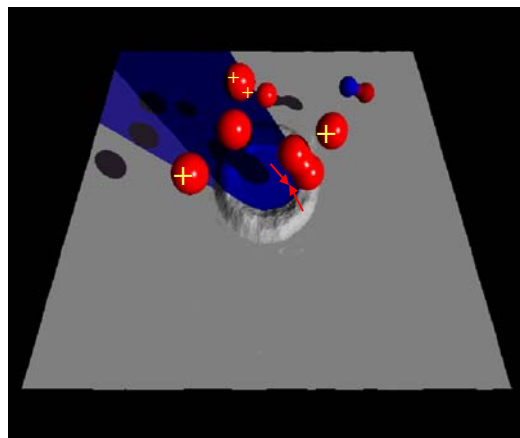




**Ortsaufgelöster Nachweis von Elementspuren mittels
Laserablation und Resonanzionisations-Massenspektrometrie
und Untersuchungen zur Laserablations-Dynamik**

*Dissertation von Jochen Maul
(Mainz 2004)*



**Ortsaufgelöster Nachweis von Elementspuren mittels
Laserablation und Resonanzionisations-Massenspektrometrie
und Untersuchungen zur Laserablations-Dynamik**

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik

der Johannes Gutenberg-Universität

Mainz

vorgelegt von

Jochen Maul

geboren in Grünstadt

Mainz, den 15.11.2004

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Methode für einen empfindlichen und isotopenselektiven Elementnachweis entwickelt. Unter Einsatz von Laserablation geschieht der Probenaufschluß direkt und mit einer Ortsauflösung von unter 30 µm. Hierzu wurde ein hochauflösendes MALDI-TOF-Massenspektrometer, welches üblicherweise für biochemische Fragestellungen eingesetzt wird, mit einem spektroskopischen Aufbau zur resonanten Ionisation von Elementgehalten modifiziert. Die Methode ist somit insbesondere für die Untersuchung von Elementspuren in Festkörperproben mit mikroskopischer Struktur konzipiert. Methodische Entwicklungsarbeiten wurden anhand des Elements Gadolinium durchgeführt.

Durch die Verwendung gepulster Farbstofflaser stehen ausreichend hohe Laserfelder zur Verfügung, um unabhängig von Hyperfeinstruktur und Isotopieverschiebung Übergänge aller Isotope im Rahmen des Resonanzionisations-Verfahrens zu sättigen. Darauf konnte eine Isotopenverhältnisanalyse mit einer Genauigkeit im Prozentbereich verwirklicht werden. Verschiedene Anregungsleitern wurden untersucht, und mit elementspezifischen Resonanzüberhöhungen bis zu zwei Größenordnungen über dem nicht-resonant gebildeten Untergrund konnte eine Nachweiseffizienz von über 10^{-4} (entsprechend sub-fg/g-Niveau) erzielt werden. Dazu wurden Simulationsrechnungen zum atomaren Sättigungsverhalten in starken resonanten Laserfeldern durchgeführt. Erste Anwendungen des Laserablationsverfahrens waren Proben kosmologischer Herkunft.

Der physikalische Prozeß der Laserablation bei Metallen wurde unter Hochvakuum-Bedingung systematisch in Abhängigkeit der Laserfluenz untersucht. In der ablatierten Plasmaphase erwies sich der Neutralanteil als besonders geeignet für geschwindigkeitsselektive Laserionisations-Messungen. Eine bimodale Struktur wurde beobachtet, bestehend aus einer thermischen und einer schockwellen-induzierten Komponente. Der ionische Anteil der ablatierten Dampfphase konnte über variable elektrische Feldpulse untersucht werden. Laserablation unter Atmosphärenbedingung wurde an einem beschichteten Messingtarget untersucht. Dabei wurde die Entstehung von permanenten Oberflächenstrukturen beobachtet, welche sich durch Nichtgleichgewichts-Prozesse in der Dampfphase erklären lassen.

Abstract

Within the present work, a novel method for a sensitive and isotope selective detection of elemental traces has been developed. The sample decomposition is thereby realized by laser ablation, with a spatial resolution below 30 μm . Therefore, a high resolution MALDI-TOF mass spectrometer, which is normally used for biochemical applications, has been modified with a spectroscopic setup for resonant ionization of elements. This method is especially conceived for the investigations of elemental traces in solid samples with microscopic structure. Methodical work has been performed on the base of gadolinium.

By the use of pulsed dye lasers, sufficient laser field strengths are available for optical saturation of transitions within the resonance ionization procedure, independent from hyperfine structure and isotopic shift. From this, an isotopic ratio analysis at a percent level of accuracy could be realized. Different excitation schemes have been investigated, and with an element specific resonance enhancement up to two orders of magnitude from non-resonant background, a detection efficiency exceeding 10^{-4} (corresponding to sub-fg/g-level) has been achieved. Additional simulation work has been carried out, mainly to describe the atomic saturation behavior under such intense resonant laser fields. First application of the laser ablation method concerned samples of cosmologic origin.

The physical laser ablation process of metals has been investigated under high vacuum condition in dependency of the laser fluence. In the ablated plasma phase, the neutral fraction turned out to be appropriate for velocity selective laser ionization measurements. A bimodal structure has emerged, consisting of a thermal and shockwave-driven component. The ionic part of the ablated vapor phase could be analyzed by variable electric field pulses. Laser ablation under atmospheric condition has been investigated on the base of a coated brass target. Thereby, the formation of permanent surface structures has been observed which can be explained by nonequilibrium processes in the vapor phase.

Inhalt

1. Einleitung	1
2. Targetuntersuchungen	
2.1. Implantationstargets zur methodischen Spezifikation	5
2.2. Targetauswahl zur Laserdesorption und –ablation	8
2.3. Laserdesorption von Lösungsproben	9
3. Massenspektrometrische Grundlagen	
3.1. Prinzip der Flugzeitmassenspektrometrie	13
3.2. Konzeption und Eigenschaften des MALDI-TOF-Spektrometers	14
3.2.1. Apparativer Aufbau des MALDI-TOF-Massenspektrometers	14
3.2.2. Feldverlauf und Ionenflug in der Spektrometer-Ionenquelle	15
3.3. Unschärfen im Konfigurationsraum der Ionen und Kompensation	16
3.3.1. Quellen räumlicher und zeitlicher Unschärfe	16
3.3.2. Einfluß und Kompensation räumlicher Unschärfe	17
3.4. Massenauflösungsvermögen des MALDI-TOF-Spektrometers	18
3.5. Möglichkeiten der Massenkalkulation	21
4. Grundlagen und theoretische Behandlung der Resonanzionisations-Spektroskopie	
4.1. Resonanzionisations-Spektroskopie (RIS) und Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS)	24
4.2. Resonante und quasi-resonante kohärente Atom-Licht-Wechselwirkung	27
4.3. Kohärenzstörende Einflüsse auf die Atom-Licht-Wechselwirkung und Ratenmodell	31
4.4. Simulationsrechnungen zur Populationsdynamik	35
4.5. Sättigung von Übergängen mit resonanten und quasi-resonanten Nanosekunden-Laserpulsen	39

5.	Das gepulste RIMS-Lasersystem	
5.1.	Aufbaus zur resonanten Laserionisation.....	48
5.2.	Zeitliche Abfolge der Prozeßschritte.....	50
6.	Laserspektroskopische Untersuchungen	
6.1.	Atomspektroskopie mit einem MALDI-TOF-Spektrometer.....	53
6.2.	Spektrale Sättigung im einfach resonanten Ionisationschema.....	54
6.3.	Analyse von Übergängen aus dem Feinstruktur-Multiplett des Grundzustandes.....	55
6.4.	Zweifach resonante Ionisation.....	58
6.5.	Drei-Farben-Ionisations schemata.....	59
6.6.	Sättigungskurvenanalyse für den Drei-Farben-Ionisationsprozeß.....	61
6.7.	Einstufig resonante Anregung mit UV- und IR-Ionisation im Vergleich.....	64
6.8.	Zeitliche Variation resonanter Laserpulse.....	66
7.	Analytische Spezifikationen	
7.1.	Optimierung des Analyseprozesses.....	68
7.2.	Resonanzüberhöhte Flugzeitspektren und Elementselektivität.....	69
7.3.	Prozeßpfade im Drei-Farben-Schema.....	71
7.4.	Isotopenverhältnisse bei resonanter Ionisation.....	74
7.5.	Unterdrückung von Primärionen.....	75
7.6.	Ortsauflösung der Desorption.....	77
7.7.	Nachweiseffizienz bei resonanter Ionisation.....	78
7.8.	Probenfreisetzung und thermische Targetbehandlung.....	79
8.	Kosmochemische Anwendungen	
8.1.	Massenverteilung von Nanodiamanten.....	83
8.2.	Präsolare Siliziumkarbid-Stäube.....	88
9.	Untersuchungen zur Laserablation	
9.1.	Phasen in der laserablatierten Plume.....	93
9.2.	Geschwindigkeitsverteilung laserablatierter Gadolinium-Atome.....	94

9.3.	Bestimmung der Energieverteilung laserablatierter Ionen.....	100
9.4.	Spontane Entmischung eines binären metallischen Dampfes.....	105

Zusammenfassung und Ausblick.....	116
--	------------

Anhang:

A.	Kalibrationsdiagramm: Ablationslaser.....	119
B.	Strahlprofil des frequenzverdreifachten Nd:YAG-Lasers.....	119
C.	Laborbilder.....	120

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis.....	125
---	------------

Literatur.....	129
-----------------------	------------

1 Einleitung

In der Mikroanalytik spielt die lokale Wechselwirkung von Strahlung mit Materie eine zentrale Rolle. Hierbei ist die Natur der eingesetzten Strahlung für die angestrebte strukturelle Information entscheidend. Grundsätzlich sind in erster Linie zerstörungsfreie Streumethoden von gezielt destruktiven Aufschlußverfahren zu unterscheiden.

Unter den Streumethoden sind besonders die diffraktometrischen Verfahren zu nennen, bei welchen je nach Energie der Strahlung Strukturen bis in den atomaren Bereich aufgelöst werden können. Es werden dabei üblicherweise Neutronen [Gra03], Elektronen [Zie99] oder Photonen zur Streuung eingesetzt, aus deren Beugungsmuster sich Einblicke in die kristalline Struktur, die chemische Zusammensetzung und auch Einsichten über dynamische Abläufe ergeben.

Ein weites Anwendungsfeld wurde insbesondere durch den Einsatz von Laserstrahlung für zerstörungsfreie Oberflächenuntersuchungen eröffnet. So können im Rahmen der konfokalen Lasermikroskopie [Dus98, Opi00] einzelnen Oberflächenschichten abgebildet und Tiefenprofile aufgenommen werden. Eine schonende oberflächensensitive Analyse wird beispielsweise auch durch die Laser-Ramanspektroskopie [Fre74] realisiert, bei welcher orts aufgelöst Informationen über die Elementzusammensetzung und die chemische Umgebung der Elemente in einer Festkörperprobe erhalten werden.

Häufig muß jedoch bei der Untersuchung von Festkörperproben eine Zersetzung stattfinden. Dies trifft vor allem zu, wenn die Analysesubstanz nur in geringfügigen Mengen vorhanden ist, so dass zunächst ein Probenaufschluß mit gesonderter Behandlung der Inhaltsstoffe erforderlich ist. Hier gewinnt neben dem Einsatz von Ionenstrahlung bei Sputter-Methoden wie der SIMS („Secondary Ion Mass Spectrometry“, z.B. in [Bes03]) die Verwendung intensiver Laserpulse zunehmend an Bedeutung. So wird Laserablation (LA) heutzutage für die Abtragung von Festkörperproben mit ICP-MS („Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry“) zur LA-ICP-MS als effiziente Nachweismethode zur Charakterisierung von Festkörperproben [Bec02] und zur Ultrapurenanalyse von Oberflächen und einzelnen Partikeln kombiniert [Ulr99, Heu02]. Limitierungen der ICP-MS, und speziell der LA-ICP-MS, können Isobareninterferenzen und von Komplikationen bei der Quantifizierung der Daten entstehen, welche durch Isotopenverdünnungstechniken gelöst werden können [Heu92].

In Verbindung mit Flugzeitmassenspektrometrie (TOF-MS/ „Time of Flight- Mass Spectrometry“) kann Laserablation auch direkt zur Analyse von Oberflächen oder

Materialproben eingesetzt werden [Wei99, And00, Gib01]. Besonders erfolgreich ist die seit den 80er Jahren bekannte matrixunterstützte Laserdesorption mit anschließender sanfter, d.h. zerstörungsfreier Ionisation des Analyten (MALDI- TOF-MS/ „Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization – TOF-MS“) [Kar88, Tan88]. Hier werden hochmolekulare organische Verbindungen in eine niedermolekulare organischen Matrix eingebracht, mit Laserpulsen bestrahlt, dabei unzerstört in Gasphase gebracht und ionisiert, um schließlich massenselektiv nachgewiesen zu werden. Zusammen mit der Elektrospray-Ionisations(ESI)-MS [Yam84, Fen88] handelt es sich um die ersten zerstörungsfreien Analysemethoden zur präzisen Massenanalyse von Proteinen und Biomolekülen bis in den Massenbereich von mehreren hundert kDa hinein. Für diesen Durchbruch im Bereich der Proteomik und der Biowissenschaften wurden die Entwicklungen beider Methoden im Jahre 2002 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet [Tan02].

Neuere Entwicklungen der Analytik mit gepulsten Lasern stellt etwa die LIBS („Laser Induced Breakdown Spectroscopy“, [Rus97, Ela01]), oder etwa die Einzelpartikel-Analyse durch Kombination aus Laserablation der Partikel in Gasphase und anschließendem Ionen-Flugzeitnachweis [Scn04, Erd04] dar. In beiden Methoden werden die zu untersuchenden Partikel in den Fokus starker gepulster Laserfelder gebracht und ein Plasma erzeugt, dessen Zusammensetzung nachfolgend analysiert wird. Der Vorteil liegt hier bei der „Online“-Analyse beispielsweise atmosphärischer Aerosolpartikel.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Methode zur direkten, orts aufgelösten und elementselektiven Analyse mikroskopischer Proben entwickelt. Hierzu wird Flugzeitmassenspektrometrie mit Laserablation und einem durchstimmbaren Lasersystem kombiniert. Dieses dient zur resonanten und somit selektiven Ionisation einer bestimmten Elementfraktion.

Der Analyseprozeß findet zeitaufgelöst statt, wodurch eine optimale Kontrolle aufeinanderfolgender Prozeßschritte ermöglicht wird, sowie eine stufenweise und weitgehend störungsfreie Manipulation des in Gasphase freigesetzten Probeninhaltes. Während eines Analysezyklus wird die Probe zunächst orts aufgelöst mit einem UV-Laserpuls unter Bildung einer in der Regel plasma-ähnlichen Gaswolke („Plume“) abgetragen. Anschließend kann der von der Laserablation stammende unselektiv gebildete ionische Anteil über einen elektrischen Feldpuls zum Target zurückgeführt werden, wodurch ein neutrales Gas resultiert. In diesem wird die selektive Ionisation eines ausgewählten Elementes durch stufenweise Anregung mit resonanten Laserpulsen begünstigt. Die selektiv gebildeten sekundären Ionen werden schließlich in einem Flugzeit-Massenspektrometer massenselektiv nachgewiesen.

Die selektive Resonanzionisations-Spektroskopie (RIS) wird zentraler Bestandteil zahlreicher nachfolgender Untersuchungen sein. Durch die resonante Erzeugung von Ionen lassen sich Isobareninterferenzen reduzieren oder ganz vermeiden. Die Verwendung starker gepulster Laser ist dabei von besonderem Interesse für das Auftreten spektraler Sättigungseffekte, welche essentiell sowohl für eine simultane Bestimmung aller Isotopenverhältnisse eines Elementes, als auch für die Gewährleistung hoher Nachweiseffizienzen sind.

Für die methodische Entwicklung der Methode wurde das Element Gadolinium ausgewählt, zum einen wegen einer vorgesehenen Untersuchung zu Isotopenanomalien dieses Elementes in präsolaren kosmischen Körnern [Ott93, Nic97]; zum anderen bot sich Gadolinium wegen seines reichhaltigen Isotopenspektrums und schon teilweise vorhandener spektroskopischer Kenntnisse über RIS-Anregungsschemata [Bla00a, Bla00b] ideal als Testelement an. Des Weiteren kann Gadolinium als chemisches Homolog zu dem radiotoxischen Plutonium [Kun04] als Testelement für geplante Messungen an Aktiniden betrachtet werden.

Gerade an Aktiniden konnten die RIS in den letzten Jahren in unserem Arbeitskreis sehr erfolgreich zur Atomspektroskopie und zur präzisen und teilweise erstmaligen Bestimmung von Ionisationspotentialen sämtlicher Transurane eingesetzt werden (z.B. in [Köh97, Erd98]). Des Weiteren wurde bereits die Anwendbarkeit der RIMS für den Ultrapurennachweis an Uran [Urb94] und Plutonium [Kun04a] eindrucksvoll demonstriert werden.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Beginnend mit einer Untersuchung geeigneter Laserablationstargets (Kapitel 2), folgt eine Beschreibung des zur Laserablation mit nachfolgendem Ionennachweis eingesetzten MALDI-TOF-Massenspektrometers und der für die neue Methode relevanten Spezifikationen (Kapitel 3). Anschließend wird in Kapitel 4 ein theoretischer Überblick über die mehrstufige resonante Anregung von Atomen mit besonderer Berücksichtigung gepulster Laseranregung gegeben. Dabei werden Aspekte sowohl spektraler als auch räumlicher Sättigung atomarer Ensembles hervorgehoben. In Kapitel 5 wird das gepulste RIMS-Lasersystem beschrieben, und in Kapitel 6 werden spektroskopische Resultate zur mehrstufigen Resonanzionisation von Gadolinium diskutiert, welche für eine Spezifikation des Analyseverfahrens essentiell sind (Kapitel 7). Erste analytische Meßresultate werden schließlich an kosmischen Proben in Kapitel 8 vorgestellt, und Möglichkeiten für weitere Anwendungen des lasermassenspektrometrischen Analyseverfahrens aufgezeigt.

Diese Arbeit endet mit Untersuchungen zum Laserablationsprozess in Kapitel 9. Obwohl Laserablation schon seit über drei Jahrzehnten routinemäßig für analytische Zwecke eingesetzt wird, besteht bislang kein umfassendes Verständnis für die komplexen

physikalischen Abläufe bei der Einstrahlung kurzer Laserpulse auf Oberflächen. Die durchgeführten Experimente sollen zu einer besseren Einsicht in die Dynamik kondensierter Materie unter extremen Bedingungen beitragen, wie sie bei der Laserablation auftreten. Es wurden dazu sowohl morphologische Erscheinungsformen auf ablatierten Oberflächen mit Hilfe thermodynamischer Betrachtungen analysiert, als auch die Dynamik des Ablationsprozesses anhand zeitaufgelöster Experimente mit den freigesetzten neutralen Atomen und Ionen eingehend untersucht.

2. Targetuntersuchungen

2.1. Implantationstargets zur methodischen Spezifikation

Das Ziel der methodischen Entwicklung ist die Realisierung eines orts aufgelösten, element- und isotopenselektiven Analyseverfahrens hoher Nachweiseffizienz. Als Untersuchungsobjekte kommen daher mikroskopische Festkörperproben mit Spurenanteilen des betreffenden Elementes in Betracht. Für eine Quantifizierung des Verfahrens sind deshalb Festkörper-Referenzproben mit spezifizierten Spurengehalten der entsprechenden Elemente notwendig.

Im folgenden soll die Herstellung von Implantationsproben mit spezifiziertem Gadoliniumgehalt beschrieben werden, welche unter anderem zur Bestimmung der Nachweiseffizienz bei Verwendung resonanter Ionisation, zur genauen Bestimmung der Ortsauflösung und zur Untersuchung des Analytaustritts aus Festkörperproben bei Laserablation verwendet wurden.

Als Implantationssubstrate wurden das im nächsten Unterkapitel erläuterte Glaskohlenstoff und das deutlich härtere Siliciumkarbid gewählt; letzteres wegen einer geplanten Untersuchung zu Gadolinium-Isotopenanomalien in präsolaren Siliciumkarbid-Meteoriteneinschlüssen, welche in Kap. 8 behandelt wird. Die Siliciumkarbid-Implantationsprobe soll in diesem Sinne die reale Meteoritenkornprobe in ihren wesentlichen Eigenschaften simulieren.

Wegen des mittleren Meteoritenkorn-Durchmessers von circa $0.8 \mu\text{m}$ [Ott01] wurde eine Implantationstiefe des halben Korndurchmessers angestrebt. Für die gesamte Probemenge von etwa $200 \mu\text{g}$ wird ein Gehalt von etwa $7 \cdot 10^7$ Atome des Isotops Gd-152 erwartet [Ott01]. Dieser Gehalt sollte zwecks Quantifizierung mit möglichst wenig Aufwand aus dem Implantat zu erproben sein- im einfachsten Fall würde er sich auf die Fläche des Ablationlaserstrahls homogen auf dem Target verteilen. Bei einer groben vorläufigen Schätzung des Ablationslaserfokusses von circa $100 \mu\text{m}$ und einer Menge von $7 \cdot 10^7$ Atomen Gd-152 ergibt sich bei Berücksichtigung aller Isotope unter Verwendung der natürlichen Isotopenverhältnisse eine Implantationsdichte von circa $3 \cdot 10^{10} \text{ Gd}/[\pi \cdot (50 \mu\text{m})^2]$.

Um den Ansprüchen zu genügen, mußte ein Ionenimplanter mit dem nötigen Beschleunigungspotential eingesetzt werden, um Gd-Ionen in die vorgesehene Tiefe des Targetmaterials zu implantieren. Weiterhin müßte ein möglichst hochreiner SiC-Kristall hergestellt werden, welcher als Implantationstarget verwendet werden kann, und der sich später problemlos auf eine Targetplatte des MALDI-TOF-Spektrometers bringen läßt.

Beide Voraussetzungen sind am Institut für Angewandte Physik der Universität Erlangen (Lehrstuhl: Prof. M. Schulz, Ansprechpartner: Akad. Dir. Dr. G. Pensl) erfüllt, wo Siliciumkarbid-Einkristalle zur Entwicklung neuartiger Halbleitermaterialien gezüchtet werden (siehe Ref. [Pen96]), und ein Van de Graaf-Ionenimplanter zur Dotierung von Halbleiterproben verwendet wird (siehe Ref. [Sch99]), dessen Ansicht in Abb. 2.1. gezeigt ist. Leichte Ionen, wie etwa Borionen, können auf ein Potential von maximal 2 MeV gebracht werden; im Falle von Gadolinium lassen sich aufgrund der hohen Masse nur etwa 1.5 MeV erzielen, denn nach der Beschleunigungsstrecke erfolgt eine Strahlumlenkung von $\pm 15^\circ$ zur Versorgung zweier unterschiedlicher Experimente [Rös02].

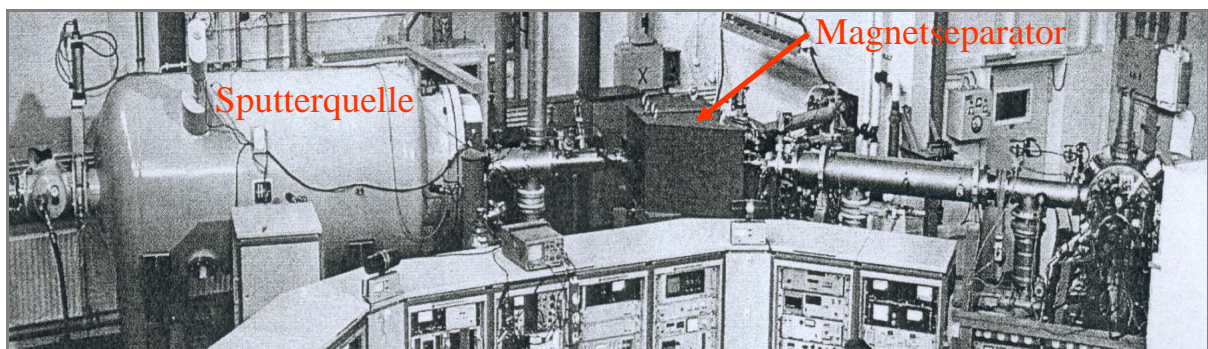


Abb. 2.1.: Ansicht des Erlangerer Van de Graaf-Ionenimplanters. Links ist die Ionensputterquelle mit Beschleuniger zu sehen; in der Bildmitte ist ein Magnetseparator mit anschließender Verzweigung beider Strahlrohre um $\pm 15^\circ$ zu erkennen.

Zur Berechnung der nötigen Ionenenergien für die Implantation in eine definierte Eindringtiefe wurde der Monte-Carlo-Code SRIM („Stopping and Range of Ions in Matter“) [Zie85] verwendet, mit welchem die Wechselwirkung von Ionen (10eV – 2 GeV/amu) in Materie unter Berücksichtigung der vollen quantenmechanischen Behandlung von Ion-Atom-Kollisionen berechnet werden kann.

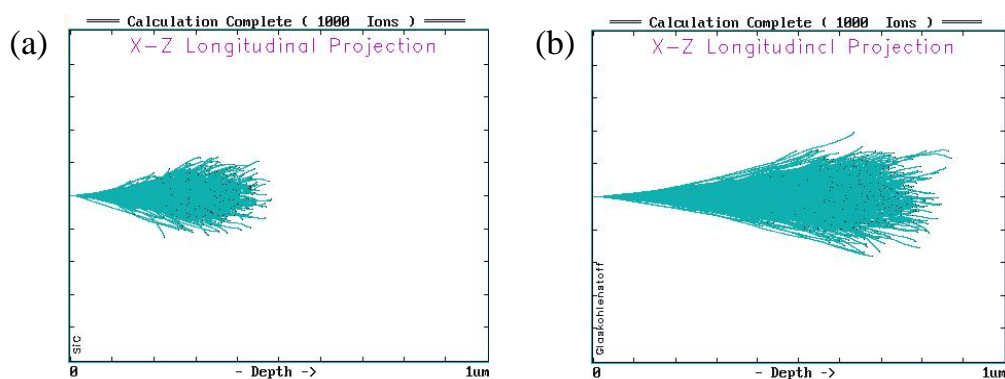


Abb. 2.2.: Monte-Carlo-Simulationen zum Eindringen von 1000 $^{157}\text{Gd}^+$ in (a) Siliciumkarbid und (b) Glaskohlenstoff bei einer Ionenenergie von 1.5 MeV. Es wird die longitudinale Projektion in der Ebene senkrecht zur Targetoberfläche gezeigt.

In Abb. 2.2. sind die Simulationsergebnisse für die Targetmaterialien Siliciumkarbid (a) und Glaskohlenstoff (b) im Targetquerschnitt dargestellt. Dabei wurden die Dichten beider Materialien ($\rho = 3.2 \text{ g/cm}^3$ für SiC und $\rho = 1.42 \text{ g/cm}^3$ für Glaskohlenstoff), ihre stöchiometrischen Zusammensetzungen, sowie Masse und Energie der zu implantierenden Ionen eingegeben. In der Simulation wurden jeweils 1000 $^{157}\text{Gd}^+$ -Ionen bei der maximal möglichen Energie von 1.5 MeV implantiert. Für Siliciumkarbid lieferte die Rechnung eine gaußförmige Verteilung in Eindringrichtung mit einer mittleren Eindringtiefe von 320 nm und einer Streuung von $\pm 62 \text{ nm}$; für Glaskohlenstoff ergibt sich eine Eindringtiefe von $(632 \pm 88) \text{ nm}$. Somit entspricht die berechnete SiC-Eindringtiefe gerade dem für die geplante kosmische Anwendung gewünschten Wert.

Zur Realisierung des Implantationsvorhabens wurde ein Gd-Sputtertarget (Goodfellow) in die Sputterquelle des Van de Graaf-Implanters eingesetzt, und ein Strahlstrom von ca. 200 nA über eine Zeitspanne von vier Stunden bei einer Energie von 1.5 MeV erzeugt, dessen Intensität über einen Faraday-Cup neben den Implantationsproben regelmäßig kontrolliert werden konnte. Zur Gewährleistung einer homogenen Implantation wurde der gaußförmige Ionenstrahl mit Lissajous-Figuren irrationaler Frequenzverhältnisse entlang beider Oszillationsachsen über die Targets gescannt [Pen01]. Somit wurde eine homogene Implantationsdosis von ca. $3 \cdot 10^{14} \text{ Gd/cm}^2$ erzielt.

Eine Fotografie des SiC-Implantats ist in Abb. 2.3. zu sehen. Es wurde in Erlangen durch Resublimation von Kohlenstoff und Silicium aus der Gasphase an einem Kristallkeim hergestellt („Lely-Verfahren“). Der Implantationsbereich erscheint schwarz, während ein schmaler Streifen unbelassen blieb. Dieser erscheint aufgrund geringfügiger Stickstoff-Einschlüsse während des Herstellungsprozesses leicht grünlich.



Abb. 2.3.: Siliciumkarbid-Target mit der im Text beschriebenen Gadolinium-Implantation. Der Implantationsbereich erscheint schwarz, während eine schmale nicht-implantierte Zone grünlich vor dem Hintergrund schimmert. (b) Verschiedene Formen von implantierten Glaskohlenstoff-Targets, welche zur methodischen Spezifikation eingesetzt wurden.

2.2. Targetauswahl zur Laserdesorption und –ablation

Eine wichtige Voraussetzung für die spurenanalytische Methode ist die Auswahl eines hochreinen Targets, welches den physikalischen, chemischen und technischen Anforderungen des Verfahrens entspricht.

Im Falle von Laserablations- und Laserdesorptionsverfahren ist besonders darauf zu achten, daß das Hintergrundmaterial einer hohen Laserfluenz standhält, ohne störenden Untergrund zu produzieren. Im Falle von Oberflächendesorption sollte das Material eine hohe Absorption bei der Desorptionslaserwellenlänge aufweisen, damit die Probe durch lokales Aufheizen vom Untergrund her verdampft werden kann, jedoch möglichst, ohne das Target selbst zu zerstören. Bei Laserablation sollte die Probe selbst die nötige Absorption aufweisen, und das Target eine angemessene mechanische Halterung repräsentieren.

Als Desorptionstarget weist der auch als „Glaskohlenstoff“ bekannte Werkstoff *Sigradur G* hervorragende Eigenschaften auf. Es handelt sich um eine Kohlenstoffmodifikation, welche aus einem bei etwa 3000 °C pyrolysierten Kunstharz [Düb84] hergestellt wurde. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme aus Abb. 2.4. (a) lässt eine relative poröse knäuelartige Struktur von Graphitbändern erkennen, was zu einer im Vergleich zu Graphit ($\rho = 2.26 \text{ g/cm}^3$) reduzierten Dichte führt ($\rho = 1.42 \text{ g/cm}^3$).

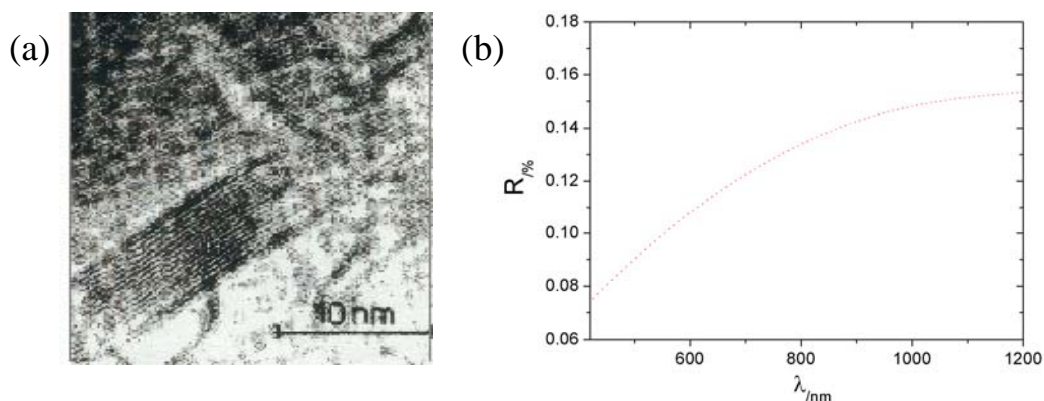


Abb. 2.4.: (a) REM-Aufnahme von Sigradur G. Zu erkennen sind knäuelartige Bandstrukturen an Graphit (Quelle: R. Dübgen, Firma HTW, Thierhaupten). (b) Wellenlängenabhängige Reflektivität R von Sigradur G in einem Winkel von 45° zur Oberflächennormale. Die gezeigte Kurve ergibt sich aus der Mittelung der Datenpunkte des Spektralapparates.

Wegen seiner porösen Struktur ist der spezifische elektrische Widerstand mit $14 \Omega \mu\text{m}$ etwa um das Dreifache im Vergleich zu schichtförmigem Graphit erhöht ($44 \Omega \mu\text{m}$), was aber immer noch eine gute elektrische Leitfähigkeit impliziert. Dagegen ist die Wärmeleitfähigkeit um etwa das 30-fache erniedrigt ($6.3 \text{ W/(K}\cdot\text{m)}$), im Gegensatz zu $169 \text{ W/(K}\cdot\text{m)}$ bei Graphit entlang der sp^2 -gebundenen Kohlenstoffebenen), was von entscheidendem Vorteil für eine

thermische Targetbehandlung (später in Kap. 7) ist. Die wellenlängenabhängige Reflektivität wurde in einem Winkel von 45° mit Hilfe einer zertifizierten Weißlichtquelle (ANDO AQ-4393B) und eines optischen Spektrumanalysators (ANDO AQ-6315A) aufgenommen, welcher im Bereich von 400 nm bis 1700 nm betrieben werden kann. Deutlich zu erkennen ist der Trend zu erhöhter Absorption von Sigradur G zu niedrigen Wellenlängen hin, was mögliche Vorteile für die Laserdesorptionseffizienz beinhaltet (Abb. 2.4.(b)).

Entscheidend für spurenanalytische Anwendungen ist vor allem auch die Reinheit des Targets, welche bei Sigradur G durch Ausgasung von Fremdstoffen während des Pyrolyseprozesses sichergestellt wurde. Dies ist auch anhand des im nächsten Kapitel gezeigten Sigradur-Massenspektrums ersichtlich (s. Abb. 3.7.), in welchem oberhalb von 60 amu lediglich C-Clusterpeaks zu erkennen sind.

2.3. Laserdesorption von Lösungsproben

Die Rolle des Targets kann in besonderer Weise an der Laserdesorption von Lösungsproben demonstriert werden. Dazu wurde je 1 μl einer wässrigen Gadoliniumnitratlösung (10^{14} $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3/\mu\text{l}$ Lösung) auf verschiedenartige Targets aufgebracht und eingetrocknet. Diese wurden im Hochvakuum mit N_2 -Laserpulsen bestrahlt, und die bei der Desorption freigesetzten Ionen nachgewiesen. Das hierzu eingesetzte Massenspektrometer wird im nächsten Kapitel ausführlich erklärt.

Während Desorptionsversuche an Lösungsproben von metallischen Targets (V4A-Stahl, Aluminium) und Halbleiter-Targets (Silicium, Galliumarsenid) keine ersichtlichen Desorptionsausbeuten hervorbrachten, konnten deutliche Desorptionssignale von Gadoliniumspezies von graphitartigen Targets erhalten werden. Dies liegt vermutlich an der hohen Reflektivität dieser Targets, und an der geringen Absorption der Lösungsproben.

Aufgrund ihrer hohen Absorption wurden drei verschiedene Kohlenstoff-Targets getestet: ein Folienstück ($d \sim 1$ mm) aus schichtförmigen Graphit mit paralleler Schichtebenen-Anordnung zur Oberfläche, eine kommerzielle V4A-Stahltargetplatte (Bruker) mit einer Graphitputterschicht ($d \sim 100$ μm , hergestellt im Targetlabor der GSI) und eine Glaskohlenstoffplatte ($d \sim 1$ mm). Auf jedem der drei Targets wurden die zur Desorption von Gd-Spezies nötigen Laserfluenzen mit den Laserfluenz-Schwellen zur Freisetzung von Kohlenstoffclustern verglichen, welche bei simultanem Auftreten unerwünschte Interferenzen mit dem Analytsignal bedeuten können.

