

Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Fachbereich 18
Physik

**Resonante Laserionisations-Massenspektrometrie
an Gadolinium zur Isotopenhäufigkeitsanalyse
mit geringsten Mengen**

Dissertation von Klaus Blaum

Mainz, Juli 2000

Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Fachbereich 18
Physik

Resonante Laserionisations-Massenspektrometrie an Gadolinium zur Isotopenhäufigkeitsanalyse mit geringsten Mengen

Dissertation
zur
Erlangung des akademischen Grades
“Doktor der Naturwissenschaften”

vorgelegt von
Klaus Blaum
geb. in Sobernheim
Mainz, Juli 2000

Das Thema wurde gestellt von Prof. E.W. Otten

Tag der Prüfung

20. November 2000

Für meine Frau

Diana Katharina

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Schwerpunkte und Einteilung der Arbeit	2
1.2	Das Element Gadolinium und seine Eigenschaften	3
1.3	Anwendungen des Gadolinium-Spurenachweises	4
1.3.1	Bestimmung von Isotopenhäufigkeitsanomalien an interstellarem Staub aus Meteoriten	4
1.3.2	Gd-Konzentrationsbestimmungen für medizinische Studien	6
1.3.3	Nachweis von Verunreinigungen bei der Trinkwasseraufbereitung	8
1.3.4	Spektroskopische Studien für die Gd-Isotopenanreicherung mittels Lasern	8
I	THEORETISCHE BETRACHTUNGEN	11
2	Quadrupol-Massenspektrometrie	13
2.1	Der ideale Quadrupol-Massenfilter	14
2.1.1	Hyperbolisches Quadrupolpotential	14
2.1.2	Bewegungsgleichungen im idealen Quadrupolfeld	16
2.1.3	Stabilitätsdiagramme und Massenaufklärungsvermögen	17
2.1.4	Frequenzspektrum der Lösungen und Ionenflugbahnen	20
2.2	Der reale Quadrupol-Massenfilter	23
2.2.1	Potentialbeschreibung und Bewegungsgleichungen bei runder Stabgeometrie	24
2.2.2	Einschussbedingungen und maximales Auflösungsvermögen	26
2.2.3	Transmissionspeakformen des Quadrupol-Massenfilters	28

3	Atomspektroskopische Grundlagen	30
3.1	Isotopieverschiebung	30
3.2	Hyperfeinstruktur	32
3.3	King-Plot	33
3.4	Anregungspfade im Gadolinium	34
3.5	Linienprofile und Selektivität	37
3.6	Linienform autoionisierender Resonanzen	39
II	IONENFLUGBAHN - SIMULATIONSRECHNUNGEN	47
4	Simulationsprogramme und relevante Parameter	49
4.1	Generierung der Potentialfelder mit SIMION 6.0 3D	49
4.2	Simulation von Ionentrajektorien	54
4.2.1	Trajektorienberechnung anhand der Potentialfelder	54
4.2.2	Integration der Bewegungsgleichungen mit IONTRACK	55
4.3	Diskussion der Simulationsparameter	56
5	Transmission, Peakprofile und Selektivität	59
5.1	Transmission und Phasenraumakzeptanzellipsen	59
5.2	Massenpeakprofile	63
5.3	Nachbarmassenunterdrückung	67
III	EXPERIMENTELLE RESULTATE	73
6	Apparativer Aufbau	75
6.1	Lasersysteme	76
6.1.1	Diodenlasersystem in Mainz	76
6.1.2	Lasersystem in Richland	78
6.2	Vakuumapparatur	80
6.3	Atomstrahlquelle	81
6.4	Quadrupol-Massenspektrometersystem	84
6.5	Totzeit des Detektorsystems	86
6.6	Experimentsteuerung und Datenerfassung	88

7	Massenspektrometrische Studien	89
7.1	Transmission versus Auflösung	89
7.2	Selektivität des Quadrupol-Massenspektrometers	93
7.3	Energieunschärfe des Ionisationsprozesses	95
8	Laserspektroskopische Untersuchungen	97
8.1	Einfach resonante Messungen	98
8.1.1	Isotopieverschiebung der geraden Isotope	99
8.1.2	Isotopieverschiebung und Hyperfeinstruktur der ungeraden Isotope	101
8.1.3	Bestimmung der Isotopieverschiebungskonstanten	104
8.1.4	Nachweiseffizienzen in der einfach resonanten Anregung	106
8.2	Zweifach resonante Messungen	108
8.2.1	Isotopieverschiebung im $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow X \ ^9D_6$ ($38\ 024.791\ \text{cm}^{-1}$) Zweiphotonenübergang	109
8.2.2	Hyperfeinstruktur des $X \ ^9D_6$ ($38\ 024.791\ \text{cm}^{-1}$) Niveaus	111
8.2.3	Untersuchungen an Rydberg-Zuständen	114
8.3	Dreifach resonante Messungen	115
8.3.1	Ausschnitt aus dem Autoionisationsspektrum von Gd	116
8.3.2	Isotopieverschiebung in der $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow \text{AI}$ Dreiphotonenionisation	120
8.3.3	Hyperfeinstruktur und J-Bestimmung autoionisierender Resonanzen	122
8.3.4	Linienform und geschätzte Isotopenselektivität	125
9	Analytische Ergebnisse	128
9.1	Wahl des Probenträgermaterials	128
9.2	Bestimmung der Isobarenselektivität	130
9.3	Bestimmung der Nachweiseffizienz und der Linearität	131
9.4	Präzision bei Isotopenverhältnismessungen	133
9.5	Analytische Messungen an realen Proben	136
9.5.1	Meteoriten-Proben	136
9.5.2	Medizinische Proben	137
10	Zusammenfassung und Ausblick	141
A	Abkürzungen und Akronyme	144

B	Fourierdarstellung einer Doppelpol-Singularität	146
C	Runge-Kutta-Verfahren und DGL-System	148
D	7.5 THz-Spektrum autoionisierender Resonanzen	150
E	Publikationen und Tagungsbeiträge	155

Tabellen

1.1	Relative Häufigkeit, Kernspin und thermischer Neutroneneinfangswirkungsquerschnitt der stabilen Gadoliniumisotope	4
1.2	Erforderliche Spezifikationen für die möglichen Anwendungen der RIMS an Gd	9
3.1	Energetische Lage und Besetzungswahrscheinlichkeit des Gd-Grundzustandsmultipletts	35
4.1	Variationsbereiche der Simulationsparameter	57
5.1	Minimale Energieunschärfen zur Verschmierung der Peakstrukturen	67
5.2	Simulierte Nachbarmassenunterdrückung im idealen und realen Quadrupol	70
5.3	Nachbarmassenunterdrückung für verschiedene experimentelle Parameter	71
6.1	Technische Daten der verwendeten Diodenlaser	77
6.2	Ofentemperaturen und -ströme für verschiedene Proben	84
6.3	Charakteristik und Dimensionen des Quadrupol-Massenfilters	85
7.1	Stärke der Massendiskriminierungseffekte im konstanten Peakbreiten-Modus	92
7.2	Gemessene Nachbarmassenunterdrückung für drei Massenbereiche	94
8.1	Gemessene Isotopieverschiebungen in den einfach resonanten Übergängen	100
8.2	Hyperfineinstrukturkonstanten der Grundzustände in Gd I	102
8.3	Hyperfineinstrukturkonstanten der ersten angeregte Zustände in Gd I	103
8.4	Änderung des Kernladungsparmeters für die stabilen Gadoliniumisotope	104
8.5	IS-Konstanten in den untersuchten einfach resonanten Übergängen	105
8.6	Gemessene Isotopieverschiebungen im $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow X \ ^9D_6$ Zweiphotonenübergang	110
8.7	HFS-Konstanten von ^{155}Gd und ^{157}Gd im $X \ ^9D_6$ Zustand	113
8.8	Energielage, Linienbreite und Überhöhung einiger AI-Resonanzen	119
8.9	Gemessene Isotopieverschiebungen im $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow \text{AI}$ Dreiphotonenübergang	121

8.10	Anzahl der zu beobachtenden HFS-Resonanzlinien	123
8.11	J -Wert und HFS-Konstanten von $^{155,157}\text{Gd}$ in ausgewählten AI-Zuständen	123
9.1	Relative Atomisationseffizienzen der untersuchten Probenträgermaterialien	129
9.2	Isobarenspezifität und Gesamteffizienz für den Nachweis von Gadolinium	131
9.3	Gd-Konzentrationsbestimmung in Gewebeproben einer Nacktmaus	139

Abbildungen

1.1	Verzweigungspfade bei ^{151}Sm	5
1.2	MRT-Aufnahme eines Gehirntumores ohne und mit Kontrastmittel	7
2.1	Nobelpreisverleihung 1989 an Wolfgang Paul mit Urkunde	14
2.2	Idealer Quadrupol-Massenfilter	15
2.3	Stabilitätsdiagramm für den Quadrupol-Massenfilter	18
2.4	Stabilitätsdiagramme 1. Ordnung im (U, V) -Raum	20
2.5	Stabile und instabile Ionenflugbahnen	22
2.6	Realer Quadrupol-Massenfilter mit runder Stabgeometrie	23
2.7	Nichtlineare Resonanzlinien im Stabilitätsdiagramm des Massenfilters	26
2.8	Phasenraum-Akzeptanzellipsen für verschiedene Arbeitspunkte	27
2.9	Entwicklung der Massenpeakformen	29
3.1	Mögliche Anregungspfade für die Resonanzionisation von Gadolinium	35
3.2	HFS-Linien von ^{157}Gd im $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow 6s6p \ ^9F_7$ Übergang	36
3.3	Darstellung einer autoionisierenden Resonanz	40
3.4	Fanoprofile für verschiedene Werte des Formparameters	44
4.1	Programmablauf zur Potentialberechnung mit SIMION	51
4.2	Simulation von Wechselwirkungsregion und Massenfiltereintrittsbereich	52
4.3	Schnitt durch den Quadrupol-Massenfilter	52
4.4	Potentialverteilung und Feldabweichungen im Quadrupol-Massenfilter	53
4.5	Extraktions- und Detektionsbereich des Quadrupol-Massenfilters	54
4.6	Experimentelle Parameter bei der Berechnung von Ionenflugbahnen	56
5.1	Vergleich der Ionenquellenemittanz mit der Quadrupolakzeptanz	60
5.2	Phasenraum-Akzeptanzellipsen für zwei unterschiedliche Hochfrequenzen	61

5.3	Absolute Transmission im ersten Stabilitätsbereich	62
5.4	Absolute Transmission im zweiten Stabilitätsbereich	63
5.5	Entwicklung der Peakform für unterschiedliche Massenfiltergeometrien	63
5.6	Auswirkung einer nichtlinearen Resonanz auf die Ionenflugbahn	64
5.7	Ionenflugbahnsimulationen zur Erläuterung der Peakstrukturen	65
5.8	Reichweite der Ionenflugbahn in Abhängigkeit von der Eintrittsphase	69
5.9	Reichweite der Ionenflugbahn in Abhängigkeit vom Eintrittsort	70
6.1	Mainzer-Diodenlasersystem zur Resonanzionisation von Gadolinium	76
6.2	Diodenlaser mit externem Resonator im Littrow-Design	77
6.3	Schematische Darstellung des Nachweissystems am PNNL in Richland	79
6.4	Mechanischer Aufbau der Vakuumapparatur	80
6.5	Konstruktionsskizze der widerstandsgeheizten Atomstrahlquelle	82
6.6	Graphitröhrchen zur Atomisation der Probe	83
6.7	Geometrie des Quadrupol-Massenspektrometers mit Atomstrahlquelle	85
6.8	Cross-Beam Elektronenstoß-Ionenquelle	85
6.9	Channeltron-Detektor in off-axis Geometrie	86
6.10	Bestimmung der Totzeit des Channeltron-Detektors	87
7.1	Transmission versus Auflösung für verschiedene Wechselfeldfrequenzen	90
7.2	Transmission versus Auflösung für verschiedene Ionenmassen	91
7.3	Massenscan durch den 1. und 2. Stabilitätsbereich	92
7.4	Massenspektren mit großem dynamischem Bereich für verschiedene Elemente	93
7.5	Gemessenes und simuliertes Massenspektrum von Gadolinium	95
7.6	Vergleich der gemessenen und simulierten Peakstrukturen	95
8.1	Anregungsschemata für die einfach resonante Ionisation	98
8.2	Isotopieverschiebungsspektrum in der einfach resonanten Ionisation	99
8.3	Hyperfeinstrukturspektren in der einfach resonanten Ionisation	102
8.4	King-Plot zur Bestimmung der IS-Konstanten in der einfach resonanten Ionisation	105
8.5	Nachweiseffizienzen in der einfach resonanten Ionisation	107
8.6	Das Anregungsschema für die zweifach resonante Ionisation von Gd	108
8.7	IS der geraden Gd-Isotope im $6s^2\ ^9D_6 \rightarrow X\ ^9D_6$ Zweiphotonenübergang	109
8.8	King-Plot des zweiten Übergangs gegen den ersten Übergang	111

8.9	Hyperfeinstrukturschema der ungeraden Isotope $^{155,157}\text{Gd}$ in der zweifach resonanten Ionisation	111
8.10	Hyperfeinspektrum in der zweifach resonanten Ionisation	113
8.11	Anregungsschema für die Ionisation von Gd aus Rydberg-Zuständen	114
8.12	Ionisationssignal unter Ausnutzung eines Rydberg-Zustandes mit CO_2 -Laser	115
8.13	Anregungsschema für die dreifach resonante Ionisation von Gd	116
8.14	Ausschnitt aus dem Autoionisationsspektrum von Gadolinium	117
8.15	Autoionisierende Resonanz mit Fano-Fit	118
8.16	Stärkste Resonanz im autoionisierenden Spektrum von Gadolinium	119
8.17	IS der geraden Gd-Isotope in der $6s^2\ ^9D_6 \rightarrow \text{AI}$ ($49663.576\ \text{cm}^{-1}$) Dreiphotonenionisation	120
8.18	King-Plots für zwei AI-Übergänge gegen den zweiten Übergang	121
8.19	Hyperfeinstrukturaufspaltung in der dreifach resonanten Ionisation	122
8.20	Hyperfeinspektren in der dreifach resonanten Ionisation	124
8.21	Logarithmische Konturplots zweidimensionaler Linienformen der stärksten AI-Resonanz	126
9.1	Auswirkungen des Probenträgermaterials auf die Nachweiseffizienz	129
9.2	Ausschnitt aus der Nuklidkarte mit den relevanten Isobaren von Gd	130
9.3	Bestimmung der Isobarenspezifität in der dreifach resonanten Ionisation	130
9.4	Bestimmung der Nachweiseffizienz des Verfahrens	132
9.5	Überprüfung der Linearität in der Nachweiseffizienz	133
9.6	Drei-Isotopenplots $^{156}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$ versus $^{158}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$	135
9.7	Isotopenverhältnismessungen in der einfach resonanten Ionisation	135
9.8	Meteorite aus den Klassen der Chondrite, Pallasite und Siderolithe	136
9.9	MRT-Aufnahme einer Nacktmaus vor und nach Applikation von Gd-DTPA	138
9.10	Relative und absolute Gd-Konzentration in Gewebeproben einer Nacktmaus	140

Kapitel 1

Einleitung

Seit 1992 werden unter der Leitung von PD Dr. K. Wendt und Prof. E.W. Otten von der Arbeitsgruppe LARISSA (**L**aser**r**esonanz**i**onisation zur **s**elektiven **S**purenanalyse) am Institut für Physik der Johannes Gutenberg-Universität Mainz Methoden für den Ultraspurennachweis von Elementen aus den Bereichen der Erdalkalien und Seltenen Erden unter Einsatz der resonanten Laserionisations-Massenspektrometrie entwickelt (einen detaillierten Überblick gibt [Wen98a]). Die Forschungen erfolgen in Zusammenarbeit mit Dr. N. Trautmann vom Institut für Kernchemie und Dr. B.A. Bushaw vom **P**acific **N**orthwest **N**ational **L**aboratory (PNNL) in Richland (Washington, USA). Die **R**esonanzionisations-**M**assenspektrometrie (RIMS) verknüpft dabei die Vorteile der **R**esonanzionisations-**S**pektroskopie (RIS) mit denen der konventionellen Massenspektrometrie (MS).

Schon im Jahre 1972 wurde von R.V. Ambartsumian und V.S. Letokhov [Amb72] auf die Resonanzionisation als spezielles Verfahren der Laserspektroskopie und ihre möglichen Anwendungen hingewiesen. Neben der hohen Elementselektivität wies sich die RIS mit gepulsten Lasern durch eine äußerst effiziente Ionisation und Detektion des entstandenen Photoions bzw. des freien Elektrons aus [Let79]. Durch die Verwendung schmalbandiger Laserstrahlung bei der mehrstufigen RIS konnte eine bis zu extrem hohen Werten steigerbare Element- und Isotopenselektivität erzielt werden. Diese Eigenschaften der Methode zeichneten schon früh den vielfältigen Einsatz der RIS in unterschiedlichen Gebieten der Spuren- und Ultraspurenanalyse vor. Einen Überblick über Theorie und Anwendungsgebiete findet man in [Let87, Hur88], im Übersichtsartikel [Pay94] sowie in den Konferenzproceedings der Reihe „*International Symposium on Resonance Ionization and its Applications*“, die seit 1980 in zweijährigem Rhythmus erscheinen, z.B. [Vic98].

Im üblichen experimentellen Aufbau der RIMS wird die optische Isotopenselektivität durch den massenselektiven Nachweis der erzeugten Resonanzionen noch um weitere Größenordnungen gesteigert [Bee80, Mil85, Can85, Bus89], so dass hier in einen Bereich vorgedrungen werden konnte, der den Nachweis extrem seltener natürlicher oder anthropogener, langlebiger Radionuklide wie z.B. ^{90}Sr erlaubt [Wen98a, Wen98b]. Diese waren bisher nur der Methode der Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) zugänglich [Pur81, Sut90, Fin90a, Fin90b, Fif96]. Aufgrund der isobarenfreien und extrem effizienten Ionisation stehen der RIMS vor allem im Bereich der Seltenen Erden eine Reihe von Fragestellungen offen [Don82, Mil82, Mil88, Bla98a], die mit konventionellen Massenspektrometrie-Methoden, wie beispielsweise der **T**hermionischen-**M**assenspektrometrie (TIMS) und der induktiv-gekoppelten-Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS), nicht bearbeitet werden können. Einen Überblick über die konventionellen und modernen Methoden der Massenspektrometrie in der Elementspurenanalytik geben [Pla97] und [Bec98].

Dass sich die RIMS trotz aller genannten Vorteile im Bereich der Spuren- und Ultrapurenanalyse für umweltrelevante, bio-medizinische und kosmochemische Fragestellungen sowie zur Radiodatierung nicht neben den Routinemethoden der AMS, TIMS und ICP-MS etablieren konnte, liegt vor allen Dingen an den folgenden Einschränkungen: (1.) Zur Durchführung der mehrstufigen optischen Anregungsprozesse werden im Allgemeinen aufwendige, teure und wartungsintensive Lasersysteme verwendet, die einen Routineeinsatz erschweren bzw. unmöglich erscheinen lassen. (2.) Es besteht keine *Multielement-Fähigkeit*, d.h. das Nachweisverfahren ist zumeist nur auf ein einziges Element zugeschnitten.

Der Einsatzbereich der resonanten Laserionisations-Massenspektrometrie blieb aus diesen Gründen auf wenige hochspezialisierte Anwendungen, die mit den genannten Standardverfahren nicht realisiert werden können, beschränkt. Die Arbeitsgruppe LARISSA widmet sich seit einigen Jahren der Entwicklung eines Systems, mit dem die genannten Hemmnisse überwunden werden sollen. Durch den Einsatz eines Graphitofens als Atomstrahlquelle, einem Diodenlasersystem zur mehrstufigen Resonanzionisation am kollimierten thermischen Atomstrahl sowie einem kommerziellen **Quadrupol-Massenspektrometer** (QMS) zur Massenselektion und Ionennachweis, soll eine zuverlässige, einfach zu handhabende und mit vertretbaren Kosten verbundene RIMS-Nachweisapparatur geschaffen werden. Der Einsatz von Diodenlasern ermöglicht dabei eine leichte Austauschbarkeit des Lasersystems, so dass eine vergleichsweise einfache Anpassung an verschiedene Elemente ermöglicht wird.

Die Entwicklung dieses Spektrometers erfolgte zunächst im Hinblick auf eine hochempfindliche und isotopenselektive Ultrapurenbestimmung von Calcium, die eine ganze Reihe von Anwendungsmöglichkeiten in der Umweltanalytik, der Geophysik, der Kosmologie und Chemie bis hin zur Medizin eröffnet [Wen97a, Wen98a]. Sie ist in zahlreichen Staatsexamens-, Diplom- und Promotionsarbeiten [Vos95, Jus96, Bus97, Bla97, Wic97, Sch98, Nör99, Die00, Gep00, Kus00, Mü00] dokumentiert. Die erzielten Ergebnisse ließen ein Ausweiten der Methode auf andere Elemente sinnvoll erscheinen [Bla98a].

1.1 Schwerpunkte und Einteilung der Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit soll der isobarenfreie Spurennachweis von Gadolinium (Gd) mit der resonanten Laserionisations-Massenspektrometrie erfolgen. Untersuchungen des Lanthanidenelements Gd sind von großem Interesse, da es eine Reihe von Anwendungen in der Kosmochemie, Medizin und Umweltanalytik erschließt, die existierenden Nachweismethoden nicht zugänglich sind. Auf die Anwendungsmöglichkeiten des Gadoliniumnachweises wird detailliert in Kap. 1.3 eingegangen. Da es der Gruppe der *Seltenen Erden* angehört, ist Gd aufgrund der Ähnlichkeit dieser Übergangsmetalle untereinander sowie mit denen der Aktiniden, ideal als Testkandidat für eine Ausweitung des Verfahrens auf diese Elemente geeignet. Die zur Realisierung des Projektes notwendigen Maßnahmen lassen sich in drei größere zeitliche Abschnitte bzw. Schwerpunkte untergliedern:

1. Grundvoraussetzung für die RIMS an Gadolinium waren zahlreiche Umbaumaßnahmen bzw. Weiterentwicklungen an der existierenden LARISSA-Apparatur. Dazu gehörte u.a. die Neukonstruktion eines elektrothermisch geheizten Atomstrahlofens, der für Temperaturen bis zu 2200°C ausgelegt ist und einen schnellen Probenwechsel innerhalb weniger Minuten ermöglicht, die Umrüstung des Massenfiltersystems zur Massenselektion und Detektion von einfach geladenen Ionen bis zur Masse 500 amu sowie die Abstimmung des

Diodenlasersystems auf die Belange des Gd-Nachweises bezüglich Wellenlängen und Sättigungsleistungen. Neben diesen Arbeiten wurden zur Anpassung, Optimierung und Charakterisierung des QMS und der Atomstrahlquelle detaillierte massenspektrometrische Studien mittels Elektronenstoßionisation durchgeführt und mit theoretischen Ionenflugbahnsimulationsrechnungen verglichen [Bla98b, Bla00a]. Diese Untersuchungen sind im Hinblick auf die präzise Bestimmung von Isotopenverhältnissen von besonderer Bedeutung.

2. Aufgrund der komplizierten Elektronenkonfiguration und des Mangels an Daten über höher angeregte Zustände im Gadolinium waren im zweiten Teil der Arbeit zahlreiche laserspektroskopische Untersuchungen zum Auffinden eines effizienten Anregungsschemas notwendig. Dazu wurden Studien zur einfach [Bla98a, Bla99, Bla00b], zweifach [Nör00] und dreifach resonanten Ionisation unter teilweiser Ausnutzung autoionisierender Zustände durchgeführt. Sowohl in Mainz als auch während eines Forschungsaufenthaltes am PNNL konnten für zahlreiche Zustände erstmals präzise Daten über Isotopieverschiebung und Hyperfeinstruktur gewonnen werden. Darüberhinaus gelang es, durch ausgewählte Hyperfeinstrukturübergänge in den ersten beiden Anregungsstufen eines ungeraden Isotops mehrere unbekannt autoionisierende Resonanzen eindeutig bzgl. ihres J -Wertes zu klassifizieren. Weiterführende Studien beschäftigten sich u.a. mit dem Verzweigungsverhältnis im ersten Anregungsschritt sowie den Linienprofilen autoionisierender Resonanzen.
3. Zur Spezifikation des Nachweisverfahrens für die Spurenanalyse von Gd war es notwendig, die Leistungsfähigkeit der ausgewählten Anregungsleitern hinsichtlich der Gesamtnachweiseffizienz, der Isotopen- und Isobarenspezifität sowie der erreichbaren Präzision bei Isotopenverhältnismessungen an unterschiedlichen Probenotypen zu bestimmen. Zusätzlich wurden Studien über das Atomisationsverhalten verschiedenster Probenotypen durchgeführt. Abschließend erfolgten erste analytische Messungen an kosmochemischen (Meteoriten-) und medizinischen Gewebe-Proben.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden die notwendigen theoretischen Grundlagen für das Verständnis der Arbeitsweise eines **Quadrupol-Massenfilters** (QMF) und die zu erwartenden Einflüsse der unterschiedlichen Ionisationsprozesse auf die Transmissions-Massenspektren vorgestellt. Ein weiterer größerer theoretischer Block umfaßt die Beschreibung der Grundlagen der optischen Anregung bis hin zu den Resonanzprofilen der autoionisierenden Zustände. Der zweite Teil beinhaltet detaillierte Ionenflugbahn-Simulationsrechnungen zur Vorhersage relevanter Größen wie etwa Transmission und Nachbarmassenunterdrückung im QMF. Im dritten Teil der Arbeit werden die durchgeführten massenspektrometrischen und laserspektroskopischen Studien sowie deren Vergleich mit theoretischen Berechnungen vorgestellt und die analytischen Resultate präsentiert. Im Ausblick wird auf die weiter durchzuführenden Arbeiten und zukünftigen Projekte eingegangen.

1.2 Das Element Gadolinium und seine Eigenschaften

Das Metall Gadolinium, dessen Namen auf das Mineral Gadolinit zurückzuführen ist, in dem es 1880 entdeckt wurde, gehört im Periodensystem der Elemente mit der Ordnungszahl 64 und der Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$ zur Gruppe der Lanthaniden. Die Metalle dieser Gruppe unterscheiden sich nur in der Zahl der energetisch tiefer liegenden f Elektronen und weisen daher sehr ähnliche Eigenschaften auf [Lid98]. Sie kommen zumeist gemeinsam in der

Natur vor, so z.B. in zahlreichen Mineralien wie dem Orthit, Cerit, Bastnäsit und im Monazitsand [Wed78], und sind keineswegs so selten wie der Name „Seltene Erden“ vermuten lässt, nämlich insgesamt mit einer Elementhäufigkeit von 0.15% in der Erdkruste. Charakteristisch für die Lanthanoiden ist die Oxidationszahl +III. Das stark paramagnetische Gd besitzt sieben stabile Isotope. Die relativen Häufigkeiten im natürlichen (solaren) Isotopengemisch sind in Tab. 1.1 angegeben und reichen von 0.203% für das seltenste Isotop ^{152}Gd bis zu 24.84% für das häufigste Isotop ^{158}Gd [DeB93]. Die beiden ungeraden Isotope ^{155}Gd und ^{157}Gd besitzen einen Kernspin von $I = 3/2$ und sind die stärksten natürlich vorkommenden Neutronenabsorber mit einem thermischen Neutroneneinfangswirkungsquerschnitt von 60900 b bzw. 254000 b [NUD97].

Aufgrund der genannten Eigenschaften findet das Element Gadolinium für zahlreiche Zwecke Verwendung. Es wird beispielsweise als Kontrastmittel zur Verstärkung des Protonensignals bei der Magnetresonanztomographie (MRT) [Spe92, Mat95], in Permanentmagneten, in Flüssigszintillatoren zum indirekten Nachweis von Elektronantineutrinos beim inversen β -Zerfall [Rag97, Pie99] und als Neutronenabsorber in Reaktorkernbrennstäben [Mic86, San97] eingesetzt. Trotz des recht häufigen Vorkommens gibt es eine Reihe von Anwendungen, die den selektiven Ultrapurennachweis von Gd in unterschiedlichen Proben erforderlich machen. Dazu gehört die Bestimmung des $^{154}\text{Gd}/^{152}\text{Gd}$ -Verhältnisses in Meteoriteneinschlüssen und der Gd-Konzentrationen in Gewebe und Blut nach Applikation des Kontrastmittels Gd-DTPA bei der MRT.

Tabelle 1.1: Relative Häufigkeit [DeB93], Kernspin und thermischer Neutroneneinfangswirkungsquerschnitt [NUD97] der stabilen Gadoliniumisotope.

Isotop	^{152}Gd	^{154}Gd	^{155}Gd	^{156}Gd	^{157}Gd	^{158}Gd	^{160}Gd
Häufigkeit	0.2029(5)	2.1809(6)	14.800(3)	20.466(2)	15.652(2)	24.835(4)	21.863(2)
Kernspin	0	0	3/2	0	3/2	0	0
σ_n [b]	735(200)	≈ 85	$61(1)\cdot 10^3$	≈ 2.0	$2.54(3)\cdot 10^5$	2.3(3)	0.8(7)

1.3 Anwendungen des Gadolinium-Spurennachweises

In diesem Abschnitt sollen einige zur Zeit in der Durchführung befindliche bzw. geplante Anwendungen erläutert werden, wobei der Schwerpunkt auf dem Einsatz der Nachweismethode in der Kosmochemie und der Medizin liegt.

1.3.1 Bestimmung von Isotopenhäufigkeitsanomalien an interstellarem Staub aus Meteoriten

Gegen Ende der 80er Jahre hat sich herauskristallisiert, dass primitive Meteorite geringe Mengen überlebender interstellarer Materie enthalten, die einer Homogenisierung während der Bildung des Sonnensystems widerstanden. Bei den bisher isolierten Phasen handelt es sich meist um Diamant (C) und Siliziumkarbid (SiC). Im Falle des säureunlöslichen SiC hat man sowohl bei den Hauptelementen Si und C [And93] als auch bei den als Spurenelementen vorkommenden schwereren Elementen wie Sr und Ba [Pro92], Kr und Xe [Ott88], Nd, Sm und Dy [Ric94], sowie

Mo und Zr [Nic97], Isotopenhäufigkeitsanomalien gefunden. In allen diesen Fällen ergab sich eine Überhäufigkeit der im s-Prozess der Nukleosynthese erzeugten Isotope.

Der *s-Prozess* (engl.: slow neutron capture process) ist ein vermutlich in den Helium-Brennschalen Roter Riesen stattfindender Neutroneneinfangprozess, bei dem Kerne jenseits des Fe-Häufigkeitspeaks erzeugt werden [Rol88]. Dabei liegt die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Neutroneneinfängen eines Kerns in der Größenordnung von Jahren, so dass in fast allen Fällen instabiler Nuklide der β^- -Zerfall gegenüber dem Neutroneneinfang dominiert. Wenn die charakteristischen Zeiten beider Prozesse in der gleichen Größenordnung liegen, tritt eine Verzweigung des s-Prozess-Pfades auf. In solchen Fällen hängt das Verhältnis zwischen β^- -Zerfall und Neutroneneinfang und damit die resultierende Zusammensetzung der betroffenen Elemente von den physikalischen Bedingungen am stellaren Ort des Prozesses ab. Die wichtigsten Parameter sind dabei die Temperatur sowie die Neutronen- und Elektronendichte, die ihrerseits im Zusammenhang mit der Massendichte steht. Ein Problem bei der Bestimmung dieser Parameter aus den natürlichen, terrestrischen Isotopenhäufigkeiten liegt darin, dass diese nur in den seltensten Fällen die Häufigkeitsverhältnisse widerspiegeln, wie sie im s-Prozess erzeugt wurden: Fast alle Nuklide der schweren Elemente enthalten nämlich neben den Beiträgen aus dem s-Prozess solche aus den anderen für diese Massengegend relevanten (r- und p-)Bildungsprozessen. Dieses Problem kann vermieden werden, wenn man stattdessen auf Isotopenhäufigkeiten in Proben zurückgreift, die unmittelbar aus dem s-Prozess stammen. Als solche sind die interstellaren SiC-Körner identifiziert worden.

Für die Temperatur am stellaren Ort des s-Prozesses wird zur Zeit als genauester Wert $T = (3.4 \pm 0.6) \cdot 10^8$ K (entsprechend $kT = (29 \pm 5)$ keV; [Käp90]) angenommen. Diese Zahlenangabe basiert im Wesentlichen auf der Analyse der Verzweigung bei ^{151}Sm anhand der solaren Häufigkeiten der *reinen* (durch ^{152}Sm und ^{154}Sm gegenüber r-Prozess-Beiträgen abgeschirmten) s-Kerne ^{152}Gd und ^{154}Gd . Grund dieser Verzweigung ist die β^- -Halbwertszeit von ^{151}Sm , die terrestrisch 93 Jahre beträgt, jedoch eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist. Im Bereich der für den Ort des s-Prozesses plausiblen Temperaturen kann sie im Extremfall bis auf etwa 1 Jahr (für $T = 5 \cdot 10^8$ K) reduziert sein [Tak87]. Die abnehmende Halbwertszeit führt zu einer relativen Zunahme der Bildung von ^{151}Eu durch β^- -Zerfall gegenüber der Bildung von ^{152}Sm durch Neutroneneinfang. Wie in Abb. 1.1 illustriert, führt im ersten Fall der s-Prozess-Pfad weiter zum Gadolinium-Isotop ^{152}Gd , welches in letzterem Fall dagegen nicht produziert wird. Dadurch ist das Häufigkeitsverhältnis $^{154}\text{Gd}/^{152}\text{Gd}$ ein ausgezeichneter Indikator für die Temperatur am Ort des s-Prozesses.

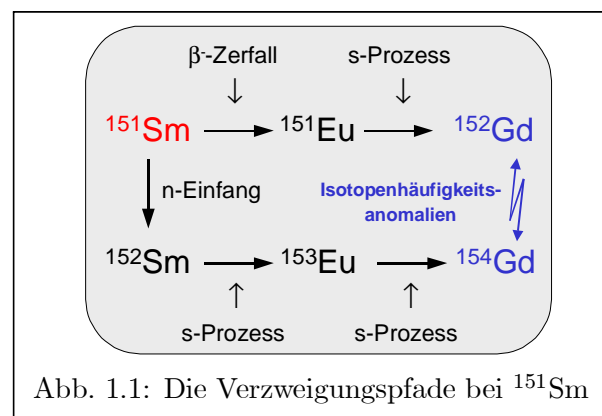


Abb. 1.1: Die Verzweigungspfade bei ^{151}Sm

Die vergleichsweise große Unsicherheit, die bei der Temperaturabschätzung über die solaren Häufigkeiten der Gd Isotope auftritt, ist auf einen restlichen Beitrag des p-Prozesses zurückzuführen, der auf ca. 33% geschätzt wird [Käp90]. Dieses Problem tritt - wie oben dargestellt - jedoch nicht auf, wenn für die Berechnung s-Prozess-Isotopenanomalien des $^{154}\text{Gd}/^{152}\text{Gd}$ -Verhältnisses herangezogen werden. Eine entsprechende experimentelle Bestimmung der s-Prozess-Isotopenzusammensetzung von Gd ist mittels der vorwiegend für derartige Untersuchungen eingesetzten TIMS aufgrund störender Isobareninterferenzen durch Samarium nicht möglich. Diese treten dadurch auf, dass die meteoritischen SiC-Körnerproben *direkt*, d.h. ohne weitere

chemische Vorbehandlung, analysiert werden müssen und beim Aufheizen in der Ionenquelle des Massenspektrometers auch Ionen aller anderen vorhandenen Elemente gebildet werden. Das Isobarenverhältnis $^{152}\text{Sm}/^{152}\text{Gd}$ kann, pessimistisch abgeschätzt, einen Wert von 10^5 erreichen, was die erforderliche Isobareselektivität von $> 10^7$ festlegt. Eine Messung nach Aufarbeitung des SiC und Abtrennen der interessierenden Elemente ist wegen der chemischen Ähnlichkeit ungewöhnlich schwierig und kommt aufgrund der geringen Probenmengen von etwa $200 \mu\text{g}$ und dem geringen prozentualen Gehalt von ca. 100 ppb Gd praktisch nicht in Betracht. Es ist zu befürchten, dass in diesem Falle der durch die Behandlung eingeschleppte Blindwert das erwartete Signal weit überdecken würde. Um bei Isotopenverhältnismessungen Genauigkeiten von wenigen Prozent zu erzielen, muss bei einer geschätzten Atomzahl von etwa 10^8 Atomen ^{152}Gd in einer Probe eine Gesamtnachweiseffizienz von mindestens 10^{-5} erreicht werden. Ziel ist daher die Anwendung der resonanten Laserionisations-Massenspektrometrie, wie sie in ähnlicher Weise zum ersten Mal in den kürzlich erfolgten Messungen von Mo und Zr in SiC von Nicolussi [Nic97] eingesetzt wurde. Die Untersuchungen an den Meteoritenproben, die von Herrn PD Dr. Uli Ott vom Max-Planck-Institut für Chemie (Mainz), Abteilung Kosmochemie, aufbereitet und zur Verfügung gestellt werden, erfolgen im Rahmen eines Forschungsprojektes der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG) [Wen97b].

1.3.2 Gd-Konzentrationsbestimmungen für medizinische Studien

Seit 1980 wird in Deutschland die Magnetresonanztomographie (engl.: **M**agnetic **R**esonance **I**maging, MRI) als klinisches Untersuchungsverfahren eingesetzt (zu den physikalischen Grundlagen der Kernmagnetresonanz-Spektroskopie und deren Anwendung in der Medizin siehe [Fri99a]). Sie besitzt gegenüber der Röntgentomographie den großen Vorteil, dass der Patient nicht mit schädigender Strahlung belastet wird. In der MRT wird zur Bilderzeugung das Prinzip der *Kernmagnetischen Resonanz* ausgenutzt [Lau73], bei der das Resonanzsignal in einem homogenen statischen Magnetfeld durch lineare Magnetfeldgradienten überlagert wird. Durch die bekannte Magnetfeldverteilung in dem untersuchten Gegenstand kann dann über die räumliche Verteilung der Kernspinresonanzsignale ein Schnittbild gewonnen werden. Die medizinische Anwendbarkeit der MRT liegt darin, dass sich sowohl die longitudinalen (T_1) als auch die transversalen Relaxationszeiten (T_2) der umgebenden Protonenspins von Wasser nicht nur in verschiedenen Gewebearten unterscheiden, sondern auch in gesundem und krankem. Somit ist es möglich, Bilder zu erzeugen, in denen aufgrund von Bildkontrasten der genaue Ort von Tumoren erkannt werden kann. Mittlerweile ist das Verfahren so weit entwickelt, dass dreidimensionale Bilder aufgenommen werden können. Die Kontraste zwischen gesundem und krankem Gewebe lassen sich zusätzlich durch paramagnetische Kontrastmittel verstärken [Spe92, Daw93, Mat95]. Sie erzeugen in ihrer Umgebung ein lokales Magnetfeld, wodurch T_1 und T_2 verkürzt werden; durch den T_1 -Effekt wird die Signalintensität erhöht, durch den T_2 -Effekt ihre Abklingzeit verkürzt. Überwiegend wird die kontrastmittelinduzierte Signalerhöhung in T_1 -gewichteten Sequenzen diagnostisch ausgenutzt. Da z.B. Tumore stärker durchblutet sind als das umliegende gesunde Gewebe, nehmen sie das Kontrastmittel schneller auf und können so empfindlich nachgewiesen werden [Sch95]. Ein Beispiel zeigt die MRT-Aufnahme eines Gehirntumores ohne und mit Kontrastmittel in Abb. 1.2.

Besonders geeignet zur Signalverstärkung ist das paramagnetische Gadolinium, welches stärker als alle anderen Metallionen die Relaxationszeit T_1 und T_2 beeinflusst. Da freie Gd-Ionen wie viele andere Metallionen nur sehr langsam ausgeschieden werden und zudem zu toxisch sind, als dass sie in freier Form als Kontrastmittel eingesetzt werden könnten, wird das Gd von

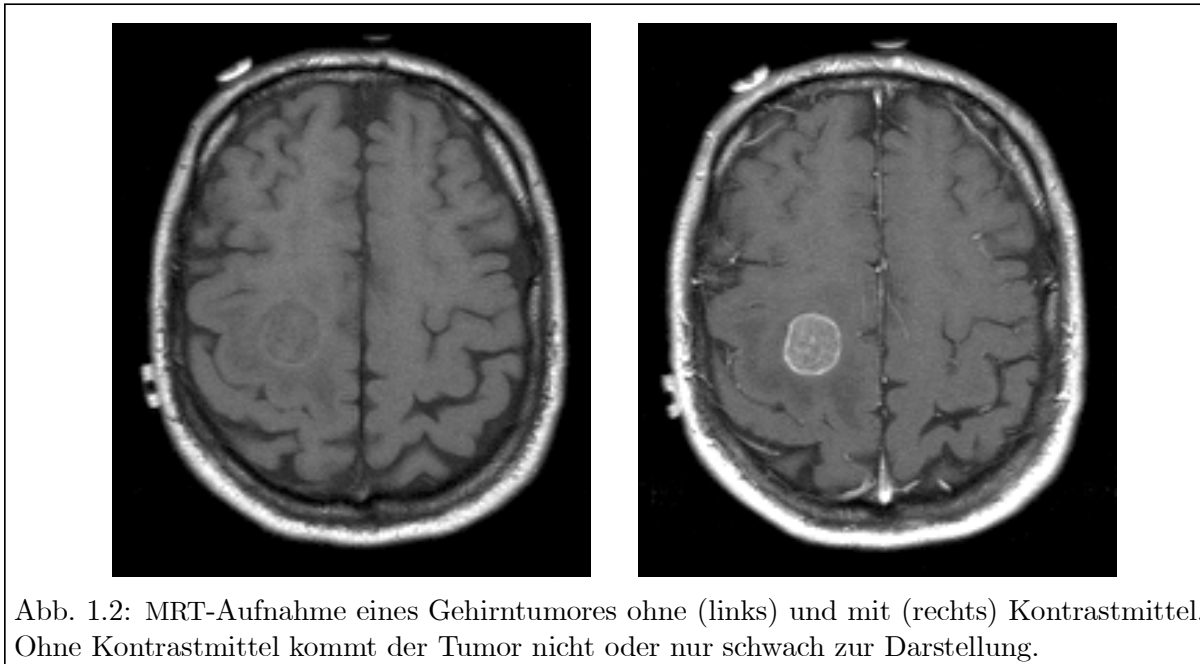


Abb. 1.2: MRT-Aufnahme eines Gehirntumores ohne (links) und mit (rechts) Kontrastmittel. Ohne Kontrastmittel kommt der Tumor nicht oder nur schwach zur Darstellung.

einem Chelatkomplex (DTPA: Diethylentriaminpenta-Essigsäure) umgeben. Das komplexierte Gd ist nicht toxisch und wird praktisch nicht gegen andere Metallionen ausgetauscht [Spe92]. Die Relaxation mit Wassermolekülen geschieht durch Diffusion dieser Moleküle innerhalb des Chelatkomplexes. Gd-DTPA (Magnevist[®], Schering AG, Berlin) ist das derzeit einzige für die klinische Untersuchung am Menschen zugelassene MRT-Kontrastmittel. Bei der medizinisch angewandten Dosierung von 0.1 bis 0.3 mmol/kg sind tierexperimentell praktisch keine Nebenwirkungen festgestellt worden. Nach intravenöser Injektion äquilibriert diese mikromolekulare Substanz in normalen Geweben außerhalb des Gehirns rasch zwischen Plasma und Extrazellulärraum [Kam87, Mat95].

Da die Beeinflussung von T_1 und T_2 durch das Kontrastmittel stets gleichzeitig auftritt, kommt es je nach Gewebeart und -beschaffenheit zu einer mehr oder weniger komplexen Abhängigkeit der Bildhelligkeit von der Kontrastmittelkonzentration [Str85] und somit zu einer begrenzten Aussagefähigkeit der jeweiligen MRT-Aufnahme. Zur Bestimmung einer optimalen Kontrastmitteldosierung sind daher in Zusammenarbeit mit Dr. W. Schreiber vom Universitätsklinikum Mainz, Klinik für Radiologie, medizinische Studien an Mäusen zur Konzentrationsbestimmung des Gd in unterschiedlichen Gewebeproben in Abhängigkeit von der eingesetzten Dosis vorgesehen. Wegen der stark inhomogenen Konzentrationsverteilung sind die zu untersuchenden Gewebeproben nicht größer als wenige mg, so dass je nach Kontrastmittelaufnahme mit einem Gd-Gehalt von nur $10^{11} - 10^{13}$ Teilchen pro Probe zu rechnen ist. Da aufgrund starker Molekülinterferenzen und hohen erforderlichen Probenmengen von einigen hundert mg bis dato keine Studien mit den standardmäßig eingesetzten massenspektrometrischen Verfahren durchgeführt werden konnten [Sch99a], soll die LARISSA-Nachweisapparatur eingesetzt werden. Dabei sind sowohl relative Konzentrationsbestimmungen durch Vergleich unterschiedlicher Gewebeproben untereinander als auch absolute Konzentrationsbestimmungen, die entweder über Referenzmessungen mit Eichproben oder mittels Isotopenverdünnungstechniken durchgeführt werden können (siehe hierzu [Pla97]), vorgesehen. Bei den ersteren Studien wäre eine Reproduzierbarkeit in der Nachweiseffizienz auf einen Faktor 1.5 – 2 ausreichend, bei den Isotopenverdünnungsstudien dagegen eine Genauigkeit in den Isotopenverhältnismessungen von wenigen Prozent notwendig. Gd wird

zwar relativ schnell mit nur geringen Rückständen renal ausgeschieden, dennoch sollen auch Langzeitstudien über die Gd-Konzentration im Blut und Gewebe durchgeführt werden, um Informationen über die vorhandene Resttoxizität zu erhalten.

1.3.3 Nachweis von Verunreinigungen bei der Trinkwasseraufbereitung

Den Metallen der Seltenen Erden kommt bei der Trinkwasseraufbereitung aufgrund der toxischen Eigenschaften der freien Metallionen eine große Bedeutung zu. Das Verhalten der Seltenen Erden und der mit diesen während der Aufbereitung gebildeten organischen Komplexe ist bisher noch nicht bekannt. Eine Eliminierung im Laufe der Trinkwassergewinnung scheint aufgrund ihrer Fähigkeit, mit Hydroxyl-, Phosphat- und in schwächerer Form auch mit Carbonat- und Sulfat-Ionen in wässrigen Lösungen schwerlösliche Niederschläge zu bilden, wahrscheinlich. Da bei der Trinkwasseraufbereitung zur Flockung aber oft Eisen(III)chlorid verwendet wird, werden bei diesem Vorgang den komplexierten und daher ungefährlichen Metall-Ionen in einer Gleichgewichtsreaktion die Liganden entzogen. Beispielsweise beträgt die Stabilitätskonstante des in der Medizin eingesetzten Gd^{3+} -DTPA-Komplexes $10^{22} - 10^{23}$ und ist damit wesentlich schwächer als der resultierende Fe^{3+} -DTPA-Komplex mit einer Stabilitätskonstante von 10^{28} [Daw93]. Es kann daher passieren, dass bei der Flockung mit Fe(III)-Salzen im Wasserwerk nicht-toxisches, komplexiertes Gd in unkomplexiertes, toxisches Gd umgewandelt wird [Fal98]. Da die Gd-Konzentration in Oberflächengewässern meist sehr niedrig ist, d.h. im ppt- oder sub-ppt-Bereich liegt, kann sie bisher nur unter Verwendung sehr aufwendiger Anreicherungs-techniken bestimmt werden [Ste94, Hal95].

Untersuchungen über den Gehalt an Seltenen Erden im Bereich der Trinkwasseraufbereitung wurden kürzlich von Mitarbeitern des ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie in Wiesbaden mittels ICP-MS durchgeführt [Fal98]. Dabei wurde in Wasserwerksschlamm aus der Eisenflockung von Oberflächen- und Fließgewässern eine nicht unbedeutende Gd-Konzentration von 1 mg/kg gemessen. Jedoch ist die Konzentration so gering, dass die Nachweiseffizienz der eingesetzten Nachweismethode nicht ausreicht, um zwischen anthropogenen und geogenen Anteilen zu unterscheiden. Desweiteren konnten keine Kenntnisse darüber gewonnen werden, wie sich Gd bei der Trinkwasseraufbereitung verhält und wie groß letztendlich deren Elimination bei der Flockung und Aktivkohlefiltration im Wasserwerk ist. In dieser Hinsicht wäre eine Messung dieses Elementes in den einzelnen Passagepunkten des Wasserwerkes interessant. Bei einer geschätzten Konzentration im unteren ng/l-Bereich, was bei typisch eingesetzten und noch relativ leicht chemisch aufzuarbeitenden Probenmengen von ca. 100 ml wenige 10^{11} Teilchen pro Probe entspricht, müssten zur Konzentrationsbestimmung mit der ICP-MS - falls überhaupt möglich - aufwendige Anreicherungs- oder Extraktionstechniken angewendet werden [Saw95, Bet95]. Hier bietet sich der Einsatz der LARISSA-Apparatur als Möglichkeit eines einfachen und kostengünstigen Gd-Spurenachweises mit hoher Reproduzierbarkeit an.

1.3.4 Spektroskopische Studien für die Gd-Isotopenanreicherung mittels Lasern

Dieser mögliche Anwendungsschwerpunkt bezieht sich weniger auf die eigentliche Ultraspurenanalyse als vielmehr auf die spektroskopischen Studien bzgl. Anregungseffizienz, Isotopieverschiebung und Hyperfeinstruktur. Diese Untersuchungen sind ein wesentlicher Schritt in der Entwicklung des Nachweisverfahrens und können ebenso zur Etablierung einer effizienten Anregungsleiter für die Isotopenanreicherung dienen. Wegen der extrem großen Neutroneneinfangswirkungs-

querschnitte der beiden ungeraden stabilen Gadoliniumisotope ^{155}Gd und ^{157}Gd (siehe Tab. 1.1) besteht starkes Interesse daran, Gd-Isotopenanreicherungen mittels Lasern für die Erzeugung von nuklear brennbarem Kernreaktorgift durchzuführen [LeG90, Pai93, San97]. Nuklear brennbare Gifte sind sehr stark Neutronen absorbierende Materialien, wie z.B. Bor und Gadolinium, die dem Brennstoff direkt beigegeben werden und die anfängliche Überreaktivität der frischen Brennelemente durch Neutronenabsorption bekämpfen. Mit zunehmender Einsatzzeit, entsprechend dem Abbau der Überreaktivität des Reaktors, wird auch deren Konzentration durch Kernumwandlung zugleich mit dem Brennstoff abgebaut und somit die resultierende Reaktivität konstant gehalten [Mic86]. Aufgrund des wesentlich größeren Absorptionsquerschnitts hat Gd das früher häufig verwendete Bor weitgehend ersetzt. Ein Problem bei natürlichem Gd besteht darin, dass die beiden Isotope mit dem größten Wirkungsquerschnitt ($^{155,157}\text{Gd}$) nur mit einer Gesamthäufigkeit von ca. 30% vorkommen und die beiden seltensten Isotope, ^{152}Gd und ^{154}Gd , ebenfalls einen substantiellen Absorptionsquerschnitt besitzen ($\sigma_n \approx 735$ b und 85 b). Dieser ist jedoch nicht groß genug, um eine komplette Verbrennung zu garantieren. Stattdessen verbleiben die selteneren Isotope im Brennstoff und vergrößern die verbleibende Absorption, da die stark absorbierenden Isotope ^{153}Gd ($\sigma_n \approx 36000$ b, $T_{1/2} = 216$ d) und ^{155}Gd aus ^{152}Gd und ^{154}Gd durch Neutroneneinfangsreaktionen gebildet werden. Die anderen geraden Isotope des Gadoliniums mit einer Gesamthäufigkeit von etwa 70% sind nahezu harmlos als Absorber ($\sigma_n \approx 0,8 - 2,3$ b). Sie sind jedoch überflüssig im Hinblick auf die Eigenschaft als brennbares Gift. Gd wird u.a. dem Brennstoff durch Vermischung von Gadoliniumoxid (Gadolinia, Gd_2O_3) mit Urandioxid (UO_2) hinzugefügt. Typischerweise enthalten die vergifteten Brennstäbe 3 – 10 Gewichtsprozent Gadolinia, wobei etwa 10% der Stäbe dotiert werden. Um die Eigenschaft des nuklear brennbaren Giftes zu verbessern, wäre eine Anreicherung von Gd in den ungeraden Isotopen, vorzugsweise von ^{157}Gd , wünschenswert. Weil konventionelle Techniken wie z.B. Gasdiffusion oder Zentrifuge bei der Separation eines einzelnen Isotops aus der Mitte eines aus sieben Isotopen bestehenden Gemisches ungeeignet sind, könnte hier die Laseranreicherung zum Einsatz kommen, wie laserspektroskopische Voruntersuchungen in der Vergangenheit gezeigt haben [Kar77, San95, San97, Miy97]. Vorteilhaft wäre, dass die verbrauchte und radioaktiv verseuchte Menge an Reaktormaterial deutlich verringert würde. Dies setzt aber, ebenso wie der quantitative Ultrapurennachweis, das Auffinden eines geeigneten effizienten Anregungs- und Ionisationsschemas voraus. Die dazu notwendigen spektroskopischen Untersuchungen könnten mit hoher Präzision an dem LARISSA-System durchgeführt werden.

Die oben angeführten Anwendungen stellen unterschiedliche Anforderungen an das zu entwickelnde lasermassenspektrometrische Nachweisverfahren bzgl. der Gesamtnachweiseffizienz, der Isobarenspezifität und der erforderlichen Präzision bei den Isotopenverhältnismessungen.

Tabelle 1.2: Erforderliche Spezifikationen für die möglichen Anwendungen der RIMS-Apparatur zum Spurennachweis von Gadolinium.

Anwendung	Nachweiseffizienz	Isobarenspezifität	erforderliche Präzision
Isotopenverhältnisanomalien	$10^{-5} \dots 10^{-4}$	$> 10^7$	$\lesssim 5 - 10\%$
Gd-DTPA in der Medizin	$10^{-8} \dots 10^{-5}$	$> 10^6$	$\approx 2 - 5\%$
Trinkwasseraufbereitung	$10^{-6} \dots 10^{-5}$	$> 10^6$	unkritisch
Isotopenanreicherungsstudien	maximal	$> 10^5$	unkritisch

Diese sind noch einmal in Tab. 1.2 zusammengefasst. Die notwendige Isotopenselektivität von $\gtrsim 10^6$ sollte für das Spektrometer kein Problem darstellen. Die Bestimmung der Isotopenanomalien in Meteoriten und die Isotopenverdünnungsstudien in der Medizin müssen aufgrund der geringen Probenmengen und der großen Genauigkeit äußerst effizient sein, um die minimal erforderlichen Zählraten zur Gewährleistung des vertretbaren statistischen Fehlers zu erreichen. Darüberhinaus verlangen alle Anwendungen wegen starker atomarer und molekularer Isobarenkontaminationen hohe Isobarenselektivitäten im Bereich $10^5 - 10^7$ und eine genaue experimentelle Untersuchung des Untergrundverhaltens von direkt eingebrachten Proben.

Teil I

**THEORETISCHE
BETRACHTUNGEN**

Kapitel 2

Quadrupol-Massenspektrometrie

Anfang der 50er Jahre entwickelte Wolfgang Paul die Idee, dass elektrische und magnetische Multipolfelder Teilchen mit einem magnetischen oder elektrischen Dipolmoment in zwei Dimensionen fokussieren können. Linsen für Atom- und Molekülstrahlen wurden verwirklicht [Fri51]. Die Frage: „Was geschieht, wenn man geladene Teilchen - Ionen oder Elektronen - in solche Multipolfelder injiziert?“¹ führte 1953 zur Entwicklung des Quadrupol-Massenspektrometers (QMS) [Pau53]. Es benutzt zur Massentrennung nicht nur die fokussierenden und defokussierenden Kräfte eines hochfrequenten elektrischen Quadrupolfeldes, sondern macht auch von den Stabilitätseigenschaften der Bewegung Gebrauch. Die theoretischen und experimentellen Entwicklungen des linearen QMS wurden von der Gruppe um Paul bestimmt [Pau55]. Die *klassische* Veröffentlichung „*Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner*“ von Paul, Reinhard und von Zahn [Pau58] bildete den vorläufigen Höhepunkt dieser Forschungsarbeiten. Durch Erweiterung der Methoden der zweidimensionalen Fokussierung auf drei Dimensionen konnten Ionenfallen (engl.: *ion trap*), die der Speicherung von Ionen in einem räumlich begrenzten Bereich dienen, entwickelt werden [Fis58, Fis59, Gho95]. Wie Abb. 2.1 zeigt, führten die vorgenannten Arbeiten zur Verleihung des Nobelpreises 1989 an Wolfgang Paul (1913-1993), Universität Bonn, „für die Entwicklung der Ionenkäfertechnik“.

Die Anwendungsmöglichkeiten und Eigenschaften des Quadrupols wurden nach 1958 in einer Reihe von theoretischen und experimentellen Arbeiten detailliert untersucht und publiziert, wie z.B. [Bus61, Bru61, Bru64, Lee71, Aus92, Bla97, Tit98a, Tit98b]. Besonders hervorzuheben sind die Arbeiten von Dawson, deren Resultate größtenteils in dem grundlegenden Werk und Lehrbuch: „*Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*“ [Daw95] zusammengefasst sind. In jüngster Zeit führten dann vor allem Computersimulationen zu einem tieferen Einblick über die Ionenbewegung im Quadrupol-Massenfilter (QMF)² [Mun95, Reu96, Bla98b, Bla00a] (siehe hierzu Kap. II). Zwecks Verständnis der nachfolgenden Kapitel sollen im Folgenden die Grundlagen des QMF zusammenfassend dargestellt werden.

¹Entnommen aus dem Nobel-Vortrag von Wolfgang Paul am 12. Oktober 1989 in Stockholm.

²Im Folgenden wird der Begriff QMS verwendet, wenn das gesamte Spektrometersystem bestehend aus Ionenquelle, Stabelektroden und Detektor gemeint ist. QMF bezeichnet rein die Filtereinheit.

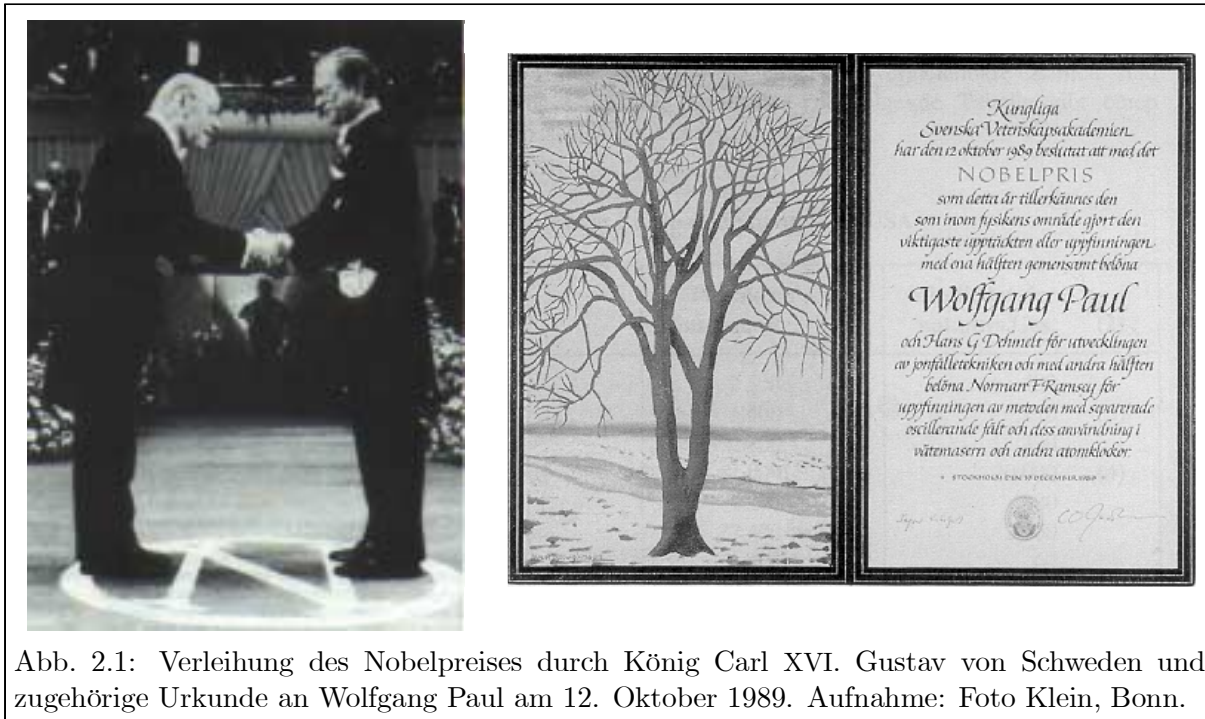


Abb. 2.1: Verleihung des Nobelpreises durch König Carl XVI. Gustav von Schweden und zugehörige Urkunde an Wolfgang Paul am 12. Oktober 1989. Aufnahme: Foto Klein, Bonn.

2.1 Der ideale Quadrupol-Massenfilter

Im elektrischen QMF bewegen sich geladene Teilchen in einem hochfrequenten elektrischen Vierpolfeld, wobei die für die Stabilität der Ionenbahnen entscheidende Eigenschaft direkt die spezifische Ladung Ze/m ist. Der Betrag der aus dem quasistationären Wechselfeld des Massenfilters resultierenden Feldstärke ist proportional dem Abstand r von der vorgegebenen z -Achse eines Koordinatensystems. Die Realisation eines *idealen* Vierpolfeldes würde die Verwendung hyperbelförmiger Elektroden erfordern, die aber nur sehr schwierig herzustellen und mit hohen Kosten verbunden wären. In der Praxis werden daher üblicherweise kreisrunde Stäbe zum Bau von Quadrupol-Massenfiltern verwendet. Erst in jüngster Zeit gibt es Anbieter von QMS-Systemen mit idealer hyperbelförmiger Stabgeometrie. Kreisrunde Stäbe sowie Ungenauigkeiten in der Justage bedingen Abweichungen vom Vierpolfeld, deren Auswirkungen auf die Trennschärfe und Leistungsfähigkeit des QMF in dieser Arbeit näher untersucht werden.

2.1.1 Hyperbolisches Quadrupolpotential

Allgemein erhält man eine elastische Bindung an eine Achse oder an einen Punkt im Raum, wenn eine rücktreibende Kraft auf die Teilchen einwirkt, die linear mit dem Abstand r ansteigt:

$$\vec{F} = -c\vec{r} \quad \text{mit} \quad c = \text{const.}, \quad (2.1)$$

d.h., wenn sie sich in einem Potential $\Phi(x, y, z, t)$ bewegen, das eine rein quadratische Abhängigkeit von den kartesischen Koordinaten x, y, z besitzt. Das Potential ist demnach von der Form

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Phi_0(t) \cdot (ax^2 + by^2 + cz^2) \quad . \quad (2.2)$$

Bei Vernachlässigung von Raumladungen in der Elektrodenanordnung liefert die Laplace-Gleichung $\Delta\Phi = 0$ die Bedingung $a + b + c = 0$. Die beiden einfachsten Möglichkeiten, diese zu erfüllen, sind:

1. $a = -b$ und $c = 0$; es resultiert das zweidimensionale Feld des Massenfilters,
2. $a = b$ und $c = -2a$; es resultiert die dreidimensionale Konfiguration der Ionenfalle.

Im Rahmen dieser Arbeit wird nur auf die 1. Konfiguration eingegangen. Für Untersuchungen an Ionenfallen sei beispielsweise auf [Fis59, Daw75, Mar98, Gho95] sowie auf die Arbeiten aus der Arbeitsgruppe von Prof. Werth, Universität Mainz, [Wer96, Alh97], verwiesen.

Bei Verwendung von vier hyperbolisch geformten Elektroden, die sich entlang der z -Achse erstrecken und mit der Wahl $a = -b = 1/r_0^2$ für das Potential des QMF folgt aus Gl. (2.2) :

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Phi_0(t) \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2} . \quad (2.3)$$

Dabei beträgt der Abstand zwischen zwei gegenüberliegenden felderzeugenden Elektroden $2r_0$. Legt man die Spannung $2\Phi_0$ an das Elektrodenpaar an, so ist das Potential auf den Elektroden $\pm\Phi_0$. Eine Darstellung der Elektrodenkonfiguration mit resultierenden Äquipotentiallinien ($x^2 - y^2 = const.$) zeigt Abb. 2.2. Aus Gl. (2.3) ergeben sich die Feldstärkekomponenten zu:

$$E_x = -\Phi_0 \cdot x/r_0^2, \quad E_y = \Phi_0 \cdot y/r_0^2, \quad E_z = 0 . \quad (2.4)$$

Schießt man die positiven Ionen in z -Richtung bei konstanter Spannung $+\Phi_0$ ein, so führen sie harmonische Schwingungen in der (x, z) -Ebene aus. Aufgrund des umgekehrten Vorzeichens für das Feld E_y wird ihre Amplitude in der y -Richtung exponentiell ansteigen, d.h. die resultierende Kraft ist in der (y, z) -Ebene defokussierend; die Teilchen stoßen gegen die Elektroden und gehen verloren. Durch Anlegen einer zusätzlichen periodischen Wechselspannung kann dieses Verhalten

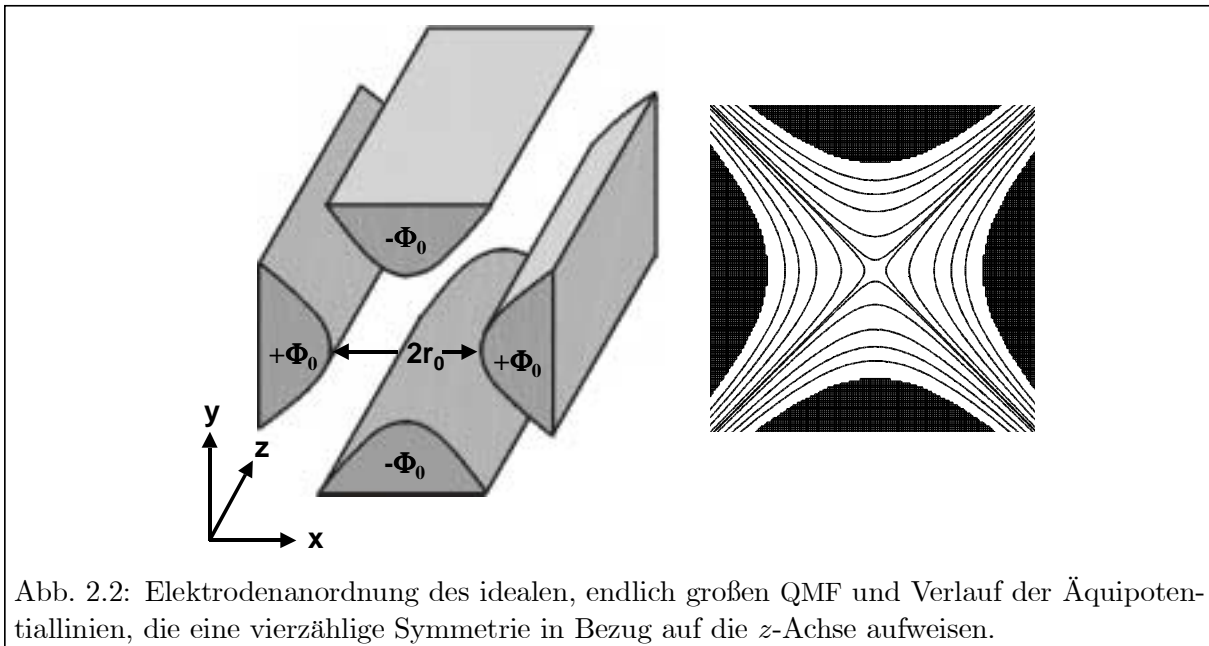


Abb. 2.2: Elektrodenanordnung des idealen, endlich großen QMF und Verlauf der Äquipotentiallinien, die eine vierzählige Symmetrie in Bezug auf die z -Achse aufweisen.

vermieden werden. Aufgrund des periodischen Wechsels des Vorzeichens der elektrischen Kraft erhält man in beiden Raumrichtungen alternierend Fokussierung und Defokussierung. Dies führt bei geeigneter Frequenz über das Prinzip der starken Fokussierung zu einer stabilen Ionenbahn. Ist die an die jeweils gegenüberliegenden Elektroden des QMF angelegte Spannung Φ_0 durch eine Gleichspannung U und eine Wechselspannung V mit der Frequenz Ω

$$\Phi_0(t) = U + V \cdot \cos \Omega t \quad (2.5)$$

gegeben, so lautet das **ideale Quadrupolpotential**:

$$\Phi(\vec{r}, t) = (U + V \cdot \cos \Omega t) \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2} . \quad (2.6)$$

2.1.2 Bewegungsgleichungen im idealen Quadrupolfeld

Betrachten wir im Folgenden ein einfach positiv geladenes Ion der Masse m im Quadrupolpotential (2.6). Aus der Differentialgleichung

$$m \ddot{\vec{r}} + e \vec{\nabla} \Phi(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.7)$$

resultieren die Bewegungsgleichungen in x -, y -, und z -Richtung:

$$\ddot{x} + \frac{2e}{mr_0^2} \cdot (U + V \cdot \cos \Omega t) \cdot x = 0 \quad (2.8)$$

$$\ddot{y} - \frac{2e}{mr_0^2} \cdot (U + V \cdot \cos \Omega t) \cdot y = 0 \quad (2.9)$$

$$\ddot{z} = 0 \quad (2.10)$$

Auf den ersten Blick würde man erwarten, dass der zeitabhängige Teil der Kraft im zeitlichen Mittel verschwindet, was in einem homogenen Feld auch der Fall ist. In einem inhomogenen, periodischen Feld wie dem Quadrupolfeld bleibt jedoch eine kleine mittlere Kraft übrig, die immer in Richtung des abnehmenden Feldes wirkt, also hier in Richtung der Mittelachse. Aus diesem Grund können die Ionen unter geeigneten Bedingungen den QMF durchqueren, ohne die Elektroden zu berühren. Die Ionen führen nach Gl. (2.8) und (2.9) periodische Schwingungsbewegungen um die z -Achse aus, die durch eine periodisch sich verändernde Rückstellkraft hervorgerufen werden. Integration von Gl. (2.10) liefert $\dot{z} = const.$, d.h. die in z -Richtung eingeschossenen Ionen bewegen sich mit konstanter Geschwindigkeit in z -Richtung durch das Feld. Durch Einführung der dimensionslosen Transformationsparameter

$$a_x = -a_y = \frac{8eU}{mr_0^2 \Omega^2} \quad , \quad q_x = -q_y = \frac{4eV}{mr_0^2 \Omega^2} \quad , \quad \Omega t = 2\xi \quad (2.11)$$

erhält man aus Gl. (2.8) und (2.9) die **Mathieu'schen Differentialgleichungen**:

$$\frac{d^2 x}{d\xi^2} + (a_x + 2q_x \cdot \cos 2\xi) \cdot x = 0 \quad , \quad (2.12)$$

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} - (a_y + 2q_y \cdot \cos 2\xi) \cdot y = 0 \quad . \quad (2.13)$$

Dabei gibt $a/4$ das Verhältnis von potentieller Energie eU im Gleichspannungsfeld zu kinetischer Energie $mv^2/2 = mr_0^2\Omega^2/2$ der Schwingung mit Amplitude r_0 und $q/2$ das Verhältnis von E_{pot} im Wechselfeld zu E_{kin} an.

Das Verhalten der Ionen ergibt sich aus den Eigenschaften der Lösungen der Schwingungsgleichungen (2.12) und (2.13) mit periodischen Koeffizienten. Beide Bewegungskomponenten gehorchen der gleichen Differentialgleichung, so dass es genügt, die Mathieu'sche Differentialgleichung in der Normalform

$$\boxed{\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cdot \cos 2\xi) \cdot u = 0 \quad \text{mit} \quad u = x, y} \quad (2.14)$$

zu betrachten [McL47, Mei54]. Alle Lösungen lassen sich als Linearkombination zweier linear unabhängiger Lösungen in einer Fourierreihe der Form

$$u(\xi) = \alpha_{\text{I}} \cdot e^{\mu_u \xi} \sum_{s=-\infty}^{\infty} c_{2s,u} e^{2is\xi} + \alpha_{\text{II}} \cdot e^{-\mu_u \xi} \sum_{s=-\infty}^{\infty} c_{2s,u} e^{-2is\xi} \quad (2.15)$$

darstellen. Mit Hilfe der Euler'schen Gleichung ($e^{\pm ix} = \cos x \pm i \sin x$) und dem **charakteristischen Exponenten** $\mu_u = i\beta_u$ kann die allgemeine Lösung der Mathieu'schen Differentialgleichung (2.15) zu

$$\boxed{u(\xi) = A \cdot \sum_{s=-\infty}^{\infty} c_{2s,u} \cos [(2s + \beta_u)\xi] + B \cdot \sum_{s=-\infty}^{\infty} c_{2s,u} \sin [(2s + \beta_u)\xi]} \quad (2.16)$$

umgeschrieben werden, wobei die Koeffizienten $A := \alpha_{\text{I}} + \alpha_{\text{II}}$ und $B := i(\alpha_{\text{I}} - \alpha_{\text{II}})$ durch die Anfangsbedingungen $[u(\xi = 0), \dot{u}(\xi = 0)]$ bestimmt sind. Die Konstante β_u wird durch die Transformationsparameter a_u und q_u in einer Kettenbruchgleichung festgelegt:

$$\begin{aligned} \beta_u^2 = a_u &+ \frac{q_u^2}{(2+\beta_u)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(4+\beta_u)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(6+\beta_u)^2 - a_u - \dots}}} \\ &+ \frac{q_u^2}{(2-\beta_u)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(4-\beta_u)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(6-\beta_u)^2 - a_u - \dots}}} \quad . \end{aligned} \quad (2.17)$$

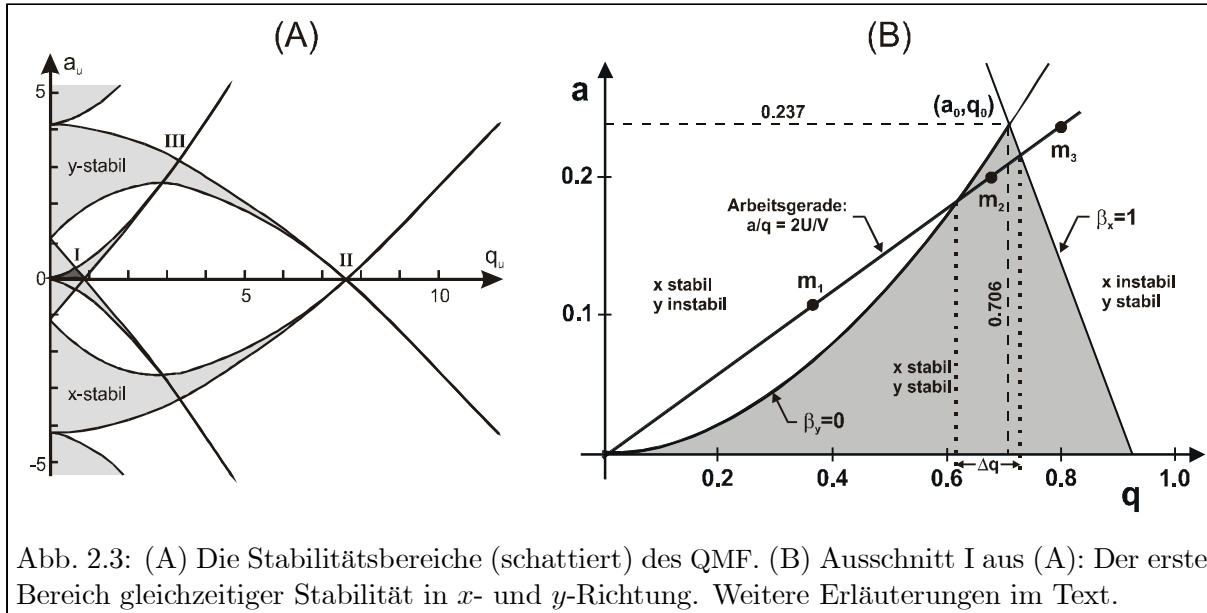
Die Koeffizienten $c_{2s,u}$ der Reihenentwicklung (2.15) und (2.16) hängen ebenfalls nur vom **Arbeitspunkt** (a_u, q_u) und nicht von den Anfangsbedingungen ab und können über Rekursionsformeln berechnet werden [Mar89]. Wegen

$$\lim_{s \rightarrow \pm\infty} |c_{2s,u}|^{\frac{1}{|s|}} = 0 \quad (2.18)$$

konvergieren sie für große $|s|$ schnell gegen Null.

2.1.3 Stabilitätsdiagramme und Massenauflösungsvermögen

Die Mathieu-Gleichung (2.14) hat zwei Klassen von Lösungen:



- *Stabile* Bewegung: die Ionen schwingen mit begrenzter Amplitude in x - und y -Richtung und durchqueren das Quadrupolfeld in z -Richtung, ohne an die Elektroden zu stoßen; $u(\xi)$ bleibt für $\xi \rightarrow \infty$ beschränkt;
- *Instabile* Bewegung: die Schwingungsamplituden in x - oder in y -Richtung wachsen exponentiell an, so dass die Teilchen von den Elektroden weggefangen werden ehe sie das Ende des Quadrupols erreichen; $u(\xi)$ wächst für $\xi \rightarrow \infty$ über alle Grenzen.

Der Lösungstyp ist nach Gl. (2.15) bzw. (2.16) eindeutig durch μ_u bzw. β_u bestimmt, d.h. ob Stabilität besteht, hängt nur von den Parametern a_u und q_u ab, dagegen **nicht** von den Anfangsbedingungen der Ionenbewegung, z.B. ihrer Geschwindigkeit und ihrem Ort. Für komplexe μ_u ist die Lösung instabil, wenn $\alpha_I \neq 0$ ist. Falls μ_u reell und $\mu_u \neq 0$ ist, wächst einer der beiden Terme $e^{\mu_u \xi}$ oder $e^{-\mu_u \xi}$ uneingeschränkt; die Lösungen sind ebenfalls instabil. Es zeigt sich also, dass die Lösungen (2.16) nur dann periodisch und stabil sind sowie die Amplituden der Ionenbewegung beschränkt, wenn β_u reell und *nicht ganzzahlig* ist. Die Lösungen mit ganzzahligem β_u heißen **Mathieu'sche Funktionen** und bilden die Grenze zwischen Stabilität und Instabilität. Trägt man in einem Koordinatensystem mit den Achsen a_u und q_u die Bereiche stabiler und instabiler Lösungen ein, so erhält man das in Abb. 2.3A dargestellte **Stabilitätsdiagramm** der Mathieu'schen Differentialgleichung. Die schattierten Bereiche repräsentieren dabei stabile Lösungen; sie müssen aufgrund der Unabhängigkeit der Lösungen von Gl. (2.14) vom Vorzeichen des q_u -Parameters symmetrisch zur a_u -Achse sein. Da die Ionenbewegung nur dann stabil ist, wenn sich für beide Bewegungskomponenten (x , y) stabile Bahnen ergeben, müssen beide Arbeitspunkte (a_x, q_x) und (a_y, q_y) im stabilen Bereich liegen. Nach Gl. (2.11) gilt $a_x = -a_y$ und $q_x = -q_y$. Daher fallen bei Spiegelung der (a_u, q_u) -Ebene an der a_u - und q_u -Achse die beiden Arbeitspunkte $a = a_x = -a_y$ und $q = q_x = -q_y$ zusammen. Infolgedessen erhält man die überlappenden Gebiete der (x, y) -Stabilität. Die ersten drei Bereiche sind in Abb. 2.3A mit I, II und III beschriftet.³ Die Grenzen der jeweiligen Stabilitätsbereiche sind durch die Mathieu'schen Funktionen der ganzzahligen charakteristischen Exponenten β_u gegeben, die auch **charakteris-**

³Die Reihenfolge der Stabilitätsbereiche entspricht der Notation von [Daw95]. Andere Autoren verwenden teilweise eine abweichende Notation.

tische Kurven genannt werden. Sie können durch Potenzreihenentwicklung von Gl. (2.17) um $q_u^2 = 0$ berechnet werden [Bla97]. Für den in der Praxis relevanten ersten Stabilitätsbereich gilt $0 \leq \beta_u \leq 1$. Er ist in Abb. 2.3B vergrößert dargestellt. Ein Ion durchläuft nur dann eine stabile Bahn im QMF, wenn sein zugehöriger Arbeitspunkt (a_u, q_u) innerhalb des dreieitigen Gebietes liegt, dessen Spitze durch

$$(a_0, q_0) = (0.237, 0.706) \quad (2.19)$$

gegeben ist. Da die höheren Stabilitätsbereiche II und III mit Mathieu-Parametern $(a_u, q_u)_{\text{II}} \approx (0.02, 7.57)$ und $(a_u, q_u)_{\text{III}} \approx (3, 3)$ in der Praxis nur eine untergeordnete Rolle spielen, soll im Theorieteil dieser Arbeit nicht weiter auf sie eingegangen werden; näheres dazu findet man in [Daw95] und [Du99]. Die mathematischen Grenzen $\beta_y = 0$ und $\beta_x = 1$ des 1. Stabilitätsbereiches sind als rein theoretisch anzusehen. Für einen realen QMF endlicher Größe müssen die Grenzen des *realen* Stabilitätsbereiches zwingend *innerhalb* dieses Gebietes liegen, da die Ionenbahnen noch zusätzlich durch weitere Bedingungen, wie etwa den endlichen Abstand der Elektroden, eingeschränkt werden (siehe Kap. 2.2.2).

Bei einer vorgegebenen Wahl der Spannungen U, V sowie festen Werten für r_0 und Ω liegen gemäß Gl. (2.11) alle Massen m auf einer **Arbeitsgeraden** $a_u/q_u = 2U/V = \text{const.}$ (siehe Abb. 2.3B), die nicht von der Masse und Ladung des eingeschossenen Ions, sondern nur vom Verhältnis der Gleichspannungs- und Wechselspannungsamplitude U/V abhängt. Legt man die Arbeitsgerade mit konstantem a_u/q_u eines QMF durch den Nullpunkt des (a_u, q_u) -Diagramms, so definieren die Schnittpunkte der Arbeitsgeraden mit den Begrenzungslinien $\beta_y = 0$ und $\beta_x = 1$ des Stabilitätsdreiecks ein Intervall $[q_1, q_2]$, welchem mit der Transformationsgleichung (2.11) eindeutig ein Massenintervall Δm zugeordnet werden kann. Nur die darin enthaltenen Ionenmassen gelangen auf stabilen Bahnen durch das Spektrometer (in dem gewählten Beispiel die Masse m_2). Die anderen Ionenmassen werden gegen die Quadrupolstäbe beschleunigt oder lateral aus dem Feld geworfen. Zu schwere Ionen (m_1) sind x -stabil und y -instabil, während zu leichte Ionen (m_3) x -instabil und y -stabil sind. Eine Vergrößerung der Steigung der Arbeitsgeraden bewirkt eine Annäherung an die Spitze des Stabilitätsdreiecks; der Massenbereich Δm wird schmaler und nähert sich $\Delta m = 0$. Im Extremfall $U/V = a_0/(2q_0) \approx 0.168$ ist der Quadrupol-Massenfilter nur noch für Ionen einer exakt bestimmten Masse durchlässig.

In der Nähe der Spitze des Stabilitätsdreiecks lässt sich das **theoretische Massenauflösungsvermögen** $\mathfrak{R} = m/\Delta m$ aus den beiden Schnittpunkten der Arbeitsgeraden mit den Randkurven des stabilen Bereiches als Funktion des Quotienten U/V berechnen:

$$\mathfrak{R} \approx \frac{0.126}{0.16784 - U/V} = \frac{0.126}{(0.16784 - \gamma) + \delta/V} \quad (2.20)$$

Die Auflösung kann über den Quotienten U/V , d.h. über die Steigung der Arbeitsgeraden gemessen in Bruchteilen von $0.16784 = a_0/2q_0$, variiert werden. Experimentell wird dies gewöhnlich durch Anpassung der Beziehung $U = \gamma V - \delta$ erreicht. Dabei bestimmt der Arbeitsparameter γ die Auflösung. Der Parameter δ ist ein zusätzlicher Gleichspannungsoffset. Für $\delta = 0$ wird eine konstante Auflösung \mathfrak{R} des Massenfilters garantiert. Mit der Wahl $\gamma = 0.16784$ und $\delta \neq 0$ ist die Auflösung \mathfrak{R} proportional zur Wechselspannung V und somit auch proportional zur Ionenmasse m . Dies ist die Bedingung für einen konstanten Δm Modus, bei dem die Breite des transmittierten Massenbereichs konstant und unabhängig von der Masse ist. Die Beziehung (2.20) wurde unter der Voraussetzung hergeleitet, dass das Quadrupolfeld in z -Richtung unendlich lang ist, denn nur für $t \rightarrow \infty$ streben die instabilen Ionenbahnen gegen ∞ . In der Praxis genügt es zu

verlangen, dass die Ionen eine bestimmte Anzahl n von Hochfrequenzperioden im Massenfilter der Länge L ausführen, die groß genug ist, um die Amplituden instabiler Bahnen so weit aufzuschaukeln, dass die Ionen schließlich auf die Elektroden treffen und weggefangen werden. Die Frequenz des Wechselfeldes bzw. die Länge des Massenfilters muss also gewährleisten, dass die Verweilzeit der Ionen im Feld sehr viel größer ist als die Dauer einer Hochfrequenzperiode.

Durch Umformung der Transformationsgleichungen (2.11) zu

$$U = \frac{a_x m^2 r_0^2 \Omega^2}{8e} = -\frac{a_y m r_0^2 \Omega^2}{8e}, \quad V = \frac{q_x m r_0^2 \Omega^2}{4e} = -\frac{q_y m r_0^2 \Omega^2}{4e} \quad (2.21)$$

wird die Wirkungsweise des Quadrupols als Massenspektrometer deutlich. Bei konstantem r_0 und Ω erhält man durch Einsetzen der einzelnen Ionenmassen aus dem (a_u, q_u) -Stabilitätsdiagramm die Stabilitätsdiagramme für die einzelnen Massen im (U, V) -Raum.

Wie Abb. 2.4 verdeutlicht, entsprechen die Stabilitätsdiagramme für die Massen $m_1 < m_2 < m_3$ der Form nach demjenigen im (a_u, q_u) -Raum, sind aber nach Gl. (2.21) mit massengewichteten Faktoren gestreckt. Ändert man die an den Elektroden liegenden Spannungen U und V gleichzeitig und proportional, d.h. a_u/q_u bleibt konstant, so bewegt man sich entlang der Arbeitsgeraden und bringt Ionen immer größer werdender Masse nacheinander in den stabilen Bereich. Es resultiert ein **massenaufgelöstes Spektrum**.

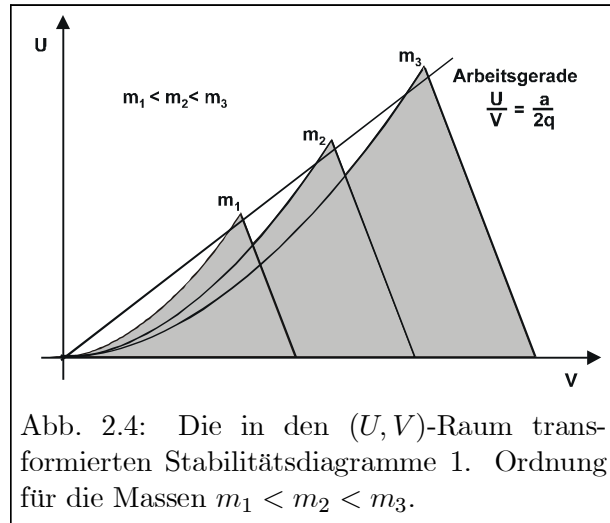


Abb. 2.4: Die in den (U, V) -Raum transformierten Stabilitätsdiagramme 1. Ordnung für die Massen $m_1 < m_2 < m_3$.

Auf der V -Achse, d.h. für $U=0$, wird der Massenfilter im „RF-only“ Modus betrieben [Daw85]. Es liegt Stabilität für $0 < q_u < q_{\max} = 0.92$ vor (siehe Abb. 2.3B). Daraus folgt, dass sich alle Ionen mit Masse $\frac{4eV}{q_u r_0^2 \Omega^2} < m < \infty$ auf stabilen Bahnen bewegen. In diesem Falle wirkt das Quadrupolfeld wie ein Hochpass-Massenfilter. Man erhält ein **integrales Spektrum**, da jeweils an den Schnittpunkten der Stabilitätsdreiecke mit der Abszisse die Beträge der leichteren, aber stetig ansteigenden Massen weggeschnitten werden.

2.1.4 Frequenzspektrum der Lösungen und Ionenflugbahnen

Aus der allgemeinen Lösung der Mathieu'schen Differentialgleichung (2.16) folgt, dass die Bahnen aller Ionen gleicher Masse sich nur in den Konstanten A und B entsprechend den verschiedenen Anfangsbedingungen u_0 , \dot{u}_0 und Ωt_0 unterscheiden. Daraus ergibt sich das Frequenzspektrum der Ionenbewegung für einen festen Arbeitspunkt (a_u, q_u) unter Verwendung von $\Omega t = 2\xi$ zu:

$$\omega_{s,u} = |2s + \beta_u| \frac{\Omega}{2} \quad s = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad u = x, y \quad (2.22)$$

Wegen der Konvergenz der Koeffizienten $c_{2s,u}$ nach Gl. (2.18) für große $|s|$ nehmen die Anteile der höheren Frequenzen rasch ab. Es ist zu betonen, dass Ionen unterschiedlicher Masse verschiedene Arbeitspunkte im Stabilitätsdiagramm und folglich verschiedene Koeffizienten $c_{2s,u}$

und β_u haben. Die Frequenzspektren ihrer Bewegung, insbesondere die Grundfrequenz

$$\omega_{0,u} = \beta_u \frac{\Omega}{2} \quad \text{für} \quad s = 0 \quad , \quad (2.23)$$

sind verschieden.

