feldgeometrie eines Oktopols verwendet. Diese Geometrie stellt einen Kompromiss aus einem Potential mit möglichst steilen Potentialwänden und den fertigungstechnischen Grenzen dar, die bei zunehmender Anzahl der Stäbe auftreten.

Ein weiterer wesentlicher Aspekt bei der Auswahl der Geometrie des $2N$ -Pols spielt die Abschirmung externer Störfelder. Es zeigt sich, dass mit steigender Pol-Ordnung $2N$ eine zunehmende Abschirmwirkung externer elektrischer Felder erreicht wird. Schon bei einem Oktopol dringen nur einige wenige Promille eines außen angelegten Potentials bis in das Zentrum ein. Eventuell (parasitär) auftretende Streufelder haben somit kaum einen Einfluss auf die Leitung der Ionen im Oktopol. Außerdem ist die Symmetrie des Oktopolfeldes relativ unempfindlich gegen Abweichungen von der idealen Elektroden-Anordnung [30].

Geometrie des Oktopols

Bei der Auswahl der geometrischen Abmessungen des Oktopols sind neben den durch den Ionen-Transport gegebenen Anforderungen auch fertigungstechnische Belange zu berücksichtigen. Der mechanische Aufbau und ein Bild des realisierten Oktopols sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Im Hinblick auf die Realisierung eines differentiellen Vakuumsystems (s. Kapitel 4.4) ist es weiterhin notwendig, den Oktopol mit möglichst kleinem Querschnitt aufzubauen. Als Kompromiss zwischen diesen Randbedingungen werden daher Elektroden mit einem Durchmesser von 1,6 mm verwendet. Es ergibt sich damit nach Kapitel 2.1.4 für den Innendurchmesser des Oktopols ein Wert von 4,8 mm. Halter aus mechanisch bearbeitbarer Glaskeramik (z.B. Macor) sorgen, wie in Abbildung 4.20 zu er-

¹⁵Ionenoptische Rechnungen [126] für einen Aufbau, bestehend aus "diskreter" Ionenoptik, haben ergeben, dass die Ionen nach Verlassen des Quadrupol-Massenfilters auf ca. 1 keV in Richtung der linearen Paulfalle beschleunigt werden müssten, um einen effizienten Ionen-Transfer zu bewerkstelligen. Da erst direkt vor der Falle ein Abbremsen stattfinden dürfte, müsste der gesamte Versuchsaufbau zwischen Beschleunigung und Abbremsung auf die Hochspannung gelegt werden, was einen zusätzlichen Konstruktionsaufwand bedeuten würde. Zusätzlich würde ein solcher Aufbau im Vergleich zu einem RF-Ionenleiter enorme Anforderungen an die Justage der Komponenten stellen.

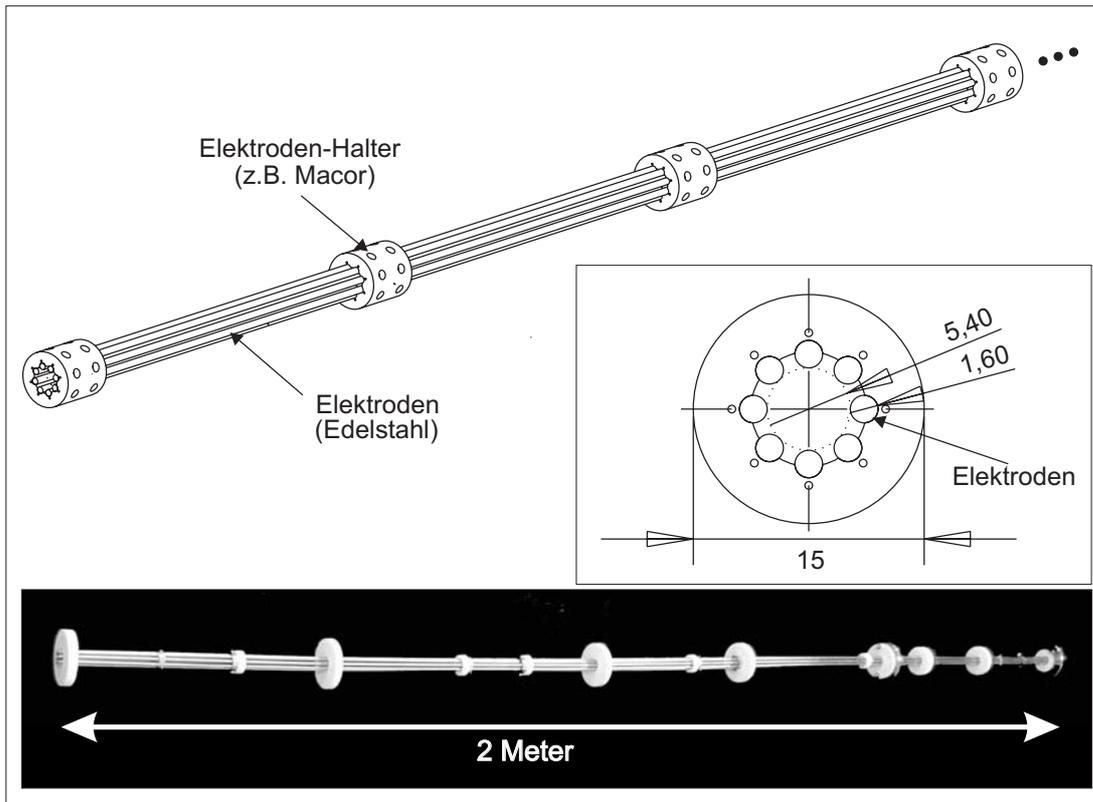


Abbildung 4.20.: *Oben:* Aufbau des Oktopols bestehend aus den 8 Edelstahl-Elektroden und Haltern aus mechanisch bearbeitbarer Glaskeramik. *Unten:* Prototyp des 2 Meter langen Oktopols (Photo).

kennen, für die Anordnung der Elektroden in der gewünschten Oktopolsymmetrie.¹⁶ Der gemessene Elektrodenabstand (r_0) des aufgebauten Oktopols beträgt 5,4 mm und weicht damit leicht vom optimalen Wert ab. Im Zentrum des Oktopols sind hierdurch jedoch keine größeren Abweichungen von der Oktopol-Feldsymmetrie zu erwarten.

Da die Glaskeramik der Halter nicht in den Innenbereich des Okopols hineinragen soll, sind die Elektroden mit Schrauben an den Haltern befestigt. Auf diese Weise gelingt es, einen Oktopol mit einer Gesamtlänge von insgesamt 2 m zu realisieren. Diese Länge wird benötigt, um die Ionen von der Ionenquelle durch das differentiell gepumpte Vakuumsystem zur linearen Paulfalle zu leiten.

Auswahl der Oktopol-Parameter

Da die geometrischen Eigenschaften des Oktopols, wie im vorangegangenen Abschnitt dargelegt, bereits festgelegt sind, bleiben die elektrischen Parameter, um eine stabile Ionenleitung sicherzustellen. Für eine maximale Ionentransferrate gilt es, die folgenden zwei Kriterien zu erfüllen:

¹⁶Für den abgebildeten Prototypen sind leicht modifizierte Halter verwendet worden; wesentlicher Unterschied dabei ist der Außendurchmesser der Halter, die den Oktopol in einem Vakuumrohr mit einem Durchmesser von 35 mm führen. Für eine Optimierung des differentiell gepumpten Vakuumsystems ist vorgesehen, den Oktopol in einem Vakuumrohr mit einem Durchmesser von 15 mm zu führen.

Parameter des Oktopols			
mechanische Abmessungen			
Innendurchmesser Oktopol	5,4 mm		
Durchmesser der Elektroden	1,6 mm		
Außendurchmesser Oktopol	8,4 mm		
elektrische Parameter	min.	max.	typ.
Frequenz ν [MHz]	2,8	3,7	3,0
RF-Spannung	0 V	600 V	600 V
DC-Oktopol-Spannung	0 V	± 30 V	0 V
DC-Offset-Spannung	0 V	± 100 V	-27 V

Tabelle 4.3.: Parameter des verwendeten Oktopols.

- Das Pseudopotential ϕ_{Pseudo} (siehe Kapitel 2.1.4) muss ausreichend tief gewählt werden, damit die Ionen in transversaler Richtung im Oktopol eingeschlossen bleiben.
- Der Stabilitätsparameter η muss entlang der gesamten Bewegung des Ions durch den Ionenleiter klein ($< 0,3$) bleiben, wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben.

Wie anhand der Ausdrücke für η und ϕ_{Pseudo} zu erkennen ist, steigt mit zunehmendem Pseudopotential auch der Wert des Stabilitätsparameters an. Einen möglichen Ausweg bietet die Wahl einer möglichst hohen RF-Frequenz, was auf der anderen Seite allerdings auch höhere RF-Spannungen bedingt.

Zur Erzeugung der RF-Spannungen kommt ein RF-Generator [127] zum Einsatz, mit dem sich Frequenzen zwischen 2,8 MHz und 3,7 MHz bei Ausgangs-Spannungsamplituden bis $V_{RF} = 600$ V einstellen lassen. Zusätzlich zur RF-Wechselspannung können die Elektroden noch mit einer DC-Oktopolspannung und einer zusätzlichen Gleichspannung für eine Beschleunigung der Ionen versorgt werden.

Alle mechanischen und elektrischen Parameter des Oktopols sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Transmittierter Massenbereich

Für die in Tabelle 4.3 angegebenen Parameter des Oktopols lässt sich der Massenbereich charakterisieren, für den eine stabile (Molekül-)Ionenleitung möglich ist. Zur Beurteilung der Ionenleitung ist in Abbildung 4.21 (links) der Abstand \widetilde{r}_{max} in Abhängigkeit von der Masse dargestellt, für den die Ionen im Pseudopotential eine potentielle Energie von 5 eV besitzen. Ionen mit einer kinetischen Energie (in radialer Richtung) < 5 eV sollten somit das Pseudopotential nicht verlassen können, solange $\widetilde{r}_{max} < 0,8$ (siehe Kapitel 2.1.4). Wie man der Darstellung entnimmt, erfüllen alle einfach geladenen Ionen bis zu einer Masse von etwa 800 amu diese Bedingung. Hochgeladene Ionen (z.B. mit $Z = 10$) bleiben auch mit Massenzahlen von $M \gg 20.000$ amu stabil im Pseudopotential geführt.

Zur Veranschaulichung der zweiten Bedingung einer stabilen Ionenleitung ist in Abbildung 4.21 (rechts) der η -Parameter im Abstand \widetilde{r}_{max} , also $\eta(\widetilde{r}_{max}, M)$, gegen die atomare Masse M aufgetragen. Für ein Ion mit einer kinetischen Energie von 5 eV ist dies der maximale Wert, den η annehmen kann. Alle Massen, für die $\eta(\widetilde{r}_{max}, M) < 0,3$

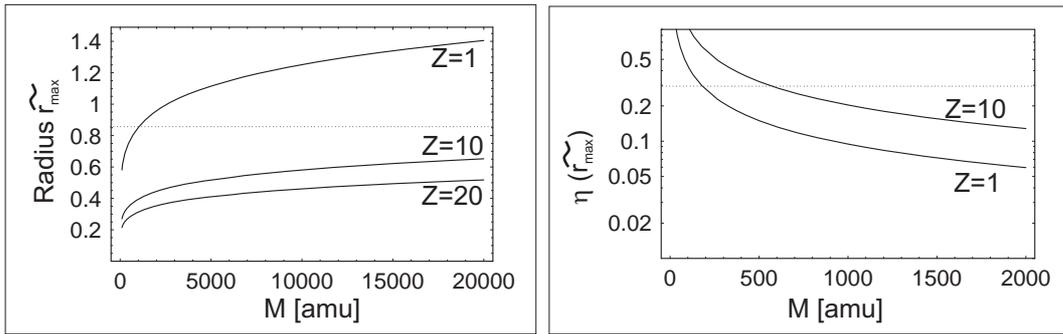


Abbildung 4.21.: *Links:* Aufgetragen gegen die atomare Masse ist der radiale Abstand \widetilde{r}_{\max} vom Fallenzentrum (normiert auf den Abstand der Elektroden vom Fallenzentrum), für den bei typischen Fallenparametern (siehe Übersichtstabelle) eine potentielle Energie von 5 eV erreicht wird. Gezeigt sind die Verläufe für verschiedene Ladungszustände. *Rechts:* η -Parameter im Abstand \widetilde{r}_{\max} aufgetragen gegen die atomare Masse ebenfalls für verschiedene Ladungszustände.

bleibt, erfüllen dieses “Stabilitätskriterium” (siehe Kapitel 2.1.4). Wie man der Abbildung entnimmt, können einfach geladene Ionen ab einer Massenzahl von ca. 200 amu stabil transportiert werden. Bei hochgeladenen Ionen verschiebt sich diese Grenze zu höheren Massenzahlen; für $Z = 10$ werden beispielsweise erst Ionen mit $M > 600$ amu stabil im Ionenleiter geführt.

Für eine Ionenleitung auch leichterer Massen mit $M < 200$ amu muss die RF-Spannung des Oktopols entsprechend verändert werden. Durch Wahl höherer Frequenzen und kleinerer Spannungen ist es dann auch möglich, Massen mit einigen zehn atomaren Masseneinheiten mit dem Ionenleiter zu transportieren.

4.3.1.2. Ionen-optischer Aufbau und Ionentransfer

Mit dem Oktopol als Ionenleiter ergibt sich der in der schematischen Darstellung (siehe Abbildung 4.22) gezeigte ionen-optische Aufbau. Die Ionen verlassen den Quadrupol des Massenspektrometers durch eine Apertur mit einem Durchmesser von 5 mm. Diese Apertur lässt sich als ionen-optische Einzel-Linse betreiben, um die Ionen in den Oktopol zu fokussieren. Zur Erzielung einer guten Kopplungseffizienz sind die Elektroden des Oktopols mit einer Gleichspannung beaufschlagt, was zu einer Beschleunigung der Ionen in den Oktopol führt; erst vor der Falle werden die Ionen abgebremst (s. unten).

Experimentell konnte gezeigt werden, dass die Anzahl der transmittierten Ionen nicht von der Länge des Oktopols, sondern lediglich von der Einkoppeleffizienz in diesen abhängt [124]. Die Messungen hierzu sind mit dem in Abbildung 4.14 dargestellten Aufbau durchgeführt worden, wobei anstelle des Gitters unterschiedlich lange Oktopole eingesetzt worden sind. Die Messungen mit einer MRFA-Lösung ergeben, dass eine Transmission von ca. 40% der Ionen durch den Oktopol erreicht werden kann (siehe auch [124]).

Ankopplung des Oktopols an die lineare Paulfalle

Die lineare Paulfalle wird an den Oktopol angekoppelt, indem der Oktopol ein Stück (ca. 15 mm) in den Endkappen-Bereich der linearen Falle hineinragt. *SimIon6*-Simulationen

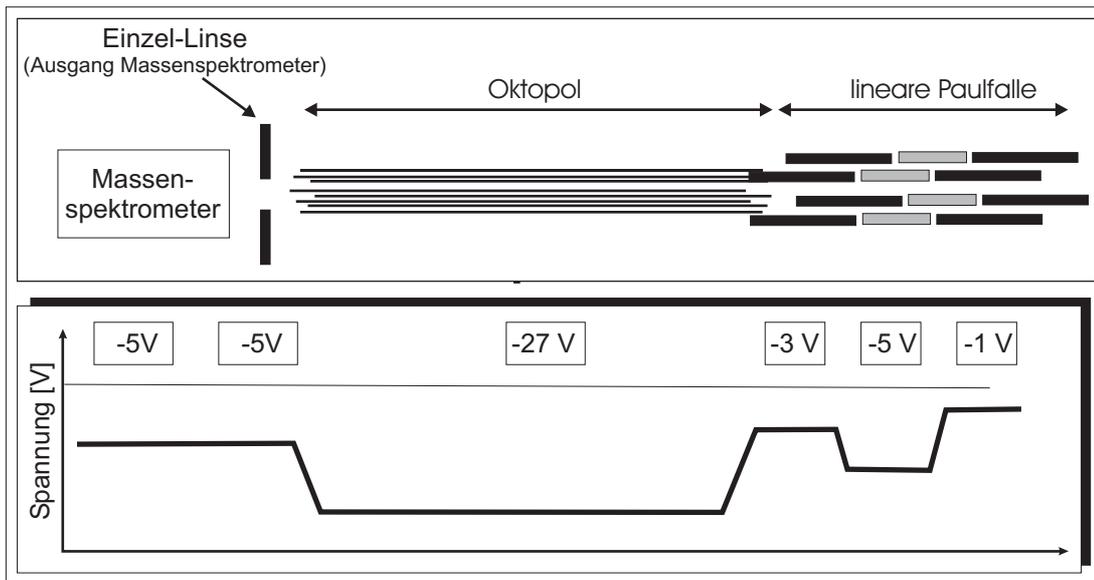


Abbildung 4.22.: Schema des ionen-optischen Aufbaus. Dargestellt sind die Anordnung des Oktopols und die Ankopplung des Oktopols an die lineare Paulfalle. Weiterhin gezeigt ist der typischerweise verwendete Potentialverlauf.

haben gezeigt, dass bei dieser Anordnung eine ausreichende Anzahl an Ionen (ca. 10%) den Bereich des Fallenzentrums erreicht. Die hohen Verlusten rühren dabei vor allem von Ionen, die sich mit großer Amplitude in radialer Richtung im Oktopol bewegen und damit den Einflüssen der RF-Spannungen am Übergang Oktopol-Paulfalle stärker ausgesetzt sind.¹⁷

Potentialverlauf in axialer Richtung

In Abbildung 4.22 ist der Verlauf des Gleichspannungs-Potentials (Offset-Potentials) in axialer Richtung dargestellt. Die Ionen verlassen den Quadrupol, der zusammen mit der Einzel-Linse am Ausgang auf einem Potential von -5 V liegt und werden in den Oktopol hinein beschleunigt. Als typische Beschleunigungsspannung dienen -27 V . Am Ende des Oktopols werden die Ionen wieder abgebremst, da die Endkappen-Spannung bei -2 bis -3 V liegt. Die Ionen “fallen” anschließend in das Potentialminimum der Falle und werden durch die gegenüberliegende Endkappe reflektiert. Dazu muss das Potential dieser Endkappen entsprechend hoch gewählt werden, wie im Potential-Schema (siehe Abbildung 4.23) angedeutet. Damit die Ionen die Falle nicht wieder verlassen können, ist es weiter notwendig, diese im Zentrum der Falle zu kühlen; die kinetische Energie reicht dann nicht mehr aus, um den Potentialwall zu überwinden. Dieser Vorgang des Einfangens ist

¹⁷Sollte eine Laderate der Falle von $100 - 500$ Ionen/s nicht ausreichen, besteht die Möglichkeit, die aus dem Oktopol austretenden Ionen nicht direkt in den Quadrupol übergehen zu lassen, sondern durch eine zwischengeschaltete Ionenoptik (z.B. bestehend aus elektrostatischen Quadrupollinsen) in den Fallenbereich zu fokussieren.

Wie in Kapitel 4.3.1.3 gezeigt, gelingt es, transferierte Ionen in der Paulfalle einzufangen und nachzuweisen. Eine Optimierung der Transfer-Effizienz vom Oktopol in die Falle ist damit zunächst nicht notwendig.

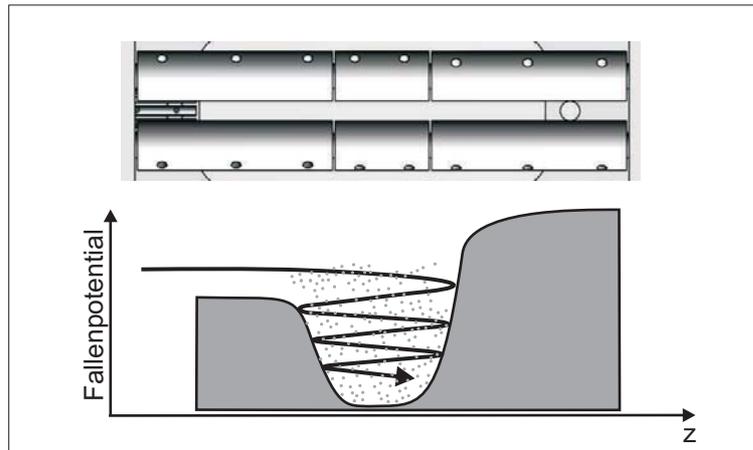


Abbildung 4.23.: Prinzip des Einfangens der Ionen in der Paulfalle. Dargestellt ist das Potential der Falle und die Energie der Ionen. Letztere wird während der Bewegung durch das Fallenzentrum, z. B. mittels Puffergaskühlung reduziert, und reicht anschließend nicht mehr aus, um die Falle zu verlassen.

in Abbildung 4.23 schematisch verdeutlicht. Die Kühlung kann dabei entweder durch die lasergekühlten Ionen oder durch eine Puffergaskühlung (siehe Kapitel 4.3.1.3) erfolgen.

4.3.1.3. Speichern transferierter Ionen

Das Laden der linearen Paulfalle mit Molekülionen, die durch den Oktopol transferiert worden sind, ist zunächst mit Hilfe einer Puffergaskühlung demonstriert und näher untersucht worden. Für diese Methode des Ladens wird als Puffergas Helium bei Raumtemperatur (300 Kelvin) mit einem Druck von 10^{-5} mbar bis 10^{-4} mbar in die Vakuumkammer eingelassen.¹⁸ Daraufhin werden die Molekülionen mit den typischen Parametern zur Paulfalle transferiert. Zum Nachweis eines erfolgreichen Ladens der Falle wird zunächst nach erfolgtem Ionentransfer das Puffergas abgepumpt und die gespeicherten Ionen werden anschließend durch Absenken des Fallenpotentials aus der Falle extrahiert. Ein Beispiel für das Laden der Falle mit MRFA (bzw. Rhodamin) und anschließender Extraktion zeigt Abbildung 4.24. Das Fallenpotential ist dabei kontinuierlich abgesenkt worden. Sobald das Pseudopotential der jeweiligen Ionenspezies vergleichbar mit dem Extraktions-Potential ist, werden die Ionen aus der Falle in Richtung des Detektors abgezogen und nachgewiesen. Das Vorhandensein mehrerer Maxima in den Extraktionsspektren des MRFA's deutet somit auf das Vorhandensein mehrerer Molekülionen-Spezies hin. Da das Massenspektrometer als Ionen-Quelle aber auf der anderen Seite eine sehr "saubere" Quelle darstellt (siehe Massenspektren, Kapitel 4.2.4), liegt der Schluss nahe, dass es während des Transfers bzw. im Rahmen der Puffergaskühlung zu einer Fragmentierung der Moleküle kommt. Diese leichteren Fragmente sind demnach ebenfalls in der Falle vorhanden und tauchen

¹⁸ Prinzipiell lässt sich auch jedes andere Gas als Kühlmittel einsetzen. Die Verwendung von Helium als Puffergas hat jedoch den Vorteil, dass die Titan-Sublimationspumpe nicht gesättigt wird. Bei Anwendung z.B. von Stickstoff zur Kühlung wird eine Erneuerung der Titanschicht nach jedem Ladezyklus notwendig.

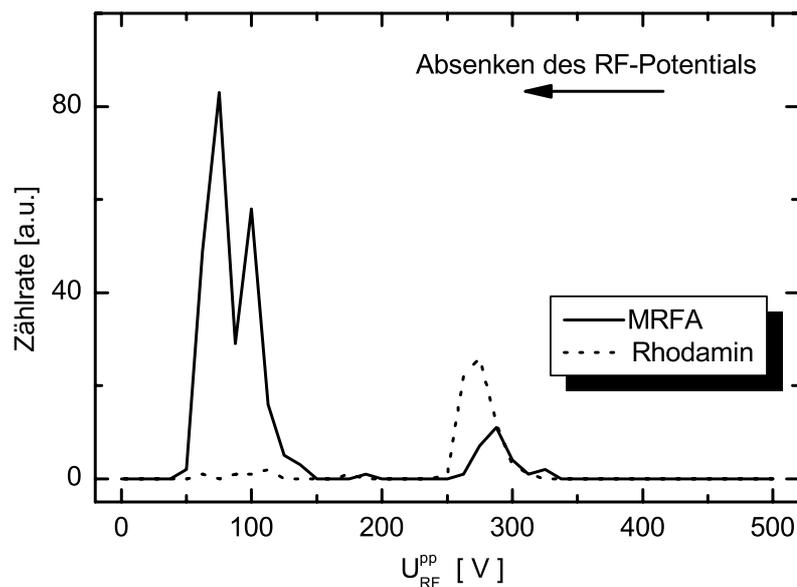


Abbildung 4.24.: Extraktions-Nachweis eingefangener Moleküle. Das erfolgreiche Einfangen transferierter Moleküle (MRFA bzw. Rhodamin) mittels Puffergaskühlung wird durch anschließende Extraktion bestätigt. Das Laden der Falle ist bei einem Druck von ca. 10^{-5} mbar mit Helium als Puffergas durchgeführt worden; typische Zeiten für das Laden liegen bei mehreren Sekunden.

im Spektrum bei kleineren RF-Spannungen auf. Wie man den resultierenden Spektren weiterhin entnimmt, kommt es im Fall des Rhodamins kaum zur Fragmentierung.

Mit Hilfe dieser Messungen konnte somit experimentell die Speicherung von transferierten (Molekül-)Ionen auch ohne komplizierte Ionenoptik am Übergang Oktopol-Quadrupol demonstriert werden.

4.4. Realisierung des differentiellen Vakuumsystems

Für eine effiziente Laserkühlung von Barium ist es absolut notwendig, eine Ultrahochvakuum-Umgebung zu schaffen. Reaktionen des Bariums mit dem Restgas (z.B. Wasser) sowie eine erhöhte Heizrate durch Stöße mit den neutralen Teilchen würden eine effiziente Laserkühlung verhindern.

Wie in Kapitel 4.1 vorgestellt, ist die Experimentier-Vakuumkammer daher mit allen angeschlossenen und eingesetzten Komponenten dafür ausgelegt, das Experiment bei einem Druck von $< 10^{-10}$ mbar zu betreiben. Da als Ionenquelle eine ESI-Quelle verwendet wird, ist es notwendig, ein differentiell gepumptes Vakuumsystem aufzubauen. Wie gesehen, wird die Quelle bei Atmosphärendruck betrieben, so dass insgesamt mehr als 13 Größenordnungen an Druckunterschied realisiert werden müssen. Das Vakuumsystem des Massenspektrometers stellt dabei, wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben, einen ersten Teil des gesamten Vakuumsystems dar. In der Analysekommer des Quadrupol-Massenspektrometers wird bereits ein Druck von 10^{-5} mbar erreicht. Mit Hilfe weiterer

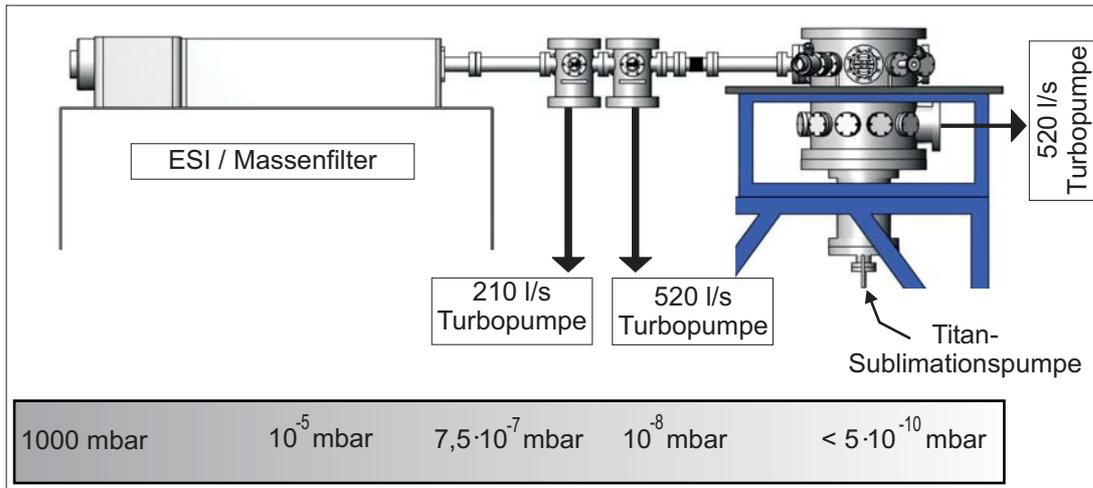


Abbildung 4.25.: Der Aufbau des differentiell gepumpten Vakuumsystems.

differentiell gepumpter Bereiche zwischen Vakuumkammer des Massenspektrometers und der Experimentier-Vakuumkammer wird der restliche Druckunterschied bewerkstelligt. Die experimentelle Anordnung hierfür ist in Abbildung 4.25 dargestellt. Die einzelnen Vakuumbereiche sind durch Vakuumrohre mit einem Innendurchmesser von 35 mm (CF35) miteinander verbunden. Der für das differentielle Vakuum entscheidende effektive Querschnitt wird allerdings durch den Querschnitt des Oktopols vorgegeben und beträgt somit ca. 10 mm.

Die Drücke des differentiellen Vakuumsystems liegen im Bereich des Hoch- bzw. Ultrahochvakuums, so dass die freien Weglängen der Teilchen deutlich größer als die typischen Abmaße des Aufbaus sind. Bei der Berechnung der Teilchenflüsse zwischen den einzelnen Stufen des Vakuumsystems kann man daher von einer molekularen Strömung ausgehen, mit dem einfachen Zusammenhang für den Teilchenstrom Q_{UHV} [128]:

$$Q_{UHV} [\text{Pa l/s}] = 0,3 (r [\text{mm}])^2 p [\text{Pa}].$$

Diese Beziehung gilt für die molekulare Strömung durch eine Apertur mit dem Radius r bei einem Druckunterschied p zwischen den beiden Seiten des Vakuums. Mit dem Saugvermögen der verwendeten Pumpen können dann auch die erreichbaren Vakuumdrücke in den Zwischen-Vakuumkammern bzw. der Experimentier-Vakuumkammer abgeschätzt werden (siehe Tabelle 4.4).

Die Abschätzungen zeigen, dass bei Verwendung lediglich einer einzelnen differentiell gepumpten Vakuumstufe ein Druck von $7,5 \cdot 10^{-9}$ mbar in der Experimentier-Vakuumkammer zu erwarten ist. Folglich wird eine zweite differentielle Vakuumstufe im Aufbau eingesetzt, um in einen Druckbereich von $\approx 5 \cdot 10^{-10}$ mbar zu gelangen.