Im oberen Diagramm von Fig. 2.5. ist die aus den Massenspektren extrahierten Ionenausbeute erzeugter Kohlenstoffcluster gegen die Stickstofflaser-Fluenz aufgetragen; im unteren Diagramm ist es das entsprechende Gd^+ -Signal der desorbierten Lösungsprobe abgebildet. Für jeden Meßpunkt wurden 15 Desorptionszyklen summiert; für die C-Clustergraphik wurden die Peakhöhen bei fünf verschiedenen repräsentativen Clustermassen summiert ($m = 60, 108, 168, 192$ und 252 amu). Deutlich zu erkennen ist die „frühe“ Freisetzung von Analyt- und Clusterionen von dem Sputtertarget bei vergleichbar niedrigen Laserfluenzen (~ 0.1 J/cm²), wogegen das Graphit- und das Glaskohlenstofftarget deutlich höheren Laserfluenzen standhält ($\sim 0.3 - 0.4$ J/cm²). Während sowohl bei der losen Sputterauftragung als auch bei dem konventionellen Graphittarget die Schwellen zur Gd-Analytfreisetzung und zur C-Clusterablation energetisch zusammentreffen, läßt sich bei dem Glaskohlenstofftarget eine energetisch niedrigere Schwelle zur Desorption des Gd-Analyten beobachten (siehe farbig markiertes Fenster in Fig. 2.5.). Dies bedeutet einen merklichen Vorteil für die Aufnahme von untergrundfreien Desorptionsspektren in weiten Massenbereichen, vor allem im dem schwierigen Massenbereich bis zu etwa 300 amu, in dem üblicherweise eine Vielzahl von Untergrundpeaks von Elementionen und Molekülfragmenten auftreten können.

In Fig. 2.6. sind die entsprechenden Desorptionsspektren von einer Graphitunterlage aus (a) und von Glaskohlenstoff aus (b) im Vergleich zu sehen. Die verbesserte Reinheit des Desorptionsspektrums von der Glaskohlenstoffunterlage aus ist deutlich zu erkennen.

Das zeitliche Abtragungsverhalten der Lösungsprobe wurde bei Fortschreiten der Laserdesorption auf festem Probepunkt und bei konstanter Laserfluenz untersucht, und ist in Abb. 2.7. dargestellt. Sowohl das Gd^+ - als auch das GdO^+ -Molekülionensignal lassen ein exponentielles Verhalten erkennen, was ohne weitere Zusatzmessungen zumindest qualitativ mit einem einfachen photochemischen Ratenansatz für UV-Laserdesorption erfaßt werden kann (siehe z.B. [Cai92]):

Ausgangspunkt ist eine „Fragmentierung erster Ordnung“, bei welcher die Anzahl der zerstörten (Einfach-)Bindungen n in dem Analyten nach Absorption des UV-Photonenpulses eine Ratengleichung

$$\frac{dn}{dt} = -k(T) \cdot n \quad (2.1)$$

erfüllt, in welcher der temperaturabhängige Faktor $k(T)$ einem Arrhenius-Ansatz

$$k(T) = \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad T = T(\vec{r}, t) \quad (2.2)$$

genügt. Hier ist E_A die Aktivierungsenergie für den thermischen Fragmentationsprozeß, und Temperatur $T(\vec{r}, t)$ die sich am Desorptionort auf kurzer Zeitskala ($< \text{Pulsdauer } \tau$) ändernde Temperatur. Der präexponentielle Frequenzfaktor ν charakterisiert hierbei die Entropiedifferenz zwischen Oberfläche und Gas; für hohe Werte von ν wird die thermische Fragmentation begünstigt. Zum Zeitpunkt t beträgt der Bruchteil verbleibender Bindungen

$$n(t)/n(0) = \exp(-k(T) \cdot t), \quad (2.3)$$

oder äquivalent nach dem m -ten Desorptionlaserpuls der Dauer τ ,

$$\tilde{n}(m)/\tilde{n}(0) = \exp(-k(T) m \cdot \tau). \quad (2.4)$$

Da die Signale an Gd^+ - und GdO^+ -Ionen etwa mit der gleichen Rate sinken, kann man schließen, daß zur Bildung beider Ionen etwa die gleiche Zahl an Bindungen gelöst wurde.

Für quantitatives Verständnis wäre hier allerdings die Bestimmung sämtlicher Modellparameter notwendig- etwa $n(0)$ aus einer Quantifizierungsmessung des lokalen Analytgehaltes im Laserfokus, die Aktivierungsenergie E_A aus bekannten Reaktionsenthalpien oder die Desorptionstemperatur T aus Untersuchungen, wie sie etwa in den Kapiteln 6 und 9 besprochen werden.

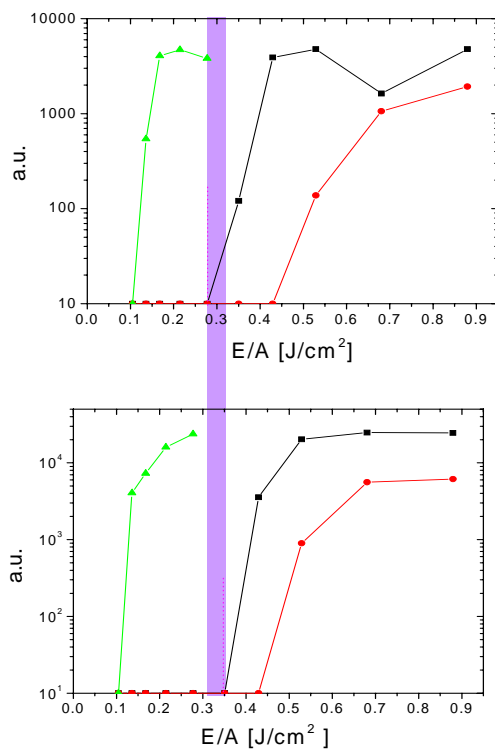


Abb. 2.5.: Relative Ausbeute von Gd^+ -Ionen (oben) und an C-Clusterionen (unten) bei Desorption einer eingetrockneten Gd-Nitratlösung auf verschiedenen Kohlenstofftargets in Abhängigkeit der Laserfluenz: Als Kohlenstoffsubstrat wurde Sigradur G (schwarze Markierung), Graphit in Schichtform (rote Markierung) und eine Graphit-Sputterschicht auf einem V4A-Metalltarget (grüne Markierung) verwendet. Alle Kurven weisen ein starkes Schwellenverhalten auf, wobei nur bei Sigradur G Schwellen zur C-Clusterionenbildung und zur Freisetzung von Gd^+ -Ionen bei unterschiedlichen Laserfluenzen beobachtet wurden (farbig markierter Bereich zur Verdeutlichung des Laserfluenz-Fensters, in welchem zwar Gd^+ -Analytionen, aber noch keine C-Clusterionen beobachtet wurden).

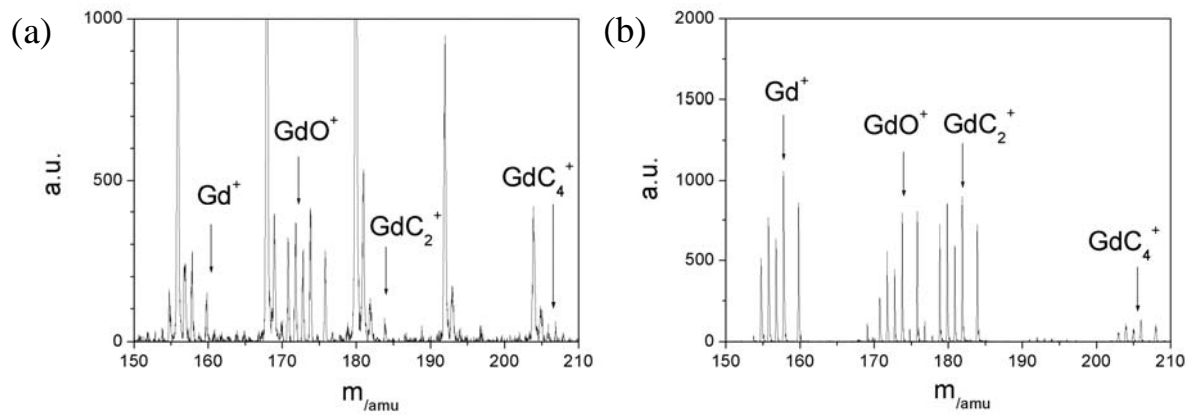


Abb. 2.6.: Desorptionsspektren von eingetrockneter Gd-Nitratlösung auf herkömmlichem Graphit mit Schichtstruktur (a) und von Glaskohlenstoff (b) bei einer Laserfluenz knapp oberhalb der Analyt-Desorptionsschwelle (0.45 J/cm^2 bei (a), bzw. 0.35 J/cm^2 bei (b)). Deutlich zu erkennen sind die C-Clusterinterferenzen bei (a), welche bei Verwendung von Glaskohlenstoff als Substrat (b) vermieden werden können.

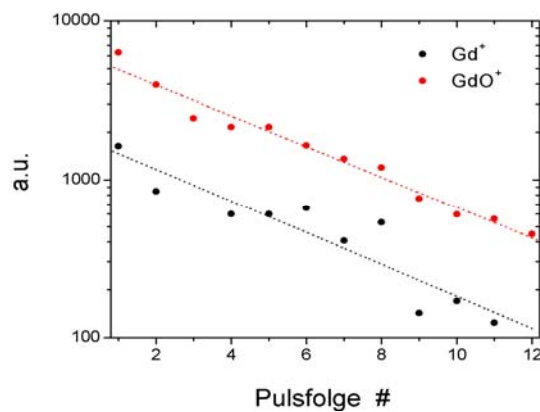


Abb. 2.7.: Abnahme der Gd^+ - und GdO^+ -Signale bei fortschreitender Laserdesorption auf festem Probepunkt eines Glaskohlenstofftargets (Laserfluenz: 0.35 J/cm^2). Für jede Meßfolge wurden die Spektren von je 50 Laserpulsen aufsummiert und die Summe der Peakhöhen aller Gd-Isotope aus den Spektren extrahiert. Sowohl die Gd^+ - als auch die GdO^+ -Ausbeute bei fortwährendem Laserbeschuß folgen einem exponentiellen Arrhenius-Ratenansatz für die Schichtdicken-abhängige Abtragung des Analyten mit nahezu gleicher Ratenkonstanten $k(T)$ (s. Text).

Möglichkeiten einer akkuraten und präzisen Massenkalkulation aufgezeigt (3.4.). In diesem Kontext werden auch Massenspektren von Biomolekülen präsentiert, um kurz die ursprüngliche Anwendung des eingesetzten MALDI-TOF-Massenspektrometers vorzustellen.

3.2. Konzeption und Eigenschaften des MALDI-TOF-Spektrometers

3.2.1. Apparativer Aufbau des MALDI-TOF-Massenspektrometers

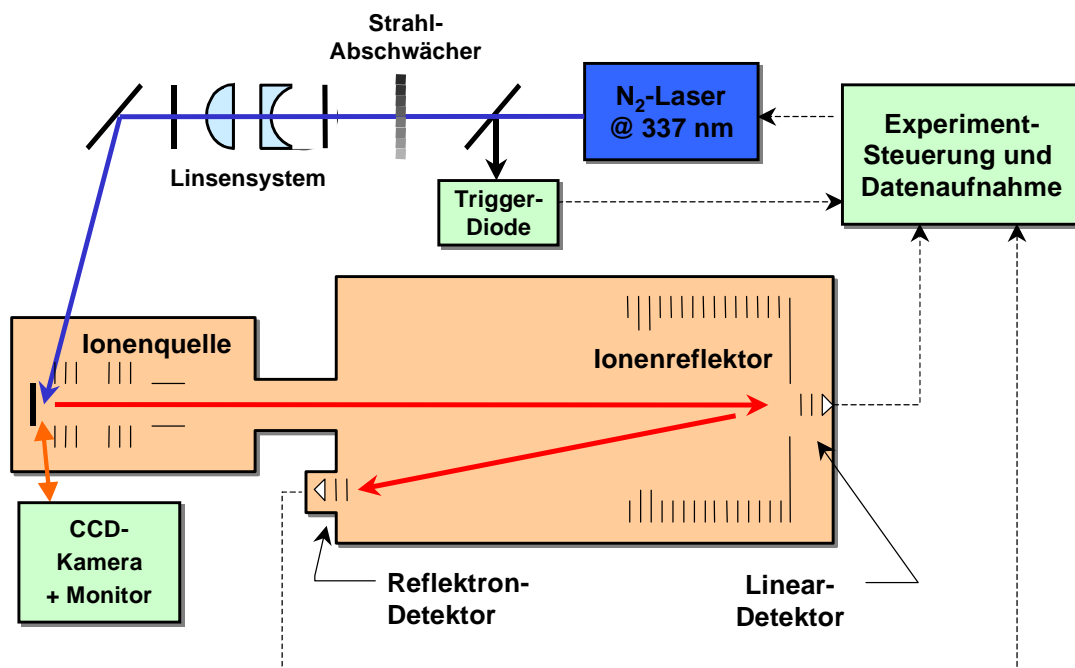


Abb. 3.2.: Schematischer Aufbau des MALDI-TOF-Flugzeitspektrometers REFLEX III (Bruker). Im wesentlichen gliedert es sich in ein Desorptionslasersystem (blaue Kennzeichnung), eine Vakuumapparatur (orangene Kennzeichnung) aus Ionenquelle und Reflektren-Flugzeitspektrometer, und einer aus Rechner und Digitalelektronik bestehenden Steuerungseinheit (grüne Kennzeichnung). Die gestrichelten Linien dienen zur Verdeutlichung des Datenaufnahmeprozesses (siehe Text für weitere Details).

Bei dem MALDI-TOF-Massenspektrometer vom Typ REFLEX III (Bruker) handelt es sich um ein kommerzielles Reflektren-Flugzeitspektrometer mit einer Laserdesorptions-Ionenquelle, wie in Abb. 3.2. schematisch dargestellt ist. Als Desorptionslaser wird ein Stickstoff-Laser ($\lambda = 337 \text{ nm}$, Pulsdauer $\tau \sim 4 \text{ ns}$, Pulsenergie $300 \mu\text{J}$) verwendet, dessen Pulse eine variable metallbedampfte Abschwächerscheibe passieren (s. auch Kalibrationskurve in Anhang A), und durch ein computergesteuertes justierbares Teleskop auf einen Probenträger im Vakuumsystem ($\sim 5 \times 10^{-8} \text{ mbar}$) fokussiert werden. Ein Teil des

Stickstofflaserpulses wird an eine Photodioden-Triggereinheit abgezweigt, welche einen Triggerpuls zur Datenaufnahme an einen Rechner sendet.

Der Probeträger kann per Motorsteuerung in 27 μm -Schritten verfahren und mit einer CCD-Kamera betrachtet werden (Vergrößerung etwa 100-fach), so dass sowohl Probedesorption als auch Probenbetrachtung orts aufgelöst stattfinden. Desorbierte Ionen werden entweder kontinuierlich oder mit einem Spannungspuls in das Flugzeitspektrometer extrahiert, durch eine Einsellinsen-Ionenoptik gebündelt und optional an einem Ionenspiegel reflektiert.

Zur Signalaufnahme werden MCP-Detektoren („Multi Channel Plates“) verwendet, deren Signale nachverstärkt, über einen 4 GHz-Transientenrekorder („Digitizer“) ausgelesen und an einen Rechner (SUN Workstation) weitergeleitet werden, von welchem aus der komplette Analyseprozeß gesteuert wird.

3.2.2. Feldverlauf und Ionenflug in der Spektrometer-Ionenquelle

Der Verlauf der Äquipotentiallinien in der Ionenquellenregion ist in Abb. 3.3.(a) anhand einer Simulationsrechnung mit dem Code SIMION ([Dah00]) illustriert. Hier wurden die im Experiment verwendeten Potentialwerte für den Ionennachweis im linearen Flugzeit-Meßmodus gewählt (Targetplatte: 20 kV, Extraktionselektrode: 18.9 kV, Einsellinse: 9.5 kV, Detektor für linearen Ionenflug: 1.45 kV). Die gewählten Geometrien repräsentieren die Designs in der Ionenquelle. Nicht abgebildet ist hier der nachfolgende Einsellinsen-Aufbau; er wird detailliert in der Diplomarbeit von M.C. Roca-Saiz [Roc04] zu finden sein.

Zusätzlich wurden zur Veranschaulichung der Funktionsweise der Extraktionsoptik verschiedene Ionenflugbahnen berechnet (Abb. 3.3.(b)): Dabei wurden einfach geladene ^{160}Gd -Ionen mit gleichem Startpunkt und einer Anfangsgeschwindigkeit von $v_0 = 500 \text{ m/s}$ unter den Startwinkeln 0° , $\pm 10^\circ$, $\pm 20^\circ$, $\pm 30^\circ$ etc. gewählt. Wie aus der Simulationsrechnung zu erkennen ist, werden die Ionentrajektorien durch die Extraktionselektrode kollimiert und in die nachfolgende Feldkonfiguration extrahiert. Anhand von Abb. 3.3.(b) deutet sich bereits eine hohe Akzeptanz und daher eine große Nachweiswahrscheinlichkeit der ablatierten Ionen durch die Spektrometer-Ionenoptik an (ausführlichere Behandlung in [Roc04]).

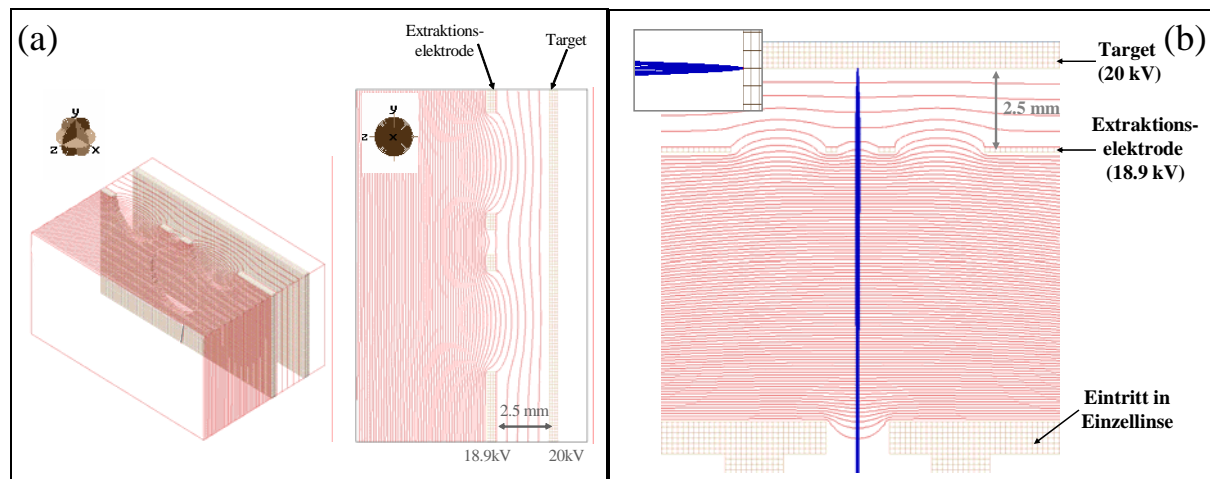


Abb. 3.3.: Simulationen zur elektrischen Feldkonfiguration der Spektrometer-Ionenquelle. (a) Verlauf von Äquipotentiallinien in der Targetregion der Ionenquelle. (b) Demonstration des Ionenfluges in der Ionenquellenregion; eingesetztes Bild: vergrößerter Ausschnitt von Ionentrajektorien in direkter Targetnähe.

3.3. Unschärfen im Konfigurationsraum der Ionen und Kompensation

3.3.1. Quellen räumlicher und zeitlicher Unschärfe

Weder Startort noch Startzeitpunkt nachzuweisender Ionen sind im realen Flugzeitmassenspektrometer scharf festlegbar. Räumliche Unsicherheiten im Startpunkt der Ionen rühren hauptsächlich von der Ausdehnung des Startortes her. Bei der mit RIMS kombinierten Laserablation („LA-RIMS“) führt die Breite des Ablationslaserfokusses auf dem Target zu einer lateralen Unschärfe des Entstehungsortes von Primärionen, und die Fokausdehnung der zur resonanten Postionisation eingesetzten Laserstrahlen führt zu einer dreidimensionalen Unschärfe sekundär gebildeter Ionen.

Zeitliche Unsicherheiten stammen im Wesentlichen von der endlichen Dauer der Ionenbildungsprozesse- konkret bei der LA-RIMS von der Dauer des Ablationslasers- und der Postionisationslaser-Pulse von der zeitlich verzögerten resonanten Ionisation des ablatierten Neutralanteils.

Beide Unschärfequellen sind beim Einsatz kurzer (< 5 ns), scharf fokussierter (Strahltaile $< 30 \mu\text{m}$) Ablationslaserpulse und kurzer Postionisation-Pulse (< 5 ns) - wie sie in unserem Experiment verwendet werden- stark reduziert im Vergleich zu schwach orts- und zeitaufgelösten Kombinationen, wie etwa aus Atomöfen und cw-Lasern, bzw. hochrepetierenden Pulslasern mit typischen Pulsdauern von > 100 ns (siehe z.B. [Pas97, Nun98]). Auf die Kompensation zeitlicher und örtlicher Unschärfe wird hier daher nicht näher eingegangen; sie wird ausführlich beispielsweise in [Urb94] beschrieben.

Der Einfluß energetischer Unschärfe spielt dagegen bei Laserablation eine verstärkte Rolle, wie beispielsweise von früheren Untersuchungen an laserablatierten Partikeln [Ver86] bekannt ist, und auch in Kapitel 9 dieser Arbeit diskutiert wird. Sie wird im nächsten Abschnitt ausführlicher behandelt.

3.3.2. Einfluß und Kompensation energetischer Unschärfe

Die energetische Unschärfe laserablatierter Partikel übersteigt in der Regel die energetische Breite rein thermisch freigesetzter Partikel, insbesondere freigesetzter Ionen aufgrund deren Coulombabstossung, bei weitem. Während bei Atomstrahlquellen kinetische Energieunschärfen im Bereich von einem Zehntel Elektronvolt zu erwarten sind, treten bei Laserablation teilweise kinetische Energien von Ionen weit über Hundert Elektronvolt auf [Sto00, Tor03]. Folglich gilt der Kompensation energetischer Unschärfe laserablatierter Partikel besondere Beachtung.

Die relative Energieunschärfe $\delta E/E$ zweier Ionen gleicher Masse und Ladung, welche am gleichen Ort der Ionenquelle starten, äußert sich nach einer fest vorgegebenen Spektrometer-Driftstrecke x im feldfreien Raum durch eine relative Flugzeitunschärfe

$$\frac{\delta t}{t} = \frac{\delta E}{2E} = \frac{t^2}{mx^2} \delta E \quad (3.2)$$

Im linearen TOF-Spektrometer besteht nur die Möglichkeit, die anfängliche Energieunschärfe über gepulste Feldextraktion zu reduzieren. Eine bewährte Variante stellt dagegen der Ionenreflektor- auch „Reflektron“ genannt- dar (siehe Originalarbeit von B.A. Mamyryn et al. [Mam73], oder aktuellerer Übersichtsartikel, [Cot99]). Bei diesem Instrument dringen die Ionen am Ende der linearen Driftstrecke in ein zur Flugrichtung antiparalleles elektrisches Feld ein, werden abgebremst und wieder in die entgegengesetzte Richtung beschleunigt- daher auch die alternative Bezeichnung „Ionenspiegel“. Die Idee besteht nun darin, dass Ionen höherer kinetischer Energie tiefer in das bremsende elektrische Feld eindringen und somit einen längeren Weg zurücklegen, wodurch der Flugzeitunterschied zu den etwas langsameren Ionen gleicher Masse kompensiert werden kann. Die reflektierten Ionen verlassen den Reflektor aus praktischen geometrischen Gründen üblicherweise in einem kleinen Winkel zur Einflugsrichtung, und werden nach einer weiteren Driftstrecke nachgewiesen.

Zur Erzeugung des repulsiven elektrischen Feldes wurden anfangs Anordnungen aus Gittern auf verschiedenen Potentialen verwendet, was allerdings eine unerwünschte Aufweitung der

Ionenstrahlen zur Folge hat. Moderne Ionenreflektoren, wie etwa der von uns verwendete, basieren dagegen auf einer Kaskade von Elektrodenschellen kontinuierlich abfallenden Potentials, welche den zu reflektierenden Ionenstrahl zylindrisch umgeben.

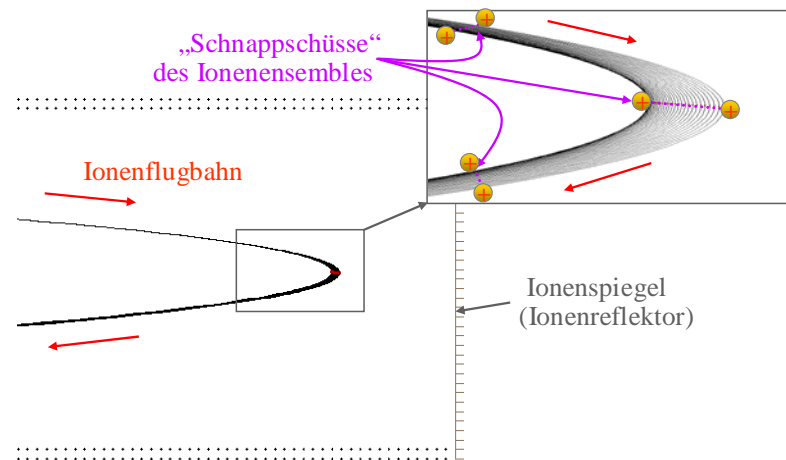


Abb. 3.4.: Illustration der Reflektor-Flugparabeln von $^{160}\text{Gd}^+$ -Ionen gleicher Masse und Ladung, aber unterschiedlicher kinetischer Energie. Im vergrößerten Bildausschnitt wurden zusätzlich zeitliche „Schnappschuß“-Linien zur Verdeutlichung der Ionenflug-Fronten eingezeichnet (s. Text für Erläuterungen).

Zur Illustration ist in Abb. 3.4. eine Simulation von parabolischen Ionenflugbahnen in einem Reflektor mit dem Code SIMION zu sehen, ähnlich wie er in unserem TOF-Spektrometer eingebaut ist. Ionen höherer kinetischer Energie dringen dabei stärker in das Reflektorfeld ein, um über eine somit verlängerte Flugzeit einen zeitlichen Fokus der reflektierten Ionen am Detektorort zu erzeugen. Dieses instrumentelle Verfahren sollte anhand von violett gekennzeichneten „Schnappschuß-Linien“ des Ionenensembles zu verschiedenen Flugzeitpunkten im Ionenspiegel illustriert werden. Im optimalen Fall trifft das Ionenensemble gleicher Masse und Ladung parallel und daher simultan auf die Detektoroberfläche, und die Flugzeitunschärfe wird vollständig kompensiert.

Auf eine quantitative Behandlung des Reflektors soll hier nicht eingegangen und dafür auf entsprechende Literatur verwiesen werden (z.B. [Gui95, Ves97]).

3.4. Massenaufklärungsvermögen des MALDI-TOF-Spektrometers

Eine der wesentlichen Eigenschaften eines Massenspektrometers ist sein Massenaufklärungsvermögen, d.h. die Fähigkeit, Signale eng benachbarter Massen getrennt registrieren zu können. Bei einem Flugzeitmassenspektrometer hängt das Massenaufklärungsvermögen $m/\delta m$ mit der relativen Flugzeitunschärfe $\delta t/t$ der registrierten Ionen direkt über die Relation

$$\frac{m}{\delta m} = 2 \frac{t}{\delta t} \quad (3.3)$$

zusammen, was man unmittelbar aus dem Ausdruck für die kinetische Energie der frei driftenden Ionen erhält.

Zur Bestimmung des Massenaufösungsvermögens muß allerdings noch festgelegt werden, wann zwei Massenpeaks in einem Massenspektrum als getrennt gelten sollen- konkret also, wie der Differenzterm δm aufzufassen ist. Dies wird bei verschiedenen massenspektrometrischen Methoden üblicherweise ganz unterschiedlich gehandhabt [Lot98]: Bei Sektorfeld-Massenspektrometern mit sehr hohem Auflösungsvermögen gelten zwei Peaks als getrennt, wenn das Minimum zwischen beiden Peaks 10% des Peaks mit der geringeren Signalhöhe ausmacht; bei der Quadrupol-Massenspektrometrie wird dagegen eher eine „50%-Tal-Definition“ verwendet. In beiden Fällen ist δm als der Peakabstand beider Massen aufzufassen.

Bei der Flugzeitmassenspektrometrie wird das Auflösungsvermögen traditionell aus einem einzigen Peak bestimmt; in diesem Fall ist δm als die Halbwertsbreite FWHM („Full Width at Half Maximum“) des Peaks definiert, d.h. als Breite bei 50% der Gesamtpeakhöhe ([Lot98]). Mit dieser Einzelpeak-Definition erhält man für das MALDI-TOF-Massenspektrometer Reflex III in einem für MALDI-Anwendungen von Peptidproben typischen Massenbereich ($m \sim 3$ kDa) ein Massenaufösungsvermögen von $m/\delta m \sim 27000$, wie anhand des Spezifikationsspektrums des Peptids *Somatostatin* in Abb. 3.5. ermittelt wurde.

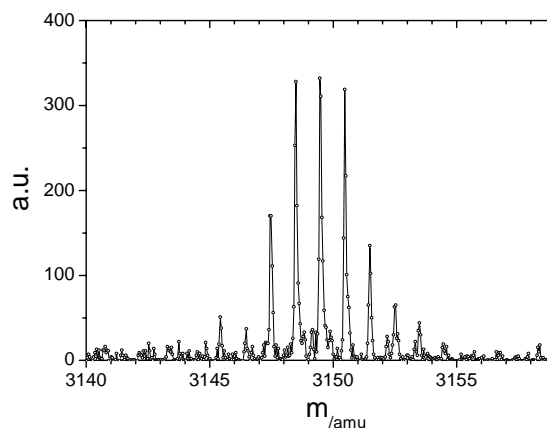


Abb. 3.5.: Im Reflektoren-Modus aufgenommenes hochauflösendes Massenspektrum des Peptids *Somstostatin*, welches zur Spezifikation der Massenaufösung im kDa-Bereich verwendet wurde.

Für die Entwicklung einer elementanalytischen Methode ist jedoch der Massenbereich unterhalb von etwa 300 amu („atomic mass units“) entscheidend. Hier nimmt die Unterscheidbarkeit von Isobaren und eng benachbarter Massen einen besonderen Stellenwert ein, so etwa auch die Unterscheidbarkeit atomarer und molekularer Spezies. Anhand des

hochaufgelöstes Reflektron-Spektrum in Abb. 3.6. wird die Separierbarkeit von Gadoliniumisotopen ($^{156}\text{Gd}^+$ bzw. $^{157}\text{Gd}^+$) von nur um $\delta m \sim 0.07$ amu [Led78] entfernten Molekülonen ($^{12}\text{C}_{13}^+$ bzw. $^{12}\text{C}_{12}^{13}\text{C}^+$) demonstriert. Unter Verwendung der Massendifferenz von $\delta m = 0.07$ amu erhält man hier bei Masse $m = 156$ amu ein Auflösungsvermögen von $m/\delta m > 2200$.

Dieses Spektrum wurde ebenfalls im Reflektron-Meßmodus aufgenommen (Potentialwerte: Target: 20.0 kV; Extraktionselektrode: 17.3 kV; Einsellinse: 8.0 kV; Maximalwert am Ionenspiegel: 23.0 kV; Detektor im Reflektron-Modus: 1.5 kV). Hierzu wurde 1 μl einer Gadoliniumnitrat-Lösung (10^{14} Atome Gd/ μl) auf einer Fläche von etwa 3 mm^2 auf einem Graphittarget ausgetrocknet, und mit N_2 -Laserpulsen (~ 0.2 J/cm^2) desorbiert.

Es sei schließlich angemerkt, dass das Massenaufklärungsvermögen selbst per definitionem massenabhängig ist. Es ist daher verständlich, daß man bei der Reflektronmessung der Peptidmassen von Abb. 3.5. (Massenverteilung um ~ 3 kDa) eine um etwa eine Größenordnung größere Massenaufklärung als bei der Reflektronmessung der Gadoliniumisotope von Abb. 3.6. (Massenverteilung um ~ 150 Da) erhält.

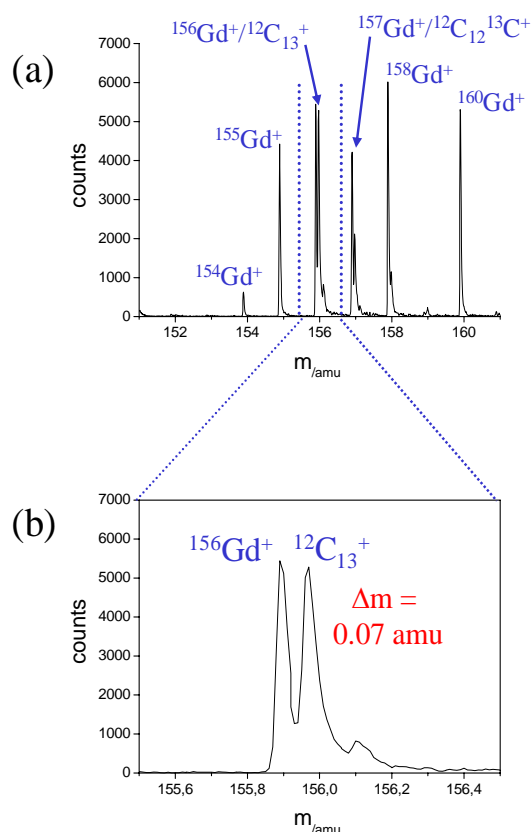


Abb. 3.6.: Hochaufgelöstes Reflektron-Massenspektrum von Gd-Isotopen mit Interferenzen von Kohlenstoff-Clustern: (a) Komplettes Isotopenspektrum von Gadolinium mit Masseninterferenzen von C_{13} -Clustern. (b) Vergrößerter Ausschnitt des Spektrums zur Verdeutlichung der Separation von Gd- und C-Cluster-Peak.

3.5. Möglichkeiten der Massenkalkulation

Zur akkuraten Massenbestimmung und für eine richtige Identifikation von Peaks im Flugzeitspektrum ist eine korrekte Massenkalkulation über den interessierenden Massenbereich notwendig. Ist nur ein kleiner Ausschnitt des Massenspektrums relevant- etwa bei Isotopenverhältnismessungen eines einzigen Elementes- so genügt es, die Kalkulation nach dem Spektrum einer reinen bekannten Referenzprobe des entsprechenden Elementes vorzunehmen.

Bei sämtlichen dieser Arbeit zugrunde liegenden Messungen wurden zur Kalkulation Vergleichsspektren von einer hochreinen Gadolinium-Folie aufgenommen, im folgenden Kalkulationsprozeß identifizierte Gadolinium-Isotopenpeaks den entsprechenden Massensollwerten zugeordnet, und die Flugzeitskala des Referenzspektrums an einen daraus berechneten Kalkulationsfit angepasst. Allerdings nimmt die Akkuratheit der Massenskala für weiter entfernte Massen rasch ab, wenn der Kalkulationsfit nur in einem kleinen Massenfenster angefertigt wurde.

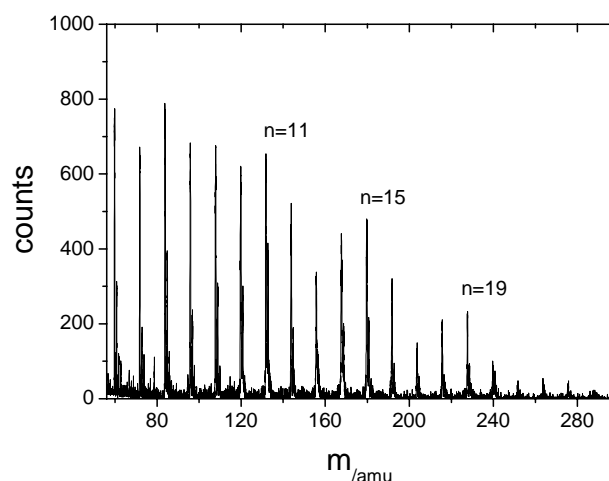


Abb. 3.7.: Kohlenstoffcluster-Kalibrationspektrum von einem Graphittarget. Das Spektrum wurde im linearen Meßmodus durch Summation über 50 Ablationslaser-Pulse erhalten. Die Cluster mit $n = 11, 15$ und 19 C-Atomen werden aufgrund aromatischer Hückel-Stabilität vermehrt gebildet und sind gesondert gekennzeichnet.

