
REDISTRIBUTIONSKÜHLUNG UND SPEKTROSKOPIE IN DICHTEN RUBIDIUM-EDELGAS-MISCHUNGEN

DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DES DOKTORGRADES (DR. RER. NAT.)

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

RHEINISCHEN FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT BONN

VORGELEGT VON

TILL LUKAS OCKENFELS

AUS

ANDERNACH

BONN 2021

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. Martin Weitz
2. Gutachter: Prof. Dr. Simon Stellmer

Tag der Promotion: 28.03.2022

Erscheinungsjahr: 2022

ZUSAMMENFASSUNG

Vor beinahe 100 Jahren wurde erstmals das theoretische Konzept der Kühlung von Materie mit Licht veröffentlicht. Schon damals war klar, dass es hierfür einer sehr schmalbandigen Lichtquelle bedarf. Deren Photonen sollten dann in einem geeigneten Medium absorbiert werden um dort Prozesse anzustoßen, in deren Konsequenz mehr Energie aus dem System heraus getragen wird, als ursprünglich eingestrahlt. Erst Jahrzehnte später wurde mit dem Laser eine geeignete Lichtquelle entwickelt und damit die Realisation optischer Kühlmethoden ermöglicht. Damit wurde der Grundstein für zahlreiche, teilweise bahnbrechende, Experimente gelegt.

Eine Möglichkeit Materie durch die Bestrahlung mit Licht zu kühlen ist die Redistributionskühlung. Sie findet ihre Anwendung in der Kühlung makroskopischer Mengen dichter Gase und basiert auf der Redistribution der Fluoreszenz. Diese beschreibt, dass unter gewissen Bedingungen, wie sie in dichten Gasgemischen teilweise vorzufinden sind, die spektrale Verteilung der emittierten Photonen unabhängig davon ist, welche Frequenz das Licht hatte, mit dem die Gasteilchen zuvor angeregt wurden. Dies kann experimentell ausgenutzt werden indem das Anregungslicht gezielt zur mittleren Fluoreszenzfrequenz rotverstimmt wird. Somit wird dafür gesorgt, dass die Energie der eingestrahnten Photonen kleiner als die mittlere Energie der emittierten ist. Die Energiedifferenz dieser Photonen wird dabei dem System entzogen.

Trotz des vergleichsweise simplen Konzepts dieser Methode zur Laserkühlung, ergeben sich in der experimentellen Realisation nicht zu unterschätzende Schwierigkeiten: Einerseits müssen in dem verwendeten Alkali-Edelgasgemisch eine Temperatur und ein Druck in einem technisch herausfordernden Bereich vorliegen, damit es zu einer vollständigen Redistribution der Fluoreszenz kommt. Dazu muss das Gasgemisch in einer diesen Bedingungen gewachsenen Hochdruckzelle eingeschlossen werden. Dadurch ist eine Analyse der Vorgänge im Gasgemisch nur indirekt möglich und die verwendeten Untersuchungsmethoden sind auf rein optische Techniken eingeschränkt. Andererseits kann es durch die Interaktion mit ungewollten Verschmutzungen im Gas auch zu einer strahlungslosen Abregung der angeregten Gasteilchen kommen wodurch Energie im System deponiert wird, was der erwünschten Kühlung entgegenläuft.

Eine weitere Anwendung der erwähnten Hochdruckzellen liegt darin, dass diese es ermöglichen Gasgemische im Labor unter Bedingungen spektroskopisch zu untersuchen, welche denen in astronomischen Objekten teilweise nicht unähnlich sind. In der Astrophysik gibt es Bemühungen aus dem Abgleich theoretisch berechneter Spektren und astronomischer Messungen auf die Zusammensetzung und die Bedingungen in extrasolaren Objekten zu schließen. Im Labor gemessene Spektren bei wohldefinierten Bedingungen liefern hier eine Möglichkeit die theoretischen Vorhersagen und die der Berechnung zu Grunde liegenden Wechselwirkungspotentiale zu überprüfen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde sowohl die Redistributionskühlung experimentell untersucht, als auch spektroskopische Messungen an Gasgemischen durchgeführt. Dazu wurde zunächst eine neue Hochdruckzelle entworfen, bei der selbst entwickelte aktivgelötete temperaturfeste Hochdruckfenster als optische Zugänge genutzt werden. Darauf aufbauend konnte die Redistributionskühlung eines Gemisches aus Rubidium und Argon-Puffergas in dieser neu entworfenen Hochdruckzelle beobachtet werden. In zahlreichen Messungen konnte der Einfluss verschiedener experimenteller Parameter auf die Effizienz des untersuchten Kühlprozesses relativ zum erwähnten unerwünschten Aufheizung des Gases überprüft werden. Außerdem war es durch die Verwendung einer Hochdruckzelle mit zwei optischen Achsen möglich die geometrische Form der im Gasvolumen induzierten Kühlregion experimentell zu untersuchen. Des Weiteren wurde ein Gasgemisch aus Rubidium und Helium umfangreich spektroskopisch vermessen. Für die gemessenen Absorptions- und Emissionsspektren konnte eine gute qualitative Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen festgestellt werden und weiterhin die Gültigkeit der universellen thermodynamischen Kennard-Stepanov-Relation, die ein Ausdruck detaillierten Gleichgewichts ist, für dieses System bestätigt werden. Zusätzlich wurden Emissionslinien mehrerer Übergänge beobachtet und identifiziert, welche aus der Bildung von Quasimolekülen aus Rubidiumatomen mit Heliumatomen aus dem Puffergas resultieren.

PUBLIKATIONEN

Veröffentlichungen des Autors mit besonderem Bezug auf die in dieser Dissertation behandelten Themen:

- T. Ockenfels, F. Vewinger und M. Weitz, Sapphire optical viewport for high pressure and temperature applications, *Review of Scientific Instruments* **92**, 065109 (2021) (<https://doi.org/10.1063/5.0047609>)
- T. Ockenfels und M. Weitz, Befestigung eines optisch transparenten Fensters auf einem metallischen Werkstück, Deutsche Patentanmeldung (AktENZEICHEN: DE 10 2020 124 916.0) vom 24.09.2020
- T. Ockenfels, P. Roje, F. Vewinger und M. Weitz, Spectroscopy of Rubidium-Helium mixtures at high pressures and high temperatures, *in Vorbereitung* (arXiv: 2203.13580)

Weitere im Rahmen der Arbeiten zu dieser Dissertation entstandene Veröffentlichungen:

- S. Christopoulos, P. Moroshkin, L. Weller, B. Gerwers, R. Forge, T. Ockenfels, F. Vewinger und M. Weitz, Rubidium spectroscopy at high-pressure buffer gas conditions: detailed balance in the optical interaction of an absorber coupled to a reservoir, *Physica Scripta* **93**, 124006 (2018) (<https://doi.org/10.1088/1402-4896/aae723>)

INHALTSVERZEICHNIS

Zusammenfassung	iii
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Druckverbreiterung	6
2.1.1 Impakt-Näherung	7
2.1.2 Quasi-statische Näherung	8
2.1.3 Potentialkurven von Quasimolekülen	10
2.1.4 Verallgemeinerte Druckverbreiterung	12
2.2 Strahlungseinschluss	13
2.3 Optische Kollisionen	14
2.4 Kennard-Stepanov-Relation und Molekülspektren	15
2.5 Redistributionskühlung	18
2.5.1 Abschätzung zur maximal tolerablen Verunreinigung	21
2.6 Temperaturänderung in der Zelle	22
2.6.1 Thermische Ablenkungsspektroskopie	22
2.6.2 Normierte Ablenkung	24
3 Experimentelle Umgebung	27
3.1 Hochdruckzellen	27
3.1.1 Zwei-Fenster-Zelle	28
3.1.2 Vier-Fenster-Zelle	29
3.1.3 Aktivgelötete Hochdruckfenster	30
3.1.4 Heizsystem	34
3.1.5 Präparation der Zellen	35
3.2 Optischer Aufbau	35
3.2.1 Lasersystem	36
3.2.2 Aufbau zur Untersuchung der Redistributionskühlung	36
3.2.3 Aufbau zur spektroskopischen Untersuchung von Gasen	38
4 Redistributionskühlung	41
4.1 Bestimmung der mittleren Fluoreszenzfrequenz	42

4.2	Vergleich mit früheren Arbeiten	43
4.3	Messungen bei höheren Absorptionskoeffizienten	46
4.4	Parameterabhängige Untersuchung der Effizienz der Redistributionskühlung	48
4.4.1	Messungen zum Einfluss der Reinheit von Gas und Rubidium	49
4.4.2	Messungen zum Einfluss der eingestrahlten Laserleistung	51
4.4.3	Messungen zum Einfluss des Zellendrucks	53
4.4.4	Messungen zum Einfluss des Strahldurchmessers	56
4.5	Geometrie der Kühlregion	58
4.5.1	Vermessung der Temperaturverteilung	59
4.5.1.1	Numerische Simulation der Temperaturverteilung	60
4.5.1.2	Messung der Temperaturverteilung	61
4.5.2	Effizienz für unterschiedliche Abstände vom Fenster	63
5	Spektroskopie von Rubidium-Helium-Gemischen	65
5.1	Emission des Rubidium $5^2P_{3/2;1/2} \rightarrow 5^2S_{1/2}$ Übergangs	66
5.2	Absorption des Rubidium $5^2S_{1/2} \rightarrow 5^2P_{3/2;1/2}$ Übergangs	68
5.3	Kennard-Stepanov Analyse des Rubidium $5^2S_{1/2} \leftrightarrow 5^2P_{3/2;1/2}$ Übergangs	70
5.4	Emission des Rubidium $6^2P_{3/2;1/2} \rightarrow 5^2S_{1/2}$ Übergangs	72
6	Ausblick	79
	Literatur	83
A	Wärmeleitung	91
B	Normierung der Ablenkung bei orthogonalen Messungen	93
C	Messung der Absorption an der Vier-Fenster-Zelle	95

Kapitel 1

EINLEITUNG

Das Licht und seine Farben strahlen wohl schon seit Anbeginn der Menschheit eine gewisse Faszination auf diese aus [1]. Beginnend mit der ersten Beobachtung dunkler Linien in Emissionsspektren spezieller Lichtquellen [2, 3], wie beispielsweise der Sonne, im anfangenden 19. Jahrhundert, kam man zu der Erkenntnis, dass Atome einer gewissen Spezies spezifische Absorptions- und Emissionslinien im elektromagnetischen Spektrum aufweisen [4]. Obwohl seitdem mehr als 200 Jahre vergangen sind, ist die spektrale Untersuchung von Materie auch heute noch Teil der aktuellen Forschung in der (Astro-)Physik [5–8] und kommt darüber hinaus als vielseitiges Werkzeug in zahlreichen naturwissenschaftlichen Disziplinen zum Einsatz [9–14]. Die Position und auch die Form der beobachteten Resonanzen kann dabei viele Informationen über das untersuchte System liefern.

Aufbauend auf grundlegenden Beobachtungen, wie beispielsweise der Verbreiterung der beobachteten Resonanzen mit steigendem Druck [15], konnte fortwährend in einem Wechselspiel aus theoretischen Modellen und experimentellen Beobachtungen ein immer detaillierteres Bild der zugrundeliegenden Mechaniken entwickelt werden [16]. Neben der störungstheoretischen Behandlung der Druckverbreiterung, wie sie bereits in [15] betrachtet wurde, setzte sich für die Beschreibung der Teilchendynamik bei hohen Drücken die Betrachtung der Atome und ihrer Stoßpartner als Quasimoleküle durch [17–19]. Mit dieser Beschreibung eröffnet sich, über die nun für die Wechselwirkung der Atome relevanten Potentiale, eine Möglichkeit die Verbreiterung der Resonanzen sowie auch die Veränderung ihrer Form und die Entstehung etwaiger Nebenresonanzen zu erklären [20]. Diese bieten auch eine Erklärung für wiederkehrende Gesetzmäßigkeiten, welche in verschiedenen Systemen beobachtet werden können. Dazu gehören die Stokes-Verschiebung [21], welche eine Rotverschiebung der Fluoreszenz gegenüber der Absorption beschreibt oder die Regel von Kasha [22], nach der das Fluoreszenzspektrum von der Anregungsfrequenz unabhängig ist. Ebenfalls auf diesen Beobachtungen aufbauend veröffentlichte Pringsheim bereits 1929 die Idee Materie mit Licht zu kühlen. Dabei sollte durch die Einstrahlung von Photonen aus einer schmalbandigen Lichtquelle ein Prozess angestoßen werden in Zuge dessen es zur Emission von Photonen höherer Frequenz kommen sollte [23]. Eine experimentelle Umsetzung scheiterte damals an der Verfügbarkeit eben jener schmalbandigen Lichtquelle.

Dies sollte sich ab 1960 mit der Entwicklung des Lasers [24, 25] grundsätzlich ändern. Die Entwicklung solcher kohärenter Lichtquellen eröffnete sowohl der Spektroskopie neue Möglichkei-

ten [26, 27], als auch durch die Realisation der Dopplerkühlung von Gasen [28–30], sowie von Magneto-Optischen Fallen [31] und schließlich der Beobachtung der Bose-Einstein-Kondensation [32–35] neue Felder der experimentellen Physik.

Ebenfalls mit Hilfe der mittlerweile verfügbaren Laserstrahlung konnte 1981 erstmals die Anti-Stokes-Kühlung von Gasen [36] und ab 1995 von Festkörpern [37, 38] realisiert werden. Die Idee dazu beruht konzeptionell auf den Veröffentlichungen von Pringsheim und nutzt aus, dass es in diesen Systemen bei der Anregung eines vergleichsweise niederenergetischen Zustands zu einer Abregung unter Aussendung eines höherenergetischen Photons kommt. Dazu kommt es, da eine Anregung in das unterste Subniveau des angeregten elektronischen Zustands stattfindet, jedoch die Besetzung dieses untersten Subniveaus durch die Absorption von Phononen, sprich Energie aus den Gitterschwingungen, teilweise in höhergelegene Subniveaus übergeht. Bei der Abregung aus diesen in den Grundzustand wird somit mehr Energie abgestrahlt als ursprünglich absorbiert. Die Energiedifferenz wird dem System entzogen und dieses so abgekühlt [39].

Parallel dazu konnte mit der 1978 vorgeschlagenen Methode der Redistributionskühlung [40], welche auf der Redistribution des Fluoreszenzspektrums beruht, wie sie auch in der Regel von Kasha beschrieben wird, zunächst nur ein Aufheizen eines Natrium-Edelgasgemisches beobachtet werden [41]. Eine Abkühlung des betrachteten Gases wurde erstmals 2009 über diese Methode der Laserkühlung beobachtet [42]. Im Gegensatz zu der erwähnten Dopplerkühlung handelt es sich hier jedoch um Gase bei hohem Druck, sodass Dichten erreicht werden, welche nur wenige Größenordnungen unterhalb derer von Festkörpern liegen. Durch den hohen Druck erfährt ein durch die Einstrahlung der Laserphotonen angeregtes Atom in seiner Lebenszeit viele Stöße. Dadurch thermalisiert die Besetzungsverteilung in den Subniveaus des sich ergebenden Quasimoleküls unabhängig davon in welches Subniveau des angeregten Zustands das Teilchen ursprünglich angeregt wurde. Damit hat die Emission ihren Ursprung immer in der selben thermalisierten Verteilung und ist daher von der Anregungsfrequenz unabhängig, sodass die Regel von Kasha als Redistribution der Fluoreszenz hier erfüllt ist. Die durch den hohen Druck erzeugte Verbreiterung des Absorptionsspektrums wiederum erlaubt es die Atome auch weit zur ungestörten Resonanz rotverstimmt anzuregen und somit als Energiedifferenz zwischen der Anregung und der mittleren Fluoreszenz des thermalisierten Spektrums dem System Energie zu entziehen. Zwar wurde die Laserkühlung von Gas unter Ausnutzung der Redistribution der Fluoreszenz bisher nur als relative Kühlung von zuvor erhitzten Alkali-Edelgasgemischen bei hohem Druck beobachtet, doch könnte die Verwendung von hohlen Glasfasern als experimentelle Umgebung die Anwendung bei Raumtemperatur ermöglichen, da diese es ermöglichen könnten deutlich größere optischen Weglängen zu realisieren, sodass bereits bei viel kleineren Absorptionsstärken eine signifikante Interaktion des eingestrahnten Laserlichts mit dem untersuchten Gasgemisch eintritt [43].

Im Rahmen dieser Arbeit sollte zunächst die experimentelle Basis dieser Experimente, nämlich die Hochdruckzellen, verbessert werden, sodass mit diesen weiterhin zuverlässig gearbeitet werden kann. Darauf aufbauend bestand das Ziel darin, die Effizienz der Redistributionskühlung in Abhängigkeit der experimentellen Parameter zu vermessen und gegebenenfalls zu optimieren. Auch sollte die geometrische Form der Kühlregion untersucht werden. In weiteren Teilen der Arbeit sollte ein Rubidium-Helium-Gasgemisch untersucht werden. Dies ist einerseits darin motiviert, dass für das leichte Puffergas Helium, im Vergleich zu den üblicherweise verwendeten Rubidium-Argon-Mischungen, ein deutlicher Unterschied in den gemessenen Spektren zu

erwarten ist. Andererseits sind solche Untersuchungen auch im Gebiet Astrophysik von Interesse [44, 45], da beispielsweise in Sternen hohe Helium-Drücke herrschen und daher die gewonnenen Spektren dieser und ähnlicher Gasgemische als Referenzen für die Untersuchung astronomischer Objekte Verwendung finden.

Struktur der vorliegenden Arbeit: Zu Beginn werden in Kapitel 2 theoretische Grundlagen gelegt, welche für das Verständnis der hier präsentierten Ergebnisse notwendig sind. Zunächst wird dabei die Theorie zur Druckverbreiterung von Spektrallinien beschrieben, wobei besonderes Augenmerk auf die quasi-statische Näherung und die Beschreibung der atomaren Wechselwirkung mittels Potentialkurven gelegt wird, da diese die hier relevanten Mechanismen gut erklären. Daran anschließend wird in den Abschnitten 2.3 und 2.4 weiter auf Effekte eingegangen, welche sich aus der starken Interaktion der Atome bei hohen Puffergasdrücken von bis zu mehreren hundert Bar ergeben. Dies wiederum legt die Grundlage für die folgende Erklärung des Konzepts der Redistributionskühlung. Zum Abschluss dieses Kapitels findet sich die Erläuterung der thermischen Ablenkungsspektroskopie, welche die Messmethodik zur Vermessung der Temperaturänderung in der Hochdruckzelle darstellt.

Im folgenden Kapitel 3 wird der verwendete Versuchsaufbau beschrieben. Zunächst werden dabei die verwendeten, neu konstruierten Hochdruckzellen und die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten temperaturfesten Hochdruckfenster ausführlich vorgestellt. Daraufhin werden die optischen Aufbauten zur Erzeugung und Vermessung der Temperaturänderung in diesen Hochdruckzellen und den ebenfalls durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen dargestellt.

In Kapitel 4 werden die Messungen zur Redistributionskühlung vorgestellt. Zunächst soll dabei die Motivation für die Entwicklung einer neuen Hochdruckzelle und des experimentellen Vorgehens zur Bestimmung der Effizienz des untersuchten Kühlmechanismus erläutert werden. Anschließend werden die ersten Beobachtungen der Redistributionskühlung von Rubidium-Argon-Gasgemischen in dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten neuen Aufbau mit denen aus [46] verglichen. Daraus motiviert werden mehrere Messungen gezeigt, welche die Effizienz der untersuchten Redistributionskühlung in Abhängigkeit experimenteller Parameter, wie der Reinheit der verwendeten Stoffe, des Zellendrucks und des Strahldurchmessers des Kühllaserstrahls bestimmen. Anschließend werden Messungen präsentiert, welche erstmals die räumliche Struktur der Kühlregion in der Zelle untersuchen, wie sie bereits in [47] theoretisch diskutiert wurde.

Kapitel 5 befasst sich mit der spektroskopischen Untersuchung dichter Rubidium-Helium-Gasgemische. Dabei sollte in diesen Messungen ein messbarer Einfluss des deutlich leichteren Edelgases im Vergleich zu den in bisherigen Messungen bei hohen Puffergasdrücken zumeist verwendeten Rubidium-Argon-Gemischen zu beobachten sein. Außerdem sind diese Messungen als Referenzen für astronomische Untersuchungen von Interesse, da entsprechende spektrale Signaturen eine Möglichkeit bieten, die Konstituenten extrasolarer Objekte zu identifizieren. Hier konnte eine gute qualitative Übereinstimmung der gemessenen Spektren mit den Erwartungen aus numerischen Berechnungen beobachtet werden. Des Weiteren wurden im Spektralbereich der zweiten atomaren Anregung der Rubidiumatome mehrere Übergänge der Rubidium-Helium-Quasimoleküle beobachtet und identifiziert.

Den Abschluss dieser Arbeit bildet eine Zusammenfassung, an die ein Ausblick bezüglich möglicher weiterführender Experimente anschließt.

Kapitel 2

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

In dieser Arbeit werden sowohl spektroskopische Beobachtungen an Gasen bei hohem Druck und hoher Temperatur als auch Untersuchungen zur Redistributionskühlung präsentiert. Da diese optischen Messungen eine geeignete Möglichkeit darstellen einen Einblick in die Hochdruckzelle zu erhalten ist ein grundlegendes Verständnis der Mechanismen und theoretischen Zusammenhänge in Vielteilchensystemen bei hohem Druck zum Verständnis, der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse, essentiell. In diesem Kapitel sollen die theoretischen Grundlagen dafür dargelegt werden.

Zunächst wird die für die hier beschriebenen Experimente in besonderem Maße relevante Druckverbreiterung beschrieben. Diese ist in der Interaktion zweier Teilchen als Kollisionspartner begründet und verstärkt sich deshalb erwartungsgemäß mit der Dichte dieser im Ensemble. Dabei werden zunächst zwei Näherungen betrachtet. Die Impakt-Näherung beschreibt dabei den Bereich kleinerer Drücke und fußt in ihrer Herleitung auf der störungstheoretischen Betrachtung des gedämpften harmonischen Oszillators. Die quasi-statische Näherung hingegen, die sich zur Beschreibung der Verhältnisse bei höheren Drücken eignet, betrachtet das beobachtete Atom als ständig im Einfluss der Kollisionspartner, wobei Üblicherweise von einem Zweiteilchenbild ausgegangen wird. In diesem Modell ergibt sich die Veränderung der Spektren aus den Potentialkurven der angenommenen Quasi-Moleküle. Im Anschluss wird die Theorie der verallgemeinerten Druckverbreiterung, welche die beiden genannten Grenzfälle einschließt, erläutert.

Anschließend wird zum besseren Verständnis der in dieser Arbeit präsentierten Absorptions- und Emissionsspektren der Effekt des Strahlungseinschlusses und das Konzept der optischen Kollision, welches eine Erklärung für mögliche Anregungsmechanismen in Teilchenensembles bei hohem Druck und hoher Temperatur liefert, eingeführt¹. Da es in diesen Ensembles durch wiederholte Kollisionen zur Thermalisierung der Subniveaus der betrachteten Quasi-Moleküle kommen kann, werden die Auswirkungen dieser Thermalisierung auf die beobachteten Spektren beschrieben.

¹Eine weitere mögliche Ursache für die Verbreiterung experimenteller Spektrallinien ist die Sättigungsverbreiterung, bei der durch hohe Lichtintensitäten das Verhältnis zwischen Atomen im Grund- und angeregten Zustand gegen eins konvergiert [26]. Daher können keine zusätzlichen Photonen absorbiert werden und es kommt zu einer effektiven Verbreiterung durch eine Stauchung der Linie, da die Sättigung auf der Resonanz am stärksten ist. Dies wurde mit fokussierten Laserstrahlen auch in Alkali-Edelgasgemischen beobachtet [46]. In [47] wurde jedoch abgeschätzt, dass für kollimierte Strahlen, wie sie in diesem Experiment verwendet werden, die erreichbaren Intensitäten unterhalb der Sättigungsintensität des stark druckverbreiterterten Systems liegen.

Im Weiteren wird das Prinzip der Fluoreszenzredistribution, die dafür sorgt, dass die spektrale Verteilung der Fluoreszenz von der Anregungswellenlänge unabhängig ist, vorgestellt. Darauf aufbauend folgt die Erläuterung des Konzepts der Redistributionskühlung, bei der die Fluoreszenzredistribution zur Implementierung eines Schemas zur Laserkühlung ausgenutzt wird. Zur Vermessung der aus dieser Kühlung resultierenden Temperaturänderung wird in den hier beschriebenen Experimenten das Prinzip der thermischen Ablenkungsspektroskopie verwendet, welche zusätzlich zur Bestimmung der Effizienz des zuvor erwähnten Kühlprozesses verwendet werden kann. Daher wird auch diese Methode der kontaktlosen Temperaturmessung im Folgenden erklärt.

2.1 Druckverbreiterung

In diesem Kapitel soll die theoretische Beschreibung der Druckverbreiterung der Spektrallinien ausgeführt werden, wie sie bereits von Michelson [15] behandelt und als das Resultat einer Störungen des strahlenden Atoms in Form von Stößen mit benachbarten Teilchen erklärt wurde. Typischerweise werden dazu zwei Grenzfälle der Dynamik, nämlich der instantan ablaufende Stoß und der näherungsweise unendlich lange Stoß², getrennt betrachtet, um in diesen jeweils gültige Näherungen zu etablieren. Diesem Aufbau folgt auch die Veröffentlichung von Allard und Kielkopf [48], an welcher sich hier orientiert wird. Zum besseren Verständnis wird zunächst der rein theoretische Fall eines Zwei-Niveau-Systems mit der Grundzustandsenergie E_g und der Energie des angeregten Zustands E_a betrachtet, dessen Emissionsspektrum aus nur einer infinitesimal scharfen Linie mit der Frequenz

$$\omega_0 = \frac{E_a - E_g}{\hbar} \quad (2.1)$$

besteht. Nimmt man nun an, dass dieses System nicht gestört wird und somit die Emission einen unendlich langen Wellenzug bildet, ergibt sich die Amplitude der emittierten Strahlung als:

$$f(t) = \Re(f_0 \exp(-i\omega_0 t)) . \quad (2.2)$$

Das Intensitätsprofil ist wiederum die Multiplikation der Fouriertransformation dieser Amplitude mit ihrer komplexen Konjugation:

$$I(\omega) \propto \left| \int f(t) \exp(-i\omega t) dt \right|^2 . \quad (2.3)$$

Dieses Intensitätsprofil hat, wie durch die eingehenden Annahmen des völlig ungestörten Strahlers zu erwarten war, eine infinitesimal schmale Resonanz bei $\omega = \omega_0$. Zur Beschreibung der Druckverbreiterung wird diese Annahme fallen gelassen und so der Einfluss von Interaktionen zwischen den Teilchen im Ensemble berücksichtigt.

²Die Näherung des instantan ablaufenden Stoßes beschreibt dabei eher die Dynamik bei geringeren Drücken, während die Annahme der zeitlich sehr stark ausgedehnten Stöße eher bei hohen Drücken zum tragen kommt.

2.1.1 Impakt-Näherung

Dieser Näherung liegt, wie auch in [48] ausgeführt wird, die Annahme, welche schon von Michelson [15] gemacht wurde, zu Grunde, dass die Kollisionspartner sich als harte Sphären beschreiben lassen und es zu einer Interaktion kommt, sobald der Abstand der Teilchen kleiner als die Summe der Radien dieser Sphären ist. Nehmen wir an, dass die Zeit zwischen zwei dieser Kollisionen τ deutlich größer ist als die Dauer der Kollision, stellt sich die Emission als ansonsten ungestörter Wellenzug, welcher nur von den Kollisionsereignissen unterbrochen ist, dar. Mit der Lichtgeschwindigkeit c ergibt sich die endliche Länge eines solchen Wellenzugs auf $c\tau$ und die Amplitude ergibt sich durch die Implementierung der Heaviside-Funktion ($\Theta(x) = 1 \forall x \geq 0, 0$ sonst) in Formel (2.2) zu:

$$f(t) = \Re(f_0 \exp(-i\omega_0 t) \Theta(\tau - |t/2|)). \quad (2.4)$$

Aus dieser Amplitude der Emission ergibt sich wiederum analog zum vorherigen Abschnitt das Intensitätsprofil

$$I(\omega) \propto \left| \frac{\sin(\tau(\omega - \omega_0)/2)}{(\omega - \omega_0)/2} \right|^2, \quad (2.5)$$

dessen Breite invers mit der Zeit zwischen zwei Störungen τ verläuft. Allerdings wurde bisher implizit angenommen, dass die Zeit zwischen zwei Kollisionen immer genau gleich τ ist. Dies ist insofern eine zu grobe Vereinfachung der Dynamik, als dass zwar $c\tau$ die mittlere Länge des emittierten Wellenzugs ist, aber der zeitliche Abstand zwischen zwei einzelnen Kollisionen einer statistischen Verteilung folgt.

Hat das Teilchen bereits eine Strecke l ohne Störung zurückgelegt, ergibt sich die Wahrscheinlichkeit für eine Kollision auf dem nächsten Teilstück der Trajektorie dl zu

$$P(l)dl = \frac{\exp(-l/\lambda)}{\lambda} dl, \quad (2.6)$$

mit der mittleren freien Weglänge λ , die das Teilchen im Durchschnitt zwischen zwei Kollisionen zurücklegt[49].

Daraus ergibt sich die zeitliche Verteilung der Kollisionen

$$P(\tau)d\tau = \frac{\exp(-\tau/\tau_c)}{\tau_c} d\tau, \quad (2.7)$$

wobei die mittlere Zeit zwischen zwei Kollisionen nun mit τ_c bezeichnet wird. Wird das Spektrum aus Formel (2.5) mit dieser zeitlichen Verteilung der Kollisionen erweitert ergibt sich

$$I(\omega, \tau_c) \propto \int_0^\infty I(\omega) P(\tau) d\tau \propto \int_0^\infty \left| \frac{\sin(\tau(\omega - \omega_0)/2)}{(\omega - \omega_0)/2} \right|^2 \exp(-\tau/\tau_c) d\tau \quad (2.8)$$

und schließlich das bereits etablierte Lorentzprofil

$$I(\omega) \propto \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + (1/\tau_c)^2}, \quad (2.9)$$

bei dem die Breite von der mittleren Zeit zwischen den Kollisionen und somit von der Teilchendichte abhängt.

2 Theoretische Grundlagen

Wie bereits erwähnt wurde die Dauer dieser Kollisionen als vernachlässigbar kurz im Vergleich zur Zeit zwischen zwei Kollisionen und diese somit als instantan angenommen. Es zeigt sich jedoch, dass die sich ergebenden Profile keine Verschiebung der Resonanz aufweisen, anders als in der experimentellen Beobachtung.

Eine Erweiterung dieses Modells kann vollzogen werden indem man berücksichtigt, dass einerseits der Einfluss des Kollisionspartners auf das Atom schon bei größeren Abständen als bisher angenommen einsetzt und andererseits die Annäherung der Teilchen und schließlich ihre Kollisionen den Wellenzug der Emission nicht zwangsläufig beenden, sondern zu einer kontinuierlichen Änderung der Phase führen [50–52]. Die Frequenz der emittierten Strahlung kann durch die Summation der ungestörten Frequenz ω_0 und eines Störungsterms, welcher die Phasenänderung berücksichtigt, dargestellt werden:

$$\omega(t) = \omega_0 + \frac{d\eta}{dt}. \quad (2.10)$$

Durch diese Erweiterung bleibt der Effekt starker Stöße, welche mit einer starken Störung einhergehen und den emittierten Wellenzug unterbrechen, gut beschrieben. Zusätzlich wird der Effekt schwacher Stöße, welche das betrachtete Teilchen nur vergleichsweise wenig beeinflussen und deshalb in dieser Erweiterung des Modells zu einer Frequenzverschiebung im Wellenzug führen berücksichtigt. Daraus ergibt sich nunmehr ein verschobenes Lorentzprofil [53],

$$I(\omega) \propto \frac{1}{(\omega - \omega_0 - \sigma)^2 + \gamma^2}, \quad (2.11)$$

wobei die Verschiebung σ vom Druck und den zugrundeliegenden Potentialkurven und die Halbwertsbreite $\gamma \propto nvq$ von der Dichte der Teilchen, ihrer Geschwindigkeit und dem Wirkungsquerschnitt q etwaiger Kollisionen abhängt, da diese Faktoren alle in die zeitliche Verteilung der Störungen eingehen [54].

Durch die Impakt-Näherung wird das Intensitätsspektrum nahe der Resonanz gut beschrieben, aber die Verbreiterung in den Flügeln des Spektrums wird nicht wiedergegeben. Des Weiteren zeigt das sich ergebende Linienprofil im Gegensatz zu den experimentellen Beobachtungen keine Asymmetrie.

Die Grenzen des Geltungsbereichs der Impakt-Näherung ergeben sich aus der Grundannahme, dass die Dynamik der Teilchen durch zeitlich deutlich separierte, verhältnismäßig kurze Kollisionsereignisse beschrieben werden kann. Bei steigendem Druck und somit Teilchendichte steigt die Anzahl der Kollisionen und somit sinkt die Zeit zwischen den Stößen, weshalb diese Annahme nicht mehr voll erfüllt ist. Daher wird im nächsten Abschnitt ein anderer Ansatz vorgestellt, um diesen Bedingungen Rechnung zu tragen.

2.1.2 Quasi-statische Näherung

Wie auch in [48] aufgeführt beruht die quasi-statische Betrachtung der Druckverbreiterung grundlegend auf Veröffentlichungen von Kuhn [17–19]. Im klaren Gegensatz zur Impakt-Näherung wird hier angenommen, dass das Verhältnis zwischen der Dauer der Stöße und ihrem zeitlichen Abstand sich soweit verschoben hat, dass angenommen werden kann, dass das Atom dauerhaft von den umgebenden Teilchen beeinflusst bzw. gestört wird. Die Bewegungsdynamik des Systems

wird damit als vernachlässigbar langsam und somit als effektiv statisch angenommen. Das gestörte Teilchen kann auch als mit seinem nächsten Stoßpartner ein Quasimolekül bildend betrachtet werden. In dieser statischen Betrachtung ist das Franck-Condon-Prinzip [55, 56]³ erfüllt, wonach Abstand und Relativgeschwindigkeit während des Übergangs zwischen den Energieniveaus konstant bleiben. Sobald die Linienbreite größer ist als ihr mittlerer Abstand wird das betrachtete

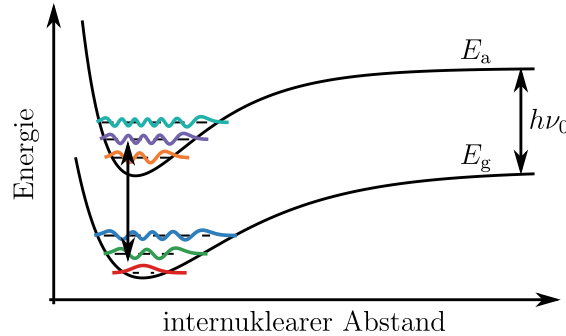


Abbildung 2.1: Die potentielle Energie des angeregten und des Grundzustands aufgetragen gegen den internuklearen Abstand. Im Bild der quasi-statischen Näherung befindet sich das Atom in einem als statisch angenommenen Ensemble von Störatomen. Es bilden sich sogenannte Quasimoleküle, deren Zustände über Subniveaus verfügen. Übergänge zwischen diesen geschehen nach dem Franck-Condon-Prinzip bei einem festen internuklearen Abstand und somit in der hier gewählten Darstellung senkrecht. Aus der spezifischen Form der Potentiale für das jeweilige Quasimolekül ergibt sich die spektrale Linienform.

Spektrum kontinuierlich und unter dem Einfluss der Störung durch seine Kollisionspartner verschieben sich die Energieniveaus des Grundzustands E_g und des angeregten Zustands E_a des betrachteten Atoms in Abhängigkeit des Abstands zwischen den Atomen gemäß den zugrundeliegenden Potentialen $V_{g,a}(R)$ so, dass die Emmissionsfrequenz

$$\omega(R) = \frac{E_a(R) - E_g(R)}{\hbar} = \omega_0 + \Delta\omega(R) = \omega_0 + \frac{\Delta V(R)}{\hbar} \quad (2.12)$$

von der Emissionslinie des ungestörten Atoms ω_0 abweicht. In Abbildung 2.1 sind beispielhaft Potentialkurven für den Grund- und den angeregten Zustand eines Quasimoleküls als Funktion der Energie gegen den internuklearen Abstand aufgetragen. Als Konsequenz des Franck-Condon-Prinzips können Übergänge nur bei einem festen Abstand, sprich in dieser Darstellung senkrecht, stattfinden.

Die sich nach Formel (2.12) ergebende, deutlich von der ungestörten Emmissionsfrequenz ω_0 verschobene, Frequenz bildet die äußeren Bereiche des Emissionsspektrums, genannt Flügel, fern ab der ungestörten Resonanz. Nimmt man an, dass der Abstand zwischen dem betrachteten Atom und seinem Kollisionspartner deutlich kleiner ist als der mittlere Abstand der Teilchen im Ensemble folgt daraus, dass die Wahrscheinlichkeit, dass sich ein weiteres Atom in solch kleinem Abstand aufhält, vernachlässigbar ist. Die Intensität in einem Frequenzbereich $\Delta\omega$ ergibt sich nun aus der Wahrscheinlichkeit, dass ein Störatom im Abstand R bis $R + \Delta R$ zu finden ist:

$$I(\Delta\omega)|d\omega| \propto \pi R^2 |dR|, \quad (2.13)$$

³Das Franck-Condon-Prinzip folgert (analog zur Born-Oppenheimer-Näherung [57]) aus den deutlich unterschiedlichen Zeitskalen, auf denen die betrachteten Dynamiken stattfinden, dass die schnellere (in diesem Fall der Übergang zwischen den Zuständen des Systems) als instantan und die langsamere (hier die Bewegungsdynamik der Teilchen zueinander) als statisch betrachtet werden können.

2 Theoretische Grundlagen

Dies lässt sich umformen zu:

$$I(\Delta\omega) \propto \pi R^2 \left| \frac{d\omega}{dR} \right|^{-1} = n4\pi R^2 \hbar \left| \frac{d\Delta V}{dR} \right|^{-1}. \quad (2.14)$$

wobei n die Dichte der Störatome darstellt. Wie in Formel (2.12) wurde die Frequenzverschiebung mit der Potentialdifferenz verknüpft.

Das Intensitätsprofil ist eindeutig vom energetischen Abstand der betrachteten Energieniveaus für verschiedene Abstände der Kollisionspartner abhängig. Dieser wiederum ergibt sich aus den Potentialkurven, welche die Interaktion der beteiligten Teilchen beschreiben. Wird beispielsweise das Lennard-Jones-Potential $V(R) = C_p R^{-p}$ [49, 58] eingesetzt, ergibt sich:

$$I(\Delta\omega) \propto \frac{4\pi}{p} n \left(\frac{C_p}{\hbar} \right)^{3/p} (\Delta\omega)^{-(p+3)/p}, \quad (2.15)$$

so dass mit $p = 6$ für die van der Waals-Wechselwirkung die Abhängigkeit

$$I(\Delta\omega) \propto \Delta\omega^{-3/2} \quad (2.16)$$

gilt.

Wie durch die grundlegend konträre Grundannahme zu erwarten gelingt es der quasi-statischen Näherung mit den äußeren Flügeln des Linienprofils gerade die Bereiche des Spektrums zu beschreiben, in denen die Impakt-Näherung von der experimentellen Beobachtung abweicht. Dadurch, dass nun die Wechselwirkungspotentiale in das Intensitätsprofil eingehen, werden auch Satellitenresonanzen in den Flügeln der Spektren beschrieben, da diese ihren Ursprung in unregelmäßigen Potentialkurven haben [20, 59].

2.1.3 Potentialkurven von Quasimolekülen

Im vorherigen Abschnitt wurde bereits erwähnt, dass bei hohen Drücken die beiden an einer Kollision beteiligten Teilchen als Konstituenten eines Quasimoleküls beschrieben werden können. Diese unterscheiden sich von eigentlichen Molekülen dadurch, dass sie sehr kurzlebig sind, da sie nur während des Stoßes existieren. Ihr Verhalten leitet sich aus Potentialkurven ab und ist fundamental um die der Redistributionskühlung zugrunde liegenden Effekte zu beschreiben.

Zwei Atome können sich während einer Kollision so sehr annähern, dass die recht schwache und kurzreichweitige van der Waals-Anziehung⁴ zur zeitweiligen Bildung eines Diatoms führt [62, 63]. Auf Grund der im Vergleich zur resultierenden Bindungsenergie hohen thermischen Energie der beteiligten Teilchen dissoziiert dieses nach kurzer Zeit wieder. Fundamental wird eine zu starke Annäherung der Stoßpartner dadurch verhindert, dass sich bei kleiner werdendem internuklearem Abstand die Elektronenorbitale der Teilchen überlappen und dort eine Abstoßung auf Grund des Pauli-Prinzips einsetzt.

⁴Genau genommen handelt es sich je nach Elektronenkonfiguration der beteiligten Teilchen um Keesom-Wechselwirkung (Kraft zwischen zwei permanenten Dipolen) [60] beziehungsweise Debye-Wechselwirkung (Kraft zwischen einem permanenten und einem induzierten Dipol) [61].

Für die Potentialkurven, welche die Wechselwirkung der Teilchen beschreiben, ergibt sich aus diesen Überlegungen bereits die grundsätzliche Form. Für große internukleare Abstände beeinflussen sich die Kollisionspartner nicht und der Übergang zwischen zwei Zuständen ist ungestört. Die potentielle Energie und somit auch die Energiedifferenz der Zustände ist dementsprechend gleich der des isolierten Atoms. Nähern sich die Teilchen nah genug an, kommt es zur Bildung eines Quasimoleküls. Dies ist der Fall, wenn sich die potentielle Energie des Niveaus verringert, wobei die exakte Form und Tiefe des Potentialminimums von der Anziehungskraft und somit wiederum von der Elektronenkonfiguration abhängt. Nähern sich die stoßenden Teilchen noch weiter an, überwiegt ab einem gewissen Abstand die Abstoßung und die Potentialkurve steigt. Ein Beispiel für solche Kurven ist auch in Abbildung 2.1 zu sehen.

Das klassische Beispiel für eine Funktion, welche als Näherung für ein solches Potential dient, ist das sogenannte Morse-Potential [64]:

$$V(R) = D_e (1 - \exp(-\alpha(R - R_e)))^2 + V_{\min}, \quad (2.17)$$

wobei D_e die relative Tiefe des Potentialminimums an der Position R_e bezüglich des Energieniveaus des isolierten Atoms $V_0 = V_{\min} + D_e$ ist und α einer Federkonstante entspricht und die Breite des Potentialtopfs bestimmt.

Grundsätzlich ergibt sich die spektrale Verteilung eines Übergangs aus den angesprochenen Potentialen, welche beispielsweise in Form tabellarischer Werte von Energien für bestimmte internukleare Abstände vorliegen [65, 66]. Dabei sorgen beispielsweise Extrema in den Verläufen der Potentiale für ausgeprägte Asymmetrien oder zusätzliche Maxima in den Spektren [20]. Eine Möglichkeit aus vorliegenden Potentialen auf die Spektren zu schließen besteht darin zunächst die orts aufgelösten Wellenfunktionen $\Psi_v(R)$ der rovibronischen Subniveaus v des Grundzustands beziehungsweise $\Psi_{v'}(R)$ der rovibronischen Subniveaus v' des des angeregten Zustands der Stoßpartner als Lösung der Schrödinger-Gleichung zu berechnen. Aus diesen wiederum kann nach

$$\rho(R, v) = |\Psi_v(R)|^2 = \Psi_v(R)\Psi_v^*(R) \quad (2.18)$$

eine Verteilungsfunktion berechnet werden, welche die Wahrscheinlichkeit die zwei Kollisionspartner in einem Abstand R im jeweiligen Zustand zu beobachten beschreibt. Des Weiteren kann die Übergangswahrscheinlichkeit als Betragsquadrat des Überlapps, der Zustandswellenfunktion $\Psi_v(R)$ und $\Psi_{v'}(R)$ je eines rovibronischen Subniveaus im elektronischen Grundzustand und eines im angeregten Zustand mittels

$$P(R, v, v') = |\Psi_v(R)\Psi_{v'}(R)|^2 \quad (2.19)$$

bestimmt werden.

Werden diese Übergangswahrscheinlichkeiten für alle möglichen rovibronischen Eigenzustände der beteiligten Niveaus mit einer geeigneten Gewichtung aufsummiert, erhält man die Wahrscheinlichkeit, dass der Übergang zwischen den elektronischen Zuständen bei einem bestimmten internuklearen Abstand stattfindet. Der Abstand wiederum kann mit Hilfe der Potentiale eindeutig in eine Energiedifferenz und somit in eine Wellenlänge umgerechnet werden. Somit ergibt sich aus den Potentialen ein zu erwartendes Intensitätsprofil. Eine detaillierte Betrachtung dieses Verfahrens findet sich in [67].