Sowohl die Abschätzungen als auch die experimentellen Resultate zeigen, dass sich mit einem solchen Aufbau die geforderten Ultrahochvakuum-Bedingungen im Bereich der Falle sicherstellen lassen. Nach mehrtägigem Ausheizen des gesamten an das Massenspektrometer angekoppelten Vakuumaufbaus bei ca. 250 °C erreicht man in der Experimentier-Vakuumkammer einen Druck von $\approx 4 \cdot 10^{-10}$ mbar, der sich über Zeiträume von Mona-

Werte des differentiellen Vakuums	
Vakuumkammer Massenspektrometer	
erreichter Druck	$1 \cdot 10^{-5}$ mbar
1. Stufe differentiell	
Durchmesser Vakuum-Apertur	10 mm
Saugvermögen der Turbopumpe	500 l/s
geschätzter Druck	$\approx 7,5 \cdot 10^{-7}$ mbar
2. Stufe differentiell	
Durchmesser Vakuum-Apertur	10 mm
Saugvermögen der Turbopumpe	250 l/s
geschätzter Druck (erreichter Druck)	$\approx 1 \cdot 10^{-8}$ mbar ($3 \cdot 10^{-8}$ mbar)
Experimentier-Vakuumkammer	
Durchmesser Vakuum-Apertur	10 mm
Saugvermögen der Turbopumpe	500 l/s
Saugvermögen der Titan-Sublimationspumpe	≈ 1.000 l/s (für H ₂)
geschätzter Druck (erreichter Druck)	$\approx 1 \cdot 10^{-10}$ mbar ($4 \cdot 10^{-10}$ mbar)

Tabelle 4.4.: Zusammenfassung der charakteristischen Werte des differentiell gepumpten Vakuumsystems.

ten aufrecht erhalten lässt. Das Massen-Spektrum des Restgases in der Experimentier-Vakuumkammer bei vorhandener Verbindung zwischen ESI-Quelle und Experimentier-Vakuumkammer ist vergleichbar mit dem in Abbildung 4.5 gezeigten Spektrum. Lediglich Wasser (Masse 18 amu) ist im Vergleich zur abgekoppelten Vakuumkammer stärker vertreten. Der Grund hierfür liegt u.a. auch darin, dass die Moleküle bei dem ESI-Prozess in einer wässriger Lösung in das Vakuumsystem versprüht werden. Ein regelmäßiger Betrieb der Titan-Sublimationspumpe nach Betrieb der ESI-Quelle ist daher absolut notwendig.

5. Molekulardynamik-Simulationen zur sympathetischen Kühlung

Mit Hilfe von Molekulardynamik-Simulationen ist die Realisierbarkeit der sympathetischen Kühlung von Molekülonen aus einem weiten Massenbereich (ca. 40-500 amu) durch lasergekühlte Bariumionen näher untersucht worden. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Simulationen ist dafür das Simulationspaket *SimIon6* benutzt worden, so dass die tatsächliche Fallengeometrie berücksichtigt werden kann. Dies stellt den wesentlichen Unterschied zu bereits früher durchgeführten Simulationen dar [74]. Ferner sind die Rechnungen mit den im Experiment eingestellten Fallenparametern (siehe typische Fallenparameter in Tabelle 4.2) durchgeführt worden, so dass die Ergebnisse zu einer Optimierung des sympathetischen Kühlprozesses herangezogen werden können.

Zur Simulation der sympathetischen Kühlung in einem harmonischen Pseudopotential ohne Berücksichtigung der Mikrobewegung werden weitere Simulationen in der Arbeitsgruppe durchgeführt [129]. Einige dieser Simulationen werden in Kapitel 6 und 7 zur Interpretation der experimentell beobachteten Strukturen herangezogen, so dass die grundlegenden Eigenschaften dieser Simulation ebenfalls kurz vorgestellt werden.

5.1. Eigenschaften der Simulationen

Für die Betrachtung der Bewegung der Ionen in der Falle unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Ionen lassen sich Molekular-Dynamik-Simulationen durchführen. Im Rahmen solcher Simulationen werden die Teilchen als Punktmassen angenommen, deren Wechselwirkung durch einfache Kraftgleichungen beschrieben wird. Die sich ergebenden Newton'schen Bewegungsgleichungen werden für eine Voraussage der Teilchenpositionen sowie der Teilchengeschwindigkeiten numerisch integriert.

Simulationen mit *Simlon6*

Mit Hilfe des Simulationspakets *SimIon6* lassen sich die Flugbahnen geladener Teilchen in elektro-magnetischen Feldern simulieren [130]. Das Programm ermöglicht ebenfalls die Simulation von Ionen in zeitlich veränderlichen Feldern unter Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den geladenen Teilchen¹.

Die durch die Fallensegmente vorgegebene Potentialverteilung wird zunächst von *SimIon6* mittels Finite-Differenzen-Methode bestimmt. Für die hier beschriebenen Simulationen wird dafür ein Gitter von 80x80x400 in x-, y- und z-Richtung verwendet. Beschränkt man sich auf gleiche Endkappen-Potentiale und berücksichtigt man in x-y-Richtung eine reine Quadrupolanordnung, so lässt sich weiterhin die Symmetrie in allen drei Raumrichtungen ausnutzen. Effektiv arbeitet man also mit ca. 20 Mio. Stützpunkten. Im Rahmen der durch den Abstand der Stützpunkte vorgegebenen Genauigkeit wird durch diesen

¹Für die hier vorgestellten Simulationen wurde die Programmoption "Factor-Repulsion" gewählt.

Ansatz das exakte Fallenpotential verwendet. Insbesondere der Verlauf des Potentials in z-Richtung und der damit verbundene defokussierende Anteil in radialer Richtung bleiben exakt berücksichtigt.

Für ein zeitlich-veränderliches Potential lassen sich in *SimIon6* die Elektrodenpotentiale während der Simulation der Ionenflugbahn durch ein in der *SimIon6* eigenen Programmiersprache geschriebenes Benutzerprogramm einstellen. Da die Mikrobewegung der Teilchen bei den Bahnrechnungen berücksichtigt werden soll, wird die Zeitschrittweite auf ca. 1/50 der RF-Periodendauer beschränkt.

Die Laserkühlung wird in dem geschriebenen Benutzerprogramm durch Anpassung der Teilchenbeschleunigungen berücksichtigt. Für jeden Zeitschritt wird die von *SimIon6* für den nächsten Zeitschritt berechnete Beschleunigung $a_{x,y,z}^0$ (welche zunächst durch das externe Feld sowie die Raumladungen bestimmt ist) durch eine dämpfungsabhängige Beschleunigung

$$a_{Brems} = (a_{x,y,z}^0 - \gamma v_{x,y,z}^0) \left(\frac{1 - e^{-\gamma\tau}}{\gamma\tau} \right)$$

ersetzt. Als Dämpfung wird dabei eine viskose Dämpfung $a_{visk.} = -\gamma v$ angenommen, was einer Bremskraft $F_z = -\beta v_z$ mit $\gamma = \beta/M_{Ion}$ entspricht.

Obwohl die in *SimIon6* implementierten Methoden eigentlich nicht dafür entwickelt sind, überaus große Raumladungsdichten zu berücksichtigen, gelingt es mit diesem Programm dennoch, auch die Struktur von Coulomb-Clustern in RF-Fallen zu simulieren [130]. Die mit *SimIon6* durchgeführten Rechnungen können daher dazu dienen, die Realisierbarkeit einer sympathetischen Kühlung von Molekülonen unter Einfluss der RF-Heizung zu beurteilen. Ein besonderes Interesse besteht hierbei in der Simulation der sympathetischen Kühlung von Ionen aus einem möglichst weiten Massenbereich, wobei als "Kühlmittel" jeweils lasergekühlte Ba^+ -Ionen zum Einsatz kommen. Ziel ist die Bestätigung der breiten Anwendbarkeit eines einzelnen experimentellen Aufbaus zur Kühlung völlig unterschiedlicher Ionenspezies. Insbesondere werden die Ionen mit einer atomaren Masse von $m_{symp.} = 44$ amu und $m_{symp.} \approx 490$ amu untersucht. Diese Massen entsprechen der Masse von CO_2 - bzw. der von Rhodamin- oder Alexa-Fluor350-Ionen, die im Rahmen der experimentellen Arbeit ebenfalls näher untersucht worden sind.

Zur Beurteilung des Laser-Kühlprozesses und des Prozesses der sympathetischen Kühlung lassen sich die kinetischen Energien entweder eines einzelnen Teilchens oder gemittelt über die Ionen abspeichern. Die kinetische Energie wird dafür jeweils über ca. fünf Periodendauern gemittelt.

Für die in der Paulfalle eingeschlossenen Ionen kann über deren mittlere kinetische Energie eine Temperatur definiert werden, wobei von einer Gleichverteilung der kinetischen Energie auf alle Freiheitsgrade ausgegangen wird. Im Fall der linearen Paulfalle ergibt sich folglich, dass

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{5}{2} k_B T,$$

wobei $\langle E_{kin} \rangle$ die gemittelte kinetische Energie und T die Temperatur darstellt. Der Vorfaktor von 5/2 kommt durch die Annahme zustande, dass die kinetische Energie auch zwischen Säkular- und Mikrobewegung gleichverteilt ist. Damit kommen zu den $\frac{3}{2} k_B T$ (aufgrund der Freiheitsgrade in der Säkularbewegung) noch $2 \times \frac{1}{2} k_B T$ für die Freiheitsgrade der Mikrobewegung in x- und y-Richtung hinzu [73, 37]. Für die Betrachtung der

Ionenbewegung im reinen Pseudopotential (also ohne Berücksichtigung der Mikrobewegung) wird die Temperatur dagegen durch

$$\langle E_{kin} \rangle_{Pseudopot.} = \frac{3}{2} k_B T$$

festgelegt.

Molekular-Dynamik-Simulationen im Pseudopotential

Diese Rechnungen liefern insbesondere Informationen über die räumliche Anordnung der Ionen am Ende des Kühlprozesses. Aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment, lässt sich aus der resultierenden Anordnung der Ionen in der Falle auch die Temperatur der lasergekühlten Ionen abschätzen.

Dieser Simulationsmethode liegen dabei folgende Eigenschaften zugrunde:

- Die Ionen bewegen sich in einem Pseudopotential, welches durch die Säkularfrequenzen $\omega_{sec,x}$, $\omega_{sec,y}$ und $\omega_{sec,z}$ charakterisiert ist (siehe Kapitel 2.1.3)
- Für die Beschreibung der Kraft auf ein Ion wird die Wechselwirkung dieses Teilchens mit allen anderen Ionen berücksichtigt. Die Wechselwirkung zwischen den Ionen wird dabei durch die Coulombkraft beschrieben; der Einfluss der anderen Ionen auf ein Ion i ist also gegeben durch

$$\vec{F}_i = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{j, i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}^2} \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}}$$

- Der Einfluss der Laserkühlung wird mittels einer kontinuierlichen Dämpfung beschrieben. Dabei wird die dissipative Kraft als proportional zur Geschwindigkeit angesetzt. Die Dämpfung wirkt dabei lediglich auf die Bewegung entlang der Fallachse:

$$F_{i,z}^{Laser, diss.} = -\beta v_{i,z}$$

Typische Werte für β liegen zwischen 10^{-23} kg/s und 10^{-22} kg/s. Neben der dissipativen Kraft lässt sich auch eine konstante Kraft entlang der Ausbreitungsrichtung des Lasers einstellen; es wird damit die Berücksichtigung eines (konstanten) Lichtdrucks auf die Ionen möglich.

Alternativ zur Dämpfung der Bewegung lässt sich auch eine beliebige Temperatur der Ionen vorgeben.² Man erhält somit Informationen über die räumliche Anordnung der Ionen nach Erreichen des Gleichgewichts bei der festgesetzten Temperatur.

²Die Temperatur wird durch Anpassung der Dämpfungsrate nach jedem Zeitschritt vorgenommen: Lasergekühlte Ionen, deren Temperatur niedriger als der eingestellte Wert ist, erfahren keine weitere Kühlung bzw. werden geringfügig aufgeheizt. Die Temperatur wird dabei festgelegt, über:

$$T = \frac{2}{3 k_B} \langle E_{kin} \rangle_{Pseudopot.}$$

- Die Berechnung der Kräfte, der Geschwindigkeiten und der Positionen geschieht mit Zeitschritten τ , die klein sind im Vergleich zu den Säkularfrequenzen; typischerweise ist $\tau < 1/10 \Omega_{sec}$.
- Für die Darstellungen der räumlichen Anordnung wird über mehrere Zyklen der Säkularfrequenz gemittelt. Dies entspricht damit der Situation im Experiment, bei dem durch die endliche Belichtungszeit der Kamera eben solch eine Mittelung stattfindet.

Die Ergebnisse dieser Simulationen werden in den Kapiteln 6 und 7 im Vergleich mit experimentellen Resultaten vorgestellt.

5.2. Ergebnisse der Simulationen mit *Simlon6*

Simulationen zur Laserkühlung von $^{138}\text{Ba}^+$ ohne sympathetisch mitgekühlte Ionen ergeben, dass sich Temperaturen bis unterhalb von 10 mK erreichen lassen. Charakteristisch für den Verlauf des Kühlprozesses ist, dass nach einer zu Beginn langsamen Abkühlung der Bariumionen ein Temperatursprung stattfindet. Dieser Temperatursprung geht mit einer veränderten Anordnung der Ionen im Fallenpotential einher: Es kommt zu einer "Kristallisation" in einen Barium-Coulomb-Kristall. Bei einem solchen Coulomb-Kristall befinden sich die Ionen in einer geordneten Struktur.

Mit Hilfe der *SimIon6*-Simulationen kann nun untersucht werden, wie effizient eine Kühlung (unter Berücksichtigung der Mikrobewegung) von sympathetisch gekühlten Ionen stattfindet und welche Temperaturen sich erreichen lassen.

Sympathetische Kühlung leichter Molekülonen

Hinsichtlich der sympathetischen Kühlung leichter Ionen ist insbesondere die Kühlung von CO_2^+ -Ionen (Masse: 44 amu) untersucht worden. Abbildung 5.1 zeigt den (zeitlichen) Verlauf der sympathetischen Kühlung von 5 CO_2^+ -Ionen durch 100 Ba^+ -Ionen. Deutlich zu erkennen ist auch in diesem Fall ein Temperatursprung für die sympathetisch gekühlten Ionen. Es kommt daher ebenfalls zu einer Kristallisation der Ionen in einen Coulomb-Kristall, dessen Struktur in Abbildung 5.2 dargestellt ist. Aus dem Temperaturverlauf entnimmt man weiterhin, dass für die sympathetisch gekühlten Ionen eine Temperatur von ca. 20 mK erreicht werden kann. Dies ist insbesondere auf den guten thermischen Kontakt zu den Bariumionen durch die Anordnung innerhalb des Barium-Coulomb-Kristalls zurückzuführen.

Sympathetische Kühlung schwerer Molekülonen

Es ist weiterhin die sympathetische Kühlung schwerer Ionen mit einer Masse von ca. 490 amu untersucht worden. Wie man Abbildung 5.3 entnehmen kann, kommt es auch für den Fall schwerer Ionen zur sympathetischen Kühlung und einer Kristallisation in einen Coulomb-Kristall. Die Temperatur der sympathetisch gekühlten Teilchen liegt allerdings mit ca. 100 mK deutlich höher als bei sympathetisch gekühlten leichten Ionen, was auf die Anordnung der Ionen außerhalb des Barium-Coulomb-Kristalls zurückzuführen ist. In Abbildung 5.4 ist die resultierende Struktur für diesen Fall dargestellt.

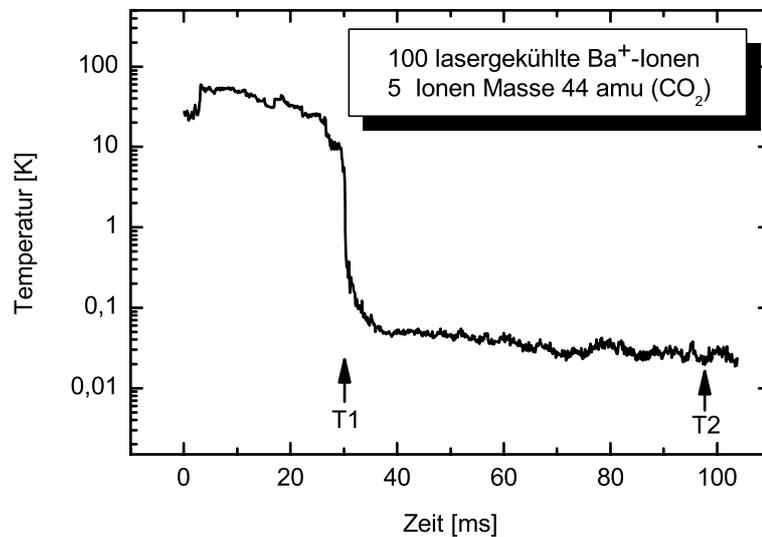


Abbildung 5.1.: Sympathetische Kühlung von leichten Ionen (Masse 44 amu). Dargestellt ist der Temperaturverlauf für 5 leichte Ionen unter dem Einfluss von 100 lasergekühlten Bariumionen. Zum Zeitpunkt “T1” findet Kristallisation in einen Coulomb-Kristall statt. Die Anordnung der Ionen zum Zeitpunkt “T2” ist in Abbildung 5.2 zu finden. Für die Simulation verwendete Parameter: Kühlkraft mit $\beta \approx 1 \cdot 10^{-23}$ kg/s, $U_{RF} = 100$ V, $\Omega_{RF} = 2,5$ MHz, $U_{DC} = 3$ V.

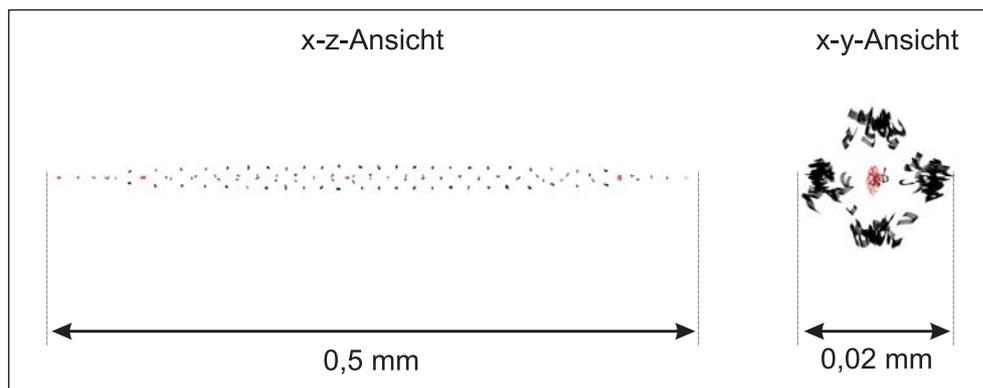


Abbildung 5.2.: Dargestellt ist die Anordnung leichter Ionen (Masse 44 amu) innerhalb eines Barium-Coulomb-Kristalls (100 Ba^+ , 5 leichte Ionen). Gezeigt ist die Anordnung der Ionen in unterschiedlichen Ansichten (Ansicht der x-z-Ebene und der x-y-Ebene) zum Ende der Kühlung (Zeitpunkt “T2”, Abbildung 5.1); Bariumionen: schwarz, sympathetisch gekühlte Ionen: rot.

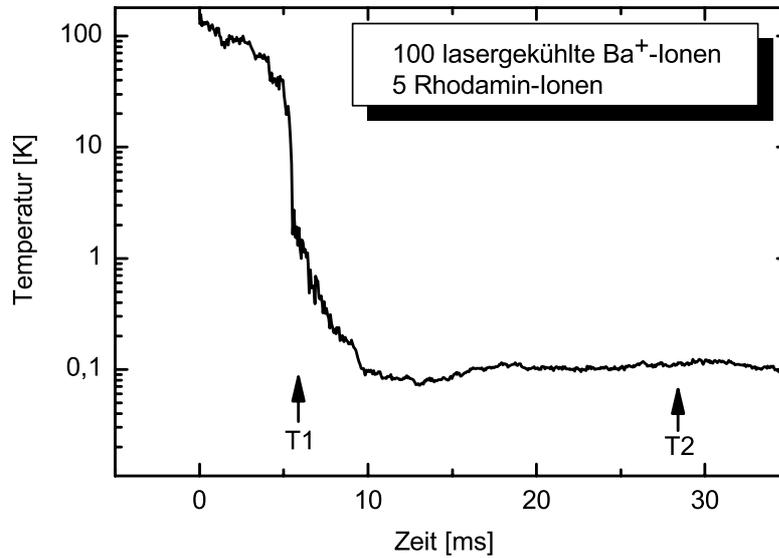


Abbildung 5.3.: Sympathetische Kühlung von schwereren Ionen mit einer Masse von 491 amu (entsprechend einer Masse von Rhodamin101). Dargestellt ist der Temperaturverlauf für 5 schwere Ionen unter dem Einfluss von 100 lasergekühlten Bariumionen. Zum Zeitpunkt "T1" findet Kristallisation in einen Coulomb-Kristall statt. Die Anordnung der Ionen zum Zeitpunkt "T2" ist in Abbildung 5.4 zu finden. Für die Simulation verwendete Parameter: Kühlkraft mit $\beta \approx 1 \cdot 10^{-23} \text{ kg/s}$, $U_{RF} = 100 \text{ V}$, $\Omega_{RF} = 2,5 \text{ MHz}$, $U_{DC} = 3 \text{ V}$.

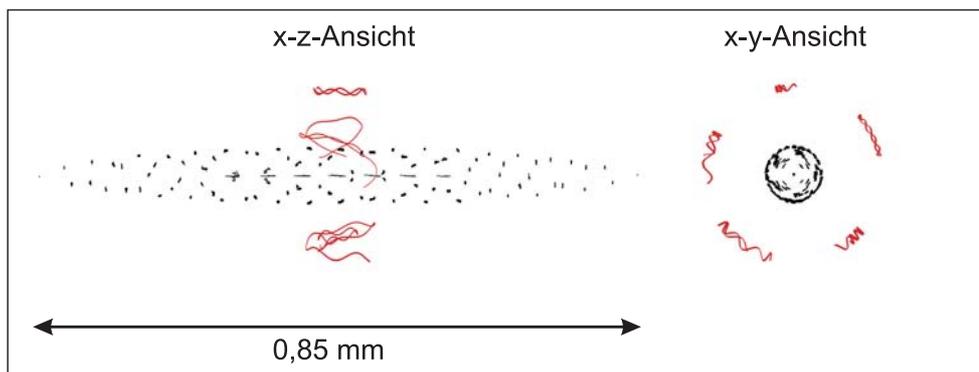


Abbildung 5.4.: Dargestellt ist die Anordnung schwerer Ionen (Masse 491 amu) außerhalb eines Barium-Coulomb-Kristalls (100 Ba^+ , 5 schwere Ionen). Gezeigt ist die Anordnung der Ionen in unterschiedlichen Ansichten (Ansicht der x-z-Ebene und der x-y-Ebene) zum Ende der Kühlung (Zeitpunkt "T2", Abbildung 5.3); Bariumionen: schwarz, sympathetisch gekühlte Ionen: rot.

6. Experimentelle Resultate zur Laserkühlung von Barium

In diesem Kapitel werden die experimentellen Resultate hinsichtlich der Laserkühlung von Bariumionen und der Präparation von Barium-Coulomb-Kristallen vorgestellt (siehe auch Anhang A, [131]). Dabei wird zunächst das Beladen der linearen Paulfalle (Kapitel 6.1) sowie die Reinigung des Fallenbereichs von unerwünschten Ionensorten beschrieben, bevor auf die Laser-Dopplerkühlung (Kapitel 6.2) von Barium sowie die Möglichkeiten zur Charakterisierung und Optimierung der Falle (Kapitel 6.3) eingegangen wird. In einem weiteren Unterkapitel (Kapitel 6.4) werden schließlich die mit dem Aufbau erzielten Coulomb-Cluster präsentiert; an dieser Stelle findet ebenfalls ein Vergleich mit Simulationen statt.

6.1. Produktion von (reinen) Ba^+ -Coulomb-Kristallen

Bei der Produktion von *reinen* Ba^+ -Coulomb-Kristallen kommt es im Wesentlichen auf folgende drei Aspekte an:

- Beladen der Falle mit Ba^+ -Ionen
- Reinigung der Falle von versehentlich eingefangenen Ionensorten
- Möglichkeit zur Herstellung eines isotopenreinen $^{138}\text{Ba}^+$ -Coulomb-Kristalls

Beladen der Falle mit Bariumionen

Für das Beladen der Paulfalle mit Bariumionen kommen zwei Möglichkeiten in Betracht. Zum einen die “*in-situ*”-Produktion der Ionen und zum anderen der Einfang von Ionen, die außerhalb der Falle produziert werden.

Bei der “*in-situ*”-Produktion der Ionen werden, wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, ein Atomstrahl aus (ungeladenem) Barium und ein Elektronenstrahl im Zentrum der Falle gekreuzt. Die ungeladenen Bariumatome können den Fallenbereich ungehindert erreichen und werden dort durch Elektronenstoß im Fallenzentrum nahe des Pseudopotential-Minimums (eben *in-situ*) ionisiert. Die Wechselwirkung mit dem Fallenpotential bewirkt dann den Einschluss der Ionen. Obwohl der Vorteil dieser Methode darin liegt, dass die Ionen gezielt im Fallenzentrum erzeugt werden können, stellt die Schwierigkeit, den Elektronenstrahl zwischen den Fallenelektroden hindurch zu fokussieren, einen wesentlichen Nachteil dieser Methode dar. Da die RF-Spannungen von bis zu mehreren hundert Volt eine Ablenkung des Elektronenstrahls bewirken, müssen die Elektronen ebenfalls eine kinetische Energie von mehreren 100 eV haben. Elektronen, die mit dieser Energie auf die Fallenelektroden treffen, können dort Ionen (vor allem CO_2^+ -Ionen) auslösen. Diese werden anschließend ebenfalls in der Falle mit eingeschlossen.

Im Experiment hat es sich häufig als einfacher und damit zweckmäßiger erwiesen, direkt die durch den Elektronenstrahlverdampfer erzeugten Ionen zu nutzen. Dafür wird

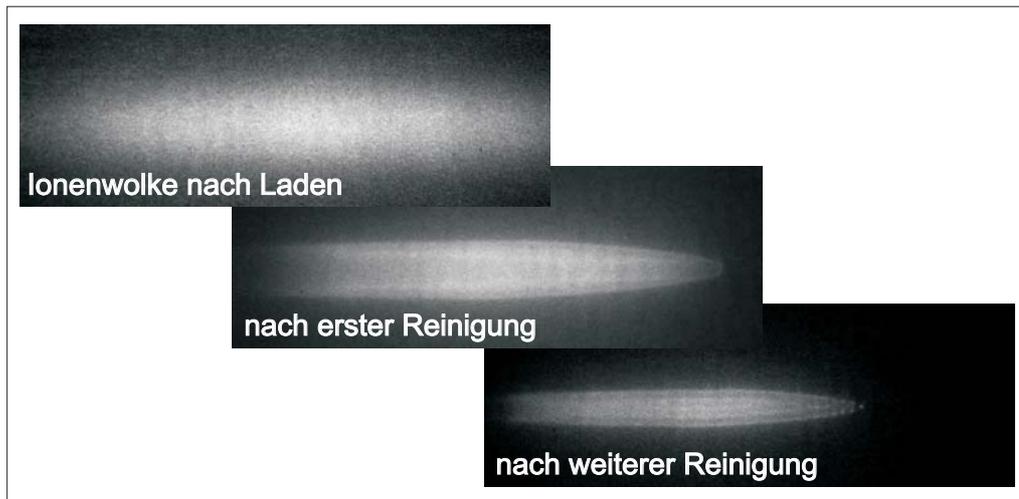


Abbildung 6.1.: Laden der Falle mit Bariumionen und anschließende Reinigung der Falle von Verunreinigungen.

bei eingeschalteten Kühllasern Barium verdampft. Die dabei ebenfalls entstehenden Ba^+ -Ionen¹ durchqueren die Falle, wo sie durch bereits gefangene Ionen durch Stöße abgekühlt werden. Sie werden dabei soweit abgebremst, dass sie das Fallenpotential nicht mehr verlassen können. Die um ca. 10-100 MHz rot-verstimmten Kühllaser bewirken eine Kühlung der bereits gefangenen Bariumionen. Nach einem (zufälligen) Einschluss einiger weniger Bariumionen zu Beginn des Ladeprozesses stellt diese Methode eine effiziente und einfache Methode dar, die Falle mit Barium zu beladen. Dieses Vorgehen bietet weiterhin den entscheidenden Vorteil, dass die Falle vor dem Laden mit Barium bereits mit anderen (Molekül-)Ionen beladen werden kann (vgl. auch Kapitel 7.2).

Reinigung der Ionenwolke

Ionen aus dem Restgas bzw. Ionensorten, die neben den Bariumionen ebenfalls den Verdampferofen verlassen, können in der Falle ebenfalls mit eingeschlossen werden. Folge davon ist, dass direkt nach dem Ladeprozess keine "Kristallisation" der Bariumionen in einem Coulomb-Kristall stattfindet. Bedingt durch die große Anzahl nicht-lasergekühlter Ionen werden die hierfür notwendigen Temperaturen von einigen zehn Millikelvin aufgrund deutlich zu hoher Heizraten nicht erreicht.

Wie man dem Restgasspektrum der ausgeheizten Vakuumkammer (siehe Abbildung 4.5) entnehmen kann, handelt es sich bei den eingefangenen "Fremd"-Ionen aus dem Restgas hauptsächlich um Teilchen geringerer Massenzahl, wie z.B. CO_2^+ . Die Säkularfrequenzen dieser Fremd-Ionen unterscheiden sich somit klar von denen des $^{138}\text{Ba}^+$ und es bietet sich für die Reinigung der Ionenwolke eine gezielte Anregung der Säkularbewegung der leichteren Ionen (ca. 25-70 amu) an. Bei einer typischen Säkularfrequenz der Bariumionen zwischen 100-120 kHz genügt es, die Anregung mit relativ hoher Amplitude (≈ 500 mV) durchzuführen und die Frequenz zwischen 20 kHz und 60 kHz durchzuscannen. Abbildung 6.1 zeigt die Ionenwolke direkt nach dem Laden mit Ba^+ , also vor der Reinigungsprozedur (Bild oben) sowie direkt nach der Durchführung eines ersten "Säkularscans" (Bild Mitte). Nach mehreren solcher Scans gelingt es, die leichteren Ionen aus der Falle

¹Die Bariumionen werden innerhalb des Ofens ebenfalls durch e^- -Beschuss erzeugt.