Um eine zuverlässige Massenkalkulation über einen weiteren Massenbereich zu gewährleisten, bietet sich gerade im Massenbereich von Elementionen ein alternatives Verfahren an: Da die Definition des atomaren Massenstandards über den zwölften Teil der Masse des Isotops ^{12}C festgelegt ist, erhält man eine besonders natürliche Referenz über Vielfache der Kohlenstoffmasse. Dies kann bei Laserablationsexperimenten besonders einfach erreicht werden, indem Kohlenstoffcluster-Peaks im Ablationsspektrum von graphitartigen Oberflächen als Kalibrationsleiste verwendet wird. Die Masse der

Kohlenstoffcluster-Ionen unterscheiden sich dabei vom Vielfachen der ^{12}C -Masse lediglich über die chemische Bindungsenergie, welche typischerweise im eV-Bereich liegt und damit vernachlässigbar gegen die atomare Masseneinheit ist.

In Abb. 3.7. ist ein solches Kohlenstoff-Clusterionenspektrum abgebildet, welches von einem Graphittarget bei einer N_2 -Laserpulsfluenz von 0.3 J/cm^2 aufgenommen wurde. In diesem ist die typische verstärkte Ausprägung von C-Clustern im Abstand von vier Kohlenstoffmassen zu beobachten, welche „magisch“ im Hinblick auf Hückel-Stabilität [Joh02] sind.

In diesem Kontext sei erwähnt, dass die Massenkalkulation auf C-Cluster-Basis in den letzten Jahren am CERN-Experiment ISOLTRAP zur hochpräzisen Massenbestimmung an Nukliden an Bedeutung erlang [Bla02]; Testmessungen zur Produktion von C-Clusterionen wurden im Rahmen dieses CERN-Projektes mit dem Reflex III-Spektrometer durchgeführt [Bla03].

Im Massenbereich oberhalb 300 amu ist die C-Clusterausbeute bei Laserablation von Graphittargets jedoch nur sehr schwach ausgeprägt; gerade in dem für organisch-chemische und bioanalytische Fragestellungen bedeutende kDa-Bereich müssen andere Methoden zur Massenkalkulation angewandt werden.

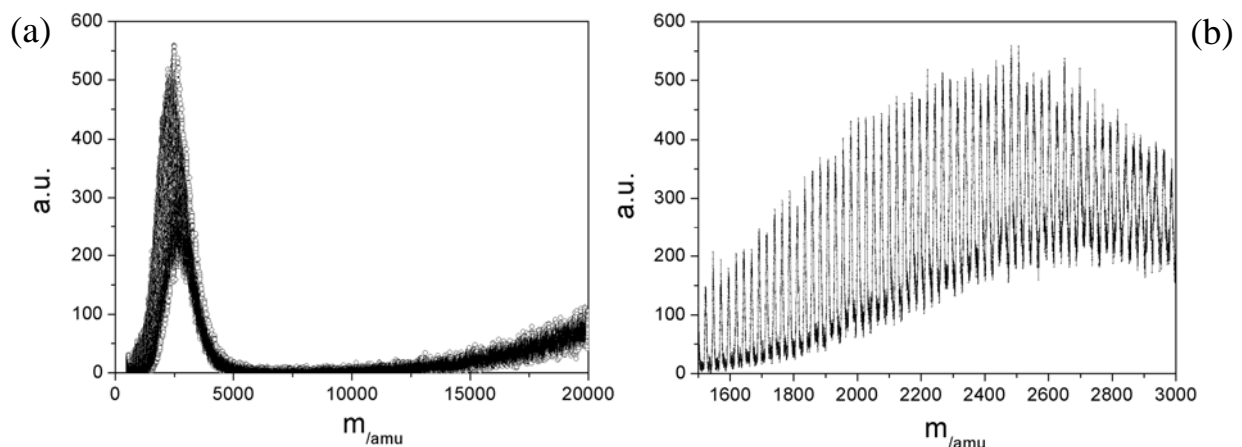


Abb. 3.8.: Massenspektren von niedermolekularen Anteilen einer laserdesorbierten Nanodiamanten-Probe. (a) Komplettes Massenspektrum im linearen Meßmodus bis zu 20 kDa. (b) Ausschnitt aus dem Bereich zwischen 1.5 und 3 kDa. Deutlich zu erkennen sind Peaks von Kohlenstoffeinheiten im Abstand von je 24 amu.

Auf Kohlenstoffbasis konnte eine ausreichende Freisetzung großer Kohlenstoffeinheiten bei Laserdesorption von einer synthetischen Nanodiamantenprobe beobachtet werden; hierauf wird in Kap. 8 noch näher eingegangen werden. In Abb. 3.8. ist ein von der Diamantprobe aufgenommenes Massenspektrum im Bereich von 1.4 bis 3 kDa zu sehen. Die beobachtenden Kohlenstoffeinheiten stellen möglicherweise eine graphitähnliche sp^2 -gebundene Fraktion in der eigentlichen Diamantprobe dar (siehe dazu ausführliche Diskussion in Kap. 8).

Die Produktion von Kohlenstoffeinheiten in diesem hohen Massenbereich hat durchaus Potential zu einem universelleren Kalibrationsverfahren, gerade wo durch das Auftreten von

Kalibrationspeaks in regelmäßigen Abständen (hier von 24 amu, gemäß einer Differenz von zwei C-Atommassen) ein breites Spektrum an Analyten akkurat bestimmbar sein sollte.

Üblicherweise werden im kDa-Bereich jedoch spezifizierte Referenzproben organischer Verbindungen herangezogen, wie etwa des Peptids Trypsin (monoisotopische Masse 2163 Da) [Gro98]. Zur Massenkali-
bration im 100 kDa-Bereich kann beispielsweise das bovine Serumalbumin („BSA“, berechnete monoisotopische Masse bei 66431 kDa, bzw. 133859 kDa bei seinem Dimer) verwendet werden, wie anhand des Massenspektrums in Abb. 3.9. demonstriert ist, oder etwa das Protein Immunglobulin G, welches aus monoklonalen Antikörpern extrahiert wird [Ber98].

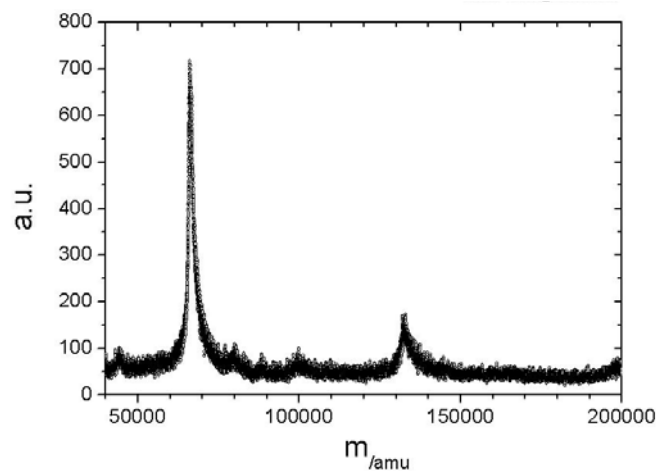


Abb. 3.9.: Massenspektrum (Linearmodus) des bovinen Serumalbumins im hohen kDa-Bereich. Zu erkennen sind ein Peak des Monomers bei 66.4 kDa, und des Dimers bei 132.9 kDa.

4. Grundlagen und theoretische Behandlung der Resonanzionisations-Spektroskopie

In den folgenden Unterkapiteln wird eine Einführung der Resonanzionisations-Massenspektrometrie gegeben, verbunden mit einer theoretischen Behandlung des zugrunde liegenden resonanten Anregungsprozesses. Dabei wird der Anregung mit starken resonanten Laserpulsen in Hinblick auf unser Laserexperiment besondere Beachtung beigemessen.

Dieses Kapitel gliedert sich wie folgt: Zunächst wird die analytische Methode der Resonanzionisations-Massenspektrometrie beschrieben und eingeordnet, und eine allgemeine Erläuterung möglicher Anregungsprozesse gegeben (Kap. 4.1.). Als Grundlage der Resonanzionisations-Spektroskopie wird der kohärente Anregungsprozeß durch Laserlicht im Rahmen der Schrödingerschen Theorie am Zwei-Niveau-System beschrieben, in welchem sich alle wesentlichen Eigenschaften der kohärenten atomaren Anregungsdynamik schön erkennen lassen (Kap. 4.2.). Eine Erweiterung auf inkohärente Einflüsse erfolgt anschließend im Rahmen des Dichtematrixformalismus, woraus sich schließlich der „klassische Grenzfall“ einer inkohärenten Antwort des atomaren Ensembles ableitet, welcher durch Ratengleichungen für die entsprechenden Niveaubesetzungen beschrieben wird (Kap. 4.3.).

In Kap. 4.4. und Kap. 4.5. wird schließlich die intrinsische Dynamik atomarer Ensembles während des mehrstufigen Anregungsprozesses mit resonanten Laserpulsen in Simulationsrechnungen untersucht, wobei zuletzt (Kap. 4.5.) der Aspekt spektraler und räumlicher Sättigung bei hohen Laserintensitäten behandelt wird.

4.1. Resonanzionisations-Spektroskopie (RIS) und Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS)

Das Verfahren der Resonanzionisations-Massenspektrometrie zeichnet sich hauptsächlich durch sein hohes Potential für einen isobareselektiven, bzw. isobarenunterdrückenden Nachweis von Elementen aus [Kli83]. Abgesehen von der Beschleunigungs-Massenspektrometrie (AMS, „Accelerator Mass Spectrometry“, [Fif00, Wen00]) ist es in diesem Punkt unter den spurenanalytischen Methoden praktisch konkurrenzlos.

Zu den wesentlichen Bausteinen einer Resonanzionisations-Massenspektrometrie gehören zunächst eine Apparatur zur Freisetzung, bzw. „Atomisation“ unter eventueller chemischer Reduktion der Probe. Gewöhnlich wird dazu ein Atomofen verwendet, in welchem die Probe

nach chemischer Aufbereitung eingebracht, und beim Verdampfen in atomarer Form freigesetzt wird (siehe etwa in Referenzen [Erd97, Wen02b]). In unserem Verfahren geschieht die Probenfreisetzung jedoch direkt durch Laserablation, bzw. Laserdesorption, üblicherweise ohne Notwendigkeit einer chemischen Aufbereitung.

Das produzierte Gas mit atomarem Probeanteil wird anschließend elementselektiv mit einem oder mehreren resonanten Laserstrahlen angeregt und ionisiert, wobei der Ionisationsschritt in der Regel nicht-resonant abläuft. Das hierbei verwendete Verfahren der Resonanzionisations-Spektroskopie (RIS) wird weiter unten ausführlicher diskutiert. Die gebildeten Ionen werden in einem Massenspektrometer nach ihrer Masse gefiltert (wie z.B. beim Quadrupol-Massenspektrometer) oder nach ihrer Masse geordnet (wie z.B. bei unserem Flugzeit-Massenspektrometer) und durch einen Detektor (z.B. Channeltron-Detektor oder Viel-Kanal-Detektor) nachgewiesen.

Je nach Art der Probenfreisetzung und der resonanten Laserionisation setzen die RIMS-Verfahren deutlich unterschiedliche Akzente: Auf der einen Seite kann mit der Kombination aus kontinuierlicher Probenfreisetzung durch Atomöfen mit einer eher engen Geschwindigkeitsverteilung des produzierten Gases, kombiniert mit einer schmalbandigen, mehrstufigen cw-Laseranregung eine sehr hohe Elementselektivität erzielt werden [Wen97, Müll01]. Dagegen ist bei Verwendung starker resonanter Laserpulse eine höhere Nachweiseffizienz zu erwarten. Zudem eignet sich der Einsatz gepulster, breitbandiger Laser deutlich besser zur (simultanen) Bestimmung von Isotopenverhältnissen, weil innerhalb des Verstärkungsprofils häufig alle Isotopieübergänge eines Elementes in Sättigung gebracht werden können. Insbesondere wird durch Laserablationsmethoden oder Sputtermethoden (z.B. SIMS, „Secondary Ions Mass Spectrometry“) aber die Analyse schwer chemisch aufbereiteter Proben, wie etwa chemisch inerte Materialien, erleichtert oder erst ermöglicht. Wesentlich für eine möglichst selektive und effiziente Laserionisation ist die Auswahl geeigneter Anregungsschemata. Dabei müssen für die meisten Elemente, insbesondere bei den Aktiniden und Lanthaniden, Ionisationspotentiale zwischen 5 und 7 eV überwunden werden, weshalb bei einer mehrstufigen Laseranregung typischerweise Photonen im sichtbaren Spektralbereich um etwa 2 eV eingesetzt werden. Die spektrale Kombination der unterschiedlichen Anregungsschritte spielt dabei eine zentrale Rolle.

In Abb. 4.1. sind verschiedene Typen von Anregungsleitern gezeigt. Die einfachste Variante besteht aus einem resonanten Anregungsschritt und einem nicht-resonanten Ionisationsschritt (Abb. 4.1.(a)). Wegen der hohen benötigten Photonenenergien können bei diesem Schema

auch leichte Isobare mit ähnlichem oder geringerem Ionisationspotential, insbesondere aber auch Moleküle, ionisiert werden.

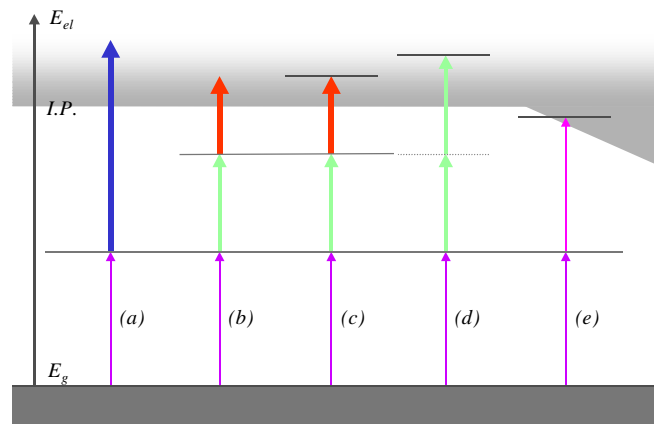


Abb. 4.1.: Verschiedenartige Anregungsleitern für die Resonanzionisations-Spektroskopie, mit Einbeziehung eines (a), zweier (b,d,e) und dreier (c) resonanter Schritte (E_{el} bedeutet hier die elektronische Anregungsenergie des Atoms, E_g der Grundzustand und I.P. das Ionisationspotential). Siehe ausführliche Erläuterung im Text.

Wesentlich selektiver sollte dagegen Variante 4.1.(b) sein, bei welcher zwei resonante Anregungsschritte eingesetzt werden. Hier muß berücksichtigt werden, daß für jeden weiteren Anregungsschritt üblicherweise eine höhere Sättigungsleistung aufgebracht werden muß. Die übliche Strategie besteht nun darin, im ersten Schritt bei geringerer Sättigungsleistung energetisch hohe Anregung mit blauen oder UV-Photonen zu realisieren, während für jeden weiteren Schritt zwar mehr Leistung erforderlich ist, aber dafür Photonen deutlich niedrigerer Energie verwendet werden können. Eine typische Kombination, z.B. aus blauem erstem Schritt, rotem zweitem Schritt und infrarotem Ionisationsschritt, ist in [Mül01] zu finden. Bei dieser Kombination wird gesichert, daß durch hochenergetischere Photonen wegen der niedrigen benötigten Laserleistung kein nicht-resonanter Untergrund gebildet wird, während selbst bei hoher infraroter Laserfluenz kaum molekularer Untergrund, und insbesondere praktisch kein atomarer Isobarenuntergrund durch unwahrscheinliche Multi-Photonen-Prozesse zu erwarten ist.

Eine weitere Selektivitäts- und Ionisationseffizienz-Steigerung kann durch Schema 4.1.(c) durch Gestaltung eines resonanten Ionisationsschritts erzielt werden, wobei ein autoionisierender Zustand im Zustandskontinuum oberhalb des Ionisationspotentials adressiert wird. Der apparative und finanzielle Aufwand steigt entsprechend- besonders, wenn berücksichtigt wird, daß nun der letzte Schritt mit dem höchsten Bedarf an Laserleistung nun auch resonant, und der dazu verwendete Laser durchstimmbare sein muß.

Eine nützliche Alternative stellt Schema 4.1.(d) dar, wie kürzlich im Rahmen von RIMS-Studien an Plutonium gezeigt wurde: Wird der autoionisierende Zustand von einem deutlich tiefer liegenden über einen „quasi-resonanten“ Zwei-Photonen-Prozeß angeregt, so trägt das Spektrum in der Nähe des virtuellen Zwischenzustands in starkem Maße zur gesamten Übergangsamplitude des Zwei-Photonen-Prozesses bei, und es kann eine durchaus hohe Ionisationseffizienz und Elementselektivität erzielt werden. Dieses Schema zeigt Ähnlichkeiten zu der vorwiegend in der Molekülphysik verwendeten REMPI (Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization“-Methode (siehe etwa Pionierarbeit [Chi71], oder auch eine aktuelle Anwendung in [Uph04]).

Schließlich sei noch eine letzte Variante erwähnt, bei welcher im letzten Schritt Rydberg-Zustände angeregt werden, welche durch eine Reduktion des Ionisationspotentials über Anlegen eines externen Feldes ionisiert werden [Let71]. Auch in dem Fall der Feldionisation von Rydbergzuständen findet der Ionisationsschritt resonant und somit selektiv statt.

Die im Rahmen unseres Laserexperimentes realisierbaren und erprobten Schemata werden in den Kapiteln 6 und 7- insbesondere in Hinsicht auf analytische Eigenschaften wie Elementselektivität und Ionisationseffizienz- detailliert behandelt.

4.2. Resonante und quasi-resonante kohärente Atom-Licht-Wechselwirkung

Grundlage nachfolgender Betrachtung ist das atomare Zwei-Niveau-System, welches durch resonantes, bzw. quasi-resonantes Laserlicht angeregt wird. Dabei wird zunächst der Fall betrachtet werden, daß die Anregung des Zwei-Niveau-Systems ausschließlich kohärenter Natur ist.

Eine rein kohärente atomare Anregungsdynamik wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung

$$i\hbar \partial_t \psi(\vec{r}, t) = (H_{atom}(\vec{r}) + V(\vec{r}, t)) \psi(\vec{r}, t) \quad (4.1)$$

beschrieben, wobei $H_{atom}(\vec{r})$ den zeitunabhängigen Hamilton-Operator für das atomare System ohne äußere Wechselwirkung und $V(\vec{r}, t)$ das Wechselwirkungspotential der elektromagnetischen Welle mit dem Atom darstellt.

Die allgemeine Lösung ist durch den reinen Superpositionszustand

$$\psi(\vec{r}, t) = \tilde{c}_1(t) e^{-i\omega_1 t} u_1(\vec{r}) + \tilde{c}_2(t) e^{-i\omega_2 t} u_2(\vec{r}) \quad (4.2)$$

gegeben, wobei die komplexen Amplituden $\tilde{c}_1(t)$ und $\tilde{c}_2(t)$ die zeitliche Entwicklung beider Niveaus beschreiben, und $u_1(\vec{r})$, bzw. $u_2(\vec{r})$ die stationären Eigenfunktionen sind. Die Faktorisierung in Orts- und Zeitanteil ist dabei durch die Vollständigkeit der stationären Eigenfunktionen begründet.

Die Dynamik der zeitabhängigen Amplituden genügt dem Differentialgleichungs-System:

$$\dot{\tilde{c}}_1(t) = i \frac{\vec{d}_{21} \cdot \vec{E}}{\hbar} e^{-i\omega_{21}t} \cos(\omega_L t) \tilde{c}_2(t) \quad (4.3)$$

$$\dot{\tilde{c}}_2(t) = i \frac{\vec{d}_{21} \cdot \vec{E}}{\hbar} e^{i\omega_{21}t} \cos(\omega_L t) \tilde{c}_1(t) \quad (4.4)$$

ω_L ist hierbei die Lichtfrequenz, ω_{12} die Resonanzfrequenz im atomaren Ruhesystem, und das Dipolmatrixelement $\vec{d}_{21} := \langle 2 | e \vec{r} | 1 \rangle$ beschreibt die Stärke des atomaren Übergangs. Aus ihm leitet sich die wichtige Größe der *resonanten Rabifrequenz*

$$\Omega_0 := \frac{\vec{d}_{21} \cdot \vec{E}}{\hbar} \quad (4.5)$$

ab, welche ein Maß für die Kopplungsstärke des Atoms mit dem Lichtfeld \vec{E} ist.

Gleichungen 4.3 und 4.4 können nun unmittelbar umgeformt werden in:

$$\dot{\tilde{c}}_1(t) = i \frac{\Omega_0}{2} \left(e^{i(\omega_L - \omega_{21})t} + e^{-i(\omega_L + \omega_{21})t} \right) \tilde{c}_2(t) \quad (4.6)$$

$$\dot{\tilde{c}}_2(t) = i \frac{\Omega_0}{2} \left(e^{-i(\omega_L - \omega_{21})t} + e^{i(\omega_L + \omega_{21})t} \right) \tilde{c}_1(t) \quad (4.7)$$

Zwei wesentliche Vereinfachungen können getroffen werden: Zum einen oszillieren die Terme $e^{\pm i(\omega_L + \omega_{21})t}$ im (quasi-)resonanten Fall ($\omega_L \approx \omega_{21}$) sehr schnell gegenüber $e^{\pm i(\omega_L - \omega_{21})t}$, so daß sich ihr Kopplungseinfluß auf einer Zeitskala der viel geringeren Verstimmungsfrequenz $\delta := \omega_L - \omega_{21}$ im zeitlichen Mittel kompensiert. Sie können daher für den resonanten, bzw. quasi-resonanten Fall unberücksichtigt bleiben (engl.: „*Rotating-Wave-Approximation*“):

$$\dot{\tilde{c}}_1(t) = i \frac{\Omega_0}{2} e^{i\delta t} \tilde{c}_2(t) \quad (4.8)$$

$$\dot{\tilde{c}}_2(t) = i \frac{\Omega_0}{2} e^{-i\delta t} \tilde{c}_1(t) \quad (4.9)$$

Weiterhin verschwinden die zeitabhängigen Verstimmungsterme $e^{\pm i\delta t}$ durch eine Transformation in das „rotierende Bezugssystem“ des resonanten atomaren Systems, d.h. durch Transformation der Zeitentwicklungs-Koeffizienten gemäß:

$$\tilde{c}_1(t) \rightarrow c_1(t) = \tilde{c}_1(t) e^{-i\delta/2 t} \quad (4.10)$$

$$\tilde{c}_2(t) \rightarrow c_2(t) = \tilde{c}_2(t) e^{i\delta/2t} \quad (4.11)$$

Hieraus resultiert eine besonders kompakte linearisierte Version für die kohärente Dynamik des Zwei-Niveau-Systems:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix} = \frac{i}{2} \begin{pmatrix} -\delta & \Omega_0 \\ \Omega_0 & \delta \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

Eine einfache Lösung dieses homogenen Differentialgleichungs-Systems erhält man für resonante Laseranregung ($\delta = 0$)

$$c_1(t) = \cos(\Omega_0/2t) \quad (4.13)$$

$$c_2(t) = i \sin(\Omega_0/2t), \quad (4.14)$$

und entsprechend für die Besetzungswahrscheinlichkeiten beider Niveaus

$$|c_1(t)|^2 = \cos^2(\Omega_0 t/2) = \frac{1}{2} (1 + \cos(\Omega_0 t)) \quad (4.15)$$

$$|c_2(t)|^2 = \sin^2(\Omega_0 t/2) = \frac{1}{2} (1 - \cos(\Omega_0 t)). \quad (4.16)$$

Auch für den allgemeinen Fall mit Verstimmung läßt sich die exakte Lösung angeben:

$$|c_1(t)|^2 = \frac{\Omega_0^2}{\Omega^2} \cos^2(\Omega t/2) = \frac{\Omega_0^2}{2\Omega^2} (1 + \cos(\Omega t)) \quad (4.17)$$

$$|c_2(t)|^2 = \frac{\Omega_0^2}{\Omega^2} \sin^2(\Omega t/2) = \frac{\Omega_0^2}{2\Omega^2} (1 - \cos(\Omega t)) \quad (4.18)$$

Im Gegensatz zu den Lösungen im Resonanzfall wird hier die Dynamik durch die *verallgemeinerte Rabi-Frequenz* $\Omega := \sqrt{\Omega_0^2 + \delta^2}$ bestimmt. Im resonanten Fall wird die Population vollständig zwischen beiden Zuständen transferiert; bei Verstimmung kann der energetisch höhere Zustand nur noch um den Betrag Ω^2/Ω_0^2 besetzt werden. Außerdem nimmt die Frequenz dieser *Rabi-Oszillationen* bei Verstimmung zu. Eine Illustration der Rabi-Besetzungsozillationen bei resonanter und verstimmter Anregung ist in Abb. 4.2. dargestellt.

Die Wirkung des Lichtfeldes auf das atomare System, also die Kopplung bei genau festgelegter Dauer τ des Lichtfeldes, wird üblicherweise durch die *Pulsfläche* $A(\tau) := \int_0^\tau \Omega(t') dt'$ beschrieben. Besonders erwähnenswert sind in diesem Kontext resonante Anregungspulse, während denen Atome komplett aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand transferiert werden (π -Pulse, gemäß $A(\tau) = \pi$), sowie Anregungen, welche eine kohärente Überlagerung aus Grund- und angeregten Zustand mit oszillierendem maximalen Dipolmoment erzeugen ($\pi/2$ -Pulse, gemäß $A(\tau) = \pi/2$).

Betrachtet man die maximale Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands in Abhängigkeit der Verstimmung, so erhält man direkt aus 4.18 ein Lorentz-Profil (siehe auch Abb. 4.3.) der Form:

$$|c_2^{\max}(\delta)|^2 = \frac{\Omega_0^2}{\Omega_0^2 + \delta^2}. \quad (4.19)$$

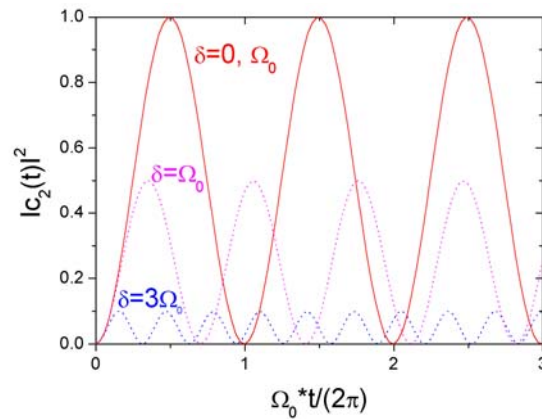


Abb. 4.2.: Zeitliche Besetzungszillationen des angeregten Zustands für resonant eingestrahktes Laserlicht, und bei Verstimmung um die einfache, bzw. um die dreifache Rabifrequenz. Deutlich erkennbar dominiert die verallgemeinerte Rabifrequenz sowohl Frequenz, als auch die maximale Besetzung in der Dynamik des angeregten Zustands.

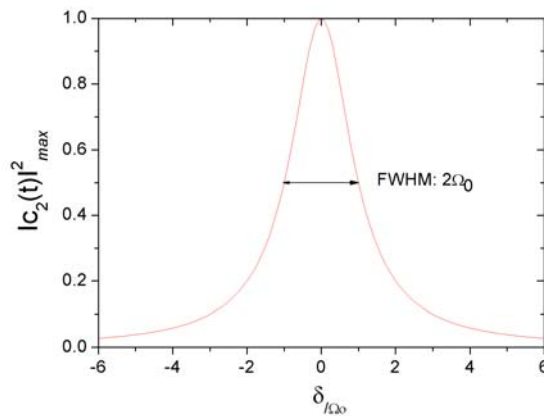


Abb. 4.3.: Maximale Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands bei Verstimmung der Resonanzfrequenz. Aus der Schrödingerschen Theorie ergibt sich eine Lorentzkurve mit der doppelten resonanten Rabifrequenz als Halbwertsbreite.

4.3. Kohärenzstörende Einflüsse auf die Atom-Licht-Wechselwirkung und Ratenmodell

Soweit fanden nur kohärente Prozesse in der Dynamik einzelner Atome im Lichtfeld Beachtung. *Inkohärente Prozesse*, wie Stoßprozesse oder die spontane Emission von Lichtquanten aus dem angeregten Zustand, können von der Schrödinger-Theorie nicht erfaßt werden, da diese nur die Beschreibung reiner Zustände erlaubt.

Eine verallgemeinerte Behandlung unter Einbeziehung von statistischen Zustandsmischungen, bzw. von inkohärenten Beiträgen, geschieht durch den Dichtematrix-Formalismus.

Um einen natürlichen Anschluß an die Schrödinger-Theorie herzustellen, soll zunächst der Fall einer kohärenten Dynamik ohne inkohärente Dämpfungs- bzw. Verlustterme betrachtet werden. Grundlage hierfür ist die *Dichtematrix*

$$\rho := \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 c_1^* & c_1 c_2^* \\ c_2 c_1^* & c_2 c_2^* \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

welche sich direkt aus den Zeitentwicklungs-Koeffizienten der Schrödinger-Theorie ergibt. Den einzelnen Einträgen kommt folgende physikalische Bedeutung zu: ρ_{11} und ρ_{22} repräsentieren die Besetzungen beider Zustände, und die komplexen Nicht-Diagonalenterme ρ_{12} und ρ_{21} enthalten offensichtlich die komplette Information über die relative Phase zwischen beiden Zuständen; sie verschwinden für ein statistisches, d.h. inkohärentes, Gemisch beider Zustände.

Die Dichtematrix-Dynamik wird durch eine *Liouville-Gleichung* beschrieben, welche Ausdruck der Phasenraumerhaltung ist:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (4.21)$$

Hier handelt es sich um eine Operator-Gleichung; die Elemente der Dichtematrix können somit als Eigenwerte des sog. Dichteoperators $\hat{\rho}$ aufgefaßt werden.

Die Zeitentwicklung der Dichtematrix-Elemente ohne Dämpfungsprozesse kann aber auch direkt aus der Lösung der Schrödingergleichung abgeleitet werden. Betrachtet man die zeitliche Ableitung der Dichtematrixelemente

$$\frac{d}{dt} \rho_{ij} = \dot{c}_i c_j^* + \dot{c}_i^* c_j \quad (4.22)$$

so erhält man unmittelbar durch Einsetzen von 4.13 und 4.14 die Differentialgleichungen

$$\frac{d}{dt} \rho_{11} = i \frac{\Omega_0}{2} (\rho_{21} - \rho_{12}) \quad (4.23)$$

$$\frac{d}{dt} \rho_{22} = i \frac{\Omega_0}{2} (\rho_{12} - \rho_{21}) \quad (4.24)$$

$$\frac{d}{dt} \rho_{12} = -i\delta \rho_{12} + i \frac{\Omega_0}{2} (\rho_{22} - \rho_{11}) \quad (4.25)$$

$$\frac{d}{dt} \rho_{21} = +i\delta \rho_{21} + i \frac{\Omega_0}{2} (\rho_{11} - \rho_{22}) \quad (4.26)$$

Den Term $w := \rho_{22} - \rho_{11}$ nennt man auch *Inversion*. Nun können inkohärente Terme von Kollisionen und von spontaner Emission aus dem angeregten Zustand phänomenologisch in diese Gleichungen eingeführt werden. Durch *spontane Emission* aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand und durch *inelastische Stöße*, bei welchen die Stoßenergie ausreicht, um das Elektron aus dem Zwei-Niveau-System völlig zu entfernen, ändern sich zunächst die Besetzungen beider Zustände:

$$\frac{d}{dt} \rho_{11} = -\Gamma_1 \rho_{11} + A_{21} \rho_{22} + i \frac{\Omega_0}{2} (\rho_{21} - \rho_{12}) \quad (4.27)$$

$$\frac{d}{dt} \rho_{22} = -\Gamma_2 \rho_{22} - A_{21} \rho_{22} + i \frac{\Omega_0}{2} (\rho_{12} - \rho_{21}) \quad (4.28)$$

Dabei vermindert sich die Population des angeregten Zustands bei spontaner Emission zugunsten des Grundzustandes mit der *spontanen Zerfallsrate* A_{21} , welche die Lebensdauer τ_2 des angeregten Zustands ohne äußeren Einflüsse wiedergibt, $A_{21} = 1/\tau_2$. Γ_1 und Γ_2 bezeichnen hier Verlustraten aus dem Zwei-Niveau-System durch inelastische Stöße.

Etwas schwieriger gestaltet sich die Erweiterung der Differentialgleichungen für die Nichtdiagonalen-Elemente. Den Einfluß inelastischer Stoßraten erkennt man über die unmittelbar aus der Dichtematrix-Definition folgende Relation

$$|\rho_{12}(t)| = \sqrt{\rho_{11}(t) \rho_{22}(t)}, \quad (4.29)$$

welche die Nichtdiagonalen-Elemente in Verbindung mit Populationen setzt. Da sich letztere durch inelastische Stöße gemäß

$$\sqrt{\rho_{11}(t) \rho_{22}(t)} = \sqrt{\rho_{11}(0) \rho_{22}(0) \exp(-(\Gamma_1 + \Gamma_2)t)} = |\rho_{12}(0)| \exp\left(-\frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{2} t\right) \quad (4.30)$$

ändern, wird zu den Nichtdiagonalen-Termen eine Zerfallsrate $(\Gamma_1 + \Gamma_2)/2$ addiert. Mit einem analogen Argument wird die spontane Zerfallsrate auch mit einem Faktor $1/2$ zu den Nichtdiagonalen-Termen hinzugefügt. Beiträge Γ_{el} von *elastischen Kollisionen* wirken sich zwar nicht primär auf Besetzungen aus, aber dafür maximal auf die phasensensitiven Nichtdiagonalen-Terme („dephasierende Stöße“). Zusammen erhält man eine totale Relaxationsrate

$$\beta := \Gamma_{el} + \frac{1}{2}(\Gamma_1 + \Gamma_2 + A_{21}) \quad (4.31)$$

mit welcher man die „gedämpften“ Nichtdiagonalen-Differentialgleichungen erhält:

$$\frac{d}{dt} \rho_{12} = -(\beta - i\delta) \rho_{12} + i \frac{\Omega_0}{2} (\rho_{22} - \rho_{11}) \quad (4.32)$$

$$\frac{d}{dt} \rho_{21} = -(\beta + i\delta) \rho_{21} + i \frac{\Omega_0}{2} (\rho_{11} - \rho_{22}) \quad (4.33)$$

Das gesamte inhomogene Differentialgleichungssystem (4.27, 4.28, 4.32 und 4.33) nennt man „*Optische Bloch-Gleichungen*“ (nach dem Entdecker der Kernspinresonanz, Felix Bloch/ETH Zürich- nicht zu verwechseln mit Immanuel Felix Bloch/ Uni Mainz). Seine Lösungen sollen im nächsten Unterkapitel im Hinblick auf unsere experimentelle Situation numerisch berechnet werden.

Zuvor soll aber die für viele Anwendungen wichtige „klassische“ Näherung der Optischen Bloch-Gleichungen beschrieben werden: Häufig laufen Relaxationen durch Kollisionen viel schneller als die intrinsische Dynamik durch Rabioszillationen ab. Umgekehrt lassen sich Oszillationseffekte bei hohen Laserlinienbreiten und bei hohen Laserintensitäten oft nicht erkennen, weil sie sich im spektralen oder zeitlichen Mittel aufheben. In diesen Situationen kommen die Nichtdiagonalen-Elemente schnell in einen quasi-stationären Zustand, welcher von den instantanen Werten der langsam veränderlichen Diagonalen-Elemente dominiert wird. Die zeitliche Ableitung der Nichtdiagonalen-Elemente $\rho_{i \neq j}$ kann zu Null gesetzt, und die $\rho_{i \neq j}$ selbst durch Diagonalen-Elemente ausgedrückt werden:

$$\rho_{12} = \frac{i\Omega_0/2}{\beta - i\delta} (\rho_{22} - \rho_{11}) \quad (4.34)$$

$$\rho_{21} = \frac{i\Omega_0/2}{\beta + i\delta} (\rho_{22} - \rho_{11}) \quad (4.35)$$

Diese Lösungen werden auch als „*adiabatische Lösungen*“ bezeichnet, weil die Nichtdiagonalen-Elemente den Besetzungen adiabatisch folgen. Durch Einsetzen in die Differentialgleichungen der Diagonalen-Elemente ergibt sich das reduzierte Differentialgleichungssystem

$$\dot{\rho}_{11} = -\Gamma_1 \rho_{11} + A_{21} \rho_{22} + \frac{\Omega_0^2 \beta / 2}{\delta^2 + \beta^2} (\rho_{22} - \rho_{11}) \quad (4.36)$$

$$\dot{\rho}_{22} = -(\Gamma_2 + A_{21}) \rho_{22} - \frac{\Omega_0^2 \beta / 2}{\delta^2 + \beta^2} (\rho_{22} - \rho_{11}) , \quad (4.37)$$

welches nur noch von den Besetzungen ρ_{11} und ρ_{22} abhängt, aber keine Informationen über Kohärenzen des Systems enthält. Der Faktor vor der Inversion $\rho_{22} - \rho_{11}$ impliziert stimulierte Prozesse, weil er wegen $\Omega_0^2 \propto E^2 \propto I$ unmittelbar von der Lichtintensität I abhängt; er wird als *Absorptionsrate* R_{12} (in oberer Gleichung), bzw. als *stimulierte Emissionsrate* R_{21} (in unterer Gleichung)

$$R_{12} = R_{21} = \frac{\Omega_0^2 \beta / 2}{\delta^2 + \beta^2} \quad (4.38)$$

bezeichnet. Dagegen spiegeln alle anderen Beiträge spontane Prozesse wider. Bemerkenswert ist, daß elastische Stöße in den „adiabatisch entkoppelten“ Bloch-Gleichungen (4.27, 4.28, 4.32 und 4.33) keinerlei Einfluß auf die Besetzungen ρ_{11} und ρ_{22} haben; sehr wohl aber, wenn die phasen-sensitiven Nicht-Diagonalen-Terme den Besetzungen adiabatisch folgen (man beachte dazu Gleichungen 4.36 und 4.37.).