2.1.4 Verallgemeinerte Druckverbreiterung

Wie beschrieben ist die qualitative Übereinstimmung der Impakt-Näherung und der quasi-statischen-Näherung auf Grund ihrer konträren Grundannahmen auf unterschiedliche Aspekte druckverbreiterter Spektren beschränkt. Der erste semi-klassische Ansatz eine allgemeine Beschreibung der Druckverbreiterung zu finden kam von Anderson und Talman [68, 69] wie er auch, in ausführlicherer Form, in [48] und ähnlich in [70] dargestellt wird. Sie nutzen abermals den Ansatz des gemäß Formel (2.10) phasenverschobenen Wellenzugs:

$$f(t) = f_0 \exp(-i\omega_0 t) \exp(-i\eta(t)). \quad (2.20)$$

Nun wird die Autokorrelationsfunktion $\Phi(s)$ berechnet, welche die zeitliche Entwicklung des Wellenzuges im Zeitraum s beschreibt:

$$\Phi(s) = \langle f(t) * f(t+s) \rangle_t \propto \exp(i\omega_0 s) \cdot \langle \exp(-i[\eta(t+s) - \eta(t)]) \rangle_t. \quad (2.21)$$

Wird das druckverbreiterte Spektrum in Relation zum ungestörten betrachtet, ist es sinnvoll Frequenzen in Relation zur ungestörten Resonanzfrequenz ω_0 zu betrachten. Dadurch verschwindet der Faktor $\exp(i\omega_0 s)$ aus Formel (2.21) und es ergibt sich das Intensitätsprofil durch die Fouriertransformation zu

$$I(\omega) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(s) \exp(i\omega s) ds. \quad (2.22)$$

Es muss ein geeigneter Ausdruck für die Phasenänderung $\eta(t+s) - \eta(t)$ gefunden werden um Formel (2.21) weiter auszuwerten. Zunächst nimmt man an, dass sich das Potential $V(t)$, in dem sich das Teilchen befindet, aus den unabhängigen Interaktionspotentialen $V_k(R_k)$ aller N umgebenden Teilchen zu

$$V(t) = \sum_{k=1}^N V_k(R_k(t)) \quad (2.23)$$

zusammensetzt. Damit lässt sich die Phasendifferenz als

$$\eta(t+s) - \eta(t) = \int_t^{t+s} \sum_{k=1}^N 1/\hbar V_k(R(t')) dt' \quad (2.24)$$

schreiben. Diese Formel (2.24) kann in Formel (2.21) eingesetzt werden. Wird gleichzeitig die Mittlung über die initiale Zeit durch eine Mittlung über mögliche Geometrien der Kollisionen ersetzt und angenommen, dass die umgebenden Teilchen sich untereinander nicht stören, erhält man die Autokorrelationsfunktion:

$$\Phi(s) = \left(\left\langle \exp \left(-i \int_0^s 1/\hbar V(R(t')) dt' \right) \right\rangle_{\text{Kollisionen}} \right)^N. \quad (2.25)$$

Um die Mittlung über die möglichen Geometrien auszuwerten, wird angenommen, dass sich die jeweiligen Stoßpartner auf klassischen Trajektorien bewegen und sich somit ihre Position mit $x = x_0 + \bar{v}t'$ beschreiben lässt. Des Weiteren wird der *impact*-Parameter b als minimaler Abstand der Kollisionspartner während des Stoßes definiert. Damit lässt sich die Autokorrelationsfunktion mit einem Integral über alle möglichen Anfangspositionen in einem Volumen V schreiben:

$$\Phi(s) = \left(\frac{1}{V} \int \int_V 2\pi b \, db \, dx_0 \exp \left(-i \int_0^s \hbar V ((b^2 + x^2)^{1/2}) \, dt' \right) \right)^N. \quad (2.26)$$

Unter der Annahme, dass die Voraussetzungen für die Näherung $(1 - \alpha)^N \simeq \exp(-N\alpha)$ erfüllt sind und dass bei einer festen Teilchendichte $n = N/V$ ein großes Volumen V betrachtet wird, vereinfacht sich dies zu:

$$\Phi(s) = \exp(-ng(s)) \quad (2.27)$$

mit

$$g(s) = 2\pi \int_0^\infty b \, db \int_{-\infty}^\infty dx_0 \left(1 - \exp \left(-i \int_0^s \frac{1}{\hbar} V ((b^2 + x^2)^{1/2}) dt' \right) \right). \quad (2.28)$$

Für den Grenzfall $s \rightarrow \infty$, sprich große Zeiten, ergibt sich hieraus ein, wie durch die Impact-Näherung beschriebenes, zur ungestörten Resonanz verschobenes Lorentzprofil. Für eine verschwindende mittlere Geschwindigkeit der Kollisionspartner $\bar{v} \rightarrow 0$ hingegen spiegelt die verallgemeinerte Druckverbreiterung die Ergebnisse der quasi-statischen Betrachtung wieder.

Diese verallgemeinerte Theorie ist dazu geeignet die stoßinduzierte Druckverbreiterung der Spektrallinien inklusive Verschiebung der Maxima und auch etwaige Satellitenresonanzen zu beschreiben. Daran anschließend wurden noch allgemeinere quantenphysikalische Theorien entwickelt, welche auch die Effekte möglicher unsymmetrischer, nicht adiabatischer Stöße berücksichtigen. Auch diese werden in [48] und [70] diskutiert.

2.2 Strahlungseinschluss

Neben der Verbreiterung der Resonanzen ist der sogenannte Strahlungseinschluss ein weiterer Effekt, welcher in Spektren von Gasen bei hoher Dichte beobachtet werden kann. Wird ein Ensemble mit einer hohen Dichte an Atomen betrachtet gibt es eine nicht zu vernachlässigende Wahrscheinlichkeit, dass ein emittiertes Lichtteilchen die Gaswolke nicht verlässt, sondern reabsorbiert wird. Man spricht vom Effekt des Strahlungseinschlusses (engl. *radiation trapping*). Dieser Effekt wird durch eine Ratengleichung der angeregten Zustände, welche als Holstein-Biberman-Gleichung bekannt ist, beschrieben [71, 72]⁵:

$$\frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} = -A_{21}n(\vec{r}, t) + A_{21} \int_{\text{Vol}} G(\vec{r} - \vec{r}') n(\vec{r}', t) d^3r'. \quad (2.29)$$

Die Änderungsrate der angeregten Atome am Ort \vec{r} setzt sich zusammen aus den Atomen, welche am Ort \vec{r} Lichtteilchen emittieren und der integrierten Wahrscheinlichkeit, dass eines der Photonen, die an einem Ort \vec{r}' emittiert wurden, bei \vec{r} reabsorbiert wird. Die Absorptionswahrscheinlichkeit nach einer gewissen Strecke lässt sich ausdrücken als [73]

$$G(\vec{r} - \vec{r}') = G(x) = \frac{1}{4\pi x^2} \frac{\partial T(x)}{\partial x}, \quad (2.30)$$

⁵In manchen Veröffentlichungen ist diese Ratengleichung auch in einer um weitere Terme erweiterten Form zu finden. Diese zusätzlichen Terme beschreiben dort beispielsweise Effekte wie Fluoreszenzlöschung oder Anregung durch ein Strahlungsfeld, welche hier jedoch keine für den Strahlungseinschluss signifikante Rolle spielen.

mit dem Transmissionsfaktor

$$T(x) \propto \int_{-\infty}^{\infty} k(\nu) \exp(-k(\nu)x) d\nu. \quad (2.31)$$

Hier ist $k(\nu)$ das Absorptionsprofil des betrachteten Mediums.

Nach [74] gilt unter der Annahme einer vollständigen Redistribution der Fluoreszenz im Fall geringer Absorption ($kx \approx 1$) das Lambert-Beersche Gesetz, welches einen exponentiellen Abfall der Intensität im Medium vorhersagt. Für den Transmissionsfaktor gilt dann $T(x) \approx \exp(-kx)$ und das Fluoreszenzspektrum wird nur unwesentlich beeinflusst. Für starke Absorption gilt hingegen $T(x) \approx 1/\sqrt{(\pi kx)}$. Dementsprechend kommt es im Frequenzbereich hoher Absorption, sprich auf Resonanz, zu starker Reabsorption und zu einer Verminderung des transmittierten Spektrums[46]. Da sich dadurch die Form des beobachteten Spektrums signifikant ändert, sollte eine lange Propagation der emittierten Strahlung durch das Gas bei der Messung möglichst vermieden werden. Ist dies nicht möglich müssen die gemessenen Spektren gegebenenfalls entsprechend korrigiert werden.

2.3 Optische Kollisionen

Neben der bisherigen Beschreibung, dass eine Kollision zweier Atome zur Verschiebung der Übergangsenergie und somit in der Summe mehrerer solcher Ereignisse zu einer Verbreiterung und Verschiebung des beobachteten Spektrums führt, kann ein Stoß zweier Teilchen in Anwesenheit eines Lichtfeldes auch als Dreikörperstoß in Form einer optischen Kollision betrachtet werden [75–77]. Da dabei der Energieaustausch zwischen dem Lichtfeld und den Atomen eine Rolle spielt, bekommt dieser Effekt in dichten Gasen eine besondere Relevanz, wenn nach $\hbar(\omega - \omega_0) \approx k_B T$ die Verstimmung des Lichtfelds ungefähr der selben Energie entspricht wie die thermische Energie des Bades, welches das Atomensemble darstellt [46], da, wie im Folgenden erläutert somit oft nicht-resonante Übergänge ermöglicht werden.

Durch optische Kollisionen können auch Übergänge stattfinden, die ohne die energetische Kopplung an das Bad nicht stattfinden würden. Da für den betrachteten Dreikörperstoß auch die Energieerhaltung gilt, wäre bei einer starken Verstimmung des Lichtfeldes ein Übergang zwischen den Niveaus nicht möglich, da die Summe der Energien des Photons und der potentiellen Energie der Teilchen im Anfangszustand ungleich der addierten Energien der Atome im Endzustand ist. Diese Diskrepanz kann jedoch überwunden werden, indem thermische Energie, sprich Bewegungsenergie, der Teilchen diese Energiedifferenz ausgleicht. Dieses Prinzip gilt insofern sogar noch allgemeiner, als dass nicht nur Absorptionsprozesse, sondern auch Emissionsprozesse ermöglicht werden können. Des Weiteren sei erwähnt, dass für die thermische Energie, die zwischen dem betrachteten Atom und dem Bad übertragen wird, kein Vorzeichen festgelegt ist und somit sowohl die Interaktion mit rotverstimmten als auch blauverstimmten Lichtfeldern ermöglicht werden kann. Auf Basis dieser Prozesse besteht auch die Möglichkeit des stoßinduzierten Energietransfers (im Weiteren mit dem geläufigeren englischen Namen *energy pooling* bezeichnet) möglich. Dabei kommt es durch den Energieaustausch bei der Kollision zweier angeregter Atome zur Anregung eines der beiden Atome in einen höheren Zustand [77, 78].

2.4 Kennard-Stepanov-Relation und Molekülspektren

Die Kennard-Stepanov-Relation stellt unter der Annahme, dass ein sowohl im Unterniveau des Grund- als auch im elektronisch angeregten Zustands thermalisiertes Medium betrachtet wird, eine Verknüpfung zwischen dem Absorptions- und dem Emissionsspektrum eines Mediums dar. Diese wurde erstmals 1918 von Kennard aufgestellt [79] und 1957 von Stepanov wiederentdeckt [80, 81]. Für die Herleitung dieser Relation, welche hier [82] folgt, wird ein Zwei-Niveau-System mit einem elektronischen Grundzustand $|g\rangle$ und einem angeregten Zustand $|a\rangle$ betrachtet, die beide wiederum eine Substruktur haben, welche im Fall der in dieser Arbeit betrachteten Gasgemische ihren Ursprung in den rovibronischen Subzuständen der Quasimoleküle haben. Man nimmt an, dass die Lebenszeit des angeregten Zustands genügend lang ist, sodass die Besetzungsverteilung in diesen Subniveaus durch die Kopplung an die Umgebung in eine thermische Verteilung übergeht. Dies ist insofern gegeben, dass die Kopplung an das thermische Bad über Stöße mit anderen Teilchen des Ensembles vollzogen wird und bei den betrachteten hohen Dichten während der Lebensdauer des angeregten Zustands eine große Zahl dieser stattfindet. Die Besetzungsdichten der Subniveaus beider Zustände werden somit über den Boltzmann-Faktor als:

$$p_g(E_g) = N_g \exp(-E_g/k_B T) \quad (2.32)$$

und

$$p_a(E_a) = N_a \exp(-E_a/k_B T) \quad (2.33)$$

bestimmt. Hier beschreiben E_g und E_a die potentielle Energie der Subniveaus innerhalb der beiden Zustände, N_g und N_a sind Normierungsfaktoren und T ist die Temperatur des Systems. Damit gilt für das Verhältnis von Emission $f(\nu)$ und Absorption $\alpha(\nu)$:

$$\frac{f(\nu)}{\alpha(\nu)} \propto \frac{\int g_a(E_a) A(E_a, \nu) p_a(E_a) dE_a}{\int g_g(E_g) B(E_g, \nu) p_g(E_g) dE_g}. \quad (2.34)$$

Mit $g_g(E_g)$ und $g_a(E_a)$ wird die rovibronische Zustandsdichte der Substruktur und mit $A(E_a, \nu)$ und $B(E_g, \nu)$ werden die Einsteinkoeffizienten für die spontane Emission, beziehungsweise die Absorption bezeichnet. Nimmt man die Energieerhaltung in der Licht-Materie Interaktion,

$$h\nu_0 + E_a = h\nu + E_g, \quad (2.35)$$

mit der Übergangsfrequenz zwischen den beiden rovibronischen Grundniveaus der betrachteten Zustände ν_0 und die Einstein $A - B$ Relation,

$$g_a(E_a) A(E_a, \nu) dE_a = \frac{8\pi h\nu^3}{c^2} g_g(E_g) A(E_g, \nu) dE_g, \quad (2.36)$$

in Betracht, erhält man die Kennard-Stepanov-Relation:

$$\frac{f(\nu)}{\alpha(\nu)} \propto \frac{8\pi\nu^3}{c^2} \exp\left(-\frac{h(\nu - \nu_0)}{k_B T}\right). \quad (2.37)$$

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass wie in [83] gezeigt, derselbe Zusammenhang auch im Modell der Energieverschiebung der Zustände anhand der in Kapitel 2.1.2 eingeführten Potentiale

2 Theoretische Grundlagen

hergeleitet werden kann. Betrachtet man ausschließlich den Bereich kleiner Verstimmungen ($\nu - \nu_0 \ll \nu_0$), lässt sich Formel (2.37) in eine logarithmische Form bringen:

$$\ln \left(\frac{\alpha(\nu)}{f(\nu)} \right) = \frac{h}{k_{\text{B}}T} \cdot \nu + D(T) \quad (2.38)$$

wobei $D(T)$ frequenzunabhängig ist. Diese Form der Kennard-Stepanov-Relation kann dazu genutzt werden, um anhand des Emissions- und Absorptionsspektrums zu überprüfen, ob das untersuchte System thermalisiert ist [84, 85]. Ist dies der Fall, kann über eine Anpassung einer geeigneten Funktion auch die sogenannte spektrale Temperatur, T in Gleichung (2.38), bestimmt werden.

Die Kennard-Stepanov-Relation ist für die Spektren vieler Farbstoffe erfüllt und ist eine Voraussetzung dafür, dass ein Farbstoff als Thermalisierungsmedium in Experimenten zur Erzeugung von Photonen-Bose-Einstein-Kondensaten geeignet ist [85, 86]. Auch wurde gezeigt, dass die Kennard-Stepanov-Relation sowohl in dichten Alkali-Edelgasgemischen [83, 87] als auch in reinem Xenon bei hohen Drücken [67] erfüllt sein kann.

Aus der zu Anfang dieses Abschnitts beschriebenen Thermalisierung der Besetzung der Subniveaus der betrachteten Zustände ergeben sich weitere Effekte, welche in den Spektren solcher Systeme, wie auch die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Rubidium-Edelgas-Hochdrucksysteme, typischerweise beobachtet werden können [88, 89]:

- Die **Spiegelbild-Regel**, nach der das Emissionsspektrum zu einem gewissen Grad eine Spiegelung des Absorptionsspektrums darstellt. Diese erklärt sich aus der Kombination zweier bereits eingeführter Überlegungen. Wie zuvor bereits ausgeführt, ergibt sich das Spektrum eines Übergangs aus der gewichteten Aufsummation des Überlapps der Wellenfunktionen der Subniveaus. Wird angenommen, dass die Struktur, sprich der Energieabstand, der rovibronischen Zustände im angeregten elektronischen Niveau, ähnlich ist zu der im Grundzustand, führt das dazu, dass auch die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den rovibronischen Zuständen gleich sind. Ist nach einer vollständigen Thermalisierung auch die Besetzungsverteilung in beiden rovibronischen Mannigfaltigkeiten gleich, ergibt sich die Spiegelsymmetrie der Spektren. Die Qualität dieser Symmetrie ist dabei davon abhängig, wie gut diese Annahme der vergleichbaren Levelstrukturen erfüllt ist.
- Die **Stokes-Verschiebung** [21], welche beschreibt, dass der Schwerpunkt der Emission rotverschoben zum Schwerpunkt der Absorption liegt und dem entsprechend die mittlere Energie eines absorbierten Photons höher ist als die eines emittierten Photons. Dies kommt zustande, wenn das Minimum des Potentials im Grundzustand bei einem anderen internuklearen Abstand liegt als das Minimum des Potentials, welches den angeregten Zustand beschreibt. Entsprechend der Wellenfunktionen ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines thermalisierten Teilchens im Minimum des Potentials am höchsten. Da sich während des Übergangs in den angeregten elektronischen Zustand gemäß des Franck-Condon-Prinzips der internukleare Abstand jedoch nicht ändert, ist hier der Überlapp mit höherenergetischen rovibronischen Subniveaus höher, sodass diese bevorzugt besetzt werden. Nun thermalisiert der angeregte Zustand und das am stärksten besetzte, im Fall einer thermischen Verteilung tiefste, Subniveau des angeregten Zustands hat durch die räumliche Verschiebung der Minima wiederum einen größeren Überlapp mit höher liegenden rovibronischen

Subleveln im Grundzustand. Dadurch ist die Energie des anregenden Photons höher als die des emittierten und eine Rotverschiebung wird beobachtet.

- Die **Regel von Kasha** [22], nach der die spektrale Verteilung der beobachteten Emission von der Anregungswellenlänge unabhängig ist. Für verschiedene Anregungswellenlängen werden, je nach passendem Energieabstand und Überlapp der Wellenfunktion, Teilchen aus einem Sublevel des elektronischen Grundzustands in ein rovibronisches Niveau des angeregten Zustands gebracht. Dem entsprechend wird die Besetzungsverteilung in der Levelstruktur dieses angeregten Zustands auch zunächst von der Wellenlänge des Lichtfelds abhängen. Dadurch jedoch, dass die Lebensdauer des angeregten Zustands lang genug ist, dass es zu einer Thermalisierung kommt, stellt sich unabhängig von der Anregungswellenlänge eine thermische Verteilung der Besetzungszahl in der rovibronischen Substruktur ein, bevor die Emission eines Photons stattfindet. Diese Besetzung und somit auch das Spektrum der Emission ist somit unabhängig von der Wellenlänge der anregenden Strahlung. Diese Beobachtung ist auch als Redistribution der Fluoreszenz bekannt und bildet die Grundlage für das experimentelle Schema zur Laserkühlung dichter Gase.

In Abbildung 2.2 sind beispielhafte Daten gezeigt, welche die erwähnten Effekte veranschaulichen. In Abbildung 2.2 a) sind ein Absorptions- und ein Emissionsspektrum des Farbstoffs Rhodamin 6G gezeigt. Eine eindeutige Stokes-Verschiebung zwischen dem Schwerpunkt der Absorption und dem Schwerpunkt der Emission ist zu sehen. Auch die Spiegelsymmetrie zwischen beiden Spektren ist hier zu einem gewissen Grad erfüllt. In Abbildung 2.2 b) ist der natürliche Logarithmus des Verhältnisses der beiden Spektren gegen die Frequenz aufgetragen. Anhand der Übereinstimmung zwischen den Datenpunkten und der gezeigten Geradenanpassung ist ersichtlich, dass die Erwartung eines linearen Verlaufs aus der Kennard-Stepanov-Relation für den gezeigten Bereich erfüllt ist. In Abbildung 2.2 c) sind fünf Emissionsspektren eines Rubidium-Edelgasgemisches bei hohem Druck gezeigt. Diese wurden im Rahmen dieser Arbeit mit jeweils verschiedenen Anregungswellenlängen aufgenommen. Alle fünf Spektren haben, abgesehen von einem schmalen Merkmal, welches durch die Detektion von ungeblocktem Streulicht des Anregungslasers herührt, die selbe Form. Dies verdeutlicht, wie auch schon in [83] gezeigt wurde, dass die Regel von Kasha hier erfüllt ist beziehungsweise, dass eine Redistribution der Fluoreszenz stattfindet.

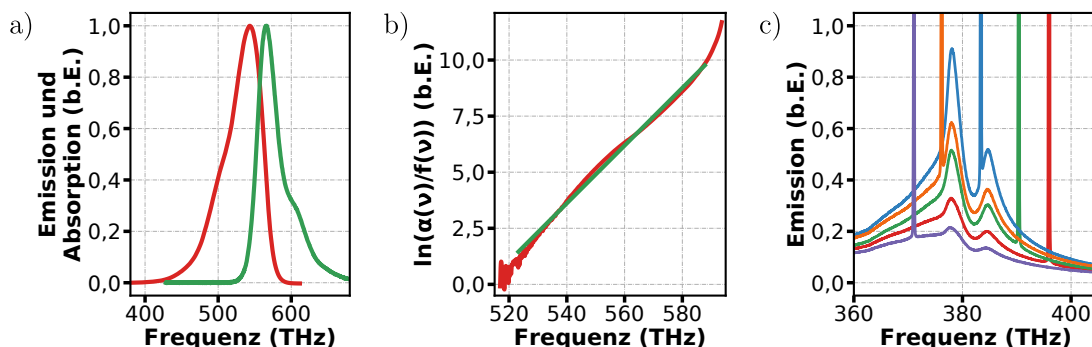


Abbildung 2.2: a) Beispielspektren der Absorption (grün) und Emission (rot) des Farbstoffs Rhodamin 6G [90] anhand derer eine Stokes-Verschiebung und die (bedingte) Erfüllung der Spiegelbild-Regel zu sehen ist. b) Darstellung des natürlichen Logarithmus des Verhältnisses zwischen den beiden Spektren aus a) gegen die Frequenz (rot) und Anpassung einer Geraden an diese Daten (grün). c) Emissionsspektren eines Rubidium-Edelgasgemisches bei hohem Druck für verschiedene Anregungsfrequenzen. Das schmale Merkmal in den Spektren resultiert aus der Detektion von ungeblocktem Anregungslicht.

2.5 Redistributionskühlung

Wie bereits zuvor beschrieben, geben die quasi-statische Näherung und die daraus folgenden Überlegungen zum Einfluss der Potentialkurven der betrachteten Quasimoleküle eine gute Erklärung für die Verbreiterung der Spektren des beschriebenen Übergangs. Im Falle einer starken Annäherung zwischen zwei Atomen unterscheidet sich die Energie, die für einen Übergang benötigt wird, stark von der Energiedifferenz des ungestörten Übergangs (vgl. Formel (2.12)). Aus der Verbreiterung des Absorptionsspektrums hin zu niederenergetischen Wellenlängen folgt, dass auch eine Anregung stattfinden kann, selbst wenn die Energie des eingestrahnten Photons im Fall eines ungestörten Atoms nicht ausreichen würde. Diese rotverschobene Anregung kann auch im Bild der zuvor erwähnten optischen Kollisionen verstanden werden, da man davon ausgeht, dass die Verstimmung in Energieeinheiten in der selben Größenordnung wie die thermische Energie liegt.

Der erste Vorschlag zur Kühlung von Atomen über die Anregung durch zur ungestörten Anregungsenergie rotverschobenen Photonen wurde im Jahr 1978 von Berman und Stenholm verfasst [40]. Nachdem zuerst erfolglos versucht wurde diesen Effekt bei niedrigen Puffergasdrücken zu beobachten [41], folgte 2009 ein erster experimenteller Nachweis bei Puffergasdrücken von circa 200 bar [42]. Die Idee ist hierbei, durch die Einstrahlung von Photonen einen Prozess anzustoßen, welcher wiederum zur Emission von, vorzugsweise höherenergetischen, Photonen führt. Das Schema dieses Kühlprozesses beginnt mit der Einstrahlung eines Lichtfelds mit der Frequenz ν_L , welches zur Resonanz des ungestörten Übergangs ν_0 stark rotverstimmt ist. Daher wird für ein ungestörtes Atom auch keine Absorption erwartet. Dadurch, dass sich dieses Atom allerdings in einem Ensemble mit einer hohen Anzahl an Störern befindet, kann, zumindest für einen gewissen Zeitraum, der internukleare Abstand zwischen dem Atom und einem Kollisionspartner so klein werden, dass es gemäß den Potentialkurven des sich bildenden Quasimoleküls, zu einer deutlichen Reduzierung der benötigten Anregungsenergie kommt. Ist diese Verschiebung ausreichend stark bzw. ist die Verstimmung des Lichtfeldes passend gewählt, ergibt sich eine deutlich erhöhte Absorptionswahrscheinlichkeit. Für die betrachteten Systeme ist die Dauer eines Stoßes, als inverses der Stoßrate, um mehrere Größenordnungen kleiner als die Lebensdauer des angeregten Zustands [42, 91]. Das angeregte Atom wird während seiner Lebensdauer viele weitere Kollisionen erfahren. Dadurch sind die Voraussetzungen für eine Thermalisierung der Besetzungsverteilung der Subniveaus des Zustands, wie sie im vorherigen Abschnitt ausgeführt wurden, gegeben. Als Konsequenz daraus wird im Emissionsspektrum die namensgebende Redistribution der Fluoreszenz (welche zuvor mit der Regel von Kasha identifiziert wurde) beobachtet, wonach die Frequenzverteilung der emittierten Photonen von der Frequenz des eingestrahnten Lichts unabhängig ist. Das bedeutet, dass auch für die Anregung mit stark rotverstimmt Photonen das selbe Emissionsspektrum beobachtet wird, wie bei einer Anregung nahe der Resonanzfrequenz.

Dieses Spektrum ist durch die Störungen des angeregten Atoms offenkundig auch druckverbreitert. Auf Grund der bisher erwähnten Effekte, wie der Asymmetrie der Verbreiterung und Stokes-Verschiebung, fällt die mittlere Frequenz dieser Emission ν_{fl} nicht mit der mittleren Emissionsfrequenz der ungestörten Linien zusammen, sondern ist rotverschoben zu diesen. Trotzdem wird bei ausreichend großer Verstimmung des eingestrahnten Lichtfelds die Absorption der Photonen und die anschließende Emission dem System im Mittel ein positiver Energiebetrag,

$$E_{\text{kühl}} = h(\nu_{\text{fl}} - \nu_{\text{L}}), \quad (2.39)$$

entzogen, sobald die eingestrahnten Photonen zur mittleren Fluoreszenz rotverschoben sind. Da das Atom sich nach der Emission wieder im Grundzustand befindet, erhält man ein Schema das zunächst durch Einstrahlung eines Lichtfeldes angestoßen wird. Im Zuge dessen wird dieses Photon absorbiert und zu einem späteren Zeitpunkt kommt es zur Emission eines im Mittel höherenergetischen Photons. Wenn dieses Photon das System wieder verlässt, wird mehr Energie herausgetragen als zuvor eingestrahlt wurde.

Damit nach diesem Schema die Kühlung des Ensembles realisiert werden kann, muss die Potentialtiefe im angeregten Zustand in der selben Größenordnung wie die thermische Energie $k_{\text{B}}T$ im System liegen, denn nur dann ist es möglich, dass in der thermalisierten Besetzungsverteilung der Subniveaus auch die oberen Zustände, welche nahe an der Dissoziationsenergie liegen und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in einem breiten Bereich internuklearer Abstände mit sich bringen, signifikant besetzt werden. Bildlich gesprochen reicht die Energie der Teilchen hier um den Potentialwall weit hoch zu laufen. Dies ist die Voraussetzung, für Fluoreszenz mit signifikanter Verschiebung zur Anregungsfrequenzen nahe der ungestörten Resonanz. Konträr dazu, ist bekannt, dass beispielsweise eine Redistributionskühlung von reinem Xenon praktisch nicht möglich ist, obwohl dort qualitativ sehr ähnlich geformte Potentiale vorliegen [92, 93]. Das Potentialminimum im angeregten Zustand ist jedoch um Größenordnungen tiefer als die thermische Energie und somit sind die Teilchen im Potentialminimum gefangen. Somit werden nur die untersten Subniveaus in relevanten Maße besetzt und der internukleare Abstand kann sich kaum ändern. Dies verhindert wiederum eine deutliche Verschiebung der Emissionswellenlänge gegenüber der Anregungswellenlänge und damit wäre Redistributionskühlung ineffektiv und unpraktikabel.

Konkret werden in dieser Arbeit Experimente zur Laserkühlung von Rubidium-Argon-Gemischen behandelt. Dort stellt das Argon ein Puffer-Gas dar, welches den energetischen Abstand zwischen den angeregten Zuständen $5P_{1/2}$ und $5P_{3/2}$ von Rubidium gegenüber dem Grundzustand $5S_{1/2}$ verschiebt, da es mit dem betrachteten Rubidiumatom ein Quasimolekül bildet (vergleiche Abschnitt 2.1.3). Die gewichtete mittlere ungestörte Resonanz von Rubidium liegt bei $\nu_0 \approx 382$ THz. Eine Verstimmung um 10 THz entspricht hier bereits der thermischen Energie $k_{\text{B}}T$ des Systems.

Allerdings gibt es noch weitere Prozesse, welche sich in einem solchen System abspielen können. Neben dem Energieentzug unter Ausnutzung der Redistribution kann es auch zu Prozessen kommen, welche als Fluoreszenzlöschung oder *quenching* zusammengefasst werden. Dabei wird die Emission des angeregten Rubidium-Atoms verhindert. Damit werden phänomenologisch alle Effekte beschrieben, bei denen kein Photon emittiert wird, sondern es zu einer nicht-strahlenden Abregung kommt. Die Anregungsenergie des Atoms verbleibt im System, indem sie in Wärme umgesetzt wird. Ein wahrscheinlicher Prozess durch welchen dies ermöglicht wird, geschieht während der Kollision eines angeregten Rubidiumatoms mit einem Teilchen, welches eine Verunreinigung des Systems darstellt [94–96]. Ist die Anregungsenergie dieses Fremdteilchens ähnlich der des Rubidiums, kann es in der Kollision zu einem Energieübertrag durch einen inelastischen Stoß kommen und das Verunreinigungsteilchen wird angeregt. Davon ausgehend, dass dieses ein komplexeres Level-Schema als das Rubidiumatom hat, wie es beispielsweise bei Molekülen der Fall ist, besteht wiederum die Möglichkeit, dass es nicht über die Emission eines Photons, sondern über die strahlungslose Abregung von Rotations- und Vibrationsleveln in den Grundzustand

2 Theoretische Grundlagen

zurückkehrt und dabei die Anregungsenergie in thermische Energie umwandelt. Diese Prozesse stehen somit in Konkurrenz zu dem zuvor beschriebenen Kühlprozess.

Ein weiterer Prozess, welcher in einer gewissen Konkurrenz zum Kühlprozess steht, aber nicht unter die Fluoreszenzlöschung fällt, ist das in Abschnitt 2.3 bereits kurz angesprochene *energy pooling* [97, 98]. Kollidieren zwei Rubidiumatome, welche sich beide im angeregten Zustand 5P befinden, kann es zu einer Anregung eines der Atome auf ein höheres Level 5D kommen, während das andere in den Grundzustand 5S übergeht. Erlaubt wird dies dadurch, dass die Potentialkurven der Quasimoleküle des Rb(5P)+Rb(5P)-Zustands und des Rb(5D)+Rb(5S)-Zustands sehr nah beieinander liegen [66]. Die Energiedifferenz zwischen der Anregungsenergie des doppelt angeregten Zustands und der Summe der Energien der beiden einfach angeregten Atome wird dabei, wie in Abschnitt 2.3 ausgeführt, durch die thermische Energie der beteiligten Teilchen ausgeglichen. Auf Grund der hohen Rubidium-Dichte und der hohen Stoßrate wird dieser Prozess in dem betrachteten System relevant [46, 47]. Die Abregung des doppelt angeregten Atoms findet in einem ungestörten System über ein infrarotes Photon (~ 58 THz) in den 6P-Zustand und einem blauen Photon bei ca. 714 THz zurück in den Grundzustand statt. In den betrachteten Experimenten ist die thermische Energie jedoch so hoch, dass es mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einem strahlungslosen Übergang vom 5D- in den 6P-Zustand kommt. Dadurch wird dem System weniger Energie entzogen, als es bei der Emission von zwei Photonen bei der mittleren Fluoreszenzfrequenz der Fall gewesen wäre.

Der im vorherigen Abschnitt angesprochene Prozess der stoßinduzierten Anregung eines Rubidiumatoms in den 5D-Zustand birgt eine zusätzliche Möglichkeit zur Aufheizung des Gases. Ähnlich der Fluoreszenzlöschung der Emission aus dem einfach angeregten 5P-Zustand kann es auch zur Kollision eines höher angeregten Rubidiumatoms im 5D- oder 6P-Zustand mit einer Verunreinigung kommen, was zu einer nicht-strahlenden Abregung dieser in den Grundzustand führen kann. Dies geschieht aus zwei Gründen sogar wahrscheinlicher als die Fluoreszenzlöschung des einfach angeregten Zustands. Zunächst sind die Lebensdauern des 5D- und 6P-Zustand mit $\tau_{5D} \approx 240$ ns [99], beziehungsweise $\tau_{6P} \approx 120$ ns [100], deutlich länger als die Lebensdauer des 5P-Zustands von $\tau_{5P} \approx 27$ ns [46, 91]. Daraus ergibt sich, durch die in Summe mehr als 13-fache Lebensdauer der höher angeregten Zustände eine deutlich höhere Wahrscheinlichkeit in dieser Zeit eine Kollision mit einer Verunreinigung zu erfahren, als in der vergleichsweise kurzen Lebenszeit des 5P-Zustands. Hinzu kommt, dass Moleküle, wie sie die wahrscheinlichsten Kandidaten für Verunreinigungen darstellen, bei höheren Energien mehr mögliche Anregungszustände aufweisen, sodass es bei einer Kollision wahrscheinlicher ist, dass die Anregungsenergie der Kollisionspartner so nah beieinander liegen, dass durch einen inelastischen Stoß die Energie auf das Verunreinigungsteilchen übergeht. Dieses wird sich dann strahlungslos abregen und die Energie der beiden ursprünglichen Anregungsphotonen bleibt im System.

Aufbauend auf diese mikroskopische Betrachtung der Prozesse kann nun eine makroskopische Beschreibung der Leistung, die jeweils in das System eingestrahlt wird und die das System verlässt, aufgestellt werden. Die erwartete Kühlleistung $P_{\text{kühl}}$, welche dem System entzogen wird, ergibt sich aus mehreren Faktoren[42]:

$$P_{\text{kühl}}(\nu_L) = P_{\text{abs}}(\nu_L) \cdot \frac{\nu_{\text{fl}} - \nu_L}{\nu_L} \cdot \eta. \quad (2.40)$$

Dies sind die absorbierte Leistung als Multiplikation der eingestahlten Laserleistung und der relativen Absorption $P_{\text{abs}}(\nu_L) = P_L(\nu_L) \cdot A(\nu_L)$, die Verstimmung des Lasers $\nu_{\text{fl}} - \nu_L$ zur mittleren Fluoreszenzfrequenz ν_L und einer Effizienz η , welche in der mikroskopischen Betrachtung als eine Art Quanteneffizienz angibt welcher Anteil der durch die Absorption eines Laserphotons angestoßenen Zyklen auch mit der Emission eines Fluoreszenzphotons abgeschlossen wird und in der makroskopischen Betrachtung die relative Stärke des Kühlprozesses gegenüber konkurrierenden Heizprozessen beschreibt.

Dem entsprechend kommt es mit einem Anteil von $(1 - \eta)$ zu einem Energieeintrag in das System. Geht man davon aus, dass in diesem Fall ein Anteil κ der Energie des eingestahlten Photons im System verbleibt, gilt für die Heizleistung:

$$P_{\text{heiz}}(\nu_L) = P_{\text{abs}}(\nu_L) \cdot (1 - \eta) \cdot \kappa \quad (2.41)$$

und somit ergibt sich die Gesamtleistung zu:

$$P_{\text{ges}}(\nu_L) = P_{\text{kühl}}(\nu_L) - P_{\text{heiz}}(\nu_L) = P_{\text{abs}}(\nu_L) \cdot \left(\eta \cdot \frac{\nu_{\text{fl}} - \nu_L}{\nu_L} - (1 - \eta)\kappa \right). \quad (2.42)$$

Diese Formel beschreibt den erwarteten Effekt der Redistributionskühlung und auch die Auswirkung konkurrierender Heizeffekte. Eine Erweiterung dieses Modells zur Auswertung der Messungen, welche in dieser Arbeit präsentiert werden, wird in Kapitel 2.6.2 vollzogen.

2.5.1 Abschätzung zur maximal tolerablen Verunreinigung

Aus der Verstimmung, für welche eine Kühlung des Gasgemischs beobachtet wurde, kann der maximal zulässige Grad an Verunreinigung abgeschätzt werden⁶. Die Fluoreszenzlöschung führt, wie zuvor beschrieben, als Folge von Kollisionen mit Fremdatomen zum Aufheizen des Systems und in diesem Prozess wird die gesamte Energie des eingestahlten Photons im System deponiert. Daher kann aus der Verstimmung des eingestahlten Lichtfeldes bei denen Kühlung beobachtet wurde (vergleiche Abschnitt 4.2) das Verhältnis zwischen extrahierter Energie pro Kühlzyklus und der Energie des eingestahlten Photons, welche im Falle eines Fluoreszenzlöschungs-Ereignisses im System deponiert wird, berechnet werden:

$$\frac{E_{\text{kühl}}}{E_{\text{ein}}} = \frac{h(\nu_{\text{fl}} - \nu_L)}{h\nu_L} \approx \frac{1}{29}. \quad (2.43)$$

Somit würde bereits die Aufheizung des Gases überwiegen, wenn es bei jedem rund 30. Absorptions-Emissions-Zyklus zu Fluoreszenzlöschung kommt.

Des Weiteren ergibt sich aus den experimentellen Parametern die Anzahl der Stöße während der Lebensdauer des angeregten Zustands

$$n_{\text{Kollision}} = Z \cdot \tau_{\text{Rb}} \approx 1,6 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} \cdot 27 \text{ ns} \approx 43\,000 \quad (2.44)$$

aus der Lebensdauer τ_{Rb} und der Stoßfrequenz Z [101]. Wenn wir nun modellhaft davon ausgehen, dass alle Stöße mit Verschmutzungsatomen inelastisch sind ergibt sich, dass nur alle $29 \cdot 43\,000 \approx 1\,250\,000$ Kollisionen ein Fremdatom beteiligt sein darf und somit der Anteil der relevanten

⁶Eine detailliertere Ausführung dieser Abschätzung findet sich in [101].

Verunreinigungen des Gasgemisches in der Hochdruckzelle auf ein Maximum von $\sim 8 \times 10^{-7}$ beschränkt sein muss.

2.6 Temperaturänderung in der Zelle

Um den zuvor beschriebenen Kühleffekt beobachten zu können muss die Möglichkeit einer Temperaturmessung implementiert werden. Da die Kühlung des Gasgemisches in einem abgeschlossenen Hochdruckbehältnis stattfindet, muss die Temperaturmessung ohne thermischen Kontakt zum Gas erfolgen. Hier kann gut die thermische Ablenkungsspektroskopie verwendet werden [46, 47]. Diese wird im Folgenden vorgestellt. Darauf folgt eine Erklärung, wie aus diesen Messungen der temperaturbedingten Ablenkung die Effizienz der Redistributionskühlung bestimmt werden kann, welche es erlaubt Messungen mit verschiedenen Parametern zu vergleichen.

In Vorbereitung auf Messungen zu der Verteilung der Temperatur in der Zelle während der Einstrahlung des Kühllaserstrahls, welche auf den Simulationen aus [47] aufbauen, wird im Anhang in Abschnitt A kurz auf die zu Grunde liegende Theorie eingegangen.

2.6.1 Thermische Ablenkungsspektroskopie

Die thermische Ablenkungsspektroskopie (auch bekannt als Deflektionsspektroskopie) [102–104] bietet eine Möglichkeit die Änderung der Temperatur des Gases im abgeschlossenen Hochdruckbehältnis zu vermessen. Dies geschieht mit optischen Methoden indem ausgenutzt wird, dass eine Temperaturänderung im Gas auch zu einer Änderung der Dichte und damit auch direkt zu einer Änderung des Brechungsindex $n(r, T)$ führt. Diese Änderung des Brechungsindex führt zu einer Ablenkung ϕ eines zweiten, nichtresonanten Lasers von seiner ursprünglichen Propagationsrichtung. Wird dieser, wie in Abbildung 2.3 schematisch dargestellt, parallel zum Kühllaserstrahl eingestrahlt und die Ablenkung wird für verschiedene Abstände R des Tastlaserstrahls zum Kühllaserstrahl aufgenommen, kann das Temperaturprofil $\Delta T(R)$ vermessen werden.

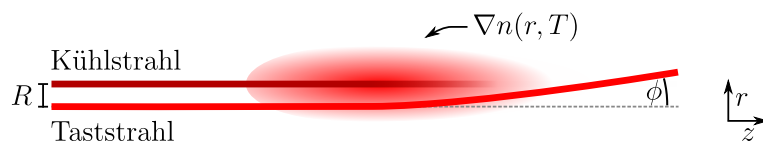


Abbildung 2.3: Ablenkung des Taststrahls (rot) durch den Brechungsindexgradienten, welcher durch die Temperaturänderung verursacht wird. Diese Temperaturänderung wird durch die Einstrahlung des Kühlstrahls (dunkelrot) hervorgerufen.

Im Folgenden wird, wie auch in [103] und [47], die Propagation des Taststrahls durch das Gasgemisch und die resultierende Ablenkung betrachtet. Dazu lässt sich die Ausbreitung eines Strahls in Propagationsrichtung z durch einen inhomogenen Brechungsindexgradienten als

$$\frac{d}{dz} \left(n_0 \frac{d\vec{r}}{dz} \right) = \nabla_{\perp} n(\vec{r}, T) \quad (2.45)$$

schreiben. Dabei bezeichnet n_0 den Brechungsindex bei Normalbedingungen, $\nabla_{\perp} n(\vec{r}, T)$ den Brechungsindexgradienten senkrecht zu z und \vec{r} symbolisiert die Ablenkungsrichtung, welche ebenfalls orthogonal zu z ist. Der Ablenkungswinkel ϕ ist

$$\phi = \frac{d|\vec{r}|}{dz}. \quad (2.46)$$

Durch Einsetzen von Formel (2.46) in Formel (2.45) und anschließender Integration erhält man für die Gesamtablenkung nach der Propagation des Tasterstrahls durch den gesamten Brechungsindexgradienten

$$\phi = \frac{1}{n_0} \int \nabla_{\perp} n(\vec{r}, T) dz = \frac{1}{n_0} \int \frac{dn}{dr} dz. \quad (2.47)$$

Diese Formel lässt sich nun zu

$$\phi = \frac{1}{n_0} \int \frac{dn}{dT} \frac{dT}{dr} dz \quad (2.48)$$

erweitern um eine Temperaturabhängigkeit in die Formeln aufzunehmen.