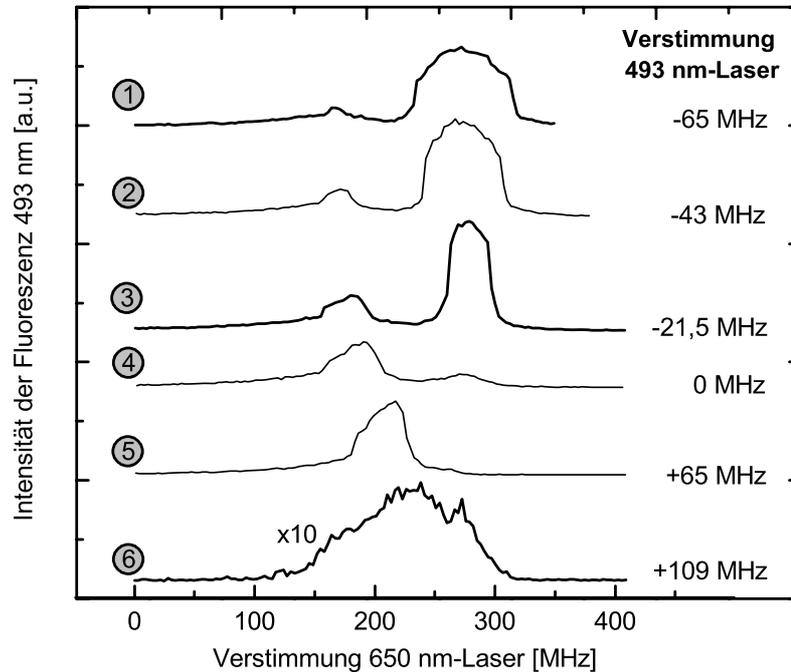


Abbildung 6.2.: Einfluss der Dunkelresonanz auf die Fluoreszenz.

zu entfernen, wie im unteren Teilbild deutlich zu erkennen. Aus der ursprünglichen Ionenwolke wird so eine Struktur, die klar umgrenzt ist und bei der eine Schalenstruktur sichtbar wird: Es findet Kristallisation in einen Coulomb-Kristall statt.

Produktion isotoopenreiner Barium-Coulomb-Kristalle

Nach dem Entfernen leichterer Ionensorten ($m_{Ion} < 70$ amu) aus der Falle bleiben allerdings die nicht-lasergekühlten Bariumisotope weiterhin in der Falle. In Abbildung 6.1 sind diese als dunkle Stelle am linken Rand des Coulomb-Kristalls sichtbar. Für die Produktion isotoopenreiner Barium-Coulomb-Kristalle ist die selektive Extraktion bestimmter Bariumisotope notwendig. Die Vorgehensweise hierfür sowie die erzielten Resultate werden in Kapitel 6.4.4 vorgestellt.

6.2. Laserkühlung: Einfluss der Dunkelresonanz

Die Laserkühlung von Teilchen mit Drei-Niveau-System ist bereits in Kapitel 2.2.3.2 näher beschrieben worden; experimentell zeigt sich der in Abbildung 6.2 gezeigte Einfluss der Dunkelresonanz auf das Linienprofil des Kühlübergangs. Dargestellt ist die Intensität des gestreuten grün-blauen Kühllichtes als Funktion der Frequenz des 650 nm Lasers für unterschiedliche Verstimmungen des 493 nm-Lasers. Deutlich zu erkennen ist die reduzierte Fluoreszenz bei der Dunkelresonanz. Aufgrund der natürlichen Linienbreite bzw. der Sät-

tigungsverbreiterung ist diese Resonanz deutlich verbreitert und einzelne Zeeman-Niveaus sind in den Spektren nicht aufgelöst.

Für das Experiment hat es sich als zweckmäßig erwiesen, wenn die Dunkelresonanz auf der rot-verstimmten Seite des Spektrums liegt. In der Abbildung 6.2 ist verdeutlicht, wie durch gezielte Rotverstimmung des 493 nm-Lasers die Intensität des gestreuten Lichtes maximiert bzw. eine möglichst hohe Kühlkraft erreicht werden kann. Letzteres macht sich durch eine möglichst steile (ansteigende) Flanke im Verlauf des Spektrums bemerkbar. In der dargestellten Abbildung wird dies für die Spektren (2) und (3) erreicht; eine optimale Kühlung der Ionen kann daher für eine Rotverstimmung des 493 nm-Lasers zwischen 20 MHz und 43 MHz erwartet werden.

6.3. Charakterisierung und Optimierung der Falle

Bei der Charakterisierung der Falle kommt es hauptsächlich auf die Bestimmung des Pseudopotentials bzw. der auftretenden Säkularfrequenzen in radialer und axialer Richtung an. Hinsichtlich der Reduktion des RF-Heizmechanismus spielt weiterhin die Optimierung des Pseudopotentials in radialer Richtung eine entscheidende Rolle.

6.3.1. Anregung und Nachweis der Säkularbewegung

Die Anregung der Säkularbewegung und deren Nachweis sind mit Hilfe unterschiedlicher Techniken vorgenommen worden. Die Anregung der radialen Säkularbewegung ist durch eine zusätzlich an die Zentralelektroden angelegte Modulationsspannung sowie durch eine Modulation der RF-Spannung - und damit der Pseudopotentialtiefe - durchgeführt worden. Eine weitere Möglichkeit, die Säkularbewegung der Bariumionen gezielt anzuregen, besteht in einer optischen Anregung: Hierfür wird ausgenutzt, dass eine Intensitätsmodulation des Kühllasers eine Modulation des Lichtdrucks bewirkt, der auf die $^{138}\text{Ba}^+$ -Ionen wirkt. Mit der resultierenden periodischen Kraft kann die Anregung der Säkularbewegung erreicht werden.

Radiale Säkularfrequenz

Die radiale Säkularfrequenz der (Barium-)Ionen kann zum einen, wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, über eine zusätzlich an die Elektroden angelegte Spannung oder zum anderen unter Zuhilfenahme einer externen Elektrode angeregt werden. Beide Methoden erlauben eine effektive Anregung der Säkularfrequenz über einen weiten Frequenzbereich (ca. 10-350 kHz).² Für den Nachweis einer Anregung der Säkularbewegung wird - wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben - die Änderung der Bariumfluoreszenz während des Frequenzscans aufgezeichnet. Bei Resonanz des angelegten Feldes mit der Säkularfrequenz einer der gefangenen Ionensorten kommt es aufgrund des zusätzlichen Heizeffektes zu einer Reduzierung der Fluoreszenz. Für eine nähere Veranschaulichung ist in Abbildung 6.3 die mit dem Aufheizen der Ionen verbundene Verbreiterung der Linienbreite schematisch dargestellt. Befindet sich die Laserfrequenz nahe der Resonanz - Position (2) - ergibt sich nach dem Aufheizen eine reduzierte Fluoreszenz. Für einen Laser, dessen Frequenz deutlich von der Resonanz entfernt ist - Position (1) -, wird die Aufheizung dagegen zu

²Über eine zusätzliche Elektrode außerhalb der Falle sollte prinzipiell auch eine Anregung noch niedrigerer (bis DC) und weitaus höherer Frequenzen möglich sein.

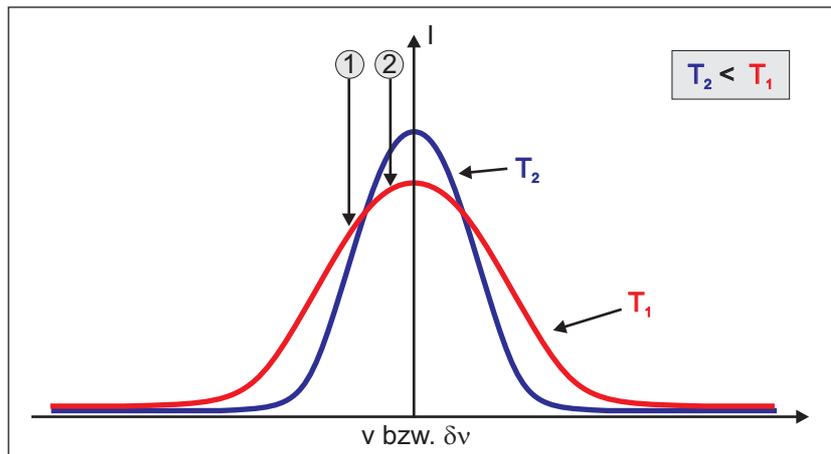


Abbildung 6.3.: Die reduzierte Fluoreszenzrate bei Anregung einer charakteristischen Säkularfrequenz kann durch die Aufheizung der Ionen und der damit verbundenen Linienverbreiterung erklärt werden. Für einen Laser, dessen Frequenz in der Nähe der optischen Resonanz ist (Position - 2 -), ergibt sich damit eine Reduktion der Fluoreszenzrate; für einen Laser mit größerer Frequenzverstimmung (Position - 1 -) kann es jedoch auch zu einer Erhöhung der detektierten Fluoreszenzrate kommen.

einer Zunahme der Fluoreszenz führen. Bei den im Folgenden vorgestellten Resultaten ist jedoch eine Laserfrequenz nahe der Resonanz gewählt worden, so dass ein Einbruch der Fluoreszenz zu erwarten ist. Ein Beispiel für ein solches Anregungsspektrum ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Wie aus dem Spektrum hervorgeht, stimmt die gemessene Frequenz sehr gut mit dem berechneten Wert überein, so dass die Methode der Säkularanregung zur Massen-Charakterisierung der gefangenen Ionen herangezogen werden kann.

Eine Anregung der radialen Säkularbewegung über die Modulation des Lichtdrucks ist bislang nicht erreicht worden. Der Grund hierfür liegt in der geometrischen Anordnung mit einem entlang der Fallennachse justierten Laserstrahl. Eine effiziente Anregung der radialen Bewegung ist somit nicht zu erwarten.

Longitudinale Säkularfrequenz

Die longitudinale Säkularbewegung kann effizient über die Amplitudenmodulation des Kühllasers realisiert werden, da diese Kraft vorwiegend entlang der Fallennachse wirkt. Ein weiterer Vorteil dieser Anregungsmethode ist, dass, wie im vorangegangenen Abschnitt gesehen, offensichtlich keine Anregung der Säkularbewegung in radialer Richtung stattfinden kann und so keine störenden Linien in den Anregungsspektren auftauchen.

Zur Bestimmung der theoretisch zu erwartenden Säkularfrequenz in longitudinaler Richtung ist der exakte Verlauf des Pseudopotentials in z -Richtung³, wie in Abbildung 6.5 dargestellt, durch ein harmonisches Potential angenähert worden. Für die verwendete Fallengeometrie ergibt sich ein κ -Parameter (siehe Kapitel 2.1.3) von $\kappa = 0,00144 \text{ 1/mm}^2$.

Experimentell erhaltene Anregungsspektren der longitudinalen Säkularbewegung für unterschiedliche Endkappenspannungen sind in Abbildung 6.6 gezeigt. Die Spektren zeigen einen Einbruch der Fluoreszenz, sobald die charakteristische Säkularfrequenz vom

³ Der Verlauf entspricht daher $\Phi(x = 0, y = 0, z)$ und ist mit Hilfe von *SimIon6* berechnet worden.

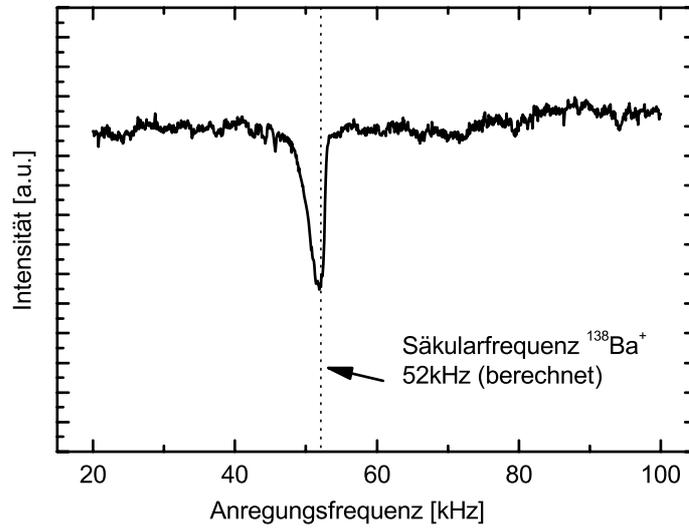


Abbildung 6.4.: Anregungsspektrum der radialen Säkularbewegung der Bariumionen.

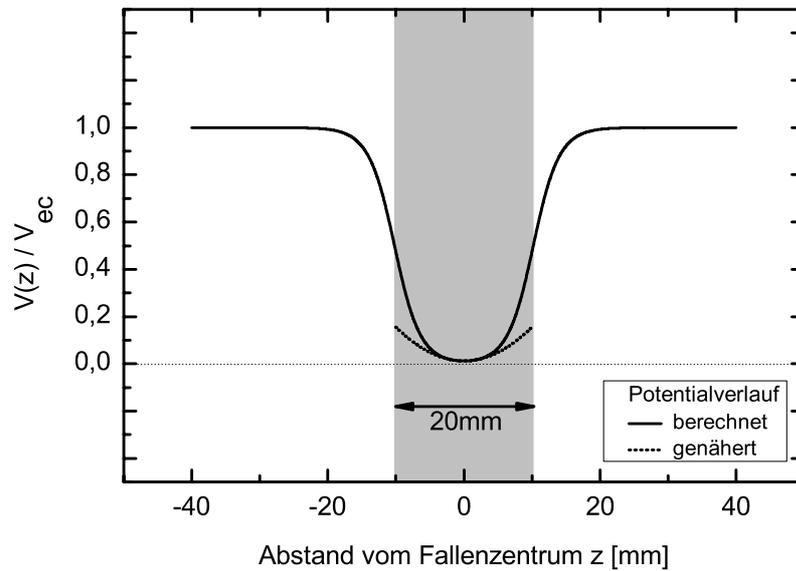


Abbildung 6.5.: Annäherung des longitudinalen Pseudopotentials durch ein Parabelpotential. Der exakte Verlauf ist mit Hilfe von SimIon6 berechnet worden.

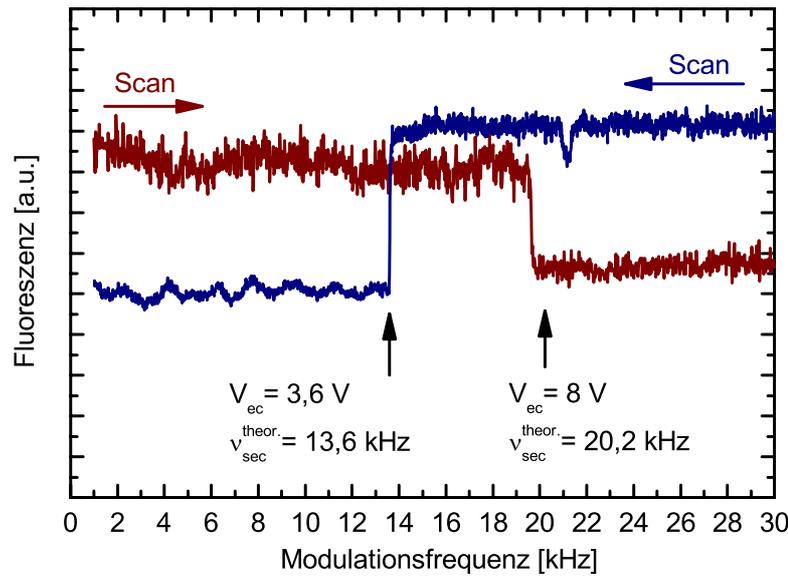


Abbildung 6.6.: Anregungsspektrum der longitudinalen Säkularbewegung.

Frequenzscan erreicht wird. Im Gegensatz zu den Anregungsspektren der radialen Säkularbewegung kommt es allerdings nach Überqueren der Resonanz aufgrund der erhöhten Heizeffekte nicht wieder zu einer Kristallisation der Ionen. Es wird weiterhin deutlich, dass die gemessenen Werte sehr gut mit den berechneten Werten übereinstimmen, so dass die Annäherung des Potentialverlaufs durch das harmonische Potential offensichtlich sehr gut erfüllt ist.

6.3.2. Optimierung der Falle

Bei der Optimierung der Falle kommt es hauptsächlich darauf an, eventuelle Störungen des Pseudopotentials auszugleichen und die Ionen möglichst in das Zentrum der Falle, also in das Minimum des (RF-) Pseudopotentials, zu justieren. Die Störungen des effektiven Potentials (Pseudopotentials) rühren überwiegend von externen Streupotentialen bzw. von Kontaktpotentialen an den Elektrodenoberflächen her. Letztere können vor allem durch die Beschichtung der Elektroden mit neutralem Barium während des Verdampfungsprozesses entstehen; sie können durch Anlegen zusätzlicher Kompensationsspannungen (siehe Kapitel 4.1.2, Abbildung 4.8) an die Zentralelektroden ausgeglichen werden. Auf diese Weise kann die Mikrobewegung der Ionen minimiert werden, was wiederum zu einer Reduktion der auftretenden Heizraten führt. Durch Optimierung der Fallenpotentiale gelingt es, große Coulomb-Kristalle mit mehr als drei Schalen zu realisieren, bei denen (teilweise) einzelne Ionen innerhalb der Schalen aufgelöst werden können. Ein Beispiel für einen solchen Coulomb-Kristall ist in Abbildung 6.7 gezeigt, wobei die Sichtbarkeit der einzelnen Ionen auf eine Temperatur von weniger als 10 mK hinweist, wie sich in Kapitel 6.4.2 herausstellen wird.

Für die Optimierung der Fallenparameter kommen, neben der Beobachtung der Veränderungen in der Kristallstruktur mit Hilfe der ICCD-Kamera, noch mehrere andere Vorgehensweisen in Betracht, die im Folgenden kurz beschrieben werden.

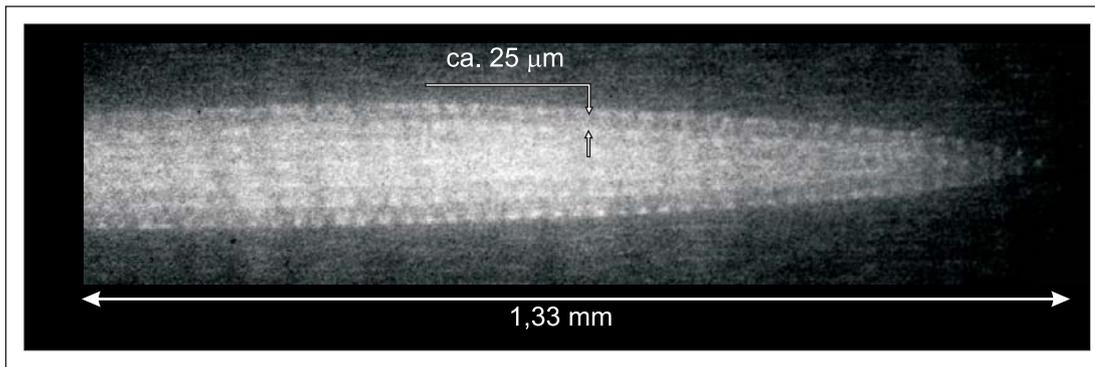


Abbildung 6.7.: Bei geeigneter Wahl der Fallenspannungen (RF-Spannung, DC-Spannung und Kompensationsspannungen) können Barium-Coulomb-Kristalle realisiert werden, bei denen innerhalb der Schalen einzelne Ionen aufgelöst werden können. Dies spricht für Temperaturen, die unterhalb von ca. 10 mK liegen (siehe Kapitel 6.4.2).

Minimierung der Mikrobewegung

Eine direktes Maß für die restliche Mikrobewegung bietet die Messung der (zeitlichen) Korrelation zwischen Fluoreszenzrate der lasergekühlten Bariumionen und der RF-Fallenspannung. Da die Photonen-Zählrate des zur Detektion des gestreuten Kühllichtes verwendeten Photomultipliers (PMT's, Abbildung 4.1.3) typischerweise deutlich kleiner ist als die Frequenz des RF-Feldes⁴, kann die Korrelationsmessung experimentell wie folgt realisiert werden: Die Ausgangspulse des PMT's liefern die "START"-Triggerpulse eines TAC's⁵ (TAC 567, EG&G Ortec). Der "STOP"-Puls wird durch die Flanke des Synchronisationsausgangs des RF-Synthesizers geliefert. Der "STOP"-Trigger-Zeitpunkt entspricht so dem Null-Durchgang der RF-Amplitude. Mit Hilfe eines MCA's⁶ werden die Impulse entsprechend ihrer Amplitude in unterschiedlichen Kanälen gezählt. Jeder Kanal entspricht somit einer bestimmten Phase des RF-Feldes. Das Ergebnis einer solchen Korrelationsmessung ist in Abbildung 6.8 dargestellt, wobei eine deutliche Korrelation zwischen Streurrate und Phase der RF-Spannung zu erkennen ist: Die zeitlich aufgelöste Fluoreszenzrate zeigt eine Periodizität mit der Periodendauer $2\pi/\Omega$. Durch Anlegen von Kompensationsspannungen kann die Amplitude dieser Modulation nun reduziert werden; für ein einzelnes Ion, welches sich exakt im Fallenzentrum des Pseudopotentials befindet, verschwindet diese Modulation vollständig. Für das beschriebene Experiment, bei dem mehrere Ionen gleichzeitig gefangen waren, ist eine Reduktion der Modulation um den Faktor ≈ 2 erreicht worden, indem Kompensationsspannungen von $-0,2 \dots 0,2$ V an die Zentralelektroden angelegt worden sind. Nach Optimierung der Kompensationsspannungen lassen sich Bilder von Coulomb-Kristallen erzielen, dessen Ionen schärfer voneinander abgegrenzt erscheinen, wie bereits in Abbildung 6.7 gezeigt.

Mit Hilfe dieser Korrelationsmessung kann die Mikrobewegung allerdings nur in einer der beiden radialen Richtungen minimiert werden; für eine Minimierung der Mikrobewe-

⁴ Bei der hier beschriebenen Messung lag die Photonen-Zählrate des PMT's bei ca. 1 MHz, die Fallenfrequenz bei $\Omega/2\pi = 2,75$ MHz.

⁵ TAC: Time-to-Amplitude-Converter.

⁶ MCA: Multi-Channel-Aalyzer.

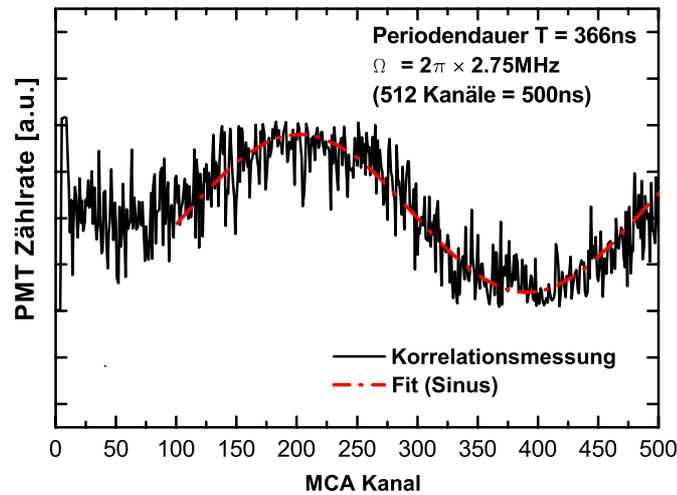


Abbildung 6.8.: Für die Optimierung der Falle kann die Fluoreszenzdetektion mit der Phase der RF-Spannung korreliert werden. Im zeitlichen Verlauf ist eine deutliche Korrelation zwischen Emission und Phase der RF-Spannung zu erkennen, die zur Optimierung der Falle verwendet werden kann. Nähere Erläuterung siehe Text.

gung in beide radiale Richtungen ist die Zuhilfenahme eines zweiten Laserstrahls notwendig.

Einstellung der Korrekturspannungen durch Messung der Säkularfrequenzen

Eine weitere Möglichkeit zur Optimierung der Falle besteht in der Messung der Säkularfrequenzen des Bariums. Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, spaltet die Säkularfrequenz auf, sobald neben dem RF-Feld auch ein statisches Quadrupolfeld vorhanden ist. Dieser Effekt kann im Anregungsspektrum der Säkularbewegung nachgewiesen werden, wie in Abbildung 6.9 gezeigt. Durch Einstellen der Kompensationsspannungen bzw. des DC-Quadrupolfeldes kann das Fallenpotential zu einem vollkommene radialsymmetrischen Pseudopotentialfeld optimiert werden. Nach erfolgter Kompensation tritt im Säkularbewegungs-Anregungsspektrum dann lediglich eine einzelne charakteristische Frequenzkomponente auf, wie in der Abbildung dargestellt.

6.4. Barium-Coulomb-Kristalle: Einzelne Ionen und komplexe Coulomb-Kristalle

In diesem Kapitel werden "reine" Barium-Coulomb-Kristalle vorgestellt, die mit der abbildenden Optik und der ICCD-Kamera aufgenommen wurden. Weiterhin werden die erhaltenen Strukturen mit den Molekulardynamik-Simulationen verglichen.

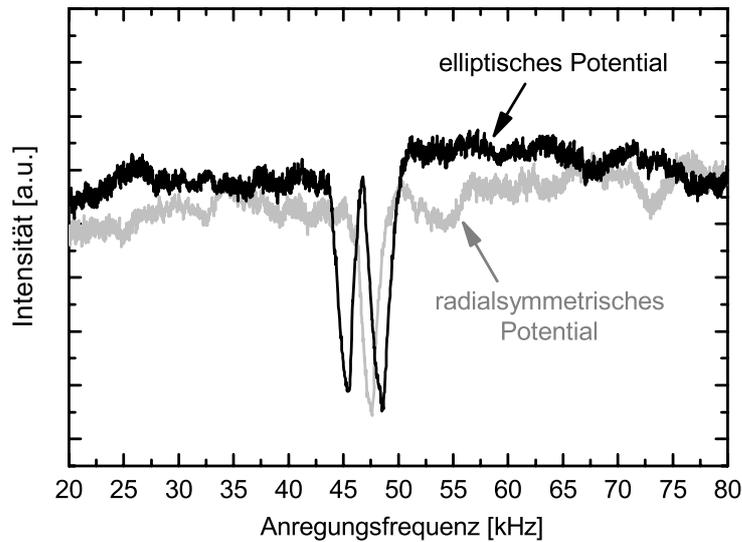


Abbildung 6.9.: *Symmetrisierung des Fallenpotentials in radialer Richtung. Durch Auswertung der Frequenzaufspaltung im Anregungsspektrum der Säkularbewegung kann das Pseudopotential gezielt von einer (in radialer Richtung) elliptischen Form in ein radialsymmetrisches Potential überführt werden.*

6.4.1. Produktion unterschiedlicher Cluster-Symmetrien

Nach der Reinigung des Fallenbereichs von leichteren Ionen, der Optimierung der Fallenparameter und nach dem Anlegen von Kompensationsspannungen ist es möglich, sehr große Barium-Coulomb-Kristalle zu präparieren. Ein Beispiel für einen solchen Barium-Coulomb-Kristall ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Durch weitere Variation der Fallenparameter sowie der Anzahl gespeicherter Bariumionen ist es gelungen, Coulomb-Cluster völlig unterschiedlicher Form und Größe zu produzieren. Beispiele solch unterschiedlicher Cluster sind in Abbildung 6.11 zusammengefasst. Molekuldynamik-Simulationen zeigen, dass in den gezeigten großen Coulomb-Kristallen, bestehend aus mehreren Schalen, mehrere hundert Bariumionen eingebaut sind. Bei reduzierter Anzahl an Bariumionen ordnen sich die Ionen eher in einer regelmäßigen Struktur an; einzelne Ionen werden sichtbar. Durch eine Absenkung des Potentialverlaufs in longitudinaler Richtung bzw. Vergrößerung des Pseudopotentials in radialer Richtung gelingt es, die Anordnung der Ionen in einer linearen Kette zu realisieren. Bei den dunklen “Fehlstellen” in der Abbildung der linearen Kette handelt es sich um andere nicht-lasergekühlte Barium-Isotope.

Alle in den Abbildungen 6.10 und 6.11 gezeigten Strukturen bieten ideale Voraussetzung für den Einbau von Molekülionen und einer sympathetischen Kühlung. Insbesondere die kleinen Coulomb-Kristalle und die lineare Kette, bei denen einzelne Ionen räumlich aufgelöst beobachtet werden können, bieten die Möglichkeit des Einbaus einzelner Molekülionen sowie deren gezielte Manipulation und Untersuchung.

Für weitergehende Untersuchungen ist es sinnvoll, lange Beobachtungszeiten zu Verfügung zu haben. Diesbezüglich ist es gelungen, alle Kristallformen über lange Zeiträume

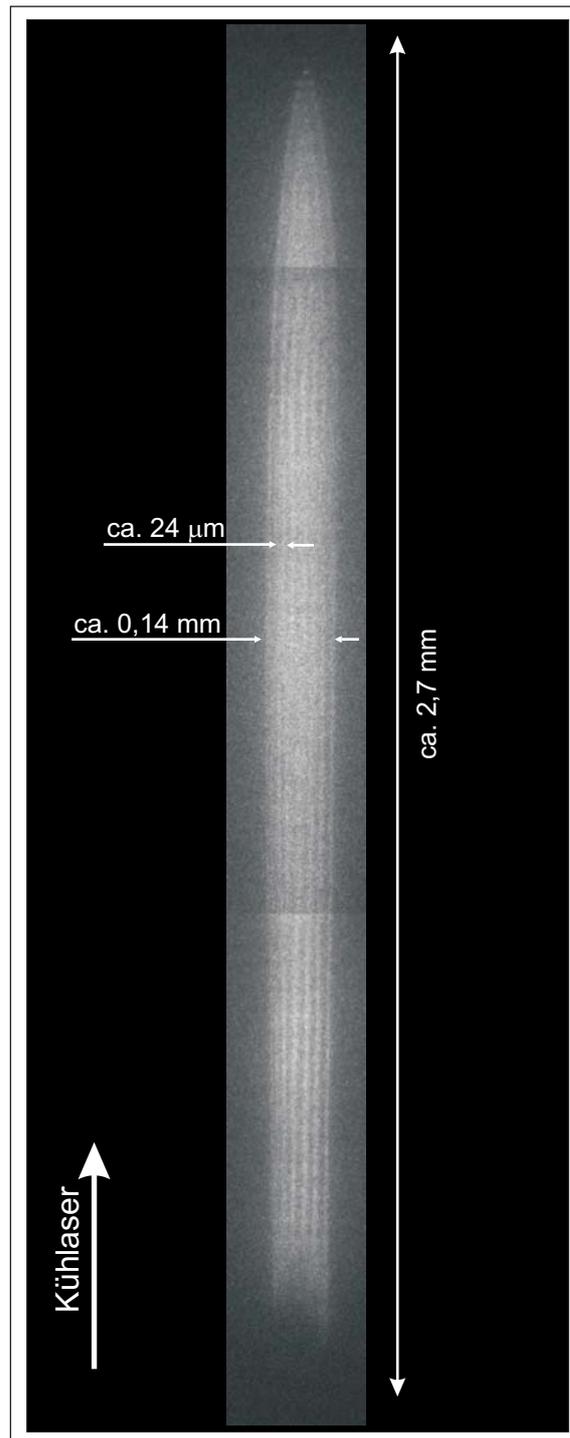


Abbildung 6.10.: Ba^+ -Coulomb-Kristall. Deutlich zu erkennen ist die Ausbildung mehrerer radialer Schalen. Die Aufnahme ist aufgrund der Größe des Coulomb-Kristalls aus mehreren Einzelbildern zusammengesetzt; für die Aufnahme der Einzelbilder ist der Kristall mit Hilfe asymmetrischer Endkappenspannungen entlang der Fallenachse verschoben worden. Molekulardynamik-Simulationen zeigen, dass für die gewählten Fallenparameter ($\omega_{sec,(x,y)} = 2\pi \cdot 100 \text{ kHz}$, $\omega_{sec,z} \approx 2\pi \cdot 11 \text{ kHz}$) Coulomb-Kristalle in der dargestellten Größe und Struktur mehr als 3.000 Ionen (ca. 2600 $^{138}Ba^+$ und ca. 600 andere Bariumisotope) bei einer Temperatur von ca. 30 mK enthalten [129].