Zur Beschreibung der Ionenbewegung im QMF ist es am einfachsten, die beiden Spezialfälle mit den Arbeitspunkten nahe des Koordinatenursprungs und nahe der Stabilitätsspitze näher zu betrachten. Für den ersten Fall $\beta_u^2 \ll 1$ kann die Kettenbruchgleichung (2.17) zu

$$\beta_u^2 = a_u + \frac{q_u^2}{2} \quad \text{für} \quad |a_u| \ll q_u \ll 1 \quad (2.24)$$

genähert werden. Diese Näherung wird häufig bei Ionenfallen angewendet und **adiabatische Näherung** genannt. Es genügt, die Koeffizienten $c_{2s,u}$ mit $s = 0, \pm 1$ zu betrachten, für die in der Näherung (2.24) eine einfache Formel angegeben werden kann:

$$c_{2,u} = c_{-2,u} = -\frac{q_u}{4} c_{0,u} \quad . \quad (2.25)$$

Die allgemeine Lösung der Mathieu'schen Differentialgleichung lautet demnach:

$$u(t) = c_{0,u} \sqrt{A^2 + B^2} \cdot \left[1 - \frac{q_u}{2} \cos \Omega t \right] \cos \left(\frac{\beta_u}{2} \Omega t - \varphi \right) \quad (2.26)$$

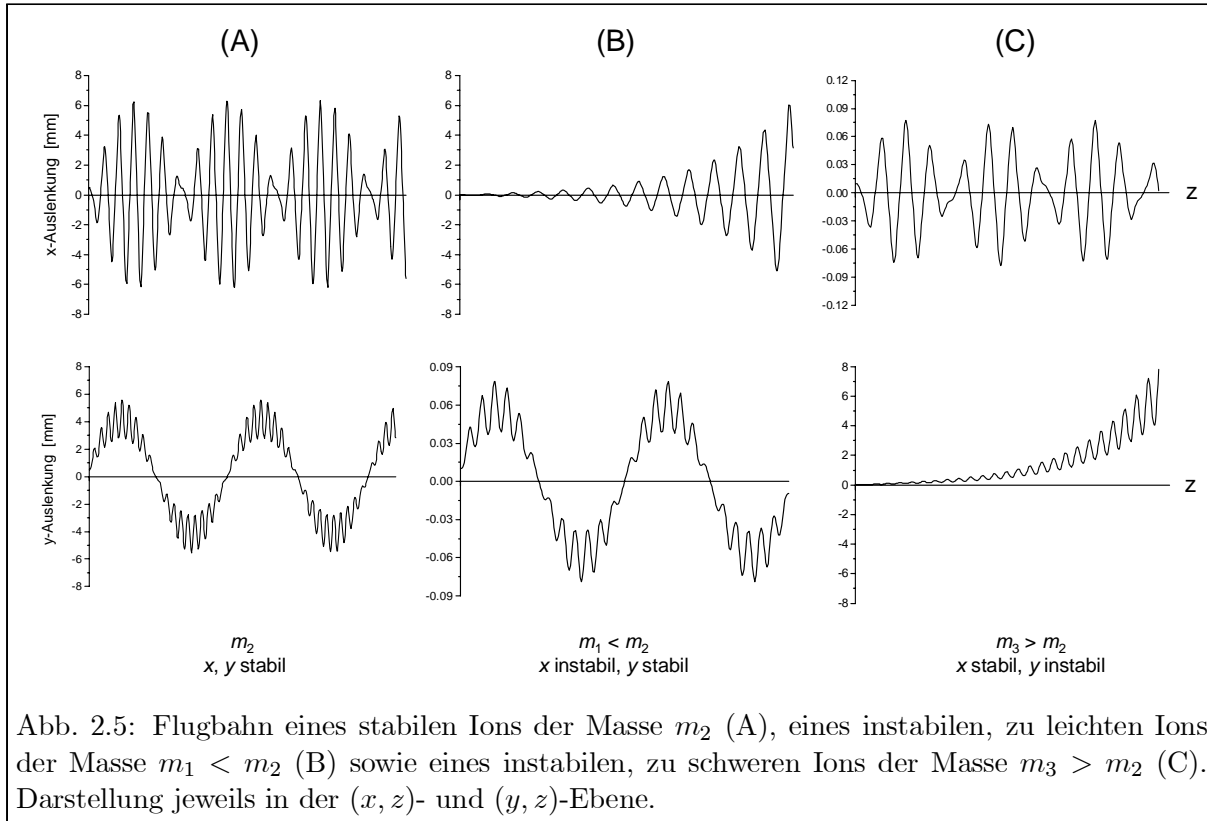
$$\text{mit} \quad \varphi = \arctan \left(\frac{A^2 - B^2}{A^2 + B^2} \right) \quad . \quad (2.27)$$

Sie setzt sich aus zwei überlagerten Bewegungen zusammen:

1. der **Makrobewegung**, einer langsamen Schwingung mit der Frequenz $\omega_u = \frac{\beta_u}{2} \Omega$, und
2. der **Mikrobewegung**, einer schnellen Schwingung mit der Führungsfeldfrequenz Ω , deren Amplitude $(\frac{1}{2}q_u)$ jedoch klein ist gegen die der ersten Bewegung.

Der zweite Spezialfall nahe der Spitze des Stabilitätsdreiecks bei $\beta_x \approx 1$ und $\beta_y \approx 0$ (siehe Abb. 2.3B) ist vor allem für den QMF mit hohem Auflösungsvermögen $m/\Delta m$ relevant. Die stabilen und instabilen Ionenbewegungen, die für den hyperbolischen Quadrupol-Massenfilter endlicher Ausdehnung resultieren, sollen anhand von Flugbahnsimulationen diskutiert werden. Abb. 2.5 zeigt typische aus diesem Spezialfall resultierende Flugbahnen eines „stabilen“⁴ Ions der Masse m_2 (A), eines „instabilen“, zu leichten Ions der Masse $m_1 < m_2$ (B) sowie eines „instabilen“, zu schweren Ions der Masse $m_3 > m_2$ (C) in der (x, z) -Ebene (oben) und (y, z) -Ebene (unten). Der Ioneneintritt in den Massenfilter erfolgte jeweils parallel zur z -Achse. Man beachte die unterschiedlichen Achsenskalierungen für die einzelnen Projektionen. Die Frequenzen der jeweiligen Bewegung können Gl. (2.22) entnommen werden. Aus der Gleichung für das Potential in der Nähe der z -Achse folgt, dass die Komponenten der elektrischen Feldstärke (2.4) in der x - und y -Richtung jeweils der Koordinate x bzw. y proportional und unabhängig von der anderen

⁴Die Begriffe „stabile“ bzw. „instabile“ Ionen werden in dieser Arbeit als vereinfachte Bezeichnungen für Ionen mit stabilen (beschränkte Maximalamplitude) bzw. instabilen (unbeschränkte Maximalamplitude) Flugbahnen verwendet.



Koordinate sind. Für positive Ionen wirkt das reine Gleichspannungsfeld nach Gl. (2.8) in der x -Richtung fokussierend, sie werden anfänglich zur Achse beschleunigt (Abb. 2.5A, oben). Die Ionen führen ohne ein Wechselfeld stabile harmonische Schwingungen aus. Durch das Hinzufügen einer Wechselspannung V wird die Ionenbewegung ähnlich der eines Schwingungssystems, das ganz in der Nähe seiner Resonanzfrequenz angeregt wird [Bru61]. Die Amplitude erreicht nach wenigen Schwingungen den bis zu 15fachen Anfangswert und klingt dann wieder ab; der Verlauf ist periodisch. Die Schwingungsfrequenz in der x -Richtung: $\omega_{0,x} = \frac{\beta_x}{2}\Omega \approx \frac{1}{2}\Omega$ ist etwa halb so groß wie die angelegte Wechselspannungsfrequenz Ω .

In der y -Richtung wirkt gemäß Gl. (2.9) das reine Gleichspannungsfeld auf positive Ionen defokussierend (Abb. 2.5A, unten). Für achsennahe Eintrittsorte erfahren die Ionen zu Beginn nach außen gerichtete, defokussierende Kräfte, die jedoch mit wachsender Auslenkung für stabile Ionenflugbahnen durch die zunehmende Wirkung des Wechselfeldes rückläufig gemacht werden. Das Ion erreicht wieder die z -Achse. Durch die Differenz der entgegengesetzt wirkenden Beschleunigung des Gleich- und Wechselfeldes wird die mittlere zeitliche Bahn des Ions bestimmt. Die resultierende Beschleunigung ist proportional zur Auslenkung des Ions, d.h. die Bewegung ist harmonisch. Wie für die x -Ionenbewegung beträgt auch hier die Maximalamplitude etwa das 15fache des Anfangswertes. Wegen $\beta_y \approx 0$ setzt sich die y -Ionenbewegung im Wechselfeld nach Gl. (2.22) und (2.26) aus einer Makroschwingung, mit der langsamen Frequenz $\omega_{0,y} = \frac{\beta_y}{2}\Omega$, und einer schnelleren etwa synchron mit der Frequenz Ω der Wechselspannung erfolgenden Mikroschwingung, mit der Frequenz $\omega_{1,y} = \left(1 + \frac{\beta_y}{2}\right)\Omega$, zusammen. Zusätzlich treten die Frequenzen der höheren Entwicklungsterme mit $s > 1$ auf, jedoch mit deutlich kleineren Amplituden; sie sind in Abb. 2.5 nicht sichtbar.

Zu leichte Ionen mit $m_1 < m_2$ führen aufgrund zu starker defokussierender Kräfte in der

x -Richtung eine instabile Bewegung aus (Abb. 2.5B, oben), d.h. ihre Schwingungsamplitude schaukelt sich in der (x, z) -Ebene exponentiell auf, bis sie von den Elektroden weggefangen werden. In der (y, z) -Ebene verläuft die Schwingungsbewegung stabil (Abb. 2.5B, unten). Für zu schwere Ionen mit $m_3 > m_2$ ist der Effekt gerade umgekehrt (Abb. 2.5C). Entlang einer Arbeitsgeraden sind Ionen mit (a_u, q_u) -Parametern außerhalb des Stabilitätsdreiecks also immer nur in einer Koordinate instabil, während die Ionenbewegung für die andere Koordinate stabil verläuft.

2.2 Der reale Quadrupol-Massenfilter

Gegenüber dem im vorangegangenen Abschnitt diskutierten idealisierten Quadrupol besitzt der reale QMF, wie er in Abb. 2.6 dargestellt ist, eine Reihe von *Unvollkommenheiten*, die Abweichungen von der idealen Potentialverteilung hervorrufen und dadurch die Ionenbewegung beeinflussen. Darin eingeschlossen sind die endliche Dimensionierung, die Näherung hyperbolischer Äquipotentialflächen durch kreisrunde Stäbe als Elektroden sowie Herstellungs- und Justagefehler. Es ist daher zwingend notwendig, auch bzw. gerade den realen Massenfilter zu betrachten. Im Folgenden werden zunächst die Abweichungen vom idealen Quadrupolpotential durch die Verwendung runder Stäbe endlicher Länge und deren Auswirkungen auf die Bewegungsgleichungen und die maximal erreichbare Auflösung diskutiert. Anschließend wird auf die Beschränkung der maximalen Schwingungsamplitude durch den endlichen Abstand der Elektroden eingegangen. Weitere Abweichungen wie z.B. Justagefehler der Stabelektroden, Potentialschwankungen, Raumladungseffekte und Einwirkungen äußerer elektrischer und magnetischer Felder seien hier zwar erwähnt, werden aber nicht im Detail betrachtet.

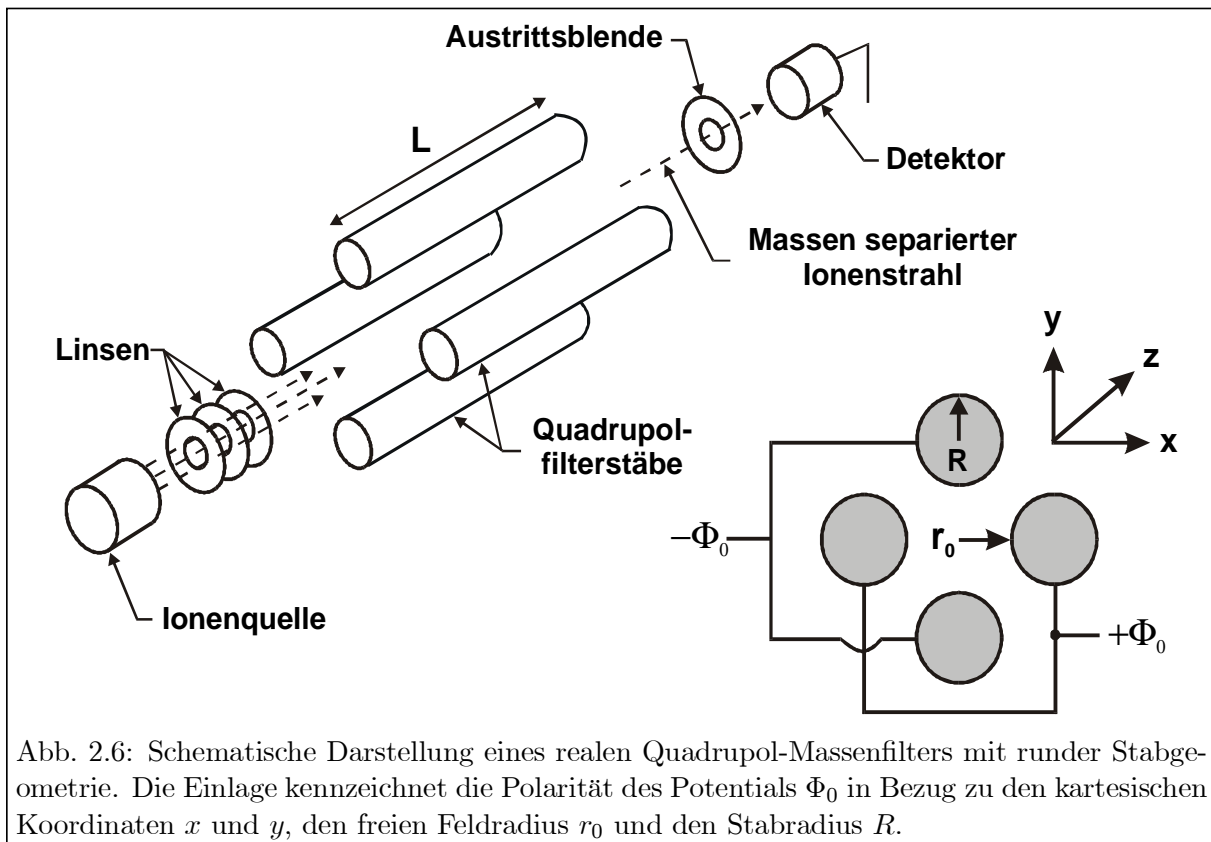


Abb. 2.6: Schematische Darstellung eines realen Quadrupol-Massenfilters mit runder Stabgeometrie. Die Einlage kennzeichnet die Polarität des Potentials Φ_0 in Bezug zu den kartesischen Koordinaten x und y , den freien Feldradius r_0 und den Stabradius R .

2.2.1 Potentialbeschreibung und Bewegungsgleichungen bei runder Stabgeometrie

Elektroden mit hyperbolischem Querschnitt zur Erzeugung eines echten Quadrupolpotentials, wie es der Mathieu'schen Differentialgleichung (2.14) zugrunde liegt, werden erst seit wenigen Jahren in Quadrupol-Massenfiltern eingesetzt. Zuvor wurden, u.a. aus fertigungstechnischen und Justage-Gründen, in der Praxis als Elektroden ausschließlich Stäbe mit kreisförmigem Querschnitt verwendet, so auch in dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten kommerziellen QMS der Firma ABB Extrel. Die resultierenden Abweichungen vom idealen Feldverlauf machen sich vor allem dann bemerkbar, wenn Resonanzeffekte auftreten, bei denen die Einwirkungen kleiner Störungen sich zeitlich akkumulieren. Bei bestimmten (a_u, q_u) -Werten innerhalb des Stabilitätsdreiecks kommt es zu instabilen Ionenbewegungen, die zu Transmissionseinbußen führen. Diesen Effekt bezeichnet man als **nichtlineare Resonanzen** [Bus61, Daw69, Daw95], wobei die nichtlinearen Terme zu resonanter Anregung von Schwingungen mit großen bzw. unbeschränkten Amplituden führen. Eine Vielzahl von Studien wurden dazu in der dreidimensionalen Ionenfalle durchgeführt, da die nichtlinearen Resonanzen zu einem rapiden Verlust gespeicherter Ionen führen können [Wan94, Fra95, Wer96]. Die allgemeinen Resonanzbedingungen für nichtlineare Terme im QMF und die resultierenden Bewegungsgleichungen sollen nun hergeleitet werden.

Die Potentialverteilung in der (x, z) -Ebene eines Quadrupols mit runden Stäben kann als eine unendliche Multipolentwicklung ausgedrückt werden [Bus61], die ebenfalls die Laplace-Gleichung erfüllt. In Zylinderkoordinaten gilt:

$$\Phi(r, t) = [U + V \cos(\omega t)] \cdot \sum_{m=0}^{\infty} C_m \left(\frac{r}{r_0} \right)^m \cos(m\theta) \quad (2.28)$$

mit $\theta = \arctan(y/x)$. Terme mit r^{-m} treten nicht auf, da die Bedingung $\Phi(r, t) = 0$ auf der Achse erfüllt sein muss. Die Entwicklungskoeffizienten C_m können als Funktion des Elektrodenradius numerisch ermittelt werden [Den71]. Im Falle einer perfekten vierfach-Symmetrie, bei der alle vier Stäbe den identischen Radius R haben und präzise im Abstand r_0 von der z -Achse angebracht sind, dreht sich das Vorzeichen des Potentials um, wenn sich θ um $\pm\pi/2$ ändert. Demzufolge muss die Bedingung

$$\cos\left(m\frac{\pi}{2}\right) = -1 \quad (2.29)$$

erfüllt werden. Dies impliziert, dass der Ausdruck für das Potential (2.28) nur die Terme mit $m = 2, 6, 10, 14, \dots, 2(2n+1), \dots$ annehmen kann. In allgemeiner Form folgt:

$$\Phi(r, t) = [U + V \cos(\omega t)] \cdot \sum_{n=0}^{\infty} C_n \left(\frac{r}{r_0} \right)^{2(2n+1)} \times \cos[2(2n+1)\theta] \quad (2.30)$$

Der erste Term ($n = 0$) in dieser Multipolentwicklung ist der Quadrupolterm, der zweite ($n = 1$) wird als Duodekapolterm, der dritte ($n = 2$) als 20-Pol-Term, usw. bezeichnet. Für den Spezialfall hyperbolischer Stäbe bleibt nur der erste Term übrig. Es resultiert die Mathieu'sche Differentialgleichung in der Normalform (2.14). Aufgrund der (r/r_0) -Abhängigkeit werden die Terme höherer Ordnung erst in der Nähe der Quadrupolstäbe, d.h. im äußeren Feldbereich, relevant und können zu einer messbaren Abweichung vom idealen Quadrupolpotential führen. Für die Herleitung der Bewegungsgleichungen muss die Beziehung (2.30) differenziert werden. In recht-

winkligen kartesischen Koordinaten lauten die Lösungen [Bla98b]:

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{d\xi^2} &= -[a + 2q \cos(2\xi)] \cdot \sum_{n=0}^{\infty} C_n (2n + 1) \times \left(\frac{x^2 + y^2}{r_0^2} \right)^{2n} \\ &\quad \times \{x \cos [2(2n + 1)\theta] + y \sin [2(2n + 1)\theta]\} \end{aligned} \quad (2.31)$$

$$\begin{aligned} \frac{d^2y}{d\xi^2} &= -[a + 2q \cos(2\xi)] \cdot \sum_{n=0}^{\infty} C_n (2n + 1) \times \left(\frac{x^2 + y^2}{r_0^2} \right)^{2n} \\ &\quad \times \{y \cos [2(2n + 1)\theta] - x \sin [2(2n + 1)\theta]\} \end{aligned} \quad (2.32)$$

mit ξ , $a = a_x = -a_y$ und $q = q_x = -q_y$ gemäß Gl. (2.11). Wichtig ist, dass der Quadrupolterm ($n=0$) beider Bewegungsgleichungen nur von einer einzigen Koordinate x oder y abhängt. Im Gegensatz dazu sind die Bewegungsgleichungen in der x - und y -Richtung für die höheren Multipolterme der Feldentwicklung gekoppelt. Die beste Approximation an ein reines Quadrupolpotential erhält man durch Wahl des Elektrodenradius R derart, dass $C_1 = 0$ ist und damit der Beitrag des 12-Pol-Terms, der die stärkste Abweichung des realen vom idealen Quadrupolpotential beinhaltet, verschwindet. Dayton und Mitarbeiter [Day54] bestimmten als erste empirisch, dass sich das reale Quadrupolfeld bei einem Stab- zu freiem Feldradiusverhältnis von $R/r_0 = 1.148$ dem Hyperbelfeld am besten annähert. Diese Anpassung liefert das größte Gebiet um die Achse, in dem der Feldstärkegradient konstant ist. In der Praxis werden die Quadrupolstäbe in ein geerdetes Gehäuse eingebaut, welches nur geringfügig größer ist als der Elektrodenaufbau selbst und somit zur Potentialverteilung beiträgt. Der Einfluss des Gehäuses auf den optimalen Stabradius ist aufgrund der Radialsymmetrie gering, es vergrößert aber stark den elektrischen Feldgradienten in der Nähe der 45° Ebenen zwischen den Stäben [Den71]. In einer späteren Arbeit [Lee71] wird anhand von semianalytischen Rechnungen zur Potentialverteilung das ideale Verhältnis von Stab- zu Feldradius mit

$$\frac{R}{r_0} = 1.14511 \quad \Longrightarrow \quad C_1 = 0 \quad (2.33)$$

angegeben. Mit diesem Wert, der bei einer Fertigungspräzision der Stäbe von etwa $10 - 50 \mu\text{m}$ nur bis zur dritten Nachkommastelle relevant ist, resultiert als erster nicht verschwindender Störterm in der Multipolentwicklung (2.30) der 20-Pol-Term mit $n=2$. Dieser Beitrag sowie der von Termen höherer Ordnung ist in der Nähe der z -Achse des QMF vernachlässigbar, wird aber in der nahen Umgebung der Stäbe signifikant. In den letzten Jahren wurden weitere experimentelle Optimierungen vorgenommen, wie etwa der Einbau geerdeter Stabilisierungsstäbe, die der weiteren Minimierung von Feldfehlern dienen sollen. Diese werden bei den Simulationsrechnungen diskutiert.

Eine Folge der Störterme höherer Ordnung ist das Auftreten von nichtlinearen Resonanzen, im Englischen auch häufig „*stop-bands*“ genannt. Resonanzen zwischen der Ionenbewegung und einem Multipolmoment gerader Ordnung N des Feldes findet man bei den x -, y -Bewegungsfrequenzen, die der Beziehung

$$\Omega' = \Omega = n \frac{\beta_x}{2} \Omega + (N - n) \frac{\beta_y}{2} \Omega \quad \text{für } n = 0, 2, 4, 6, \dots, N \quad (2.34)$$

genügen. Wird die bei der Herleitung von Gl. (2.30) geforderte Spiegelsymmetrie gegenüber der $z=0$ Ebene gebrochen, so können grundsätzlich Multipolglieder beliebiger Ordnung auftreten.

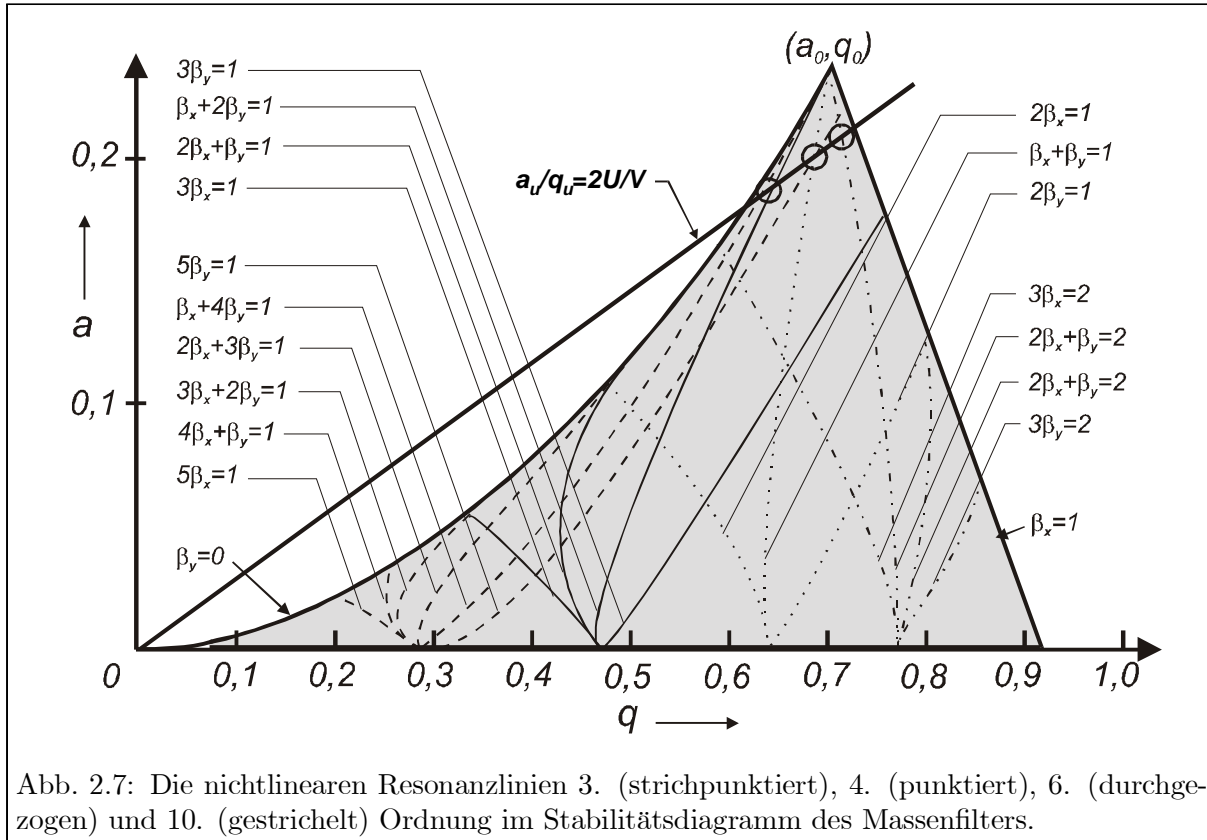


Abb. 2.7: Die nichtlinearen Resonanzlinien 3. (strichpunktiert), 4. (punktiert), 6. (durchgezogen) und 10. (gestrichelt) Ordnung im Stabilitätsdiagramm des Massenfilters.

Ungerade Ordnungen beschreiben dabei asymmetrische, gerade Ordnungen hingegen spiegelsymmetrische Abweichungen vom idealen Quadrupolfeld. Neben den Fehljustagen stellen Frequenzfehler der Wechselspannung eine weitere Quelle für Störterme dar, weil sie Oberwellen im zeitlichen Feldverlauf hervorrufen. Diese Störglieder sind aber nur von untergeordneter Bedeutung. Die dominierenden Resonanzlinien niedrigster gerader und ungerader Multipolordnung sind in Abb. 2.7 mit Angabe der zugehörigen Resonanzbedingung eingezeichnet. Fährt der Arbeitspunkt bei einem Massenscan entlang der Arbeitsgeraden über die entsprechenden Stellen im Stabilitätsbereich hinweg, so sollte die Transmission durch den QMF an den markierten Stellen ein lokales Minimum aufweisen. Eine quantitative Aussage über den Ionenverlust beim Durchlaufen einer nichtlinearen Resonanz kann an dieser Stelle nicht gegeben werden. Ausführlich mit dem Nachweis und der Bestimmung der Stärke nichtlinearer Resonanzen im QMF des LARISSA-Nachweissystems beschäftigt sich [Gep00].

2.2.2 Einschussbedingungen und maximales Auflösungsvermögen

Wie bereits erwähnt, entscheidet bei einem vorgegebenen Feld allein die spezifische Ladung Ze/m eines Ions bzw. der Arbeitspunkt (a_u, q_u) , ob die Teilchenbahn stabil oder instabil ist. Anfangsort sowie Richtung und Größe der Anfangsgeschwindigkeit haben keinen Einfluss auf die Stabilität. Die zusätzliche Einschränkung der Amplitude stabiler Bahnen durch die endliche Ausdehnung des Elektrodensystems führt allerdings zu einer oberen Grenze für die Transversalgeschwindigkeit der Ionen in x - und y -Richtung sowie zu einer Begrenzung des Einschussbereiches der Ionen. So dürfen die maximalen Schwingungamplituden x_{\max} und y_{\max} , die selbst bei parallelem Einschuss zur z -Achse leicht eine Größenordnung über den Startwerten liegen, nicht den freien Feldradius

r_0 (siehe Abb. 2.6) überschreiten. Die Maximalamplitude einer Ionenflugbahn ergibt sich aus der Bewegungsgleichung (2.16) zu:

$$|u_{\max}| = \sqrt{A^2 + B^2} \cdot \sum_{s=-\infty}^{\infty} |c_{2s,u}| \quad \text{mit} \quad u = x, y \quad . \quad (2.35)$$

Die Koeffizienten $A(\xi_0, u_0, \dot{u}_0)$ und $B(\xi_0, u_0, \dot{u}_0)$ sind durch die Anfangsbedingungen vorgegeben und können aus dem Fundamentalsystem

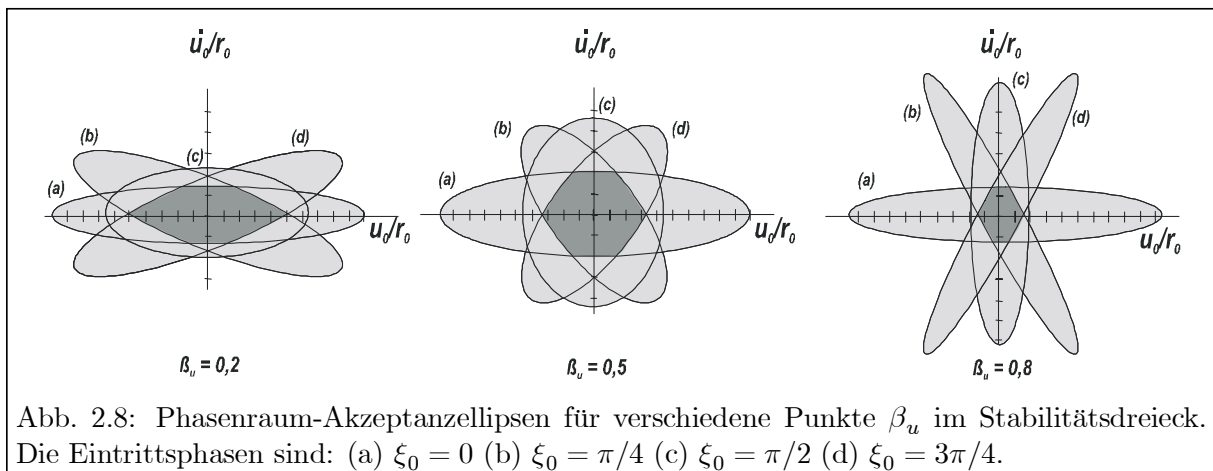
$$\begin{aligned} u(\xi_0) &= A \cdot u_I(\xi_0) + B \cdot u_{II}(\xi_0) \\ \dot{u}(\xi_0) &= A \cdot \dot{u}_I(\xi_0) + B \cdot \dot{u}_{II}(\xi_0) \end{aligned} \quad (2.36)$$

berechnet werden. Für den Betrag der maximalen Schwingungsamplitude folgt:

$$|u_{\max}| = \frac{1}{u_I \cdot \dot{u}_{II} - \dot{u}_I \cdot u_{II}} \cdot \sum_{s=-\infty}^{\infty} |c_{2s,u}| \cdot \sqrt{[u_0 \cdot \dot{u}_{II}(\xi_0) - \dot{u}_0 \cdot u_{II}(\xi_0)]^2 + [\dot{u}_0 \cdot u_I(\xi_0) - u_0 \cdot \dot{u}_I(\xi_0)]^2} \quad . \quad (2.37)$$

Trägt man die zu einer festen Phase ξ_0 gehörigen Orts-/Geschwindigkeits- (u_0, \dot{u}_0) -Paare in ein **Phasenraum-Diagramm** ein, so erhält man eine Kollektion von **Akzeptanzellipsen** [Daw95, Mar98]. In Abb. 2.8 sind einige ausgewählte Akzeptanzellipsen für $a_u = 0$ und $\beta_u = 0.2, 0.5, 0.8$ dargestellt. Normiert auf den freien Feldradius $u_{\max} = \text{const.} = r_0$ des Quadrupols beschreiben diese den kompletten Satz an Anfangsparametern, die zu einer Transmission des Ions bei der entsprechenden Phase des Wechselfeldes führen. Im Falle des „RF-only“ betriebenen QMF ($U = 0$) sind die x - und y -Ionenbewegungen und demzufolge auch die resultierenden Akzeptanzellipsen identisch. Dies gilt nicht für $a_u \neq 0$ bzw. $U \neq 0$ (s. auch Kap. II). Bei Simulationsrechnungen kann die Ellipsenfläche als Transmissionsmaß herangezogen werden. Maximale Transmission der erwünschten Masse wird nur dann erreicht, wenn das Phasenraumvolumen des (im Ionisationsprozess) erzeugten Ionenensembles innerhalb der dunkelgrau schraffierten Flächen liegt. Denn nur in diesem Bereich ist gewährleistet, dass die $(u_{\max}, \dot{u}_{\max})$ -Paare für alle Einschussphasen kleiner als die gegebenen Randbedingungen bleiben.

Eine weitere Limitierung realer Quadrupole gegenüber dem idealisierten Fall ist die endliche Länge der Stäbe. Um eine vollständige Massenselektion zu erreichen, müssen alle Ionen falscher Masse eine genügend starke transversale Beschleunigung erfahren und zudem lange genug im



Feld verweilen. Wolfgang Paul veröffentlichte in seiner Arbeit von 1958 [Pau58] eine einfache Beziehung zwischen dem **maximalen Auflösungsvermögen** \mathfrak{R}_{\max} und der Anzahl an Hochfrequenzperioden N , die das Ion während des Durchquerens des Massenfilters ausführt:

$$\mathfrak{R}_{\max} = m/\Delta m \approx N^2/12.25 \quad . \quad (2.38)$$

Δm gibt die Halbwertsbreite (FWHM) des Massenpeaks m an. Diese Abschätzung ist gültig für vernünftige Transmissionswerte und wurde in einer Reihe von weiteren Arbeiten bestätigt (siehe z.B. [Daw95, Bla98b]). Sie basiert auf der Tatsache, dass bei hoher Auflösung die Arbeitsgerade nahe der Spitze des Stabilitätsdreiecks verläuft. In diesem Fall erfolgt gemäß Kap. 2.1.4 die Mikroschwingung des Ions in der y -Richtung nahezu synchron zur Hochfrequenz ν des Wechselfeldes und es gilt: $N = \nu t \approx \nu L \sqrt{m/2E}$. Die Anzahl an RF-Zyklen kann demnach durch Verringerung der axialen Geschwindigkeit des Ions, durch Erhöhung von ν und/oder durch Vergrößerung der Stablänge L des QMF erhöht werden. Bei einer vorgegebenen Auflösung \mathfrak{R}_{\max} liefert dies eine obere Grenze für die maximal erlaubte axiale Ionenenergie E_{\max} :

$$\mathfrak{R}_{\max} \approx 0.0426 L_{\text{cm}}^2 \nu_{\text{MHz}}^2 m_{\text{amu}} / E_{\text{max,eV}} \quad . \quad (2.39)$$

Für ein System mit $L = 21$ cm und $\nu = 2.9$ MHz wäre beispielsweise zum Erreichen einer Auflösung $\mathfrak{R}_{\max} > 1000$ bei einer Massenzahl $m = 40$ amu eine Ionenenergie $E_{\max} < 6$ eV Voraussetzung. Wird der Massenfilter im Bereich niedriger Auflösung eingesetzt, so bestimmen die experimentellen Parameter U und V die Auflösung und man kann näherungsweise Gl. (2.20) des idealen unendlich langen Quadrupol-Massenfilters verwenden.

2.2.3 Transmissionspeakformen des Quadrupol-Massenfilters

In diesem Abschnitt sollen die Auswirkungen der vorgenannten Abweichungen auf die allgemeine Form eines Massenpeaks beschrieben werden, wie es in Abb. 2.9 skizziert ist [Bla00a]. Der durch die Steigung der Arbeitsgeraden vorgegebene Bereich Δq_u , der zur stabilen Transmission führt, ist in Abb. 2.9A dargestellt. Der ideale QMF sollte einen rechteckförmigen Massenpeak liefern (Abb. 2.9B). Wie diskutiert, führt die endliche transversale Ausdehnung des realen Quadrupols zu einem Verlust von Ionen auf an sich stabilen Bahnen, wenn deren Startparameter nicht in der Akzeptanzellipse des QMF liegen. Das Akzeptanzvolumen nimmt nahe der Grenzen des Stabilitätsdreiecks stark ab, und man erhält einen Massenpeak mit Rundungen. Dies rührt daher, dass Ionen mit (a_u, q_u) -Werten nahe den Stabilitätsgrenzen deutlich größere Maximalamplituden besitzen als in der Mitte des stabilen Bereiches und demzufolge ein Teil der Ionen trotz stabiler Flugbahnen aufgrund des limitierten freien Feldradius r_0 von den Stäben weggefangen werden. Wegen der unterschiedlichen x - und y -Schwingungsbewegung (siehe Abb. 2.5) ist dieser Effekt zur größeren Massenseite hin ausgeprägter. Folglich wird der flache Transmissionspeak asymmetrisch rund mit einer leichten Verschiebung des Peakmaximums zur kleineren Massenseite hin, wie in Abb. 2.9C verdeutlicht. Aufgrund seiner endlichen Länge besitzt ein realer Quadrupol ein zwar kleines, aber endliches Akzeptanzvolumen für Ionen falscher Masse. Dies führt dazu, dass Ionen auf instabilen Flugbahnen den QMF passieren können, wenn ihre Startparameter innerhalb dieser Akzeptanzellipse liegen. Daraus resultieren gemäß Abb. 2.9D Ausläufer an den Massenpeaks, die zur kleineren Massenseite hin stärker sind (wiederum aufgrund der unterschiedlichen x - y -Bewegungsklassen). Die Peakform wird darüberhinaus durch Randfelder am Massenfiltereintritt und -austritt [Bru68, Daw71, Hun89, McI89] sowie durch die in Kap. 2.2.1 hergeleiteten nichtlinearen Resonanzen verändert. Letztere bewirken zusätzliche schmale Strukturen auf den Massenpeaks. Die exakten Lagen der möglichen nichtlinearen Resonanzen

können durch die Multipolentwicklung der Quadrupol-Feldverteilung (2.30) bzw. durch Abb. 2.7 vorhergesagt werden. Für die Massenanalyse sind insbesondere die Resonanzlinien, die durch die Spitze des Stabilitätsdreiecks hindurchgehen, von größerer Bedeutung. Denn nur diese werden bei hohem Massenaufklärungsvermögen von der Arbeitsgeraden $a_u/q_u = 2U/V$ geschnitten. Sie führen zu Unsicherheiten in der Transmission und somit zu Ungenauigkeiten bei der Bestimmung von Isotopenverhältnissen. Im Rahmen der Simulationsstudien und der experimentellen massenspektrometrischen Untersuchungen wird darauf noch detailliert eingegangen.

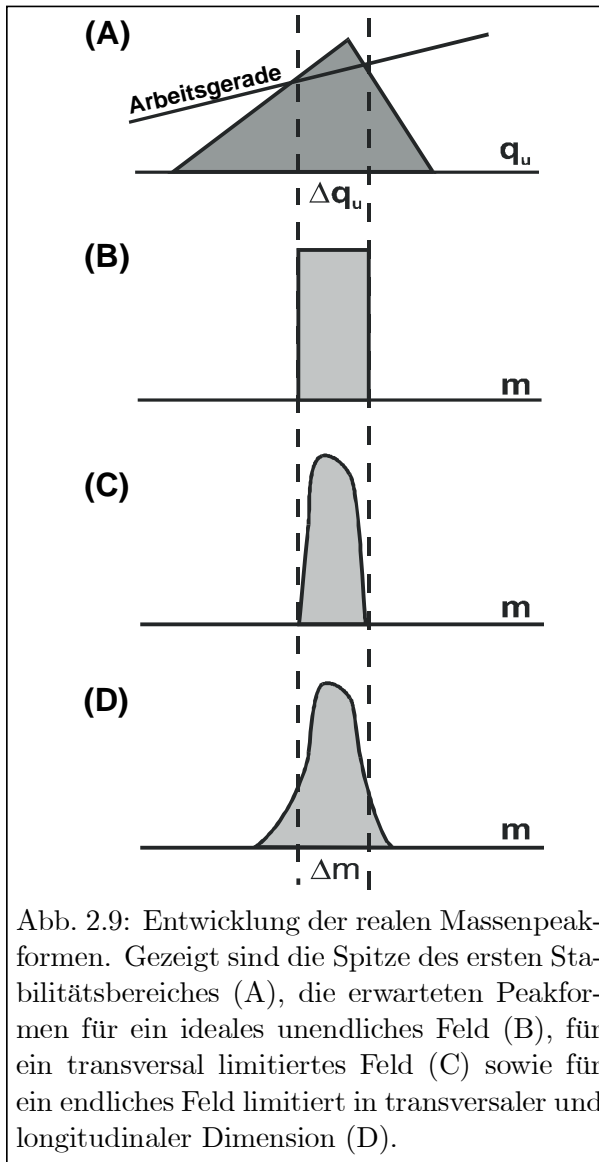


Abb. 2.9: Entwicklung der realen Massenpeakformen. Gezeigt sind die Spitze des ersten Stabilitätsbereiches (A), die erwarteten Peakformen für ein ideales unendliches Feld (B), für ein transversal limitiertes Feld (C) sowie für ein endlich in transversaler und longitudinaler Dimension limitiertes Feld (D).

Kapitel 3

Atomspektroskopische Grundlagen

Die Energieeigenwerte E der Elektronenhülle eines freien Atoms im Vakuum sind Lösungen der Schrödingergleichung:

$$\mathcal{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad , \quad (3.1)$$

in der $|\Psi\rangle$ die Elektronenwellenfunktion und \mathcal{H} den Hamiltonoperator der Gesamtenergie bezeichnet, der sich aus den Beiträgen \mathcal{H}_{FS} der *Feinstruktur* (FS), \mathcal{H}_{IS} der *Isotopieverschiebung* (IS) und \mathcal{H}_{HFS} der *Hyperfeinstruktur* (HFS) zusammensetzt:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{FS}} + \mathcal{H}_{\text{IS}} + \mathcal{H}_{\text{HFS}} \quad . \quad (3.2)$$

Um den theoretischen Teil dieser Arbeit in Grenzen zu halten, sei die gesamte Theorie der Elektron-Elektron-Wechselwirkung in der Atomhülle, d.h. die Theorie der FS, zwischen deren Niveaus die untersuchten Spektrallinien als elektrische Dipolübergänge auftreten, als bekannt vorausgesetzt bzw. auf entsprechende Lehrbücher wie z.B. [Cow81, Bra83, Sob91] verwiesen. Im Folgenden werden daher nur die relevanten Energiekorrekturen, IS und HFS, diskutiert. Diese entstehen durch die elektromagnetische Wechselwirkung der Kernmomente mit dem Feld der Atomhülle und sind um den Faktor $10^{-3} - 10^{-5}$ kleiner als die Aufspaltungen der FS-Wechselwirkung. Anschließend sollen weitere, für die Auswertung und das Verständnis der in dieser Arbeit durchgeführten isotopenspezifischen Resonanzionisationsspektroskopie (RIS) an Gadolinium notwendige, spektroskopische Grundlagen zusammengestellt werden.

3.1 Isotopieverschiebung

Die Feinstrukturenergien variieren oft geringfügig zwischen den Isotopen eines Elementes. Experimentell zugänglich ist dieser als *Isotopieverschiebung* bezeichnete Effekt, auf dem die Isotopen-selektivität der RIS beruht (siehe Kap. 3.5), in der Linienisotopieverschiebung¹ $\delta\nu^{AA'} = \nu^{A'} - \nu^A$ einer Spektrallinie nur als Differenz der Niveau-IS von oberem und unterem Zustand zweier Isotope der Massen M_A und $M_{A'}$ (zur Theorie der IS siehe z.B. [Hei74] und [Ott89]). Die Linien-IS ist nach Konvention positiv, falls das schwerere Isotop zu größeren Wellenzahlen hin verschoben ist.

¹Kleine Differenzen werden in der Laserspektroskopie oft in MHz angegeben. Die Umrechnung in Energien ist $\delta E = h \cdot \delta\nu$ mit h : Planck-Konstante.

Ursache für die IS ist zum einen die Beeinflussung der kinetischen Energie der Hüllenelektronen durch die Änderung der Kernmasse aufgrund des Impulserhaltungssatzes $\sum_{i=1}^N \vec{p}_i \text{ Elektron} = -\vec{p}_{\text{Kern}}$ für ein freies Atom (*Masseneffekt* MS, engl.: *mass shift*), zum anderen die durch die endliche Größe und Form der Ladungsverteilung bedingte Änderung des Kernpotentials gegenüber der $1/r$ -Abhängigkeit und somit der elektronischen Bindungsenergie beim Auftreten weiterer Neutronen (*Volumen- oder Feldeffekt* FS, engl.: *field shift*). Beides führt zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz des optischen Überganges i :

$$\delta\nu_i^{AA'} = \delta\nu_{i,\text{MS}}^{AA'} + \delta\nu_{i,\text{FS}}^{AA'} \quad . \quad (3.3)$$

Der bei den leichten Elementen ($Z \leq 30$) dominierende Masseneffekt $\delta\nu_{i,\text{MS}}^{AA'}$ kann als Summe des *normalen Masseneffektes* (NMS, engl.: *normal mass shift*) und des *spezifischen Masseneffektes* (SMS, engl.: *specific mass shift*) dargestellt werden:

$$\delta\nu_{i,\text{MS}}^{AA'} = \delta\nu_{i,\text{NMS}}^{AA'} + \delta\nu_{i,\text{SMS}}^{AA'} \quad . \quad (3.4)$$

Verantwortlich für den NMS ist die Mitbewegung des Kerns um den gemeinsamen Schwerpunkt des atomaren Vielteilchensystems bestehend aus der Hülle und dem Kern. Sie führt in erster Ordnung Störungsrechnung zur stets positiven Linien-IS:

$$\delta\nu_{i,\text{NMS}}^{AA'} = \frac{m_e (M_{A'} - M_A)}{(M_A + m_e)(M_{A'} + m_e)} \nu_i^A \quad \text{für } (M_{A'} > M_A) \quad . \quad (3.5)$$

Zur Eliminierung der Frequenzabhängigkeit in Gl. (3.5) wird der leicht berechenbare NMS üblicherweise vor der Analyse der gemessenen IS abgezogen. Der verbleibende Wert wird als „*residual*“ IS ($\delta\nu_{\text{RIS}}$) bezeichnet.

Der SMS beschreibt den Einfluss einer zustandsspezifischen, paarweise korrelierten Elektronenbewegung auf die Mitbewegung des Kerns. Er tritt in der Zentralfeldnäherung nur zwischen Elektronen offener Teilschalen auf, deren Drehimpulsquantenzahlen sich um 1 unterscheiden. Eine Abschätzung der SMS kann mittels Hartree-Fock bzw. Dirac-Fock-Rechnung erfolgen [Cow81], eine genaue Vorhersage ist in den meisten Fällen allerdings nicht möglich.

Da beide Masseneffekte die gleiche Massenabhängigkeit besitzen gilt:

$$\delta\nu_{i,\text{MS}}^{AA'} = (K_i^{\text{NMS}} + K_i^{\text{SMS}}) \frac{M_{A'} - M_A}{(M_A + m_e)(M_{A'} + m_e)} \quad (3.6)$$

mit den empirischen Abschätzungen [Hei74, Auf87]

$$\delta\nu_{i,\text{SMS}}^{AA'} \approx \begin{cases} (0.3 \pm 0.9) \delta\nu_{i,\text{NMS}}^{AA'} & \text{für } ns - np \text{ Übergänge} \\ (0 \pm 0.5) \delta\nu_{i,\text{NMS}}^{AA'} & \text{für } ns^2 - ns \text{ } np \text{ Übergänge} \end{cases} \quad . \quad (3.7)$$

Für Lanthanid-Spektrallinien ergaben Hartree-Fock-Rechnungen bei einer Änderung der f -Elektronenanzahl einen bis zu 30fach größeren SMS als NMS.

Der Volumen- bzw. Feldeffekt (FS) dominiert bei schweren Elementen ($Z \geq 58$) und liefert den Beitrag

$$\delta\nu_{i,\text{FS}}^{AA'} = F_i \cdot \lambda^{AA'} = E_i \cdot f(Z) \cdot \lambda^{AA'}, \quad E_i = \frac{\pi a_0^3}{Z} \Delta |\Psi(0)|_i^2 \quad . \quad (3.8)$$

Der elektronische Faktor E_i ist proportional zu der von allen am Übergang i beteiligten Elektronen hervorgerufenen Änderung der totalen nichtrelativistischen Elektronendichte $\Delta |\Psi(0)|_i^2$ am Kernort. Die Funktion $f(Z)$, die mit Z anwächst, erfasst sowohl die Relativitätskorrekturen an E_i als auch die endliche Kernladungsverteilung. Der kernabhängige Faktor $\lambda^{AA'}$ kann in eine Reihe von Änderungen radialer Kernladungsmomente $\langle r^{2n} \rangle^{AA'}$ mit elektronischen Faktoren C_n , den sogenannten *Seltzer-Koeffizienten*, entwickelt werden [Sel69]:

$$\lambda^{AA'} = \delta \langle r^2 \rangle^{AA'} + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{C_n}{C_1} \delta \langle r^{2n} \rangle^{AA'} \approx 0.95 \delta \langle r^2 \rangle^{AA'} . \quad (3.9)$$

Da bereits $C_2/C_1 \approx 10^{-3}$ ist, tragen im Allgemeinen die höheren Momente nur relativ wenig bei [Bha69].

3.2 Hyperfeinstruktur

Die HFS entsteht durch Wechselwirkung des Feldes der Elektronenhülle mit den höheren elektromagnetischen Multipolmomenten des ausgedehnten Atomkerns. Sie tritt im Allgemeinen nur bei Isotopen mit ungerader Massenzahl auf² und führt zu einer Aufspaltung der FS-Terme der Elektronenhülle in HFS-Komponenten. Aus Paritätserhaltungsgründen gibt es nicht verschwindende Beiträge zur Aufspaltung nur von magnetischen Momenten ungerader und von elektrischen Momenten gerader Ordnung. Die für die optische Spektroskopie mit schmalbandigen (*single-mode*) cw-Lasern erreichbare spektrale Auflösung von ~ 1 MHz erlaubt die Beschränkung auf die beiden niedrigsten Terme: das magnetische Dipolmoment μ_I des Kerns und das die asphärische Ladungsverteilung der Protonen erfassende elektrische Quadrupolmoment Q . Wegen der schwachen Wechselwirkung bleiben die inneren Kopplungen von Hülle und Kern erhalten, so dass Hüllendrehimpuls³ \mathbf{J} und Kerndrehimpuls \mathbf{I} zum Gesamtdrehimpuls \mathbf{F} des Atoms koppeln. Berücksichtigt man nur die beiden genannten Wechselwirkungsterme, so wird ein HFS-Niveau mit dem Gesamtdrehimpuls $F = |\mathbf{F}| = |\mathbf{I} + \mathbf{J}|$ um den Energiebetrag

$$\Delta E_{\text{HFS}} = \frac{A}{2} \cdot C + \frac{B}{4} \cdot \frac{\frac{3}{2}C(C+1) - 2I(I+1)J(J+1)}{(2I-1)(2J-1)IJ} \quad (3.10)$$

mit $C = F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)$ verschoben. C wird nach seiner ersten Erwähnung in [Cas32] häufig als *Casimir-Faktor* bezeichnet. Die Kopplungskonstante A (*Intervallfaktor*) beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem mittleren Magnetfeld \overline{B}_0 , das die Hüllenelektronen am Kernort erzeugen, und dem magnetischen Dipolmoment des Kernes μ_I :

$$A = \frac{\mu_I \mu_N \overline{B}_0}{IJ} . \quad (3.11)$$

Die *Quadrupolkopplungskonstante* B beinhaltet die Wechselwirkung zwischen dem Gradienten des durch die Elektronen erzeugten elektrischen Feldes am Kernort $(\partial^2 V_z / \partial z^2)|_0$ und dem elektrischen Quadrupolmoment des Kernes Q_s :

$$B = \left(\frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2} \right) \Big|_0 e Q_s . \quad (3.12)$$

²Isotope mit gerader Massenzahl besitzen in der Regel keinen Kernspin und demzufolge auch keine HFS. Ausnahme bilden lediglich einige uu-Kerne mit ungerader Neutronen- und Protonenzahl.

³Vektorielle Größen werden durch fettgedruckte Buchstaben symbolisiert.

Die Aufspaltung der FS-Terme in HFS-Niveaus führt zu einer Verteilung der *Oszillatorenstärke* des Überganges auf einzelne Hyperfeinübergänge. Die relative Intensität eines Überganges von $F \rightarrow F'$ ist durch

$$S(F \rightarrow F') = \frac{(2F+1)(2F'+1)}{2I+1} \left\{ \begin{array}{ccc} J' & F' & I \\ F & J & 1 \end{array} \right\}^2 \quad (3.13)$$

gegeben. Die Formeln zur Berechnung der $6j$ -Symbole (geschweifte Klammer in Gl. 3.13) können [Sob91] entnommen werden. Die Intensität eines Überganges mit HFS ist immer schwächer als die für einen Übergang ohne HFS, da sich die Stärken der einzelnen Komponenten nach der Summenregel

$$\sum_F \sum_{F'} S(F \rightarrow F') = 1 \quad (3.14)$$

wieder zur Gesamtintensität eines geraden Isotops aufsummieren müssen. Abweichungen von den durch $S(F \rightarrow F')$ gegebenen relativen Linienstärken treten dann auf, wenn eine längere Wechselwirkung der Atome mit dem Laserlicht zu einer von der statistischen Verteilung abweichenden Population der Unterzustände führt. Dieser Vorgang wird als *optisches Hyperfein-Pumpen* bezeichnet. Zusammen mit den Auswahlregeln elektrischer Dipolübergänge zwischen den beteiligten Niveaus im unteren und oberen HFS-Multiplett

$$\boxed{\Delta J = 0, \pm 1 \quad \text{und} \quad \Delta F = 0, \pm 1 \quad 0 \leftrightarrow 0} \quad (3.15)$$

wird das beobachtete HFS-Aufspaltungsbild durch Gl. (3.10) und (3.13) - bei Abwesenheit äußerer Felder und ohne optisches Pumpen - bestimmt.

Das Vorhandensein einer HFS führt in der Regel zu einer reduzierten Anregungs- und Nachweiseffizienz der Isotope mit Kernspin. Dieser Effekt tritt hauptsächlich bei der Verwendung schmalbandiger cw-Laser auf, die auf einen einzelnen Hyperfeinübergang abgestimmt werden [Obr90]. Auch beim Einsatz breitbandiger, gepulster Laser, deren Bandbreite sehr viel größer ist als die auftretenden HFS-Aufspaltungen, kann eine identische Anregungs- und Ionisations-effizienz für Isotope mit unterschiedlichem Kernspin nicht garantiert werden [Pay94]. Die resultierenden gerade-ungerade-Variationen führen zu künstlichen Isotopenanomalien und sind für präzise Isotopenverhältnismessungen mittels RIS/RIMS störend und nicht vernachlässigbar. Der gezielte Einsatz des optischen Pumpens in der RIMS zur Reduktion der Anzahl beobachtbarer Hyperfeinkomponenten und somit zur Minimierung der unterschiedlichen Nachweiswahrscheinlichkeiten für gerade und ungerade Isotope wurde erstmals von [Bus86] bei der laserunterstützten Elektronenstoßionisation von Barium demonstriert. In der Arbeitsgruppe LARISSA wurde der Prozess des optischen Pumpens in der mehrstufig resonanten Ionisation von ^{41}Ca zur Messung korrekter Isotopenverhältnisse sowohl theoretisch im Dichtematrixformalismus beschrieben als auch experimentell realisiert [Nör99]. Dabei wurde u.a. die relative Stärke der einzelnen Hyperfeinkomponenten in Abhängigkeit von der Intensitätsverteilung, der Verstimmung und der räumlichen Lage jedes einzelnen Laserstrahles der mehrstufigen Anregungsleiter untersucht.

3.3 King-Plot

Bei Elementen mit mindestens drei Isotopen ermöglicht ein *King-Plot* zum einen die Überprüfung der Konsistenz der Messergebnisse und zum anderen die Separation der elektronischen Anteile

von MS und FS einer gemessenen Linien-IS. Letzteres erfolgt üblicherweise in Bezug auf die in einer anderen Linie (der sogenannten Referenzlinie) bekannten Anteile [Kin84]. Dazu kann die IS eines Überganges i als Summe von MS und FS dargestellt werden

$$\delta\nu_i^{AA'} = K_i \cdot \frac{M_{A'} - M_A}{(M_A + m_e)(M_{A'} + m_e)} + F_i \cdot \lambda^{AA'} \equiv \text{MS} + \text{FS} \quad (3.16)$$

mit dem elektronischen Beitrag $K_i = (K_i^{\text{NMS}} + K_i^{\text{SMS}})$ für die MS und F_i für die FS. Betrachtet man die IS zweier Spektrallinien i und j , so kann aus der Summendarstellung (3.16) der Kernparameter $\lambda^{AA'}$ eliminiert werden. Mit Einführung der modifizierten IS

$$\delta\nu_{\text{mod}}^{AA'} := \delta\nu^{AA'} \cdot \frac{M_{B'} - M_B}{(M_B + m_e)(M_{B'} + m_e)} \cdot \frac{(M_A + m_e)(M_{A'} + m_e)}{M_{A'} - M_A} \quad (3.17)$$

folgt für die auf das Referenzisotopenpaar B, B' bezogene IS eine Geradengleichung in den Koordinaten $\delta\nu_{j,\text{mod}}^{AA'}$, $\delta\nu_{i,\text{mod}}^{AA'}$:

$$\boxed{\delta\nu_{i,\text{mod}}^{AA'} = \frac{F_i}{F_j} \delta\nu_{j,\text{mod}}^{AA'} + \left(K_i - \frac{F_i}{F_j} K_j \right) \frac{M_{B'} - M_B}{(M_B + m_e)(M_{B'} + m_e)}} \quad (3.18)$$

Dies gilt für beliebige Isotopenpaare beider Linien. Die Steigung der Geraden gibt direkt das Verhältnis der Feldeffekt-Verschiebungskonstanten F_i/F_j beider Übergänge an. Der Achsenabschnitt ist eine modifizierte Differenz der Masseneffekte K_i und K_j . Aufgrund von Messungenauigkeiten erfüllen die experimentellen IS-Werte Gl. (3.18) nur im Rahmen der Fehlergenauigkeiten. Die Bestimmung einer Ausgleichsgeraden ermöglicht das Auffinden von Korrekturen und anhand der Standardabweichung eine Konsistenzprüfung der optischen IS-Messungen.

Falls genaue Referenzwerte des Kernparameters $\lambda^{AA'}$ bekannt sind, kann durch Umformung von Gl. (3.16) und Einführung der *massenmodifizierten* Größen

$$\lambda_{\text{mod}}^{AA'} = \frac{(M_A + m_e)(M_{A'} + m_e)}{M_{A'} - M_A} \cdot \lambda^{AA'} \quad (3.19a)$$

$$\delta\nu_{i,\text{RIS},\text{mod}}^{AA'} = \frac{(M_A + m_e)(M_{A'} + m_e)}{M_{A'} - M_A} \cdot \delta\nu_{i,\text{RIS}}^{AA'} \quad (3.19b)$$

mit $\delta\nu_{i,\text{RIS}}^{AA'} = \delta\nu_i^{AA'} - \delta\nu_{i,\text{NMS}}^{AA'}$ (s. Kap. 3.1) der einfache lineare Zusammenhang

$$\boxed{\delta\nu_{i,\text{RIS},\text{mod}}^{AA'} = K_i^{\text{SMS}} + F_i \cdot \lambda_{\text{mod}}^{AA'}} \quad (3.20)$$

hergestellt werden. Trägt man die gemessene IS in Form der modifizierten „residual“ Isotopieverschiebung (RIS) gegen die modifizierten $\lambda^{AA'}$ -Werte auf, erwartet man gemäß Gl. (3.20) eine Gerade, deren Ordinatenabschnitt durch K_i^{SMS} und deren Steigung durch F_i bestimmt ist. Für einen Übergang i können somit die relevanten Konstanten direkt ermittelt und zum Verständnis der Atomstruktur herangezogen werden.

3.4 Spektroskopische Voraussetzungen und Anregungspfade im Gadolinium

Die Elektronenkonfiguration des Grundzustandes von Gadolinium ($Z = 64$)

$$[Xe] (4f)^7 (5d)^1 (6s)^2 \quad (3.21)$$

mit einer halbgefüllten f -Schale und einer einfach besetzten d -Schale deutet bereits an, dass für die Resonanzionisationsspektroskopie eine ganze Reihe von Übergängen zur Verfügung stehen. Der Gesamt-Elektronenspin ergibt sich aus der Anzahl der ungepaarten Elektronen zu $S = 4$, die Multiplizität ist $2S + 1 = 9$. Das Grundzustandsmultiplett ist fünffach aufgespalten und trägt die Termbezeichnung 9D_J mit $J = 2 - 6$. Die Besetzungswahrscheinlichkeit W seiner Terme kann gemäß

$$W(J) = \frac{(2J + 1) \cdot e^{-E_J/kt}}{\sum_J (2J + 1) \cdot e^{-E_J/kt}} \quad (3.22)$$

berechnet werden. E_J gibt die energetische Lage des jeweiligen Niveaus an. Wie Tab. 3.1 zu entnehmen ist, sind bei typischen Verdampfungstemperaturen von $T \approx 2000$ K die Terme mit 14 – 23% nahezu gleich besetzt, wobei das wachsende statistische Gewicht $(2J + 1)$ den Abfall des Boltzmannfaktors $e^{-E_J/kT}$ im Wesentlichen kompensiert. Die Zustandssumme im Nenner von Gl. (3.22) kann auf das Grundzustandsmultiplett beschränkt bleiben, die die nächst höheren Niveaus erst bei einer Anregungsenergie von 6378 cm^{-1} folgen und daher thermisch kaum noch besetzt sind. Die Ionisationsenergie beträgt $49601.44 \pm 0.35 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 6.15 \text{ eV}$) [Miy98], so dass für die Ionisation drei Photonen im sichtbaren Spektralbereich benötigt werden (s. Abb. 3.1).

Um die Anforderungen der einzelnen Anwendungen für den Ultraspurenachweis von Gadolinium mittels RIS zu erfüllen, ist eine Anregungsleiter erforderlich, die neben einer sehr hohen Ionisationseffizienz auch noch eine ausreichende Isobaren- und Isotopenselektivität erwarten lässt. Da das existierende resonante Lasersystem ausschließlich aus Diodenlasern besteht, ist der verfügbare Wellenlängenbereich stark eingeschränkt. Hinzu kommt, dass im Falle von Gd aufgrund der komplexen Elektronenkonfiguration nur sehr wenig über die in [Mar78] tabellierten atomaren Zustände bekannt ist. Zudem gibt es bis dato kaum Arbeiten zur mehrfach resonanten Ionisation.

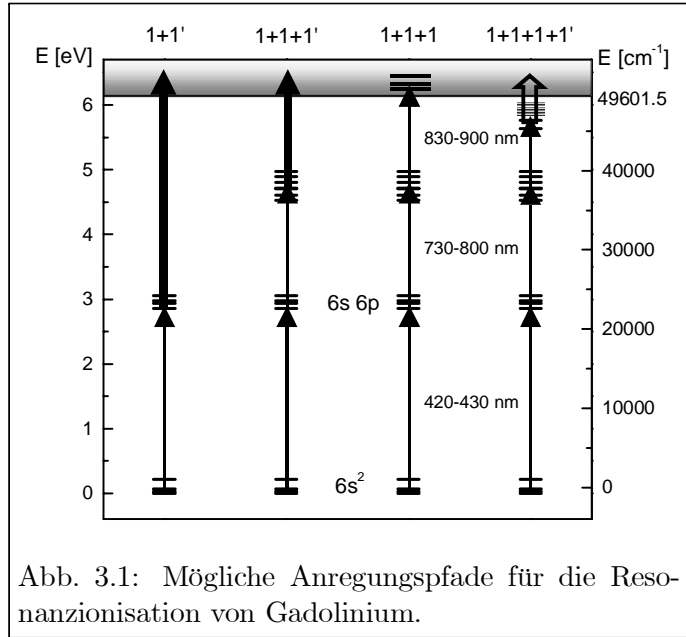


Abb. 3.1: Mögliche Anregungspfade für die Resonanzionisation von Gadolinium.

Lediglich die Gruppe um M. Miyabe hat sich in den letzten Jahren intensiv mit der RIS an Gd beschäftigt, unter anderem zur genaueren Bestimmung des Ionisationspotentials über die Konvergenz von Rydberg-Serien [Miy96, Miy97, Miy98]. Aus diesem

Tabelle 3.1: Die energetische Lage des Grundzustandsmultipletts von Gadolinium [Mar78] und dessen Besetzungswahrscheinlichkeit bei einer Ofentemperatur von $T = 2000$ K.

Grundzustand 9D_J	$J = 2$	$J = 3$	$J = 4$	$J = 5$	$J = 6$
Energetische Lage (cm^{-1})	0.000	215.124	532.977	999.121	1719.087
Besetzungs-WK (%)	19.0	22.8	23.4	20.4	14.4

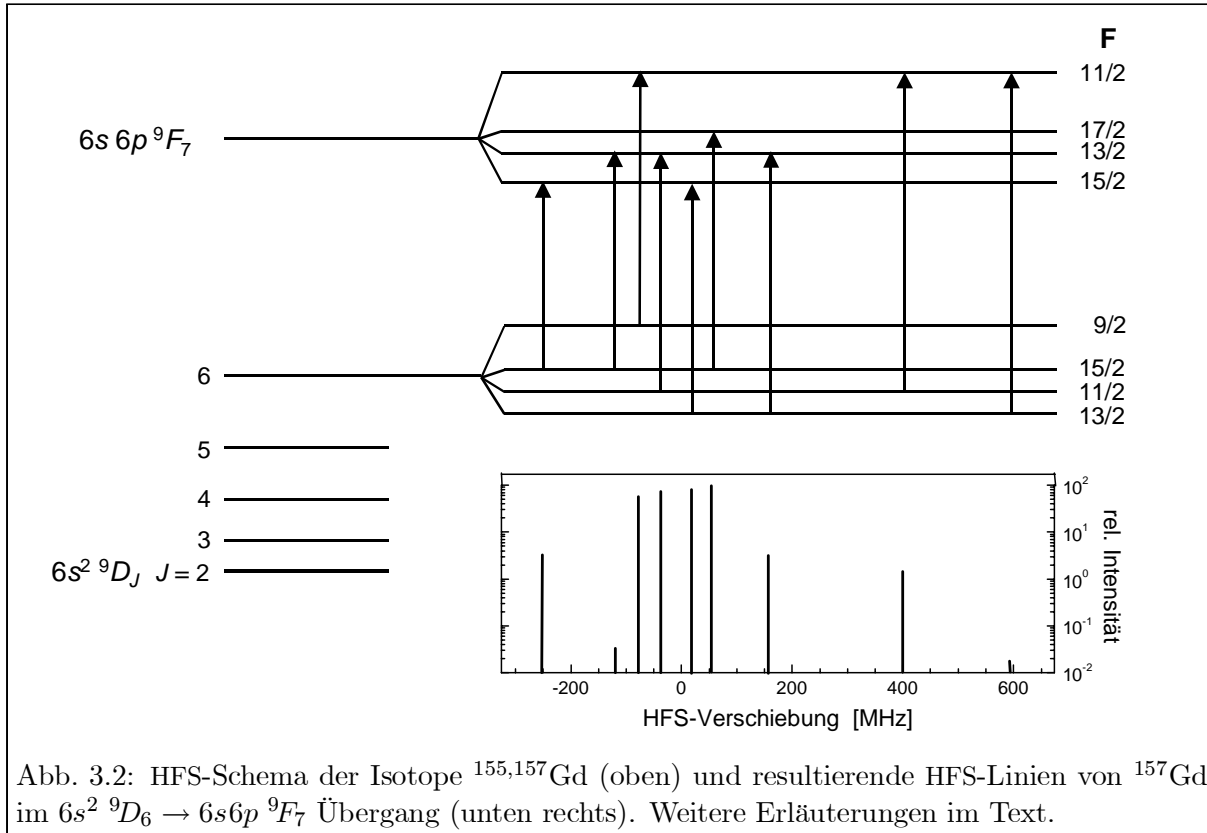


Abb. 3.2: HFS-Schema der Isotope $^{155,157}\text{Gd}$ (oben) und resultierende HFS-Linien von ^{157}Gd im $6s^2\ ^9D_6 \rightarrow 6s6p\ ^9F_7$ Übergang (unten rechts). Weitere Erläuterungen im Text.

Grunde kann an dieser Stelle noch nicht direkt eine *optimale* Anregungsleiter genannt aber der Weg für das Auffinden eines effizienten Schemas für die mehrfach resonante Ionisation dargelegt werden. Entsprechende Möglichkeiten sind in Abb. 3.1 skizziert.

Aufgrund der fünf möglichen Ausgangsniveaus stehen bereits für die *einfach resonante zwei-Photonen-Ionisation* $(1+1')^4$, im Folgenden kurz als „*einfach resonante Ionisation*“ bezeichnet, zahlreiche Anregungsschemata zur Verfügung. Für den Grundzustandsübergang soll ein vorhandener Diodenlaser mit Frequenzverdopplungseinheit [Sch98] eingesetzt werden, wodurch Wellenlängen im blauen Spektralbereich von 420 – 430 nm möglich sind (siehe Kap. 6.1.1). Da mittlerweile Diodenlaser im Bereich 400 – 430 nm auch kommerziell verfügbar sind, scheint diese Wahl auch im Hinblick auf den geringen experimentellen Aufwand besonders günstig. Für die anschließende Photoionisation ist UV-Licht erforderlich. In dem genannten Wellenlängenbereich stehen eine ganze Reihe von möglichen $6s^2 \rightarrow 6s6p$ Übergängen zur Verfügung.

Die ungeraden Isotope $^{155,157}\text{Gd}$ besitzen beide einen Kernspin von $I = 3/2$. Die daraus resultierende HFS für einen exemplarisch ausgewählten $J = 6 \rightarrow J = 7$ Übergang ist in Abb. 3.2 schematisch dargestellt. Das Grundzustandsniveau $6s^2\ ^9D_6$ und das erste angeregte Niveau $6s6p\ ^9F_7$ spalten sich in vier Hyperfeinzustände auf, was zu einer komplexen HFS führt. Unter Berücksichtigung der Auswahlregeln (3.15) und mit Kenntnis der entsprechenden A - und B -Faktoren der beteiligten Zustände [Jin90, Bla00b] können für die neun möglichen HFS-Übergänge mittels Gl. (3.10) und (3.13) die relativen energetischen Lagen sowie Intensitäten der einzelnen Linien berechnet werden. Das zu erwartende HFS-Spektrum ist in Abb. 3.2 rechts unten dargestellt. Auf die ausgewählten Übergänge und die spektroskopischen Studien bzgl. IS und

⁴Die Schreibweise $1+1'$ soll verdeutlichen, dass es sich um Photonen unterschiedlicher Wellenlänge handelt, wobei die Ionisation nichtresonant erfolgt (durch ' angedeutet).

HFS in der einfach resonanten Anregung wird detailliert in Kap. 8.1 eingegangen.

Zur Steigerung der Effizienz und Selektivität soll dem geeignetsten ersten Anregungsschritt ein zweiter resonanter Schritt folgen. Im 1+1+1' Schema können zudem die beiden resonanten Laser antikollinear überlagert werden, was zu einer starken Verringerung der Dopplerbreite führt. Es ist wichtig, dass der zweite Anregungsschritt wiederum in einem für Diodenlaser günstigen Wellenlängenbereich liegt. Für die Ionisation ist eine der sichtbaren Linien des Ar⁺-Lasers vorgesehen. Hohe Nachweeffizienzen sollten sich dann mit einem weiteren Anregungsschritt in niedrig liegende autoionisierende Zustände oder, alternativ, durch Anregung eines Rydbergzustandes mit nachfolgender Ionisation mittels eines CO₂-Lasers verwirklichen lassen. Mit dem Auffinden geeigneter Übergänge in der mehrfach resonanten Anregung und ihrer Charakterisierung bezüglich IS und HFS befassen sich die Kapitel 8.2 und 8.3.

3.5 Linienprofile und Selektivität

Entscheidend für die Auflösung einzelner Resonanzlinien und somit für die Isotopenselektivität eines RIS-Schemas ist die Größe der auftretenden Isotopieverschiebungen und die Form der Resonanzsignale. Die maximale Auflösung einer Linie ist durch die Lebensdauern τ_1 , τ_2 der beiden beteiligten Niveaus gegeben, die im Frequenzraum zu einer lorentzförmigen Intensitätsverteilung des emittierten bzw. absorbierten Lichtes führen [Dem93]:

$$I_L(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma_L^2}{4(\nu - \nu_0)^2 + \Gamma_L^2} \quad (3.23)$$

Für die in diesem Abschnitt diskutierten Linienformen sind die eingeschlossenen Flächen auf Eins normiert. Bei geringen Laserintensitäten ist die *homogene Linienbreite* Γ_L durch die natürliche Linienbreite

$$\Gamma_0 = \frac{1}{2\pi\tau_1} + \frac{1}{2\pi\tau_2} \quad (3.24)$$

gegeben. Im Experiment wird jedoch diese untere Schranke zumeist nicht erreicht. Es gibt eine Reihe von Effekten, die zu einer Linienverbreiterung führen. Man unterscheidet dabei zwischen *homogener* und *inhomogener Verbreiterung* der Resonanzlinie.

Zur ersten Gruppe gehören die *Sättigungsverbreiterung* und die *Druckverbreiterung*. Die Sättigungsverbreiterung tritt dann in Erscheinung, wenn mit wachsender Laserintensität die Rate der induzierten Übergänge die spontane Zerfallsrate erreicht bzw. übersteigt. Die Breite der Resonanzlinie des 2-Niveau-Systems ist in diesem Fall durch

$$\Gamma_L = \Gamma_{\text{Sat}} = \Gamma_0 \sqrt{1 + \frac{I_{\text{Las}}}{I_{\text{Sat}}}} \quad \text{mit} \quad I_{\text{Sat}} = \frac{\pi hc}{\lambda^3} A_{21} \quad (3.25)$$

gegeben. Hierbei bezeichnet A_{21} den Einsteinkoeffizienten der spontanen Emission und λ die Übergangswellenlänge. Die Druckverbreiterung resultiert aus gegenseitigen Stößen der bewegten Atome, spielt aber bei den in der LARISSA-Apparatur erzeugten Atomstrahldichten keine Rolle. Wesentlich wichtiger als die genannte homogene Verbreiterung ist die auf der Geschwindigkeits- und Winkelverteilung der Atome basierende inhomogene Linienverbreiterung.

Fällt eine elektromagnetische Welle der Frequenz ν_0 auf ein sich bewegendes Atom, so erscheint diese Frequenz ν_0 im Ruhesystem des bewegten Atoms dopplerverschoben. Wird in Näherung

erster Ordnung nur die Geschwindigkeitskomponente v_L in Richtung des Laserstrahls betrachtet, so beträgt die Dopplerverschiebung

$$\Delta\nu_D = -\frac{v_L}{c} \nu_0 = -\frac{v_L}{\lambda_0} . \quad (3.26)$$

Atome mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten besitzen demnach auch unterschiedliche Resonanzfrequenzen. Im thermischen Gleichgewicht haben die Atome eines Gases der Temperatur T eine Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung, die zu einer *inhomogenen Verbreiterung* mit einem gaußförmigen Profil

$$I_G(\nu) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{2}{\Gamma_G} \exp \left[-\frac{4(\nu - \nu_0)^2 \ln 2}{\Gamma_G^2} \right] \quad (3.27)$$

führt. Die Gaußfunktion ist symmetrisch zu $\nu = \nu_0$. Ihre volle Halbwertsbreite (FWHM) $\Gamma_D = |\nu_1 - \nu_2|$ mit $I_G(\nu_1) = I_G(\nu_2) = \frac{1}{2} I_G(\nu_0)$ heißt *Dopplerbreite* und beträgt

$$\Gamma_D = \sqrt{\frac{2kT}{mc^2 \ln 2}} \nu_0 = \frac{1}{\sqrt{\ln 2}} \frac{\alpha}{c} \nu_0 = 7.162 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M} \left[\frac{\text{K}}{\text{amu}} \right]} \nu_0 . \quad (3.28)$$

Zur Verringerung der Dopplerbreite, die typischerweise einige GHz beträgt (für $T = 1800$ K, $M = 158$ amu und $\lambda_0 = 423$ nm folgt $\Gamma_D = 1.8$ GHz), werden die Laserstrahlen senkrecht zur Achse des gerichteten thermischen Atomstrahles eingekoppelt. Durch Kollimation des Atomstrahls auf kleine Winkel β kann eine Reduktion der Dopplerbreite um den Faktor $\sin(\beta/2)$ erreicht werden. Somit reduziert sich beispielsweise für $\beta = 5^\circ$ die inhomogene Breite auf etwa 100 MHz. Die Verringerung der Dopplerbreite ist in zweifacher Hinsicht wichtig. Zum einen erhöht sich die optische Selektivität des Nachweisverfahrens durch den kleiner werdenden Beitrag eines interferierenden Isotops bei der Resonanzfrequenz des zu untersuchenden Isotops, zum anderen ist bei schmalbandigen Lasern die Nachweiseffizienz umso größer, je kleiner die inhomogene Linienbreite ist. Die Reduktion der Linienbreite sollte dabei natürlich nicht auf Kosten der Transporteffizienz erfolgen. Zu Beginn dieser Arbeit wurde aus den genannten Gründen ein elektrothermisch geheizter Graphitofen entwickelt, der als *selbstkollimierende* Strahlquelle mit kleinem Öffnungswinkel dient (siehe dazu Kap. 6.3).

Da die Dopplerbreite nur bis zu einem gewissen Maße reduziert werden kann und zudem jedes Atom selbst wieder eine homogene Linienbreite gemäß Gl. (3.23) besitzt, die dazu führt, dass das Atom auch abseits der Resonanzfrequenz mit endlicher Wahrscheinlichkeit angeregt wird, müssen zur Bestimmung der resultierenden Linienform beide Prozesse berücksichtigt werden. Aus der Faltung von Lorentz- und Gaußprofil resultiert das sogenannte *Voigtprofil*

$$I_V(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\nu' I_G(\nu') I_L(\nu - \nu') , \quad (3.29)$$

das zur Beschreibung von Linienprofilen herangezogen wird. Eine fundamentale quantenmechanische Beschreibung der Linienformen bei mehrstufig resonanten Anregungen gibt [Bus99, Nör99].

Der exakte Wert der Isotopenselektivität für einen einstufigen Anregungsprozess kann aus dem Abstand und der Breite der Resonanzlinie der beiden betrachteten Isotope bei bekannter Linienform bestimmt werden:

$$S(\nu) = \frac{I_1(\nu - \nu_1)}{I_2(\nu - \nu_2)} - 1 . \quad (3.30)$$

$I_1(\nu - \nu_1)$ und $I_2(\nu - \nu_2)$ sind die Intensitätsprofile der erwünschten und interferierenden Linie. Von Interesse ist besonders der Wert im Zentrum der erwünschten Linie

$$S = \frac{I_0}{I(\nu_1 - \nu_2)} - 1, \quad (3.31)$$

wobei gleiche Linienprofile angenommen wurden. Für den üblichen Fall, dass die beiden interferierenden Resonanzen um mehrere Linienbreiten voneinander getrennt sind und die Dopplerbreite nicht wesentlich größer ist als die Lorentzbreite, also $\delta\nu_{12} \gg \Gamma_G \geq \Gamma_L$ gilt, kann die Intensität des gewünschten Isotops durch den Gaußanteil und der Beitrag der Interferenz durch den Lorentzläufer angenähert werden. Daraus folgt eine Abschätzung für die erreichbare Selektivität

$$S = \frac{I_{V_1}(\nu_1)}{I_{V_2}(\nu_1)} - 1 \approx \frac{I_{G_1}(\nu_1)}{I_{L_2}(\nu_1)} - 1 \approx \frac{4(\nu_1 - \nu_2)^2}{\Gamma_G \cdot \Gamma_L} \sqrt{\pi \cdot \ln 2}. \quad (3.32)$$

In der Realität ist die Linienform und damit die erreichbare Selektivität bzw. Auflösung eng an die experimentellen Gegebenheiten geknüpft, die für die beobachteten Linienbreiten verantwortlich sind. Während sich bei der breitbandigen n -stufigen Ionisation die optische Gesamtselektivität näherungsweise als das Produkt der Selektivitäten in den einzelnen Schritten berechnen lässt [Let87], gilt dies bei der schmalbandigen RIS nicht mehr. Hier kann die erreichbare optische Selektivität beispielsweise durch Berechnungen im Dichtematrixformalismus abgeschätzt werden [Nör99].

Bei der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten RIS an Gadolinium wurden zum Erreichen größtmöglicher Ionisationseffizienz auch spektroskopische Studien an autoionisierenden Resonanzen durchgeführt. Deren Linienform kann nicht durch die in diesem Abschnitt diskutierten Linienprofile beschrieben werden. Es ist eine neue Theorie notwendig, die im nächsten Kapitel vorgestellt wird.

3.6 Linienform autoionisierender Resonanzen

Bei Atomen mit zwei oder mehr Elektronen ist es möglich, zwei dieser Elektronen in angeregte Niveaus zu bringen, so dass die Gesamtenergie des entstandenen stationären Zustandes über dem ersten Ionisationslimit liegt. Unter Beachtung gewisser Auswahlregeln können dann von diesem doppelt angeregten Zustand aus entweder unter Strahlungsemission Übergänge zu tieferen, gebundenen Zuständen oder strahlungslose Übergänge in Kontinuumszustände gleicher Energie stattfinden. Letzteres bedeutet, dass eines der angeregten Elektronen in einen tiefer liegenden Zustand übergeht und die dabei freiwerdende Energie das zweite Elektron völlig vom Atom abtrennt. Abb. 3.3A soll dies noch einmal im Einteilchenbild verdeutlichen. Die aus dem doppelt angeregten Zustand strahlungslos stattfindende Ionisation wird als *Autoionisation* (AI) bezeichnet und man spricht von einem *autoionisierenden Zustand* oder einer *autoionisierenden Resonanz*.

Die Existenz solcher Resonanzen macht sich durch eine Veränderung des Photoabsorptionsquerschnitts bemerkbar. Im Gegensatz zu Übergängen zwischen diskreten gebundenen Zuständen kann die Linienform einer autoionisierenden Resonanz im Allgemeinen nicht durch ein Voigtprofil beschrieben werden. Dies ist in Abb. 3.3B illustriert. Die experimentell beobachtete Linienform (Kreise) weist eine deutliche Asymmetrie auf, die durch das angefittete Voigtprofil (Linie; siehe Gl. 3.29) nicht wiedergegeben werden kann. Der im Folgenden gewählte Weg zur Beschreibung

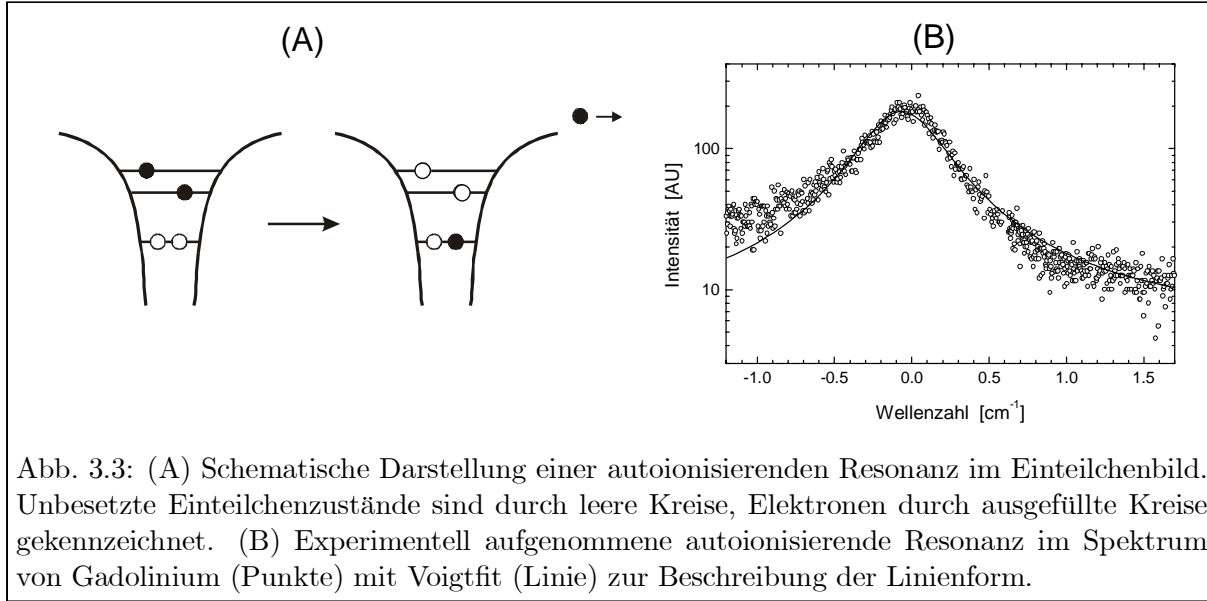


Abb. 3.3: (A) Schematische Darstellung einer autoionisierenden Resonanz im Einteilchenbild. Unbesetzte Einteilchenzustände sind durch leere Kreise, Elektronen durch ausgefüllte Kreise gekennzeichnet. (B) Experimentell aufgenommene autoionisierende Resonanz im Spektrum von Gadolinium (Punkte) mit Voigtfit (Linie) zur Beschreibung der Linienform.

der autoionisierenden Resonanzen geht im Wesentlichen auf die Ableitung von U. Fano [Fan61] zurück. Detailliert behandelt findet man die Theorie zur AI auch in den Lehrbüchern [Cow81] und [Tem85].

Die Klassifizierung elektronischer Zustände von Atomen bzw. Molekülen erfolgt gewöhnlich unter der Annahme der „*independent particle approximation*“, bei der jedem einzelnen Zustand eine eindeutige Konfiguration zugeordnet werden kann. Durch Wechselwirkungen zwischen den Konfigurationen („*configuration interaction*“), d.h. durch solche Teile des Hamiltonians, die in der *independent particle approximation* nicht berücksichtigt sind, werden diese Zustände jedoch gemischt. Dies wird besonders dann offensichtlich, wenn diskrete Zustände oberhalb der Ionisationsschwelle mit den kontinuierlichen Zuständen des Ion-Elektron-Systems wechselwirken, da dann Zustände beider Konfigurationen exakt die gleiche Energie besitzen. Zur Beschreibung dieser autoionisierenden Zustände wird der einfachste Fall betrachtet: Ein diskreter, gebundener Zustand φ existiert in einem System von Kontinuumszuständen $\psi_{E'}$. Dabei seien die Unterräume dieser Zustände jeweils für sich bereits diagonalisiert, während der Hamiltonoperator H im Gesamtzustandsraum noch nicht diagonalisiert ist:

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = E_{\varphi} \quad (3.33a)$$

$$\langle \psi_{E''} | H | \psi_{E'} \rangle = E' \delta(E'' - E') \quad (3.33b)$$

$$\langle \psi_{E'} | H | \varphi \rangle = V_{E'} . \quad (3.33c)$$

$|V_{E'}|^2$ beschreibt die Stärke der Kopplung zwischen den beiden Elektronenkonfigurationen bei gegebener Energie E' . Sie besitzt die Dimension einer Energie und ist im Wesentlichen durch die Überlappung der Wellenfunktionen gegeben, welcher in der Regel klein ist, da die Elektronen in gebundenen Zuständen eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit in Kernnähe haben, während die der Elektronen in Kontinuumszuständen dort relativ klein ist.