Nun muss ein Ausdruck für die Änderung des Brechungsindex in Abhängigkeit von der Temperatur gefunden werden. Da als Taster ein Laser gewählt wurde dessen Emissionsfrequenz so weit zu möglichen Übergängen des Gases verstimmt ist, dass resonante Effekte hier keine Rolle spielen, bleibt nur die zuvor angesprochene Änderung der Dichte. Dazu kann die Lorentz-Lorenz-Beziehung [105]

$$\frac{1}{\rho} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) = \frac{4\pi}{3} \alpha_m = \text{konst.}, \quad (2.49)$$

welche die Dichte ρ mit dem Brechungsindex und der mittleren Polarisierbarkeit α_m in Verbindung setzt, differenziert werden:

$$\frac{dn}{dT} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n}. \quad (2.50)$$

Zusammen mit dem folgenden Ausdruck für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} = \frac{1}{T}, \quad (2.51)$$

bei dem das rechte Gleichheitszeichen nur bei der hier gerechtfertigten Annahme idealer Gase gilt, ergibt sich aus Formel (2.50):

$$\frac{dn}{dT} = -\frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6nT}. \quad (2.52)$$

Nun wird die vorherige Gleichung durch eine Taylor-Entwicklung um $n = 1$ zu

$$\frac{dn}{dT} \approx \frac{-(n - 1)}{T} \quad (2.53)$$

vereinfacht. Diese Näherung kann in Formel (2.48) eingesetzt werden und man erhält

$$\phi = -\frac{1}{n_0} \int \frac{(n - 1)}{T} \frac{dT}{dr} dz. \quad (2.54)$$

Da in den präsentierten Messungen nur kleine Temperaturänderungen betrachtet werden, kann angenommen werden, dass $(n - 1)/T$ konstant ist und es ergibt sich mit

2 Theoretische Grundlagen

$$\phi = -\frac{1}{n_0} \frac{(n-1)}{T} \int \frac{dT}{dr} dz \quad (2.55)$$

ein Ausdruck für die Ablenkung des Tastlaserstrahls für einen gegebenen Temperaturgradienten. Damit besteht nun die Möglichkeit aus der messbaren Ablenkung des Tastlaserstrahls auf die orts aufgelöste Temperaturänderung in der abgeschlossenen Gaszelle zu schließen. Im nächsten Unterkapitel wird diese Methode insofern erweitert, sodass damit die zuvor eingeführte Effizienz extrahiert werden kann.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit aus der gemessenen Ablenkung die räumliche Form der Temperaturänderung abzuschätzen, wenn davon ausgegangen wird, dass das sich unter Einstrahlung eines Gausstrahls ergebende Temperaturprofil im Gas die selbe Form annimmt. Somit kann der Temperaturgradienten mit

$$\Delta T(R, z) = \Delta T(R, 0) \cdot \exp(-\alpha z) \quad (2.56)$$

beschrieben werden. Hier steht α für den Absorptionskoeffizienten. Damit lässt sich Formel (2.55) für eine Gaszelle der Länge L zu

$$\Delta T(R, z) = \frac{T}{n-1} \cdot \frac{\alpha \exp(-\alpha z)}{1 - \exp(-\alpha L)} \cdot \int_R \phi(R') dR' \quad (2.57)$$

umformen. Der Brechungsindex, welcher bei der Temperatur T und dem Druck p des Gases in der Zelle herrschten bevor der Kühllaserstrahl eingestrahlt wurde, kann nach

$$(n-1) = (n_0-1) \frac{pT_0}{p_0T} \quad (2.58)$$

mit dem Druck $p_0 = 1$ bar und der Temperatur $T_0 = 273$ K bei Normalbedingungen berechnet werden.

Wie zuvor beschrieben kann damit das räumliche Profil der Temperaturänderung in der abgeschlossenen Hochdruckzelle kontaktlos vermessen werden. Dazu muss die Ablenkung des Taststrahls $\phi(R)$ für verschiedene laterale Abstände R zum Kühlstrahl gemessen werden. Es genügt dabei, dies nur in einer Achse zu vermessen, da der Kühllaserstrahl und somit auch das Temperaturprofil rotationssymmetrisch sind. Da das Intensitätsprofil des Kühlstrahls eine Gaußkurve ist wird als Form für das Ablenkungssignal die Ableitung einer Gaußkurve erwartet. Aus der Anpassung dieser Kurve kann nun einerseits per Integration das Temperaturprofil und andererseits die maximale Ablenkung bestimmt werden. Das Ergebnis einer solchen Messung inklusive der vollzogenen Funktionsanpassungen ist in Abbildung 2.4 a) beispielhaft dargestellt.

2.6.2 Normierte Ablenkung

Um den Prozess der Redistributionskühlung zu untersuchen muss die Ablenkung für verschiedene Verstimmungen des eingestrahlt Laserstrahls zur Resonanz vermessen werden. Da die erwartete Temperaturänderung direkt zur extrahierten Leistung proportional ist, gilt dies auch für die maximale gemessene Ablenkung. Indem man die maximale Ablenkung

$$\phi_{\max} \propto P_{\text{ges}}(\nu_L) = P_{\text{abs}}(\nu_L) \cdot \left(\eta \cdot \frac{(\nu_{\text{fl}} - \nu_L)}{\nu_L} - (1 - \eta)\kappa \right) \quad (2.59)$$

durch die vom Gasgemisch absorbierte Leistung $P_{\text{abs}}(\nu_{\text{L}})$ teilt, kann dieser frequenzabhängige Term eliminiert werden und man erhält die normierte Ablenkung

$$\phi_{\text{norm}}(\nu_{\text{L}}) = \frac{\phi_{\text{max}}(\nu_{\text{L}})}{P_{\text{abs}}(\nu_{\text{L}})} \propto \eta \cdot \frac{(\nu_{\text{fl}} - \nu_{\text{L}})}{\nu_{\text{L}}} - (1 - \eta)\kappa. \quad (2.60)$$

Um diese normierte Ablenkung experimentell zu bestimmen muss die maximale Ablenkung, welche, wie zuvor erwähnt, aus der Anpassung der Gaussischen Ableitung an die Ablenkungsmessungen bestimmt wird, durch die in einer zusätzlichen Messung bestimmte absorbierte Leistung geteilt werden. Die absorbierte Leistung

$$P_{\text{abs}}(\nu_{\text{L}}) = P_{\text{in}}(\nu_{\text{L}}) \cdot T(\nu_{\text{L}}) - P_{\text{aus}}(\nu_{\text{L}}) \cdot (T(\nu_{\text{L}}))^{-1} \quad (2.61)$$

ist dabei die eingestrahelte Leistung multipliziert mit der frequenzabhängigen Transmissions eines Fensters $T(\nu_{\text{L}})$ abzüglich der Laserleistung, welche auf das rückseitige Fenster trifft. Diese kann aus der Leistung, welche die Zelle auf der Rückseite wieder verlässt und der Transmission berechnet werden. Die Transmission der Fenster, welche Verlusten an den Fenstern durch Absorption und Reflektion Rechnung trägt, kann über eine Referenzmessung an der leeren Zelle mit $P_{\text{aus}}(\nu_{\text{L}}) = T^2(\nu_{\text{L}}) \cdot P_{\text{in}}(\nu_{\text{L}})$ zu

$$T(\nu_{\text{L}}) = \sqrt{\frac{P_{\text{aus}}(\nu_{\text{L}})}{P_{\text{in}}(\nu_{\text{L}})}} \quad (2.62)$$

ermittelt werden⁷.

Aus Formel(2.55) ist ersichtlich, dass die Richtung in welche der Taststrahl abgelenkt wird, vom Vorzeichen des Gradienten abhängt. Demzufolge kommt es bei der Messung des Temperaturprofils zu einer Spiegelung der Signalform an der x -Achse, wenn statt dem Aufheizen eine Kühlung des Gases stattfindet. Da dieser Übergang kontinuierlich ist, muss es in der gemessenen Ablenkung einen Nulldurchgang geben. Dies ist in diesem Modell der Fall, wenn sich für eine kritische Frequenz $\nu_{\text{L}} = \nu_{\text{c}}$ die in den Formeln (2.40) und (2.41) ausgeführten Kühl- und Heizleistungen ausgleichen. Für diese Frequenz des eingestrahelten Kühlaserlichts wird dementsprechend keine Ablenkung erwartet:

$$\phi_{\text{norm}}(\nu_{\text{L}} = \nu_{\text{c}}) \propto \eta \cdot \frac{(\nu_{\text{fl}} - \nu_{\text{c}})}{\nu_{\text{c}}} - (1 - \eta)\kappa = 0. \quad (2.63)$$

Wie in Absatz 2.5 dargelegt, wird eine Fluoreszenzlöschung hauptsächlich dann erwartet, wenn es zu einer Kollision mit einem Molekül mit einer komplexen Levelstruktur kommt. Ist dies der Fall kommt, es zu einer strahlungslosen Abregung und es kann davon ausgegangen werden, dass die gesamte Anregungsenergie in das System übergeht, sodass $\kappa \simeq 1$ gilt. Daraus ergibt sich die Effizienz

$$\eta = \frac{\nu_{\text{c}}}{\nu_{\text{fl}}}. \quad (2.64)$$

Die zur Bestimmung dieser Effizienz notwendige kritische Frequenz kann aus der Anpassung einer Funktion der Form:

$$\phi_{\text{norm}} = a \cdot \frac{(\nu_{\text{fl}} - \nu_{\text{L}})}{\nu_{\text{L}}} - b, \quad (2.65)$$

⁷Eine ausführlichere Ausführung zur Bestimmung der absorbierten Leistung findet sich im Anhang in Abschnitt B.

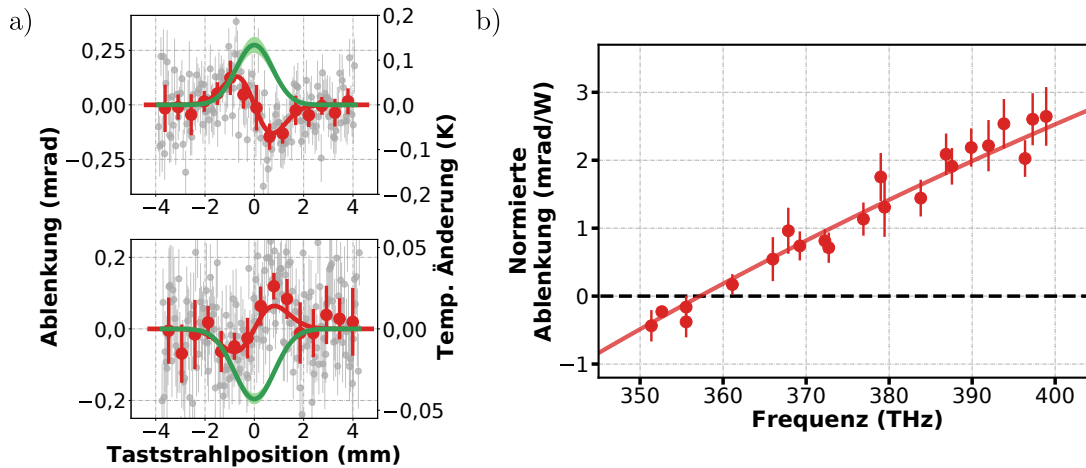


Abbildung 2.4: a) Beispielhafte Darstellung der Ablenkung des Tastlaserstrahls gegen die Position des Tastlaserstrahls relativ zum Kühllaserstrahl für eine Messung bei einer Frequenz des Kühllaserstrahls von 367,7 THz (oben) und 351,2 THz (unten). In grau sind die Rohdaten dargestellt. Diese wurden mit einer Breite von 55 mm zusammengefasst (engl. binned) und es wurde die Ableitung einer Gaußkurve angepasst. In grün wird das aus der Integration über die Anpassungskurve resultierende Temperaturprofil gezeigt. Diese Messung zeigt bei einer Anregung bei 367,7 THz eine Temperaturerhöhung in der Zelle um 0,14 K. Im Falle einer Anregung bei 351,2 THz kommt es zu einer Vorzeichenumkehr des Ablenkungssignals auf der y -Achse. Das Gas wird um -44 mK abgekühlt. b) Eine beispielhafte Messreihe für die normierte Ablenkung bei verschiedenen Kühllaserwellenlängen. Aus der Funktionsanpassung ergibt sich eine kritische Frequenz $\nu_c = (357,2 \pm 1,0)$ THz. Zusammen mit der mittleren Fluoreszenzfrequenz von $\nu_{\text{fl}} = 371,12$ THz ergibt sich daraus eine Effizienz $\eta = (96,3 \pm 0,3)$ %. Zu sehen ist die Kreuzung der x -Achse als Zeichen dafür, dass bei ausreichender Rotverstimmung eine Kühlung des Gases beobachtet wird. (Eine detaillierte Betrachtung einer vergleichbaren Messung inklusive weiterer Ablenkungssignale findet sich in Abschnitt 4.2). Im Bereich nahe der kritischen Frequenz kann kein sinnvolles Maß für die Ablenkung durch die Temperaturänderung des Gases in der Zelle bestimmt werden, da die Signalstärke der Ablenkung dort kleiner ist als die Störungen, welche durch Ablenkung des Taststrahls an der erhitzten Luft um die Zelle erzeugt wird.

an die für verschiedene Laserfrequenzen gemessene normierte Ablenkung als Kreuzungspunkt der Anpassungsfunktion mit der x -Achse zu $\nu_c = (a \cdot \nu_{\text{fl}})/(a + b)$ bestimmt werden. Die angepasste Funktion hat einen beinahe linearen Verlauf, wie auch aus den Abhängigkeiten der beiden Terme in Formel (2.63) zu erwarten ist. In Abbildung 2.4 b) ist eine solche Messreihe der normierten Ablenkung gegen die jeweils eingestrahlte Wellenlänge des Kühllaserstrahls inklusive Funktionsanpassungen und Bestimmung der kritischen Frequenz beispielhaft aufgetragen.

Damit wurde ein Weg gefunden die Effizienz und somit die relative Stärke der beschriebenen Heiz- und Kühleffekte über die Ablenkungsspektroskopie experimentell zugänglich zu machen. Sie wird im Weiteren dazu dienen, Messungen zur Redistributionskühlung unter Einfluss verschiedener Parameter zu vergleichen.

Kapitel 3

EXPERIMENTELLE UMGEBUNG

Im folgenden Kapitel werden die für die präsentierten Messungen verwendeten experimentellen Aufbauten vorgestellt. Im ersten Teil geht es dabei um die verwendeten Hochdruckzellen, welche den Grundstein für jedwedes Experiment an Gasen oder Gasgemischen bei hohem Druck und hoher Temperatur darstellen. Besonderes Augenmerk soll dabei auf die im Rahmen dieser Arbeit neu konstruierten und erfolgreich verwendeten Technik zur Abdichtung der Fenster gelegt werden. Diese haben in hohem Maße zur Zuverlässigkeit und einhergehender Nutzbarkeit der Hochdruckzellen beigetragen. Zusätzlich wird kurz auf die verwendete Peripherie, wie das Gassystem und die verwendeten Vakuumkomponenten eingegangen.

Der zweite Teil dieses Kapitels widmet sich den verwendeten optischen Aufbauten. Dabei wird neben den Aufbauten zur Redistributionskühlung und zur thermischen Ablenkungsspektroskopie auch die Messmethodik zur spektroskopischen Untersuchung der Gase präsentiert.

3.1 Hochdruckzellen

Für Experimente an Gasen bei hohem Druck und hoher Temperatur wird ein Behältnis benötigt, in dem das Gas eingefasst werden kann. Für die verwendeten Hochdruckzellen ergeben sich aus den Gegebenheiten der hier vorgestellten Experimente diverse Anforderungen, die nach Möglichkeit alle erfüllt werden müssen. Die Hochdruckzelle muss in ihrer Konstruktion so ausgelegt sein, dass sie selbst bei Temperaturen im Bereich von 300 °C bis 400 °C die nötige Stabilität aufweist um Innendrücken von bis zu 350 bar standzuhalten. Außerdem müssen die verwendeten Materialien gegenüber dem verwendeten reaktiven Rubidium, auch bei erhöhten Temperaturen, stabil sein. Des Weiteren muss die Konstruktion eine ausreichende Dichtigkeit sowohl bei hohen Drücken, als auch für den Ausheizprozess bei Unterdruck gewährleisten. Es ist zu beachten, dass diese Anforderungen neben dem eigentlichen Zellenkörper auch von den optischen Zugängen, welche auf Grund des passenden Transmissionspektrums und der Passivität gegenüber Rubidiumdampf bei hohen Temperaturen aus Saphir bestehen und im Weiteren als Fenster bezeichnet werden, und dem Gassystem, welches aus Gasleitungen, Manometern und Ventilen besteht, erfüllt werden müssen.

3 Experimentelle Umgebung

Für frühere Experimente sowohl zur Redistributionskühlung als auch zur Spektroskopie bei hohen Drücken und Temperaturen wurden in dieser Arbeitsgruppe verschiedene Zellentypen verwendet [47]. Der Hauptunterschied zwischen diesen lag hier in der jeweiligen Methode, wie die Kontaktfläche zwischen dem Zellenkörper und Fenstern abgedichtet wird. Zum Beginn dieser Arbeit musste allerdings festgestellt werden, dass mit diesen Konstruktionen eine zufriedenstellende Dichtigkeit der Zellen nicht zuverlässig und reproduzierbar erreicht werden konnte, da die verwendeten Dichtmechanismen nicht robust gegenüber bereits geringen Abweichungen in der Qualität der Dichtflächen und den Dimensionen der verwendeten Bauteile waren. Daraufhin wurden neue Hochdruckzellen, welche ein komplett neu entwickeltes und mittlerweile patentiertes Verfahren zur Abdichtung zwischen Zellenkörper und Fensterkristall nutzen, konstruiert.

3.1.1 Zwei-Fenster-Zelle

Diese Zelle wurde in der feinmechanischen Werkstatt des Instituts aus Edelstahl Typ 1.4841 [106] gefertigt und besitzt zwei optische Zugänge. Wie in Abbildung 3.1 zu sehen ist, liegen sich diese auf einer Achse gegenüber. Insgesamt hat diese Zelle vier Öffnungen. Neben den zwei erwähnten Fenstern sind das die in der Abbildung oben rechts liegende Gaszuleitung und das am Ende der unten liegenden Verlängerung offene Reservoir. Die Abdichtung zwischen diesen Flanschen und dem Zellenkörper erfolgt dabei mit silberbeschichteten vakuumgeglühten Kupferringen in den Dimensionen des CF40-Standards [107]. Um den durch die hohen Drücke entstehenden Kräfte Rechnung zu tragen, wurde im Vergleich zu CF40-Vakuumflanschen die Anzahl und Größe der Schrauben von sechs Schrauben mit Nennmaß M6 auf acht M8-Schrauben erhöht [108]. Zusätzlich werden Strahlschrauben der höchsten Standard-Festigkeitsklasse 12.9 verwendet, da diese über eine ausreichende Festigkeitsreserve verfügen um auch bei hohen Temperaturen den für die Abdichtung nötigen Anpressdruck zu gewährleisten.

Ein großer Vorteil der Entscheidung alle Zellenöffnungen mit Flanschen zu versehen anstatt beispielsweise die Gaszuleitung in den Zellenkörper einzuschweißen ist, dass die Zelle so vergleichsweise modular aufgebaut ist, was sowohl die Reinigung des Zelleninneren als auch eventuelle Modifikationen erleichtert. Das Rubidiumreservoir wird dabei mit einem einfachen Blindflansch verschlossen. In den Flansch, welcher den Gasanschluss darstellt, wurde ein RS-Gewinde mit einem Durchmesser von $\frac{1}{4}$ Zoll geschnitten, sodass dort ein Adapter (*Gyrolok* 6CM4-316/MMRS-ITA) eingeschraubt werden kann. Die Kontaktfläche zwischen diesem Adapter und dem Flansch wird mit einem Nickelring, welcher zur besseren Abdichtung eine kleine Schneide (0,1 mm breit und 0,1 mm hoch) besitzt, abgedichtet. An diesen Adapter wird mittels einer Gyrolok-Klemmringverschraubung ein 6 mm Edelstahlrohr von circa 15 cm Länge angebracht, welches als Gaszuleitung dient. In diesem Zuleitungsrohr ist an einem T-Stück ein Manometer (*MRC Global* 6000002771 Rohrfeder-Manometer 400 bar) eingebaut, welches zur Messung des Zelleninnendruckes dient. Die Zuleitung kann mit einem Ventil (*MRC Global* 1751G6Y/MM-ITA Nadel-Ventil) verschlossen werden. An dieses kann zum Ausheizen¹ der Zelle eine Turbomolekularpumpe mit ölfreier Vorpumpe angeschlossen werden. Außerdem wird über hier das Gas in die Zelle eingeleitet. Die

¹Als Ausheizen bezeichnet man die Reinigung des Innenvolumens eines Behältnisses indem dieses mit einer Vakuumpumpe abpumpt und gleichzeitig erhitzt wird, da sich bei höheren Temperaturen etwaige Verunreinigungen schneller lösen (vergleiche Abschnitt 3.1.5).

beiden Öffnungen auf der optischen Achse werden mit Flanschen verschlossen, in die ein Saphirkristall dauerhaft eingelötet ist. Auf die daraus resultierenden Vorteile und die Details der Verbindung zwischen dem Saphirkristall und dem Flansch wird in Kapitel 3.1.3 weiter eingegangen. Dies bietet den Vorteil, dass die abzudichtende Kontaktfläche zwischen dem Flansch und dem Zellenkörper, welche beide aus Metall bestehen, liegt. Bei dieser Zelle ergibt der Abstand zwischen den Fenstern eine optische Weglänge in der Zelle von 100 mm.

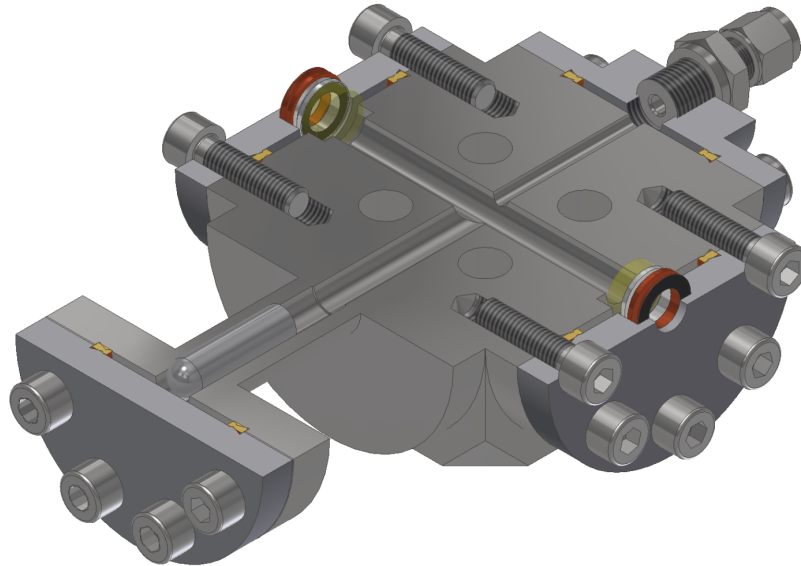


Abbildung 3.1: Technische Zeichnung der Zwei-Fenster-Zelle im Halbschnitt. Unten links befindet sich das Reservoir, welches mit einem Blindflansch verschlossen wird mit der eingesetzten Rubidiumampulle. Oben rechts befindet sich die Gaszuleitung mit dem Einschraubadapter. Die beiden Öffnungen auf der optischen Achse werden von Fensterflanschen verschlossen. Orthogonal zur Schnittebene laufen Bohrungen für die Heizpatronen durch den Zellenkörper [109].

Im Zellenkörper befinden sich Bohrungen, welche nicht mit dem Innenvolumen der Zelle verbunden sind. Diese sind dafür gedacht, sogenannte Heizpatronen und dazugehörige Temperaturfühler aufzunehmen und zu befestigen. Auch liegt das Reservoir deshalb außerhalb des hauptsächlich Zellenkörpers, um seine Temperatur mit getrennten Heizelementen weitestgehend unabhängig vom Rest der Zelle einzustellen.

3.1.2 Vier-Fenster-Zelle

Auch diese Zelle wurde in der feinmechanischen Werkstatt unseres Instituts hergestellt. Sie stellt eine Erweiterung auf Basis der Zwei-Fenster-Zelle dar, weshalb hier nur auf die Unterschiede beider Konstruktionen eingegangen werden soll. Wie in Abbildung 3.2 zu erkennen, befinden sich im Zellenkörper nun drei sich in der Mitte kreuzende Bohrungen. Dadurch hat diese Zelle sechs Öffnungen, von denen zwei sich gegenüberliegende Paare mit Flanschen in die Fenster eingelötet wurden verschlossen werden, sodass es hier zwei gekreuzte optische Achsen gibt. Die Bohrungen auf den optischen Achsen sind hier so groß ausgeführt, dass Fensterflansche verwendet werden können, die in den Zellenkörper hineinragen. Dies ermöglicht es, erstens kürzere und je nach den verwendeten Fensterflanschen unterschiedliche optische Weglängen zu realisieren und zweitens, wie in Abbildung 3.2 zu sehen ist, ein Fenster so weit in die Zelle hineinragen zu lassen, dass

3 Experimentelle Umgebung

die Innenseite des Fensters und somit auch die Effekte, welche sich direkt am Fenster abspielen, durch ein anderes, seitliches Fenster beobachtet werden können. Ein weiterer Unterschied, welcher allerdings nur fertigungsbedingt ist und keinen Einfluss für die Nutzung der Zelle hat, ist, dass das Reservoir anders gestaltet ist. Anstatt dass der Zellenkörper auf einer Seite verlängert ist um das Reservoir zu bilden, welches dann mit einem Blindflansch abgeschlossen wird, ist hier ein Flansch direkt an den Zellenkörper gesetzt und dieser hat eine Ausbuchtung, welche das Reservoir bildet.

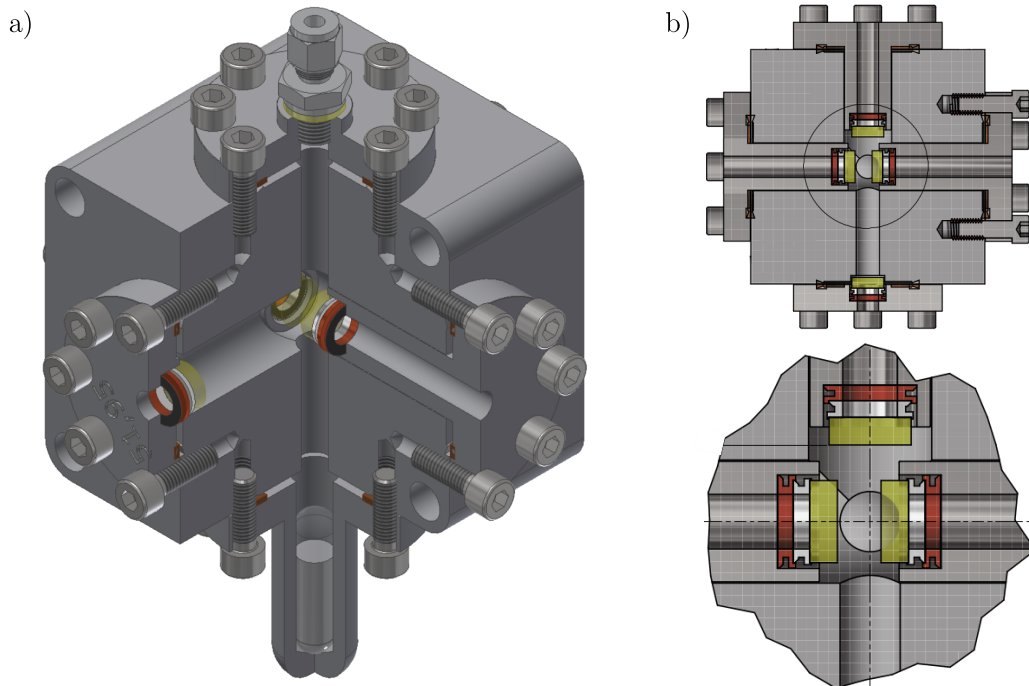


Abbildung 3.2: a) Technische Zeichnung der Vier-Fenster-Zelle im Dreiviertelschnitt. Unten befindet sich der Reservoirflansch, in den die Rubidiumampulle eingesetzt ist. Oben befindet sich die Gaszuleitung mit dem Einschraubadapter. Die Öffnungen auf den beiden optischen Achsen werden von vier Fensterflanschen verschlossen. Diese ragen teilweise weit in die Zelle hinein. In den äußeren Ecken des Zellenkörper laufen Bohrungen für die Heizpatronen. b) Darstellung einer möglichen Fensteranordnung in der Vier-Fenster-Zelle als Schnitt durch die Fensterebene mit Blick von oben (Darunter: Detailansicht des Gasraums). Durch diese Fensteranordnung werden zwei unterschiedliche optische Weglängen von 8 mm und 66 mm realisiert und es ist möglich Messungen der Effekte direkt an der Fensterinnenseite durchzuführen [109].

3.1.3 Aktivgelötete Hochdruckfenster

Aus der Kombination aus geforderter Dichtigkeit, Temperatur- und Druckfestigkeit ergeben sich für die in diesem Experiment verwendbaren Hochdruckzellen technisch herausfordernde Anforderungen. Für Abdichtungen zwischen zwei Werkstücken aus Metall, die den geforderten Drücken bei diesen Temperaturen standhalten können, gibt es etablierte Lösungen. Jedoch als besonders herausfordernd hat sich immer wieder die Abdichtung zwischen dem Fenster welches aus einem Saphirkristall besteht und welches als optischer Zugang dient, und dem Zellenkörper, welcher aus Metall gefertigt wird, gezeigt. Auf diese Problematik und die im Zuge dieser Arbeit entwickelte Lösung soll im Folgenden detailliert eingegangen werden.

Zu Beginn dieser Arbeit standen am Experiment mehrere Hochdruckzellen zur Verfügung, welche unterschiedliche Dichtsysteme nutzen. In den Zellen, welche in der feinmechanischen Werkstatt konstruiert und hergestellt wurden, werden speziell gefertigte metallische Dichtungen in Form von C-Ringen zwischen dem Fensterkristall und dem Zellenkörper verquetscht. In Zellen, die von kommerziellen Herstellern bezogen wurden, wird eine sogenannte Bridgeman-Dichtung [110] verwendet, die auf der Kompression eines Dichtungspakets aus Silber und Graphit beruht. Beide Verfahren haben gemeinsam, dass wie bei den meisten Dichtungen versucht wird, durch das Einbringen eines vergleichsweise flexiblen Werkstoffs zwischen die Oberflächen der beiden Bauteile Unebenheiten, wie beispielsweise Kratzer, zwischen diesen auszugleichen, um sicherzustellen, dass keine Kanäle entstehen durch die das einzuschließende Medium entweichen kann. Die Eigenschaften dieses Dichtungsmaterials müssen dabei so gewählt werden, dass es sich ausreichend verformen lässt, ohne dass Kräfte aufgewendet werden müssen, welche die Stabilität des Fensterkristalls gefährden. In Frage kommen dafür beispielsweise Dichtringe aus organischen Verbindungen wie Polytetrafluorethylen (bekannt als *Teflon*) oder Dichtringe aus temperaturfesten Legierungen, welche ihre Flexibilität durch eine geeignete Konstruktion wie beispielsweise einen C-förmigen Querschnitt erhalten.

Die speziellen Anforderungen dieses Experiments erschweren dies jedoch enorm. Auf Grund der angestrebten hohen Betriebstemperatur und der Aggressivität des Rubidiums können organische Verbindungen, welche bei niedrigeren Temperaturen auf Grund ihrer hohen Flexibilität und Elastizität häufig als Dichtmaterial Anwendung finden, nicht verwendet werden. Dafür gibt es zwei Gründe: Die Eigenschaften der Materialien, insbesondere die plastische Verformbarkeit, ändern sich mit steigender Temperatur stark und somit wird eine Dichtung, welche bei Raumtemperatur passende Eigenschaften hat, bei hohen Temperaturen zu weich. Außerdem können diese Materialien mit dem Rubidiumdampf reagieren und somit könnte die Zelle undicht werden oder die entstehenden Verbindungen sorgen für Verunreinigungen in der Zelle. Diese Einschränkung gilt auch für die Abdichtung zwischen dem Gasanschluss und dem Zellenkörper. Dort wird erfolgreich eine Nickeldichtung eingesetzt und die mangelnde Flexibilität dieser metallischen Dichtung durch höhere Anzugsmomente ausgeglichen. Diese reichen aus, um auch die vergleichsweise feste Metalldichtung ausreichend zu verformen, sodass diese die Verbindung abdichtet. An den optischen Zugängen ist dies jedoch nicht möglich, da bei einer hohen Vorspannung in Kombination mit den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten beim Aufheizen der Zelle der Druck auf den spröden Saphirkristall so groß werden kann, dass dieser bricht und die Zelle damit undicht wird. Ziel der hier vorgestellten Konstruktion war es daher ein Verfahren zu entwickeln, den Saphirkristall dauerhaft und ohne große mechanische Belastung mit dem Flansch zu verbinden. Damit wäre das Problem der Abdichtung der optischen Zugänge stark vereinfacht, da nur noch der Fensterflansch zum Zellenkörper abgedichtet werden muss und diese Metall-auf-Metalldichtung wie bereits erwähnt einfacher und zuverlässiger zu realisieren ist. Dazu kann der Saphirkristall im Aktivgelötverfahren in einen Metallflansch eingelötet werden.

Um den Saphirkristall in einen Metallflansch einlöten zu können, muss das auch hier bestehende Problem der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten überwunden werden, indem die Konstruktion die nötige Flexibilität ermöglicht [111]. Dies ist insbesondere der Fall, da während des Lötprozesses meist noch höhere Temperaturen benötigt werden. Beispielsweise bei Vakuumflanschen ist die Verwendung eingelöteter Fenster gängige Praxis [112]. Dort kann auf Grund der vergleichsweise niedrigen Kraft, welche auf das Fenster wirken, eine relativ dünn-

3 Experimentelle Umgebung

wandige und damit biegsame Befestigung der Fenster ausgenutzt werden. Um jedoch ein System zu erhalten, welches die benötigte Flexibilität mit der geforderten Druckstabilität vereinbart, wurde hier ein Verfahren entwickelt, bei dem ein Stapel von zwei Zwischenringen zwischen den Saphirkristall und den Fensterflansch eingebracht wird. Diese Konstruktion soll dafür sorgen, dass durch die Diskrepanz aus der Wärmeausdehnung des Saphirs ($\approx 5,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [113] und der im Vergleich deutlich größeren Wärmeausdehnung des Flansches von $\approx 17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [106] entstehende Spannung nach Möglichkeit aufgefangen wird. Wie in Abbildung 3.3 zu sehen, liegt der Saphirkristall auf einem Kovar-Ring. Die herausragende Eigenschaft dieser Legierung besteht darin, dass ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient mit $\approx 5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [114] sehr nah an dem von Saphir ist. Dadurch werden Spannungen in der Lötverbindung zwischen diesem Ring und dem Saphirkristall minimiert und somit Defekte, welche in Undichtigkeiten resultieren könnten, vermieden [115]. Dieser Kovar-Ring liegt auf einem weiteren Ring aus sauerstofffreiem Kupfer, welcher wiederum in einer passenden Öffnung im Metallflansch liegt. Dieses relativ weiche Metall soll der Konstruktion die nötige Flexibilität geben, da die aus den unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten resultierende Spannung diesen Ring verformen kann und somit nur ein Bruchteil der Kräfte weitergegeben wird². Zusätzlich sind beide Ringe C-förmig, da der verringerte Querschnitt eine höhere mechanische Flexibilität erlaubt und gleichzeitig die Kontaktfläche zu den anliegenden Bauteilen groß genug sind, sodass eine stabile Lötverbindung erreicht werden kann. Des Weiteren befindet sich auf der jeweiligen Oberseite der Ringe eine kleine Vertiefung, welche dazu dient, die Konstruktion zu zentrieren. Die exakten Maße der verwendeten Ringe, welche genutzt wurden um einen Fensterkristall mit 15 mm Durchmesser und 5 mm Dicke in einen Fensterflansch einzulöten, sind in Abbildung 3.4 gegeben.

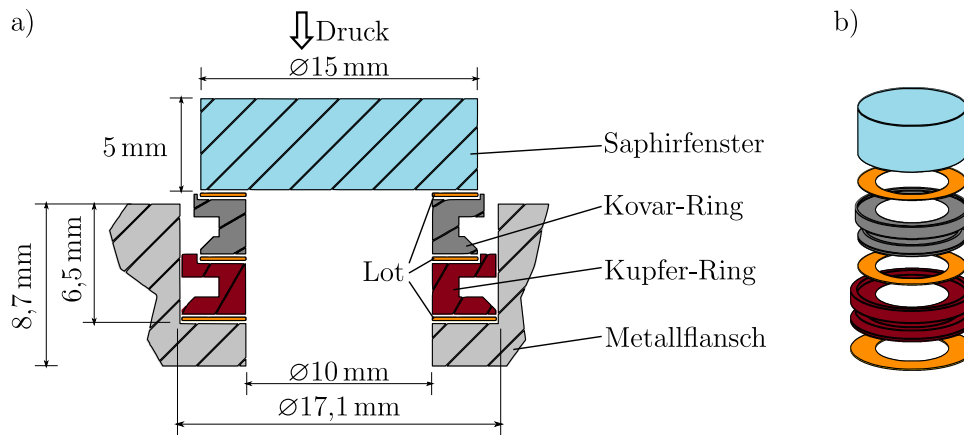
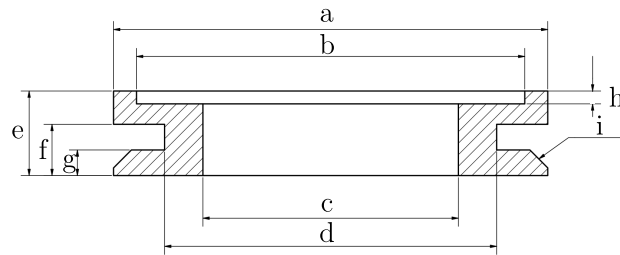


Abbildung 3.3: a) Schnitt der Konstruktion des gelöteten Saphirfensters. Ein runder Saphirkristall (oben) wird in eine Öffnung im Metallflansch (unten) gelegt. Dazwischen befinden sich der Kovar-Ring, auf dem das Fenster liegt und zwischen diesem und dem Flansch liegt der Kupfer-Ring. Alle Bauteile werden im Aktivlötprozess mit Lot, welches in Orange dargestellt wird, verbunden. b) Eine weitere Darstellung der gestapelten Bauteile. Zur besseren Übersicht wurde der Flansch hier weggelassen.

Die einzelnen Komponenten werden mit einem Aktivlot (*LOT-TEK APA-7*) verlötet. Dieses Lot hat eine Solidus-Temperatur von $605 \text{ }^\circ\text{C}$ und eine Liquidus-Temperatur von $715 \text{ }^\circ\text{C}$, was für den geplanten Einsatz bei Temperaturen von maximal $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ausreicht. Es besteht aus 59% Ag,

²In ersten Versuchen wurde auf diesen Kupferring verzichtet. Dies führte dazu, dass das Saphirfenster beim Abkühlen riss. Es wird vermutet, dass dies daran lag, dass der vergleichsweise steife Kovar-Ring zu viel Spannung an den Saphirkristall weitergegeben hat.



(Alle Maße in mm)	a	b	c	d	e	f	g	h	i
Kupfer-Ring	17	15,2	10	13	3,3	2	1	0,5	$0,7 \times 45^\circ$
Kovar-Ring	15,7	15,2	10	13	3,3	2	1	0,5	$0,7 \times 45^\circ$

Abbildung 3.4: Zeichnung des Querschnitts der beiden Metallringe. Die grundlegende Form ist für den Kovar- und den Kupfer-Ring gleich. Sie unterscheiden sich jedoch in den jeweiligen Maßen.

27,25% Cu, 12,5% In und 1,25% Ti und wurde vom Hersteller mit einem Laserschneider aus einer 0,1 mm starken Folie in die benötigte Form geschnitten. Das beinhaltete Titan ist der namensgebende aktive Bestandteil, da es bei hohen Temperaturen eine chemische Verbindung mit den Sauerstoffatomen des Saphir (Al_2O_3) eingeht. Um dies zu ermöglichen, muss das Lötens in einer sauerstofffreien Umgebung stattfinden [111]. Nachdem die zuvor beschriebenen Bauteile in einem Vakuumlötofen plaziert werden, kann dieser evakuiert werden und die Temperatur wird gemäß der in Abbildung 3.5 gezeigten Temperaturkurve verfahren. Zu Beginn wird die Temperatur mit 10 Kmin^{-1} bis auf 520°C erhöht. Diese Steigerungsrate ist langsam genug, dass sich keine messbaren Temperaturgradienten ausbilden. Die Temperatur von 520°C wird für 40 min gehalten, um nochmals sicherzustellen, dass die Bauteile eine gleichmäßige Temperatur haben. Anschließend wird die Temperatur auf 750°C erhöht und dort für 10 min gehalten bevor sie mit nun 5 Kmin^{-1} auf 450°C heruntergefahren wird. Dort wird sie abermals für 40 min gehalten und dann weiter heruntergefahren. Durch die Haltezeiten wird auch erreicht, dass das Lot sich besser verteilt, da es bei den gewählten Temperaturen bereits eine teigige Konsistenz hat. Dadurch werden gleichmäßigere Verbindungen zwischen den Bauteilen erreicht.

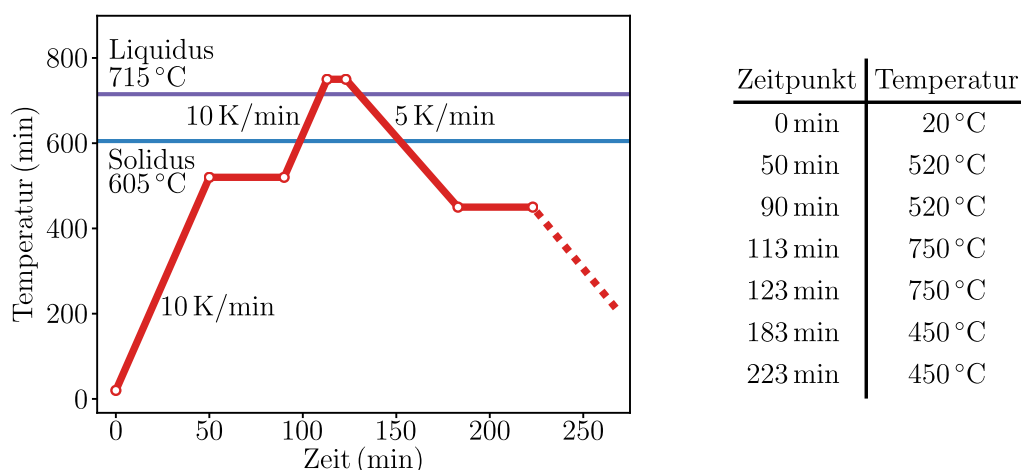


Abbildung 3.5: Der programmierte zeitliche Verlauf der Temperatur im Vakuumlötofen. Horizontal sind die Solidus- und Liquidus-Temperatur des verwendeten Aktivlots eingezeichnet.

3 Experimentelle Umgebung

Zu diesem Verfahren ist eine Publikation erschienen [116] und ein Patent beantragt (Aktenzeichen DE 10 2020 124 916.0). Die mit den Fenstern ausgestatteten Hochdruckzellen wurden mit einem Innendruck von bis zu 330 bar im Temperaturbereich zwischen 20 °C und 450 °C getestet. Auch nach mehreren Heiz-Zyklen wurden keine Defekte festgestellt. In einem Langzeittest fiel bei einem Druck von 200 bar Helium und einer Temperatur von 300 °C innerhalb eines Monats der Druck weniger als die Ablesegenauigkeit des Manometers von 1 bar, sodass ein oberes Limit für die Leckage von maximal 30 mbar pro Tag bestimmt werden konnte. Des Weiteren können die mit diesen Fenstern bestückten Zellen bei Temperaturen von 450 °C ausgeheizt werden, sodass mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe Vakuumdrücke im Bereich von 1×10^{-8} mbar bis 1×10^{-9} mbar erreicht werden können. Die Vakuumleckrate der Lotverbindung wurde für Helium mit einem Lecktester (*Pfeiffer* adixen ADM 340) auf $(3,8 \pm 0,7) \times 10^{-11}$ mbar · l/s bestimmt.

3.1.4 Heizsystem

Wie bereits erwähnt, ist es nötig die Hochdruckzellen auf Temperaturen im Bereich von 300 °C zu erhitzen, damit das Rubidium verdampft und eine ausreichend hohe Dichten erreicht wird. Die Zellen werden über Heizbänder oder Heizpatronen elektrisch geheizt. Die Temperatur wird dabei an mehreren Stellen mittels angebrachter Temperaturfühler überwacht, sodass der verwendete Mehrkanalheizregler (*Horst* HT-61) die Temperatur einregelt. Um zu starken Temperaturgradienten vorzubeugen, ist darauf zu achten, dass die Heizelemente so angebracht sind, dass die Zelle gleichmäßig geheizt wird und dass die maximale Heizrate auf < 1 °C/60s begrenzt ist. Um die Rubidiumdichte im Gas besser regeln zu können, wird das Reservoir mit einem separaten Heizelement geheizt, welches auch über einen eigenen Kanal am Regler gespeist wird. Somit kann die Reservoirtemperatur vom Rest der Zelle getrennt eingestellt werden.

In früheren Anläufen dieses Experiments trat regelmäßig das Problem auf, dass das verdampfte Rubidium an den optischen Zugängen der Hochdruckzelle kondensierte [47]. Das wird darauf zurückgeführt, dass die Innenseite der Saphirfenster im Vergleich zum restlichen Zelleninneren kalt ist. Das liegt einerseits daran, dass durch die hohe Wärmeleitfähigkeit des Saphirs [117] die Wärme relativ ungehindert von der Innenseite des Kristalls nach außen getragen werden kann und andererseits die Fenster als optische Zugänge im Kontrast zum restlichen Zellenkörper nicht nach außen isoliert werden können. Um dem entgegen zuwirken, musste ein Weg gefunden werden die Temperatur der Fensterkristalle deutlich zu erhöhen. Dazu wurde eine separate Fensterheizung konstruiert, welche, wie in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt, aus einem Kupferrohr besteht, welches in die Fensterflansche eingesteckt wird³. Auf das außenliegende Ende dieses Rohrs wird eine Heizwendel mit integriertem Temperaturfühler aufgesteckt, welche über einen Kanal des Temperaturreglers versorgt wird. Dadurch wird der Fensterflansch, und durch den direkten Kontakt der Stirnfläche des Rohrs mit dem Saphirkristall dieser auch direkt geheizt. Dadurch können die Fenster separat auf Temperaturen oberhalb der Zelltemperatur geheizt werden, sodass eine Kondensation des Rubidiums an den Fenstern verhindert wird.