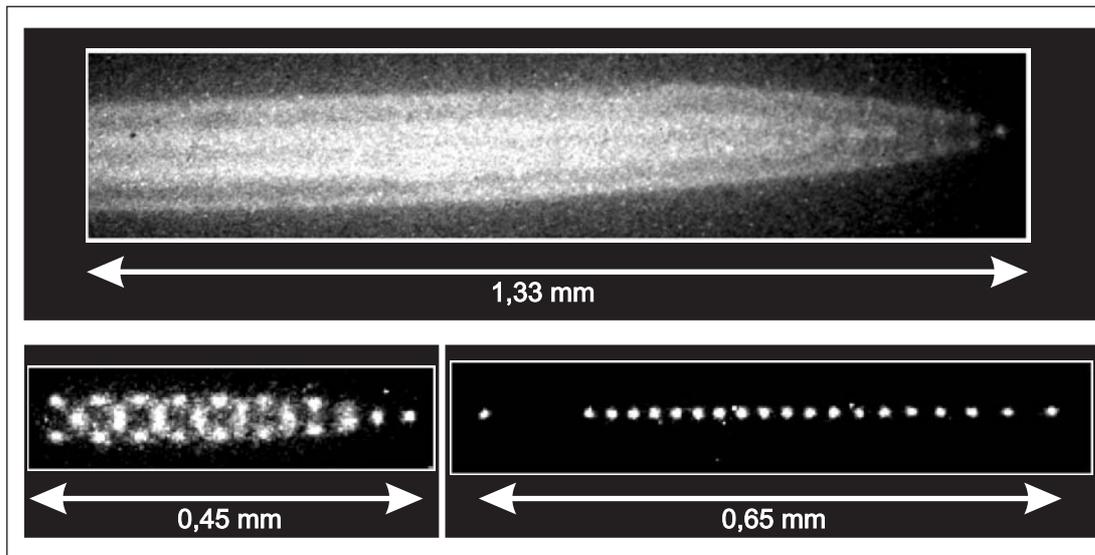


Abbildung 6.11.: Durch Variation der Fallenparameter und der Menge eingeschlossener Bariumionen sind Ba^+ -Coulomb-Kristalle völlig unterschiedlicher Form und Größe produziert worden.

stabil in der Falle zu halten und mit Hilfe der ICCD-Kamera zu beobachten (Belichtungszeit der ICCD-Kamera 500 ms). Die Stabilität eines solchen Kristalls über einen Zeitraum von 20 min ist in Abbildung 6.12 in einer zeitlichen Abfolge dargestellt.

Es wird deutlich, dass innerhalb dieser Zeitspanne keine Veränderung des Kristalls eintritt. Die langzeitstabilen Barium-Coulomb-Kristalle bieten damit ideale Voraussetzungen für die Präparation und Untersuchung von sympathetisch gekühlten Teilchen über lange Zeiträume hinweg.

6.4.2. Vergleich mit Simulationen: Temperaturbestimmung

Ein weiterer wesentlicher Aspekt bei der Produktion der Coulomb-Kristalle ist die Kenntnis der Iontemperatur als Maß für die kinetische Energie der Ionen.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Temperatur liegt in der Auswertung der restlichen Doppler-Linienbreite des Kühlübergangs. Die zu erwartende Linienverbreiterung bei Temperaturen im mK-Bereich ist allerdings gegenüber der natürlichen Linienbreite des Barium-Kühlübergangs relativ gering. Da weiterhin die Linienform des Kühlübergangs, wie in Kapitel 6.2 gesehen, wesentlich durch das Auftreten der Dunkelresonanz sowie der Sättigungsverbreiterung bestimmt ist, soll im Rahmen dieser Arbeit eine weitere Methode der Temperaturmessung eingesetzt werden. Für die hier verwendete Methode wird ausgenutzt, dass die Resultate der durchgeführten numerischen Simulationen sehr gut mit der experimentell beobachteten Anordnung der Ionen im Pseudopotential übereinstimmt. Da die berechnete Anordnung der Ionen im Pseudopotential stark von der angenommenen Temperatur abhängt, können die Simulationen zur Temperaturbestimmung herangezogen werden. Wie in Abbildung 6.13 zu erkennen, kann die beobachtete Größe und Struktur des Coulomb-Kristalls durch 360 $^{138}Ba^+$ -Ionen und 180 Bariumionen der anderen Isotope erklärt werden, deren kinetische Energie einer Temperatur von < 10 mK entspricht. Wie

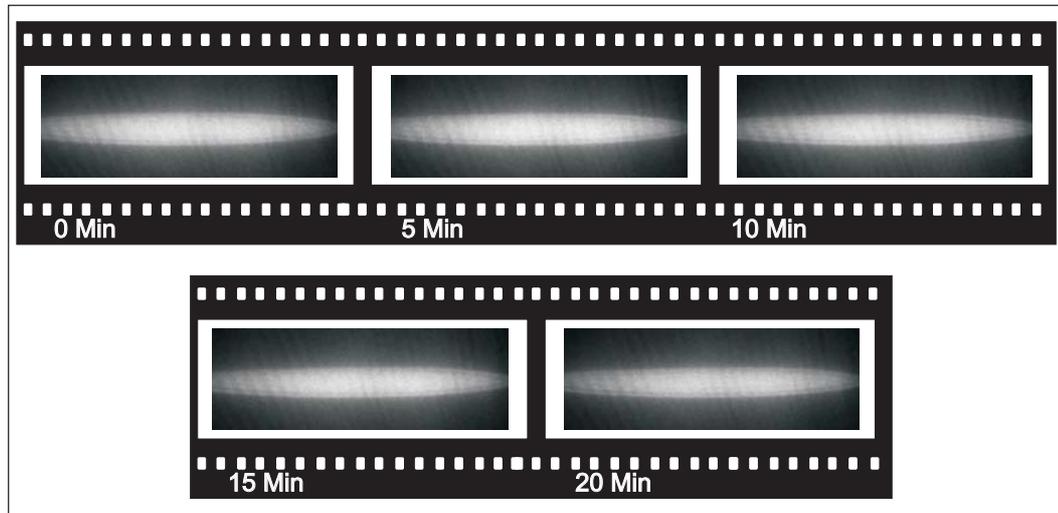


Abbildung 6.12.: Die Langzeitstabilität eines Ba^+ -Coulomb-Kristalls.

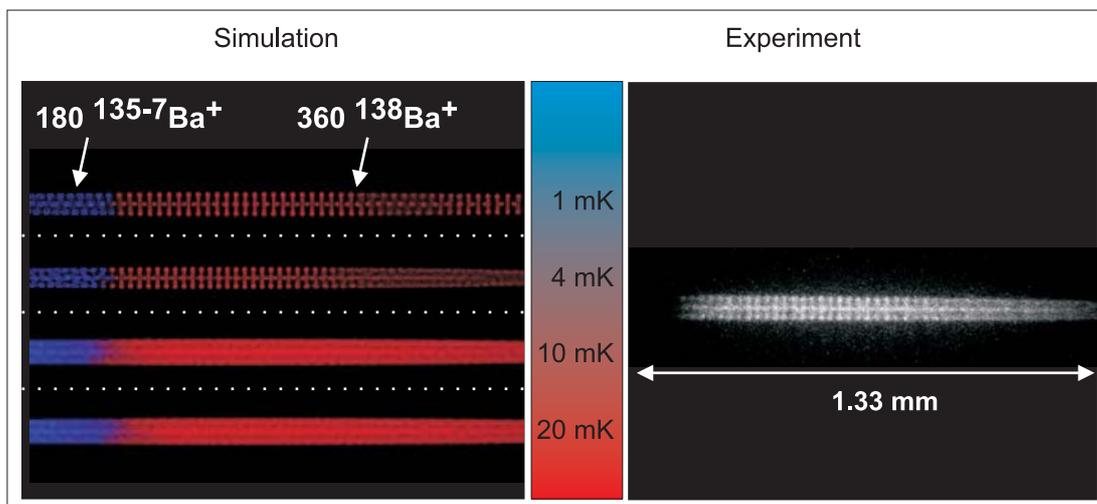


Abbildung 6.13.: Temperaturbestimmung der Bariumionen in einem Coulomb-Kristall. Die Temperatur als Maß für die restliche kinetische Energie der Ionen im Coulomb-Kristall kann durch Vergleich der experimentell beobachteten Kristallstruktur mit den Strukturen aus den Molekulardynamik-Simulationen abgeschätzt werden. Die vom Isotopenverhältnis abweichende Anzahl der Ionen (in der Simulation) ist für eine optimale Anpassung an das ICCD-Bild gewählt worden. Die Temperatur ist über die kinetische Energie der Ionen über den Zusammenhang $\langle E_{kin} \rangle_{Pseudopot.} = \frac{3}{2} k_B T$ bestimmt.

die Simulationen zeigen, führt die Annahme einer höheren Temperatur zu unschärferen Strukturen der Coulomb-Kristalle. Insbesondere sind die Ionen innerhalb einer Schale nicht mehr lokalisiert, einzelne Ionen innerhalb einer Schale sind bei diesen Temperaturen nicht sichtbar. Erst bei Temperaturen unterhalb der genannten 10 mK tritt die im Experiment beobachtete Lokalisierung der Ionen auf. Die Temperatur von 10 mK kann daher als obere Grenze für die kinetische Energie der Ionen innerhalb des gezeigten Coulomb-Kristalls angesehen werden.

6.4.3. Die lineare Ionenkette

Eine herausragende Stellung unter den beschriebenen Ionenclustern nimmt die lineare Ionenkette ein. Sie ist insbesondere von Interesse, da einzelne Ionen-„Plätze“ voneinander unterscheidbar sind und damit gezielt ersetzt werden können. Diese Symmetrie bietet daher am ehesten die Möglichkeit, gezielt an einem einzelnen sympathetisch gekühlten (Molekül-)Ion Untersuchungen durchzuführen, während es räumlich lokalisiert vorliegt.

Durch Reduktion der Anzahl der gefangenen Bariumionen und Wahl entsprechender Fallenparameter gelingt es, die Ionen in einer linearen Ionenkette zu präparieren, wie in Abbildung 6.14 gezeigt. In Teilbild a) ist das ICCD-Bild einer linearen Kette abgebildet, die 27 $^{138}\text{Ba}^+$ beinhaltet. Für die Erklärung der Struktur sind in den Teilbildern b)-f) außerdem Simulationen dargestellt, die unter *SimIon6* durchgeführt worden sind. Die dargestellten Ergebnisse bestätigen, dass die Positionen der Ionen mit den Rechnungen sehr gut vorhergesagt werden können, wenn insgesamt 32 Bariumionen in der linearen Kette angenommen werden. Neben den 27 $^{138}\text{Ba}^+$ -Ionen sind daher noch 5 weitere Ionen anderer Barium-Isotope in die Kette eingebaut. Auch in diesem Fall sorgt der Lichtdruck auf die $^{138}\text{Ba}^+$ zu einer Anordnung auf der rechten Seite der linearen Kette. In Abbildung 6.14 (Teilbild g) ist weiterhin die Abhängigkeit des exakten (externen) Fallenpotentials entlang der Fallennachse zusammen mit der harmonischen Näherung dargestellt ($\kappa = 0,001441/\text{mm}^2$). Bei einem Vergleich der beiden Potentialverläufe zeigt sich kein Unterschied, so dass die harmonische Näherung über die gesamte Länge der Ionenkette Gültigkeit besitzt.

Wie bereits in Kapitel 6.13 können die durchgeführten Simulationen auch für eine Temperaturbestimmung herangezogen werden. Anhand der simulierten Strukturen wird offensichtlich, dass erst ab einer Temperatur unterhalb von etwa 300 mK die Ionen nicht bzw. sehr selten ihre Positionen innerhalb der linearen Kette wechseln. Einzelne voneinander abgegrenzte Ionen erscheinen allerdings erst ab einer Temperatur von ca. 100 mK. Da dies jedoch experimentell beobachtet wird, kann diese Temperatur als obere Grenze für die kinetische Energie der Ionen angesehen werden.

6.4.4. Produktion isotoopenreiner Coulomb-Kristalle

Für einige Anwendungen kann es nützlich sein, isotoopenreine Barium-Coulomb-Kristalle zur Verfügung zu haben. Dies ist vor allem bei Untersuchung einzelner Molekülionen, die räumlich in einem Coulomb-Cluster fixiert sind, von Interesse. Weiterhin sind in isotoopenreinen Coulomb-Clustern eine effizientere (sympathetische) Kühlung und damit auch niedrigere Temperaturen zu erwarten.

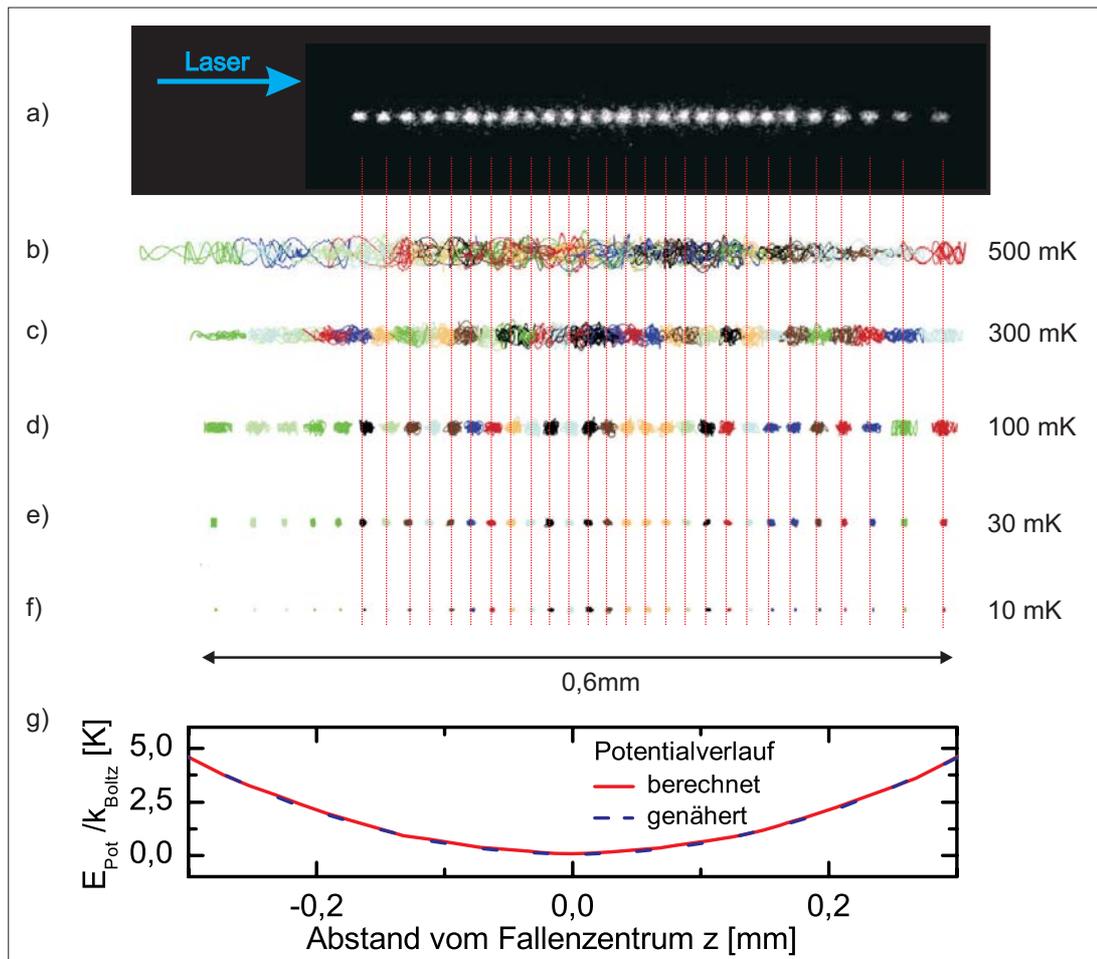


Abbildung 6.14.: a) ICCD-Bild einer lineare Ionenkette bestehend aus 27 $^{138}\text{Ba}^+$ -Ionen. b)-f) SimIon6-Simulationen. Gezeigt ist die resultierende Struktur für unterschiedliche Temperaturen. Die Fallenparameter lauten $U_{RF} = 380 \text{ V}$, $U_{DC} = 4 \text{ V}$, $\Omega_{RF} = 2\pi \cdot 2,5 \text{ MHz}$. Für eine bessere Unterscheidung der Ionen sind für diese unterschiedliche Farben gewählt.

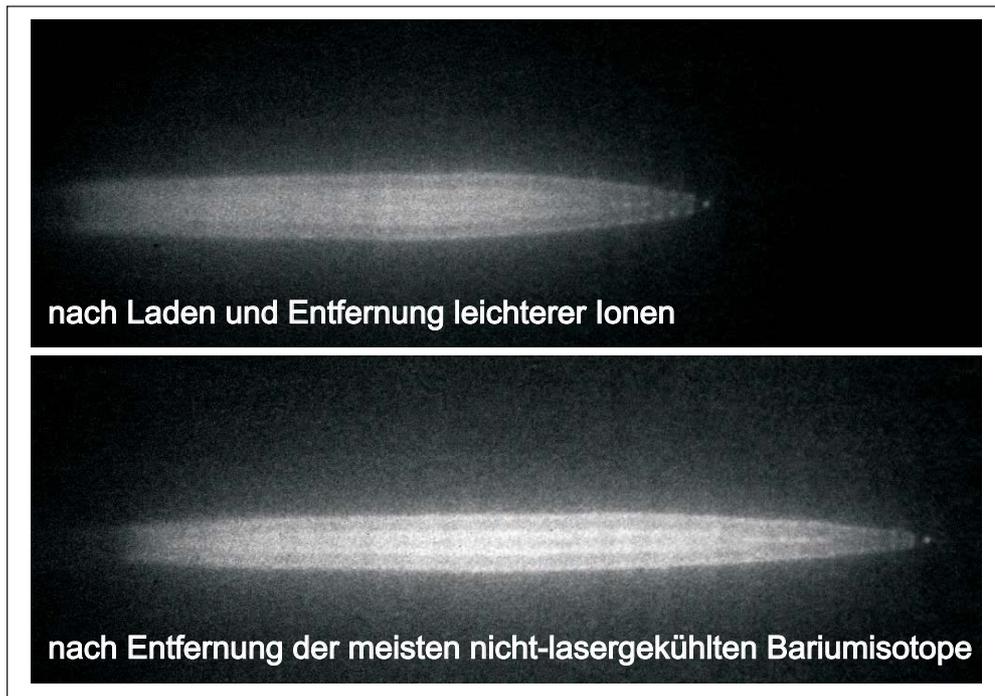


Abbildung 6.15.: Produktion isotopenreiner Coulomb-Kristalle. Dargestellt ist ein Coulomb-Kristall vor (oben) und nach (unten) der “Reinigung” mittels selektiver Anregung der Säkularbewegungen.

Für die selektive Entfernung der nicht-lasergekühlten Bariumisotope ist wiederum die Methode der gezielten Säkularanregung dieser Isotope eingesetzt worden. Im Gegensatz zu der in Kapitel 6.1 beschriebenen Reinigung von leichteren Ionen wird das Vorgehen bei der Isotopenreinigung durch die Ähnlichkeit der atomaren Massen komplizierter. Mit Hilfe der im Folgenden beschriebenen Vorgehensweise ist es dennoch gelungen, eine effiziente Extraktion der unerwünschten Isotope aus der Falle zu erreichen.

Da die nicht-lasergekühlten Bariumisotope allesamt leichter sind als $^{138}\text{Ba}^+$, sind die Säkularfrequenzen dieser Isotope entsprechend bei leicht höheren Frequenzen zu erwarten. Die Anregungsfrequenz wird daher mit kleiner Amplitude zunächst so eingestellt, dass sie etwa 1%-2% oberhalb der $^{138}\text{Ba}^+$ -Säkularfrequenz liegt. Bei dem durchgeführten Experiment lag die radiale Säkularfrequenz bei 115 kHz; als Startpunkt für die Anregung ist daher eine Frequenz von 117 kHz verwendet worden. Nun wird die Amplitude der Anregung so lange erhöht, bis eine deutliche Aufheizung der $^{138}\text{Ba}^+$ -Ionen stattfindet, was durch eine Zunahme der Größe der Ionenwolke offensichtlich wird. Anschließend wird die Anregungsfrequenz sukzessive erhöht, wobei mit wachsendem Frequenzabstand zur Anregungsfrequenz der $^{138}\text{Ba}^+$ -Ionen auch die Amplitude der Anregung vergrößert werden kann. Hilfreich ist an dieser Stelle die Beobachtung der Ionenwolke mit Hilfe der ICCD-Kamera. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Prozedur erreicht man schließlich eine nahezu vollständige Entfernung der nicht-lasergekühlten Bariumionen aus der Falle und die Kristallisation der $^{138}\text{Ba}^+$ -Ionen in einem (nahezu) isotopenreinen Coulomb-Kristall. Das Ergebnis der Isotopenreinigung ist in Abbildung 6.15 dargestellt.

7. Experimentelle Resultate zur sympathetischen Kühlung

Mehrere Experimente zur sympathetischen Kühlung atomarer und molekularer Ionen sind im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt worden. Hierbei stand der Einbau völlig unterschiedlicher Ionensorten im Vordergrund, um die breit gefächerten Einsatzmöglichkeiten der Methode sowie des aufgebauten Experimentes zu demonstrieren (siehe auch Anhang A, [131]). Bei der Präsentation der experimentellen Resultate zur sympathetischen Kühlung wird im Folgenden zwischen der sympathetischen Kühlung leichter Ionensorten (Kapitel 7.1), deren atomare bzw. molekulare Massen kleiner oder in der Nähe der atomaren Masse von 138 amu (Barium) liegen, und der Kühlung komplexerer Molekülionen mit $m_{symp.} > 200$ amu (Kapitel 7.2) unterschieden.

7.1. Sympathetische Kühlung leichter Ionensorten

Bislang ist es gelungen, die sympathetische Kühlung einer Vielzahl von atomaren und molekularen Ionen nachzuweisen. Für Ionen mit einer Massenzahl, die deutlich kleiner als 138 amu ist, kommt es wegen des steileren Pseudopotentials dieser Ionen zu einem Einbau innerhalb eines Barium-Coulomb-Kristalls; für Ionen, deren Masse vergleichbar mit der von Barium ist, sorgt der Lichtdruck auf die lasergekühlten Ionen für eine räumliche Trennung der Ionensorten in longitudinaler Richtung.

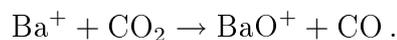
Sympathetische Kühlung anderer Bariumisotope

Eine erste Form der sympathetischen Kühlung stellt bereits der Einbau anderer Bariumisotope neben den $^{138}\text{Ba}^+$ -Ionen dar, was bereits in Kapitel 6 beobachtet werden konnte. Aufgrund der zum $^{138}\text{Ba}^+$ vergleichbaren Masse ordnen sich diese Ionensorten allerdings nicht im Zentrum des Coulomb-Clusters an, sondern sammeln sich auf der dem Laser zugewandten Seite, was sich auf den fehlenden Lichtdruck auf diese Ionen zurückführen lässt (siehe z.B. Abbildung 6.13 und 6.10).

Mit Hilfe der Molekuldynamik-Simulationen können die beobachteten Strukturen verifiziert werden und eine Temperatur von < 50 mK für diese Ionen abgeschätzt werden.

Sympathetische Kühlung von BaO^+

Eine genauere Betrachtung der auf den ersten Blick "reinen" Ionen-Kristalle aus Kapitel 6 zeigt, dass häufig eine Abflachung bzw. Asymmetrie der Kristalle in radialer Richtung zu beobachten ist. Wie in Abbildung 7.1 gezeigt, kann dies über sympathetisch gekühlte BaO^+ -Ionen erklärt werden, welche durch Reaktion von Bariumionen mit CO_2 -Molekülen aus dem Restgas gebildet werden:



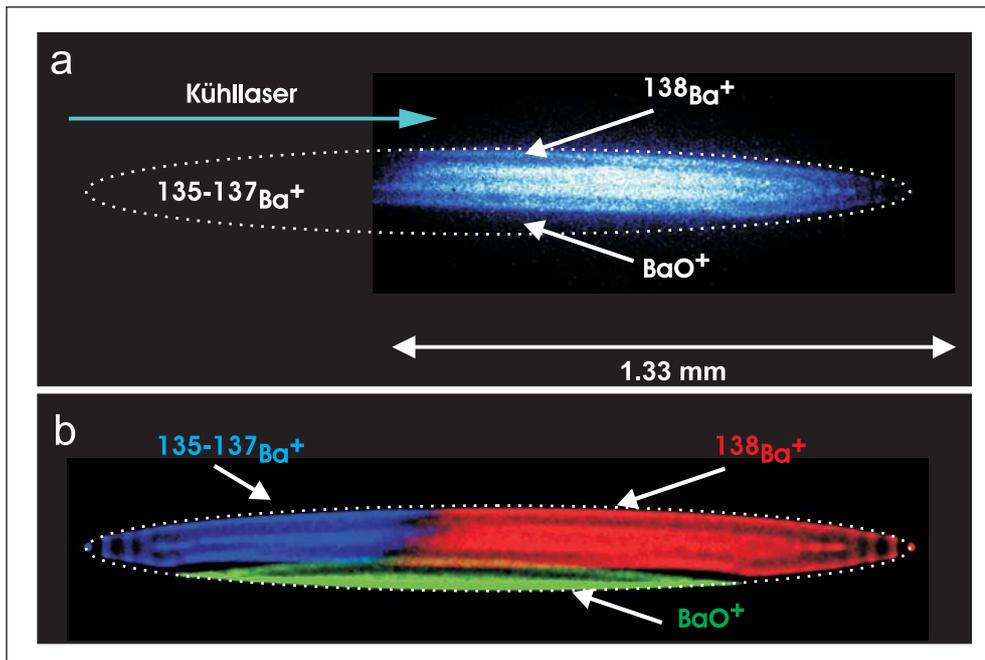


Abbildung 7.1.: Das Auftreten einer Asymmetrie in radialer Richtung kann über den Einbau sympathetisch gekühlter BaO^+ -Ionen erklärt werden, die während des Beladens der Falle gebildet werden. **a)** Experimentell erhaltenes ICCD-Bild. **b)** Simulationen im Pseudopotential für den Einbau von BaO^+ .

Die CO_2 -Moleküle stammen dabei aus den Filamenten des Verdampfer-Ofens bzw. der Elektronenkanone und werden während des Betriebs dieser Komponenten freigesetzt. Die Möglichkeit der direkten Reaktion von Bariumionen mit Sauerstoff ($\text{Ba}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{BaO}^+ + \text{O}$) kann ausgeschlossen werden, da diese Reaktion auch für optisch angeregtes Barium endotherm ist [132]. Des Weiteren konnte auch bei erhöhtem Sauerstoff-Partialdruck (ca. 10^{-8} mbar) keine Reaktion der Bariumionen festgestellt werden. Aufgrund des niedrigen O_2 -Partialdrucks während des Experimentierens kann dieser Reaktionsweg auch aus diesem Grunde ausgeschlossen werden. Eine gute Übereinstimmung der Simulationen (Abbildung 7.1, Teilbild b) mit der beobachteten Struktur (Abbildung 7.1, Teilbild a) wird mit 250 $^{138}\text{Ba}^+$ -Ionen, 125 Ionen anderer Bariumisotope und 100 $^{138}\text{BaO}^+$ -Ionen bei einer Temperatur von ca. 20 mK erreicht. Die Anordnung der Molekülionen auf der Unterseite des Kristalls lässt sich durch die Annahme einer geringen Asymmetrie des Pseudopotentials erklären, was durch die beobachtete Asymmetrie am Übergang der $^{138}\text{Ba}^+$ -Ionen zu den anderen Bariumisotopen bestätigt wird.

Obwohl ein direkter Nachweis des BaO^+ über die Anregung der Säkularbewegung (aufgrund der mit Ba^+ vergleichbaren Säkularfrequenz) nicht möglich ist, kann dennoch davon ausgegangen werden, dass es sich wirklich um sympathetisch gekühlte BaO^+ -Ionen handelt. Wie aus dem Restgas-Spektrum (siehe Abbildung 4.5) hervorgeht, kommt aufgrund der Häufigkeit im Restgas auch die Bildung von BaH^+ in Frage. Die Reaktion mit molekularem Wasserstoff kann jedoch ausgeschlossen werden, da diese ebenfalls endotherm abläuft und experimentell selbst bei erhöhtem Wasserstoff-Partialdruck (nach Einlass von

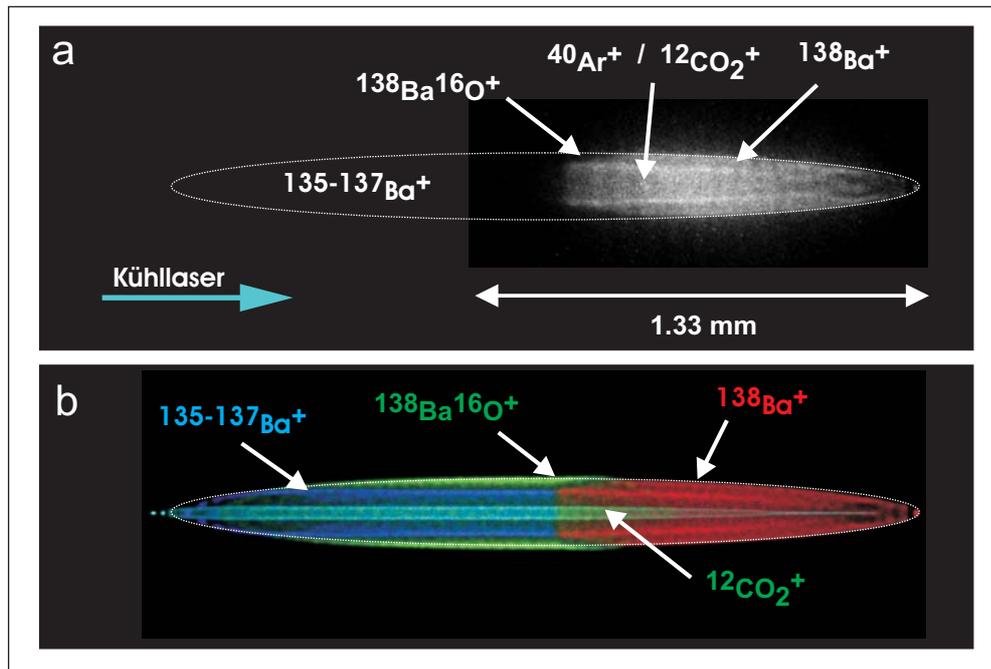


Abbildung 7.2.: Leichte Ionen eingebaut in einem Barium-Coulomb-Kristall. **a)** ICCD-Bild der erhaltenen Struktur. **b)** Molekulardynamik-Simulation. Neben ≈ 300 $^{138}\text{Ba}^+$ -Ionen und ≈ 150 Ionen anderen Bariumisotopen sind außerdem ≈ 240 $^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ - und ≈ 200 $^{40}\text{Ar}^+$ - bzw. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ -Ionen für die Simulation angenommen worden.