Unter Einführung der Atomdichten $N_1 := N \rho_{11}$, bzw. $N_2 := N \rho_{22}$, gelangt man nun zu den „klassischen“ *Ratengleichungen*:

$$\dot{N}_1 = -\Gamma_1 N_1 + A_{21} N_2 + \sigma \phi (N_2 - N_1) \quad (4.39)$$

$$\dot{N}_2 = -\Gamma_2 N_2 - A_{21} N_2 - \sigma \phi (N_2 - N_1) \quad (4.40)$$

Hierbei wurde ausgenutzt, daß die Absorptionsrate über den Photonenfluß ϕ [Photonen/(cm² s)] und den Absorptions-Wirkungsquerschnitt σ [cm²] ausgedrückt werden kann:

$$R_{12} = \phi \sigma \quad (4.41)$$

Schließt man die eher seltenen inelastischen Kollisionen aus, so kann man eine exakte Lösung des Ratengleichungssystems angeben, indem man aufgrund der Erhaltung der gesamten Atomdichte $N = N_1 + N_2$ eine der beiden partiellen Atomdichten N_1 oder N_2 eliminiert:

$$N_2(t) = \left(N_2(0) - \frac{N \sigma \phi}{A_{21} + 2 \sigma \phi} \right) \exp(-[A_{21} + 2 \sigma \phi]t) + \frac{N \sigma \phi}{A_{21} + 2 \sigma \phi} \quad (4.42)$$

In Abwesenheit eines Photonenflusses sind Verluste also einzig durch spontane Zerfälle bedingt. Bei unserem Laseraufbau zur resonanten Ionisation kommt insbesondere die Ionisationsrate als wichtiger Verlustterm in Betracht, welche analog zur inelastischen Kollisionsrate einfach additiv in die Ratengleichung des höchsten angeregten Niveaus eingebracht wird. Sie wird im folgenden Abschnitt im Rahmen von Simulationsrechnungen berücksichtigt werden.

4.4. Simulationsrechnungen zur Populationsdynamik

Im Hinblick auf eine möglichst elementselektive Ionisation soll in diesem Abschnitt zunächst die Erweiterung auf eine zweifach resonante Laseranregung stattfinden. Eine ausführliche Behandlung der Anregung des Drei-, und allgemein des N-Niveau-Atoms mit cw-Lasern ist beispielsweise in [Nör98, Nör99] zu finden. Dabei wurden u.a. auch Entartungen der Niveaus, bzw. Aufspaltungseffekte (Hyperfeinstruktur, Stark-Aufspaltung etc.) berücksichtigt.

Zum Verständnis gepulster Laseranregung im Drei-Niveau-Atom mit eventueller Niveau-Entartung eignet sich besonders das Programm *DensMat*, welches genauer in der zugehörigen Publikation [Bou96] beschrieben ist. *DensMat* basiert auf zeitabhängigen Dichtematrix-Rechnungen bei „zweifarbiger“ resonanter und quasi-resonanter Anregung, und kann insbesondere sowohl elastische als auch inelastische atomare Stöße in gasförmigen Kollisionsmedien berücksichtigen. Das Programm kann zum einen die Zeitentwicklung der Populationen einzelner Niveaus wiedergeben, zum anderen aber auch die Niveau-Besetzung beim Scannen der Wellenlängen darstellen. Als Eingabe-Parameter werden vor allem die Übergangs-Wellenlängen, die Laserfluenzen [W/cm^2] zusammen mit den spontanen Emissionsraten A_{21} - oder alternativ die entsprechenden Rabi-Frequenzen, sowie die Niveau-Entartungsgrade verlangt. Dabei sind die Übergangs-Dipolmatrixelemente über die Relation

$$A_{21} = \frac{d_{21}^2 \omega_{21}^2}{3\pi\epsilon_0 \hbar c^3} \quad (4.43)$$

festgelegt. Weiterhin werden die Laserlinienbreiten und die Kollisionsrate für elastische und inelastische Stöße miteinbezogen. Polarisationsabhängigkeiten werden jedoch abgesehen von Auswahlregeln nicht berücksichtigt; sie spielen allerdings bei Resonanzionisations-Spektroskopie nur in besonderen Fällen eine nennenswerte Rolle, etwa bei der Identifikation von niedrigen Drehimpulszuständen [Miy96, Miy98], und sind für hohe Drehimpulse J praktisch komplett vernachlässigbar.

Im folgendem sollen die wesentlichen Merkmale der Populationsdynamik im Drei-Niveau-System unter Einfluß gepulster resonanter Laseranregung anhand von *DensMat*-Simulationsrechnungen illustriert werden. Dazu wurde zunächst mit *Mathematica* ein Datensatz für die Form der Laserpulse mit einer Zeitauflösung von 0.03 ns generiert und in *DensMat* implementiert; das zeitliche Profil sollte zur Näherung unserer experimentellen Situation gaußförmig mit einer zeitlichen Halbwertsbreite von 5 ns sein.

Für die Drei-Niveau-Simulationsrechnungen wurde ein Gadolinium-Anregungsschema verwendet, wie es in den Ergebnissen von Kap. 6 experimentell realisiert ist ($\lambda_1 = 422.70 \text{ nm}$,

von $[\text{Xe}]4f^75d6s^2\ ^9D_6^o$ nach $[\text{Xe}]4f^75d6s6p\ ^9F_7$ mit $A_{21} = 6.698 \cdot 10^7$ Hz; $\lambda_2 = 593.93$ nm von $[\text{Xe}]4f^75d6s6p\ ^9F_7$ in einen $J=6$ -Zustand ungerader Parität bei 42213.821 cm^{-1} ; Angaben laut NIST [NIS]). Die in unserem Experiment verwendeten hochliegenden Gd-Zustände oberhalb $\sim 40000\text{ cm}^{-1}$ waren leider weder in der NIST-Tabelle noch in anderen Tabellenwerken näher spezifiziert zu finden; um einen charakteristischen A_{21} -Wert anzugeben, wurden alle A_{21} -Werte der Multiplettübergänge $^9D_J^o \rightarrow ^9F_{J+1}$ gemittelt, und $\bar{A}_{21} = 3 \cdot 10^7$ Hz verwendet- trotz zu höheren Übergängen üblicherweise abnehmenden Oszillatorenstärken. Als Entartungsgrad wird $n=5$ gewählt, entsprechend eines erlaubten Übergangs von dem ersten angeregten Niveau in ein D-Niveau.

Die in unserem Experiment verwendeten resonanten Laserfluenzen liegen typischerweise zwischen 0.1 kW/cm^2 und einigen MW/cm^2 , bei einer Laserlinienbreite von etwa 5 GHz (letzte Angabe ist den Manuals der beiden eingesetzten Farbstofflaser zu entnehmen).

In Abb. 4.4.(a) ist die Populationsdynamik des beschriebenen geschlossenen Drei-Niveau-Systems unter Anregung beider resonanter 5ns-Laserpulsen bei einer Laserfluenz von 0.5 kW/cm^2 zu sehen, wie sie etwa für den ersten Anregungsschritt im Experiment verwendet werden kann. Es ist deutlich zu erkennen, daß sich etwa zum Zeitpunkt maximaler Pulsleistung alle drei Niveaus der Gleichbesetzung nähern, was die Sättigung der angeregten Niveaus andeutet; dabei wird das zweite Niveau etwas früher (Zeitdifferenz ~ 2 ns) besetzt als das dritte. Nach Ende der Laserpulse zerfallen die angeregten Niveaus $|2\rangle$ und $|3\rangle$ spontan in den Grundzustand.

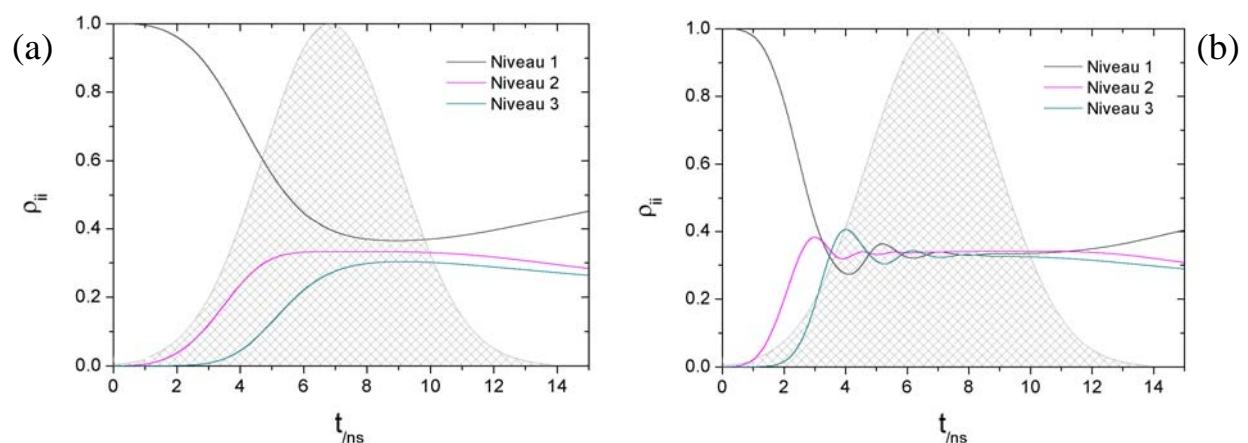


Abb. 4.4.: Populationsdynamik des im Text beschriebenen Drei-Niveau-Systems bei gepulster resonanter Laseranregung. Der zeitliche Verlauf der Laserpulse ist dabei durch die schraffierten Gaußkurven im Hintergrund angedeutet. Deutlich ist der Einfluß der Laser-Linienbreite auf die Populationsdynamik zu erkennen. Die Laser-Linienbreiten betragen: (a) 5 GHz, (b) 0.5 GHz.

In Abb. 4.4.(b) ist zum Vergleich die Populationsdynamik bei einer reduzierten Laser-Linienbreite von nur 0.5 GHz, aber sonst gleichen Parametern, zu sehen. Hier sind Rabi-Oszillationen beim „Einschwingen“ in die Gleichverteilungslage deutlich zu erkennen. Die Dynamik des Gesamtsystems gehorcht nun nicht mehr einem reinen Ratenansatz wie in 4.4.(a), sondern weist Kohärenzeffekte auf. Somit hat die Laser-Linienbreite einen entscheidenden Einfluß auf die Oszillationsdynamik des Mehr-Niveau-Systems; bei einer im Vergleich zur natürlichen Linienbreite deutlich breitbandigen Anregung mittelt sich die Dynamik zeitlich zu einem rein klassischen Ratenverhalten. Weiterhin läßt sich erkennen, daß sich der Gleichgewichtszustand bei reduzierter Laser-Linienbreite sehr viel schneller einstellt.

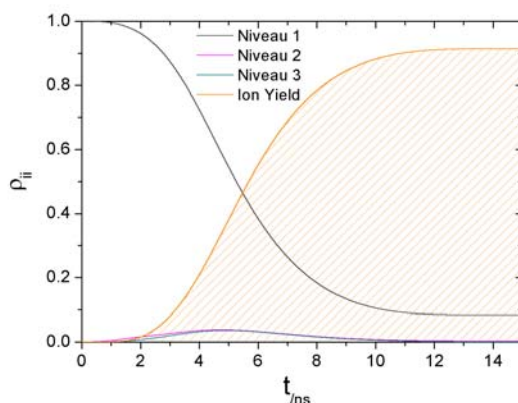


Abb. 4.5.: Populationsabnahme des atomaren Drei-Niveau-Systems unter Begünstigung der Ionisation. Für den zweiten Anregungsschritt wurde dabei eine um zwei Größenordnungen höhere Laserfluenz verwendet (Details im Text).

Bei realistischen experimentellen Bedingungen, insbesondere unter Einbeziehung eines Ionisationsschrittes, muß die Laser-Leistungsdichte für den zweiten Anregungsschritt um mindestens eine Größenordnung zunehmen, um immer noch in Sättigung zu sein. Dies liegt primär an dem Populationsverlust des gesamten atomaren Systems zugunsten der Ionenbildung, welcher im höchsten angeregten Niveau am stärksten in Erscheinung tritt. Der Einfluß des Ionisationslasers kann in DensMat symbolisch durch inelastische Kollisionen aus dem höchsten angeregten Zustand $|3\rangle$ in das Zustandskontinuum oberhalb des Ionisationspotentials berücksichtigt werden. Die nicht-resonante Ionisation soll dabei modellhaft durch den geometrischen Wirkungsquerschnitt σ_g der Gadolinium-Atome (Atomradius 180 pm), durch die Laserfluenz I [W/cm²] des Ionisationslaser-Strahls und durch die Pulsdauer τ bestimmt sein; die Ionisationsrate ergibt sich somit aus:

$$\Gamma_{ion} \equiv \frac{I \cdot \sigma_g}{\tau} \quad (4.44)$$

Dieser Ansatz ist in analoger Form z.B. auch in 4.41 zu finden. In der hier verwendeten einfachen Form berücksichtigt er rein klassisch die Laserleistungsdichte, welcher das Atom im Ionisationsschritt ausgesetzt ist. Unter üblichen experimentellen Bedingungen ($\lambda = 1064$ nm; Pulsenergie $E \sim 1.3$ mJ, $\tau \sim 5$ ns, Fokus-Querschnitt $A \sim (0.5 \text{ mm})^2 \sim 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$) erhält man $\Gamma_{ion} \sim 5 \cdot 10^9$ Hz. Wählt man für den ersten Übergang eine Laserfluenz von 0.5 kW/cm^2 , und für den zweiten eine Fluenz von 50 kW/cm^2 , so erhält man bei sonst gleichen Bedingungen wie in Abb. 4.4.(a) die Populationsdynamik mit Ionisationsverlusten (Abb. 4.5.). Man erkennt, daß die Gesamtpopulation des atomaren Systems durch den Einfluß des Ionisationslasers zugunsten der Ionenausbeute abnimmt; im Rahmen dieser Simulationsrechnung erhält man eine Ionisationseffizienz von über 0.9. Weiterhin läßt sich in Abb. 4.5. erkennen, daß die angeregten Zwischen-Niveaus zu keinem Zeitpunkt stark besetzt sind, so daß der Energietransfer durch die resonante Lasereinstrahlung ohne Ausbildung stationärer Gleichgewichtslagen zur Ionisation führt.

Zuletzt soll hier der Einfluß elastischer Stöße zwischen den Atomen auf die Populationsdynamik anhand zweier Beispiele illustriert werden. Eine solche Situation könnte für Laseranregungen der ablatierten Atomwolke von Relevanz sein, in welcher je nach Ablationslaserfluenz beträchtliche Atomdichten bei hohen Temperaturen von mehreren tausend Kelvin erzeugt werden können (man beachte dazu die Untersuchungen in Kapitel 6 und 9). „Typische“ Dichten für die von einem Substrat ablatierten Atomwolken können daher schlecht angegeben werden; sie variieren häufig über viele Größenordnungen [Rub96].

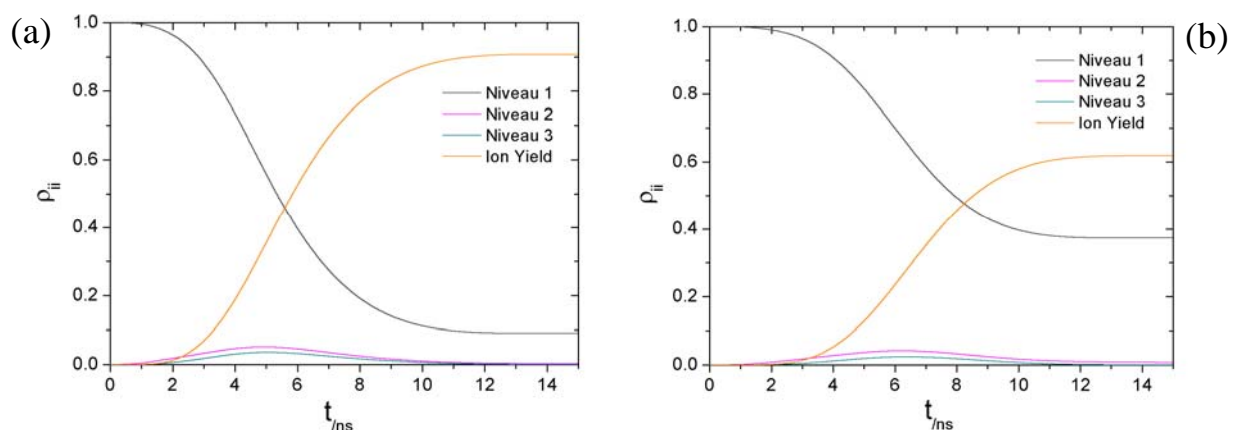


Abb. 4.6.: Populations- und Ionisationsdynamik bei doppelt resonanter Laseranregung im atomaren Gadolinium-Gas als Kollisionsmedium. Es wurde eine elastische Kollisionsrate von $1 \cdot 10^9$ Hz (a), bzw. von $5 \cdot 10^{10}$ Hz (b) verwendet.

Elastische Stöße sind zwar für die „adiabatisch entkoppelten“ Bloch-Gleichungen nicht populationsbeeinflussend, haben aber im Rahmen der Ratengleichungen sehr wohl Einfluß auf Besetzungen, wie in 4.36 und 4.37 gezeigt wurde. Rein zur Illustration soll im ersten Fall

ein verdünntes atomares Gas aus Gadolinium-Atomen betrachtet werden, dessen Teilchenzahldichte n unter der von Gasmolekülen bei Normalbedingungen liegt; im zweiten Fall soll die Teilchenzahldichte etwas darüber liegen. Über die mittlere freie Weglänge $l = 1/(\sigma_g n)$ und die Relativgeschwindigkeit der Atome (es soll exemplarisch ein Wert von 1000 m/s angenommen werden) erhält man zunächst für Normalbedingungen eine elastische Kollisionsrate in der Größenordnung von 10^{10} Hz. In Abb. 4.6. ist die Populationsdynamik unter Einfluß elastischer Stöße zwischen den Atomen, aber unter sonst gleichen Anregungsbedingungen wie in Abb. 4.5 (erster Anregungsschritt bei 422.70 nm: 0.5 kW/cm^2 ; zweiter Anregungsschritt bei 593.93 nm: 50 kW/cm^2 , Laser-Linienbreite jeweils 5 GHz und Pulsdauer $\sim 5 \text{ ns}$) gezeigt. Während unter Bedingungen eines verdünnten Gases mit einer elastischen Kollisionsrate von $1 \cdot 10^9$ Hz (Abb. 4.6.(a)) die Populations- und Ionisationsdynamik im Vergleich zum kollisionsfreien Fall von Abb. 4.5. kaum gestört wird, treten schon merkliche Einbußen in der Ionisationsausbeute im Falle eines „etwas dichteren“ Gases mit elastischer Kollisionsrate von $5 \cdot 10^{10}$ Hz auf (Abb. 4.6.(b)).

4.5. Sättigung von Übergängen mit resonanten und quasi-resonanten Nanosekunden-Laserpulsen

Ein wichtiger Aspekt bei der Beurteilung effizienter Laseranregungen atomarer Ensembles ist die spektrale und räumliche *Sättigung*. Im Falle des geschlossenen Zwei-Niveau-Systems kann Sättigung im Gleichgewichtsfall, d.h. bei stationären Besetzungen und bei stationären Nicht-Diagonalen-Elementen der Dichtematrix, als asymptotische Näherung an die Gleichbesetzung beider Niveaus verstanden werden. Ab einer gewissen Laser-Leistungsdichte kann die Besetzung angeregter Niveaus also nicht mehr weiter gesteigert werden; sie wird „gesättigt“.

Dies läßt sich leicht anhand Ratengleichungslösung 4.42. für den Fall ausreichend hoher Laserleistungsdichte erfassen, so daß $\sigma\phi \gg A_{21}$ gilt:

$$N_2(t) \approx \left(N_2(0) - \frac{N}{2} \right) \exp(-2\sigma\phi t) + \frac{N}{2} \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{N}{2} \quad (4.45)$$

Schwächt man diese Leistungsdichte-Annahme etwas ab, so gelangt man mit der Forderung $(A_{21} + 2\sigma\phi)t \gg 1$ zur stationären Lösung

$$N_2(t \rightarrow \infty) \rightarrow \frac{N\sigma\phi}{A_{21} + 2\sigma\phi}, \quad (4.46)$$

aus welcher direkt ein Ausdruck für den spektralen Einfluß der Laserleistungsdichte auf die Besetzung des angeregten Zustands folgt:

$$\frac{N_2(t \rightarrow \infty)}{N} \rightarrow \frac{\sigma(\delta)\phi / A_{21}}{1 + 2\sigma(\delta)\phi / A_{21}} = \frac{\Omega_0^2 \beta / (2A_{21})}{\delta^2 + \beta^2 + \Omega_0^2 \beta / A_{21}}, \quad (4.47)$$

wobei die stimulierte Emissionsrate aus (4.38.) über Relation (4.41.) eingesetzt wurde. Dieser Ausdruck hat offensichtlich die Form einer Lorentzfunktion in δ , und hängt zusätzlich über $\Omega_0^2 \propto E^2 \propto I$ von der Leistung des Lichtfeldes ab. Daraus ergibt sich für die „leistungsverbreiterte“ Resonanzkurve eine Halbwertsbreite von:

$$\delta_{FWHM} = \sqrt{\beta^2 + \frac{\Omega_0^2 \beta}{A_{21}}} = \beta \sqrt{1 + \frac{2\sigma(0)\phi}{A_{21}}} \quad (4.48)$$

Unter Einführung des *resonanten Sättigungsparameters*

$$S_0 := \frac{2\Omega_0^2}{A_{21}^2}, \quad (4.49)$$

welcher über das Verhältnis zwischen Rabi-Frequenz und spontaner Emissionsrate ein wichtiges Maß für die Dämpfung des atomaren Systems ist, läßt sich diese Halbwertsbreite für den kollisionsfreien Fall, d.h. $\beta = 1/2 A_{21}$, besonders kompakt ausdrücken:

$$\delta_{FWHM} = \beta \sqrt{1 + S_0} \quad (4.50)$$

Unter Ausnutzung der Relation (4.43.) zwischen spontaner Emissionsrate und Dipolmatrixelement, sowie der Beziehung zwischen der in der Rabi-Frequenz enthaltenen elektrischen Feldstärke E und der Leistungsdichte („Intensität“) I des Laserfeldes, $I = c/2 \varepsilon_0 E^2$, kann die Halbwertsbreite der Lorentzkurve dargestellt werden als:

$$\delta_{FWHM} = \beta \sqrt{1 + \frac{I}{I_{sat}}}, \quad (4.51)$$

mit der *Sättigungsintensität*

$$I_{sat} = \frac{\pi \hbar c A_{21}}{3 \lambda^3} \quad (4.52)$$

und dem resonanten Sättigungsparameter

$$S_0 \equiv \frac{I}{I_0}. \quad (4.53)$$

Diese intensitätsbedingte Verbreiterung der Resonanzlinie hat ihren Ursprung in der Besetzungsbegrenzung des angeregten Niveaus. Für jede weitere Erhöhung der Leistungsdichte über die Sättigungsintensität hinaus trägt zunehmend der Photonenfluß bei

größeren Verstimmungen noch zur Bevölkerung des angeregten Zustands bei, während er auf der Resonanzposition selbst keine nennenswerte Erhöhung mehr bewirkt.

Eine andere Quelle von Sättigung ist bereits aus der Lösung der Schrödingergleichung für die Besetzung des angeregten Zustands ersichtlich 4.18. Auch ohne jeglichen Dämpfungsterm kann es zu einer intensitätsbedingten Linienverbreiterung kommen, wenn der Anregungsprozeß viele Oszillationszyklen $\Omega \cdot t$ beinhaltet. Das zeitliche Mittel der Lösung 4.18. nimmt- ähnlich wie in Gleichung 4.19. und Abb. 4.3.- die Form einer Lorentzkurve an:

$$\langle \rho_{22} \rangle_t = \frac{\Omega_0^2/2}{\delta^2 + \Omega_0^2} \quad (4.54)$$

Man beachte, daß es sich hier um eine physikalisch völlig unterschiedliche Art der Sättigung handelt, was sich auch in der unterschiedlichen Halbwertsbreite

$$\delta_{FWHM} = \Omega_0 \quad (4.55)$$

äußert (siehe auch Behandlung in [Mil88]).

Im Hinblick auf spätere Experimente wurden die Sättigungsverbreiterung, sowie die gleichzeitig damit verbundene Erhöhung der Resonanzpeaks, für das einfach resonante Gd-Anregungsschema $[\text{Xe}]4f^75d6s^2 \ ^9D_6^o \rightarrow [\text{Xe}]4f^75d6s6p \ ^9F_7 \rightarrow \text{Ion}$ (Wellenlängen: $\lambda_1 = 422.70$ nm; $\lambda_2 = 355$ nm zur Ionisation) mit DensMat simuliert. Der Ionisationsschritt wurde dabei wiederum über eine inelastische Kollisionsrate von $\Gamma_{ion} = 2 \cdot 10^9$ Hz von Zustand $|2\rangle$ aus in das ionische Zustandskontinuum implementiert, gemäß einer Pulsenergie von 1.3 mJ (@ 355 nm) bei sonst gleichen Bedingungen wie im letzten Unterkapitel beschrieben. Die Laserfluenzen für den ersten Anregungsschritt sind mit den experimentell verwendeten vergleichbar. Dieses System gleicht somit einem „offenen“ Zwei-Niveau-System mit Verlusten durch Ionisation.

In Abb. 4.7. ist die leistungsbedingte Sättigungsverbreiterung dieses Übergangs bei fünf verschiedenen Laserfluenzen für den resonanten Anregungsschritt dargestellt. Zur Hervorhebung der Linienverbreiterung wurden die Resonanzlinien-Breiten aus Abb. 4.7. extrahiert und gegen die Laserfluenz aufgetragen (Abb. 4.8.(a)), wobei die gestrichelte Linie einen Linearanstieg repräsentiert, welcher in der Entwicklung des Sättigungsterms $\sqrt{1+I/I_{sat}} \sim I/I_{sat} + O(I^2)$ für Intensitäten $I \leq I_{sat}$ begründet ist. Die im Experiment beobachtbaren Breiten können dabei natürlich nie kleiner als die Laserlinienbreite sein.

Zusätzlich ist die damit verbundene maximale Erhöhung des beobachteten Resonanzpeaks, repräsentiert durch die Ionisationswahrscheinlichkeit P_{ion} , in Abb. 4.8.(b) dargestellt. Entsprechend der Erwartung wächst der Resonanzpeak bei ausgeprägter Sättigung (~ 1

kW/cm^2) praktisch nicht mehr, während umgekehrt die Peak-Verbreiterung immer mehr von dem Linearanstieg abweicht (4.8.(a)).

Das Anwachsen der Höhe des Resonanzpeaks, d.h. der Verlauf von „Sättigungskurven“, soll im Folgenden näher untersucht werden. Dazu soll der Einfluß der Ionisation zunächst unberücksichtigt bleiben, so daß sich die Betrachtungen wieder auf ein geschlossenes Zwei-Niveau-System beziehen.

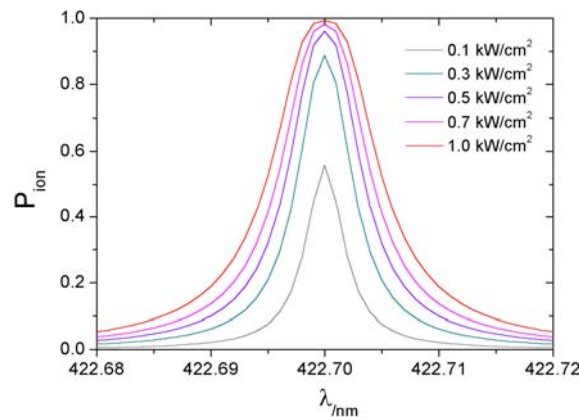


Abb. 4.7.: Leistungsbedingte Verbreiterung eines Resonanzpeaks aufgrund zunehmender Sättigung des Übergangs. Es wurde ein zweistufiges Anregungsschema mit einem resonanten und einem Ionisationsschritt verwendet (s. Text).

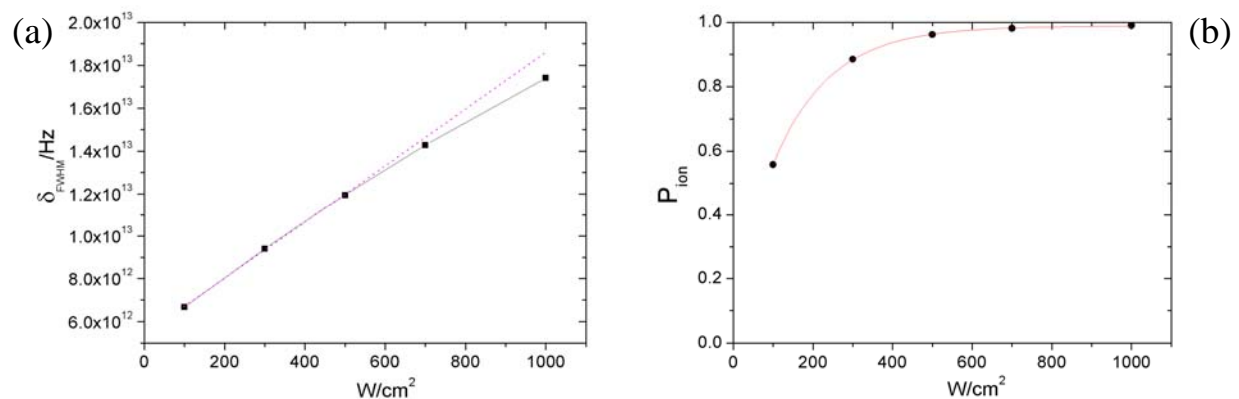


Abb. 4.8.: Zwei Erscheinungsformen der Sättigung: (a) Zunahme der Halbwertsbreite und (b) der Resonanzpeak-Höhe („Sättigungskurve“, repräsentiert durch die Ionisationswahrscheinlichkeit P_{ion}) bei zunehmender Laserfluenz für den resonanten Anregungsschritt. In (a) wurde zur Verdeutlichung des Bereichs mäßiger Sättigung eine Gerade (gestrichelte Linie) beigelegt. Der Exponential-Fit in (b) wird im folgenden Text begründet.

Dazu betrachte man nochmals die Ratengleichungs-Lösung 4.47. für den angeregten Zustand $N_2(t)$ bei der Präsenz eines stärkeren Laserfeldes. Genau in Resonanzposition ($\delta = 0$) und unter der Annahme eines einzigen Dämpfungseinflusses durch spontane Emission ($\beta = 1/2 A_{21}$) vereinfacht sich der Term unmittelbar zu:

$$\frac{N_2(t \rightarrow \infty)}{N} = \frac{1}{2} \frac{S_0}{1 + S_0}, \quad (4.56)$$

wobei die Beziehung 4.49 zwischen resonantem Sättigungsparameter S_0 , resonanter Rabifrequenz Ω_0 und spontaner Emissionsrate A_{21} eingesetzt wurde. Gemäß der Erwartung strebt das atomare System wiederum für hohe Sättigungen die Gleichbesetzung beider Niveaus an, d.h. $N_2(t \rightarrow \infty, S_0 \rightarrow \infty)/N \rightarrow 1/2$.

Bei dieser Betrachtung geht man von einer stationären Lösung der Ratengleichung aus. Gerade bei Pulslasern mit zeitlich stark variierender Leistungsdichte sollte der zeitabhängige Exponentialterm in der allgemeinen Ratengleichungs-Lösung 4.42 an die instantanen Irradianz-Bedingungen angepaßt werden, d.h., über das zeitliche Profil des Laserpulses integriert werden. Im einfachen Fall eines zeitlichen Rechteck-Pulses der Dauer τ_p erhält man als Lösung (es sei $N_2(0) \equiv 0$; $\sigma\phi = S_0/2 A_{21}$ folgt direkt aus 4.38, 4.41 und 4.49):

$$\begin{aligned} N_2(S_0, \tau_p) &= \frac{N \sigma \phi}{A_{21} + 2 \sigma \phi} \frac{1}{\tau_p} \int_0^{\tau_p} \{1 - \exp(-[A_{21} + 2 \sigma \phi] t)\} dt \\ &= \frac{N}{2} \frac{S_0}{1 + S_0} \frac{1}{A_{21} (S_0 + 1) \tau_p} \{1 - \exp(-A_{21} [1 + S_0] \tau_p) + A_{21} [1 + S_0] \tau_p\} \end{aligned} \quad (4.57)$$

Im Wesentlichen bestimmen nun zwei Terme die Sättigung des oberen Niveaus: Zum einen tritt wieder der Faktor $S_0/(S_0 + 1)$ auf, welcher auch das Verhältnis aus Absorption und sowohl stimulierter als auch spontaner Emission repräsentiert (vgl. dazu die allgemeine Ratengleichungslösung 4.42). Zum anderen tritt ein exponentiell dominierter Sättigungsfaktor auf, welcher seinen physikalischen Ursprung in der zeitlichen Begrenzung der Laseranregung hat. Dieser nimmt für lange Pulse ($A_{21} \tau_p \gg 1$) wiederum den Wert Eins an.

Für den besonders realitätsnahen Fall eines gaußförmigen Zeitverlaufes der Laserpuls-Intensität ist das Problem selbst numerisch nicht trivial. Nähert man jedoch das zeitliche Gaußprofil der Lichtintensität durch ein Dreiecksprofil an, so kann man die Integration

$$N_2(S_0, \tau_p) = N \frac{2}{\tau_p} \left\{ \int_0^{\tau_p/2} \left(1 - \exp\left(-\left[1 + S_0^{\max} \frac{t}{\tau_p/2}\right] A_{21} t\right)\right) \frac{S_0^{\max} t/(\tau_p/2)}{1 + S_0^{\max} t/(\tau_p/2)} dt + \int_{\tau_p/2}^{\tau_p} \left(1 - \exp\left(-\left[1 + S_0^{\max} \frac{\tau_p - t}{\tau_p/2}\right] A_{21} t\right)\right) \frac{S_0^{\max} (\tau_p - t)/(\tau_p/2)}{1 + S_0^{\max} (\tau_p - t)/(\tau_p/2)} dt \right\} \quad (4.58)$$

problemlos numerisch lösen (S_0^{\max} bedeutet hierbei den Sättigungs-Scheitelwert des Dreieckspulses).

Alle drei Zwei-Niveau-Sättigungscharakteristiken 4.56. – 4.58. für zeitlich verschiedenartige Laserfeldverläufe sind in Abb. 4.9. illustriert. Je nach zeitlichem Verlauf des Laserpulses

ergeben sich merkbar unterschiedlich starke Konvergenzen an den Gleichbesetzungswert beider Niveaus. Man beachte hier insbesondere die vergleichsweise hohen Sättigungsparameter zum Erreichen der Gleichbesetzungsasymptote.