³Ein offensichtlicher Nachteil dieser Konstruktion, nämlich die Reduktion der verfügbaren Fensterapertur, soll hier nicht unerwähnt bleiben. Allerdings führte dies im Rahmen dieser Arbeit zu keinen Problemen, da bei den betrachteten Strahldurchmesser des Kühllaserstrahls das vermessene Temperaturprofil orthogonal zur Strahlrichtung nur ≈ 5 mm ausgedehnt ist.

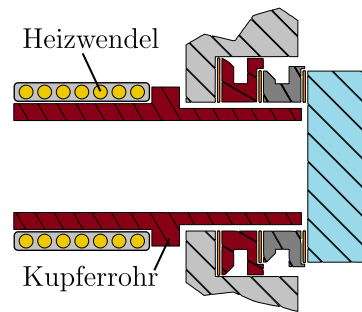


Abbildung 3.6: Querschnitt der Fensterheizung: Diese besteht aus zwei Bauteilen: Ein Kupferrohr, welches in die Fensteröffnung gesteckt wird und mit dem Fensterkristall Kontakt hat und eine Heizwendel, welche über das außenliegende Ende des Kupferrohrs geschoben wurde und dieses erhitzt.

3.1.5 Präparation der Zellen

Wie in Abschnitt 2.5 dargelegt, können Verunreinigungen in der Zelle zu Effekten führen, welche zu einem Energieeintrag in das System durch strahlungslose Abregung führen und damit die Beobachtung der Redistributionskühlung verhindern. Daher muss die Präparation der Zellen in mehrere Schritten erfolgen und es muss auf höchste Sorgfalt geachtet werden. Zunächst werden der Zellenkörper, die Flansche und die Gasleitung mit Lösungsmitteln gereinigt um grobe Verunreinigungen zu entfernen. Danach werden alle Bauteile mit einer Turbomolekularpumpe abgepumpt. Um das Ausgasen möglicher Verunreinigungen zu beschleunigen werden die Bauteile bis zu $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Da vermutet wird, dass so weitgehend alle Verschmutzungen entfernt werden können, welche im späteren Betrieb bei maximal $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ verdampfen und damit im Gas vorliegen würden. Während des Ausheizprozesses kann ein stetiges Abfallen des gemessenen Vakuumdrucks beobachtet werden. Nach typischerweise zwei bis drei Wochen Ausheizzeit hat dieser sein Minimum erreicht.

Nachdem die Zelle wieder abgekühlt wurde werden unter einer Argon-Schutzatmosphäre die Dichtringe⁴ ersetzt und das Reservoir mit Rubidium befüllt. Alle Flansche werden sorgfältig abgedichtet und die Zelle wird abermals zusammen mit der Gaszuleitung abgepumpt um das beim Befüllen in die Zelle geratene vergleichsweise unreine Argongas der Schutzatmosphäre zu entfernen. Anschließend wird die Zelle befüllt und mit maximal 1 K/min vorsichtig aufgeheizt. Ist die Zieltemperatur erreicht dauert es typischerweise noch mehrere Tage bis sich eine stabile Rubidiumdichte eingestellt hat, sodass die gesamte Präparation einer Zelle mindestens einen Monat dauert.

3.2 Optischer Aufbau

Dieser Abschnitt soll einen Überblick über die optische Aufbauten, welche für die in dieser Arbeit präsentierten Messungen genutzt wurden, geben. Den Anfang macht dabei die Beschreibung

⁴Die Dichtringe werden zuvor bereits beim Hersteller vakuumgeglüht.

3 Experimentelle Umgebung

des verwendeten Lasersystems gefolgt von der Darstellung des Aufbaus zur Redistributionskühlung, welche mittels thermischer Ablenkungsspektroskopie vermessen wird. Darauf folgt eine kurze Beschreibung der verwendeten Spektroskopieaufbauten.

3.2.1 Lasersystem

Sowohl für Experimente zur Redistributionskühlung als auch für spektroskopische Untersuchungen ist eine Laserlichtquelle, welche im relevanten Frequenzbereich spektral durchstimmbare ist, essentiell. Zu diesem Zweck wird in den hier vorgestellten Experimenten ein Titan-Saphir-Laser (*Coherent* MBR-110; kurz Ti:Sa-Laser) verwendet. In diesem Festkörperlaser wird eine sogenannte *Bow-Tie-Cavity* um den mit Titan-Ionen dotierten Saphirkristall aufgebaut und es wird ein Laserstrahl mit einem Profil der TEM₀₀-Mode erzeugt in dem der dotierte Saphirkristall mit einem weiteren Laser gepumpt wird. Im Resonator befindet sich unter anderem ein Lyot-Filter (auch als doppelbrechendes Element bezeichnet), welcher zu Frequenzselektion im Resonator dient und mit dem die Ausgangswellenlänge in Schritten von ungefähr 0,25 THz durchgestimmt werden kann. Unter Zuhilfenahme verschiedener beschichteter Auskoppelspiegel kann so kohärentes Licht mit Wellenlängen zwischen 315 THz und 420 THz erzeugt werden. Die maximale Ausgangsleistung liegt bei ungefähr 2 W, wird bei einer Wellenlänge von ungefähr 372 THz erreicht und fällt zu den Rändern des Spektrums der erzeugbaren Wellenlängen hin ab. Auf Grund des Absorptionsmaximums des Kristalls bei circa 600 THz bietet sich als Pumplaser der hier verwendete frequenzverdoppelte Neodym-dotierte Yttriumorthovanadat-Laser (*Coherent* Verdi V-18; kurz Nd:YVO₄-Laser) an, welcher eine Ausgangsleistung von maximal 18 W bei einer Wellenlänge von 565 THz produziert.

Als Tastlaser für die Ablenkungsspektroskopie wird ein Helium-Neon-Laser (*Thorlabs* HRP020-1; kurz HeNe-Laser) verwendet. Dieser erzeugt eine Ausgangsleistung von ungefähr 2 mW. Die Emissionswellenlänge dieses Lasers liegt mit 473 THz fern ab sowohl der Resonanzen von Rubidium als auch jener der verwendeten Edelgase.

3.2.2 Aufbau zur Untersuchung der Redistributionskühlung

Ziel dieses Aufbaus ist es mittels Deflektionsspektroskopie die Ablenkung des Tastlaserstrahls zu vermessen, welche aus der durch die Einstrahlung des Kühllasers induzierten Temperaturänderung im Gas resultiert. Dazu wird ein Aufbau wie er in Abbildung 3.7 skizziert ist verwendet. Zunächst wird ein kleiner Teil des Lichts aus dem Kühllaserstrahl mit einer Kombination aus einer $\lambda/2$ -Verzögerungsplatte und einem polarisierenden Strahlteilerwürfel (PBS) abgeteilt und in eine optische Faser gekoppelt, welche das Licht in ein Wellenlängenmessgerät (*HighFinesse* WS/6) leitet. Der Hauptteil des Laserstrahl trifft auf eine zweite Kombination aus $\lambda/2$ -Platte und PBS. Dort wird die Leistung des Strahls eingestellt ohne die Pumpleistung variieren zu müssen.

Es folgt ein Teleskop, mit dem der Durchmesser des Kühllaserstrahls in der Zelle festgelegt wird. Der Kühllaserstrahl trifft auf einen dichroischen Spiegel (*Thorlabs* DMLP650R), wo er mit dem Strahl des Tastlasers überlagert wird, dessen Strahldurchmesser zuvor mit einem Teleskop auf circa 0,7 mm eingestellt wurde. Die Beschichtung dieses dichroischen Spiegels erlaubt es, dass

das Licht des Tastlasers reflektiert wird und gleichzeitig das Kühllaserlicht im gesamten Verstimmungsbereich transmittiert wird. Der Tastlaserstrahl kann parallel zum Kühllaserstrahl verschoben werden. Hierzu ist der dichroische Spiegel auf einem motorisierten Verschiebetisch montiert. Beide Laserstrahlen werden in die Hochdruckzelle geleitet. Dort wird ein Teil des Kühllaserlichts absorbiert und in Folge der in Abschnitt 2.5 erläuterten Effekte ergibt sich ein Temperaturprofil im Gas. Hinter der Zelle trifft der Tastlaserstrahl auf eine positionssensitiven Photodiode (*OSI Optoelectronics DL-20C*) (PSD), welche die Schwerpunktsposition des Laserstrahl in eine Spannung übersetzt. Um diese Messung nicht zu stören, wird das verbleibende Kühllaserlicht hinter der Zelle von einem Infrarotfilter geblockt.

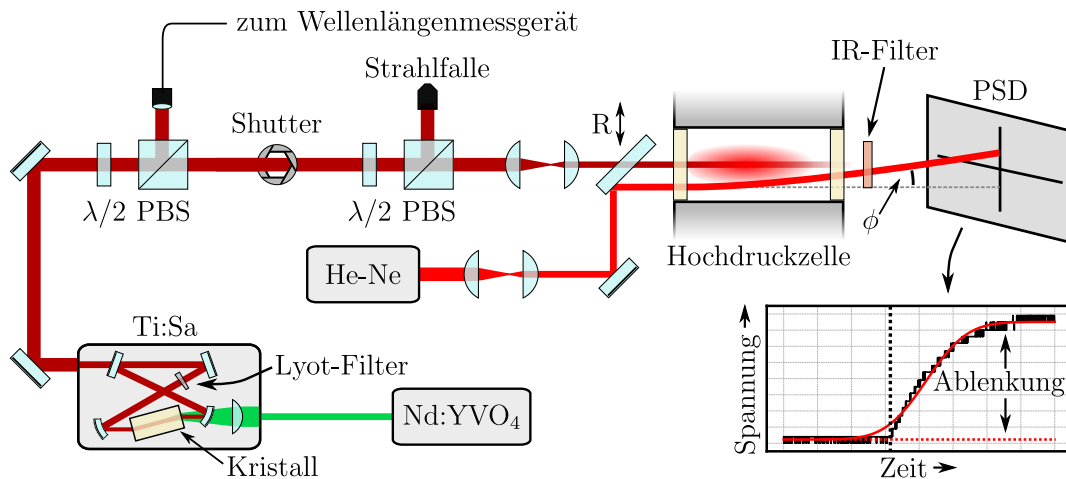


Abbildung 3.7: Optischer Aufbau zur Messung der Redistributionskühlung mittels thermischer Ablenkungsspektroskopie. Der Nd:YVO₄-Laser (grün) pumpt den Ti:Sa-Laser (dunkelrot), welcher als Kühllaser genutzt wird. Um die Ausgangswellenlänge des Ti:Sa zu bestimmen, wird ein Teil des Strahls mittels eines PBS abgezweigt und in ein Wellenlängenmessgerät geleitet. Danach passiert der Kühllaserstrahl einen mechanischen Verschluss (Shutter). Die Strahldurchmesser des Kühl- und des Tastlaserstrahl (rot) werden mit einem Teleskop festgelegt. Mittels eines verschiebbaren dichroischen Spiegels werden diese dann überlagert, wobei ihr lateraler Abstand variiert werden kann. In der Zelle wird das Licht des Kühllaser absorbiert und erzeugt ein Temperaturprofil, welches zur Ablenkung des Tastlaserstrahls führt. Diese wird auf der PSD als Spannungsänderung detektiert. Unten rechts ist ein beispielhaftes Oszilloskop-Signal einer solchen Ablenkung abgebildet. Ab dem Zeitpunkt, zu dem der Shutter öffnet (schwarze gestrichelte Linie) und Kühllaserlicht die Zelle erreicht, stellt sich eine Ablenkung ein. Die Amplitude dieses Ablenkungssignals (schwarz) kann mit einer Kurvenanpassung (rot) bestimmt werden.

Nun kann die Ablenkung des Tastlaserstrahls für einen zuvor festgelegten Abstand der beiden Strahlen (vergleiche Abschnitt 2.6.1) gemessen werden, indem der Kühllaserstrahl vor der Zelle von einem mechanischen Verschluss (engl. Shutter) periodisch blockiert und durchgelassen wird. Dazu wird der aus dieser Bewegung resultierende Spannungsverlauf, welcher auch in Abbildung 3.7 zu sehen ist, mit einem Oszilloskop (*Picoscope 2205A*) aufgezeichnet und die Amplitude dieser Spannungskurve wird über eine Kurvenanpassung bestimmt. Diese Amplitude kann mittels einer Kalibrationskurve in eine Positionsänderung auf der PSD und dann zusammen mit dem Abstand zwischen Zelle und PSD in eine Winkelablenkung umgerechnet werden. Um das gesamte Ablenkungssignal zu vermessen, kann diese Einzelmessung nun für verschiedene Abstände der Laserstrahlen wiederholt werden. Dieses kann, wie in den Abschnitten 2.6.1 und 2.6.2 erläutert, weiter ausgewertet werden.

3.2.3 Aufbau zur spektroskopischen Untersuchung von Gasen

Mit der Kombination einer durchstimmbaren, leistungsstarken Laserlichtquelle und temperaturbeständigen Hochdruckzellen stehen in diesem Experiment Mittel zur Verfügung, die genutzt werden können, um die Absorptions- und Emissionsspektren von Gasgemischen in einem extremen Parameterbereich zu untersuchen.

Aufbau zur Messung von Emissionsspektren: In Abbildung 3.8 a) wird der Aufbau, welcher zur Messung der Emissionsspektren genutzt wurde, gezeigt. Um Anregungslicht von der Emission zu trennen, wird vor dem Eingangsfenster ein PBS platziert. Auf Grund seiner linearen ausgerichteten Polarisation transmittiert dieser das Anregungslicht beinahe vollkommen. Dieses wird in der Zelle teilweise absorbiert und es kommt zu Emission. Diese Emission wird isotrop in den gesamten Raum abgestrahlt und somit zu einem Teil auch zurück durch das Eingangsfenster. Die Hälfte der Intensität dieses unpolarisiert emittierten Lichts, welches durch das Eingangsfenster die Zelle verlässt und dort auf den PBS trifft, wird von diesem reflektiert, von einer Linse eingesammelt und dann mittels einer Faser in das verwendete Spektrometer (*Andor SR-303i-B*) geleitet. Nachdem das Licht aus der Faser den variablen Eingangsspalt ($10\ \mu\text{m}$ bis $2,5\ \text{mm}$) passiert hat, wird es an einem Gitter⁵ mit 600 Linien/mm gebeugt und die spektral aufgelöste Intensität wird von einem ladungsgekoppelten Bauteil (engl. charge-coupled device, kurz CCD) gemessen. Ein kleiner Teil des Anregungslichts wird jedoch schon am Eingangsfenster zurück in den PBS reflektiert. Dort kann wiederum ein Teil reflektiert und in die optische Faser gekoppelt werden. Dieser Effekt kann abgeschwächt werden, indem durch eine geeignete Justage das emittierte Licht aus der Zelle und das reflektierte Laserlicht räumlich getrennt werden. Allerdings ist die Intensität des reflektierten Anregungslichts in vielen Fällen noch hoch genug, sodass es sich in den Spektren als schmale Spitze niederschlägt (vergleiche Abbildung 2.2 c) in Abschnitt 2.4). In der weiteren Analyse dieser Spektren können diese jedoch entfernt werden, indem ausgenutzt wird, dass durch die Redistribution der Fluoreszenz die Form des Emissionsspektrums für alle Anregungswellenlängen gleich ist und sich nur die Gesamtintensität in Abhängigkeit von der absorbierten Leistung ändert. Dadurch können zwei Spektren, die mit unterschiedlichen Anregungswellenlängen aufgenommen wurden und dementsprechend an unterschiedlichen Stellen im Spektrum ein Merkmal des gestreuten Anregungslichts haben, auf die selbe Signalstärke skaliert und zusammenfügt werden.

Dieser Aufbau vereinfacht sich zu dem in Abbildung 3.8 b) gezeigten, wenn die im späteren Verlauf dieser Arbeit entwickelte Vier-Fenster-Zelle verwendet wird. Hier kann die Emission durch ein Fenster auf der zweiten optischen Achse unter 90° gemessen werden, sodass es kaum zu Detektion von Streulicht des Anregungslasers kommt. Da hier jedoch nicht zwingend die Emission detektiert wird, welche direkt am Ausgangsfenster entsteht, kann bei hohen optischen Dichten der Effekt des Strahlungseinschluss (vergleiche Abschnitt 2.2) relevant werden, da es nahe der Resonanz zu erheblicher Reabsorption kommt.

Aufbau zur Messung von Absorptionsspektren: In Abbildung 3.9 a) ist der Aufbau für die Messung der Absorptionsspektren skizziert. Durch die Verwendung des durchstimmbaren

⁵Dieses Blazegitter ist für eine Wellenlänge von 650 nm optimiert.

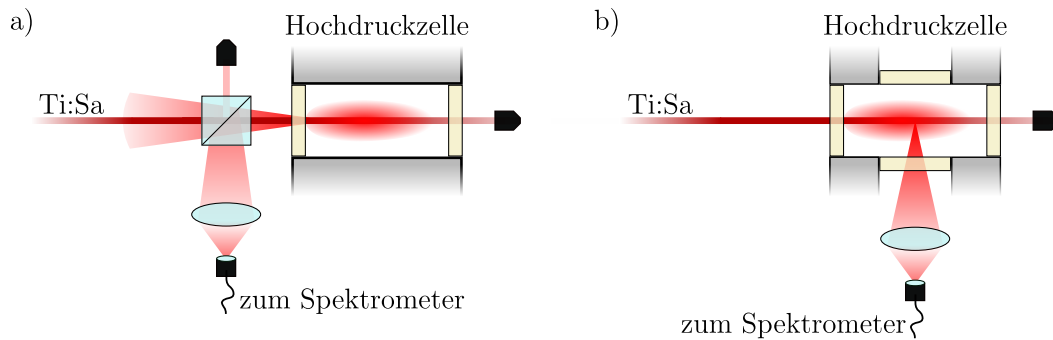


Abbildung 3.8: a) Optischer Aufbau zur Detektion der Emission des Gasgemisches an einer Zelle mit nur einer optischen Achse. Der durchstimmbare Ti:Sa-Laser wird durch einen PBS in die Zelle justiert. Dort wird durch seine Absorption das Gasgemisch angeregt und es kommt zu Emission. Ein Teil dieser Emission verlässt die Zelle durch das Eingangsfenster und wird dann zu einem Teil vom PBS abgelenkt. Dieses Licht wird mit einer Linse auf einen Faserkoppler fokussiert und dann mittels einer optischen Faser in das Spektrometer geleitet. b) Optischer Aufbau zur Detektion der Emission an einer Zelle mit zwei optischen Achsen. Auch hier wird das Licht des Ti:Sa-Lasers zur Anregung verwendet. Der Teil des emittierten Lichts, welcher vermessen wird, verlässt die Zelle nun aber seitlich durch ein zusätzliches Fenster. Wieder wird die Emission auf einen Faserkoppler fokussiert und in das Spektrometer geleitet.

Lasers genügt es für die eingestellte Laserfrequenz ν_L die Leistung von der Zelle $P_{\text{in}}(\nu_L)$ und die Leistung hinter der Zelle $P_{\text{aus}}(\nu_L)$ zu messen, um mit der bekannten Länge der Zelle L nach dem Lambert-Beerschen Gesetz[118]

$$\alpha(\nu_L) = \frac{OD(\nu_L)}{L} = \ln\left(\frac{P_{\text{in}}(\nu_L)}{P_{\text{aus}}(\nu_L)}\right) \frac{1}{L} \quad (3.1)$$

den Absorptionskoeffizienten $\alpha(\nu_L)$ beziehungsweise die optische Dichte $OD(\nu_L)$ zu berechnen. Um Verluste an beziehungsweise in den Fenstern Rechnung zu tragen, muss dieser Wert noch um eine Untergrundmessung an der leeren Zelle korrigiert werden.

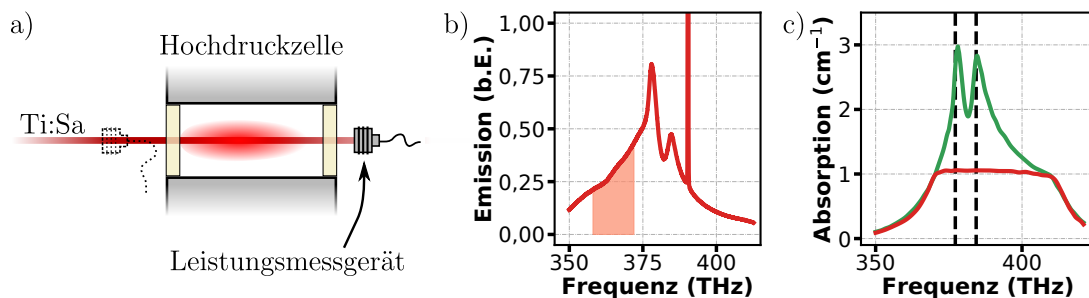


Abbildung 3.9: a) Optischer Aufbau zur Messung der Absorption nach dem Lambert-Beerschen Gesetz. Aus der Eingangsleistung und der Leistung, welche hinter der Zelle gemessen wird, kann die optische Dichte bestimmt werden. Mit der Zellenlänge und einer Referenzmessung der Verluste an der leeren Zelle kann daraus der Absorptionskoeffizient des Gases bestimmt werden. b) Um ein Maß für die Absorptionsstärke bei einer gewissen Anregungsfrequenz zu erhalten, wird in Teilbereichen der Emission die Intensität integriert. Diese Teilbereiche werden jeweils so gewählt, dass ein Einfluss des Streulichts des Anregungslasers im Endergebnis umgangen werden kann. c) Das durch die Integration der Emissionsintensität gewonnene Absorptionsspektrum wird so skaliert, dass es in den Bereichen geringer Absorptionsstärke mit den Messungen aus dem Lambert-Beerschen Gesetz übereinstimmt, um auch den Bereichen starker Absorption konkrete Absorptionskoeffizienten zuordnen zu können.

3 Experimentelle Umgebung

Diese Messung ist allerdings nur geeignet, um verhältnismäßig schwache Absorption zu vermessen, da bei zu starker Absorption die sehr geringe verbleibende Leistung des Laserstrahls hinter der Zelle nicht mehr zuverlässig gemessen werden kann und somit hohe Absorptionskoeffizienten nicht aufgelöst werden können. Um dennoch die Form des Absorptionsspektrums bei hoher Absorberdichte bestimmen zu können, kann abermals die Reabsorption der Fluoreszenz ausgenutzt werden[119]. Davon ausgehend, dass die Form des Emissionsspektrums von der Anregungsfrequenz ν_L unabhängig ist, kann man die Gesamtintensität der Emission $f_{\nu_L}(\nu)$, bei konstanter Eingangsleistung, als Maß für die Absorptionsstärke $\alpha(\nu_L)$ annehmen, da sie von der Höhe der absorbierten Leistung abhängt. Allerdings würde bei der strikten Integration der Emissionsspektren das Streulicht des Anregungslasers zu Problemen führen. Da jedoch, wiederum auf Grund der Redistribution der Fluoreszenz, das Spektrum für unterschiedliche Anregungsleistung nur skaliert, reicht es auch, die Intensität in einem Teilbereich des Spektrums (vergleiche Abbildung 3.9 b)) zu integrieren:

$$\int_{\nu_1}^{\nu_2} f_{\nu_L}(\nu) d\nu \propto \alpha(\nu_L), \quad (3.2)$$

sodass dieses Problem umgangen werden kann. Durch eine geeignete Wahl der Integrationsbereiche kann die Störung dieser Messung durch gestreutes Anregungslicht vermieden werden. Durch die anschließende Kombination der sich ergebenden Kurven kann aus den Emissionsspektren für viele verschiedene Anregungsfrequenzen das Absorptionsspektrum in beliebigen Einheiten gewonnen werden. Wie in Abbildung 3.9 c) zu sehen, kann dieses Spektrum anschließend in den Bereichen niedriger Absorptionsstärke mit den Messungen aus dem Lambert-Beerschen Gesetz skaliert werden, sodass nun auch dem Frequenzbereich mit hoher Absorption ein korrekten Absorptionskoeffizienten zugeordnet werden kann.

Kapitel 4

REDISTRIBUTIONSKÜHLUNG

Nachdem bereits im Jahr 1929 von Pringsheim die allgemeine Idee veröffentlicht wurde Materie durch die Bestrahlung mit einem schmalbandigen Lichtfeld zu kühlen [23] und 1977 Berman und Stenholm das Konzept der Redistributionskühlung ausformulierten [40], wurde die Redistributionskühlung von Gasen erstmals 2009 erfolgreich experimentell nachgewiesen [42]. Dies fußte darauf, dass man beobachtete, dass es in Rubidium-Argon-Gemischen bei hohem Druck und hoher Temperatur zu einer vollständigen Redistribution der Fluoreszenz kommt. In ersten Messungen mittels thermischer Deflektionsspektroskopie wurde dabei eine frequenzabhängige Ablenkung beobachtet, wie sie auch aus der Theorie (vergleiche Abschnitt 2.5) zu erwarten ist. Hier fiel jedoch bereits eine gewisse Diskrepanz zwischen dem frequenzabhängigen Verlauf der erwarteten, sich durch die Redistribution ergebenden, Kühlleistung und der tatsächlich gemessenen Ablenkung auf. Dies lässt darauf schließen, dass es neben dem Energieentzug durch die Redistributionskühlung weitere, für die Temperaturänderung im Gas relevante, Effekte gibt und somit die Effizienz des Kühlmechanismus in diesem System, wie schon in [40] prognostiziert, zwar sehr hoch, aber doch signifikant kleiner als Eins ist.

Nachdem in anschließenden Experimenten der klare Fokus darauf gelegt wurde die beobachtete Temperaturänderung zu maximieren [47] und das Experiment öfters vor technischen Problemen stand, verfestigten sich mit der Zeit zwei Erkenntnisse bezüglich der experimentellen Methodik:

1. Die bei einer gewissen Frequenz des eingestrahltten Kühlaserlichts aus dem gemessenen Ablenkungsprofil abgeschätzte Temperaturänderung ist allein kein geeignetes Maß, um die Effizienz des untersuchten Kühlprozesses anhand parameterabhängiger Messungen zu beurteilen. Die Ablenkung des Laserstrahls kann direkt gemessen werden und steht, wie in Abschnitt 2.6.1 elaboriert und anhand der in Abschnitt 2.6.2 gezeigten Beispielmessungen der normierten Ablenkung verifiziert, in einer eindeutigen Proportionalität zum induzierten Temperaturgradienten. Das Temperaturprofil wird jedoch aus der gemessenen Ablenkungskurve unter Ausnutzung diverser Abschätzungen, wie beispielsweise der Position der maximalen Temperaturänderung in der Zelle, wie in Abschnitt 2.6.1 ausgeführt wird, abgeleitet. In [47] wurde anhand numerischer Simulationen gezeigt, dass man davon ausgehen muss, dass die aus dem Ablenkungsprofil abgeschätzte Temperaturänderung vom in der Zelle tatsächlich induzierten Temperaturprofil abweicht. Der Verlauf der abgeschätzten Temperaturänderung und auch die daraus extrahierte maximale Temperaturänderung

ist somit nicht geeignet, um den Einfluss verschiedener Parameter in Messreihen zu vergleichen.

2. Die schon seit Beginn der Experimente bestehenden Probleme mit der Zuverlässigkeit der bisher verwendeten Hochdruckzellen, welche sich im Laufe der Nutzung eher verstärkten, machen eine sorgfältige Untersuchung des Kühlprozesses damit unpraktikabel. Für die geplante systematische Studie der Effizienz musste eine stabilere experimentelle Basis geschaffen werden. Dies ist insbesondere nötig, da der gesamte Präparationsprozess der Hochdruckzelle mit Überarbeitung der Dichtflächen in der Werkstatt, Reinigung, Ausheizen, Befüllen und Aufheizen im besten Fall bereits einen Monat dauert und somit jeder Defekt einen enormen zeitlichen Rückschlag bedeutet.

Für beide Probleme wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Lösung erarbeitet: Mit den in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen aktivgelöteten Fenstern wurde die Zuverlässigkeit und Stabilität der Hochdruckzellen enorm verbessert und mit der Einführung der in Abschnitt 2.6.2 vorgestellten Normierung der frequenzabhängigen thermischen Ablenkung wurde eine robuste Methode gefunden, um die Effizienz zu extrahieren und somit Messreihen mit unterschiedlichen experimentellen Parametern zu vergleichen. In diesem Kapitel sollen nun die mit diesen Mitteln durchgeführten Messungen und die sich daraus ergebenden Erkenntnisse dargestellt werden.

4.1 Bestimmung der mittleren Fluoreszenzfrequenz

Wie in Abschnitt 2.6.2 dargestellt, kann die Effizienz aus der in diesem Abschnitt definierten kritischen Frequenz ν_c , bei der sich der untersuchte Kühleffekt und konträre Heizeffekte ausgleichen und der mittleren Fluoreszenzfrequenz ν_{fl} bestimmt werden. Die kritische Frequenz wird dabei aus einer Funktionsanpassung an eine Messung der frequenzabhängigen normierten Ablenkung bestimmt. Die mittlere Fluoreszenzfrequenz kann als gewichteter Mittelwert aus einem Emissionsspektrum wie es in Abbildung 4.1 a) gezeigt wird berechnet werden. Man sieht in diesem Emissionsspektrum, dass eine Vielzahl der in Kapitel 2.4 vorgestellten Effekte auftritt. Die Rubidium-D-Resonanzen, die im ungestörten Fall bei 377,11 THz und 384,23 THz erwartet werden, sind einerseits stark druckverbreitert und zusätzlich deutlich ins Rote verschoben. Für die D₁-Linie ergibt sich eine Druckverschiebung von $(9,1 \pm 0,1)$ GHz/bar und für die D₂-Linie eine Druckverschiebung von $(11,5 \pm 0,1)$ GHz/bar, was jeweils ungefähr 10 % über den Werten aus [120] liegt, welche in einem ähnlichen experimentellen System aber im Bereich von 0,1 bar und 55 °C gemessen wurden. Außerdem bildet sich bei $\approx 396,5$ THz eine Satellitenresonanz. Zusätzlich ist eine starke Ausprägung der roten Flanke zu sehen, welche auch auf quasi-molekulare Effekte zurückzuführen ist [20]. Es ergibt sich eine mittlere Fluoreszenzfrequenz von

$$\nu_{\text{fl}} = (371,1 \pm 0,2) \text{ THz}, \quad (4.1)$$

welche wie zu erwarten deutlich rotverschoben zu den ungestörten Rubidium-D-Linien ist.

Solche Spektren wurden nach der in Abschnitt 3.2.3 vorgestellten Methode für zahlreiche Anregungswellenlängen aufgenommen. In Abbildung 4.1 b) wird die Frequenzverschiebung, sprich die Differenz zwischen der Anregungsfrequenz ν_L und der mittleren Fluoreszenzfrequenz ν_{fl} , gegen die Anregungsfrequenzen aufgetragen. Aus der Übereinstimmung der Messpunkte und einer Geraden

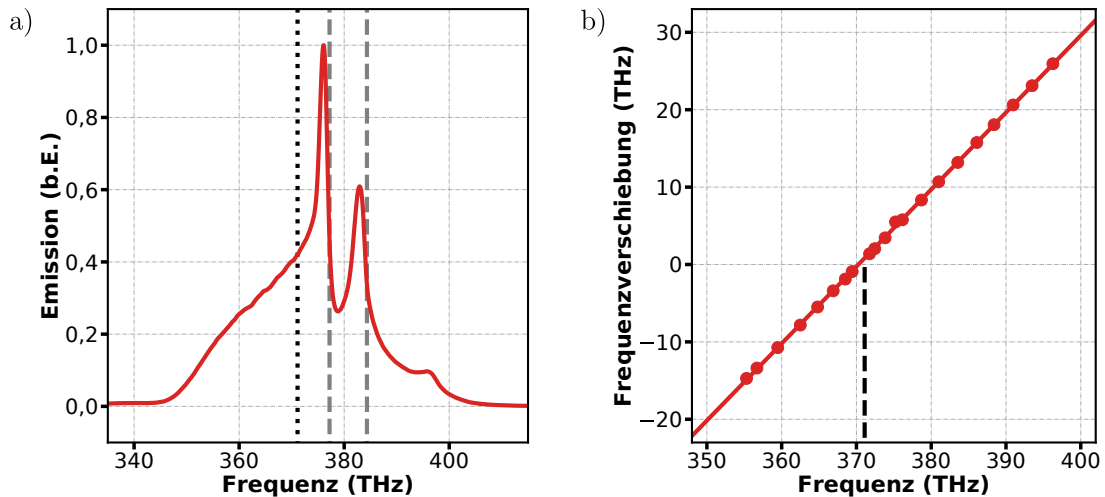


Abbildung 4.1: a) Emissionsspektrum eines dichten Rubidium-Argon-Gasgemisches. Die mittlere Fluoreszenz bei $\nu_H = (371,1 \pm 0,2)$ THz (gepunktete Linie) ist rot verschoben zu den Rubidium-D-Linien, welche mit gestrichelten Linien dargestellt werden und bei $\nu_{D_1} = 377,11$ THz und $\nu_{D_2} = 384,23$ THz liegen. b) Die Frequenzverschiebung der mittleren Fluoreszenz zur Anregung dargestellt für unterschiedliche Anregungsfrequenzen. An die Datenpunkte wurde eine Gerade angepasst. Aus der Übereinstimmung zwischen den Daten und dem erwarteten Verlauf einer Geraden mit Steigung $m = 1$ ist ersichtlich, dass die vollständige Redistribuktion der Fluoreszenz erfüllt ist.

zeigt sich, dass es für alle hier untersuchten Anregungsfrequenzen zu einer vollständigen Redistribuktion der Fluoreszenz kommt, da die mittlere Fluoreszenzfrequenz von dieser unabhängig ist. Im Vergleich zu den vorhergehenden Veröffentlichungen [42, 46], in denen die mittlere Fluoreszenz mit 374,1 THz angegeben wurde, ist der hier bestimmte Wert nochmal weiter rotverschoben. Dabei muss allerdings beachtet werden, dass bei diesen Messungen der Fluoreszenzspektren der Anregungslaserstrahl in die Zelle fokussiert wurde. Durch die dabei auftretenden hohen Intensitäten könnte es zu Effekten kommen, welche das Fluoreszenzspektrum beeinflussen und somit die mittlere Fluoreszenzfrequenz verschieben. Aus diesem Grund wurde bei den hier dargestellten Messungen darauf geachtet, dass die selbe Intensität des nicht fokussierten Anregungslaserstrahls verwendet wurde, wie in den Messungen zur Redistributionskühlung.

4.2 Vergleich mit früheren Arbeiten

Vergleicht man die im Rahmen dieser Arbeit getätigten Messungen mit denen aus [42], so ergibt sich bereits aus den Erkenntnissen des vorherigen Abschnitts, dass hier nur für weiter rotverstimmt Anregung eine Abkühlung des Gases erwartet werden kann. Dies ist darin begründet, dass die mittlere Fluoreszenz hier im Vergleich zu [42] deutlich weiter rot stattfindet. Da sich der Energieentzug aus der Differenz der niederenergetischen Anregung und mittleren Energie der Emission ergibt, muss hier stärker rotverstimmt zur ungestörten Resonanz angeregt werden.

Dies spiegelt sich auch in der in einem verlustfreien System erwarteten Kühlleistung wieder. Diese kann nach Formel (2.40) mit der Annahme einer Effizienz von $\eta = 1$ berechnet werden. Die Formel lautet dann:

4 Redistributionskühlung

$$P_{\text{kühl}}(\nu_L) = P_{\text{abs}}(\nu_L) \cdot A(\nu_L) \cdot \frac{\nu_{fl} - \nu_L}{\nu_L}, \quad (4.2)$$

mit der absorbierten Leistung $P_{\text{abs}}(\nu_L)$. In Abbildung 4.2 a) ist die erwartete Kühlleistung gegen die Kühllaserstrahlfrequenz aufgetragen. Wie nach Formel (2.40) zu erwarten, ist bei der Einstrahlung relativ hochenergetischer blauverstimmter Photonen die Kühlleistung negativ. Dementsprechend würde Energie in das System eingetragen und das Gas erhitzt. Der genaue Verlauf der erwarteten Kühlleistung ergibt sich dabei aus der Faltung des nahezu linear verlaufenden Verstimmungs-Faktors und dem Verlauf der Absorption, wie sie in Abbildung 3.9 beispielhaft gezeigt wird. Nähert sich die Verstimmung nun den Rubidium-D-Linien, nimmt die Amplitude der zu erwartenden Kühlleistung ab und kreuzt die x -Achse sobald die Energie der eingestrahelten Photonen der mittleren Energie der emittierten entspricht. Für weiter rotverstimmte Anregung ist die erwartete Kühlleistung positiv und dem Gas wird Energie entzogen, sodass dieses abgekühlt wird. Im Vergleich zur erwarteten Kühlleistung wie sie in [42] berechnet wurde und in Abbildung 4.2 b) dargestellt wird, erkennt man, dass beide Kurven einen sehr ähnlichen Verlauf haben, aber die erwartete Kühlleistung im Bereich der Rotverstimmung aus dieser Arbeit um ungefähr einen Faktor fünf kleiner ist. Der Grund dafür liegt darin, dass wie bereits erwähnt die Messungen in [42] bei höheren Temperaturen durchgeführt wurden und damit auch höhere Absorptionskoeffizienten in die Berechnung der Kühlleistung eingehen. Die niedrigeren Absorptionskoeffizienten, fernab der Resonanz, führen auch dazu, dass der Frequenzbereich in dem die erwartete Kühlleistung annähernd linear verläuft deutlich schmaler und für starke Rotverstimmung deutlich kleiner ist. Hinzu kommt, dass durch die niederenergetischere mittlere Fluoreszenz der Schnittpunkt mit der x -Achse weiter rotverschoben zur Resonanz ist als in der Kurve aus [42].

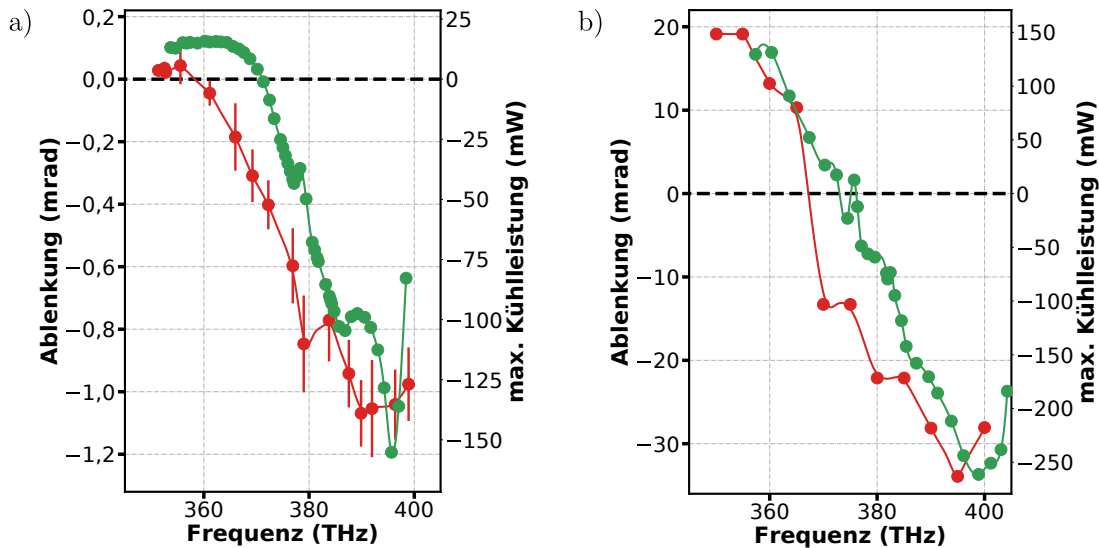


Abbildung 4.2: a) Die aus dem Absorptionsprofil und der Verstimmung berechnete erwartete Kühlleistung (grün) und die im Rahmen dieser Arbeit gemessene Ablenkung (rot) jeweils aufgetragen gegen die entsprechende Anregungsfrequenz. b) Zum Vergleich die entsprechenden Daten aus [46].

In den Abbildungen 4.2 a) und b) ist zusätzlich auch die in diesem Fall noch nicht normierte Winkelablenkung des Kühllaserstrahls aufgetragen. Aus Abschnitt 2.6.1 wird erwartet, dass diese proportional zu der für ein verlustfreies System erwarteten Kühlleistung ist. Für beide Datensätze ist dies der Fall und die jeweiligen Verläufe von erwarteter Kühlleistung und gemessener

Ablenkung passen in ihrer Form gut zueinander. Eine in beiden Fällen sichtbare Diskrepanz ist die Rotverschiebung der gemessenen Ablenkung zur erwarteten Kühlleistung. Das kann darauf zurück geführt werden, dass für die erwartete Kühlleistung eine perfekte Effizienz angenommen wurde, in den Messungen der Ablenkung hingegen dem Kühlmechanismus entgegen stehende Heizeffekte relevant werden.

Wird eine solche gemessene Ablenkung nun durch die absorbierte Leistung geteilt und somit, wie in Abschnitt 2.6.2 ausgeführt, normiert, kann mittels der dort eingeführten Funktionsanpassung, wie sie in Abbildung 4.3 zu sehen ist, die kritische Frequenz bei der sich die Kühlung und Aufheizung des Gases genau ausgleichen zu $\nu_c = (358,9 \pm 1,4)$ THz ermittelt werden¹. Aus dieser kann dann zusammen mit der mittleren Fluoreszenzfrequenz und den in Abschnitt 2.6.2 dargestellten Annahmen die Effizienz bestimmt werden. In der hier betrachteten Messung liegt diese bei $\eta = (96,7 \pm 0,4)$ % und damit nur unwesentlich unter der Effizienz von 98,1 %, die sich aus der Messung aus [42] ergibt. Um zu unterstreichen, dass tatsächlich eine Abkühlung des Gases beobachtet wurde, sind in Abbildung 4.3 drei der gemessenen Ablenkungsprofile dargestellt und es ist eindeutig ersichtlich, dass sich die Ablenkungsrichtung für die Messung mit der niedrigsten Anregungsfrequenz umkehrt. Aus diesen Ablenkungsprofilen kann nach Formel (2.57) das vom Kühlaserstrahl induzierte Temperaturprofil abgeschätzt werden. Im Vergleich mit dem in [42] gezeigten Temperaturprofil fällt die um circa drei Größenordnungen kleinere Amplitude der Temperaturänderung von $(53,7 \pm 2,3)$ mK auf. Dies wird wiederum auf die in dieser Messung deutlich geringere Absorption zurückgeführt².

Aus diesen Vergleichen der Graphen aus Abbildung 4.2 ergibt sich, dass sowohl die erwartete Kühlleistung, als auch die gemessene Ablenkung, einen qualitativ sehr ähnlichen Verlauf aufweisen. Des Weiteren fällt auf, dass sowohl die Übereinstimmung der Verläufe als auch die Verschiebung der Kurven zueinander zwischen erwarteter Kühlleistung und Ablenkung analog in beiden Messreihen zu finden ist. Daher ist es auch plausibel, dass die in dieser Messung erreichte Effizienz nah an derjenigen aus der ursprünglichen Veröffentlichung liegt und man somit schließen kann, dass unerwünschte Heizeffekte hier in einem ähnlichen Maße relevant sind. Allerdings ergibt sich aus der Abschätzung des Temperaturprofils eine deutlich geringere Temperaturänderung, was hauptsächlich auf die hier geringere Rubidium-Dichte, und somit auch geringeren Absorption zurückgeführt wird, sodass erheblich weniger Kühlaserintensität in einem vergleichbaren Gasvolumen absorbiert wird und es deshalb nur zu einer kleinen Temperaturänderung an diesem Punkt kommt.

¹Auch aus den nicht normierten Ablenkungen, wie sie in Abbildung 4.2 gezeigt werden, könnte die kritische Frequenz bestimmt werden, indem man betrachtet bei welcher Frequenz die Ablenkung ihre Richtung ändert. Da die nicht normierte Ablenkung jedoch, im Gegensatz zur normierten Ablenkung, keinem so klaren funktionellen Zusammenhang folgt (vergleiche Abschnitte 2.5 und 2.6.2), wäre dies stark von der Messgenauigkeit im Bereich besonders kleiner Ablenkungen um diesen Vorzeichenwechsel abhängig und damit weit weniger robust als die Bestimmung aus der normierten Ablenkung.

²Die niedrigere Absorption geht in die maximale Temperaturänderung an mehreren Stellen ein. Zunächst ist die gemessene Ablenkung, wie zuvor beschrieben, kleiner und zusätzlich fließt die Absorptionsstärke in die Abschätzung der Temperaturänderung aus dem Ablenkungsprofil ein (vergleiche Formel (2.57)).