H_2 über ein Leckventil) keine Reaktion der Bariumionen beobachtet wird. Gegen die Bildung und den Einbau von BaH^+ spricht außerdem die experimentell beobachtete Struktur der Coulomb-Kristalle. Molekulardynamik-Simulationen zeigen, dass für BaH^+ -Ionen eine weitaus deutlichere Trennung der Ionensorten in longitudinaler Richtung zu erwarten ist: Die Anordnung der BaH^+ in den Barium-Coulomb-Kristallen entspricht der von nicht-lasergekühlten Bariumisotopen, da die Massen dieser Ionen sich kaum unterscheiden. Lediglich die Reaktion mit H_2O -Molekülen kann nicht vollständig ausgeschlossen werden; da der H_2O -Partialdruck nach dem Ausheizen der Vakuumkammer allerdings sehr klein ist, erscheint die Bildung der Molekülonen auf diesem Wege eher unwahrscheinlich.

Sympathetische Kühlung leichterer Ionen

Die sympathetische Kühlung leichter Ionen (< 100 amu) ist exemplarisch für Argon- und CO_2 -Ionen in Abbildung 7.2 dargestellt. Neben der experimentell beobachteten Struktur (Teilbild a) ist in Teilbild b außerdem die numerische Simulation für ein Gemisch aus Ba^+ -, $^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ -, $^{40}\text{Ar}^+$ - und $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ -Ionen abgebildet. Die Produktion der leichten Molekülonen im Fallenzentrum ist über die *in-situ*-Elektronenstoß-Ionisation von Atomen und Molekülen aus dem Restgas erfolgt. Hierfür ist über ein Leckventil Argon bis zu einem Druck von ca. $5 \cdot 10^{-9}$ mbar in die Vakuumkammer eingelassen worden. Für die Ionisation ist der Elektronenstrahl mit einer kinetischen Energie von 200 eV verwendet worden. Es stellt sich heraus, dass sich bei dieser Vorgehensweise neben Argonionen auch CO_2^+ -Ionen, produziert aus dem Restgas, in der Falle sammeln.

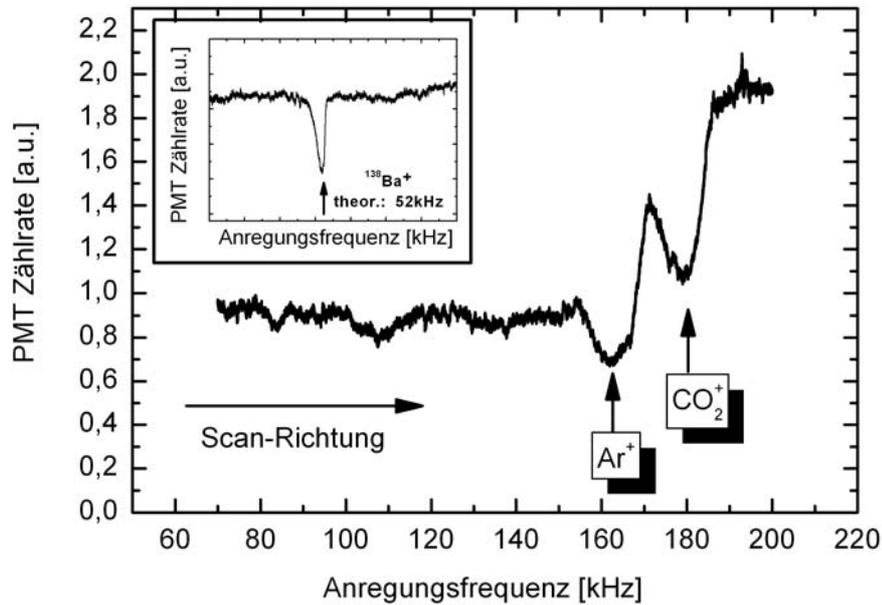


Abbildung 7.3.: Identifikation der im Barium-Coulomb-Kristall eingebauten Ionen. Das aufgenommene Säkularbewegungs-Anregungsspektrum zeigt, dass es sich bei den sympathetisch gekühlten Ionen um CO_2^+ - und Ar^+ -Ionen handelt.

Der massenselektive Nachweis der eingebauten (leichten) Ionen ist über die Anregung der Säkularbewegung möglich, da sich deren Masse deutlich von der des Bariums unterscheidet. Ein entsprechendes Anregungsspektrum der Säkularbewegung ist in Abbildung 7.3 für CO_2^+ und Ar^+ dargestellt. Durch Aufnahme eines Referenzspektrums der Anregung von Bariumionen (siehe Abbildung 7.3, Inset) wird die Zuordnung der im Spektrum auftauchenden Strukturen möglich. Die Einbrüche der Fluoreszenz bei den charakteristischen Frequenzen von CO_2^+ und Ar^+ belegt das Vorhandensein dieser Ionensorten. Der außerdem im Spektrum deutlich zu erkennende Anstieg der Fluoreszenz nach Überqueren der beiden Resonanzen lässt sich über eine selektive Entfernung dieser Ionensorten aus der Falle und den dadurch bedingten geringeren Heizraten erklären.

Vergleichbare Resultate hinsichtlich des Einbaus in Barium-Coulomb-Kristalle und dem massenselektiven Nachweis sind ebenfalls für Krypton- und O_2^+ -Ionen erzielt worden. Bei O_2^+ handelt es sich bislang um die leichteste Molekülionen-Sorte, die mit dem realisierten Versuchsaufbau sympathetisch gekühlt worden ist. Das Anregungsspektrum der Säkularbewegung der O_2^+ -Ionen ist in Abbildung 7.4 dargestellt. Es ist somit die sympathetische Kühlung auch von Ionen mit einem Massenverhältnis von $m_{\text{symp.}}/m_{\text{lasercooled}} < 0,23$ gelungen.

Durch Vergleich der experimentell bestimmten Coulomb-Kristall-Struktur mit Resultaten aus Molekuldynamik-Simulationen kann eine obere Grenze für die eingebauten Ionen von typischerweise ca. 50 mK angegeben werden. Für höhere Temperaturen der sympathetisch gekühlten Teilchen käme es zu deutlichen Veränderungen der Kristallstruktur (diffuse Struktur) bis hin zu einem Aufschmelzen des Coulomb-Kristalls.

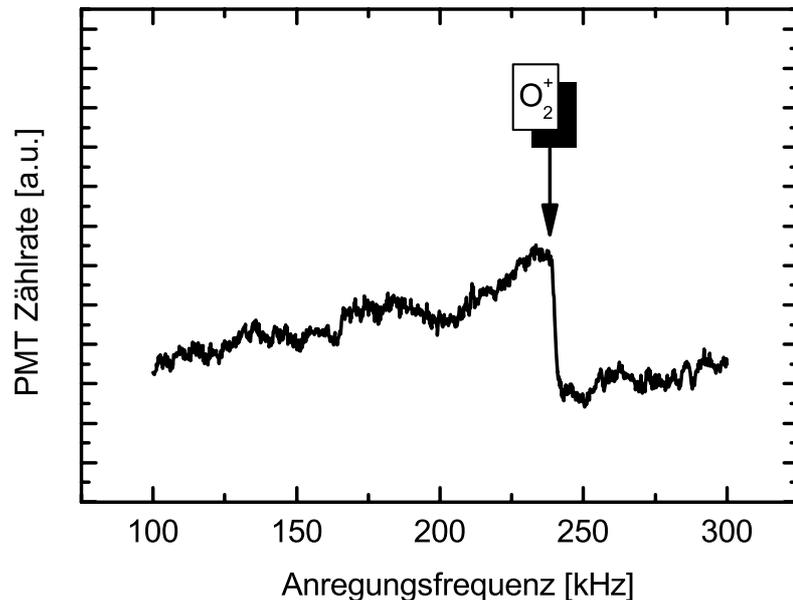


Abbildung 7.4.: Anregungsspektrum der Säkularbewegung von O_2^+ . Bei den Sauerstoffionen handelt es sich um die leichteste Ionensorte mit $m_{\text{symp.}}/m_{\text{lasercooled}} < 0,23$, die bislang mit dem beschriebenen Aufbau sympathetisch gekühlt worden ist.

Live-Beobachtung des Einbaus leichter Ionen in einen Barium-Coulomb-Kristall

Mit Hilfe der ICCD Kamera ist es gelungen, die *in-situ*-Ionisation und den Einbau der Moleküle in einen Barium-Coulomb-Kristall *live* zu beobachten. Hierfür ist nach dem Laden von Barium die Fluoreszenz des Barium Coulomb-Kristalls mit der ICCD-Kamera beobachtet worden, während mit der Elektronenkanone Moleküle im Fallenbereich ionisiert worden sind. Wie in Abbildung 7.5 dargestellt, bauen sich innerhalb weniger Sekunden Moleküle des Restgases im Coulomb-Kristall ein, was sich in den ICCD-Bildern als dunkler Kern bemerkbar macht. Nach ca. 7 Sekunden Ladens werden die Heizraten durch die erzeugten Ionen so groß, dass es zu einem ‐Aufschmelzen‐ des Coulomb-Kristalls kommt und lediglich eine Wolke beobachtet wird. Ein massenselektiver Nachweis zeigt, dass es sich bei den eingebauten Ionen vorwiegend um CO_2^+ handelt; das Auftreten von Ba^{2+} ist in den Spektren nicht beobachtet worden.

Die Beobachtung des Barium-Coulomb-Kristalls während des Ladens bietet eine einfache Möglichkeit, die Menge sympathetisch gekühlter Ionen zu kontrollieren. Diese Beobachtungsmöglichkeit eröffnet darüber hinaus die Perspektive, zukünftig auf langsamer Zeitskala ablaufende chemische Reaktionen oder Fragmentierungen der Moleküle in Echtzeit zu beobachten.

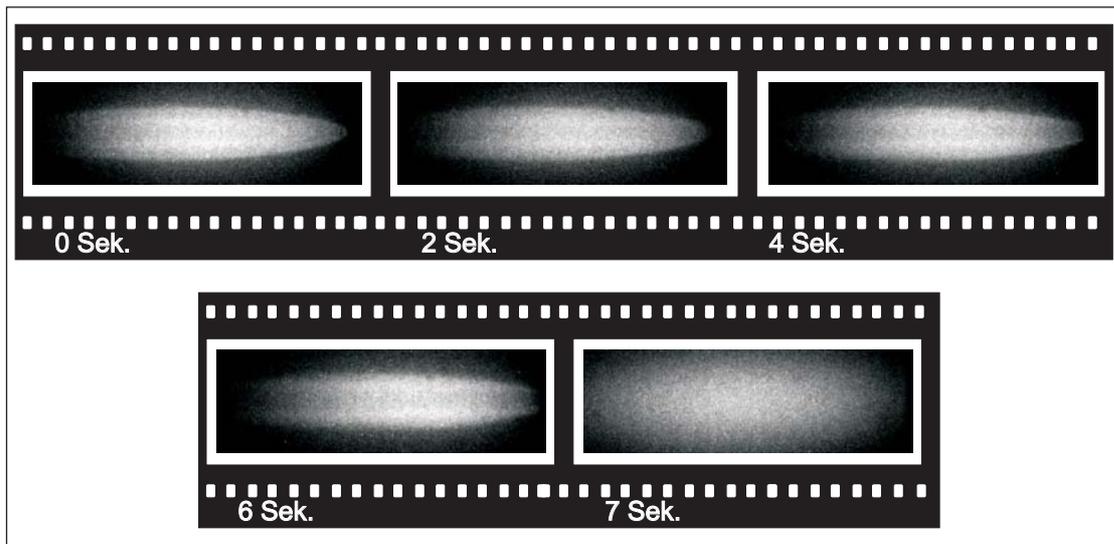


Abbildung 7.5.: Der Ladeprozess durch Elektronenstoß-Ionisation von Teilchen aus dem Restgas und deren Einbau in einen Barium-Coulomb-Kristall kann mit Hilfe der ICCD-Kamera online beobachtet werden. Die Menge sympathetisch geladener Teilchen kann somit kontrolliert werden.

7.2. Kühlung komplexer Molekülonen

Der Nachweis der sympathetischen Kühlung *komplexer* Molekülonen ist Gegenstand der laufenden Arbeiten. Im Rahmen dieser Arbeit konnte demonstriert werden, dass sich Bariumionen zusammen mit (komplexen) Molekülonen in der Paulfalle speichern lassen und sich erste Anzeichen einer sympathetischen Kühlung zeigen.

Gleichzeitige Speicherung molekularer Ionen und Bariumionen

Für das Beladen der Falle mit (komplexen) Molekülonen, die mit Hilfe der ESI-Quelle erzeugt werden, hat es sich als sinnvoll erwiesen, die zur Paulfalle transportierten Moleküle zunächst mittels Puffergaskühlung abzukühlen und auf diese Weise in der Falle einzufangen. Für die Puffergaskühlung hat sich der Einlass von Helium über ein Leckventil bis zu einem Partialdruck von 10^{-5} mbar 10^{-4} mbar als praktikabel erwiesen. Nach dem Beladen der Falle mit den Molekülonen wird das Puffergas abgepumpt und die Falle zusätzlich mit Bariumionen beladen. Der Erfolg dieser Ladeprozedur kann mit Hilfe von Extraktionsspektren oder anhand von Säkular-Anregungsspektren überprüft werden. In Abbildung 7.6 ist in einem Extraktionsspektrum der gleichzeitige Einschluss von Bariumionen zusammen mit Rhodamin6G-Ionen bestätigt. Während der Reduzierung der RF-Fallenspannung erfolgt (ab ca. 400 V) aufgrund der geringeren Pseudopotentialtiefe zunächst die Extraktion von Rhodamin-Ionen; anschließend werden bei kleineren RF-Spannungen (ca. 150 V) auch die Bariumionen extrahiert. In Abbildung 7.7 ist das Säkular-Anregungsspektrum für AlexaFluor350 gezeigt.

Das Beladen der Falle in der oben dargestellten Reihenfolge konnte bislang für Rhodamin6G-, Rhodamin101-, MRFA- und AlexaFluor-Ionen erfolgreich demonstriert werden.

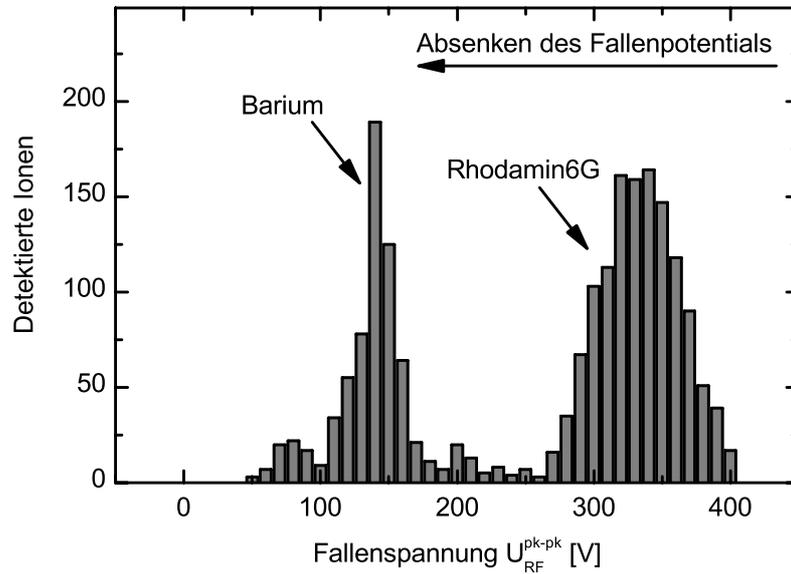


Abbildung 7.6.: Für den Nachweis der gleichzeitigen Speicherung molekularer Ionen können Extraktionsspektren durch schrittweises Absenken des Fallenpotentials herangezogen werden. Das dargestellte Spektrum bestätigt den erfolgreichen Einschluss von Bariumionen zusammen mit Rhodamin6G-Ionen.

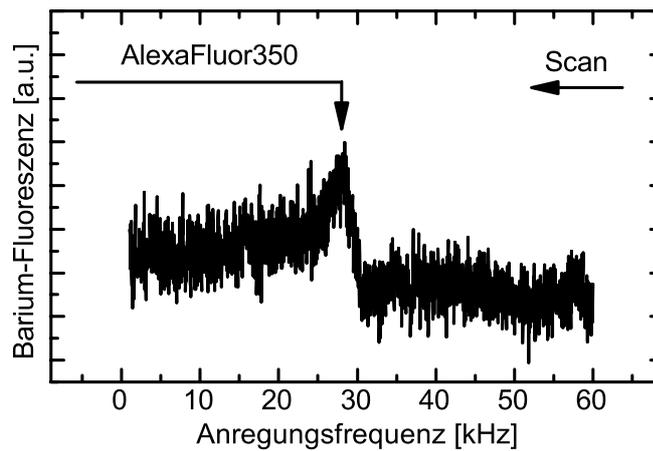


Abbildung 7.7.: Nachweis eingefangener AlexaFluor350-Ionen mittels Anregung der charakteristischen Säkularfrequenz. Der Nachweis der Säkularanregung ist über die Barium-Fluoreszenz erfolgt.

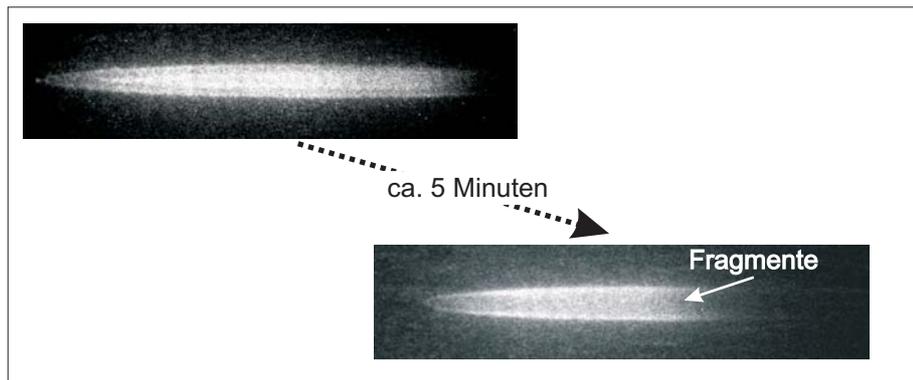


Abbildung 7.8.: Die laser-induzierte Fragmentierung von Molekülionen kann mit Hilfe von ICCD-Aufnahmen beobachtet werden. Exemplarisch ist hier die Fragmentierung von MRFA-Molekülen durch das grün-blaue Licht des Kühllasers dargestellt: Leichtere Ionen, die bei der Fragmentierung entstehen, ordnen sich innerhalb des Barium-Coulomb-Kristalls an.

Sympathetische Kühlung mehrfach-geladener Moleküle

Der Transfer mehrfach-geladener Molekülionen (Apomyoglobin) mit Hilfe des Oktopols bis zur Paulfalle konnte bereits demonstriert werden; der gleichzeitige Einschluss zusammen mit Bariumionen ist bislang allerdings nicht gelungen. Eine Modifizierung des Ladezyklus wird für diese Moleküle notwendig, um eine Fragmentierung durch das Puffergas zu verhindern.

Fragmentierung der Molekülionen

Eine Verkomplizierung hinsichtlich der sympathetischen Kühlung komplexer Moleküle zeigt sich in der Tendenz der Moleküle aufgrund der Anregung durch den grün-blauen Kühllaser zu fragmentieren. Beobachtet werden kann dies u.a. für MRFA-, Rhodamin6G- und Rhodamin101-Molekülionen. Die bei der Fragmentierung entstehenden leichteren Fragmente werden sympathetisch gekühlt und ordnen sich innerhalb des Barium-Coulomb-Kristalls an, falls die molekulare Masse dieser Fragmente < 138 amu ist. In Abbildung 7.8 ist dies exemplarisch für MRFA-Molekülionen dargestellt.

Die Fragmentierung wird weiterhin auch in den Extraktionsspektren offensichtlich. In Abbildung 7.9 sind Extraktionsspektren für Barium- und Rhodamin6G-Ionen mit und ohne vorheriger Bestrahlung durch das Kühllaser-Licht gegenübergestellt. Für das Spektrum, bei dem der Inhalt der Falle vor der Extraktion mit dem Kühllaser bestrahlt wurde, ist das Auftreten kleinerer Molekülfragmente deutlich zu erkennen.

Ein interessantes Molekül für zukünftige Untersuchungen scheint daher AlexaFluor350 zu sein, da für dieses Molekül bislang keine Fragmentierung beobachtet worden ist.

Nachweis der sympathetischen Kühlung

Der Nachweis der sympathetischen Kühlung für einfach geladene komplexe Moleküle (mit einer Masse von >138 amu) ist nicht ohne weiteres möglich, da es zu keinem Einbau innerhalb eines Coulomb-Kristalls kommt. Eine Abschätzung der Ionen-Temperatur mit Hilfe von Molekuldynamik-Simulationen der resultierenden Coulomb-Kristall-Struktur

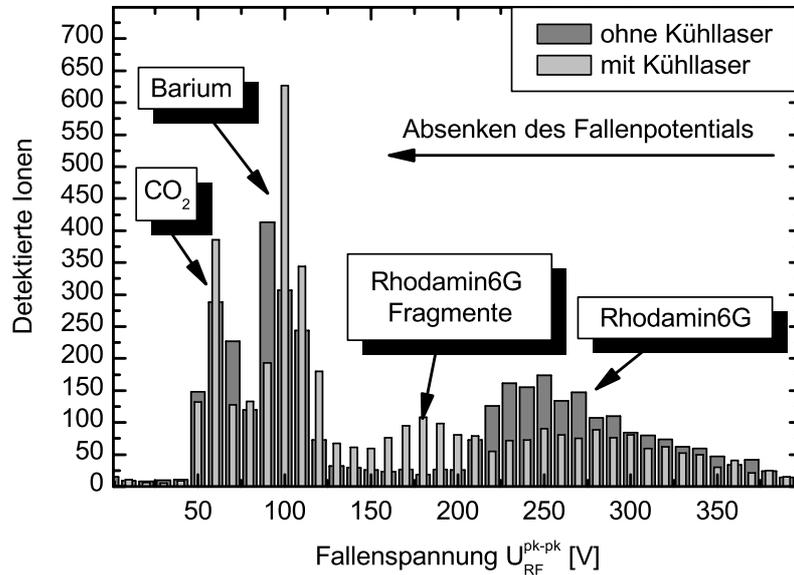


Abbildung 7.9.: Anhand von Extraktionsspektren wird die Fragmentierung von Rhodamin6G unter Bestrahlung mit dem Kühlaser deutlich. Zum Vergleich sind die Spektren ohne und mit eingeschalteten Kühlasern gegenübergestellt.

ist daher (zunächst) nicht möglich.

Ohne zu konkreten Werten für die Temperatur der Ionen zu gelangen, finden sich dennoch einige Anzeichen für die sympathetische Kühlung der komplexen Molekülonen. In Abbildung 7.10 ist die Struktur eines Barium-Coulomb-Kristalls vor und nach dem Laden von MRFA dargestellt. Nach dem Laden zeigt sich eine leichte Änderung der Kristallform, was auf eine sympathetische Kühlung von MRFA hindeuten könnte.

Ein weitaus deutlicherer Hinweis auf die sympathetische Kühlung ergibt sich anhand von Extraktionsspektren. In Abbildung 7.11 sind Extraktionsspektren für in der Falle eingeschlossene Barium- und AlexaFluor350-Ionen einmal mit und einmal ohne Laserkühlung dargestellt. Es wird zum einen eine deutliche Reduzierung der Breite der beobachteten Strukturen im Spektrum beobachtet, zum anderen kommt es zu einer Verschiebung des Einsatzes der Extraktion hin zu kleineren RF-Fallenspannungen. Beide Effekte lassen auf eine niedrigere Temperatur sowohl für die Barium- als auch für die AlexaFluor-Ionen schließen, sobald die Bariumionen lasergekühlt werden.

Abschätzung der Temperatur sympathetisch gekühlter Ionen im Wolken-Zustand

Eine grobe Abschätzung der Temperatur für die sympathetisch gekühlten Teilchen im *Wolkenzustand* kann über die beobachtete Ausdehnung der Ionen-Wolke im Fallenpotential erfolgen. Hierfür wird ausgenutzt, dass - mit den verwendeten Parametern für den Betrieb des Barium-Elektronenstrahl-Verdampfers - die Anzahl der geladenen Bariumio-

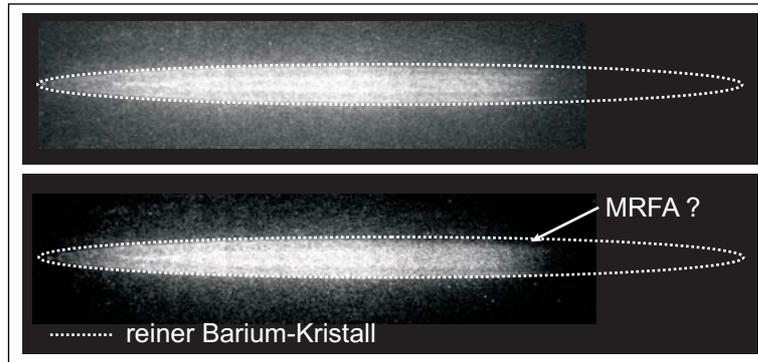


Abbildung 7.10.: Eine leichte Veränderung in der beobachteten Coulomb-Kristall-Struktur stellt ein erstes Anzeichen einer sympathetischen Kühlung der komplexen Moleküle dar. Für die Aufnahme ist zunächst der Barium-Coulomb-Kristall geladen worden; anschließend wird MRFA zur Falle transportiert.

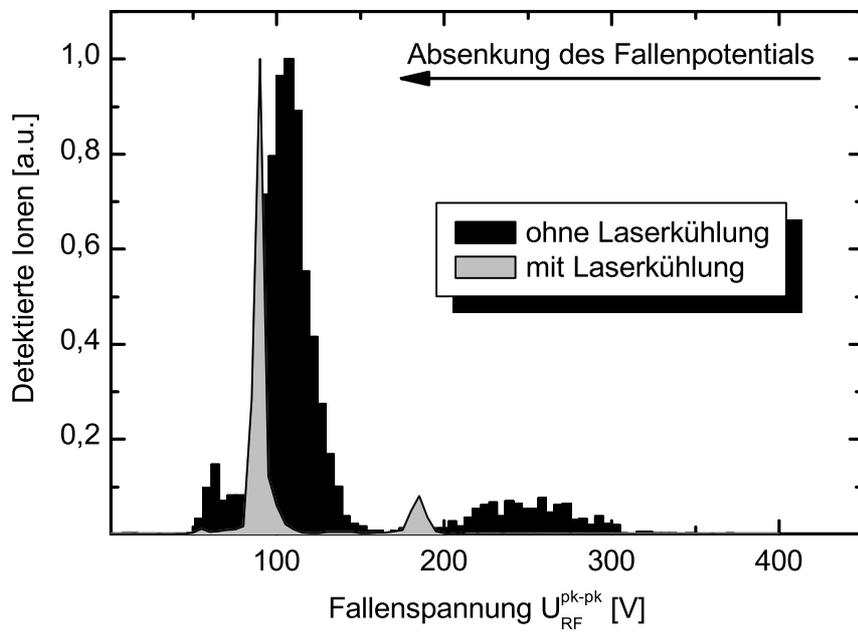


Abbildung 7.11.: Extraktionsspektren bei gleichzeitiger Speicherung von Barium und AlexaFluor350 mit und ohne Laserkühlung.

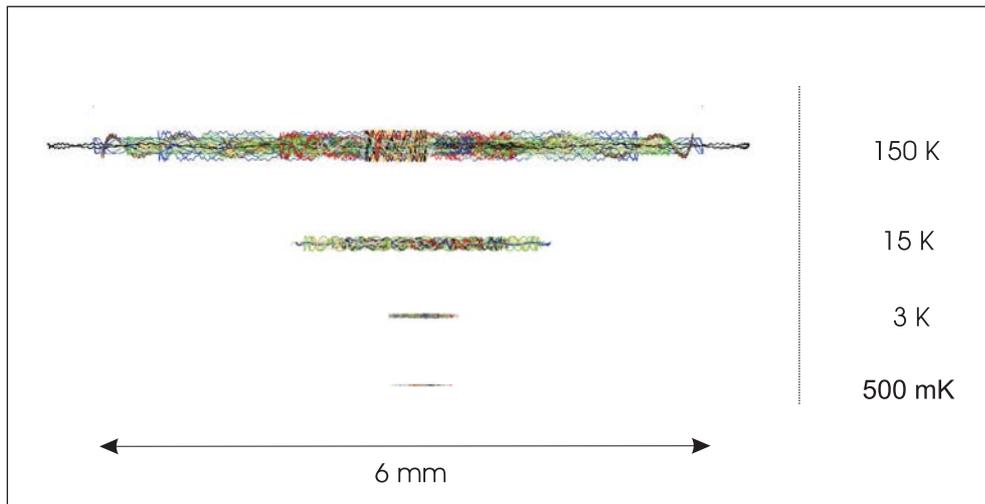


Abbildung 7.12.: Simulierte (temperaturabhängige) Ausdehnung einer Bariumionen-Wolke. Die Ionen-Wolke besteht aus 30 $^{138}\text{Ba}^+$ -Ionen. Die Simulationen sind mit Hilfe von SimIon6 durchgeführt worden.

nen mit $\gg 30$ angegeben werden kann. Ein Vergleich der typischerweise experimentell beobachteten longitudinalen Ausdehnung von ca. 1-2 mm mit der simulierten (temperaturabhängigen) Ausdehnung einer Wolke, bestehend aus 32 Ionen, liefert eine obere Grenze für die Temperatur der Ionen. Abbildung 7.12 zeigt die berechnete Ausdehnung der Ionen-Wolke, bestehend aus 32 Bariumionen in Abhängigkeit der Temperatur. Für die Simulationen ist SimIon6 verwendet worden, da für einen Vergleich mit der experimentell beobachteten longitudinalen Ausdehnung die Berücksichtigung des exakten Potentials (entlang der z-Richtung) vorteilhaft ist.