Jeder Zustand Ψ_E mit der Energie E im Bereich des Kontinuums kann als Superposition des diskreten Zustandes φ und der Kontinuumszustände $\psi_{E'}$ geschrieben werden, so dass der zugehörige Eigenvektor, den es zu bestimmen gilt, die Form

$$\Psi_E = a\varphi + \int dE' b_{E'} \psi_{E'} \quad (3.34)$$

besitzt. Die Koeffizienten a und $b_{E'}$ sind natürlich ihrerseits prinzipiell wieder Funktionen von E : $a = a(E)$, $b_{E'} = b_{E'}(E)$, dies wird aber im Folgenden vernachlässigt. Unter Ausnutzung der Beziehungen (3.33a)-(3.33c) gilt

$$\begin{aligned}\langle \varphi | H | \Psi_E \rangle &= a \langle \varphi | H | \varphi \rangle + \int dE' b_{E'} \langle \varphi | H | \psi_{E'} \rangle \\ &= a E_\varphi + \int dE' b_{E'} V_{E'}^* \\ &= \langle \varphi | \Psi_E \rangle E \stackrel{!}{=} a E\end{aligned}\quad (3.35)$$

und

$$\begin{aligned}\langle \psi_{E'} | H | \Psi_E \rangle &= a \langle \psi_{E'} | H | \varphi \rangle + \int dE'' b_{E''} \langle \psi_{E'} | H | \psi_{E''} \rangle \\ &= a V_{E'} + b_{E'} E' \\ &= \langle \psi_{E'} | \Psi_E \rangle E \stackrel{!}{=} b_{E'} E .\end{aligned}\quad (3.36)$$

Die letzte Gleichung von (3.35) und (3.36) stellt jeweils die Forderung für die Koeffizienten a und $b_{E'}$ dar. Das resultierende Gleichungssystem für $a = \langle \varphi | \Psi_E \rangle$ und $b_{E'} = \langle \psi_{E'} | \Psi_E \rangle$ lautet:

$$a E_\varphi + \int dE' b_{E'} V_{E'}^* = a E \quad (3.37a)$$

$$a V_{E'} + b_{E'} E' = b_{E'} E . \quad (3.37b)$$

Die *formale* Lösung für $b_{E'}$ ergibt sich aus der zweiten dieser beiden Gleichungen zu

$$b_{E'} = \left[\frac{1}{E - E'} + z(E) \delta(E - E') \right] V_{E'} a , \quad (3.38)$$

wobei der zweite Summand zur Berücksichtigung der Polstelle $E = E'$ eingeführt wurde. Der erste Term ist so aufzufassen, dass nach Einsetzen in Gl. (3.37a) bei der Integration der Hauptwert des Integrals zu bestimmen ist, $z(E)$ wird später bestimmt. Um ein Verständnis für den Einfluss der Konfigurationsmischung zu erhalten geht man davon aus, dass die Zustände $\psi_{E'}$ durch eine Wellenfunktion mit dem asymptotischen Verhalten $\propto \sin[k(E')r + \delta]$ beschrieben werden können. Unter dieser Voraussetzung gilt:

$$V_{E'} a \int dE' \frac{1}{E - E'} \sin[k(E')r + \delta] \xrightarrow{r \gg 1} -\pi \cos[k(E)r + \delta] V_E a \quad (3.39a)$$

$$V_{E'} a \int dE' z(E) \delta(E - E') \sin[k(E')r + \delta] \xrightarrow{r \gg 1} z(E) \sin[k(E)r + \delta] V_E a . \quad (3.39b)$$

Mit dem Additionstheorem $\cos(\Delta) \sin(\alpha) + \sin(\Delta) \cos(\alpha) = \sin(\alpha + \Delta)$ und der Definition $\Delta = -\arctan\left(\frac{\pi}{z(E)}\right)$ folgt

$$\int dE' b_{E'} \psi_{E'} \propto \sin[k(E)r + \delta + \Delta] . \quad (3.40)$$

Die Superposition der Zustände $\psi_{E'}$, verursacht durch die Wechselwirkung mit dem diskreten Zustand φ , führt demnach zu einer *Phasenverschiebung* Δ .

$z(E)$ wird nun durch die Substitution der *formalen* Lösung (3.38) für $b_{E'}$ in Gl. (3.37a) bestimmt:

$$E_\varphi + F(E) + z(E) |V_E|^2 = E \quad (3.41)$$

mit $F(E) = P \int dE' \frac{|V_{E'}|^2}{E-E'}$ wobei $P \int$ als Hauptwert des Integrals zu verstehen ist. Für $z(E)$ folgt somit

$$z(E) = \frac{E - E_\varphi - F(E)}{|V_E|^2} . \quad (3.42)$$

Die Phasenverschiebung Δ durchläuft gemäß Gl. (3.42) rasch ein Intervall π , wenn die Energie E einen Bereich von $\Delta E = |V_E|^2$ um die *Resonanzenergie* $E = E_\varphi + F(E)$ überstreicht. Die Resonanzenergie E weist dabei die Verschiebung von $F(E)$ gegenüber der ungestörten Position E_φ von φ auf.

Der Koeffizient a der Beimischung von φ zum quasistationären Zustand Ψ_E lässt sich aus der Orthonormierungsbedingung

$$\langle \Psi_{\bar{E}} | \Psi_E \rangle = a^*(\bar{E}) a(E) + \int dE' b_{E'}^*(\bar{E}) b_{E'}(E) = \delta(\bar{E} - E) \quad (3.43)$$

gemäß Anhang B bestimmen zu:

$$|a(E)|^2 = \frac{1}{|V_E|^2 [\pi^2 + z^2(E)]} = \frac{|V_E|^2}{[E - E_\varphi - F(E)]^2 + \pi^2 |V_E|^4} . \quad (3.44)$$

Dieses Resultat zeigt, dass durch die Konfigurationswechselwirkung der diskrete Zustand φ über ein Band stationärer Zustände verteilt wird, wobei der Anteil von φ durch eine lorentzförmige Resonanzkurve der Halbwertsbreite $\Gamma = 2\pi |V_E|^2$ gegeben ist. Γ bestimmt die Lebensdauer des Zustandes gegenüber Autoionisation. Befindet sich das betrachtete System zu einem bestimmten Zeitpunkt im Zustand φ , so wird es mit einer mittleren Lebensdauer von $1/2\pi |V_E|^2$ autoionisieren.

Mit den Ausdrücken $A = E - E_\varphi - F(E)$, $B = -\pi |V_E|^2$ und $C = \sqrt{A^2 + B^2}$ sowie unter Berücksichtigung der Gl. (3.42) kann man die Beziehungen

$$\tan(\Delta) = \frac{-\pi |V_E|^2}{E - E_\varphi - F(E)} \quad (3.45a)$$

$$\sin(\Delta) = \frac{-\pi |V_E|^2}{\sqrt{[E - E_\varphi - F(E)]^2 + \pi^2 |V_E|^4}} \quad (3.45b)$$

$$\cos(\Delta) = \frac{E - E_\varphi - F(E)}{\sqrt{[E - E_\varphi - F(E)]^2 + \pi^2 |V_E|^4}} . \quad (3.45c)$$

aufstellen. Damit lassen sich die Mischungskoeffizienten folgendermaßen ausdrücken:

$$a = \frac{\sin(\Delta)}{\pi V_E} \quad (3.46a)$$

$$b_{E'} = \frac{V_{E'}}{\pi V_E} \cdot \frac{\sin(\Delta)}{E - E'} - \cos(\Delta) \cdot \delta(E - E') . \quad (3.46b)$$

Nun ist es möglich, den Einfluss der Konfigurationsmischung auf die Anregungswahrscheinlichkeit des stationären Zustandes Ψ_E aus einem Anfangszustand i durch die Wirkung eines beliebigen Anregungsoperators T zu betrachten, d.h. man betrachtet

$$\begin{aligned} \langle \Psi_E | T | i \rangle &= \frac{1}{\pi V_E^*} \langle \varphi | T | i \rangle \sin(\Delta) \\ &+ \frac{1}{\pi V_E^*} P \int dE' \frac{V_{E'}^*}{E - E'} \langle \psi_{E'} | T | i \rangle \sin(\Delta) \\ &- \langle \psi_E | T | i \rangle \cos(\Delta) \quad . \end{aligned} \quad (3.47)$$

Es werden demnach die mit ihren jeweiligen Beimischungskoeffizienten gewichteten Wahrscheinlichkeitsamplituden für einen Übergang in den ungestörten Kontinuumszustand ψ_E und in den *modifizierten* Zustand Φ , der aus dem diskreten Zustand φ durch Beimischung des Kontinuums $\psi_{E'}$ entstanden ist, addiert. Dies kann auch folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\langle \Psi_E | T | i \rangle = \frac{1}{\pi V_E^*} \langle \Phi | T | i \rangle \sin(\Delta) - \langle \psi_E | T | i \rangle \cos(\Delta) \quad (3.48)$$

mit

$$\Phi = \varphi + P \int dE' \frac{V_{E'}}{E - E'} \cdot \psi_{E'} \quad . \quad (3.49)$$

Gl. (3.48) zeigt, dass die beobachtbaren Anregungswahrscheinlichkeiten bzw. Photoabsorptionsquerschnitte in der Nähe einer autoionisierenden Resonanz von zwei miteinander interferierenden Amplituden gestaltet werden. Es ist festzuhalten, dass nach Gl. (3.45a) und (3.45b) um den Resonanzpunkt $\Delta = \pi/2$ die Funktion $\sin(\Delta)$ eine gerade und $\cos(\Delta)$ eine ungerade Funktion in E ist. Die Wahrscheinlichkeitsamplituden addieren sich demzufolge auf der einen Seite der Resonanz konstruktiv und auf der anderen Seite destruktiv, d.h. sie interferieren mit entgegengesetzten Phasen auf beiden Seiten der Resonanz. Dies führt zu der in Abb. 3.3B gezeigten Asymmetrie im Linienprofil. Durch Umformung von Gl. (3.48) zu

$$\langle \Psi_E | T | i \rangle = \frac{1}{\pi V_E^*} \langle \Phi | T | i \rangle \cos(\Delta) \left[\tan(\Delta) - \frac{\pi V_E^* \langle \psi_E | T | i \rangle}{\langle \Phi | T | i \rangle} \right] \quad (3.50)$$

folgt insbesondere, dass die Anregungswahrscheinlichkeit für $\Delta = \Delta_0$ mit $E = E_0$ verschwindet, wobei die Phasenverschiebung Δ_0 gegeben ist durch:

$$\tan(\Delta_0) = -\frac{\pi |V_{E_0}|^2}{E_0 - E_\varphi - F(E_0)} = \frac{\pi V_{E_0}^* \langle \psi_{E_0} | T | i \rangle}{\langle \Phi | T | i \rangle} \quad . \quad (3.51)$$

Das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten in den Zustand Ψ_E und in das ungestörte Kontinuum ψ_E : $|\langle \Psi_E | T | i \rangle|^2 / |\langle \psi_E | T | i \rangle|^2$ kann durch eine einzige Familie von Kurven ausgedrückt werden. Dazu führt man die *reduzierte Energie*

$$\epsilon = \frac{z(E)}{\pi} - \cot(\Delta) = \frac{E - E_\varphi - F(E)}{\pi |V_E|^2} = \frac{E - E_\varphi - F(E)}{\Gamma/2} \quad (3.52)$$

und den die Linienform bestimmenden *Formparameter* (engl.: *shape parameter*)

$$q = \frac{\langle \Phi | T | i \rangle}{\pi V_E^* \langle \psi_E | T | i \rangle} = \frac{\langle \varphi | T | i \rangle + P \int dE' \langle \varphi | H | \psi_{E'} \rangle \langle \psi_{E'} | T | i \rangle / (E - E')}{\pi \langle \varphi | H | \psi_E \rangle \langle \psi_E | T | i \rangle} \quad (3.53)$$

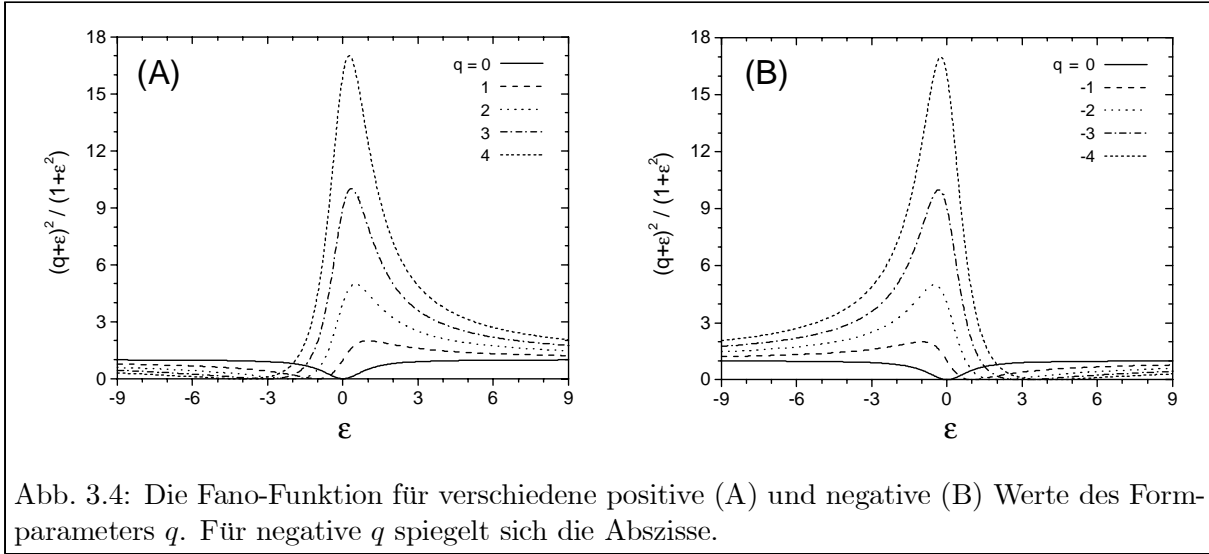


Abb. 3.4: Die Fano-Funktion für verschiedene positive (A) und negative (B) Werte des Formparameters q . Für negative q spiegelt sich die Abszisse.

ein. Man erhält damit aus Gl. (3.50) durch Umformungen die Parametergleichung eines **Fano-profil**s:

$$\frac{|\langle \Psi_E | T | i \rangle|^2}{|\langle \psi_E | T | i \rangle|^2} = 1 + \frac{q^2 - 1 + 2q\epsilon}{1 + \epsilon^2} = \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} = F(q, \epsilon). \quad (3.54)$$

Die Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnitts in der Nähe der Resonanz ist in erster Linie durch die *Fano-Funktion* $F(q, \epsilon)$, häufig auch als *Beutler-Fano-Funktion* bezeichnet, gegeben.

Die Bedeutung von q ergibt sich durch Ersetzen von V_E^* in Gl. (3.53) gemäß

$$\frac{1}{2} \pi q^2 = \frac{|\langle \Phi | T | i \rangle|^2}{|\langle \psi_E | T | i \rangle|^2 \Gamma} \quad (3.55)$$

als das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeit in den modifizierten Zustand Φ und der Wahrscheinlichkeit für den Übergang in ein ungestörtes Kontinuum der Bandbreite Γ . Verschiedene Werte des Formparameters q in der Fano-Funktion (3.54) führen zu unterschiedlich aussehenden Resonanzlinien, von denen einige exemplarisch für unterschiedliche q -Parameter in Abb. 3.4 dargestellt sind. Für $q = -\epsilon$ ist $F(q, \epsilon) = 0$. Dementsprechend verschwindet der Photoabsorptionsquerschnitt an dieser Position, was einer total destruktiven Interferenz der beiden Terme in Gl. (3.50) entspricht. Die Resonanzkurve ist auf der Seite, auf der die Nullstelle liegt, steiler als auf der anderen Seite. An der Stelle $\epsilon = 1/q$ liegt das Maximum der Kurve mit $F(q, \epsilon)_{\max} = F(q, 1/q) = 1 + q^2$.

Wenn der Formparameter q , die Linienverschiebung $F(E)$ und die Linienbreite Γ als energieunabhängig über einen ausreichend großen Bereich betrachtet werden können, so liefert die Integration von Gl. (3.54) die zusätzliche Übergangswahrscheinlichkeit aufgrund des diskreten Zustandes φ in der Form

$$\begin{aligned} |\langle \varphi | T | i \rangle|^2 &= \int dE \left[|\langle \Psi_E | T | i \rangle|^2 - |\langle \psi_E | T | i \rangle|^2 \right] \\ &= |\langle \psi_E | T | i \rangle|^2 \int dE \frac{q^2 - 1 + 2q\epsilon}{1 + \epsilon^2} \\ &= \frac{1}{2} \pi (q^2 - 1) \Gamma |\langle \psi_E | T | i \rangle|^2 \quad . \end{aligned} \quad (3.56)$$

Für die Integration wurde die Übergangswahrscheinlichkeit in das ungestörte Kontinuum $|\langle \psi_E | T | i \rangle|^2$ als energieunabhängig angenommen und die Substitution $dE = \frac{1}{2}\Gamma d\epsilon$ vorgenommen. Der ungerade Term in E von Gl. (3.54) wurde vernachlässigt, da er für $|\epsilon| \rightarrow \infty$ gegen Null konvergiert.

Der Photoabsorptionswirkungsquerschnitt ergibt sich mit der Fano-Formel (3.54) zu:

$$\sigma = \sigma_a \cdot F(q, \epsilon) + \sigma_b = \sigma_a \cdot \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} + \sigma_b \quad . \quad (3.57)$$

Hierbei bezeichnet σ_a den Teil des Kontinuumswirkungsquerschnitts, der mit dem diskreten Niveau wechselwirkt und durch den Faktor $\frac{(q+\epsilon)^2}{1+\epsilon^2}$ verstärkt wird. σ_b bezeichnet einen konstanten, nichtwechselwirkenden Untergrund. σ_a kann für höher angeregte Zustände nach [Let87] mit $\sigma_a = \frac{64\pi}{3\sqrt{3}}\alpha \left(\frac{E_i}{\hbar\omega}\right)^3 \frac{a_0^2}{n^5}$ (α : Feinstrukturkonstante, E_i : Ionisationsenergie, $\hbar\omega$: Photonenenergie, a_0 : Bohr'scher Radius, n : Hauptquantenzahl) abgeschätzt werden. Typische Werte für σ_a liegen zwischen 10^{-20} cm^2 und 10^{-17} cm^2 . In der Resonanz $\epsilon = 1/q$ gilt $\sigma_{\max} = \sigma_a \cdot (1 + q^2) + \sigma_b$ und falls $q^2 \gg 1$ ist folgt

$$\sigma_{\max} \approx q^2 \cdot \sigma_a \quad . \quad (3.58)$$

Für große q -Werte ist demzufolge die resonante Überhöhung des Photoabsorptionsquerschnitts für den diskreten, gebundenen AI-Zustand gegenüber dem Photoabsorptionsquerschnitt der glatten Anregung des Kontinuums durch q^2 gegeben. Für $\epsilon \rightarrow \pm\infty$, d.h. weit weg von der Resonanz, wird die Fano-Funktion Eins und es resultiert $\sigma = \sigma_a + \sigma_b$. Dies entspricht dem Wirkungsquerschnitt, den man ohne Kontinuumszustandskopplung erwarten würde.

.

Teil II

**IONENFLUGBAHN -
SIMULATIONSRECHNUNGEN**

Kapitel 4

Simulationsprogramme, Potentialfelder und relevante Parameter

Hinsichtlich der Isotopenselektivität des Nachweisverfahrens sind Auflösung, Transmission und Nachbarmassenunterdrückung die entscheidenden Parameter zur Charakterisierung des eingesetzten Massenspektrometersystems. Zur präzisen Bestimmung von Isotopenverhältnissen ist darüberhinaus die genaue Kenntnis der Form der Massenpeaks von großer Bedeutung. Um die Einflüsse der in Kap. 2 hergeleiteten Abweichungen des realen vom idealen Quadrupol-Massenfilters auf die genannten Größen und die auftretenden Massendiskriminierungseffekte für das hier eingesetzte System abschätzen zu können, wurden Potentialberechnungen und Ionenflugbahnsimulationen durchgeführt. Erste Untersuchungen dazu erfolgten bereits in der Diplomarbeit [Bla97], wobei dort die Bestimmung der maximal erreichbaren Massenauflösung sowie der Feldabweichungen im Quadrupol-Massenfilter gegenüber dem idealen, hyperbolischen Feld im Vordergrund stand. Diese Studien wurden zum Vergleich an zwei unterschiedlichen kommerziellen QMS-Systemen (ABB Extrel und Balzers) durchgeführt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun erstmalig in einer vollen dreidimensionalen Simulation das gesamte Massenspektrometersystem mit Ionenquelle, QMF und Detektor behandelt. Zudem konnte durch Weiter- bzw. Neuentwicklung der verwendeten Simulationsprogramme die Genauigkeit in der Feld- und Trajektorienberechnung verbessert werden, so dass die erneute Betrachtung der Feldverteilung im QMF sinnvoll erschien. In diesem Kapitel sollen zunächst die beiden eingesetzten Programme vorgestellt, ihre Zielsetzungen und Ansatzweisen für unterschiedliche Fragestellungen erläutert und die berücksichtigten Parameter zusammengestellt werden. Im nächsten Kapitel werden dann die zur Berechnung der Transmission, der Form der Massenpeaks und der Selektivität durchgeführten Ionenflugbahnsimulationen vorgestellt.

4.1 Generierung der Potentialfelder mit SIMION 6.0 3D

Für die Berechnung der Potentialfelder innerhalb des Quadrupol-Massenspektrometers wurde das Simulationsprogramm SIMION 3D Version 6.0 von David A. Dahl [Dah95] verwendet. Das Programm SIMION 3D eignet sich zur Lösung von Ionenoptikproblemen mit zweidimensionalen (2D) symmetrischen oder dreidimensionalen (3D) asymmetrischen elektrostatischen oder magnetischen Potentialfeldern. Es können bis zu 200 ionenoptische Komponenten bezüglich Größe, Orientierung und Position frei gewählt werden. Darüberhinaus bietet das Programm die

Möglichkeit, Ionenflugbahnen für variierende Anfangsbedingungen zu berechnen. Die Geometrie und das Potential von Elektroden und magnetischen Polen werden in einem Gittersystem definiert.

Die durch die ionenoptischen Komponenten gegebenen Randbedingungen können auf zwei Arten festgelegt werden:

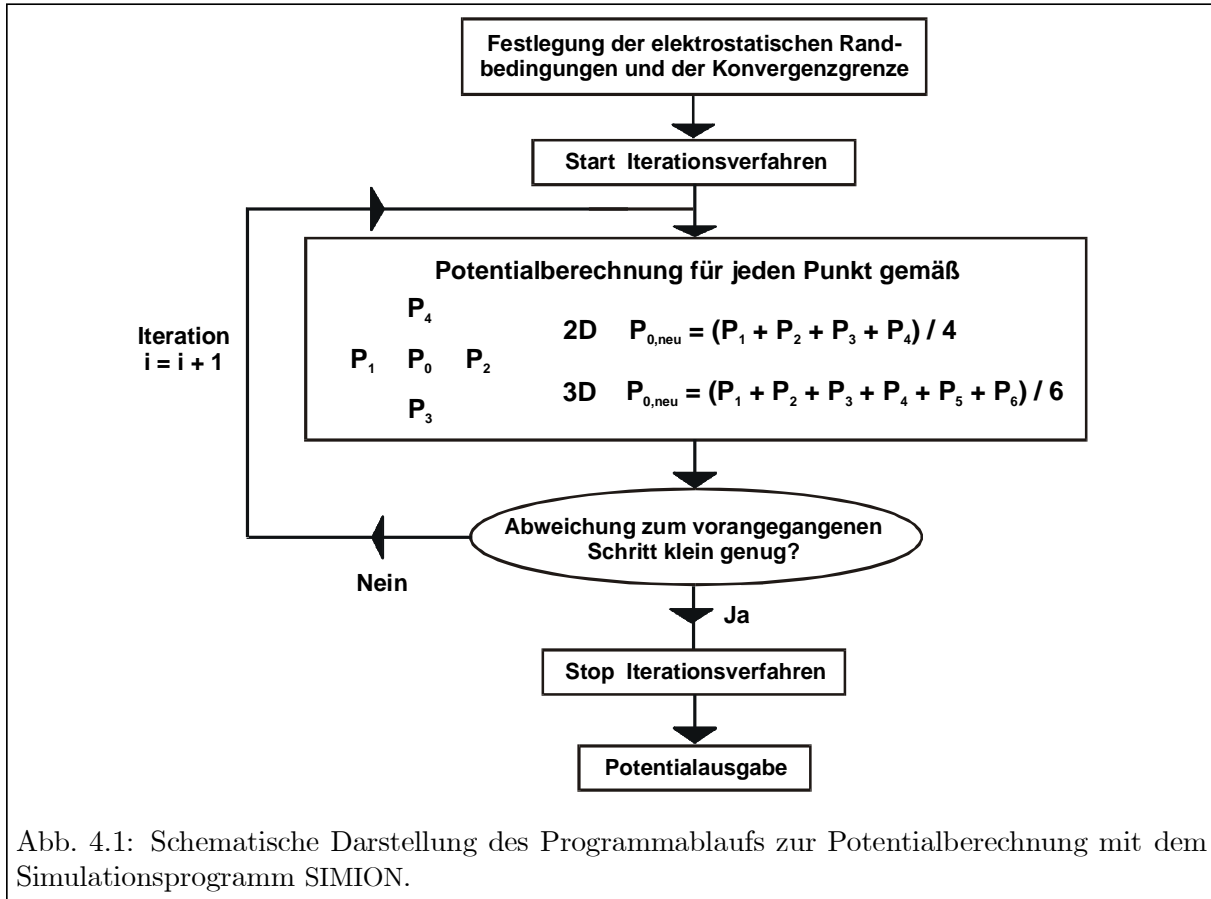
- *Dirichlet-Randbedingungen*, die durch die auf konstantem Potential Φ_0 liegenden Elektroden geliefert werden und
- *Neumann-Randbedingungen*, die durch die Potentialänderung in Richtung der Normalen $\partial\Phi/\partial n = \vec{\nabla}\Phi \cdot \vec{n} = f(r)$ zwischen zwei auf verschiedenem Potential liegenden Elektroden gegeben werden.

Das Potential jedes Gitterpunktes außerhalb der Elektroden wird bei Abwesenheit von Raumladungen durch Lösung der *Laplace-Gleichung* $\Delta\Phi = 0$ berechnet. Bei Anwesenheit von hohen Ionenströmen treten Raumladungseffekte auf, die das Potential modifizieren. An Stelle der Laplace-Gleichung muss dann die *Poisson-Gleichung* $\Delta\Phi = -4\pi\rho(\vec{r})$ mit denselben Randbedingungen betrachtet werden. Die Größe $\rho(\vec{r})$ stellt die Ladungsverteilung dar, die beispielsweise durch den Ionenstrahl repräsentiert wird. Bei den im LARISSA-Aufbau erzeugten Strahlströmen von < 1 pA kann man jedoch die Auswirkungen der Ladungsverteilung des Ionenstrahles auf das Potential des QMF vernachlässigen. Das Lösen der Laplace-Gleichung erfolgt mittels finiter Differenztechnik, auch als Über-Relaxation bezeichnet.

Bei der zur Bestimmung der Potentialwerte für jeden Gitterpunkt angewandten Relaxationsmethode werden in einem Iterationsverfahren jeweils die vier (2D Potentialfelder) bzw. sechs (3D Potentialfelder) nächsten Nachbarpunkte verwendet. SIMION wiederholt das Iterationsverfahren solange, bis im gesamten betrachteten Potentialbereich eine vorgegebene Konvergenzgrenze und somit eine hinreichend genaue Beschreibung erreicht ist. Der Programmablauf ist schematisiert in Abb. 4.1 dargestellt.

Um eine hohe Auflösung von $(0.02 \cdot 0.02 \cdot 0.02)$ mm³ bei der Simulation der Potentialfelder zu erreichen, wurden die drei wesentlichen Teile des QMS-Systems einzeln in einer vollständig dreidimensionalen Darstellung und Berechnung behandelt. Dies sind (1) die Ionisationsregion mit Eintrittsionoptik, (2) das Stabsystem des QMS und (3) der Austrittsbereich mit Detektor. Die gewählte Auflösung entspricht der von der Herstellerfirma angegebenen Fertigungs- und Justagegenauigkeit von etwa 20 μ m. Ein großer Überlapp von bis zu 25% zwischen den verschiedenen 3D Potentialfeldern garantiert, dass die gegenseitige Wechselwirkung der verschiedenen Potentiale und der Einfluss von Randfeldern auf die Ionenflugbahnen Berücksichtigung finden. Die drei Segmente und deren Potentialverteilungen sollen nun vorgestellt werden. Die genauen experimentellen Spezifikationen folgen aber erst in Kap. 6.

(1) Ionenquelle: Für die Bestimmung der Akzeptanz des QMF ist eine dynamische Simulation der Ionenquelle und der Eintrittsoptik, einschließlich des vorderen Teils der QMF-Stäbe, notwendig. Die Berechnungen dienen zur Bestimmung der Größe und Lage des Extraktionsvolumens, aus dem die gebildeten Ionen extrahiert und in den Massenfilter fokussiert werden. Sie liefern zugleich Vorhersagen für die optimale Anpassung zwischen Ionenquellenemittanz und QMF-Akzeptanz, die in Kap. 5.1 behandelt wird. Abb. 4.2 zeigt die modellierte Geometrie der Standard-Elektronenstoß-Ionenquelle mit Filament (1) und resultierendem Elektronenstrahl, der die Ionisationsregion passiert, Extraktionselektrode (2) für die positiven Ionen, drei Linsen



für Kollimation und Fokussierung (3) sowie einer Eintrittslinse (4) für die Kompensation der Eintrittsfelder. Der Elektronenstrahl mit etwa 1 mA Filamentstrom ist vertikal und demnach rechtwinklig zu den Trajektorien der Ionen gerichtet.

In Abb. 4.2 sind die resultierenden Äquipotentiallinien für typische Ionenoptikeinstellungen dargestellt. Mit den angegebenen Spannungswerten wurde die Größe des vom QMF ohne signifikante Transmissionsverluste akzeptierten Extraktionsvolumens bestimmt [Bla97]. Das Volumen wird sehr gut durch einen Zylinder mit 2.9 mm Durchmesser und 4.8 mm Länge beschrieben, wobei letztere durch die Geometrie der Ionisationsregion vorgegeben ist. Dieses Volumen ist nahezu ideal dem Ionisationsvolumen der RIMS, welches durch die Überlagerung der Laserstrahlen mit einem Durchmesser von etwa 2 – 3 mm gebildet wird, angepasst.

(2) Massenfilter: Wie in Kap. 2.2.1 gezeigt, besitzt ein QMF mit runder Stabgeometrie und optimaler $(x - y)$ -Symmetrie Feldabweichungen sechster, zehnter, ..., $2(2n + 1)$ ter-Ordnung (Gl. 2.30). Die Stärke dieser Beiträge soll für den eingesetzten kommerziellen QMF der amerikanischen Firma ABB Extrel bestimmt werden. Wie man dem Schnitt durch den Massenfilter in Abb. 4.3 entnehmen kann, weicht dieser in einigen Konstruktionsdetails von der üblichen Geometrie kommerzieller QMF ab. Zusätzlich zu den vier Massenfilterstäben (Radius $R = 9.39$ mm) sind noch vier weitere Stabilisierungsstäbe ($R' = 2.38$ mm) im Abstand $r_2 = 19.05$ mm von der Zentralachse im Innern des auf Erdpotential liegenden zylindrischen Gehäuses ($r_1 = 35.59$ mm) angebracht. Die auf den 45° -Ebenen lokalisierten und ebenfalls auf Erdpotential liegenden Stabilisierungsstäbe sollen der besseren Annäherung an das ideale Quadrupolfeld dienen. Der Außenzylinder mit einer Nullpotential-Oberfläche hat auf das in Abschnitt 2.2.1 besprochene

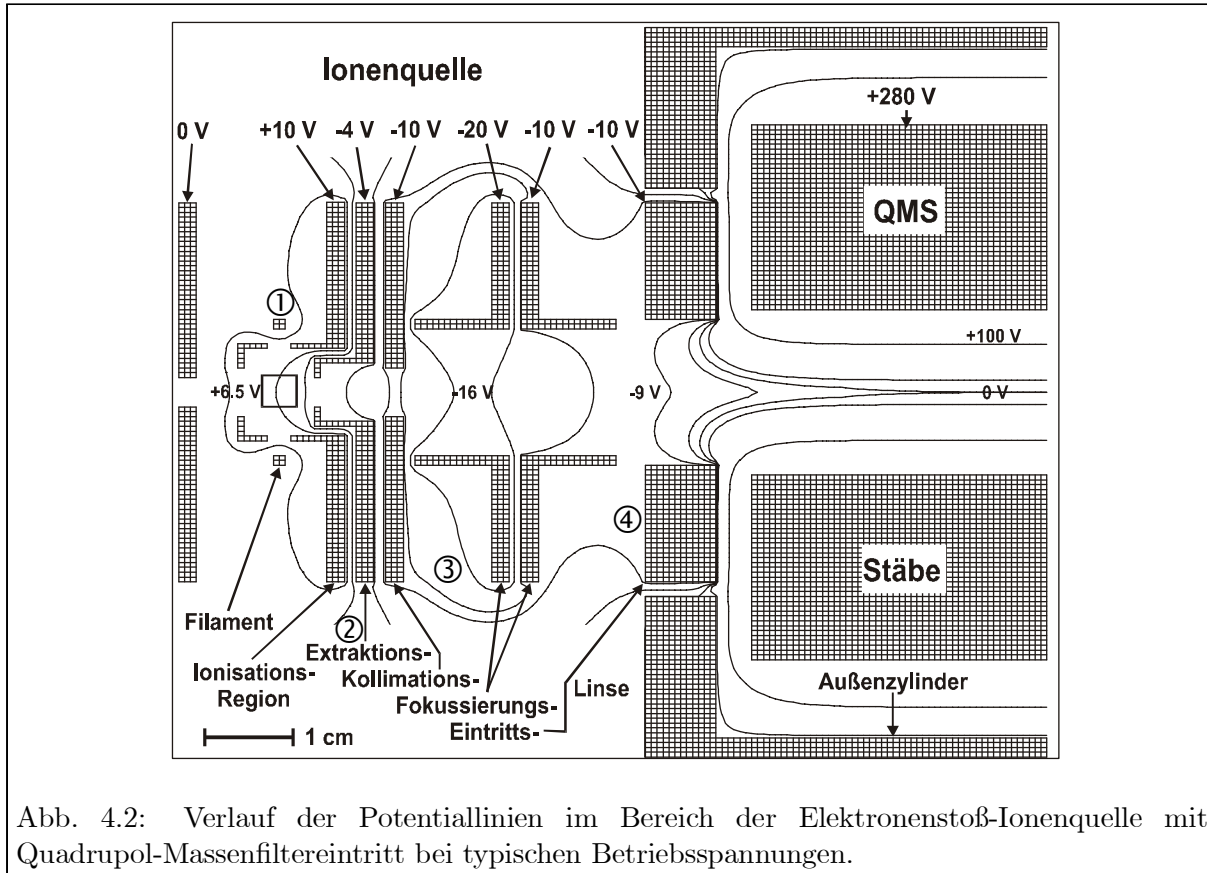


Abb. 4.2: Verlauf der Potentiallinien im Bereich der Elektronenstoß-Ionenquelle mit Quadrupol-Massenfiltereintritt bei typischen Betriebsspannungen.

ideale Verhältnis von Elektrodenradius R zu freiem Feldradius r_0 nur geringfügig Einfluss. Mit $r_0 = 8.331 \text{ mm}$ weicht das Verhältnis $R/r_0 = 1.127$ für die von der Firma Extrel gewählte Geometrie um 1.6% vom optimalen Wert $(R/r_0)_{\text{opt}} = 1.145$ (siehe Gl. 2.33) ab. Die Abweichung von dem idealen Verhältnis wird mit dem Einsatz der Stabilisierungsstäbe begründet [Ped97].

Um die Feldabweichungen im Vergleich zum idealen hyperbolischen Feld zu ermitteln, wurde die radiale Potentialverteilung der QMF-Elektrodenstruktur auf einem 2D Gitter mit 3610×3610 Punkten bei $20 \mu\text{m}$ Auflösung bestimmt. Durch einen größeren Arbeitsspeicher und eine verbesserte Ausgaberroutine konnte die Anzahl der Gitterpunkte um ca. eine Größenordnung gesteigert und auch analysiert werden. Die gewählte hohe Auflösung mit mehr als $1 \cdot 10^7$ Gitterpunkten für diese Potentialberechnung stellte sicher, dass in [Bla97] aufgetretene Artefakte und Berechnungsfehler sicher vermieden werden konnten, da diese durch unzureichende Anpassung der Randbedingungen, wie beispielsweise der Form der QMF-Stäbe, aufgetreten waren. Zur Überprüfung der Rechengenauigkeit von SIMION wurde zusätzliche eine Simulation des idealen QMF (ohne Außenzylinder, aber mit gleichem freiem Feldradius r_0 und gleicher Auflösung) durchgeführt. Die relative Differenz zwischen den simulierten und nach Gl. (2.6) mit $V = 0$ theoretisch

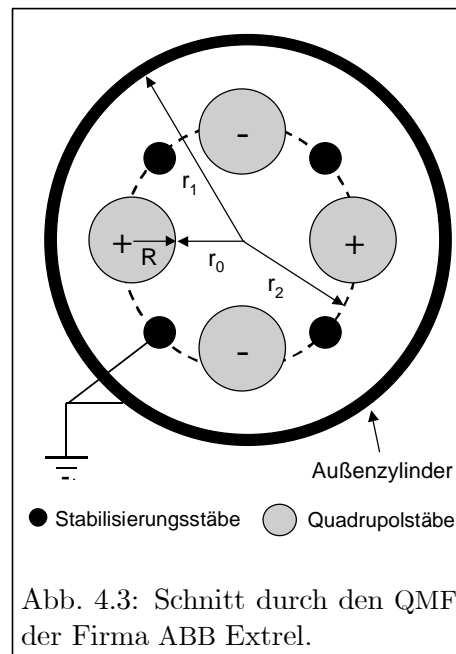
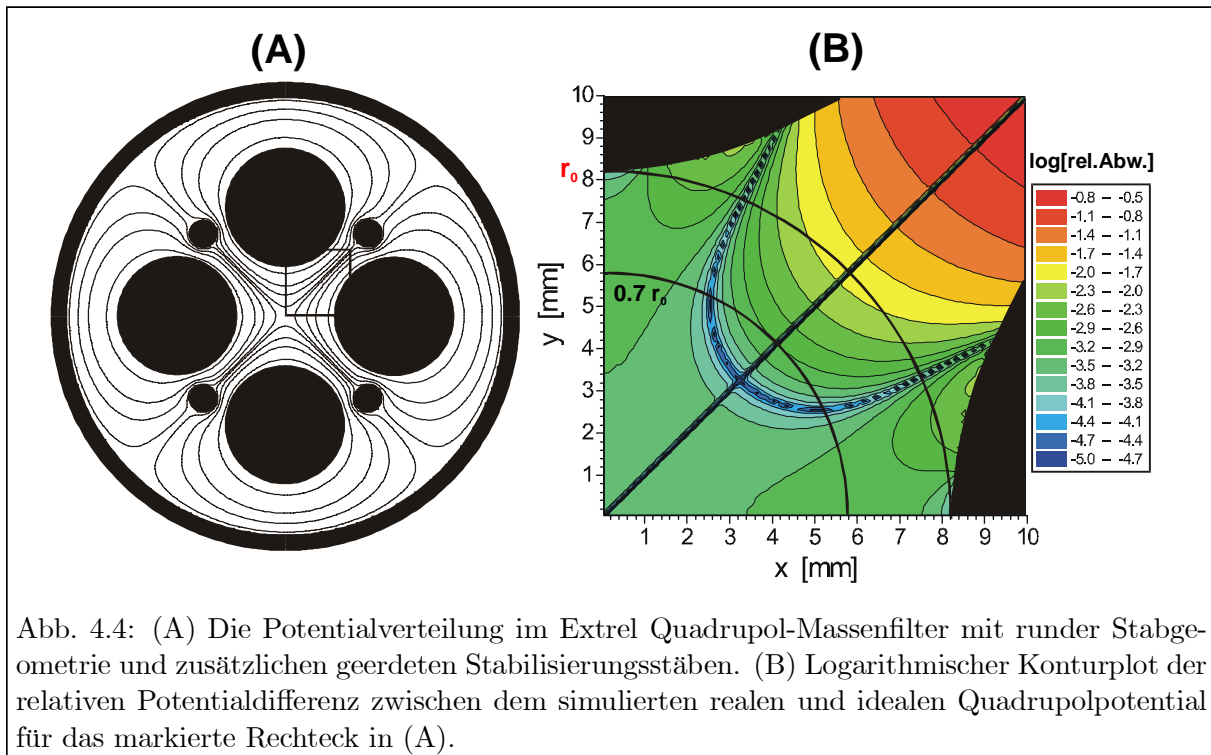


Abb. 4.3: Schnitt durch den QMF der Firma ABB Extrel.

berechneten Werten für das ideale hyperbolische Potential war in allen Punkten $< 1 \cdot 10^{-6}$. Sie kann den arithmetischen Konvergenz- und Interpolationsfehlern zugeschrieben werden. Im Vergleich zu den beobachteten Feldabweichungen bei runder Stabgeometrie sind diese Fehler vernachlässigbar.

Abb. 4.4A zeigt einen Satz von resultierenden Äquipotentiallinien für die existierende Elektrodenstruktur. Der logarithmische Konturplot im Teil B der Abbildung gibt die relative Potentialdifferenz zwischen der runden und der idealen hyperbolischen Quadrupolgeometrie für einen vergrößerten Ausschnitt eines Quadranten, im Teil A als Rechteck markiert, wieder. Im zentralen Bereich, nahe der Quadrupolachse, liegt eine relative Potentialabweichung von $10^{-3} - 10^{-4}$ vor. Mit ansteigendem r passiert die Potentialdifferenz in der Umgebung der 45° -Symmetrielinie ein schmales sattelförmiges Gebiet nahezu perfekter Anpassung von besser als 10^{-4} . Es erstreckt sich von $\sim 0.7 r_0$ bei 45° über einen Winkel von $\pm 20^\circ$ hin zu den Stäben. Weiter draußen wächst die Potentialabweichung rapide an und erreicht Werte von mehr als 10% zwischen den Stäben. Anhand dieser Simulation konnten erstmalig die Koeffizienten in der Potentialreihenentwicklung (2.30) zu $C_2 = 1$, $C_6 = 0.008$ und $C_{10} = 2 \cdot 10^{-5}$ bestimmt werden. Wegen der $(r/r_0)^{2(2n+1)}$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) Abhängigkeit der Potentialkomponenten werden im zentralen Bereich mit $r < 0.7 r_0$ die Abweichungen ausschließlich durch die Störung sechster Ordnung ($n = 1$) hervorgerufen. Die gemittelte relative Abweichung beträgt hier etwa $5 \cdot 10^{-4}$ und ist damit um mehr als einen Faktor sechs besser als bei anderen kommerziellen Quadrupolen mit $R/r_0 = 1.16$ und fehlenden Stabilisierungsstäben [Bla98b]. Im Konturplot können desweiteren hellere Bereiche mit schlechter Anpassung nahe der Stäbe bei 18° und 72° in Bezug zur x -Achse beobachtet werden. Diese resultieren aus Potentialabweichungen zehnter Ordnung ($n = 2$) und liefern Beiträge von etwa 10^{-2} . Die Auswirkungen dieser Feldabweichungen auf das Mathieusche Stabilitätsdiagramm und die Ionenflugbahnen werden in Kap. 5 diskutiert.

(3) Detektor: Die Geometrie der Nachweisregion mit typischen Betriebsparametern ist in Abb.



4.5 dargestellt. Das Austrittsfeld des Massenfilters wird hauptsächlich durch die fokussierende Austrittslinse, an der eine Spannung von etwa -100 V anliegt, sowie das starke Beschleunigungspotential der Konversionsdynode und des Channeltron-Detektors, die mit bis zu -5 kV bzw. -3 kV betrieben werden, bestimmt. Die Abbildung zeigt desweiteren ein Reihe von Äquipotentiallinien, die das Hineinragen des Randfeldes in den Massenfilter veranschaulichen sollen. Dessen Beitrag ist zwar nur über eine Distanz von etwa 1.5 cm signifikant, hat aber entscheidenden Einfluss auf die Form der Transmissionsmassenpeaks (mehr dazu in Kap. 5.2).

4.2 Simulation von Iontrajektorien

4.2.1 Trajektorienberechnung anhand der Potentialfelder

Neben der Berechnung der Potentialverteilung erlaubt SIMION auch die Simulation von Iontrajektorien innerhalb der Elektrodenkonfiguration. Nach Festlegung der Anfangsparameter wird die Flugbahn der Ionen durch direkte Integration der *Lorentz-Newton'schen Bewegungsgleichung* $m \cdot \frac{d^2}{dt^2} \vec{r} = q \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$ gewonnen. Dabei werden zunächst die elektrostatischen, magnetischen und aufgrund von Raumladungen auftretenden ladungsabstoßenden Kräfte in Abhängigkeit von der Position und Geschwindigkeit des Ions bzw. der Ionen zum jeweiligen Zeitpunkt berechnet. Aus diesen Kräften resultiert die momentane Ionenbeschleunigung. Dann werden durch Verwendung numerischer Integrationstechniken Ort und Geschwindigkeit des Ions für den folgenden Zeitschritt vorhergesagt. Zur Maximierung der Trajektoriengenauigkeit und Minimierung der Anzahl der Integrationssschritte pro Trajektorie wird der Zeitschritt selbst als Funktion der einwirkenden Kraft kontinuierlich eingestellt.

Wenn eine größere Zahl von Ionenflugbahnen mit variierenden Anfangsparametern in komplizierten und zeitabhängigen Anordnungen, wie dies beispielsweise bei einem Quadrupol-Massenfilter und einer Hochfrequenz-Ionenfalle der Fall ist, simuliert werden soll, lässt sich dies in SIMION durch das Erstellen von *Anwender-Programmen* in einer speziellen Macro-Sprache automatisieren. Für eine Reihe der im folgenden Kapitel beschriebenen Simulationsstudien wurden solche Anwender-Programme entwickelt und eingesetzt.

Die Verwendung von SIMION zur Berechnung von Iontrajektorien bietet den Vorteil, dass sich beliebige Elektrodenkonfigurationen berechnen lassen. Somit können auch die Flugbahnen in den Übergangsbereichen zwischen den einzelnen Komponenten des QMS simuliert werden. Darüberhinaus bietet die graphische Darstellung der Feldverteilung und der Ionenflugbahnen eine direkte Ergebniskontrolle. Dies bedingt jedoch einen ho-

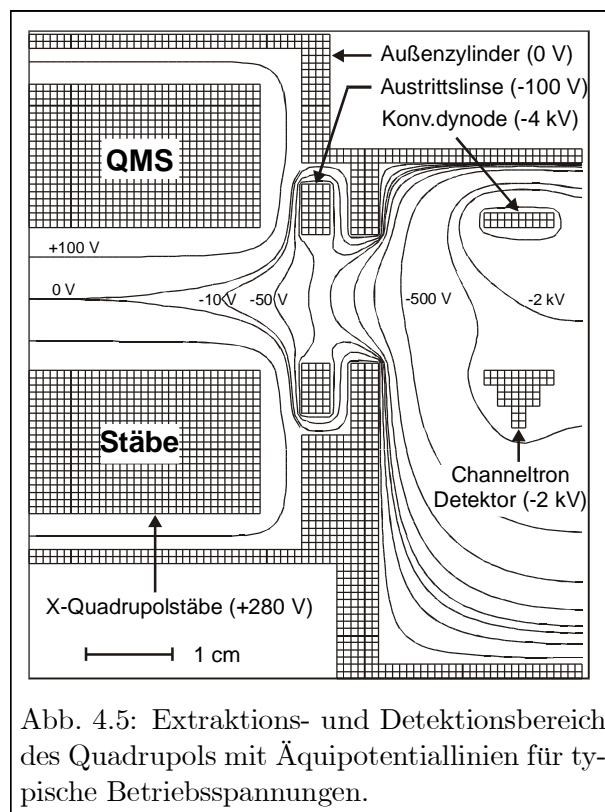


Abb. 4.5: Extraktions- und Detektionsbereich des Quadrupols mit Äquipotentiallinien für typische Betriebsspannungen.

hen Speicher- und Zeitaufwand, der die Simulation einer sehr großen Anzahl von Ionen, wie sie z.B. für Transmissionsstudien notwendig ist, erschwert bzw. unmöglich macht. So können mit einem Pentium II 400 MHz PC nicht mehr als 500 – 1000 (je nach Wahl der Anfangsparameter) Ionenflugbahnen pro Stunde berechnet werden. Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich das Simulationsprogramm IONTRACK entwickelt, welches im folgenden Abschnitt vorgestellt wird.

4.2.2 Integration der Bewegungsgleichungen mit IONTRACK

Für die Berechnung von Phasenraum-Akzeptanzellipsen und für Transmissionsstudien ist insbesondere die Ionenflugbahn im QMF unter verschiedenen Eintrittsbedingungen der Ionen und Arbeitsparametern des Massenfilters relevant. Das in C++ entwickelte Programm IONTRACK erlaubt es, die Ressourcen- und zeitaufwendige Simulation mit SIMION in diesem Fall zu umgehen, wobei nur die Massenfiltereinheit ohne Ionenquelle und Detektor Berücksichtigung findet. Es basiert auf der direkten Integration der Mathieu-Gleichung, entweder in der einfachen Form (2.14) oder auch unter Berücksichtigung einiger höherer Multipolterme (2.28).

Bei den zu integrierenden Differentialgleichungssystemen handelt es sich um Differentialgleichungen zweiter Ordnung, die im idealen Fall nach Gl. (2.14) linear und unabhängig voneinander sind, im allgemeinen Fall (2.28) jedoch gekoppelte Terme mit höheren Potenzen (abhängig von der Multipolordnung) beinhalten. Die Differentialgleichungen zweiter Ordnung werden auf ein Differentialgleichungssystem erster Ordnung zurückgeführt. Diese können dann mit einem einfachen *Runge-Kutta-Verfahren 4. Ordnung* integriert werden. Das Verfahren, inklusive des zugehörigen Sourcecodes, ist in [Pre96] erläutert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde es auf die hier gegebene Problemstellung angewendet. Eine kurze Beschreibung mit dem zu integrierenden Differentialgleichungssystem für den QMF mit runder Stabgeometrie bei perfekter vierfach-Symmetrie ist in Anhang C gegeben. Berücksichtigt wurden neben dem Quadrupolterm jedoch nur die relevanten Störterme sechster (Duodekapolterm) und zehnter (20-Pol-Term) Ordnung ($m = 6, 10$ in Gl. 2.28), um den Rechenaufwand in Grenzen zu halten. Für alle durchgeführten Simulationsstudien wurden die anhand der Potentialverteilung im Extrel-QMF ermittelten Koeffizienten $C_2 = 1$, $C_6 = 0.008$, $C_{10} = 2 \cdot 10^{-5}$ und $C_{m \neq 2,6,10} = 0$ in Gl. (2.28) bzw. (C.4) verwendet.

Je nach Zielsetzung kann bei der Integration der Bewegungsgleichungen zwischen einem Runge-Kutta-Verfahren ohne und mit interner Schrittweitensteuerung ausgewählt werden. Ersteres wird vor allem dann eingesetzt, wenn Informationen zur Ionenflugbahn zu fest vorgegebenen Zeiten benötigt werden. Dabei wird vor Beginn der Integration aus der vorgegebenen Anzahl der Schritte und Eintrittsgeschwindigkeit des Ions in den Massenfiter die Schrittweite berechnet und während des gesamten Integrationsprozesses beibehalten. Um eine ausreichende Genauigkeit bei der Berechnung der Ionenflugbahnen zu erreichen, ist eine entsprechend hohe Zahl an Integrationsschritten notwendig, was deutliche Auswirkungen auf die Rechenzeit hat. Für eine typische Eintrittsenergie der Ionen in den QMF von 10 eV sind etwa 10000 Integrationsschritte notwendig. Ist man nur an der Aussage interessiert, ob ein Ion unter bestimmten Eintrittsbedingungen vom Massenfiter transmittiert oder ausselektiert wird, so kann ein Runge-Kutta-Verfahren mit Schrittweitensteuerung, ein sogenannter „*look ahead*“-Algorithmus, verwendet werden. Wie Abb. 2.5 entnommen werden kann, gibt es Bereiche, in denen die Ionenflugbahn relativ *geradlinig* verläuft, so dass hier eine deutlich geringere Zahl an Integrationschritten ausreichend ist. Demzufolge kann eine Verkürzung der Rechenzeit erreicht werden. Die Anzahl der Schritte verkürzt sich gegenüber dem Verfahren ohne Schrittweitensteuerung um etwa einen Faktor 5 – 10. Da IONTRACK ohne graphische Ausgabe arbeitet, können beispielsweise für

den idealen Massenfilter mit einem Pentium II 400 MHz PC bis zu 100 000 Ionenflugbahnen pro Stunde berechnet werden. Bei Hinzunahme höherer Multipolterme reduziert sich die Anzahl jedoch entsprechend. Aufgrund der hohen Rechenleistungen wird das Programm IONTRACK hauptsächlich für Transmissionsstudien mit großer Ionenzahl eingesetzt.

Die relevanten Simulationsparameter zur Berücksichtigung der experimentellen Randbedingungen werden entweder durch einen Zufallsgenerator innerhalb eines per Eingabedatei vorgegebenen Intervalls variiert oder durch eine vorgegebene Verteilungsfunktion berechnet.

4.3 Diskussion der Simulationsparameter

SIMION bietet zur Beschreibung der Startbedingungen bei der Berechnung von Ionenflugbahnen eine Reihe von Standardparametern an, wie z.B. Masse, Ladung, Energie, Position und Eintrittswinkel. Für eine vollständige Beschreibung der experimentell vorgegebenen Eintrittsbedingungen eines Ions in den QMF wurden mittels eines Anwender-Programms noch weitere Parameter hinzugefügt. Dazu gehörten u.a. die Phase und die Hochfrequenz des Wechselfeldes sowie die Lage des Arbeitspunktes bzw. die Steigung der Arbeitsgeraden. Einen Überblick über alle experimentellen Parameter, die bei den Programmen SIMION und IONTRACK in die numerische Integration einfließen, gibt Abb. 4.6. Die Parameter können in zwei Gruppen eingeteilt werden: (1.) Randbedingungen, die durch die Orts-, Geschwindigkeits- und Winkelverteilung $\Psi(x, y, z, v, \beta)$ des Atomstrahles sowie des Ionisationsprozesses und (2.) Randbedingungen, die durch die geometrischen und zeitlichen Gegebenheiten $\Phi(x, y, z, t)$ der Potentialverteilung im QMF vorgegeben werden. Die einzelnen Simulationsparameter und ihre zugehörigen Variationsbereiche sind in Tab. 4.1 noch einmal zusammengefasst. Sie sollen nun kurz vorgestellt und ihre Relevanz diskutiert werden.

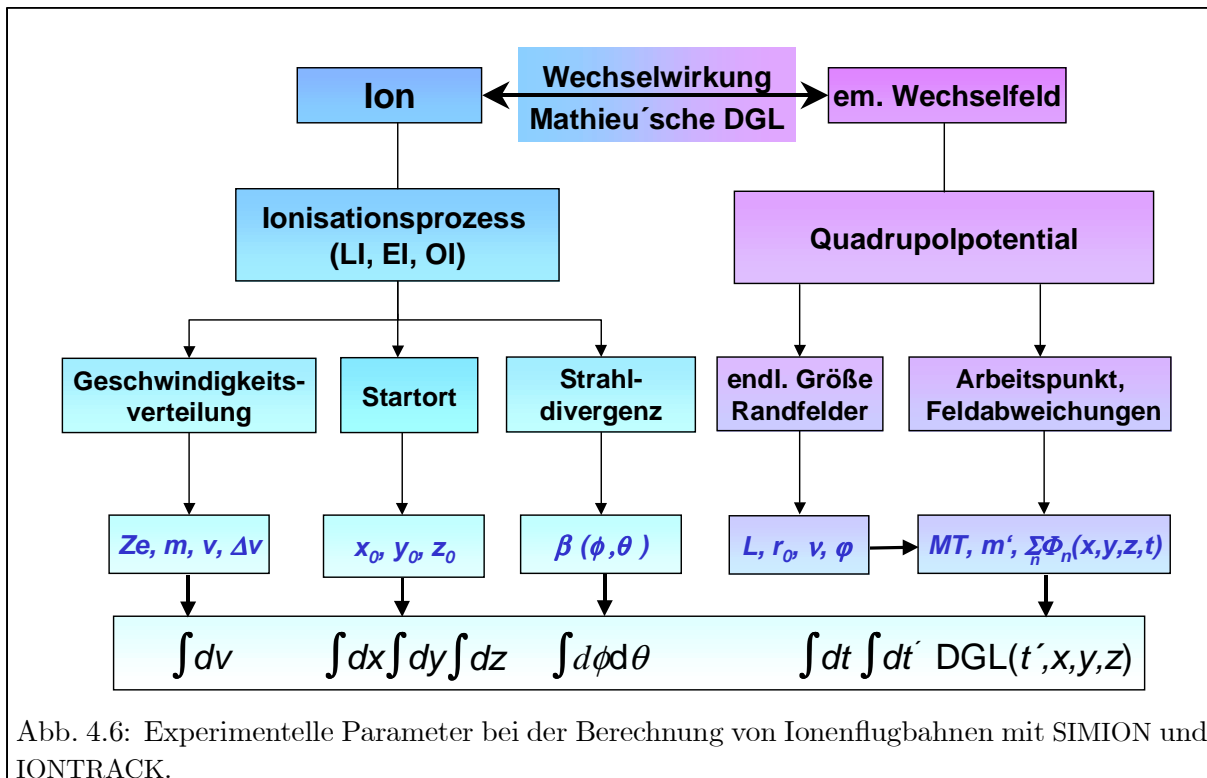


Abb. 4.6: Experimentelle Parameter bei der Berechnung von Ionenflugbahnen mit SIMION und IONTRACK.

Tabelle 4.1: Die Variationsbereiche der in die Simulationsrechnungen eingehenden experimentellen Parameter.

Parameter	Kürzel	Bereich	Dimension
Ladung des Ions	Ze	$1e$	C
Masse des Ions	m	$0 - 500$	amu
kinetische Energie des Ions	E	$0 - 100$	eV
Energieunschärfe des Ionisationsprozesses	ΔE	$0.2 - 2$	eV
Startposition des Ions	x, y, z	$\pm 1.45, \pm 1.45, \pm 2.4$	mm
Startrichtung des Ions	ϕ, θ	$-10 \dots + 10$	°
Eintrittsphase bzgl. des Wechselfeldes	φ	$0 - 360$	°
Frequenz des Wechselfeldes	ν	$1.2, 2.9$	MHz
Feldanpassung bzw. -abweichungen	C_m	$0 - 1$	
Länge des Quadrupol-Massenfilters	L	210.1	mm
freier Feldradius des Massenfilters	r_0	8.331	mm
Steigung der Arbeitsgeraden	MT	$0 - 1$	
Arbeitspunkt / stabile Masse	m'	$0 - 500$	amu

1. **Spezifische Ladung und Geschwindigkeitsverteilung:** Gemäß Gl. (2.11) entscheidet bei festen Feldgrößen allein die spezifische Ladung Ze/m über den Stabilitätscharakter eines Ions. Da nur einfach geladene Ionen in den Simulationsstudien Berücksichtigung finden, muss ausschließlich die Ionenmasse als Vielfaches der atomaren Masseneinheit (amu) variiert werden. Der Bereich erstreckt sich dabei von $0 - 500$ amu. Einer der wichtigsten Parameter ist die Eintrittsenergie E bzw. die daraus resultierende Eintrittsgeschwindigkeit v der Ionen in den Massenfilter. Sie bestimmt die Durchflugszeit und die Anzahl der Hochfrequenzperioden, die eingeschossene Ionen im Wechselfeld des QMF durchlaufen, und somit nach Gl. (2.39) auch die maximal erreichbare Auflösung. Aus der vorgegebenen Energie ($0 - 100$ eV) und Masse des Ions errechnen beide Programme die entsprechende Anfangsgeschwindigkeit. Die Energieunschärfe ΔE der Ionen bei Eintritt in den QMF hängt von der Energieunschärfe des Atomisationsprozesses, die primär auf thermischen Effekten basiert, und von der Energieunschärfe des Ionisationsprozesses (Laser- LI, Elektronenstoss- EI und Oberflächenionisation OI) ab. Wie letzterer anhand der simulierten Massenpeakstruktur bestimmt werden kann, wird im nächsten Kapitel erläutert.
2. **Versatz und Divergenz:** Für einen realen Quadrupol-Massenfilter mit endlichem freiem Feldradius entscheidet nicht allein der Arbeitspunkt (a_u, q_u) des Ions über die Transmission, sondern auch die Einschussbedingungen (vgl. Kap. 2.2.2). Daher sind als Simulationsparameter der (x_0, y_0, z_0) -Start- bzw. Eintrittsort sowie der Richtungswinkel (ϕ, θ) in Abhängigkeit von der Phase des Wechselfeldes φ von großer Relevanz. Der Startort wird in SIMION durch das akzeptierte Extraktionsvolumen vorgegeben. Die Divergenz $\beta(\phi, \theta)$ in der Wechselwirkungsregion wird durch den vollen Öffnungswinkel des Atomstrahls charakterisiert. Dieser beträgt in den hier beschriebenen Experimenten typischerweise $1 - 10^\circ$. Aufgrund der guten Kollimation wird die Winkelverteilung des Flusses über den kleinen

Öffnungswinkel als konstant angenommen. Das zugrundeliegende Koordinatensystem ist so gewählt, dass der Koordinatenursprung auf der Symmetrieachse des Quadrupols in der Mitte der Ionisationsregion liegt. Die Startrichtung der Ionen wird durch die Angabe eines Azimut (ϕ)- und eines Elongations (θ)-Winkels innerhalb eines definierten Intervalls vorgegeben. Diese sind relativ zu dem Koordinatensystem festgelegt, das für die Definition der Startkoordinaten der Ionen gewählt wurde. Die Eintrittsbedingungen in die Massenfiltereinheit ergeben sich aus der Emittanz der Ionenquelle. Bei der Wahl der Linsenspannungen der Ionenquelle muss beachtet werden, dass der Energieanteil quer zur Achse einerseits für hohe Transmissionswerte möglichst klein sein sollte, andererseits benötigen dann aber Ionen auf instabilen Bahnen nahe der Achse zu viel Zeit, um aussortiert zu werden. Dies beeinträchtigt bei endlicher Länge L des QMF die Nachbarmassenunterdrückung (siehe Kap. 5). Nach dem *Liouvilleschen Satz* ist aber die Einschränkung des Phasenraumes auf gleichzeitig kleine Quergeschwindigkeiten und einen kleinen Achsenabstand prinzipiell limitiert.

3. **Feldgeometrie und Hochfrequenz:** Aufgrund der gegebenen Geometrie und Eigenschaften des Massenfilters sind zahlreiche weitere experimentelle Parameter bei den Simulationsrechnungen zu berücksichtigen. In SIMION sind die Feldabweichungen direkt durch die Simulation des Potentialfeldes berücksichtigt. In IONTRACK können diese gezielt durch die Vorgabe der Stärke der Koeffizienten C_m (siehe Gl. 2.28) variiert werden. Die Länge L und der freie Feldradius r_0 des Stabsystems sind durch das eingesetzte System vorgegeben. Für Vergleichsrechnungen mit anderen Systemen können diese Parameter aber auch beliebig variiert werden. Die Hochfrequenz des angelegten Wechselfeldes ν hängt von der Wahl des Oszillators ab. In den Simulationsrechnungen wurde je nach Fragestellung ein 2.9 MHz System mit oberer Massengrenze von 64 amu bzw. ein 1.2 MHz System mit 500 amu Massenlimit berücksichtigt.
4. **Arbeitspunkt und Auflösung:** Welche Ionenmasse m' auf stabilen Bahnen durch den Massenfilter transmittiert wird, hängt für feste Werte von ν und r_0 nur vom Arbeitspunkt (a_u, q_u) bzw. nach Gl. (2.21) von den Absolutwerten der an die Elektroden angelegten Gleichspannung U und Wechselspannung V ab. Das Auflösungsvermögen $\mathfrak{R} = m'/\Delta m'$ ist im idealen Fall nach Gl. (2.20) nur abhängig vom Verhältnis U/V . Dieses Verhältnis kann mit dem Parameter MT (engl.: *mass tune*) über die Steigung der Arbeitsgeraden $a_0/2q_0$ gemäß

$$\frac{U}{V} = MT \cdot \frac{a_0}{2q_0} \quad (4.1)$$

mit $(a_0, q_0) = (0.237, 0.706)$ variiert werden. Maximale Auflösung resultiert für $MT = 1$, d.h. die Arbeitsgerade geht durch die Spitzen der Stabilitätsdreiecke in Abb. 2.4 hindurch und die resultierenden Massenintervalle $\Delta m'$ sind infinitesimal klein.

Aufgrund der Komplexität des QMS-Systems, der großen Anzahl an möglichen Simulationsparametern und des damit verbundenen hohen Rechenaufwandes konnten nicht alle Parameter beliebig variiert werden. Es wurden ausgewählte und den experimentellen Gegebenheiten angepasste Simulationsrechnungen durchgeführt. Welche wesentlichen Parameter in welchem Maße dabei verändert wurden, wird bei der Präsentation und Diskussion der Simulationsergebnisse im nächsten Kapitel jeweils angegeben.

Kapitel 5

Transmission, Peakprofile und Selektivität

Die Simulation von Ionenflugbahnen bzw. die numerische Integration der aus der Potentialreihenentwicklung abgeleiteten Differentialgleichungen ermöglicht die Berechnung der Massenfilter-Transmission in jedem Punkt (a_u, q_u) des Mathieu'schen Stabilitätsdiagramms. Damit ist eine Vorhersage der Transmissionspeakformen und der erreichbaren Nachbarmassenunterdrückung im Quadrupol-Massenfilter in Abhängigkeit von den im vorangegangenen Kapitel genannten experimentellen Randbedingungen möglich. In diesem Kapitel werden sowohl die generelle Form der Massenpeaks als auch auftretende Substrukturen, wie sie anhand dieser Simulationen beobachtet wurden, diskutiert. Zu Beginn dieser Arbeit stand nur ein 2.9 MHz System mit oberer Massengrenze $m_{\max} = 64$ amu zur Verfügung, welches für den Spurennachweis von Calcium eingesetzt wurde; erst später wurde ein 1.2 MHz System mit $m_{\max} = 500$ amu aufgebaut. Beide Systeme wurden untersucht. Die theoretischen Vorhersagen werden in Kap. 7 mit den experimentellen Beobachtungen und Ergebnissen verglichen.

5.1 Transmission und Phasenraumakzeptanzellipsen

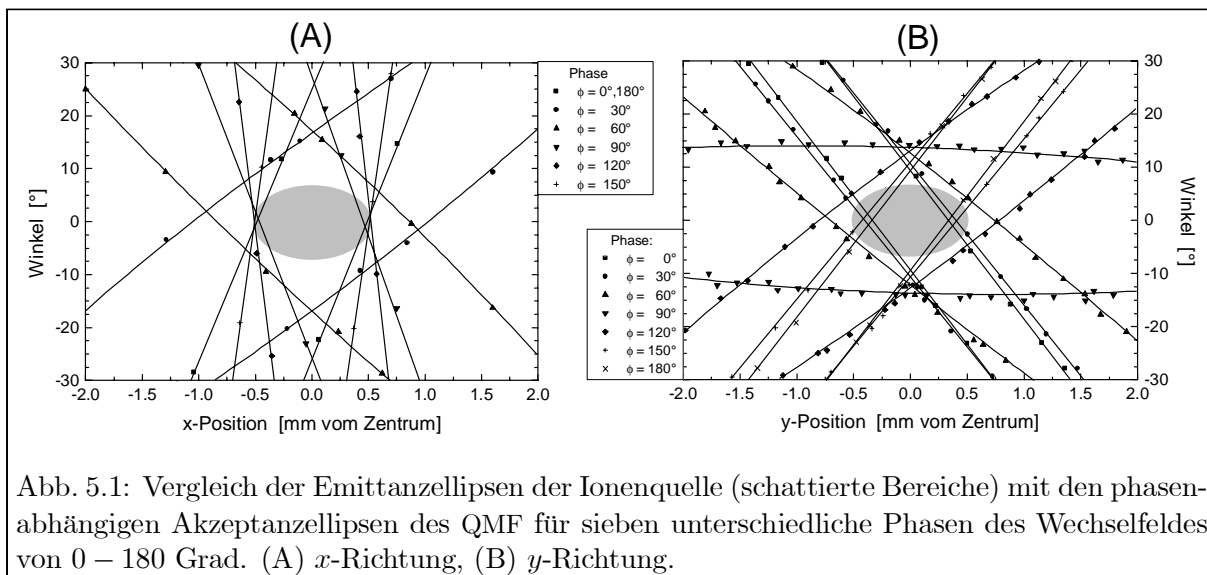
Als Transmission, auch zumeist *absolute Transmission* genannt, bezeichnet man das Verhältnis der am Ionenauffänger nachgewiesenen Ionen zu den von der Ionenquelle in den Massenfilter eingeschossenen Ionen derselben Masse. Ein QMS hat demzufolge 100% Transmission, wenn alle Ionen stabiler Masse, die die Eintrittsöffnung passieren, auch den Detektor erreichen. Ionenverluste können sowohl in den Rand- oder Übergangsfeldern an den beiden Enden des QMF, als auch im Massenfilter selber aufgrund einer zu großen Maximalamplitude der Schwingungsbewegung oder nichtlinearer Resonanzen auftreten. Daher betrachtet man häufig die Transmission im QMF und in den Übergangsbereichen getrennt. Wie dem Verlauf der Äquipotentiallinien in Abb. 4.2 und 4.5 entnommen werden kann, sind in den Randfeldern die Abweichungen vom idealen Quadrupol besonders ausgeprägt. In erster Näherung kann man das Übergangsfeld als ungestörtes Quadrupolfeld betrachten, das vom Innern des QMF zu den Stirnflächen hin und darüber hinaus linear schwächer wird [Bru61].

Vor Eintritt in den QMF sehen die Ionen bereits das Quadrupolfeld und führen Schwingungsbewegungen aus. Aufgrund der zu kleinen U - und V -Werte befinden sich die Ionen dort außerhalb des Stabilitätsbereiches und bewegen sich demzufolge zunächst teilweise auf instabilen Bahnen. Dies

führt zu einer Verringerung der Transmission. Nach Dawson [Daw95] ist die schädliche Wirkung des Übergangsfeldes bei optimaler Anpassung der Ionenquellenemittanz an die Quadrupolakzeptanz genau dann am geringsten, wenn die Wechselwirkungszeit des Ions mit dem Randfeld ~ 1.5 Hochfrequenzzyklen des Wechselfeldes entspricht. Darauf muss bei der Wahl der Ionenenergie geachtet werden. Ionenflugbahnsimulationen zeigten, dass aufgrund der gegebenen Geometrie für $\nu = 2.9$ MHz und $m = 40$ amu bzw. für $\nu = 1.2$ MHz und $m = 158$ amu die optimale Ionenenergie etwa $7 - 9$ eV beträgt. Es werden dann ca. zwei Schwingungen im Randfeld durchlaufen. Man kann die schädliche Wirkung des Übergangsfeldes auch dadurch minimieren, dass man in diesem Bereich die Gleichspannungskomponente des Feldes schwächt oder gänzlich unterdrückt, da sich die Ionen dann auch im geschwächten Quadrupolfeld innerhalb des stabilen Bereiches bewegen [Bru68]. Dies ist mit einem Vorfilter, der aus einem schwach dielektrischen Material besteht, möglich [Fit76]. Da die Vorfilter das Problem der Übergangsfelder aber nicht prinzipiell lösen und sie zudem mit einem großen Mehraufwand bei der Herstellung der QMF verbunden sind, werden sie in der Praxis nur sehr selten eingesetzt.

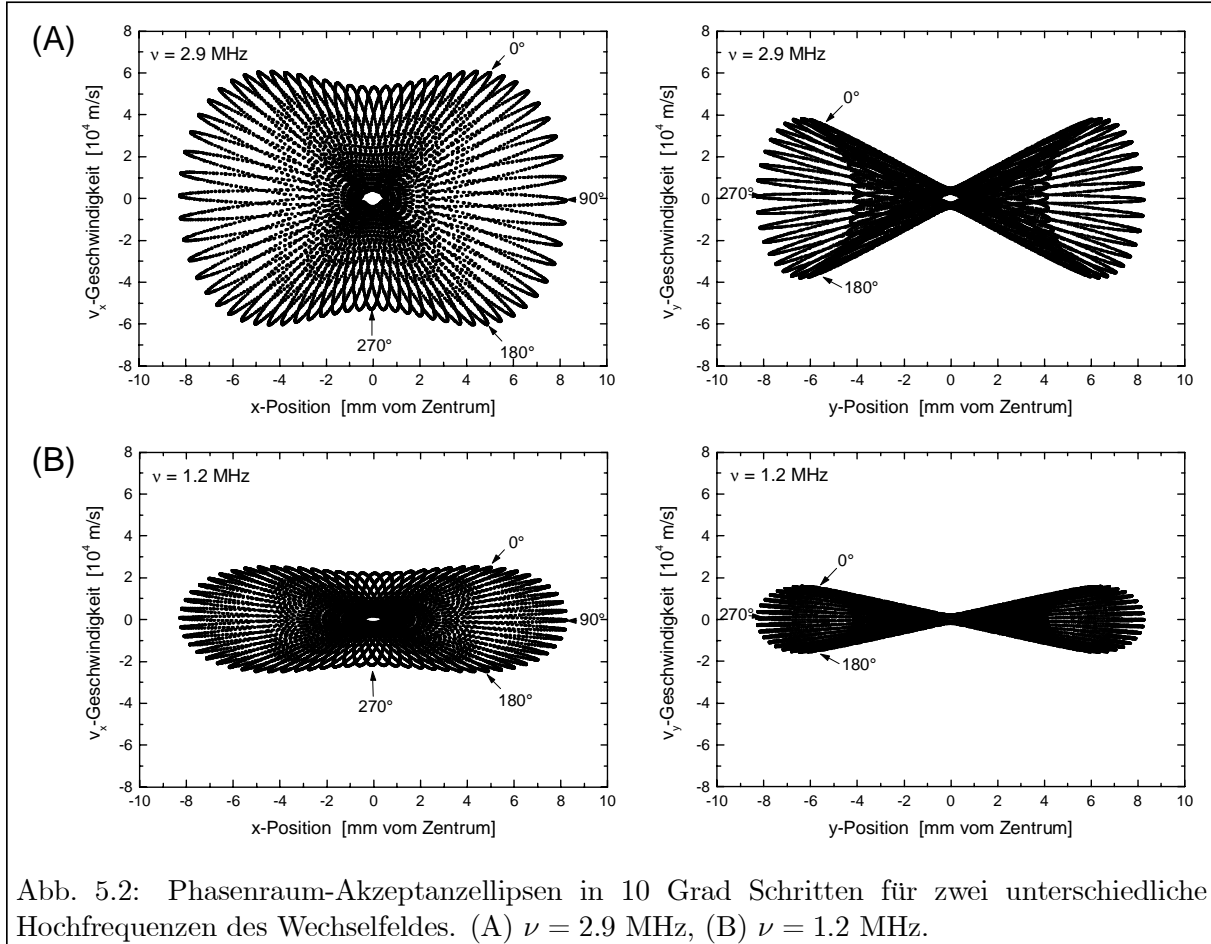
Um die Anpassung der Quadrupolakzeptanz mit der Ionenquellenemittanz zu überprüfen, wurden Simulationsstudien unter Berücksichtigung realistischer experimenteller Bedingungen mit SIMION durchgeführt. Anhand der Trajektorienberechnungen konnte gezeigt werden, dass die aus dem Extraktionsvolumen der Ionenquelle abgezogenen Ionen in der Eintrittsebene des QMF mit den in Abb. 4.2 angegebenen Spannungswerten einen nahezu parallelen Strahl (Öffnungswinkel $\sim 5^\circ$) bilden. Abb. 5.1A und 5.1B zeigen die resultierende Ionenquellenemittanz im Phasenraum, welche durch die schattierten Ellipsen, die die maximale Auslenkungen und Winkel verknüpfen, repräsentiert wird [Bla98b]. Aufgrund des Randfeldes hängen die vom Massenfilter akzeptierten Eintrittswinkel bzw. Transversalgeschwindigkeiten und radialen Auslenkungen sehr stark von der Phase des Wechselfeldes ab. Die Akzeptanzellipsen wurden daher für sieben unterschiedliche Phasenwinkel im Bereich von $0^\circ - 180^\circ$, sowohl für die x - als auch die y -Koordinate, berechnet. In Abb. 5.1 sind sie mit eingezeichnet. Die Frequenz des Wechselfeldes betrug $\nu = 2.9$ MHz. Der Überlappungsbereich der einzelnen Akzeptanzellipsen ist für den vorhandenen Massenfilter bei typischen Arbeitsbedingungen nahe der Stabilitätsspitze sehr gut an den Emittanz-Phasenraum der Ionenquelle - mit Maximalwerten von 6° und 0.6 mm - angepasst.

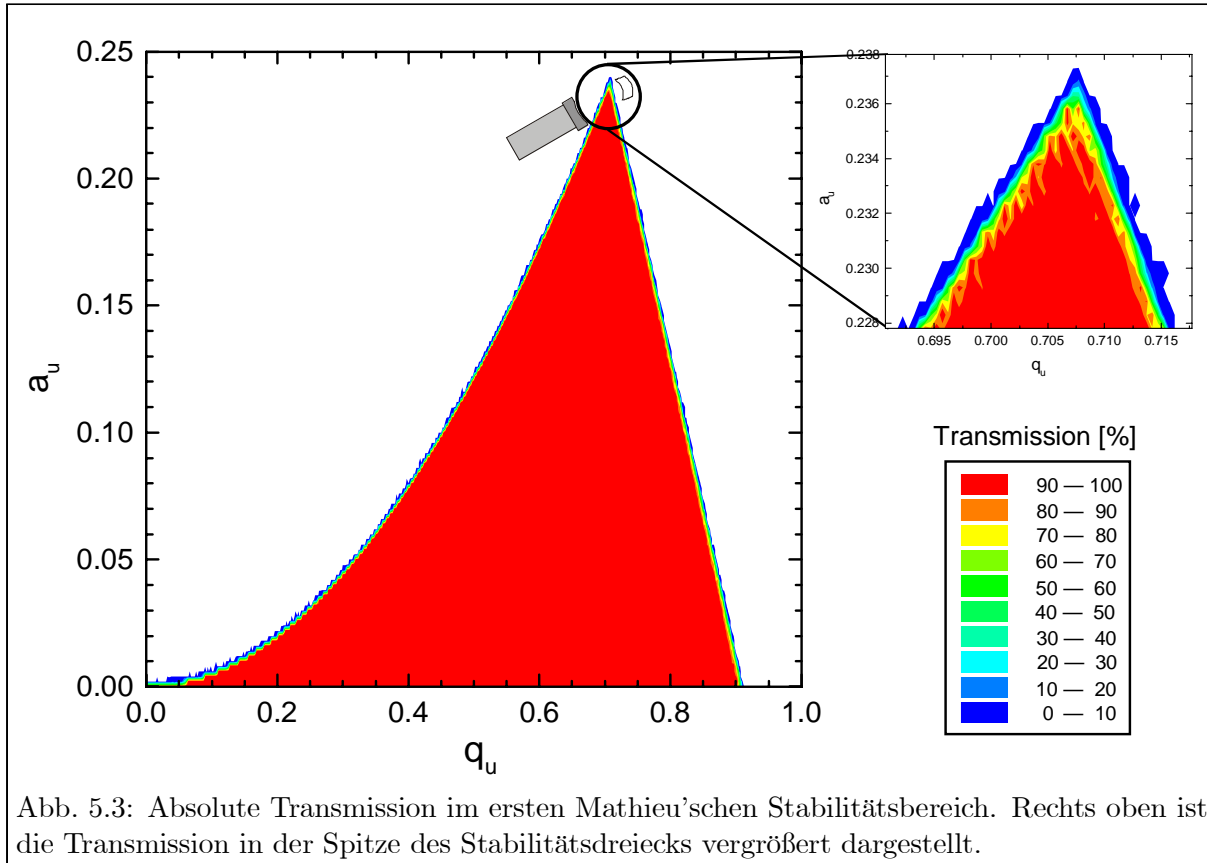
Die Fläche der Überlappung der Phasenraum-Akzeptanzellipsen und daraus resultierend die



maximal erreichbare Transmission ist umso höher, je größer die Hochfrequenz des Wechselfeldes ist. Dies verdeutlichen die in 10° -Schritten mit IONTRACK errechneten Ellipsen, die in Abb. 5.2 für $\nu = 2.9$ MHz (A) und $\nu = 1.2$ MHz (B) dargestellt sind. Durch die Verringerung der Hochfrequenz um einen Faktor ~ 2.5 verkleinert sich die Ausdehnung der Ellipsen in der Geschwindigkeitskoordinate. Folglich nimmt auch die Fläche der Überlappung, in Abb. 5.2 der zentrale weiße Fleck, um etwa den gleichen Faktor ab. Bei gleichbleibender Emittanz der Ionenquelle resultiert dies in einer deutlichen Abnahme der Massenfilter-Transmission, d.h. die Nachweiseffizienz des Gesamtverfahrens verringert sich.

Neben den Phasenraum-Akzeptanzellipsen kann zur Bestimmung der Transmission des Massenfilters alternativ auch die Simulation einer großen Anzahl von Ionenflugbahnen herangezogen werden. Die Zahl der den Massenfilter verlassenden Ionen geteilt durch die Zahl der gestarteten Ionen gibt die gesuchte Transmission an. Für die in Abb. 5.1 gegebene Ionenquellenemittanz mit einer Ionenenergie von $E = 10$ eV wurde für das komplette Mathieu'sche Stabilitätsdiagramm in $\delta q_u = 0.002$ und $\delta a_u = 0.002$ Schritten die Transmission von jeweils 1000 Ionenflugbahnen bei $\nu = 2.9$ MHz ermittelt. Wie Abb. 5.3 entnommen werden kann, beträgt die Massenfilter-Transmission außer an den Rändern des Stabilitätsdiagramms über 90%, für $a_u = 0$ („RF-only“ Betrieb) sogar nahezu 100%. Aber gerade Arbeitspunkte in der Nähe der Spitze des Stabilitätsdiagramms, also bei hohem Auflösungsvermögen $m/\Delta m$ (siehe Gl. 2.20), sind für den Einsatz des QMF relevant. Daher ist dieser Teil noch einmal vergrößert dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass es je nach gewählter Auflösung bzw. gewähltem Arbeitspunkt (a_u, q_u) in der Spitze





und an den Rändern des Stabilitätsdreiecks zu deutlichen Transmissionsverlusten kommt. Die Abhängigkeit der absoluten Transmission von der Auflösung $m/\Delta m$ wurde für unterschiedliche Frequenzen des Wechselfeldes und unterschiedliche Ionenmassen detailliert im Experiment untersucht und anschließend mit Simulationsrechnungen verglichen. Die Ergebnisse hierzu werden in Kap. 7.1 präsentiert.

Anhand der Vergrößerung in Abb. 5.3 lässt sich desweiteren der Einfluss der Feldabweichungen auf das Stabilitätsdreieck feststellen. Während für den idealen QMF die Lage der Spitze des Stabilitätsdreiecks durch $(a_0, q_0) = (0.2370, 0.7060)$ gegeben ist, verschiebt sie sich im Falle der Extrel-Geometrie um $\sim 0.2\%$ nach $(a'_0, q'_0) = (0.2374, 0.7075)$, d.h. die reale Stabilitätsfläche ist größer. Der Fehler beträgt 0.0001 in jeder Koordinate. Die Verschiebung nach rechts bewirkt zusätzlich, dass eine gegebene Masse bei einer minimal anderen Spannung erscheint, als durch das Stabilitätsdiagramm des idealen QMF vorhergesagt wird. Da die angelegte Spannung nicht als Peakidentifikationskriterium herangezogen wird, ist diese Abweichung nicht von signifikanter Bedeutung.

Führt man diese Simulationsrechnungen unter gleichen Eintrittsbedingungen für den zweiten Mathieu'schen Stabilitätsbereich mit $(a_u, q_u)_{II} \approx (0.02, 7.57)$ durch, so resultieren die in Abb. 5.4 dargestellten Transmissionswerte. Die Schrittweite betrug $\delta q_u = 2 \cdot 10^{-5}$ und $\delta a_u = 2 \cdot 10^{-5}$. Wie dem Konturplot entnommen werden kann, müssen beim Betrieb des QMF im zweiten Stabilitätsbereich starke Transmissionsverluste von bis zu zwei Größenordnungen gegenüber dem ersten Stabilitätsbereich hingenommen werden. Dies ist hauptsächlich auf die deutlich schlechtere Anpassung der Ionenquellenemittanz an die

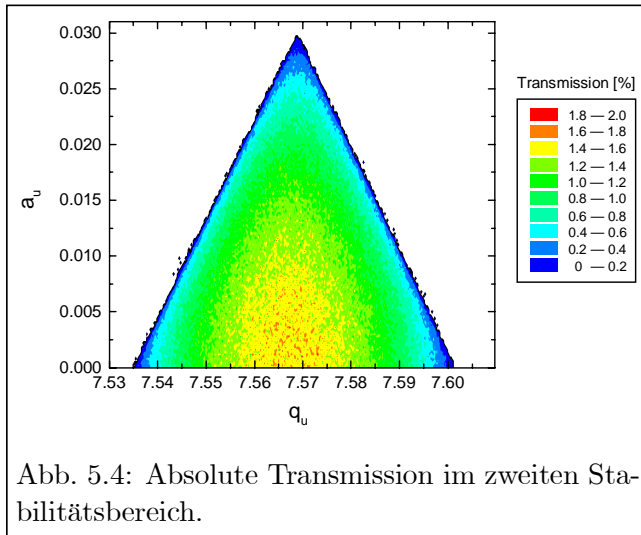


Abb. 5.4: Absolute Transmission im zweiten Stabilitätsbereich.

Stabilitätsdiagramm zu simulieren. Diese ermöglichen Vorhersagen über die experimentell beobachtbaren Massenpeakprofile und auftretenden Strukturen.

5.2 Massenpeakprofile

In Abschnitt 2.2.3 wurden die Auswirkungen der Abweichungen des realen QMF gegenüber dem idealen Quadrupol auf die allgemeine Form eines Massenpeaks diskutiert. Diese sollen nun mittels Simulationsstudien quantifiziert werden. Abb. 5.5 beschreibt in einer normierten halblogarithmischen Darstellung die schrittweise Entwicklung der Massenpeakform für unterschiedliche Massenfiltergeometrien. Ausgangspunkt ist die hyperbolische, aber transversal ($r_0 = 8.331$ mm) und longitudinal ($L = 210.1$ mm) limitierte Geometrie (durchgezogene Linie). Danach folgt die Geometrie mit runden Quadrupolstäben (offene Kreise), am Schluss das reale Quadrupol-Massenspektrometersystem mit Ein- und Austrittsblende (volle Kreise). Die Simulationsstudien wurden mit den Parametern $E = 9$ eV, $\Delta E = 0.5$ eV, $m = 40$ amu, $\nu = 2.9$ MHz und $m/\Delta m = 60$ durchgeführt. Für jeden Massenschritt $\delta m = 0.01$ amu wurden 1000 Ionenflugbahnen berechnet, wobei die Variation der Eintrittsbedingungen in dem durch die Emittanz der Ionenquelle vorgegebenen Bereich erfolgte. Wie anhand der Ausführungen in Kap. 2.2.3 erwartet wurde, erhält man für den Quadrupol mit hyperbolischen endlich ausgedehnten Stäben ein strukturloses Peakprofil mit Rundungen und einer

Quadrupolakzeptanz bei diesen Arbeitsparametern zurückzuführen. Es ist verständlich, dass ein Betrieb des Massenfilters in diesem Bereich für die Spurenanalyse mit höchster Nachweiseffizienz ausgeschlossen ist.

Die Simulation des vollständigen ersten Stabilitätsdiagramms in Abb. 5.3 benötigte bei der gewählten Schrittgröße ca. eine Woche Rechenzeit. Um genauere Aussagen bei höherer Auflösung und deutlich kleinerem Rechenaufwand treffen zu können, ist es sinnvoll, nur ausgewählte aussagekräftige Schnitte entlang einer Arbeitsgeraden (*Mass-Tune-Linie*) durch das

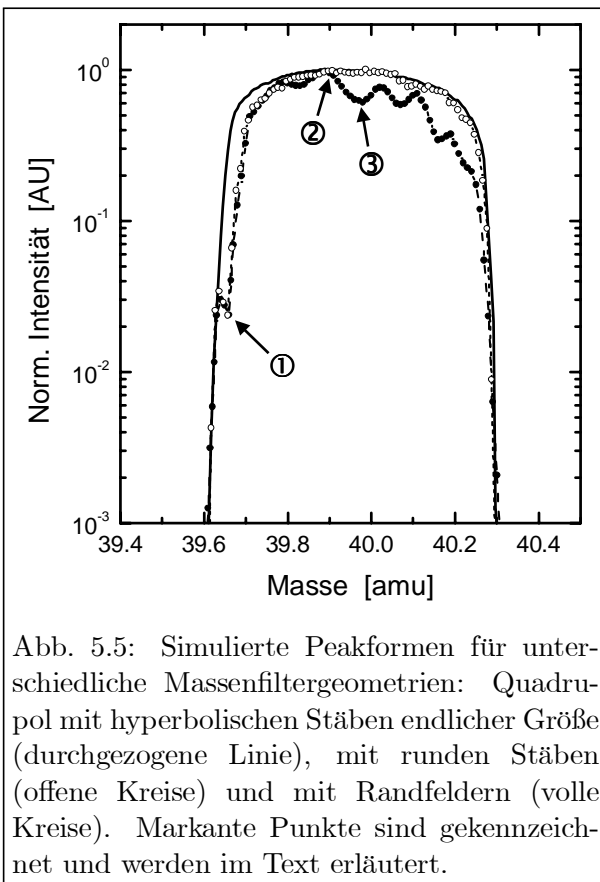


Abb. 5.5: Simulierte Peakformen für unterschiedliche Massenfiltergeometrien: Quadrupol mit hyperbolischen Stäben endlicher Größe (durchgezogene Linie), mit runden Stäben (offene Kreise) und mit Randfeldern (volle Kreise). Markante Punkte sind gekennzeichnet und werden im Text erläutert.

leichten Asymmetrie. Geht man von der hyperbolischen Stabgeometrie über zu Stäben mit rundem Querschnitt, so müssen die dominierenden Störpotentiale sechster und zehnter Ordnung mitberücksichtigt werden. Die Peakform ändert sich dahingehend, dass auf der ansteigenden Flanke des Massenpeaks ein Einbruch (mit 1 markiert) zu erkennen ist. Die starken Transmissionsverluste an dieser Stelle des Massenpeaks sind eindeutig auf nichtlineare Resonanzen zurückzuführen, die durch die Überlagerung der Komponenten sechster und zehnter Ordnung in der Multipolentwicklung des Feldes (2.28) hervorgerufen werden (vergleiche auch Abb. 2.7).