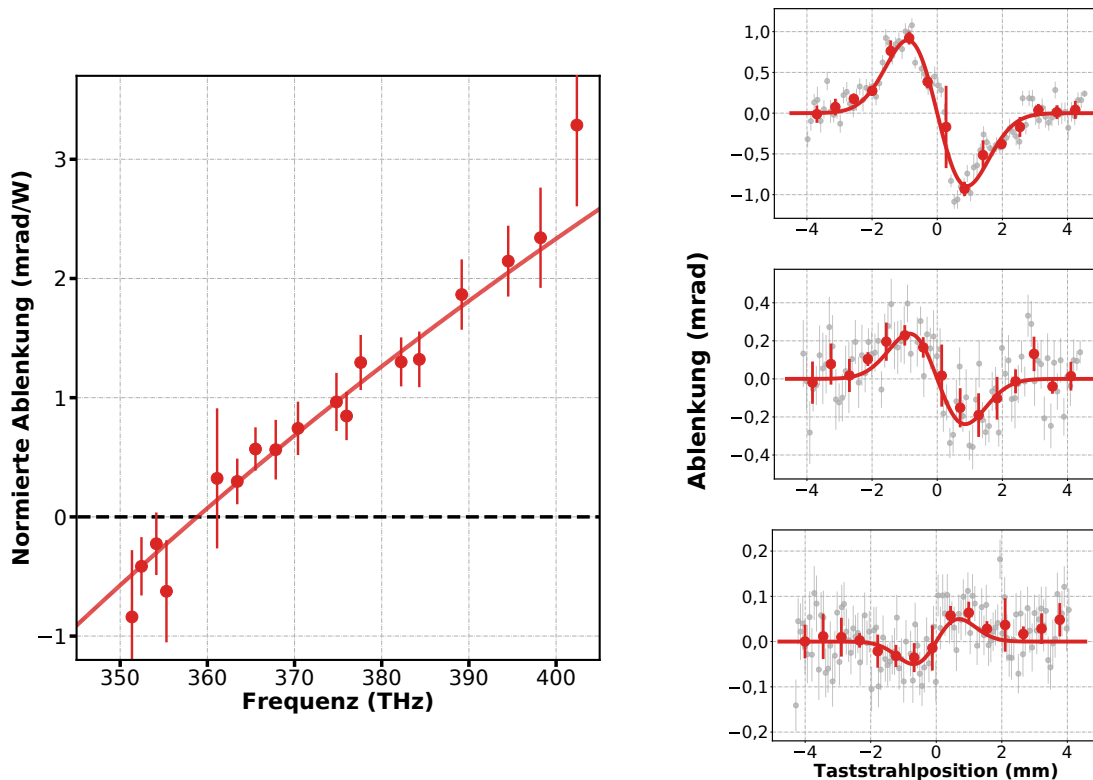


Abbildung 4.3: Die normierte Ablenkung gegen die Anregungsfrequenz. Gemessen bei einer Zellentemperatur von 242 °C und einem Druck von 160 bar. Aus der Funktionsanpassung (vergleiche Abschnitt 2.6.2 ergibt sich eine kritische Frequenz von $\nu_c = (358,9 \pm 1,4)$ THz aus der die Effizienz $\eta = (96,7 \pm 0,4)\%$ berechnet wird. Rechts sind Einzelmessungen der Ablenkungsprofile für die Anregungsfrequenzen (von oben nach unten) $\nu_L = 402,3$ THz, 365,4 THz und 352,6 THz gezeigt. Die Umkehr der Ablenkungsrichtung zeigt, dass bei rotverstimmter Anregung das Gas abgekühlt wird.

4.3 Messungen bei höheren Absorptionskoeffizienten

Aus der Erkenntnis des letzten Abschnitts, dass die extrahierte Effizienz zwar ausreicht um eine Kühlung des Gases zu beobachten, die Amplitude der Temperaturänderung jedoch auf Grund der schwachen Absorption des Kühllaserlichts sehr gering ist, ergibt sich direkt die Fragestellung für die Messung, die im Folgenden behandelt werden soll: Wie entwickelt sich die Effizienz und die Temperaturänderung, wenn die Temperatur der Hochdruckzelle erhöht wird, dadurch gemäß des Dampfdrucks mehr Rubidium verdampft [121, 122] und damit eine stärkere Absorption des Kühllaserlichts vorliegt?

Da die Ablenkung mit der jeweiligen absorbierten Leistung normiert wird, würde man, sofern es ansonsten zu keiner Veränderung im beobachteten System kommt, erwarten, dass die Messreihen der normierten Ablenkung übereinander liegen. Da die Kühlleistung für die jeweilige Wellenlänge jedoch zum Absorptionskoeffizienten proportional ist, ist allerdings ein deutlicher Anstieg in der gemessenen Ablenkung und in der daraus extrahierten Temperaturänderung zu erwarten. Um dies zu überprüfen, sind in Abbildung 4.4 zwei Messreihen der normierten Ablenkung aufgetragen, welche bei unterschiedlichen Absorptionsstärken gemessen wurden. Dort sind auch die jeweiligen Absorptionsprofile aufgetragen. Man sieht, dass die zuvor ausgeführte Erwartung an den Verlauf nicht erfüllt ist. Zwar passt bei beiden Messreihen die Funktionsanpassung nach

Formel (2.65) gut, doch bei starker Absorption ergibt sich eine deutlich flachere Steigung der normierten Ablenkung und in Folge dessen konnte dort kein Schnitt der Datenreihe mit der x -Achse beobachtet werden. Dies bedeutet, dass keine Kühlung des Gasgemischs gemessen werden konnte und dass die, über die aus der Anpassung ermittelte kritische Frequenz berechnete, Effizienz mit $\eta = (91,4 \pm 0,8) \%$ deutlich niedriger liegt als bei niedrigeren Absorptionsstärken.

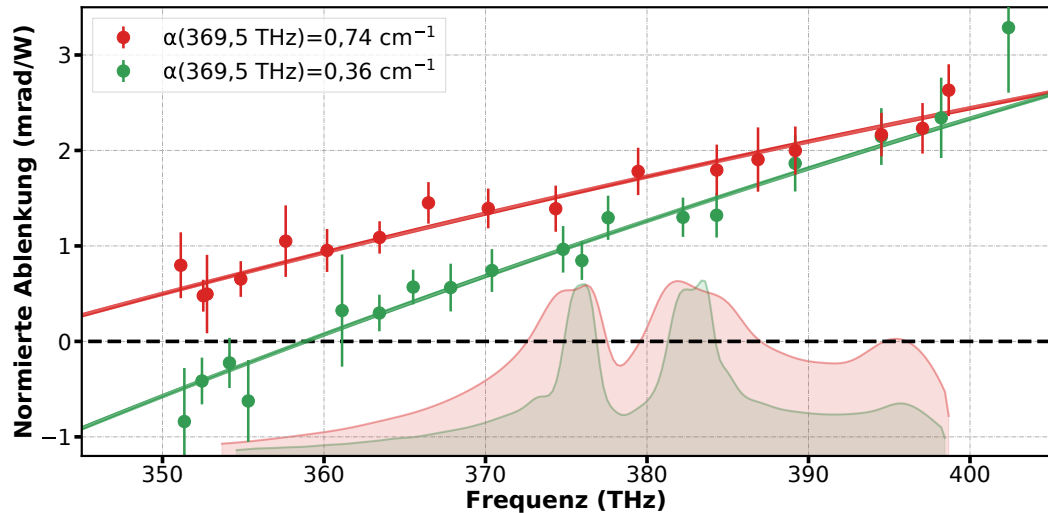


Abbildung 4.4: Zwei Messreihen der normierten Ablenkung gemessen bei einem Zellen-
druck Druck von 160 bar. Einmal für eine vergleichsweise geringe Absorptionsstärke von $\alpha(369,5 \text{ THz}) = 0,36 \text{ cm}^{-1}$ (Zellentemperatur: $242 \text{ }^\circ\text{C}$) und eine deutlich höhere Absorptions-
stärke von $\alpha(369,5 \text{ THz}) = 0,74 \text{ cm}^{-1}$ (Zellentemperatur: $275 \text{ }^\circ\text{C}$). Zusätzlich sind die jeweiligen
Absorptionsprofile aufgetragen.

Eine mögliche Erklärung für die geringere Effizienz bei stärkerer Absorption wird darin vermutet, dass die Wahrscheinlichkeit von Reabsorptionen zunimmt. Für sich genommen würde dies den Kühlprozess nicht beeinflussen, da auch nach einer Reabsorption das Emissionsprofil durch die Redistribution die selbe Form haben muss und sich dementsprechend die mittlere Fluoreszenzfrequenz nicht ändert. Somit würde die selbe Energie aus dem System getragen. Da aber während der Lebensdauer des angeregten Zustands die Möglichkeit einer Fluoreszenzlöschung besteht (vgl. Abschnitt 2.5.1), erhöht sich die Wahrscheinlichkeit dafür in dem Moment drastisch, wo ein Kühlzyklus durch die Reabsorption und anschließende zweite Emission um eine weitere Lebensdauer des angeregten Zustands verlängert wird. Des Weiteren, und von diesem Effekt zunächst unabhängig, kann die Wahrscheinlichkeit für ein Fluoreszenzlöschungereignis auch dadurch steigen, dass mehr Teilchen im Gas sind, welche bei einer Kollision mit einem angeregten Rubidium-Atom zur Fluoreszenzlöschung führen. Da zur Erhöhung der Absorptionsstärke die Rubidiumdichte und dafür die Temperatur in der Zelle erhöht werden muss, kann diese Temperaturerhöhung auch dazu führen, dass Verunreinigungsteilchen, welche bei einer geringeren Temperatur noch an den Innenwänden der Zelle hafteten, sich lösen und nun mit den angeregten Rubidium-Atomen kollidieren. Dabei ist keineswegs auszuschließen, dass beide hier beschriebene Effekte gleichzeitig auftreten und sich somit gegenseitig verstärken. Da in [42] jedoch bei deutlich höheren Absorptionskoeffizienten erfolgreich Kühlung im Gas beobachtet wurde, lässt dies darauf schließen, dass verstärkte Fluoreszenzlöschung durch Reabsorption eher nicht das Hauptproblem sein sollte³. Im Verlauf dieser Arbeit wurde auch nach Wegen gesucht die Verschmutzung im Gas

³Der Vollständigkeit halber sei angemerkt, dass in [46] und [47] eine andere Zelle mit einer anderen Geometrie verwendet wurde. Dies sollte hier jedoch keinen Einfluss haben.

4 Redistributionskühlung

quantitativ und qualitativ zu analysieren [101]. Dabei liegt der hier relevante Verschmutzungsgrad unterhalb der Auflösung der implementierten Analysemethoden und somit kann nur eine deutlich zu starke Verschmutzung ausgeschlossen werden. Des Weiteren kondensieren die ausgasenden Verschmutzungen beim Herunterkühlen der Zelle wieder an den Wänden⁴ und damit liegen sie nicht mehr im Gas vor und können dort nicht mehr nachgewiesen werden. Dies würde auch passieren, wenn Gas aus der Zelle in einen Analyseaufbau extrahiert wird.

In Tabelle 4.1 sind die aus der normierten Ablenkung bestimmten Effizienzen für die beiden zuvor besprochenen und zwei weitere Messreihen aufgeführt. Diese Messungen wurden bei unterschiedlichen Zellentemperaturen durchgeführt. Damit ergeben sich auch unterschiedliche Absorptionsstärken für die der Absorptionskoeffizient bei einer Referenzfrequenz von 369,5 THz aufgeführt ist. Es besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen einer ansteigenden Absorptionsstärke und einer fallenden Effizienz. Allerdings konnte auch bei der Messreihe mit einer Absorptionsstärke von $\alpha(369,5 \text{ THz}) = 0,27 \text{ cm}^{-1}$ keine Kühlung des Gases beobachtet werden, da hier die Absorption bei einer starken Rotverstimung soweit abnimmt, dass im Rahmen der Messgenauigkeit keine Ablenkung gemessen werden konnte. Daraus ergibt sich, dass im hier dargestellten Aufbau die stärkste Kühlung bei einer Absorptionsstärke von $\alpha(369,5 \text{ THz}) = 0,36 \text{ cm}^{-1}$ gemessen wurde.

Zellentemperatur (°C)	$\alpha(369,5 \text{ THz}) (\text{cm}^{-1})$	Effizienz η (%)
275	0,74	$91,4 \pm 0,8$
250	0,45	$95,9 \pm 0,6$
242	0,36	$96,7 \pm 0,4$
237	0,27	$97,5 \pm 0,6$

Tabelle 4.1: Die aus der normierten Ablenkung extrahierten Effizienzen für Messreihen bei verschiedenen Zellentemperaturen und entsprechenden Absorptionsstärken. Als Maß für die Absorptionsstärke wird jeweils der Absorptionskoeffizient bei 369,5 THz angegeben.

4.4 Parameterabhängige Untersuchung der Effizienz der Redistributionskühlung

Wie in den vorherigen Abschnitten ausgeführt, ist für eine ausgeprägte Kühlung des Gases eine hohe Effizienz der Redistributionskühlung bei gleichzeitig hoher Absorptionsstärke nötig. Um diesem Ziel näher zu kommen, wäre es von großem Interesse neben der Temperatur der Zelle andere Parameter zu finden, welche die Effizienz beeinflussen um das System zu optimieren und ein besseres Verständnis dafür zu erlangen, welche Faktoren den Kühlprozess beeinflussen. Dazu werden im Folgenden mehrere vergleichende Messreihen vorgestellt, in denen jeweils ein Parameter des Experimentes variiert wurde um zu ergründen, ob dieser Parameter die Effizienz beeinflusst. Diese Messungen sind auch darin motiviert einen Weg zu finden auch bei höheren Zellentemperaturen Fluoreszenzlöschung zu minimieren und so Effizienzen zu erreichen, welche eine stärkere Kühlung des Gases ermöglichen. Da davon auszugehen ist, dass bei höheren

⁴Die Vermutung, dass ausgasende Verschmutzungen beim Herunterkühlen der Zelle wieder kondensieren ist darin begründet, dass wiederholt beobachtet wurde, dass die Effizienz beim Aufheizen der Zelle sinkt, jedoch wieder auf den ursprünglichen Wert ansteigt, wenn die Temperatur wieder verringert wird.

Drücken⁵ und höheren Zelltemperaturen Fluoreszenzlöschungereignisse dominanter werden, wurden diese Messungen höheren Drücken und Temperaturen durchgeführt. So sollte ein eventuell störender Einfluss auf die Effizienz möglichst sichtbar gemacht werden. Dies führt dazu, dass in manchen Messreihen grundsätzlich Effizienzen gemessen wurden, die unterhalb derer aus Abschnitt 4.2 liegen und somit keine Kühlung beobachtet wurde. Für den Vergleich der Messungen untereinander sollte dies jedoch keine Relevanz haben, da die jeweiligen Messungen bei den gleichen Absorptionsstärken aufgenommen wurden. Des Weiteren kann bereits an dieser Stelle erwähnt werden, dass für keine Parameterkombination eine Korrelation festgestellt wurde und diese, soweit bisher bekannt, unabhängig sind. Daher kann angenommen werden, dass die Erkenntnisse aus Messungen bei mittlerer Temperatur und Absorptionsstärke auch auf andere Temperaturbereiche übertragen werden können.

4.4.1 Messungen zum Einfluss der Reinheit von Gas und Rubidium

Um Verunreinigungen im System, welche den Kühlprozess stören könnten, vorzubeugen, wird, wie in Abschnitt 3.1.5 beschrieben, beim Reinigen und Befüllen der Zellen auf größte Sorgfalt geachtet. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass bereits in den Rubidiumproben oder im Argongas Verunreinigungen vorliegen. Obwohl bei der Beschaffung dieser Produkte auf die kommerziell erhältliche verfügbare Reinheit geachtet wurde, werden von den jeweiligen Herstellern maximale Verunreinigungen spezifiziert, deren negativer Einfluss im hier betrachteten System nicht ausgeschlossen werden kann.

Bei den Rubidiumproben werden von den Herstellern nur Verunreinigungen mit größtenteils chemisch verwandten Spezies wie hauptsächlich Cs und in geringerem Maße K, Na, Fe und Ca in Anteilen von < 0,01 % angeführt. Von diesen Verunreinigungen wäre keine Fluoreszenzlöschung zu erwarten, da sie im Frequenzbereich der Rubidium-D-Linien keine Übergänge haben und somit ein Energietransfer von einem angeregten Rubidiumatom durch eine Kollision sehr unwahrscheinlich ist. Jedoch waren von Seiten der Hersteller keine ausreichenden Informationen zu möglichen weiteren nicht-metallischen Verunreinigungen mit anderen Atomspezies oder Molekülen zu erhalten. Zusätzlich konnten diese keine ausreichenden Angaben bezüglich der Reinheit der Atmosphäre geben (typischerweise Argon) unter der das Rubidium in die jeweiligen Ampullen eingeschweißt wurde. Dies bringt die Gefahr mit sich, dass in der Ampulle zusammen mit dem Rubidium zu stark verunreinigtes Argon in die Zelle gefüllt wird. Aus den eben genannten Gründen wurden Rubidiumproben von den vier Herstellern *Aldrich*, *Alfa Aesar*, *Goodfellow* und *acbr* getestet.

Beim Argongas handelt es sich bei den Verunreinigungen hauptsächlich um H₂O und um andere Gase wie O₂, CO₂, CO und H₂, die alle Bestandteil von Luft sind. Da diese Stoffe als Moleküle mit einer Sublevelstruktur aus Rotations- und Vibrationsniveaus breite Absorptionsbänder besitzen, können sie, wie in Abschnitt 2.3 geschildert, bei einer Kollision mit einem angeregten Rubidiumatom zur Fluoreszenzlöschung über einen Kanal mit strahlungsloser Abregung führen. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit die zwei höchsten erhältlichen Gasqualitäten von zwei Herstellern getestet: Argon 6.0 (*Air Liquide*; Reinheit: 99,9999 %) und Argon 7.0 (*Linde*; Reinheit:

⁵Im späteren Verlauf dieser Messungen zeigte sich, dass der Zellendruck keinen Einfluss auf die ermittelte Effizienz hat (vergleiche Abschnitt 4.4.3).

4 Redistributionskühlung

99,99999%). Gas von geringerer Reinheit wurde nicht untersucht, da in [47] festgestellt wurde, dass bereits die Verunreinigungen in Gas der Reinheitsklasse 5.0 die Redistributionskühlung stören.

Um den möglichen Einfluss der Reinheit der Rubidium-Proben der verschiedenen Hersteller zu vergleichen wurden vier Zellen gleich präpariert und mit jeweils einer der Rubidiumproben befüllt. Anschließend wurden sie zur selben Temperatur erhitzt um sicherzustellen, dass alle experimentellen Parameter außer der Zusammensetzung der Rubidiumprobe identisch sind. In Abbildung 4.5 a) sind die gemessenen normierten Ablenkungen von drei dieser Messreihen mit den Rubidiumproben der Hersteller *Aldrich*, *Alfa Aesar* und *Goodfellow* gegen die Frequenz des eingestrahltten Kühllaserlichts aufgetragen. Man sieht, dass die Messreihen im Rahmen der Messgenauigkeit im Frequenzbereich rotverstimmt zur Resonanz übereinander liegen und keine signifikanten Unterschiede festzustellen sind. Allerdings fällt auf, dass um die Resonanz und auch blauverstimmt zu dieser die Messwerte teilweise vom erwarteten Verlauf abweichen. Da gerade in diesen Bereichen die Absorption, wie sie in der Abbildung schematisch dargestellt wird, stärker ist, wird vermutet, dass hier das Kühllaserlicht auf vergleichsweise kurzen Strecken absorbiert wird und deshalb Effekte wie Strahlungseinschluss (vergleiche Abschnitt 2.2) und der Einfluss der blauen Satellitenresonanz auftreten, weshalb die gemessenen Ablenkungen hier nicht zur Erwartung aus der angepassten Funktion passen. Da jedoch für die Untersuchung der Redistributionskühlung hauptsächlich der Frequenzbereich rotverstimmt zur Resonanz von Interesse ist, wurde in den dargestellten Funktionsanpassungen nur dieser Bereich einbezogen. Die Messreihe für die Rubidiumprobe von *acbr* ist in diesem Graph nicht zu sehen, da für alle eingestrahltten Laserstrahlfrequenzen eine so starke Ablenkung gemessen wurde, dass die Werte deutlich außerhalb des hier dargestellten Bereichs liegen. Dies spricht für eine erhebliche Aufheizung des Gases. Daraus lässt sich schließen, dass diese Probe soweit verunreinigt war, dass es zu starker Fluoreszenzlöschung kommt. Dementsprechend kann aus der Anpassung an diese Datenreihe auch keine sinnvolle Effizienz der Redistributionskühlung bestimmt werden. Die Effizienzen, welche sich aus der Funktionsanpassung an die übrigen Datenreihen ergeben, sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Man erkennt, dass obwohl auf Grund technischer Probleme für die Messreihen mit Rubidium vom Hersteller *Goodfellow* etwas weniger Datenpunkte aufgenommen werden konnten und dies die Genauigkeit für diesen Datensatz leicht verringert, im Rahmen der Messgenauigkeit kein signifikanter Einfluss der Bezugsquellen des Rubidiums auf die bestimmte Effizienz festgestellt werden kann. Es wird gefolgert, dass, solange die Rubidiumprobe grundsätzlich eine frequenzabhängige Ablenkung zeigt, die Bezugsquellen des Rubidiums keinen merklichen Unterschied macht. Da für die Rubidiumproben von *Aldrich* die beste Verfügbarkeit besteht, wurde für alle weiteren Messungen weiterhin mit diesen gearbeitet.

Hersteller der Rubidiumprobe	Effizienz η (%)
Aldrich	$93,1 \pm 1,0$
Alpha Aesar	$92,6 \pm 0,9$
Goodfellow	$91,8 \pm 2,4$
acbr	—

Tabelle 4.2: Die aus der normierten Ablenkung extrahierten Effizienzen für Messreihen mit Rubidiumproben verschiedener Hersteller. Für die Rubidiumprobe von *acbr* konnte keine Effizienz ermittelt werden.

4.4 Parameterabhängige Untersuchung der Effizienz der Redistributionskühlung

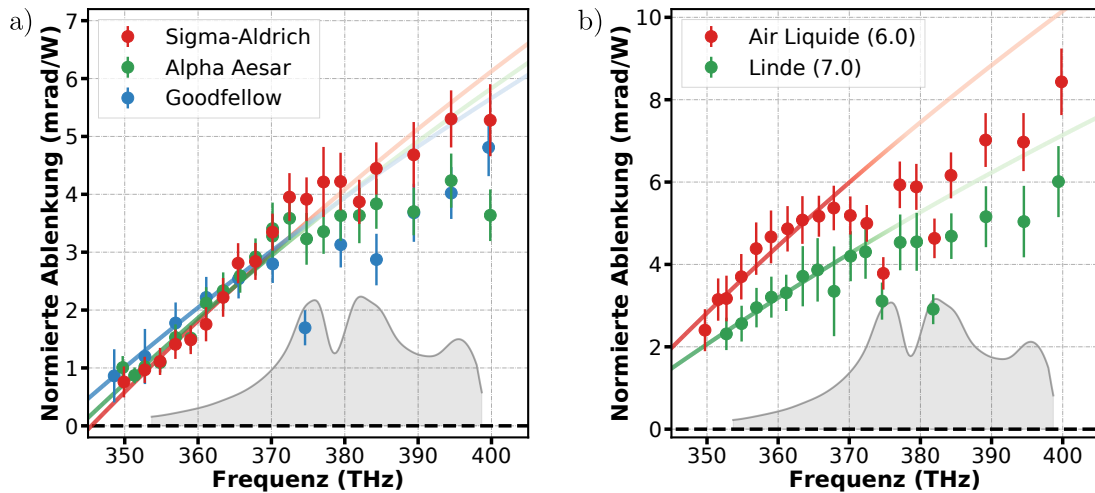


Abbildung 4.5: a) Drei Messreihen der normierten Ablenkung in identisch präparierten Hochdruckzellen (Zellentemperatur: 270 °C; Druck: 220 bar) bei denen Rubidiumproben unterschiedlicher Hersteller verwendet wurden. Zur Verdeutlichung in welchen Bereichen die Messung teilweise durch zu hohe Absorptionsstärke beeinflusst wird, ist das Absorptionsprofil schematisch dargestellt. b) Zwei Messreihen der normierten Ablenkung in identisch präparierten Hochdruckzellen (Zellentemperatur: 280 °C; Druck: 235 bar) bei denen Argongas unterschiedlicher Hersteller verwendet wurde. Zur Verdeutlichung in welchen Bereichen die Messung teilweise durch die hohe Absorptionsstärke beeinflusst wird, ist das Absorptionsprofil schematisch dargestellt.

Analog wurden für den Vergleich der beiden in Frage kommenden Argongase abermals zwei Zellen auf die gleiche Weise präpariert und dieses Mal mit Gas unterschiedlicher Hersteller befüllt. Die beiden Messreihen der normierten Ablenkung sind in Abbildung 4.5 b) dargestellt und die ermittelten Effizienzen finden sich in Tabelle 4.3. Man sieht im Vergleich der beiden Datenreihen, dass die normierte Ablenkung bei der Verwendung von Gas mit der höheren Reinheit 7.0 etwas geringer ist⁶. Für die aus der Funktionsanpassung ermittelte Effizienz der untersuchten Redistributionskühlung hat dies jedoch keinen Einfluss und es ist zu sehen, dass sich für beide Messreihen im Rahmen der Messgenauigkeit die selbe Effizienz ergibt. Diese liegt etwas niedriger als in der vorherigen Messung, was darauf zurückgeführt wird dass diese Messungen bei etwas höheren Zellentemperaturen durchgeführt wurden um negative Einflüsse auf die Redistributionskühlung etwaiger Verunreinigungen aus dem Gas gegebenenfalls zu verstärken und damit besser sichtbar zu machen. Berücksichtigt man bei der Betrachtung der beinahe identischen Effizienzen, dass Gas der Reinheit 7.0 nur ein Zehntel der Verunreinigungen der Reinheit 6.0 aufweist, sollte dieser Unterschied einen deutlichen Effekt haben, wenn die Verunreinigungen aus dem Gas eine relevante Quelle von Verschmutzungen wären. Dies ist demnach wahrscheinlich nicht der Fall.

4.4.2 Messungen zum Einfluss der eingestrahnten Laserleistung

Bereits kurz nach den ersten erfolgreichen Messungen zur Redistributionskühlung wurde in [46] festgestellt, dass die beobachtete Ablenkung, gemessen für eine feste Frequenz des Kühllaserlichts, linear von der eingestrahnten Leistung in guter Übereinstimmung mit der Erwartung aus

⁶Ein Grund dafür konnte nicht gefunden werden. Eigentlich sollte bei gleicher Temperatur, gleicher Absorptionsstärke und gleichem Druck die gemessene Ablenkung gleich sein.

4 Redistributionskühlung

Hersteller des Argongases	Effizienz η (%)
Air Liquide (6.0)	$90,0 \pm 1,7$
Linde (7.0)	$89,8 \pm 3,8$

Tabelle 4.3: Die aus der normierten Ablenkung extrahierten Effizienzen für Messreihen mit Argongasen verschiedener Hersteller. Um negative Einflüsse eventueller Verunreinigungen im Gas zu verstärken und dadurch deutlicher sichtbar zu machen wurden diese Messungen in Vergleich zum Vergleich unterschiedlicher Rubidiumproben bei leicht höheren Temperaturen durchgeführt.

Formel (2.59) abhängt. In [47] wurde daran anschließend gezeigt, dass die gemessene Temperaturänderung zunächst auch linear mit der eingestrahnten Laserleistung ansteigt, jedoch ab einem gewissen Wert stagniert.

Da zur Bestimmung der Effizienz die gemessene Ablenkung zunächst mit der absorbierten Leistung normiert wird und anschließend gegen die Frequenz des Kühllaserlichts aufgetragen wird, ist in dieser Darstellung kein Einfluss unterschiedlicher Laserleistung zu erwarten. Die gemessene Ablenkung sollte bei geringerer Kühllaserleistung kleiner sein, da die absorbierte Leistung abnimmt, weniger Rubidiumatome angeregt werden und damit auch weniger Kühlzyklen angestoßen werden. Da es aber dementsprechend auch weniger häufig zu Fluoreszenzlöschung kommt, wird somit die Temperaturänderung insgesamt weniger stark ausfallen. Dies sollte aber durch die Normierung mit der wiederum niedrigeren absorbierten Leistung eliminiert werden. Damit bietet diese Messung eine gute Möglichkeit die Normierung zu überprüfen.

In Abbildung 4.6 sind zwei Messreihen der normierten Ablenkung gegen die Kühllaserstrahlfrequenz aufgetragen. Einmal wurde die Messreihe mit einer Eingangsleistung $P_{\text{in}} = 1 \text{ W}$ und einmal mit einer deutlich geringeren Leistung von $P_{\text{in}} = 150 \text{ mW}$ aufgenommen. Man sieht direkt, dass durch die vorgenommene Normierung beide Messreihen, besonders im hier interessanten Bereich, rotverstimmt zur Resonanz, beinahe genau übereinander liegen, was dafür spricht, dass die zuvor aufgestellte Erwartung hier erfüllt ist. Allerdings ist auch zu sehen, dass bei kleiner Eingangsleistung die Ungenauigkeiten der normierten Ablenkung größer sind. Das liegt daran, dass bei weniger Leistung auch ein schwächeres Temperaturprofil induziert wird und somit der Tastlaserstrahl weniger stark abgelenkt wird. Da jedoch die Messungenauigkeit der Ablenkungswinkel gleich bleibt, ergibt sich ein schlechteres Signal-zu-Rausch-Verhältnis. All dies spiegelt sich auch in den ermittelten Effizienzen wieder, welche in Tabelle 4.4 aufgeführt sind. Hier sind beide Werte im Rahmen der Fehlergrenzen identisch, jedoch ergibt sich bei kleinerer Eingangsleistung eine größere Ungenauigkeit.

Eingangsleistung des Kühllaserstrahls P_{in}	Effizienz η (%)
1 W	$92,5 \pm 0,9$
150 mW	$92,6 \pm 2,3$

Tabelle 4.4: Die aus der normierten Ablenkung extrahierten Effizienzen für Messreihen mit unterschiedlichen Eingangsleistungen des Kühllaserstrahls.

Diese Messreihe zeigt, dass die eingeführte Normierung ihren Zweck erfüllt und es damit beispielsweise auch erlaubt Ablenkungsmessungen mit unterschiedlichen Eingangsleistung im selben Graph aufzutragen, solange diese normiert sind. Dies kann aus technischen Gründen vorteilhaft sein, da das Leistungsprofil des Kühllaserstrahls besonders zu größeren Verstimmungen, abseits

4.4 Parameterabhängige Untersuchung der Effizienz der Redistributionskühlung

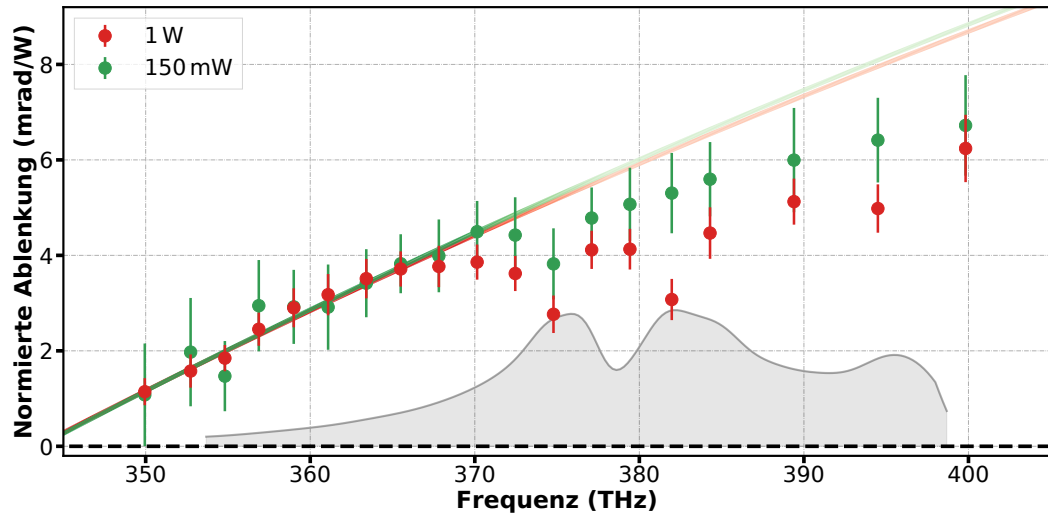


Abbildung 4.6: Zwei Messreihen der normierten Ablenkung für unterschiedliche Eingangsleistungen des Kühllaserstrahls (Zellentemperatur: 270 °C; Druck: 220 bar). Zur Verdeutlichung in welchem Bereich die Messung teilweise durch hohe Absorptionsstärke beeinflusst wird, ist das Absorptionsprofil schematisch dargestellt.

des Leistungsmaximums bei ungefähr 372 THz, abfällt und somit nicht bei allen eingestellten Frequenzen dieselbe Leistung zur Verfügung steht.

4.4.3 Messungen zum Einfluss des Zellendrucks

Wie schon zu Beginn dieser Arbeit in Kapitel 2.1 ausgeführt, werden die Spektren eines Gasgemischs stark von der Dichte und damit auch vom Druck beeinflusst. Wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit in den Abschnitten 5.1 und 5.2 zu sehen werden die Resonanzen verbreitert und zusätzlich werden in den Spektren Effekte der Bildung von Quasimolekülen sichtbar. Da dadurch auch die Absorptionswahrscheinlichkeit von Photonen, welche deutlich zur Resonanz rotverschoben sind, ansteigt, würde man für höhere Drücke bei einer stark rotverstimmt Anregung der Rubidium Atome auch eine größere Kühlleistung erwarten. Wie jedoch in Abschnitt 3.1 dargestellt, führt erhöhter Druck bei der Abdichtung einer Gaszelle zu nicht unwesentlichen technischen Herausforderungen. Aus diesen Gründen wäre es von großem Interesse festzustellen, ob der Zellendruck auch die Effizienz der Redistributionskühlung beeinflusst.

Sowohl die verwendeten Hochdruckzellen als auch die hergestellten Fenster wurden für einen maximalen Innendruck von circa 300 bar konstruiert. Um jedoch die mechanische Belastung für die Apparatur zu reduzieren wurde in der hier gezeigten Messreihe vorerst ein maximaler Druck von 256 bar betrachtet. Nachdem bei diesem Druck die Ablenkung für verschiedene Kühllaserfrequenzen gemessen wurde, wurde anschließend der Zellendruck schrittweise verringert und bei jedem Druck abermals die Ablenkung vermessen. Dabei wurde, wie in [123] im Detail dargestellt, darauf geachtet, dass das Gas aus der Zelle in ein evakuiertes Volumen abgelassen wird um die Möglichkeit, dass Verunreinigungen in die Zelle zurückströmen, auszuschließen. In Abbildung 4.7 sind die gemessenen normierten Ablenkungen für fünf Datenreihen bei unterschiedlichen Drücken gegen die Frequenz des eingestrahlt Kühllaserlichts aufgetragen.

4 Redistributionskühlung

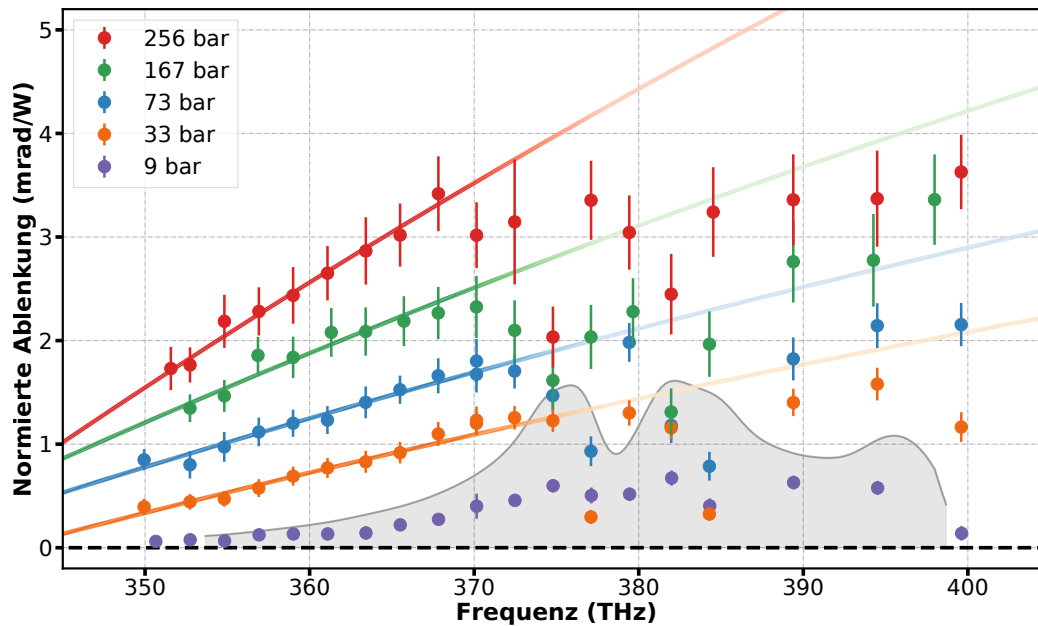


Abbildung 4.7: Fünf Messreihen der normierten Ablenkung bei unterschiedlichen Innendrücken der Hochdruckzelle (Zellentemperatur: 280 °C). Zur Verdeutlichung in welchen Bereichen die Messung teilweise durch hohe Absorptionsstärke beeinflusst wird, ist das Absorptionsprofil schematisch dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass die Amplitude der normierten Ablenkung über den gesamten vermessenen Frequenzbereich für die Messreihen bei niedrigerem Zellendruck abfällt. Dies ist auch so zu erwarten, da durch die nachlassende Druckverbreiterung die Absorptionsstärke für von der Resonanz verstimmt Kühllaserfrequenzen abnimmt und, da insgesamt weniger Photonen im Gas absorbiert werden, nach Formel (2.60) damit sowohl der Kühlprozess als auch der ihm entgegenwirkende Heizprozess nachlässt: Auf der einen Seite wird die Wahrscheinlichkeit, dass ein stark zur Resonanz verstimmt Photon absorbiert wird bei kleinerem Druck durch die reduzierte Absorptionsstärke deutlich geringer und somit werden weniger Kühlzyklen angestoßen. Auf der anderen Seite erfährt das angeregte Rubidiumatom während seiner Lebensdauer bei geringerem Druck auch weniger Kollisionen, sodass bei gleich bleibender relativer Konzentration von Verunreinigungen die Wahrscheinlichkeit für die Kollision mit einer solchen und die daraus folgende Fluoreszenzlöschung sinkt.

Außerdem ist zu sehen, dass die Erwartung des linearen Verlaufs, gerade auch im für die Bestimmung der Effizienz relevanten Bereich starker Rotverstimmung, bei vergleichsweise geringem Druck von 9 bar nicht mehr voll erfüllt ist. Bei solch geringem Druck kommt es in diesem Bereich nicht mehr zuverlässig zur Redistribution der Fluoreszenz und somit ist die Grundbedingung für den Effekt der Redistributionskühlung hier nicht mehr gegeben. Dies ist auch der Grund, weshalb für diese Messreihen eine Funktionsanpassung und anschließende Bestimmung der Effizienz nicht sinnvoll ist. Auch für einen Druck von 33 bar wurde beobachtet, dass für starke Verstimmung keine vollständige Redistribution der Fluoreszenz mehr stattfindet. Da trotzdem die Erwartung des linearen Verlaufs besonders im Bereich rotverstimmt Anregung erfüllt ist, wurde für diese Messreihe eine Funktionsanpassung vorgenommen und die Effizienz bestimmt. Diese wird in Tabelle 4.5 zusammen mit den Effizienzen für die drei Messreihen mit höheren Drücken aufgeführt.

4.4 Parameterabhängige Untersuchung der Effizienz der Redistributionskühlung

Aus den zuvor genannten Gründen sollte die aus der Messreihe bei 33 bar ermittelte Effizienz jedoch unter einem gewissen Vorbehalt betrachtet werden.

Zellendruck (bar)	Effizienz η (%)
256	$90,5 \pm 1,5$
167	$89,8 \pm 2,1$
73	$90,2 \pm 1,6$
33	$(91,6 \pm 2,4)$
9	-

Tabelle 4.5: Die aus der normierten Ablenkung extrahierten Effizienzen für Messreihen mit verschiedenen Zellendrücken. Da bei einem Zellendruck von 33 bar nur noch unvollständige Redistribution der Fluoreszenz beobachtet wurde und damit die Grundannahmen der Redistributionskühlung und in Folge dessen auch die hier getätigte Auswertung zu einem gewissen Grad in Frage gestellt werden muss, ist dieser Wert unter Vorbehalt zu betrachten.

Im Rahmen der Messgenauigkeit ist hier kein Zusammenhang zwischen dem Zellendruck und der ermittelten Effizienz der Redistributionskühlung zu erkennen, obwohl eine Druckänderung, selbst bei bloßer Betrachtung der drei höchsten Drücke, um einen Faktor von 3,5 vorliegt. Als Konsequenz für die weiteren Untersuchung ergibt sich daraus, dass, um die Zuverlässigkeit der verwendeten Zellen zu erhöhen und die Präparation zu vereinfachen, Messungen problemlos bei mittleren Drücken im Bereich von 150 bar durchgeführt werden können.

In beispielhaften Absorptionsprofilen einer Rubidium-Argon-Mischung, wie sie in Abbildung 4.8 a) gezeigt werden, sieht man dass die Absorptionsstärke nicht über den gesamten betrachteten Bereich linear mit dem Druck ansteigt. In Abbildung 4.8 b) ist beispielhaft die Absorptionsstärke bei 369,5 THz aufgetragen. Diese steigt zunächst recht steil an, flacht dann aber im Bereich oberhalb von 33 bar ab.

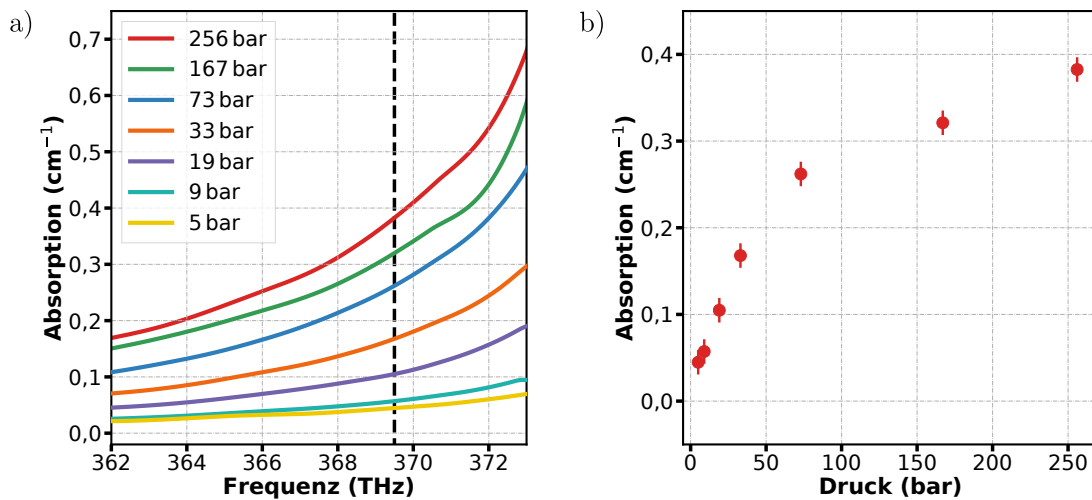


Abbildung 4.8: a) Die Absorptionsstärke im für die Redistributionskühlung relevanten Bereich roter Verstimung zur Rubidiumresonanz für unterschiedliche Drücke. b) Die Absorptionsstärke für die verschiedenen Drücke bei einer Frequenz von 370 THz.

4.4.4 Messungen zum Einfluss des Strahldurchmessers

Aus der Erkenntnis, dass, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, die eingestrahlte Leistung zwar die Stärke der gemessenen Ablenkung beeinflusst, jedoch keinen Einfluss auf die normierten Ablenkung und auch nicht auf die sich ergebende Effizienz hat, ergibt sich die Frage, ob dies auch für die Intensität des Kühllaserlichts gilt. Im Gegensatz zur Messung zum Einfluss der Laserleistung ändert sich hier die Anzahl der angeregten Rubidiumatome nicht, da immer noch die selbe Leistung und damit auch die selbe Anzahl an Photonen im Gas absorbiert wird⁷. Daher sollte die selbe Anzahl an Kühlprozessen stattfinden. Da auch die Anzahl der Kollisionen, die ein angeregtes Rubidiumatom in seiner Lebenszeit erfährt, bei konstantem Druck gleich bleibt, sollte auch die Quote der Kollisionen mit Verunreinigungen und daraus resultierende Fluoreszenzlöschung konstant bleiben. Die Dichte der angeregten Rubidiumatome nimmt hingegen bei einem aufgeweiteten Kühllaserstrahl ab und damit auch Effekte, welche aus der Kollision zweier solcher angeregter Rubidiumatome resultieren, da die Wahrscheinlichkeit hierfür abnimmt. Ein Beispiel dafür wäre der in Abschnitt 2.3 erwähnte Heizeffekt in Folge des *energy pooling*.