Die Simulationen zeigen, dass für typischerweise beobachtete longitudinale Ausdehnungen die obere Grenze für die Temperatur der Bariumionen mit 10 K bis 15 K angegeben werden kann. Da für die Ionen im Wolkenzustand von einer guten Durchmischung der Ionensorten ausgegangen werden kann, stellt dieser Temperaturbereich ebenfalls eine obere Grenze für die kinetische Energie der Molekülonen dar.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit ist ein Experiment zur sympathetischen Kühlung von Molekülen geplant und aufgebaut worden. Der gewählte Ansatz der sympathetischen Kühlung ermöglicht prinzipiell, die kinetische Energie von Molekülen völlig unterschiedlicher Komplexität und molekularer Masse in den Subkelvin-Bereich herunterzukühlen. Die (translatorisch) kalten Teilchen können anschließend nahezu in Ruhe, räumlich lokalisiert und isoliert von der Umgebung studiert werden.

8.1. Zusammenfassung des experimentellen Aufbaus

Wie in den Kapiteln 3 und 4 vorgestellt, werden für die Umsetzung des Projektes unterschiedliche physikalische Techniken und Geräte eingesetzt. Die wesentlichen Aspekte des experimentellen Aufbaus zur sympathetischen Kühlung durch $^{138}\text{Ba}^+$ -Ionen seien an dieser Stelle nochmals zusammengefasst.

Realisierung des Fallenaufbaus

Die Ionenfalle innerhalb einer UHV-Umgebung stellt das zentrale Element des Versuchsaufbaus dar. Es ist eine lineare Paulfalle aufgebaut worden, bei der die Fallenparameter so gewählt werden können, dass ein Einschluss von atomaren Bariumionen und schweren molekularen Ionen gleichzeitig bewerkstelligt werden kann. Neben der Möglichkeit, große Mengen an Ionen einzufangen und zu niedrigen Temperaturen abzukühlen, bietet die gewählte Fallengeometrie einen guten optischen Zugang für Laserstrahlen zur Kühlung und Spektroskopie sowie die Möglichkeit, einen Fluoreszenznachweis angeregter Ionen durchzuführen. Für die Detektion und Abbildung der Barium-Fluoreszenz ist zum einen ein Photomultiplier mit Einzelphotonenzählung und zum anderen eine ICCD-Kamera in den Aufbau integriert worden. Der gesamte Fallenaufbau sowie Teile der abbildenden Optik sind in einer Ultrahochvakuum-Umgebung ($\approx 5 \cdot 10^{-10}$ mbar) aufgebaut worden, so dass Stöße der gefangenen Ionen mit Teilchen aus dem Restgas keinen störenden Einfluss haben.

Eine weitere wichtige Rolle bei der Planung und der Umsetzung des Fallenaufbaus hat die Implementierung unterschiedlicher Nachweis- und Charakterisierungsmöglichkeiten der gefangenen Ionen gespielt. Hierzu zählen vor allem die Methoden zur gezielten Anregung der Säkularfrequenzen einer Ionensorte sowie der optische Nachweis dieser Anregung. Sowohl der Einschluss völlig unterschiedlicher Ionensorten als auch der Einsatz der unterschiedlichen Nachweistechiken konnte für eine Vielzahl an unterschiedlichen Ionensorten erfolgreich demonstriert werden.

Aufbau der Ionenquelle und die Kombination mit der linearen Paulfalle

Als Ionenquelle ist ein kommerzielles Massenspektrometer eingesetzt worden, das eine ESI-Quelle besitzt. Das Gerät ist so modifiziert worden, dass eine direkte Ankopplung an die lineare Paulfalle möglich ist. Für die technische Realisierung der Verbindung zwischen

Quelle und linearer Paulfalle ist ein RF-Oktopol-Ionenleiter für den Ionentransport aufgebaut sowie ein differentiell gepumptes Vakuumsystem implementiert worden. Mit diesem Ansatz können die guten UHV-Bedingungen in der Experimentierkammer sichergestellt werden. Der Transfer von Molekülonen zur Paulfalle mit Hilfe des RF-Oktopols ist eingehend untersucht worden; das Einfangen transferierter Ionen in die lineare Paulfalle durch Puffergaskühlung (bei einem Heliumpartialdruck zwischen 10^{-4} und 10^{-5} mbar) während des Ladevorgangs ist erfolgreich für unterschiedliche Ionensorten demonstriert worden.

Aufbau eines Lasersystems zur Laserkühlung von $^{138}\text{Ba}^+$

Für die Laserkühlung der $^{138}\text{Ba}^+$ -Ionen ist ein Lasersystem für die Wellenlängen 493 nm und 650 nm realisiert worden, mit dem eine stabile Kühlung dieser Ionen über lange Zeiträume (bislang mehrere Stunden) möglich ist. Sowohl die Intensität der benötigten Kühllaser als auch die Laserfrequenzen sind über diese Zeiträume stabil. Schwankungen der Laserintensitäten liegen für den 493 nm-Laser unterhalb von ca. $\pm 2,5\%$ und für den 650 nm-Laser unterhalb von ca. $\pm 0,5\%$. Für die Stabilisierung der Laserfrequenz ist dabei auf das Prinzip von Transfer-Resonatoren zurückgegriffen worden; die Frequenzen der verwendeten Laser sind damit (indirekt) auf die langzeitstabilen spektralen Eigenschaften von molekularem Jod bestimmt. Hierfür ist weiterhin ein Aufbau zur Modulations-Transfer-Spektroskopie an Jodmolekülen in einer Jodzelle realisiert worden. Insgesamt kann für den derzeitigen Aufbau eine Langzeitstabilität der Laserfrequenzen von < 100 kHz angegeben werden.

8.2. Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse

Die mit dem experimentellen Aufbau erzielten Ergebnisse erstrecken sich von der Präparation großer Barium-Coulomb-Kristalle bis hin zur sympathetischen Kühlung leichter und mittelschwerer Molekülonen.

Produktion von einfachen und komplexen Barium-Coulomb-Clustern

Der Einschluss und die Laserkühlung von Barium-Ionen in der verwendeten linearen Paulfalle konnte für verschiedene Fallenparameter und mit unterschiedlicher Ionenanzahl demonstriert werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Laserkühlung ausreichend stark ist, um die Bariumionen bis zu Temperaturen von $\ll 100$ mK abzukühlen. Eine regelmäßige Anordnung der Ionen im externen Fallenpotential, die Kristallisation in so genannten Coulomb-Kristallen, konnte beobachtet werden. Anhand eines Vergleichs der beobachteten Strukturen mit berechneten Strukturen findet man eine obere Grenze für die Temperatur der Ionen, die typischerweise bei ca. 20 mK liegt. Die Coulomb-Kristalle, die mehr als 3.000 Teilchen enthalten können, stellen daher ein ideales Kühlmedium für die sympathetische Kühlung anderer Teilchen dar. Durch gezielte "Reinigung" der Falle ist es außerdem gelungen, reine Barium-Coulomb-Kristalle zu präparieren; auch ist die Extraktion nicht-lasergekühlter Bariumisotope gelungen, so dass (nahezu) isotopenreine Barium-Coulomb-Kristalle entstehen.

Es ist weiterhin gelungen, Ionenketten zu präparieren, die ideale Kandidaten für eine Kühlung einzelner Molekülonen sind. Auch die Temperatur dieser Ionenketten kann mit < 100 mK angegeben werden.

Sympathetische Kühlung leichter Molekülionen und deren Nachweis

Die lasergekühlten Bariumionen sind zunächst für eine sympathetische Kühlung leichter Ionen eingesetzt worden. Hierfür sind Atome und Moleküle über ein Leckventil gezielt als Restgas eingelassen worden und mit der Elektronenkanone im Fallenbereich (*in-situ*) ionisiert worden. Eine sympathetische Kühlung von $^{40}\text{Ar}^+$, $^{16}\text{O}_2^+$ und $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ durch Einbau innerhalb von Barium-Coulomb-Kristallen ist demonstriert worden. Weiterhin konnte der Einbau von $^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$, das während des Ladens gebildet wird, nachgewiesen werden. Ein Vergleich der experimentell beobachteten Kristallstruktur mit numerischen Simulationen im Pseudopotential bestätigt eine Temperatur der sympathetisch gekühlten Ionen von <50 mK. Diese obere Temperaturgrenze steht auch im Einklang mit Simulationen zur sympathetischen Kühlung, die im Rahmen dieser Arbeit unter *SimIon6* durchgeführt worden sind.

Sympathetische Kühlung schwerer Molekülionen

Mit Hilfe von Simulationen unter *SimIon6* ist die Realisierbarkeit der sympathetischen Kühlung von Molekülen mit einer molekularen Masse von 491 amu bestätigt worden. Zusammen mit den Ergebnissen zur Kühlung komplexer hochgeladener Moleküle [74] liefert das realisierte Experiment die Perspektive, Moleküle aus dem Massenbereich $\approx 30 \text{ amu} < m_{\text{Ion}} < 30.000 \text{ amu}$ zu kühlen.

Experimentell ist der gleichzeitige Einschluss schwerer (Molekül-)Ionen (≈ 500 amu) zusammen mit lasergekühlten Barium nachgewiesen worden. Die Molekülionen sind mittels der ESI-Quelle in die Gasphase transferiert worden. Im einzelnen sind dies MRFA, Rhodamin6G, Rhodamin101 und AlexaFluor. Bislang ist mit der verwendeten Lade-prozedur, die eine Vorkühlung der Molekülionen durch Puffergas ausnutzt, keine Kristallisation der Bariumionen beobachtet worden; dennoch zeigen sich in aufgenommenen Extraktions-spektren für AlexaFluor-Ionen erste Hinweise auf eine sympathetische Kühlung der Moleküle. Nach dem Laden von MRFA, das ohne vorherige Puffergaskühlung, sondern nur mit bereits in der Falle vorhandenen Bariumionen durchgeführt worden ist, konnte außerdem eine geringe Veränderung in der Coulomb-Kristallstruktur beobachtet werden. Dies stellt ein weiteres Anzeichen einer sympathetischen Kühlung dar, bedarf jedoch weiterer Untersuchungen.

Für die sympathetische Kühlung der Molekülionen im Wolkenzustand gelingt es, aus der Ausdehnung der Bariumwolke eine obere Temperaturgrenze anzugeben. Diese Grenze liegt derzeit zwischen 10 K und 15 K.

8.3. Gegenwärtige Untersuchungen und Ausblick

Die **gegenwärtigen Untersuchungen** konzentrieren sich hauptsächlich auf den Nachweis der sympathetischen Kühlung *komplexer* Molekülionen. Ziel ist es, Möglichkeiten der Temperaturbestimmung für die sympathetisch gekühlten Teilchen zu evaluieren. Die Angabe einer oberen Abschätzung der Temperatur für Ionen im Wolkenzustand (bestimmt aus der Ausdehnung der Ionenwolke) stellt hierfür einen ersten Ansatz dar. Gelingt es in Zukunft, die Anzahl der Bariumionen in der Wolke (z.B. durch eine an die sympathetische Kühlung anschließende Überführung in einen Coulomb-Kristall) genau zu bestimmen, so wird eine weitaus genauere Angabe der Temperaturgrenze möglich.

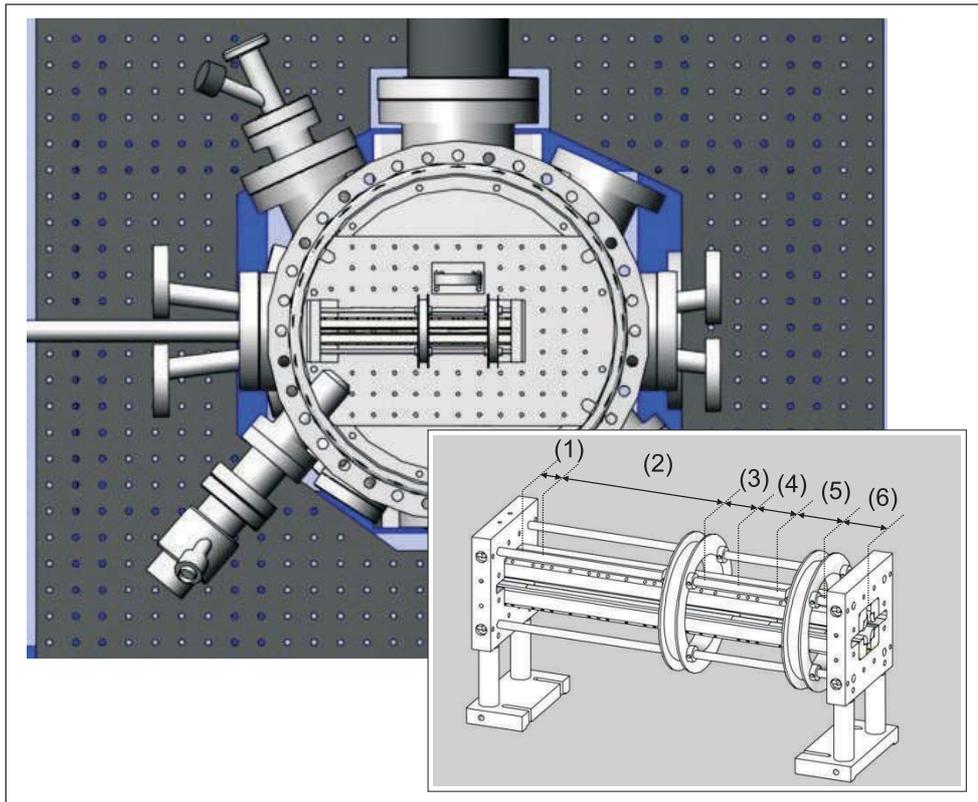


Abbildung 8.1.: Erweiterter Fallenaufbau. Die wesentliche Änderung besteht im Aufbau einer mehrfach segmentierten Falle. Bariumionen werden *in-situ* in einem Fallensegment (2) erzeugt, welches vom späteren zentralen Fallensegment (4) getrennt ist. Für den axialen Ioneneinschluss grenzen an das zentrale Fallensegment die Endkappensegmente (3) und (4). Zwei weitere Segmente - (1) und (6) - können optional zur Ankopplung des Oktopols bzw. zur (axialen) Ionenextraktion genutzt werden.

Derzeit werden weiterhin Versuche unternommen, die sympathetische Kühlung anderer Molekülionen-Spezies zu demonstrieren. Beispiele hierfür stellen Tryptophan⁺- und hochgeladene Apomyoglobin-Molekülionen dar. Letztere bieten aufgrund des steileren Pseudopotentials den Vorteil, dass die Durchmischung der Molekülionen-Wolken mit der Bariumionen-Wolke zu einer effizienteren Kühlung führt.

Hinsichtlich der zukünftigen Untersuchungen ist bereits eine Modifikation und Erweiterung des Fallen- sowie des Vakuumaufbaus geplant worden, wie in Abbildung 8.1 dargestellt. Die Komponenten hierfür befinden sich derzeit im Aufbau. Die wesentliche Änderung besteht in der Realisierung einer mehrfach segmentierten linearen Paulfalle. Wie aus der Darstellung der Falle hervorgeht, können die Bariumionen bei diesem Aufbau in einem getrennten Fallensegment *in-situ* ionisiert werden. Die Anordnung der Elektronenkanone und des Verdampferofens wird hierfür, wie in der Abbildung zu erkennen, abgewandelt. Durch diese Anordnung werden eventuelle Kontaktpotentiale auf den Elektroden des Zentralsegments und die damit verbundenen Verzerrungen des Pseudopotentials vermieden. Eine weitere Änderung des Fallen- und Vakuumaufbaus besteht in der Installa-

tion weiterer Fenster in den Flanschen *rechts* und *links*. Die Kühllaser werden nach dieser Modifikation unter einem Winkel von ca. 8° durch das Fallenzentrum laufen, wodurch eine effizientere Laserkühlung der radialen Bewegung der Bariumionen möglich wird. Die zusätzlichen Fenster können auch zur Einkopplung von Lasern für die Spektroskopie an den Molekülionen genutzt werden.

Mit Hilfe des modifizierten Aufbaus werden **zukünftige Untersuchungen** der sympathetisch gekühlten Ionen ermöglicht, wozu vor allem Methoden der optischen Spektroskopie zählen. Im Rahmen dieser Untersuchungen ist u.a. die Fragestellung nach der Temperatur der *inneren* Freiheitsgrade, also der Rotations- und Vibrationsenergie, von Interesse. Hierfür gilt es, geeignete Messmethoden zu entwickeln.

Da nicht davon ausgegangen werden kann, dass durch die sympathetische Kühlung die inneren Freiheitsgrade effizient gekühlt werden [133], ist für die **weitere Zukunft** die Entwicklung entsprechender Kühlmethoden notwendig. Hierzu zählt z.B. die (Vor-)Kühlung der Molekülionen mit kryogenem Puffergas. Die so präparierten Moleküle bilden ideale Objekte für Präzisionsuntersuchungen an einzelnen lokalisierten Ionen. In diesem Zusammenhang sollte bereits in **naher Zukunft** der Einbau einzelner komplexer Molekülionen in kleine Coulomb-Kristalle bzw. lineare Ionenketten möglich sein. Insbesondere der Nachweis dieser eingebetteten Ionen, z.B. über die Anregung der Säkularbewegungen, ist dabei von Interesse.

Eine weitergehende Herausforderung stellt sicherlich die optische Anregung und der gezielte optische Nachweis einzelner - zunächst nur translatorisch kalter - Molekülionen dar. Dafür ist die Kombination aus einer gepulsten Anregung und einem zeitlich korrelierten Nachweis mit Hilfe der ICCD-Kamera vorgesehen, da dies die aussichtsreichste Möglichkeit eines empfindlichen Nachweises einzelner Photonen darstellt.

Tabellenverzeichnis

2.1. Relative Häufigkeit der Barium-Isotope im natürlichen Isotopengemisch . .	39
2.2. Kernspin der verschiedenen Barium-Isotope	39
2.3. Eigenschaften der Dipolübergänge von $^{138}\text{Ba}^+$	41
3.1. Geometrische Daten des SFG-Resonators.	66
3.2. Charakteristische Eigenschaften der SHG im Doppeldurchgang	78
3.3. Eigenschaften der Modulations-Transfer-Spektroskopie an molekularem Jod	80
3.4. Aus den Fehlersignalen bestimmte Frequenzfluktuationen	84
4.1. Verschiebung der Barium-Energieniveaus aufgrund der Zeeman-Aufspaltung	100
4.2. Parameter des realisierten Fallenaufbaus	100
4.3. Parameter des verwendeten Oktopols	119
4.4. Charakteristische Werte des differentiellen Vakuumsystems	125

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Schematische Projektübersicht	6
2.1.	Prinzipieller Aufbau eines Quadrupol-Massenfilters	12
2.2.	2-dimensionales Quadrupol-Sattelpotential	13
2.3.	Stabilitätsdiagramm der Mathieu'schen Trajektorien	15
2.4.	Bereiche stabiler und instabiler Trajektorien	16
2.5.	Erster Stabilitätsbereich des Quadrupol-Massenfilters	17
2.6.	Teilchenbewegung im RF-Wechselfeld	18
2.7.	Äquipotentialflächen und Elektrodenform beim Quadrupolfeld	21
2.8.	Pseudopotentiale verschiedener Multipole	26
2.9.	Schema der sympathetischen Kühlung	31
2.10.	Schematische Darstellung des Laserkühl-Zyklus	35
2.11.	Lichtkräfte im Zwei-Niveau-System	38
2.12.	Termschema von $^{138}\text{Ba}^+$	40
2.13.	Termschema zur Laserkühlung im Drei-Niveau-System	41
2.14.	Dunkelresonanzen für ein Drei-Niveau Λ -System.	42
2.15.	Laserkühlkraft im Drei-Niveau-System bei kleinen Geschwindigkeiten.	43
2.16.	$^{138}\text{Ba}^+$ -Energieniveaus und Übergänge ohne angelegtes Magnetfeld.	44
2.17.	$^{138}\text{Ba}^+$ -Energieniveaus und Übergänge mit angelegtem Magnetfeld.	44
3.1.	Das verwendete Lasersystem im Überblick	49
3.2.	SFG in $\chi^{(2)}$ -Medien: Kristallgeometrie	50
3.3.	Einfluss einer Phasenfehlanpassung	55
3.4.	Schema eines PPKTP-Kristalls	58
3.5.	Frequenzkonversion in periodisch-gepoltem Material	59
3.6.	Pound-Drever-Hall-Stabilisierung.	64
3.7.	Aufbau der einfach-resonanten SFG	65
3.8.	Geometrie des SFG-Resonators	67
3.9.	Strahlradian des resonanten 920 nm-Lichts im Kristall	68
3.10.	Abhängigkeit der 493 nm-Leistung von der Transmission des Einkoppelspiegels	70
3.11.	Schema der Regelelektronik	71
3.12.	Frequenzgang für die Regelstrecke der SFG-Kavität	72
3.13.	Experimenteller Aufbau des 650 nm-Lasers	73
3.14.	Aufbau zur Modulations-Transfer-Spektroskopie an Jod	77
3.15.	Aufbau akusto-optischer Frequenzschieber und Transfer-Resonator	81
3.16.	Frequenzgang der Diodenlaser-Stabilisierung	82
3.17.	Langzeit-Frequenzstabilität der Kühllaser	83
3.18.	Charakterisierung der Laser mittels Resonator-Ringing-Signal	84

3.19. Frequenzfluktuationen der Kühllaser (Spektren)	85
3.20. Frequenzfluktuationen der Transferresonatoren	86
3.21. Intensität der Kühllaser (Langzeitstabilität)	86
3.22. Intensitätsspektren der Kühllaser	87
4.1. Experimenteller Aufbau des Experiments	89
4.2. Abbildung der Vakuumkammer	90
4.3. Entwurfzeichnungen der Vakuumkammer	91
4.4. Vakuumsystem der Experimentier-Vakuumkammer	93
4.5. Restgasanalyse der ausgeheizten Vakuumkammer	95
4.6. Anordnung des Fallenaufbaus in der Vakuumkammer	96
4.7. Aufbau der linearen Paulfalle	97
4.8. Elektrische Verschaltung der Paulfalle	98
4.9. Abbildungsmaßstab und Auflösungsvermögen der Optik	102
4.10. Veranschaulichung der Anforderungen an die Molekülionen-Quelle	104
4.11. Prinzip der Elektro-Spray-Ionisation	107
4.12. Schematischer Aufbau des Massenspektrometers mit ESI-Quelle	110
4.13. Wesentliche Komponenten des ESI-Massenspektrometers	111
4.14. Charakterisierung des Massenspektrometers: Versuchsaufbau	112
4.15. Typische Massenspektrometer-Einstellungen	113
4.16. Massenspektrum Rhodamin 101	114
4.17. Massenspektrum Myoglobin und MRFA	114
4.18. Ionen-Zählrate hinter dem Massenfilter	115
4.19. Kinetische Energie der Ionen hinter dem Massenspektrometer	116
4.20. Aufbau des Oktopols	118
4.21. Charakterisierung Oktopol: der transmittierte Massenbereich	120
4.22. Schema des ionen-optischen Aufbaus	121
4.23. Prinzip des Einfangens transferierter Ionen	122
4.24. Extraktions-Nachweis eingefangener Moleküle	123
4.25. Aufbau des differentiell gepumpten Vakuumsystems	124
5.1. Simulation der sympathetischen Kühlung leichter Ionen	131
5.2. Anordnung leichter Ionen im Ba ⁺ –Coulomb-Kristall	131
5.3. Simulation der sympathetischen Kühlung schwerer Ionen	132
5.4. Anordnung schwerer Ionen außerhalb eines Ba ⁺ –Coulomb-Kristalls	132
6.1. Reinigung der Falle von Verunreinigungen	134
6.2. Einfluss der Dunkelresonanz	135
6.3. Erklärung der Fluoreszenzreduktion bei Säkularanregung	137
6.4. Anregung der radialen Säkularbewegung der Bariumionen	138
6.5. Longitudinale Potentialnaherung	138
6.6. Anregung der longitudinalen Säkularbewegung	139
6.7. Großer Coulomb-Kristall mit sichtbaren einzelnen Ionen	140
6.8. Optimierung der Falle: Korrelationssignal	141
6.9. Symmetrisierung des Fallenpotentials	142
6.10. Ba ⁺ -Coulomb-Kristall mit mehreren Schalen	143

6.11. Ba ⁺ -Coulomb-Kristalle unterschiedlicher Form und Größe	144
6.12. Langzeitstabilität eines Ba ⁺ -Coulomb-Kristalls	145
6.13. Temperaturbestimmung eines Coulomb Kristalls	145
6.14. Lineare Ba ⁺ Ionenkette	147
6.15. Produktion isotoopenreiner Coulomb-Kristalle	148
7.1. Sympathetische Kühlung von BaO ⁺	150
7.2. Sympathetische Kühlung von CO ₂ ⁺ und Ar ⁺	151
7.3. Identifikation sympathetisch gekühlter Ionen: CO ₂ ⁺ und Ar ⁺	152
7.4. Anregungsspektrum der Säkularbewegung von O ₂ ⁺	153
7.5. Beobachtung des Ladeprozesses	154
7.6. Nachweis gleichzeitiger Speicherung molekularer Ionen und Barium: Ionen- extraktion	155
7.7. Identifikation sympathetisch gekühlter Ionen: CO ₂ ⁺ und Ar ⁺	155
7.8. Laser-induzierte Fragmentierung von MRFA	156
7.9. Nachweis von Fragmentierung in Extraktionsspektren	157
7.10. Anzeichen sympathetischer Kühlung komplexer Molekülionen 1	158
7.11. Anzeichen sympathetischer Kühlung komplexer Molekülionen 2	158
7.12. Simulierte (temperaturabhängige) Ausdehnung einer Bariumionen-Wolke .	159
8.1. Erweiterter Fallenaufbau	164

Literaturverzeichnis

- [1] J. Hudson, B. E. Sauer, M. R. Tarbutt, und E. A. Hinds, Physical Review Letters **89**, 023003 (2002).
- [2] U. Fröhlich, B. Roth, P. Antonini, C. Lämmerzahl, A. Wicht, und S. Schiller, Lect. Notes Phys. **648**, 297 (2004).
- [3] D. DeMille, Phys. Rev. Lett. **88**, 067901 (2002).
- [4] K. Mřlhavě und M. Drewsen, Physical Review A **62**, 0011401 (2000).
- [5] W. Neuhauser, M. Hohenstatt, und P. Toschek, Phys. Rev. Lett. **41**, 233 (1978).
- [6] M. Drewsen, C. Brodersen, L. Hornekaer, und J. Hangst, Phys. Rev. Lett. **81**, 2878 (1998).
- [7] H. G. Dehmelt, Nobel Lecture (1989).
- [8] W. Paul, Nobel lecture (1989).
- [9] N. F. Ramsey, Nobel Lecture (1989).
- [10] S. Chu, Nobel Lecture (1997).
- [11] S. Chu, Rev. Mod. Phys. **70**, 685 (1998).
- [12] C. Cohen-Tannoudji, Nobel Lecture (1997).
- [13] C. Cohen-Tannoudji, Rev. Mod. Phys. **70**, 707 (1998).
- [14] W. D. Phillips, Nobel Lecture (1997).
- [15] E. A. Cornell und C. E. Wieman, Nobel Lecture (1961).
- [16] W. Ketterle, Nobel Lecture (2001).
- [17] A. L. Migdall, J. V. Prodan, W. D. Phillips, T. H. Bergeman, und H. J. Metcalf, Physical Review Letters **54**, 2596 (1985).
- [18] T. Bergeman, G. Erez, und H. J. Metcalf, Physical Review A **35**, 1535 (1987).
- [19] H. J. Metcalf und P. van der Straten, *Laser Cooling and Trapping*, 2nd Auflage (Springer-Verlag, New York, Berlin , Heidelberg, 2002).
- [20] P. K. Ghosh, *Ion Traps* (Clarendon Press, Oxford, 1995).

- [21] P. H. Dawson, *Quadrupole mass spectrometry and its applications* (Elsevier scientific publishing company, Amsterdam, Oxford, New York, 1976).
- [22] W. T. Scott, *American Journal of Physics* **27**, 418 (1959).
- [23] E. Fischer, *Zeitschrift für Physik* **156**, 1 (1959).
- [24] W. Paul, H. Reinhard, und U. von Zahn, *Zeitschrift für Physik* **152**, 143 (1958).
- [25] W. Paul, O. Osberghaus, und E. Fischer, *Ein Ionenkäfig*, Vol. 415 von *Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen* (Westdt. Verlag, Wiesbaden, 1958).
- [26] R. E. March und R. J. Hughes, *Quadrupole storage mass spectrometry*, Vol. 102 von *Chemical Analysis* (John Wiley and sons, New York, 1989).
- [27] X. Zhu und D. Qi, *Journal of Modern Optics* **39**, 291 (1992).
- [28] T. Cairns, R. E. March, J. F. Todd, und (editors), *Fundamentals of ion trap mass spectrometry*, Vol. 1 von *Practical aspects of ion trap mass spectrometry* (CRC press, Boca Raton, New York, London, Tokyo, 1995).
- [29] C. Schwebel, P. A. Moller, und P.-T. Manh, *Rev. Phys. Appl.* **10**, 227 (1975).
- [30] D. Gerlich, in *Inhomogeneous rf fields: a versatile tool for the study of processes with slow ions*, Vol. LXXXII von *Advances in Chemical Physics: State-selected and state-to-state ion-molecule reaction dynamics* (John Wiley and Sons, New York, 1992).
- [31] F. von Busch und W. Paul, *Z. Phys.* **164**, 581 (1961).
- [32] R. Alheit, K. Enders, und G. Werth, *Appl. Phys. B* **62**, 511 (1996).
- [33] D. Denison, *Journal of Vacuum, Science and Technology* **8**, 266 (1971).
- [34] M. Drewsen und A. Brřner, *Phys. Rev. A* **62**, 4540 (2000).
- [35] J. Hoffnagle, R. G. DeVoe, L. Reyna, und R. G. Brewer, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 255 (1988).
- [36] R. Blümel, C. Kappler, W. Quint, und H. Walther, *Phys. Rev. A* **40**, 808 (1989).
- [37] H. Dehmelt, *Advances in Atomic and Molecular Physics* **3**, 53 (1967).
- [38] J. D. Prestage, A. Williams, L. Maleki, M. J. Djomehri, und E. Harabetian, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2964 (1991).
- [39] H. Motz und C. Watson, *Advances in Electronics and Electronical Physics* **23**, 153 (1967).
- [40] D. Gerlich, in *Low energy ion reactions measured with guided beams*, Editor D. Lorents (Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1986), pp. 541–553.