Um die Auswirkungen nichtlinearer Resonanzen bzw. der Feldabweichungen im Allgemeinen auf die stabile Flugbahn eines Ions zu verdeutlichen, wurden für den in Abb. 5.5 mit (1) markierten Arbeitspunkt Simulationen mit achsenparallel in den QMF eintretenden Ionen durchgeführt. Die (y, z) -Projektionen der resultierenden Flugbahnen sind in Abb. 5.6 dargestellt. Für das ungestörte hyperbolische Feld resultiert die stabile Flugbahn (A) mit konstant bleibender Maximalamplitude. Im realen Massenfilter mit Potentialstörungen sechster und zehnter Ordnung sieht die Ionenflugbahn (B) trotz gleichbleibender Eintrittsbedingungen gänzlich anders aus, wobei der genaue Bahnverlauf natürlich von Eintrittsort und -phase bestimmt ist. Es sind im Wesentlichen zwei markante Unterschiede zu erkennen: Zum einen kommt es zu einer Frequenzänderung in der Makroschwingung der Ionen und demzufolge zu einer Verschiebung der Nulldurchgänge der Makrobewegung sowie ein vergleichsweise längerer Aufenthalt im achsenfernen Bereich als beim idealen QMF.

Zum anderen kommt es aufgrund der nichtlinearen Terme in der Potentialverteilung zu einer resonanten Anregung der Ionenbewegung, die zu einer deutlichen Zunahme der maximalen Schwingungsamplitude stabiler Ionen führt. Obwohl der Abstand des Ions zur Mittelachse beim Eintritt in den Massenfilter nur $y_0 = 0.2 \text{ mm}$ beträgt, erreicht die Maximalamplitude mehr als den zwanzigfachen Startwert. Bereits bei geringfügig größerem Eintrittsort ($y_0 = 0.21 \text{ mm}$), aber ansonsten gleichbleibenden Startbedingungen, führen die Störterme zu einer unbeschränkten Amplitude in der Ionenbewegung und demzufolge zu einem Ionenverlust (Ionenflugbahn C in Abb. 5.6). Dieser Effekt drückt sich auch in einer deutlichen Verkleinerung der Phasenraum-Akzeptanzellipsenflächen für die (a_u, q_u) -Arbeitspunkte, in denen nichtlineare Resonanzen auftreten, aus.

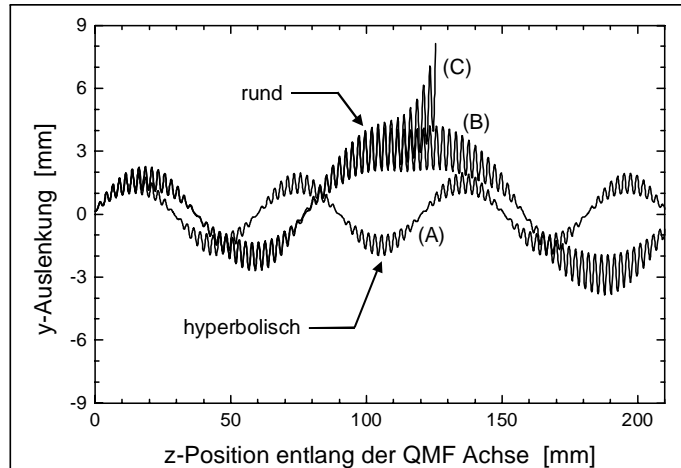
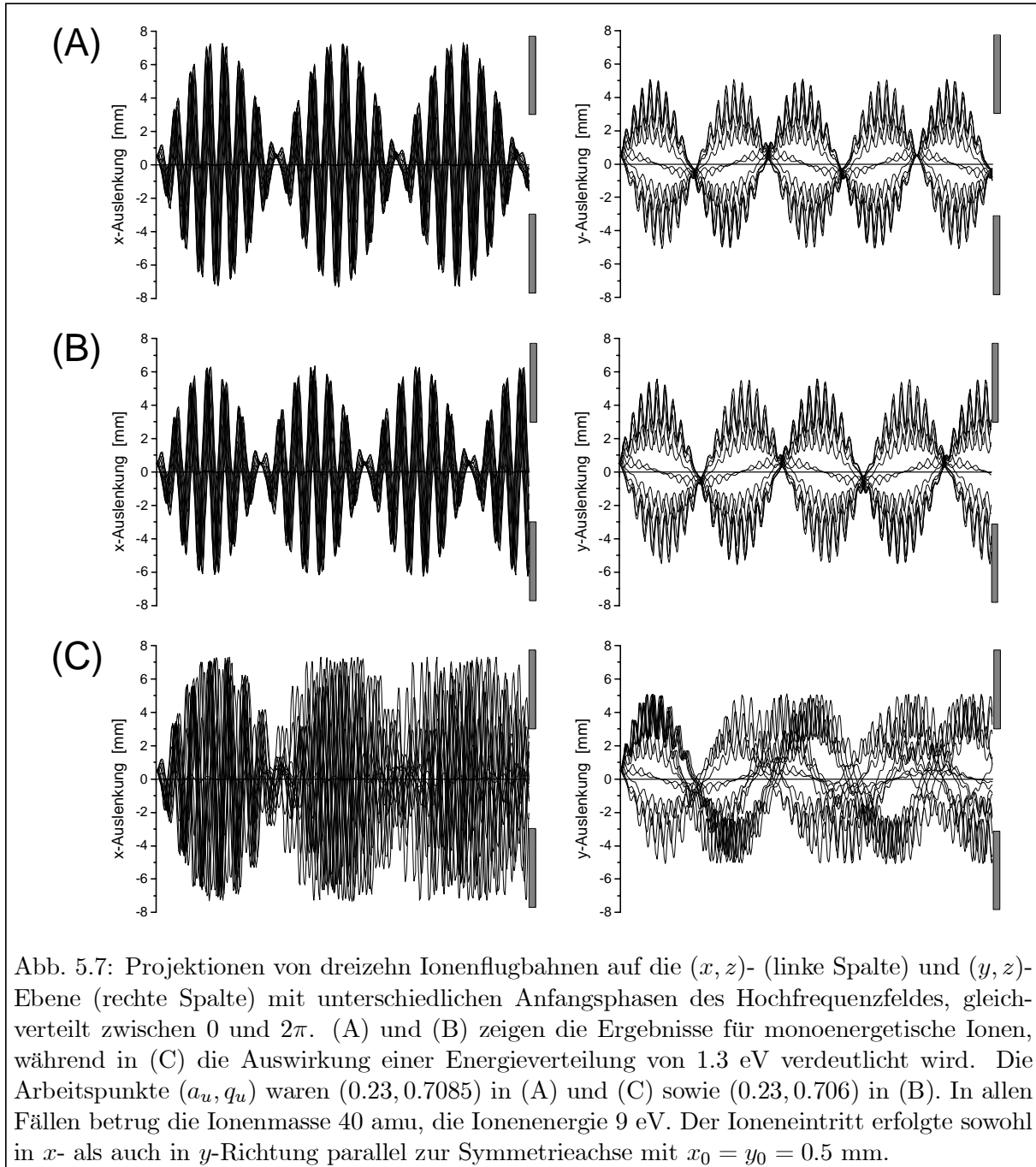


Abb. 5.6: Projektion von typischen Ionenflugbahnen auf die (y, z) -Ebene für den Quadrupol-Massenfilter ohne (A) und mit Feldabweichungen (B und C).

Die Simulation des zu erwartenden Peakprofils für das komplette QMS-System mit Ein- und Austrittsblende ist in Abb. 5.5 durch volle Kreise dargestellt. Während die Breite und die leichte Asymmetrie des Peaks nach wie vor gleich bleibt, ist nun eine deutliche Struktur, bestehend aus Transmissionsmaxima (Punkt 2) und -minima (Punkt 3), obenauf zu erkennen. Die Struktur kann auf einen reduzierten QMF-Austrittsradius zurückgeführt werden, der zum einen durch die Verwendung einer Austrittsblende mit Radius kleiner r_0 , zum anderen durch die Randfelder, die nur einen Teil der Ionen mit Austrittsort $r \lesssim 0.8 r_0$ auf den Detektor abbilden, bedingt ist. Dies kann anhand von Abb. 5.7 verstanden werden. Dargestellt sind jeweils dreizehn mit ION-



TRACK simulierte (x, z) - bzw. (y, z) -Ionenflugbahnen für variierende Anfangsphasen (äquidistante Schritte von $\pi/6$ zwischen 0 und 2π) des Wechselfeldes. Ist die Energieverteilung des eintretenden Ionenensembles klein, so besitzt die Ionenbewegung für einen festen Arbeitspunkt in etwa die Form einer *stehenden Welle*¹, wobei die Nulldurchgänge der Makroschwingung die Knoten und die Amplitudenmaxima die Bäuche repräsentieren. Abb. 5.7A und B verdeutlichen dies für monoenergetische Ionen ($E = 9$ eV).

Die exakten Maxima- und Minimalagen in der Bewegungamplitude hängen nur schwach von

¹Dies ist natürlich nur bildlich zu verstehen, da die Ionen nicht an den Enden des QMF reflektiert werden.

der Anfangsphase des Wechselfeldes ab. Auch die radiale Auslenkung und Geschwindigkeit bei Eintritt in den QMF beeinflusst nicht die Lage der Extrema, sondern nur die Amplitude der Ionenbewegung. Die Schwingungsperiode und demnach die Koinzidenz der Maxima und Minima (Nulldurchgänge) der Makrobewegung mit der Austrittsblende ist jedoch von den exakten Arbeitsparametern (a_u, q_u) und der axialen Geschwindigkeit der Ionen abhängig. Die Auswirkungen einer leichten Reduzierung des q_u -Parameters von $q_u = 0,7085$ in (A) auf $q_u = 0,706$ in (B) sind signifikant. Es kommt zu einer Veränderung der Frequenzen der Ionenbewegung (vgl. Kap. 2.1.4). Demzufolge wechseln sich während eines Massenscans, der einer Änderung des q_u -Parameters von der unteren zur oberen Stabilitätsgrenze hin entspricht, Maxima und Minima der Ionenbewegung am Austritt des QMF ab und rufen die Variation in der beobachteten Transmission hervor. Befinden sich nämlich die Ionen beim Austritt im Maximum ihrer Schwingungsamplitude, so wird ein Teil von ihnen, abhängig von ihren Eintrittsbedingungen, aufgrund des reduzierten Austrittsbereiches weggefangen und somit nicht auf dem Detektor abgebildet. Die Ionen mit großer Auslenkung am Ende des Massenfilters werden daher zwar stabil transmittiert, anschließend jedoch nicht detektiert.

Die Peakmaxima bzw. -minima können einer ganzzahligen Anzahl von Zyklen der Makrobewegung zugeschrieben werden. Dabei sind die Peakminima den Amplitudenmaxima und die Peakmaxima den Nulldurchgängen der Makroschwingung in der Ionenbewegung zuzuordnen. Die Anzahl der Transmissionsmaxima und -minima hängt von der Ionenenergie ab. Man muss jedoch beachten, dass sich die Stärke und Position der Struktur aus der Überlagerung der x - und y -Bewegung ergibt, wobei die Frequenz der Makrobewegung in beiden Raumrichtungen unterschiedlich ist. Eine Ausnahme stellt der QMF im *RF-only* Modus dar, da für $U = 0$ die Ionenbewegung in x - und y -Richtung identisch verläuft. Demzufolge treten Maxima und Minima der Bewegungsamplitude gleichzeitig in beiden Raumrichtungen auf. Die Strukturen nahe der Stabilitätsgrenzen sind für diesen Spezialfall wesentlich stärker ausgeprägt. Es ist bereits an dieser Stelle ersichtlich, dass das prinzipielle Verständnis dieser Strukturen Voraussetzung für präzise Isotopenverhältnismessungen ist, da das Verstärken des QMS von einem Intensitätsmaximum eines Massenpeaks zu einem Intensitätsminimum eines anderen Massenpeaks zu starken Schwankungen in den gemessenen Verhältnissen führen würde.

Eine Verteilung der axialen Geschwindigkeiten entspricht einer Verteilung der Ionenenergien. Dies führt zu einer *Verschmierung* der stehenden Wellenform, wie die Ionenflugbahnen in Abb. 5.7C verdeutlichen. Diese wurden unter gleichen Bedingungen wie in A aufgenommen, jedoch mit einer angenommenen Energieunschärfe von $\Delta E = 1.3$ eV. Für eine gegebene mittlere Energie führt eine ausreichend breite Energieverteilung dazu, dass die Ionen mit der niedrigsten und höchsten Energie um eine halbe Periode in der Makroschwingungsbewegung am Massenfiteraustritt gegeneinander verschoben sind. Somit verschwindet oberhalb dieser Energiebreite die Struktur auf der Spitze des Massenpeaks nahezu vollständig. Eine Reihe von Simulationen wurden in Abhängigkeit von der mittleren Ionenenergie durchgeführt, um die Energieverteilung zu ermitteln, die für das Verschwinden dieser Strukturen notwendig ist. In Tab. 5.1 sind die Ergebnisse aufgelistet. Wie auch von der Energie-Geschwindigkeitsbeziehung zu erwarten war, wächst die benötigte Energieverteilung näherungsweise quadratisch mit der mittleren Ionenenergie an. Nimmt man also Peakprofile bei unterschiedlichen Ionenenergien auf, so kann aus der Energie, bei der die Auslöschung der Peakstrukturen eintritt, anhand von Tab. 5.1 auf die Energieunschärfe des eingesetzten Ionisationsprozesses geschlossen werden [Bla97, Bla00a].

Mittels der konventionellen *Monte-Carlo*-Simulationsmethode ist es somit möglich, aus einer begrenzten Anzahl berechneter Ionenflugbahnen die *Feinstruktur* der Transmissionpeaks zu ermitteln. Ein Nachteil der Methode besteht aber in der Beschränkung des dynamischen Bereiches

Tabelle 5.1: Minimale Energieunschärfen ΔE zur Erzeugung einer Verschiebung von einer halben Periode in der Makrobewegung für unterschiedliche mittlere Ionenenergien E . Die angegebenen Fehler resultieren aus der Betrachtung einer Verteilung von Eintrittsbedingungen.

Mittlere Ionenenergie E [eV]	15	12	11	10	9	8	7	6	5
Energieunschärfe ΔE [eV]	2.4 ± 0.2	1.4 ± 0.1	1.2 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.75 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.45 ± 0.05

auf etwa drei Größenordnungen, da sonst die Anzahl an notwendigen Ionenflugbahnberechnungen und damit der Zeit- und Rechenaufwand zu groß würde. Daher muss zur Bestimmung der generellen Peakform über einen großen dynamischen Bereich von $>10^3$ ein anderer Ansatz gewählt werden, der die Simulation von Akzeptanzflächen verwendet.

5.3 Nachbarmassenunterdrückung

Eine entscheidende Kenngröße eines Massenspektrometers ist die Nachbarmassenunterdrückung (engl.: *neighboring mass suppression*), häufig auch analog zur optischen Spektroskopie (siehe Kap. 3.5) als Selektivität S des Massentrennungsschrittes bezeichnet. Sie ist ein Maß für die Fähigkeit des Systems, einen schwachen Peak, der direkt an einen starken Nachbarpeak angrenzt, detektieren zu können und gibt an, welchen unerwünschten Beitrag die Ionen der benachbarten Masse zum gewünschten Massenpeak liefern. Man verwendet dabei folgende konzeptionelle Definition: Die *reziproke* Nachbarmassenunterdrückung (engl.: *isotopic abundance sensitivity*) ist die minimal nachweisbare Massenpeakhöhe auf der gewünschten Masse A , geteilt durch die Peakhöhe der dominierenden Nachbarmasse an der Stelle $A + 1$ oder $A - 1$. Eine konservative Abschätzung erhält man aus dem relativen Beitrag einer interferierenden Masse A an den Positionen $A + 1/2$ bzw. $A - 1/2$. Diese Definition hat den Vorteil, dass ein Wert für die Nachbarmassenunterdrückung experimentell auch dann ermittelt werden kann, wenn Isobareninterferenzen auf allen Massen vorhanden sind. Man muss betonen, dass die Bestimmung von S an den Positionen $A \pm 1/2$ in der Regel eine starke Unterschätzung der eigentlichen Massenselektivität S an den Positionen $A \pm 1$ darstellt. Im Folgenden wird diese pessimistische Abschätzung aber verwendet, um den Vergleich zwischen Simulation und Experiment zu ermöglichen.

Ein gut optimierter QMS kann bei der isotopenselektiven RIMS neben der Untergrundreduktion sehr große Beiträge zur Unterdrückung dominanter Nachbarisotope leisten. Die experimentell leicht zu bestimmende Größe der maximal erreichbaren Auflösung \mathfrak{R} ist dabei nur von untergeordneter Bedeutung. Sie wurde detailliert in [Bla97] untersucht und für das beschriebene System zu maximal $\mathfrak{R}_{\max} \approx 1900$ bestimmt. Stärker als von der Auflösung hängt die Nachbarmassenunterdrückung gerade bei hohen Werten im Bereich $>10^5$ von der genauen Form des Massenpeaks, insbesondere von den weitreichenden Ausläufern, ab. Sie kann daher nicht direkt aus den Arbeitsparametern des QMS berechnet werden. Zu ihrer theoretischen Vorhersage müssen neben der genauen Kenntnis der Massenselektion im QMF auch die Parameter des einlaufenden Ionenstrahls, wie etwa Eintrittsort, Divergenz und Energieverteilung, berücksichtigt werden.

Der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz zur Bestimmung von S mittels SIMION 3D ist relativ ein-

fach (siehe auch [Bla98b]): Das QMS, eingestellt auf eine gegebene Massenzahl A , hat für die stabile Transmission von Ionen eine bekannte Akzeptanz in der x - und y -Koordinate, welche für die Berechnung einer Akzeptanzellipsenfläche, im Folgenden mit $F_{\text{stabil},A}$ bezeichnet, herangezogen werden kann. Wird nun die Steigung MT der Arbeitsgeraden ausreichend hoch gewählt, so führt das Verstimmen des QMS auf die Massen $A + 1/2$ bzw. $A - 1/2$ zu instabilen Flugbahnen für Ionen der Masse A . Für einen Massenfilter endlicher Länge gibt es trotzdem eine kleine, aber endlich große *kritische Eintrittsfläche* $F_{A+1/2}$ (an der Position $A + 1/2$) und $F_{A-1/2}$ (an der Position $A - 1/2$) in der Nähe der Zentralachse, innerhalb derer die defokussierenden Kräfte zu schwach sind, um die Ionen der Masse A rechtzeitig vor Erreichen des Detektors auszuselektieren. Die Durchflugszeit ist in diesem Falle zu kurz, um die in der instabilen Koordinate exponentiell anwachsende Maximalamplitude größer als r_0 werden zu lassen (siehe Abb. 2.5). Es erfolgt demzufolge eine Detektion bei der falschen Masse. Um diese kritischen Eintrittsflächen zu minimieren, wäre eine gezielte Verlagerung des Eintrittsortes außerhalb der Feldachse denkbar. Dies hätte aber auch Transmissionseinbußen für Ionen auf stabilen Bahnen aufgrund der größeren Maximalamplituden zur Folge.

Das Verhältnis der Akzeptanzflächen instabiler Ionen $F_{A\pm 1/2}$ zu F_{stabil} ist ein direktes Maß für die Nachbarmassenunterdrückung an der Position $A + 1/2$ und $A - 1/2$. Diese Flächen können anhand von Simulationsstudien ermittelt werden. Dazu werden Flugbahnen von Ionen der Masse A im QMF, der auf die Massen A , $A + 1/2$ und $A - 1/2$ stabil eingestellt ist, in Abhängigkeit des x - und y -Eintrittsortes berechnet. Für nahezu alle instabilen Ionenflugbahnen, ausgenommen diejenigen mit verschwindend kleinen x - und y -Startpositionen, kommt es zu einer Kollision mit den Elektroden. Der Zusammenhang zwischen dem Eintrittsort und der bis zur Kollision zurückgelegten Strecke im Massenfilter kann auf die volle Länge des QMF extrapoliert werden. Man erhält daraus die maximalen x - und y -Eintrittsorte, die einen Durchflug der instabilen Ionen über die gesamte Massenfilterlänge ohne vorherige Selektion garantieren. Diese Koordinaten werden anschließend als kleine und große Halbachse der Akzeptanzellipse zur Berechnung der Flächen $F_{A+1/2}$ und $F_{A-1/2}$ verwendet. Als weitere Vereinfachung wurde ausgenutzt, dass zu leichte bzw. zu schwere Massen nur in einer Koordinate instabil sind. Demnach werden die kritischen Eintrittsflächen instabiler Ionen auch lediglich in dieser einen Koordinate sehr schmal, während der erlaubte maximale Eintrittsort in der anderen Koordinate nahezu identisch ist mit dem maximalen Eintrittsort für die stabilen Ionen. Deshalb reicht die Betrachtung der instabilen Koordinate zur Bestimmung des Verhältnisses der Eintrittsflächen $F_{\text{stabil}}/F_{A\pm 1/2}$ aus.

Bevor das Konzept der Akzeptanzflächen zur Bestimmung der Nachbarmassenunterdrückung angewandt werden kann, muss zuerst noch der Einfluss der Phase des Wechselfeldes auf die Reichweite der instabilen Ionenflugbahnen diskutiert werden. Abb. 5.8 stellt die Ergebnisse für die hyperbolische Massenfiltergeometrie (Kurve mit a gekennzeichnet) und die Extrel-Geometrie (b) mit runden Stäben und zusätzlichen Stabilisierungsstäben dar. Die Standardparameter waren für beide Systeme auf $L = 210.1$ mm, $r_0 = 8.331$ mm, $\nu = 2.9$ MHz, $\Re = 100$ und die Ioneneintrittsparameter auf $x_0 = y_0 = 0.01$ mm, $E_{\text{axial}} = 5$ eV mit achsenparallelem Einschuss festgelegt. Die Variation der Phase deckt den vollen Bereich von $0^\circ - 360^\circ$ ab. In Abb. 5.8A wurde der Quadrupol auf stabile Transmission der Masse $A = 39.5$ amu und in 5.8B auf $A = 40.5$ amu eingestellt. Die Simulationen wurde anschließend für Ionen der Masse $A = 40$ amu durchgeführt. Wie man erkennen kann, ist die Reichweite der Ionen mit zu schwerer Masse $A + 1/2$, die instabil in y sind (Abb. 5.8A), etwa 1.5 mal so groß wie die Reichweite der Ionen mit zu leichter Masse $A - 1/2$, die instabil in x sind (Abb. 5.8B). Dieses Ergebnis erklärt anschaulich das allgemein zu beobachtende Verhalten, dass ein QMS leichtere Nachbarmassen besser unterdrückt als schwerere, d.h. ein Massenpeak fällt zur größeren Massenseite hin schneller ab als

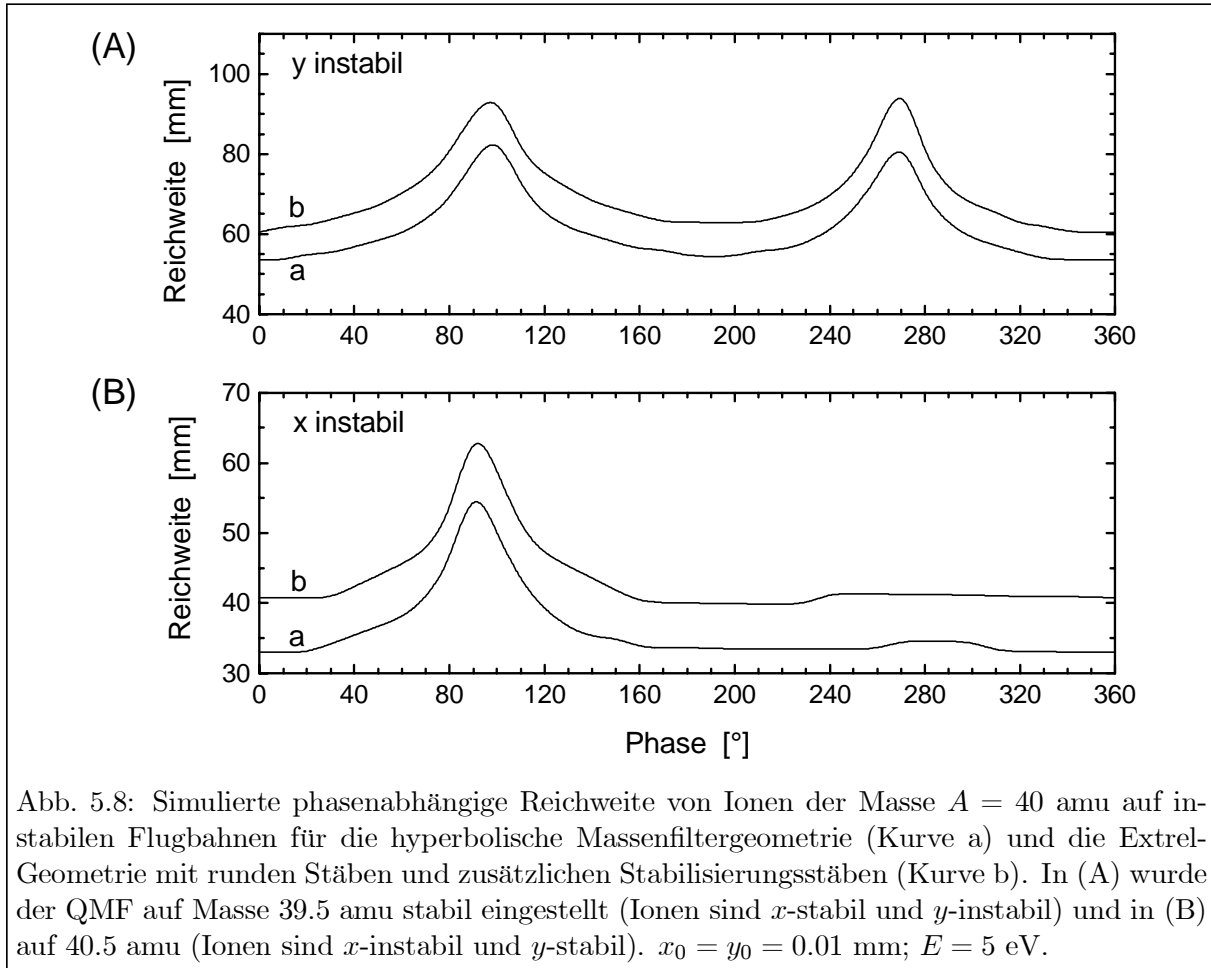


Abb. 5.8: Simulierte phasenabhängige Reichweite von Ionen der Masse $A = 40$ amu auf instabilen Flugbahnen für die hyperbolische Massenfiltergeometrie (Kurve a) und die Extrel-Geometrie mit runden Stäben und zusätzlichen Stabilisierungsstäben (Kurve b). In (A) wurde der QMF auf Masse 39.5 amu stabil eingestellt (Ionen sind x -stabil und y -instabil) und in (B) auf 40.5 amu (Ionen sind x -instabil und y -stabil). $x_0 = y_0 = 0.01$ mm; $E = 5$ eV.

zur kleineren. Darüber hinaus weist das Phasenverhalten in (A) und (B) noch einen weiteren deutlichen Unterschied auf: Für die x -Richtung hat die von den instabilen Ionen zurückgelegte Wegstrecke bis zur Kollision mit den Stäben lediglich ein Maximum bei Phasenwinkel 90° , während die y -Koordinate ein zweites Maximum bei 270° besitzt. Dies kann auf die unterschiedliche Mikrobewegung der Ionen zurückgeführt werden, die für y mit ν und für x mit $\nu/2$ erfolgt (vgl. Kap. 2.1.4). Dies ist ebenfalls ein Beleg für die bessere Unterdrückung leichterer Massen. Aufgrund des schwächeren defokussierenden Feldes im Massenfilter mit runden Stäben (Kurve b), insbesondere in der Nähe der Stäbe, legen Ionen auf instabilen Flugbahnen eine etwa 1.3 mal größere Distanz zurück, bevor sie weggefangen werden, als dies bei idealer Geometrie der Fall ist (Kurve a).

Fährt man nun mit dem oben vorgestellten Konzept zur Bestimmung der Nachbarmassenunterdrückung fort, so ist es notwendig, die phasengemittelten maximalen Reichweiten für Ionen der Masse A im Massenfilter, der auf die Massen $A+1/2$ bzw. $A-1/2$ stabil eingestellt ist, zu bestimmen. Die Simulationsrechnungen wurden als Funktion des Eintrittsparameters in der Richtung der Instabilität, x oder y , für die beiden Quadrupolgeometrien durchgeführt. Abb. 5.9 zeigt die Ergebnisse für Ionen der Masse 40 amu, wenn der QMF auf Stabilität der Masse 39.5 amu (Abb. 5.9A) bzw. 40.5 amu (Abb. 5.9B) eingestellt wird. Alle anderen Simulationsparameter sind identisch zu den oben genannten Werten. Die Simulationen decken bezüglich der Eintrittsorte einen Bereich von 0.3 mm bis hinunter zu 10^{-3} mm ab, was auf maximale Reichweiten von ca. 100 mm führt. Die untere Grenze ist durch die Gittergröße von SIMION vorgegeben.

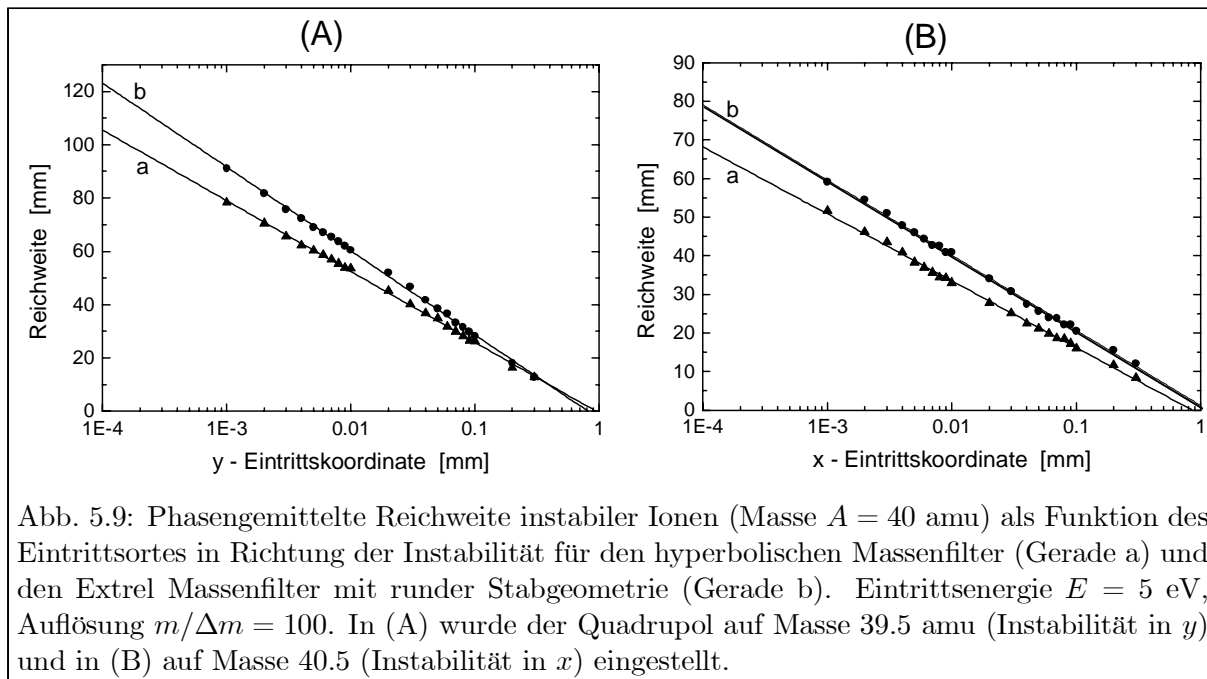


Abb. 5.9: Phasengemittelte Reichweite instabiler Ionen (Masse $A = 40$ amu) als Funktion des Eintrittsortes in Richtung der Instabilität für den hyperbolischen Massenfilter (Gerade a) und den Extrel Massenfilter mit runder Stabgeometrie (Gerade b). Eintrittsenergie $E = 5$ eV, Auflösung $m/\Delta m = 100$. In (A) wurde der Quadrupol auf Masse 39.5 amu (Instabilität in y) und in (B) auf Masse 40.5 (Instabilität in x) eingestellt.

Aufgrund der exponentiellen Zunahme der Schwingungsamplitude instabiler Ionen (siehe Abb. 2.5) erhält man in halblogarithmischer Darstellung eine lineare Abhängigkeit der maximalen Reichweite vom Eintrittsort, die sehr einfach gefittet und bis zur vollen Stablänge des QMF extrapoliert werden kann. Kleinere Abweichungen von der Linearität können der Überlagerung der exponentiell zunehmenden Makrobewegung mit der Mikroschwingung (siehe Kap. 2.1.4) zugeschrieben werden, die zu einem Fehler von $\sim 5\%$ in den ermittelten Geradensteigerungen führen. Die Extrapolation wurde für beide Quadrupolgeometrien durchgeführt und das Verhältnis der maximalen kritischen Eintrittsfläche instabiler Ionen zur bekannten stabilen Eintrittsfläche aus Kap. 5.1 sowohl für die leichtere als auch die schwerere Massenseite ermittelt. Daraus ergibt sich die Nachbarmassenunterdrückung bzw. Selektivität S zur halben Nachbarmasse hin. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.2 zusammengefasst. Die ermittelten Ergebnisse für die Unterdrückung der größeren Massenseite eines gegebenen Peaks sind im Allgemeinen etwa drei bis vier Größenordnungen besser als die der kleineren Massenseite. Dies ist die bekannte Charakteristik eines QMS mit stärkeren Ausläufern auf der kleineren als auf der größeren Massenseite eines Peaks. Die Berechnungen sagen für die ideale hyperbolische Geometrie Werte von $S \approx 1 \cdot 10^{12}$ zur größeren und $S \approx 9 \cdot 10^7$ zur kleineren Massenseite hin voraus. Die Werte für die Extrel-Geometrie sind aufgrund der vorhandenen Feldabweichungen und der daraus resultierenden schwächeren Defokussierung instabiler Ionen deutlich kleiner.

Um den Einfluss der experimentellen Größen: Massenauflösung \mathfrak{R} , Ioneneintrittsenergie E und

Tabelle 5.2: Simulierte phasengemittelte Selektivität S auf der halben Massenposition zur größeren und kleineren Massenseite hin für den idealen und realen Quadrupol.

Massenfiltergeometrie	$S = F_{\text{stabil,A}}/F_{A+1/2}$	$S = F_{\text{stabil,A}}/F_{A-1/2}$
hyperbolisch	$1.1 (3) \cdot 10^{12}$	$9.1 (17) \cdot 10^7$
rund, Extrel	$7.4 (13) \cdot 10^{10}$	$3.5 (7) \cdot 10^7$

Tabelle 5.3: Simulierte phasengemittelte Selektivität S auf der halben Massenposition zur größeren Massenseite hin für den idealen hyperbolischen Quadrupol bei Variation der Auflösung \mathfrak{R} , der Ionenenergie E und der Frequenz des Wechselfeldes ν .

\mathfrak{R}	Selektivität: $S = F_{\text{stabil,A}}/F_{A+1/2}$		
	$E = 5 \text{ eV}, \nu = 2.9 \text{ MHz}$	$E = 10 \text{ eV}, \nu = 2.9 \text{ MHz}$	$E = 5 \text{ eV}, \nu = 1.2 \text{ MHz}$
50	$3.0 (9) \cdot 10^{11}$	$3.7 (8) \cdot 10^7$	$2.1 (5) \cdot 10^5$
100	$1.1 (3) \cdot 10^{12}$	$1.8 (3) \cdot 10^8$	$6.4 (11) \cdot 10^5$

Frequenz des Wechselfeldes ν auf die Nachbarmassenunterdrückung abschätzen zu können, wurden weitere Simulationsstudien für zwei unterschiedliche Auflösungen ($\mathfrak{R} = 50$ und $\mathfrak{R} = 100$), Ionenenergien ($E = 5 \text{ eV}$ und $E = 10 \text{ eV}$) und Hochfrequenzen ($\nu = 2.9 \text{ MHz}$ und $\nu = 1.2 \text{ MHz}$) durchgeführt. Die Ergebnisse für die obere Massenseite bei idealer Quadrupolgeometrie werden in Tab. 5.3 verglichen. Die Erhöhung der Ioneneintrittsenergie um einen Faktor zwei führt zu einer Verschlechterung von S um ca. vier Größenordnungen, während eine Verringerung der Auflösung um einen Faktor zwei die Selektivität lediglich um einen Faktor 3–5 reduziert. Noch wesentlich dramatischer als bei der Ionenenergie ist der Effekt bei Variation der Hochfrequenz. Eine Verringerung von ν um einen Faktor ≈ 2.4 reduziert die erreichbare Nachbarmassenunterdrückung um mehr als sieben Größenordnungen. Dies kann damit begründet werden, dass die Anzahl der Mikroschwingungen, deren Amplituden für instabile Ionen exponentiell zunehmen, für Arbeitspunkte (a_u, q_u) nahe der Stabilitätsspitze proportional zur Wechselfeldfrequenz und umgekehrt proportional zur Wurzel der Eintrittsenergie ist. Es ist somit deutlich geworden, dass zum Erreichen hoher Selektivitäten im Massentrennungsschritt die Eintrittsenergie der Ionen in den Massenfilter so gering, die Frequenz des Wechselfeldes hingegen so hoch wie möglich gewählt werden muss.

Die prinzipiell limitierende Größe für die Nachbarmassenunterdrückung stellt der Untergrund dar, wobei neben dem Detektoruntergrund die Stoßprozesse zwischen dem Restgas und den zu selektierenden Ionen den dominanten Beitrag liefern. Wie in [Bla97] ausgehend von der mittleren freien Weglänge abgeschätzt wurde, limitieren Stöße mit Restgasmolekülen bei einem Druck von $p = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ die erreichbare Selektivität des QMF auf $S \approx 10^9$. Dieser immer noch extrem hohe Wert rührt daher, dass beim QMF ein einzelner Restgasstoß nicht so sehr stört, da nach dem Stoß das Aufschaukeln und somit die Selektion neu beginnt. Im Vergleich zu einem Sektorfeldtrenner, wo eine einzige Streuung genügt, um das Teilchen bei einer beliebigen Masse erscheinen zu lassen, sind also mit dem QMF auch bei „schlechtem“ Vakuum von $10^{-7} - 10^{-6} \text{ mbar}$ sehr hohe Nachbarmassenunterdrückungswerte erreichbar. Gerade für die Spurenanalyse mit der Zielsetzung höchster Selektivität scheint ein QMS für den Massentrennungsschritt prädestiniert zu sein.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Simulationsrechnungen ermöglichten die Abschätzung von Transmission und Nachbarmassenunterdrückung im QMF für unterschiedliche Arbeitsparameter. Die Ergebnisse werden in Kap. 7 mit den experimentellen Studien verglichen. Zuvor sollen jedoch noch die eingesetzten Nachweissysteme vorgestellt werden.

.

Teil III

**EXPERIMENTELLE
RESULTATE**

Kapitel 6

Apparativer Aufbau

Bereits 1994 wurde von Dr. B.A. Bushaw im Rahmen seiner Dissertation [Bus97] am Institut für Physik der Johannes Gutenberg-Universität Mainz eine Diodenlaser-RIMS-Apparatur zur isotopenselektiven Ultraspurenbestimmung von Calcium aufgebaut. Das Pacific Northwest National Laboratory (PNNL, Richland, USA) stellte dafür leihweise ein QMS-System zur Verfügung, welches aber 1996 zurückgegeben werden musste. Um das Projekt fortsetzen zu können, wurde ein Jahr später ein vergleichbares Massenspektrometersystem mit Atomstrahlquelle neu aufgebaut, spezifiziert und an die Anforderungen des RIMS-Nachweisverfahrens angepasst [Bla97, Bla98b, Bla00a]. Das Diodenlasersystem, die Stabilisierungseinheit sowie das Programm zur Datenerfassung wurden entweder von Dr. Bushaw übernommen oder neu entworfen [Wic97, Sch98, Nör99, Kus00, Mül00]. Eine Weiterentwicklung der Atomstrahlquelle, des Quadrupol-Massenspektrometers und des Lasersystems ermöglichen prinzipiell eine Ausweitung der Anwendungen der LARISSA-Apparatur auf die Aktiniden und die Seltenen Erden, wobei insbesondere die Ultraspurenanalyse von Gadolinium im Vordergrund steht [Bla98a, Bla99].

Das gesamte Nachweissystem zur mehrfach-resonanten Anregung, Ionisation und Massenseparation mit anschließender Teilchendetektion von Gadolinium setzt sich im Wesentlichen aus sechs Komponenten zusammen:

1. Lasersystem
2. Vakuumapparatur mit Pumpsystem und Überwachung
3. Atomstrahlquelle in Form eines Graphitofens zur Atomisation der Probe
4. Quadrupol-Massenfilter mit Ionisationsregion und Ionenoptik
5. Channeltrondetektor mit Nachweiselektronik
6. Zwei PCs mit Software zur Datenaufnahme und Steuerung des Experimentes.

Die genannten Bestandteile werden nachfolgend beschrieben und spezifiziert. Ein Teil der spektroskopischen Studien wurde im Verlauf eines mehrwöchigen Forschungsaufenthaltes am PNNL in Richland durchgeführt, wobei das dortige Spektrometer bis auf die Laser größtenteils aus den gleichen Komponenten aufgebaut ist. Es werden daher nur die beiden unterschiedlichen Lasersysteme getrennt vorgestellt. Während in Mainz neben dem Argon-Ionen-Laser zur nicht-resonanten Photoionisation ausschließlich Diodenlaser zum Einsatz kommen, stand in Richland ein deutlich leistungsstärkeres Lasersystem zur Verfügung, das sich unter anderem aus zwei Argon-Ionen-, einem Farbstoff- und einem Titan-Saphir-Laser zusammensetzte.

6.1 Lasersysteme

6.1.1 Diodenlasersystem in Mainz

Das im Laufe der vergangenen Jahre in Mainz aufgebaute Lasersystem besteht aus einem frequenzverdoppelten Diodenlaser und zwei weiteren kommerziellen Diodenlaseraufbauten. Einen schematischen Gesamtüberblick über die drei Laser, die Frequenzstabilisierungseinheit und die notwendige Optik gibt Abb. 6.1. Das gesamte System ist auf einem $120\text{ cm} \times 60\text{ cm}$ Breadboard aufgebaut. Die im unteren Teil der Abbildung nummerierten Komponenten werden nun einzeln kurz erläutert.

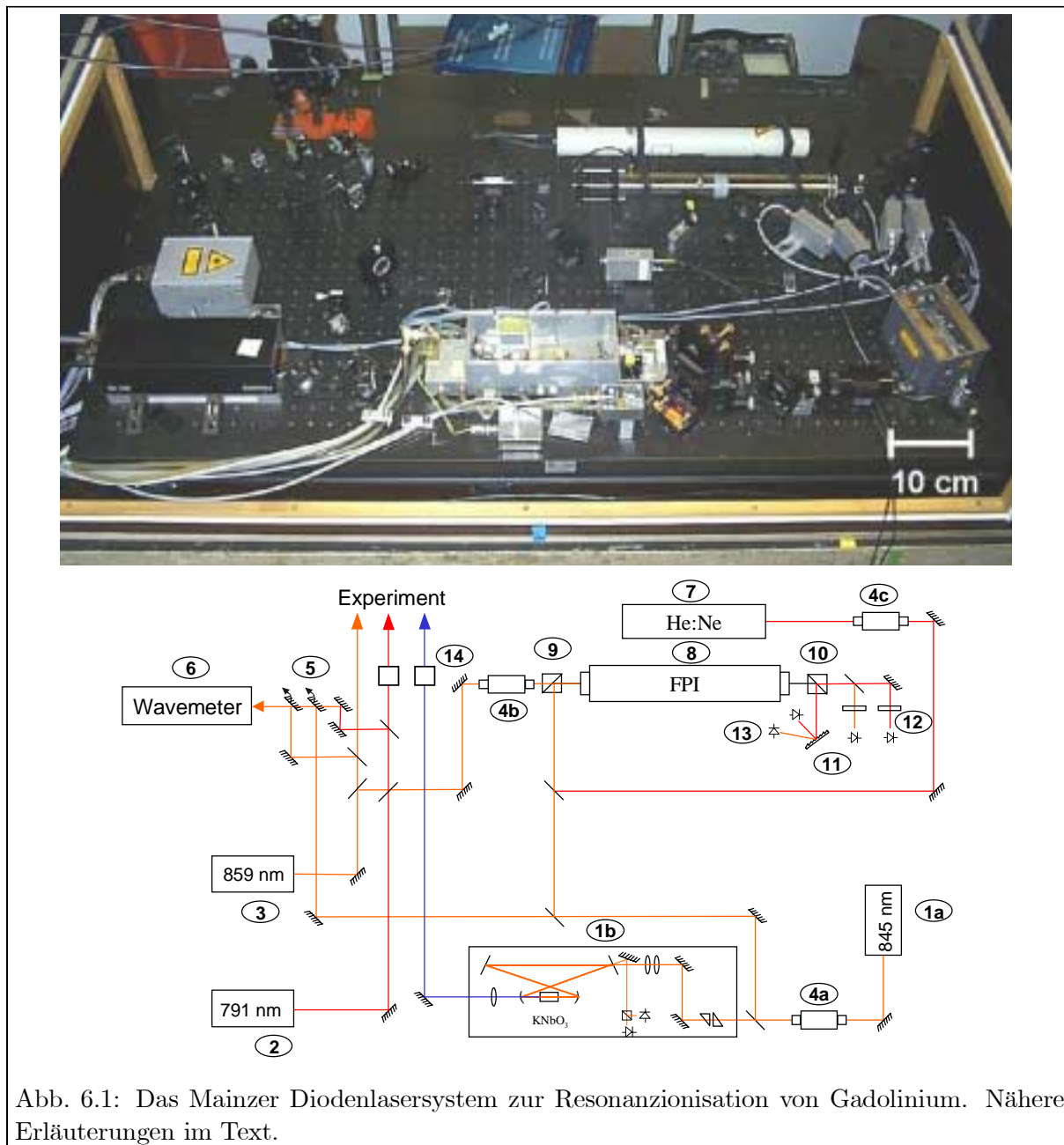


Abb. 6.1: Das Mainzer Diodenlasersystem zur Resonanzionisation von Gadolinium. Nähere Erläuterungen im Text.

Für den ersten resonanten Anregungsschritt im Wellenlängenbereich 420 – 430 nm wird ein frequenzverdoppelter Diodenlaser im Littman-Metcalf-Design mit einer 100 mW SDL-Diode (1a) eingesetzt. Die Frequenzverdopplung erfolgt in einem KNbO_3 Kristall [Hem90], der sich in einem Ringresonator mit Hänsch-Couillaud-Stabilisierung (1b) befindet [Pap96, Sch98] und auf etwa -13°C gekühlt wird. Bei optimierter Justage konnte bis zu 7 mW blaues Licht aus dem Ringresonator ausgekoppelt werden. Da die mittlerweile kommerziell erhältlichen blauen Laserdioden [Nak99] (Preis: 5100 DM) nur eine Lebensdauer von etwa 1000 Stunden aufweisen [Kae00], kann auf die Frequenzverdopplung trotz des höheren experimentellen Aufwandes zur Zeit noch nicht verzichtet werden. Für den zweiten und dritten Schritt wurden in den letzten beiden Jahren zwei kommerzielle Diodenlaser DL-100 von der Firma TUI-Optics (München) erworben. Beide Laser besitzen einen Littrow-Aufbau, wie er schematisch in Abb. 6.2 skizziert ist. Sie werden mit einer 100 mW SDL-Diode bei 791 nm (2) für den 2. resonanten Schritt bzw. mit einer 200 mW SDL-Diode bei 859 nm (3) für den Ionisationsschritt betrieben. Wie durch die spektroskopischen Ergebnisse in Kap. 8.3 verständlich wird, ist auch für die Ionisation ein schmalbandiger Diodenlaser notwendig.

Wie der Tab. 6.1 entnommen werden kann, weichen die Nominalwellenlängen der Laserdioden wenige nm von den benötigten Wellenlängen ab, lassen sich aber mit Hilfe des externen Resonators und über Temperaturänderung bis zu den benötigten Wellenlängen verstimmen. Da Laserdioden sehr empfindlich auf Rückkopplung durch reflektiertes Licht in das aktive Medium reagieren, das Modensprünge und Frequenzinstabilitäten verursacht, werden an verschiedenen Stellen Faradayrotatoren als optische Dioden mit einer Sperrwirkung von 30 bzw. 60 dB eingesetzt (4a-c). Ein Teilstrahl der Diodenlaser wird zur Wellenlängenkontrolle mittels Klappspiegel (5) in ein „Wavemeter“ (6) eingekoppelt. Das Wavemeter („*travelling Michelson interferometer*“) der Firma Burleigh (Model WA-20) besitzt nur eine Genauigkeit von $3 \cdot 10^{-6} \hat{=} 0.003 \text{ nm} \hat{=} 1.25 \text{ GHz}$ bei 850 nm, so dass hier für die Zukunft eine Neuanschaffung mit deutlich höherer Präzision wünschenswert wäre.

Die computergesteuerte Frequenzstabilisierung und -verstimmung der Diodenlaser (7-13) basiert auf der sogenannten „*Fringe-Offset-Locking*“-Technik [Bus86, Zha98], die im Rahmen von Di-

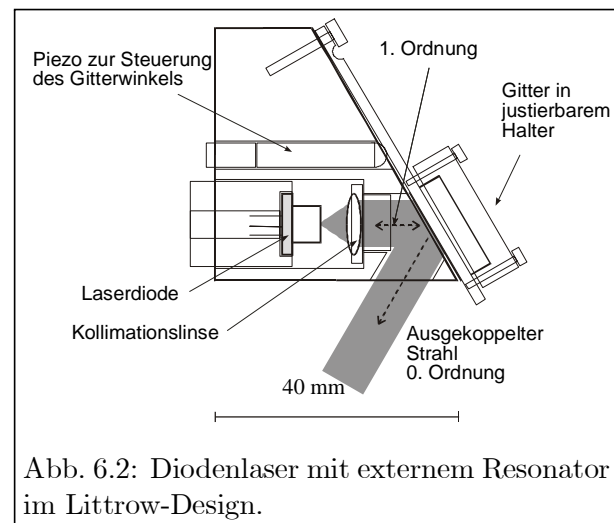


Abb. 6.2: Diodenlaser mit externem Resonator im Littrow-Design.

Tabelle 6.1: Technische Daten der verwendeten Diodenlaser

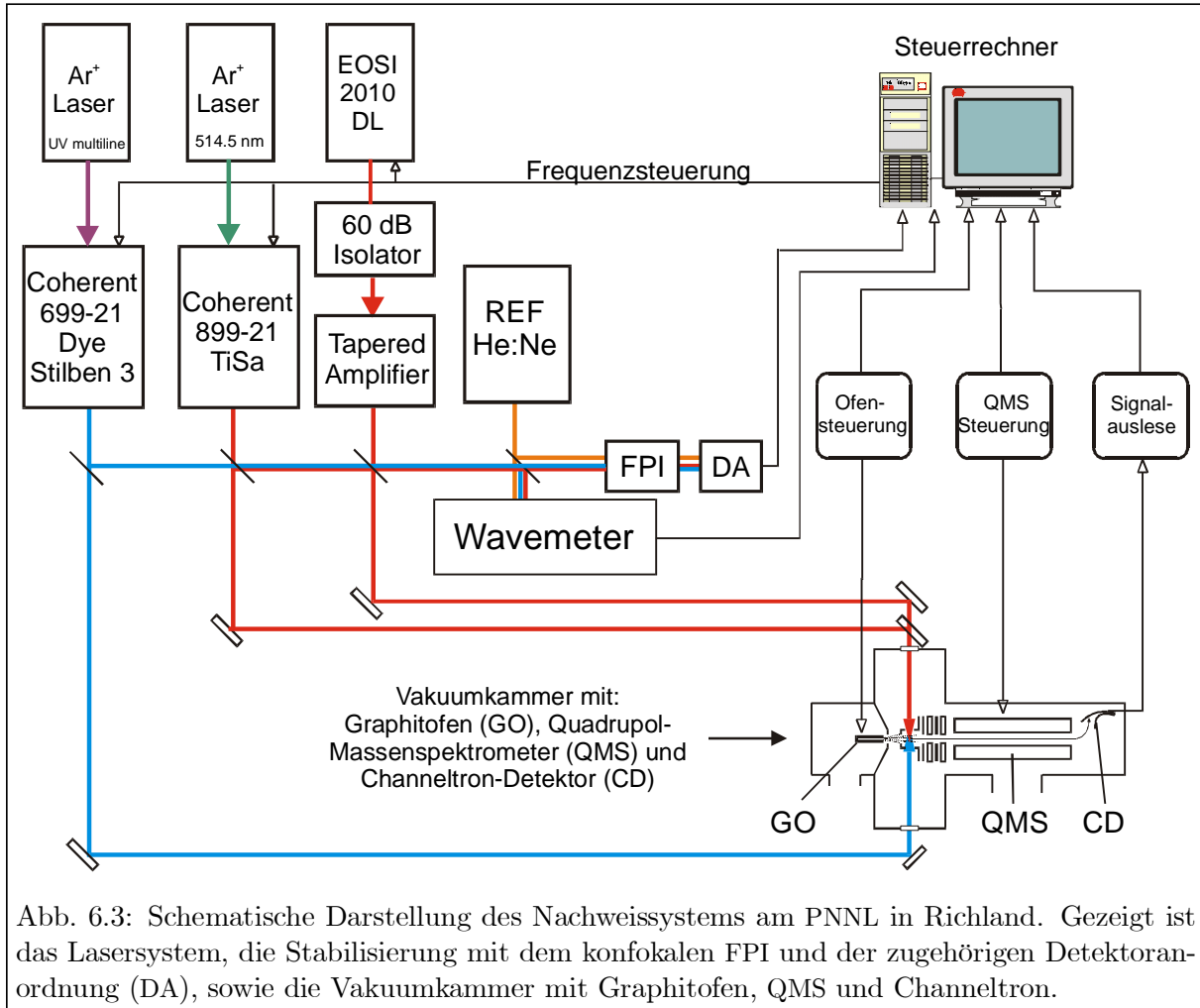
	Laser 1	Laser 2	Laser 3
Laserdiodentyp	SDL-5410-C	SDL-5410-G1	SDL-5430-G1
Nominalwellenlänge	852 nm	797 nm	857 nm
Max. Leistung	100 mW	100 mW	200 mW
Genutzte Leistung	2 mW (verdoppelt)	35 mW	55 mW
Resonator-Design	Littman-Metcalf	Littrow	Littrow

plomarbeiten an das Mainzer LARISSA-System adaptiert wurde [Wic97, Kus00]. Dazu wird ein zweiter Teilstrahl der Diodenlaser gemeinsam mit dem Strahl eines kommerziellen zweimodenstabilisierten He:Ne-Lasers (7) von Spectra Physics, der eine Drift von <3 MHz/Tag aufweist und als Referenzlaser dient, in ein 300 MHz *Fabry-Perot-Interferometer* (FPI, 8) eingekoppelt. Im Falle des frequenzverdoppelten Lasers wird dazu die Fundamentale ausgenutzt, da der Spiegelsatz des temperatur- und druckstabilisierten FPI nur für Wellenlängen von 630 – 870 nm geeignet ist. Mit den vier Laserstrahlen wird eine *Polarisationskodierung* vorgenommen, d.h. jeweils zwei Laserpaare werden mit zueinander senkrechter Polarisationsrichtung über einen Polarisationsstrahlteilerwürfel (9) in das FPI eingekoppelt und am Ausgang des Interferometers mit Hilfe eines zweiten Würfels (10) wieder getrennt. Grund hierfür ist, dass zur Analyse der vom FPI transmittierten Signale die Strahlen der einzelnen Laser voneinander getrennt werden müssen. Die Wellenlängen für den ersten und dritten resonanten Anregungsschritt liegen aber so dicht beieinander ($\Delta\lambda \lesssim 15$ nm), dass eine Auflösung durch gewöhnliche dispersive Elemente nur schwer möglich ist. Nach der Trennung hinter dem FPI werden die einzelnen Komponenten der beiden Polarisationspaare durch ein Gitter (11) (632.9 nm; 845.4 nm) bzw. zwei Kantenfilter (12) (790.6 nm; 859.2 nm) aufgelöst und die Transmissionssignale mit Photodioden (13) detektiert. Für die Stabilisierung analysiert eine angeschlossene Regelelektronik die zeitliche Verschiebung der Transmissionsspeaks (sogenannte „*Fringes*“) der Diodenlaser im Vergleich zum He:Ne-Laser. Daraus werden die nötigen Korrekturspannungen zur Änderung des Gitterwinkels in den einzelnen Laserresonatoren berechnet. Das Regelsignal wird mit einer Rate von 50 Hz aufgenommen und als Regelspannung übertragen. Die Methode erlaubt auch das kontrollierte Verstimmen der Laser durch eine gezielte Veränderung der Fringe-Abstände. Die Genauigkeit in der Verstimmung der Laser hängt jedoch von der Kenntnis des wahren Wertes des freien Spektralbereiches (engl.: *free spectral range*, FSR) des FPI ab. Dieser wurde über die Vermessung der Grundzustands-HFS des ^{133}Cs in der einfachen resonanten Ionisation im $6s\ ^2S_{1/2} \rightarrow 6p\ ^2P_{3/2}$ Übergang (852.3 nm) und durch Vergleich mit dem definierten Wert von 9192.613770 MHz [CGP67] zu $\text{FSR} = 298.072(2)$ MHz [Kus00] bestimmt. Insgesamt verhindert die Stabilisierung mittelschnelle (>0.1 s) und Langzeitdrifts und erlaubt sowohl die Stabilisierung der Laser an jeder beliebigen Frequenzposition als auch das präzise Kalibrieren und Verstimmen mit einer Genauigkeit von ~ 1 MHz.

Nach der Auskopplung von Teilstrahlen und dem Einsatz leistungsstabilisierender Elemente (sogenannter *Noiseeater*, 14), die eine konstante Laserleistung auch bei großer Frequenzverstimmung für Isotopenverhältnismessungen garantieren, stehen in der Wechselwirkungsregion etwa 3 mW für den ersten, 35 mW für den zweiten und 55 mW für den dritten resonanten Schritt an Laserleistung zur Verfügung. Der Ionisationsschritt bei den einfach und zweifach resonanten Messungen erfolgt durch einen Ar^+ -Laser mit Leistungen von 3 W bzw. 8 W.

6.1.2 Lasersystem in Richland

Das Lasersystem in Richland, wie es in Abb. 6.3 dargestellt ist, unterscheidet sich gänzlich vom Mainzer System. Bei den dort durchgeführten spektroskopischen Studien wurde für den ersten resonanten Anregungsschritt ein Farbstofflaser (Coherent 699-21), für den 2. Schritt ein Titan-Saphir-Laser (Coherent 899-21) und für den 3. Schritt ein Diodenlaser (EOSI 2010) mit Tapered Amplifier (SDL 8630) eingesetzt. Der mit Stilben 3 betriebene und mit den UV-Linien eines Ar^+ -Lasers gepumpte Farbstofflaser stellte eine maximale Leistung von 120 mW im Wellenlängenbereich 420 – 430 nm zur Verfügung. Diese konnte mit Hilfe eines variablen Neutraldichtefilters (NDF) beliebig abgeschwächt werden. Der Ti:Sa-Laser wurde mit der 514.5 nm-Linie eines



zweiten Ar⁺-Lasers gepumpt und lieferte bis zu 160 mW bei der Wellenlänge des zweiten Überganges (790.6 nm). Zur Abschwächung wurden unterschiedliche NDF eingesetzt. Für die einfach resonanten Messungen wurde der zweite Ar⁺-Laser, der in Abb. 6.3 dem Ti:Sa-Laser als Pumplaser vorgeschaltet ist, auf der 363.8 nm UV-Linie betrieben und als Ionisationslaser eingesetzt. Bei den zweifach resonanten Messungen wurden 1.5 W des Pumpstrahles für den Ti:Sa-Laser ausgekoppelt und zur Ionisation verwendet. Der bis zu 500 mW leistungsstarke und sehr weit (847 – 867 nm) durchstimmbare Diodenlaser mit Verstärker wurde zum Auffinden autoionisierender Resonanzen sowie der daran durchgeführten spektroskopischen Studien bzgl. ISV, HFS und *J*-Wert eingesetzt. Die hohen Laserleistungen ermöglichten zudem die Bestimmung der Sättigungsintensitäten in den einzelnen Übergängen.

Die Frequenzstabilisierung aller Laser erfolgte auf zwei unterschiedlichen Wegen: Während schnelle Frequenzfluktuationen durch die eingebauten Stabilisierungssysteme der einzelnen Laser auf ~ 500 kHz (rms) Restjitter eingeschränkt wurden, kam für die Stabilisierung gegen mittelschnelle und Langzeitdrifts sowie für die computergesteuerte Abstimmung, wie in Mainz, das *Fringe-Offset-Locking* zum Einsatz. Der freie Spektralbereich des eingesetzten FPI wurde zu $\text{FSR} = 149.8072(35)$ MHz bestimmt. Für die Wellenlängenkontrolle der Laser stand ein Burleigh *Wavemeter* (Model WA-1500) mit einer Genauigkeit von $1 \cdot 10^{-7}$ (~ 50 MHz) zur Verfügung.

6.2 Vakuumapparatur

In der Vakuumapparatur des hier vorgestellten Mainzer Nachweissystems sind die Atomstrahlquelle und das Quadrupol-Massenspektrometer mit Ionenquelle und Teilchendetektor untergebracht. Ein Hochvakuumpumpensystem dient zur Verringerung des Restgasdruckes, was vor allem zur Untergrundreduzierung in den Massenspektren, zur Vermeidung von Funkenüberschlägen im Bereich des Detektors sowie zur Verringerung der Oxidation des heißen Graphitofens und des Glühfadens in der Elektronenstoß-Ionenquelle notwendig ist. Ein zu hoher Restgasdruck und die damit verbundene hohe Rate an gaskinetischen Stößen der Ionen mit den Restgasatomen bzw. -molekülen würde sich darüber hinaus in einer Verschlechterung des Auflösungsvermögens und der Nachbarmassenunterdrückung des QMS bemerkbar machen.

Abb. 6.4 zeigt schematisch den in drei Abschnitten untergliederten mechanischen Aufbau der Vakuumapparatur. Die Großkomponenten, bestehend aus Kreuz- und Doppelkreuzstück sowie Membranbalg mit Linearführung, sind fest auf einem Aluminiumgestell angebracht. Sie sind aus VA-Stahl gefertigt und wurden von der Firma Balzers bezogen. Abschnitt A beinhaltet die Ofenwechselkammer. Sie dient als Schleuse für das Beladen des Graphitofens mit einer neuen

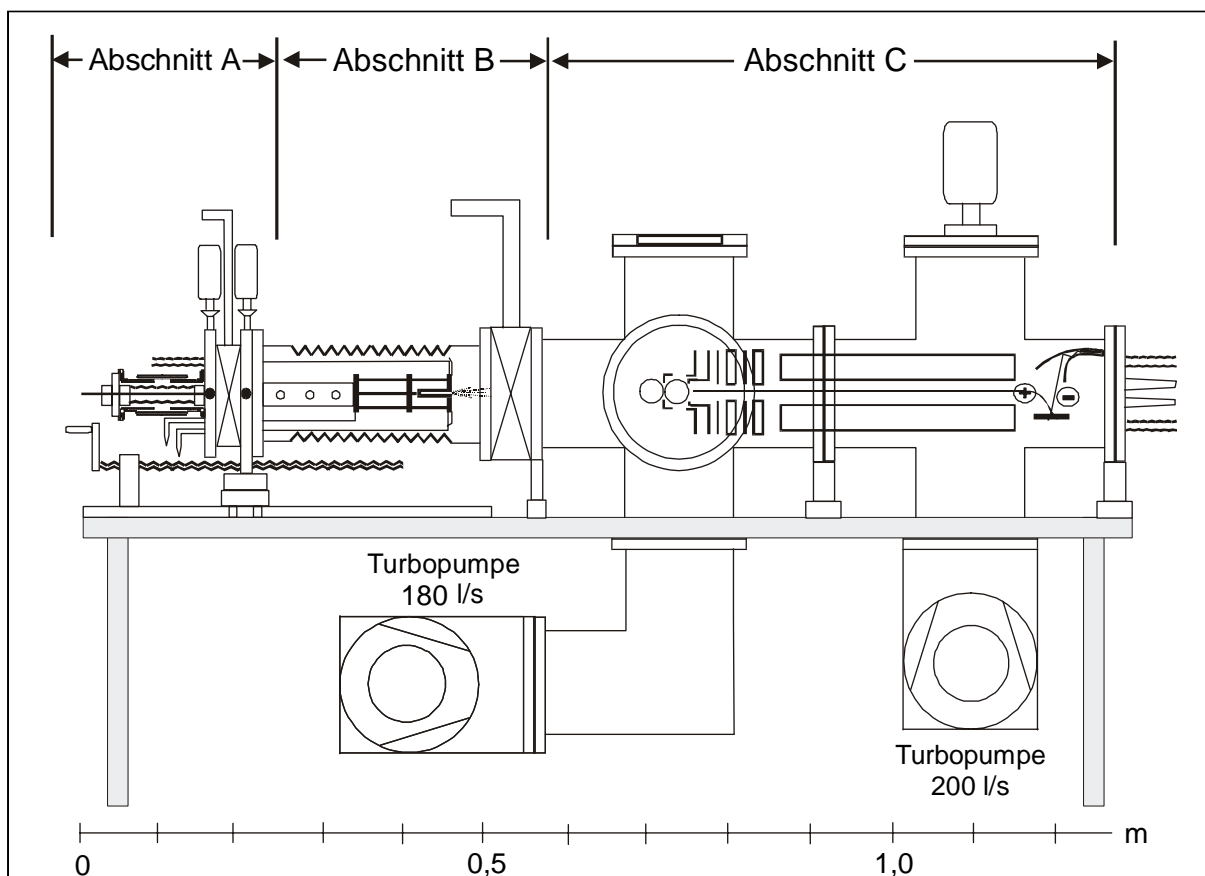


Abb. 6.4: Mechanischer Aufbau der Vakuumapparatur, bestehend aus Probenwechselkammer mit Graphitofenhalterung und Ventil (Abschnitt A), Verschiebeeinrichtung zur Variation des Quellenabstandes und zweites Ventil (Abschnitt B), Doppelkreuzstück und Kreuzstück mit Turbopumpen, Lasereintrittsfenster sowie QMS-System mit Halterung und Anschlüssen (Abschnitt C).

Probe und ist durch ein Schiebeventil von Abschnitt B getrennt, was ein separates Belüften und somit einen schnellen Probenwechsel ermöglicht (siehe auch Kap. 6.3). Vor dem Öffnen der Schleuse kann mittels einer Membranpumpe ein Vorvakuum von $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ mbar erzeugt werden. Zur Kontrolle dient eine Pirani-Messröhre.

Abschnitt B besteht aus einem Membranbalg, der auf verschiebbaren Schlitten montiert ist, die mittels einer Handkurbel bewegt werden können und durch Linearkugellager auf zwei Wellen gleiten. Über die Handkurbel lässt sich der Membranbalg und die daran angeflanschte Atomstrahlquelle etwa 20 cm vor- und zurückfahren. Auch Abschnitt B und C sind durch ein Schiebeventil voneinander getrennt, so dass eine komplette Ofenentnahme ohne Belüftung der Hauptkammer möglich ist. In Sektion B erfolgt die Druckmessung mit Hilfe einer Penning-Messröhre. Sowohl der Ofenflansch als auch die Zugschieber sind mit Viton-O-Ringen gedichtet.

Die Hauptkammer (Abschnitt C) besteht aus einem DN 100 CF-F Kreuz- und Doppelkreuzstück. Sie dient der Aufnahme des QMS-Systems. Dieser Teil ist bis auf den Schiebeventilanschluss und die Lasereintrittsfenster vollständig mit Kupferringen gedichtet. Direkt unter dem Graphitofen (bei vorgefahrener Atomstrahlquelle) bzw. unter der Wechselwirkungsregion befindet sich eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer, Typ TPH-180 H) mit etwa 180 l/s Saugvermögen. Sie ist hinter einem 90° Bogen, der die Turbopumpe vor direktem Einfall von Probenrückständen auf der Ionenquelle schützen soll, am Doppelkreuzstück angebracht. Die drei verbleibenden freien Flansche des Doppelkreuzstückes sind durch vier spezielle antireflex-beschichtete Lasereintrittsfenster (zwei auf jeder Seite) sowie ein Schauglas belegt. Die seitlich angebrachten Fenster ermöglichen den senkrechten Einfall der resonanten Laserstrahlen zum Atomstrahl. Der Ar^+ -Laser wird leicht schräg in die Wechselwirkungsregion eingekoppelt. Das Schauglas obenauf erleichtert die Justierung der Atomstrahlquelle durch Sichtkontrolle.

Am Kreuzstück sind das QMS-System sowie eine zweite Turbomolekularpumpe (Pfeiffer, Typ TMU-260) mit 200 l/s Saugvermögen angeflanscht. Als Vorvakuumpumpen dienen Membranpumpen. Für die Messung des Kammerinnendruckes ist am Kreuzstück eine zweite Penning-Messröhre angebracht. In der gesamten Vakuumapparatur wird innerhalb einer Stunde ein Restgasdruck von ca. $1 \cdot 10^{-6}$ mbar und innerhalb eines Tages ein Druck von $10^{-7} - 10^{-8}$ mbar erreicht. Auch bei hochgeheiztem Ofen wird ein Wert von $4 - 6 \cdot 10^{-7}$ mbar nicht überschritten.

6.3 Atomstrahlquelle

Zur Erzeugung eines thermischen Atomstrahles wurde 1997 im Rahmen einer Diplomarbeit [Bla97] ein elektrothermisch geheizter Graphitofen entwickelt und für die Atomisation von Calcium eingesetzt. Die Ausweitung der Nachweismethode auf andere Elemente machte die Weiterentwicklung bzw. Neukonstruktion der Atomstrahlquelle erforderlich. Zum einen mussten deutlich höhere Verdampfungstemperaturen bis zu 2200°C gewährleistet werden, zum anderen war ein wesentlich schnellerer Probenwechsel wünschenswert. Abb. 6.5 zeigt die Konstruktions-skizze der neuen widerstandsgeheizten Atomstrahlquelle, die beide Anforderungen ausgezeichnet erfüllt.

Die erste wesentliche Neuerung besteht darin, dass ein 8 cm langer Faltenbalg als *Schleuse* bzw. Probenwechselkammer zusätzlich integriert wurde, die einen Probenwechsel innerhalb von 3 – 5 Minuten ermöglicht. Dazu wird der auf einen Molybdänstab aufgeschraubte Graphitofen zurückgezogen, das Ventil geschlossen und nur das kleine Volumen der Schleuse belüftet. Nach dem Probenwechsel kann der Ofen wieder im umgekehrten Verfahren eingebracht werden.

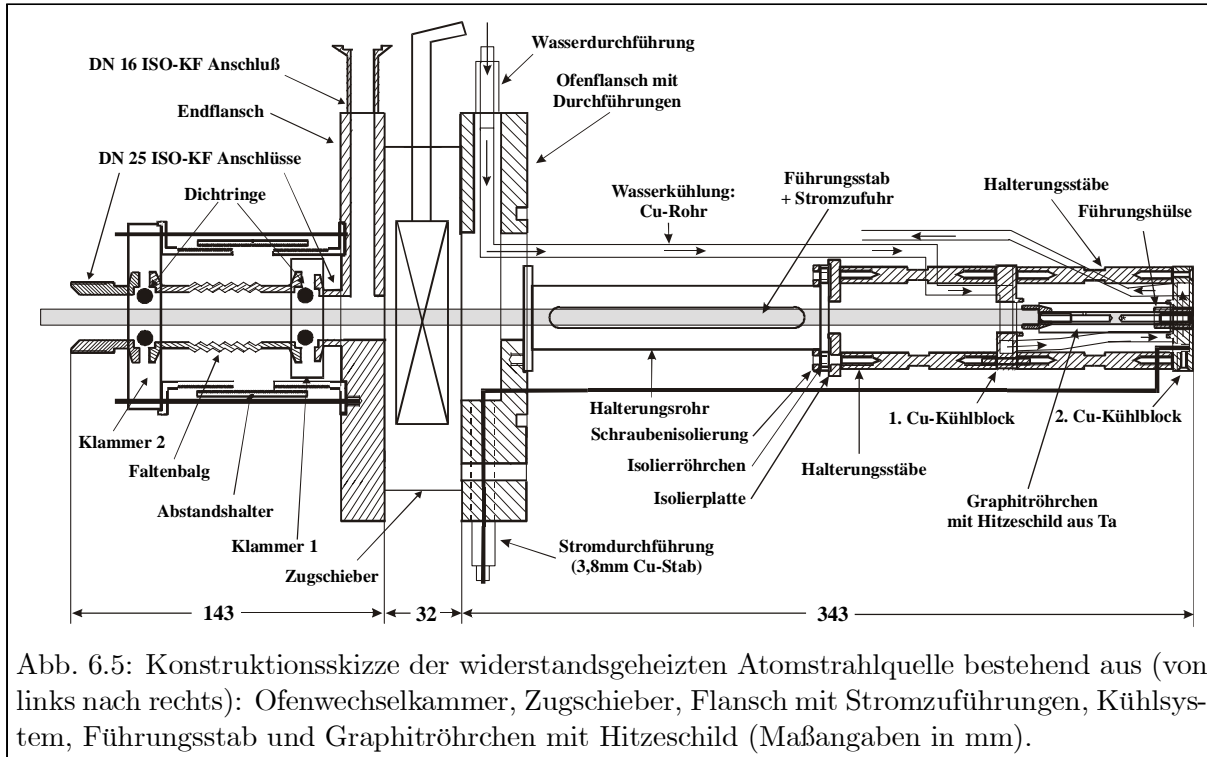
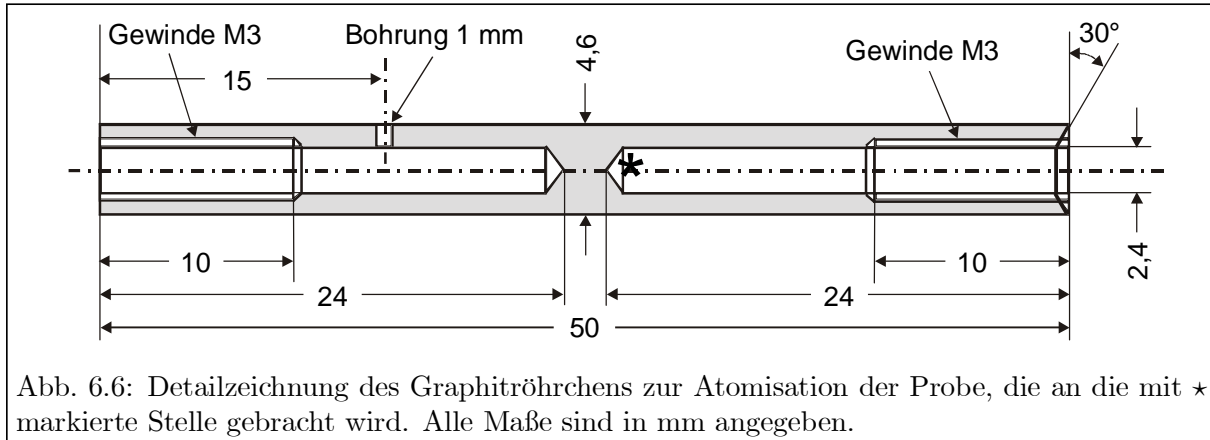


Abb. 6.5: Konstruktionsskizze der widerstandsgeheizten Atomstrahlquelle bestehend aus (von links nach rechts): Ofenwechselkammer, Zugschieber, Flansch mit Stromzuführungen, Kühlsystem, Führungsstab und Graphitröhrchen mit Hitzeschild (Maßangaben in mm).

Der Abstand des Graphitofens von der Eintrittsapertur der Ionisationsregion ($\varnothing 3 \text{ mm}$) lässt sich mittels der Handkurbel an dem Membranbalg stufenlos zwischen $\sim 1 \text{ cm}$ („close-coupled“-Konfiguration) und $\sim 20 \text{ cm}$ („far-coupled“-Konfiguration) variieren, wodurch Kollimationswinkel zwischen $\sim 10^\circ$ und 1° erreicht werden. Bei kleinem Ofenabstand wird einerseits eine hohe Transporteffizienz in die Ionisationsregion gewährleistet, andererseits verbleibt aufgrund des resultierenden großen Öffnungswinkels von $>10^\circ$ eine starke Restdopplerbreite. Für hochauflösende spektroskopische Studien ist es daher notwendig, den Ofen auf maximale Distanz zur Wechselwirkungsregion zu fahren und somit den Kollimationswinkel auf ca. 1° zu minimieren.

Die zweite wichtige Neuerung gegenüber einer ersten Ofenversion [Bla97] besteht darin, dass ein neues Kühlsystem entworfen und nahezu alle relevanten Komponenten, wie z.B. Ofenführungsstab und Ofenführungshülse, aufgrund der erforderlichen Temperaturresistenz aus Molybdän gefertigt wurden. Der Graphitofen ist zudem mit einem zweilagigen Tantal-Hitzeschild (Dicke der Folie: $50 \mu\text{m}$) ohne direkten thermischen Kontakt umgeben, das die Wärmeabstrahlung der Ionenquelle im Betrieb begrenzt. Dadurch werden die thermische Belastung der umgebenden Materialien und die Heizleistung möglichst gering gehalten. Der Hitzeschild garantiert darüber hinaus eine bessere Homogenität der Temperaturverteilung im Graphitofen. Die maximalen Betriebstemperaturen von $\sim 2200^\circ\text{C}$ werden mit elektrischen Heizleistungen von etwa 700 W ($I = 100 \text{ A}$, $U = 7 \text{ V}$) erreicht.

Die Geometrie des 50 mm langen, pyrolisierten Graphitofens blieb gegenüber der früheren Version unverändert. Sie ist in Abb. 6.6 dargestellt. Der Ofen besitzt die Form eines H-Röhrchens mit einer Austrittsöffnung von 2.4 mm , einer Wandstärke von 1.1 mm und einer Tiefe der Atomisationskammer von 24 mm , da das Röhrchen in der Mitte durch einen Steg verschlossen ist. Dort wird die Probe eingebracht. Durch seine Form wirkt der Ofen als *selbstkollimierende* Strahlquelle, da das Abdampfen unter einem großem Winkel durch die Zylinderwände unter-



drückt wird. Als Gütekriterium für die Selbstkollimation dient der sogenannte Q -Faktor [Ram56]

$$Q = \frac{3}{8} \frac{l}{r} \quad , \quad (6.1)$$

der die Intensitätserhöhung des Strahlstromes in Vorwärtsrichtung bei einer Zylinderquelle mit Durchmesser $d = 2r$ und Länge l gegenüber einem Filament mit gleicher Verdampfungsrates angibt. Gl. (6.1) gilt jedoch nur, solange die mittlere freie Weglänge der Atome groß ist gegen die Länge l des Kanals. Wird der Druck im Innern des Zylinders zu groß, so verwandelt sich die Effusion teilweise in einen hydrodynamischen Fluss, und es entsteht ein Gasjet. Die Atomisation muss also vergleichsweise langsam durchgeführt werden. Bei einer Ofenfüllung mit $10^{17} - 10^{19}$ Atomen erwiesen sich Ausheizzeiten von einigen hundert Sekunden als ideal. Für die gegebene Geometrie des in der LARISSA-Apparatur eingesetzten Graphitröhrchens ergibt sich $Q = 7.5$.

Bei der Konstruktion der Ofenhalterung musste beachtet werden, dass sich das Graphitröhrchen während des Erhitzens auf Betriebstemperatur gemäß $\Delta l = l \cdot \alpha \cdot \Delta T$ längs der Strahlachse ausdehnt. Für Graphit beträgt der Längenausdehnungskoeffizient $\alpha = 7.9 \cdot 10^{-6} / \text{K}$ [Lid98]. Bei einer Erwärmung um $\Delta T = 2000 \text{ K}$ nimmt die Länge des Graphitröhrchens somit um etwa 0.8 mm zu. Um diese Wärmeausdehnung abzufangen, ist das Röhrchen über einen Molybdänstab, der gleichzeitig als Halterung und Stromzuführung dient, beweglich in dem Faltenbalg gelagert. Als zweiter Stromanschluss dient der vordere der beiden Kupfer-Kühlblöcke. Das Graphitröhrchen wird durch eine konisch zulaufende Hülse aus Molybdän in diesem Block geführt und justiert. Damit wird eine gute Strahlführung und hohe Transmission der Atome in die Ionisationsregion gewährleistet. Zur Unterdrückung von Oberflächenionen kann das Ofenpotential gegenüber Erde variiert werden.

Die Steuerung der Graphitofenheizung beim Ausheizen einer Probe kann entweder manuell oder extern über einen Spannungseingang erfolgen. Die externe Ofensteuerung, bei der 0 – 10 V Steuerspannung einem Ofenstrom von 0 – 100 A entsprechen, geschieht über einen DAC-Ausgang des Messrechners (siehe Kap. 6.6), der bei Einsatz der Elektronenstoß- oder Laserionisation den aktuellen isotonenabhängigen Ionenstrom erfasst und mit einem vorgegebenen Sollwert vergleicht. Aus der Differenz von Soll- und Istwert für das ausgewählte Isotop wird die erforderliche Steigerung der Heizleistung errechnet und der Ofenstrom entsprechend nachgeregelt. Nach Erreichen des Sollwertes kann durch die Computerkontrolle eine zeitlich konstante Atomstrahllichte garantiert werden, solange die Probe nicht vollends ausgeheizt ist. Abhängig von dem zu untersuchenden Element und der Beschaffenheit der Probe erhält man stark unterschiedliche Ausheizverhalten, d.h. der Zusammenhang zwischen Temperatur und Atomstrahlintensität

ist sehr stark probenabhängig. Untersuchungen zum genauen Ausheizverhalten der einzelnen Probenarten wurden anhand einer Vielzahl von Messreihen und Simulationsstudien mit dem Programm MCGFS (engl.: *Monte Carlo Graphite Furnace Simulator*, [His96]) von S. Diel durchgeführt [Die00]. Geeignete Parametersätze zur Beschreibung der Regelgeschwindigkeit konnten gefunden werden.

Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden neben metallischem Gadolinium und Gd-Nitratproben auch gelöste Blut- und Gewebeproben sowie Meteoritenproben unterschiedlicher Form eingesetzt. Die thermische Zersetzung des Nitrats liefert Gadoliniumoxid, welches nachfolgend reduziert werden muss. Hier erwies sich Titan als hervorragendes Reduktionsmittel. Die Nitrat- und gelösten Proben wurden daher zuerst auf eine Titanfolie der Dicke 10-15 μm aufgedampft und anschließend in den Ofen eingebracht. So konnte eine Effizienzsteigerung von mehr als einer Größenordnung erzielt werden (siehe auch Kap. 9.1). Die von der Art der Probe abhängige Ausheiztemperatur ist zusammen mit dem entsprechenden Ofenstrom für verschiedene Probentypen in Tab. 6.2 angegeben.

Tabelle 6.2: Ofentemperaturen und -ströme für verschiedene Proben.

Probentyp	synthetische Proben		gelöste Proben	
Probeninhalt	metall. Proben	Nitratproben	mediz. Proben	Meteoritenproben
Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	1350 - 1650	1550 - 1750	1550 - 1750	> 1900
Ofenstrom [A]	55 - 70	65 - 75	65 - 75	> 85

6.4 Quadrupol-Massenspektrometersystem

Das eingesetzte Quadrupol-Massenspektrometer mit Ansteuerung setzt sich aus einer „Cross-Beam“-Elektronenstoß-Ionenquelle mit Extraktions- und Fokussierungsoptik, einem QMF und einem „off-axis“ Channeltron-Detektor zusammen. Es ist ein kommerzielles, analytisches Gerät der Firma ABB Extrel (Pittsburgh, PE, USA). Das Zusammenspiel des Gesamtsystems: Atomstrahlquelle, Anregungs- und Ionisationslaser sowie QMS, ist im Längsschnitt in Abb. 6.7 dargestellt. Die einzelnen Komponenten des QMS-Systems sollen nun kurz vorgestellt werden.

Zur Untersuchung des Restgasuntergrundes und zur Spezifizierung des Quadrupol-Massenfilters wird die in Abb. 6.8 skizzierte *Cross-Beam*-Elektronenstoß-Ionenquelle mit Linsensystem und zwei Wolfram-Filamenten eingesetzt. Die von der Wolframkathode emittierten Elektronen werden je nach Einstellung mit 3 – 200 V Spannung in den Ionisationsraum beschleunigt, so dass das Gas in der Wechselwirkungsregion abhängig von der Elektronenenergie teilweise stoßionisiert wird. Die entstandenen Ionen werden über die Extraktionselektrode abgezogen und durch die Ionenlinsen in den QMF fokussiert.

Der Massenfilter setzt sich aus vier parallel ausgerichteten Stäben und vier dazwischen angeordneten Stabilisierungsstäben, jeweils mit kreisförmigem Querschnitt, sowie einem Außenzylinder zusammen. Sowohl die exakte Geometrie als auch die Dimensionen können Kap. 4.1 bzw. Tab. 6.3 entnommen werden. Die Stäbe sind aus Molybdän gefertigt und in zwei Aluminium-Keramik-Jochen zentriert. Am Außenzylinder sind eine Ein- und eine Austrittslinse zur Fokussierung des Ionenstrahles auf die Quadrupolachse angebracht.

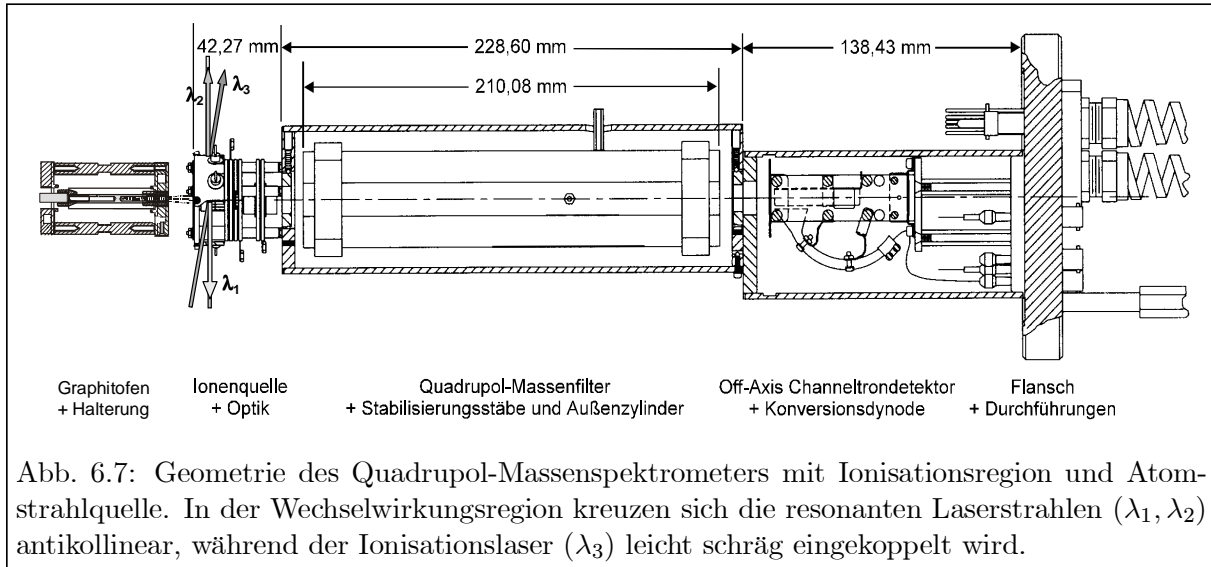


Abb. 6.7: Geometrie des Quadrupol-Massenspektrometers mit Ionisationsregion und Atomstrahlquelle. In der Wechselwirkungsregion kreuzen sich die resonanten Laserstrahlen (λ_1, λ_2) antikollinear, während der Ionisationslaser (λ_3) leicht schräg eingekoppelt wird.

Tabelle 6.3: Charakteristik und Dimensionen des kommerziellen Quadrupol-Massenfilters.

QMF Charakteristik	Dimensionen
freier Feldradius	$r_0 = 8.33 \text{ mm}$
Radius der runden Stäbe	$R = 1.127 r_0 = 9.39 \text{ mm}$
Radius Lage der geerdeten Stabilisierungsstäbe	$r_{\text{stabil}} = 2.38 \text{ mm} \mid 2.28 r_0 = 19.05 \text{ mm}$
innerer Radius des geerdeten Gehäuses	$r_{\text{gehäuse}} = 4.27 r_0 = 35.57 \text{ mm}$
Länge des Stabsystems	$L = 210.1 \text{ mm}$
Hochfrequenz	$\nu = 2.9 \text{ MHz}$ bzw. 1.2 MHz
oberes Massenlimit	64 amu bzw. 500 amu

Der Nachweis der durch den QMF transmittierten Ionen erfolgt mit einem Channeltron-Detektor (Model 402A-H) der Firma De-Tech (Palmer, MA, USA). Die Geometrie des Channeltrons ist in Abb. 6.9 dargestellt. Der Detektor ist in „off-axis“-Anordnung, d.h. außerhalb der Zentralachse angebracht. Dadurch wird verhindert, dass Neutralteilchen, die den Massenfilter durchlaufen, oder gestreute UV-Photonen die Zählrate verfälschen. Aufgrund der gekrümmten und trichterähnlichen Form sowie des Spannungsabfalls von bis zu 3 kV entlang des zentralen Kanals arbeitet das aus Bleiglas gefertigte und mit einem Halbleitermaterial beschichtete Channeltron als Sekundärelektronenvervielfacher. Da die Sekundärelektronenausbeute von der Geschwindigkeit der auftreffenden Ionen abhängt, d.h. bei gegebener Energie von deren Masse, nimmt die Nachweisempfind-

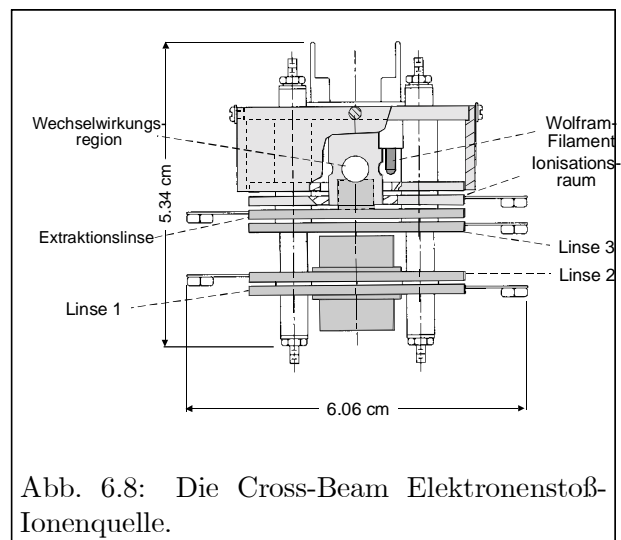


Abb. 6.8: Die Cross-Beam Elektronenstoß-Ionenquelle.

lichkeit mit zunehmender Masse ab. Um diese Form der Massendiskriminierung zu vermeiden, erfolgt der Ionennachweis indirekt: Die transmittierten Ionen werden von einer dem Channeltron gegenüber angebrachten und auf -5 kV Hochspannung liegenden Konversionsdynode abgezogen. Anschließend folgt der Nachweis der herausgeschlagenen Elektronen im Channeltron, das auf deutlich kleinerem Potential (-3 kV) liegt. Dieser Vorgang ist zur Verdeutlichung in Abb. 6.9 rechts dargestellt.