Beim Blick auf die in Abbildung 4.9 dargestellten normierten Ablenkungen für die vier Strahldurchmesser $2 \cdot w_0 = 0,96$ mm; 1,19 mm; 1,76 mm und 2,32 mm ist zu sehen, dass die Amplitude der Ablenkung für größer werdende Strahldurchmesser abnimmt. Die Erklärung dafür liegt direkt in der Aufweitung des Kühllaserstrahls: Da sich bei einem aufgeweiteten Laserstrahl die gleichbleibende, im System absorbierte, Leistung über eine größere Fläche verteilt, bleibt zwar die integrierte Temperaturänderung als Fläche unter dem Temperaturprofil gleich, jedoch sinkt dessen Amplitude, da dieses breiter wird. Da sich die gemessene Ablenkungskurve und damit auch die maximale Ablenkung direkt aus dem Temperaturgradienten ergibt, verringert sich diese ebenfalls.

Strahldurchmesser $2 \cdot w_0$ (mm)	Effizienz η (%)
0,96	$90,4 \pm 1,6$
1,19	$92,2 \pm 1,1$
1,76	$93,6 \pm 1,1$
2,32	$93,8 \pm 1,4$

Tabelle 4.6: Die aus der normierten Ablenkung extrahierten Effizienzen für Messreihen mit unterschiedlichen Strahldurchmessern des Kühllaserstrahls.

Die ermittelten Effizienzen (siehe Tabelle 4.6) deuten an, dass mit weiterem Strahldurchmesser die relative Stärke des Kühlprozesses gegenüber unerwünschten Heizprozessen ansteigt. Dies lässt vermuten, dass Effekte, welche auf der Kollision von angeregten Rubidiumatomen beruhen, als zum untersuchten Kühleffekt in Konkurrenz stehendem Heizprozess, Relevanz haben. Da durch die Aufweitung des Kühllaserstrahls der Heizterm aus Formel (2.60) kleiner wird, verschieben sich die Werte der normierten Ablenkung und aus der Funktionsanpassung ergibt sich eine niedrigere kritische Frequenz und dadurch höhere Effizienz der Redistributionskühlung. Beim letzten Schritt der Strahlaufweitung von $2 \cdot w_0 = 1,76$ mm auf $2 \cdot w_0 = 2,32$ mm ist keine Verbesserung der Effizienz mehr zu beobachten. Dies könnte daran liegen, dass für eine gewisse Dichte angeregter Rubidiumatom eine weitere "Verdünnung" keinen Einfluss mehr hat, da in der Kollision

⁷Dies ist der Fall, da davon ausgegangen werden kann, dass eine homogene räumliche Verteilung der Rubidiumatome im Gasvolumen vorliegt

4.4 Parameterabhängige Untersuchung der Effizienz der Redistributionskühlung

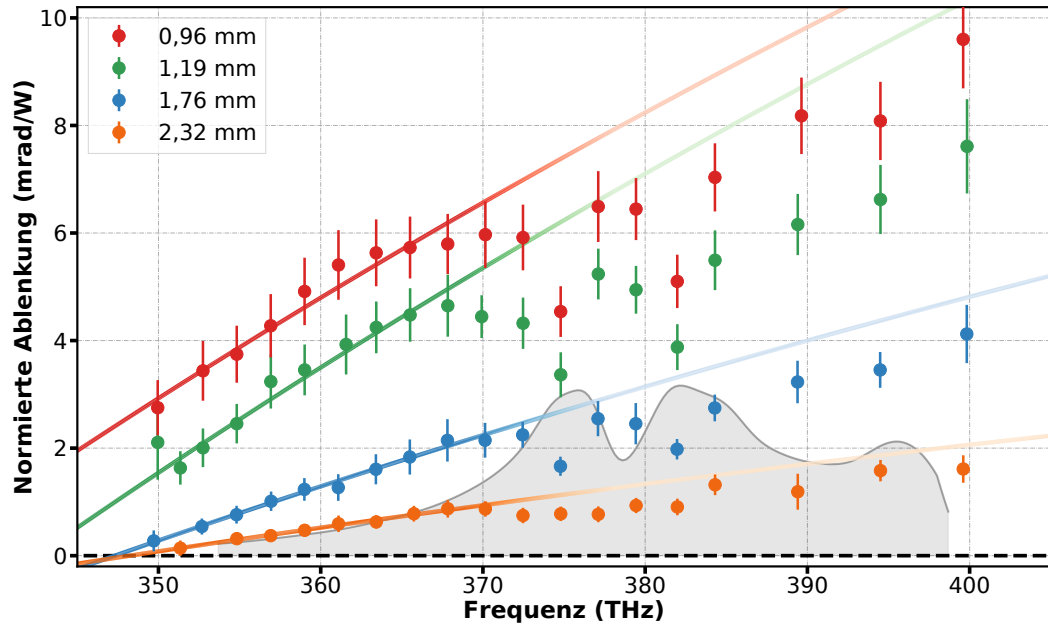


Abbildung 4.9: Vier Messreihen der normierten Ablenkung für unterschiedliche Strahldurchmesser des Kühllaserstrahls (Zellentemperatur: 270 °C; Druck: 220 bar)⁸. Zur Verdeutlichung in welchen Bereichen die Messung teilweise durch die hohe Absorptionsstärke beeinflusst wird, ist das Absorptionsprofil schematisch dargestellt.

angeregter Rubidiumatom begründete Effekte nur noch unwesentlich zur Temperaturänderung beitragen.

Da diese Messung einen Hinweis auf einen Einfluss des Durchmessers des Kühllaserstrahls auf die Effizienz zeigt, wurde eine zweite Messreihe durchgeführt bei der abermals die normierte Ablenkung für verschiedene Kühllaserfrequenzen bei unterschiedlichen Strahldurchmessern aufgenommen wurde. Hier wurde die Zellentemperatur und damit auch die Absorptionsstärke so eingestellt, dass für starke Rotverstimung des Kühllaserstrahls Kühlung beobachtet werden kann. In Abbildung 4.10 sind diese Messreihen aufgetragen. Bereits aus dem Verlauf der Datenreihen und zusätzlich aus den in Tabelle 4.7 aufgeführten ermittelten Effizienzen, sieht man, dass auch hier ein eindeutiger Anstieg der Effizienz der untersuchten Kühlung für größere Strahldurchmesser beobachtet werden kann. Die Hoffnung damit auch eine stärkere Abkühlung des Gasgemisches erreichen zu können ist allerdings nicht erfüllt, da, wie bereits erwähnt, die Laserleistung bei einem größeren Strahl auf einer größeren Fläche absorbiert wird und somit die Amplitude der Temperaturänderung abnimmt, was sich auch in den flacheren Kurven für die Messreihen mit großem Strahldurchmesser niederschlägt.

Ein möglicher Effekt, dessen Intensität von der Dichte der angeregten Rubidiumatome abhängt, ist der als *energy pooling* bezeichnete Effekt einer stoßinduzierten Anregung der $6^2P_{1/2,3/2}$ -Zustände, wie er in den Abschnitten 2.3 und 2.5 angesprochen wurde. Dieser sorgt für einen verminderten Energieaustausch aus dem System und verringert somit die Kühlung. Zusätzlich besteht die erhöhte Möglichkeit, dass diesem durch das *energy pooling* höher angeregten Zustand Fluoreszenzlöschung widerfährt und dadurch die gesamte Anregungsenergie im System verbleibt und

⁸Da die Hochdruckzelle für diese Messreihe bereits präpariert wurde bevor festgestellt wurde, dass der Druck keinen signifikanten Einfluss auf die Effizienz der Redistributionskühlung hat wurde hier weiterhin mit vergleichsweise hohem Zellendruck gemessen.

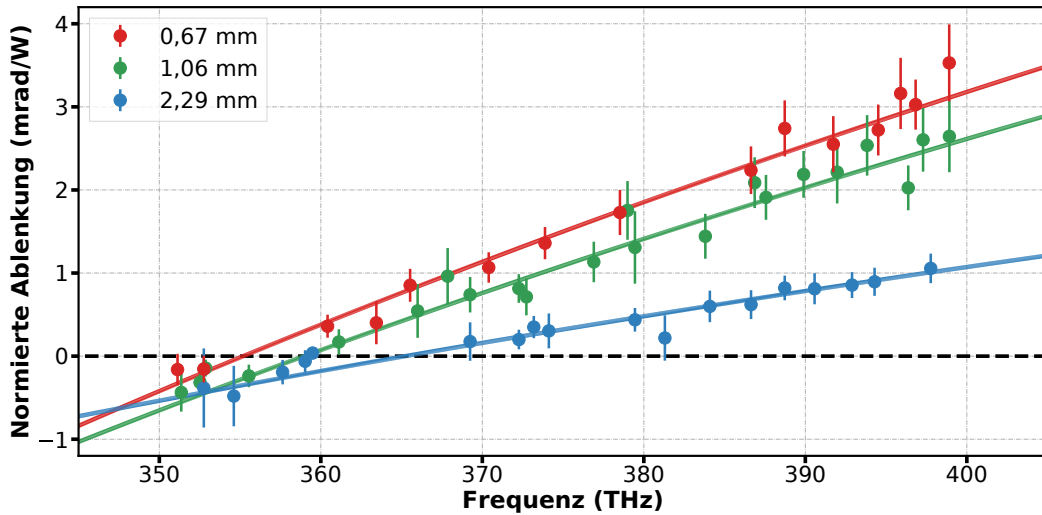


Abbildung 4.10: Drei Messreihen der normierten Ablenkung für unterschiedliche Strahldurchmesser des Kühllaserstrahls (Zellentemperatur: 240 °C; Druck: 160 bar). Diese wurden im Vergleich zu den Messungen aus Abbildung 4.9 bei geringeren Absorptionsstärken aufgenommen, sodass hier ein Richtungswechsel der Ablenkung und somit Kühlung beobachtet werden kann.

Strahldurchmesser $2 \cdot w_0$ (mm)	Effizienz η (%)
0,67	$95,7 \pm 0,3$
1,06	$96,7 \pm 0,3$
2,29	$98,4 \pm 0,7$

Tabelle 4.7: Die aus der normierten Ablenkung extrahierten Effizienzen für Messreihen mit unterschiedlichen Strahldurchmessern des Kühllaserstrahls. Diese wurden bei im Vergleich zu den Messungen aus Tabelle 4.6 geringeren Absorptionsstärken aufgenommen.

dieses somit aufgeheizt wird. In unabhängigen Messungen der Fluoreszenzspektren des Rubidium-Argon-Gasgemisches konnte beobachtet werden, dass die Intensität des $6^2P_{1/2,3/2} \rightarrow 5^2S_{1/2}$ -Übergangs um viele Größenordnungen schwächer ist als die der Rubidium D-Linien. Dies könnte, zusammen mit der hier beschriebenen Abhängigkeit der Effizienz der Redistributionskühlung von der Dichte der angeregten Rubidiumatome, dafür sprechen, dass die Fluoreszenzlöschung der mehrfach angeregten Rubidiumatome einen signifikanten Anteil zur Aufheizung des Systems beiträgt.

4.5 Geometrie der Kühlregion

Dass die Temperaturleitfähigkeit des in der Zelle befindlichen, hoch verdichteten, Argongases mehr als zwei Größenordnungen geringer ist als die Temperaturleitfähigkeit des Saphirkristallfensters [117, 124] spielt in der experimentellen Realisation der Redistributionskühlung eine entscheidende Rolle. Daraus resultiert, dass die Innenseite des Eintrittsfensters eine Temperatursenke in der Zelle darstellt, da sich im Saphirkristall nur ein geringer Temperaturgradient bildet. Dies schlägt sich auch in den in [47] dargestellten Simulationen nieder. Mit der Motivation, die Annahmen in der Berechnung des Temperaturprofils zu überprüfen, wurde dort die Temperaturverteilung numerisch berechnet, welche sich durch die Einstrahlung des Kühllaserstrahls im

Gasgemisch einstellt. Anders als mit den zu dieser Zeit verwendeten Zellen mit nur zwei optischen Zugängen konnte in der Simulation nicht nur die Temperaturverteilung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Kühllaserstrahls, sondern auch entlang der Propagation des Kühllaserstrahls betrachtet werden. Daraus ergab sich als Zielsetzung im Rahmen dieser Arbeit diese Temperaturverteilung entlang der Ausbreitungsrichtung des Lasers experimentell zu vermessen, um einerseits zu überprüfen, ob diese mit der Simulation übereinstimmt und des Weiteren daraus Erkenntnisse zu gewinnen, ob es gegebenenfalls durch die Kondensation von verdampftem Rubidium an der Fensterinnenseite zu einer Absorption des Kühllaserlichts und einer daraus resultierenden Aufheizung kommt.

Bevor eine Hochdruckzelle mit zwei optischen Achsen zur Verfügung stand, sollte der Effekt einer Aufheizung des Gases direkt am Fenster in einer Hochdruckzelle mit nur einer optischen Achse untersucht werden. Dazu wurden zunächst Messungen durchgeführt, bei denen der Tastlaserstrahl leicht zum Kühllaserstrahl verkippt wurde⁹. Dadurch sollte der Tastlaserstrahl nur im Inneren des Gasvolumens den Bereich der Temperaturänderung passieren und auch nur dort eine Ablenkung erfahren, sodass eine Aufheizung des Gases direkt am Fenster keinen Einfluss auf die Ablenkung haben sollte. In diesen Messungen wurde eine gewisse Erhöhung der Effizienz für diesen Aufbau mit verkippten Strahlen festgestellt. Daher wurden die in Abschnitt 3.1.4 bereits dargestellte Fensterheizung installiert um die Kondensation von Rubidium am Fenster soweit wie möglich zu verhindern. In einer Kontrollmessung konnte daraufhin auch kein Unterschied bezüglich der ermittelten Effizienz zwischen dem Aufbau mit parallelen und den zueinander verkippten Laserstrahlen mehr festgestellt werden. Dies legt nahe, dass die Fensterheizung die Kondensation von Rubidium am Fenster verhindert. Jedoch sind die beschriebenen früheren Messungen dadurch eingeschränkt, dass die verwendeten Hochdruckzellen nur eine optische Achse mit einer vergleichsweise kleinen Apertur aufweisen und somit besonders die Justage der verkippten Strahlen zueinander problematisch ist.

4.5.1 Vermessung der Temperaturverteilung

Durch die Verwendung einer Hochdruckzelle mit vier optischen Zugängen, welche auf zwei, zueinander orthogonalen, optischen Achsen liegen, können die zuvor angesprochenen Justageprobleme umgangen werden. Nun kann nämlich, wie in Abbildung 4.11 skizziert, der Tastlaserstrahl durch ein zweites Paar Fenster orthogonal zum Kühllaserstrahl durch die Zelle justiert werden. Dadurch, dass diese Zelle ebenfalls über Fensterflansche verfügt, welche weit in die Hochdruckzelle hineinragen (vergleiche Abschnitt 3.1.2), ist es damit möglich die Temperaturänderung in der Zelle für verschiedene Punkte hinter dem Eintrittsfenster zu vermessen, indem der Kreuzungspunkt zwischen Kühllaserstrahl und Tastlaserstrahl vom Eintrittspunkt des Kühllaserstrahls schrittweise wegbewegt wird, während an jeder Stelle in der dazu orthogonalen Dimension ein Ablenkungsprofil aufgenommen wird.

⁹Eine detaillierte Ausführung der hier beschriebenen Messungen findet sich in der Masterarbeit von M. Proske [123].

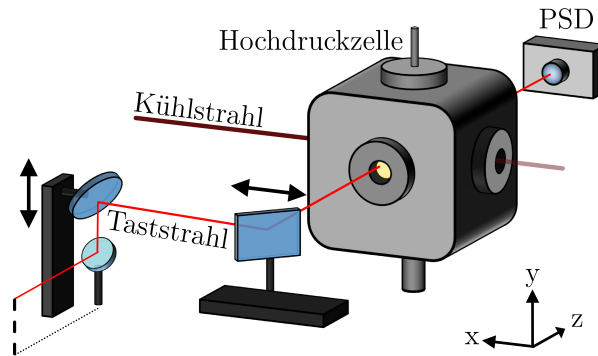


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung des modifizierten Versuchsaufbaus (vergleiche Abbildung 3.7). Durch die Verwendung der Vier-Fenster-Zelle kann der Tastlaserstrahl orthogonal zum Kühlstrahl durch die Zelle justiert werden. Unter Verwendung eines zweiten Verschiebetischs kann der Taststrahl sowohl in y -Richtung als auch in x -Richtung verschoben werden. Damit kann sowohl das Temperaturprofil abgetastet werden (in y -Richtung) als auch der Kreuzungspunkt der Laserstrahlen variiert werden (x -Richtung). Dies ermöglicht es die Ablenkung für verschiedene Abstände von der Fensterinnenseite d zu messen. (Abbildung übernommen und modifiziert aus [125])

4.5.1.1 Numerische Simulation der Temperaturverteilung

Um die im Folgenden vorgestellten Messungen der Ablenkung senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Kühllaserstrahls besser einordnen zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls eine numerische Berechnung der erwarteten Temperaturverteilung durchgeführt. Diese ist etwas weniger komplex als die Simulationen aus [47], welche mit der kommerziellen Software *Comsol Multiphysics* durchgeführt wurden und soll nur dazu dienen die auffälligsten Eigenschaften der gemessenen Temperaturverteilung abzugleichen. Wie in [123] detaillierter ausgeführt, beruht diese Berechnung auf der in Abschnitt A hergeleiteten Wärmeleitungsgleichung. Zunächst werden, da nur ein qualitativer Vergleich angestrebt wird, in einem vereinfachten Modell alle Materialkonstanten zu einer allgemeinen Konstante κ zusammengefasst. Unter der Annahme, dass die Temperaturverteilung im Gas homogen ist und damit die Wärmeleitung konstant, kann die Wärmeleitungsgleichung zu

$$\kappa \frac{\partial^2 T}{\partial^2 x} + \dot{q} = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.3)$$

umgeschrieben werden. Da hier nur die Situation betrachtet werden soll, nachdem der Kühllaserstrahl die Temperatur des Gases verändert hat und das Gas seine Gleichgewichtstemperatur erreicht hat, fällt der Term \dot{q} , welcher zusätzliche Wärmequellen beschreibt, weg:

$$\kappa \frac{\partial^2 T}{\partial^2 x} = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (4.4)$$

Diese Differentialgleichung kann nun numerisch mittels der Finite-Differenzen-Methode gelöst werden. Dazu wird der betrachtete Ortsraum diskretisiert und somit können die Ableitungen in der Differentialgleichung über Differenzenquotienten numerisch ausgeführt werden. Des Weiteren wird die Zeitentwicklung auch diskretisiert, sodass die zeitliche Entwicklung der Temperaturverteilung an jedem Punkt in der Zelle berechnet werden kann.

In die Berechnung gehen zwei Grundannahmen ein. Die erste betrifft die anfängliche Temperaturverteilung, welche durch den Kühllaserstrahl in der Zelle induziert wird: Diese ergibt sich als exponentieller Abfall $a \cdot \exp(-\alpha L)$ mit der Amplitude a , dem Absorptionskoeffizienten α und der Länge der Zelle L . Der Absorptionskoeffizient ergibt sich dabei aus einer separaten Messung der optischen Dichte und der Länge der Zelle, welche bei der hier verwendeten Fensterkonfiguration $L = 8 \text{ mm}$ ist. Mittels der Amplitude a wird die Absorptionskurve so normiert, dass die absorbierte Leistung als Fläche unter der Kurve für verschiedene Absorptionsstärken konstant ist. Die zweite Annahme bezieht sich auf die enorm hohe Wärmeleitfähigkeit des Saphirfensters. Diese ist bei dem hier betrachteten Druck von 249 bar mit $k_{\text{Saphir}} = 20 \text{ W/K} \cdot \text{m}$ [117] fast 600 mal höher als die von Argon mit $k_{\text{Argon}} = 33,39 \text{ mW/K} \cdot \text{m}$ [124]. Daher wurde zur Vereinfachung angenommen, dass die Temperatur an der Fensterinnenseite sich nicht ändert, da jede Wärme auf Grund der hohen Wärmeleitfähigkeit direkt zur relativ kalten Fensteraußenseite abfließt. Deshalb wird in der Simulation in jeder Iteration die Temperatur im ersten Ortspunkt auf Null gesetzt. Im nächsten Abschnitt werden die so berechneten Temperaturprofile in Ausbreitungsrichtung des Kühllaserstrahls dargestellt und auch mit zugehörigen Messungen verglichen.

4.5.1.2 Messung der Temperaturverteilung

Im Folgenden sollen für zwei beispielhafte Kühllaserfrequenzen die nach der zuvor beschriebenen Methode simulierte Temperaturverteilung mit der gemessenen verglichen werden. Dabei wurde mit 382 THz einmal eine Kühllaserfrequenz, welche sehr nah an der Rubidium-Resonanz liegt und mit 370 THz eine zu dieser etwas rotverstimmte Frequenz gewählt, da dort auch im orthogonalen Aufbau mit seinem geringeren Überlapp der Laserstrahlen eine messbare Ablenkung erwartet wird. Wie Anhand der bereits gezeigten Messungen zur frequenzabhängigen Ablenkung ersichtlich ist für diese Frequenzen eine positive Temperaturänderung des Gases zu erwarten. In Abbildung 4.12 a) sind die numerisch berechneten Temperaturprofile für beide Fälle dargestellt. Um die ebenfalls dargestellten Absorptionskurven als Startverteilung zu erhalten, wurden die Absorptionskoeffizienten $\alpha(382 \text{ THz}) = 11,5 \text{ cm}^{-1}$ und $\alpha(370 \text{ THz}) = 3,4 \text{ cm}^{-1}$ genutzt.

In beiden Temperaturverteilungen sieht man, dass die sich ergebende Temperaturverteilung direkt hinter dem Eintrittsfenster stark ansteigt und dann zwischen 1 mm und 2 mm in der Zelle ihr Maximum erreicht. Ab dort beginnt ein exponentieller Abfall, der sich im weiteren Verlauf an die Absorptionskurve annähert. Die Unterschiede für die beiden betrachteten Laserfrequenzen liegen in den Diskrepanzen in den Absorptionskurve begründet. So wird auf der Resonanz ein deutlich größerer Anteil der Laserleistung nah am Eintrittsfenster absorbiert, was dort zu einer starken Temperaturänderung führt, und die Absorptionkurven fällt schneller ab. Das führt dazu, dass die simulierte Temperaturverteilung auf Resonanz nahe des Eintrittsfensters schneller ansteigt und auch früher ihr Maximum erreicht, welches auch höher liegt als die maximale Temperatur der Kurve abseits der Resonanz. Da jedoch tiefer in der Zelle auf der Resonanz im Verhältnis weniger Leistung absorbiert wird, da bereits ein Großteil der Photonen am Anfang des Gasvolumens absorbiert wurden, fällt die Temperatur dort auch schneller ab.

Teilweise können diese Unterscheidungsmerkmale auch in den in Abbildung 4.12 b) dargestellten Messungen wiedererkannt werden. Dort wird die maximale Ablenkung, welche direkt zur Temperaturänderung proportional ist, gegen den Abstand der Messung vom Eingangsfenster dargestellt.

4 Redistributionskühlung

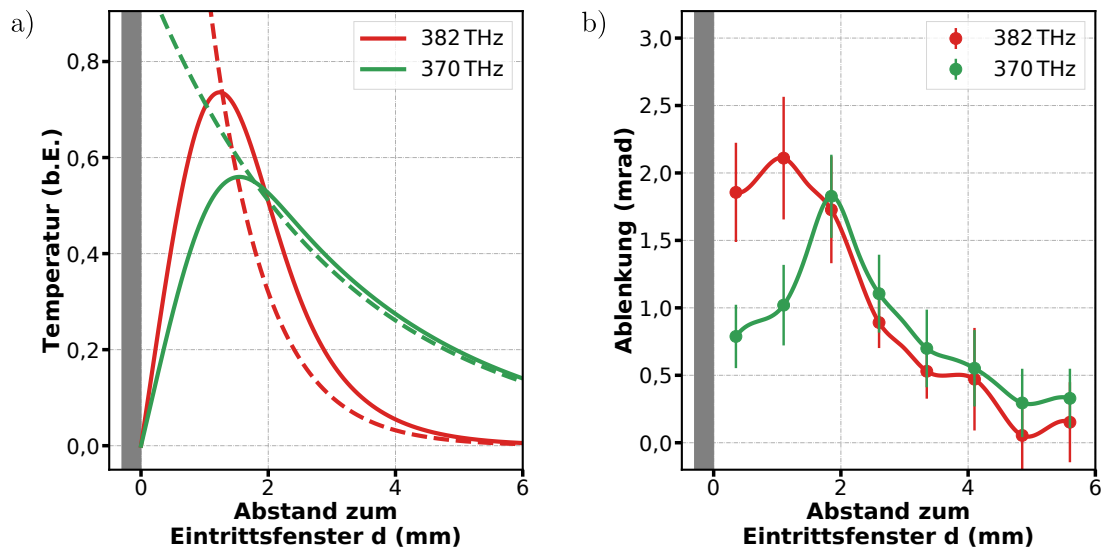


Abbildung 4.12: a) Numerische Berechnung der Temperaturverteilungen in der Hochdruckzelle in Ausbreitungsrichtung des Kühllaserstrahls für die optischen Frequenzen des Laserstrahls 382 THz und 370 THz in beliebigen Einheiten. Zusätzlich sind die Absorptionskurven des Kühllaserlichts bei diesen Frequenzen, welche als Ausgangsverteilungen der Berechnungen dienen, gestrichelt dargestellt. b) Die Temperaturänderung, welche durch das eingestrahlte Kühllaserlicht im Gas induziert wurde, gemessen als Ablenkung für Punkte mit verschiedenem Abstand zum Eintrittsfenster, welches seine Innenseite bei 0 mm hat. Diese Messung wurde einmal auf Resonanz bei 382 THz und einmal dazu rotverstimmt bei 370 THz durchgeführt (Zellentemperatur: 240 °C; Druck: 160 bar).

Dort ist zu sehen, dass der aus der Simulation erwartete Verlauf mit Anstieg der Ablenkung hinter dem Fenster, einem Maximum im Bereich von 1 mm bis 2 mm hinter dem Eintrittsfenster und anschließend, im Verlauf flacher werdenden, Abfall in beiden Messreihen erfüllt ist. Die gemessene Ablenkungen im ersten Messpunkt, welcher 0,35 mm in der Zelle liegt, ist jedoch in beiden Fällen im Vergleich zum maximalen Wert deutlich größer als in der Simulation. In dieser orthogonalen Messung ist auf Grund des schmalen räumlichen Überlapps zwischen dem Tastlaserstrahl und der Region, in welcher der Kühllaserstrahl für eine Temperaturänderung sorgt, die Ablenkung verhältnismäßig klein. Daher ist auch das Signal-zu-Rausch-Verhältnis hier kleiner. Da zusätzlich die Breite des Tastlaserstrahls es nicht zulässt näher am Fenster zu messen, ist es nicht möglich aus dieser Messung eine eindeutige Erkenntnis bezüglich möglicher zusätzlicher Heizeffekte durch am Fenster kondensiertes Rubidium zu erzielen, da der erwartete starke Abfall der Ablenkung zum Eintrittsfenster hin nicht aufgelöst werden kann.

Die zuvor angesprochenen Unterschiede zwischen den Simulationen für die unterschiedlichen Frequenzen des Kühllaserlichts sind auch in den Messungen der Ablenkung zu erkennen. Obwohl auf Grund der räumlichen Auflösung nicht sichergestellt ist, dass das absolute Maximum der Ablenkung in den jeweiligen Messreihen aufgezeichnet wurde, kann man sehen, dass für die Messung auf Resonanz die maximale Ablenkung näher am Eintrittsfenster liegt.

Der größte Unterschied zwischen den Simulationen und den Messungen liegt im Verlauf des hinteren Abfalls zwischen $d = 2,5$ mm und $d = 6$ mm. Zwar gibt es auch in den Messungen einen Kreuzungspunkt der beiden Kurven ab dem die Ablenkung durch den rotverstimmtten Kühllaserstrahl stärker ist, doch liegen beide Kurven im abfallenden Bereich sehr nah beieinander. Der Abfall auf Resonanz ist im Vergleich zur zugehörigen Simulation flacher und bei der Messung

mit dem rotverstimmtem Laserstrahl wiederum steiler, als aus der Simulation zu erwarten. Ein möglicher Grund dafür könnten die begrenzte räumliche Auflösung der Messung sein. Außerdem ist nicht auszuschließen, dass die für die Simulation gemachten vereinfachenden Annahmen zu grob sind um diesen Bereich hinreichend zu beschreiben.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass einerseits die hier gezeigten numerischen Berechnungen trotz des vereinfachten Ansatzes qualitativ sehr ähnliche Temperaturverteilungen zu den Simulationen aus [47] ergeben und damit eine sinnvolle Anschauung des erwarteten Temperaturprofils geben. Andererseits wurden in ersten Messungen eine gute qualitative Übereinstimmung mit den Simulationen gefunden, was sowohl die gewählte Messmethodik als auch die für die Simulation getätigten Annahmen bestätigt.

4.5.2 Effizienz für unterschiedliche Abstände vom Fenster

Da in den zuvor gezeigten Messungen zwar die aus den Simulationen erwartete Temperaturverteilung bestätigt werden konnte, doch die Messgenauigkeit nicht ausreichte um Schlüsse bezüglich möglicher Heizeffekte direkt am Fenster ziehen zu können, soll in diesem Abschnitt die Effizienz der Redistributionskühlung im selben orthogonalen Aufbau bestimmt werden. Sollte ein Aufheizen des Gases direkt am Fenster als ein störender Effekt festgestellt werden, könnte diese Art von Messung auch dazu verwendet werden, diesen Effekt zu umgehen, da nur die Temperaturänderung im Inneren des Gasvolumens betrachtet wird.

Unter abermaliger Verwendung der Vier-Fenster-Zelle können Ablenkungsprofile des Tastlaserstrahls für verschiedene Abstände von diesem zum Eintrittsfenster vermessen werden. Aus diesen kann die maximale Ablenkung bestimmt werden, welche dann mit der absorbierten Leistung normiert wird. Da hier aber nicht die gesamte, in der Zelle absorbierte, Leistung zur Normierung herangezogen werden kann, sondern nur der Teil, welcher im Überlappbereich von Kühl- und Tastlaserstrahl vom Gas absorbiert wird, ist die Normierung hier etwas aufwändiger und wird deshalb im Anhang in Abschnitt B gesondert dargestellt. Die so normierten Ablenkungen werden dann wie bisher gegen die Kühlaserfrequenz aufgetragen, um die Effizienz zu bestimmen.

Es wurden zwei Messungen dieser Art durchgeführt. Einmal wurde die normierte Ablenkung in einem Abstand von $d = 1$ mm hinter dem Eintrittsfenster vermessen, da der Tastlaserstrahl durch den Temperaturgradienten von seinem ursprünglichen Durchmesser von 0,7 mm auch in der z -Achse aufgeweitet wird und somit bei einem kleineren d beobachtet wurde, dass der Tastlaserstrahl am Austrittsfenster abgeschnitten und teilweise reflektiert wurde, was zu einer Störung der Messung auf der PSD führte. Für die zweite Messreihe wurde ein um mehr als den doppelten Strahldurchmesser des Tastlaserstrahls größerer Abstand von $d = 2,8$ mm gewählt, sodass dort die erwähnten mögliche Heizeffekte am Fenster keine Rolle mehr spielen sollten. Diese Messungen wurden bei vergleichsweise höherer Zelltemperatur durchgeführt, da auch die Möglichkeit überprüft werden sollte, ob es bei höheren Absorptionsstärken zu einer Verminderung der Effizienz nah am Fenster kommt und das dort stattfindende starke Aufheizen jegliche Ablenkung, die aus Kühlung des Gases tiefer in der Zelle resultiert, überlagert.

In Tabelle 4.8 sind die ermittelten Effizienzen aufgeführt. Die auffallend großen Fehler rühren daher, dass, wie auch schon im vorherigen Abschnitt erwähnt, die Ablenkungen des Taststrahls bei den orthogonalen Messungen, trotz der hier verwendeten hohen Zelltemperatur, vergleichsweise

4 Redistributionskühlung

schwach sind, da nur ein Bruchteil des Temperaturgradienten zur Ablenkung beiträgt. Dies führt zu einem schlechteren Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Dies ist auch der Grund, warum hier nur Ablenkungsmessungen bei vergleichsweise geringen Verstimmungen durchgeführt werden konnten. Trotzdem kann zumindest im Rahmen der Messgenauigkeit keine Abhängigkeit der Effizienz vom Abstand des Messpunkts vom Fenster festgestellt werden. In Abbildung 4.13 sind zusätzlich die beiden Messreihen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Funktionsanpassung zwar sehr ähnliche kritische Frequenzen ergibt, jedoch die Amplitude der normierten Ablenkung näher am Fenster etwas geringer ist. Dies lässt sich damit erklären, dass hier die induzierte Temperaturänderung durch die hohe Wärmeleitfähigkeit des Fensters abgeschwächt wird. Somit gibt auch diese Messung keinen Hinweis auf eine zusätzliche Aufheizung des Gases direkt am Fenster, welche die Effizienz reduziert. Dies lässt darauf schließen, dass die installierten Fensterheizungen weitgehend eine Kondensation des gasförmigen Rubidiums an der Fensterinnenseite verhindern.

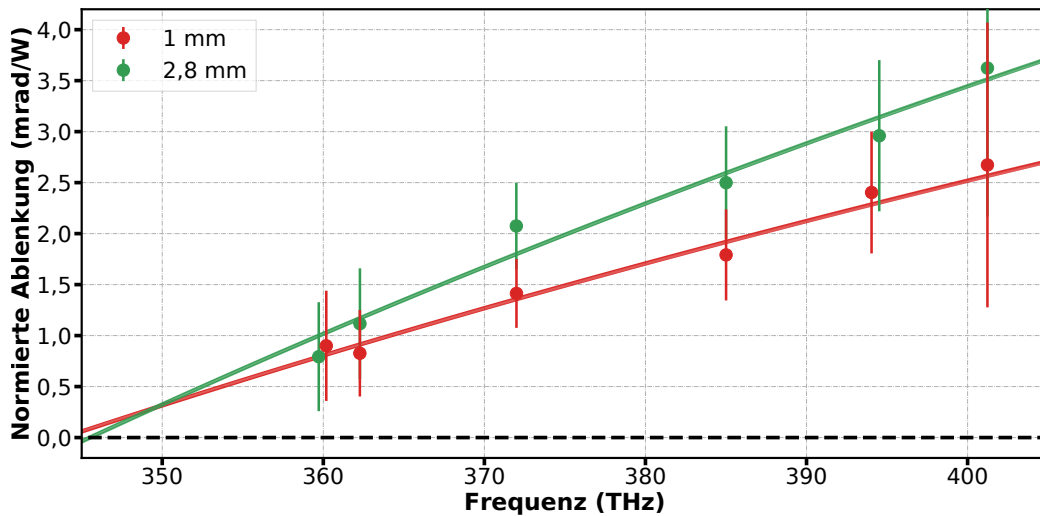


Abbildung 4.13: Zwei Messreihen der normierten Ablenkung bei unterschiedlichen Abständen des Tastlaserstrahls zum Eintrittsfenster des Kühllaserstrahls (Zellentemperatur: 270 °C; Druck: 160 bar).

Abstand des Tastlaserstrahl vom Eintrittsfenster d (mm)	Effizienz η (%)
1	$92,7 \pm 2,9$
2,8	$93,1 \pm 2,3$

Tabelle 4.8: Die aus der normierten Ablenkung extrahierten Effizienzen für Messreihen mit unterschiedlichen Abständen des Tastlaserstrahls zum Eintrittsfenster des Kühllaserstrahls.

Kapitel 5

SPEKTROSKOPIE VON RUBIDIUM-HELIUM-GEMISCHEN

Mit der für die Untersuchungen der Redistributionskühlung von dichten Alkali-Edelgas-Gemischen benötigten technischen Ausrüstung, wie den Hochdruckzellen und dem durchstimmbaren Titan-Saphir-Laser, bildet das hier besprochene Experiment auch eine geeignete Plattform für spektroskopische Untersuchungen. Einerseits können diese dazu dienen, für das bessere Verständnis der Redistributionskühlung notwendige Einblicke in das System zu erhalten (vergleiche Abschnitt 4.1) und andererseits bieten diese Messungen die Möglichkeit, das spektroskopische Verhalten von Gasgemischen bei extremen Bedingungen zu beobachten. Zwar begründen diese extremen Bedingungen von hoher Temperatur und hohem Druck technische Herausforderungen, doch erhält man Einblick in das System fernab der Standardbedingungen, womit wiederum für diese Bereiche getroffene Vorhersagen überprüft werden können.

Aus dieser Motivation heraus wurden an diesem Experiment nicht nur in [46] und [47], sondern auch in [83, 87, 119] bereits spektroskopische Messungen veröffentlicht. In Letzteren wurde für eine Vielzahl an Alkali-Edelgasgemischen eine große Bandbreite an Emissions- und Absorptionsspektren gemessen. Des Weiteren konnte auch die Erfüllung der sonst beispielsweise für Farbstoffmoleküle bekannten Kennard-Stepanov-Relation (vergleiche Abschnitt 2.4) in den untersuchten Gasgemischen nachgewiesen werden, was die Thermalisierung von Unterniveaus der elektronischen Zustände des Systems bestätigt.

In diesem Kapitel sollen daran anschließende spektroskopische Untersuchungen an Gasgemischen aus Rubidium und Helium bei hohem Druck vorgestellt werden, mit denen das Wissen über das spektroskopische Verhalten der Gasgemische unter den betrachteten Bedingungen erweitert wird. Das Gasgemisch aus Rubidium und Helium ist hierbei aus zwei Gründen von besonderem Interesse: Erstens weist Helium, im Vergleich zum bisher an diesem Experiment meist verwendeten Puffergas Argon, den größten relativen Massenunterschied auf und die die Wechselwirkung beschreibenden Quasimolekülpotentiale unterscheiden sich deutlich von denen eines Rubidium-Argon-Gemisches, weshalb in diesem System ein signifikanter Einfluss des Puffergases auf die Linienprofile der Spektren erwartet wird. Zweitens stehen in [44, 126, 127] für Rubidium-Helium Gemische detaillierte Vorhersagen der erwarteten Form der Spektren bei Heliumdrücken wie

sie mit den erwähnten Hochdruckzellen experimentell realisiert werden können und hohen Temperaturen zur Verfügung, mit denen die gemachten Beobachtungen abgeglichen werden können. Die Spektren von Rubidium-Helium-Gemischen unter extremen Bedingungen sind im Bereich der Astrophysik von Interesse, da die Beobachtung von spektral aufgelösten Signalen im Abgleich mit Spektren bekannten Ursprungs eine Möglichkeit bietet, Rückschlüsse über die Zusammensetzung und gegebenenfalls weitere Eigenschaften astronomischer Objekte zu ziehen. Dabei bilden insbesondere die Resonanzen von Alkali-Elementen eine Möglichkeit Informationen über die Atmosphäre kalter brauner Zwerge und extrasolarer Riesenplaneten zu gewinnen [44, 45].

Im Folgenden werden zunächst Emissions- und anschließend Absorptionsspektren der vom Puffergas Helium beeinflussten Rubidium D-Linien gezeigt und mit den erwähnten Vorhersagen verglichen. Zusätzlich wird für die gemessenen Spektren die Erfüllung der Kennard-Stepanov-Relation überprüft. Daran anschließend wird wiederum die Emission im Bereich zwischen 500 THz und 750 THz detailliert betrachtet, da dort die Emission sowohl der doppelt angeregten Rubidiumzustände als auch sich bildender Quasimoleküle beobachtet werden kann.

5.1 Emission des Rubidium $5^2P_{3/2;1/2} \rightarrow 5^2S_{1/2}$ Übergangs

Im Folgenden soll die Emission der vermeintlich prominentesten Resonanzen des Rubidium-Atoms betrachtet werden. Dabei handelt es sich um den Übergang zwischen dem $5^2P_{3/2,1/2}$ - und dem $5^2S_{1/2}$ -Zustand, welche auch als Rubidium D-Linien bekannt sind. In Abbildung 5.1 finden sich mehrere Emissionspektren des Rubidium-Helium-Gemisches, welche gemäß der in Abschnitt 3.2.3 vorgestellten Methodik bei einer Temperatur von 507 K und im Druckbereich von 4–170 bar aufgenommen und dann verarbeitet wurden. Die gezeigten Spektren wurden dabei bei ansonsten gleichbleibenden Betriebsparametern der Hochdruckzelle für verschiedene Innendrucke aufgenommen. Im Vergleich der Emissionspektren fällt auf, dass wie aus Abschnitt 2.1 zu erwarten, die Breite der beiden Resonanzen mit steigendem Druck zunimmt. Zusätzlich fällt die rote Flanke der Resonanzen bei hohem Druck vergleichsweise langsam ab. Aus Messungen in dünnen Gasen wird für die Resonanzen eine Intensitätsverteilung von 2 : 1 zu Gunsten der D₂-Linie erwartet. Dies ist hier nicht erfüllt. Dies wird darauf zurück geführt, dass es in den betrachteten dichten Gasen auf Grund von Kollisionen zu einem Populationsaustausch der angeregten Niveaus kommt. Eine vergleichbare Intensitätsverteilung wurde ebenfalls in Rubidium-Argon-Gemischen bei hohem Druck beobachtet [83]. Bei Betrachtung der Position der Resonanzen, zeigt sich, dass sich beide D-Linien für steigenden Druck von ihrer jeweiligen Frequenz im ungestörten System nahezu linear ins Blaue verschieben. Die Position der Resonanzen ist in Tabelle 5.1 für die jeweiligen Drücke aufgeführt. Daraus ergibt sich eine Verschiebung von $(4,82 \pm 0,07)$ GHz/bar für die D₁-Linie und $(2,01 \pm 0,12)$ GHz/bar für die D₂-Linie. Dabei stimmt sowohl die Richtung der Verschiebung zu höheren Energien als auch die unterschiedliche Stärke der Verschiebung mit Beobachtungen aus Messungen bei deutlich geringeren Heliumdrücken überein [127, 128]. Dort wird jedoch von etwas geringeren Verschiebungen von $(3,45 \pm 0,09)$ GHz/bar für die D₁-Linie als ein gewichtetes Mittel zahlreicher Veröffentlichungen und von nur $(0,29 \pm 0,11)$ GHz/bar für die D₂-Linie berichtet. Diese Messungen wurden jedoch nur für Drücke bis maximal 20 bar und größtenteils bei Temperaturen weit unter 450 K durchgeführt.

Ein weiterer Effekt, welcher besonders in den Spektren bei geringeren Drücken auffällt, ist der Abfall der gemessenen Intensität exakt auf der Resonanz. Dies wird auf die Reabsorption der emittierten Photonen zurück geführt, welche zu dem in Abschnitt 2.2 beschriebenen Strahlungseinschluss führt. Die Photonen, welche nahe der Resonanzfrequenz emittiert werden, erfahren im Gas eine deutlich erhöhte Reabsorptionswahrscheinlichkeit, da auf der Resonanz auch die Absorptionsstärke am höchsten ist und somit kommt es im beobachteten Emissionsspektrum zu einem Einschnitt. Dass dieser Effekt hier in manchen Spektren beobachtet werden kann, ist technisch begründet, da sich scheinbar während der Messreihe die Justage so verschoben hat, dass nicht mehr die Emission direkt am optischen Zugang sondern ein wenig tiefer in der Zelle aufgenommen wurde und somit die beobachteten Photonen eine gewisse Strecke durch das Gasgemisch in der Zelle propagieren mussten und dort der möglichen Reabsorption ausgesetzt waren. Da dieser Effekt hier jedoch recht Schwach ist spielt er für die weitere Betrachtung keine Rolle.

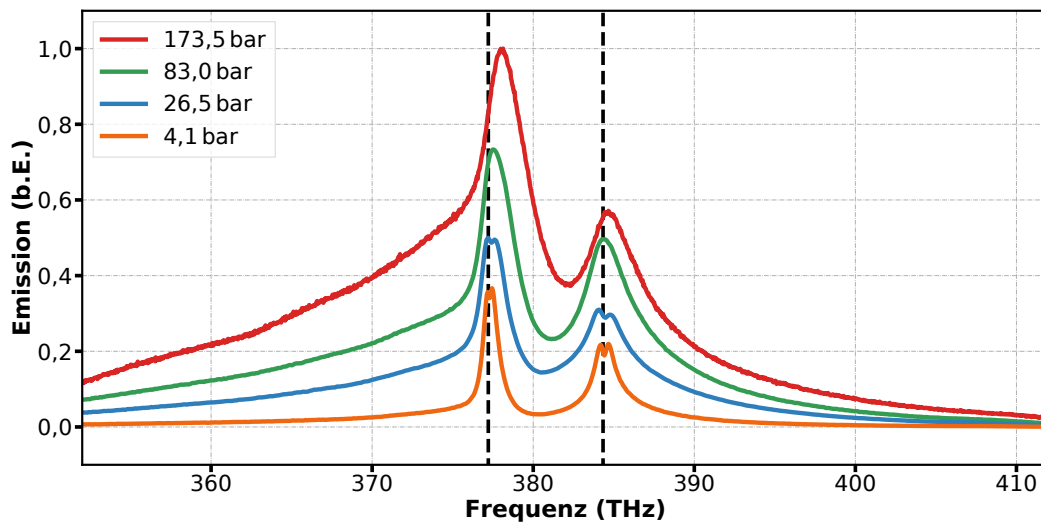


Abbildung 5.1: Emissionsspektrum des Rubidium-Helium-Gasgemisches für unterschiedliche Drücke bei einer Zellentemperatur von 507 K. Die beiden gestrichelten Linien markieren die Position der ungestörten Rubidiumresonanzen bei $\nu_{D_1} = 377,1$ THz und $\nu_{D_2} = 384,2$ THz. Es wird eine druckabhängige Verbreiterung und Blauverschiebung der Resonanzen beobachtet.

p (bar)	D ₁ -Verschiebung (THz)	D ₂ -Verschiebung (THz)
4,1	$-0,076 \pm 0,009$	$-0,064 \pm 0,018$
26,5	$-0,280 \pm 0,017$	$-0,078 \pm 0,023$
83,0	$-0,493 \pm 0,013$	$-0,209 \pm 0,019$
173,5	$-0,913 \pm 0,008$	$-0,395 \pm 0,014$

Tabelle 5.1: Die gemessene Verschiebung der verbreiterten Rubidium D₁- und D₂-Linie bei unterschiedlichen Helium-Puffergasdrücken.