- [41] E. Teloy und D. Gerlich, *Chem. Phys.* **4**, 417 (1974).
- [42] J. Doyle, B. Friedrich, R. Krems, und F. Masnou-Seeuws, *Eur. Phys. J. D* **31**, 149 (2004).
- [43] J. Bahns, W. Stwalley, und P. Gould, *Phys. Rev. A* **24**, 104 (1996).
- [44] C. P. Koch, J. P. Palao, R. Kosloff, und F. Masnou-Seeuws, *Phys. Rev. A* **70**, 013402 (2004).
- [45] H. L. Bethlem und G. Meijer, *Int. Rev. Phys. Chem.* **22**, 73 (2003).
- [46] H. L. Bethlem, G. B. Floris, M. H. Crompvoets, R. T. Jongma, A. J. A. van Roij, und G. Meijer, *Nature* **406**, 491 (2000).
- [47] J. M. Doyle, B. Friedrich, J. Kim, und D. Patterson, *Phys. Rev. A* **52**, R2515 (1995).
- [48] J. D. Weinstein, R. deCarvalho, T. Guillet, B. Friedrich, und J. M. Doyle, *Nature* **395**, 148 (1998).
- [49] M. Mudrich, O. Bünermann, F. Stienkemeier, O. Dulieu, und M. Weidemüller, *Eur. Phys. D* 291 (2004).
- [50] B. S. Zhao, M. Castillejo, D. S. Chung, B. Friedrich, und D. Herschbach, *Rev. Sci. Instr.* **75**, 146 (2004).
- [51] M. Gupta und D. Herschbach, *J. Phys. Chem.* **105**, 1626 (2001).
- [52] S. A. Rangwala, T. Junglen, T. Rieger, P. W. H. Pinkse, und G. Rempe, *Phys. Rev. A* **67**, 043406 (2003).
- [53] H. R. Thorsheim, J. Weiner, und P. S. Julienne, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2420 (1987).
- [54] E. A. Donley, N. R. Claussen, S. T. Thompson, und C. E. Wieman, *Nature* **417**, 529 (2002).
- [55] S. J. J. M. F. Kokkelmans, H. M. J. Vissers, und B. J. Verhaar, *Phys. Rev. A* **63**, 031601 (2001).
- [56] Y. Moriwaki, M. Tachiwaki, Y. Maeno, und T. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L 1640 (1992).
- [57] H. Dehmelt, *Advances in Atomic and Molecular Physics* **5**, 109 (1969).
- [58] N. Beverini, V. Lagomarsino, G. Manuzio, F. Scuri, G. Testera, und G. Torelli, *Phys. Rev. A* **38**, 107 (1988).
- [59] T. W. Hänsch und A. L. Schawlow, *Opt. Commun.* **13**, 68 (1975).
- [60] D. Wineland und H. Dehmelt, *Bull. Am. Phys. Soc.* **20**, 637 (1975).

- [61] W. Neuhauser, M. Hohenstatt, P. E. Toschek, und H. Dehmelt, Phys. Rev. A **22**, 1137 (1980).
- [62] G. Morigi, J. Eschner, J. I. Cirac, und P. Zoller, Phys. Rev. A **59**, 3797 (1999).
- [63] W. D. Philips, Rev. Mod. Phys. **70**, 721 (1998).
- [64] I. Marzoli, J. I. Cirac, R. Blatt, und P. Zoller, Phys. Rev. A **49**, 2771 (1994).
- [65] G. Morigi, J. Eschner, und C. H. Keitel, Phys. Rev. Lett. **85**, 4458 (2000).
- [66] R. E. Drullinger, D. J. Wineland, und J. C. Bergquist, Appl. Phys. **22**, 365 (1980).
- [67] D. J. Larson, J. C. Bergquist, J. J. Bollinger, W. M. Itano, und D. J. Wineland, Phys. Rev. Lett. **57**, 70 (1986).
- [68] H. Imajo, K. Hayasaka, R. Ohmukai, U. Tanaka, M. Watanabe, und S. Urabe, Phys. Rev. A **53**, 122 (1996).
- [69] H. Imajo, K. Hayasaka, R. Ohmukai, U. Tanaka, M. Watanabe, und S. Urabe, Phys. Rev. A **55**, 1276 (1997).
- [70] D. Wineland, J. Bergquist, W. M. Itano, J. Bollinger, und C. Manney, Phys. Rev. Lett. **59**, 2935 (1987).
- [71] T. Baba und I. Waki, Japn. J. Appl. Phys. **35**, 1134 (1996).
- [72] T. Baba und I. Waki, Jpn. J. Appl. Phys. **89**, 4597 (2001).
- [73] T. Baba und I. Waki, Applied Physics B **74**, 375 (2002).
- [74] S. Schiller und C. Lämmerzahl, Phys. Rev. A **68**, 053406(5) (2003).
- [75] S. Stenholm, Reviews of Modern Physics **58**, 699 (1986).
- [76] P. Gould, Am. J. Phys. **65**, 1120 (1997).
- [77] E. Peik, J. Abel, T. Becker, J. von Zanthier, und H. Walther, Phys. Rev. A **60**, 439 (1999).
- [78] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, 1993), Vol. 74th Edition.
- [79] O. H. Arroe, Phys. Rev. **79**, 836 (1950).
- [80] A. Gallagher, Phys. Rev. **157**, 24 (1967).
- [81] N. Yu, W. Nagourney, und H. Dehmelt, Phys. Rev. Lett. **78**, 4898 (1997).
- [82] D. Reiß, A. Lindner, und R. Blatt, Phys. Rev. A **54**, 5133 (1996).
- [83] C. Raab, J. Bolle, H. Oberst, J. Eschner, F. Schmidt-Kaler, und R. Blatt, Appl. Phys. B **67**, 683 (1998).

-
- [84] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics* (Academic Press, San Diego, 1992).
- [85] E. G. Sauter, *Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1996).
- [86] Y. R. Shen, *Principles of Nonlinear Optics* (Wiley, New York, 1984).
- [87] W. P. Risk, T. R. Gosnell, und A. V. Nurmikko, *Compact Blue-Green Lasers* (Cambridge University Press, Cambridge, 2003).
- [88] E. A. Saleh und M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics* (Wiley, New York, 1991).
- [89] A. Yariv, *Quantum Electronics* (Wiley, New York, 1975).
- [90] A. Yariv und P. Yeh, *Optical waves in crystals - propagation and control of laser radiation* (John Wiley and Sons, New York, 1984).
- [91] G. Boyd und D. Kleinman, *Journal of Applied Physics* **35**, 3597 (1968).
- [92] T. Y. Fan, C. Huang, B. Hu, R. Eckardt, Y. Fan, R. L. Byer, und R. Feigelson, *Applied Optics* **26**, 2390 (1987).
- [93] W. Wiechmann, S. Kubota, T. Fukui, und H. Masuda, *Optics Letters* **18**, 1208 (1993).
- [94] H. Schnitzler, Dissertation, Universität Konstanz - Fakultät für Physik, 2001.
- [95] H. Schnitzler, U. Fröhlich, T. K. W. Boley, A. E. M. Clemen, J. Mlynek, A. Peters, und S. Schiller, *Applied Optics* **41**, (2002).
- [96] A. E. Siegman, *Lasers* (University Science Books, Sausalito, 1986).
- [97] R. V. Pound, *Rev. Sci. Instrum.* **17**, 490 (1946).
- [98] R. W. P. Drewer, J. L. Hall, F. V. Kowalski, J. Hough, G. M. Ford, A. J. Munlley, und H. Ward, *Appl. Phys. B* **31**, 97 (1983).
- [99] G. C. Bjorklund, *Opt. Lett.* **15** (5).
- [100] T. W. Hänsch und B. Couillaud, *Opt. Comm.* **35**, 441 (1980).
- [101] R. Storz, C. Braxmaier, K. Jäck, O. Pradl, und S. Schiller, *Opt. Lett.* **23**, 1031 (1998).
- [102] S. Gerstenkorn und P. Luc, *Atlas du Spéctre d'Absorption de la Molecule d'Iode 14800-20000cm⁻¹* (Laboratoire Aimé-Cotton CNRS II, Orsay (France), 1978).
- [103] T. Udem, R. Holzwarth, und T. W. Hänsch, *Nature* **416**, 233 (2002).
- [104] G. Imeshev, M. Proctor, und M. M. Fejer, *Opt. Lett.* **23**, 165 (1998).
- [105] J. Vigué, M. Breuer, und J. C. Lehmann, *J. Physique* **42**, 949 (1981).
- [106] W. Demtröder, *Laser spectroscopy* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1998).

- [107] H. Landolt und R. Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1960).
- [108] C. Braxmaier, Master's thesis, Universität Konstanz, 1997.
- [109] M. L. Eickhoff und J. L. Hall, IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement **44**, (1995).
- [110] J. H. Shirley, Opt. Lett. **7**, 537 (1982).
- [111] J. R. Chapman, *Practical Organic Chemistry*, 2. Auflage (John Wiley and Sons, Hoboken (N.J.), 1993).
- [112] M. Barber, R. Bordoli, R. Sedgewick, und A. Tyler, Journal of Chemistry 325 (1981).
- [113] H. Beckey, *Principles of field ionization and field desorption mass spectrometry* (Pergamon, Oxford, 1977).
- [114] R. D. MacFarlane und D. F. Torgerson, Science **191**, 920 (1976).
- [115] M. Karas und F. Hillenkamp, Analytical Chemistry **60**, 2299 (1988).
- [116] K. Tanaka, Nobel Lectures 197 (2002).
- [117] D. Simons, B. Colby, und C. Evans, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics **15**, 291 (1974).
- [118] J. Iribarne und B. Thomson, Journal of Chemical Physics **64**, 2287 (1976).
- [119] C. Blakley, M. McAdams, und M. Vestal, Journal of the American Chemical Society **102**, 5931 (1980).
- [120] M. Dole, L. Mack, R. Hines, R. Mobley, L. Ferguson, und M. Alice, Journal of Chemical Physics **49**, 2240 (1968).
- [121] M. Yamashita und J. B. Fenn, Journal of Physical Chemistry **88**, 4451 (1984).
- [122] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, und C. M. Whitehouse, Science 54 (1989).
- [123] J. G. Fenn, Nobel Lecture 154 (2002).
- [124] H. Borawski, Transfer von Molekülonen und Einschluss kalter Bariumionen in einer Paulfalle, Diplomarbeit, Düsseldorf (2004).
- [125] J. T. Khoury, S. E. Rodriguez-Cruz, und J. H. Parks, J. Am. Soc. Mass Spectrom. **13**, 696 (2002).
- [126] private Mitteilung G. Laue, Firma MasCom .
- [127] R. M. Jones, D. Gerlich, und S. L. Anderson, Rev. Sci. Instr. **68**, 3357 (1997).

- [128] A. Roth, *Vacuum Technology* (North-Holland, Amsterdam, 1976).
- [129] Die Molekulardynamik-Simulationen im Pseudopotential sind von H. Wenz (Universität Düsseldorf) durchgeführt worden und werden im Rahmen dieser Arbeit zum Vergleich mit den experimentell erhaltenen Resultaten verwendet.
- [130] D. A. Dahl, *Simion 3D - Version 6 - User's Manual* (Princeton Electronic Systems, Inc., Princeton, 1995).
- [131] B. Roth, A. Ostendorf, H. Wenz, und S. Schiller, *J. Phys. B* **38**, 3673 .
- [132] R. Johnsen, H. L. Brown, und M. A. Biondi, *J. Chem. Phys* **52**, 5080 (1970).
- [133] A. Bertelsen, S. Jorgensen, und M. Drewsen, arXiv:physics **0504128**, (2005).

A. Veröffentlichung

Production of large molecular ion crystals via sympathetic cooling by laser-cooled Ba⁺

B Roth, A Ostendorf, H Wenz and S Schiller

Institut für Experimentalphysik, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, 40225 Düsseldorf, Germany

Received 17 March 2005, in final form 2 August 2005

Published 26 September 2005

Online at stacks.iop.org/JPhysB/38/3673

Abstract

We have produced ensembles of cold $^{16}\text{O}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^+$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$, and various isotopes of barium ions ($^{135}\text{Ba}^+$, $^{136}\text{Ba}^+$ and $^{137}\text{Ba}^+$) via sympathetic cooling with laser-cooled $^{138}\text{Ba}^+$ in a linear radiofrequency trap. The sympathetically cooled species were embedded in the centre of large $^{138}\text{Ba}^+$ Coulomb crystals containing up to 2000 ions and were identified by motional resonance excitation. Crystals with molecular fractions exceeding 70% were obtained. The observed multi-species crystal structures agree well with results from molecular dynamics simulations. The simulations were also used to deduce an upper limit for the translational temperature of the molecular ions, as low as 20 mK.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

1. Introduction

Cold pure and mixed-species ion plasmas with translational temperatures in the millikelvin range are attractive systems for quantum optics, molecular physics, fundamental physics, precision metrology and chemical physics [1–14]. The wide range of possible applications calls for the development of methods for reliable and reproducible samples of cold atomic and molecular ion species with well-characterized composition. Direct cooling methods, such as laser cooling, successfully used for numerous neutral atoms and atomic ions, cannot be easily applied to many atomic species due to the limited range of laser sources available. Laser cooling of molecules is not feasible due to the lack of closed optical transitions. A powerful method for the (indirect) cooling of a wide variety of atomic and molecular ions, independent of their internal level structure, is sympathetic cooling [8, 9, 11]. Here, particles of one species are cooled by an ensemble of directly cooled, usually laser-cooled, atoms via their mutual interaction. The absence of closed transitions in molecules also implies that fluorescence detection will typically not be applicable, so that alternative techniques are required for the identification of sympathetically cooled species [14–16].

Sympathetic cooling of several species of atomic ions was achieved by using laser-cooled ${}^9\text{Be}^+$ [5], ${}^{24}\text{Mg}^+$ [17–19], ${}^{40}\text{Ca}^+$ [20] and ${}^{114}\text{Cd}^+$ [21] as coolants, in both Penning and radiofrequency traps. Cold molecular ions (MgH^+) have been formed by reactions of H_2 with optically excited Mg^+ , sympathetically cooled, and their photo-dissociation studied [8, 10, 22]. Cold BeH^+ and BeD^+ ions have been produced in a similar way [7]. Recently, we have demonstrated reliable production of cold molecular hydrogen isotopomers and helium isotopes, via sympathetic cooling with laser-cooled Be^+ in a linear Paul trap [5, 23]. Chemical reactions between sympathetically cooled particles and neutral reactants were studied, using ${}^{138}\text{Ba}^+$ as a coolant [15]. Extraction of the product ions from the trap and detection was demonstrated for small ${}^{138}\text{Ba}^+$ ion crystals containing sympathetically cooled species. However, sympathetic cooling of ions in large ${}^{138}\text{Ba}^+$ crystals has not been reported so far.

In this work, we report the production of large ${}^{138}\text{Ba}^+$ ion crystals in a linear Paul trap containing up to 2000 particles. Up to 250 ${}^{16}\text{O}_2^+$, ${}^{40}\text{Ar}^+$ and ${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ ions were sympathetically cooled and embedded inside the cold crystallized structures. In addition, other barium isotopes, ${}^{135}\text{Ba}^+$, ${}^{136}\text{Ba}^+$ and ${}^{137}\text{Ba}^+$, and molecular ions, such as ${}^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$, produced by chemical reactions with residual gas molecules, were sympathetically cooled and crystallized. We identified trapped ion species by excitation of their oscillation modes and determined their temperature.

2. Experiment

A linear radio frequency ion trap (Paul trap) is used to simultaneously store the atomic coolant (${}^{138}\text{Ba}^+$) and the sympathetically cooled particles. The trap is enclosed in an ultra-high vacuum chamber at below 1×10^{-10} mbar. Neutral gases can be introduced into the chamber via a leak valve. The linear Paul trap consists of four cylindrical electrodes, each sectioned longitudinally into three parts. The overall length of the electrodes is 10 cm, the central trapping region being 2 cm long. Stable trapping of ${}^{138}\text{Ba}^+$ is achieved with a Mathieu stability parameter, q ($= 2Q V_{\text{RF}}/m\Omega^2 r_0^2$) ≈ 0.05 , with Q and m being the atomic charge and mass, respectively. V_{RF} and Ω are the amplitude and frequency of the rf driving field and $r_0 = 4.3$ mm is the distance from the trap centre to the electrodes. The radial (transverse) confinement of the ions is achieved by applying an rf drive at a frequency Ω of $2\pi \times 2.9$ MHz and an amplitude of up to 800 V to the trap electrodes. For the sympathetically cooled particles studied here this gives a stability parameter q in the range 0.05–0.15. The effective trap potential is given by

$$U_{\text{trap}}(x, y, z) = \frac{m}{2} (\omega_r^2(x^2 + y^2) + \omega_z^2 z^2), \quad (1)$$

with the z -axis along the trap centreline. The transverse oscillation frequency is

$$\omega_r = (\omega_0^2 - \omega_z^2/2)^{1/2}, \quad (2)$$

with $\omega_0 = Q V_{\text{RF}}/\sqrt{2}m\Omega r_0^2$. In the longitudinal direction, the oscillation frequency is given by $\omega_z = (2\kappa Q V_{\text{EC}}/m)^{1/2}$, where V_{EC} is a static potential added to the eight end sections (endcaps) of the electrodes to ensure confinement along the z -axis. The factor $\kappa \approx 3 \times 10^{-3} \text{ mm}^{-2}$ is a constant determined by the trap geometry.

${}^{138}\text{Ba}^+$ ions are laser cooled on the $6^2\text{S}_{1/2} \rightarrow 6^2\text{P}_{1/2}$ transition at 493.4 nm. In addition, a repumper laser at 649.8 nm is necessary to prevent optical pumping to the metastable $5^2\text{D}_{3/2}$ state. In our set-up, the cooling laser radiation is generated by non-resonant sum frequency generation (SFG) of two solid-state lasers, a single frequency Nd:YAG laser at 1064 nm with an output power of 6 W and a Ti:Sapphire laser with 700 mW at 920 nm, in a periodically poled KTP crystal. Absolute frequency stability of the Nd:YAG laser is provided by frequency

doubling a small part of the laser radiation and locking to a line of the sub-Doppler hyperfine spectrum in iodine via modulation transfer spectroscopy. The Ti:Sapphire laser has a built-in reference cavity for stabilization. Output powers of 40 mW were achieved with this set-up. As a repumper, an external cavity laser diode at 649.8 nm was used with an output power of ~ 10 mW. The linewidth of the repumper laser was measured to be 300 kHz, via cavity ring-down spectroscopy in a monolithic bow-tie cavity. For laser cooling of the barium ions, the two laser beams are linearly polarized in the vertical direction (transverse to the z -axis) and propagate along z . The effect of radiation pressure force on the produced cold ion plasmas is reduced, if required, by using two counterpropagating cooling laser beams. To maintain fluorescence, magnetic fields in the few gauss range are applied to the trap. The direction of the magnetic field is parallel to z .

For loading the trap, neutral atoms are evaporated from a barium oven and ionized *in situ* by a 500 eV electron beam crossing the trap centre. During Ba⁺ loading, the cooling and repumper lasers are manually set to a frequency red detuned from the atomic resonance by several natural linewidths. The ¹³⁸Ba⁺ fluorescence is simultaneously recorded with a photomultiplier and an intensified CCD (ICCD) camera. A magnification of 10 was chosen for the imaging system of the ICCD camera.

For strong cooling, the Ba⁺ ion cloud undergoes a phase transition from the fluid ion plasma to an ordered state, a Coulomb crystal. This phase transition reveals itself by a sudden increase in the detected fluorescence level, caused by the reduction in the particle velocities, and the consequently smaller Doppler broadening. Once the phase transition occurs, the frequencies of the lasers are adjusted for maximum cooling rate, controlled via continuous imaging of the cold ion plasma using the ICCD. The generated ion crystals are stable under these conditions, provided that the temperature stability of the laser environment is sufficiently stable. Typical storage times are in the range of a few hours. No significant particle losses were observed even when the laser radiation was blocked or strongly detuned for several minutes, see also [24].

If necessary, mass-selective cleaning of the trap is applied to eject heavy impurity particles, e.g. BaO⁺, formed by chemical reactions during loading. To this end, we add a static quadrupole potential V_{DC} to the trap until the a -parameter ($a = 4QV_{DC}/m\Omega^2r_0^2$) of the unwanted species lies outside the Mathieu stability range [25]. Thus, stable trapping of particles exceeding the mass of the atomic coolants is prevented.

3. Molecular dynamics simulations

In the simulations we solve Newton's equations of motion for laser-cooled and sympathetically cooled ions in the quasi-potential approximation

$$m_i \ddot{\mathbf{x}}_i = Q_i \nabla(U_{\text{trap}}(\mathbf{x}_i)) + \mathbf{F}_{C,i}(\{\mathbf{x}_j\}) + \mathbf{F}_L(\dot{\mathbf{x}}_i), \quad (3)$$

where $i = 1, \dots, N_{LC} + N_{SC}$ and N_{SC} are the number of laser-cooled (LC) and sympathetically cooled (SC) ions, respectively. m_i , Q_i and $\mathbf{x}_i = (x_i, y_i, z_i)$ are the masses, charges and positions of the particles. $\mathbf{F}_{C,i}(\{\mathbf{x}_j\}) = (Q_i/4\pi\epsilon_0)\nabla_i \sum_j Q_j/r_{ij}$ is the Coulomb force and r_{ij} is the distance between two ions. Trap asymmetries due to electric offset potentials are added to the quasi-potential U_{trap} . For simplicity, simulations are performed using a continuous linear viscous damping force $\mathbf{F}_L = -\beta\dot{\mathbf{x}}_i$ in the horizontal direction. The friction coefficient β is chosen well below the maximum value for transitions at optical wavelengths [26]. We have used stronger cooling forces \mathbf{F}_L to speed up cooling. Micromotion is not included because it is not expected to be important for the crystals presented here (see also section 4.4).

The equations of motion are numerically solved using the Leapfrog algorithm which is computationally less expensive than other methods, e.g. the higher-order Runge–Kutta algorithm. Moreover, the conservation of energy is respected, even at large time steps. Sympathetic cooling by laser-cooled $^{138}\text{Ba}^+$ can be simulated for up to four ion species. Heating processes for particular species can be added. In order to produce simulated images for a comparison with CCD images, projections of the particle positions on the observation plane are generated for a time series and superimposed.

4. Results

4.1. Barium ion crystals

Figure 1 shows several Ba^+ ion crystals, (a), (b), (d) and (f), together with results from molecular dynamics (MD) simulations, (c) and (e). The prolate crystal in figure 1(a) is a typical example of a large barium ion crystal obtained with our apparatus. The cooling laser frequency was adjusted for maximum cooling power. The crystal contains ≈ 2000 laser-cooled (LC) $^{138}\text{Ba}^+$ and ≈ 1000 sympathetically cooled (SC) barium isotopes. It has an overall length of ≈ 2 mm along the z -axis and an extension of ≈ 0.1 mm in the vertical direction.

Figure 1(b) shows a medium-sized mixed-species barium crystal containing ≈ 200 $^{138}\text{Ba}^+$ and ≈ 100 other barium isotopes ($^{135}\text{Ba}^+$, $^{136}\text{Ba}^+$ and $^{137}\text{Ba}^+$). Due to light pressure forces on the LC particles the SC ions are located on the left end of the crystal, see also [9].

In figure 1(c) the result of MD simulations for the ion crystal shown in (b) is presented. In the simulations, the number of ions is varied until the observed crystal structure is reproduced. Typical observed radial intershell spacings for the LC ions are ≈ 19 μm , in good agreement with the value obtained from the MD simulations.

The influence of SC-cooled particles and light pressure forces on the formed crystal structures is illustrated in figures 1(d)–(f). Figures 1(d), (e) show an ion string. As is well known, the ion distances increase away from the string centre. For this string, the spacing between adjacent $^{138}\text{Ba}^+$ ions varies between 31 μm and 55 μm . The string contains 20 $^{138}\text{Ba}^+$ and approximately ten other barium isotopes, located at the left end of the crystal, as obtained from the simulations, figure 1(e). Occasionally, the ions collide with neutral background gas or hot ions present in the trap. Thus, individual ions may be kicked out of their position in the string, then re-cooled and again embedded in the crystal, but at a different position [9]. This is the case for the single $^{138}\text{Ba}^+$ ion on the left end of the crystal in figure 1(d) where random jumps were observed. For a different crystal structure, figure 1(f), where the LC (and SC) ions are arranged in a zig-zag configuration, the observed pitch varies between ≈ 27 μm and ≈ 34 μm .

4.2. Micromotion reduction

The images of the Coulomb crystals in figure 1, in particular the outermost regions (in the radial direction) of the large structures, are blurred. This is attributed to residual micromotion, depending on the distance of the particles from trap centre and the symmetry of the effective trap potential. The distortion of the effective potential is mainly due to stray fields and the partial coating of the trap electrodes during evaporation of neutral barium from the oven. By adding additional static offset potentials to the central trap segments, the distortion can be compensated. A direct measurement of the micromotion can be obtained by correlating the fluorescence rate of the atomic coolants to the rf amplitude of the trap [27]. For our set-up, the photomultiplier (PMT) count rate is typically smaller than the rf field frequency (≈ 1 MHz

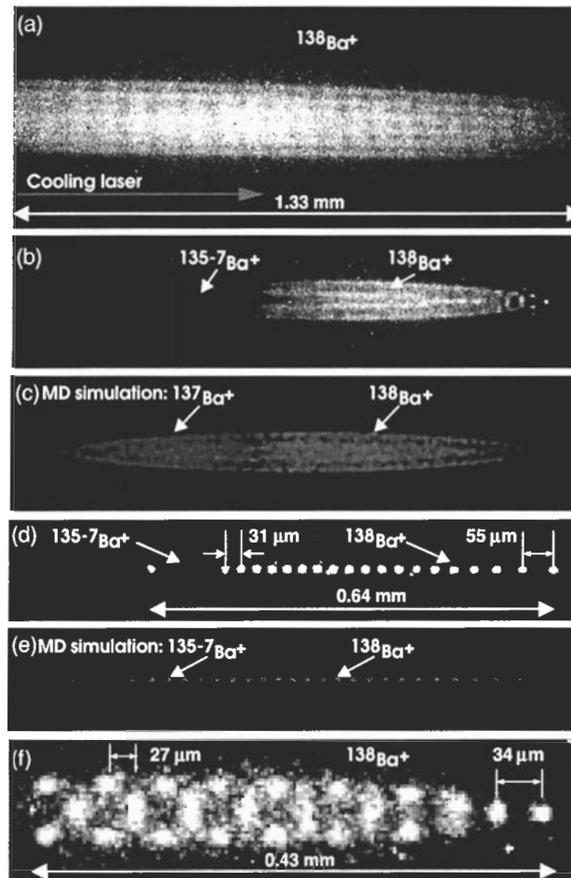


Figure 1. ICCD camera images of different $^{138}\text{Ba}^+$ crystals. The cooling and repumper laser beam directions are to the right. Camera integration time was 1 s. (a) Large Coulomb crystal containing ≈ 2000 $^{138}\text{Ba}^+$ ions and ≈ 1000 sympathetically cooled (SC) barium isotopes, located on the left side of the crystal. (b) ion crystal containing ≈ 200 $^{138}\text{Ba}^+$ and ≈ 100 other barium isotopes, predominantly $^{137}\text{Ba}^+$ and smaller admixtures of $^{135}\text{Ba}^+$ and $^{136}\text{Ba}^+$. (c) MD simulation of the crystal shown in figure 1 (b). LC ions, $^{138}\text{Ba}^+$: red, SC ions, $^{137}\text{Ba}^+$: blue. The translational temperature for LC and SC ions is approximately 20 mK, according to the simulations. (d) ion string consisting of 20 $^{138}\text{Ba}^+$ ions and eight other barium isotopes. The location of the SC ions is marked by arrows. (e) MD simulation of the ion string in (d). (f) Zig-zag structure of a Ba^+ ion crystal. The indicated dimensions are measured after calibration of the optical system.

versus $\Omega/2\pi = 2.75$ MHz, for this measurement). The PMT provides the start trigger pulse for a time-to-amplitude converter (TAC 567, EG&G Ortec). The stop pulse is provided by the zero crossing (or a slope) of the rf field. A multi-channel-analyser (MCA 917, EG&G Ortec) bins the counts according to the time delay between the start and the stop pulse.

The result of such a correlation measurement is shown in figure 2. Typically, for the recorded count rate, one obtains a single oscillation with a period $\sim 2\pi/\Omega$ and an amplitude proportional to the micromotion amplitude. The modulation amplitude was reduced by a

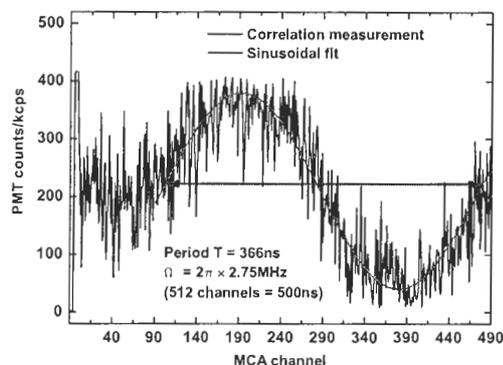


Figure 2. Correlation of the fluorescence emission rate with trap modulation, detected with a PMT in photon count mode. The initial part of the fluorescence curve (MCA channels 0–90) is flattened due to electronic noise.

factor of ≈ 2 by adding static offset potentials of up to 0.2 V to the central electrodes. This led to sharper ICCD images. In order to minimize or eliminate the micromotion excitation in all dimensions, a more complicated set-up involving three laser beams is required [27].

4.3. Sympathetic cooling and crystallization

4.3.1. BaO^+ . Cold $^{138}BaO^+$ molecular ions were produced by chemical reactions with background CO_2 molecules evaporated from the filaments of the electron gun and the barium oven:



This reaction is exothermic by several eV [28–30]. Direct formation of BaO^+ via the reaction $Ba^+ + O_2 \longrightarrow BaO^+ + O$ is precluded by its (measured) endothermicity even with optically excited Ba^+ , see [31], apart from the negligible partial pressure of oxygen in our chamber. Similarly, chemical reactions between ground state and excited state Ba^+ and neutral H_2 gas, also present in the ultra-high vacuum system, are also endothermic by several eV, see [29], and therefore do not occur under our experimental conditions. These facts were verified by exposing large barium ion crystals to neutral hydrogen or oxygen gas, where no chemical reactions could be observed for typical exposure times of several minutes.