Das Detektorsystem bietet die Möglichkeit der analogen oder diskreten Betriebsart, d.h. es kann zur Messung von Ionenströmen oder zum Einteilchennachweis eingesetzt werden. Alle in dieser Arbeit geschilderten Messungen wurden im letztgenannten Modus durchgeführt, in dem die Zählrate ohne bleibende Beschädigung des Channeltrons einen Maximalwert von 5 MHz nicht überschreiten darf. Die Dunkelzählrate beträgt je nach Betriebsdauer zwischen 5 und 50 mHz . Für Isotopenverhältnismessungen mit Genauigkeiten im Prozentbereich dürfen Totzeitverluste in der Nachweiselektronik bei Zählraten oberhalb 100 kHz nicht mehr vernachlässigt werden. Die notwendigen Korrekturen sollen im nächsten Abschnitt gesondert betrachtet werden.

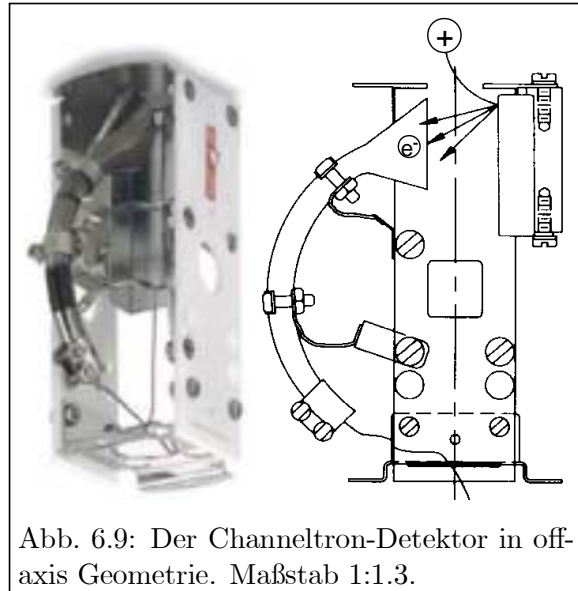


Abb. 6.9: Der Channeltron-Detektor in off-axis Geometrie. Maßstab 1:1.3.

6.5 Totzeit des Detektorsystems

Die Totzeitverluste in der Nachweiselektronik basieren auf zwei Effekten: (1) Der Totzeit der Ausleseelektronik und (2) der Totzeit des Channeltron-Detektors. Im Extrel QMS-System werden zwei Counter in einer Art „Ping-Pong“-Konfiguration eingesetzt, d.h. während der eine Counter zählt, wird der andere Counter ausgelesen, auf Null gesetzt und für den nächsten Zählbetrieb vorbereitet. Dadurch können die Totzeitverluste in der Ausleseelektronik, die im Bereich von $\approx 1\text{ ns}$ liegen [MER96], vernachlässigt werden. Nicht zu vernachlässigen sind jedoch die Verluste aufgrund des limitierten Auflösungsvermögens von Pulspaaren. In allen Detektorsystemen ist eine gewisse Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Ereignissen nötig, um diese als zwei getrennte Pulse zu registrieren. Unter Totzeit des Detektors versteht man daher im Allgemeinen die Zeit, innerhalb der die Nachweiselektronik mit der Erkennung eines Ereignisses beschäftigt ist und keine weiteren Ereignisse registrieren kann.

Bei der Totzeitkorrektur muss zwischen einem „retriggerbaren“ und einem „nicht-retriggerbaren“ Detektor unterschieden werden [Leo94]. In einem *nicht-retriggerbaren* Detektor wird nach jedem registrierten Signal der Detektor für eine fest vorgegebene Zeit τ für neue Ereignisse blockiert. Solange die Zählrate unterhalb der Sättigung bleibt, kann die Korrektur gemäß

$$n = \frac{m}{1 - m \cdot \tau} \quad (6.2)$$

erfolgen. Dabei stellt m die gemessene, n die wahre Zählrate und τ die Totzeit des Detektors dar. Bei einem *retriggerbaren* System, wie im Falle des Channeltrons, verlängert ein innerhalb der

Totzeit eintreffendes zweites Signal den Verarbeitungsprozess des ersten Signals. Mit steigender Ereignisrate kann die Verarbeitung eines Signals nicht beendet werden und die Zählrate geht gegen Null. In diesem Fall ist der Zusammenhang zwischen beobachteter und tatsächlicher Zählrate durch

$$m = n \cdot e^{-n \cdot \tau} \quad (6.3)$$

gegeben. Diese Gleichung lässt sich bei bekanntem m und τ und gesuchtem n nur numerisch lösen. Für Zählraten bis $0.1 \cdot \tau^{-1}$ beträgt die Abweichung des Verhältnisses der aus Gl. (6.2) und (6.3) bestimmten Zählraten allerdings weniger als 0.5% und Gl. (6.2) kann demzufolge als gute Näherung verwendet werden. Dies liegt darin begründet, dass eine Taylorentwicklung der beiden Gleichungen um $\tau = 0$ in erster Ordnung das gleiche Ergebnis liefert.

Zur Bestimmung der Totzeit τ eines *re-triggerbaren* Detektors wird gewöhnlich die *Umkehrpunkt-Methode* gewählt, bei der ab einer bestimmten Zählrate trotz weiterer Erhöhung des Ionenstromes die registrierte Ereigniszahl abnimmt. Die maximale Zählrate m^{\max} wird genau dann beobachtet, wenn die wahre Zählrate gerade der inversen Totzeit entspricht, also $n^{\max} = \tau^{-1}$. Durch Einsetzen dieses Wertes in Gl. (6.3) folgt für die Totzeit des Detektors der Ausdruck $\tau = (e \cdot m^{\max})^{-1}$. Diese Methode konnte jedoch an dem Mainzer LARISSA-Detektorsystem nicht angewendet werden, da so hohe Zählraten zum Erreichen des Umkehrpunktes notwendig gewesen wären, dass eine dauerhafte Schädigung des Channeltrons nicht ausgeschlossen werden konnte. Aus diesem Grund wurde die *Zwei-Isotopenmethode* gewählt [Whi86, Fah98], die eine sehr präzise Bestimmung von τ auch bei niedrigen Zählraten garantiert. Dazu trägt man für ein Element mit zwei (A , B) oder mehr Isotopen die bei unterschiedlichen Zählraten n_A gemessenen Isotopenverhältnisse $R = A/B$ gegen n_A auf. Aus der Regressionsgeraden ergibt sich die Totzeit zu

$$\tau = \frac{R - R_0}{n_A \cdot (1 - R_0)} = \frac{(R - R_0)/n_A}{1 - R_0} = \frac{\text{Steigung}}{1 - \text{Achsenabschnitt}} \quad (6.4)$$

R_0 bezeichnet hierbei das wahre Isotopenverhältnis ohne Totzeitverluste. Mittels Elektronenstoßionisation wurden die Isotopenverhältnisse $^{40}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ und $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ für verschiedene Zählraten des Isotops ^{40}Ca bestimmt und gemäß Abb. 6.10 aufgetragen. Die eingezeichneten Fehler resultieren aus den statistischen Fehlern der gemessenen Zählraten. Die fehlergewichteten Regressionsgeraden liefern nach Gl. (6.4) eine gemittelte Totzeit von $\tau = (25.9 \pm 1.6)$ ns. Dies steht in hervorragender Übereinstimmung mit dem vom Hersteller angegebenen Wert von $\tau \approx 25$ ns. Mit Alterung des Channeltrons nimmt dieser Wert jedoch leicht zu, so dass die Messung etwa halbjährlich wiederholt werden sollte.

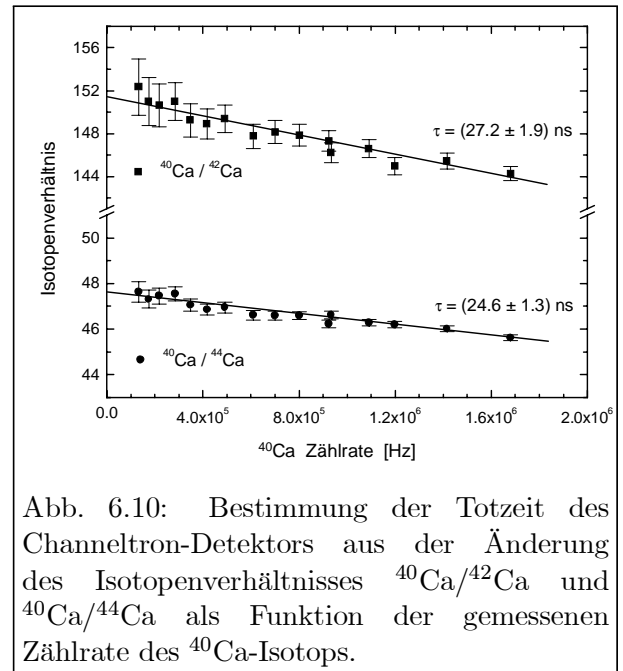


Abb. 6.10: Bestimmung der Totzeit des Channeltron-Detektors aus der Änderung des Isotopenverhältnisses $^{40}\text{Ca}/^{42}\text{Ca}$ und $^{40}\text{Ca}/^{44}\text{Ca}$ als Funktion der gemessenen Zählrate des ^{40}Ca -Isotops.

6.6 Experimentsteuerung und Datenerfassung

Alle relevanten Geräte der LARISSA-Nachweisapparatur werden von zwei PCs aus angesteuert, die beide unter dem Betriebssystem Windows NT 4.0 von Microsoft arbeiten. Die Arbeitsparameter des QMS-Systems, von der Ionisation bis zur Detektion, können über das kommerzielle Steuer- und Kontrollsystem MERLIN [MER96] mit der zugehörigen MERLIN Software vom ersten PC aus eingestellt und kontrolliert sowie abgespeichert und neu geladen werden. Zu diesen Parametern gehören: Filamentstrom und Elektronenbeschleunigungsspannung, Linsenspannungen an der Ionenquelle und an der Ein- und Austrittsblende des Massenfilters, Achsenpotential, Konversionsdynodenspannung und -polarität, Channeltron-Verstärkerspannung und -polarität sowie Peakbreite, Massenaufösungsvermögen, Massenschritt und Scanmodus. Mit dem QMS kann während eines Massenscans entweder durch gleichzeitiges Anlegen einer Gleich- und Wechselspannung an die Quadrupolstäbe ein *aufgelöstes Spektrum*, oder durch Nullsetzen der Gleichspannungskomponente ein *integrales Spektrum* (RF-only-Modus), aufgenommen werden. Im massenaufgelösten Modus arbeitet das Spektrometer immer mit konstanter Peakbreite Δm ($\gamma = 0.16784$ in Gl. 2.20) für alle Massen. Einige ausgewählte Funktionen des QMS können auch von dem zweiten PC aus, dem eigentlichen Messrechner, angesteuert werden.

Für die Laserstabilisierung, Prozesssteuerung und Datennahme sind zur Zeit drei spezielle ISA-Steckkarten der Firma ComputerBoards im zweiten PC integriert. Die erste Karte (Typ CIO-CTR 20) besitzt vier hochpräzise Counterships, von denen drei zur Zeitmessung für die Laserstabilisierung und eine zum Auslesen der Channeltron-Ereignisse eingesetzt werden. Die zweite Karte (Typ CIO-DAS1602/12) setzt sich aus 16 A/D-Wandler mit ± 10 V Messbereich bei 16 Bit (entsprechend 0.3 mV) Auflösung, zwei D/A-Wandler mit ± 10 V Messbereich bei 12 Bit (entsprechend 5 mV) Auflösung und einem Counter zusammen. Die beiden D/A-Wandler werden für die Ansteuerung der Atomstrahlquelle und die kontrollierte Temperaturregelung des Kristalls im Verdopplungsring benötigt. Die dritte Karte (Typ CIO-DAC08/16) besitzt acht D/A-Wandler mit ± 10 V Messbereich bei 16 Bit Auflösung, von denen drei für die Steuerung des Gitterwinkels der drei Diodenlaser, einer zur Masseneinstellung des QMS sowie zwei zur Leistungsregelung der ersten beiden Anregungslaser über die Noiseeater verwendet werden.

Die Software zur Steuerung der Nachweisapparatur und zur Datennahme wurde erst kürzlich von A. Kuschnick [Kus00] für das Betriebssystem Windows NT 4.0 entwickelt und fertiggestellt. Sie untergliedert sich in drei Teile:

1. Treiber zur Hardware-Ansteuerung (Counter, A/D- und D/A-Wandler) auf unterster Systemebene,
2. Programm zur Prozesssteuerung (genannt LAMP = *Larissa-Monitor-Program*), d.h. zur Kommunikation zwischen Treiber und Benutzerschnittstelle mit entsprechender Statusanzeige für die Laser und das QMS und
3. Benutzerschnittstellen-Programm (genannt LAMENTO = *Larissa-Measurement-NT-Tool*) zur Eingabe der Steuerparameter und zum Erstellen von Messabläufen.

Neben dem Steuerprogramm sind in [Kus00] auch die wichtigsten Dialogfenster und Eingabemasken detailliert beschrieben, so dass an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen werden soll.

Kapitel 7

Massenspektrometrische Studien

Basierend auf den theoretischen Überlegungen in Kapitel 2 haben die Simulationsstudien in Kapitel 4 und 5 gezeigt, dass aufgrund nahezu perfekter Feldanpassung mit dem eingesetzten QMS-System prinzipiell eine sehr hohe Transmission und Nachbarmassenunterdrückung erreicht werden kann. In den ersten beiden Abschnitten dieses Kapitels sollen nun die Spezifikationen des LARISSA QMS-Systems hinsichtlich dieser beiden Größen experimentell quantifiziert und mit Simulationsrechnungen verglichen werden. Anschließend wird im dritten Abschnitt gezeigt, dass anhand der beobachteten Peakprofile die Energieunschärfe des eingesetzten Ionisationsprozesses bestimmt werden kann.

7.1 Transmission versus Auflösung

Eine der wichtigsten Messungen zur Spezifizierung des Quadrupol-Massenspektrometers ist die Bestimmung der Transmission von Ionen der Masse m als Funktion der Auflösung $\mathfrak{R} = m/\Delta m_{10\%}$, wo $\Delta m_{10\%}$ die Peakbreite bei 10% der Peakhöhe angibt. In Abb. 7.1 ist die gemessene und mittels Ionenflugbahnsimulationen berechnete relative Transmission als Funktion der Auflösung für unterschiedliche Hochfrequenzen des Wechselfeldes in einem doppelt-logarithmischen Plot aufgetragen. Hierbei wurden drei Kurven per Simulation vorhergesagt, von denen zwei experimentell überprüft werden konnten. Bei der experimentellen Bestimmung wurden die Ionen mittels Laserionisation von ^{40}Ca gewonnen.¹ Dies hatte zwei Gründe: Zum einen hat man bei der selektiven Laserionisation keine Störungen durch Isobare bzw. bei kleinen Auflösungen durch Nachbarisotope, zum anderen musste wegen des oberen Massenlimits von 64 amu für das 2.9 MHz System (siehe Tab. 4.1) ein leichtes Element gewählt werden. In die Simulationsrechnungen wurde neben dem vorhandenen 1.2 MHz und 2.9 MHz System zum Vergleich auch ein 1.7 MHz System ($m_{\text{max}} = 250$ amu) mit einbezogen, da dieses in naher Zukunft von der Firma Extrel leihweise zur Verfügung gestellt wird. Man beachte, dass in Abb. 7.1 keine Normierung für die jeweiligen Kurvenpaare vorgenommen wurde, sondern die tatsächlichen Transmissionswerte relativ zu einem RF-only betriebenen Massenfilter, der im Prinzip 100% Transmission ($T = 1$) besitzt (siehe Abb. 5.3), aufgetragen sind. In den Simulationsrechnungen ergibt sich die Transmission aus dem Verhältnis der in den Massenfilter eingetretenen Ionen zu den transmittierten Ionen. Sowohl für $\nu = 1.2$ MHz als auch für $\nu = 2.9$ MHz stimmen Experiment und

¹Die Laserionisation wurde mit einer single-mode-cw-Laser-Anregung auf der 422.7 nm Resonanzlinie von Ca I mit nachfolgender nicht-resonanter Ionisation bei 363.8 nm durchgeführt [Nör98].

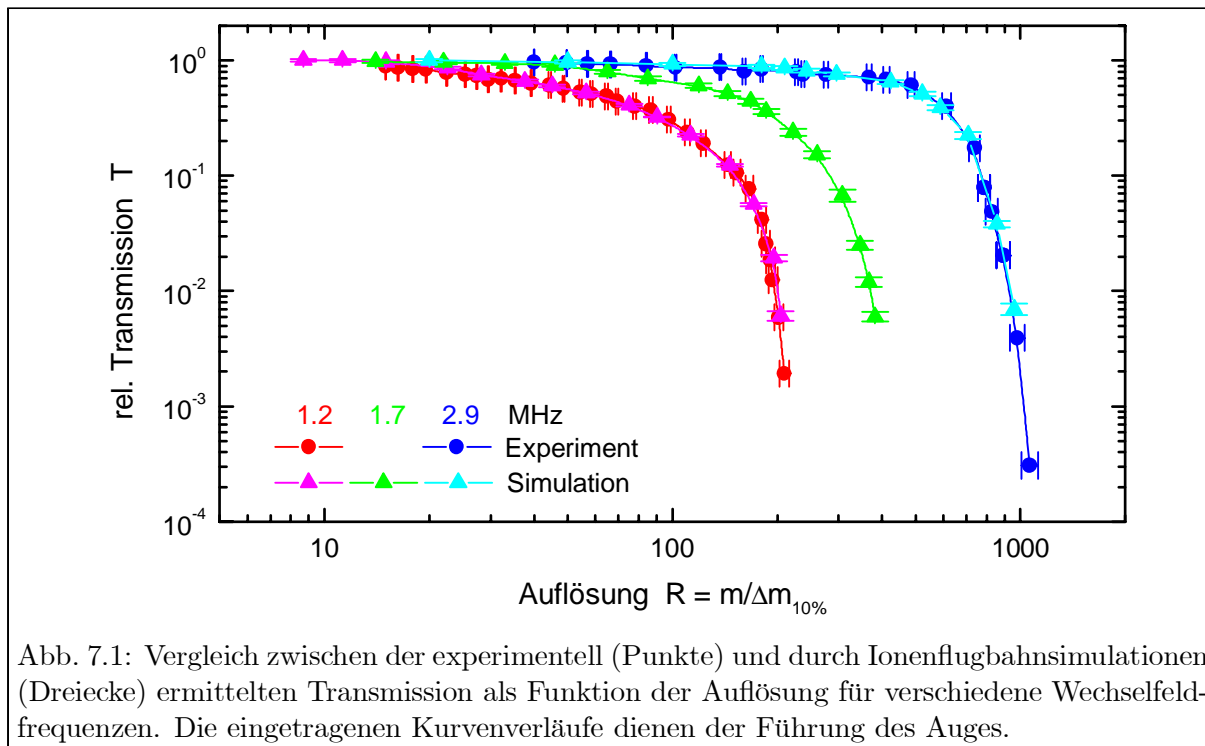


Abb. 7.1: Vergleich zwischen der experimentell (Punkte) und durch Ionenflugbahnsimulationen (Dreiecke) ermittelten Transmission als Funktion der Auflösung für verschiedene Wechselfeldfrequenzen. Die eingetragenen Kurvenverläufe dienen der Führung des Auges.

Simulation über drei Größenordnungen ausgezeichnet überein.

Die „*Transmission vs. Auflösung*“-Kurven können durch zwei Bereiche mit unterschiedlicher Steigung charakterisiert werden. Im vorderen Kurvenabschnitt mit hoher Transmission ($\sim 100\%$) ist deren Abnahme mit wachsender Auflösung gering. Die Massenpeaks haben in diesem Bereich eine trapezförmige („*flat-top*“) Form. Im hinteren Kurventeil fällt hingegen die Transmission sehr stark ab, und die Massenpeaks besitzen eine nahezu dreieckige Form. Wie bereits anhand der Phasenraum-Akzeptanzellipsenberechnungen in Kap. 5.1 festgestellt wurde, ist die Transmission bei gegebener Auflösung umso höher, je größer die Frequenz des Wechselfeldes ist. Die maximal erreichbare Auflösung R_{\max} für eine fest vorgegebene Transmission von etwa $T = 50\%$ ($\nu = 1.2 \text{ MHz} \rightarrow R_{\max} = 65 - 70$, $\nu = 1.7 \text{ MHz} \rightarrow R_{\max} \approx 150$, $\nu = 2.9 \text{ MHz} \rightarrow R_{\max} \approx 450$) stellt einen $\sim \nu^2$ -Zusammenhang dar. Dies wurde anhand früherer Messungen erwartet [Ped97], kann aber nicht theoretisch belegt werden, da es für die Transmission eines QMS keine geschlossene Formel gibt.

In Abb. 7.2 ist die Transmission als Funktion der Auflösung für unterschiedliche Ionenmassen bei fester Hochfrequenz $\nu = 1.2 \text{ MHz}$ aufgetragen. Das QMS-System wurde für jede Ionenmasse einzeln auf maximale Transmission optimiert und die experimentellen Parameter als Startwerte in den Simulationsrechnungen berücksichtigt. Während die Kurven für ^{40}Ca und ^{158}Gd mittels Laserionisation aufgenommen wurden, resultieren die Daten für ^{133}Cs aus Elektronenstoß-Ionisationsstudien. Zur Demonstration, dass (a) die maximal erreichbare Transmission bei vorgegebener Auflösung unabhängig vom Ionisationsprozess ist und (b) die Simulationsrechnungen auch unterschiedliche Ionisationsprozesse präzise beschreiben können, eignet sich das Element Cs in besonderer Weise. Denn zum einen besitzt Cs ein sehr niedriges Ionisationspotential von $\text{IP}_{\text{Cs}} = 3.89 \text{ eV}$, so dass auch mit Elektronenstoß bei einer Elektronenenergie von $5 - 6 \text{ eV}$ eine quasi elementselektive Ionisation durchgeführt werden kann, zum anderen existiert nur ein stabiles Isotop (^{133}Cs), so dass keine Interferenzen mit anderen Isotopen die Ergebnisse verfälschen. Trägt man die Transmissionswerte aus Abb. 7.2A gegen die massennormierte Auf-

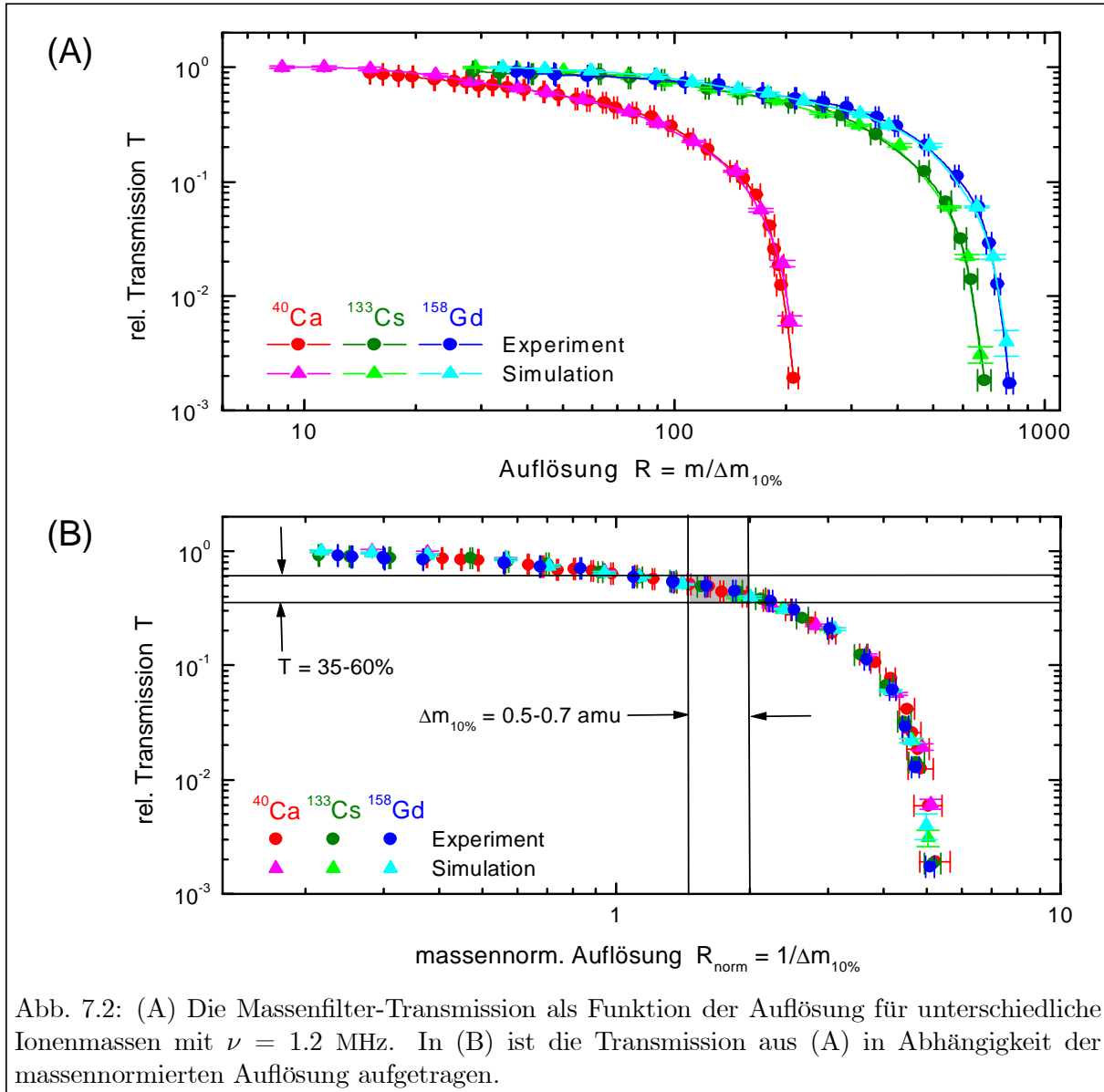


Abb. 7.2: (A) Die Massenfilter-Transmission als Funktion der Auflösung für unterschiedliche Ionenmassen mit $\nu = 1.2$ MHz. In (B) ist die Transmission aus (A) in Abhängigkeit der massennormierten Auflösung aufgetragen.

lösung $R_{\text{norm}} = 1/\Delta m_{10\%}$ auf, so resultiert Abb. 7.2B. Optimiert man also für jede Masse das Spektrometer neu, so können unabhängig von der Masse bei gegebener Peakbreite $\Delta m_{10\%}$ gleiche Transmissionswerte erzielt werden. Für hohe Nachbarmassenunterdrückungen sind Peakbreiten von $\Delta m_{10\%} = 0.5 - 0.7$ amu optimal. Wie die grau unterlegte Fläche in Abb. 7.2B verdeutlicht, resultieren daraus maximale Transmissionswerte zwischen 35% und 60% bei $\nu = 1.2$ MHz. Für $\nu = 2.9$ MHz wären gemäß Abb. 7.1 Transmissionswerte von $T = 80 - 95\%$ zu erwarten.

Da die erwähnte Transmissionsoptimierung nicht während eines Massenscans erfolgen kann, sind **Massendiskriminierungen** unvermeidlich. Die Ursache liegt darin, dass das eingesetzte QMS im massenaufgelösten Modus immer nur Scans mit konstant bleibender Peakbreite $\Delta m_{10\%}$ durchführt. Die Auflösung nimmt also während eines Massenscans mit größer werdender Masse zu. Folglich nimmt die Transmission ab, denn das QMS fährt entlang der in Abb. 7.2B eingezeichneten Kurve. Diese Massendiskriminierungen müssen bei präzisen Isotopenverhältnismessungen mit angestrebten Genauigkeiten im Prozentbereich berücksichtigt werden. Die entsprechende Korrektur kann entweder durch das Vermessen einer Referenzprobe oder aber anhand der

Tabelle 7.1: Die Transmission T in Abhängigkeit von der Auflösung \mathfrak{R} für den QMS im konstanten Peakbreiten-Modus mit $\Delta m_{10\%} = 0.7$ amu. Die aus linearer Regression errechneten Massendiskriminierungs-Korrekturfaktoren f sind angegeben.

Isotop	^{152}Gd	^{154}Gd	^{155}Gd	^{156}Gd	^{157}Gd	^{158}Gd	^{160}Gd
\mathfrak{R}	217.1	220.0	221.4	222.9	224.3	225.7	228.6
T [%]	52.5	52.0	51.7	51.5	51.3	51.0	50.5
f	1	1.009	1.014	1.019	1.024	1.029	1.039

aufgenommenen „Transmission vs. Auflösung“-Kurven erfolgen. Die letztere Möglichkeit ist am Beispiel von Gadolinium mit $\Delta m_{10\%} = 0.7$ amu in Tab. 7.1 gezeigt. Dazu wurde innerhalb eines kleinen Massenbereiches, d.h. für sich nur gering ändernde Auflösungen \mathfrak{R} , die Transmission T als lineare Funktion der Auflösung betrachtet und damit die Skalierungsfaktoren f zur Korrektur der Massendiskriminierung errechnet. Es wurde dabei auf das leichteste Isotop, also das mit der höchsten Transmission (hier ^{152}Gd), korrigiert. Wie die Werte für f in Tab. 7.1 zeigen, nimmt in dem gewählten Auflösungsbereich die relative Transmission um ca. 0.5 (1)% pro Masseneinheit ab, wobei der Fehler aus der Unsicherheit des Geradenfits resultiert und nicht in der Tabelle mit aufgenommen wurde. Die experimentelle Relevanz dieser Korrektur wird in Kap. 9.4 verdeutlicht.

Im Rahmen der in Kap. 5.1 vorgestellten Simulationsstudien wurden auch Untersuchungen zur Transmission im zweiten Stabilitätsbereich durchgeführt. Die Ergebnisse dort zeigten, dass Transmissionseinbußen von etwa zwei Größenordnungen gegenüber dem ersten Stabilitätsbereich zu erwarten sind. Dies konnte experimentell bestätigt werden, wie der in Abb. 7.3 dargestellte Massenscan verdeutlicht. Aufgetragen ist das Laserionisationssignal von ^{40}Ca als Funktion der Masse, wobei das Massenspektrometer im RF-only-Modus betrieben wurde. Im ersten Stabilitätsbereich sind sowohl ^{40}Ca -Ionen als auch $^{80}\text{Ca}_2$ -Ionen ($m = 80$ amu) zu erkennen, deren Abbruchkanten man im integralen Spektrum bei $m \cdot q_{\text{max}}/q_0 = m \cdot 0.908/0.706 = 1.286 \cdot m$, also bei 51.4 amu und 102.9 amu, erwartet. Die Dimere $^{80}\text{Ca}_2^+$ bilden sich bei hohen Atomstrahlintensitäten durch Stöße zweier angeregter Ca-Atome und treten als Untergrund auf. Die Entstehungsprozesse und Bildungswahrscheinlichkeiten werden in [Mül00] diskutiert und sollen hier nicht weiter betrachtet werden. Wesentlich wichtiger ist das Signal bei 429 amu. Dieses kann man eindeutig den ^{40}Ca -Ionen im zweiten Stabilitätsbereich zuordnen. Das entsprechende Transmissionssignal wird an der Massenposition $m \cdot q_{0,II}/q_{0,I} = m \cdot 7.57/0.706 = 10.72 \cdot m$ (siehe Kap. 2.1.3) und demnach für ^{40}Ca -Ionen bei 429 amu erwartet. Wie an der logarithmischen Skala abzulesen ist, sinkt die Transmission der ^{40}Ca -Ionen im zweiten Stabilitätsbereich um etwa zwei Größenordnungen gegenüber der im ersten Stabilitätsbereich ab. Da es bei der Spurenanalyse um das Erreichen maximaler Nachweifeffizienz geht, wird der zweite Stabilitätsbereich bei den weiteren massenspektrometrischen Untersuchungen keine Berücksichtigung mehr finden.

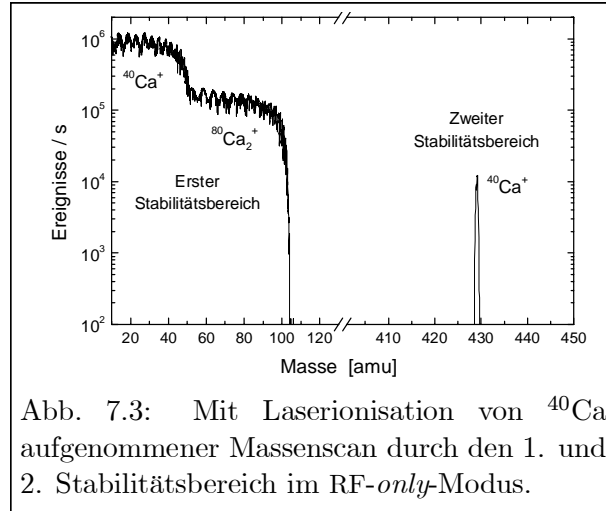


Abb. 7.3: Mit Laserionisation von ^{40}Ca aufgenommener Massenscan durch den 1. und 2. Stabilitätsbereich im RF-only-Modus.

7.2 Selektivität des Quadrupol-Massenspektrometers

Für die Bestimmung der Nachbarmassenunterdrückung mittels Elektronenstoßionisation ist es zwingend erforderlich, die Ionisation von Restgasatomen bzw. -molekülen weitestgehend zu unterdrücken. Zu diesem Zweck wurden in einer früheren Arbeit [Bla97] detaillierte Untersuchungen zur relativen Effizienz der Elektronenstoßionisation für verschiedene Atom- bzw. Molekülsorten in Abhängigkeit von der Elektronenenergie durchgeführt. Die zu ionisierenden Teilchen lagen entweder direkt als Restgaskomponenten vor oder wurden gezielt mit Hilfe der Atomstrahlquelle erzeugt. Zu letzteren gehörten u.a. Lithium, Calcium und Gadolinium. Die Messungen zeigten, dass eine nahezu selektive Ionisation bei Vermeidung der meisten molekularen Interferenzen erreicht werden kann, wenn die Elektronenstoßenergie zwischen 8 und 12 eV gewählt wird. Aufgrund der niedrigen Ionisationspotentiale der genannten Elemente Li, Ca und Gd ($IP_{\text{Li}} = 5.39 \text{ eV}$, $IP_{\text{Ca}} = 6.11 \text{ eV}$, $IP_{\text{Gd}} = 6.15 \text{ eV}$) findet trotz der niedrigen Elektronenenergie noch eine effiziente Ionisation statt, während die Ionisation der molekularen Spezies um mehrere Größenordnungen unterdrückt wird.

Unter diesen optimierten Bedingungen wurden Massenspektren mit hohem dynamischem Bereich gemessen und die beobachtete Linienform sowie die ermittelten Selektivitätswerte mit den Berechnungen über Akzeptanzellipsenflächen verglichen (siehe Kap. 5.3). Die aus mehreren Einzelscans resultierenden Summenspektren für Ionenmassen im Bereich von Lithium (A), Calcium (B) und Gadolinium (C) sind in normierter logarithmischer Darstellung in Abb. 7.4 gezeigt. Die experimentellen Punkte wurden mit konventioneller Elektronenstoßionisation (EI) aufgenommen und mit den simulierten Peakformen unter Berücksichtigung des Stoßuntergrundes verglichen. Das Massenspektrometer wurde im Modus konstanter Peakbreite $\Delta m_{10\%}$ betrieben.

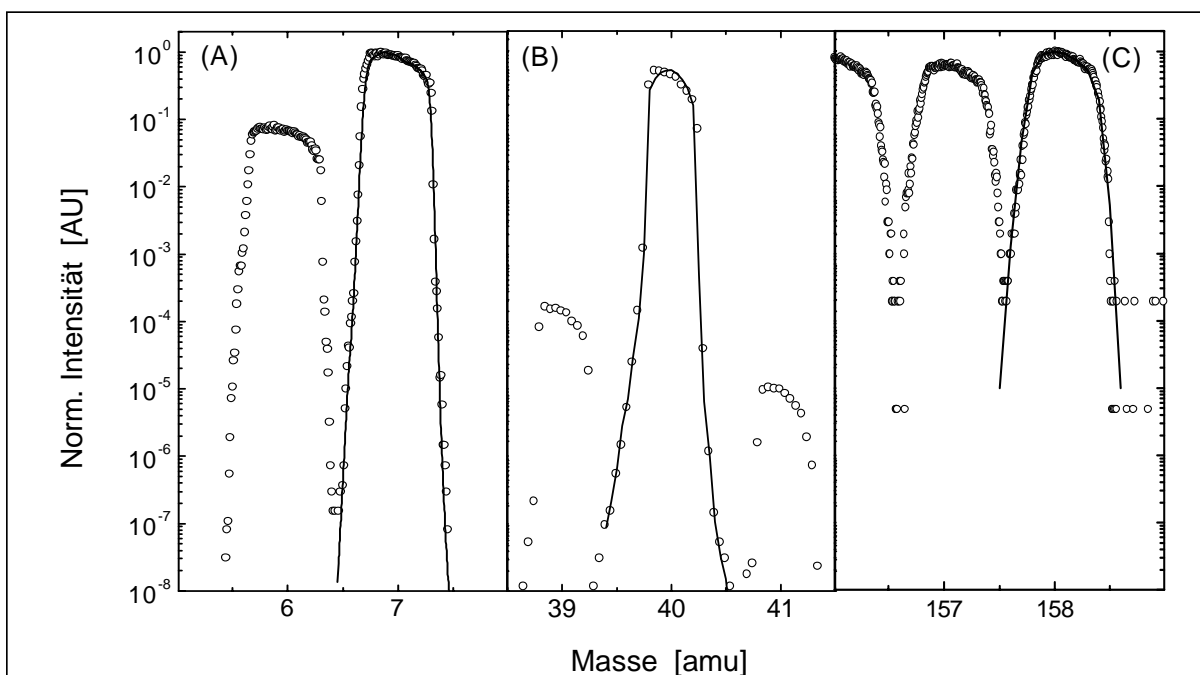


Abb. 7.4: Massenspektren mit großem dynamischem Bereich für Lithium (A), Calcium (B) und Gadolinium (C). Die experimentellen Ergebnisse (Punkte), welche durch selektive Elektronenstoßionisation aufgenommen wurden, werden mit den über die Akzeptanzflächenmethode simulierten Peakformen (Linie) verglichen. Nähere Erläuterungen dazu im Text.

Um in allen Fällen einen guten Kompromiss zwischen Transmission und Nachbarmassenunterdrückung zu erreichen, wurden für die verschiedenen Elemente unterschiedliche Peakbreiten gewählt. Für Li und Gd betrug $\Delta m_{10\%} \sim 0.65$ amu und für Ca $\Delta m_{10\%} \sim 0.4$ amu. Die Auflösungswerte sind demzufolge $\mathfrak{R} \approx 11, 100$ und 250 bei $A = 7, 40$ und 158 . Im Falle des Calciums kann die Ionisation von Kalium aufgrund des geringen Ionisationspotentials ($IP_K = 4.34$ eV) nicht unterdrückt werden. Die Peaks bei den Massenzahlen 39 und 41 werden daher auf die Isotope $^{39,41}\text{K}$ zurückgeführt. Die Frequenz des Wechselfeldes betrug in (A) und (B) 2.9 MHz. Zum Erreichen des Massenbereiches von Gd musste die Hochfrequenz auf $\nu = 1.2$ MHz reduziert werden (C). Dies führt u.a. dazu, dass die Ausläufer des Gd-Massenpeaks nicht so schnell abfallen wie es für Li und Ca der Fall ist.

Bei den zugehörigen Simulationen der Akzeptanzellipsenflächen wurde die Ionenenergie mit 9 eV für Li und Ca und mit 6 eV für Gd bei einer Verteilung von $\Delta E = 1.3$ eV angenommen. Das Verhältnis U/V wurde so lange variiert, bis die simulierte Peakbreite $\Delta m_{10\%}$ mit der experimentell beobachteten übereinstimmte. Unter diesen Bedingungen werden keine Substrukturen auf der Spitze der Transmissionspeaks beobachtet. Die resultierenden Transmissionskurven für $A = 7, 40$ und 158 sind in Abb. 7.4 als durchgezogene Linien dargestellt. Die Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten Peaks ist über acht Größenordnungen hinweg ausgezeichnet. Vor allem die korrekte Beschreibung der Peakflanken ist für den Einsatz des QMS in der Spurenanalyse wichtig, denn sie verdeutlicht, dass die Simulationsrechnungen zuverlässige *a priori* Abschätzungen für die Nachbarmassenunterdrückung geben können. Sowohl Experiment als auch Theorie bestätigen die in Kap. 5.3 gemachte Vorhersage, dass die Peakform asymmetrisch mit einer leichten Verschiebung des Maximums zur kleineren Massenseite hin ist. Bei geringeren Peakbreiten, wie im Falle von Ca, wird dieser Effekt noch stärker betont.

Zur unabhängigen Bestimmung des Untergrundes bzw. des Überlapps zweier Massenpeaks wurde das QMS jeweils einige hundert Sekunden lang auf die Massenzahl $A - 1/2$, A und $A + 1/2$ stabil eingestellt. Die daraus resultierenden Abschätzungen für die Nachbarmassenunterdrückung, d.h. die mittlere Selektivität des QMS für ein Isotop mit der Massenzahl A gegenüber den Nachbarisotopen, sind in Tab. 7.2 angegeben. Die bei einem Restgasdruck von $p = 5 \cdot 10^{-7}$ mbar erreichten Nachbarmassenunterdrückungen im Bereich von 10^8 für Li und Ca sowie im Bereich von 10^5 für Gd stimmen sehr gut mit den Abschätzungen aus Kap. 5.3 überein. Auch der vorhergesagte steilere Abfall der Peakflanken zu höheren Massen hin konnte experimentell bestätigt werden. Bei einer Druckerhöhung um eine Größenordnung auf $p = 5 \cdot 10^{-6}$ mbar kommt es zu einer Verringerung der Nachbarmassenunterdrückung um lediglich einen Faktor ~ 2 . Dies ist in erster Linie auf Restgasstöße der Ionen zurückzuführen, da in dem gewählten Druckbereich keine Erhöhung der Dunkelzählrate des Channeltrons festgestellt werden konnte.

Tabelle 7.2: Gemessene Nachbarmassenunterdrückung S auf der halben Massenposition zur kleineren und größeren Massenseite hin für drei unterschiedliche Massenbereiche. Die mit \star markierten Werte sind durch Untergrund limitiert.

Element	Masse [amu]	$S = N_{\text{stabil,A}}/N_{A+1/2}$	$S = N_{\text{stabil,A}}/N_{A-1/2}$
Lithium	6 - 7	$1.6 (4) \cdot 10^8 \star$	$5.2 (8) \cdot 10^7$
Calcium	40 - 48	$1.1 (3) \cdot 10^8 \star$	$3.8 (5) \cdot 10^7$
Gadolinium	152 - 160	$2.1 (4) \cdot 10^5$	$5.3 (7) \cdot 10^4$

Abb. 7.5 verdeutlicht, dass die Simulationsrechnungen auch auf eine ganze Isotopenkette eines Elementes angewendet werden können. Dort ist ein typisches experimentelles Gd-Massenspektrum mit einem dynamischen Bereich von fünf Größenordnungen mit entsprechenden Simulationsrechnungen verglichen. Lediglich die relativen Intensitäten der einzelnen Isotope wurden als Anpassungsparameter verwendet, alle anderen Simulationsparameter resultieren aus den experimentellen Randbedingungen. Die Methode der Phasenraum-Akzeptanzellipsenflächen eignet sich demnach hervorragend zur theoretischen Beschreibung von Peakprofilen sowie zur Vorhersage von Nachbarmassenunterdrückungen im QMS über den gesamten dynamischen Bereich.

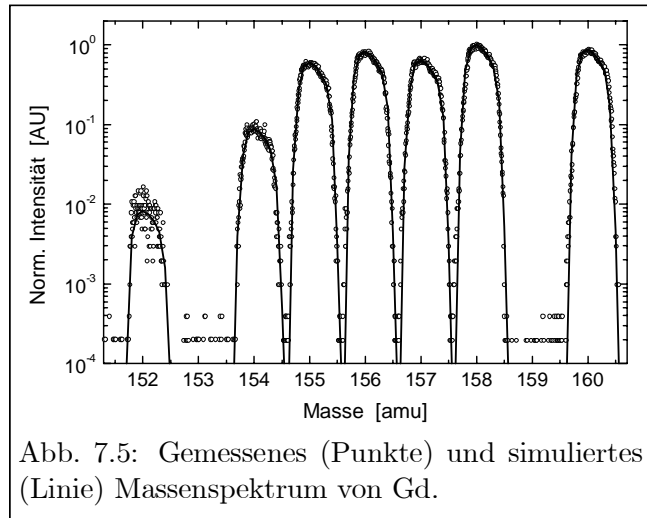


Abb. 7.5: Gemessenes (Punkte) und simuliertes (Linie) Massenspektrum von Gd.

7.3 Energieunschärfe des Ionisationsprozesses

Durch Vergleich zwischen Experiment und Simulation soll der in Kap. 5.2 diskutierte Ansatz zur Bestimmung der Energieunschärfe des eingesetzten Ionisationsprozesses anhand der beobachteten Peakstrukturen überprüft werden. Die Untersuchungen wurden am ^{40}Ca -Massenpeak durchgeführt.

Abb. 7.6 zeigt detaillierte Laser- (A) und Elektronenstoß-Ionisationsmessungen (B) bei einer Auflösung von $\mathcal{R} \sim 100$, aufgetragen in einer normierten logarithmischen Skala. Die Punkte

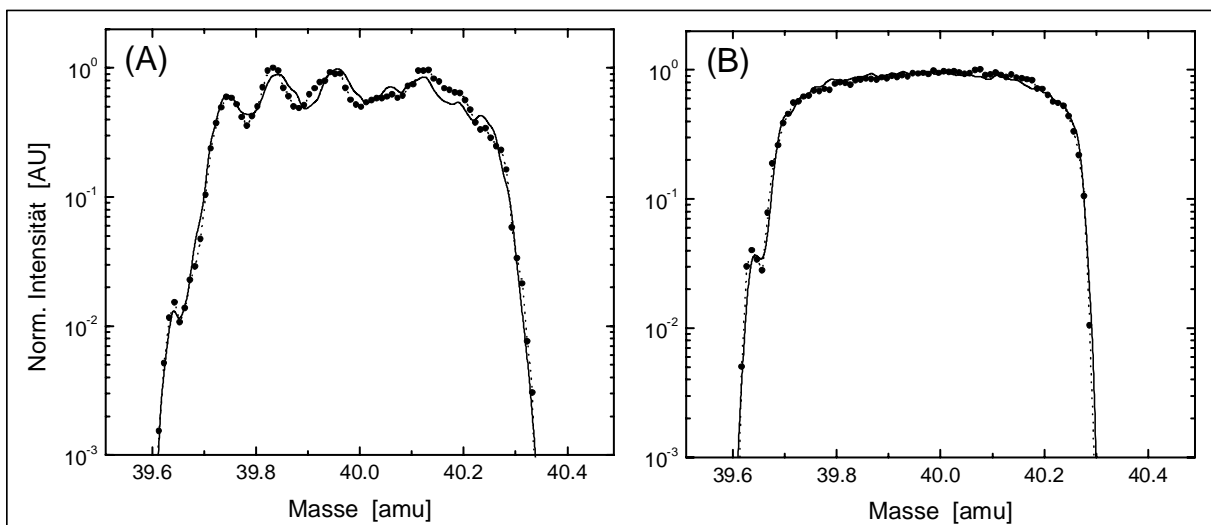


Abb. 7.6: Die mittels Laser- (A) und Elektronenstoßionisation (B) von ^{40}Ca gewonnenen Transmissionspeakformen. Die experimentellen Ergebnisse sind als Punkte gezeigt, die durch Monte-Carlo Simulation berechneten Peakformen sind als durchgezogene Linien dargestellt. Eintrittsparameter und Energieunschärfen sind im Text angegeben.

repräsentieren die experimentell gewonnenen Peakprofile. Die durchgezogenen Linien sind das Ergebnis von Simulationsrechnungen. Bei den Simulationen wurden jeweils 1000 Ionenflugbahnen pro 0.01 amu-Massenschritt berechnet. Die mittlere Ionenenergie betrug sowohl im Experiment als auch in der Simulation ~ 9 eV. Während die Breite und die Flankenform für beide Massenpeaks sehr ähnlich sind, unterscheiden sich die flachen Peakmaxima hingegen gänzlich. In Abb. 7.6A (Laserionisation, LI) ist eine starke Struktur auf dem Peakmaximum mit Transmissionsschwankungen von bis zu 30% zu erkennen. Diese Struktur wird durch die Simulationsrechnungen sehr gut reproduziert, wenn die Energiebreite der Ionen mit $\Delta E_{\text{LI}} = (0.40 \pm 0.05)$ eV angepasst wird. Ursache der Peakstruktur ist die in Kap. 5.2 diskutierte Makrobewegung der Ionen im Massenfilter (vgl. Abb. 5.5). Die Peakbreite und die exakte Lage der Substruktur sind sehr sensitiv auf die absoluten Werte der Gleichspannung U und Wechselspannung V . Daher wurde ein Abgleich mit den experimentell beobachteten Peakbreiten und Mittenlagen vorgenommen und die resultierenden U und V Werte anschließend für alle weiteren Berechnungen von hochaufgelösten Peakstrukturen verwendet. Abb. 7.6B zeigt die mittels Elektronenstoßionisation gewonnene Peakform bei gleicher mittlerer Ionenenergie $E = 9$ eV. Die beobachtete Peakform ist in diesem Fall ohne jegliche erkennbare Struktur auf der Peakspitze, d.h. völlig glatt. Durch weitere Messungen und den Vergleich mit den notwendigen Energieunschärfen zur Verschmierung der Peakstrukturen für verschiedene Ionenenergien (in Tab. 5.1 gegeben), konnte die Energieverteilung zu $\Delta E_{\text{EI}} = (1.3 \pm 0.1)$ eV bestimmt werden. Dieser Wert wurde für die simulierte Kurve in Abb. 7.6B verwendet und führte zu einer ausgezeichneten Übereinstimmung mit der experimentellen Peakform. Die Energieunschärfe ist sehr viel größer als im Falle der Laserionisation. Dies kann zum einen den vom Elektronenstrahl hervorgerufenen Raumladungseffekten im Ionisationsvolumen zugeschrieben werden, zum anderen wird es durch das unterschiedliche Potential an den Entstehungsorten der Ionen aufgrund des vorhandenen Potentialgradienten verursacht. Letzterer Punkt basiert auf der größeren Ionisationsstrecke (Filamentlänge ~ 5 mm) gegenüber der Laserionisation (Strahldurchmesser ~ 2 -3 mm). Die einzig signifikante Struktur im Elektronenstoßspektrum ist ein schwacher Einbruch in der aufsteigenden Flanke von der kleineren Massenseite her. Dieser Einbruch ist ebenfalls deutlich im Laserionisationsspektrum zu erkennen. Er wird der Koinzidenz zweier nichtlinearer Resonanzen zugeschrieben, die durch eine Kombination der Komponenten sechster- und zehnter Ordnung in der Multipolentwicklung des elektrischen Feldes (siehe Gl. 2.30 und Abb. 2.7) verursacht wird. Bereits in der theoretischen Diskussion der Peakprofile in Kap. 5.2 (vgl. Abb. 5.5) wurde auf die mögliche Existenz dieser Strukturen hingewiesen. Die gekoppelten nichtlinearen Resonanzen führen zu instabilen Ionenflugbahnen und demzufolge zu einer starken Transmissionsreduktion. Weiterführende Studien zu den nichtlinearen Resonanzen, deren Vermeidung, aber auch deren gezielte Verstärkung, werden zur Zeit im Rahmen einer Diplomarbeit von Ch. Geppert durchgeführt [Gep00].

Die in diesem Kapitel vorgestellten Resultate bzgl. erreichbarer Transmission und Nachbar Massenunterdrückung sowie beobachteter Peakstrukturen für unterschiedliche Massenbereiche, Arbeitsparameter und Ionisationsprozesse sind für den Einsatz des QMS bei der Ultrapurenanalyse und den Isotopenverhältnismessungen mittels resonanter Lasermassenspektrometrie von großer Bedeutung [Bla98b, Bla00a]. Sie lassen von der massenspektrometrischen Seite her den quantitativ korrekten und effizienten Nachweis der Spurenisotope erwarten. Im Folgenden soll die zweite Hälfte des Nachweisverfahrens, die Laserresonanzionisation, präsentiert werden.

Kapitel 8

Laserspektroskopische Untersuchungen

Für den effizienten Spurennachweis und die präzise Bestimmung von Isotopenverhältnissen mit schmalbandigen Lasern ist die genaue Kenntnis von Isotopieverschiebungen (IS) und Hyperfeinstrukturen (HFS) der einzelnen Übergänge Voraussetzung. Die Resonanzpositionen der zu untersuchenden Isotope müssen dabei in allen Anregungsschritten bekannt sein, um die Laser exakt einstellen und hohe sowie möglichst gleiche Nachweiswahrscheinlichkeiten für alle Isotope gewährleisten zu können.

IS und HFS der Gadoliniumisotope wurden in den letzten zehn Jahren im Wesentlichen aus drei Gründen eingehend studiert: 1. Zur Bestimmung der J -Abhängigkeit von IS und HFS [Jin90, Kro90], 2. um ein besseres Verständnis der komplexen Elektronenkonfiguration zu erlangen [Chi89, Kro93] und 3. zur Berechnung von Änderungen in der Kernladungsverteilung [Wak90, Dut90]. Optische Isotopieverschiebungsmessungen zum letzten Punkt wurden erst kürzlich mit K-Röntgenstrahlen-, Elektronenstreu- und Myonischen Atomdaten kombiniert, um zuverlässigere Informationen über die Kernladungsverteilung zu erhalten [Fri95] (und darin angegebene Referenzen). Die genannten spektroskopischen Arbeiten untersuchten jedoch ausschließlich $4f^7 5d 6s^2 \ ^9D_J \rightarrow 4f^7 5d 6s 6p \ ^9D_{J,J\pm 1}$ ($J = 2 - 6$) Übergänge im Wellenlängenbereich 567 – 611 nm. Da zum Erreichen hoher Nachweiseffizienzen von bis zu 10^{-4} ein mehrfach resonantes Anregungsschema vorgesehen ist, welches weitestgehend mit einem existierenden Diodenlasersystem realisiert werden soll, ist der erste resonante Anregungsschritt im Wellenlängenbereich 422 – 429 nm vorgesehen. Die darauf aufbauenden weiteren resonanten Anregungsschritte werden im Verlauf dieses Kapitels diskutiert.

Die spektroskopischen Studien wurden zum Teil mit dem Mainzer Diodenlasersystem und teilweise mit dem am PNNL in Richland zur Verfügung stehenden Lasersystem jeweils an einem thermischen Gd-Atomstrahl durchgeführt. Dazu wurde metallisches Gd in den widerstandsgeheizten Graphitofen eingebracht und bei 1300 – 1700°C ausgeheizt. Die Ofenaustrittsöffnung befand sich $\sim 15 - 20$ cm entfernt von der Ionisationsregion, wo eine 3 mm Eintrittsblende die Atomstrahldivergenz auf $\sim 1 - 2^\circ$ vollen Öffnungswinkel begrenzte. Zur Minimierung der Dopplerverbreiterung wurden die Laserstrahlen für die resonante Anregung dem Atomstrahl in der Wechselwirkungsregion des QMS senkrecht überlagert. Die Massenselektion und der Nachweis der transmittierten Ionen erfolgte im QMF mit nachfolgendem Channeltron-Detektor. Der Restgasdruck in der Vakuumkammer betrug etwa $5 \cdot 10^{-7}$ mbar.

8.1 Einfach resonante Messungen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der hochauflösenden laserspektroskopischen Untersuchungen zur IS und HFS für alle stabilen Isotope von Gd I in den fünf möglichen¹ $6s^2\ ^9D_J \rightarrow 6s6p\ ^9F_{J+1}$ ($J = 2 - 6$) Übergängen sowie im $6s^2\ ^9D_6 \rightarrow 6s6p\ ^9D_5$ Übergang vorgestellt. Die zugehörigen Anregungs- und Ionisationsschemata sind in Abb. 8.1 dargestellt. Während der mit einem \star markierte $6s^2\ ^9D_6 \rightarrow 6s6p\ ^9F_7$ Resonanzübergang ($\lambda = 422.7\text{ nm}$) zunächst mit dem in Mainz aufgebauten verdoppelten Diodenlaser vermessen wurde, erfolgte die Bestimmung der IS und HFS der anderen Übergänge mit einem Farbstofflaser am PNNL. Dort wurde außerdem der $6s^2\ ^9D_6 \rightarrow 6s6p\ ^9F_7$ Übergang ein zweites Mal untersucht, um die Konsistenz der Resultate zu überprüfen. Die nichtresonante Photoionisation der angeregten Atome erfolgte jeweils mit $0.5 - 0.9\text{ W}$ der 363.8 nm Strahlung eines Ar^+ -Lasers.

Die HFS-Konstanten der verschiedenen Grundzustands-Feinstrukturkomponenten wurden bereits zuvor mit hoher Präzision durch Atomstrahl-Laserspektroskopie bestimmt [Jin90]. Die HFS-Konstanten der oberen Zustände, die mit dopplerfreier laserinduzierter Fluoreszenzspektroskopie vermessen wurden, sind hingegen weniger genau bekannt [Chi89]. Sie besitzen eine relative Unsicherheit von etwa 1%. Ferner gibt es bis jetzt keine Messungen zu den IS in den betrachteten Übergängen.

¹Aus Gründen der einfacheren Lesbarkeit wird auf die Angabe der vollständigen Nomenklatur (siehe Abb. 8.1) im Text verzichtet. Gd hat einen $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$ Grundzustand, wobei bei allen Anregungen nur die beiden $6s^2$ Valenzelektronen beteiligt sind.

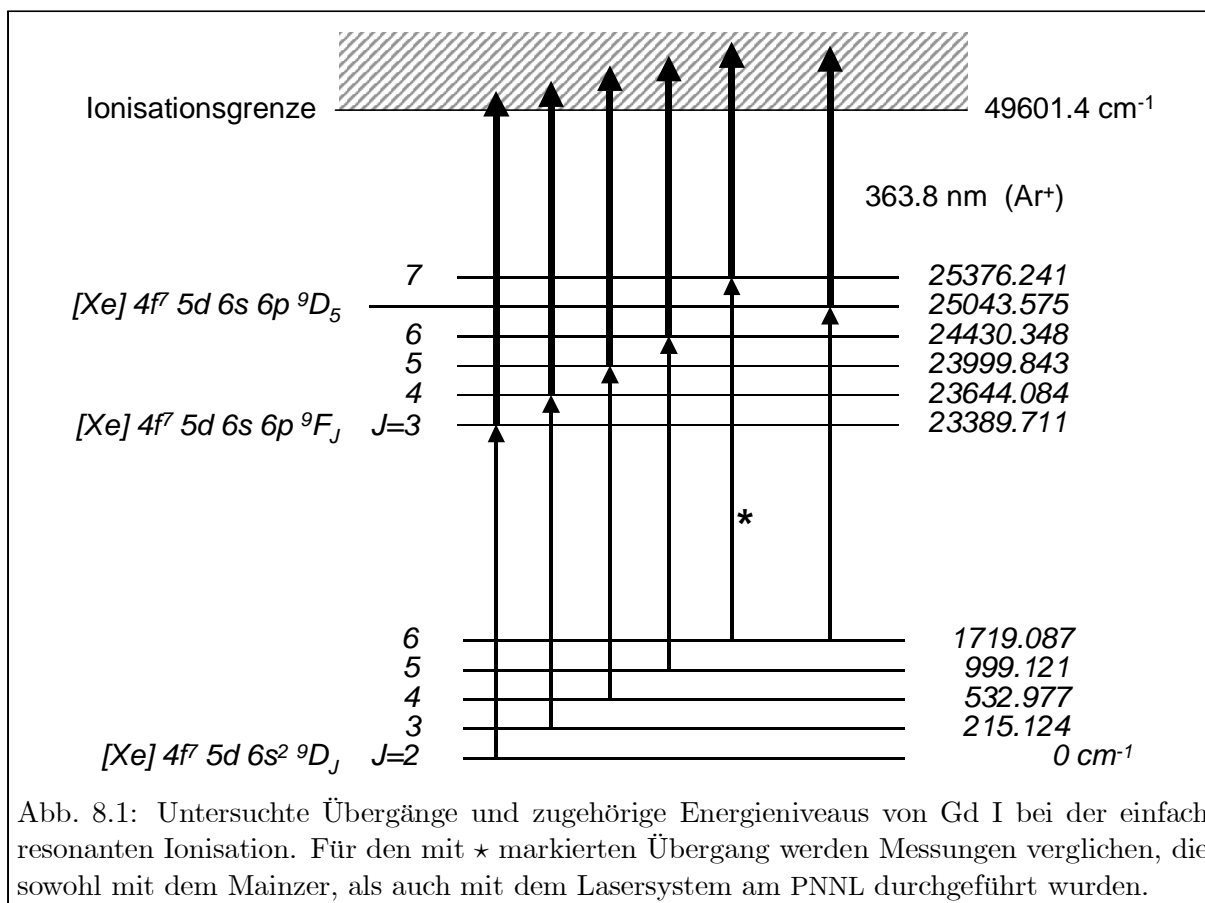


Abb. 8.1: Untersuchte Übergänge und zugehörige Energieniveaus von Gd I bei der einfach resonanten Ionisation. Für den mit \star markierten Übergang werden Messungen verglichen, die sowohl mit dem Mainzer, als auch mit dem Lasersystem am PNNL durchgeführt wurden.

8.1.1 Isotopieverschiebung der geraden Isotope

Für die Bestimmung der Isotopieverschiebung der geraden Isotope wurde das QMS im RF-*only* Modus betrieben, um die Transmission aller Massen zu erlauben. Die Frequenz des resonanten Lasers wurde in 10 MHz Schritten über die Resonanzen der natürlich vorkommenden Gadoliniumisotope verstimmt. Ein typisches experimentelles Spektrum des $6s^2\ ^9D_6 \rightarrow 6s6p\ ^9F_7$ Übergangs zeigt Abb. 8.2. Die HFS der beiden ungeraden Isotope $^{155,157}\text{Gd}$ ist nicht aufgelöst und wird später separat betrachtet. Jedoch sind in allen Übergängen, außer für $6s^2\ ^9D_6 \rightarrow 6s6p\ ^9D_5$, die Hauptkomponenten der HFS deutlich von den Resonanzpeaks der benachbarten Isotope mit gerader Massenzahl getrennt, so dass die IS für die Isotope mit gerader Massenzahl jeweils im gleichen Scan ohne Massenauflösung gemessen werden konnten. Eine Ausnahme bildete lediglich der genannte $6s^2\ ^9D_6 \rightarrow 6s6p\ ^9D_5$ Übergang, für den die IS aufgrund der Überlagerung der Isotope mit ungerader und gerader Massenzahl im massenaufgelösten Modus des QMS bestimmt werden musste. In einigen schwächeren Übergängen wurden die Resonanzsignale der beiden Isotope mit den niedrigsten Häufigkeiten (^{152}Gd und ^{154}Gd mit Häufigkeiten von $2.029(5)\cdot 10^{-3}$ und $2.1809(6)\cdot 10^{-2}$ [DeB93]) bei höheren Ofentemperaturen und demzufolge bei höheren Atomstrahlflüssen aufgenommen, um das Signal zu Rausch Verhältnis zu verbessern.

Bei kleinen Abweichungen von der exakt senkrechten Geometrie zwischen Laser- und Atomstrahl können systematische Fehler in Form einer massenabhängigen, künstlichen Dopplerverschiebung aufgrund der unterschiedlichen thermischen Geschwindigkeiten auftreten. Um diese Fehler zu vermeiden, wurde bei den RIMS-Messungen die senkrechte Geometrie folgendermaßen sichergestellt: Hinter der Ionisationsregion wurde ein Retroreflektor positioniert und der resonante Laserstrahl in sich selbst zurückreflektiert. Anschließend erfolgte zuerst mit und dann

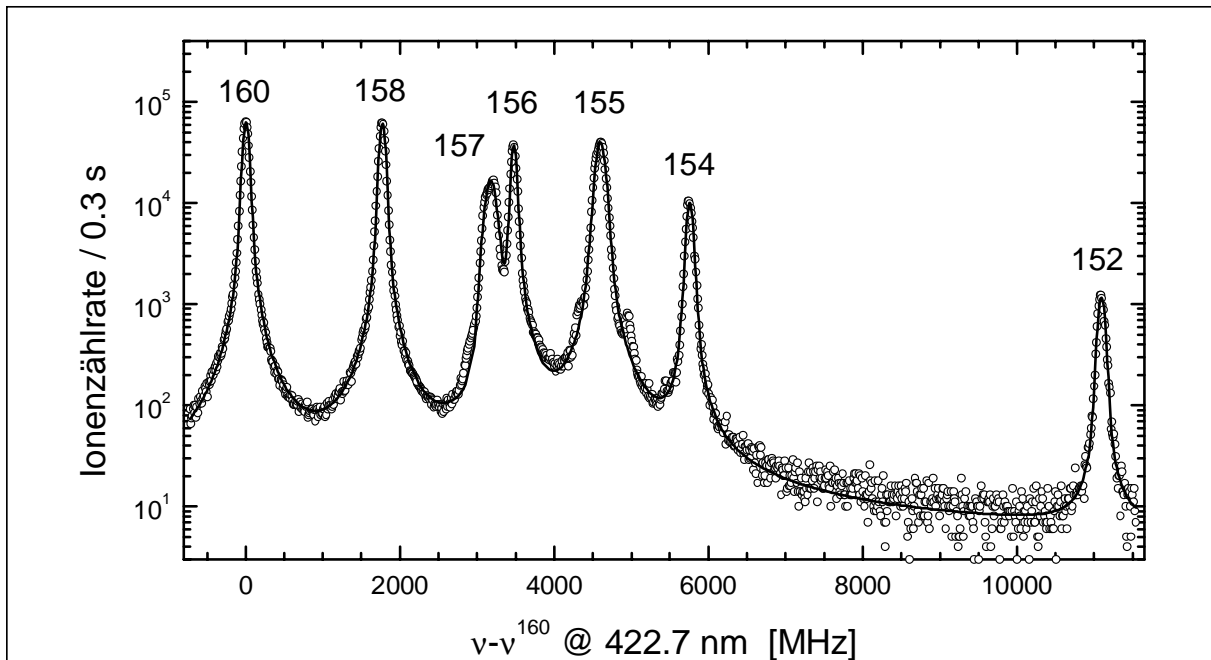


Abb. 8.2: Spektrum des $6s^2\ ^9D_6 \rightarrow 6s6p\ ^9F_7$ Übergangs für alle stabilen Gadoliniumisotope. Die Punkte stellen das experimentelle Ergebnis dar mit Voigt-Profil Fits als durchgezogene Linie. Die Laserverstimmung wird relativ zur ^{160}Gd Resonanz angegeben. Das QMS wurde im RF-*only* Modus betrieben, um die Transmission aller Massen zu erlauben.

Tabelle 8.1: Gemessene Isotopieverschiebungen ($\nu^A - \nu^{160}$) in den betrachteten $[Xe]4f^7 5d6s^2 \rightarrow [Xe]4f^7 5d6s6p$ Übergängen von Gadolinium. Alle Angaben in MHz. Der mit \star markierte Übergang wurde im resonanten Anregungsschritt mit einem frequenzverdoppelten Diodenlaser vermessen, die anderen Übergänge mit einem Farbstofflaser. Die angegebenen Unsicherheiten entsprechen den Standardabweichungen des Mittelwertes. Für die ungeraden Isotope sind die Isotopieverschiebungen der Linienschwerpunkte (cg) angegeben.

Übergang	^{158}Gd	^{157}Gd (cg)	^{156}Gd	^{155}Gd (cg)	^{154}Gd	^{152}Gd
$^9D_6 \rightarrow ^9F_7 \star$	1769.7 (4)	3176.4 (6)	3470.8 (5)	4648.5 (4)	5770.2 (5)	11093.1 (6)
$^9D_6 \rightarrow ^9F_7$	1769.0 (3)	—	3470.9 (5)	—	5771.2 (6)	11092.1 (23)
$^9D_5 \rightarrow ^9F_6$	1776.1 (6)	3222.1 (7)	3487.1 (7)	4686.8 (6)	5833.1 (11)	11387.3 (14)
$^9D_4 \rightarrow ^9F_5$	1689.5 (5)	3024.7 (6)	3319.6 (6)	4439.6 (5)	5511.5 (9)	10530.7 (13)
$^9D_3 \rightarrow ^9F_4$	1730.9 (8)	3091.6 (9)	3398.4 (9)	4543.9 (9)	5637.0 (12)	10751.0 (17)
$^9D_2 \rightarrow ^9F_3$	1758.4 (8)	3140.6 (9)	3452.8 (9)	4616.9 (10)	5727.0 (10)	10906.6 (13)
$^9D_6 \rightarrow ^9D_5$	1903.8 (3)	3447.3 (4)	3729.6 (5)	5013.3 (5)	6229.5 (6)	12150.2 (9)

ohne reflektierten Strahl die Aufnahme eines Resonanzprofils von ^{158}Gd . Kleine Abweichungen der senkrechten Überlagerung von Atom- und Laserstrahl machten sich in einer Verbreiterung des Peakprofils und einer scheinbaren Verschiebung $\Delta\nu$ des Linienzentrums bei der Messung mit beiden Laserstrahlen bemerkbar. Die Winkelabweichung β des Laserstrahles lässt sich aus der Verschiebung gemäß

$$\beta = \arccos \left(2 \cdot \sqrt{\frac{m}{2kT}} \cdot \frac{c \cdot \Delta\nu}{\nu} \right) \quad (8.1)$$

berechnen. Die Justage des Laserstrahles wurde entsprechend korrigiert und das gesamte Verfahren solange wiederholt, bis die Winkelabweichung auf $\leq 0.2^\circ$ reduziert war. Dies entspricht einer künstlichen Isotopieverschiebung von < 10 kHz/amu.

Zur Bestimmung der Peakpositionen wurden an die experimentellen Datenpunkte Voigtprofile (siehe Gl. 3.29) mit statistischer Wichtung der Zählraten angefitet. Die Parameter für die einzelnen Linienbreiten (Lorentz- $\Delta\nu_L$ und Gaußanteil $\Delta\nu_G$) waren freie Variablen, um die unterschiedlichen Geschwindigkeitsprofile sowie die unaufgelöste HFS von $^{155,157}\text{Gd}$ mitberücksichtigen zu können. Ein typisches Fitresultat ist als durchgezogene Linie in Abb. 8.2 dargestellt. Das gemessene Spektrum wird durch die Voigtprofile mit einem χ^2 von 3.2 pro Freiheitsgrad sehr gut beschrieben. Der Lorentzbeitrag zur gesamten Linienbreite hängt vom Übergang ab und variiert zwischen 18 und 27 MHz (FWHM), was einer Lebensdauer von 6 – 9 ns für die verschiedenen $6s6p \ ^9F_J$ Zustände entspricht. Der Gaußanteil wird durch die Ofentemperatur und die Atomstrahldivergenz bestimmt und betrug typischerweise 20 MHz (FWHM).

Die Isotopieverschiebung wurde relativ zum Referenzisotop ^{160}Gd berechnet und der statistische Fehler als Standardabweichung des Mittelwertes (SDM) für minimal 4 bis maximal 15 Messungen angegeben. Die kombinierten Resultate aller Messungen sind in Tab. 8.1 zusammengestellt. Die IS der ungeraden Isotope wurde durch HFS-Fits ermittelt, die im nächsten Abschnitt diskutiert werden. Für den $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow 6s6p \ ^9F_7$ Übergang sind zum Vergleich sowohl die mit dem Farbstofflaser system gewonnen Daten als auch die mit einem Diodenlaser ermittelten Werte (mit \star markiert) angegeben. Beide Ergebnisse stimmen innerhalb der angegebenen Fehler ausgezeichnet

überein. Dies ist eine Bestätigung dafür, dass keine signifikanten systematischen Fehler oder Abweichungen zwischen den beiden verwendeten Apparaturen vorhanden sind. Die Bestimmung der IS erfolgte mit Genauigkeiten im Bereich von 500 kHz bis 1 MHz entsprechend einem relativen Fehler von nur $1 \cdot 10^{-4}$. Es sollte noch erwähnt werden, dass die IS zwischen ^{152}Gd und ^{154}Gd etwa 3 mal größer ist als die Verschiebung zwischen den anderen geraden Isotopenpaaren. Dieser Sprung kann der spontanen Symmetriebrechung zwischen der Neutronenzahl 88 und 90 und dem damit eingehenden scharfen Übergang von einem sphärischen zu einem deformierten Kern zugeschrieben werden. Dieser Effekt wurde erstmalig beobachtet und beschrieben für die Isotopenpaare ^{150}Sm – ^{152}Sm [Bri49]. Weiterhin liegt der Linienschwerpunkt der HFS von ^{157}Gd näher zu ^{156}Gd als zu ^{158}Gd , während der ^{155}Gd -Linienschwerpunkt nahezu äquidistant zwischen ^{154}Gd und ^{156}Gd liegt. Dies ist ebenfalls ein Anzeichen für die Änderung der Kernformation.

8.1.2 Isotopieverschiebung und Hyperfeinstruktur der ungeraden Isotope

Die ungeraden Isotope ^{155}Gd und ^{157}Gd besitzen beide einen Kernspin von $I = 3/2$, was zu einer Hyperfeinstrukturaufspaltung in allen atomaren Zuständen mit nichtverschwindendem Gesamtdrehimpuls J führt. Die Energieverschiebung jeder Komponente relativ zum Referenzisotop kann durch die *Casimir-Formel*

$$\Delta E_{\text{F}} = \Delta\nu_{\text{IS}} + \frac{A}{2} \cdot C + \frac{B}{4} \cdot \frac{\frac{3}{2}C(C+1) - 2I(I+1)J(J+1)}{(2I-1)(2J-1)IJ} \quad (8.2)$$

berechnet werden. $\Delta\nu_{\text{IS}}$ bezeichnet die IS des Linienschwerpunktes der HFS.

Zur Messung der Hyperfeinstruktur in den einzelnen Übergängen wurde das Massenspektrometer im massenaufgelösten Modus betrieben. So konnten isotoopenreine Spektren aufgenommen und die auftretenden Interferenzen mit dem geraden Isotop ^{156}Gd vermieden werden. Bei der Bestimmung der IS des Linienschwerpunktes diente entweder das Isotop ^{156}Gd oder ^{160}Gd als Frequenzmarker. Dazu wurden abwechselnd Spektren der geraden und des ungeraden Isotops aufgenommen. Die Verstimmung der Laser erfolgte in 2 MHz Schritten über alle HFS-Komponenten. Um optisches Pumpen zu vermeiden, ist die Leistung des Anregungslasers auf wenige hundert μW in einem Strahl von $\sim 2\text{ mm}$ Durchmesser reduziert worden. Abb. 8.3 zeigt Beispiele der experimentell aufgenommenen Spektren für ^{157}Gd (A) und ^{155}Gd (B). Die ^{156}Gd -Referenzspektren sind ebenfalls in die Abbildung mit aufgenommen. In allen Übergängen ist die HFS nicht vollständig aufgelöst, so dass eine Fitprozedur notwendig war, um zuverlässige Werte für die HFS-Kopplungskonstanten und die IS zu ermitteln. Ein „*nonlinear-least-squares*“-Verfahren, basierend auf dem MINUIT Programm [MIN92], startet mit einem Satz von Anfangsfitparametern, welcher die A - und B -Faktoren beider Zustände, die Gauß- und Lorentzanteile der Linienbreite, die Gesamtintensität, die Energieverschiebung des Linienschwerpunktes und den Offset der Basislinie beinhaltet. Diese Startwerte werden zur Berechnung eines ersten Hyperfeinspektrums herangezogen. Dabei werden gleiche Voigt-Linienbreitenparameter für alle Hyperfeinkomponenten sowie Intensitätsverhältnisse, die den theoretischen Vorhersagen nach Gl. (3.13) folgen, angenommen. Das berechnete Spektrum wird dann iterativ mit den experimentellen Daten verglichen und die Parameter zur χ^2 -Minimierung angepasst.

Wenn die HFS-Konstanten des oberen und unteren Zustandes als freie Parameter gefittet wurden, resultierten für die meisten Übergänge recht große Korrelationskoeffizienten zwischen den beiden A - bzw. B -Faktoren. Demzufolge hatten wir nur begrenztes Vertrauen in die Güte der resultierenden Kopplungskonstanten. Dieses Problem wurde dadurch behoben, dass die mit guter

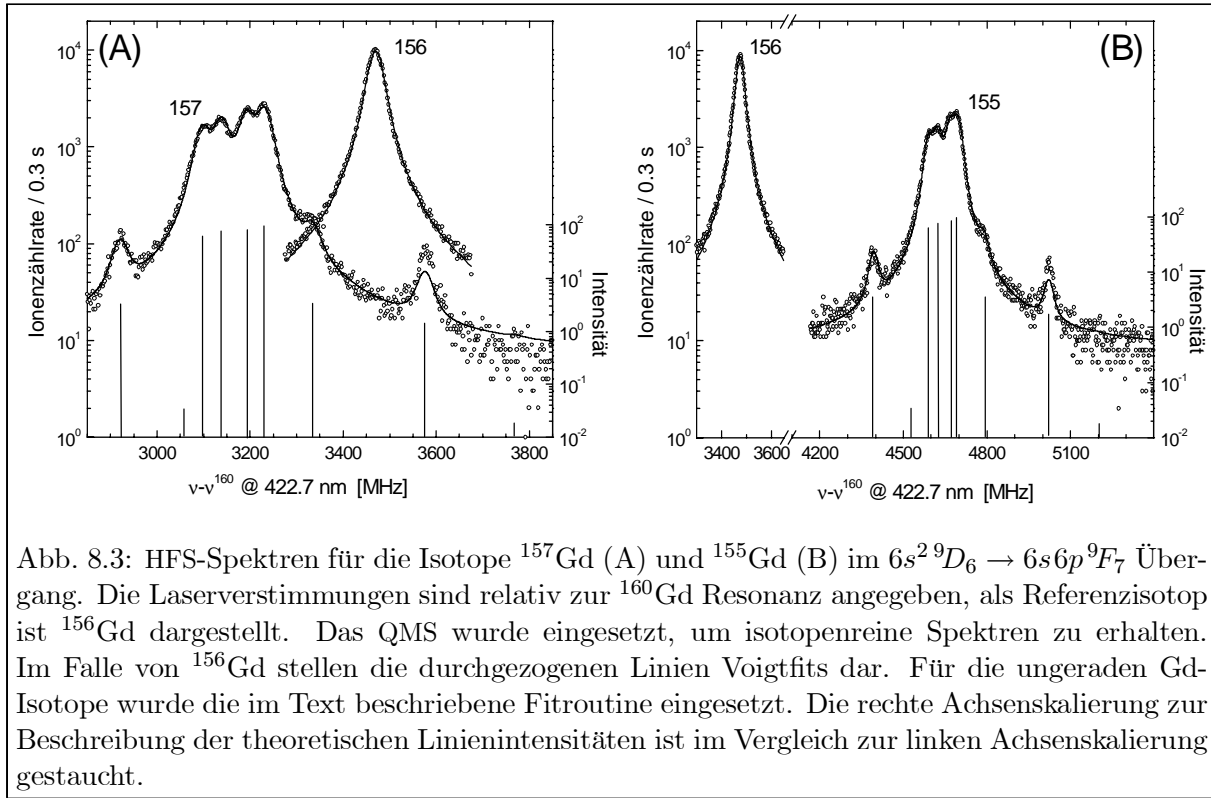


Abb. 8.3: HFS-Spektren für die Isotope ^{157}Gd (A) und ^{155}Gd (B) im $6s^2\ ^9D_6 \rightarrow 6s6p\ ^9F_7$ Übergang. Die Laserverstimmungen sind relativ zur ^{160}Gd Resonanz angegeben, als Referenzisotop ist ^{156}Gd dargestellt. Das QMS wurde eingesetzt, um isotonenreine Spektren zu erhalten. Im Falle von ^{156}Gd stellen die durchgezogenen Linien Voigtfits dar. Für die ungeraden Gd-Isotope wurde die im Text beschriebene Fitroutine eingesetzt. Die rechte Achsenskalierung zur Beschreibung der theoretischen Linienintensitäten ist im Vergleich zur linken Achsenskalierung gestaucht.

Genauigkeit bekannten A - und B -Faktoren des Grundzustandes [Jin90] fest vorgegeben wurden, während die mit deutlich geringerer Präzision gemessenen Werte für die oberen Zustände [Chi89] als Startparameter für die Minimierung eingesetzt wurden. Die HFS-Parameter der Grundzustände sind in Tab. 8.2 angegeben. Zwecks Konsistenz wurde dieser Weg zur Vermeidung der Parameterkorrelation für alle Übergänge gewählt. Dies führte dazu, dass die Fits sehr schnell konvergierten und reduzierte χ^2 -Werte im Bereich von 1 – 2 lieferten, was auf einen rein statistischen Fehler schließen lässt. In Abb. 8.3 sind die gefitteten Spektren als durchgezogene Linien hinzugefügt. Sie zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Datenpunkten. Die Lagen und Intensitäten der einzelnen Hyperfeinkomponenten, wie sie von der Fitroutine ermittelt wurden, sind ebenfalls in der Abbildung mit aufgenommen. Die stärkste Komponente wurde dabei auf 100 normiert. Obwohl die Intensitätsregel in Gl. (3.13) nach [Sob91] nur im Falle reiner RS-Kopplung strikt gültig ist, wird das HFS-Intensitätsdiagramm im Allgemeinen

Tabelle 8.2: Hyperfeinstrukturparameter A und B für die $4f^7 5d 6s^2\ ^9D_J$ ($J = 2 - 6$) Grundzustände in Gd I (entnommen aus [Jin90]). Alle Angaben in MHz.

Zustand $4f^7 5d 6s^2$	$A(^{155}\text{Gd})$	$B(^{155}\text{Gd})$	$A(^{157}\text{Gd})$	$B(^{157}\text{Gd})$
9D_6	-12.42 (22)	587.2 (27)	-16.08 (26)	626.9 (34)
9D_5	-11.53 (30)	41.6 (40)	-15.23 (20)	43.9 (30)
9D_4	-6.82 (15)	-352.1 (11)	-9.11 (21)	-376.8 (17)
9D_3	4.86 (23)	-407.7 (13)	6.40 (18)	-432.9 (11)
9D_2	36.77 (32)	179.5 (12)	47.79 (23)	190.3 (12)

doch sehr gut in allen untersuchten Übergängen reproduziert. Lediglich einige der schwächsten Komponenten sind etwas stärker als theoretisch erwartet.

Jedes aufgenommene Spektrum wurde separat gefittet. Die resultierende IS des Linienschwerpunktes (diese sind in Tab. 8.1 mit aufgenommen) sowie die Parameter A und B wurden gemittelt. Tab. 8.3 listet die resultierenden HFS-Kopplungskonstanten für die verschiedenen oberen Zustände auf. In der ersten Klammer sind als Unsicherheiten die Standardabweichungen der Ergebnisse für einen Satz von (in den meisten Fällen) fünf Messungen angegeben. Die Werte in der zweiten Klammer berücksichtigen die Fehlerfortpflanzung verursacht durch die Unsicherheiten in den Grundzustände nach [Jin90]. Durch Variation der A - und B -Faktoren des Grundzustandes innerhalb der in Tab. 8.2 angegebenen Fehlergrenzen wurde sichergestellt, dass diese Unsicherheiten keinen signifikanten, zusätzlichen Fehler für die Fitresultate der IS bedingen. Wie Tab. 8.3 entnommen werden kann, stimmen die ermittelten HFS-Kopplungskonstanten sehr gut mit den Werten aus [Chi89] überein, wobei die Unsicherheiten um einen Faktor 2–3 reduziert werden konnten. Die Ergebnisse stehen auch in sehr gutem Einklang mit den unveröffentlichten Werten aus der Doktorarbeit von G. Klemz [Kle95], die uns erst kürzlich zugänglich wurden.

Tabelle 8.3: Hyperfeinstrukturkonstanten für ^{155}Gd und ^{157}Gd in den angeregten $6s6p\ ^9F_J$ ($J = 3-7$) und $6s6p\ ^9D_6$ Zuständen. Alle Angaben in MHz. Die Angaben in der ersten Klammer sind die rein statistischen Fehler (SDM) aus den HFS-Fits. Die Unsicherheiten in der zweiten Klammer berücksichtigen die Fehlerfortpflanzung durch die festgehaltenen Kopplungskonstanten des Grundzustandes nach [Jin90].

Zustand	Autor	$A(^{155}\text{Gd})$	$B(^{155}\text{Gd})$	$A(^{157}\text{Gd})$	$B(^{157}\text{Gd})$
$6s\ 6p\ ^9F_7$	diese Arbeit	-6.69 (1) (19)	590.7 (3) (27)	-8.60 (1) (22)	629.9 (4) (35)
	[Chi89]	-6.7 (4)	592 (8)	-8.5 (4)	632 (8)
	[Kle95]	-6.61 (15)	596.2 (37)	-8.66 (19)	635.1 (39)
$6s\ 6p\ ^9F_6$	diese Arbeit	-41.50 (5) (26)	348.3 (1) (42)	-54.54 (3) (17)	372.1 (7) (33)
	[Chi89]	-41.5 (4)	348 (8)	—	—
	[Kle95]	-41.51 (25)	351.0 (27)	-54.43 (34)	373.9 (29)
$6s\ 6p\ ^9F_5$	diese Arbeit	-10.39 (3) (12)	-72.7 (5) (13)	-13.77 (3) (17)	-79.0 (8) (20)
	[Chi89]	-10.6 (4)	-78 (8)	-13.6 (4)	-80 (8)
	[Kle95]	-10.46 (19)	-75.2 (22)	-13.72 (55)	-80.2 (24)
$6s\ 6p\ ^9F_4$	diese Arbeit	-7.12 (11) (21)	-248 (2) (3)	-9.22 (19) (19)	-265.5 (18) (23)
	[Chi89]	-7.6 (4)	-248 (8)	9.2 (4)	-266 (8)
	[Kle95]	-7.29 (24)	-248.2 (34)	-9.55 (34)	-264.2 (36)
$6s\ 6p\ ^9F_3$	diese Arbeit	1.69 (5) (23)	-288.2 (12) (16)	2.31 (3) (16)	-311.1 (5) (14)
	[Chi89]	2.3 (4)	-295 (8)	2.3 (4)	-312 (8)
	[Kle95]	1.84 (12)	-293.9 (25)	2.40 (14)	-313.6 (27)
$6s\ 6p\ ^9D_5$	diese Arbeit	-29.19 (6) (52)	409.6 (3) (60)	-37.82 (1) (30)	440.5 (9) (34)
	[Chi89]	-28.9 (4)	412 (8)	-37.9 (4)	439 (8)
	[Kle95]	-29.20 (23)	410.4 (41)	-38.29 (30)	437.1 (43)

8.1.3 Bestimmung der Isotopieverschiebungskonstanten

In Kap. 3.3 wurde der *King-Plot* zur Bestimmung der spezifischen Massenverschiebungskonstanten K_i^{SMS} und der Feldverschiebungskonstanten F_i für den Übergang i vorgestellt. Dazu trägt man die gemessenen Isotopieverschiebungen in Form der massenmodifizierten „residual“ IS (RIS) gegen die massenmodifizierten $\delta \langle r^2 \rangle^{AA'}$ bzw. $\lambda^{AA'}$ -Werte (Gl. 3.9) auf. Im Falle von Gd tragen die höheren Radialmomente etwa 5% zu $\lambda^{AA'}$ bei [Fri95]. Der lineare Zusammenhang

$$\delta\nu_{i,\text{RIS},\text{mod}}^{AA'} = K_i^{\text{SMS}} + F_i \cdot \lambda_{\text{mod}}^{AA'} \quad (8.3)$$

kann nun entweder zur Bestimmung von K_i^{SMS} und F_i oder aber zur Berechnung der Kernladungparameter $\lambda^{AA'}$ herangezogen werden. Im letzteren Fall müssen die Isotopieverschiebungskonstanten bekannt sein. Sie werden gewöhnlich durch semiempirische (z.B. Goudsmit-Fermi-Segré) oder aus ab-initio relativistischen Dirac-Fock Berechnungen abgeschätzt. Dieser Ansatz wurde in anderen Arbeiten zur Bestimmung von $\lambda^{AA'}$ -Werten für alle stabile Isotope von Gd gewählt [Auf87, Wak90]. Während die theoretischen Berechnungen sehr präzise relative Werte von $\lambda^{AA'}$ liefern, führen die Abschätzungen von F und K^{SMS} zu relativ großen Unsicherheiten in den absoluten Werten. Falls andererseits jedoch gesicherte $\lambda^{AA'}$ -Werte aus der Bestimmung von Übergangsenergien in Myonischen Atomen oder aus elastischen Elektronenstreuungsmessungen existieren, können diese zur Bestimmung der IS-Konstanten herangezogen werden. So konnte vor kurzem gezeigt werden, dass die Kombination aus Myonischen- und Elektronenstreuendaten nahezu modellunabhängige $\lambda^{AA'}$ -Werte liefert, welche auf beeindruckende Weise konsistent sind mit den Ergebnissen aus K-Röntgenexperimenten [Fri95]. Der Satz an $\lambda^{AA'}$ -Parametern, der durch diese Methode für die häufigsten stabilen Gd-Isotope $^{160,158-155}\text{Gd}$ gewonnen wurde, kann Tab. 8.4 entnommen werden. Zusätzlich sind in der Tabelle die von Wakasugi [Wak90] aus optischen Isotopieverschiebungsmessungen ermittelten $\lambda^{AA'}$ -Resultate aufgenommen. Sie sind systematisch um etwa 15% kleiner als die Ergebnisse aus [Fri95]. Darauf wird später noch eingegangen. Für die Bestimmung der Massen- und Feldverschiebungskonstanten im Rahmen dieser Arbeit wurden die $\lambda^{AA'}$ -Werte aus [Fri95] verwendet, da diese ausschließlich auf experimentellen Daten basieren.