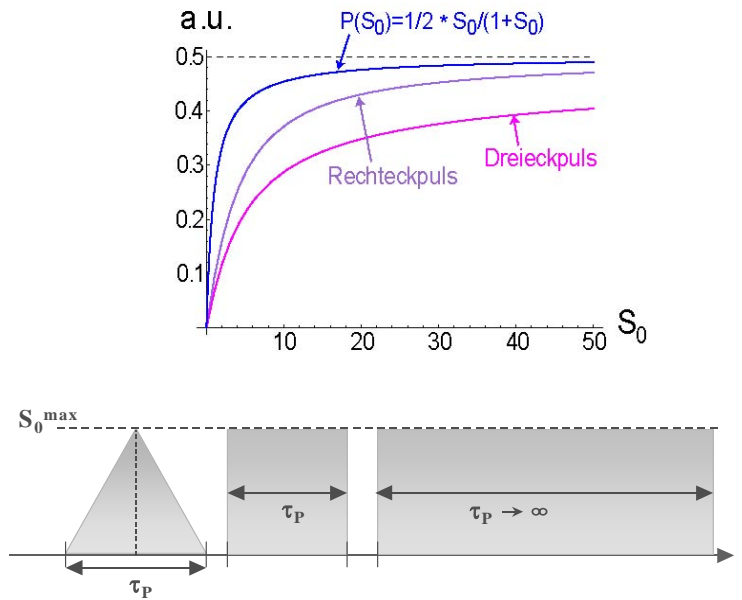


Abb. 4.9.: Theoretische Erwartung für Sättigungskurven bei resonanter Anregung im geschlossenen Zwei-Niveau-System für verschiedene Zeitverläufe des Laserpulses (im unteren Bild dargestellt): „cw“-Fall mit zeitlich konstanter Anregung, zeitliches Rechteckprofil und zeitliches Dreieckprofil. Zur Verdeutlichung des Besetzungsmaximums des angeregten Zustandes wurde im Diagramm eine gestrichelte Linie bei $\frac{1}{2}$ -Besetzung eingezeichnet.

Für eine einfach resonante Anregung mit gleichzeitigem starkem Ionisationsschritt kann der Verlauf der Sättigungskurve besonders einfach veranschaulicht werden. Unter der Annahme, daß sich aufgrund hoher Laserfeldstärken kein stationäres Zwischenniveau ausbildet, daß die zweistufige Anregung also unmittelbar zur Ionisation führt, verhält sich das System wie ein „nach oben offenes“ Zwei-Niveau-System. Jede weitere Erhöhung der Laserleistungsdichte um dI führt zu einer Abnahme der Grundzustandspopulation um dN_1 , bis der Grundzustand völlig entleert ist:

$$d\left(\frac{N_1}{N}\right) = -\frac{N_1}{N} d\left(\frac{I}{I_{sat}}\right) \rightarrow \int_{N_1(0)}^{N_1(I/I_{sat})} \frac{N_1'}{N} d\left(\frac{N_1'}{N}\right) = \int_0^{I/I_{sat}} d\left(\frac{I}{I_{sat}}\right)$$

$$N_1(S_0) = N_1(0) \exp(-S_0) \quad (4.59)$$

Hier wurde die Lichtintensität I auf die Sättigungsintensität I_{sat} , und die Grundzustandsbesetzung N_1 auf die Gesamtzahl N normiert. Entsprechendes gilt für die Ionenbildung:

$$N_{ion}(S_0) = N_{ion}(0) (1 - \exp(-S_0)) \quad (4.60)$$

Dieses exponentielle („Lambert-Beersche“) Sättigungsverhalten für das „offene“ Zwei-Niveau-System mit starkem Ionisationsschritt sei nochmals an Abb. 4.10. illustriert.

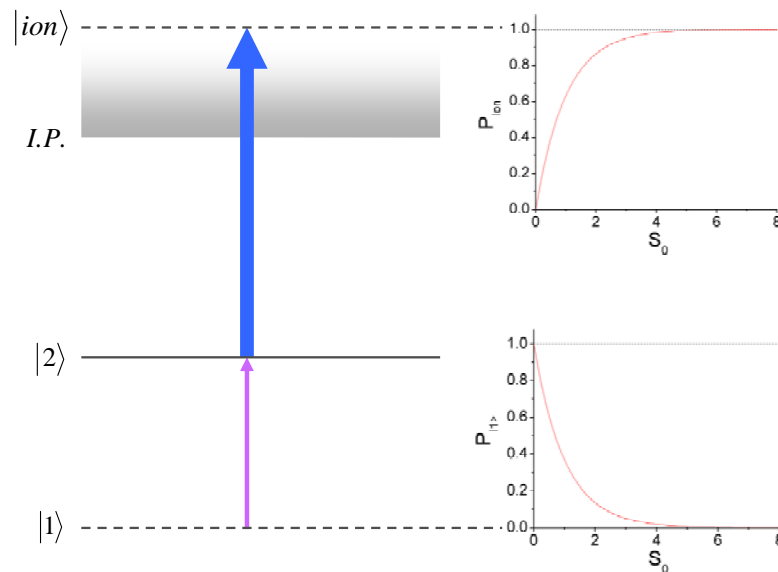


Abb. 4.10.: Sättigung der Ionenausbeute bei räumlich scharf definiertem Laserprofil im „offenen“ Zwei-Niveau-System mit Ionisationsschritt. Bildet sich kein stationärer Zwischenzustand aus, so führt die Doppelanregung instantan zur Ionisation. In diesem Fall ist ein exponentielles Sättigungsverhalten der Ionenausbeute, bzw. eine exponentielle Abnahme der Grundzustandspopulation in Abhängigkeit von der Laserleistung im resonanten Schritt zu erwarten.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, daß auch für die DensMat-Simulationsdaten für die einstufige resonante Anregung mit Ionisation einen solchen Exponentialfit zulassen (vgl. Abb. 4.8.(b)). Nicht nur die zeitliche, sondern besonders auch die räumliche Verbreiterung des anregenden Laserpulses bewirkt eine Schwächung des Sättigungseffektes. Nimmt man ein räumlich-zeitlich gaußförmiges Pulsprofil an,

$$S_0(r) = \frac{I(r)}{I_{sat}} = S_0^{max} \exp\left(-\frac{r^2}{R^2}\right) \quad (4.61)$$

wobei R die $1/e$ -Breite des räumlichen Gaußprofils bedeutet, so erhält man für die räumlich-spektrale Sättigung den Ausdruck

$$N_{ion}(S_0^{max}, R) = \int_0^\infty \left\{ 1 - \exp\left(-S_0^{max} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp[-r^2/R^2]\right) \right\} dr, \quad (4.62)$$

welcher im Vergleich zur räumlich begrenzten Sättigung aus 4.60. nicht mehr konvergiert, sondern für große Scheitelwerte $S_0^{max} \equiv I_0^{max}/I_{sat}$ logarithmisch divergiert (vergleiche dazu auch ähnliche Betrachtungen in [Hor03] für das geschlossene Zwei-Niveau-System). Beide Sättigungskurven sind in Abb. 4.11. im Vergleich dargestellt.

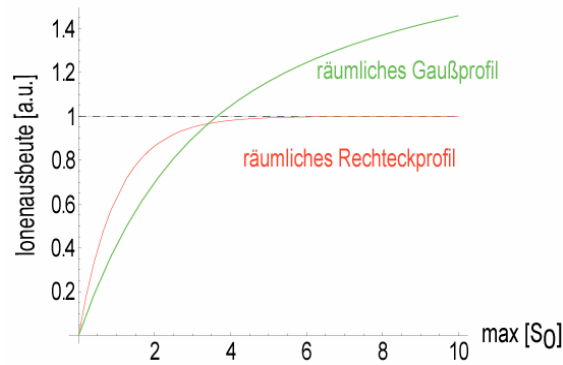


Abb. 4.11.: Ionenausbeute bei räumlich begrenztem Profil (Rechteckprofil) und räumlich unbegrenztem Gaußprofil während des Anwachsens des resonant anregenden Laserprofils. Während sich innerhalb des räumlich begrenzten Profils eine asymptotische Sättigung einstellt, wächst die Ionenausbeute bei räumlich unbegrenztem Profil mit wachsender Scheitelintensität des Laserpulses für hohe Sättigungsparameter logarithmisch an.

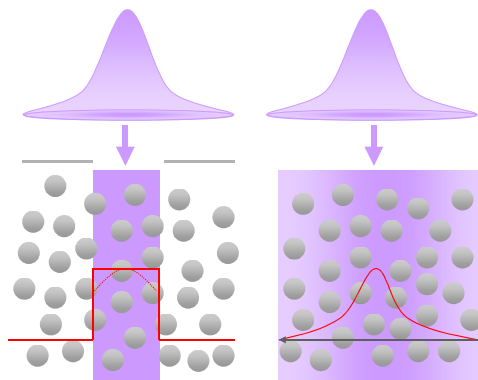


Abb. 4.12.: Illustration zweier unterschiedlicher experimenteller Situationen der räumlichen Anregung eines atomaren Gasreservoirs. Im linken Bild ist die räumliche Anregung räumlich scharf durch eine Blende begrenzt, während im rechten Bild das atomare Ensemble von dem gesamten Laserprofil erfaßt wird (Erläuterungen und Kontext zu Sättigungsbetrachtungen: siehe Text und vgl. Abb. 4.11.).

Der Grund für die Divergenz des Ausdrucks liegt in der nunmehr fehlenden Begrenzung des Reservoirs angeregter Gasatome. Sowohl bei wachsender $1/e$ -Breite, als auch bei wachsendem Sättigungsparameter und damit bei wachsender Scheitelintensität, dehnt sich das räumliche Profil zunehmend aus, weswegen immer mehr Atome von dem Laserstrahl angeregt werden. Bei einem Atomstrahlexperiment wirkt sich die fehlende Begrenzung nur in Longitudinalrichtung aus, während sie in einem Gasvolumen einen dreidimensionalen Einfluß ausübt.

Dieser Sachverhalt ist in Abb. 4.12. anhand zweier unterschiedlicher experimenteller Situationen illustriert. Im linken Bild von Abb. 4.12. wurde die Lichtintensität eines räumlichen Gaußprofils nur in einem kleinem Bereich um sein Intensitätsmaximum durch

eine Blende transmittiert, während in der rechten Illustration das volle Gaußprofil zur Anregung eines räumlich unbegrenzten atomaren Ensembles beiträgt.

Da die Änderung des räumlichen Gaußprofils in der Umgebung seines Maximums vergleichsweise gering ist, kann die räumliche Intensitätsverteilung nach einer Blendenöffnung, welche schmal ist verglichen mit der Strahltaile, annähernd durch ein rechteckiges oder zumindest steil ansteigendes Profil beschrieben werden, welches sich auch bei steigender Eingangsintensität nicht mehr seitlich ausdehnt (Beugungseffekte an der Blende seien dabei vernachlässigt). Somit ist die Atomzahl im Laserfokus immer begrenzt, und die Maximalzahl erzeugter Laserionen beschränkt sich auf ein fest vorgegebenes Volumen. Dagegen steigt das im Falle des nicht-ausgeblendeten gaußförmigen Laserstrahls erfaßte Gasvolumen stetig mit seiner Scheitelintensität an, was zu dem annähernd logarithmischen Anstieg der Ionenausbeute mit dem Sättigungsparameter S_0^{\max} führt.

Im Kontext zur beobachteten Resonanzlinien-Breite seien noch einige Ergänzungen gemacht. Alle bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf Gasatome mit fest definiertem Geschwindigkeitsvektor. Im Realfall muß der Einfluß beispielsweise thermisch bedingter Geschwindigkeitsverteilungen auf die Laseranregung berücksichtigt werden, welche zu Verstimmungen gegen die zentrale Laserfrequenz führt. Die Faltung des natürlichen Lorentzprofils mit dem gaußförmigen *Doppler-Profil* aus der thermischen Geschwindigkeitsverteilung führt zu einem *Voigt-Profil*, welches im Maximum von dem Lorentz-Anteil dominiert ist, und in den Flanken von dem steiler abfallenden Gaußprofil (siehe dazu etwa [Dem99]). Des Weiteren können Stöße durch Reduktion der Lebensdauer des angeregten Zustands zu einer Linienverbreiterung beitragen.

In diesem Unterkapitel sollte die Vielfalt der Einflüsse auf das Sättigungsverhalten atomarer Ensembles spezifiziert und quantifiziert werden, insbesondere auf die im Experiment beobachtbaren Resonanzlinienbreiten und „Sättigungskurven“. Sättigungsfluenzen können beispielsweise je nach experimentellen Bedingungen ohne weiteres neun Größenordnungen überstreichen [Mil88], von etwa mW/cm^2 für schmalbandige resonante Anregungen innerhalb geschlossener Zwei-Niveau-Systeme, wie sie bei atomaren Fluoreszenzmessungen an Alkaliatomen typischerweise auftreten, bis hin zu MW/cm^2 für gepulste Laseranregungen bei Multi-Photonen-Ionisation.

5. Das gepulste RIMS-Lasersystem

5.1. Design des Aufbaus zur Resonanten Laserionisation

Bei dem instrumentellen Aufbau handelt es sich im Wesentlichen um ein durchstimmbares gepulstes Lasersystem mit einem Stickstofflaser zur Probendesorption, welcher in einem MALDI-TOF-Spektrometer (Bruker Reflex III) eingebaut ist. Die Kontrolle des Experimentes geschieht über ein externes Triggersystem, welches sowohl das Lasersystem als auch das Spektrometer triggert.

Das durchstimmbare Lasersystem besteht aus zwei Farbstofflasern (FL 2001/Lambda Physik und Sirah Cobra/ Spectra-Physics), welche beide von Nd:YAG-Lasern (Brilliant/ Brilliant B von Quantel) gepumpt werden. Als Pumplicht steht jeweils die zweite und dritte Harmonische (@ 532 nm, bzw. @ 355 nm) mit Pulsenergien von bis zu 200 mJ für die zweite, bzw. 80 mJ für die dritte Harmonische, bei einer Pulsdauer von jeweils 4 ns zur Verfügung. Beide Pumplaser werden mit einer niedrigen Repetitionsrate von 10 Hz betrieben.

Da es sich um ein Pulslaser-Experiment handelt, müssen sowohl Zeitpunkt der Lichtemission, als auch sämtliche elektronische Abläufe, wie etwa Datenaufnahme und Spannungsrampen am Target und an der Extraktionsoptik der Ionenquelle des Massenspektrometers, zeitlich abgestimmt sein. Der Start-Trigger für einen Meßzyklus wird in diesem Experiment durch einen Pulsgenerator gegeben, welcher TTL-Pulse sowohl im 10 Hz-, als auch im 20 Hz-Rhythmus ausgibt. Damit werden sowohl die Blitzlampen beider Nd:YAG-Laser getriggert (bei 20 Hz im Falle des Brilliant-Pumplasers und bei 10 Hz im Falle des Brilliant B-Lasers), als auch ein Pulsgenerator (Stanford DG 545), über welchen bis zu vier weitere zeitlich variable TTL-Pulse definiert werden. Davon wird ein TTL-Triggerpuls zur gleichzeitigen Ansteuerung des Stickstofflasers und der Datenaufnahme verwendet, ein weiterer zum Betreiben der Q-Switches („Güteschalter“) beider Pumplaser eingesetzt, um damit den Zeitpunkt der Pumplicht-Emission festzulegen, und ein dritter zum Triggern eines später näher zu erläuternden Ionen-Repellers benutzt.

Die Datenaufnahme geschieht auf einer Sun-Workstation (Betriebssystem Unix), welche mit einem kommerziellen Bruker-Software-Paket ausgestattet ist. Über sie werden die experimentellen Parameter des Massenspektrometers eingestellt, wie Fokus und Abschwächung des Desorptionslaser-Strahls, Spannungswerte an Target, Extraktionsoptik, Ionenspiegel und Detektoren, sowie insbesondere die verschiedenen Modi der Datenaufnahme. Der Triggerpuls zur Datenaufnahme wird von dem Triggerpuls zum Ansteuern des Stickstofflasers abgezweigt, so daß beide Prozesse synchron starten. Bei

Bedarf kann der im ursprünglichen Betriebsmodus des Massenspektrometers zum Ansteuern des Stickstofflasers verwendete elektrische Triggerpuls zum Einleiten der Wellenlängenänderung einer der beiden Farbstofflaser über verschiedene Computerprogramme verwendet werden. Zum Scannen des Farbstofflasers Lambda FL 2001 wurde ein Labview-Programm geschrieben; für den Farbstofflaser Sirah Cobra existierte bereits eine kommerzielle Software.

Nun zu dem optischen Aufbau des Resonanzionisations-Lasersystems: Der erste Farbstofflaser wird mit UV-Licht (355 nm) gepumpt, um eine Emission im Bereich zwischen 420 und 430 nm für den ersten Anregungsschritt zu erhalten (Farbstoff: Stilben 3). Ein Teil des Pumplichtes (~ 5%) wurde dabei abgeteilt und zeitgleich mit dem erzeugten Farbstofflaser-Licht mit einem dichroitischen Spiegel überlagert. Damit kann das im letzten Kapitel schon erwähnte einstufig resonante Anregungsschema mit nicht-resonantem Ionisationsschritt realisiert werden (siehe auch [Mau04]).

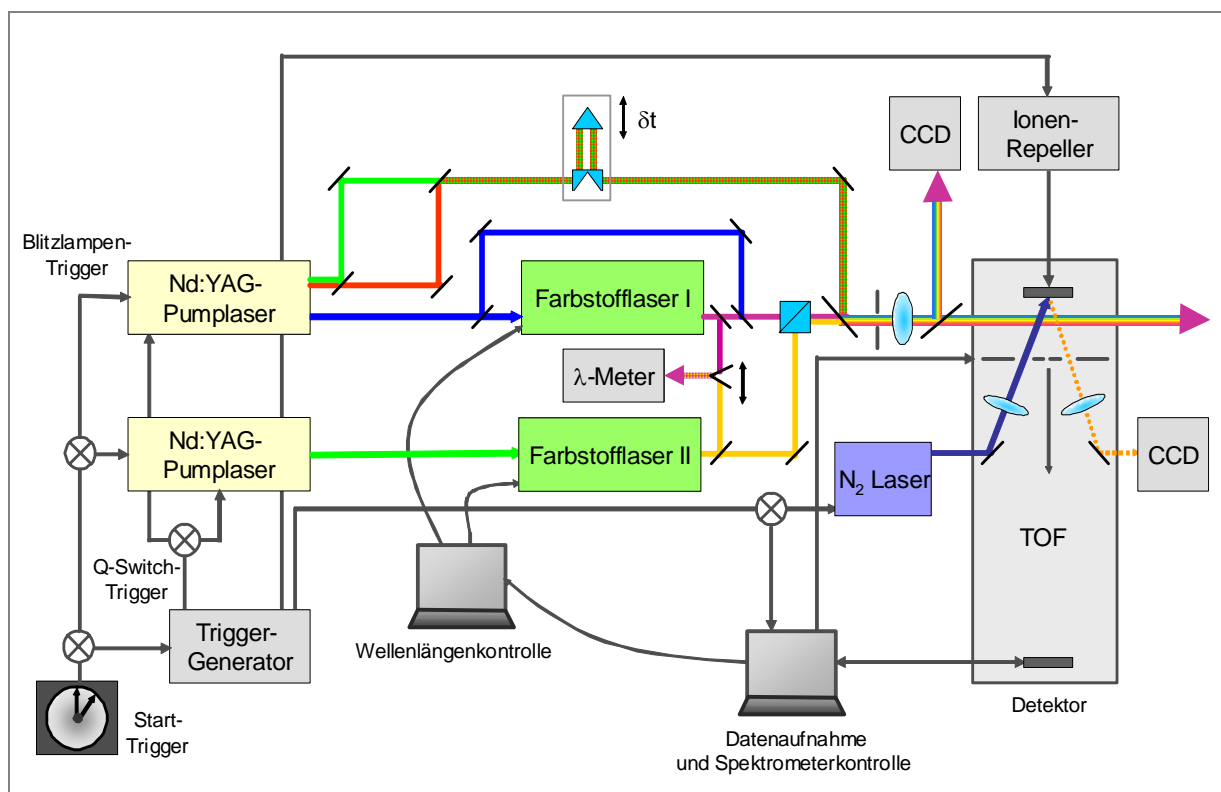


Abb. 5.1.: Schematische Illustration des RIMS-Systems: Das Massenspektrometer mit Desorptionslaser wird nun extern angesteuert und mit einem durchstimmbaren Lasersystem aus zwei Pump- und zwei Farbstofflasern zur resonanten Ionisation von Atomen kombiniert. Die Steuerungselektronik ist in der unteren Hälfte der Abbildung dargestellt (s. Text für Erläuterungen).

Als Alternative zu dem zweiten nicht-resonanten Anregungsschritt kann ein weiterer Farbstofflaser eingesetzt werden, der im Grünen gepumpt unter Einsatz des Laserfarbstoffes

Rhodamin 6G Laserlicht im Bereich zwischen etwa 570 und 600 nm emittiert, und dessen Strahl mittels optisch kontaktiertem Polarisationsstrahlteilerwürfel mit dem blauen Farbstofflaser-Strahl überlagert wird. Dieses Laserlicht kann für einen zweiten resonanten Übergang verwendet werden. Für den Ionisationsschritt bieten sich hier mehrere Alternativen an: Zum einen kann das Rhodamin-Laserlicht bei genügend hoher Leistungsdichte selbst schon eine Ionisation bewirken, zum anderen kann die bislang nicht verwendete Grundwelle (1064 nm) des ersten Nd:YAG-Pumplasers mit den beiden resonanten Pulsen mit einem weiteren dichroitischen Spiegel überlagert werden. Die zeitliche Justage geschieht dabei über eine variable optische Verzögerungsstrecke mit drei Reflexionsprimen. Bei Bedarf kann auch die zweite Harmonische des ersten Pumplasers über den gleichen optischen Weg verwendet werden (die rot-grüne Strichlinie in Abb. 5.1. deutet dabei die jeweilige Alternativverwendung an).

Von beiden Farbstofflaser-Strahlen wird ein Reflex abgeteilt, und jeweils einer der Strahlen wird über eine Klappspiegel-Anordnung in ein Wavemeter (ATOS) zur Wellenlängenbestimmung eingekoppelt. Zur Formung eines schärferen räumlichen Profils und zur Elimination von Streulicht passieren die vereinigten Strahlen eine Blende, und werden dann in die Quellenregion mit einer Linse ($f = 300$, je nach Anwendung plankonvex oder zylindrisch) fokussiert. Zur Überprüfung der einzelnen Strahlprofile wird zuvor ein kleiner Teil über eine Glasplatte in eine CDD-Kamera abzweigt. Des Weiteren kann durch die Abbildung des Strahlprofils eine relative Positionänderung der Laserstrahlen in der Ionenquelle verfolgt werden.

5.2. Zeitliche Abfolge der Prozeßschritte

Wesentlich für den Prozeßzyklus sind zeitlich genau definierte Prozeßschritte. Der Analysezyklus startet mit dem Laserpuls zur Ablation der Probe. Üblicherweise treten bei dem Ablationsprozeß Laserfluenzen auf, die während der Einstrahlung zur direkten Ionenbildung führen. Diese positiven Primärionen wurden völlig unselektiv produziert und stören den eigentlichen Nachweis der selektiv durch Einstrahlung resonanter Laserstrahlung gebildeten Ionen. Über einen Spannungspuls entgegengesetzten Vorzeichens, welcher zum Zeitpunkt der Ablation bereits am Target anliegt und vor den resonanten Laserpulsen aufhört, können sie zum Target zurückgeführt und wieder neutralisiert werden. Währenddessen dehnt sich das neutrale Gas weiter aus, bis es von den Postionisations-Laserstrahlen erfasst und selektiv ionisiert wird. Erst dann setzt ein zweiter Spannungspuls zur Extraktion der sekundär

gebildeten Ionen in das Flugzeitspektrometer ein. Die experimentelle Sequenz ist schematisch in Abb. 5.2. dargestellt.

In Abb. 5.3. ist das Zeitschema für die Abfolge der verschiedenen elektrischen Pulse und Laserpulse dargestellt. In der Praxis erwies es sich als sinnvoll, die Nachionisation etwa 600 ns nach dem Desorptionslaser-Puls einzuleiten (siehe dazu auch Untersuchungen in Kapitel 9). Während dieser Zeitspanne wirkt ein Spannungspuls („Repeller-Puls“) am Target von bis zu -700 V, um die Primärionen zurückzuführen. Der Beginn und die zeitliche Breite des Spannungspulses sind dabei über den Stanford-Triggeregenerator, bzw. über die Repeller-Ansteuerungselektronik, variabel einstellbar. Der Zeitpunkt zum Einsetzen des elektrischen Extraktionspulses wird über die Software des Massenspektrometers festgelegt.

Die Illustration der Wirkungsweise des Nachionisationsverfahrens wird Gegenstand der nächsten beiden Kapitel sein.

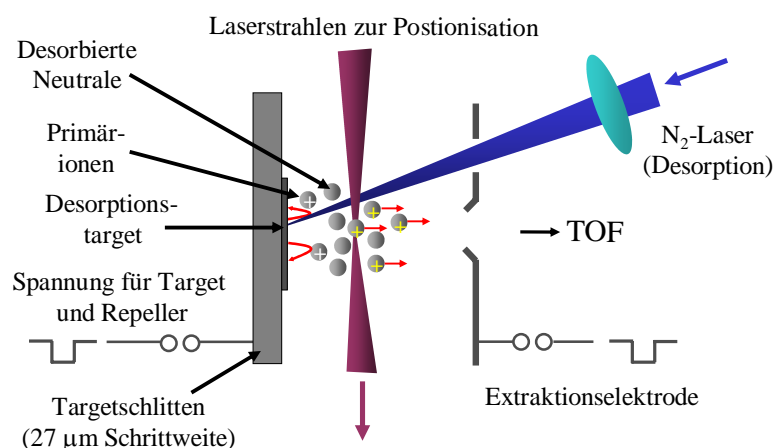


Abb. 5.2.: Schematische Darstellung des physikalischen Ablaufes eines Meßzyklus. Durch einen auf das Target fokussierte ($f = 50$ mm) Desorptionslaser-Puls wird in der Regel ein plasmaähnliches Gas erzeugt, dessen positive Ionen über einen elektrischen Spannungspuls zum Target zurückgeführt werden. Dann werden durch resonante Postionisation selektiv gebildete Ionen über einen weiteren elektrischen Spannungspuls an einer Extraktionselektrode in das TOF-Spektrometer extrahiert und massenselektiv nachgewiesen.

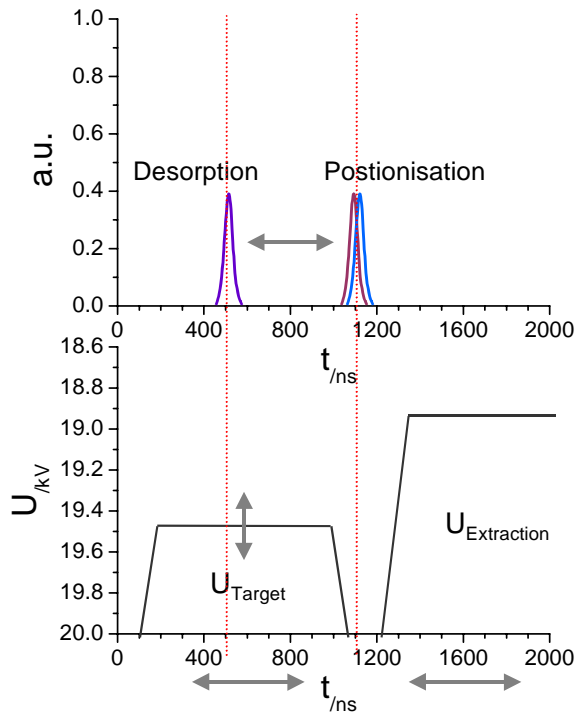


Abb. 5.3.: Zeitliches Schema eines Meßzyklus. Zum Zeitpunkt der Laserdesorption liegt ein variabel wählbarer elektrischer Repeller-Spannungspuls am Target, der spätestens beim Einsetzen der Postionisation (üblicherweise etwa 600 ns später) endet. Die resonant gebildeten Ionen werden schließlich über einen weiteren elektrischen Spannungspuls an der Extraktionselektrode üblicherweise etwa 700 ns nach dem Desorptionslaser-Puls in das TOF-Spektrometer extrahiert.

6. Laserspektroskopische Untersuchungen

6.1. Atomspektroskopie mit einem MALDI-TOF-Spektrometer

In dem folgenden Kapitel werden atomspektroskopische Untersuchungen vorgestellt, welche essentiell für den Aufbau und das Verständnis der elementanalytischen Methode sind. Dazu war es notwendig, das um ein durchstimmbares Lasersystem erweitertes MALDI-TOF-Spektrometer mit einer Scanroutine auszustatten. Sie wurde auf folgende Weise realisiert:

Auf der SUN-Workstation wird eine programmierte Sequenz von Flugzeitspektren bei definierten Desorptionslaser-Parametern und definiertem Probeort von einem Gadolinium-Metalltarget aus aufgenommen. Bei ihrem Start werden Triggerpulse, welche in dem ursprünglichen Betriebsmodus des Massenspektrometers zum Ansteuern des Desorptionslasers verwendet wurden, zum Einleiten eines getriggerten Wellenlängenscans verwendet (s. Kapitel 5). Während des Speicherns eines Spektrums wird die Wellenlänge um einen definierten Betrag geändert; dabei sollte sich die Ausbeute nachionisierter Atome in unmittelbarer Nähe der atomaren Resonanzposition von Spektrum zu Spektrum deutlich ändern. Start- und Endwellenlänge der Farbstofflaserstrahlen werden vor und nach der Routine auf einem Wavemeter abgelesen und protokolliert.

Zur Extraktion eines spektralen Scans über eine atomare Resonanzlinie müssen aus dem Spektrenordner alle Kanäle eines Isotopenpeaks spektrenweise ausgelesen und summiert werden. Dies wurde anfangs über ein Unix-Macro auf dem Meßrechner bewerkstelligt, später jedoch durch ein Visual Basic-Programm für die Windows-PCs der Arbeitsgruppe ersetzt.

Es sei erwähnt, daß die Konstellation aus Laserdesorption und Resonanzionisations-Spektroskopie bereits von dem CERN-Experiment COMPLIS („Collaboration for Measurements using a Pulsed Laser Ion Source“) zur Spektroskopie an „on-line“ produzierten Radionukliden bekannt ist [Seb99, Sau00]. Dort werden z.B. radioaktive Quecksilber-Isotope in ein Graphittarget implantiert, die Zerfallsprodukte per Laserdesorption mit einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser freigesetzt, mittels Resonanzionisation elementselektiv ionisiert, und über ein magnetisches Sektorfeld-Flugzeitspektrometer massenaufgelöst nachgewiesen.

6.2. Spektrale Sättigung im einfach resonanten Ionisationsschema

In diesem Abschnitt soll die für einen effizienten Spurennachweis mittels resonanter Ionisation notwendige Sättigung von atomaren Übergängen demonstriert werden. Dazu wurde das einfache zweistufige Gd-Anregungsschema $[\text{Xe}] 4f^7 5d 6s^2 \ ^9D_2^0 - [\text{Xe}] 4f^7 5d 6s 6p \ ^9F_3$ - Ion ($\lambda_1 = 427.55 \text{ nm}$ für den resonanten Schritt und $\lambda_2 = 355 \text{ nm}$ für den nicht-resonanten Ionisationsschritt und einer festen Pulsenergie von 1.3 mJ) gewählt. Während der spektralen Scans wurden jeweils verschiedene Laserpuls-Energien für den resonanten Schritt verwendet.

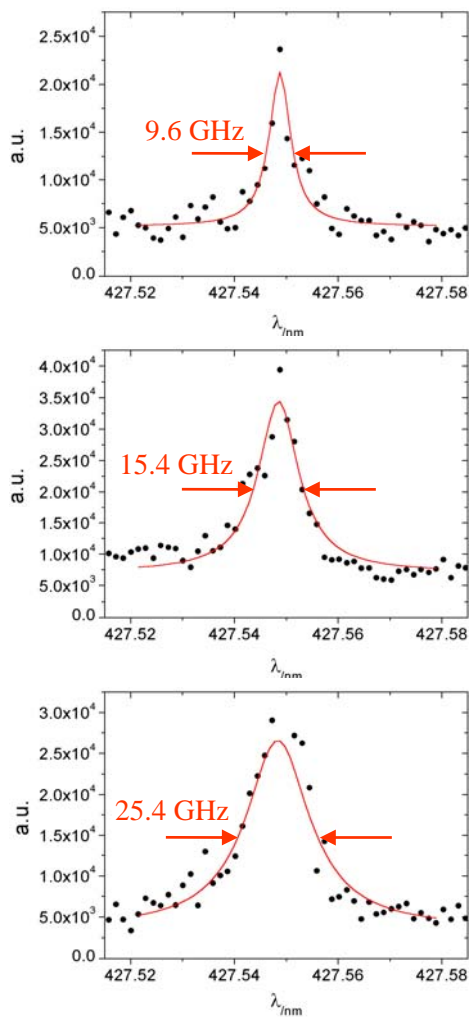


Abb. 6.1.: Sättigungsverbreiterung einer Resonanzlinie. Gezeigt ist der gleiche Resonanzscan bei unterschiedlichen Pulsenergien für den resonanten Schritt (oben: 15 μJ , Mitte: 30 μJ , unten: 50 μJ).

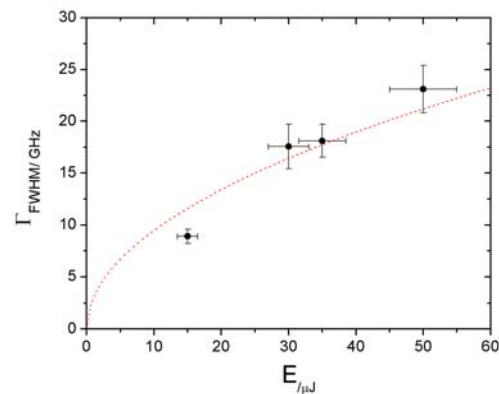


Abb. 6.2.: Zunahme der Resonanzlinienbreite in Abhängigkeit der Pulsenergie für den resonanten Schritt. Als Referenz wurde eine homogene Verbreiterungsabhängigkeit eingezeichnet (s. Text).

Die Auswirkungen der Pulsenergie-Variation auf die Breite der Resonanzlinie ist in Abb. 6.1. zu sehen; die Pulsenergien während dreier verschiedener Scans betragen 15 μJ (links), 30 μJ (Mitte) und 50 μJ (rechts). An die Meßdaten wurden Lorentzkurven gefittet, gemäß einer homogenen Verbreiterung der Linie durch Sättigung des Übergangs. Die resultierenden

Linienbreiten bei unterschiedlichen Pulsenergien wurden aus den spektralen Scans extrahiert (Abb. 6.2.). Für die Unsicherheit der Pulsenergien wurde ein statistischer Fehler von 10 % angenommen, und der Fehler in der Breite wurde durch Vergleich je zweier Scans bestimmt. Es wurde ein Sättigungsverhalten

$$\delta v_{\text{FWHM}} = \delta v_N \sqrt{1 + S_0} \approx \delta v_N \sqrt{1 + E/E_{\text{sat}}} \quad (6.1)$$

gefittet, wobei die natürliche Linienbreite von $\delta v_N \equiv 6.7 \cdot 10^7 \text{ Hz GHz}$ die zu beobachtende Mindestbreite darstellt. Da während des Experimentes eine Irisblende zur Festlegung der Strahldurchmesser verwendet wurde, sollte die Bestrahlungsfläche auch bei Erhöhung der Pulsenergie annähernd gleich bleiben. Daher kann die Flächenangabe aus dem resonanten Sättigungsparameter S_0 eliminiert werden, $I/I_{\text{sat}} \approx E/E_{\text{sat}}$.

6.3. Analyse von Übergängen aus dem Feinstruktur-Multiplett des Grundzustandes

Als Fundament für eine mehrstufig resonante Ionisation von Gadolinium-Atomen sollte ein möglichst effizienter erster Übergang dienen. Für das Element Gadolinium erwiesen sich Übergänge aus dem Grundzustands-Multiplett $[\text{Xe}] 4f^7 5d 6s^2 \ ^9D_J^\circ$ in das um 24000 cm^{-1} liegende Multiplett $[\text{Xe}] 4f^7 5d 6s 6p \ ^9F_{J+1}$ insbesondere wegen der hohen A_{21} -Werte [PMP, Nis94, Jun02], bzw. wegen der entsprechend großen Dipol-Matrixelemente (siehe Relation 4.46), als besonders geeignet für ein effizientes Anregungsschema [Bla00b].