Um weitere Einblicke in das betrachtete System zu erhalten, kann das gemessene Emissionsspektrum mit theoretischen Vorhersagen verglichen werden. In Abbildung 5.2 a) werden links die Emissionsspektren gezeigt, welche Bouhadjar et al. berechnet haben[126] und oben links findet sich als Einsatz das von Allard et al. vorhergesagte Emissionsspektrum[44]. Dieses Spektrum wurde für eine Temperatur von $T = 1000$ K und eine Dichte von $n = 10 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ berechnet. Dies entspricht einer Heliumdichte von ungefähr 14 bar. In beiden Fällen wurden die gezeigten Daten freundlicherweise von den Autoren zur Verfügung gestellt. Zum Vergleich ist in Abbildung 5.2 b) das im Rahmen dieser Arbeit aufgenommene Emissionsspektrum des Rubidium-

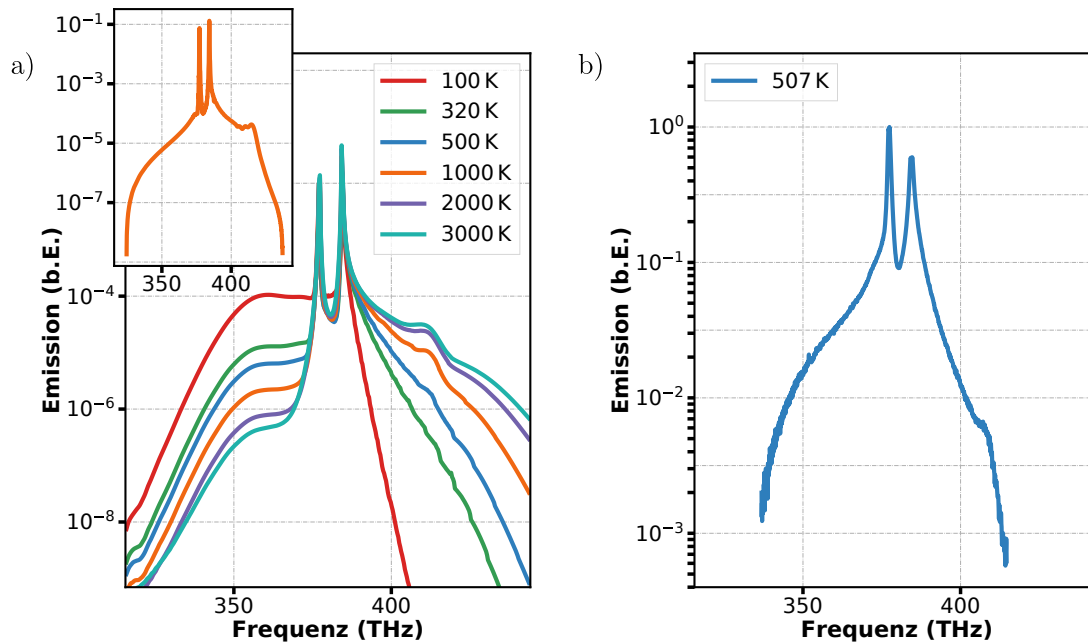


Abbildung 5.2: Emissionsspektren des Rubidium-Helium-Gasgemisches. In **a)** sind theoretisch vorhergesagte Spektren aus [126] und [44] (oben links; $T = 1000$ K) für moderate Drücke dargestellt. In **b)** wird ein bei einer Temperatur von 507 K und einem Helium-Druck von 4,1 bar gemessenes Emissionsspektrum gezeigt. Die Daten zu den in **a)** gezeigten Spektren wurden freundlicherweise von den Autoren zur Verfügung gestellt.

Helium-Gemisches bei 507 K und 4,1 bar in der selben Form dargestellt. Beide Veröffentlichungen sagen ein Spektrum mit vergleichsweise recht schmalen Resonanzen vorher. Außerdem gibt es in beiden Fällen einen deutlich steileren Abfall der Intensität auf der blauen Flanke, während die rote Flanke zunächst recht langsam abfällt und erst im späteren Verlauf (bei den Spektren aus [126] ab circa 350 THz und bei [44] erst unterhalb von 330 THz) rasant fällt, sodass sich eine Art Schulter bildet. Zusätzlich wird in [126] auch bei Temperaturen von über 500 K die Herausbildung einer Satellitenresonanz im Bereich zwischen 410 THz und 415 THz erwartet, welche bei [44] sehr deutlich ausgebildet ist. In den gemessenen Daten sind diese Aspekte ebenfalls zu sehen. Die Satellitenresonanz ist in dieser Darstellung als Knick in der blauen Flanke eindeutig zu erkennen und passt in ihrer Ausbildung auch gut zur Vorhersage aus [126] bei 500 K. Die Schulter auf der roten Flanke ist etwas weiter rotverschoben ebenfalls vorhanden und spiegelt in ihrer Form sowohl Aspekte aus [126] als auch aus [44] wieder. Insgesamt gibt es hier eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen den theoretischen und dem gemessenen Spektren. Da die numerischen Berechnung, wie in Abschnitt 2.1.3 erläutert, auf theoretischen Potentialkurven basieren bietet ein solcher Vergleich mit experimentellen Messwerten, wie sie hier gezeigt wurden, die Möglichkeit diese Potentialkurven anzupassen.

5.2 Absorption des Rubidium $5^2S_{1/2} \rightarrow 5^2P_{3/2;1/2}$ Übergangs

Analog zur Emission soll nun im selben Frequenzbereich das Absorptionsspektrum der verbreiterten Rubidium D-Linien unter Einfluss von Helium Puffergas bei hohem Druck betrachtet werden. Zur Messung der frequenzabhängigen Absorptionsstärke wird dabei wie in Abschnitt 3.2.3

beschrieben die transmittierte Leistung des durchstimmbaren Titan-Saphir-Lasers gemessen. Allerdings kommt es dabei, wie ebenfalls in Abschnitt 3.2.3 angesprochen, zu der Problematik, dass für eine gegebene Zellenlänge nur Absorptionsstärken bis zu einer gewissen Höhe aufgelöst werden können, da bei zu starker Absorption die transmittierte Leistung unter die Messgenauigkeit des verwendeten Messgeräts fällt. Aus diesem Grund sind in Abbildung 5.3 a) die Linienzentren der Absorptionsspektren nicht zu sehen. Trotzdem erkennt man, dass es auch in den Absorptionsspektren zu einer starken Druckverbreiterung kommt. Im Gegensatz zur Emission ist hier jedoch der Abfall auf der roten Flanke deutlich stärker, während die blaue Flanke flacher abfällt.

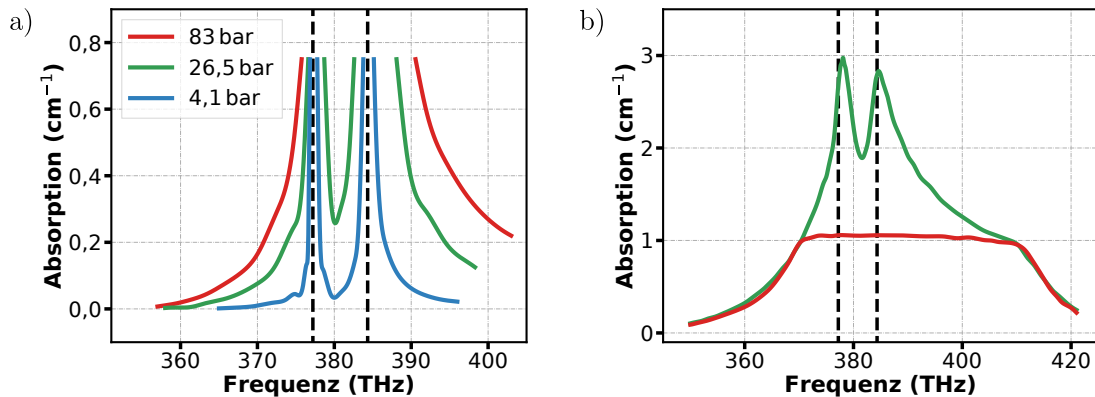


Abbildung 5.3: a) Absorptionsspektren des Rubidium-Helium-Gasgemisches für verschiedene Drücke. Auf Grund der in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Einschränkungen können die Absorptionsmaxima nicht aufgelöst werden. b) Das aus der Integration der frequenzabhängigen Fluoreszenzstärke ermittelte Absorptionsspektrum (grün) wird im Bereich mäßiger Absorption an das konventionell gemessene Absorptionsspektrum (rot) angepasst. In diesem Bereich ergibt sich eine gute Übereinstimmung beider Profile.

Das Problem des ungenügenden dynamischen Bereichs der verwendeten Messmethode kann mit Hilfe der ebenfalls in Abschnitt 3.2.3 vorgestellten Methode umgangen werden. Dort werden die bei einer gegebenen Anregungsfrequenz aufgenommenen Fluoreszenzspektren in einem Teilbereich integriert und dies wiederum als Maß für die Absorptionsstärke genommen. Das so bestimmte, zunächst einheitenlose, Absorptionsspektrum kann nun in den Bereichen, in denen Messwerte der Absorptionsstärke aus der konventionellen Messmethodik vorliegen, skaliert werden. Dieses Vorgehen fußt allerdings auf der Annahme einer vollständigen Redistribution der Fluoreszenz, da nur unter dieser Bedingung die Form des Fluoreszenzspektrums von der Anregungsfrequenz unabhängig ist und damit die in einem Frequenzbereich integrierte Intensität ausschließlich mit der Absorptionsstärke skaliert. Aus diesem Grund ist diese Bestimmung des Absorptionsspektrums im vorliegenden System auf Messungen bei hohen Gasdrücken beschränkt. In Abbildung 5.3 b) ist das so bestimmte Absorptionsspektrum des Rubidium-Helium-Gemisches bei 188 bar Heliumdrücken gegen die Frequenz aufgetragen. Zusätzlich sind die konventionell gemessenen Werte in den Bereichen abseits der Resonanzen aufgetragen, um die gute Übereinstimmung der beiden Methoden zu verifizieren. Bei der Betrachtung des Absorptionsspektrums fällt auf, dass wie auch bei niedrigeren Drücken die blaue Flanke deutlich flacher abfällt als die rote Flanke. Zusätzlich findet sich in der blauen Flanke bei ungefähr 410 THz eine Satellitenresonanz, die sich deutlich herausbildet, während die rote Flanke sehr gleichmäßig abfällt.

In Abbildung 5.4 findet sich wiederum ein Vergleich der von Bouhadjar et al.[126] vorhergesagten Spektren (a) und den im Rahmen dieser Arbeit gemessenen (b) nun für die Absorption. In die-

sem Vergleich gibt es stellenweise größere Diskrepanzen als beim Vergleich der Emissionsspektren in Abschnitt 5.1. Es fällt auf, dass im Absorptionsspektrum, welches aus dem Anregungsspektrum ermittelt wurde die Maxima der Absorptionsstärke im Vergleich zur Berechnung deutlich abgedämpft sind. Dies könnte daran liegen, dass besonders im Frequenzbereich sehr hoher Absorptionsstärken das Gasvolumen, in dem ein Großteil der Laserleistung absorbiert wird und somit auch das Ursprungsvolumen der Emission, sehr klein wird und damit die Messung sehr sensitiv auf eine in gewissem Maße imperfekte Einkopplung des emittierten Lichts in das Spektrometer wird. Des Weiteren ist das gesamte gemessene Spektrum breiter als die vorhergesagten, was zu erwarten war, da es bei einem mehr als eine Größenordnung höheren Druck von 188 bar aufgenommen wurde.

Abseits der Resonanzen ist die Übereinstimmung zwischen den gemessenen Spektren und den Vorhersagen besser. In beiden findet sich eine Satellitenresonanz bei ungefähr 410 THz, die sich in der Simulation bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur langsam ausbildet. Bei einer detaillierten Betrachtung der Messdaten erscheint das gemessene Spektrum hier jedoch eher mit der Vorhersage bei 320 K übereinzustimmen. In der roten Flanke zeigt auch die Vorhersage für vergleichsweise niedrige Temperaturen einen sehr gleichmäßigen Abfall, wie er auch in der Messung zu sehen ist. Bei höheren Temperaturen wird um 350 THz eine schwache Signatur in der roten Flanke vorhergesagt. In dem gemessenen Spektrum kann diese im selben Frequenzbereich ebenfalls erahnt werden. Insgesamt gibt es auch bei der Absorption eine gute qualitative Übereinstimmung der Vorhersage mit der Messung mit der Einschränkung, dass die sehr hohen Maxima in der Messung aus technischen Gründen in ihrer Amplitude nicht vollständig aufgelöst werden können. Somit können auch diese Messungen als Abgleich für numerische Berechnungen der Spektren aus den Potentialkurven dienen.

Zukünftig könnte es insbesondere für die Messung von Absorptionsspektren sinnvoll sein, die Möglichkeit der Vier-Fenster-Zelle unterschiedliche optische Weglängen in der Zelle realisieren zu können noch stärker auszunutzen¹.

Besonders die Stärke und Position der blauen Satellitenresonanz in diesem System ist von gewissem Interesse bezüglich seiner Eignung als Medium in einem Exciplex-gepumpten Alkali-Gas-Laser, weshalb diese in [129] genauer untersucht wurde. Bei einem Druck von circa 13 bar wurde dort, wie auch in [127], die blaue Satellitenresonanz etwas näher an der atomaren Resonanz bei ungefähr 407 THz beobachtet².

5.3 Kennard-Stepanov Analyse des Rubidium $5^2S_{1/2} \leftrightarrow 5^2P_{3/2;1/2}$ Übergangs

Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, kann mit den gemessenen Fluoreszenz- und Absorptionsspektren die Erfüllung der Kennard-Stepanov-Relation im betrachteten System überprüft werden, um somit die dieser Relation zugrundeliegende Annahme der Thermalisierung der Unterniveaus

¹Eine genauere Erklärung dazu, inklusive einer Beispielmessung der Absorption einer Rubidium-Argon-Mischung, findet sich im Anhang in Abschnitt C.

²In [129] wird allerdings dargelegt, dass für die Realisation der angesprochenen Alkali-Gas-Laser eher eine Satellitenresonanz näher an den Rubidium D-Linien vorteilhaft wäre.

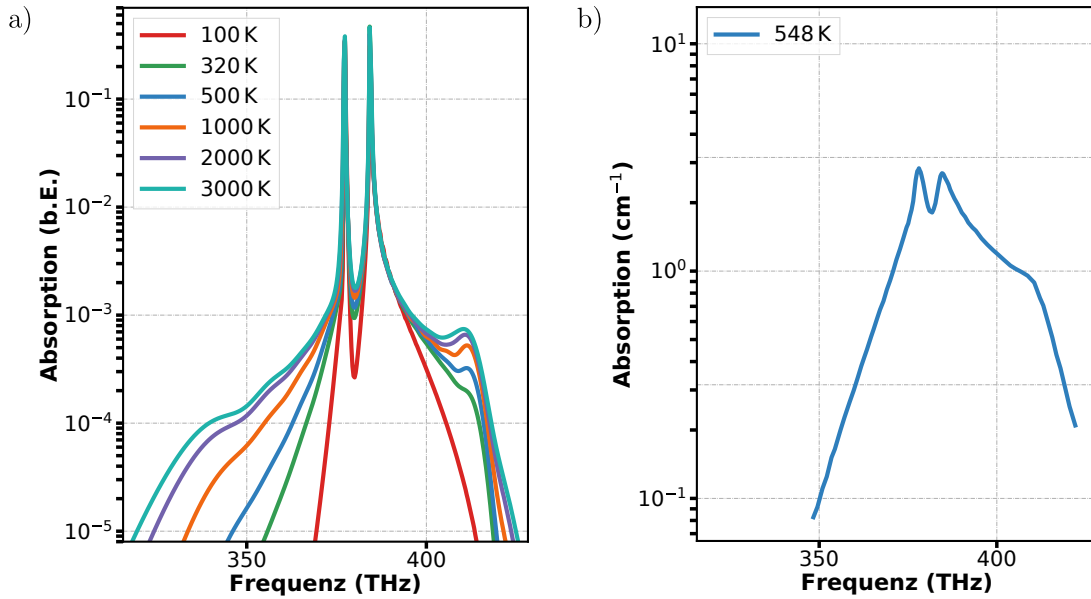


Abbildung 5.4: Absorptionsspektren des Rubidium-Helium-Gasgemisches. In **a)** sind theoretisch vorhergesagte Spektren aus [126] dargestellt. In **b)** wird ein bei einer Temperatur von 548 K und einem Druck von 188 bar Heliumdruck gemessenes Absorptionsspektrum gezeigt, welches in vielen Aspekten mit den Vorhersagen übereinstimmt. Die Daten zu den in **a)** gezeigten Spektren wurden freundlicherweise von den Autoren zur Verfügung gestellt.

sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand des Systems zu verifizieren. Dazu wird gemäß

$$\ln \left(\frac{\alpha(\nu)}{f(\nu)} \right) = \frac{h}{k_B T} \cdot \nu + D(T) \quad (5.1)$$

(Formel (2.38)) der natürliche Logarithmus des frequenzabhängigen Verhältnisses der Absorptions- und Emissionsstärke gebildet. Ist die Annahme der Kennard-Stepanov-Relation erfüllt, sollte dieses Verhältnis linear mit der Frequenz skalieren. In Abbildung 5.5 werden dementsprechend Absorptions- und Emissionsspektren des Rubidium-Helium-Gasgemisches, wie sie in ihrer Form zuvor bereits besprochen wurden, gezeigt. Zusätzlich wurde der natürliche Logarithmus des Verhältnisses dieser Größen gegen die Frequenz aufgetragen. An Letzteren wurde eine Ausgleichsgerade angepasst.

Insgesamt ist die Annahme des linearen Verlaufs über einen sehr breiten Frequenzbereich von ungefähr $60 \text{ THz} \cong 5,9 k_B T$ gut erfüllt. Gewisse Abweichungen zwischen dem aufgetragenen Logarithmus und der Ausgleichsgerade finden sich jedoch an mehreren Stellen: Einerseits im Bereich der Resonanzen, wo diese darin begründet sind, dass wie zuvor beschrieben die Maxima der Spektren nicht vollständig aufgelöst werden können. Andererseits im weiteren Verlauf der Rotverstimmung der Resonanz. Dort weist nur das Emissionsspektrum ein zusätzliches unregelmäßiges Merkmal auf, sodass es auch hier im Verhältnis der Spektren zu einer kleinen Verschiebung kommt. Trotzdem ist die Kennard-Stepanov-Relation hier eindeutig erfüllt, was zeigt dass auch mit dem deutlich leichteren Edelgas Helium eine Thermalisierung des Rubidium erreicht wird, wie sie zuvor bereits für Mischungen mit schwereren Edelgasen beobachtet wurde [83, 87, 119].

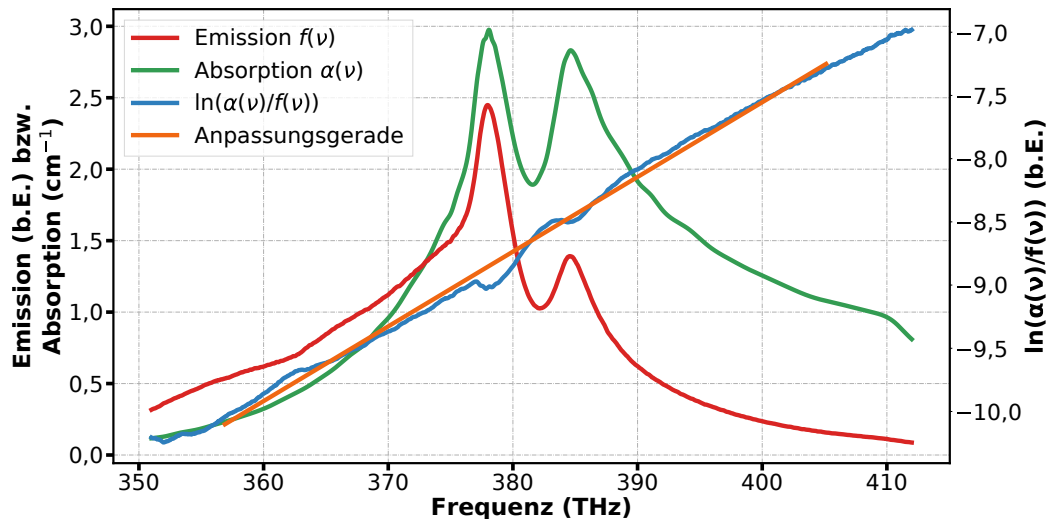


Abbildung 5.5: Emissions- und Absorptionsspektren des Rubidium-Helium-Gasgemisches bei $T = 507\text{ K}$ und $p = 188\text{ bar}$. Zusätzlich ist der natürliche Logarithmus des Verhältnisses beider Größen aufgetragen. Die Übereinstimmung zwischen dem Verlauf des Logarithmus des Verhältnisses und der angepassten Gerade über einen weiten Frequenzbereich zeigt, dass die Kennard-Stepanov-Relation in diesem System erfüllt ist.

5.4 Emission des Rubidium $6^2P_{3/2;1/2} \rightarrow 5^2S_{1/2}$ Übergangs

Im folgenden Abschnitt werden weitere Resultate der Spektroskopie am Rubidium-Helium-Gasgemisch bei hohen Drücken präsentiert. Im Gegensatz zu den vorherigen Messungen wird hier der Frequenzbereich von 500 THz bis 750 THz betrachtet. Dort werden die für Rubidium typischen Emissionslinien aus dem $6^2P_{3/2,1/2} \rightarrow 5^2S_{1/2}$ Übergang erwartet, nachdem diese zweifach angeregten Zustände durch das in Abschnitt 2.3 erwähnte *energy pooling* populiert wurden. Der experimentelle Aufbau ist hier grundsätzlich identisch wie er schon in Abschnitt 3.2.3 beschrieben und auch für die Messungen der Emission der D-Linien (Abschnitt 5.1) verwendet wurde. Zusätzlich wird jedoch mittels eines optischen Tiefpassfilters³ das Licht, welches in das Spektrometer fällt, für Frequenzen unterhalb von 500 THz blockiert. Dies geschieht, um gestreutes Licht des Anregungslichtstrahls heraus zu filtern, da dieses auf Grund der längeren Integrationszeit der Kamera am Spektrometer hier relevant wird.

Wird nun, wie in den vorhergehenden Messungen auch, das Gasgemisch durch die Einstrahlung des Laserlichts nahe der Resonanz der Rubidiumatome bei 375 THz angeregt, können die in Abbildung 5.6 gezeigten Spektren beobachtet werden. Wie zuvor wurde für alle gezeigten Spektren die Rubidiumkonzentration konstant gehalten. Neben den beiden Resonanzen der eingangs erwähnten $6^2P_{3/2,1/2} \rightarrow 5^2S_{1/2}$ Übergänge sind zusätzliche spektrale Merkmale, welche zunächst als A, B und C bezeichnet werden sollen, zu erkennen. Hier ist A als vergleichsweise schmales Merkmal nahe der Resonanzen bei ungefähr 706 THz zu sehen. Bei hohen Drücken ist dieses Merkmal auf Grund der starken Verbreiterung nicht mehr vollständig als eigenständige Resonanz aufgelöst. Das Merkmal B liegt bei 656 THz und ist vergleichsweise schwach ausgeprägt. Das Merkmal C erstreckt sich über den gesamten Bereich von knapp unterhalb von 600 THz bis 500 THz, wo das Spektrum vom erwähnten Filter abgeschnitten wird. Es fällt auf, dass sowohl B

³Der in diesem Kontext eventuell verwirrende Name dieses Filtertyps kommt daher, dass er tiefe *Wellenlängen* passieren lässt und hohe blockiert.

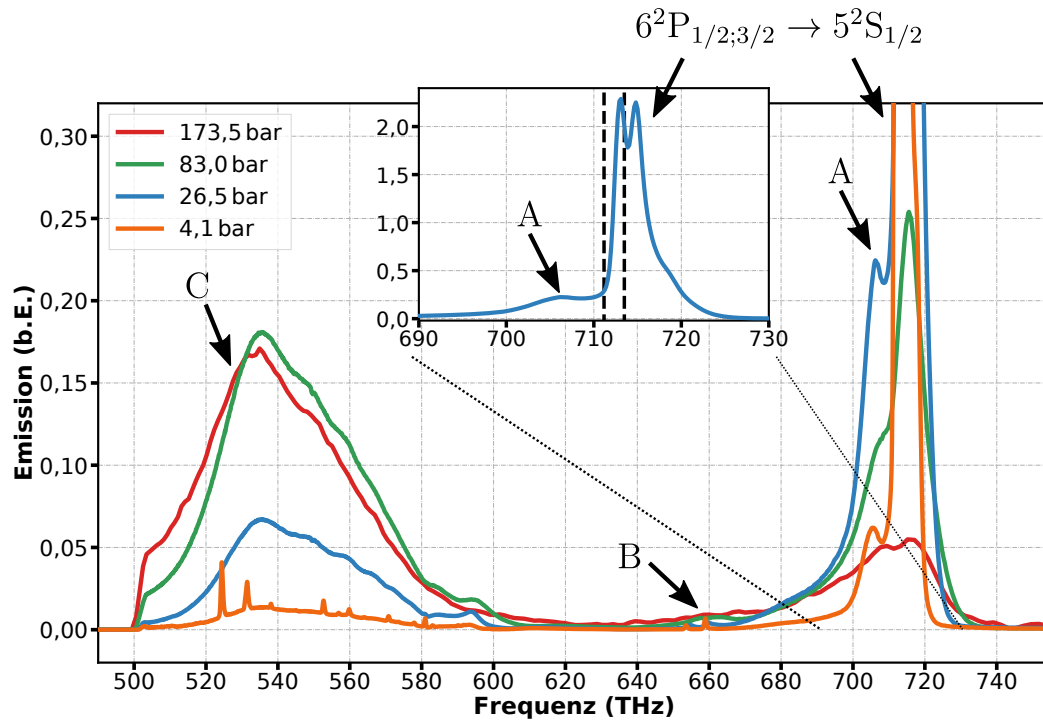


Abbildung 5.6: Skalierte Emissionsspektren des Rubidium-Helium-Gasgemisches für unterschiedliche Helium-Drücke bei einer Temperatur von 507 K im Bereich von 500 THz bis 750 THz. Für die zwei niedrigsten Drücke übersteigen die Intensitäten auf der atomaren Resonanz den dargestellten Bereich. Für alle Drücke sind zusätzlich zu den atomaren Resonanzen weitere Merkmale in unterschiedlicher Ausprägung zu sehen. In der Einfügung ist die Blauverschiebung der atomaren Linien von der Position der ungestörten Resonanzen (dargestellt durch schwarze gestrichelte Linien) bei 711,2 THz und 713,5 THz bei einem Druck von 26,5 bar deutlich zu erkennen.

als auch C bei geringen Drücken eine prägnante Struktur einzelner Resonanzen aufweisen. Dies könnte darauf hinweisen, dass hier in den Übergängen eine Substruktur vorliegt und die Übergänge bei hohem Druck soweit verbreitert werden, dass es zu einer Überlagerung kommt. Zur Bestimmung in welchem Übergang diese Resonanzen ihren Ursprung haben soll im Folgenden zunächst mittels der relativen Intensität bei unterschiedlichen Drücken geklärt werden, ob es sich um Übergänge in Rubidium-Rubidium- oder in Rubidium-Helium-Quasimolekülen handelt um dann anhand der passenden Potentialkurven die Übergänge zu identifizieren.

Aus der Anpassung einer geeigneten Funktion an den spektralen Bereich der jeweiligen Merkmale kann die Stärke dieser als Fläche unter der Kurve bestimmt werden. Somit kann für jedes Merkmal die relative Intensität zu den atomaren Linien beim jeweiligen Druck berechnet werden. Diese Werte sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Aus diesen geht eindeutig hervor, dass die relative Intensität in allen drei Merkmalen beständig mit dem Zellendruck ansteigt. In Anbetracht dessen, dass bei gleichbleibender Rubidiumkonzentration die Rb-Rb-Interaktion gleich bleiben sollte, lässt dies den Schluss zu, dass die hier beobachteten spektralen Merkmale A-C alle ihren Ursprung in der Interaktion von Rubidium- und Heliumatomen haben.

p (bar)	a.L./A	a.L./B	a.L./C
4,1	$11,7 \pm 2,2$	702 ± 140	$5,4 \pm 0,6$
26,5	$3,9 \pm 0,5$	313 ± 12	$2,1 \pm 0,5$
83,0	$1,08 \pm 0,05$	$12,3 \pm 0,3$	$0,17 \pm 0,01$
173,5	$0,56 \pm 0,04$	$1,8 \pm 0,1$	$0,06 \pm 0,002$

Tabelle 5.2: Die aus der Integration der Spektren ermittelte Intensität in den Merkmalen A, B und C im Verhältnis zur Intensität der atomaren Linien (a.L.) für unterschiedliche Heliumdrücke. Bei allen Merkmalen ist ein eindeutiger Anstieg der Intensität der spektralen Merkmale im Verhältnis zur atomaren Linie mit dem Druck zu beobachten. Dies legt nahe, dass diese Merkmale ihre Ursache in der Interaktion des Rubidiums mit dem Helium-Gas haben.

Aus den in Abbildung 5.7 gezeigten Potentialen von Rubidium-Rubidium-Quasimolekülen [66] und Rubidium-Helium-Quasimolekülen [65] ist ersichtlich, welchen Ursprung die zuvor beschriebenen Merkmale haben:

- Merkmal **A** kann anhand der Energiedifferenzen einem Übergang des Rubidium-Helium $^2\Sigma^+6P$ - oder des $^2\Pi6P$ -Zustands in den Rubidium-Helium Zustand $^1\Sigma^+5S$ zugeordnet werden. Da sich die Potentiale dieser Zustände nur in einem schmalen Bereich bei vergleichsweise kleinen internuklearen Abständen von der Energie des ungestörten Atoms unterscheiden, ist es nicht verwunderlich, dass dieses Merkmal bei hohen Drücken mit signifikanter relativer Stärke ins Emissionsspektrum eingeht.
- Merkmal **B** hat seinen Ursprung im genau zwischen den $^2\Sigma^+6P$ - und $^2\Pi6P$ -Zuständen und den $^2\Sigma^+4D$ - und $^2\Pi4D$ -Zuständen liegenden Übergang des Rubidium-Helium $^2\Sigma^+6S$ -Zustands in des $^1\Sigma^+5S$ -Zustand.
- Merkmal **C** resultiert aus einer Kombination der Übergänge aus dem Rubidium-Helium $^2\Sigma^+4D$ - und des $^2\Pi4D$ -Zustands jeweils in den Rubidium-Helium $^1\Sigma^+5S$ -Zustand. Da sich insbesondere das Potential des $^2\Sigma^+4D$ -Zustands bereits bei vergleichsweise großen internuklearen Abständen bereits ein wenig von der Energie des ungestörten Rubidiumatoms im 4D-Zustand unterscheidet ist dieses Merkmal auch bei kleinen Drücken relativ stark ausgeprägt.

Diese Zustände des Rubidium-Helium-Quasimoleküls werden jeweils besetzt indem zwei, durch die Absorption eines Laserphotons in den 5P-Zustand angeregte Rubidiumatome stoßen und es dabei zu *energy pooling* (vergleiche Abschnitt 2.3) kommt und dadurch eines der Rubidiumatome in den 5D-Zustand angeregt wird. Dieses geht unter Aussendung eines infraroten Photons in den Rubidium-6P-Zustand über. Da sich das Potential dieses Zustands mit denen der angesprochenen Rubidium-Helium-Zustände kreuzt, kann es so zu deren Anregung kommen. Die zuvor anhand der Potentialkurven getroffene Identifikation wird auch durch die Simulation der erwarteten zugehörigen Fluoreszenzspektren (vergleiche Abschnitt 2.1.3) bestätigt. Insbesondere zeigt sich, dass für den Rubidium-Helium Übergang aus dem $^2\Sigma^+4D \rightarrow ^1\Sigma^+5S$ Übergang eine sehr breite Emission um 540 THz erwartet werden kann, während der $^2\Pi4D \rightarrow ^1\Sigma^+5S$ Übergang zu einer deutlich schmalen Emission bei ≈ 580 THz führen sollte. Bei genauer Betrachtung der Spektren aus Abbildung 5.6 kann in der roten Flanke des Merkmals C bei ungefähr 590 THz eine Nebenresonanz ausgemacht werden, welche möglicherweise ihren Ursprung im angesprochenen Übergang des $^2\Pi4D$ -Zustands in den $^1\Sigma^+5S$ -Zustand hat.

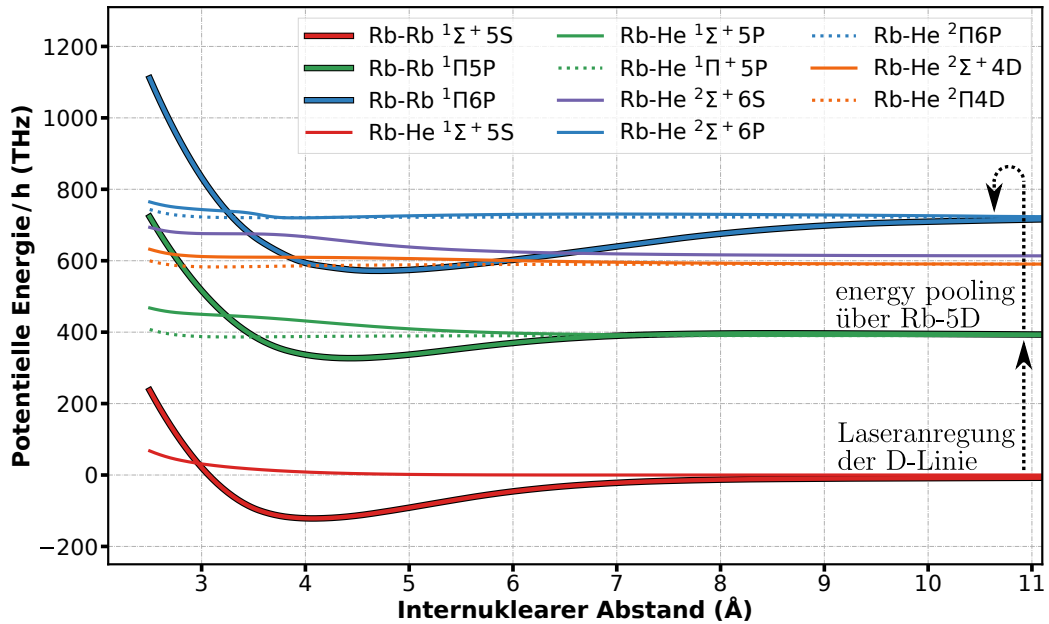


Abbildung 5.7: Die potentielle Energie mehrerer Rubidium-Rubidium-Quasimoleküle und Rubidium-Helium-Quasimoleküle aus [66] beziehungsweise [65] aufgetragen gegen den internuklearen Abstand. Die Rubidium D-Linien ($5P_{3/2;1/2}$) werden durch Laserstrahlung angeregt. Die Anregung des 6P-Zustands geschieht über die Anregung eines Rubidiumatoms in den 5D-Zustand durch *energy pooling* und anschließende Emission eines infraroten Photons.

Bei näherer Betrachtung der atomaren Linien fällt hier, wie auch in Abschnitt 5.1 beschrieben, eine Druckverschiebung von der Position der ungestörten Resonanzen zu höheren Energien auf, wie sie auch für geringere Drücke bereits beobachtet wurde [130]. Die beobachtete Verschiebung scheint auch hier etwas größer als die Angaben aus der Literatur für niedrige Puffergasdrücke. Allerdings können die atomaren Linien hier bei höheren Drücken nicht mehr aufgelöst werden, was eine qualitative Analyse verhindert.

Für die in Abbildung 5.6 gezeigten Spektren wurde eine Anregungsfrequenz von 375 THz gewählt, da diese sehr nah der Rubidiumresonanz liegt und somit ein Großteil der eingestrahlenen Leistung in einem kleinen Volumen absorbiert wird. Dies führt wiederum zu einer hohen Dichte an angeregten Rubidiumatomen und ist demnach für die Anregung höherer Zustände nach dem in Abschnitt 2.3 vorgestellten Schema des *energy pooling* zuträglich. Dementsprechend wird abseits der Resonanzen, trotz der bei diesen Drücken stark verbreiterten Absorptionsmaxima, ein deutlich schwächeres Signal erwartet. In Abbildung 5.8 wurden aus einer Vielzahl von für unterschiedliche Anregungsfrequenzen aufgenommenen Emissionsspektren ein dreidimensionaler Graph erstellt. Dieser zeigt die spektral aufgelöste Emission im Bereich von 500 THz bis 750 THz für Anregungsfrequenzen von 348 THz bis 395 THz aufgenommen bei einem Zellendruck von 173,5 bar. Man erkennt, dass nahe der Resonanzen in der Anregung die Emissionsspektren die selbe Form aufweisen, wie sie bereits zuvor anhand von Abbildung 5.6 besprochen wurde. Der Intensitätsverlauf für verschiedene Anregungsfrequenzen folgt ebenfalls den zuvor beschriebenen Erwartungen mit insgesamt sehr starker Emission bei Anregung auf den Absorptionsmaxima und schwachem Signal bei verstimmtener Anregung. Was jedoch auffällt ist, dass für eine deutlich von der Resonanz rotverstimmtene Anregung im Bereich von 355 THz bis 348 THz eine vergleichsweise starke Emission im Bereich um 660 THz zu sehen ist. Dieses Merkmal der Emission wurde

5 Spektroskopie von Rubidium-Helium-Gemischen

im vorherigen Abschnitt als Übergang des $^2\Sigma^+6S$ -Zustands in den $^1\Sigma^+5S$ identifiziert, welches hier, wie im folgenden untersucht, vermutlich direkt über einen Zweiphotonenprozess angeregt wird. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit auch für Rubidium-Helium-Gemische bei geringeren Drücken beobachtet, jedoch nicht in ähnlichen Messungen an Rubidium-Argon-Mischungen[87, 125].

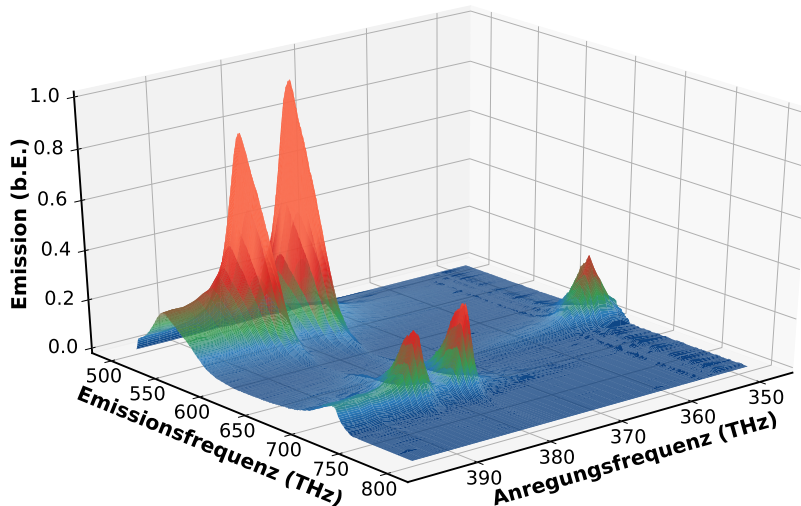


Abbildung 5.8: Dreidimensionale Darstellung der Emissionspektren des Rubidium-Helium-Gasgemisches bei 173,5 bar im Bereich von 500 THz bis 750 THz für Anregungsfrequenzen von 348 THz bis 395 THz. Die stärkste Emission ist bei der Anregung auf den Absorptionsmaxima zu beobachten. Für Anregungsfrequenzen um 355 THz ist eine starke Emission im Bereich um 660 THz zu sehen.

Um das Anregungsschema dieses Merkmals näher zu untersuchen, wurde für eine Anregungsfrequenz von 352,2 THz die integrierte Intensität als Funktion der Leistung des Anregungslichts in Abbildung 5.9 a) aufgetragen. Zusätzlich wurde die Intensität der bei dieser Anregungsfrequenz nur schwach emittierenden und daher in der gewählten Darstellung nicht sichtbaren atomaren Linien für verschiedene Leistungen bestimmt und in Abbildung 5.9 b) graphisch dargestellt. An diese Daten wurde jeweils eine Funktion der Form $f(x) = a \cdot x^k$ angepasst, um zu ermitteln, wie die Intensität zur Anregungsenergie skaliert. Für den Übergang des $^2\Sigma^+6S$ -Zustands in den $^1\Sigma^+5S$ -Zustand mit seiner Emission um 660 THz ergibt sich eine Skalierung mit einer Potenz von $1,64 \pm 0,09$. Dies lässt darauf schließen, dass es hier zu einer Anregung über einen bedingt resonanten Zwischenzustand kommt. Die Intensität der atomaren Linie skaliert hingegen mit einer Potenz von $2,00 \pm 0,23$ gegenüber der Leistung des Anregungslichts was nahelegt, dass hier eine Zwei-Photonen Anregung der atomaren Linien stattfindet.

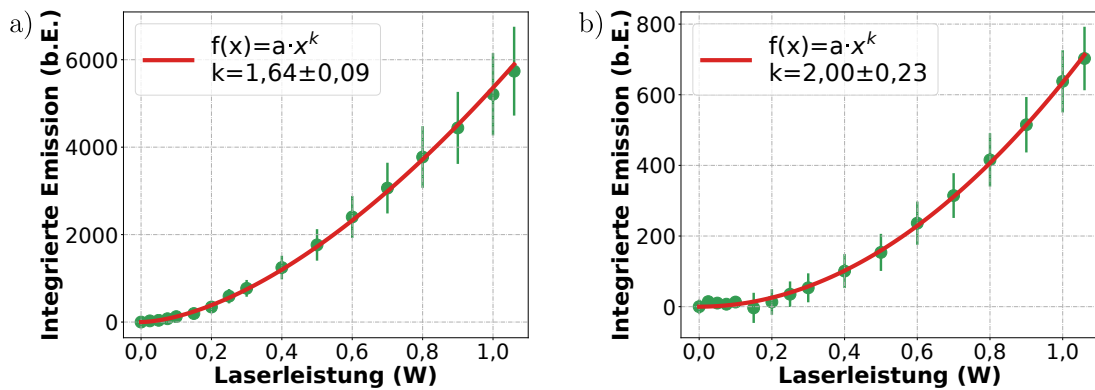


Abbildung 5.9: a) Die Intensität im Bereich des Übergangs des $2\Sigma^+6S$ -Zustands in den $1\Sigma^+5S$ -Zustand mit seiner Emission um 660 THz aufgetragen gegen die Leistung des verwendeten Anregungslichts bei 352,2 THz. An die Daten wurde eine Funktion der Form $f(x) = a \cdot x^k$ angepasst und damit eine Skalierung mit einer Potenz von $1,64 \pm 0,09$ ermittelt. b) Die Intensität im Bereich der atomaren Linien des $6^2P_{3/2,1/2} \rightarrow 5^2S_{1/2}$ Übergangs wiederum aufgetragen gegen die Leistung des verwendeten Anregungslichts bei 352,2 THz. An die Daten wurde ebenfalls eine Funktion der Form $f(x) = a \cdot x^k$ angepasst und damit hier eine Skalierung mit einer Potenz von $2,00 \pm 0,23$ ermittelt.

Kapitel 6

AUSBLICK

Im Rahmen dieser Arbeit wurden sowohl spektroskopische Untersuchungen an dichten Rubidium-Helium-Gemischen bei hohen Temperaturen als auch Messungen zur Redistributionskühlung durchgeführt. Dazu wurden neue Hochdruckzellen konstruiert, welche sowohl für spektroskopische Messungen bei hohen Temperaturen und hohem Druck als auch für die Untersuchungen der Redistributionskühlung genutzt wurden. Diese Hochdruckzellen haben, gegenüber den zu Beginn dieser Arbeit vorhandenen Apparaturen, den Vorteil, dass hier die optischen Zugänge mit Fensterflanschen realisiert werden in die die Saphirfenster aktiv eingelötet werden. Diese Hochdruckzellen erwiesen sich als ausgesprochen stabil und dicht und ermöglichten damit die systematische Untersuchung der angesprochenen Effekte.