Trägt man die modifizierten RIS-Werte gegen die modifizierten $\lambda^{AA'}$ -Parameter gemäß Gl. (8.3) auf, so resultiert der erwartete lineare Zusammenhang mit K^{SMS} als Ordinatenabschnitt und F als Steigung. Ein entsprechender *King-Plot* ist für den Übergang $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow 6s6p \ ^9F_7$ in Abb. 8.4 dargestellt. Zur Normierung wurde $^{160,158}\text{Gd}$ als Referenzisotopenpaar verwendet, d.h. die x - und y -Werte wurden mit dem inversen Massenfaktor $(A' - A)/A'A$ (mit $A' = 160$ amu und $A = 158$ amu) multipliziert. Diese gewählte Normierung auf ein willkürliches Standardisotopenpaar erleichtert das Lesen der *King-Plot*-Diagramme.

Tabelle 8.4: Die Änderung des Kernladungparameters $\lambda^{A,A'}$ für verschiedene Isotopenpaare. Die Werte wurden entweder aus myonischen Atom- und Elektronenstreuendaten [Fri95] oder aus optischen Isotopieverschiebungsmessungen mit theoretischer Abschätzung von K^{SMS} und F [Wak90] gewonnen. Alle Angaben in fm^2 .

Literatur	$\lambda^{160,158}$	$\lambda^{158,157}$	$\lambda^{157,156}$	$\lambda^{156,155}$	$\lambda^{155,154}$	$\lambda^{154,152}$
[Fri95]	0.1636 (62)	0.1178 (62)	0.0361 (62)	0.1013 (61)	—	—
[Wak90]	0.1345 (72)	0.1044 (72)	0.0256 (15)	0.0883 (102)	0.0843 (45)	0.388 (20)

Die eingezeichnete Gerade ist das Ergebnis einer linearen Regression mit Fehlerwichtung in beiden Koordinaten. In Tab. 8.5 sind die mit dieser Analyse ermittelten K^{SMS} - und F -Werte zusammengefasst. Die χ^2 -Werte für die lineare Regression lagen zwischen 0.3 und 0.4, was ein Anzeichen dafür ist, dass die Unsicherheiten in den $\lambda^{AA'}$ -Werten überschätzt wurden. Aus diesem Grunde sind die Fehler der Fitresultate durch Multiplikation mit der Wurzel aus χ^2 angepasst worden. Der relative Fehler von K^{SMS} beträgt etwa 35%, der von F ist mit ca. 7% deutlich kleiner. Das negative Vorzeichen der Feldverschiebungsfaktoren bringt zum Ausdruck, dass mit steigender Neutronenzahl die optischen Frequenzen abnehmen, während der mittlere quadratische Kernradius der Gd-Isotope zunimmt. Folglich ist $\lambda^{AA'}$ positiv falls $A > A'$ und F ist in einem $s \rightarrow p$ Übergang negativ [Fri95].

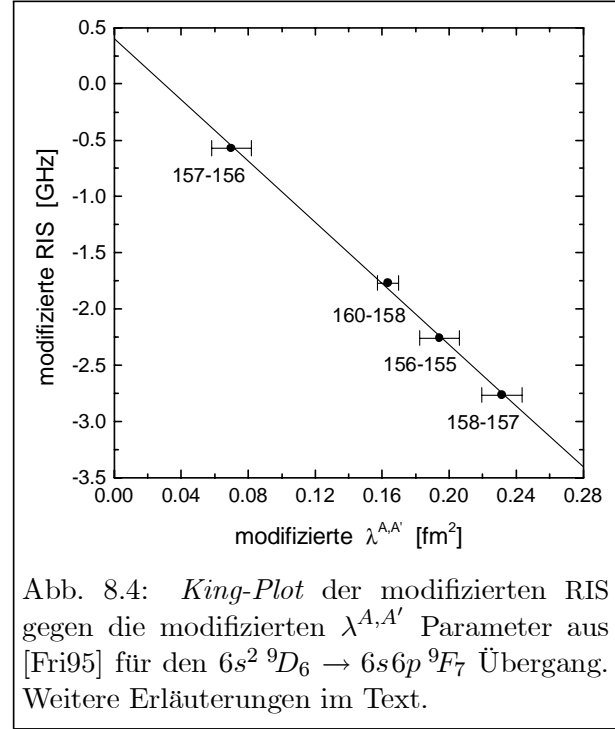


Abb. 8.4: *King-Plot* der modifizierten RIS gegen die modifizierten $\lambda^{A,A'}$ Parameter aus [Fri95] für den $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow 6s6p \ ^9F_7$ Übergang. Weitere Erläuterungen im Text.

Auffällig ist die Größe der spezifischen Massenverschiebung K^{SMS} , die in allen Übergängen den 10 bis 20fachen Wert der zugehörigen normalen Massenverschiebung K^{NMS} erreicht. Dies steht im Widerspruch zu der Annahme, dass $ns \rightarrow np$ und $ns^2 \rightarrow ns np$ Übergänge kleine SMS-Beiträge ($K^{\text{SMS}}/K^{\text{NMS}} \leq 0.9$, siehe auch Gl. 3.7) haben und nur für Übergänge mit einer Änderung der d und f Elektronenzahl $K^{\text{SMS}} \gg K^{\text{NMS}}$ gilt [Hei74]. Als Erklärung bietet sich die relativ starke $4f^7 5d^2 6p$ Beimischung zu den oberen Zuständen an [Mar78]. Bei dieser Konfiguration ist die Zahl der d -Elektronen verändert und daher wird eine stärkere SMS erwartet.

Auf eine Schwierigkeit bei der Bestimmung der $\lambda^{AA'}$ -Werte in [Fri95] sei in diesem Zusammenhang noch hingewiesen: Es standen nur für das Isotop ^{158}Gd Elektronenstreudaten zur Verfügung. Aus diesem Grund wurden die Verhältnisse der radialen Momente V_n^e ($n = 2, 4, 6$),

Tabelle 8.5: Isotopieverschiebungskonstanten und Änderung der Kernladungparameter $\lambda^{A,A'}$ für die Isotope $^{152,154}\text{Gd}$ in den untersuchten $[Xe]4f^7 5d6s^2 \rightarrow [Xe]4f^7 5d6s6p$ Übergängen von Gadolinium. Die Fehler sind als Standardabweichung der linearen Regression mit 8.3 gegeben.

Übergang	K^{NMS} (GHz·amu)	K^{SMS} (THz·amu)	$K^{\text{SMS}}/K^{\text{NMS}}$	F (GHz/fm ²)	$\lambda^{155,154}$ (fm ²)	$\lambda^{154,152}$ (fm ²)
$^9D_6 \rightarrow ^9F_7$	389.1	5.0 (1.7)	13 (4)	-13.64 (79)	0.099 (2)	0.424 (12)
$^9D_5 \rightarrow ^9F_6$	385.3	6.6 (2.0)	17 (5)	-14.47 (93)	0.100 (2)	0.425 (13)
$^9D_4 \rightarrow ^9F_5$	385.9	4.2 (1.7)	11 (4)	-12.75 (77)	0.099 (2)	0.425 (13)
$^9D_3 \rightarrow ^9F_4$	385.3	4.1 (1.6)	11 (4)	-12.93 (76)	0.099 (2)	0.425 (12)
$^9D_2 \rightarrow ^9F_3$	384.7	4.1 (1.7)	11 (4)	-13.13 (78)	0.099 (2)	0.424 (12)
$^9D_6 \rightarrow ^9D_5$	383.6	7.0 (2.0)	18 (5)	-15.46 (93)	0.099 (2)	0.424 (12)

welche zur Verknüpfung der verschiedenen charakteristischen radialen Momente $\langle r^n \rangle$ aus unterschiedlichen Methoden berücksichtigt werden, als isotopenunabhängig angesehen. Es ist jedoch bekannt, dass die V_n^e Werte innerhalb einer Isotopenkette leicht variieren. Die entsprechenden Korrekturen sind jedoch sehr klein und eine neuerliche Analyse, unter der Annahme einer linearen Änderung von V_n^e entlang der Isotopenkette, bewirkte keine signifikante Veränderung der SMS-Faktoren [Fri99b].

Die von [Wak90] berechneten $\lambda^{AA'}$ -Werte basieren auf der Annahme, dass der SMS-Beitrag für den gewählten Referenzübergang im Wesentlichen Null ist. Ein großer SMS-Beitrag könnte jedoch eine starke Änderung ihrer Resultate bewirken und die systematische Abweichung zwischen den beiden Zeilen in Tab. 8.4 erklären. Um zu überprüfen, ob sich für den Referenzübergang in [Wak90] ähnlich große SMS-Beiträge ergeben wenn man die $\lambda^{AA'}$ -Parameter aus [Fri95] zugrunde legt, wurden dessen IS-Daten einer analogen Auswertung unterzogen. Das Resultat von $K^{\text{SMS}}/K^{\text{NMS}} \approx 7$ weist darauf hin, dass die von Wakasugi gemachte Annahme: $K^{\text{SMS}} \approx (0 \pm 0.5) \cdot K^{\text{NMS}}$ (entnommen aus [Auf87], welcher ähnlich kleine $\lambda^{AA'}$ -Werte auflistet) nicht gerechtfertigt war, obwohl ihre Abschätzung für die Feldverschiebungskonstante $F \approx -8.26 \text{ GHz/fm}^2$ sehr gut mit dem aus der *King-Plot*-Auftragung ermittelten Wert von $F = -8.0(8) \text{ GHz/fm}^2$ übereinstimmt. Zur Bestimmung der Größe des Fehlers, der durch den nicht vernachlässigbaren SMS-Beitrag verursacht wird, wurde die Berechnung der $\lambda^{AA'}$ -Werte aus den IS-Daten von [Wak90] wiederholt und dabei das Verhältnis von $K^{\text{SMS}}/K^{\text{NMS}} \approx 7$ berücksichtigt. Für F wurde weiterhin der theoretisch geschätzte Wert verwendet. Die daraus erhaltenen $\lambda^{AA'}$ -Parameter liegen nun wesentlich näher an den Werten von [Fri95] und sind gleichverteilt, d.h. einige sind größer, andere kleiner. Zusammenfassend kann man also festhalten, dass die in Tab. 8.4 deutlich zu erkennende Diskrepanz in den $\lambda^{AA'}$ -Werten verschwindet, wenn bei den theoretischen Abschätzungen aus [Wak90] ein großer SMS-Beitrag, wie er im Rahmen dieser Arbeit beobachtet wurde, berücksichtigt wird.

Die Isotope $^{154,152}\text{Gd}$ sind im *King-Plot* 8.4 nicht mitberücksichtigt, da keine zuverlässigen experimentellen Daten für $\lambda^{155,154}$ und $\lambda^{154,152}$ existieren [Fri95, Fri99b]. Daher wurden diese Werte aus den hier vorgestellten IS-Messungen, unter Ausnutzung des linearen Zusammenhangs zwischen der modifizierten RIS und den modifizierten $\lambda^{AA'}$ -Parametern, für jeden Übergang extrapoliert. Die Ergebnisse sind in Tab. 8.5 integriert; die Übereinstimmung der Resultate für die verschiedenen Übergänge ist ausgezeichnet. Die Standardabweichung der sechs Messwerte ist kleiner als 1%. Dies ist ein Beleg für die hohe Präzision, die bei den IS-Bestimmungen erreicht wurde. Zusätzlich wurde die gleiche Auswerteprozedur für die Gd IS-Daten der acht Übergänge aus [Wak90] (die nicht identisch sind mit den in dieser Arbeit betrachteten Übergängen) durchgeführt. Bei allen 14 Linien stimmten die Ergebnisse hervorragend mit den in Tab. 8.5 aufgeführten Werten überein. Die Standardabweichung war $<1\%$. Die Unsicherheiten der ermittelten $\lambda^{155,154}$ - und $\lambda^{154,152}$ -Werte wurden unter Berücksichtigung der Gaußschen Fehlerfortpflanzung berechnet. Die gemittelten Ergebnisse sind $\lambda^{155,154} = 0.099(2) \text{ fm}^2$ und $\lambda^{154,152} = 0.425(13) \text{ fm}^2$, wobei die angegebenen Fehler von der Größe her konsistent sind mit denen in der ersten Zeile von Tab. 8.5. Wie erwartet sind die Ergebnisse etwa 15% größer als die rein optisch gewonnenen Werte aus [Wak90]. Sie stimmen darüberhinaus auch sehr gut mit den Werten $\lambda^{155,154} = 0.093(3) \text{ fm}^2$ und $\lambda^{154,152} = 0.434(50) \text{ fm}^2$ aus [Dut90] überein, die durch eine modellabhängige Analyse von kombinierten optischen IS-Messungen und Elektronenstreuendaten gewonnen wurden.

8.1.4 Nachweiseffizienzen in der einfach resonanten Anregung

Da zum Erreichen der erforderlichen Nachweiseffizienzen von $>10^{-5}$ eine mehrfach resonante Anregung notwendig ist (dies wird anhand der analytischen Ergebnisse in Kap. 9 deutlich), musste unter Berücksichtigung des zeitlichen Aufwandes für das weitere Vorgehen bei den spektroskopischen Studien eine Entscheidung hinsichtlich des ersten resonanten Schrittes getroffen werden. Da weder die gemessenen IS der betrachteten Übergänge (siehe Tab. 8.1) noch die thermische Besetzung der Grundzustände (siehe Tab. 3.1) sich signifikant unterschieden, wurde die relative Nachweiseffizienz der Übergänge als Entscheidungshilfe herangezogen.

Zur Effizienzbestimmung mit dem Mainzer Diodenlasersystem wurden jeweils $1 \cdot 10^{17}$ Atome Gadolinium in $10 \mu\text{l}$ einer Gd-Nitratlösung in den Graphitofen eingebracht, ca. 20 Minuten lang unter einer Heizlampe eingedampft und anschließend bei Ofentemperaturen bis zu 1700°C ausgeheizt. Die Ofensteuerung erfolgte bei allen Messungen über den Messrechner mit einer fest vorgegebenen Spannungsrampe, so dass immer identische Messbedingungen vorlagen. Der Diodenlaser wurde jeweils auf die Resonanz des häufigsten stabilen Isotops ^{158}Gd abgestimmt. Die Laserleistung betrug etwa $500 - 600 \mu\text{W}$ in der Ionisationsregion. Zur Ionisation wurde der Ar^+ -Laser im *Multiline*-UV-Betrieb mit $\sim 2.2 \text{ W}$ Leistung eingesetzt. Für jeden Übergang wurden mindestens drei Proben vermessen und aus der integrierten Ionenzählrate die Gesamtnachweiseffizienz bestimmt. Das Ergebnis ist in Abb. 8.5 dargestellt. Die Messungen wurden an drei aufeinanderfolgenden Tagen durchgeführt, wobei jeweils zu Beginn eines Tages die LARISSA-Apparatur mit Hilfe einer metallischen Gd-Probe auf maximale Effizienz optimiert wurde. Die gute Reproduzierbarkeit ist insbesondere an den acht Messungen des $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow 6s6p \ ^9F_7$ Übergangs zu erkennen. Abb. 8.5 spiegelt die relativen Effizienzen der einzelnen Übergänge wider, während die absoluten Effizienzen durch Anpassung der Laserleistungen noch gesteigert werden können. Als effizientester Anregungsschritt erwies sich der $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow 6s6p \ ^9F_7$ Übergang bei einer Wellenlänge von $\lambda = 422.7 \text{ nm}$. Die gegenüber allen anderen untersuchten Übergän-

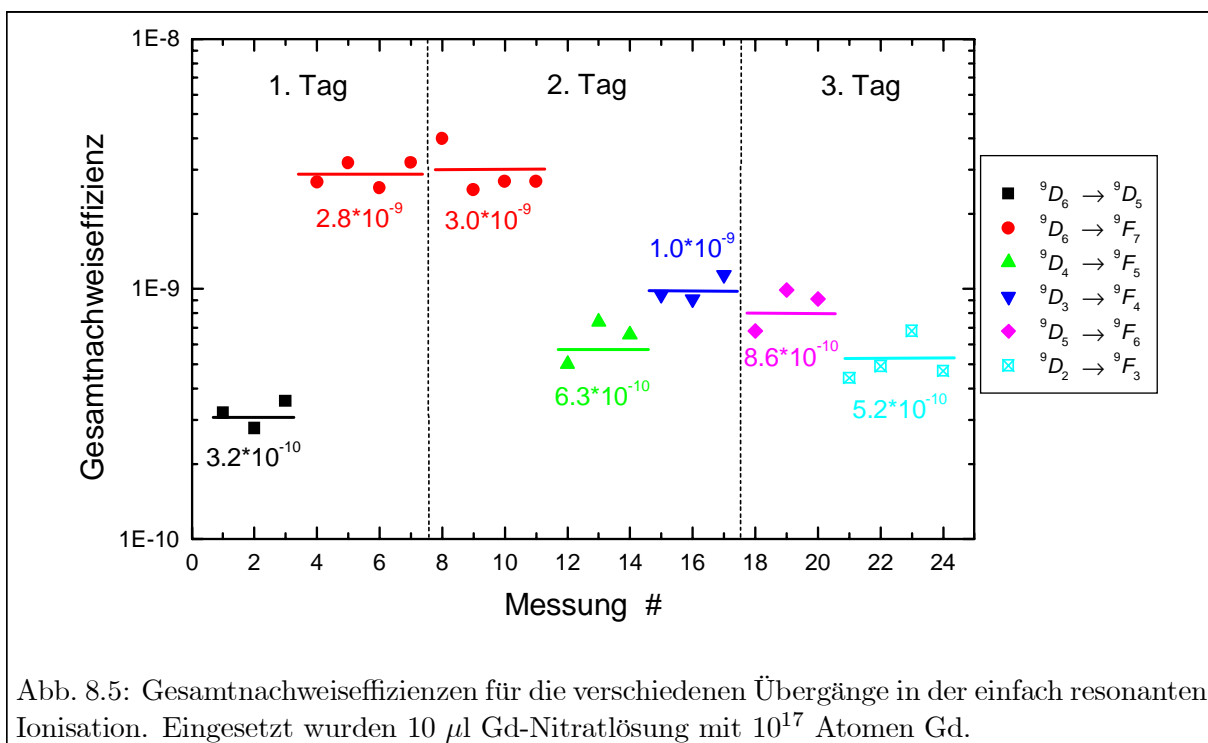


Abb. 8.5: Gesamtnachweiseffizienzen für die verschiedenen Übergänge in der einfach resonanten Ionisation. Eingesetzt wurden $10 \mu\text{l}$ Gd-Nitratlösung mit 10^{17} Atomen Gd.

gen mindestens dreifach größere Gesamteffizienz lässt sich dadurch erklären, dass aufgrund der Auswahlregel $\Delta J = 0, \pm 1$ der Zerfall vom $6s6p\ ^9F_7$ Niveau in den Grundzustand nur zurück in die $6s^2\ ^9D_6$ Feinstrukturkomponente erfolgen kann, so dass hier ein *quasi-geschlossenes System* vorliegt. Für alle anderen Übergänge ist das nicht der Fall. Dass der $6s^2\ ^9D_6 \rightarrow 6s6p\ ^9D_5$ Übergang die niedrigste Nachweiseffizienz besitzt, ist nicht überraschend, da gemäß den *Sommerfeld Intensitätsregeln* ein Übergang mit ungleicher Änderung in den Hauptquantenzahlen J und l am schwächsten ist, wohingegen Übergänge mit $\Delta J = \Delta l$ am stärksten sind.

Untersuchungen zur Linienform bei unterschiedlichen Laserleistungen und Vergleich mit Dichtematrixrechnungen (vgl. [Ger88]) zeigten, dass für den stärksten Übergang ein Verzweigungsverhältnis von etwa $100 - 120 : 1$ vorliegt [Sch99b]. Die Sättigungsleistung des $6s^2\ ^9D_6 \rightarrow 6s6p\ ^9F_7$ Übergangs betrug bei einem Strahldurchmesser von 2 mm etwa 2.2 mW.

Anhand der zuvor diskutierten Effizienzmessungen wurde entschieden, weitere spektroskopische Studien zur mehrfach resonanter Anregung nur mit dem effizientesten Übergang im ersten resonanten Schritt durchzuführen, um nicht den experimentellen Rahmen dieser Arbeit zu sprengen.

8.2 Zweifach resonante Messungen

Nach der Festlegung des $6s^2\ ^9D_6 \rightarrow 6s6p\ ^9F_7$ Übergangs als optimalen effizientesten ersten Schritt im einfach resonanten Anregungsschema, musste zum Erreichen höherer Ionisationseffizienzen ein zweiter resonanter Anregungsschritt ausgewählt werden. Um die Option auf einen dritten resonanten Schritt im leicht zugänglichen roten Spektralbereich offen zu halten, der entweder in einen Rydberg-Zustand oder direkt in einen autoionisierenden Zustand führen sollte, wurde nach einem geeigneten Zustand im Bereich $36\,000 - 39\,000\ \text{cm}^{-1}$ gesucht. Im Gd ist relativ wenig über Zustände oberhalb $35\,000\ \text{cm}^{-1}$ bekannt, lediglich eine Arbeit beschäftigte sich in den vergangenen Jahren mit höher gelegenen Zuständen ungerader Parität in diesem Wellenzahlbereich [Jia93]. Es konnte daher vorab kein geeigneter Zustand anvisiert werden. Aus diesem Grund wurden etwa zehn Übergänge aus dem $6s6p\ ^9F_7$ Niveau heraus im Wellenlängenbereich $710 - 790\ \text{nm}$ getestet. Dabei wurden die relativen Ionisationseffizienzen bei Verwendung der $514.5\ \text{nm}$ Linie eines Ar^+ -Lasers verglichen. Als effizientester und mit einem Diodenlaser am leichtesten zu realisierender zweiter Anregungsschritt erwies sich der $4f^7\ 5d6s6p\ ^9F_7 \rightarrow X\ ^9D_6$ ($38\,024.791\ \text{cm}^{-1}$) Übergang mit $\lambda_2 = 790.6\ \text{nm}$. Das X soll verdeutlichen, dass die Konfiguration des zweiten angeregten Zustandes zu Beginn der Studie unbekannt war. Das Anregungsschema ist in Abb. 8.6 dargestellt.

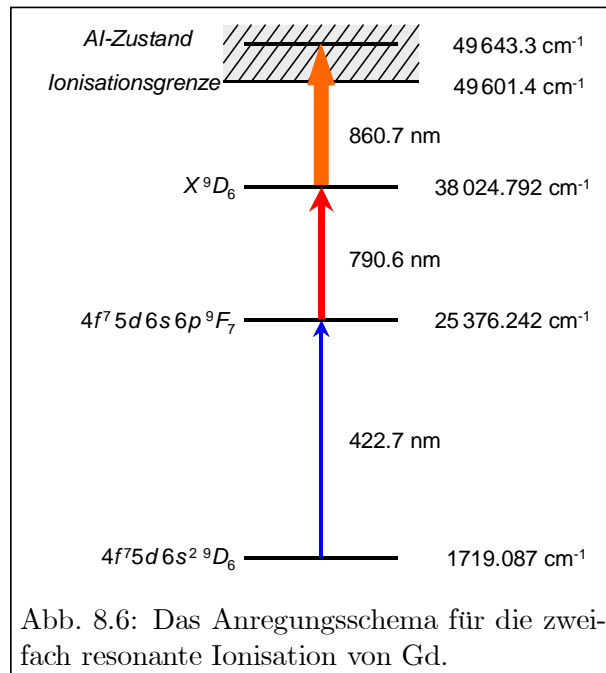


Abb. 8.6: Das Anregungsschema für die zweifach resonante Ionisation von Gd.

Aus dem $X\ ^9D_6$ ($38\,024.791\ \text{cm}^{-1}$) Zustand heraus kann mit $\lambda_3 < 863.8\ \text{nm}$ ein Übergang in das *reiche* Autoionisationsspektrum (AI) von Gadolinium (siehe hierzu Kap. 8.3) erfolgen. Die spektroskopische Charakterisierung des zweiten angeregten Zustandes hinsichtlich IS und HFS

erfolgte unter Einsatz eines Diodenlasers mit ~ 500 mW Leistung bei 860.7 nm zur Ionisation. Dieser wurde auf das Maximum einer breiten autoionisierenden Resonanz (FWHM = 0.8 cm^{-1}) bei $49\,643.3 \text{ cm}^{-1}$ abgestimmt, so dass gute Zählstatistik gewährleistet war. Die Breite dieses Zustandes übersteigt um ein vielfaches die beobachtete IS und HFS des resonanten $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow X \ ^9D_6$ ($38\,024.791 \text{ cm}^{-1}$) Zweiphotonenübergangs, so dass die Spektren nicht durch eine sich ändernde Ionisationseffizienz beeinflusst werden. Zur Minimierung der Restdopplerbreite wurden die Strahlen der beiden Anregungslaser zueinander gegenläufig überlagert und senkrecht zum Atomstrahl eingekoppelt. Die Wahl dieser Geometrie hatte jedoch keinen nachweisbaren Einfluss auf die beobachteten Spektren.

8.2.1 Isotopieverschiebung im $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow X \ ^9D_6$ ($38\,024.791 \text{ cm}^{-1}$) Zweiphotonenübergang

Ein zusammengesetztes Spektrum aller stabilen, geraden Isotope von Gadolinium im $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow X \ ^9D_6$ ($38\,024.791 \text{ cm}^{-1}$) Übergang in logarithmischer Darstellung ist in Abb. 8.7 zu sehen. Das Zentrum der Doppelresonanz von ^{160}Gd , welche durch ein zweidimensionales Verstimmen der Laserfrequenzen im ersten und zweiten Schritt gefunden wurde, dient als Frequenzreferenzpunkt. Zur Aufnahme eines Referenzspektrums dieses Isotops blieb die Frequenz des Farbstofflasers auf der $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow 6s6p \ ^9F_7$ Resonanz fixiert während die Frequenz des Ti:Sa-Lasers (2. Schritt) in 5 MHz Schritten über die Zweiphotonenresonanz verstimmt wurde. Das Massenspektrometer war auf Transmission der Masse 160 amu optimiert. Für die nachfolgenden geraden Isotope wurde das Massenspektrometer auf die jeweils richtige Masse eingestellt und der Farbstofflaser entsprechend den in Tab. 8.1 aufgelisteten IS-Werten auf die Resonanz des zu untersuchenden Isotops verstimmt. Der Ti:Sa-Laser wurde anschließend über einen Bereich von ± 350 MHz über

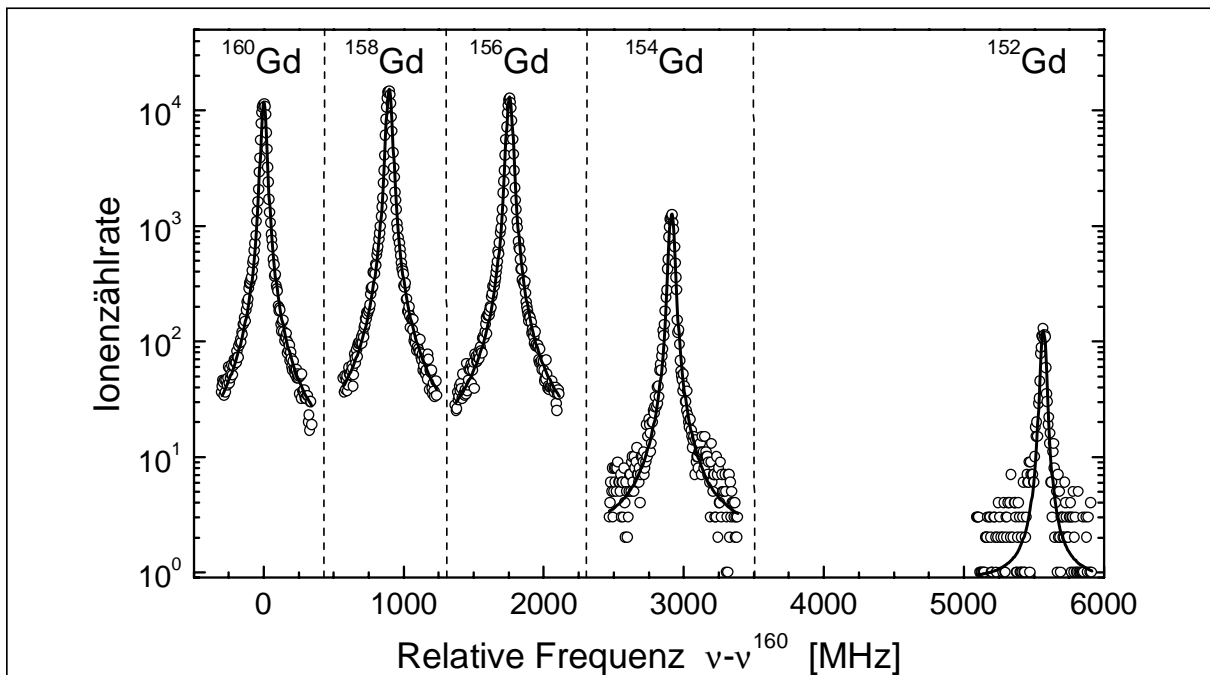


Abb. 8.7: Die experimentell aufgenommenen Spektren (Kreise) und gefitteten Voigtprofile (Linien) zur Bestimmung der Isotopieverschiebung aller geraden Gadoliniumisotope im $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow X \ ^9D_6$ ($38\,024.791 \text{ cm}^{-1}$) Zweiphotonenübergang. Weitere Erläuterungen im Text.

Tabelle 8.6: Die gemessenen Isotopieverschiebungen im $6s^2\ ^9D_6 \rightarrow X\ ^9D_6$ (38024.791 cm^{-1}) Zweiphotonenübergang. Alle Angaben sind in MHz. Als Fehler sind die Standardabweichungen des Mittelwertes von 8 Messungen angegeben. Die Linienschwerpunkte der ungeraden Isotope resultieren aus dem „*linear-least-square*“-Fit der *Casimir-Formel* an die gemessenen Peakpositionen der Hyperfeinkomponenten.

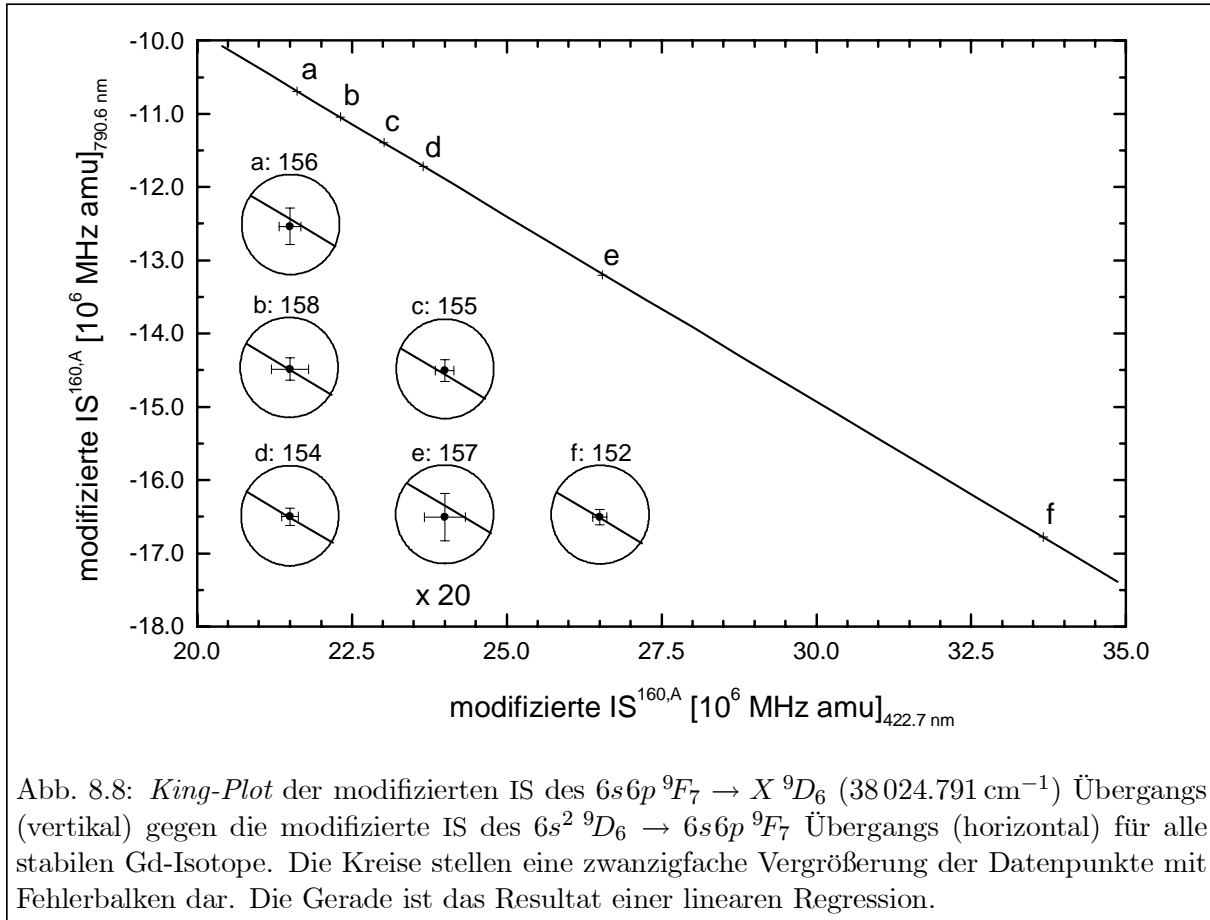
^{160}Gd	^{158}Gd	^{157}Gd (cg)	^{156}Gd	^{155}Gd (cg)	^{154}Gd	^{152}Gd
0.0	894.3 (2)	1597.9 (3)	1754.6 (5)	2347.4 (5)	2912.8 (5)	5565.4 (6)

die Resonanz gescannt. Die Summe der Verstimmungen im ersten und zweiten Schritt dient als Frequenzachse in Abb. 8.7, so dass die Peakseparation die Übergangsisotopieverschiebung (TIS, engl.: *transition isotope shift*) im $6s^2\ ^9D_6 \rightarrow X\ ^9D_6$ (38024.791 cm^{-1}) Zweiphotonenübergang widerspiegelt. Die experimentell aufgenommenen Resonanzen können sehr gut durch Voigtprofile mit 20(2) MHz Lorentz- und 14(2) MHz Gauß-Linienbreitenanteil (FWHM) beschrieben werden. Die Gaußbreite stimmt ausgezeichnet mit einer Restdopplerbreite von 15 MHz überein, wie sie anhand der experimentellen Bedingungen (Atomstrahldivergenz $\sim 2^\circ$, Temperatur $T \sim 1800\text{ K}$) erwartet wird. Die resultierenden Isotopieverschiebungswerte können der Tab. 8.6 entnommen werden.

Zur Demonstration der hohen Präzision, die bei den Isotopieverschiebungsmessungen in der einfach und zweifach resonanten Anregung erreicht wurde, sowie zur Prüfung der Konsistenz der Messergebnisse ist es sinnvoll, in einem *King-Plot* die modifizierte IS des zweiten Übergangs $6s6p\ ^9F_7 \rightarrow X\ ^9D_6$ gegen die modifizierte IS des ersten Übergangs $6s^2\ ^9D_6 \rightarrow 6s6p\ ^9F_7$ aufzutragen (siehe Kap. 3.3).² Das Resultat ist in Abb. 8.8 zu sehen; die Kreise stellen eine 20fache Ausschnittsvergrößerung zur Sichtbarmachung der Fehlerbalken und der exakten Lage der Ausgleichsgeraden dar. Die exzellente Linearität der Datenpunkte kann als Bestätigung der gemessenen Isotopieverschiebungen angesehen werden.

Anhand der in Tab. 8.6 gegebenen Werte wurde analog den einfach resonanten Studien die spezifische Massenverschiebungs- K^{SMS} und die Feldverschiebungskonstante F unter Verwendung der in Kap. 8.1.3 beschriebenen *King-Plot*-Prozedur ermittelt. Ein Geradenfit mit Fehlerichtung lieferte für den Zweiphotonenübergang die Parameter: $F = -6.8(4)\text{ GHz/fm}^2$ und $K^{\text{SMS}} = 1.8(8)\text{ THz}\cdot\text{amu}$. Die große Unsicherheit für K^{SMS} lässt sich auf die großen Fehler der λ -Werte zurückführen. Ein Vergleich mit der Feldverschiebungskonstanten im ersten Anregungsschritt von $F = -13.6(8)\text{ GHz/fm}^2$ (vgl. Tab. 8.5) zeigt, dass der Beitrag des Feldeffektes für den zweiten Übergang ein positives Vorzeichen besitzt und der absolute Wert etwa halb so groß ist wie der des ersten Übergangs. Eine derart große positive Feldverschiebung erwartet man nicht aufgrund von Effekten zweiter Ordnung, d.h. einer Relaxation des *Cores* (Korrelationsänderung zwischen den Valenzelektronen und den *s*-Elektronen des *Cores*). Es scheint sich eher um einen Übergang des angeregten *p*-Elektrons zurück in ein *s*-Orbital zu handeln. Die gemessene Feldverschiebungskonstante ist daher ein starkes Indiz für eine $[\text{Xe}]4f^7 5d 6s ns$ Konfiguration des zweiten angeregten Zustandes. Diese Vermutung wird weiterhin durch die relativ hohe Anregungseffizienz untermauert, die auf eine große Übergangsstärke schließen lässt. Gemäß den *Sommerfeld-Intensitätsregeln* ist ein Übergang mit $\Delta J = -1$ genau dann stark, wenn $\Delta l = -1$ vorliegt. Obwohl diese Regeln nur für eine reine RS-Kopplung exakt gültig sind, so ist doch der

²Um die IS-Werte für den zweiten Übergang zu erhalten, muss man die Differenz zwischen den TIS-Werten aus Tab. 8.6 und den IS-Werten aus Tab. 8.1 (erste Zeile) bilden.



generelle Trend in der Intensität auch im Bereich intermediärer Kopplung erkennbar. Aus dem Vergleich mit den vermessenen Zuständen lässt sich die starke Vermutung ableiten, dass es sich um einen $8s$ Zustand handelt, da alle $[\text{Xe}]4f^7 5d 6s 7s\ ^9D_J$ Terme bereits in [Mar78] tabelliert sind und ein anderes Niveau mit der wahrscheinlichen Termbezeichnung $[\text{Xe}]4f^7 5d 6s 8s\ ^9D_J$ ($43\,963.900\text{ cm}^{-1}$) relativ nahe gelegen ist.

8.2.2 Hyperfeinstruktur des $X\ ^9D_6$ ($38\,024.791\text{ cm}^{-1}$) Niveaus

Da beide ungeraden Isotope $^{155,157}\text{Gd}$ den Kernspin $I = 3/2$ besitzen und die in die Anregungsleiter involvierten Niveaus J -Werte von $6 \rightarrow 7 \rightarrow 6$ aufweisen (siehe Abb. 8.6), würde sich das volle Spektrum des $6s^2\ ^9D_6 \rightarrow X\ ^9D_6$ ($38\,024.791\text{ cm}^{-1}$) Zweiphotonenübergangs, unter Berücksichtigung der Auswahlregeln $\Delta F = 0, \pm 1$, aus insgesamt 14 Linien zusammensetzen. Um die Zuordnung dieser Resonanzen zu erleichtern, wurde das Zwischenniveau zur *Hyperfeinzustandsselektion* ausgenutzt.

Das Prinzip dieser Methode ist in Abb. 8.9 schematisch dargestellt. Die Frequenz des ersten Anregungslasers wird auf einen einzelnen ausgewählten Hyperfeinübergang in das Zwischenniveau abgestimmt. Um eine hohe Besetzung dieses Niveaus zu erreichen, wird dazu vorzugsweise ein starker Übergang ($\Delta F = \Delta J$) ausgewählt. Scant man nun den zweiten Anregungslaser, so beobachtet man abhängig von dem ausgewählten Zwischenniveau der Hyperfeinstruktur lediglich für einen, zwei oder drei Hyperfeinübergänge des zweiten Schrittes eine starke Resonanzüberhöhung. Jedoch führen die Lorentzflanken benachbarter Hyperfeinzustände - bei einer

relativ kleinen Hyperfeinaufspaltung des Zwischenniveaus (siehe Abb. 8.3) - auch zu einer leichten Resonanzverstärkung anderer Zweiphotonenübergänge. Diese *Schattenpeaks* können in ungünstigen Fällen vergleichsweise stark werden, so dass die Identifizierung von schwächeren ($\Delta F \neq \Delta J$) Komponenten erschwert wird. Dieses Problem kann durch die Verwendung von Laserleistungen deutlich unterhalb der Sättigung gemildert werden. Doch selbst beim Auftreten starker *Schattenpeaks* lassen sich aus der Intensitätsänderung einzelner Hyperfeinkomponenten in Abhängigkeit von dem gewählten Zwischenniveau zahlreiche Schlüsse ziehen, die die Identifizierung vereinfachen.

Die vorgestellte Methode wurde zur Auswertung der Hyperfeinstruktur des $X \ ^9D_6$ ($38\,024.791\text{ cm}^{-1}$) Niveaus von $^{155,157}\text{Gd}$ angewandt. Resultate entsprechender Scans für ^{157}Gd in linearer Darstellung sind in Abb. 8.10A zu sehen. Der Laser für den ersten Anregungsschritt wurde dabei in Folge auf die vier starken $\Delta F = +1$ Hyperfeinübergänge im $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow 6s6p \ ^9F_7$ Übergang verstimmt, wie auf der rechten Seite der Abbildung angegeben.

Zur Vermeidung von Isotopeninterferenzen wurde das Massenspektrometer im massenselektiven Modus betrieben. Die Verstimmung des zweiten resonanten Lasers über die Hyperfeinresonanzen erfolgte bei allen Spektren in 5 MHz Schritten. Die Frequenzskala gibt die Summe der Verstimmung der beiden Anregungslaser relativ zur Zweiphotonenresonanz von ^{160}Gd an; dies entspricht der Übergangsisotopieverschiebung von $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow X \ ^9D_6$. Diese Wahl ist besonders nützlich, weil dabei Peaks, die zum gleichen Zweiphotonenübergang gehören, in allen Spektren an der gleichen Frequenzposition erscheinen. Dies ermöglicht die leichtere Identifizierung der *Schattenpeaks*.

In jedem experimentellen Spektrum ist die jeweilige $\Delta F = \Delta J = -1$ Resonanz dominierend. Die $\Delta F = 0$ Übergänge sind zwar schwach, aber trotzdem sichtbar, während die $\Delta F = -\Delta J = +1$ Resonanzen zu schwach sind, um beobachtet zu werden. Wie man an der Abb. 8.10A erkennt, bleiben die ausgewählten starken Übergänge als *Schattenpeaks* in allen anderen Spektren erhalten. Diese Messungen lassen eine eindeutige Zuordnung der HFS zu und ermöglichen darüberhinaus die Bestimmung der HFS-Konstanten und der IS des $X \ ^9D_6$ ($38\,024.791\text{ cm}^{-1}$) Niveaus. Eine höhere Präzision wurde durch weitere Messungen mit etwas höheren Laserintensitäten erreicht. Ein ausgewähltes Beispiel zeigt die logarithmische Darstellung in Abb. 8.10B für ^{157}Gd mit dem ersten Laser abgestimmt auf die Resonanz des $11/2 \rightarrow 13/2$ Übergangs sowie Abb. 8.10C für ^{155}Gd mit der Abstimmung des ersten Lasers auf die $9/2 \rightarrow 11/2$ Hyperfeinkomponente. Die Resonanzen sind mit den entsprechenden $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow X \ ^9D_6$ F Quantenzahlen beschriftet, wobei Übergänge mit einem resonanten Zwischenniveau mit allen drei F Quantenzahlen in Fettdruck versehen sind. Zur Bestimmung der Linienpositionen wurden Voigtprofile mit identischen Breiten für alle HFS-Komponenten und mit statistischer Wichtung der

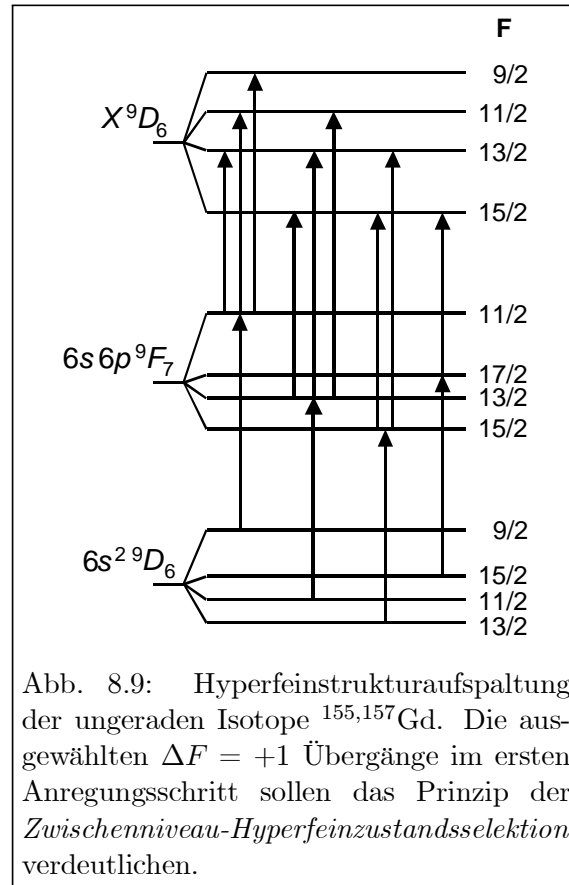
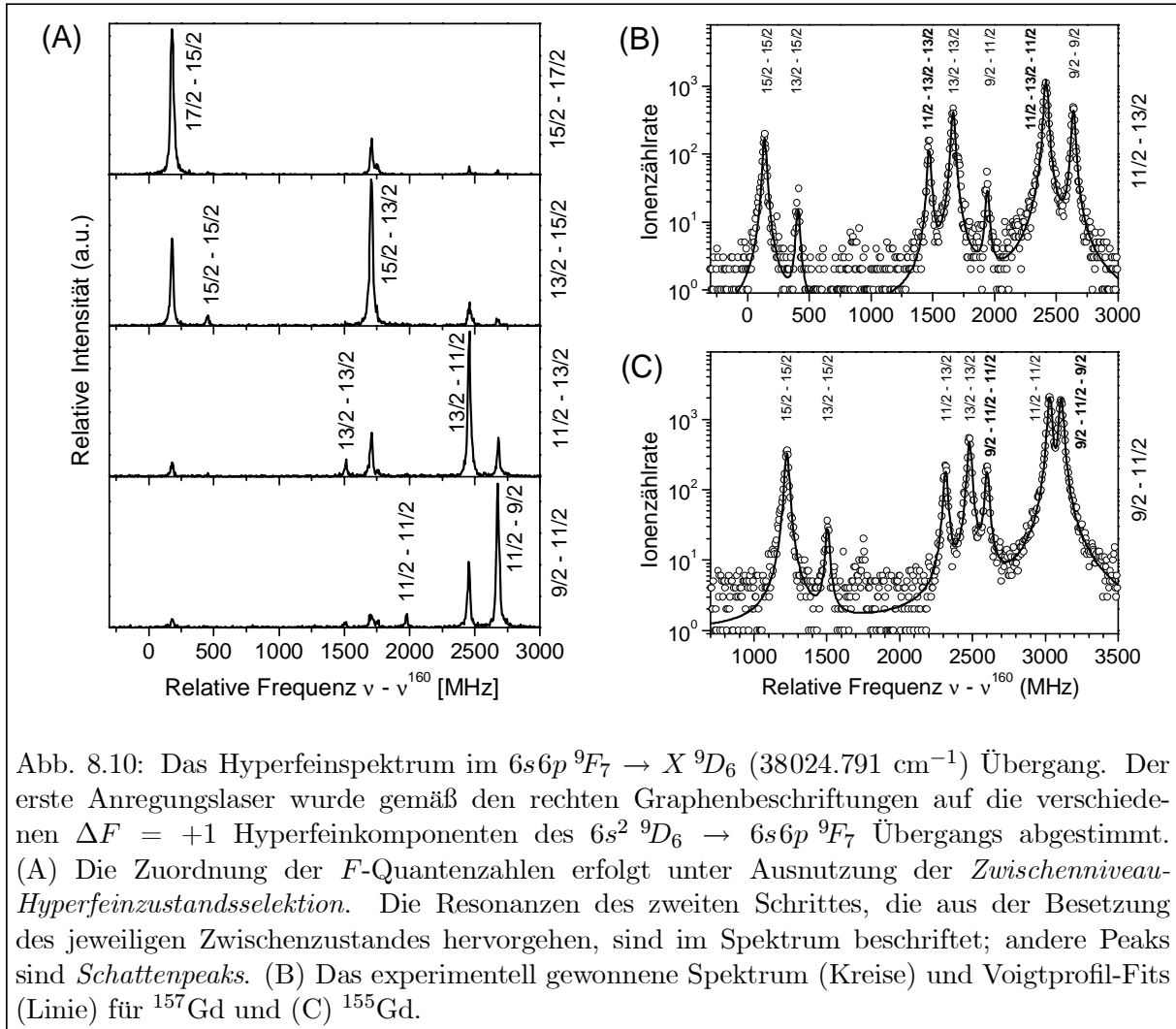


Abb. 8.9: Hyperfeinstrukturaufspaltung der ungeraden Isotope $^{155,157}\text{Gd}$. Die ausgewählten $\Delta F = +1$ Übergänge im ersten Anregungsschritt sollen das Prinzip der *Zwischenniveau-Hyperfeinzustandsselektion* verdeutlichen.



Datenpunkte an die experimentellen Spektren gefittet. Bei beiden Isotopen wurden jeweils fünf Scans für zwei verschiedene Übergänge im ersten Anregungsschritt aufgenommen. Die Mittenfrequenzen der einzelnen beobachteten Resonanzen wurden zur Berechnung der Verschiebung der entsprechenden $X\ ^9D_6$ ($38\ 024.791\text{ cm}^{-1}$) Hyperfeinzustände relativ zur ^{160}Gd Resonanz herangezogen. Dabei musste auch die bekannte HFS-Aufspaltung des Grundzustandes $6s^2\ ^9D_6$ [Jin90] berücksichtigt werden. Durch Fitten der *Casimir-Formel* 8.2 an die ermittelten Datensets konnten die HFS-Konstanten A und B sowie die IS für $^{155,157}\text{Gd}$ berechnet werden. Die Resultate sind in Tab. 8.7 (HFS-Konstanten) und in Tab. 8.6 (IS des Schwerpunktes) mit den zugehörigen Standardabweichungen angegeben.

Tabelle 8.7: HFS-Konstanten von ^{155}Gd und ^{157}Gd im $X\ ^9D_6$ (38024.791 cm^{-1}) Zustand. Alle Angaben sind in MHz. Als Fehler sind die Standardabweichungen aus dem „*linear-least-square*“-Fit der *Casimir-Formel* an die gemessenen Peakpositionen angegeben.

$A(^{155}\text{Gd})$	$B(^{155}\text{Gd})$	$A(^{157}\text{Gd})$	$B(^{157}\text{Gd})$
-114.8 (1)	-194.1 (16)	-150.6 (1)	-200.3 (8)

Zum Vergleich der Resultate mit den Ergebnissen früherer HFS-Messungen an anderen Zuständen, kann man die Proportionalitätsrelation zwischen den Kopplungskonstanten zweier Isotope m und n für verschiedene Übergänge j und k

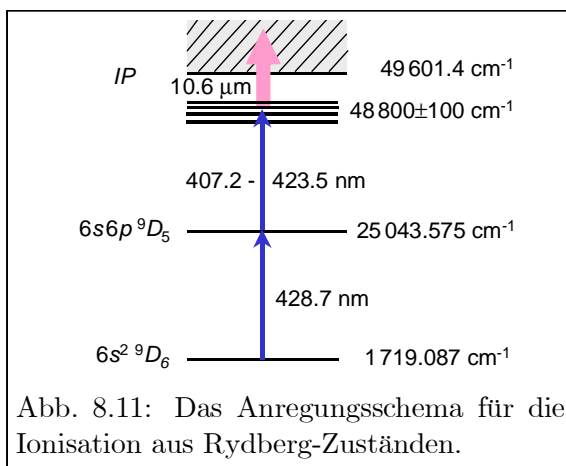
$$\frac{A_k^n}{A_k^m} = \frac{A_j^n}{A_j^m} \quad \text{und} \quad \frac{B_k^n}{B_k^m} = \frac{B_j^n}{B_j^m} \quad (8.4)$$

zu Hilfe nehmen. Gl. (8.4) gilt jedoch nur bei Abwesenheit von Hyperfeinanomalien [Kop58]. Anhand der Werte aus Tab. 8.7 erhält man die Verhältnisse: $A(^{157}\text{Gd})/A(^{155}\text{Gd}) = 1.31(1)$ und $B(^{157}\text{Gd})/B(^{155}\text{Gd}) = 1.03(1)$, welche in guter Übereinstimmung sind mit den Ergebnissen $A(^{157}\text{Gd})/A(^{155}\text{Gd}) = 1.31(1)$ und $B(^{157}\text{Gd})/B(^{155}\text{Gd}) = 1.07(1)$ für den ersten Übergang bzw. aus anderen Arbeiten [Chi89, Dut90]. Der relativ große A -Faktor im $X \ ^9D_6$ ($38\,024.791\text{ cm}^{-1}$) Niveau (im Vergleich zu den A -Faktoren der ersten beiden Niveaus der Anregungsleiter mit $|A| < 20\text{ MHz}$) ist ein weiteres Anzeichen für eine $6s\ ns$ Konfiguration des $X \ ^9D_6$ Niveaus, so dass im Folgenden das X durch die Bezeichnung $6s\ 8s$ ersetzt wird (die vollständige Bezeichnung des Niveaus ist somit $[\text{Xe}]\ 4f^7\ 5d\ 6s\ 8s\ ^9D_6$).

Zum Abschluss der spektroskopischen Studien an diesem Übergang sei noch erwähnt, dass die Sättigungsleistung im zweiten Schritt zu $\sim 60\text{ mW}$ (bei einem Laserstrahldurchmesser von ca. 2 mm) bestimmt wurde. Der Ionisationsquerschnitt mit dem Ar^+ -Laser bei einer Wellenlänge von 514.5 nm erwies sich als sehr gering, so dass die Nachweiseffizienz unterhalb derjenigen der einfach resonanten Anregung lag (mehr dazu in Kap. 9.3). Eine Steigerung der Gesamtnachweiseffizienz setzt daher die Ausnutzung von Rydberg-Zuständen oder von autoionisierenden Zuständen voraus.

8.2.3 Untersuchungen an Rydberg-Zuständen

Atome, bei denen ein Elektron in ein sehr hohes Energieniveau angeregt ist, bezeichnet man als *Rydberg-Atome*. Sie zeichnen sich durch ihre enorme Größe (es wurden Rydberg-Atome erzeugt, deren Durchmesser 10^{-2} mm erreicht) und ihre extrem lange Lebensdauer (bis zu 1 s) aus. Der energetische Abstand $\Delta E = E_{n'} - E_n$ zwischen zwei benachbarten Zuständen mit Hauptquantenzahlen n und n' wird bei großem n wegen $E_n \propto -1/n^2$ sehr klein. Die lange Lebensdauer ist unter anderem darin begründet, dass sich zwar die Übergangswahrscheinlichkeit für einen spontanen Übergang zwischen zwei Zuständen n , n' nach Einstein proportional zur dritten Potenz der Übergangsfrequenz (ν^3) verhält, die Überlappung der Rydberg-Wellenfunktionen mit denen der tiefliegenden Zuständen



aber äußerst klein ist. Entsprechend klein ist auch die Anregungsrate in einen Rydberg-Zustand. Die lange Lebensdauer und der geringe energetische Abstand zur Ionisationsschwelle lassen jedoch hohe Ionisationseffizienzen bei Anregung von Rydberg-Zuständen erwarten, wie sie z.B. für die Elemente Blei [Bus92] und Calcium [Bus00] bereits demonstriert wurden.

Um den experimentellen Aufwand zu minimieren wurde versucht, Rydberg-Zustände mit Hilfe zweier Photonen im blauen Wellenlängenbereich ($\lambda \approx 400 - 430\text{ nm}$) anzuregen. Abb. 8.11 zeigt das zugehörige Schema: Als erster

Schritt diente der $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow 6s6p \ ^9D_5$ Übergang bei $\lambda = 428.7$ nm. Dazu wurde der EOSI-Diodenlaser mit Hilfe eines KNbO_3 Kristalls im „*single-path*“-Betrieb frequenzverdoppelt (Ausgangsleistung ≈ 2 mW). Der experimentelle Aufbau ließ den Einsatz des Kristalls nur in einem eingeschränkten Temperaturbereich zu, so dass für diese Studien der Übergang $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow 6s6p \ ^9D_5$, trotz der deutlich geringeren Anregungseffizienz (vgl. Kap. 8.1.4), verwendet werden musste. Für die Anregung von Rydberg-Zuständen wurde der Farbstofflaser im Wellenlängenbereich $\lambda = 407.2 - 423.5$ nm eingesetzt, so dass der Bereich $48\,656.3 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{IP} = 49\,601.4 \text{ cm}^{-1}$ abgesucht werden konnte. Die Laserleistung für diesen zweiten Anregungsschritt betrug etwa 50 mW. Die Ionisation erfolgte mit einem CO_2 -Laser ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$) bei 6.5 W Leistung. Damit wurde eine sehr hohe Photonendichte für den Ionisationsschritt garantiert.

In dem genannten Bereich konnten zehn bisher noch unbekannte Rydberg-Zustände mit $n \approx 10 - 20$ gefunden werden, deren genaue spektroskopische Untersuchung jedoch aus zwei Gründen unterlassen wurde: 1. Die maximal erreichte Nachweiseffizienz lag lediglich 40fach höher als die der einfach resonanten Ionisation unter Verwendung des $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow 6s6p \ ^9D_5$ Übergangs und nichtresonanter Ionisation mit dem Ar^+ -Laser. Damit war bereits klar, dass die Gesamteffizienz den gewünschten Wert von $\varepsilon > 10^{-5}$ auch bei Verwendung des $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow 6s6p \ ^9F_7$ Übergangs nicht erreichen würde. 2. Der eingesetzte CO_2 -Laser war weder modenstabilisiert noch durchstimmbar, was zu großen Schwankungen in der Ionenzählrate führte. Die in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragene Zählrate in Abb. 8.12 verdeutlicht dies. In Segment (1) war der CO_2 -Laser geblockt. Die beobachtete Zählrate resultiert aus der Ionisation mit einem weiteren Photon von einem der beiden Anregungslaser. In Segment (2) wurde zur Ionisation der CO_2 -Laser mit 10 W Leistung eingesetzt, in Segment (3) mit reduzierter Leistung von 5 W. In den beiden letztgenannten Segmenten sind deutliche Stufen in der Ionisationseffizienz zu erkennen, die durch Modensprünge des CO_2 -Lasers verursacht wurden. Sie machten die Bestimmung der IS und HFS von den beobachteten Rydberg-Zuständen unmöglich. Bereits eine Änderung von Bruchteilen einer Wellenzahl in der Wellenlänge des Ionisationslasers resultiert in Schwankungen der Ionisationseffizienz von mehr als einer Größenordnung. Dies wird anhand der großen Anzahl beobachteter autoionisierender Resonanzen im Gd-Kontinuumsspektrum, welches Inhalt des folgenden Abschnitts ist, verständlich.

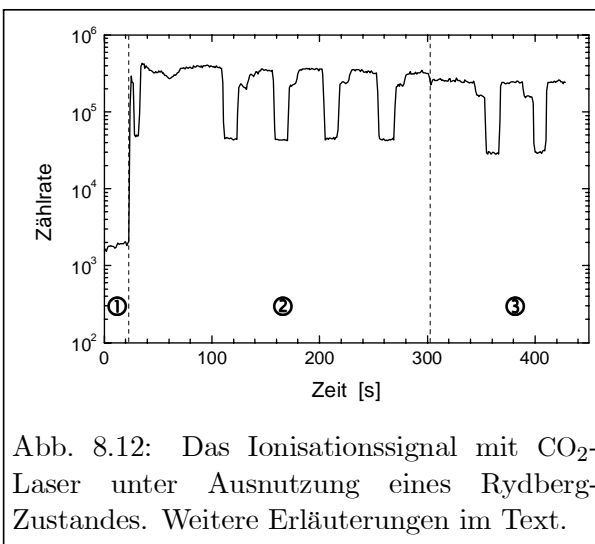


Abb. 8.12: Das Ionisationssignal mit CO_2 -Laser unter Ausnutzung eines Rydberg-Zustandes. Weitere Erläuterungen im Text.

8.3 Dreifach resonante Messungen

Wie bereits bei der Diskussion der möglichen Anregungspfade in Kap. 3.4 angedeutet wurde, kann die Ionisation über autoionisierende (AI) Zustände zu einer starken Resonanzüberhöhung und damit zu einer Steigerung der Nachweiseffizienz um mehrere Größenordnungen führen. Aus diesem Grund und um die aufgetretene Problematik bei der Verwendung von Rydberg-Zuständen zu umgehen, wurde eine aufwendige Suche nach AI-Resonanzen begonnen. Hiermit sowie mit der Bestimmung von IS, HFS und dem J -Wert dieser Zustände beschäftigt sich dieser Abschnitt.

Letztere wurden durch geeignete Wahl von Hyperfeinübergängen bei der Ionisation des ungeraden Isotops ^{157}Gd ermittelt. Die Aufnahme der spektroskopischen Daten erfolgte am PNNL. Der dort zur Ionisation verwendete nachverstärkte EOSI-Diodenlaser eignete sich dazu aufgrund seines großen Durchstimmbereiches in besonderer Weise. Untersuchungen zur Linienform und Isotopenselektivität wurden mit dem Mainzer Diodenlasersystem durchgeführt.

8.3.1 Ausschnitt aus dem Autoionisationsspektrum von Gd

Durch Abstimmung des dritten Lasers im Wellenlängenbereich 847.4–865.8 nm wurde mit der in Abb. 8.13 dargestellten Anregungsleiter ein spektraler Bereich von 250 cm^{-1} entsprechend 7.5 THz des Autoionisationsspektrums von Gd hochauflösend aufgenommen. Die Schrittweite betrug dabei 130 MHz.³ Laser 1 und 2 waren auf die Resonanzfrequenz des Isotops ^{158}Gd fixiert und das Massenspektrometer für die Transmission dieses Isotops optimiert. Der kontinuierlich durchstimbare Bereich des EOSI-Diodenlasers betrug $\sim 2\text{ cm}^{-1}$, so dass nach jedem Frequenzscan manuell die Wellenlänge des Diodenlasers nachgefahren werden musste. Die Überlappung aufeinanderfolgender Scans betrug jeweils 1–2 GHz. Die Messdauer betrug mehrere Tage, wobei zahlreiche Probenwechsel notwendig waren. Zur Korrektur der Atomstrahlintensitätsabnahme wurde zu Beginn jedes

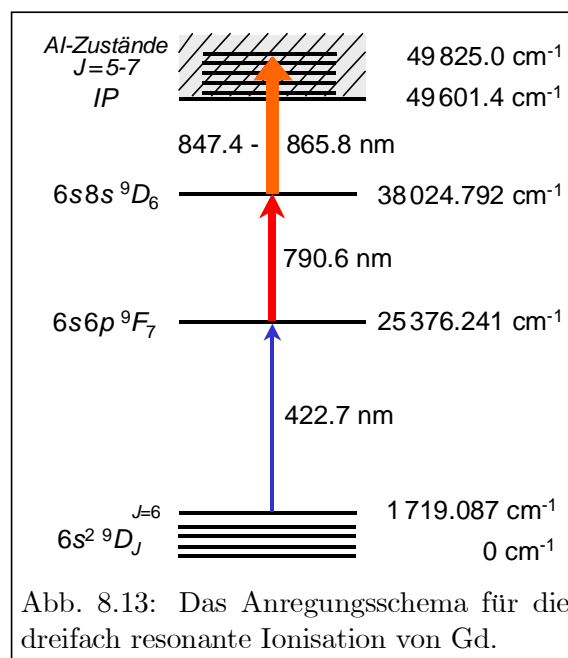


Abb. 8.13: Das Anregungsschema für die dreifach resonante Ionisation von Gd.

Frequenzscans der Ionisationslaser wenige Kanäle lang geblockt und der Zweiphotonenuntergrund aufgenommen. Das resultierende, auf diesen Untergrund normierte Spektrum ist in Abb. 8.14A in Abhängigkeit von der Photonenenergie des dritten Lasers (untere Achsenskalierung) bzw. der Gesamtniveauenergie (obere Achsenskalierung) aufgetragen.

Es konnten insgesamt etwa 150 unbekannte AI-Resonanzen mit Resonanzüberhöhungen von bis zu fünf Größenordnungen gegenüber der Kontinuumsionisation lokalisiert werden. Die Strukturen unterhalb der erst kürzlich über Rydbergkonvergenzen sehr genau bestimmten ersten Ionisationsgrenze von $\text{IP} = 49601.44(35)\text{ cm}^{-1}$ [Miy98] sind noch nicht genau verstanden⁴, werden aber der Anregung von Rydbergzuständen zugeschrieben, die mit thermischen Hohlraumstrahlungsphtonen an das Kontinuum koppeln. Sie können nicht auf Feldionisation zurückgeführt werden, da zur Vermeidung von *DC Stark Mixing* bewusst bei kleinem Extraktionsfeld $< 1 - 2\text{ V/cm}$ gearbeitet wurde.

Aufgrund der Auswahlregel $\Delta J = 0, \pm 1$ besitzen die beobachteten AI-Zustände einen

³In Anbetracht der Tatsache, dass die Suche nach autoionisierenden Resonanzen gewöhnlich mit breitbandigen (5–10 GHz) gepulsten Lasern durchgeführt wird, kann dies als hochauflöstes Spektrum bezeichnet werden.

⁴Zur Kontrolle der Lage des Ionisationspotentials wurde von der Arbeitsgruppe des Instituts für Kernchemie, Universität Mainz, unter der Leitung von Dr. N. Trautmann die Ionisationsenergie von Gadolinium noch einmal mit Hilfe der RIMS in einem statischen elektrischen Feld unter Ausnutzung des klassischen Sattelpunktmodells bestimmt. Der von [Miy98] angegebene Wert konnte mit $49600(5)\text{ cm}^{-1}$ innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt werden [Wal00].

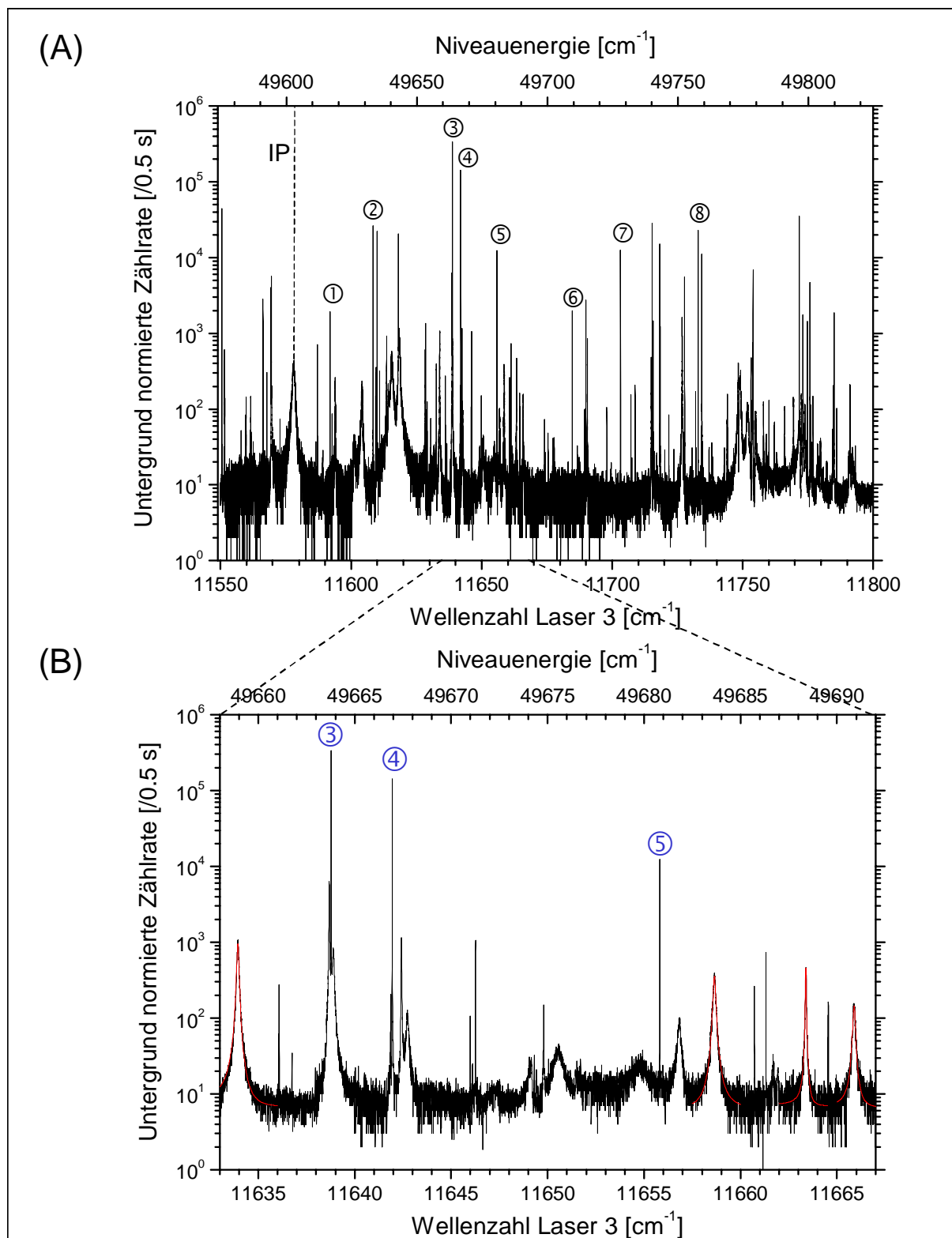


Abb. 8.14: (A) Aufgenommenes Spektrum autoionisierender Resonanzen von Gadolinium. Der Abstimmbereich betrug 7.5 THz bzw. 250 cm^{-1} bei einer Schrittweite von 130 MHz. IP bezeichnet die Ionisationsschwelle. (B) Vergrößerter Ausschnitt aus (A). Weitere Erläuterungen im Text.

Gesamthüllendrehimpuls von $J = 5, 6$ oder 7 . Um die große Vielfalt der stark unterschiedlichen AI-Resonanzen zu verdeutlichen ist der Ausschnitt mit der Niveauenergie $49\,658 - 49\,692\text{ cm}^{-1}$ in Teil B der Abbildung vergrößert dargestellt. Es sind teilweise extrem schmale Resonanzen mit Linienbreiten von wenigen MHz zu erkennen. Die Kurven im Ausschnittsspektrum sind angefittete Fano-Linienprofile. Das komplette Spektrum ist im Anhang D noch einmal in vergrößerter Form dargestellt, so dass dort die *Feinheiten* der einzelnen Strukturen genauer betrachtet werden können.

In Abb. 8.15 ist exemplarisch eine experimentelle Resonanzkurve mit angepasstem Fano-Profil (siehe Kap. 3.6) dargestellt. Das Fitresultat beschreibt das experimentelle Profil ausgezeichnet und liefert die relevanten Größen: Resonanzlage $E_0 = 49\,629.02(1)\text{ cm}^{-1}$, Linienbreite (FWHM) $\Gamma = 0.521(4)\text{ cm}^{-1}$ und Formparameter $q = -7.63(3)$. Die gemäß Gl. (3.58) theoretisch zu erwartende Überhöhung des Photoabsorptionswirkungsquerschnitts in der AI-Resonanz gegenüber der Kontinuumsionisation von $q^2 = (-7.63)^2 \approx 58$ stimmt sehr gut mit der experimentell beobachteten Überhöhung von ~ 60 (unter Berücksichtigung des konstanten Zweiphotonenuntergrundes) überein. Speziell auf die Linienform der schmalen autoionisierenden Resonanzen ($\Gamma < 200\text{ MHz}$) wird in Kap. 8.3.4 eingegangen.

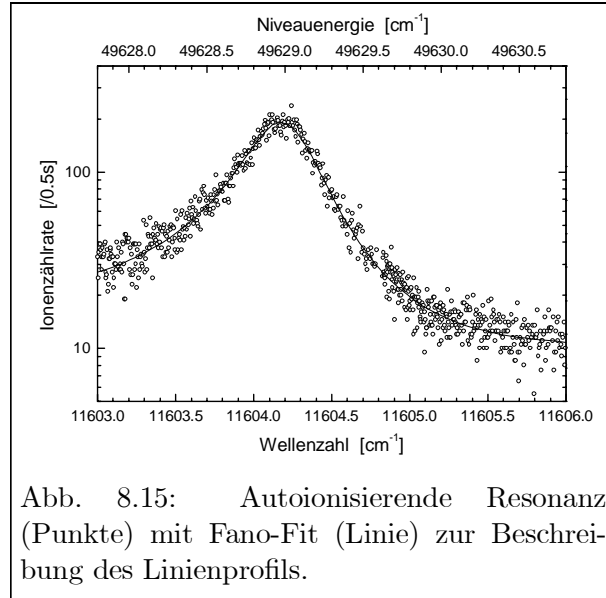


Abb. 8.15: Autoionisierende Resonanz (Punkte) mit Fano-Fit (Linie) zur Beschreibung des Linienprofils.

Die stärkste autoionisierende Resonanz im untersuchten Wellenzahlenbereich wurde bei einer Gesamtanregungsenergie von $E_0 = 49\,663.576\text{ cm}^{-1}$ gefunden. Abb. 8.16 zeigt für das Isotop ^{158}Gd das zugehörige Resonanzsignal in Abhängigkeit von der Verstimmung des Ionisationslasers, wobei dieser Ausschnitt hochauflösend mit 10 MHz Schrittweite aufgenommen wurde. Sie kann sehr gut durch ein Voigtprofil mit extrem schmaler Gauß- und Lorentz-Linienbreite von jeweils $10(1)\text{ MHz}$ beschrieben werden. Im Abstimmbereich der Abb. 8.16 liegen zusätzlich zwei deutlich schwächere Resonanzen mit großen Linienbreiten im Bereich von $1 - 3\text{ GHz}$. Sie lassen sich ausgezeichnet durch Fanoprofile beschreiben. Da die stärkste AI-Resonanz bei den analytischen Messungen ausgenutzt werden soll, begünstigen diese breiten AI-Resonanzen das schnelle Auffinden des dreifach resonanten Ionisationssignals zu Beginn eines jeden Messtages.

Die Sättigungsintensität S für den effizientesten Ionisationsschritt wurde durch Aufnahme einer Sättigungskurve bei genauer Kenntnis des Laserstrahlprofils zu $S \approx 100\text{ W/cm}^2$ bestimmt. Daraus ergibt sich eine Photonenflussdichte von $\Phi = S \cdot \lambda/hc \approx 4 \cdot 10^{20}/\text{cm}^2\text{s}$ mit der Übergangswellenlänge $\lambda = 859.2\text{ nm}$. Bei einer Wechselwirkungszeit der Atome mit dem Ionisationslaser von $t_w \approx 0.7\text{ }\mu\text{s}$ resultiert für diese stärkste AI-Resonanz ein **Ionisationswirkungsquerschnitt** von $\sigma_{wQ} = 1/(\Phi \cdot t_w) \approx 4 \cdot 10^{-15}\text{ cm}^2$. Sie ist damit die stärkste je für Gadolinium gefundene AI-Resonanz. Dieser Ionisationswirkungsquerschnitt stellt nur eine untere Abschätzung dar, da ein Zerfall des zweiten angeregten Zustandes in Fallenzustände die tatsächliche Wechselwirkungszeit reduzieren könnte. Wie Abb. 8.14 entnommen werden kann, beträgt die Resonanzüberhöhung gegenüber der Kontinuumsionisation etwa 5 Größenordnungen. Diese steht in Einklang mit der

Abschätzung [Let87] $\sigma_1 = \frac{64\pi}{3\sqrt{3}}\alpha \left(\frac{E_1}{\hbar\omega}\right)^3 \frac{a_0^2}{n^5} \approx 2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ für einen erlaubten Übergang aus dem zweiten angeregten Zustand ins Kontinuum. Während die Wellenlängen ($\lambda_1 = 422.7 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 790.6 \text{ nm}$, $\lambda_3 = 859.2 \text{ nm}$) für das Ionisationsschema mit der höchsten Nachweiseffizienz ohne Probleme von einem Diodenlasersystem bereitgestellt werden können, sind die notwendigen Sättigungsleistungen ($P_1 \approx 2.2 \text{ mW}$, $P_2 \approx 60 \text{ mW}$, $P_3 \approx 250 \text{ mW}$ bei Laserstrahldurchmessern von $\sim 2 \text{ mm}$) nur teilweise erreichbar.

Da aufgrund der großen Fülle an beobachteten AI-Resonanzen nicht alle bzgl. IS und HFS untersucht werden konnten, wurden insgesamt acht Zustände mit Linienbreiten $\Gamma < 200 \text{ MHz}$ ausgewählt. Ihre energetischen Lagen, Linienbreiten und Überhöhungen sind in Tab. 8.8 zusammengefasst. Die teilweise extrem kleinen Linienbreiten von nur wenigen MHz und die damit verbundenen großen Lebensdauern von einigen ns sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass der Drehimpuls des autoionisierenden Zustandes viel größer ist, als der des ionischen Grundzustandes ($J = 5/2$) in den er bei Ionisation zerfallen muss. Die Drehimpulsbarriere verhindert demnach eine effektive Kopplung zwischen dem stationären Zustand und dem Kontinuum. Basierend auf experimentellen Beobachtungen weist auch Bekov [Bek78] in diesem Sinne darauf hin, dass die Linienbreiten von AI-Resonanzen umso kleiner sind, je größer der zugehörige J -Wert. Die q^2 -Abhängigkeit der Resonanzüberhöhung des Photoabsorptionsquerschnitts bei der Ionisation durch AI-Zustände gegenüber der Kontinuumsionisation in Gl. (3.58) konnte sehr gut bestätigt werden.

In Tab. 8.8 wird die Resonanzüberhöhung $h \approx q^2$ gegenüber der Kontinuumsionisation anstelle des Formparameters, der aufgrund der hohen Symmetrie teilweise einen Wert >100 besaß, angegeben, da diese hier die informativere Größe darstellt. Darüberhinaus wurden für diese AI-Resonanzen mit hoher Präzision die relevanten Größen Isotopieverschiebung und Hyperfeinstruktur sowie die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J bestimmt. Darauf wird in den folgenden Kapiteln detailliert eingegangen. Es sei vorab schon erwähnt, dass aufgrund der riesigen Datenmenge die das Spektrum zur Verfügung stellt, noch eine ganze Reihe von weiterführenden Analysen und Studien möglich und wünschenswert sind. Diese sollen in Zusammenarbeit mit Prof. G. Guthöhrlein (Universität der Bundeswehr Hamburg) zum weiteren Verständnis der aufwendigen Spektren der Seltenen Erden durchgeführt werden.

8.3.2 Isotopieverschiebung in der $6s^2 \text{ } ^9\text{D}_6 \rightarrow \text{AI}$ Dreiphotonenionisation

Aufgrund der extrem kleinen Linienbreiten der starken autoionisierenden Resonanzen ist es wichtig, auch für den Ionisationsschritt präzise die Isotopieverschiebungen zu bestimmen. Dies erfolgte analog wie zuvor für die zweifach resonante Ionisation beschrieben, d.h. der Farbstofflaser und der Ti:Sa-Laser für die ersten beiden Anregungsschritte wurden auf die jeweilige Resonanz des zu untersuchenden Isotops fixiert und anschließend die Frequenz des Ionisationslasers in 3 MHz Schritten über die Dreiphotonenresonanz verstimmt. Das QMS arbeitete im massenaufgelösten Modus und wurde auf die jeweilige Masse eingestellt.

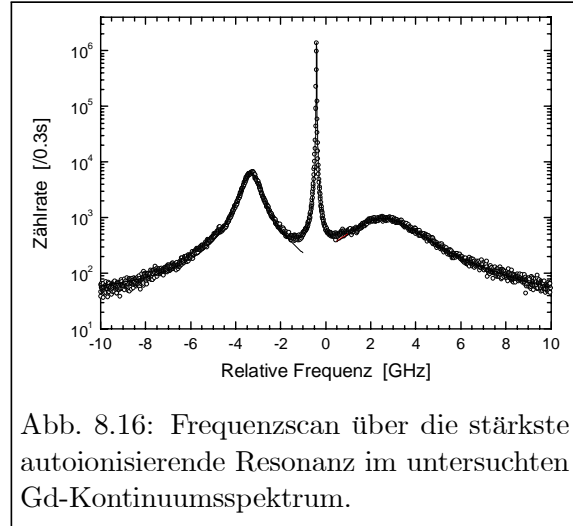


Abb. 8.16: Frequenzscan über die stärkste autoionisierende Resonanz im untersuchten Gd-Kontinuumsspektrum.

Tabelle 8.8: Wellenlänge des Ionisationslasers, Energielage, Linienbreite und Resonanzüberhöhung gegenüber der Kontinuumsionisation für acht ausgewählte AI-Resonanzen.

AI-Resonanz	Wellenlänge Laser 3	Linienlage	Linienbreite	Überhöhung
#	λ_3 [nm]	E_0 [cm^{-1}]	Γ [MHz]	h
1	862.660	49 616.841	174	500
2	861.443	49 633.215	199	6000
3	859.196	49 663.576	20	$2 \cdot 10^5$
4	858.945	49 666.715	29	$2 \cdot 10^4$
5	857.939	49 680.627	20	8000
6	855.817	49 709.530	156	1700
7	854.466	49 728.013	15	7000
8	852.303	49 757.709	42	$1 \cdot 10^4$

Abb. 8.17 zeigt in logarithmischer Darstellung ein zusammengesetztes Spektrum aller stabilen, geraden Gd-Isotope in der $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow \text{AI}$ ($49\,663.576 \text{ cm}^{-1}$) Dreiphotonenionisation. Als Referenzfrequenz dient das Zentrum der Dreifachresonanz von ^{160}Gd . Die Frequenzachse gibt die Summe der Verstimmungen aller drei Laser, also die *transition isotope shift*, an. Aufgrund der symmetrischen Form der aufgenommenen Resonanzkurven wurden Voigtprofile zur Bestimmung der Linienmittellagen angefitet. Für die Lorentzbreite resultierten typische Werte von 9 (1) MHz (FWHM), die zu einer - zumindest für autoionisierende Zustände - extrem großen Lebensdauer von $\tau \approx 18 \text{ ns}$ korrespondieren. Der Gauß-Linienbreitenanteil von 9 (1) MHz (FWHM) steht in guter Übereinstimmung mit der aus den experimentellen Bedingungen erwarteten Restdoppler-

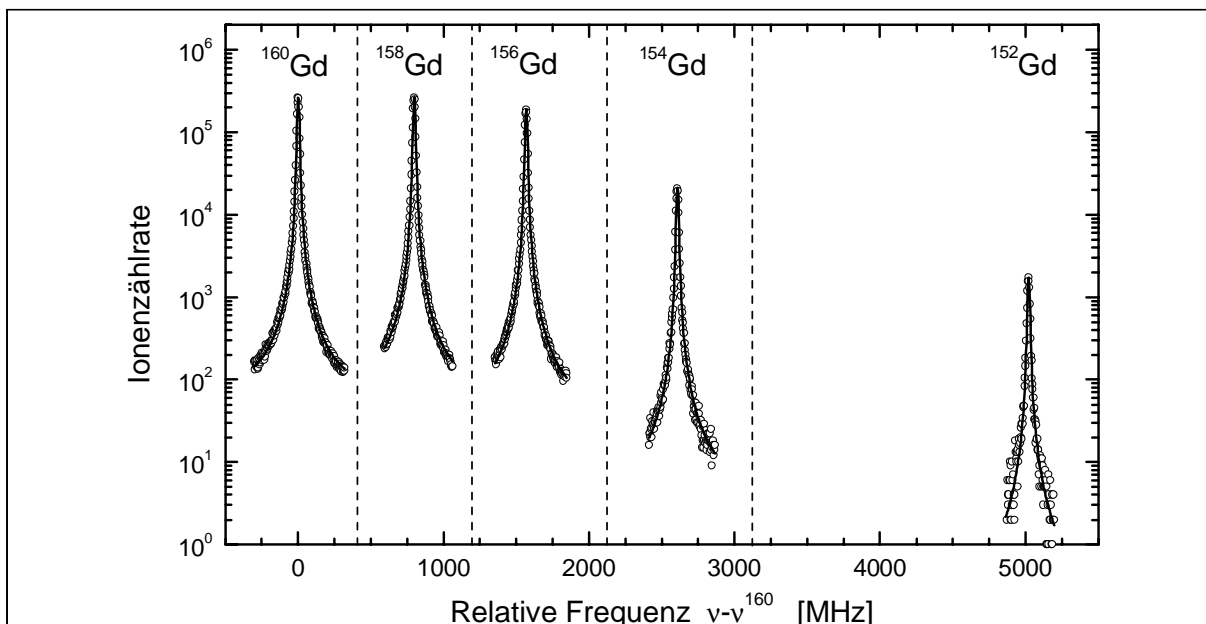


Abb. 8.17: Die experimentell aufgenommenen Spektren (Kreise) und gefitteten Voigtprofile (Linien) zur Bestimmung der Isotopieverschiebung aller geraden Gadoliniumisotope in der $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow \text{AI}$ ($49\,663.576 \text{ cm}^{-1}$) Dreiphotonenionisation. Die Frequenzachse gibt die TIS an.

Tabelle 8.9: Die gemessenen Isotopieverschiebungen im $6s^2\ ^9D_6 \rightarrow$ AI Dreiphotonenübergang. Alle Angaben sind in MHz. Als Fehler sind die Standardabweichungen des Mittelwertes von jeweils 3 Messungen angegeben. Die Linienschwerpunkte der ungeraden Isotope resultieren aus dem „*linear-least-square*“-Fit der *Casimir-Formel* an die gemessenen Peakpositionen der Hyperfeinkomponenten.

AI [cm^{-1}]	^{158}Gd	^{157}Gd (cg)	^{156}Gd	^{155}Gd (cg)	^{154}Gd	^{152}Gd
49 616.841	749.0 (18)	1337.4 (21)	1469.1 (24)	—	2444.5 (30)	4691.3 (42)
49 633.215	800.2 (2)	1434.8 (4)	1571.1 (7)	2100.3 (2)	2610.6 (7)	5020.4 (10)
49 663.576	798.3 (3)	1508.8 (6)	1567.5 (4)	2146.7 (15)	2605.9 (3)	5020.1 (3)
49 666.715	725.4 (3)	1301.5 (7)	1425.3 (6)	—	2374.9 (8)	4577.3 (5)
49 680.627	748.0 (9)	1348.6 (5)	1467.9 (7)	—	2444.6 (15)	4710.3 (10)
49 709.530	1096.8 (7)	1963.8 (8)	2147.5 (3)	—	3566.0 (2)	6820.5 (19)
49 728.013	2872.8 (4)	5261.4 (7)	5612.9 (8)	—	9436.1 (2)	18772.5 (4)
49 757.709	1045.6 (5)	1875.7 (12)	2052.1 (8)	—	3410.4 (14)	6561.1 (4)

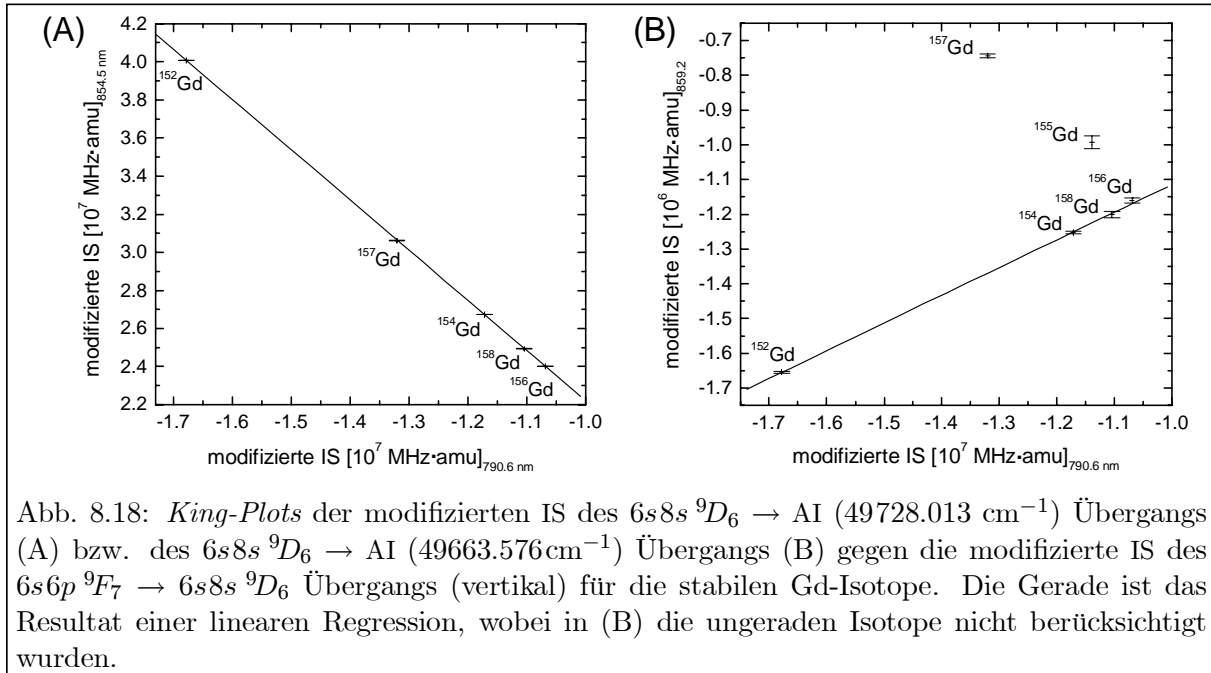


Abb. 8.18: *King-Plots* der modifizierten IS des $6s8s\ ^9D_6 \rightarrow$ AI ($49728.013\ \text{cm}^{-1}$) Übergangs (A) bzw. des $6s8s\ ^9D_6 \rightarrow$ AI ($49663.576\ \text{cm}^{-1}$) Übergangs (B) gegen die modifizierte IS des $6s6p\ ^9F_7 \rightarrow 6s8s\ ^9D_6$ Übergangs (vertikal) für die stabilen Gd-Isotope. Die Gerade ist das Resultat einer linearen Regression, wobei in (B) die ungeraden Isotope nicht berücksichtigt wurden.

breite von ~ 8 MHz. Die ermittelten TIS-Werte für die acht ausgewählten AI-Zustände sind in Tab. 8.9 aufgelistet.