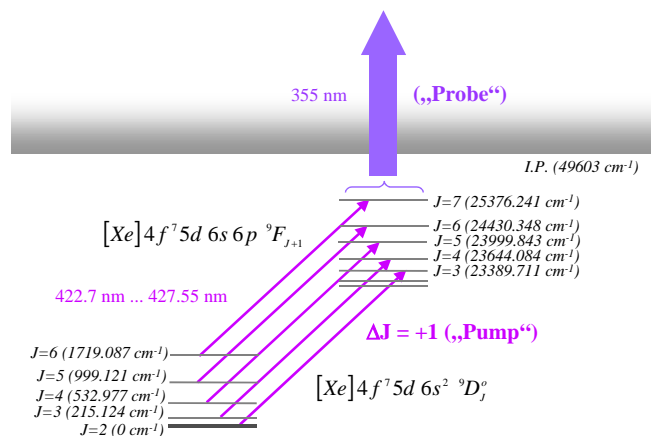


Abb. 6.3.: „Pump Probe“-Schema zur Untersuchung der Anregungen aus dem Grundzustands-Multiplett $[\text{Xe}] 4f^7 5d 6s^2 \ ^9D_J^\circ$ in das höherliegende Multiplett $[\text{Xe}] 4f^7 5d 6s 6p \ ^9F_{J+1}$ mit jeweils um eins erhöhtem Drehimpuls J.

In Abb. 6.3. sind die Übergänge $\ ^9D_J^\circ - \ ^9F_{J+1}$ mit einem um eins erhöhtem Hüllendrehimpuls J dargestellt. Die temperaturabhängige Besetzung des Grundzustandsmultipletts $\ ^9D_J^\circ$ wird dabei

über ein „Pump-Probe“-Experiment untersucht. Die einzelnen Übergänge werden bei ausreichend hoher Pulsenergie (40 μJ) mit dem im Blauen zwischen 422 nm und 428 nm betriebenen Farbstofflaser gescannt und durch nicht-resonante Ionisation bei 355 nm (1.3 mJ/Puls) erprobt; die Sättigung aller Übergänge erkennt man sofort an der Mindest-Linienbreite von 20 GHz (siehe Abb. 6.4.), welches deutlich größer ist als die Laser-Linienbreite von ~ 5 GHz.

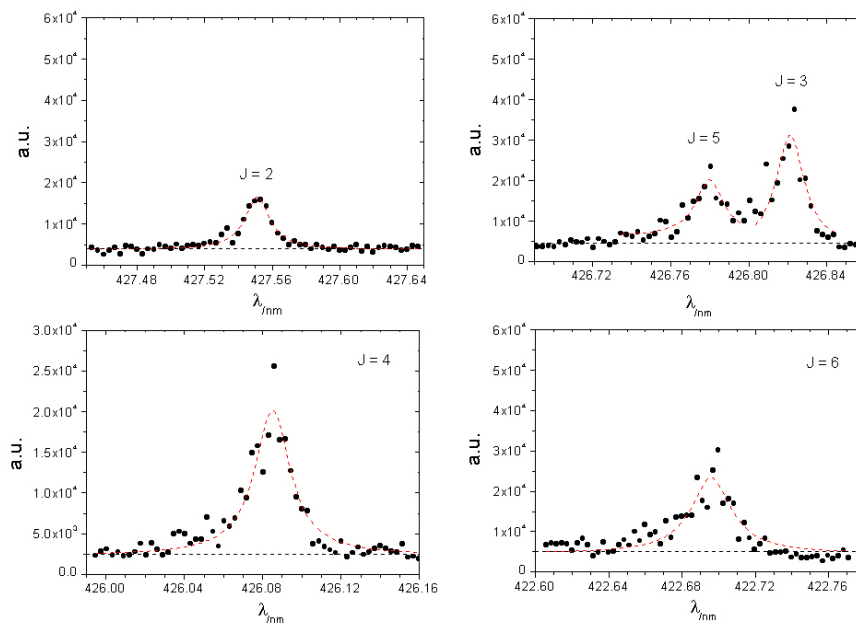


Abb. 6.4.: Spektrale Scans aus allen J-Niveaus des Grundzustand-Feinstrukturmultipletts gemäß Anregungsschema aus Abb. 6.3. Die gestrichelte schwarze Linie kennzeichnet den nicht-resonanten Untergrund; an die Resonanzen wurden Lorentzkurven gefittet.

Wie an den verschiedenen Scans in Abb. 6.4. zu sehen ist, weisen alle Übergänge Resonanzüberhöhungen in der gleichen Größenordnung auf. Welche davon in besonderem Maße für eine mehrstufig resonante Ionisation geeignet sind, wird sich daher primär durch die Kombinationsmöglichkeit mit anschließenden Laserschritten entscheiden.

Aus dem Vergleich der Anregung aus den verschiedenen J-Zuständen des Grundzustands-Feinstrukturmultipletts gewinnt man jedoch eine Information über die Temperatur des laserablatierten Gases von Gadolinium-Atomen. Wichtig ist dabei zu bemerken, daß alle Übergänge spektral und wegen der Verwendung einer Blende zur Begrenzung der Positionierungsstrahlen auch räumlich als gesättigt betrachtet werden können, und deswegen die maximale Ionenausbeute exakt in Resonanz im Idealfall nicht mehr von den Übergangswahrscheinlichkeiten, d.h. nicht mehr von den Dipol-Matrixelementen der speziellen Resonanzübergänge abhängt.

Die thermische Besetzung des Grundzustands-Feinstrukturmultipletts eines atomaren Gases ist im thermodynamischen Gleichgewicht zum einen durch einen temperaturabhängigen Boltzmann-Faktor, zum anderen über die Multiplizität $2J+1$ durch den Entartungsgrad des Zustands bestimmt. Für die temperaturabhängige Besetzungswahrscheinlichkeit $W(J,T)$ des einzelnen J-Niveaus gilt demnach:

$$W(J,T) = \frac{(2J+1) e^{-E_J/(kT)}}{\sum_J (2J+1) e^{-E_J/(kT)}} = \frac{(2J+1) e^{-E_J/(kT)}}{Z(T)} \quad (6.2)$$

Mit $Z(T)$ wurde die Zustandssumme bezeichnet, und die Energien E_J der J-Niveaus sind in Abb. 6.3. zu finden. In Abb. 6.5.(a) ist die Temperaturabhängigkeit der verschiedenen J-Niveaus des Gd-Grundzustand-Multipletts dargestellt. Bei Zimmertemperatur ist das höchstliegende Niveau $J=6$ beispielsweise weit weniger unter einem Prozent besetzt. Beim Vergleich mit den Scans aus Abb. 6.4. ist dies bereits augenscheinlich ein deutlicher Hinweis, daß bei der Laserablation von Gadolinium ein heißes Gas entsteht.

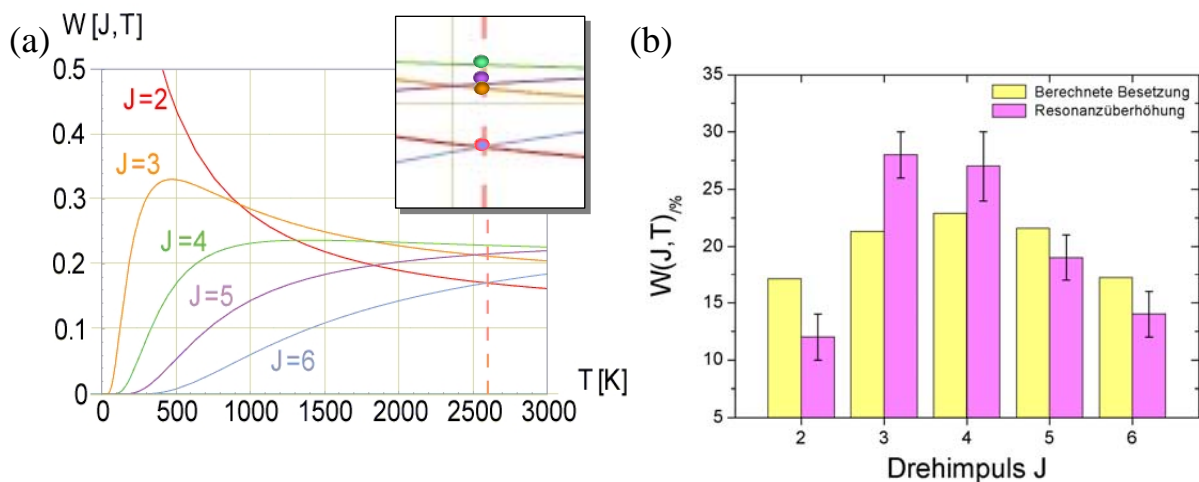


Abb. 6.5.: Temperaturabhängige Besetzung der verschiedenen J-Niveaus des Grundzustand-Feinstrukturmultipletts. (a) Theoretische Prognose für Gd-Gasatome im thermodynamischen Gleichgewicht; die Strichlinie kennzeichnet die mit der Zustandsbesetzungs-Messung verträglichen „Isotherme“. In dem eingefügten Fenster ist der relevante Temperaturbereich nochmals vergrößert dargestellt. (b) Vergleich zwischen Prognose und aus Resonanzüberhöhung der Peaks ermittelten Zustandsbesetzung für einen festen Temperaturwert von $T = 2600$ K.

Eine genauere Analyse zeigt, daß man den Temperaturwert durch Vergleich der Temperaturverläufe aus Abb. 6.5.(a) mit den gemessenen Resonanzüberhöhungen in den verschiedenen „Pump-Probe-Scans“ der einzelnen J-Niveaus des Grundzustands-Multipletts abschätzen kann. Als Resonanzüberhöhung dient dabei jeweils das Verhältnis aus absoluter Peakhöhe zu annähernd konstantem nicht-resonant ionisiertem Untergrund; im Falle der

teilweise überlappenden Resonanzen aus den Zuständen $J=3$ und $J=5$ heraus wurde der jeweilige Lorentzläufer des anderen Peaks subtrahiert.

Die beste Übereinstimmung zwischen Prognose (Abb. 6.5.(a)) und experimentell ermittelter Resonanzüberhöhung als Maß für die Zustandsbesetzung findet man bei einer Temperatur von $T = (2600 \pm 100) K$ (siehe Abb. 6.5.(b)). Hier ist zunächst die relative Reihenfolge der einzelnen J -Niveau-Besetzungen im Rahmen der Fehler korrekt wiedergegeben; andererseits stimmen aber auch die absoluten experimentell ermittelten Besetzungswerte zufriedenstellend mit der Berechnung überein; siehe dazu Abb. 6.5.(b). Der Fehler wurde durch Vergleich je dreier Scans über die entsprechende Resonanz ermittelt. Dies war hier besonders sinnvoll, da die Qualität der spektralen Scans zu dem damaligen Zeitpunkt noch nicht ganz optimal war (wie anhand von Abb. 6.4. zu erkennen ist). Die Bestimmung der „Plume-Temperatur“ wird in Kapitel 9 nochmals auf eine völlig verschiedene Weise vorgenommen und mit diesem Wert verglichen werden.

Es sei abschließend bemerkt, daß die damals aufgenommenen spektralen Scans bei einer Repetitionsrate von 4 Hz aufgenommen wurden und mit merklichen Schwankungen behaftet sind. Bei der zu einem späteren Zeitpunkt umgestellten Zyklusfolge von 10 Hz konnten deutlich regelmäßiger spektrale Scans erhalten werden (siehe folgende Unterkapitel).

6.4. Zweifach resonante Ionisation

Au dem Weg zu einer möglichst selektiven und effizienten Postionisation laserablatierter Atome wurde der erste resonante Übergang im blauen mit einem zweiten resonanten Übergang im gelben Spektralbereich kombiniert, durch welchen Gd-Atome in einen hochliegenden Zustand angeregt werden. Gleichzeitig wird das gelbe Laserlicht zur Ionisation aus dem hochliegenden Zustand verwendet. Es bot sich hierfür der Laserfarbstoff Rhodamin 6G mit einer besonders hohen Quantenkonversion des Pumplichtes an.

Als Illustration der zweifach resonanten Ionisation wurde das Anregungsschema in Abb. 6.6.(a) gewählt. Dabei wurden Pulsenergien von $5 \mu J$ für $\lambda_1 = 422.7 \text{ nm}$ und von $100 \mu J$ bei $\lambda_2 = 593.93 \text{ nm}$ gewählt. In Abb. 6.6.(b) ist ein Wellenlängen-Scan über $\delta\lambda \sim 1 \text{ nm}$ für den zweiten Schritt dargestellt. Es wurde bewußt keine Angabe der Niveaus in Einheiten von cm^{-1} gemacht, weil damit Niveaus anderer auftretender Resonanzen automatisch die gleiche energetische Zuordnung erfahren würden. Gerade in Abb. 6.6.(b) konnten die beiden weiteren Resonanzen aber weder in der Umgebung der durch zweifach resonante Anregung bei $42213.821 \text{ cm}^{-1}$ gefundene $J=6$ -Resonanz [NIS] tabelliert gefunden werden, noch durch eine

mögliche zweistufige Anregung aus dem Grundzustands-Multiplett mit dem verhältnismäßig starken Rhodamin 6G-Laserlicht. Möglicherweise handelt es sich hier um zwei autoionisierende Resonanzen mit Drehimpulsen $J=7$ oder $J=5$ um 59000 cm^{-1} , welche durch Zwei-Photonenprozesse mit dem gelben Laserlicht aus dem 9F_7 -Niveau bei 25376.313 cm^{-1} angeregt wurden.

Die gemessene Breite der spezifizierten Resonanzlinie von $\delta\nu = 45\text{ GHz}$ deutet bereits eine deutliche Sättigung des Übergangs an; detailliertere Sättigungsuntersuchungen zu den beiden resonanten Übergängen werden in den folgenden Abschnitten im Rahmen von Drei-Farben-Anregungen durchgeführt.

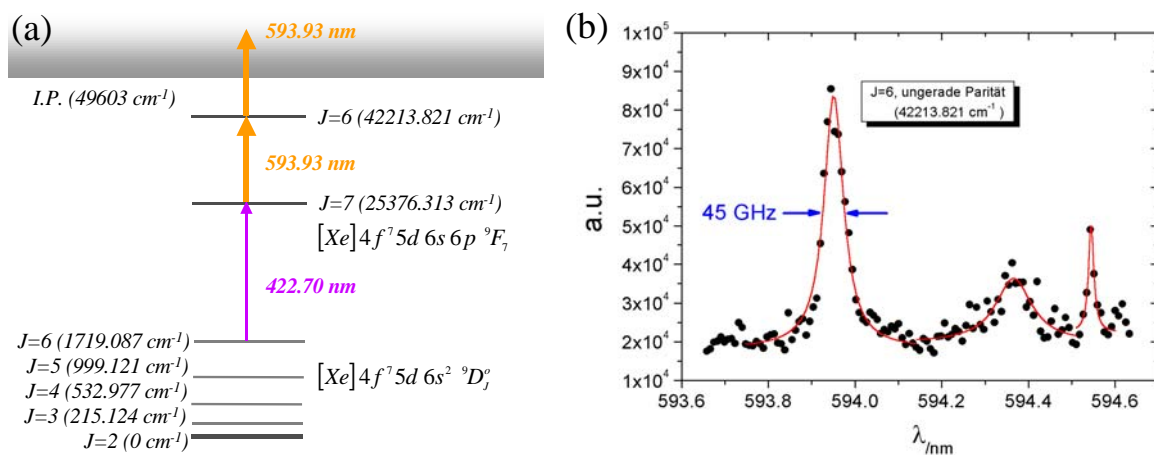


Abb. 6.6.: Anregungsschema (a) und spektraler Scan über den zweiten Anregungsschritt (b) bei einem zweifach resonanten Ionisationsschema von Gadolinium.

6.5. Drei-Farben-Ionisationsschemata

Um im Rahmen unseres Laserexperimentes eine möglichst selektive und auch effiziente Ionisation zu realisieren, bietet sich ein Drei-Farben-Schema an, wie es bereits in Kapitel 4.1. diskutiert wurde: Im ersten Schritt wird das Atom bei wenig Laserleistung in einen möglichst hochliegenden Zustand angeregt, woraufhin das zweite Photon eine weitere Anregung bis möglichst nahe an das Ionisationpotential realisiert, von wo aus es mit einem starken Laserstrahl mit Photonen geringer Energie ionisiert wird.

Der Vorteil dieses Schemas liegt bei der Verwendbarkeit einer hohen Ionisationslaserfluenz, von welcher aber wegen der geringen Photonenenergie kaum nicht-resonanter Untergrund zu erwarten ist. Generell ist für jeden zusätzlichen Anregungsschritt in einer Anregungsleiter mindestens etwa eine Größenordnung mehr Laserleistung aufzubringen, um Sättigung der Übergänge zu erreichen (vgl. etwa [Hor03, Kun04b, Mül04]). Wir entschieden uns, den ersten

Anregungsschritt bei Wellenlängen zwischen 422 nm und 428 nm mit einem weiteren im gelben Spektralbereich zwischen etwa 570 nm und 600 nm zu kombinieren, weil man für diese Region zum einen den effizientesten Laserfarbstoff Rhodamin 6G einsetzen kann, zum anderen aber mit dieser Anregung in einen hochliegenden Zustand von Gadolinium gelangt, von welchem aus man mit der von den Nd:YAG-Pumplasern ausreichend zur Verfügung stehenden Infrarotstrahlung bei 1064 nm ionisieren kann.

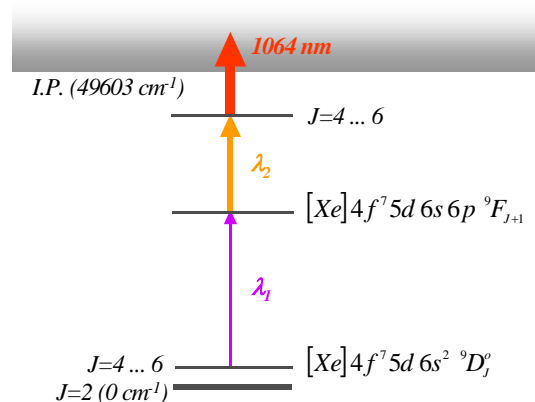


Abb. 6.7.: Drei-Farben-Anregungsschemata für Gadolinium, beginnend mit einem Anregungsschritt im blauen Spektralbereich, gefolgt von einem Schritt zwischen 570 und 600 nm und einem Ionisationsschritt bei 1064 nm (Details im Text).

#	Übergangs-Kombination	Niveaus [cm^{-1}]	Wellenlängen (Vak.) [nm]
1	[Xe] $4f^7 5d 6s^2 ^9D_6^o$ – [Xe] $4f^7 5d 6s 6d ^9F_7$ – J=6-Niveau [NIST]	1719.087 cm^{-1} $25317.313 \text{ cm}^{-1}$ $42213.821 \text{ cm}^{-1}$	$\lambda_1 = 422.70 \text{ nm}$ $\lambda_2 = 593.93 \text{ nm}$
2	[Xe] $4f^7 5d 6s^2 ^9D_4^o$ – [Xe] $4f^7 5d 6s 6d ^9F_5$ – J=4-Niveau [NIST]	532.977 cm^{-1} $23999.843 \text{ cm}^{-1}$ $41021.507 \text{ cm}^{-1}$	$\lambda_1 = 426.13 \text{ nm}$ $\lambda_2 = 587.49 \text{ nm}$
3	[Xe] $4f^7 5d 6s^2 ^9D_4^o$ – [Xe] $4f^7 5d 6s 6d ^9F_5$ – J=6-Niveau [NIST]	532.977 cm^{-1} $23999.843 \text{ cm}^{-1}$ $41212.620 \text{ cm}^{-1}$	$\lambda_1 = 426.13 \text{ nm}$ $\lambda_2 = 580.96 \text{ nm}$

Tab. 6.1.: Zusammenstellung möglicher Anregungskombinationen unter Verwendung der Laserfarbstoffe Stilben 3 (420 ... 430 nm) und Rhodamin 6G (570 ... 600 nm). Es folgt jeweils ein Ionisationsschritt bei einer Wellenlänge von 1064 nm.

Das entsprechende Drei-Farben-Anregungsschema ist in Abb. 6.7. dargestellt. Für die Wellenlängen λ_1 und λ_2 können verschiedene Kombinationen gewählt werden; diese sind in Tab. 6.1. aufgeführt. Dabei wurde überprüft, welche der in der NIST-Datenbank [NIS] gefundenen Niveaus in dem Bereich zwischen 41000 und 43000 cm^{-1} mit dem ersten Anregungsschritt zu erlaubten Übergängen kombiniert werden können. Es sei angemerkt, dass

hochliegende Zustände oberhalb etwa 40000 cm^{-1} meist nur noch sehr lückenhaft aufgeführt wurden, und gewöhnlich nur eine Angabe des Hüllendrehimpulses J gemacht wurde, aber weder Konfiguration noch Termsymbol bekannt sind.

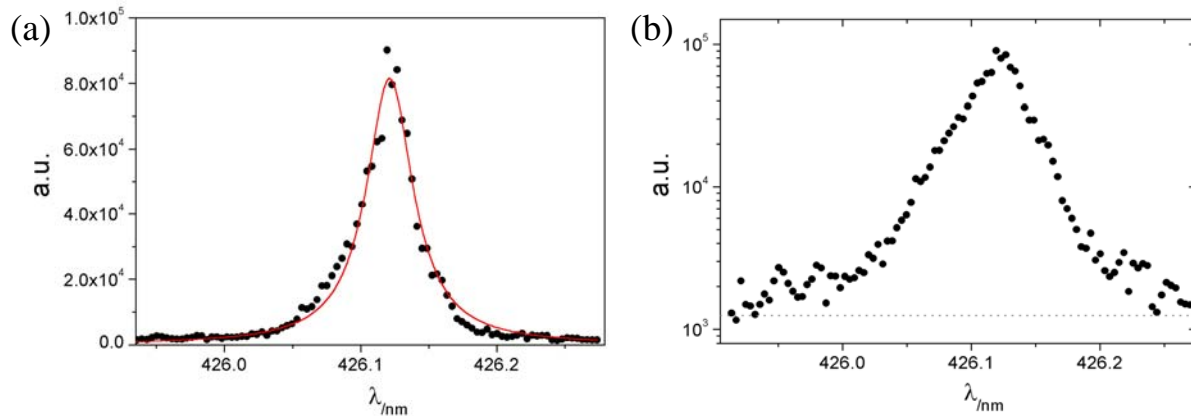


Abb. 6.8.: Drei-Farben-Scan über den ersten Resonanzübergang von Schema # 3 aus Tab. 6.1. (a) linearer und (b) logarithmischer Intensitätsmaßstab. Als Fitkurve in (a) wurde eine Lorentzkurve verwendet; in (b) wurde eine Strichlinie zur Kennzeichnung des nicht-resonant gebildeten Untergrundes eingetragen.

Die erzielte Resonanzüberhöhung um etwa zwei Größenordnungen gegen den nicht-resonant gebildeten Untergrund sei beispielhaft an Schema # 3 von Tabelle 6.1. demonstriert (Abb. 6.8.). Sie beträgt somit etwa eine Größenordnung mehr als bei dem früher verwendeten einfach resonanten „Blau+UV“-Ionisationsschema. Zusätzlich wurde bei der Wahl der Anregungsleiter darauf geachtet, daß sie von einem thermisch gut besetzten J-Zustand des ablatierten Gd-Gases startet (siehe dazu Kap. 6.3.; die stärksten Besetzungen wurden für $J=3$ und $J=4$ gemessen; hier beginnt die Anregungsleiter bei einem ${}^9\text{D}_4^0$ -Zustand!).

Für den Scan wurden Pulsenergien von etwa $5\ \mu\text{J}$ für den ersten, $50\ \mu\text{J}$ für den zweiten und $1.3\ \text{mJ}$ für den Ionisationsschritt bei $1064\ \text{nm}$ verwendet. Die Laserstrahlen wurden dabei alle auf einen Strahldurchmesser von etwa einem mm fokussiert.

Die Demonstration der Resonanzüberhöhung resonant gebildeter Ionen wird in Kapitel 7 im Zusammenhang mit den entsprechenden Massenspektren nochmals intensiviert aufgegriffen werden.

6.6. Sättigungskurvenanalyse für den Drei-Farben-Ionisationsprozeß

Die Sättigung des Anregungsprozesses äußert sich nicht nur in der beobachteten Resonanzlinienbreite, sondern vor allem auch in der Ionenausbeute. Untersucht man die Ionenausbeute in Abhängigkeit der Laserpulsenergie, so ist es wichtig, dass das

Bestrahlungsvolumen möglichst gleich bleibt, wie bereits in Kap. 4.5. ausgeführt wurde. Für die nachfolgenden Sättigungsuntersuchungen wurde stets eine Blende zur Festlegung der lateralen Strahlausbreitung verwendet, so daß die Ionisationsregion bei unterschiedlicher Laserleistung in guter Näherung als gleichbleibend betrachtet werden kann.

In Abb. 6.9.(a) ist die Ionenausbeute bei zunehmender Pulsenergie im ersten Schritt (@ 426.13 nm) des Drei-Farben-Schemas # 3 aus Tabelle 6.1. (Pulsenergien: 30 μJ @ 580.96 nm, 1.3 mJ @ 1064 nm, Strahltaile jeweils ~ 1 mm) dargestellt. Der Laserstrahl für den ersten Anregungsschritt war dabei stärker fokussiert als die anderen (Strahltaile ~ 300 μm), um das Ionisationsverhalten über einen möglichst weiten Fluenzbereich zu studieren. Zunächst beobachtet man ein exponentielles Sättigungsverhalten gemäß 4.60., wie es auch aus der Simulationsrechnung in Abb. 4.8.(b) erhalten wird. Das Sättigungsplateau wird bei einer Pulsenergie von etwa 80 nJ erreicht, was einer Sättigungsleistungsdichte von $80 \text{ nJ} / (4 \text{ ns} \cdot 0.1 \text{ mm}^2) \approx 20 \text{ kW} / \text{cm}^2$ entspricht.

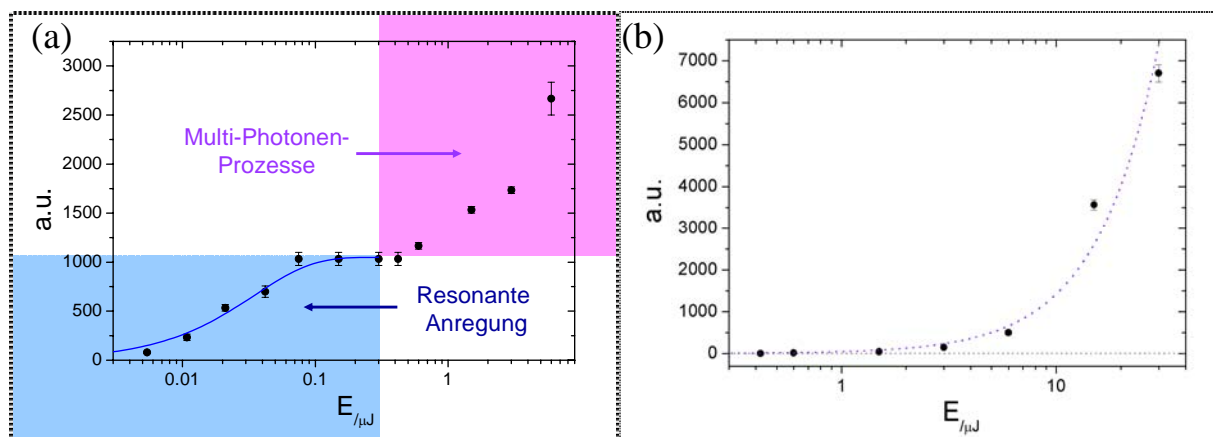


Abb. 6.9.: (a) Sättigungskurve für den ersten Anregungsschritt innerhalb des Drei-Farben Ionisationsschemas über einen breiten Leistungsbereich. Die Bereiche einer resonanten Anregung und einer Multi-Photonen-Anregung sind farblich abgehoben. (b) Zum Vergleich wurde die Ionenausbeute gegen die Pulsenergie unter ausschließlicher Verwendung des Laserstrahls für den ersten Anregungsschritt untersucht (s. Text).

Bei höheren Pulsenergien als 0.3 μJ setzt eine erneute Ionenbildung ein. Diese Ionen werden nun nicht mehr selektiv über Resonanzionisation gebildet, sondern stammen von Multi-Photonen-Prozessen aus anderen besetzten Zuständen, wie etwa den restlichen des $^9\text{D}_J^0$ -Grundzustand-Multipletts oder möglicherweise höher angeregten Niveaus.

Beide Regimes sind in Abb. 6.9. (a) farbig gegeneinander abgehoben. In Abb. 6.9.(b) wurde die Ionenbildung in dem Multi-Photonen-Bereich nochmals getrennt untersucht; dazu wurden die beiden anderen Laserstrahlen geblockt.

Die Ionenausbeute von Multi-Photonen-Anregung sollte bei simultaner Anregung mit i Photonen näherungsweise polynomial mit der i -ten Potenz der Laserleistung P steigen (siehe dazu [Let87]):

$$N(P) \propto \sum_i a_i P^i, \quad (6.3)$$

wobei in diesem Ausdruck die Möglichkeit konkurrierender Ionisationspfade zugelassen wurde. Deutet man den beobachteten Anstieg der Ionenausbeute oberhalb von 300 nJ als Multi-Photonen-Prozesse aus dem ${}^9D_J^0$ -Grundzustandsmultiplett, so sollte der polynomiale Grad bei drei zur Ionisation benötigten blauen Photonen @ 426.13 nm genau drei betragen. Der hier beobachtete Anstieg lässt jedoch bestenfalls Polynomgrade zwischen $i=1$ und $i=1.5$ zu, was auf eine Ionisation von höheren Zuständen aus hindeutet.

Das spätere Einsetzen der Multi-Photonen-Ionisation in Abb. 6.9.(b) bei etwa 3 μJ /Puls kann durch das Fehlen der Laserstrahlung der beiden anderen Anregungsschritte erklärt werden, durch welche zusätzliche Anregungspfade erschlossen werden können. Zur Überprüfung des quasi nicht-selektiven Charakters dieser Ionenbildung wurde der Farbstofflaser um etwa 200 GHz rotverstimmt, woraufhin sich die Ionenausbeute nicht merklich änderte.

In Abb. 6.10.(a) wird eine Sättigungskurve für den zweiten Anregungsschritt gezeigt. Wieder wurde ein exponentieller Sättigungsfit verwendet; das Sättigungsplateau wird hier bei einer Pulsenergie von etwa 10 μJ erreicht. Bei 426.13 nm wurde hier eine Pulsenergie von 0.1 μJ eingestrahlt, um in Sättigung des ersten Schrittes zu sein; bei 1064 nm wurden wiederum 1.3 mJ eingesetzt. Bei der Strahltaile des gelben Laserstrahls von etwa einem Millimeter ergibt sich eine Sättigungsleistungsdichte von circa $20 \mu\text{J} / (4\text{ns} \cdot 1\text{mm}^2) \approx 500 \text{ kW/cm}^2$. Sie liegt damit über eine Größenordnung (ca. Faktor 25) höher als im ersten Anregungsschritt.

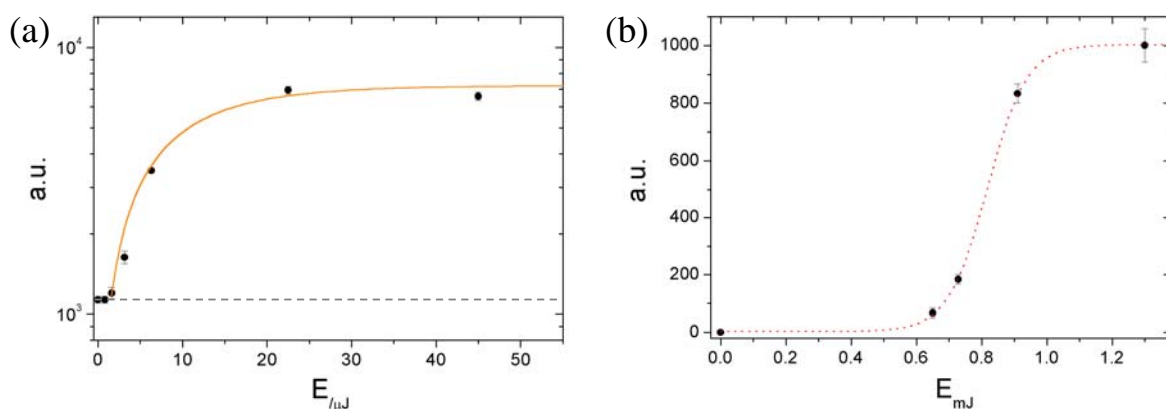


Abb. 6.10.: Sättigungskurven für den zweiten resonanten Anregungsschritt (a) und den Ionisationsschritt (b) innerhalb des Drei-Farben-Ionisationsschemas. Als Fits wurden eine exponentielle Sättigungskurve (a) und eine Interpolationskurve (b) gemäß 6.4. verwendet. Die Strichlinie in (a) kennzeichnet die Ionenausbeute ohne gelben Schritt.

Im Infrarot-Ionisationsschritt beobachtet man bei Sättigung beider resonanter Schritte ($0.1 \mu\text{J}$ @ 426.13 nm und $30 \mu\text{J}$ @ 580.96 nm) zunächst praktisch kein Ionensignal bis zu einer Schwelle von etwa 0.5 mJ , einen merklichen Anstieg der Ionenausbeute bis etwa 1 mJ , und ab da eine Ausbeutesättigung (siehe Abb. 6.1.(b)). Um dieses Verhalten modellhaft zu erfassen, wurde -durch die Betrachtungen von 4.61. und 4.62. motiviert- sowohl der Anstieg als auch der Übergang in ein Sättigungsplateau als exponentiell angenommen. Als Interpolationsformel zwischen beiden Bereichen bietet sich der Ansatz

$$N(I) = N_0 \left(1 - \frac{1}{1 + \exp((I - I_s)/I_{sat})} \right) \quad (6.4)$$

mit einem empirisch zu ermittelnden Schwellen-Wert I_s an. Zwei Grenzfälle seien kurz erläutert: (a) Für $I \gg I_s$ und $I \geq I_{sat}$ erhält man wegen der Dominanz des Exponentialterms im Nenner von 6.4. approximativ die Sättigungskurve 4.62. Sie ist durch die räumlich begrenzte Sättigung der Ionenausbeute bedingt. (b) Für $I \geq I_s$ und $I < I_{sat}$ nähert sich das Verhalten, wie gefordert, einem exponentiellen Anstieg¹ gemäß 4.61. Er ist Ausdruck für die zunehmende Entleerung des oberen angeregten Niveaus.

Aus Abb. 6.10.(b) läßt sich demnach die Sättigungsleistungsdichte für den Ionisationsschritt im Rahmen dieses Experimentes zu $1.3 \text{ mJ} / (5 \text{ ns } 1 \text{ mm}^2) \approx 65 \text{ MW} / \text{cm}^2$ bestimmen.

6.7. Einstufige resonante Anregung mit UV- und IR-Ionisation im Vergleich

Bereits in dem einstufig resonanten Anregungsschema kann die Resonanzüberhöhung gegen nicht-resonanten Untergrund durch geeignete Wahl der Ionisations-Wellenlänge und durch geschickte Kombination mit dem ersten Anregungsschritt merklich optimiert werden. Während durch die Ionisation mit dem UV-Licht der dritten Harmonischen des Nd:YAG-Lasers (@ 355 nm) verstärkt nicht-resonanter Untergrund zu erwarten ist, weil hier ein Zwei-Photonen-Prozeß in der Regel ausreicht, um eine Ionisation vom Grundzustand sämtlicher Elemente aus zu bewirken, muß unter Verwendung der Grundwelle (@ 1064 nm) bei Gadolinium beispielsweise ein Fünf-Photonen-Prozeß eintreten, um das Atom aus dem Grundzustand zu ionisieren.

¹ Dies erkennt man nach kurzer Rechnung ($\exp(\dots) = E \ll I$): $(1 - [1/(1+E)]) = 1 - (1-E)/([1+E]/[1-E]) = 1 - (1-E)/(1-E^2) \sim 1 - (1-E) = E$.