Mit der neuen Zellentechnologie konnte im Rahmen dieser Arbeit die Laserkühlung eines Rubidium-Argon-Gemisches in einem neuen Aufbau nachgewiesen werden. Dabei konnten die Beobachtungen aus [42], wie beispielsweise die Form des frequenzabhängigen Verlaufs der gemessenen Ablenkung eines Tasterlasers und ihre Verschiebung zur maximal möglichen Kühlleistung, qualitativ bestätigt werden. Im quantitativen Vergleich, der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten mit den zuvor veröffentlichten Messungen, ergab sich allerdings eine deutliche Diskrepanz in der Größe der gemessenen Ablenkung und daher ebenfalls in der abgeschätzten Temperaturänderung. Diese ist in den in [42] vorliegenden deutlich höheren Absorptionsstärken begründet. Untersuchungen bei erhöhten Absorptionsstärken führten in den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen allerdings nicht zu stärkeren Temperaturänderungen, sondern nur zu einer verringerten Effizienz der Redistributionskühlung. Als Grund dafür wird das Verdampfen störender Teilchen in der Zelle vermutet, welche bei der Kollision mit angeregten Rubidiumatomen eine Fluoreszenzlöschung auslösen und somit die mit dem Kühlprozess konkurrierende Aufheizung des Gases bedingen.

Aus dieser Erkenntnis motiviert, wurde im Folgenden überprüft, ob auch andere Parameter des Experimentes einen signifikanten Einfluss auf die Effizienz haben, um daraus für zukünftige Experimente geeignete Bedingungen abzuleiten. In Anbetracht der Ideen aus [43] sollte zusätzlich überprüft werden, ob es eine Möglichkeit gibt, auch bei geringeren Temperaturen und somit geringerer Absorption, Kühlung zu beobachten. Dabei wurde festgestellt, dass die Reinheit des verwendeten Argons und Rubidiums keinen signifikanten Einfluss auf die Effizienz hat. Solange eine vollständige Redistribution der Fluoreszenz gewährleistet ist, gilt dies auch für den Zellendruck.

Ein signifikanter Einfluss auf die gemessene Effizienz der untersuchten Redistributionskühlung wurde im Vergleich mehrerer Messungen mit unterschiedlichen Strahldurchmessern deutlich, was vermuten lässt, dass zumindest ein Teil der Aufheizung aus einem Prozess entspringt, welcher mit der Dichte der angeregten Rubidiumatome skaliert. Dabei könnte es sich um die Fluoreszenzlöschung mehrfach angeregter Rubidium-Zustände handeln.

Durch die Verwendung einer Hochdruckzelle mit vier optischen Zugängen wurden Messungen zur laserinduzierten Temperaturverteilung in Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls ermöglicht, welche sowohl mit den hier gezeigten Simulationen als auch mit denen aus [47] qualitativ übereinstimmen. Anschließend konnte mittels einer orts aufgelösten Messung der Effizienz bestätigt werden, dass es keine starke Erhitzung des Gases durch Fluoreszenzlöschung direkt am Fenster gibt, solange mittels einer externen Fensterheizung die Kondensation von Rubidium am Fenster verhindert wird.

Zukünftig sollte es das Ziel weiterer Bemühungen sein, auch bei hohen Absorptionsstärken eine Effizienz der Redistributionskühlung nahe eins zu erreichen um eine deutliche Abkühlung des Gasgemisches zu beobachten. Dazu muss die Ursache der hier beobachteten vergleichsweise geringen Effizienzen aus den Messungen bei hohen Absorptionsstärken gefunden werden. Da anhand der Messungen aus Abschnitt 4.4.4 die Vermutung besteht, dass die Fluoreszenzlöschung der mehrfach angeregten Rubidiumatome signifikant zum Aufheizen des Gases beiträgt, wäre es sinnvoll diese Effekte näher zu untersuchen. Dabei könnten die Erkenntnisse über die Emissionskanäle des Rubidium 6P-Zustands im Rubidium-Helium-System, welche im Rahmen der spektroskopischen Messungen aus Abschnitt 5.4 gewonnen wurden, erste Anhaltspunkte geben, welche Quasimolekül-Zustände in numerischen Simulationen oder experimentellen Untersuchungen näher beleuchtet werden sollten.

Zwar steht die Redistributionskühlung als Grundlagenforschung bisher noch am Beginn der wissenschaftlichen Untersuchung und unterliegt in ihrem jetzigen Forschungsstand noch technischen Limitationen, doch zeigt sich in der kontinuierlichen Entwicklung der konzeptionell sehr nah verwandten Anti-Stokes-Kühlung, dass anfänglich auch dort bestehende technische Hürden überwunden werden konnten, sodass diese Technik mittlerweile etabliert ist [39, 131, 132].

In einer mit Alkali-Edelgasgemischen gefüllten Hohlzelle könnte man, gemäß dem in [43] vorgeschlagenen Konzept, zukünftig möglicherweise auch mit erheblich kleineren optischen Absorberdichten arbeiten, da sich dort deutlich höhere Wechselwirkungslängen realisieren lassen könnten. Damit würde mit einer Cäsium-Puffergas- oder einer Quecksilber-Puffergasmischung bei sehr hohen Puffergasdrücken eine Laser-Redistributionskühlung ausgehend von Raumtemperatur perspektivisch denkbar, da diese beiden Elemente einen höheren Dampfdruck als das bisher verwendete Rubidium haben. Dies würde die Möglichkeiten zur Anwendung der Redistributionskühlung enorm erweitern.

Die gezeigten Emissions- und Absorptionsspektren der Rubidium D-Linien unter Einfluss von Helium Puffergas zeigen eine gute qualitative Übereinstimmung mit den theoretischen Vorhersagen. Die erwähnte qualitative Übereinstimmung trifft insbesondere auf die prägnanten Merkmale der Spektren wie beispielsweise Satellitenresonanzen zu. Insgesamt bestärkt dies also die Nutzung der theoretischen Modelle zur Analyse und Vorhersage detektierter Spektren. In gewissem Maße

problematisch zeigte sich die große optische Weglänge der verwendeten Zelle, da diese die Auflösung hoher Absorptionskoeffizienten verhindert. Die deshalb angewandte Methode zur Bestimmung der Absorptionsstärke aus dem Anregungsspektrum der frequenzabhängigen Fluoreszenz ist jedoch nur bei vollständiger Redistribution der Fluoreszenz und damit auch nur bei hohen Drücken möglich. Anhand der gemessenen Spektren konnte die Erfüllung der Kennard-Stepanov-Relation und damit die Thermalisierung im Rubidium-Helium-System über einen Bereich von circa $5,9 k_B T$ bestätigt werden.

Im Frequenzbereich 500 THz bis 750 THz wurden neben der Emission des $6^2P_{3/2,1/2} \rightarrow 5^2S_{1/2}$ Übergangs weitere Resonanzen beobachtet, welche zunächst auf Grund der druckabhängigen relativen Intensität als Emission von Rubidium-Helium-Quasimolekülen erkannt wurden und anschließend anhand der Potentialkurven und mit Hilfe der Simulation der Fluoreszenzspektren mit konkreten Übergängen der Rubidium-Helium-Quasimoleküle identifiziert werden konnten. Des Weiteren wurde beobachtet, dass es bei einer Anregung des Systems mit Laserstrahlung der Frequenz 355 THz zu vergleichsweise starker Emission des Übergangs des $^2\Sigma^+6S$ -Zustands in den $^1\Sigma^+5S$ -Zustand kommt. Dies konnte anhand der Messung der Emissionsstärke in Abhängigkeit der eingestrahnten Leistung auf eine Anregung über einen nicht-resonanten Zwischenzustand zurückgeführt werden.

Diese Messungen zeigen, dass es die entwickelten Hochdruckzellen, zusammen mit den optischen Aufbauten, ermöglichen spektroskopische Messungen bei extremen Bedingungen durchzuführen, welche auch für die Astronomie von Interesse sind [44, 45, 126], da hier auch mit den im Laborexperiment begrenzten Absorptionslängen spektrale Signaturen sehr weit entfernt von den Resonanzen untersucht werden können. Dies könnte in Zukunft genutzt werden um im Wechselspiel von numerischen Simulationen und spektroskopischen Messungen weitere Gasgemische im selben Detailgrad zu untersuchen.

Für den Fortschritt der Experimente zur Redistributionskühlung können die anhand der spektroskopischen Messungen gewonnenen Erkenntnisse, bezüglich der Mechanismen in den Übergängen in Rubidium-Edelgasgemischen, dazu genutzt werden charakteristische Eigenschaften möglicher Verlustkanäle zu identifizieren, um damit deren relativen Beitrag zu ungewollten Aufheizprozessen des Gases einzugrenzen.

LITERATUR

1. Henshilwood, C. S. et al. *An abstract drawing from the 73,000-year-old levels at Blombos Cave, South Africa*. *Nature* **562**, 115–118 (2018).
2. Wollaston, W. H. *XII. A method of examining refractive and dispersive powers, by prismatic reflection*. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 365–380 (1802).
3. Fraunhofer, J. *Bestimmung des Brechungs- und des Farbenzerstreungs-Vermögens verschiedener Glasarten, in Bezug auf die Vervollkommnung achromatischer Fernröhre*. *Annalen der Physik* **56**, 264–313 (1817).
4. Kirchhoff, G. & Bunsen, R. *Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen*. *Annalen der Physik* **189**, 337–381 (1861).
5. Pradhan, A. K. & Nahar, S. N. *Atomic astrophysics and spectroscopy* (Cambridge University Press, 2011).
6. Rulliere, C. et al. *Femtosecond laser pulses* (Springer, 2005).
7. Svanberg, S. *Atomic and Molecular Spectroscopy* 389–460 (Springer, 2004).
8. Khalafinejad, S. et al. *Exoplanetary atmospheric sodium revealed by orbital motion-Narrow-band transmission spectroscopy of HD 189733b with UVES*. *Astronomy & Astrophysics* **598**, A131 (2017).
9. Hammes, G. G. *Spectroscopy for the biological sciences* (John Wiley & Sons, 2005).
10. Pelletier, M. J. et al. *Analytical applications of Raman spectroscopy* (Blackwell science Oxford, 1999).
11. Leenen, M., Welp, G., Gebbers, R. & Pätzold, S. *Rapid determination of lime requirement by mid-infrared spectroscopy: A promising approach for precision agriculture*. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* **182**, 953–963 (2019).
12. Butler, H. J. et al. *Using Raman spectroscopy to characterize biological materials*. *Nature protocols* **11**, 664–687 (2016).
13. Siebert, F. & Hildebrandt, P. *Vibrational spectroscopy in life science* (John Wiley & Sons, 2008).
14. Nawrocka, A. & Lamorska, J. *Advances in agrophysical research* (IntechOpen, 2013).
15. Michelson, A. A. *On the broadening of spectral lines*. *The Astrophysical Journal* **2**, 251 (1895).
16. Breene, R. G. *The shift and shape of spectral lines* (Geophysics Research Directorate, 1955).

17. Kuhn, H. & London, F. *XCII. Limitation of the potential theory of the broadening of spectral lines*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **18**, 983–987 (1934).
18. Kuhn, H. *XCIII. Pressure shift and broadening of spectral lines*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **18**, 987–1003 (1934).
19. Kuhn, H. *Pressure shift of spectral lines*. Physical Review **52**, 133 (1937).
20. Kielkopf, J. F. *Predicted alkali collision broadening by noble gases based on semiempirical potentials*. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics **9**, L547 (1976).
21. Stokes, G. G. *XXX. On the change of refrangibility of light*. Philosophical transactions of the Royal Society of London, 463–562 (1852).
22. Kasha, M. *Characterization of electronic transitions in complex molecules*. Discussions of the Faraday society **9**, 14–19 (1950).
23. Pringsheim, P. *Zwei Bemerkungen über den Unterschied von Lumineszenz- und Temperaturstrahlung*. Zeitschrift für Physik **57**, 739–746 (1929).
24. Schawlow, A. L. & Townes, C. H. *Infrared and optical masers*. Physical Review **112**, 1940 (1958).
25. Maiman, T. H. et al. *Stimulated optical radiation in ruby* (1960).
26. Demtröder, W. *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken* (Springer, 2007).
27. Hänsch, T. W., Shahin, I., Schawlow & AL. *High-resolution saturation spectroscopy of the sodium D lines with a pulsed tunable dye laser*. Physical Review Letters **27**, 707 (1971).
28. Hänsch, T. W. & Schawlow, A. L. *Cooling of gases by laser radiation*. Optics Communications **13**, 68–69 (1975).
29. Wineland, D. & Dehmelt, H. *Proposed 1014 $\nu < \nu$ frequency resolution laser fluorescence spectroscopy on Tl^+ mono-ion oscillator*. Bull. Am. Phys. Soc **20**, 637 (1975).
30. Wineland, D. J., Drullinger, R. E. & Walls, F. L. *Radiation-pressure cooling of bound resonant absorbers*. Physical Review Letters **40**, 1639 (1978).
31. Raab, E., Prentiss, M., Cable, A., Chu, S. & Pritchard, D. E. *Trapping of neutral sodium atoms with radiation pressure*. Physical review letters **59**, 2631 (1987).
32. Bose, S. N. *Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese* (1924).
33. Einstein, A. *Quantentheorie des einatomigen idealen Gases. Zweite Abhandlung*. Albert Einstein: Akademie-Vorträge: Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften 1914–1932, 245–257 (2005).
34. Davis, K. B. et al. *Bose-Einstein condensation in a gas of sodium atoms*. Physical review letters **75**, 3969 (1995).
35. Anderson, M. H., Ensher, J. R., Matthews, M. R., Wieman, C. E. & Cornell, E. A. *Observation of Bose-Einstein condensation in a dilute atomic vapor*. science **269**, 198–201 (1995).
36. Djeu, N. & Whitney, W. *Laser cooling by spontaneous anti-Stokes scattering*. Physical Review Letters **46**, 236 (1981).

-
37. Epstein, R. I., Buchwald, M. I., Edwards, B. C., Gosnell, T. R. & Mungan, C. E. *Observation of laser-induced fluorescent cooling of a solid*. Nature **377**, 500–503 (1995).
 38. Mungan, C., Buchwald, M., Edwards, B., Epstein, R. & Gosnell, T. *Laser cooling of a solid by 16 K starting from room temperature*. Physical review letters **78**, 1030 (1997).
 39. Hoyt, C., Sheik-Bahae, M., Epstein, R., Edwards, B. & Anderson, J. *Observation of anti-Stokes fluorescence cooling in thulium-doped glass*. Physical Review Letters **85**, 3600 (2000).
 40. Berman, P. R. & Stenholm, S. *Heating or cooling collisionally aided fluorescence*. Optics Communications **24**, 155–157 (1978).
 41. Giacobino, E., Tawil, M., Berman, P., Redi, O. & Stroke, H. *Production of 'hot' excited-state atoms in collisionally aided radiative transitions*. Physical Review A **28**, 2555 (1983).
 42. Vogl, U. & Weitz, M. *Laser cooling by collisional redistribution of radiation*. Nature **461**, 70–73 (2009).
 43. Sommer, C., Joly, N. Y., Ritsch, H. & Genes, C. *Laser refrigeration of gas filled hollow-core fibres*. AIP Advances **9**, 105213 (2019).
 44. Allard, N. & Spiegelman, F. *Collisional line profiles of rubidium and cesium perturbed by helium and molecular hydrogen*. Astronomy & Astrophysics **452**, 351–356 (2006).
 45. Burrows, A. & Volobuyev, M. *Calculations of the Far-Wing Line Profiles of Sodium and Potassium in the Atmospheres of Substellar-Mass Objects*. The Astrophysical Journal **583**, 985–995 (Feb. 2003).
 46. Vogl, U. *Kollektive Effekte und stoßinduzierte Redistributionskühlung in dichten atomaren Gasen*. Dissertation (Universitäts- und Landesbibliothek Bonn, 2010).
 47. Saß, A. *Experimente zur stoßinduzierten Redistributionslaserkühlung dichter atomarer Alkali-Edelgas-Mischungen und Simulationen der zu erwartenden Temperaturverteilung*. Dissertation (Universitäts- und Landesbibliothek Bonn, 2014).
 48. Allard, N. & Kielkopf, J. *The effect of neutral nonresonant collisions on atomic spectral lines*. Reviews of modern physics **54**, 1103 (1982).
 49. Corney, A. *Atomic and laser spectroscopy* (Clarendon Press Oxford, 1978).
 50. Weisskopf, V. *Zur Theorie der Kopplungsbreite und der Stoßdämpfung*. Zeitschrift für Physik **75**, 287–301 (1932).
 51. Weisskopf, V. *Zur Theorie der Kopplungsbreite*. Zeitschrift für Physik **77**, 398–400 (1932).
 52. Lenz, W. *Allgemeine Theorie der Verbreiterung von Spektrallinien*. Zeitschrift für Physik **80**, 423–447 (1933).
 53. Van Vleck, J. H. & Weisskopf, V. F. *On the shape of collision-broadened lines*. Reviews of Modern Physics **17**, 227 (1945).
 54. Van Regemorter, H. *Beyond the impact approximation*. Physics Letters A **30**, 365–366 (1969).
 55. Franck, J. & Dymond, E. G. *Elementary processes of photochemical reactions*. Trans. Faraday Soc. **21**, 536–542 (February 1926).
-

56. Condon, E. *A theory of intensity distribution in band systems*. Physical Review **28**, 1182 (1926).
57. Born, M. & Oppenheimer, R. *Zur Quantentheorie der Molekülen*. Annalen der Physik **389**, 457–484 (1927).
58. Jones, J. E. *On the determination of molecular fields.—II. From the equation of state of a gas*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character **106**, 463–477 (1924).
59. Kielkopf, J. F. & Gwinn, J. A. *Semiclassical theory of satellite bands produced in the spectra of alkali metals by interaction with foreign gases*. The Journal of Chemical Physics **48**, 5570–5575 (1968).
60. Keesom, W. *The second virial coefficient for rigid spherical molecules, whose mutual attraction is equivalent to that of a quadruplet placed at their centre*. Proc. R. Acad. Sci **18**, 636–646 (1915).
61. Debye, P. *Van der Waals cohesion forces*. Physikalische Zeitschrift **21**, 178–187 (1920).
62. Buyana, T. *Molecular Physics* (World Scientific, 1997).
63. Demtröder, W. *Experimentalphysik 3* 275–330 (Springer, 2016).
64. Morse, P. M. *Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels*. Physical review **34**, 57 (1929).
65. Pascale, J. *Use of l -dependent pseudopotentials in the study of alkali-metal-atom—He systems. The adiabatic molecular potentials*. Physical Review A **28**, 632 (1983).
66. Spiegelmann, F., Pavolini, D. & Daudey, J.-P. *Theoretical study of the excited states of the heavier alkali dimers. II. The Rb₂ molecule*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **22**, 2465 (1989).
67. Wahl, C. *Absorptions- und Emissionsspektroskopie an superkritischem, flüssigem und gasförmigem Xenon im Vakuum-Ultravioletten Spektralbereich*. Dissertation (Universitäts- und Landesbibliothek Bonn, 2019).
68. Anderson, P. *A method of synthesis of the statistical and impact theories of pressure broadening*. Physical Review **86**, 809 (1952).
69. Anderson, P. & Talman, J. *Pressure broadening of spectral lines at general pressures*. Bell System Technical Publication **3117** (1956).
70. Sobel’Man, I. I., Vainshtein, L. A. & Yukov, E. A. *Excitation of atoms and broadening of spectral lines* (Springer, 2012).
71. Holstein, T. *Imprisonment of resonance radiation in gases*. Physical Review **72**, 1212 (1947).
72. Biberman, L. & Norman, G. É. *Continuous spectra of atomic gases and plasma*. Physics-Uspexhi **10**, 52–90 (1967).
73. Bezuglov, N. N., Molisch, A. F., Klucharev, A. N., Fuso, F. & Allegrini, M. *Solution of the Holstein equation of radiation trapping in one-dimensional geometries by the geometric quantization technique*. Phys. Rev. A **57**, 2612–2624 (4 Apr. 1998).

-
74. Molisch, A. F. & Oehry, B. P. *Radiation trapping in atomic vapours* (Oxford University Press, 1998).
 75. Yakovlenko, S. I. *Absorption of powerful resonance radiation accompanying collisional line broadening*. Soviet Physics Uspekhi **25**, 216–230 (Apr. 1982).
 76. Yakovlenko, S. I. *Laser-induced radiative collisions*. Soviet Journal of Quantum Electronics **8**, 151 (1978).
 77. Agresti, A., Berman, P., Bambini, A. & Stefanel, A. *Analysis of the far-wing behavior in the spectrum of the light-induced collisional-energy-transfer process*. Physical Review A **38**, 2259 (1988).
 78. Ekers, A., Głódź, M., Grushevsky, V., Klavins, J. & Szonert, J. *Energy transfer between the S and 2D states in alkalis: Experiments and theory*. Canadian Journal of Physics **79**, 1039–1053 (Aug. 2001).
 79. Kennard, E. *On the thermodynamics of fluorescence*. Physical Review **11**, 29 (1918).
 80. Stepanov, B. I. *Universal relation between the absorption spectra and luminescence spectra of complex molecules*. Doklady Akademii Nauk SSSR **112**, 839–841 (1957).
 81. Stepanov, B. & Kazachenko, L. *Universal relationship between absorption and emission spectra taking the solvent effect into account*. Journal of Applied Spectroscopy **14**, 596–601 (1971).
 82. Sawicki, D. A. & Knox, R. S. *Universal relationship between optical emission and absorption of complex systems: An alternative approach*. Physical review A **54**, 4837 (1996).
 83. Moroshkin, P., Weller, L., Saß, A., Klaers, J. & Weitz, M. *Kennard-Stepanov relation connecting absorption and emission spectra in an atomic gas*. Physical review letters **113**, 063002 (2014).
 84. Klaers, J., Vewinger, F. & Weitz, M. *Thermalization of a two-dimensional photonic gas in a ‘white wall’ photon box*. Nature Physics **6**, 512–515 (2010).
 85. Vom Hövel, T. *Thermalization of a two-dimensional photon gas in a quantum dot optical microcavity*. Masterarbeit (Universität Bonn, 2018).
 86. Klärs, J. *Bose-Einstein-Kondensation von paraxialem Licht*. Dissertation (Universitäts- und Landesbibliothek Bonn, 2011).
 87. Christopoulos, S., Möller, D., Cota, R., Gerwers, B. & Weitz, M. *Verifying thermodynamic equilibrium of molecular manifolds: Kennard-Stepanov spectroscopy of a molecular gas*. Physical Review A **95**, 022510 (2017).
 88. Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy* (Springer, 2013).
 89. Schäfer, F. P. *1. Principles of dye laser operation*. Dye lasers, 1–89 (1973).
 90. Du, H., Fuh, R.-C. A., Li, J., Corkan, L. A. & Lindsey, J. S. *PhotochemCAD: a computer-aided design and research tool in photochemistry*. Photochemistry and photobiology **68**, 141–142 (1998).
 91. Steck, D. *Rubidium 87 D line data*. steck.us/alkalidata (Los Alamos National Laboratory, 2001).

92. Wallstabe, G. *Vacuum Ultraviolet Spectroscopy of High Pressure Xenon Gas*. Masterarbeit (Universität Bonn, 2015).
93. Brausemann, R. *Vacuum Ultraviolet Spectroscopy of High Pressure Atomic and Molecular Gases*. Masterarbeit (Universität Bonn, 2016).
94. Klein, O. & Rosseland, S. *Über Zusammenstöße zwischen Atomen und freien Elektronen*. Zeitschrift für Physik **4**, 46–51 (1921).
95. Franck, J. *Einige aus der Theorie von Klein und Bosseland zu ziehende Folgerungen über Fluoreszenz, photochemische Prozesse und die Elektronenemission glühender Körper*. Zeitschrift für Physik **9**, 259–266 (1922).
96. Förster, T. *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*. Annalen der Physik **437**, 55–75 (1948).
97. Allegrini, M., Gabbanini, C. & Moi, L. *Energy-pooling processes in laser-excited alkali vapors: an update on experiments*. Le Journal de Physique Colloques **46**, C1–61 (1985).
98. Barbier, L. & Cheret, M. *Energy pooling process in rubidium vapour*. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics **16**, 3213 (1983).
99. Sheng, D., Galván, A. P. & Orozco, L. *Lifetime measurements of the 5 d states of rubidium*. Physical Review A **78**, 062506 (2008).
100. Gomez, E., Aubin, S., Orozco, L. & Sprouse, G. *Lifetime and hyperfine splitting measurements on the 7s and 6p levels in rubidium*. JOSA B **21**, 2058–2067 (2004).
101. Bock, M. *KEIN PHD: Plasma Emission Spectroscopy and Redistribution Laser Cooling in Dense Alkali-Buffer Gas Mixtures*. Dissertation (Universitäts- und Landesbibliothek Bonn, 2019).
102. Spear, J. D., Russo, R. E. & Silva, R. J. *Collinear photothermal deflection spectroscopy with light-scattering samples*. Applied Optics **29**, 4225–4234 (1990).
103. Jackson, W. B., Amer, N. M., Boccara, A. & Fournier, D. *Photothermal deflection spectroscopy and detection*. Applied Optics **20**, 1333–1344 (1981).
104. Whinnery, J. R. *Laser measurement of optical absorption in liquids*. Accounts of Chemical Research **7**, 225–231 (1974).
105. Born, M. & Wolf, E. *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light* (Oxford: Pergamon Press, 1965).
106. *Werkstoffdatenblatt X15CrNiSi25-21 1.4841 Standard* (Deutsche Edelstahlwerke Specialty Steel GmbH und Co. KG, Witten, D, 2015).
107. *ISO 2861: Vacuum technology — Dimensions of clamped-type quick-release couplings Standard* (International Organization for Standardization, Geneva, CH, 2020).
108. *ISO 1502: General-purpose metric screw threads – Gauges and gauging Standard* (International Organization for Standardization, Geneva, CH, 1996).
109. Lagen, R. & Graf, W. (Feinmechanische Werkstatt IAP) Private Kommunikation. Okt. 2021.
110. Bridgman, P. W. *Recent work in the field of high pressures*. Reviews of Modern Physics **18**, 1 (1946).

-
111. Chang, S.-Y., Huang, Y.-H. & Tsao, L.-C. *Fillers-Synthesis, Characterization and Industrial Application* (IntechOpen, 2019).
 112. O'Hanlon, J. F. *A user's guide to vacuum technology* (John Wiley & Sons, 2005).
 113. Yim, W. & Paff, R. *Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon*. Journal of Applied Physics **45**, 1456–1457 (1974).
 114. *Technical Datasheet CarTech Kovar Alloy* CRS Holdings Inc. - Carpenter Technology Corporation (1990).
 115. Mishra, S., Sharma, A., Jung, D. & Jung, J. *Recent advances in active metal brazing of ceramics and process*. Metals and Materials International **26**, 1087–1098 (2020).
 116. Ockenfels, T., Vewinger, F. & Weitz, M. *Sapphire optical viewport for high pressure and temperature applications*. Review of Scientific Instruments **92**, 065109 (2021).
 117. CrysTec-Kristalltechnologie. *Sapphire for Research and Development* [crystec.de/daten/a12o3.pdf](https://www.crystec.de/daten/a12o3.pdf) (2021).
 118. Beer, A. *Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flussigkeiten*. Ann. Physik **162**, 78–88 (1852).
 119. Christopoulos, S. et al. *Rubidium spectroscopy at high-pressure buffer gas conditions: detailed balance in the optical interaction of an absorber coupled to a reservoir*. Physica Scripta **93**, 124006 (2018).
 120. Pitz, G. A., Sandoval, A. J., Tafoya, T. B., Klennert, W. L. & Hostutler, D. A. *Pressure broadening and shift of the rubidium D1 transition and potassium D2 transitions by various gases with comparison to other alkali rates*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **140**, 18–29 (2014).
 121. Alcock, C., Itkin, V. & Horrigan, M. *Vapour pressure equations for the metallic elements: 298–2500K*. Canadian Metallurgical Quarterly **23**, 309–313 (1984).
 122. Yaws, C. L. *Handbook of vapor pressure: volume 4: inorganic compounds and elements* (Gulf Professional Publishing, 1995).
 123. Proske, M. *Exploring Collisional Redistribution of Fluorescence via Thermo-Optic Deflection Spectroscopy in Ultradense Atomic Gases*. Masterarbeit (Universität Bonn, 2020).
 124. Bich, E., Millat, J. & Vogel, E. *The viscosity and thermal conductivity of pure monatomic gases from their normal boiling point up to 5000 K in the limit of zero density and at 0.101325 MPa*. Journal of physical and chemical reference data **19**, 1289–1305 (1990).
 125. Roje, P. *Spectroscopy and Redistribution Laser Cooling of High Pressure Alkali-Buffer Gas Mixtures*. Masterarbeit (Universität Bonn, 2021).
 126. Bouhadjar, F., Alioua, K., Bouazza, M. & Bouledroua, M. *Rubidium D1 and D2 atomic lines' pressure broadened by ground-state helium atoms*. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **47**, 185201 (2014).
 127. Miller, W. S. et al. *High pressure line shapes of the Rb D1 and D2 lines for 4He and 3He collisions*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **184**, 118–134 (2016).

128. Rotondaro, M. D. & Perram, G. P. *Collisional broadening and shift of the rubidium D1 and D2 lines ($5^2S_{1/2} \rightarrow 5^2P_{1/2}, 5^2P_{3/2}$) by rare gases, H₂, D₂, N₂, CH₄ and CF₄*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **57**, 497–507 (1997).
129. Rice, C. A., Lapp, K., Rapp, A., Miller, W. S. & Perram, G. P. *Rubidium D1 and D2 far wing line shapes induced by rare gases*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **224**, 550–555. ISSN: 0022-4073 (2019).
130. Aumiler, D., Ban, T. & Pichler, G. *High-resolution measurements of the pressure broadening and shift of the rubidium $5^2S_{1/2} - 6^2P_{3/2}$ line by argon and helium*. Phys. Rev. A **70**, 032723 (3 Sep. 2004).
131. Seletskiy, D. V., Epstein, R. & Sheik-Bahae, M. *Laser cooling in solids: advances and prospects*. Reports on Progress in Physics **79**, 096401 (2016).
132. Mobini, E. et al. *Laser cooling of ytterbium-doped silica glass*. Communications Physics **3**, 1–6 (2020).
133. Lienhard IV, J. H. & Lienhard V, J. H. *A Heat Transfer Textbook* (Phlogiston Press, 2020).
134. Hughes, H. K. *Beer's law and the optimum transmittance in absorption measurements*. Applied optics **2**, 937–945 (1963).

Anhang A

WÄRMELEITUNG

Die in Kapitel 2 beschriebenen Prozesse sorgen in Folge der Absorption von Laserstrahlung für eine Temperaturänderung im Gas und anschließend wird das sich ergebende Temperaturprofil vermessen. Um dies besser zu verstehen, ist es hilfreich, die Wärmeleitung in einem solchen System zu betrachten, welche auch für Simulationen der Temperaturverteilung herangezogen werden kann. Im Folgenden wird die Herleitung der Wärmeleitungsgleichung gemäß [133] dargestellt.

Betrachtet man einen Temperaturgradienten ∇T , welcher die Richtung und Stärke der maximalen Temperaturerhöhung beschreibt, kann der Wärmefluss als

$$\vec{q} = -k\nabla T \quad (\text{A.1})$$

definiert werden. Hierbei ist k die Wärmeleitfähigkeit des Mediums. Die Wärme Q wiederum kann als zeitliche Änderung der internen Energie U formuliert werden:

$$Q = \frac{dU}{dt} . \quad (\text{A.2})$$

Man betrachtet (wie in Abbildung A.1 veranschaulicht) ein beliebiges Volumen V , welches aus Volumenelementen dV besteht und eine Oberfläche S besitzt, welche wiederum aus Oberflächenelementen dS , denen jeweils ein Normalenvektor \vec{n} zugeordnet wird, besteht. In diesem Volumen gibt es eine (räumlich nicht zwingend lokalisierte) Wärmequelle \dot{q} und der Wärmefluss \vec{q} verlässt die Oberfläche.

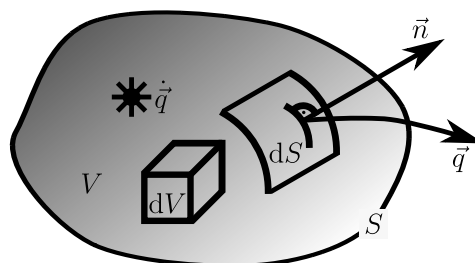


Abbildung A.1: Ein dreidimensionales, beliebig geformtes Volumen V besteht aus Volumenelementen dV . Die Oberfläche S lässt sich in Oberflächenelemente dS mit zugehörigem Normalenvektor \vec{n} unterteilen. Im Volumen sitzt die Wärmequelle \dot{q} während aus der Oberfläche der Wärmefluss \vec{q} abgeht.

A Wärmeleitung

Der Wärmefluss aus dem Flächenelement dS ist somit

$$\vec{q} \cdot (\vec{n}dS) = (-k\nabla T) \cdot (\vec{n}dS). \quad (\text{A.3})$$

Zusammen mit der Wärmeenergie, welche im Volumen V erzeugt wird, ergibt sich für die Gesamtwärme

$$Q = - \int_s (-k\nabla T) \cdot (\vec{n}dS) + \int_V \dot{q}dV. \quad (\text{A.4})$$

Die Änderung der inneren Energie in V ist nach

$$\frac{dU}{dt} = \int_V \left(\rho C \frac{\partial T}{\partial t} \right) dV \quad (\text{A.5})$$

mit der Temperaturänderung im Volumen über die Dichte ρ und die Wärmekapazität C verknüpft. Nachdem der Satz von Gauss auf Formel (A.4) angewendet wurde, kann diese mit Formel (A.5) zu

$$\int_V \left(\nabla k \nabla T - \rho C \frac{\partial T}{\partial t} + \dot{q} \right) dV = 0 \quad (\text{A.6})$$

zusammengefasst werden. Da zu Beginn das Volumen V in seiner Form nicht festgelegt wurde, verschwindet das Integral und man erhält die Wärmeleitungsgleichung

$$\nabla k \nabla T + \dot{q} = \rho C \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (\text{A.7})$$

Anhand dieser Formel kann nun beispielsweise die zeitliche Entwicklung einer Temperaturverteilung beschrieben werden. Dies ermöglicht es, die aus der Interaktion mit dem Gasgemisch resultierende Temperaturverteilung zu berechnen.

Anhang B

NORMIERUNG DER ABLENKUNG BEI ORTHOGONALEN MESSUNGEN

Wie in Abschnitt 2.6.2 dargestellt muss zur Bestimmung der normierten Ablenkung nach Formel (2.60) die gemessene Ablenkung durch die im Gasgemisch absorbierte Leistung dividiert werden. Dazu wird die absorbierte Leistung nach Formel (2.61) aus der Eingangsleistung P_{in} , der Leistung, welche die Zelle auf der Rückseite wieder verlässt P_{aus} und der frequenzabhängigen, endlichen Transmission $T(\nu_L)$ der beiden Fenster zu

$$P_{\text{abs}}(\nu_L) = P_{\text{in}}(\nu_L) \cdot T(\nu_L) - P_{\text{aus}}(\nu_L) \cdot (T(\nu_L))^{-1} \quad (\text{B.1})$$

bestimmt.

Die Transmission kann aus einer einfachen Messung der Leistung vor und hinter der leeren Zelle bestimmt werden, da für $P_{\text{abs}}(\nu_L) = 0$ Formel (B.1) zu

$$T(\nu_L) = \sqrt{\frac{P_{\text{aus}}(\nu_L)}{P_{\text{in}}(\nu_L)}} \quad (\text{B.2})$$

umgestellt werden kann.

Im Fall der orthogonalen Messung wird der Taststrahl allerdings nicht durch das gesamte Temperaturprofil abgelenkt (vergleiche Abschnitt 4.5.2) sondern nur in dem Bereich in dem der Taststrahl mit dem Kühlstrahl überlappt. Daher darf zur Normierung der so gemessenen Ablenkung auch nur die Leistung einbezogen werden, welche in dem Gasvolumen absorbiert wird in dem die Ablenkung stattfindet. Dazu muss zunächst, wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben, nach Formel (3.1) der Absorptionkoeffizient bestimmt werden. Damit kann über das Lambert-Beersche Gesetz der Verlauf der Leistung im Gasvolumen berechnet werden. Bezieht man zusätzlich die Transmission der Fenster mit ein ergibt sich ein Verlauf wie er in Abbildung B.1 skizziert ist.

Aus diesen Überlegungen ergibt sich die im Überlapp absorbierte Leistung zu:

$$P_{\text{abs}}(\nu_L) = P_{\text{in}}(\nu_L) \cdot T(\nu_L) \cdot (\exp[-\alpha(\nu_L) \cdot (d - w_0)] - \exp[-\alpha(\nu_L) \cdot (d + w_0)]) . \quad (\text{B.3})$$

B Normierung der Ablenkung bei orthogonalen Messungen

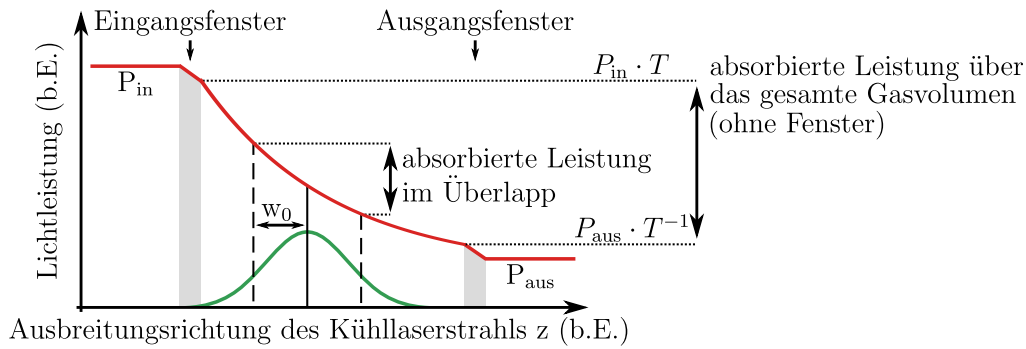


Abbildung B.1: Verlauf der Laserleistung in der Zelle in Ausbreitungsrichtung des Kühllaserstrahls z (rot). Ein Teil der Leistung geht jeweils in beziehungsweise an den Fenstern verloren. Die übrige Differenz aus der Leistung, die in die Zelle eingestrahlt wird und der Leistung, welche die Zelle wieder verlässt wird gemäß einem exponentiellen Verlauf absorbiert. Damit kann anhand des Kreuzungspunkts der Strahlen und der Breite des Taststrahls die im Überlappbereich absorbierte Leistung abgeschätzt werden. Zusätzlich ist der schematische transversale Intensitätsverlauf des Tastlaserstrahls dargestellt (grün).

Dabei wurde hier die Position des Mittelpunkts des Tastlaserstrahls $z = d$ und eine Breite der Interaktionsregion von $2 \cdot w_0$ angenommen. Zusätzlich wurde der Nullpunkt der z -Achse auf die Innenseite des Eingangsfensters gesetzt, sodass $P(z = 0) = P_{\text{in}}(\nu_L) \cdot T(\nu_L)$ gilt.

Anhang C

MESSUNG DER ABSORPTION AN DER VIER-FENSTER-ZELLE

Wie in den Abschnitten 3.2.3 und 5.2 ausgeführt ist die Bestimmung der Absorptionskoeffizienten über die Messung der Differenz der Leistung, welche in die Zelle eingestrahlt wird und der Leistung, welche diese wieder verlässt, limitiert. Dies liegt daran, dass bei hohen Absorptionsstärken ein sehr großer Teil der Leistung in der Zelle absorbiert wird und die Leistung hinter der Zelle nicht mehr detektiert werden kann, da sie unter die Hintergrundintensität fällt. Neben der vorgestellten Methode der indirekten Messung der Absorptionsstärke über das Anregungsspektrum ist die Verwendung einer kürzeren Zelle eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen [134]. Auf einem kürzeren optischen Weg wird bei gleicher Absorptionsstärke weniger Licht absorbiert und somit können bei gleicher Messgenauigkeit des Leistungsmessgeräts größere Absorptionkoeffizienten aufgelöst werden. Besonders praktikabel ist dabei die Verwendung einer Hochdruckzelle mit mehreren optischen Achsen, welche unterschiedliche optischen Weglängen darstellen, da damit der dynamische Bereich des Messaufbaus erweitert werden kann. Dies ist auch ein Punkt, welcher in die Konstruktion der Vier-Fenster-Zelle (vergleiche Abschnitt 3.1.2) eingegangen ist.

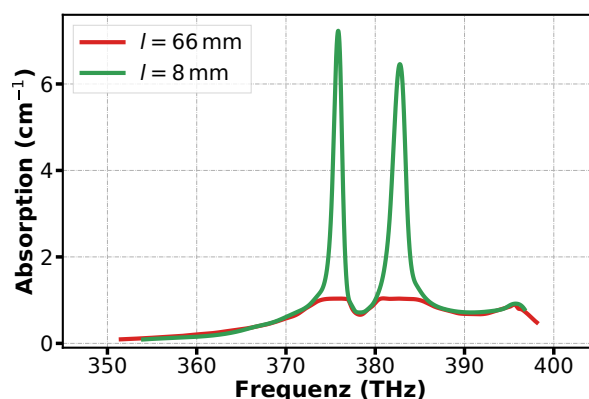


Abbildung C.1: Zwei Absorptionsspektren eines Rubidium-Argon-Gemisches, welche beim gleichen Druck, der gleichen Zellentemperatur und mit dem gleichen Leistungsmessgerät aufgenommen wurden. Einziger Unterschied ist die optische Weglänge von $l_{\text{lang}} = 66 \text{ mm}$ und $l_{\text{kurz}} = 8 \text{ mm}$, der es erlaubt auf der kürzeren Achse höhere Absorptionskoeffizienten aufzulösen.

C Messung der Absorption an der Vier-Fenster-Zelle

Um zu demonstrieren, dass es die Nutzung der zweiten, kürzeren optischen Achse ermöglicht höhere Absorptionskoeffizienten aufzulösen sind in Abbildung C.1 zwei Absorptionsspektren eines Rubidium-Argon-Gemisches dargestellt. Beide Spektren wurden beim gleichen Druck, der gleichen Zelltemperatur und mit dem gleichen Leistungsmessgerät aufgenommen. Einziger Unterschied ist die optische Weglänge von $l_{\text{lang}} = 66 \text{ mm}$ und $l_{\text{kurz}} = 8 \text{ mm}$.

Man sieht, dass im Bereich niedriger Absorptionsstärken beide Messungen zum selben Ergebnis kommen. Allerdings können bei der Verwendung der langen optischen Weglänge nur Absorptionskoeffizienten $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$ aufgelöst werden, sodass die Resonanzen abgeschnitten werden. Bei der Verwendung der kurzen Weglänge können die Absorptionkoeffizienten auch in diesem Bereich vermessen werden.

DANKSAGUNG

Zuallererst geht mein Dank an meinen Doktorvater Prof. Dr. Martin Weitz, der mir die Promotion an diesem spannenden und herausfordernden Experiment ermöglicht hat.

Bei Prof. Dr. Simon Stellmer möchte ich mich sehr für die Übernahme des Korreferats bedanken.

Auch bei Priv. Doz. Dr. Stefan Förste und Prof. Dr. Olav Schiemann bedanke ich mich, dass sie meine Promotionskommission vervollständigt haben.

Mein ausgesprochener Dank geht an Dr. Frank Vewinger, welcher mir jederzeit mit Rat und Tat zur Seite stand und ohne den diese Arbeit wahrscheinlich nicht gelungen wäre.

Ich bedanke mich auch bei den Masterstudenten Rustem Bolat, Maximilian Bock, Marvin Proske und Paško Roje und den Bachelorstudentinnen und Bachelorstudenten Andreas Redmann, Miriam Lösger und Patrick Haas die während meiner Promotion ihre Arbeiten an diesem Experiment angefertigt haben und dabei das Experiment vorangebracht haben.

Weiterhin bedanke ich mich bei meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe Weitz mit denen zusammen zu arbeiten in den letzten Jahre immer eine Freude war. Besonders hervorzuheben sind dabei Dr. Christian Wahl und Thilo vom Hövel. Ich bin froh mit euch ein Labor geteilt zu haben und bedanke mich für eure Unterstützung.

Großer Dank gilt den Mitarbeitern aus Technik und Verwaltung, die uns als Wissenschaftler immer mit voller Kraft unterstützt haben. Hier sind besonders die Werkstattleiter der feinmechanischen Werkstatt Rainer Langen und Waldemar Graf hervorzuheben. Zusätzlich möchte ich mich bei Philipp Hänisch und Michael Brock bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Freunden und besonders bei meiner Familie bedanken, die mich immer unterstützt haben.

Mein größter Dank gilt meiner Frau Denise für ihre nie enden wollende Unterstützung, die mir den Weg zu diesem Punkt erst ermöglicht hat.