As shown in figure 3(a), the BaO^+ ions are located in the outer shell of the crystal. According to our simulations, (figure 3(b)), the crystal contains ≈ 250 $^{138}Ba^+$, 125 $^{135-7}Ba^+$ and 100 $^{138}BaO^+$ ions. The substantial formation of BaH^+ ions can be excluded, since the simulated structures, (figure 3(c)), are in clear disagreement with the observed ones. In particular, the simulations show how the light force causes the BaH^+ ions being located more on the left part of the crystal, together with the other barium isotopes, due to the similarity of mass. Furthermore, the shape of the crystal structure has changed. Whereas in the presence of SC BaO^+ , the outermost $^{138}Ba^+$ ion shell has a flat shape over the whole length of the crystal, the longitudinal separation between $^{138}Ba^+$ and $^{138}BaH^+$ ions in figure 3(c) is more pronounced and abrupt, not observed in experiment (figure 3(a)). The location of the molecular ions on the lower side of the crystal is caused by small asymmetries of the effective trap potential, taken into account in the simulations. The laser-cooled and sympathetically cooled particles have a translational temperature of ≈ 20 mK, see below. The right end of the experimental structure

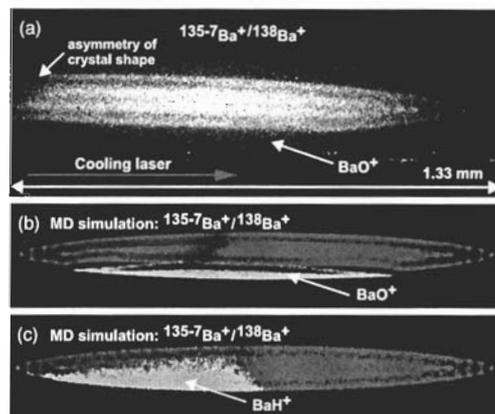


Figure 3. (a) Multi-species crystal of approximately 250 $^{138}\text{Ba}^+$, 125 $^{135-7}\text{Ba}^+$ and 100 $^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ ions. The particle numbers were obtained from a MD simulation (b) that reproduced the observed crystal. (c) MD simulation of the multi-species ion crystal from (b) where $^{138}\text{Ba}^1\text{H}^+$ ions instead of $^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ ions were used.

in figure 3(a) appears tilted. This is caused by sympathetically cooled barium isotopes and, again, by small asymmetries of the effective trap potential, leading to a displacement of the ions from the centre of the trap, as confirmed by the simulations (figure 3(b)).

4.3.2. Light molecular ions. After large barium ion crystals were formed and purified as described above, $^{16}\text{O}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^+$ and $^{12}\text{CO}_2^+$ ions were produced by leaking O_2 , Ar or CO_2 gas into the vacuum chamber at a partial pressure of 10^{-8} mbar and ionizing it *in situ* in the trap by a 200 eV electron beam. The loading rate was controlled by the partial pressure of the neutral gas and the electron beam intensity. As a consequence of sympathetic cooling and crystallization of the molecular ions, a dark inner region evolves in the initially pure crystals. According to equation (1), the lighter molecular species experience a stronger effective potential and are therefore embedded closer to the z-axis of the trap. As an example, a cold multi-species ion crystal containing $^{138}\text{Ba}^+$, $^{135-7}\text{Ba}^+$, Ba^{16}O^+ , $^{40}\text{Ar}^+$ and $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ is shown in figure 4(a). Using the simulations the number of LC (≈ 300) and SC-cooled particles (≈ 590) were deduced. For simplicity, the simulations were run with a single lighter SC ion species of mass = 42. With these numbers the resulting crystal structures were modelled for different translational temperatures of the $^{138}\text{Ba}^+$ (see below). Agreement between the predicted and the observed crystal structure is achieved for a translational temperature of ≈ 20 mK for $^{138}\text{Ba}^+$, the temperature of the SC ions being very similar, figure 4(b).

4.4. Crystal temperature

Upper limits for the translational temperatures of the LC and SC ions in crystals of arbitrary shape and composition can be deduced from MD simulations. The size of the ion fluorescence spots in the ICCD images is compared to the simulation results performed for a range of temperatures. Figures 5(a)–(d) show the computed spatial distribution as a function of temperature for an ion crystal containing 360 $^{138}\text{Ba}^+$ and 180 atoms of the barium isotopes $^{135}\text{Ba}^+$, $^{136}\text{Ba}^+$ and $^{137}\text{Ba}^+$. The corresponding experimental ion crystal, figure 5(e), is consistent with a temperature between 4 and 10 mK (the $^{138}\text{Ba}^+$ Doppler temperature is

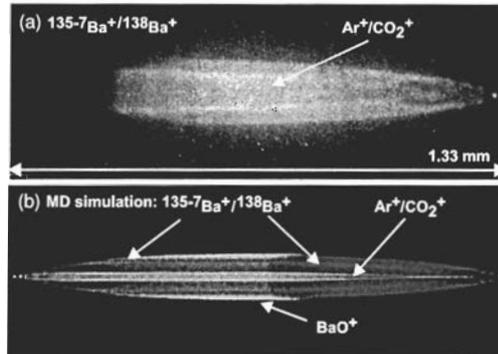


Figure 4. (a) Multi-species ion crystal following loading with a mixture of Ar and CO₂ gas, containing ≈ 300 $^{138}\text{Ba}^+$ (red), ≈ 150 barium isotopes (blue, embedded on the left end of the crystal), ≈ 240 $^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ ions (green, located in the outermost shells) and ≈ 200 $^{40}\text{Ar}^+$ plus $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ ions in approximately equal proportions (light blue, embedded around the z-axis). The lighter SC particles were identified via motional resonance excitation, see below. The asymmetry of the ion crystal in the horizontal direction (along the z-axis) is due to light pressure forces. (b) MD simulation of the crystal shown in figure 4(a). The simulations show the whole crystal and are thus not to scale with the experimental images.

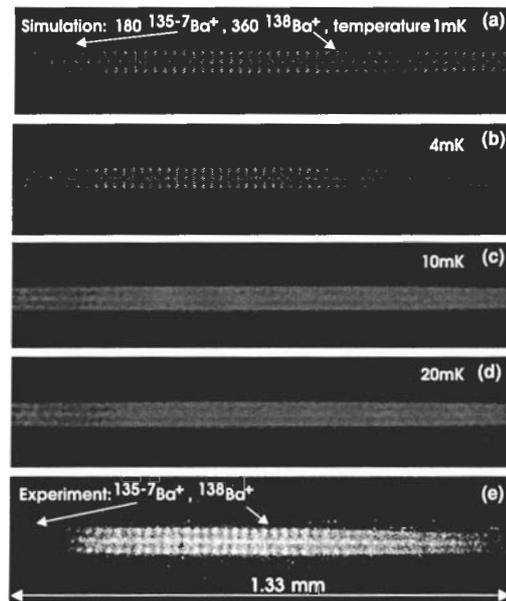


Figure 5. Comparison between simulated (a)–(d) and measured (e) Ba⁺ ion crystal structures. In the simulations, the translational temperature of the Ba⁺ crystal was varied. Note that (e) is magnified compared to (a)–(d).

0.15 mK). The obtained estimate for the LC particles is consistent with direct temperature measurements we performed, see also [32, 33, 5, 18]. Because of the Coulomb coupling between LC and SC ions, the temperature of the latter influences the former. Because of this we can infer information about the SC ion temperature from the LC ion temperature, which is manifested through the CCD images. For example, if in the simulations of light ions (e.g. O₂⁺, Ar⁺, CO₂⁺) embedded in the centre of the ion crystal they are kept at a temperature >50 mK (by adding a heating source), the Ba⁺ ion spots surrounding the molecular ions are much more blurred than observed experimentally. Similarly, for the case of BaO⁺ ions located at the edge of a Ba⁺ crystal, the observed Ba⁺ ion spot size in the outermost shell is inconsistent with a BaO⁺ temperature >50 mK. Tighter upper limits can be set by stimulating the balance between heating and cooling rates for the SC particles. The cooling is provided by the LC particles kept at a constant temperature chosen so that simulated and measured images agree. Heating occurs due to collisions with background particles and due to rf heating. Rf heating is negligible for crystals at $\ll 1$ K and small q . This has been shown both experimentally [24] and by MD simulations [34, 35]. The background collision heating rate was estimated at ≈ 1 K/particles from experimental observations of random jumps of individual Ba⁺ ions, induced by collisions, in small mixed-species crystals. The relevant cooling rates were extracted from the simulations (see also [36]). We find, both for SC particles in the centre and for heavy SC particles at the Ba⁺ crystal boundary that the SC ion temperature is at most not larger than a factor of 2 of the Ba⁺ temperature. Our results do not indicate a major effect on the SC temperature due to the significantly different mass ratio $m_{\text{SC}}/m_{\text{LC}}$ for the two cases [37].

Furthermore, for the crystals shown, small asymmetries of the trap potential lead to a good coupling between longitudinal and radial degrees of freedom of the Ba⁺ ions, and thus, also to more efficient sympathetic cooling rates. This was checked by carefully aligning the laser beams along the trap symmetry axis which leads to a reduced coupling between, and therefore, to a reduced cooling rate for the radial degrees of freedom of LC (and SC) ions. Experimentally, this becomes obvious from a more blurred shell structure of the ion crystal, induced by an uncorrelated rotation-like diffusion of the ions around the trap symmetry axis, also seen in the simulations.

4.5. Mass spectroscopy

The trapped ion species are identified by excitation of their motion in the radial direction. For this purpose, a low-frequency rf field is added with opposite phase to the two orthogonal pairs of the central electrodes. When the frequency of the excitation field is resonant with a mode frequency of a trapped ion species the ¹³⁸Ba⁺ fluorescence level changes. This is due to heating of the excited ion species, which in turn leads to heating of the LC ions via Coulomb interaction, and thus to a change of the observed fluorescence. For the large crystals studied here, this method allows for the identification of trapped ion species when the relative difference between their mass-to-charge ratios m/q is larger than $\approx 10\%$. For a single molecular ion trapped and sympathetically cooled by a single atomic ion, very high q/m resolution in the 10^{-4} range can be achieved, see [16].

For $\omega_0 \gg \omega_z$, the radial oscillation frequency for a single trapped SC ion with mass m_{SC} is approximately given by

$$\omega_{\text{r,SC}} = \frac{m_{\text{Ba}}}{m_{\text{SC}}} \omega_{\text{r,Ba}}, \quad (5)$$

with $\omega_{\text{r,Ba}}$ (m_{Ba}) being the corresponding radial oscillation frequency (mass) of ¹³⁸Ba⁺. The shape of the observed secular spectra depends strongly on the applied excitation amplitude and the laser cooling rates, see e.g. [15, 38, 39].

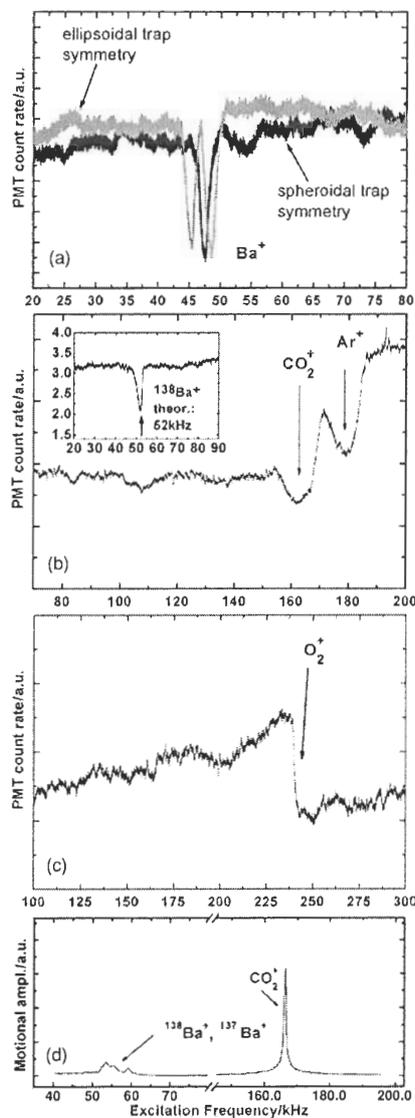


Figure 6. (a) Motional resonance spectrum for a barium ion crystal. Individual resonances for the different barium isotopes were not resolved. Secular excitation amplitude: 0.1 V. Sweep directions: towards higher frequency. Black (grey) line: for spheroidal (ellipsoidal) symmetry of the trap potential. (b) Motional spectrum for the crystal displayed in figure 4(a). Secular excitation amplitude: 0.2 V. The inset shows the measured barium resonance frequency for that crystal. (c) Motional spectrum following loading of O_2 . Modulation amplitude: 0.2 V. (d) Motional resonance spectrum for a three-component ion crystal containing $^{138}Ba^+$, $^{137}Ba^+$ and $^{12}C^{16}O_2^+$, as obtained from MD simulations. The simulated crystal is comparable in size, shape and contained ion number to the crystal in figure 4(a).

Figure 6 displays four motional resonance spectra obtained for different ion crystals. The different barium isotopes were not resolved. Figure 6(a) shows the result obtained for an ion crystal containing only barium, and figures 6(b), (c) show spectra for cold multi-component ion crystals. In the latter, relatively large excitation amplitudes were applied, thereby ejecting a certain fraction of ions with each sweep, and the size of the dark crystal core was reduced with repeated excitation sweeps. For a symmetric trap potential, the expected single-particle motional frequency of the ¹³⁸Ba⁺ is 46 kHz, in good agreement with the experimental result. Figure 6(a) also shows a measurement of the motional spectrum for a non-radially symmetric trap potential (grey line), obtained by applying static quadrupole voltages V_{DC} of ≈ 10 mV to the central electrodes. In this case, the degeneracy between the transverse oscillation modes (with respect to the x and y axes) is removed. The transverse frequencies are then given by $\omega_{x,y}^2 = Q^2 V_{RF}^2 / (2m^2 \Omega^2 r_0^4) - \omega_z^2 / 2 \pm Q V_{DC} / m r_0^2$. Since for $V_{DC} = 0$, ω_x and ω_y are degenerate, motional resonance excitation can be used as an indicator for compensation of stray fields.

The observed motional frequencies depend on various parameters. For example, the frequency sweep direction during excitation (from low-to-high or opposite) and the excitation amplitude induce a systematic shift of the motional frequencies. A detailed discussion of these line shifting effects can be found in e.g. [38, 39]. Furthermore, line shifts in the motional spectra are induced by coupling between different ion species in the trap, via their Coulomb interaction, which can lead to significant deviations between the measurement and the value of equation (5), which is a single-particle property [39]. In particular, the coupling between ¹³⁸Ba⁺ and sympathetic particles leads to a shift of all measured frequencies to higher values. However, for the spectra shown in figures 6(b), (c) the upward shift of the frequencies was compensated by a large excitation amplitude, the latter leading to an opposite shift of the resonance frequency (for a sweep direction towards higher frequencies). In the spectra in figures 6(b), (c) significant changes in the barium fluorescence were found for ≈ 160 kHz, ≈ 180 kHz (b) and ≈ 230 kHz (c), which can be attributed to the excitation of cold and crystallized ¹²C¹⁶O₂⁺, ⁴⁰Ar⁺ and ¹⁶O₂⁺, respectively. The net result of the two compensating effects are frequency values close to the single-particle values of 163 kHz for ¹²C¹⁶O₂⁺, 179 kHz for ⁴⁰Ar⁺ and 224 kHz for ¹⁶O₂⁺.

Using the MD simulations, the motional frequency spectrum for pure and mixed-species ion crystals can be computed. As an initial condition, the positions of all particles of a simulated crystal are shifted in the x -direction. Subsequently, the particles perform damped oscillations around their equilibrium positions. The Fourier transform of the sum of the x -coordinates of each species is computed. It can be regarded as an indicator of the resonance spectrum for periodic excitations, as performed experimentally. The computed motional frequency spectrum for a three-component ion crystal containing ¹³⁸Ba⁺, ¹³⁷Ba⁺ and ¹²C¹⁶O₂⁺ ions is shown in figure 6(d). The obtained frequency for the ¹²C¹⁶O₂⁺ (166 kHz) is in good agreement with the measured value at 160 kHz (figure 6(b)). Furthermore, in the simulations different barium isotopes, such as ¹³⁸Ba⁺ and ¹³⁷Ba⁺, can be resolved. The motional frequencies of the three ion species are in good agreement with the values of equation (5). Note that for the simulation of the ¹²C¹⁶O₂⁺ motional spectrum, a larger excitation amplitude compared to that used for simulating the motional spectrum of the barium isotopes was applied.

5. Summary

In summary, we have employed sympathetic cooling by laser-cooled ¹³⁸Ba⁺ to produce cold, mixed-species ion crystals containing large fractions of ¹⁶O₂⁺, ⁴⁰Ar⁺, ¹²C¹⁶O₂⁺, and various barium isotopes (¹³⁵Ba⁺, ¹³⁶Ba⁺ and ¹³⁷Ba⁺). Large Coulomb crystals of up to 2000

particles were formed with translational temperatures as low as approximately 20 millikelvin. The ion species were identified by motional resonance excitation. Molecular dynamics simulations were performed for reproducing the observed mixed-species crystal structures and for modelling the motional resonance spectra. Good agreement was found between experimental and theoretical results for the shape of the ion crystals produced. The positions of the measured and simulated motional resonance frequencies agree with an accuracy of a few per cent. Moreover, the MD simulations allowed the estimation of the translational temperature of the ion species.

Cold multi-species ion plasmas are interesting systems for a broad field of research ranging from cold chemistry to precision measurements in fundamental physics. The obtained results represent a starting point for the sympathetic cooling of highly charged atomic ions [36], using a rf trap, and the extension of sympathetic cooling to complex molecules, e.g. proteins or polymers, with masses of many thousand amu [26].

Acknowledgments

We acknowledge support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) in the framework of SPP1116 and the EU network 'Cold Molecules' HPRN-CT-2002-00290.

References

- [1] Schmidt-Kaler F *et al* 2003 Realization of the Cirac-Zoller controlled-NOT quantum gate *Nature* **422** 408–11
- [2] Chiaverini J *et al* 2004 Realization of quantum error correction *Nature* **432** 602–5
- [3] Karshenboim S G and Ivanov V G 2002 Hyperfine structure of the ground and first excited states in light hydrogen-like atoms and high-precision tests of QED *Eur. Phys. J. D* **19** 13–23
- [4] See, e.g., Wineland D J *et al* 2002 *Proc. 6th Symp. on Freq. Standards and Metrology* ed P Gill (Singapore: World Scientific) pp 361–8
- [5] Roth B *et al* 2005 Sympathetic cooling of $^4\text{He}^+$ -ions in a radiofrequency trap *Phys. Rev. Lett.* **94** 053001
- [6] Schiller S and Korobov V I 2005 Test of time-independence of the electron and nuclear masses with ultracold molecules *Phys. Rev. A* **71** 032505
- [7] Fröhlich U, Roth B, Antonini P, Lämmerzahl C, Wicht A and Schiller S 2004 Ultracold trapped molecules: novel systems for test of the time-independence of the electron-to-proton mass ratio *Springer Lect. Notes Phys.* **648** 297–307
- [8] Molhave K and Drewsen M 2000 Formation of translationally cold MgH^+ and MgD^+ molecules in an ion trap *Phys. Rev. A* **62** 011401(R)
- [9] Bowe P, Hornekaer L, Brodersen C, Drewsen M, Hangst J S and Schiffer J P 1999 Sympathetic crystallization of trapped ions *Phys. Rev. Lett.* **82** 2071
- [10] Bertelsen A *et al* 2004 Photo-dissociation of cold MgH^+ ions *Eur. Phys. J. D* **31** 403–8
- [11] Larson D J, Bergquist J C, Bollinger J J, Itano Wayne M and Wineland D J 1986 Sympathetic cooling of trapped ions: a laser-cooled two-species nonneutral ion plasma *Phys. Rev. Lett.* **57** 70
- [12] Drullinger R E, Wineland D J and Bergquist J C 1980 High-Resolution optical spectra of laser cooled ions *Appl. Phys.* **22** 365
- [13] Glenewinkel-Meyer T and Gerlich D 1997 Single and merged beam studies of the reaction $\text{H}_2^+ (v = 0, 1; j = 0, 4) + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$ *Isr. J. Chem.* **37** 343–52
- [14] Welling M *et al* 1998 Ion/molecule reactions, mass spectrometry and optical spectroscopy in a linear ion trap *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Process.* **172** 95–114
- [15] Baba T and Waki I 2001 Laser-cooled fluorescence mass spectrometry using laser-cooled barium ions in a tandem linear trap *J. Appl. Phys.* **89** 4592
- [16] Drewsen M *et al* 2004 Nondestructive identification of cold and extremely localized single molecular ions *Phys. Rev. Lett.* **93** 243201
- [17] Hasegawa T and Shimizu T 2002 Resonant oscillation modes of sympathetically cooled ions in a radio-frequency trap *Phys. Rev. A* **66** 063404
- [18] van Eijkelenborg M A, Storkey M E M, Segal D M and Thompson R C 1999 Sympathetic cooling and detection of molecular ions in a penning trap *Phys. Rev. A* **60** 3903

- [19] Imajo H *et al* 1996 High-resolution ultraviolet spectra of sympathetically-laser-cooled Cd⁺ ions *Phys. Rev. A* **53** 122–5
- [20] Kai Y *et al* 2001 Motional resonances of sympathetically cooled ⁴⁴Ca⁺, Zn⁺, or Ga⁺ ions in a linear Paul trap *Japan. J. Appl. Phys.* **40** 5136–40
- [21] Blinov B B *et al* 2002 Sympathetic cooling of trapped Cd⁺ isotopes *Phys. Rev. A* **65** 040304(R)
- [22] Bertelsen A, Jorgensen S and Drewsen M 2005 The rotational temperature of polar molecular ions in Coulomb crystals Preprint physics/0504128
- [23] Blythe P, Roth B, Fröhlich U, Wenz H and Schiller S 2005 Production of cold trapped molecular hydrogen ions *Phys. Rev. Lett.* at press
- [24] Schätz T *et al* 2001 Crystalline ion beams *Nature* **412** 717–20
- [25] Fröhlich U, Roth B and Schiller S 2005 Ellipsoidal coulomb crystals in a linear radio-frequency trap *Phys. Plasmas* **12** 073506
- [26] Schiller S and Lämmerzahl C 2003 Molecular dynamics simulation of sympathetic crystallization of molecular ions *Phys. Rev. A* **68** 053406(5)
- [27] Berkeland D J *et al* 1998 Minimization of ion micromotion in a Paul trap *J. Appl. Phys.* **83** 5025–33
- [28] Spears K G and Fehsenfeld F C 1972 Termolecular association reactions of Mg, Ca, and Ba ions *J. Chem. Phys.* **56** 5698
- [29] Armentrout P B and Beauchamp J L 1980 Experimental and theoretical studies of the reaction Ba⁺(D₂,D)BaD⁺: sequential impulse model for endothermic reactions *Chem. Phys.* **48** 315
- [30] Huber K P and Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure* (New York: Van Nostrand Reinhold)
- [31] Johnsen R, Brown H L and Biondi M A 1970 Reactions of Na⁺, K⁺, and Ba⁺ ions with O₂, NO, and H₂O molecules *J. Chem. Phys.* **52** 5080
- [32] Hornekær L 2000 Single and multi-species Coulomb ion crystals: structures, dynamics and sympathetic cooling *PhD Thesis Aarhus University*
- [33] Barrett M D *et al* 2003 Sympathetic cooling of ⁹Be⁺ and ²⁴Mg⁺ for quantum logic *Phys. Rev. A* **68** 042302
- [34] Prestage J D *et al* 1991 Dynamics of charged particles in a Paul radio-frequency trap *Phys. Rev. Lett.* **66** 2964–7
- [35] Ryjkov V L, Zhao X and Schuessler H 2005 Simulations of the rf heating rates in a linear quadrupole ion trap *Phys. Rev. A* **71** 033414
- [36] Gruber L *et al* 2001 Evidence for highly charged ion Coulomb crystallization in multicomponent strongly coupled plasmas *Phys. Rev. Lett.* **86** 636–9
- [37] Jensen M J *et al* 2005 Rapid heating of a strongly coupled plasma near the solid–liquid phase transition *Phys. Rev. Lett.* **94** 025001
- [38] Baba T and Waki I 2002 Spectral shape of *in situ* mass spectra of sympathetically cooled molecular ions *Japan. J. Appl. Phys.* **92** 4109–16
- [39] Roth B, Blythe P, Wenz H and Schiller S 2005 Motional resonance coupling in cold multi-species Coulomb crystals, in preparation

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, recht herzlich bedanken.

Zunächst bedanke ich mich sehr herzlich bei Herrn Prof. Dr. Stephan Schiller für die Möglichkeit zur Durchführung der Promotion mit interessanter und vielseitiger Aufgabenstellung, für seine ausgezeichnete Betreuung sowie für das stetige Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Bedanken möchte ich mich des Weiteren bei allen Mitarbeitern, die bei der Entstehung des Versuchsaufbaus sowie zur Erzielung der experimentellen Ergebnisse mitgearbeitet haben. Besonders erwähnen möchte ich an dieser Stelle Dr. Bernhard Roth für die sehr gute Zusammenarbeit auf dem Projekt und die zahlreichen Diskussionen, die wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. In diesem Zusammenhang seien auch Hartmut Borawski und David Offenberg erwähnt, die durch hervorragende Arbeit während ihrer Diplomarbeit entscheidend am Fortschritt des Projektes mitgewirkt haben. Weiterhin bedanke ich mich sowohl bei Chaobo Zhang und Alex Wilson, die gegen Ende meiner aktiven Arbeit im Labor das Projekt weiter vorangetrieben haben als auch bei Dr. Helmut Wenz für die Unterstützung durch Simulationen. Außerdem gilt mein Dank allen Technikern des Instituts und des Fachbereichs, besonders Rita Gusek und Peter Dutkiewicz, der stets ein offenes Ohr bei technischen Fragen aller Art hatte.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts für Experimentalphysik bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Arbeitsatmosphäre. Besonders erwähnen möchte ich hier Luca Haiberger, Piergiorgio Antonini und Ulf Fröhlich, mit denen nicht nur die tägliche Zusammenarbeit innerhalb der Arbeitsgruppe, sondern auch die verschiedenen Freizeitaktivitäten sehr viel Spaß gemacht haben.

Allen anderen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Fachbereichs Physik möchte ich für das gute Arbeitsklima danken.

Besonders herzlich danke ich Michaela Burg für jegliche Unterstützung, Rücksichtnahme und Verständnis während meiner gesamten Promotion.

Zum Abschluß möchte ich noch ganz besonders herzlich meinen Eltern für die Unterstützung während meiner ganzen Studienzzeit danken.

Sympathetische Kühlung von Molekülonen durch lasergekühlte Bariumionen in einer linearen Paulfalle

Bei der sympathetischen Kühlung in RF-Fallen handelt es sich um eine universell einsetzbare Methode zur Kühlung atomarer und molekularer Ionen. Der experimentelle Ansatz zur Reduzierung der kinetischen Energie beruht dabei auf der Coulomb-Wechselwirkung dieser Teilchen mit direkt lasergekühlten atomaren Ionen, die gleichzeitig in der Falle eingeschlossen werden. Unter den Einflüssen einer ausreichend starken Laserkühlung und den elektrostatischen Wechselwirkungen in der Falle kommt es zu einer regelmäßigen Anordnung der geladenen Teilchen in so genannten Coulomb-Kristallen. Ultrakalte Molekülonen, eingeschlossen in solche Coulomb-Kristalle, bieten vielseitige Perspektiven in den Bereichen der Molekülphysik, in der Quantenoptik, bei der Untersuchung fundamentaler physikalischer Fragestellungen, aber auch in den Bereichen der Chemie und Biologie.

Im Rahmen dieser Arbeit ist ein Experiment realisiert worden, dass die Anwendung dieser Methode auf Moleküle aus einem breiten Massenbereich erlaubt. Die Kombination eines linearen Fallenaufbaus mit einer Elektro-Spray-Ionisationsquelle eröffnet dabei die Perspektive, auch komplexe und hochgeladene Molekülonen mit einer Massenzahl von bis zu 20.000 amu isoliert, lokalisiert und nahezu in Ruhe eingehend studieren zu können. Die Darstellungen in dieser Arbeit konzentrieren sich vor allem auf den Massenbereich zwischen 32 amu ($^{16}\text{O}_2^+$) und ca. 500 amu (z.B. Rhodamin, MRFA, AlexaFluor350), wobei lasergekühlte $^{138}\text{Ba}^+$ -Ionen als Kühlionen eingesetzt werden. Diese erlauben aufgrund ihrer relativ großen Masse sowohl den gleichzeitigen Einschluss mit den komplexen Molekülen in der Falle als auch eine effiziente Kühlung der unterschiedlichen Ionenmassen. Mittels Simulationen ist dies für Ionen der Massen 44 amu und 481 amu bestätigt worden.

In der vorliegenden Arbeit wird der realisierte experimentelle Aufbau, bestehend aus der linearen Paulfalle, der Ionenquelle, dem RF-Oktopol zum Transport der Ionen von der Quelle zur Falle und dem differentiell gepumpten Vakuumsystem ausführlich beschrieben. Insbesondere wird auch auf die Realisierung eines leistungs- und frequenzstabilen Lasersystems (bei 493 und 650 nm) zur Laserkühlung der $^{138}\text{Ba}^+$ -Ionen eingegangen.

Bei der Darstellung der experimentellen Ergebnisse wird zunächst die Präparation von (reinen) Barium-Coulomb-Kristallen sowie deren Abbildung durch Detektion der Bariumfluoreszenz vorgestellt. Coulomb-Kristalle unterschiedlicher Größe und Struktur bis hin zu linearen Ketten einzelner Ionen sind beobachtet worden. Für kleine Ba^+ -Kristalle werden dabei Temperaturen von <10 mK erreicht. Diese Coulomb-Kristalle sind für die sympathetische Kühlung leichter Ionensorten verwendet worden. Bei den sympathetisch gekühlten Ionensorten handelt es sich um $^{16}\text{O}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^+$, bzw. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$, die mittels Elektronenstoß-Ionisation aus dem Restgas erzeugt worden sind. Aufgrund des steileren Pseudopotentials der leichteren Ionen kommt es für diese zu einem Einbau innerhalb der Barium-Coulomb-Kristalle, was sich durch eine reduzierte Bariumfluoreszenz im Zentrum eines Coulomb-Kristalls bemerkbar macht. Die Temperatur der eingebauten Ionen kann mit <50 mK abgeschätzt werden. Es ist weiterhin die sympathetische Kühlung nicht-lasergekühlter Bariumisotope beobachtet worden. Aufgrund des Lichtdrucks tritt dabei eine räumliche Trennung der $^{138}\text{Ba}^+$ -Ionen von den übrigen Bariumisotopen auf.

Ein weiterer Aspekt der experimentellen Arbeit besteht in dem massenselektiven Nachweis der gefangenen Ionen. Hierfür werden u.a. die gezielte Anregung der massenspezifischen Säkularbewegung sowie die Möglichkeit einer gezielten Ionenextraktion ausgenutzt.

Hinsichtlich der sympathetischen Kühlung *komplexer* Molekülonen ist es gelungen, den Transfer unterschiedlicher Ionensorten von der Ionenquelle zur Paulfalle und den gemeinsamen Einschluss mit Bariumionen zu demonstrieren. Die sympathetische Kühlung der schweren Molekülonen macht sich in veränderten Extraktionsspektren sowie in leicht modifizierten Coulomb-Kristallstrukturen bemerkbar.

Vergleiche der experimentell beobachteten Kristallstrukturen bzw. Größe der Ionenwolken mit Simulationsergebnissen erlauben die Angabe einer oberen Grenze für die kinetische Energie der Teilchen. Für Barium-Ionenwolken mit gleichzeitig eingeschlossenen komplexen Molekülen kann ein oberer Wert zwischen 10 K und 15 K angegeben werden. Bei weiterer Optimierung der Apparatur erwartet man auch für komplexe Moleküle Temperaturen im Bereich von 100 mK.

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 30.11.2005

Alexander Ostendorf