In Abb. 6.11. sind einige ausgezeichnete Anregungspfade für die Ionisation von Gadolinium mit UV- und IR-Strahlung des Nd:YAG-Lasers illustriert, und zwar für Pfade mit je einem resonanten Schritt (a) und nicht-resonante Multi-Photonen-Pfade (b). Wählt man für den resonanten Anregungsschritt speziell den Übergang ${}^9D_6^o - {}^9F_7$ (@ 422.70 nm) in Gadolinium, so erhält man im Falle der IR-Ionisation eine zusätzliche Verstärkung des Resonanzpeaks durch benachbarte Resonanzen. In Abb. 6.12.(a) lassen sich bei Blauverstimmung des ersten Schrittes um etwa 0.07 nm, bzw. um 0.16 nm, zwei weitere Resonanzen erkennen, welche allerdings nicht aus den in der NIST tabellierten Niveaus identifizieren ließen. Zumindest ist jedoch klar, daß diese Resonanzen nicht von autoionisierenden Zuständen stammen können, weil sie durch die alternative UV-Ionisation bei $\lambda = 355 \text{ nm} = 1/3 * 1064 \text{ nm}$ (entsprechend einem Photon @ 3ω versus drei Photonen @ ω) auch bei ausgedehnteren Scan als in Abb. 6.12.(b) abgebildet, *nicht* beobachtet werden.

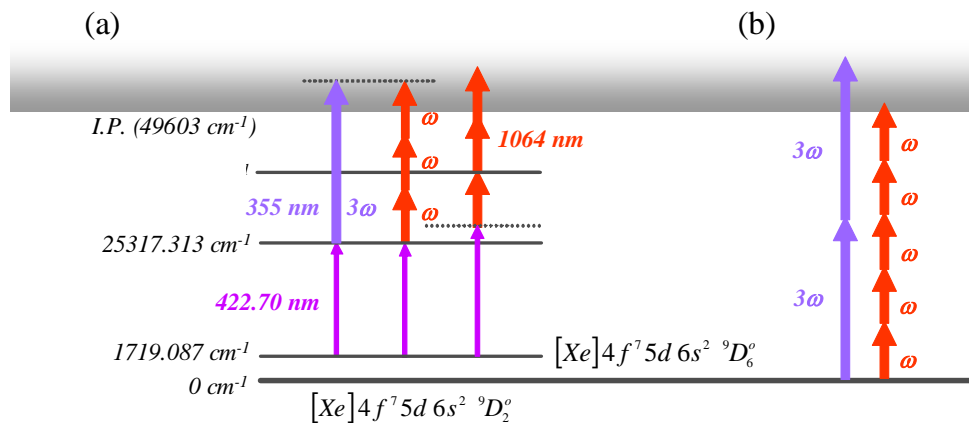


Abb. 6.11.: (a) Anregungspfade mit einem resonanten Übergang im ersten Schritt und einer UV-, bzw. IR-Anregung zur Ionisation im Vergleich. Mit der IR-Ionisation bei 1064 nm ergibt sich hier ein zusätzlicher quasi-resonanter Zwei-Photonen-Pfad in eine höherliegende Resonanz. (b) Nicht-resonante Multi-Photonen-Prozesse mit UV- und IR-Anregung zum Vergleich.

Mit diesem Anregungsschema kann bei Rotverstimmung um etwa 200 GHz von der starken Resonanz aus eine vergleichsweise starke Überhöhung des Resonanzpeaks erzielt werden, wie durch Gegenüberstellung mit dem analogen UV-Schema in Abb. 6.12.(b) zu erkennen ist. Hier wurde der gleiche Scan über den ${}^9D_6^o - {}^9F_7$ - Übergang @ 422.70 nm durchgeführt, aber mit UV-Licht bei 355 nm ionisiert. Die Pulsenergien betragen für die UV- und für die IR-Ionisation jeweils etwa 1.3 mJ; für den ersten Anregungsschritt um 422.70 nm wurde eine Pulsenergie 60 nJ verwendet.

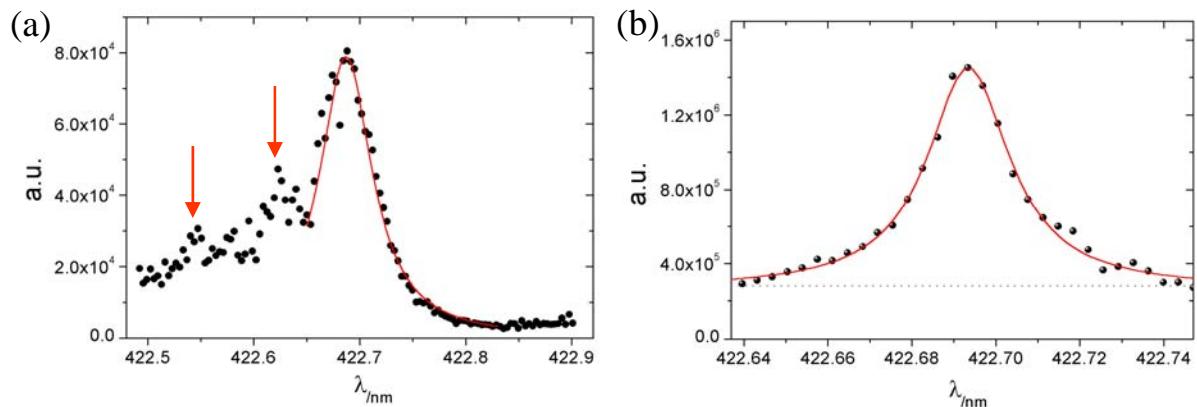


Abb. 6.12.: Realisierung zweier Zwei-Farben-Schemata mit gleichem ersten Resonanzübergang, aber mit starker Beeinflussung des Resonanzscans durch die spezielle Wahl des Ionisationsschrittes: (a) Ionisation bei einer IR-Wellenlänge von 1064 nm, wobei zwei zusätzliche benachbarte Resonanzen beobachtet werden; (b) Ionisation bei einer UV-Wellenlänge von 355 nm (Erläuterungen siehe Text).

6.8. Zeitliche Variation resonanter Laserpulse

Abschließend soll der Aspekt der zeitlichen Überlagerung resonanter Laserpulse betrachtet werden. Im Idealfall müssen alle Laserpulse zeitlich möglichst gut aufeinander abgestimmt sein, um eine möglichst effiziente Nachionisation zu realisieren. Umgekehrt kann man aus der zeitlichen Variation der unterschiedlichen Anregungsschritte eine Information über die zeitliche Besetzung bestimmter Niveaus, und somit auch eine Aussage über Lebensdauern von Zuständen in dem laserablatierten atomaren Ensemble erhalten.

Im Falle des zweifach resonanten Schemas aus Abb. 6.16.(a) kann die zeitliche Variation der gelben gegen die blauen Laserpulse verwendet werden, um die zeitliche Besetzung des ersten angeregten 9F_7 -Niveaus bei $25376.383 \text{ cm}^{-1}$ zu erproben. In der Literatur wird hierfür die spontane Emissionsrate $A_{21} = 6.7 \cdot 10^7 \text{ Hz}$ angegeben [PMP], entsprechend einer Lebensdauer von $\tau = 14.9 \text{ ns}$. Das zeitliche Abklingen des Ionensignals bei Veränderung der Zeitdifferenz zwischen beiden Laserpulsen ist in Abb. 6.13.(b) dargestellt, ausgehend von der optimalen Ionenausbeute. Unter Verwendung einer exponentiellen Zerfalls-Fitkurve erhält man aus den Daten eine effektive Lebensdauer von $\tau \approx 8.5 \text{ ns}$, was eine merkliche Reduktion bedeutet. Die Ursache kann in sowohl inelastischen als auch in meist viel häufiger auftretenden elastischen Stößen begründet sein. Diese können- wie in Kapitel 4 gezeigt wurden- im Falle einer adiabatischen Kopplung ebenfalls populationsstörend wirken.

Andererseits wird die Lebensdauer sicher auch durch den Sättigungseinfluß der intensiven Laserstrahlung reduziert. Nach Einsteinscher Energie-Zeit-Unschärfe wird die Lebensdauer τ durch die Zunahme der energetischen Unschärfe gemäß $\tau \geq \hbar/\Delta E$ verringert.

Die Pulsenergien lagen in diesem Experiment bei 100 nJ für blauen, und bei 60 μ J für den gelben Laserpuls. Die zeitliche Breite der Laserpulse wurde nicht berücksichtigt; sie würde die effektiv bestimmte Lebensdauer noch weiter reduzieren, weil dann noch die zeitliche Überlagerung der Pulse miteinbezogen würde. Der aus Abb. 6.13.(b) bestimmte τ -Wert stellt somit eine Obergrenze dar.

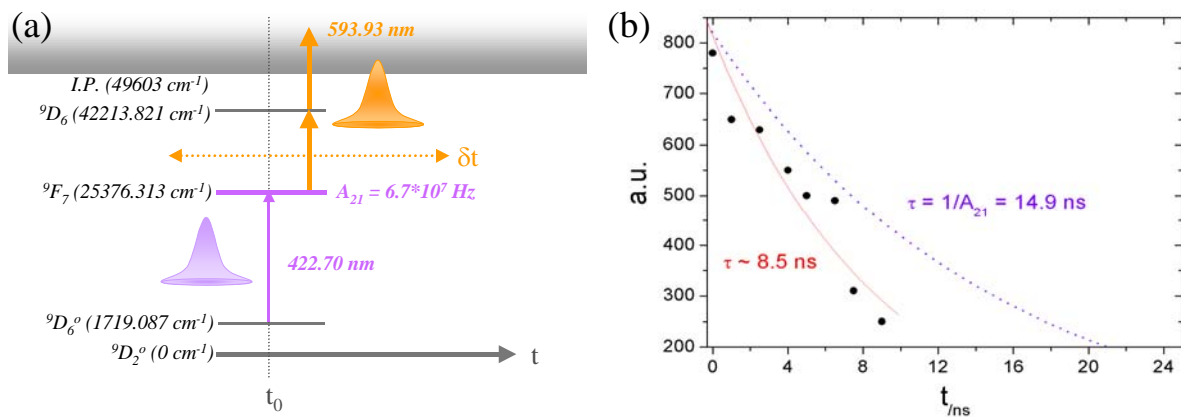


Abb. 6.13.: (a) „Pump-Probe“-Schema für eine effektive Lebensdauerbestimmung des 9F_7 -Zustandes. (b) Exponentielle Abklingkurve der Ionenausbeute und Vergleich mit der Prognose für einen ungestörten spontanen Zerfall des 9F_7 -Niveaus.

7. Analytische Spezifikationen

7.1. Optimierung des Laser-Analyseprozesses

Die spektrale und zeitliche Optimierung der Nachionisations-Laserpulse, und auch ihre räumliche Anpassung an die ablatierte Atomwolke werden hier beschrieben.

Vor dem Start des Experimentes muß sichergestellt sein, daß der Desorptionslaser die Probe möglichst auf einer Position auf der ionenoptischen Achse der Ionenquellenkonfiguration trifft, da sonst mit einem massiven Ionenverlust zu rechnen ist. Dies kann zum einen über eine Optimierung des reinen Desorptionionen-Signals, zum anderen aber auch durch die Kontrolle der Desorptionslaserstrahl-Position auf einer fluoreszierenden Papieroberfläche auf dem Targethalter über Beobachtung mit einer weiteren CCD-Kamera bewerkstelligt werden.

Wie bereits in Kapitel 5 erläutert wurde, können die Positionierungs-Laserpulse über Reflexe an einer Glasplatte mittels CCD-Kamera sowohl in ihrer relativen Position, als auch ihre Form und ihre Fokussierung betrachtet werden. In Abb. 7.1. sind als Beispiel Abbilder der Positionierungs-Strahlen bei Fokussierung mit verschiebbarer plankonvexer Zylinderlinse (a) und sphärischer Plankonvex-Linse (b) (beide Linsen $f = 300$, Laser-Wellenlänge $\lambda \sim 423$ nm) zu sehen, wobei auf den Monitor jeweils ein Koordinatensystem für die Positionskalibration aufgebracht werden kann. Jeder Laserstrahl erscheint hier doppelt, weil die Glasplatte wegen breiter spektraler Einsetzbarkeit nicht beschichtet wurde.

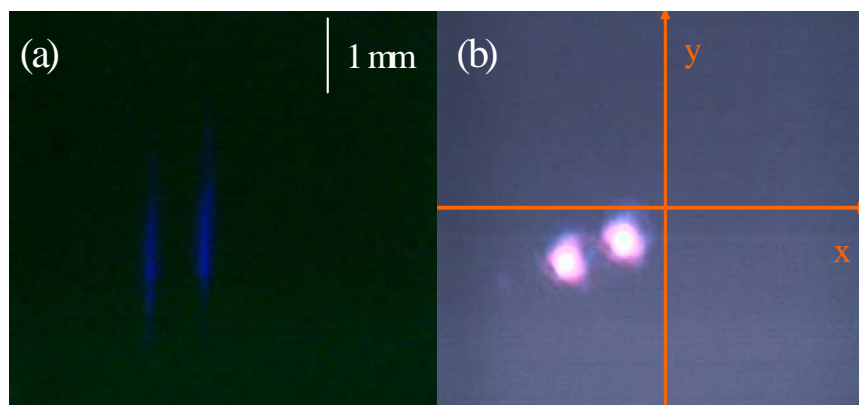


Abb. 7.1.: Abbilder von Positionierungs-Laserpulsen auf dem CCD-Kamera-Monitor bei strichförmiger (a) und runder (b) Strahlfokussierung, wie sie am Ort der Laserionisation zu erwarten sind und zur räumlichen Justage dienen können. Dabei werden die Laserstrahlen an Vorder- und Rückseite des Strahlteilers reflektiert, was zur doppelten Strahlabbildung auf dem CCD-Chip führt.

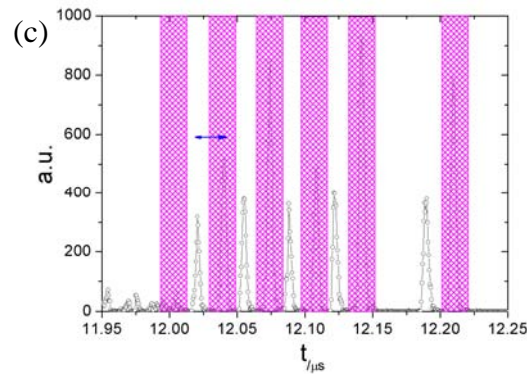


Abb. 7.2.: Eine weitere räumliche Justagemöglichkeit besteht in der Beobachtung zeitlich und räumlich unterschiedlich gebildeter Ionengruppen im Flugzeitspektrum (Linearmodus), welche von noch leicht versetzten Laserstrahlen gebildet werden, wie hier anhand zweier zeitlich versetzter Gd-Flugzeitspektren zu erkennen ist (eines davon ist durch Schraffierung markiert).

Eine weitere relative räumliche Kontrollmöglichkeit über die unterschiedlichen Positionierungs-Laserpulse besteht in der direkten Beobachtung der Flugzeitspektren während der Signaloptimierung: Im Falle von Spektrum 7.2. wurde zur Einstellung des Drei-Farben-Schemas ($\lambda_1 = 422.70$ nm, $\lambda_2 = 593.93$ nm, $\lambda_3 = 1064$ nm) die halbe bis volle verfügbare Farbstofflaser-Leistung für den blauen (~ 50 μ J) und den gelben Schritt (~ 100 μ J) in die Ionenquelle eingestrahlt, und die relative zeitlich-räumliche Justage beider Strahlen anhand zweier getrennter Gd-Signalgruppen beobachtet; beim Zusammentreffen beider Flugzeitspektren sind die Strahlen optimal überlagert. Da der infrarote Ionisationsschritt für sich üblicherweise zu keiner ausgeprägten Ionenbildung führt, muß er nach Abschwächung der Farbstofflaser-Strahlen über eine Steigerung des doppelt resonanten Signals optimiert werden. Bei dieser Justagemöglichkeit ionisiert man zwar nicht die ganze Atomwolke, weil man offensichtlich räumlich selektiv arbeitet; man kann dafür aber bereits im linearen Meßmodus eine gute Flugzeitpeak-Auflösung erzielen. Zudem wird durch diese Justagemöglichkeit demonstriert, daß bei beiden Farbstofflasern bereits ein ausreichend hoher Photonenfluß vorliegt, um Multi-Photon-Prozesse zu realisieren. Nach Überlagerung aller Strahlen werden die Leistungsdichten so reduziert, daß eine selektive Anregung stattfindet.

7.2. Resonanzüberhöhte Flugzeitspektren und Elementselektivität

Bei optimierten Leistungsdichte-Verhältnissen der einzelnen Positionierungs-Laserpulse läßt sich eine beträchtliche Überhöhung der resonant gebildeten Flugzeitpeaks gegenüber solchen erkennen, welche unter Verstimmung des ersten Resonanzübergangs gebildet werden. Je

größer diese Resonanzüberhöhung ist, desto besser sollte die Diskriminierung von nicht-selektiv gebildetem ionischem Untergrund sein.

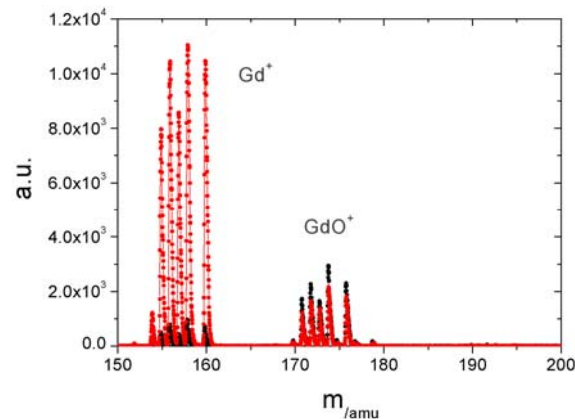


Abb. 7.3.: Resonanzüberhöhung des atomaren Anteils bei einfach resonanter Ionisation von Gadolinium mit UV-Ionisationsschritt (rot: in atomarer Resonanz gebildete Ionen; schwarz: Ionenbildung bei Verstimung des Farbstofflasers; siehe Text für mehr Details).

Für die Spektren in Abb. 7.3. wurde ein bereits im letzten Kapitel ausführlich erläutertes einfach resonantes UV-Ionisationsschema verwendet ($0.3 \mu\text{J}$ @ $\lambda_1 = 422.7 \text{ nm}$ und 1.3 mJ @ $\lambda_2 = 355 \text{ nm}$ zur Ionisation), wobei das rote Spektrum die Gadoliniumspezies in Resonanz und das schwarze die entsprechenden Anteile bei Rotverstimung um 200 GHz darstellen. Der resonante Übergang ist hierbei gesättigt, wie bereits anhand der Sättigungskurven in Kap.6.6. demonstriert wurde.

Während der molekulare GdO^+ -Anteil bei Verstimung der Resonanzwellenlänge praktisch unbeeinflusst bleibt, eher noch wegen fortschreitender Abtragung der molekularen Oberflächenschicht abnimmt, erkennt man bei Einstrahlung der resonanten Wellenlänge eine Resonanzüberhöhung der Gd^+ -Ionenbildung um etwa das 11-fache, d.h. um etwa eine Größenordnung.

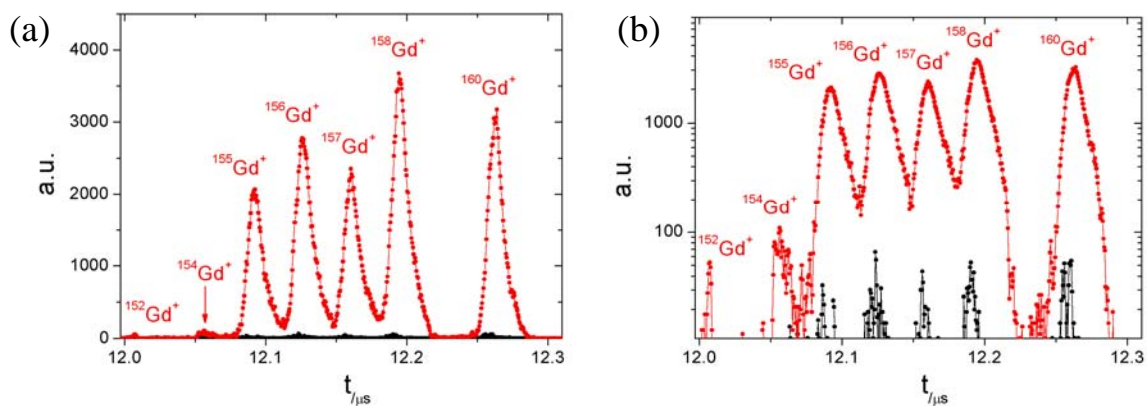


Abb. 7.4.: Resonanzüberhöhung bei Drei-Farben-Schema mit zwei resonanten Schritten und einem IR-Ionisationsschritt (rotes Spektrum), welche durch Verstimung des ersten Anregungsschrittes beide aus der

Resonanzposition gebracht werden (schwarzes Spektrum): (a) lineare Intensitätsskala, (b) logarithmischer Maßstab zur Hervorhebung der selteneren Isotope Gd-152 und Gd-154.

Eine noch deutlich bessere Resonanzüberhöhung läßt sich im Drei-Farben-Schema (300 nJ @ $\lambda_1 = 422.70$ nm, 50 μ J @ $\lambda_2 = 593.93$ nm, 1.3 mJ @ 1064 nm) erzielen. In Abb. 7.4 (a) sind wiederum zwei Gd-Spektren zu sehen (hier auf einer Flugzeitskala), wobei wiederum im Falle des schwarzen Spektrums eine Rotverstimmung um 200 GHz vorgenommen wurde; in Abb. 7.4.(b) ist das gleiche Spektrum nochmals mit eingengtem Flugzeit-Fenster in logarithmischen Maßstab dargestellt. Hier läßt sich eine Resonanzüberhöhung um etwa das 60-fache erkennen.

Es sei noch angemerkt, daß hier die Laserstrahlen zur Postionisation nur schwach fokussiert wurden (Taille ~ 1 mm), um einen möglichst großen Teil der Atomwolke anzuregen; entsprechend breit erscheinen die Flugzeit-Peaks im Spektrum bei kontinuierlicher Extraktion und Detektion im linearen Meßmodus.

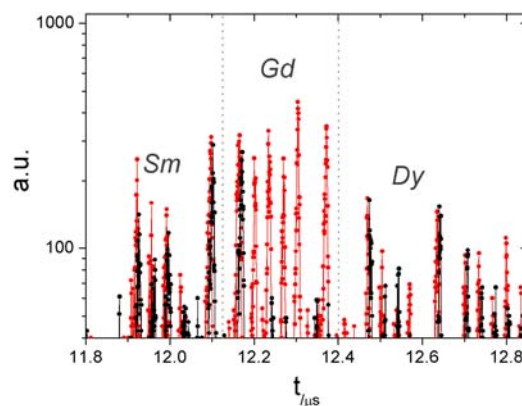


Abb. 7.5.: Vergleich der Gd^+ -Ionenbildung aus einem „Isobaren-Cocktail“ mit gleichen Anteilen von Gd, Sm und Dy bei Postionisation mit einem Drei-Farben-Schema in Gd-Resonanz (rot) und bei Verstimmung (schwarz). Der Gd-Anteil läßt sich durch Vergleich beider Spektren von den konkurrierenden Isobaren abheben.

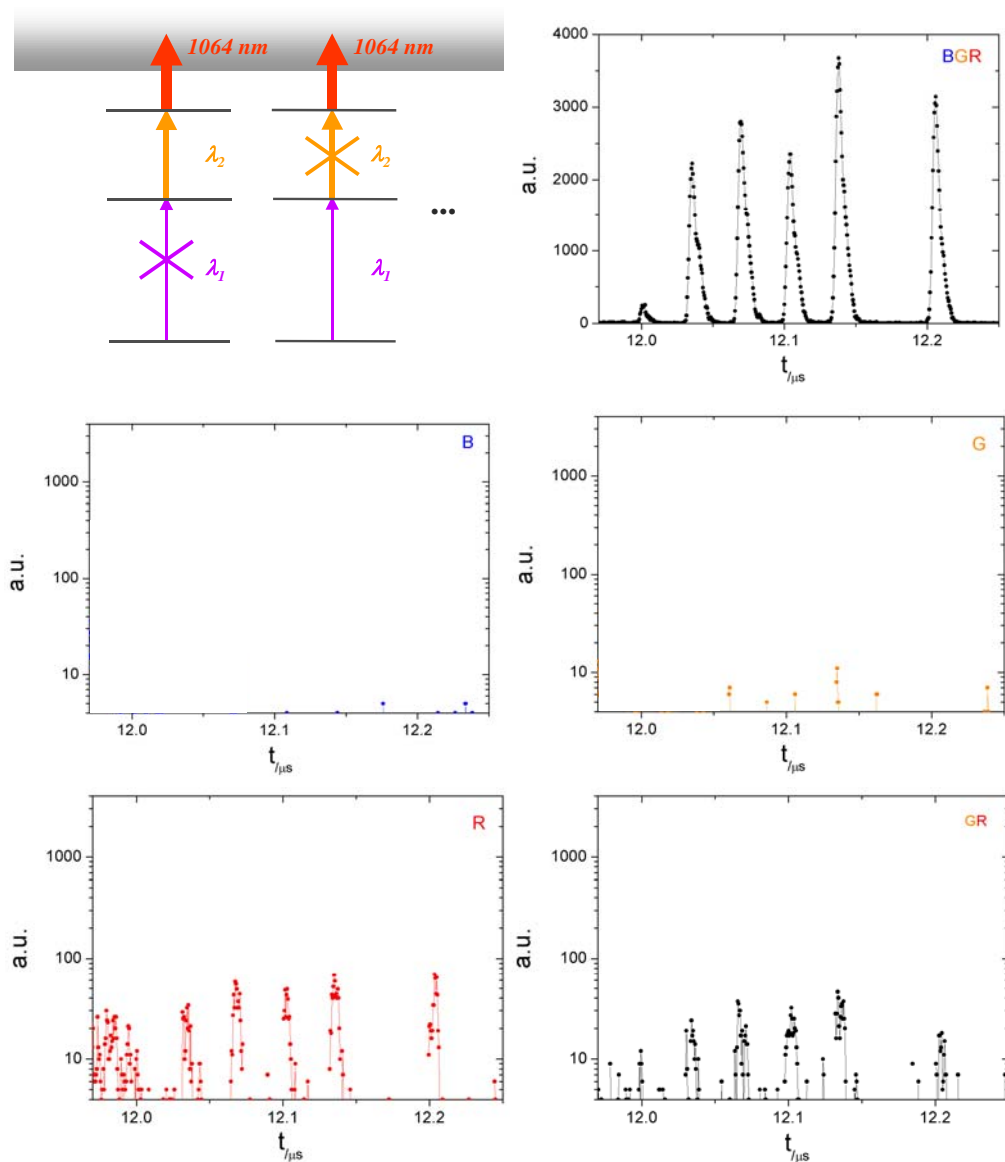
Mit diesem Drei-Farben-Schema wurde die Elementselektivität bei doppelt resonanter Ionisation überprüft. Dazu wurde ein μ l einer leicht sauren wäßrigen Nitrat-Lösung aus je $3 \cdot 10^{13}$ Atomen Gadolinium und der Isobaren Samarium und Dysprosium auf einem Glaskohlenstoff-Target auf etwa 3 mm^2 ausgetrocknet, und mit jeweils 50 Desorptionspulsen abgetragen und nachionisiert. Wiederum wurde das schwarze Spektrum bei Rotverstimmung des ersten Anregungsschrittes um 200 GHz aufgenommen, während das rote Spektrum in Resonanz aufgenommen wurde.

Aus leider bislang nicht geklärtem Grund wird aus dem Cocktail deutlich mehr Samarium und Dysprosium desorbiert, wie anhand des nicht-resonanten Spektrums (schwarz) zu erkennen ist. Dennoch eignet sich der Isobarencocktail, um die Resonanzüberhöhung der Gadoliniumisotope bei Einstrahlung resonanter Wellenlängen innerhalb des Drei-Farben-

Anregungsschemas zu demonstrieren. In Abb. 7.5. sind zwei Nachionisations-Flugzeitspektren abgebildet, anhand derer man deutlich eine Abhebung der resonant gebildeten Gadolinium-Isotope gegen die nicht-resonant gebildeten erkennt, wogegen sich die Ionenausbeuten der Samarium- und Dysprosium-Isotope beim Vergleich beider Flugzeitspektren praktisch nicht unterscheiden.

In der Praxis müßte man in diesem Fall ein mit resonantem Laserlicht und ein mit verstimmtten Lasern aufgenommenes Spektrum des gleichen Probepunktes bei sonst gleichen Laserleistungsdichten aufnehmen, um daraus ein Differenzspektrum mit reduzierten Isobarenbeiträgen zu erhalten.

7.3. Prozeßpfad-Anteile im Drei-Farben-Schema



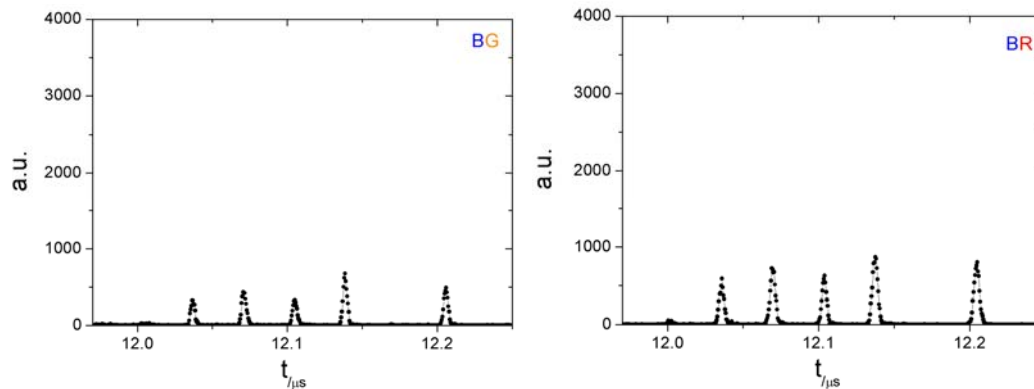


Abb. 7.6.: Aufstellung simultan auftretender Ionisationspfade im „Drei-Farben-Schema“, welche durch Aufnahme von Gd-Flugzeitspektren bei abwechselnden Blocken von einem oder zwei der drei Laserstrahlen erhalten wurde (zur Spektrenbezeichnung siehe Text). Zur Hervorhebung der geringsten Ionenausbeuten wurde eine logarithmische Intensitätsskala verwendet (für die Schemata „B“, „G“, „R“ und „GR“).

Für die folgenden Untersuchungen wurde Flugzeitspektren mit je 50 Desorptionspulsen bei einer Fluenz von etwa 0.25 J/cm^2 aufgenommen; als Target wurde wie bei praktisch allen spektroskopischen Untersuchungen wiederum eine Gadolinium-Folie (Goodfellow, Dicke $100 \mu\text{m}$) verwendet.

Zum besseren Verständnis der Resonanzüberhöhung als Grundlage für einen selektiven Nachweis und des auftretenden ionischen Untergrundes wurden die konkurrierenden Anteile, welche in dem Drei-Farben-Schema zu dem integralen Ionensignal führen, durch abwechselndes Blocken einer oder zweier Laserstrahlen extrahiert. Dazu wurden die verschiedenen Anregungskombinationen in den Graphiken von Abb. 7.6. gemäß der spektralen Komponenten B(„blau“), G („gelb“) und R (für „infrarot“) gekennzeichnet. Es wurde wiederum das gleiche „BGR-Schema“ mit den gleichen Leistungsverhältnissen wie im letzten Abschnitt 7.2. verwendet; die Laserfoki in der Ionenquelle wurden nochmals optimiert.

Das ausgeprägte resonanzverstärkte Signal unter Verwendung aller drei Laserschritte vergleicht sich zunächst mit der kaum auftretenden Ionenbildung aus den Einzelschritten, wobei im Falle des blauen Anregungsschrittes zwar resonant eingestrahlt wurde, aber die Leistungsdichte viel zu gering für eine Ionisation war. Hier wäre die simultane Absorption von drei Photonen notwendig, um vom ${}^9\text{D}_J$ -Grundzustandsmultiplett über das Ionisationspotential anzuregen. Multi-Photonen-Prozesse dieser Art sind allerdings bei der geringen Leistungsdichte für den blauen Schritt praktisch nicht möglich.

Im Falle des gelben und mehr noch des infraroten Schrittes nahm die Leistungsdichte zwar deutlich zu, dafür aber die Photonenenergien und damit verbunden die Zahl der nötigen Photonen zur Ionisation des Gd-Atoms deutlich ab, wie bereits in Kap. 6 diskutiert wurde.

Wiederum von ${}^9D_J^o$ -Multipllett startend, wären im Falle des gelben Laserlichtes drei (nicht-resonante) Photonen, und im Falle des infraroten Laserlichtes sogar fünf (nicht-resonante) Photonen pro Gadolinium-Atom für die Ionisation erforderlich. Somit wurde die angestrebte Situation verwirklicht, in welcher jede spektrale Komponente für sich keinen unselektiven Untergrund erzeugt, aber die Zusammenführung eine Anregungsleiter realisiert.

Auch die in Hinsicht auf einen völlig unselektiven Untergrund wirksamste Kombination aus der relativ intensiven gelben und der intensiven infraroten Laserstrahlung ergab kein signifikantes Ionensignal. Merkliche Anteile von je etwa 15 bis 25% des Gesamtsignals der Drei-Farben-Anregung ergaben die einstufig („BR-Schema“), bzw. zweistufig („BG-Schema“) resonanten Anregungsschemata; sie führen aber ebenfalls zu einer elementspezifischen Ionisation. Der Hauptanteil des Ionensignals bei Anwesenheit dreier spektraler Komponenten stammt somit wirklich von einer Drei-Farben-Anregungsleiter.

Anhand der Gegenüberstellung der einzelnen Prozeßanteile sollte zum einen ein sowohl qualitativer als auch quantitativer Eindruck über die Gewichtung der konkurrierenden Prozesse vermittelt werden, als auch die übliche Arbeitsweise bei der Optimierung eines mehrstufigen Anregungsmusters verdeutlicht werden.

7.4. Isotopenverhältnisse bei resonanter Ionisation

Die korrekte Wiedergabe von Isotopenverhältnissen ist bei der Resonanzionisations-Spektroskopie, sowie bei allen anderen analytischen Methoden, eine nicht-triviale Aufgabe. Gerade bei schmalbandiger RIMS mit Diodenlasern kann häufig nur ein Isotop effizient angeregt werden, während alle anderen Isotope praktisch außer Resonanz zum eingestrahnten Laserlicht sind. Hier optimiert man beispielsweise durch abwechselnde, präzise kontrollierte Verstimmung des Lasersystems auf die entsprechenden Isotopie-Übergänge [Bla00b], wie es z.B. auch als Grundlage für umweltrelevante Plutonium-Messungen realisiert wurde [Kun04a].

Dieser Aufwand kann im Falle starker gepulster resonanter Laserstrahlung in der Regel reduziert werden, wenn die resonanten Laserpulse spektral breit genug sind, um Übergänge aller Isotope in Sättigung zu bringen. Beispielsweise beträgt die maximale Isotopieverschiebung in dem im folgenden verwendeten 9D_6 - 9F_7 -Übergang von Gadolinium (bei 422.70 nm) zwischen den stabilen Isotopen ${}^{152}\text{Gd}$ und ${}^{160}\text{Gd}$ 11.1 GHz (siehe [Bla00b], mit kompletter Tabellierung sämtlicher Isotopieverschiebungen der 9D_J - ${}^9F_{J+1}$ -Übergänge für alle stabilen Isotope ${}^{152}\text{Gd}$ bis ${}^{160}\text{Gd}$); die Laserlinienbreite beträgt im Falle unserer

Farbstofflaser jeweils etwa 5 GHz, so daß die spektralen Flanken bei resonanter Ionisation immer noch stark genug sein müssen, um Sättigung zu bewirken.

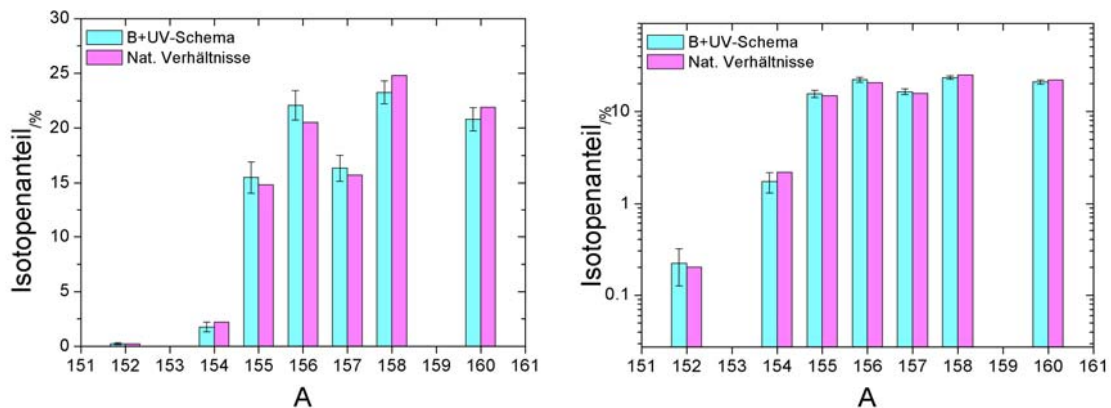


Abb. 7.7.: Mit einfach resonanter Anregung und UV-Ionisation gemessene Gadolinium-Isotopenverhältnisse im Vergleich zu den natürlichen Isotopenverhältnissen. Zur Hervorhebung der selteneren Isotope Gd-152 und Gd-154 wurde das Isotopendiagramm zusätzlich logarithmisch dargestellt.