Zur Überprüfung der Genauigkeit in den Isotopieverschiebungsmessungen bzw. zum Auffinden etwaiger systematischer Fehler wurden auch in der dreifach resonanten Ionisation die modifizierten IS des dritten Übergangs $6s8s\ ^9D_6 \rightarrow$ AI gegen die modifizierte IS des zweiten Übergangs $6s6p\ ^9F_7 \rightarrow 6s8s\ ^9D_6$ in einem *King-Plot* aufgetragen.⁵ Die resultierenden Diagramme sind für zwei ausgewählte AI-Zustände in Abb. 8.18 dargestellt. Für die meisten AI-Zustände zeigt sich

⁵Um die IS-Werte für den dritten Übergang zu erhalten, muss man die Differenz zwischen den TIS-Werten aus Tab. 8.9 und den TIS-Werten aus Tab. 8.6 bilden.

ein nahezu perfekter linearer Zusammenhang. Dies bestätigt Abb. 8.18A für den AI-Zustand bei $49\,728.013\text{ cm}^{-1}$. Eine Ausnahme bildet jedoch die AI-Resonanz bei $49\,663.576\text{ cm}^{-1}$, wie Abb. 8.18B verdeutlicht. Die gemessenen modifizierten IS für die beiden ungeraden Isotope $^{155,157}\text{Gd}$ weichen deutlich von der durch die Datenpunkte der geraden Isotope gefitteten Gerade ab. Grund hierfür sind hyperfeininduzierte Zustandsmischungen mit anderen AI-Resonanzen, die in der vorliegenden Auswertung nicht berücksichtigt wurden. Erklärungen dazu sowie die Bestimmung der HFS werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

8.3.3 Hyperfeinstruktur und J-Bestimmung autoionisierender Resonanzen

Zur leichteren Zuordnung der beobachteten Resonanzlinien bei der Bestimmung der Hyperfeinstrukturparameter der AI-Zustände wurden die Zwischenniveaus der ersten beiden Anregungsschritte zur *Hyperfeinzustandsselektion* ausgenutzt. Das Prinzip wurde bereits in Kap. 8.2.2 erläutert. Die vier ausgewählten starken Anregungsleitern (A-D) mit $\Delta F = \Delta J = +1$ im ersten ($6s^2\ ^9D_6 \rightarrow 6s6p\ ^9F_7$) und $\Delta F = \Delta J = -1$ im zweiten ($6s6p\ ^9F_7 \rightarrow 6s8s\ ^9D_6$) resonanten Übergang sind in Abb. 8.19 dargestellt. Beim Verstimmen des Ionisationslasers ($6s8s\ ^9D_6 \rightarrow \text{AI}$) beobachtet man nun in Abhängigkeit vom J -Wert des AI-Zustandes aufgrund der Auswahlregel $\Delta F = 0, \pm 1$ eine, zwei oder drei Resonanzlinien. Die Zahl der beobachteten Resonanzen für

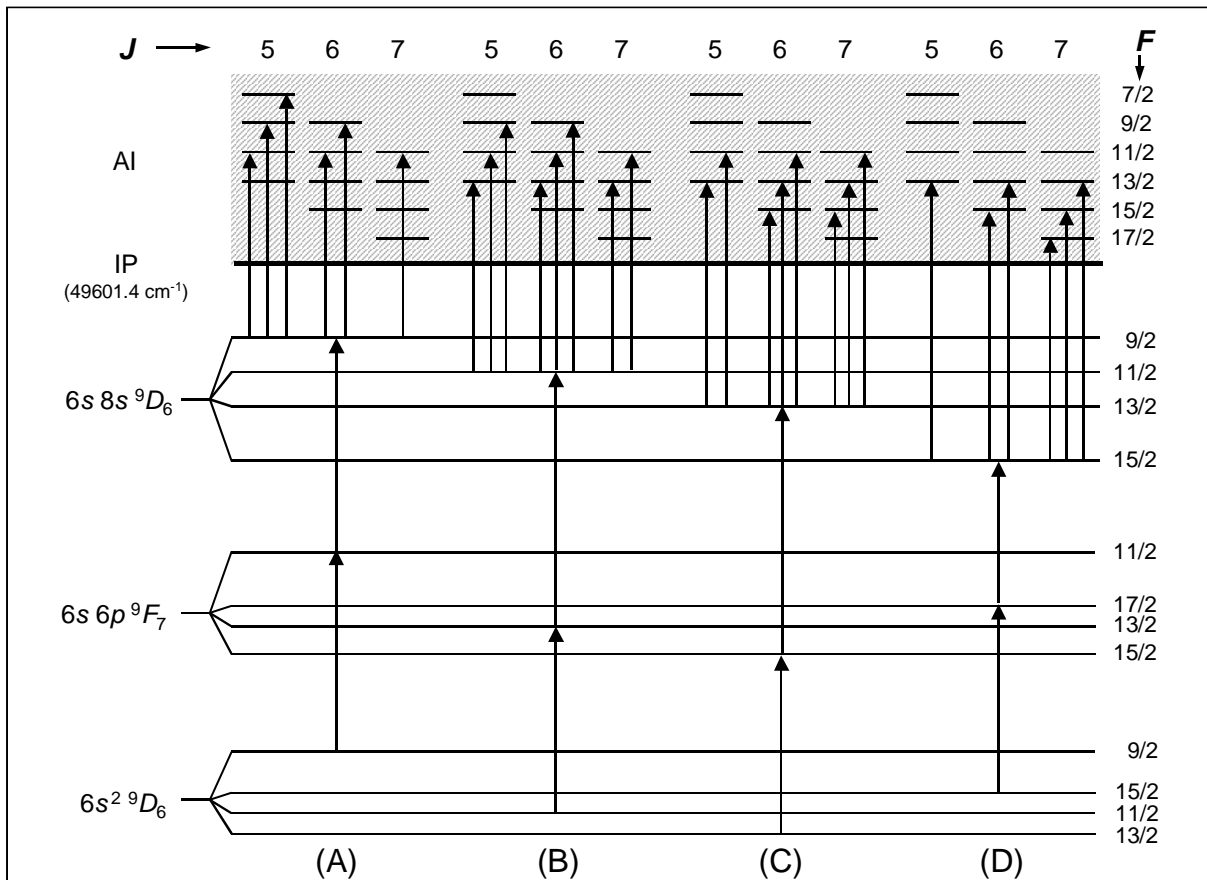


Abb. 8.19: Hyperfeinstrukturaufspaltung der ungeraden Isotope $^{155,157}\text{Gd}$ (Kernspin $I = 3/2$) in der dreifach resonanten Ionisation. Die ausgewählten Übergänge verdeutlichen die *Zwischenniveau-Hyperfeinzustandsselektion* zur Bestimmung der HFS-Parameter und des J -Wertes der autoionisierenden Resonanzen.

Tabelle 8.10: Die Anzahl der zu beobachtenden HFS-Resonanzlinien für $^{155,157}\text{Gd}$ (Kernspin $I = 3/2$) beim Verstimmen des Ionisationslasers für verschiedene Hyperfeinübergänge in Abhängigkeit vom J -Wert der AI-Resonanz.

Übergang im 1. und 2. Anregungsschritt	$J = 5$	$J = 6$	$J = 7$
$F = 9/2 \rightarrow 11/2 \rightarrow 9/2$	3	2	1
$F = 11/2 \rightarrow 13/2 \rightarrow 11/2$	3	3	2
$F = 13/2 \rightarrow 15/2 \rightarrow 13/2$	2	3	3
$F = 15/2 \rightarrow 17/2 \rightarrow 15/2$	1	2	3

verschiedene J -Werte des AI-Zustandes ist in Tab. 8.10 zusammengestellt. Sie erlaubt eine eindeutige Zuordnung der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J wenn zumindest zwei geeignete der vier unterschiedlichen Anregungsleitern (A-D) vermessen werden.

Bei den acht ausgewählten AI-Zuständen wurden jeweils die vier Anregungsleitern (A-D) für das Isotop ^{157}Gd aufgenommen. Für zwei der Resonanzen wurde zusätzlich die HFS von ^{155}Gd bestimmt. Abb. 8.20 zeigt die Resultate für ^{157}Gd am Beispiel des AI-Zustandes mit der Niveauenergie $E_0 = 49\,666.715\text{ cm}^{-1}$. Die resonant angeregten Übergänge in den beiden ersten Schritten sind in den Spektren dargestellt und der Ionisationslaser wurde in 10 MHz Schritten über die Hyperfeinresonanzen verstimmt. Die Frequenzachse gibt die TIS vom $6s^2\ ^9D_6 \rightarrow \text{AI}(49\,666.715\text{ cm}^{-1})$ Übergang an. Insgesamt wurden für jeden AI-Zustand drei Sets dieser Art aufgenommen. Anhand der beobachteten Anzahl an Resonanzlinien kann mit Hilfe von Tab. 8.10 diesem AI-Zustand ein J -Wert von 7 zugewiesen werden. Der in Teil A der Abbildung auf der linken Flanke des Resonanzsignales ansatzweise zu erkennende *Schattenpeak* stammt von einem in den Zwischenschritten nichtresonanten Übergang aus der Grundzustandshyperfeinkomponente $F = 11/2$ in die $F = 13/2$ Hyperfeinkomponente des AI-Zustandes. An die experimentellen Spektren wurden zur Festlegung der Linienpositionen Voigtprofile mit identischen Breiten für alle HFS-Komponenten und statistischer Wichtung der Datenpunkte gefittet. Aus den ermittelten Peakpositionen erfolgte durch Fitten der Casimir-Formel (siehe Gl. 8.2) die Bestimmung der HFS-Konstanten A und B sowie der IS des Linienschwerpunktes. Die aus den Messungen resultierenden Ergebnisse sowie der ermittelte J -Wert sind in Tab. 8.11 respektive 8.9 angegeben.

Von den 8 untersuchten AI-Zuständen wiesen 7 eine Gesamtdrehimpulsquantenzahl von $J = 7$ auf. Lediglich für einen Zustand ($E_0 = 49\,616.841\text{ cm}^{-1}$) konnte ein J -Wert von 5 gefunden werden. Dieses Ungleichgewicht liegt darin begründet, dass bis auf diesen einen Zustand ausschließlich starke Resonanzen mit großer Überhöhung (siehe Tab. 8.8) untersucht wurden. Dies bestätigt wiederum die Vermutung, dass aufgrund der Drehimpulsbarriere zwischen AI-Zustand und ionischem Grundzustand die Lebensdauern umso größer, d.h. die Linienbreiten umso kleiner sind, je größer der J -Wert der AI-Resonanz.

Für den in Tab. 8.11 mit \star markierten AI-Zustand treten bei der Auftragung der modifizierten IS in einem *King-Plot* (siehe Abb. 8.18B) für die beiden ungeraden Isotope $^{155,157}\text{Gd}$ deutliche Abweichungen von der Fitgeraden der geraden Isotope auf. Diese sind auf hyperfeininduzierte Zustandsmischungen mit einem breiten AI-Zustand, der direkt an die schmale AI-Resonanz angrenzt (siehe Abb. 8.16), zurückzuführen. Das Fitten der HFS mit der *Casimir-Formel* ist daher unzulässig. Es müsste eine exakte HFS-Analyse unter Berücksichtigung aller

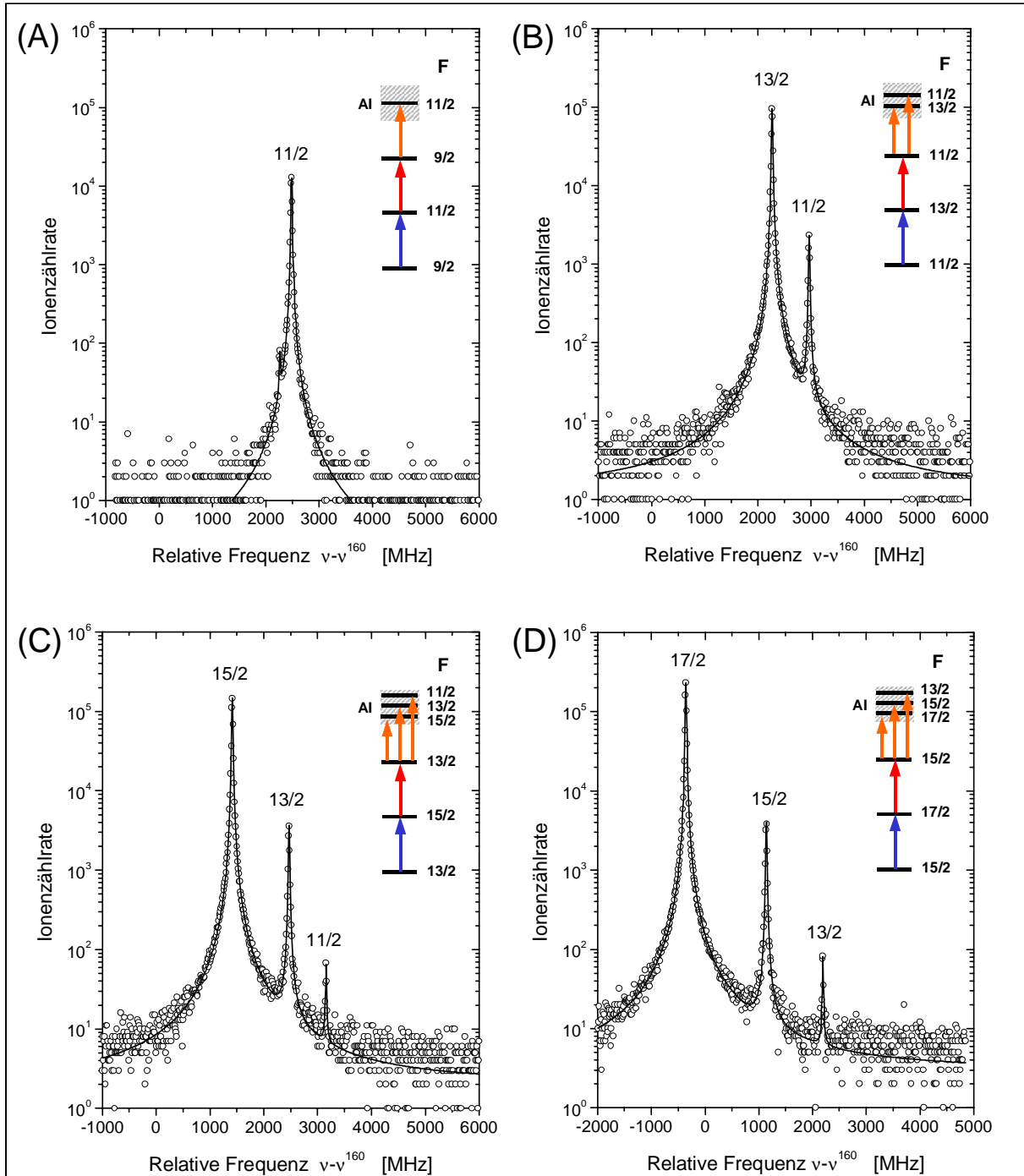


Abb. 8.20: Hyperfeinspektren im $6s8s\ ^9D_6 \rightarrow \text{AI}$ (49666.715 cm^{-1}) Übergang für das Isotop ^{157}Gd . Die ersten beiden Anregungslaser wurden gemäß den eingezeichneten Anregungsleitern auf die vier verschiedenen $\Delta F = +1$ bzw. $\Delta F = -1$ Hyperfeinkomponenten des $6s^2\ ^9D_6 \rightarrow 6s6p\ ^9F_7$ und des $6s6p\ ^9F_7 \rightarrow 6s8s\ ^9D_6$ Übergangs abgestimmt. Beim Verstimmen des Ionisationslasers erhält man je nach Anregungsleiter eine (A), zwei (B) oder drei (C, D) Resonanzlinien, so dass eine eindeutige J -Wert Bestimmung für den autoionisierenden Zustand, hier $J = 7$, möglich ist. Die Zahlen an den Resonanzkurven geben die F -Quantenzahl des obersten Zustandes an. Neben den experimentell gewonnenen Spektren (Kreise) sind auch die Voigtprofil-Fits (Linien) eingezeichnet.

Tabelle 8.11: J -Wert und HFS-Konstanten von ^{155}Gd und ^{157}Gd für die ausgewählten AI-Zustände. Alle Angaben sind in MHz. Als Fehler sind die Standardabweichungen aus dem „*linear-least-square*“-Fit der Casimir-Formel an die gemessenen Peakpositionen angegeben. Für den mit \star markierten AI-Zustand wurde die Lage der $F = 17/2$ Komponente nicht mitberücksichtigt. Weitere Erläuterungen dazu im Text.

AI [cm ⁻¹]	J	$A(^{155}\text{Gd})$ [MHz]	$B(^{155}\text{Gd})$ [MHz]	$A(^{157}\text{Gd})$ [MHz]	$B(^{157}\text{Gd})$ [MHz]
49 616.841	5	—	—	-186.02 (36)	-495.1 (72)
49 633.215	7	-101.22 (2)	-261.2 (7)	-132.73 (4)	-267.3 (11)
49 663.576 \star	7	-98.63 (22)	-343.9 (42)	-129.68 (10)	-379.2 (17)
49 666.715	7	—	—	-146.53 (9)	-422.9 (20)
49 680.627	7	—	—	-161.17 (12)	23.8 (29)
49 709.530	7	—	—	-105.23 (9)	-376.5 (25)
49 728.013	7	—	—	-65.53 (8)	737.5 (19)
49 757.709	7	—	—	-113.93 (15)	430.3 (37)

Offdiagonalterme, wie beispielsweise in [Bus93] und [Bus00b] für hochenergetische Zustände in Sr bzw. Ca beschrieben, durchgeführt werden. Wenn versuchsweise die $F = 17/2$ Resonanz unberücksichtigt bleibt, so liefert der einfache Fit Resultate mit kleinem χ^2 von ~ 3 . Diese sind in Tab. 8.11 angegebenen. Dass es gerechtfertigt ist, die $F = 17/2$ Komponente außer Betracht zu lassen, erkennt man an den Verhältnissen $A(^{157}\text{Gd})/A(^{155}\text{Gd}) = 1.31(1)$ und $B(^{157}\text{Gd})/B(^{155}\text{Gd}) = 1.10(2)$, welche sehr gut mit den Ergebnissen $A(^{157}\text{Gd})/A(^{155}\text{Gd}) = 1.31(1)$ und $B(^{157}\text{Gd})/B(^{155}\text{Gd}) = 1.07(1)$ für die in der einfach resonanten Anregung untersuchten Übergänge übereinstimmen. Sie ist demnach die einzig ungestörte Linie, so dass der störenden, schwächeren AI-Nachbarresonanz (in Abb. 8.15 die linke Resonanz) ein J -Wert von 6 zuzuordnen ist.

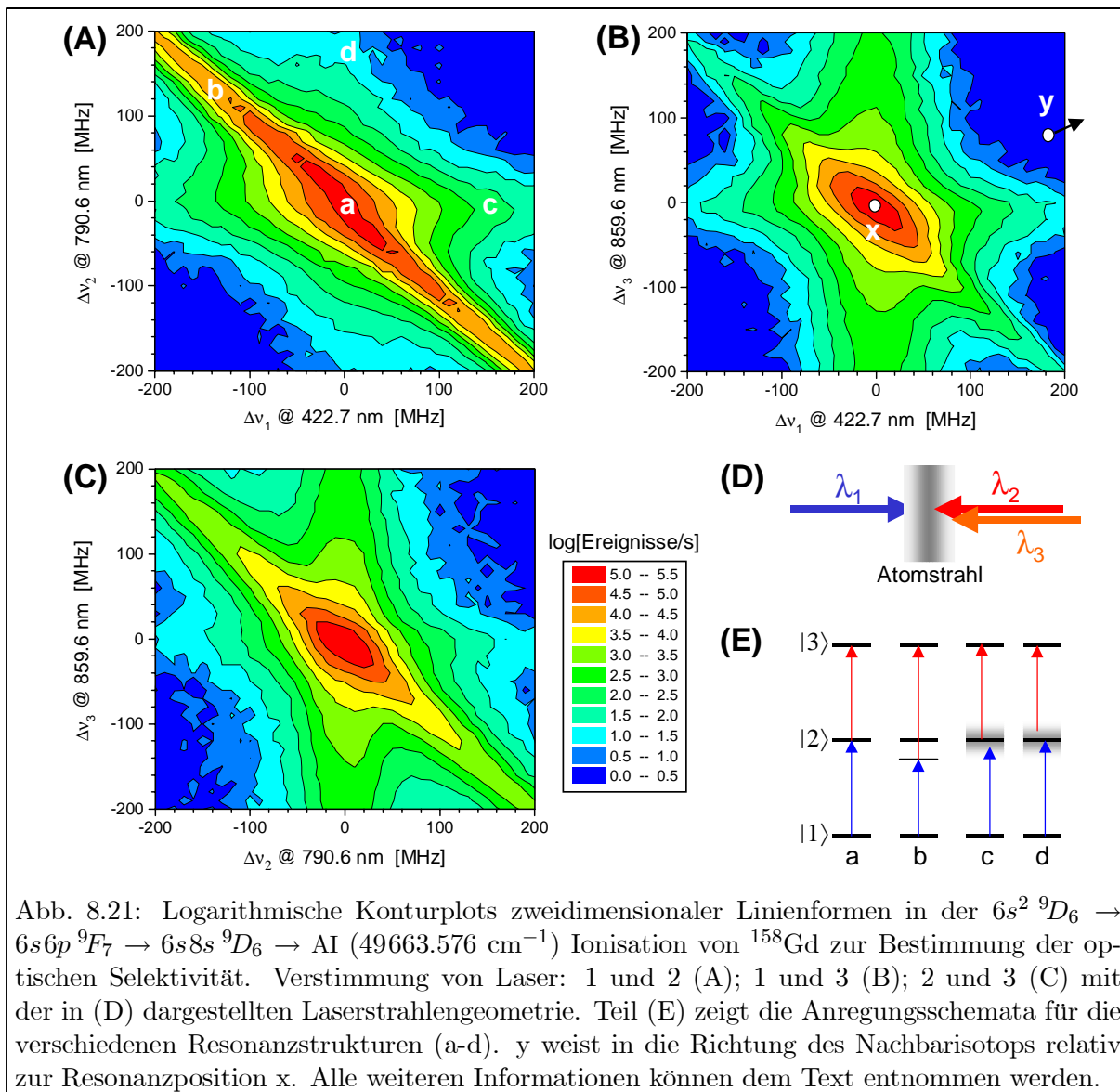
8.3.4 Linienform und geschätzte Isotopenselektivität

Zur Bestimmung der Struktur des Resonanzsignales und zur experimentellen Abschätzung der optischen Selektivität S_{opt} für das ausgewählte effizienteste dreifach resonante Ionisationsschema $6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow 6s6p \ ^9F_7 \rightarrow 6s8s \ ^9D_6 \rightarrow \text{AI}(49\,663.576 \text{ cm}^{-1}, J = 7)$ wurden mit dem Mainzer Diodenlasersystem zweidimensionale optische Spektren des ^{158}Gd -Isotops aufgenommen. Um S_{opt} von der Selektivität des Massentrennungsschrittes S_{mass} zu separieren, war es notwendig, das QMS im RF-*only* Modus zu betreiben. Bei den Messungen wurden realistische analytische Bedingungen verwendet, d.h. der Ofen stand nahe an der Ionisationsregion (Abstand $\sim 2.5 - 3$ cm), um eine möglichst hohe Transporteffizienz zu gewährleisten, und die Laserleistungen wurde in allen Schritten maximiert ($P_1 = 2$ mW, $P_2 = 10$ mW, $P_3 = 30$ mW; zylindrische Fokussierung aller Laser auf $\sim 300 \mu\text{m}$ Breite bei $2 - 3$ mm Höhe)⁶. Damit konnte eine möglichst große Ionisationseffizienz gewährleistet werden. Bei den genannten Laserleistungen trat noch keine Linienverbreiterung oder AC-Stark Aufspaltung auf. Anschließend wurde die ^{158}Gd -Zählrate

⁶Der Einbau leistungsstärkerer Laserdioden erfolgte erst später.

als Funktion der Verstimmung jeweils zweier Diodenlaserschritte bei fixierter Resonanzfrequenz des verbleibenden Lasers in einem Bereich von ± 200 MHz um die Resonanz herum aufgenommen. Die Schrittweite betrug 10 MHz. Die Resultate sind als logarithmische Konturplots in Abb. 8.21A-C dargestellt. Jede Farbstufe stellt eine Signalabnahme um eine halbe Größenordnung dar, wobei ein dynamischer Bereich von etwa sechs Größenordnungen abgedeckt wird. Die gewählte räumliche Orientierung der drei Laser ist in Abb. 8.21D zu sehen. Sie gewährleistet maximale Dopplerreduktion.

Die logarithmische Auftragung lässt in allen drei Fällen außer einem scharfen Peak im Zentrum (a) und einer deutlichen Signalüberhöhung entlang der Diagonalen (b) zwei weitere, zueinander senkrechte Substrukturen deutlich geringerer Intensität (c+d) erkennen. Anhand der in Teil (E) der Abbildung dargestellten Anregungsschemata für ein Drei-Niveau-System kann eine einfache Erklärung der einzelnen Strukturen erfolgen. In (a) sind beide Laser mit den jeweiligen Übergängen in Resonanz was maximale Ionisationseffizienz liefert (*resonanzverstärkter Zweiphotonenprozess*). Entlang der Diagonalen (b) bleibt die Bedingung des *Zweiphotonenprozesses*



$\Delta\nu_1 + \Delta\nu_2 = 0$ erfüllt, d.h. die Summe der Photonenenergien reicht immer aus, um einen resonanten Übergang in den betreffenden Zustand zu veranlassen. Die beiden anderen Strukturen treten für den Fall der *Ein-Photon-Resonanz* auf, bei der $\Delta\nu_2 = 0$ (c) oder $\Delta\nu_1 = 0$ (d) gilt. Man kann dies anschaulich so interpretieren, dass der Populationstransfer bei der Verstimmung nur eines Lasers durchaus noch recht effizient auf der Lorentzflanke des entsprechenden Übergangs erfolgt. Bei einer zusätzlichen Verstimmung des zweiten Lasers fällt die Ionisationseffizienz allerdings deutlich ab. Betrachtet man Schnitte durch die Linienprofile bei resonanter Einstrahlung von zwei der drei Laser, so können die resultierenden Resonanzkurven sehr gut durch Voigtprofile beschrieben werden (vgl. Abb. 8.16) mit homogenen Linienbreiten von ungefähr 10 MHz und inhomogenen Linienbreiten von etwa 15–20 MHz. Zur theoretische Beschreibung der beobachteten Resonanzstrukturen im Dichtematrixformalismus sei auf [Bus99, Nör99] verwiesen.

Anhand der Abb. 8.21A-C und der gemessenen Isotopieverschiebungen in allen Schritten kann die optische Selektivität des Nachweises in der Unterdrückung der beiden nächsten stabilen Nachbarisotope, ^{157}Gd und ^{160}Gd , abgeschätzt werden. Dazu wird die Zählrate auf einer Frequenzposition in der Richtung in der man das Nachbarisotop erwarten würde⁷ bestimmt und durch die Zählrate in der Resonanz von ^{158}Gd geteilt. Die beiden Frequenzpositionen sind in der Abbildung (B) mit „x“ und „y“ markiert. Dabei ergibt sich für jede zweidimensionale Verstimmung ein Wert von $> 10^5$. Kombiniert man die Selektivitäten in den drei einzelnen Anregungs-/Ionisationschritten, so erhält man eine optische Gesamtselektivität - pessimistisch abgeschätzt - von $S_{\text{opt}} > 10^9$. Berücksichtigt man jetzt noch die Selektivität im Massentrennungsschritt von $S_{\text{mass}} > 10^4$, so resultiert auch im ungünstigsten Fall eine Gesamtselektivität von mindestens $S > 10^{12}$, was die für das Erreichen der gesteckten Ziele erforderliche Isotopen-selektivität weit übertrifft.

Nach Auffinden einer geeigneten resonanten Anregungsleiter mit Bestimmung der spektroskopisch relevanten Größen in allen Schritten steht nunmehr dem Einsatz der resonanten Laserionisations-Massenspektrometrie mit der LARISSA-Nachweisapparatur für analytische Messungen an Gadolinium nichts mehr im Wege.

⁷Die IS beträgt in den einzelnen Anregungsschritten teilweise mehrere GHz, so dass die wahre Position der Nachbarisotope nicht in den Abbildungen dargestellt werden kann.

Kapitel 9

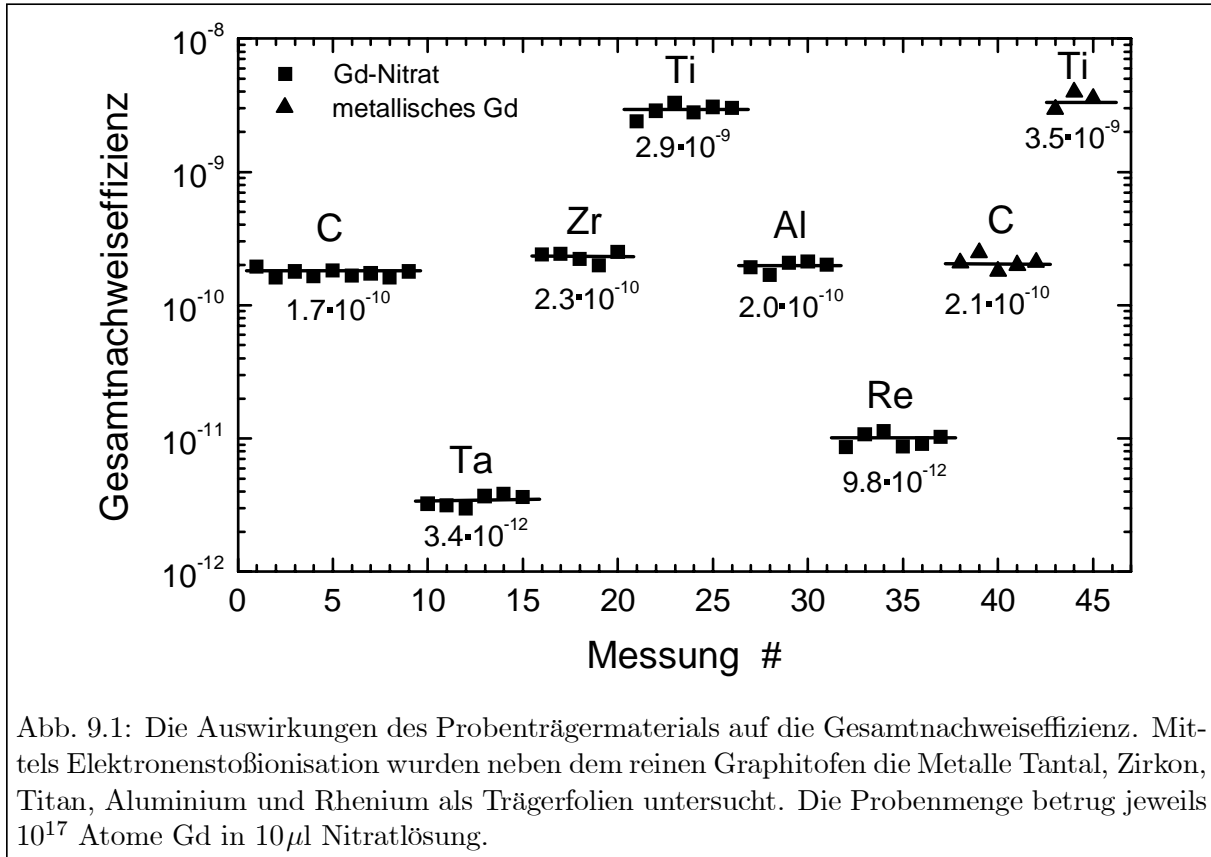
Analytische Ergebnisse

Dieses Kapitel beschreibt die experimentellen Untersuchungen, die zur Spezifizierung der resonanten Laserionisations-Massenspektrometrie mit dem Mainzer Diodenlasersystem für den effizienten Spurennachweis von Gadolinium durchgeführt wurden. Dazu gehören Studien zur Wahl eines geeigneten Probenträgermaterials sowie die Bestimmung der erreichbaren Isobaren-selektivität, Nachweisgrenze und der Präzision bei Isotopenverhältnismessungen. Abschließend werden erste analytische Messungen an kosmochemischen und medizinischen Proben vorgestellt. Es wurde dabei die effizienteste dreifach resonante Ionisationsleiter $6s^2\ ^9D_6 \rightarrow 6s6p\ ^9F_7 \rightarrow 6s8s\ ^9D_6 \rightarrow \text{Al}$ ($49\,663.576\ \text{cm}^{-1}$) eingesetzt.

9.1 Wahl des Probenträgermaterials

Zur Optimierung der Atomisation des Gadoliniums im elektrothermisch geheizten Graphitofen und damit einhergehend zur Steigerung der Gesamtnachweeffizienz wurden eine Reihe von Untersuchungen hinsichtlich der Wahl eines geeigneten Reduktionsmittels durchgeführt. Dabei wurden jeweils $10\ \mu\text{l}$ Gd-Nitratlösung mit 10^{17} Atomen Gd auf Folien unterschiedlichen Materials pipettiert, 20 Minuten bei ca. 200°C eingedampft, nach geeigneter Faltung in den Graphitofen eingebracht und über eine vorgegebene Ofenstromrampe ausgeheizt. Als Trägerfolien der Größe $6\ \text{mm} \times 8\ \text{mm}$ und der Stärke $15\ \mu\text{m}$ kamen Tantal (Ta), Zirkon (Zr), Titan (Ti), Aluminium (Al) und Rhenium (Re) zum Einsatz. Jede Messung wurde mindestens fünfmal wiederholt. Die Ionisation erfolgte mittels Elektronenstoß. Grund hierfür war einerseits der deutlich geringere experimentelle Aufwand, andererseits die hohe Reproduzierbarkeit, da über mehrere Tage hinweg identische Messbedingungen gewährleistet waren. Die Hauptaussage dieser Studie ist jedoch unabhängig vom eingesetzten Ionisationsprozess.

Wie Abb. 9.1 verdeutlicht, erwies sich Ti als Trägerfolie besonders geeignet. Ti führt zu einer Verringerung der Reduktions- und Atomisationstemperatur von Gd um etwa $300 - 400^\circ\text{C}$, so dass eine deutlich effizientere Reduktion des Gd-Nitrats zu metallischem Gd, eine starke Verminderung des Oberflächenionenanteils sowie eine Verringerung des Untergrundes erzielt werden konnte. Mit Hilfe von großen Massenscans ($0 - 500\ \text{amu}$) wurde dies direkt experimentell überprüft. So verringerte sich der stoßionisierte GdO und Gd₂O₃ Anteil auf den entsprechenden Massen um etwa eine Größenordnung. All die genannten Punkte führten zu einer signifikanten Effizienzsteigerung von einem Faktor 17 gegenüber der Probe, die ohne Trägerfolie in den reinen Graphitofen eingebracht wird. Dieser Überhöhungsfaktor konnte auch beim Einbringen



von metallischem Gadolinium, welches ebenfalls schon stark oxidiert war, beobachtet werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 9.1 zusammengefasst. Der komplexe Atomisationsprozess, der auf der Desorption des reduzierten Metalls beruht, wurde von S. Diel im Rahmen ihrer Diplomarbeit [Die00] detailliert untersucht. An dieser Stelle soll daher nicht weiter darauf eingegangen werden.

Das Einbringen der Probe in den Graphitofen gemeinsam mit einer Trägerfolie hat zudem den Vorteil, dass nach dem Ausheizvorgang der Probenträger inklusive aller Rückstände aus dem Graphitröhrchen entfernt werden kann, sofern die maximale Ofentemperatur unterhalb des Schmelzpunktes der Folie liegt. Wie gezeigt werden konnte, werden dadurch *Memoryeffekte* bei Wiederverwendung des Graphitröhrchens minimiert und liegen unterhalb 0.1%.

Tabelle 9.1: Relative Atomisationseffizienzen ϵ der untersuchten Probenträgermaterialien. Der Wert für Graphit wurde auf $\epsilon = 1$ normiert.

Material	C	Al	Ti	Zr	Ta	Re
Ordnungszahl Z	6	13	22	40	73	75
rel. Effizienz ϵ	1	1.2	17.0	1.4	0.02	0.06

9.2 Bestimmung der Isobarenselektivität

Auftretende Interferenzen mit Isobaren oder Molekülen gleicher Masse sind bei herkömmlichen Massenspektrometrieverfahren üblicherweise der limitierende Faktor in der Präzision von Isotopenverhältnismessungen. Abb. 9.2 zeigt einen Ausschnitt aus der Nuklidkarte mit den stabilen Isobaren von Gadolinium und deren Häufigkeiten im natürlichen Isotopengemisch in Atomprozent. Gerade im Falle von Gadolinium in Meteoritenproben kann - pessimistisch abgeschätzt - ein Überschuss im Isobarenverhältnis $^{152}\text{Sm}/^{152}\text{Gd}$ von bis zu 10^5 vorliegen. Eine chemische Probenpräparation ist aufgrund der niedrigen Probenmenge von wenigen 10^{10} Atomen Gesamtgehalt entsprechend einigen pg an Gd nicht möglich. Um eine Genauigkeit im Isotopenverhältnis im Bereich von 5 – 10% zu erreichen, muss demzufolge mittels resonanter Laserionisation eine Isobarenunterdrückung von $>10^7$ erreicht werden.

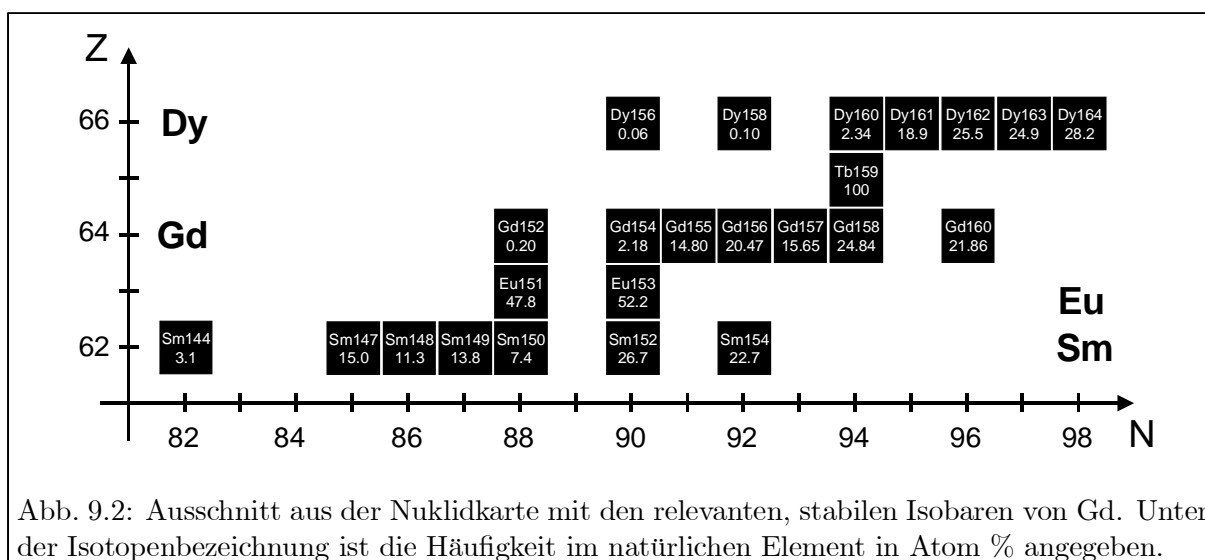


Abb. 9.2: Ausschnitt aus der Nuklidkarte mit den relevanten, stabilen Isobaren von Gd. Unter der Isotopenbezeichnung ist die Häufigkeit im natürlichen Element in Atom % angegeben.

Zur Bestimmung der Isobarenselektivität wurde in den Graphitofen eine Nitratlösung mit einem Cocktail von jeweils 10^{19} Atomen der Elemente Samarium, Europium, Gadolinium und Dysprosium eingebracht und bei Temperaturen von $T \sim 1700^\circ\text{C}$ ausgeheizt. Mittels Elektronenstoßionisation konnte nach Beendigung der Messung sichergestellt werden, dass alle eingebrachten Elemente nahezu vollständig verdampft wurden. Die Diodenlaser wurden resonant auf das Spurenisotop ^{152}Gd eingestellt und das Quadrupol-Massenspektrometer mehrfach über den interessierenden Massenbereich von 144 amu bis 164 amu verfahren. Das resultierende Massenspektrum ist in Abb. 9.3 dargestellt. Die maximale ^{152}Gd -Zählrate liegt einen Faktor $1.2 \cdot 10^5$ über dem nahezu konstanten Untergrund (durchgezogene Linie), der nur im Bereich der Massen 161 – 164 amu eine leichte

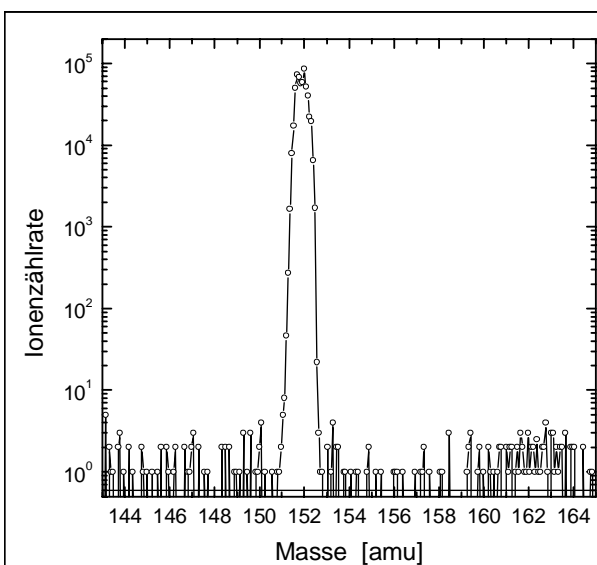


Abb. 9.3: Bestimmung der Isobarenselektivität in der dreifach resonanten Ionisation. Weitere Erläuterungen im Text.

Tabelle 9.2: Parameter und Resultate in der Bestimmung der Isobarenselktivität S_{Isobar} und der Gesamteffizienz ϵ für den Nachweis von Gadolinium mit dem Mainzer Diodenlasersystem. Zum Vergleich ist der am PNNL gemessene Wert mit aufgenommen (\star). Die Leistungen P der eingesetzten Laser für die einfach bis dreifach resonante Ionisation sind angegeben. Alle Laser waren zylindrisch fokussiert. Der mit ($\star\star$) markierte Wert ist begrenzt durch einen Neutralteilchenuntergrund aus dem Graphitofen.

Anregung	P_1 [mW]	P_2 [mW]	P_3 [mW]	$\lambda_{\text{Ion}}, P_{\text{Ion}}$	S_{Isobar}	ϵ
einfach	2	—	—	364 nm, 3 W	50	$1 \cdot 10^{-7}$
zweifach	2	35	—	514 nm, 8 W	200	$3 \cdot 10^{-8}$
dreifach	2	35	55	—	$>1 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^{-6}$
dreifach \star	2.5	100	400	—	$>4 \cdot 10^5 \star\star$	$3 \cdot 10^{-5}$

massenabhängige Erhöhung zeigt. Diese wird auf die Oberflächenionisation von Dysprosium zurückgeführt. Auf der Masse des zweithäufigsten Samariumisotops ^{154}Sm konnte keine Untergrunderhöhung beobachtet werden. Da ^{152}Sm etwa 110 mal häufiger¹ in der Probe vorhanden ist als ^{152}Gd , erhält man aus diesem Wert durch Multiplikation mit der ^{152}Gd -Signalüberhöhung eine - lediglich Untergrund limitierte - Isobarenselktivität von $1.3 \cdot 10^7$. Dies ist für alle in Kap. 1.3 genannten Anwendungen ausreichend. Da das Resonanzsignal der häufigsten Gadoliniumisotope $^{156,158,160}\text{Gd}$ um einen Faktor ~ 100 über dem von ^{152}Gd liegen würde, ist der angegebene Wert als konservative untere Grenze für die Isobarenselktivität auch bezogen auf die Unterdrückung von Dysprosium trotz der in diesem Massenbereich beobachteten minimalen Untergrunderhöhung korrekt. Die erreichten Isobarenselktivitäten in der einfach bis dreifach resonanten Ionisation sind in Tab. 9.2 aufgenommen. Aufgrund von nichtresonanten Ionisationsprozessen mit dem Ar^+ -Laser kann nur bei der dreifach resonanten Ionisation, unter ausschließlicher Verwendung von Diodenlasern, die geforderte Isobarenselktivität erfüllt werden.

9.3 Bestimmung der Nachweiseffizienz und der Linearität

Die erreichbare Nachweiseffizienz bzw. Nachweisgrenze ist ein weiteres entscheidendes Kriterium für die Spuren- und Ultraspurenanalyse. Die Bestimmung der Gesamteffizienz für das ausgewählte dreifach resonante Ionisationsschema erfolgte sowohl mit dem Mainzer Diodenlasersystem als auch mit dem am PNNL zur Verfügung stehenden Lasersystem an $10 \mu\text{l}$ Gadoliniumnitratproben mit einem ^{152}Gd -Gehalt von jeweils $1 \cdot 10^{13}$ Atomen, aufgedampft auf einer $15 \mu\text{m}$ dicken Ti-Folie. Die verwendeten Laserleistungen sind in Tab. 9.2 angegeben. Alle drei Laser wurden zylindrisch fokussiert, um maximale Intensitäten und optimalen Überlapp zum Atomstrahl zu erreichen. Die Laser wurden zunächst mit einer metallischen Gadoliniumprobe auf die Resonanzfrequenz von ^{158}Gd abgestimmt. Dann wurde ein neuer Ofen mit der Gd-Nitratprobe beladen, das QMS auf Masse 152 amu eingestellt und alle resonanten Laser auf die ^{152}Gd -Resonanzfrequenz der Ionisationsleiter fixiert. Die Atomstrahlquelle befand sich in „close-coupled“-Konfiguration. Der Ofenstrom wurde langsam über den Messrechner (Mainz) bzw. manuell (Richland) erhöht, bis die Atomstrahlintensität bei einer Ofentemperatur von

¹Der Überschuss an Sm ergibt sich aus der eingesetzten Probenmenge und den relativen Häufigkeiten nach Abb. 9.2.

1700 – 1800 °C deutlich abnahm und eine weitere Datennahme nur zu einer Erhöhung des Untergrundes beigetragen hätte. Die Messungen wurden für die einfach, zweifach und dreifach resonante Ionisation durchgeführt und mehrfach wiederholt. Durch Integration der Signale und Vergleich mit der Zahl der eingesetzten Atome bestimmt man die jeweilige Gesamteffizienz ε . Die in Mainz gewonnenen Resultate für die ein- bis dreifach resonante Ionisation sind in Abb. 9.4 dargestellt und die Mittelwerte in Tab. 9.2 zusammengestellt. Das Ergebnis für die Gd-DTPA Proben liegt etwa 40% unter dem Wert für die Gd-Nitratproben. Dies ist auf die unterschiedliche chemische Bindungsform und eine resultierende geringere Effizienz in der Reduktion und der Atomisation zurückzuführen. Die Messungen am PNNL zeigten, dass für die dreifach resonante Ionisation bei Sättigung aller Übergänge eine Gesamtnachweisschwindigkeit von $>3 \cdot 10^{-5}$ erreicht wird. Bei Einsatz des leistungsmäßig schwächeren Diodenlasersystems reduziert sich die Nachweisschwindigkeit um etwa eine Größenordnung (vgl. Tab. 9.2). Anhand dieser Studien, die analog auch mit Elektronenstoßionisation durchgeführt wurden, kann die Atomisationseffizienz mit $\sim 30\%$, die Transporteffizienz und der Überlapp zwischen Atom- und Laserstrahlen mit $\sim 10\%$ sowie die Transmission des Quadrupols und die Nachweisschwindigkeit mit $\sim 50\%$ abgeschätzt werden. Berücksichtigt man jetzt noch die Besetzungswahrscheinlichkeit des $6s^2 \ ^9D_6$ Grundzustandes mit $\sim 15\%$ (siehe Tab. 3.1), so kann für den dreistufigen Laserionisationsprozess eine Ionisationseffizienz von $\sim 3 - 5\%$ abgeschätzt werden.

Im Hinblick auf die medizinische Anwendung wurden zur Bestimmung der Nachweisgrenze und der Linearität in der Nachweisschwindigkeit für das Mainzer Diodenlasersystem zahlreiche Effizienzmessungen an Gd-DTPA Proben mit unterschiedlichen Gadoliniumgehalten durchgeführt. Die Proben lagen gelöst in Salpetersäure vor. Die erste Messreihe wurde mit Titan als Trägerfolie aufgenommen. Wie die zur oberen Geraden in Abb. 9.5 gehörenden Datenpunkte (Kreise) verdeutlichen, wurde über einen dynamischen Bereich von sechs Größenordnungen eine ausgezeichnete Linearität mit einer Geradensteigung von 0.988 (26) demonstriert. Die Gesamteffizienz betrug reproduzierbar $1.5 (5) \cdot 10^{-6}$. Durch Messungen an Blindproben (leere Titanfolie von Goodfellow mit maximal kommerziell erhältlicher Reinheit von 99.999% sowie $10 \mu\text{l}$ reiner Nitratlösung auf Ti-Folie) wurde festgestellt, dass die verwendete Menge an Titanfolie (etwa $3 \text{ mg} \hat{=} 4 \cdot 10^{19}$ Atome Ti) ca. $5 \cdot 10^{11}$ Atome Gd entsprechend $\sim 1 \cdot 10^{11}$ Atome ^{158}Gd freisetzt. Dieser Untergrund stellt die limitierende Größe für das Nachweissystem dar. Daher waren Untersuchungen zur Linearität in der Nachweisschwindigkeit an kleineren Probenmengen im Bereich von wenigen 10^{10} Atomen ^{158}Gd nicht möglich. Die untere Nachweisgrenze von $\sim 10^{11}$ Atome ^{158}Gd für das Einbringen der Probe auf einer Ti-Trägerfolie in den Graphitofen ist in Abb. 9.5 grau schattiert eingezeichnet.

Die gleichen Messungen wurden anschließend noch einmal ohne Trägerfolie durchgeführt. Auch hier wurde gemäß Abb. 9.5 (untere Gerade) eine hervorragende Linearität in der Nachweisschwindigkeit beobachtet. Die Geradensteigung betrug 1.014 (17) bei einer Gesamteffizienz von $5.3 (13) \cdot 10^{-8}$. Trotz einer Effizienzreduzierung um einen Faktor ~ 25 (dies lässt sich mit der

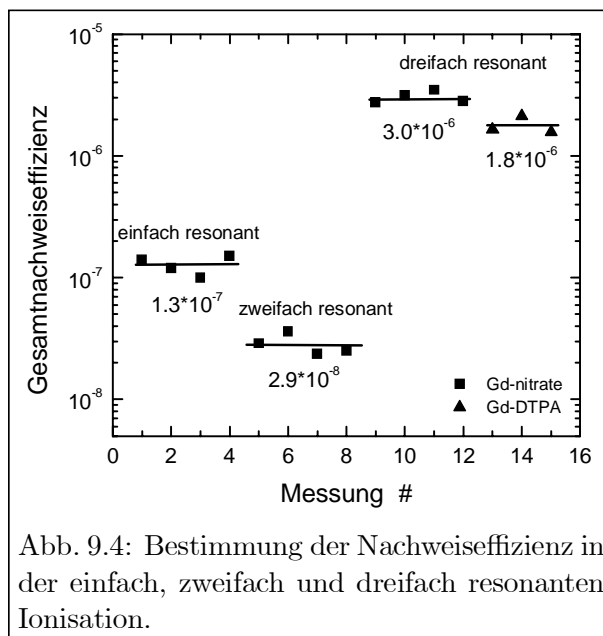
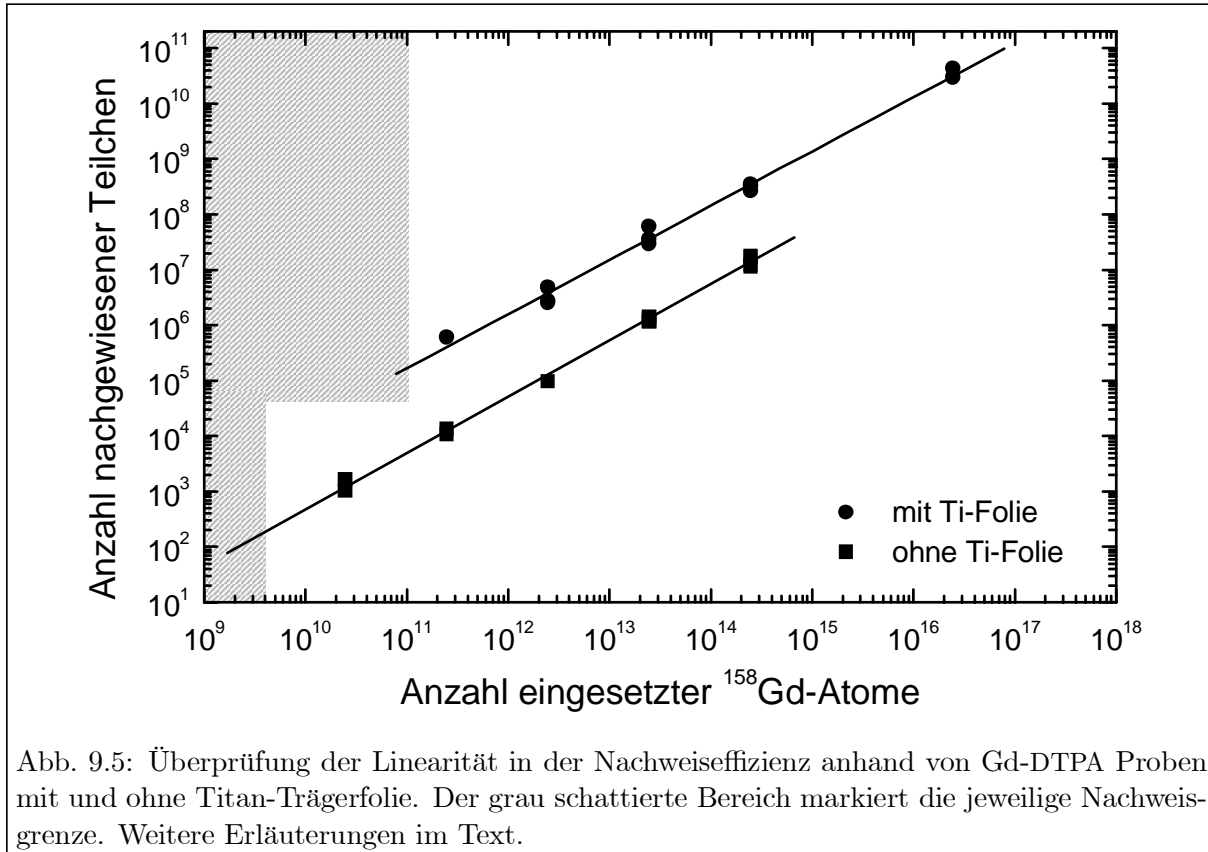


Abb. 9.4: Bestimmung der Nachweisschwindigkeit in der einfach, zweifach und dreifach resonanten Ionisation.



deutlich schlechteren Reduktionswirkung des Graphits gegenüber Titan erklären; vgl. Abschnitt 9.1) konnte die 3σ -Nachweisgrenze auf $\sim 4 \cdot 10^9$ Atome ^{158}Gd entsprechend 5 pg Gesamtgehalt Gd gesenkt werden. Bei den Messungen an Meteoriten- bzw. Gewebeproben musste also vorerst auf die Ti-Trägerfolie verzichtet werden. Weitere Untersuchungen zur Verringerung des Gd-Blindgehaltes in den Ti-Folien sind notwendig.

9.4 Präzision bei Isotopenverhältnismessungen

Die Bestimmung der erreichbaren Genauigkeit bei Isotopenverhältnismessungen mit der Mainzer LARISSA-Nachweisapparatur erfolgte bisher nur unter Ausnutzung des einfach resonanten Anregungsschemas. Isotopenverhältnisstudien mit der mehrfach resonanten Ionisation sollen in einer weiteren Arbeit durchgeführt werden.

Für Isotopenverhältnismessungen mit großer Genauigkeit sind unter anderem hohe Zählstatistiken notwendig. Demzufolge gibt es eine Reihe von Faktoren, die bei der Datenanalyse berücksichtigt werden müssen. Dazu gehören die bereits in Kap. 6.5 diskutierten Totzeit-Korrekturen der Nachweelektronik, unterschiedliche Ionisationswahrscheinlichkeiten für verschiedene Isotope, basierend auf der massenabhängigen Geschwindigkeitsverteilung, und zusätzliche Massendiskriminierungseffekte, die an allen anderen Einzelkomponenten des Messprozesses auftreten können. Zu letzteren gehört z. B. die von der Ionenmasse abhängige Transmission des Quadrupol-Massenfilters (vgl. Kap. 7.1). Auf die notwendigen Geschwindigkeitskorrekturen soll an dieser Stelle noch einmal kurz eingegangen werden.

Gemäß der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung hängt die wahrscheinlichste Geschwindigkeit v_w von Teilchen in einem thermischen Atomstrahl sowohl von der Temperatur T des Strahles als auch von der Teilchenmasse m ab. Bei gleicher thermischer Energie $E_{\text{th}} = kT$ ist v_w proportional zur reziproken Wurzel der Masse m . Aufgrund des Massenunterschiedes der verschiedenen Gadoliniumisotope von bis zu 8 amu (^{152}Gd und ^{160}Gd), also 5% der Masse des Isotops ^{160}Gd , darf diese unterschiedliche Geschwindigkeitsverteilung nicht vernachlässigt werden. Der Geschwindigkeitsunterschied führt bei der Laserionisation zum einen zu einer proportional zu \sqrt{m} zunehmenden Wechselwirkungszeit schwererer Atome mit den Laserstrahlen, zum anderen zu einer \sqrt{m} abhängigen Intensitätszunahme in der Linienmitte aufgrund der mit höherer Masse abnehmenden Dopplerbreite (siehe Gl. 3.27). Da im „close-coupled“-Betrieb der Atomstrahlquelle die Linienbreite in der einfach resonanten Anregung im Wesentlichen durch den inhomogenen Beitrag gegeben ist, muss die Ionenzählrate, sofern keine Sättigung des Ionisationsprozesses vorliegt, unter Berücksichtigung beider Effekte umgekehrt proportional zur Masse korrigiert werden. D.h. das tatsächliche Isotopenverhältnis $r_{AA'}$ zweier Isotope A und A' ergibt sich aus den gemessenen Ionenzählraten I_A und $I_{A'}$ zu

$$r_{AA'} = \frac{I_A}{I_{A'}} \cdot \frac{A'}{A} . \quad (9.1)$$

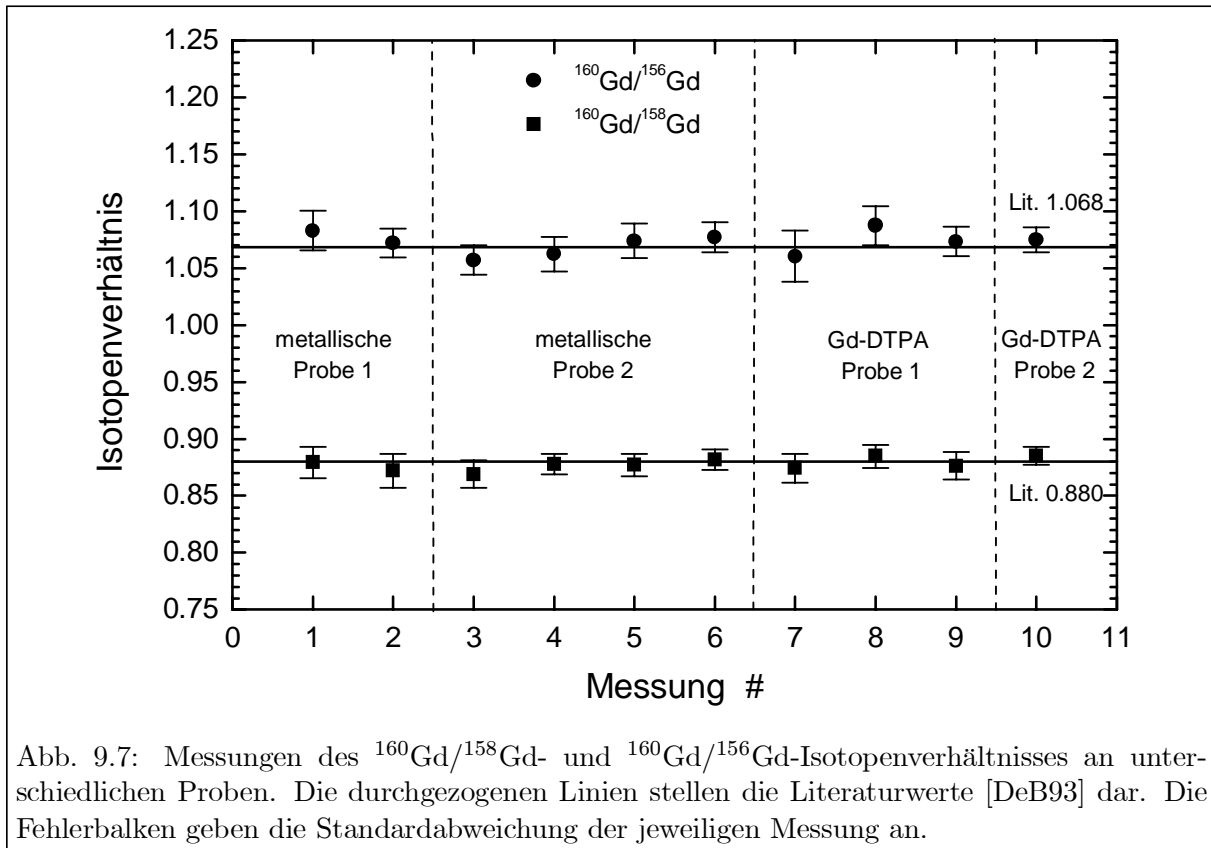
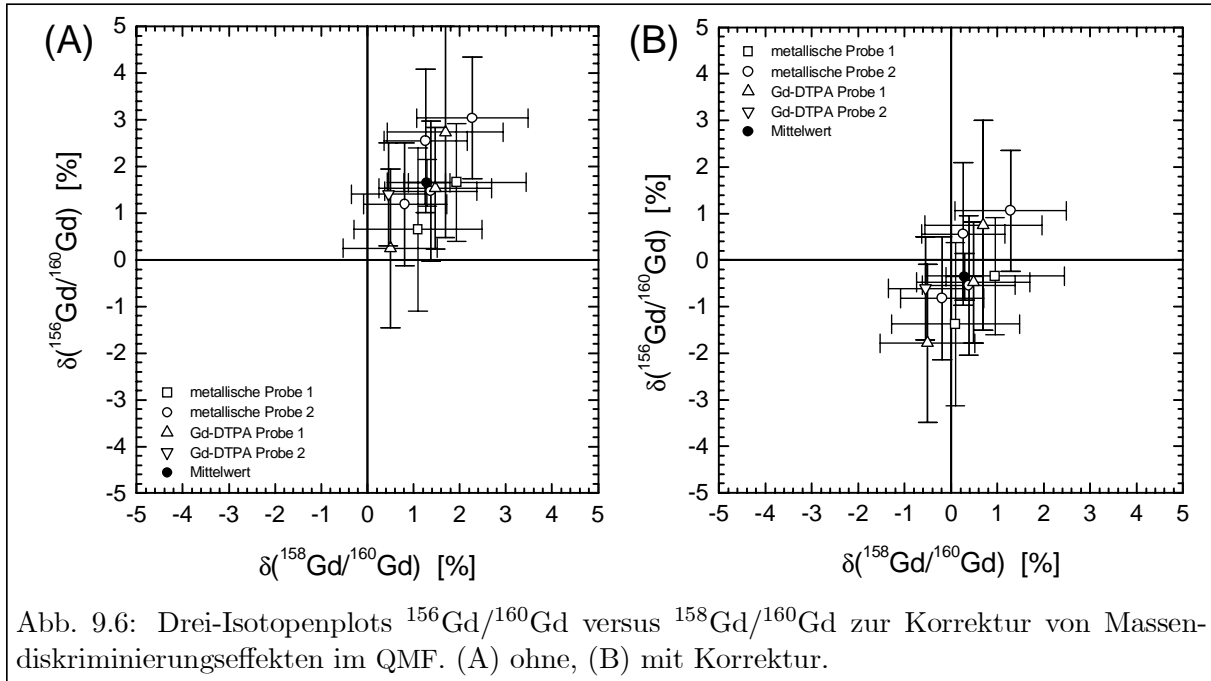
Die Isotopenverhältnismessungen wurden an unterschiedlichen Probenmaterialien (metallisches Gd und Gd-DTPA Proben) durchgeführt. Dazu wurden die Proben nacheinander in verschiedene Graphitrohrchen eingebracht und verdampft. Sowohl das Quadrupol-Massenspektrometer als auch der resonante Anregungslaser wurden während des Ausheizvorganges im Sekundenwechsel auf die Resonanz der Isotope ^{156}Gd , ^{158}Gd und ^{160}Gd verstimmt. Die Regelung der Ofentemperatur erfolgte mit Hilfe des Messrechners derart, dass über einen Zeitraum von mehreren hundert Sekunden der Atomstrom nahezu konstant blieb. Die Zählraten beliefen sich auf wenige tausend Ereignisse pro Sekunde, so dass keine Totzeitkorrekturen notwendig waren. Die gemäß Gl. (9.1) massenkorrigierten Isotopenverhältnisse werden als Mittelwert und die statistischen Fehler als Standardabweichung des Mittelwertes aus etwa 100 Einzelmessungen angegeben. Um Massendiskriminierungseffekte im Messprozess aufzuspüren, trägt man die relativen Abweichungen der gemessenen zu den natürlichen Isotopenverhältnissen²

$$\delta(r_{AA'}^{\text{exp}}) = \frac{r_{AA'}^{\text{exp}} - r_{AA'}^{\text{nat}}}{r_{AA'}^{\text{nat}}} \quad [\%] \quad (9.2)$$

für zwei verschiedene Isotopenpaare AA' und A^*A' mit dem gleichem Referenzisotop A' im Nenner in einem sogenannten **Drei-Isotopen-Plot** auf. Abb. 9.6A zeigt die Ergebnisse für zehn Einzelmessungen der Verhältnisse $^{156}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$ und $^{158}\text{Gd}/^{160}\text{Gd}$ an vier verschiedenen Proben mit natürlicher Isotopenzusammensetzung. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Mittelwert der Einzelmessungen in Richtung des ersten Quadranten, d.h. in Richtung der leichteren Massen, verschoben ist. Dies war auch zu erwarten. Denn bereits bei den Transmissionsstudien in Kap. 7.1 wurde auf Diskriminierungseffekte im QMF hingewiesen, die im Prozentbereich liegen. Korrigiert man die ermittelten Zählraten mit den in Tab. 7.1 angegebenen Faktoren, so resultiert der Drei-Isotopen-Plot in Abb. 9.6B. Die Abweichungen der experimentell ermittelten Isotopenverhältnisse von den Referenzwerten beträgt nach der Korrektur nur wenige Promille.

Um die hohe Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Einzelmessungen zu verdeutlichen, wurden die Datenpunkte noch einmal in linearer Form in Abb. 9.7 aufgetragen. Die Ergebnisse zeigen,

²Die natürlichen Isotopenverhältnisse der stabilen Gadoliniumisotope können mittels der in Tab. 1.1 angegebenen relativen Häufigkeiten berechnet werden.



dass man mit der einfach resonanten Ionisation Gd-Isotopenverhältnisse an unterschiedlichen Probenmaterialien ohne Einsatz von Eichproben mit einer Präzision von besser als 1% bestimmen kann. Entsprechende Untersuchungen für die zweifach und dreifach resonante Ionisation stehen noch an.

9.5 Analytische Messungen an realen Proben

Im Verlauf dieser Arbeit wurden zwei der in Kap. 1.3 genannten Fragestellungen aus dem Bereich der Kosmochemie und Medizin angegangen. Es sollten zum einen Meteoritenproben auf ihre Isotopenzusammensetzung, zum anderen medizinische Gewebeproben auf deren Gesamtgadoliniumgehalt hin untersucht werden. Bei ersteren wurde dabei die Bestimmung einer möglichen $^{152,154}\text{Gd}$ -Isotopenanomalie angestrebt. Diese beiden Studien und deren Ergebnisse sollen als Abschluss dieser Arbeit vorgestellt werden.

9.5.1 Meteoriten-Proben

Meteorite sind Bruchstücke vormals größerer Objekte unseres Sonnensystems. Diese *Mutterkörper* waren fast immer Kleinstplaneten, wie sie im Asteroidengürtel zwischen Mars und Jupiter um die Sonne kreisen. Die Meteorite werden nach ihrer chemischen und mineralogischen Zusammensetzung in verschiedene Klassen unterteilt. Drei Beispiele aus unterschiedlichen Meteoritenklassen sind in Abb. 9.8 dargestellt. Die Chondrite gehören zur Gruppe der Steinmeteorite und machen fast 90% aller Meteoritenfälle aus. Sie sind homogen aufgebaut und bestehen aus 1 – 5 mm großen Silikat-Kügelchen, den „*Chondren*“ (chondros (gr.) = Korn, Knorpel), die in eine feinkörnige Matrix eingebettet sind, welche reich an leichtflüchtigen Elementen und Kohlenstoff ist. Die jeweilige Isotopenzusammensetzung dieser Einschlüsse lässt unter anderem Rückschlüsse auf die Herkunft des Gesteins sowie die Prozesse und Temperaturbedingungen bei der Entstehung des Sonnensystems zu (siehe Kap. 1.3.1).

Für erste Testmessungen wurden von PD Dr. Uli Ott (MPI für Chemie, Abteilung Kosmo-



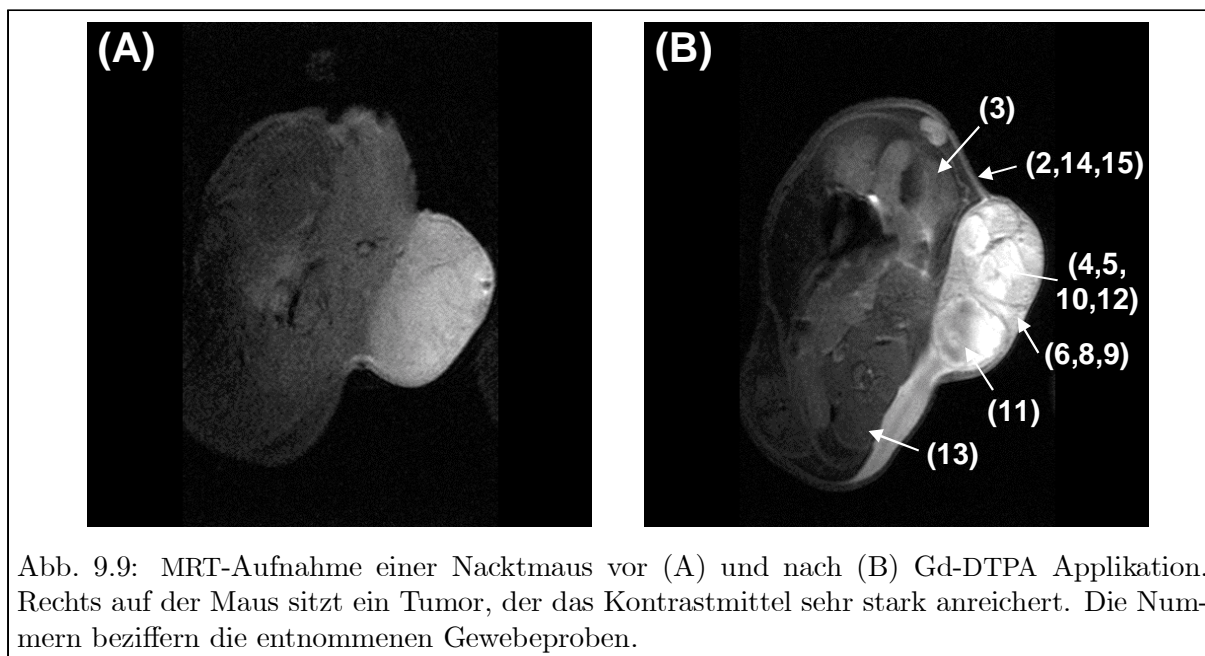
Abb. 9.8: Drei Klassen von Meteoriten: Chondrite, Pallasite und Siderolithe (von links). Chondrite stammen aus dem äußersten Ring des Asteroidengürtels und machen rund 90 Prozent der gesamten Meteoriten aus. Es handelt sich um Stücke von 4,5 Milliarden Jahre alten Asteroiden - die erste Materie, die sich in einer Wolke aus Gas und Staub zusammenballte und unser Sonnensystem bildete. Pallasite und Siderolithe kommen aus den inneren Regionen des Asteroidengürtels und enthalten große Anteile von metallischem Eisen.

chemie, Mainz) mehrere Proben aus den Meteoriten Allende und Murchison zur Verfügung gestellt. Ersterer wurde 1969 in Pueblito de Allende, einer Stadt in Nordmexiko, gefunden, letzterer 1969 in Murchison, Australien. Beide gehören zur Gruppe der *Kohligen Chondrite*, die ihren Namen aufgrund der durch den hohen Kohlenstoffgehalt ihrer Matrix verursachten schwarzen Farbe bekamen. In den 0.1 – 1 mg großen Proben, bei denen es sich nicht um die in Kap. 1.3.1 erwähnten SiC-Körnern aus dem s-Prozess handelte, war eine geschätzte Anzahl von wenigen 10^{10} Atomen ^{158}Gd (entsprechend wenigen 10^8 Atomen ^{152}Gd) enthalten, so dass - wenn überhaupt - nur mit einem Signal nahe der Nachweisgrenze gerechnet werden konnte. Die in Form von Staub vorliegenden Meteoritenproben wurden direkt, d.h. ohne chemische Aufbereitung in den Graphitofen eingebracht. Das Massenspektrometer war auf Masse 158 eingestellt und die Laser auf der Resonanzfrequenz von ^{158}Gd fixiert. Trotz Ofentemperaturen von ca. 2000°C konnte bei insgesamt vier untersuchten Proben kein eindeutiges Signal über Untergrund gemessen werden. Nach eingehender Diskussion mit PD Dr. U. Ott wird dies auf die schlechte Atomisationseffizienz zurückgeführt, bedingt durch den Einschluss des Gadoliniums in der Meteoritenmatrix. Es wären demnach höhere Ausheiztemperaturen notwendig. Prinzipiell ist das bis zu $T_{\max} \approx 2200^\circ\text{C}$ möglich. Weitere Testmessungen an Blindproben zeigten jedoch, dass für Temperaturen $> 2000^\circ\text{C}$ ein starker Anstieg des Untergrundes mit mehreren 10 Ereignissen pro Sekunde beobachtet wird. Bevor weitere Messungen an Meteoritenproben durchgeführt werden, müssen zunächst diese Untergrundeffekte genauer untersucht und gegebenenfalls durch Umbaumaßnahmen minimiert werden.

9.5.2 Medizinische Proben

In Zusammenarbeit mit Dr. Wolfgang Schreiber vom Universitätsklinikum Mainz, Klinik für Radiologie, wurde eine medizinische Studie über die Verteilung des Kontrastmittels Gd-DTPA in Gewebe durchgeführt. Ziel war es, Informationen über die Verteilung des Kontrastmittels im Körper einer Nacktmaus in Abhängigkeit von der Gewebeart zu erhalten, um so unter anderem eine bessere Interpretation der MRT-Aufnahmen zu ermöglichen (siehe auch Kap. 1.3.2). Abb. 9.9 zeigt T_1 gewichtete kernspintomografische Aufnahmen einer Nacktmaus vor (A) und nach (B) der Gd-DTPA Applikation, wobei die dargestellte Schnittebene nur einen Teil des untersuchten Gewebes enthält. Die eingesetzten Gewebeproben umfassten u.a. auch Milz und Leber, die außerhalb der Schnittebene liegen. Rechts auf der Maus sitzt ein Tumor, in dem vor Kontrastmittelgabe kaum Details erkennbar sind. Nach Gd-DTPA Applikation sind aufgrund starker Gadolinium-Anreicherungen deutliche Strukturen in der MRT-Aufnahme zu sehen. Die verschiedenen starken Signalintensitäten in den einzelnen Bereichen der Nacktmaus spiegeln im Wesentlichen die Variation der Gd-DTPA-Konzentration wider, verursacht durch Unterschiede im Blutfluss, in der Gefäßpermeabilität und/oder im Verteilungsraum des Kontrastmittels im Gewebe.

Etwa 30 Minuten nach Gabe des Kontrastmittels wurde die Nacktmaus getötet und anschließend fünfzehn verschiedene Gewebeproben von 50–100 mg Gewicht entnommen. Sie sind in Abb. 9.9B beziffert. Die Proben wurden separat mit Hilfe von Ultraschall verkleinert und ohne Flüssigkeitszugabe homogenisiert. Der dabei entstandene Satz, der sich nicht mehr zerkleinern ließ, wurde abzentrifugiert. Der Überstand wurde in einem Verhältnis von 1 : 1 in Salpetersäure aufgelöst. So konnte eine weitere Homogenisierung erreicht werden, was das Pipettieren und Einbringen der Probe in den Graphitofen erleichterte. Zudem wurden auch die in Kap. 9.3 vorgestellten Messungen zur Bestimmung der Linearität in der Nachweiseffizienz mit in Salpetersäure gelösten Gd-DTPA Proben durchgeführt, so dass identische Messbedingungen gewährleistet waren. Wei-



tere Informationen zu den einzelnen Proben sind in Tab. 9.3 enthalten.

Bei jeder Messung wurden $20\ \mu\text{l}$ gelöste Flüssigkeit entsprechend $10\ \mu\text{l}$ ursprünglicher Probenmenge in einen neuen Graphitofen pipettiert und anschließend bei Temperaturen bis zu $T = 1900^\circ\text{C}$ ausgeheizt. Alle Laser waren auf die Resonanzfrequenz von ^{158}Gd fixiert und das QMS im massenselektiven Modus optimiert. Die in einem Zeitfenster von 400 s bei der höchsten Ofentemperatur aufgenommenen Ereignisse wurden miteinander verglichen. Nach der genannten Zeitspanne hatte die Zählrate um mehr als eine Größenordnung abgenommen. Durch kurzzeitiges Blocken der Laser wurde festgestellt, dass der Untergrund bei allen Messungen nur einen Beitrag von $< 10^{-3}$ zu dem eigentlichen Resonanzsignal beitrug. Die Messungen erfolgten an jeder Probe mindestens zweimal, jedoch nicht aufeinanderfolgend. Mit Probe #10 unterlief bei der chemischen Aufbereitung ein Fehler, so dass diese nicht mehr gemessen werden konnte. Durch Vergleich mit Referenzproben (Gd-DTPA in Salpetersäure) mit bekanntem Gd-Gehalt konnte bei identischen Messbedingungen die absolute Gd-Konzentration jeder Gewebeprobe bestimmt werden, wobei die Schwankungen in der Bestimmung der Gesamtnachweissffizienz etwa 25% betragen. Diese können in erster Linie auf leichte Veränderungen im Atomisationsverhalten der verschiedenen Proben und Graphitöfen zurückgeführt werden. Die mit ausgezeichneter Reproduzierbarkeit erzielten Ergebnisse sind in Abb. 9.10 dargestellt bzw. in Tab. 9.3 zusammengefasst. Die statistischen Fehler lagen bei allen Messungen unter 1% und sind damit deutlich kleiner als die eingezeichneten Fehler, die aus der Unsicherheit in der Gesamtnachweissffizienz resultieren. Die Normierung der relativen Gd-Konzentrationen erfolgte auf Probe #2. Die eingezeichneten, grauschattierten Balken geben die Mittelwerte der jeweiligen Messungen an.

Wie erwartet konnte in der Niere, über die das Kontrastmittel ausgeschieden wird, die größte Gd-Konzentration beobachtet werden. Die Konzentrationswerte der anderen Proben lagen zum Teil mehr als zwei Größenordnungen unter diesem Wert. Auch die gemessene absolute Häufigkeit von etwa $5 \cdot 10^{14}$ Atomen Gd / $10\ \mu\text{l}$ ($\hat{=}$ $0.083\ \mu\text{Mol} / \text{g}$ Gewebe) entspricht den Erwartungen aufgrund der eingesetzten Kontrastmittelmenge und der Zeit zwischen Applikation des Gd-DTPA und Probenentnahme. In den Proben #6, #9 (Tumor mit Haut), #7 (Leber) und #11 (Nekroseflüssigkeit) liegt mit $0.5 - 1 \cdot 10^{14}$ Atomen Gd / $10\ \mu\text{l}$ eine recht hohe Gd-Konzentration vor,

Tabelle 9.3: Absolute und relative (in Bezug zur Probe 2) Gadolinium-Konzentrationen in den untersuchten Gewebeproben einer Nacktmaus. Angegeben sind die rein statistischen Fehler (SDM). Zusätzlich ist jedoch noch eine Unsicherheit von etwa 25% zu berücksichtigen, die aus den Schwankungen in der Bestimmung der Gesamtnachweiseffizienz resultiert.

#	Gewebeart	Anzahl Messungen	abs. Konzentration [Gd-Atomzahl / 10 μ l]	rel. Konzentration [Probe #2 $\hat{=}$ 1]
1	Milz	2	1.8 (4)·10 ¹³	0.8 (2)
2	Haut	2	2.3 (1)·10 ¹³	1.00 (2)
3	Niere	2	4.4 (2)·10 ¹⁴	19.5 (8)
4	Tumor ohne Haut	2	3.9 (9)·10 ¹²	0.17 (4)
5	Tumor ohne Haut	2	1.9 (4)·10 ¹²	0.08 (2)
6	Tumor mit Haut	2	7.3 (15)·10 ¹³	3.2 (6)
7	Leber	2	5.5 (1)·10 ¹³	2.4 (1)
8	Tumor mit Haut	4	2.6 (4)·10 ¹²	0.11 (3)
9	Tumor mit Haut	2	3.3 (2)·10 ¹³	1.4 (1)
10	Tumor ohne Haut	—	—	—
11	Nekroseflüssigkeit	2	6.8 (4)·10 ¹³	3.0 (2)
12	Tumor ohne Haut	2	1.6 (1)·10 ¹³	0.69 (2)
13	Muskel	2	4.7 (6)·10 ¹³	2.1 (3)
14	Haut	2	7.8 (14)·10 ¹²	0.34 (6)
15	Hautgefäße	3	1.9 (2)·10 ¹³	0.8 (1)

was sich auch in der MRT-Aufnahme (Abb. 9.9B) widerspiegelt. Dass die *Tumorproben ohne Haut* gegenüber den *Tumorproben mit Haut* teilweise deutlich geringere Gd-Konzentrationen aufweisen verwundert keineswegs, da schnellwachsende Tumore in der Mitte gewöhnlich deutlich schlechter durchblutet werden als am Rand. Auch die Kontrastmittelschwankungen in den Tumorproben gleichen Typs (#4, #5, #12 bzw. #6, #8, #9) sind aufgrund der starken Heterogenität des Tumores verständlich. Noch unverstanden ist jedoch die hohe Menge an Kontrastmittel in Probe #13 (*Muskelgewebe*), da dies aufgrund der MRT-Aufnahme nicht zu erwarten gewesen wäre.

Zur Durchführung von Referenzmessungen mittels der Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) wurden die gleichen Proben von PD Dr. J. Fuchs vom Institut für Umwelttoxikologie in Gersungen bei Halle untersucht. Die AAS ist ein Standard-Nachweisverfahren in der Medizin zur Bestimmung von Spurenelementen in biologischen Proben. Die Messungen misslangen jedoch aufgrund von Untergrundproblemen; genaueres ist leider nicht bekannt. Nun sollen Referenzmessungen mittels ICP-MS durchgeführt werden. Prinzipiell weist die Methode der ICP-MS beim Spurennachweis von Gd aber zwei Nachteile auf [Mül00b]: Zum einen liegt ein hoher Untergrund aufgrund von Molekülionenrekombinationen im Massenbereich des Gd vor, welcher den Gd-Teilchennachweis im Bereich von 10¹² – 10¹⁴ Atomen nur sehr schwer bzw. nur mit Hilfe einer aufwendigen chemischen Probenpräparation möglich macht. Zum anderen müssen generell Mindestprobenmengen von $\approx 200 \mu$ l eingesetzt werden. Letzteres macht es unmöglich,

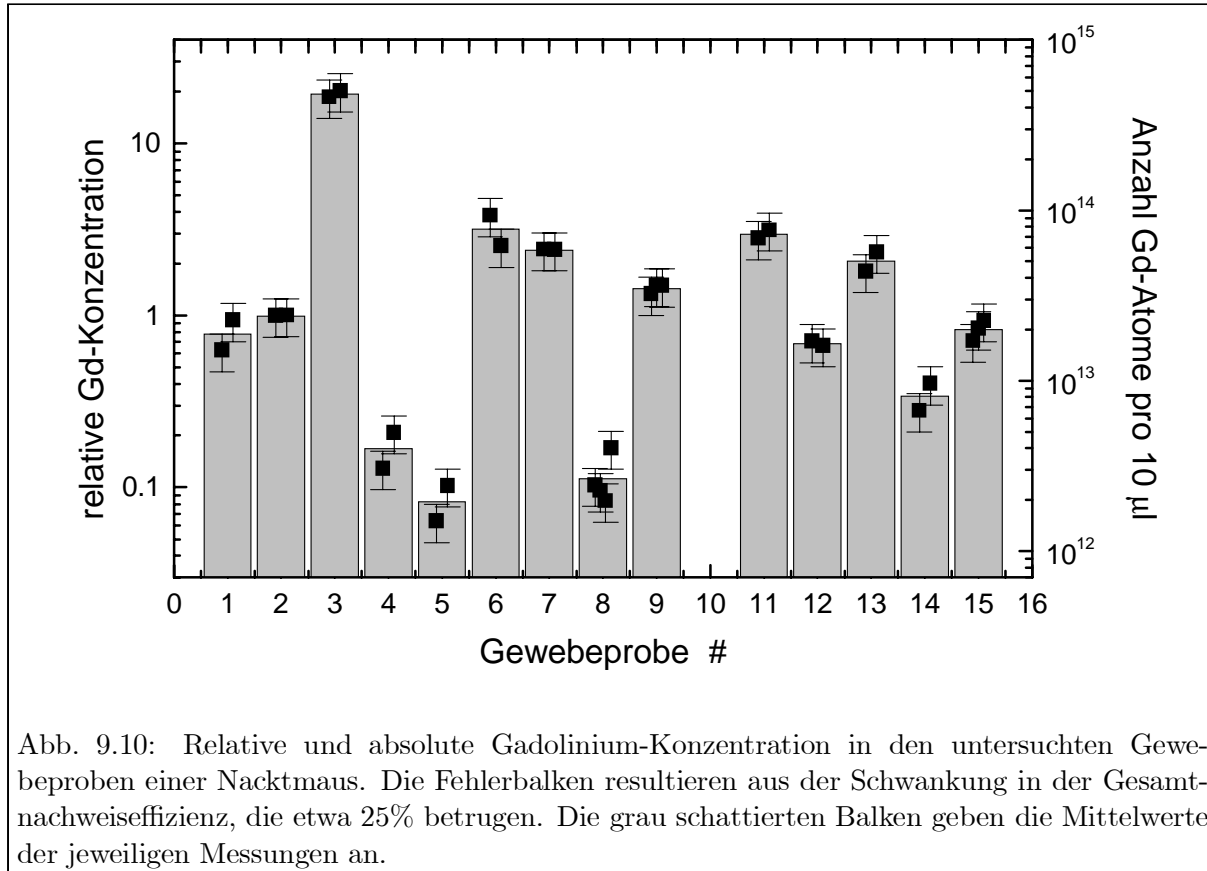


Abb. 9.10: Relative und absolute Gadolinium-Konzentration in den untersuchten Gewebeproben einer Nacktmaus. Die Fehlerbalken resultieren aus der Schwankung in der Gesamtnachweisschwindigkeit, die etwa 25% betragen. Die grau schattierten Balken geben die Mittelwerte der jeweiligen Messungen an.

die notwendige Ortsauflösung bei der Bestimmung der lokalen Gd-Konzentration zu erreichen, da die Gewebeproben im Mittel nicht größer als 50 – 100 mg sein sollten.

Die Ergebnisse demonstrieren die Leistungsfähigkeit des Nachweisverfahrens und stellen zudem den ersten Routineeinsatz zur Spurenanalyse von Gd in medizinischen Gewebeproben dar. Weitere Studien zu dieser Fragestellung sind in naher Zukunft vorgesehen.

Kapitel 10

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das in der Arbeitsgruppe LARISSA existierende Diodenlaser-Quadrupolmassenspektrometersystem zur Spuren- und Ultraspurenanalyse von Elementen aus dem Bereich der Seltenen Erden weiterentwickelt und speziell an dem Element Gadolinium zur Anwendung gebracht. Die Arbeit umfasste dabei folgende Bereiche: Die apparative Weiterentwicklung, die Charakterisierung des Massenspektrometers mittels Ionenflugbahnsimulationen, die spektroskopischen Studien zum Auffinden eines dreifach resonanten Ionisationschemas und die Anwendung des Gd-Spurenachweises in kosmochemischen und medizinischen Proben.

Im theoretischen Teil wurden die wesentlichen Eigenschaften eines Quadrupol-Massenfilters diskutiert, wobei eine Ableitung der Bewegungsgleichungen sowohl für den idealen hyperbolischen Fall als auch für den realen QMF mit runder Stabgeometrie erfolgte. Anhand des Frequenzspektrums der Lösungen konnten die Ionenflugbahnen vollständig verstanden werden. Auswirkungen von Feldabweichungen auf die Form der Massenpeaks, wie z.B. das Auftreten von Transmissionseinbußen aufgrund nichtlinearer Resonanzen im Frequenzspektrum bei Übereinstimmung höherer Multipolordnungen des Feldes mit einer Frequenz der Ionenbewegung, wurden eingehend diskutiert. Für die durchzuführenden spektroskopischen Studien war es notwendig, die relevanten Größen Isotopieverschiebung und Hyperfeinstruktur sowie die Linienform autoionisierender Resonanzen zu erörtern.

Der zweite Teil der Arbeit beinhaltet die Computersimulation des vollständigen, realen Quadrupol-Massenspektrometers, bestehend aus Ionenquelle, Quadrupol-Massenfilter und Detektor. Dazu wurde zum einen das kommerzielle Programm SIMION 3D 6.0 zur Berechnung der Feldabweichungen, zum anderen das selbst entwickelte Programm IONTRACK zur Berechnung von Ionentrajektorien innerhalb des Massenfilters eingesetzt. Die Studien berücksichtigten zwei unterschiedliche Hochfrequenzsysteme (2.9 und 1.2 MHz mit oberer Massengrenze $m_{\max} = 64 \text{ amu}$ bzw. 500 amu). Im Mittelpunkt stand dabei die Vorhersage der erreichbaren Nachbarmassenunterdrückungen von $\sim 1 \cdot 10^8$ für das 2.9 MHz bzw. $\sim 2 \cdot 10^5$ für das 1.2 MHz System und die Bestimmung der absoluten Transmission in Abhängigkeit von der Auflösung. Beides sind wichtige Größen zur Charakterisierung eines Massenspektrometers. Anhand der Ionenflugbahnsimulationen konnten weiterhin Aussagen über mögliche Strukturen auf den Massenpeaks getroffen werden. Dadurch war es möglich, eine Methode zur Bestimmung der Energieunschärfe des eingesetzten Ionisationsprozesses abzuleiten.

Der dritte Teil umfasst die apparative Weiterentwicklung, hier insbesondere der Atom-

strahlquelle und des Lasersystems, die experimentelle Charakterisierung des Quadrupol-Massenspektrometers hinsichtlich der im vorangegangenen Abschnitt genannten Größen sowie die laserspektroskopischen Studien zum Auffinden eines effizienten dreifach resonanten Anregungsschemas. Die Konstruktion und der Aufbau einer neuen widerstandsgeheizten Atomstrahlquelle mit Ausheiztemperaturen bis zu $\sim 2200^\circ\text{C}$ und einem schnelleren Probenwechsel innerhalb 3 – 5 Minuten lässt den zukünftigen Routineeinsatz der Nachweisapparatur zu.

Bei den massenspektrometrischen Studien konnten die anhand der Simulationsrechnungen vorhergesagten Nachbarmassenunterdrückungen und Transmissionswerte experimentell bestätigt werden. Die in den Spektren beobachteten Peakstrukturen stimmten ausgezeichnet mit den von der Simulation vorhergesagten Strukturen überein, so dass die Energieunschärfe der eingesetzten Ionisationsprozesse anhand dieser Peakstrukturen zu 0.40 (5) eV für die Laserionisation und zu 1.3 (1) eV für die Elektronenstoßionisation quantifiziert wurden. Die laserspektroskopischen Studien erwiesen sich als sehr zeit- und arbeitsaufwendig, aber auch als äußerst ertragreich. Es wurden die Isotopieverschiebungen und Hyperfeinstrukturen aller stabilen Gadoliniumisotope in zahlreichen Übergängen für die einfach, zweifach und dreifach resonante Ionisation präzise vermessen. Die Resultate gaben Aufschluss über die Änderung der Kernladungsverteilung und führten zur Klassifizierung eines atomaren Zustandes. Das aufgenommene Spektrum autoionisierender Resonanzen zeigte etwa 150 bislang nicht bekannte Zustände, von denen einige eine extrem schmale Linienbreite im Bereich von nur 10 – 20 MHz und eine sehr hohe Resonanzüberhöhung im Ionisationswirkungsquerschnitt von bis zu 10^5 aufwiesen. Durch Hyperfeinzustandselektion wurde zudem eine Methode entwickelt, die nicht nur die Bestimmung der HFS AI-Zustände vereinfachte, sondern auch die Festlegung der Drehimpulsquantenzahl J ermöglichte. Für weitere Studien zur Linienform und J -Abhängigkeit der Linienbreite autoionisierender Resonanzen sowie zum besseren Verständnis der aufwendigen Spektren sind noch eine Reihe von Untersuchungen denkbar und wünschenswert.

Anhand der gewonnenen Daten konnte als das effizienteste und mit einem Diodenlasersystem sehr leicht zu realisierende Ionisationsschema $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2 \ ^9D_6 \rightarrow 6s6p \ ^9F_7 \rightarrow 6s8s \ ^9D_6 \rightarrow \text{AI} (49663.576 \text{ cm}^{-1})$ gefunden werden. Es wird für den experimentellen Spurennachweis von Gadolinium in realen analytischen Proben eingesetzt. Zuvor wurde das Nachweisverfahren jedoch noch bzgl. der erreichbaren Präzision, der Isobaren- und Isotopenselektivität sowie der Gesamtnachweeffizienz und ihrer Linearität spezifiziert. In der einfach resonanten Ionisation war die Genauigkeit bei den Isotopenverhältnismessungen sowohl an synthetischen als auch an medizinischen Proben besser als 1%. Die erreichte Isotopen- und Isobareselektivität von $S_{\text{Isotop}} > 10^{12}$ und $S_{\text{Isobar}} \approx 1 \cdot 10^7$ reicht für alle in Kap. 1.3 aufgeführten Fragestellungen bzw. möglichen Anwendungen des Gd-Spurennachweises aus (siehe auch die in Tab. 1.2 gegebenen notwendigen Spezifikationen). Die mit dem Diodenlasersystem erreichte Nachweeffizienz von $\epsilon = 1 - 3 \cdot 10^{-6}$ mit einer Untergrundlimitierten Nachweisgrenze von wenigen 10^9 Atomen ^{158}Gd erlaubte erste Demonstrationsmessungen an Gewebeproben. Sie waren äußerst erfolgreich und lassen auf einen Routineeinsatz des Nachweisverfahrens für medizinische Studien hoffen. Die Nachweeffizienz reicht jedoch nicht aus, um die vorliegenden Meteoritenproben hinsichtlich vorhandener Isotopenanomalien zu untersuchen. Dazu sind noch eine Reihe von zukünftigen Arbeiten notwendig, die sowohl apparative Weiterentwicklungen als auch detaillierte methodische Untersuchungen umfassen. Sie sollen nun kurz erläutert werden.

- **Apparative Weiterentwicklungen:**

Für den Ionisationsschritt unter Ausnutzung autoionisierender Zustände werden Sättigungsleistungen benötigt, die von den vorhandenen Diodenlasern nicht bereitgestellt wer-

den können. Es ist daher der Aufbau eines *geseedeten* Diodenlasers vorgesehen. Hierbei handelt es sich um eine bis zu 500 mW leistungstarke Laserdiode, die von einem schwachen aber frequenzmäßig sehr gut kontrollierten abstimmbaren zweiten Diodenlaser über den Prozess des „*injection locking*“ in ihrer Frequenz bestimmt wird. Damit würde zum einen die Nachweiseffizienz um einen Faktor 5–6 gesteigert werden, zum anderen wären weitere spektroskopische Untersuchungen an den atomphysikalisch interessanten Strukturen der autoionisierenden Resonanzen möglich.

Die zweite größere technische Veränderung könnte im Aufbau einer Referenzatomstrahlquelle liegen. Zur schnellen Kontrolle der Resonanzposition aller Laser zwischen dem Vermessen zweier realer Proben wäre es wünschenswert, eine zweite Atomstrahlquelle in der Nachweisapparatur integriert zu haben. Während Quelle 1 ausschließlich für analytische Messungen an realen Proben eingesetzt wird, könnte Quelle 2 mit einer deutlich höheren Atomzahl befüllt sein. Erste Vorarbeiten hierzu wurden bereits durchgeführt [Gep00].

- **Methodische Untersuchungen:**

Hier sind noch eine Reihe von Untersuchungen denkbar, u.a. hinsichtlich des Gd-Blindwertes in den Ti-Folien, dem Atomisationsverhalten von Gd in unterschiedlichen Matrizen sowie der erreichbaren Genauigkeit bei dreifach resonanten Isotopenverhältnismessungen. Einerseits kann man auf Ti als Reduktionsmittel und der damit verbundenen Steigerung der Nachweiseffizienz um einen Faktor ~ 20 nicht verzichten, andererseits limitiert der Gd-Gehalt der Ti-Trägerfolien die Nachweisgrenze auf ca. $1 \cdot 10^{11}$. Das Aufbringen der Probe auf eine Trägerfolie aus anderem Material (z.B. Graphit) mit höherer Reinheit und das anschließende Bedampfen oder *Besputtern* mit Ti (Schichtdicke $< 1 \mu\text{m}$) könnte hier einen Fortschritt bringen. Bevor bei den dreifach resonanten Isotopenverhältnismessungen Genauigkeiten im Prozentbereich erzielt werden, muss zuerst der Einfluss massenabhängiger Prozesse in den einzelnen Schritten des RIMS Nachweises - Atomisation, Ionisation, Massenselektion, Ionendetektion - gründlich untersucht werden, da sie zu einer Verfälschung der gemessenen Isotopenverhältnisse führen. Die genannten Arbeiten dienen in erster Linie der Effizienzsteigerung, so dass eine Nachweisgrenze im Bereich von $10^7 - 10^8$ Atomen Gesamtgehalt Gadolinium erreicht werden kann.

Die in den vergangenen Monaten an uns herangetragenen Fragestellungen bzgl. der Spuren- und Ultrapurenanalyse von Gd in Meteoriten- bzw. Gewebeproben zeigen, dass ein großes Interesse an dem Nachweisverfahren der resonanten Laserionisations-Massenspektrometrie besteht. Zudem verdeutlichte das Scheitern der etablierten Massenspektrometriemethoden bei den Vergleichsmessungen in der medizinischen Studie das hohe Potential des Diodenlaser-Quadrupolmassenspektrometers. Aus diesem Grunde ist eine Ausdehnung der Methode auf andere Elemente wie z.B. Strontium und Plutonium, deren isotopenselektiver Ultrapurenachweis für eine Reihe von Anwendungen von außerordentlicher Bedeutung ist, für die nahe Zukunft vorgesehen.

Anhang A

Abkürzungen und Akronyme

AMS	Beschleunigermassenspektrometrie (engl.: a ccelerator m ass s pectrometry)
b	barn (gebräuchlichste Einheit für Wirkungsquerschnitte); $1 \text{ b} = 10^{-28} \text{ m}^2$
FPI	F abri- P erot- I nterferometer
FS	Feinstruktur (engl.: f ine s tructure); aber auch: Volumen- oder Feldeffekt (engl.: f ield s hift)
FSR	freier Spektralbereich (engl.: f ree s pectral r ange)
Gd-DTPA	Gadolinium-Diäthylentriaminpentaessigsäure
HFS	Hyperfeinstruktur (engl.: h yperfine s tructure)
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (engl.: i nductively c oupled p lasma m ass s pectrometry)
IS	Isotopieverschiebung (engl.: i sotope s hift)
LARISSA	L aserresonanzionisation zur s elektiven S purenanalyse
MRI	engl.: M agnetic R esonance I maging
MRT	M agnetresonanztomographie
MS	M assenspektrometrie; aber auch: Masseneffekt (engl.: m ass s hift)
NDF	N eutraldichtefilter
NMS	normaler Masseneffekt (engl.: n ormal m ass s hift)
PNNL	P acific N orthwest N ational L aboratory
QMF	Q uadrupol- M assenfilter
QMS	Q uadrupol- M assenspektrometer
RIMS	R esonanzionisations m assenspektrometrie
RIS	R esonanzionisations s pektroskopie; aber auch: verbleibende Isotopieverschiebung (engl.: r esidual i sotope s hift)
SMS	spezifischer Masseneffekt (engl.: s pecific m ass s hift)
T_1	Zeitkonstante für die Spin-Gitter-Relaxation, Längsrelaxation
T_2	Zeitkonstante für die Spin-Spin-Relaxation, Transversalrelaxation
TIMS	T hermionische M assenspektrometrie

Anhang B

Fourierdarstellung einer Doppelpol-Singularität

Zur Bestimmung des Koeffizienten a der Beimischung von φ zum quasistationären Zustand Ψ_E muss die formale Lösung (3.38) in die Orthonormierungsbedingung (3.43) substituiert werden. Man erhält die Gleichung:

$$a^*(\bar{E}) \left\{ 1 + \int dE' V_{E'}^* \left[\frac{1}{\bar{E} - E'} + z(\bar{E})\delta(\bar{E} - E') \right] \right. \\ \left. \times \left[\frac{1}{E - E'} + z(E)\delta(E - E') \right] V_{E'} \right\} a(E) = \delta(\bar{E} - E) . \quad (\text{B.1})$$

Der Bruch $1/[(\bar{E} - E') \cdot (E - E')]$ im Integral (B.1) hat einfache Pole an den Stellen $E' = \bar{E}$ und $E' = E$ wenn $\bar{E} \neq E$. Dies bereitet keine Probleme, da der Hauptwert durch Integration über diese Pole erfasst wird. Die einfache Integration liefert jedoch kein Ergebnis im Falle $\bar{E} = E$, da dann eine Doppelpol-Stelle existiert. Die gewöhnliche Behandlung dieses Bruches durch Partialbruchzerlegung impliziert, dass $\bar{E} \neq E$ ist und die Doppelpol-Singularität weggelassen wird. Diese Singularität kann jedoch durch Analyse der Fourierdarstellung von $1/[(\bar{E} - E') \cdot (E - E')]$ mitberücksichtigt werden [Fan61]. Es gilt [Spi90]:

$$\frac{1}{\bar{E} - E'} = -\pi i \int_{-\infty}^{\infty} dk (k/|k|) \exp[2\pi i k (\bar{E} - E')] \quad (\text{B.2})$$

und damit

$$\frac{1}{(\bar{E} - E')(E - E')} = -\pi^2 \int_{-\infty}^{\infty} dk \int_{-\infty}^{\infty} dk' (kk'/|kk'|) \\ \times \exp\{2\pi i [k(\bar{E} - E') + k'(E - E')]\} . \quad (\text{B.3})$$

Ersetzt man die Variablen k und k' durch

$$u = k + k' , \quad v = \frac{1}{2}(k - k') \quad (\text{B.4})$$

und berücksichtigt, dass

$$\frac{kk'}{|kk'|} = \frac{u^2 - 4v^2}{|u^2 - 4v^2|} = -1 + 2 \cdot \text{St}(u^2 - 4v^2) \quad (\text{B.5})$$

gilt, wobei mit St die Einheitsstufenfunktion bezeichnet ist, so resultiert für Gl. (B.3):

$$\begin{aligned} \frac{1}{(\bar{E} - E')(E - E')} &= \pi^2 \int_{-\infty}^{\infty} du \exp \left\{ 2\pi i u \left[\frac{1}{2} (\bar{E} + E) - E' \right] \right\} \\ &\times \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} dv - 2 \int_{-\frac{1}{2}|u|}^{\frac{1}{2}|u|} dv \right\} \exp [2\pi i v (\bar{E} - E)] \\ &= \pi^2 \int_{-\infty}^{\infty} du \exp \left\{ 2\pi i u \left[\frac{1}{2} (\bar{E} + E) - E' \right] \right\} \\ &\times \left\{ \delta(\bar{E} - E) - 2 \frac{\sin [\pi |u| (\bar{E} - E)]}{\pi (\bar{E} - E)} \right\} \\ &= \pi^2 \delta \left[E' - \frac{1}{2} (\bar{E} + E) \right] \delta(\bar{E} - E) + \frac{i\pi}{\bar{E} - E} \int_{-\infty}^{\infty} du \frac{u}{|u|} \\ &\times \left\{ \exp [2\pi i u (\bar{E} - E')] - \exp [2\pi i u (E - E')] \right\} . \quad (\text{B.6}) \end{aligned}$$

Der Vergleich mit Gl. (B.2) liefert:

$$\frac{1}{(\bar{E} - E')(E - E')} = \frac{1}{\bar{E} - E} \left(\frac{1}{E - E'} - \frac{1}{\bar{E} - E'} \right) + \pi^2 \delta(\bar{E} - E) \delta \left[E' - \frac{1}{2} (\bar{E} + E) \right] . \quad (\text{B.7})$$

Durch Einsetzen von Gl. (B.7) in Gl. (B.1) mit $\delta(E - E') f(E') = \delta(E - E') f(E)$ und $\delta(\bar{E} - E') \delta(E - E') = \delta(\bar{E} - E) \delta \left[E' - \frac{1}{2} (E + \bar{E}) \right]$ resultiert

$$\begin{aligned} &|a(E)|^2 |V_E|^2 [\pi^2 + z^2(E)] \delta(\bar{E} - E) + a^*(\bar{E}) \\ &\times \left\{ 1 + \frac{1}{\bar{E} - E} \left[F(E) - F(\bar{E}) + z(E) |V_E|^2 - z(\bar{E}) |V_{\bar{E}}|^2 \right] \right\} a(E) = \delta(\bar{E} - E) . \quad (\text{B.8}) \end{aligned}$$

Der Ausdruck in den geschweiften Klammern verschwindet Gl. (3.41) zufolge, so dass die Bedingung (B.8) durch

$$|a(E)|^2 = \frac{1}{|V_E|^2 [\pi^2 + z^2(E)]} = \frac{|V_E|^2}{[E - E_\varphi - F(E)]^2 + \pi^2 |V_E|^4} \quad (\text{B.9})$$

erfüllt ist. Dies ist die gesuchte Gleichung.

Anhang C

Runge-Kutta-Verfahren und Differentialgleichungssystem

Das *Runge-Kutta-Verfahren 4. Ordnung* orientiert sich an den Methoden der numerischen Integration, insbesondere an der Keplerschen Fassregel und dient der Lösung gewöhnlicher Differentialgleichungen, wie z.B. der Mathieu'schen Bewegungsgleichung (2.14).

Für ein Anfangswertproblem

$$y' = f(x, y), \quad y(x_0) = y_0 \quad (\text{C.1})$$

läuft das Verfahren folgendermaßen ab [Heu91]:

Man unterteilt das Intervall $[x_0, x_0 + a]$ ($a > 0$), in dem eine Näherungslösung bestimmt werden soll, in n gleiche Teile der Länge bzw. Schrittweite $h := a/n$. Die Teilpunkte ergeben sich dann zu:

$$x_m := x_0 + mh, \quad m = 0, 1, \dots, n. \quad (\text{C.2})$$

Als Wert der Näherungslösung an der Stelle x_0 nimmt man den dort vorgeschriebenen Anfangswert y_0 . Ist nun der Näherungswert y_m an der Stelle x_m ($m \geq 0$) schon bestimmt, so berechnet man den Näherungswert y_{m+1} an der Stelle x_{m+1} in folgenden Schritten:

$$\begin{aligned} k_{m1} &: = f(x_m, y_m) , \\ k_{m2} &: = f\left(x_m + \frac{1}{2}h, y_m + \frac{1}{2}hk_{m1}\right) , \\ k_{m3} &: = f\left(x_m + \frac{1}{2}h, y_m + \frac{1}{2}hk_{m2}\right) , \\ k_{m4} &: = f(x_m + h, y_m + hk_{m3}) , \\ k_m &: = \frac{h}{6} (k_{m1} + 2k_{m2} + 2k_{m3} + k_{m4}) , \\ y_{m+1} &: = y_m + k_m . \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

Der Fehler ist etwa proportional zu h^4 . Es ist selbstverständlich, dass man das Runge-Kutta-Verfahren nur dann anwenden kann, wenn die Aufgabe (C.1) überhaupt lösbar ist. Zudem muss die Lösung auch *eindeutig bestimmt* sein. Ansonsten besteht die Gefahr, bei jedem Näherungsschritt in eine andere Lösung von (C.1) hineinzugeraten.

Zur Lösung der Bewegungsgleichungen werden üblicherweise mehrere tausend Schritte der Größe h über den Integrationsbereich ausgeführt und in unserem Fall sind nur die Anfangskoordinaten,

-geschwindigkeiten und -phase als Startparameter notwendig. Um das Runge-Kutta-Verfahren jedoch wirklich für die Berechnung der Ionenbewegung im QMF anwenden zu können, müssen die Mathieu'schen Differentialgleichungen zweiter Ordnung zuerst noch umgeschrieben werden in ein Differentialgleichungssystem erster Ordnung. Mit Einführung einer Anfangsphase φ_0 lautet dieses für einen QMF mit runder Stabgeometrie bei perfekter vierfach Symmetrie und unter ausschließlicher Berücksichtigung der relevanten Störterme sechster (Duodekapolterm) und zehnter (20-Pol-Term) Ordnung ($m = 6, 10$ in Gl. 2.28):

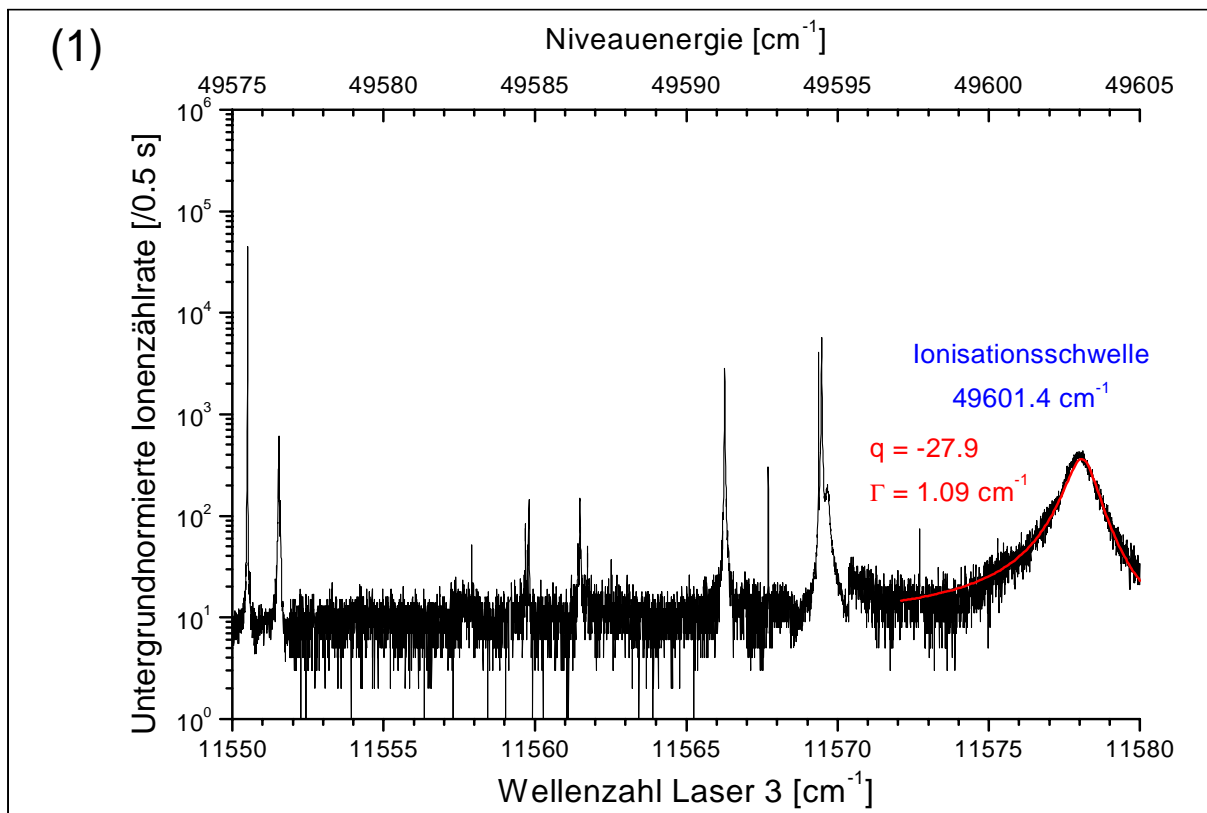
$$\begin{aligned}
\frac{dx}{dt} &= v_x , \\
\frac{dv_x}{dt} &= -\frac{e}{m} [U + V \cdot \cos(\omega t + \varphi_0)] \cdot \left\{ \frac{C_2}{r_0^2} \cdot 2x + \frac{C_6}{r_0^6} \cdot (6x^5 - 60x^3y^2 + 30xy^4) \right. \\
&\quad \left. + \frac{C_{10}}{r_0^{10}} \cdot (10x^9 - 360x^7y^2 + 1260x^5y^4 - 840x^3y^6 + 90xy^8) \right\} \\
\frac{dy}{dt} &= v_y , \\
\frac{dv_y}{dt} &= -\frac{e}{m} [U + V \cdot \cos(\omega t + \varphi_0)] \cdot \left\{ -\frac{C_2}{r_0^2} \cdot 2y + \frac{C_6}{r_0^6} \cdot (-30x^4y + 60x^2y^3 - 6y^5) \right. \\
&\quad \left. + \frac{C_{10}}{r_0^{10}} \cdot (-90x^8y + 840x^6y^3 - 1260x^4y^5 + 360x^2y^7 - 10y^9) \right\} .
\end{aligned} \tag{C.4}$$

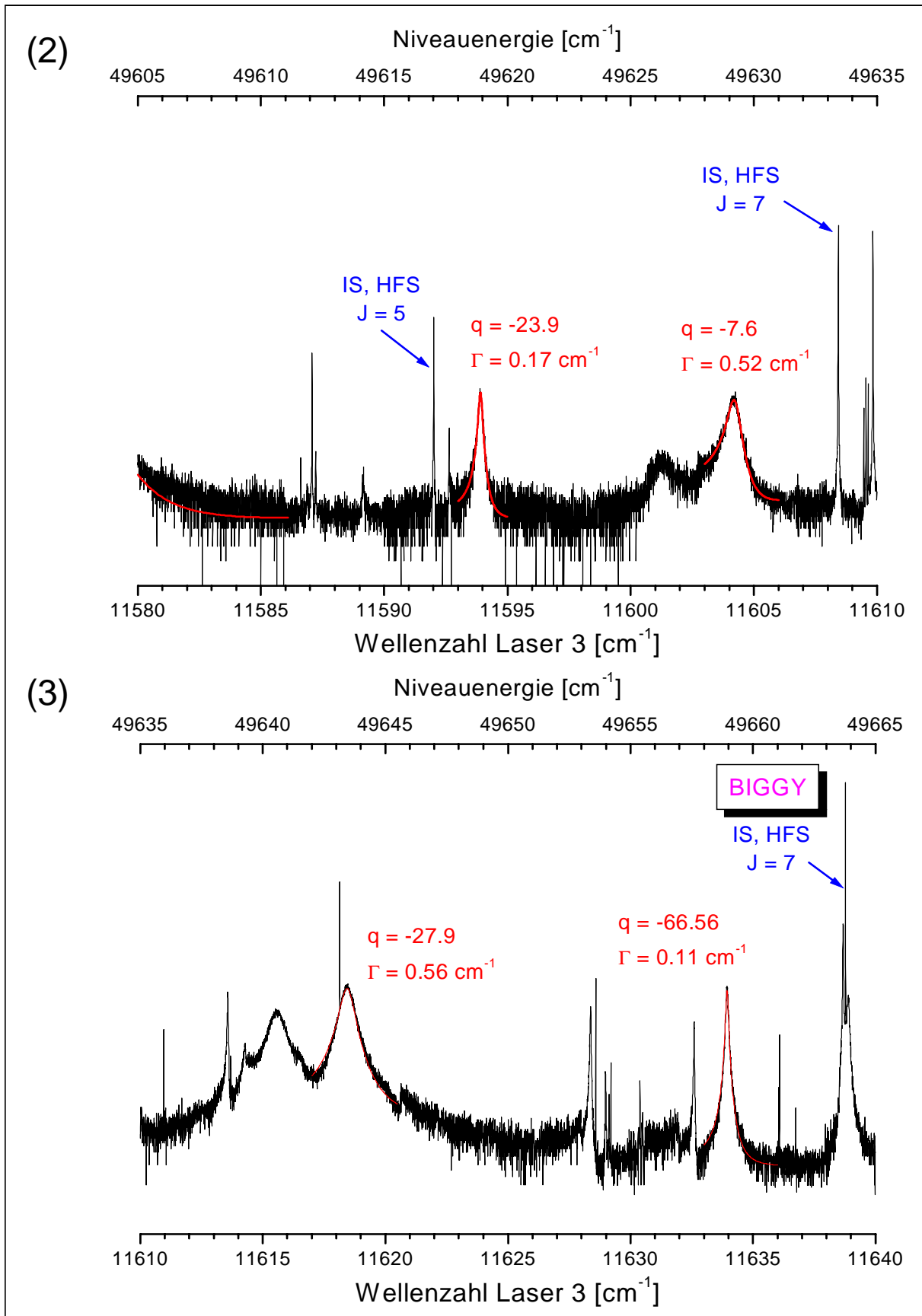
In der Praxis werden die Gleichungen (C.4) simultan behandelt. Man erhält somit auch gleichzeitig die Geschwindigkeitskomponenten der Ionenbewegung in jedem Integrationsschritt. Dies ist ein weiterer Vorteil dieser Integrationsmethode.

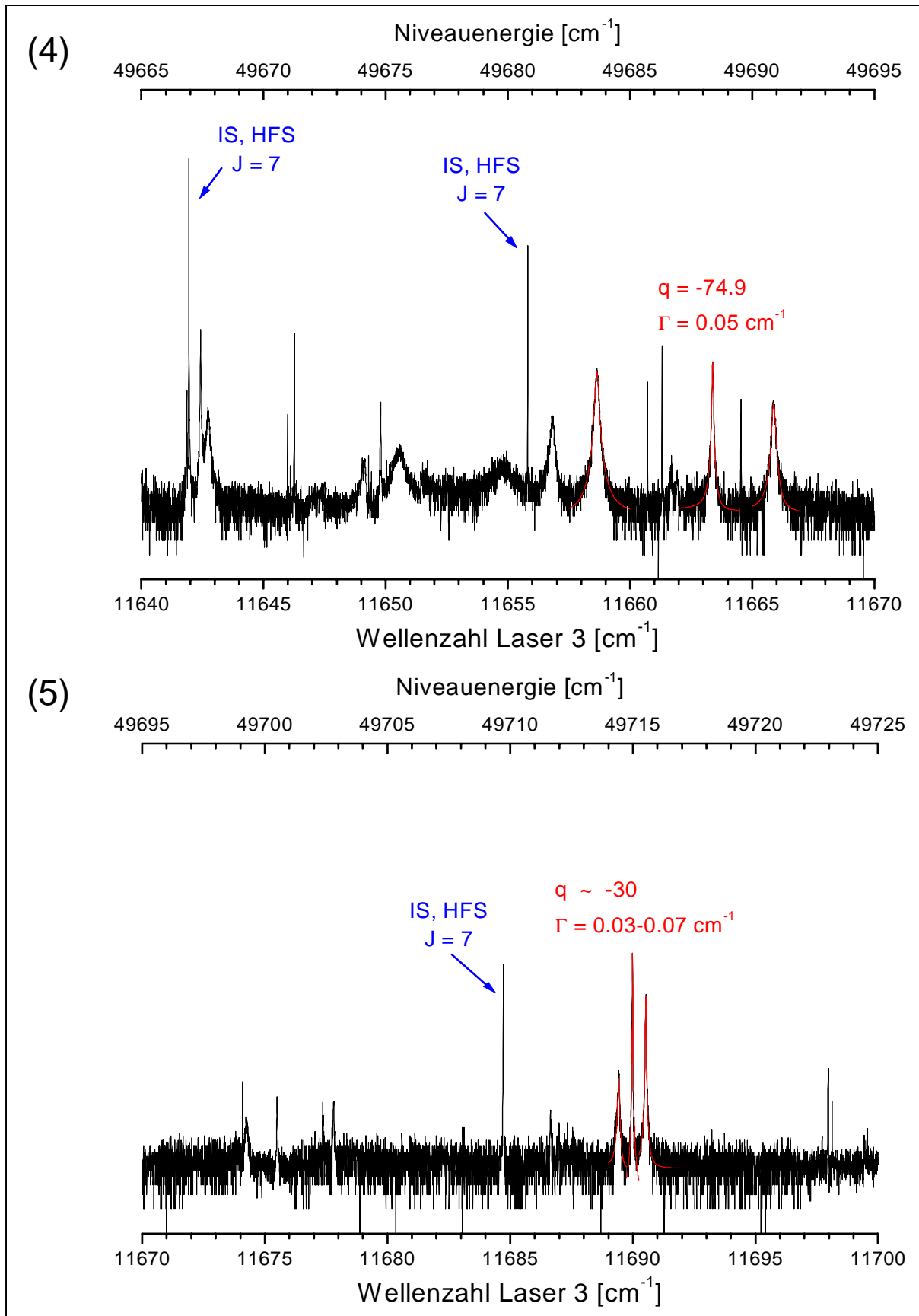
Anhang D

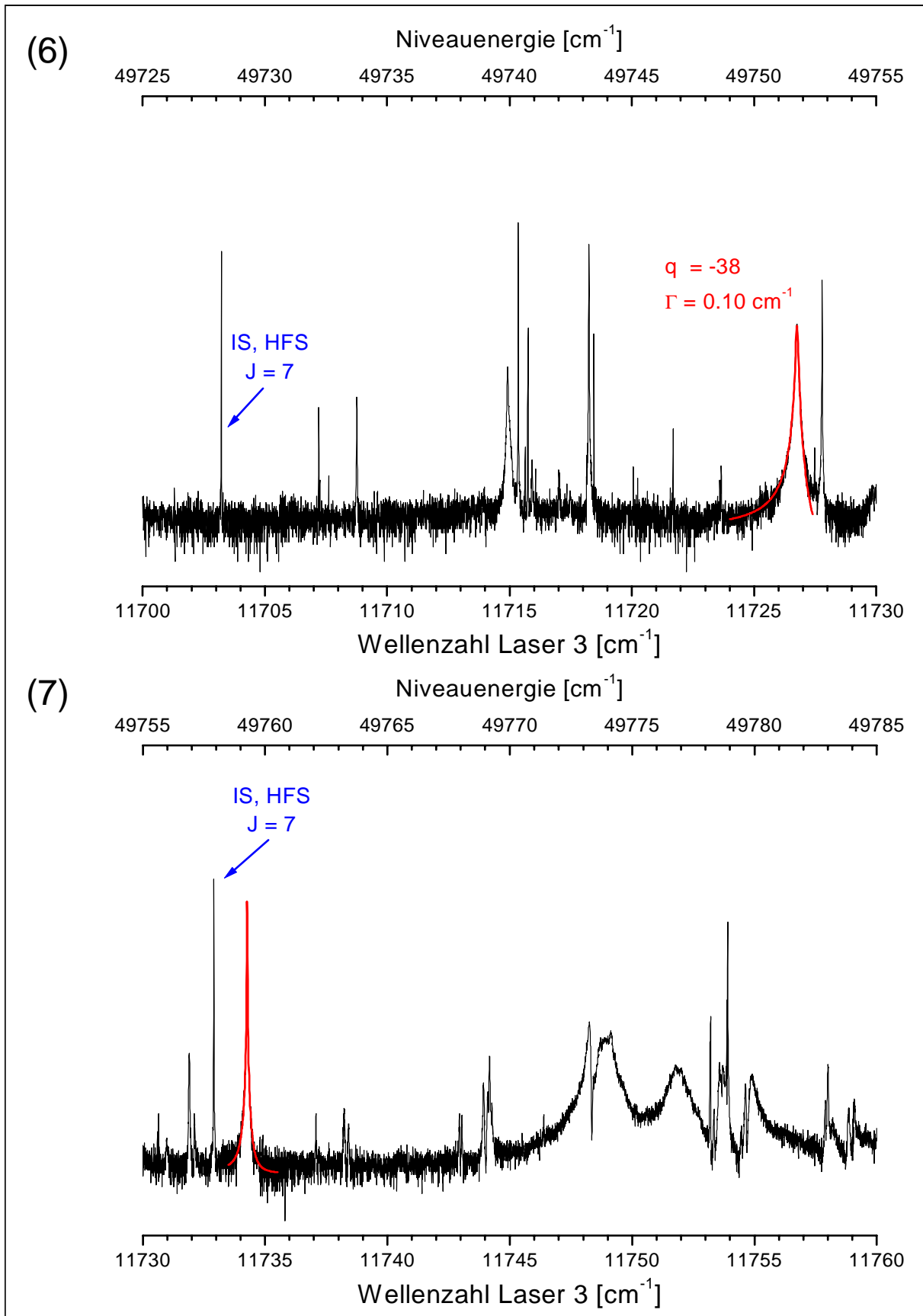
7.5 THz-Spektrum autoionisierender Resonanzen

Durch Verstimmen des Ionisationslasers wurde mit dem dreistufigen Ionisationsschema ein spektraler Bereich von insgesamt 250 cm^{-1} entsprechend 7.5 THz des Gadolinium-AI-Spektrums in Schrittweiten von $< 130 \text{ MHz}$ aufgenommen. Das resultierende auf den Zweiphotonenuntergrund normierte Spektrum ist in Abhängigkeit von der Photonenenergie des dritten Lasers bzw. der Gesamtniveauenergie in den folgenden Abbildungen vergrößert dargestellt. Die Anregungsleiter ist am Ende des Spektrum abgebildet.

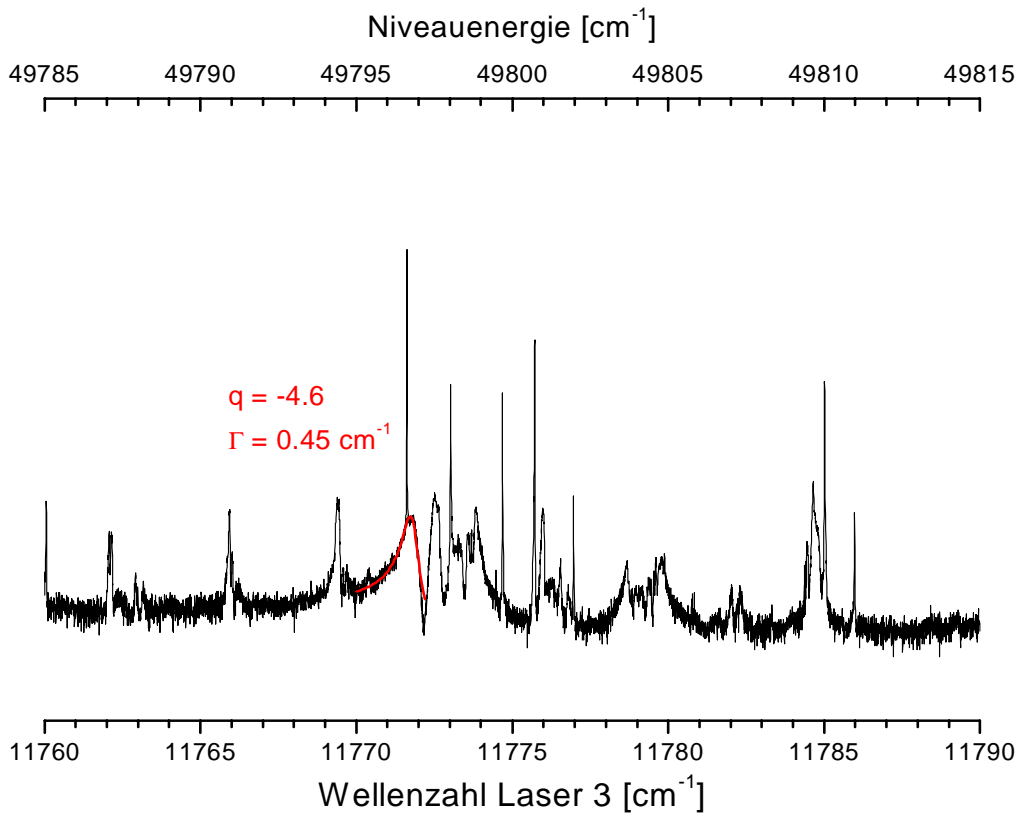




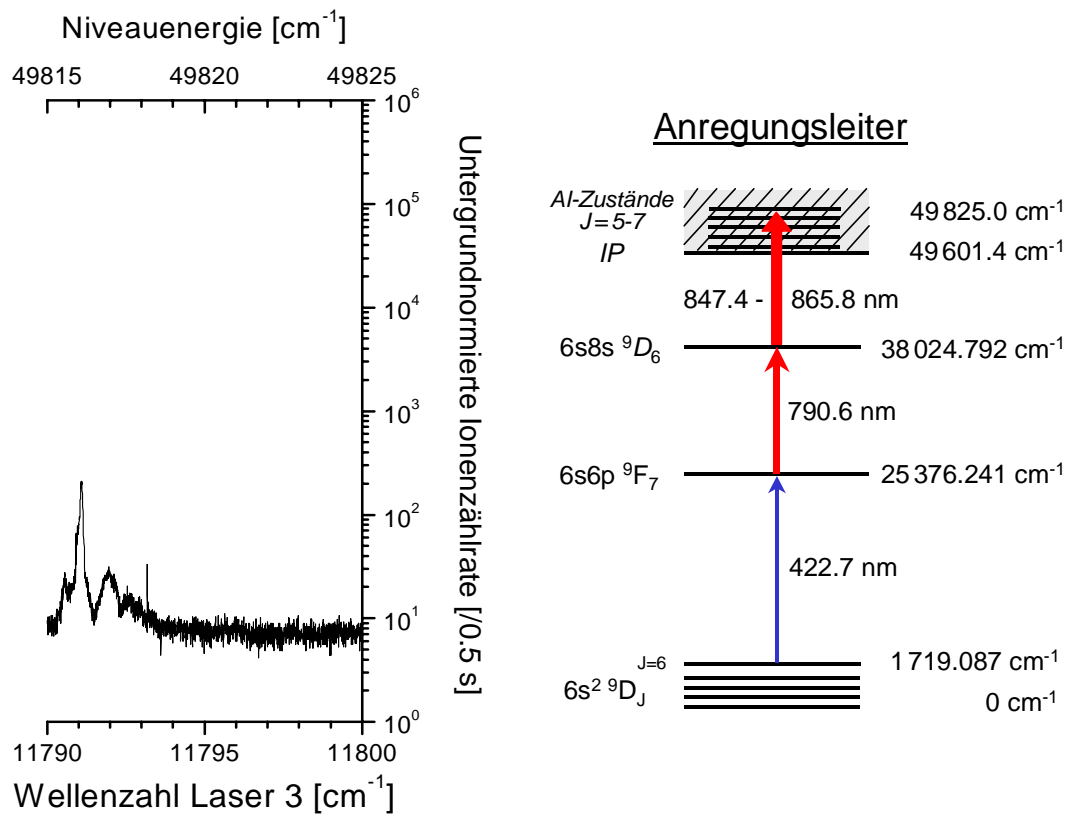




(8)



(9)



Anhang E

Publikationen und Tagungsbeiträge

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht bzw. bei verschiedenen nationalen und internationalen Tagungen vorgestellt:

Publikationen

1. Blaum, K., Geppert, C., Müller, P., Nörtershäuser, W., Otten, E.W., Schmitt, A., Trautmann, N., Wendt, K., and Bushaw, B.A.: *Properties and performance of a quadrupole mass filter used for resonance ionization mass spectrometry*, Int. J. Mass Spectr. Ion Processes **181**, 67 - 87 (1998)
2. Blaum, K., Bushaw, B.A., Geppert, C., Müller, P., Nörtershäuser, W., Schmitt, A., Trautmann, N., and Wendt, K.: *Diode-Laser-Based Resonance Ionization Mass Spectrometry of Gadolinium*, AIP Conf. Proc. **454**, RIS 98, Manchester, 275 -278 (1998)
3. Blaum, K., Bushaw, B.A., Müller, P., Nörtershäuser, W., Ott, U., Otten, E.W., Schmitt, A., Trautmann, N., and Wendt, K.: *Diode-laser-based resonance ionization mass spectrometry of gadolinium*, EPS Conf. Proc. **23 D**, EGAS 99, Marseille, 150-151 (1999)
4. Wendt, K., Blaum, K., Bushaw, B.A., Grüning, C., Horn, R., Huber, G., Kratz, J.V., Kunz, P., Müller, P., Nörtershäuser, W., Nunnemann, M., Passler, G., Schmitt, A., Trautmann, N., and Waldek, A.: *Recent developments in and applications of resonance ionization mass spectrometry*, Fresenius J. Anal. Chem. **364**, 471-477 (1999)
5. Blaum, K., Bushaw, B.A., Geppert, Ch., Müller, P., Nörtershäuser, and Wendt, K.: *Peak shape for a quadrupole mass spectrometer: comparison of computer simulation and experiment*, Int. J. Mass Spectrom., in print (Mai 2000)
6. Blaum, K., Bushaw, B.A., Diel, S., Geppert, Ch., Kuschnick, A., Müller, P., Nörtershäuser, W., Schmitt, A., and Wendt, K.: *Isotope shifts and hyperfine structure in the $[Xe] 4f^7 5d 6s^2 \ ^9D_J \rightarrow [Xe] 4f^7 5d 6s 6p \ ^9F_{J+1}$ transitions of gadolinium*, Eur. Phys. J. D **11**, 37-44 (2000)
7. W. Nörtershäuser, Blaum, K., and Bushaw, B.A.: *Isotope shifts and hyperfine structure in the $[Xe] 4f^7 5d 6s 6p \ ^9F_{J+1} \rightarrow \ ^9D_6^{SES}$ transition of gadolinium*, Phys. Rev. A. **62**, XXX (2000)

Tagungsbeiträge

1. Blaum, K., Bushaw, B.A., Müller, P., Nörtershäuser, W., Otten, E.W., Trautmann, N., Wendt, K., and Wiche, B.: *Ionen auf Abwegen – Optimierung eines Quadrupol-Massenspektrometers*, Nr.: MS 4.4, DPG FV-Massenspektrometrie, Mainz 1997
2. Blaum, K., Bushaw, B.A., Müller, P., Nörtershäuser, W., Otten, E.W., Trautmann, N., Wendt, K., and Wiche, B.: *Ionen auf Abwegen – Optimierung eines Quadrupol-Massenspektrometers*, Abstract No.: P 1, 30. AGMS-Tagung, Konstanz 1997
3. Blaum, K., Bushaw, B.A., Müller, P., Nörtershäuser, W., Otten, E.W., Trautmann, N., Wendt, K., and Wiche, B.: *Isotopenselektive Ultraspurenanalyse mittels Diodenlaser-Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS)*, Abstract: Laser/Laseranalytik 6D, InCom-Tagung, Düsseldorf 1997
4. Geppert, Ch., Blaum, K., Bushaw, B.A., Müller, P., Nörtershäuser, W., Otten, E.W., Schmitt, A., Trautmann, N., and Wendt, K.: *Beobachtung nichtlinearer Resonanzen in einem Quadrupol-Massenspektrometer*, Nr.: MS 3.1, DPG FV-Massenspektrometrie, Konstanz 1998
5. Blaum, K., Bushaw, B.A., Müller, P., Geppert, Ch., Nörtershäuser, W., Otten, E.W., Schmitt, A., Trautmann, N., and Wendt, K.: *Einsatz eines Diodenlaser-Quadrupol-Massenspektrometers zur selektiven und empfindlichen Elementspurenbestimmung*, Abstract No.: V 25, 31. AGMS-Tagung, Cottbus 1998
6. Blaum, K., Bushaw, B.A., Geppert, C., Müller, P., Nörtershäuser, W., Schmitt, A., Trautmann, N., and Wendt, K.: *Diode laser resonance ionization mass spectrometry (RIMS) of Gadolinium*, Abstract No.: P-2, 9th RIS Symposium, Manchester 1998
7. Blaum, K., Bushaw, B.A., Müller, P., Nörtershäuser, W., Ott, U., Otten, E.W., Schmitt, A., Trautmann, N., and Wendt, K.: *Diode laser based resonance ionization mass spectrometry of gadolinium*, Abstract No.: P 60, 14. ICP-MS-Tagung, Mainz 1999
8. Blaum, K., Diel, S., Geppert, Ch., Müller, P., Nörtershäuser, W., Schmitt, A., Trautmann, N., and Wendt, K.: *Den Ionen auf der Spur – Quantitative Beschreibung der Transmissionspeaks im Quadrupol-Massenspektrometer*, Nr.: MS 2.4, DPG FV-Massenspektrometrie, Heidelberg 1999
9. Schmitt, A., Blaum, K., Müller, P., Nörtershäuser, W., Otten, E.W., Trautmann, N., and Wendt, K.: *Diodenlaser-Resonanzionisationsmassenspektrometrie an Gadolinium*, Nr.: MS 7.2, DPG FV-Massenspektrometrie, Heidelberg 1999
10. Wendt, K., Blaum, K., Bushaw, B.A., Müller, P., Nörtershäuser, W., Schmitt, A., and Trautmann, N.: *Isotopenselektive Ultraspurenanalyse mittels hochauflösender Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Abstract No.: V 2, 32. DGMS-Tagung, Oldenburg 1999
11. Blaum, K., Diel, S., Geppert, Ch., Müller, P., Nörtershäuser, W., Schmitt, A., Otten, E.W., Trautmann, N., and Wendt, K.: *Den Ionen auf der Spur – Quantitative Beschreibung der Transmissionspeaks im Quadrupol-Massenspektrometer*, Abstract No.: V 4, 32. DGMS-Tagung, Oldenburg 1999
12. Blaum, K., Bushaw, B.A., Müller, P., Nörtershäuser, W., Ott, U., Otten, E.W., Schmitt, A., Trautmann, N., and Wendt, K.: *Diode-laser-based resonance ionization mass spectrometry of gadolinium*, Abstract No.: P 1-18, 31st EGAS Conference, Marseille 1999
13. Blaum, K., Bushaw, B.A., Diel, S., Geppert, Ch., Kuschnick, A., Müller, P., Nörtershäuser, W., Trautmann, N., and Wendt, K.: *Isotopenverhältnismessungen mit der*

Resonanzionisations-Massenspektrometrie, Abstract No.: V 2, 33. DGMS-Tagung, Berlin 2000

14. Diel, S., Blaum, K., Geppert, Ch., Kuschnick, A., Müller, P., Trautmann, N., and Wendt, K.: *Isobarenunterdrückung bei resonanter Lasermassenspektrometrie*, Abstract No.: P 43, 33. DGMS-Tagung, Berlin 2000
15. Blaum, K., Bushaw, B.A., Diel, S., Geppert, Ch., Kuschnick, A., Müller, P., Nörtershäuser, W., Otten, E.W., Trautmann, N., and Wendt, K.: *Isotopieverschiebung und Hyperfeinstruktur im autoionisierenden Spektrum von Gadolinium*, Nr.: A 12.1, DPG FV-Atomphysik, Bonn 2000
16. Geppert, Ch., Blaum, K., Diel, S., Kuschnick, A., Müller, P., Trautmann, N., and Wendt, K.: *Untersuchung von Peak-Strukturen und Transmission eines Quadrupol-Massenspektrometers*, Nr.: MS 4.5, DPG FV-Massenspektrometrie, Bonn 2000

.

Literatur

- [Alh97] Alheit, R., Chu, X.Z., Hoefler, M., Holzki, M., and Werth, G.: *Nonlinear collective oscillations of an ion cloud in a Paul trap*, Phys. Rev. A **56**, 4023-4031 (1997)
- [Amb72] Ambartsumian, R.V. and Letokhov, V.S.: *Selective two-step (STS) photoionization of atoms and photodissociation of molecules by laser radiation*, Appl. Opt. **11**, 354 - 358 (1972)
- [And93] Anders, E. and Zinner, E.: *Interstellar grains in primitive meteorites: diamond, silicon carbide, and graphite*, Meteoritics **28**, 490-514 (1993)
- [Auf87] Aufmuth, P., Heilig, K., and Steudel, A.: *Changes in mean-square nuclear charge radii from optical isotope shifts*, At. Data Nucl. Data Tables **37**, 455-490 (1987)
- [Aus92] Austin, W.E., Leck, J.H., and Batey, J.H.: *Study of the performance of a group of quadrupole mass spectrometers*, J. Vac. Sci. Technol. A **10**, 3563-3567 (1992)
- [Bec98] Becker, J.S. and Dietze, H.-J.: *Inorganic trace analysis by mass spectrometry*, Spectrochim. Acta B **53**, 1475-1506 (1998)
- [Bee80] Beekman, D.W., Callcott, T.A., Kramer, S.D., Arakawa, E.T., and Hurst, G.S.: *Resonance ionization source for mass spectrometry*, Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. **34**, 89-97 (1980)
- [Bek78] Bekov, G.I., Letokhov, V.S., Matveev, O.I., and Mishin, V.I.: *Observation of a long-lived autoionization state in the spectrum of the gadolinium atom*, JETP Lett. **28**, 283-285 (1978)
- [Bet95] Bettinelli, M. and Spezia, S.: *Determination of rare earth elements in sea water by IC-ICP-MS*, At. Spectrosc. **16**, 133-138 (1995)
- [Bha69] Bhattacharjee, S.K., Boehm, F., and Lee, P.L.: *Nuclear charge radii from atomic K X rays*, Phys. Rev. **188**, 1919-1929 (1969)
- [Bla97] Blaum, K.: *Optimierung eines Quadrupol-Massenspektrometers zur isotopenselektiven Ultrapurenbestimmung*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (1997)
- [Bla98a] Blaum, K., Bushaw, B.A., Geppert, C., Müller, P., Nörtershäuser, W., Schmitt, A., Trautmann, N., and Wendt, K.: *Diode-Laser-Based Resonance Ionization Mass Spectrometry of Gadolinium*, AIP Conf. Proc. **454**, RIS 98, Manchester, 275 -278 (1998)
- [Bla98b] Blaum, K., Geppert, C., Müller, P., Nörtershäuser, W., Otten, E.W., Schmitt, A., Trautmann, N., Wendt, K., and Bushaw, B.A.: *Properties and performance of a*

- quadrupole mass filter used for resonance ionization mass spectrometry*, Int. J. Mass Spectr. Ion Processes **181**, 67 - 87 (1998)
- [Bla99] Blaum, K., Bushaw, B.A., Müller, P., Nörtershäuser, W., Ott, U., Otten, E.W., Schmitt, A., Trautmann, N., and Wendt, K.: *Diode-laser-based resonance ionization mass spectrometry of gadolinium*, EPS Conf. Proc. **23 D**, EGAS 99, Marseille, 150-151 (1999)
- [Bla00a] Blaum, K., Bushaw, B.A., Geppert, Ch., Müller, P., Nörtershäuser, and Wendt, K.: *Peak shape for a quadrupole mass spectrometer: comparison of computer simulation and experiment*, Int. J. Mass Spectrom., in print (June 2000)
- [Bla00b] Blaum, K., Bushaw, B.A., Diel, S., Geppert, Ch., Kuschnick, A., Müller, P., Nörtershäuser, W., Schmitt, A., and Wendt, K.: *Isotope shifts and hyperfine structure in the $[Xe]4f^7 5d 6s^2 \ ^9D_J \rightarrow [Xe]4f^7 5d 6s 6p \ ^9F_{J+1}$ transitions of gadolinium*, Eur. Phys. J. D **11**, 37-44 (2000)
- [Bra83] Bransden, B.H. and Joachain, C.J.: *Physics of atoms and molecules*, Longman, London, New York (1983)
- [Bri49] Brix, P. and Kopfermann, H.: *Zur Isotopieverschiebung im Spektrum des Samariums*, Z. Phys. **126**, 344-364 (1949)
- [Bru61] Brubaker, W.M.: *The quadrupole mass filter*, Proc. Int. Conf. Instrum. Meas. **1**, 305-315 (1961)
- [Bru64] Brubaker, W.M. and Tuul, J.: *Performance studies of a quadrupole mass filter*, Rev. Sci. Instrum. **35**, 1007-1010 (1964)
- [Bru68] Brubaker, W.M.: *An improved quadrupole mass analyser*, Advan. Mass Spectrom. **4**, 293-299 (1968)
- [Bus61] Busch, F.v. and Paul, W.: *Über nichtlineare Resonanzen im elektrischen Massenfilter als Folge von Feldfehlern*, Z. Phys. **164**, 588-594 (1961)
- [Bus86] Bushaw, B.A., Cannon, B.D., Gerke, G.K., and Whitacker, T.J.: *Laser-enhanced electron-impact ionization spectroscopy*, Opt. Lett. **11**, 422 - 424 (1986)
- [Bus89] Bushaw, B.A.: *High-resolution laser-induced ionization spectroscopy*, Prog. Analyt. Spectrosc. **12**, 247 - 276 (1989)
- [Bus92] Bushaw, B.A.: *Attogram measurement of rare isotopes by CW resonance ionization mass spectrometry*, Inst. Phys. Conf. Ser. **128**, RIS 92, Santa Fe, 31-36 (1992)
- [Bus93] Bushaw, B.A., Kluge, H.-J., Lantzsich, J., Schwalbach, R., Stenner, J., Stevens, H., Wendt, K., and Zimmer, K.: *Hyperfine structure in $5s4d \ ^3D - 5snf$ transitions of ^{87}Sr* , Z. Phys. D **28**, 275-281 (1993)
- [Bus97] Bushaw, B.A.: *Diode-laser-based resonance ionization mass spectrometric measurement of calcium isotopes*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (1997)
- [Bus99] Bushaw, B.A., Nörtershäuser, W., and Wendt, K.: *Lineshapes and optical selectivity in high-resolution double-resonance ionization mass spectrometry*, Spectrochim. Acta B **54**, 321-332 (1999)

- [Bus00] Bushaw, B.A., Nörtershäuser, W., Müller, P., and Wendt, K.: *Diode-laser-based resonance ionization mass spectrometry of the long-lived radionuclide ^{41}Ca with abundance sensitivity $<10^{-12}$* , submitted to J. Radioanal. Nucl. Chem. (2000)
- [Bus00b] Bushaw, B.A., Müller, P., Nörtershäuser, W., and Wendt, K.: *Isotope shifts and hyperfine structure in $4snp\ ^1P_1$ and $4snf\ ^1F_3$ calcium Rydberg states*, Eur. Phys. J. D., in print (June 2000)
- [Can85] Cannon, B.D., Bushaw, B.A., and Whitaker, T.J.: *Continuous-wave double-resonance ionization mass spectrometry of barium*, J. Opt. Soc. Am. **2**, 1542 - 1545 (1985)
- [Cas32] Casimir, H.B.G.: *On the interaction between Atomic Nuclei and Electrons*, Teylers Tweede Genotschap, Haarlem (1932); new Ed.: W.H. Freeman Company, San Francisco (1963)
- [CGP67] Conférence Générale des Poids et Mesures, *Änderungsbeschluss zur Definition der Zeiteinheit* (1967)
- [Chi89] Childs, W.J.: *Hyperfine structure of the $4f^7 5d^2 6s\ ^11F$ term of $^{155,157}\text{Gd}$ I by laser-rf double resonance*, Phys. Rev. A **39**, 4956-4966 (1989)
- [Cow81] Cowan, R.D. (Ed.): *The theory of atomic structure and spectra*, University of California Press, Berkeley, Los Angeles, London (1981)
- [Dah95] Dahl, D.A.: *SIMION 3D, Version 6.0, User's manual*, Ion Source Software, Idaho National Engineering Laboratory (1995)
- [Daw69] Dawson, P.H. and Whetten, N.R.: *Non-linear resonances in quadrupole mass spectrometers due to imperfect fields. II. The quadrupole mass filter and the monopole mass spectrometer*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **3**, 1-12 (1969)
- [Daw71] Dawson, P.H.: *Fringing fields in the quadrupole mass filter*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **6**, 33-44 (1971)
- [Daw75] Dawson, P.H. and Lambert, C.: *A detailed study of the quadrupole ion trap*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **16**, 269-280 (1975)
- [Daw85] Dawson, P.H.: *Performance characteristics of an r.f.-only quadrupole*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **67**, 267-276 (1985)
- [Daw93] Dawson, P. and Clauß, W.: *Kontrastmittel in der Praxis*, Springer-Verlag, Berlin (1993)
- [Daw95] Dawson, P.H. (Ed.): *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*, AIP, New York (1995); originally published by Elsevier, Amsterdam (1976)
- [Day54] Dayton, I.E., Shoemaker, F.C., and Mozley, R.F.: *The measurement of two-dimensional fields. Part II: Study of a quadrupole magnet*, Rev. Sci. Instrum. **25**, 485-489 (1954)
- [DeB93] De Bièvre, P. and Taylor, P.D.P.: *Table of the isotopic compositions of the elements*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **123**, 149-166 (1993)
- [Dem93] Demtröder, W.: *Laserspektroskopie*, Springer Verlag, Berlin (1993)
- [Den71] Denison, D.R.: *Operating parameters of a quadrupole in a grounded cylindrical housing*, J. Vac. Sci. Technol. **8**, 266-269 (1971).

- [Die00] Diel, S.: *Entwicklung eines analytischen Messprozesses zur selektiven Ultraspurenbestimmung von ^{41}Ca mit der resonanten Laserionisations-Massenspektrometrie*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (in Vorbereitung)
- [Don82] Donohue, D.L., Young, J.P., and Smith, D.H.: *Determination of rare-earth isotope ratios by resonance ionization mass spectrometry*, Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. **43**, 293 - 307 (1982)
- [Du99] Du, Z., Douglas, D.J., and Kononkov, N.: *Elemental analysis with quadrupole mass filters operated in higher stability regions*, J. Anal. At. Spectrom. **14**, 1111-1119 (1999)
- [Dub92] Dubois, J.C., Retali, G., and Cesario, J.: *Isotopic analysis of rare earth elements by total vaporization of samples in thermal ionization mass spectrometry*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **120**, 163-177 (1992)
- [Dut90] Dutta, S.B., Martin, A.G., Rogers, W.F., and Clark, D.L.: *Optical isotope shift and hyperfine structure measurement of $^{152,154-158,160}\text{Gd}$* , Phys. Rev. C **42**, 1911-1917 (1990)
- [Eug70] Eugster, O., Tera, F., Burnett, D.S., and Wasserburg, G.J.: *Isotopic composition of gadolinium and neutron-capture effects in some meteorites*, J. Geophys. Res. **75**, 2753-2768 (1970)
- [Fah98] Fahey, A.J., *Measurements of dead time and characterization of ion counting systems for mass spectrometry*, Rev. Sci. Instrum. **69**, 1282-1288 (1998)
- [Fal98] Falter, R. and Wilken, R.D.: *Bestimmung von Elementen der Seltenen Erden in Wasserwerksschlamm mit ICP-MS und Ultraschallzerstäubung*, Vom Wasser **90**, 57-64 (1998)
- [Fan61] Fano, U.: *Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts*, Phys. Rev. **124**, 1866-1878 (1961)
- [Fif96] Fifield, L.K.: *Accelerator mass spectrometry, large and small*, Nucl. Instr. Meth. A **382**, 292 - 298 (1996)
- [Fin90a] Fink, D., Middleton, R., Klein, J., and Sharma, P.: ^{41}Ca : *Measurement by accelerator mass spectrometry and applications*, Nucl. Instr. Meth. B **47**, 79-96 (1990)
- [Fin90b] Fink, D., Klein, J., and Middleton, R.: ^{41}Ca : *Past, present, and future*, Nucl. Instr. Meth. B **52**, 572 - 582 (1990)
- [Fis58] Fischer, E., Osberghaus, O., and Paul, W.: *Ein Ionenkäfig*, Forsch.-Ber. d. Wirtsch. Ministeriums Nordrhein-Westfalen, Nr. **415** (1958)
- [Fis59] Fischer, E.: *Die dreidimensionale Stabilisierung von Ladungsträgern in einem Vierpolfeld*, Z. Phys. **156**, 1-26 (1959)
- [Fit76] Fite, W.L.: *Spatial separation of fringe fields in quadrupole mass filters*, Rev. Sci. Instrum. **47**, 326-330 (1976).
- [Fra95] Franzen, J., Gabling, R.-H., Schubert, M., and Wang, Y., in: March, R.E. and Todd, J.F.J. (Eds.), *Practical aspects of ion trap mass spectrometry. Fundamentals of ion trap mass spectrometry* **1**, 49-167 (1995)

- [Fri51] Friedberg, H. and Paul, W.: *Optische Abbildung mit neutralen Atomen*, Naturwissenschaften **38**, 159-160 (1951)
- [Fri95] Fricke, G., Bernhardt, C., Heilig, K., Schaller, L.A., Schellenberg, L., Shera, E.B., and De Jager, C.W.: *Nuclear ground state charge radii from electromagnetic interactions*, At. Data Nucl. Data Tables **60**, 177-285 (1995)
- [Fri99a] Friebolin, H.: *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim (1999)
- [Fri99b] Fricke, G. (Universität Mainz): *persönliche Mitteilung* (1999)
- [Gep00] Geppert, Ch.: *Optimierung der Atomstrahlquelle und der Laser-Ionisationsregion an einem Quadrupol-Massenspektrometer*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (in Vorbereitung)
- [Ger88] Gerke, G.K. and Bushaw, B.A.: *Measurement of weak branching out of the (near-) two-level system Ba $6s\ 6p\ ^1P_1 \leftrightarrow 6s^2\ ^1S_0$* , Phys. Rev. A **37**, 1502-1506 (1988)
- [Gho95] Ghosh, P.K.: *Ion Traps*, Clarendon Press, Oxford (1995)
- [Hab83] Habfast, K.: *Fractionation in the Thermal Ionization Source*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **51**, 165-189 (1983)
- [Hal95] Hall, G.E.M., Vaive, J.E., and McConnell, J.W.: *Development and application of sensitive and rapid analytical methods to determine rare-earth elements in surface waters*, Chem. Geol. **120**, 91-109 (1995)
- [Hei74] Heilig, K. and Steudel, A.: *Changes in mean-square nuclear charge radii from optical isotope shifts*, At. Data Nucl. Data Tables **14**, 613-638 (1974)
- [Hem90] Hemmerich, A., McIntyre, D.H., Zimmermann, C., and Hänsch, T.W.: *Second-harmonic generation and optical stabilization of a diode laser in an external ring resonator*, Opt. Lett. **15**, 372-374 (1990)
- [Heu91] Heuser, H.: *Gewöhnliche Differentialgleichungen*, Teubner-Verlag, Stuttgart (1991)
- [Heu98] Heumann, K.G., Gallus, S.M., Rädlinger, G., and Vogl, J.: *Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry*, J. Analyt. Atom. Spectrom. **13**, 1001-1008 (1998)
- [His96] Histen, T.E., Chaves, I.R., Guell, O.A., and Holcombe, J.A.: *Monte Carlo simulation of electrothermal atomization on a desktop personal computer*, Spectrochim. Acta B **51**, 1279-1289 (1996)
- [Hun89] Hunter, K.L. and McIntosh, B.J.: *An improved model of the fringing fields of a quadrupole mass filter*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **87**, 157-164 (1989)
- [Hur88] Hurst, G.S. and Payne, M.G.: *Principles and Applications of Resonance Ionisation Spectroscopy*, Adam Hilger, Bristol (1988)
- [Jaf93] Jaffe, S.M., Rochon, M., and Yen, W.M.: *Increasing the frequency stability of single-frequency lasers*, Rev. Sci. Instrum. **64**, 2475 - 2481 (1993)

- [Jia93] Jia, L., Jing, C., Zhou, Z., and Lin, F.: *Hyperfine structure and isotope shifts of high-lying odd-parity levels of Gd I by resonantly enhanced Doppler-free two-photon spectroscopy*, J. Opt. Soc. Am. B **10**, 2269-2272 (1993)
- [Jin90] Jin, W.G., Sakata, H., Wakasugi, M., Horiguchi, T., and Yoshizawa, Y.: *J dependences of the isotope shift and hyperfine structure in Gd I $4f^7 5d 6s^2 {}^9D$, $4f^7 5d 6s 6p {}^9D$, and 9F terms*, Phys. Rev. A **42**, 1416-1423 (1990)
- [Jus96] Juston, F.: *Aufbau einer Diodenlaserkette zur schmalbandigen Resonanzionisation im Calcium*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (1996)
- [Kae00] Kaenders, W. (TUI Optics, München): *persönliche Mitteilung* (2000)
- [Kam87] Kaminsky, S.F.: *Experimentelle Untersuchungen von Gadolinium-DTPA und Eisenionen als orale Kontrastmittel in der Magnetischen Resonanz Tomographie*, Dissertation, Universitätsklinikum Charlottenburg/Berlin (1987)
- [Käp90] Käppler, F., Gallino, R., Busso, M., Picchio, G., and Raiteri, C.M.: *s-process nucleosynthesis: classical approach and asymptotic giant branch models for low mass stars*, Astrophys. J. **354**, 630-643 (1990)
- [Kar77] Karlov, N.V., Krynetskii, B.B., Mishin, V.A., Prokhorov, A.M., Savelev, A.D., and Smirnov, V.V.: *Isotope separation of some rare-earth elements by two step photoionization*, Opt. Commun. **21**, 384-386 (1977)
- [Kin84] King, W.H.: *Isotope shifts in atomic spectra*, Plenum Press, New York, London (1984)
- [Kle95] Klemz, G.: *Laserspektroskopische Untersuchungen der Hyperfeinstruktur und Isotopieverschiebung in den Spektren von Gadolinium I und Europium I*, Doktorarbeit, Institut für Physik, Technische Universität Berlin, D 83 (1995)
- [Kop58] Kopfermann, H.: *Nuclear moments*, Academic Press, New York (1958)
- [Kro90] Kronfeldt, H.-D., Klemz, G., and Weber, D.-J.: *On the J-dependence of the isotope shift in the ground term of Gd I*, J. Phys. B **23**, 1107-1116 (1990)
- [Kro93] Kronfeldt, H.-D., Klemz, G., Kröger, S., and Wyart, J.-F.: *Experimental and theoretical study of the hyperfine structure in the $4f^7 5d 6s 6p$ configuration of Gd I*, Phys. Rev. A **48**, 4500-4514 (1993)
- [Kus00] Kuschnick, A.: *Frequenzkalibration zur mehrstufigen Resonanzionisation*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (2000)
- [Lau73] Lauterbur, P.C.: *Image formation by induced local interactions: Examples employing nuclear magnetic resonance*, Nature **242**, 190-191 (1973)
- [Lee71] Lee-Whiting, G.E. and Yamazaki, L.: *Semi-analytical calculations for circular quadrupoles*, Nucl. Instrum. Meth. **94**, 319-332 (1971)
- [LeG90] Le Guyadec, E., Ravoire, J., Botter, R., Lambert, F., and Petit, A.: *Effect of a magnetic field on the resonant multistep selective photoionization of gadolinium isotopes*, Opt. Commun. **76**, 34-41 (1990)
- [Leo94] Leo, W.R.: *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments. A How-to Approach*, Springer, Berlin, New York (1994).

- [Let79] Lethokov, V.S. and Mishin, V.I.: *Highly selective multistep ionization of atoms by laser radiation*, Opt. Comm. **29**, 168-171 (1979)
- [Let87] Letokhov, V.S.: *Laser Photoionization Spectroscopy*, Academic Press, Orlando (1987)
- [Lid98] Lide, D.R. (Ed.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton and New York (1998)
- [Mar78] Martin, W.C., Zalubas, R., and Hagan, L.: *Atomic energy levels - The rare-earth elements*, NSRDS-NBS 60, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Washington (1978)
- [Mar89] March, R.E. and Hughes, R.J.: *Quadrupole Storage Mass Spectrometry*, Chemical Analysis Series Vol. 102, Wiley Interscience, New York (1989)
- [Mar98] March, R.E.: *Quadrupole ion trap mass spectrometry: Theory, simulation, recent developments and applications*, Rap. Comm. Mass Spectrom. **12**, 1543-1554 (1998)
- [Mat95] Mathur-De Vré, R. and Lemort, M.: *Invited review: Biophysical properties and clinical applications of magnetic resonance imaging contrast agents*, The British Journal of Radiology **68**, 225-247 (1995)
- [McI89] McIntosh, B.J. and Hunter, K.L.: *Influence of realistic fringing fields on the acceptance of a quadrupole mass filter*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **87**, 165-179 (1989)
- [McL47] McLachlan, N.W.: *Theory and Application of Mathieu-Functions*, Clarendon-Press, Oxford (1947)
- [Mei54] Meixner, J. and Schäfke, F.W.: *Mathieusche Funktionen und Sphäroidfunktionen*, Springer-Verlag, Berlin (1954)
- [MER96] MERLIN: *User's manual and Software manual*, ABB Extrel, Pittsburgh, USA (1996)
- [Mic86] Michaelis, H.: *Handbuch der Kernenergie, Kompendium der Energiewirtschaft und Energiepolitik*, Band 1, ECON Verlag, Düsseldorf (1986)
- [Mil82] Miller, C.M., Nogar, N.S., Gancarz, A.J., and Shields, W.R.: *Selective laser photoionization for mass spectroscopy*, Anal. Chem. **54**, 2377 - 2378 (1982)
- [Mil85] Miller, C.M., Engleman, R., and Keller, R.A.: *Resonance-ionization mass spectrometry for high-resolution, mass-resolved spectra of rare isotopes*, J. Opt. Soc. Am. **2**, 1503 - 1509 (1985)
- [Mil88] Miller, C.M., Fearey, B.L., Palmer, B.A., and Nogar, N.S.: *High-fidelity in isotope ratio measurements by resonance ionization mass spectrometry*, Inst. Phys. Conf. Ser. **94**, RIS 88, Gaithersburg, 297 - 300 (1988)
- [MIN92] MINUIT: *Function Minimization and Error Analysis, Version 92.1*, CERN Program Library Entry D506, CERN Geneva, Switzerland (1992)
- [Miy96] Miyabe, M., Wakaida, I., and Arisawa, T.: *Highly excited odd-parity states of atomic gadolinium*, J. Phys. B **29**, 4073-4080 (1996)
- [Miy97] Miyabe, M. and Wakaida, I.: *Resonance ionization spectroscopy of gadolinium*, AIP Conference Proceedings **388**, RIS 96, University Park Pennsylvania, 319-323 (1997)

- [Miy98] Miyabe, M., Oba, M., and Wakaida, I.: *Analysis of the even-parity Rydberg series of Gd I to determine its ionization potential and isotope shift*, J. Phys. B **31**, 4559-4571 (1998)
- [Mon98] Montaser, A. (Ed.): *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, Wiley-VCH, New York (1998)
- [Mül00] Müller, P.: *Selektive Ultrapurenanalyse von ^{41}Ca mit der resonanten Laserionisations-Massenspektrometrie*, Dissertation, Universität Mainz (in Vorbereitung)
- [Mül00b] Müller, M.(AG Prof. K. Heumann, Universität Mainz): *persönliche Mitteilung* (2000)
- [Mun95] Muntean, F.: *Transmission study for r.f.-only quadrupoles by computer simulation*, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes **151**, 197-206 (1995)
- [Nak99] Nakamura, S. and Kaenders, W., Laser Focus World **4/99**.
- [Nic97] Nicolussi, G.K., Davis, A.M., Pellin, M.J., Lewis, R.S., Clayton, R.N., and Amari, S.: *s-process zirconium in individual presolar silicon carbide grains*, Lunar Planet. Sci. **XXVIII**, 1023-1024 (1997)
- [Nör98] Nörtershäuser, W., Trautmann, N., Wendt, K., and Bushaw, B.A., *Isotope shifts and hyperfine structure in the $4s^2\ ^1S_0 \rightarrow 4s4p\ ^1P_1 \rightarrow 4s4d\ ^1D_2$ transitions of stable calcium isotopes and calcium-41*, Spectrochim. Acta B **53**, 709 - 721 (1998)
- [Nör99] Nörtershäuser, W.: *Theoretische Beschreibung und Realisation der mehrstufigen Resonanzionisation von Calcium für die hochselektive Spurenanalyse*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (1999)
- [Nör00] W. Nörtershäuser, Blaum, K., and Bushaw, B.A.: *Isotope shifts and hyperfine structure in the $[Xe] 4f^7\ 5d\ 6s\ 6p\ ^9F_{J+1} \rightarrow ^9D_6^{\text{SES}}$ transition of gadolinium*, Phys. Rev. A. **62**, XXX (2000)
- [NUD97] NUDAT database: National Nuclear Data Center (Brookhaven National Laboratory, USA, 1997)
- [Obr90] Obrebski, A., Lawrenz, J., and Niemax, K.: *On the potential and limitations of spectroscopic isotope ratio measurements by resonant Doppler-free two-photon laser enhanced ionization spectroscopy*, Spectrochim. Acta B **45**, 15-36 (1990)
- [Ott88] Ott, U., Begemann, F., Yang, J., and Epstein, S.: *s-process krypton of variable isotopic composition in the Murchison meteorite*, Nature **332**, 700-702 (1988)
- [Ott89] Otten, E.W.: *Nuclear radii and moments of unstable isotopes*, in: Treatise on heavy-ion science, Vol. 8, by D.A. Bromley (Ed.), 517-638 (1989)
- [Pai93] Paisner, J.A. (Ed.): *Laser isotope separation*, SPIE proceedings **1859**, Los Angeles (1993)
- [Pap96] Papp, E.: *Aufbau eines frequenzverdoppelten Diodenlasersystems zur Spektroskopie von Strontium*, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1996)
- [Pau53] Paul, W. and Steinwedel, H.: *Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld*, Z. Naturforschung **8a**, 448-451 (1953)

- [Pau55] Paul, W. and Raether, M.: *Das elektrische Massenfilter*, Z. Phys. **140**, 262-273 (1955)
- [Pau58] Paul, W., Reinhard, H.P., and von Zahn, U.: *Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner*, Z. Phys. **152**, 143-182 (1958)
- [Pay94] Payne, M.G., Deng, L., and Thonnard, N.: *Applications of Resonance Ionization Mass Spectrometry*, Rev. Sci. Instrum. **65**, 2433 - 2458 (1994)
- [Ped97] Pedder, R. (ABB Extrel): *persönliche Mitteilung* (1997)
- [Pie99] Piepke, A.G., Moser, S.W., and Novikov, V.M.: *Development of a Gd loaded liquid scintillator for electron anti-neutrino spectroscopy*, Nucl. Inst. Meth. A **432**, 392-398 (1999)
- [Pla97] Platzner, I.T. (Ed.): *Modern Isotope Ratio Mass Spectrometry*, John Wiley & Sons, New York (1997)
- [Pre96] Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., and Flannery, B.P.: *Numerical Recipes in C*, Cambridge University Press, Cambridge (1996)
- [Pro92] Prombo, C.A., Podosek, F.A., Amari, S., and Lewis, R.S.: *s-process Sr and Ba in SiC from Murchison series KJ*, Lunar Planet. Sci. **XXIII**, 1111-1112 (1992)
- [Pur81] Purser, K.H., Williams, P., Litherland, A.E., Stein, J.D., Storms, H.A., Gove, H.E., and Stevens, C.M.: *Isotopic ratio measurement at abundance sensitivities greater than $1:10^{15}$: a comparison between mass spectrometry at keV and MeV energies*, Nucl. Instr. Meth. **186**, 487 - 498 (1981)
- [Rag97] Raghavan, R.S.: *New prospects for real-time spectroscopy of low energy electron neutrinos from the sun*, Phys. Rev. Lett. **78**, 3618-3621 (1997)
- [Ram56] Ramsey, N.F.: *Molecular beams*, Clarendon Press, Oxford (1956)
- [Reu96] Reuben, A.J., Smith, G.B., Moses, P., Vagov, A.V., Woods, M.D., Gordon, D.B., and Munn, R.W.: *Ion trajectories in exactly determined quadrupole fields*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **154**, 43-59 (1996)
- [Ric94] Richter, S., Ott, U., and Begemann, F.: *s-Process isotope abundance anomalies in meteoritic silicon carbide: data for Dy*, Meteoritics **29**, 522-523 (1994)
- [Rol88] Rolfs, C.E., and Rodney, W.S.: *Cauldrons in the cosmos*, Chicago Press, Chicago and London (1988)
- [San95] Santala, M.I.K., Lauranto, H.M., Kajava, T.T., and Salomaa, R.R.E.: *Laser-enrichment of the odd isotopes of Gadolinium for use as burnable poison in nuclear reactors*, AIP Conf. Proc. **329**, RIS 94, Bernkastel-Kues, 237 -240 (1995)
- [San97] Santala, M.I.K., Daavittila, A.S., Lauranto, H.M., and Salomaa, R.R.E.: *Odd-isotope enrichment studies of Gd by double resonance laser-ionization for the production of burnable nuclear reactor poison*, Appl. Phys. B **64**, 339-347 (1997)
- [Saw95] Sawatari, H., Toda, T., Saizuka, T., Kimata, C., Itoh, A., and Haraguchi, H.: *Multi-element determination of rare earth elements in coastal seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after preconcentration using chelating resin*, Bull. Chem. Soc. Japan **68**, 3065-3070 (1995)

- [Sch95] Schwickert, H.C.: *Einsatz makromolekularer Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie - Aspekte für eine verbesserte Tumordiagnostik und Tumorthapie*, Habilitationsschrift, Universitätsklinikum Mainz (1995)
- [Sch98] Schmitt, A.: *Ein externer Ringresonator zur Frequenzverdopplung mit Hänsch-Couillaud-Stabilisierung*, Staatsexamensarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (1998)
- [Sch99a] Schreiber, W. (Uniklinik Mainz): *persönliche Mitteilung* (1999)
- [Sch99b] Schmitt, A. (Universität Mainz): *persönliche Mitteilung* (1999)
- [Sel69] Seltzer, E.C.: *K X-ray isotope shifts*, Phys. Rev. **188**, 1916-1919 (1969)
- [Sob91] Sobel'man, I.I.: *Atomic spectra and radiative transitions*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1991)
- [Spe92] Speck, U.: *Kontrastmittel: Übersicht, Anwendung und pharmazeutische Aspekte*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1992)
- [Spi90] Spiegel, M.R.: *Fourier-Analysis, Theorie und Anwendung, Kap. 5*, McGraw-Hill Book Company, Hamburg (1990)
- [Ste94] Stetzenbach, K.J., Amano, M., Kreamer, D.K., and Hodge, V.F.: *Testing the limits of ICP-MS: Determination of trace elements in ground water at the part-per-trillion level*, Ground Water **32**, 976-985 (1994)
- [Str85] Strich, G., Hagan, P.L., Gerber, K.H., and Slutsky, R.A.: *Tissue distribution and magnetic resonance spin lattice relaxation effects of gadolinium-DTPA*, Radiology **154**, 723-726 (1985)
- [Sut90] Suter, M.: *Accelerator mass spectrometry: state of the art in 1990*, Nucl. Instr. Meth. B **52**, 211 - 223 (1990)
- [Tak87] Takahashi, K. and Yokoi, K.: *Beta-decay rates of highly ionized heavy atoms in stellar interiors*, At. Data Nucl. Data Tables **36**, 375-409 (1987)
- [Tem85] Temkin, A.: *Autoionization: Recent developments and applications*, Plenum Press, New York and London (1985)
- [Tit98a] Titov, V.V.: *Detailed study of the quadrupole mass analyzer operating within the first, second, and third (intermediate) stability regions. I. Analytical approach*, J. Am. Soc. Mass Spectrom. **9**, 50-69 (1998)
- [Tit98b] Titov, V.V.: *Detailed study of the quadrupole mass analyzer operating within the first, second, and third (intermediate) stability regions. II. Transmission and resolution*, J. Am. Soc. Mass Spectrom. **9**, 70-87 (1998)
- [Vic98] Vickerman, J.C., Lyon, I., Lockyer, N.P., and Parks, J.E., eds.: *Resonance Ionization Spectroscopy 1998*, AIP Conference Proceedings **454**, New York (1998)
- [Vos95] Voss-de Haan, P.: *Aufbau eines frequenzverdoppelten Diodenlasers zur Resonanzionisation von Calcium*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (1995)

- [Wak90] Wakasugi, M., Horiguchi, T., Jin, W.G., Sakata, H., and Yoshizawa, Y.: *Changes of the nuclear charge distribution of Nd, Sm, Gd and Dy from optical isotope shifts*, J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 2700-2713 (1990)
- [Wal00] Waldek, A. (Universität Mainz): *persönliche Mitteilung* (2000)
- [Wan94] Wang, Y. and Franzen, J.: *The non-linear ion trap. Part 3.: Multipole components in three types of practical ion traps*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes **132**, 155-172 (1994)
- [Wed78] Wedepohl, K.H. (Ed.): *Handbook of Geochemistry, Vol. II/5*, Springer-Verlag, Berlin (1978).
- [Wen97a] Wendt, K., Blaum, K., Bushaw, B.A., Juston, F., Nörtershäuser, W., Trautmann, N., and Wiche, B.: *Ultratrace analysis of calcium with high isotopic selectivity by diode laser resonance ionization mass spectrometry*, Fresenius J. Anal. Chem. **359**, 361-363 (1997)
- [Wen97b] Wendt, K., und Ott, U. *Lasermassenspektrometrische Isotopenhäufigkeitsanalyse an interstellarem Sternstaub aus Meteoriten zur Untersuchung der physikalischen Bedingungen bei der Nukleosynthese der schweren Elemente*, Antrag an die DFG (1997)
- [Wen98a] Wendt, K.: *Auflösung, Selektivität und Effizienz - Lasermassenspektrometrie in der Atomspektroskopie und Ultrapurenanalyse*, Habilitationsschrift, Universität Mainz (1998)
- [Wen98b] Wendt, K.: *Ultratrace Determination of Long-lived Radioactive Isotopes*, AIP Conf. Proc. **454**, RIS 98, Manchester, 39 - 46 (1998)
- [Wer96] Werth, G., Alheit, R., Gudjons, T., and Kleineidam, S.: *Some observations on higher-order non-linear resonances in a Paul trap*, Rapid. Commun. Mass Spectrom. **10**, 583-590 (1996)
- [Wic97] Wiche, B.: *Aufbau der Ansteuerung und Stabilisierung eines Diodenlasersystems*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (1997)
- [Whi86] White, F.A. and Wood, G.M.: *Mass Spectrometry. Applications in Science and engineering*, John Wiley & Sons, New York (1986)
- [Wis95] Wisshak, K., Voß, F., Käppeler, F., Guber, F., Kazakov, L., Kornilov, N., Uhl, M., and Reffo, G.: *Stellar neutron capture cross sections of the Gd isotopes*, Phys. Rev. C **52**, 2762-2779 (1995)
- [Zha98] Zhao, W.Z., Simsarian, J.E., Orozco, L.A., and Sprouse, G.D.: *A computer-based digital feedback control of frequency drift of multiple lasers*, Rev. Sci. Instrum. **69**, 3737-3740 (1998)

Klaus Blaum

Im Wokelsberg 17

55595 Bockenau

Lebenslauf

geboren am 27. Dezember 1971 in Sobernheim, jetzt Bad Sobernheim, Kreis Bad Kreuznach

verheiratet seit 30. Juni 1998 mit Diana Katharina Pfeifer-Blaum

Schulbildung

Aug. 1978 - Juni 1982 Grundschule Fischbach

Aug. 1982 - Mai 1991 Staatliches Göttenbach-Gymnasium Idar-Oberstein

27. Mai 1991 Abitur

Wehrdienst

01.07.1991 - 30.06.1992 Klotzbergkaserne, Idar-Oberstein

Studium

01.10.1992 - 09.10.1997 Physikstudium an der Johannes Gutenberg-Universität

23.08.1994 Vordiplomprüfung in Physik

Okt. 1996 - Okt. 1997 Diplomarbeit in Experimentalphysik; Thema der Diplomarbeit:
"Optimierung eines Quadrupol-Massenspektrometers zur
isotopenselektiven Ultrapurenanalyse

09.10.1997 Diplomhauptprüfung in Physik

seit 01.11.1997 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physik der Johannes
Gutenberg-Universität Mainz

seit 01.11.1997 Stipendiat im interdisziplinären Graduiertenkolleg der Johannes
Gutenberg-Universität Mainz: "Kreisläufe, Austauschprozesse
und Wirkungen von Stoffen in der Umwelt"
Bearbeitung der Dissertation:
"Resonante Laserionisations-Massenspektrometrie an Gadolinium
zur Isotopenhäufigkeitsanalyse mit geringsten Mengen"

Sonstiges

01.11.1996 - 30.04.1997 Förderstipendium der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

04.06.1998 Verleihung des *Wolfgang-Paul-Studienpreises* der Deutschen
Gesellschaft für Massenspektrometrie (DGMS)

Aug. - Sep. 1999 Forschungsaufenthalt am Pacific Northwest National Laboratory
(PNNL) in Richland, WA, USA