Die bei einfach resonanter Anregung ($\lambda_1 = 422.70$ nm) und UV-Ionisation ($\lambda_2 = 355$ nm) gemessenen Isotopenverhältnisse wurden in Abb. 7.7. mit den natürlichen Isotopenverhältnissen verglichen. Dabei wurden die Kanäle der Isotopen-Massenpeaks dreier Massenspektren summiert, der elektronische Untergrund subtrahiert, und die Resultate der einzelnen Spektren gemittelt. Der Fehler ist jeweils durch die einfache Standardabweichung gegeben.

Die natürlichen Isotopenverhältnisse werden alle im Rahmen der Standardabweichung richtig reproduziert; die Abweichung vom experimentell erhaltenen Mittelwert beträgt bis zu etwa 10% bei den häufigeren Isotopen Gd-155 bis Gd-160, und bis zu etwa 20% bei den selteneren Isotopen Gd-154 und Gd-152.

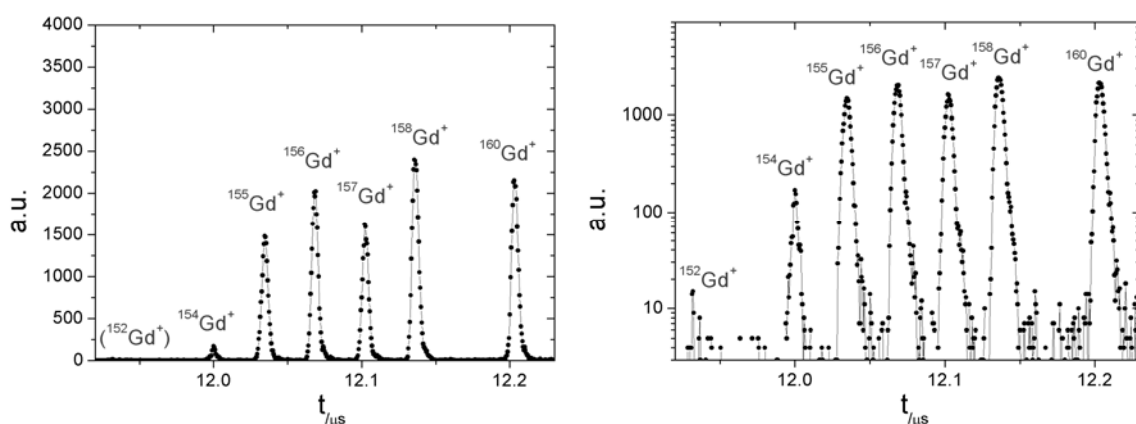


Abb. 7.8.: Isotopen-Flugzeitspektrum von doppelt resonant ionisiertem Gadolinium in linearem und logarithmischem Maßstab der Intensitätsskala.

In Abb. 7.8. ist ein exemplarisches Flugzeitspektrum mit optimierten Isotopenverhältnissen im Drei-Farben-Schema der letzten beiden Unterkapitel zu sehen. Die Optimierung geschah dabei durch Beobachtung der Isotopenverhältnisse bei minimaler Verstimmung (um wenige GHz) beider Farbstofflaser um die Resonanzpositionen. Auch hier werden die natürlichen Isotopenverhältnisse bei Mittelung über drei Spektren im Rahmen der Standardabweichung praktisch korrekt wiedergegeben (siehe Diagramm 7.9.).

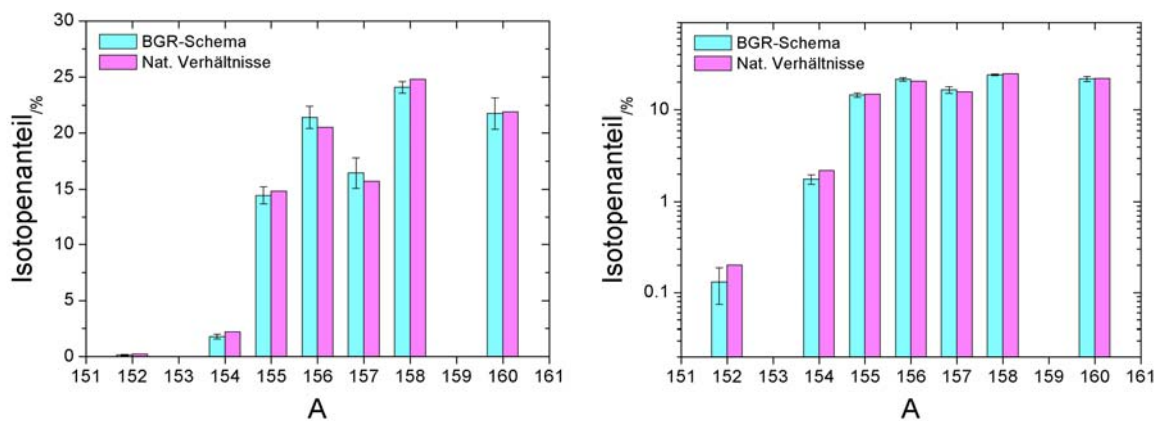


Abb. 7.9.: Gadolinium-Isotopenstatistik für das „Drei-Farben-Ionisationsschema“ mit zwei resonanten Übergängen in linearer und logarithmischer Darstellung.

7.5. Unterdrückung von Desorptionen

Da während des Desorptionsprozesses üblicherweise bereits eine starke Ionenbildung zu erwarten ist, erscheint eine Reduktion dieses völlig unselektiv gebildeten Primärionenanteils als unabdingbar. Hierfür wird ein „Ionen-Repeller“ („Ionenunterdrücker“) eingesetzt, welcher Ionen mit Ladung definierten Vorzeichens über einen elektrischen Spannungspuls zum Target zurückführt (siehe auch Erläuterungen in Kapitel 5; insbesondere zur Zeitstruktur der elektrischen Pulse für Ionen-Repeller und Extraktionselektrode). Sowohl Wirkungsdauer als auch Potentialtiefe können dabei variiert werden; eine typische Repellerrampe startet vor dem Desorptionsprozeß und setzt kurz vor Einstrahlung der Postionsations-Pulse, bzw. vor dem weiteren Feldpuls an der Extraktionselektrode aus.

In Fig. 7.10. ist die Wirkungsweise des Ionenrepellers für eine definierte effektive Wirkungsdauer (500 ns) und variierten Feldamplituden demonstriert. Als Target wurde dabei ein in Kap. 2 beschriebenes Gd-Implantat aus Glaskohlenstoff verwendet. Um die implantierten Gd-Atome aus einer mittleren Eindringtiefe von ca. 650 μm per Laserablation freizusetzen, wurde eine vergleichsweise hohe Laserfluenz von 0.5 J/cm^2 verwendet. Dabei werden nicht nur die nicht-resonant bei 355 nm nachionisierten Gd-Anteile beobachtet,

sondern besonders auch störende und teils interferierende Kohlenstoff-Clusterionen (siehe auch Diskussion in Kap. 3) und Gd-Desorptionsionen mit den entsprechenden Gadolinium-Dicarbide- und Tetracarbide-Molekülen.

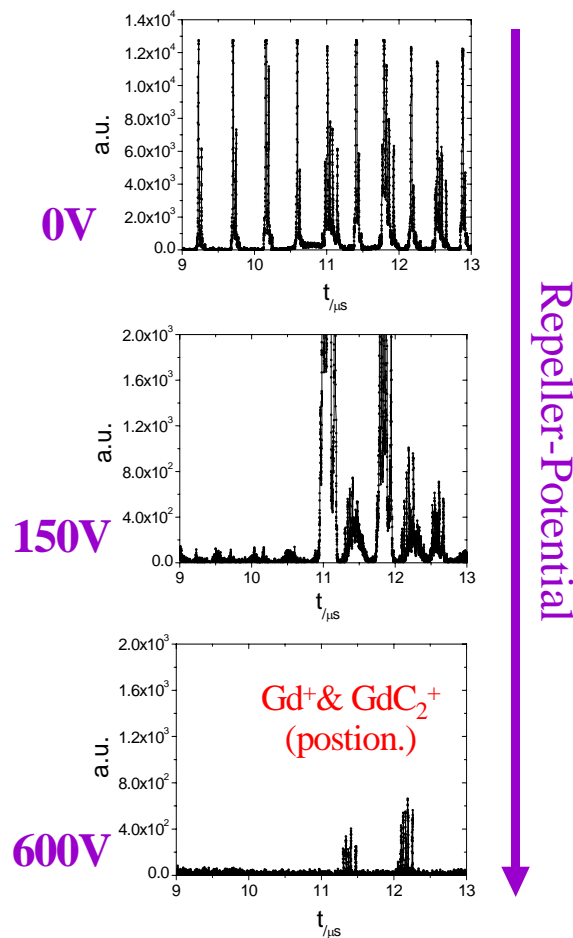


Abb. 7.10.: Demonstration der Wirkungsweise des Ionenrepellers anhand dreier Flugzeitspektren: (a) Repellerspannung 0 V; sowohl C-Clusterionen als auch desorbierte und nachionisierte Gd-Spezies treten auf; (b) bei 150 V verschwindet praktisch der C-Clusteranteil; (c) bei 600 V verbleiben nur noch die nachionisierten Gd-Spezies. Die Primärionen-Unterdrückung ist bei einem Repeller-Potential 600 V also komplett, und es ist außer dem positionierten Anteil nur noch der elektronische Untergrund von dem Transientenrekorder zu erkennen.

In Abb. 7.10.(a) ist ein entsprechendes Spektrum mit sowohl Kohlenstoff-Clusterionen und Gd-Ionen aus dem Desorptionsprozeß, als auch fast komplett verdeckten nachionisierten Gd zu sehen; hierfür wurde kein Gebrauch vom Repeller gemacht. Bei einer Repellerspannung von 150V (b) erkennt man eine fast komplette Reduktion des C-Clusterionenanteils; nur noch desorbierte und schwächer gebildete Gd-Ionen aus der Postionisation sind zu erkennen. Bei einer Repellerspannung von 600 V bleibt schließlich ein reines Postionisations-Signal für Gd und Gd-Carbid übrig (c).

7.6. Ortsauflösung der Desorption

Zur Bestimmung der Ortsauflösung des Desorptionsverfahrens wurde ein Gadolinium-Implantat aus Glaskohlenstoff verwendet (siehe Kap. 3), auf welchem ein kleiner Bereich während des Implantationsprozesses nicht mit Gd-Ionen implantiert wurde.

Startend von dem nicht-implantierten Bereich wurde die Ausbeute an Gd-Ionen aus dem Desorptionsprozeß (Laserfluenz $\sim 0.5 \text{ J/cm}^2$) und aus nicht-resonanter Postionisation bei 355 nm bei Veränderung der Desorptionsposition mit minimaler Schrittweite ($27 \mu\text{m}$) des Target-Schrittmotors gemessen. Beim Überschreiten der Grenze zum implantierten Bereich hin stiegen beide Signale spontan auf eine jeweils etwa konstante Ionenausbeute an, woraus sich eine noch durch die Schrittweite des Target-Schrittmotors begrenzte Obergrenze der Ortsauflösung von $\delta r < 27 \mu\text{m}$ ergibt (Abb. 7.11).

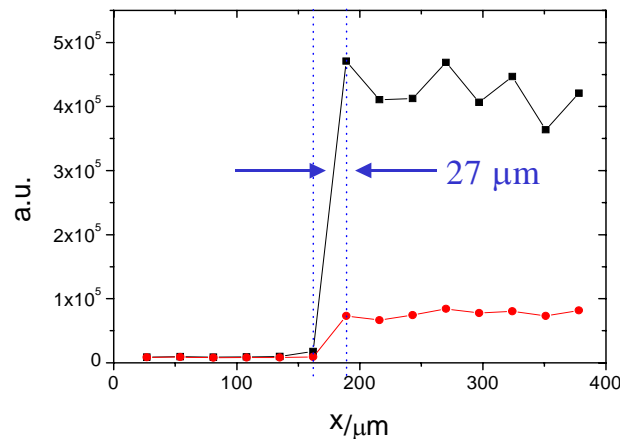


Abb. 7.11.: Bestimmung der Ortsauflösung des Desorptionsverfahrens anhand eines Implantationstargets. Dazu wurde die räumliche Änderung der Ionenausbeute sowohl an Gd-Desorptionen (schwarze Kurve) als auch an nicht-resonant gebildeten sekundären Laserionen (rote Kurve) bei minimal möglichen Targetschritten gemessen. An der Grenze von der nicht-implantierten zur implantierten Domäne wurde ein prompter Anstieg der Gd-Ionensignale beobachtet.

Diese Aussage gilt natürlich nur für den speziell betrachteten Targettyp; im Falle von Laserdesorption von Oberflächenschichten oder anderen Substraten etwa müßte eine ähnliche Untersuchung vorgenommen werden.

7.7. Nachweiseffizienz bei resonanter Ionisation

Zur Untersuchung der Nachweiseffizienz bei resonanter Laserionisation und Flugzeitnachweis der produzierten Ionen wurde wiederum das Gadolinium-Implantat aus einem Glaskohlenstoff-Substrat verwendet, und die Ausbeute an resonant gebildeten Laserionen auf fest definiertem Probepunkt bestimmt. Dabei wurde solange desorbiert, bis sich das Postionisations-Signal nicht mehr merklich änderte (1000 Laserpulse bei einer Fluenz von 0.5 J/cm^2).

Eine Repeller-Spannung von 600 V wurde zur Unterdrückung aller Primärionen von der Desorption in einem Massenbereich oberhalb 100 amu verwendet. Das resultierende

Postionisations-Massenspektrum ist in Abb. 7.12. dargestellt und wurde mit einem Anregungsschema aus dem bereits in Kap. 6 erläuterten resonanten Schritt ${}^9\text{D}_6 - {}^9\text{F}_7$ @ 427.55 nm (11 μJ bei aufgeweiteten Laserstrahl, zur sicheren räumlichen Erfassung der gesamten Atomwolke, Taille $\sim 1\text{mm}$) und einem Ionisationsschritt bei 355 nm (1.3 mJ) aufgenommen. Man erkennt neben den Gd-Kationen wiederum einen starken Anteil an Gd-Dicarbidionen, welche für die Bestimmung der Nachweiseffizienz zunächst nicht in Betracht gezogen werden sollen.

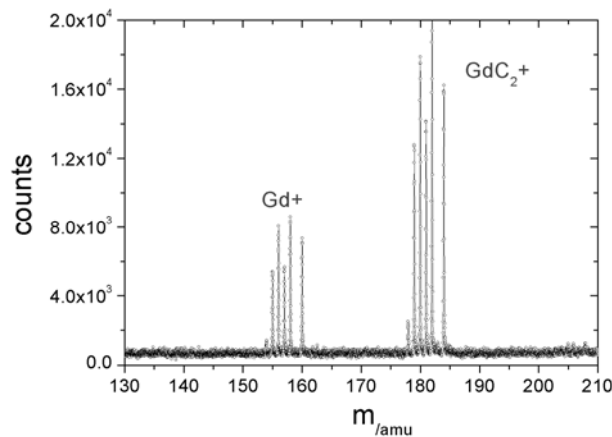


Abb. 7.12.: Einfach resonantes Postionisations-Massenspektrum von Gadoliniumspezies von einem Gd-Implantat, welches zur Bestimmung der Gesamt-Nachweiseffizienz eingesetzt wurde (s. Details im Text).

Bei Summation über alle Kanäle der Gadolinium-Massenpeaks und anschließender Subtraktion des elektronischen Untergrundes ($\sim 2 \cdot 10^4$ Zählungen) erhält man $2 \cdot 10^5$ Zählereignisse nach 500 Desorptionszyklen. Dieser Wert muß mit der Gesamtzahl $N > 2.1 \cdot 10^9$ implantierter Gd-Atomen in der Desorptionsregion $A < \pi \cdot d^2 / 4 \sim \pi \cdot (14 \text{ mm})^2 \sim 7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$ verglichen werden. Hierbei wurde die obere Flächengrenze für den Desorptionsbereich aus der Ortsauflösung $\delta r \sim d < 27 \text{ mm}$ entnommen. Durch Vergleich beider Teilchenzahlen erhält man eine Nachweiseffizienz von mindestens $2.5 \cdot 10^{-4}$ ([Mau04]). Bei der Messung an Gd-Implantaten aus Siliziumkarbid wurde auf gleiche Weise eine Nachweiseffizienz von ca. $1 \cdot 10^{-4}$ erreicht. Unter Berücksichtigung des nicht-resonant gebildeten molekularen Dicarbid-Anteils ergibt sich bei Verwendung des Glaskohlenstoff-Implantats eine Nachweiseffizienz von $8 \cdot 10^{-4}$. Im Falle des zweifach resonanten „Drei-Farben-Schemas“ aus den Kapiteln 7.2. und 7.3. erzielt man mit dem gleichen Verfahren eine Nachweiseffizienz von $1.5 \cdot 10^{-4}$.

7.8. Probenfreisetzung und thermische Targetbehandlung

Anhand der Implantationstargets kann auch der zeitliche Verlauf des Analytaustritts aus Festkörperproben studiert werden. Im Falle unseres Gd-Implantats aus Glaskohlenstoff beobachtet man bei einer Laserfluenz von $\sim 0.5 \text{ J/cm}^2$ nach wenigen Ablationslaser-Pulsen einen raschen Austritt von Gd^+ -Ionen, dessen Abklingen gut mit einer exponentiellen Fitkurve beschrieben werden kann (Abb. 7.13).

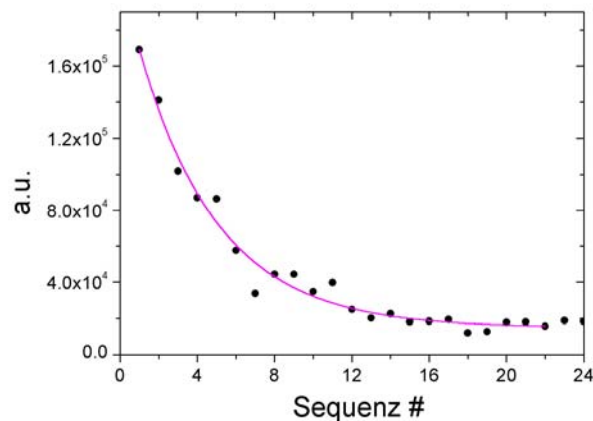


Abb. 7.13.: Freisetzung von Gd-Kationen aus dem verwendeten Glaskohlenstoff-Implantationstarget bei fortwährenden Laserablations-Sequenzen aus je 15 Laserpulsen; der Verlauf der Meßpunkte wurde durch einen Exponentialfit beschrieben.

Sollte die Leistungsdichte der Desorptionslaser dennoch nicht ausreichen, um einen schnellen und genügend effizienten Analytaustritt aus dem Implantat, bzw. aus realen Festkörperproben zu bewirken, steht in unserem Experiment ein hochrepetierender ($\sim 7 \text{ kHz}$) frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (Quantronix DP 532) zum Heizen von Targets zur Verfügung. Um eine besonders gute lokale Heizwirkung zu erzielen, bzw. um einen hohen Wärmegradienten am Ort der Probe aufzubauen, wurden die als Substrat dienenden Glaskohlenstoff-Targets stabförmig bearbeitet (Länge * Breite * Höhe \sim typischerweise etwa $50\text{mm} \times 1\text{mm} \times 1\text{mm}$), an einem Ende unter Verwendung eines hochvakuum-geeigneten Silberklebstoffs elektrisch leitend an die Targetunterlage montiert, und am Probenende mit dem Laser bei einer maximalen Durchschnittsleistung von etwa 8 W bestrahlt. In Abb. 7.14.(a) ist das auf diese Weise thermisch behandelte Ende eines stabförmigen Gd-Implantats aus Glaskohlenstoff gezeigt, welches bei einer Laserleistung von $2,5 \text{ W}$ und üblichen Vakuumbedingungen ($p \sim 10^{-7} \text{ mbar}$) bestrahlt wurde. Die Temperatur des am geheizten Ende rotglühenden Targets wurde pyrometrisch zu $(1250 \pm 100)^\circ\text{C}$ bestimmt. Deutlich ist an der photographischen Abbildung der räumliche Verlauf des Temperaturgradienten anhand der Rotglutabstufung zu erkennen.

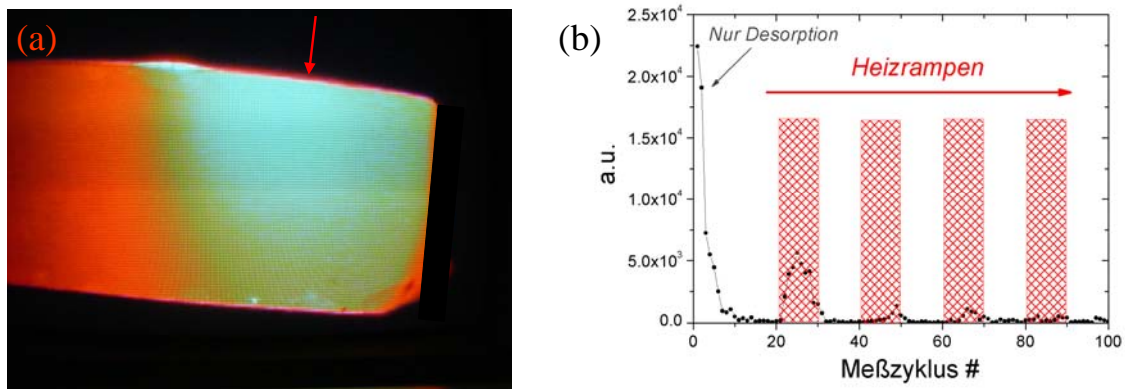


Abb 7.14.: Thermische Targetbehandlung durch „Laserheizen“: (a) Mit einem hochrepetierenden Nd:YAG-Laser unter Hochvakuum-Bedingungen lokal zur Rot- bis Weißglut gebrachtes stabförmiges Implantationstarget; der Pfeil deutet den Ort der Laserbestrahlung an. (b) Auswirkung des Heizprozesses auf den Analytaustritt aus dem eingesetzten Gd-Implantationstarget bei fortwährenden Laserablations-Zyklen.

Die Auswirkung des Heizprozesses auf den Analytaustritt (hier Gd-Ionen) bei fortwährender Laserablation ist in Abb. 7.14. (b) dargestellt; jeder Meßzyklus impliziert 15 Desorptionspulse. Die rot schraffierten Domänen symbolisieren Intervalle, in welchen der Heizlaser eingestrahlt wurde. Nach dem Abklingen des anfänglichen Gd-Signals ohne thermische Targetbehandlung erkennt man eine Fortsetzung der Gd-Freisetzung während der nächsten etwa einminütigen Heizzyklen. Auch wenn nicht ganz sicher ist, ob nicht ein Teil dieses fortgesetzten Analytaustritts durch seitliche laterale Diffusion innerhalb des Implantats zustande kommt, birgt die thermische Targetbehandlung ein Potential zu einer verbesserten Probefreisetzung.

8. Kosmochemische Anwendungen

Zur Demonstration der analytischen Einsetzbarkeit des massenspektrometrischen Aufbaus waren im Rahmen dieser Arbeit kosmochemische Untersuchungen geplant. Grundlage hierfür waren meteoritische Spurenbestandteile interstellarer Materie, welche wahrscheinlich vor der Entstehung unseres Sonnensystems gebildet wurden. Ihr interstellarer Ursprung wurde anhand hoch anomaler Isotopenverhältnisse gezeigt [Ott93, Nic97, Sav03], welche für Elemente wie Kohlenstoff und Stickstoff um über das tausendfache variieren können [And93]. Bei dem Meteoriten handelt es sich um den 1969 in Victoria/Australien gefundenen kohligen Murchison-Chondriten, von dem etwa 100 kg Material geborgen wurde.

Die interstellaren Meteoriten-Einlagerungen bestehen vornehmlich aus säurebeständigen Diamant- und Siliziumkarbid-Phasen, sowie aus weniger häufigen Phasen aus Graphit, Siliziumnitrid und Korund [Ott93]. Die Diamantfraktion, erstmals 1987 in Meteoritenmaterial gefunden [Lew87, Lew89], ist darunter die häufigste, aber auch die am wenigsten verstandene. Beispielsweise scheinen die völlig „normalen“, d.h. terrestrischen Isotopenverhältnisse $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ der Diamanten im Widerspruch zu den stark anomalen Xenon-Isotopenverhältnissen zu stehen, welche eine deutliche Signatur für den r- und p-Prozeß („Rapid Neutron Capture“ und „Proton Capture“) während der stellaren Nukleosynthese aufweisen [Lew89]. Der Einschluß von Spurenelementen im interstellaren Raum geschah dabei wahrscheinlich durch nachträgliche Implantation in die vollständig kondensierten Diamanten [Kos01].

Die in den präsolaren Siliziumkarbidkörnern gefundenen Spurenelemente sind dagegen größtenteils aus s-Prozeß-Isotopen („Slow Neutron Capture“) zusammengesetzt [Ott93]. Es handelt sich dabei um einen wahrscheinlich in den Helium-Brennschalen Roter Riesen stattfindenden Neutroneneinfangsprozeß, in welchem Kerne jenseits des Eisen-Häufigkeitspeaks erzeugt werden. Die Zeitspanne zwischen zwei aufeinanderfolgenden Neutroneneinfängen eines Kernes liegt hier in der Größenordnung von Jahren, so daß bei instabilen Nukliden der β^- -Zerfall üblicherweise gegenüber dem Neutroneneinfang dominiert. Treten Verzweigungen des s-Prozeßpfades auf, so hängt die Gewichtung beider Prozesse maßgeblich von den genauen physikalischen Bedingungen des stellaren Ortes ab. Die wichtigsten Parameter sind die Neutronendichte, die Temperatur und die Elektronendichte, welche ihrerseits im Zusammenhang mit der Massendichte steht [Köp89, Köp90].

In den beiden folgenden Kapiteln werden Untersuchungen an kosmischen Diamanten (Kap.8.1) und an präsolaren Siliziumkarbid-Kornproben (Kap. 8.2) vorgestellt, und die erzielten Resultate mit dem aktuellen Stand der Forschung verglichen.

8.1. Massenverteilung von Nanodiamanten

Zum Verständnis des Bildungsprozesses und der physikalischen Bedingungen während der Diamantsynthese ist die Bestimmung der Größenverteilung- oder gleichbedeutend der Massenverteilung- von großem Interesse. Eine Bestimmung der Größenverteilung über bildgebende Verfahren, wie etwa die Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM), ist kaum realisierbar; zum einen wegen des enormen Auswertungsaufwandes bei einer makroskopischen Menge kosmischer Diamanten, zum anderen wegen systematischer Unsicherheiten bei der Größenbestimmung aus TEM-Aufnahmen. Da bei einem TEM-Bild nur eine zweidimensionale Projektion der einzelnen Diamanten erzielt wird, ergibt sich möglicherweise ein größerer Fehler durch die Unkenntnis der Ausdehnung in die dritte Raumrichtung. Generell geht ein Fehler bei der Durchmesserbestimmung mit der dritten Potenz in den Volumenfehler ein. Zudem orientieren sich die Diamanten wegen einer möglichen bevorzugten Ausrichtungssymmetrie nicht statistisch auf der Substratoberfläche, und wahrscheinlich sind nicht alle- vor allem kleinere- Diamanten zuverlässig auf der TEM-Unterlage zu identifizieren.

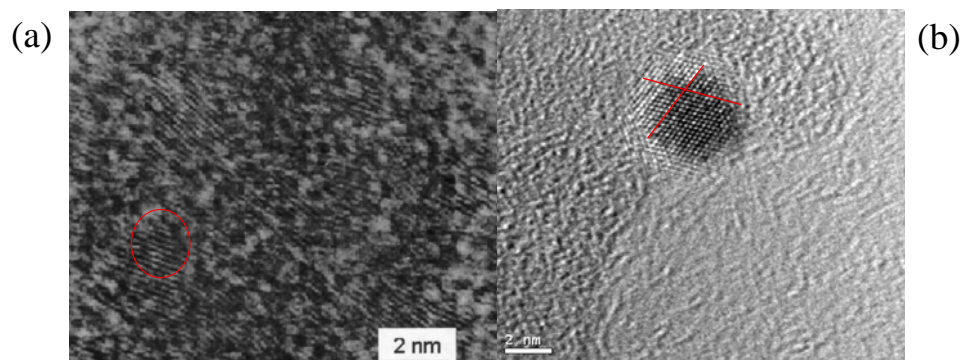


Abb. 8.1.: TEM-Aufnahmen unterschiedlicher Nanodiamanten. (a) Diamanten des Murchison-Meteoriten; zur Illustration wurde ein individueller Diamant mit einem roten Oval gekennzeichnet. (b) Aufnahme eines Detonationsdiamanten; die Gitterebenen der Diamantstruktur wurden mit roten Linien markiert. (Mit freundlicher Genehmigung von E. Marosits & U. Ott, MPI für Chemie/ Abt. Kosmochemie, Mainz)

In Abb. 8.1. sind TEM-Aufnahmen unterschiedlicher Diamantproben zu sehen; als Vergleichsprobe wurden Detonationsdiamanten (UDD, „Ultradispersed Detonation Diamonds“) vom Scientific Research Institute of Technical Physics (Snezhinks, Rußland) mit

einer durchschnittlichen Größe von etwa 4 nm verwendet [Lya88]. Deutlich sind in Abb. 8.1.(a) die verschiedenen Ebenen des Diamantgitters zu erkennen (siehe Markierungslinien). Daneben sind in Abb. 8.1.(b) deutlich kleinere Nanodiamanten des Murchison-Meteoriten mit einer durchschnittlichen Größe von etwa 2 nm gezeigt. In beiden Fällen bestehen die Nanodiamanten aus nur wenigen hundert bis tausend Kohlenstoff-Atomen.

Einen Zugang zur „Wägung“ eines Nanodiamanten-Ensembles bietet die Lasermassenspektrometrie. Bereits vor einigen Jahren wurde versucht, das Konzept einer matrixunterstützten, zerstörungsfreien Desorption mit sanfter, d.h. im wesentlichen einfacher Ionisation auf die kosmische Diamantenprobe zu übertragen. In [Lyo01] wurde ein MALDI-Massenspektrum vorgestellt, welches durch Vermischung von Murchison-Diamanten mit Dihydroxy-Benzoesäure (DHB) und anschließender Laserdesorptions-Massenspektrometrie aufgenommen wurde. Das Maximum der Verteilung lag bei etwa 10 kDa, was etwa 900 C-Atomen entspricht, bzw. was bei der Annahme von Kugelsymmetrie und einer mittleren Dichte von $\rho = 2.3 \text{ g/cm}^3$ [Lyo01] einem Durchmesser von etwa 2.4 nm entspricht. Der ermittelte mittlere Durchmesser scheint gut mit TEM-Aufnahmen übereinzustimmen [Dau96], aber es wurde in [Lyo01] aufgrund einer besonders stark ausgeprägten Asymmetrie der Massenverteilung der Verdacht geäußert, daß es sich bei den erhaltenen Massenspektren möglicherweise um Artefakte aus dem MALDI-Prozeß handelt. Es kann nämlich nicht ausgeschlossen werden, daß sich Matrixmoleküle an die Diamanten binden, und somit die gesamte Massenverteilung verzerrt wird, bzw. genauer zu größeren Massen hin verfälscht wird.

Wir verfolgten einen konträren Ansatz, indem wir ganz auf eine Matrix verzichteten, und die Diamantenproben auf kommerzielle V4A-Stahl-Targetplatten (Bruker) mit destilliertem Wasser auftrugen und eintrocknen ließen. Während des nachfolgenden Laserdesorptions-Analyseprozesses mußte dafür zunächst eine potentielle Fragmentation der Diamanten in Kauf genommen werden, jedoch in der Hoffnung, daß der Fragmentationsanteil nur einen geringfügigen Beitrag zum Gesamtspektrum liefert und möglicherweise besser quantifizierbar ist als Matrixanlagerungen.

In Abb. 8.2 werden zwei Massenspektren der Detonationsdiamanten in verschiedenen Massenbereichen gezeigt; das linke zeigt die Massenverteilung im hohen Massenbereich bis etwa 230 kDa, und das rechte zeigt den niedermolekularen Bereich unterhalb von 20 kDa. Man erkennt ein Maximum der Massenverteilung bei etwa 60 kDa, wie es mit der TEM-Größenbestimmung verträglich ist. Umgekehrt sieht man anhand der eingeschlossenen Fläche des rechten Spektrums, daß der Fragmentationsanteil gering im Vergleich zu dem

hochmolekularen Anteil ist. Beides spricht für eine akkurate „Wägung“ der Detonationsdiamanten.

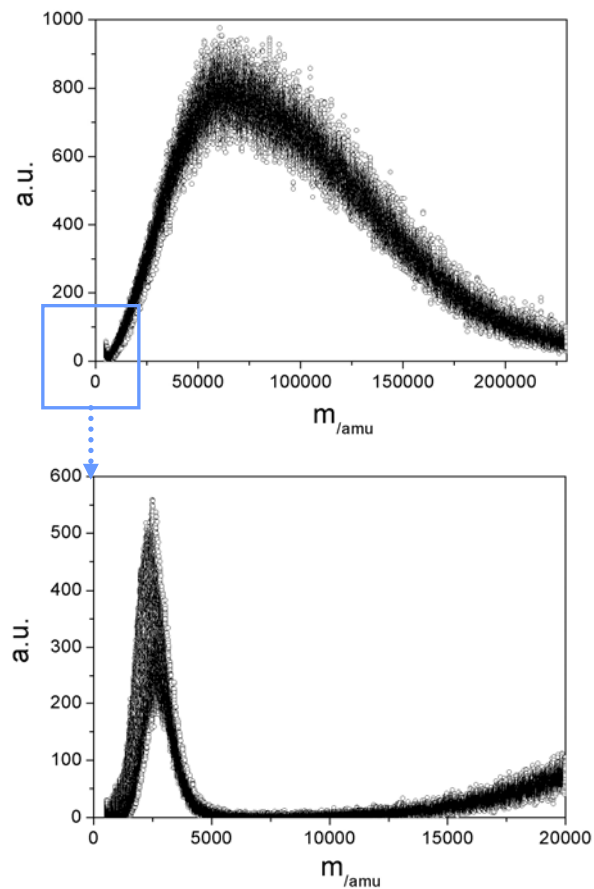


Abb. 8.2.: Massenspektren von Detonationsdiamanten. Im oberen Bild ist die asymmetrische Massenverteilung bis zu 230 kDa gezeigt; im unteren Bild ist der Bereich unterhalb von 20 kDa dargestellt.

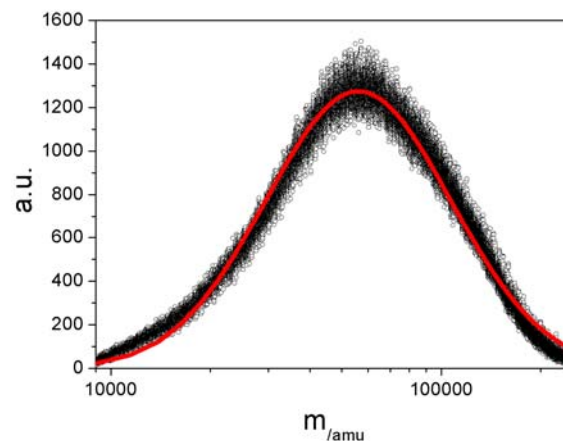


Abb. 8.3.: Massenverteilung von Detonationsdiamanten in logarithmischer Massenskala. Zum Vergleich wurde eine Lognormalverteilung gefittet (s. Text).

Die hier beobachtete Asymmetrie der Massenverteilung läßt sich durch ein in [Car85] und [Zic96] vorgeschlagenes Modell zu Nukleation und kontinuierlichem Wachstums von Kristallen aus der Gasphase beschreiben. Es geht von einer Lognormal-Verteilung der Form

$$f(m) \propto \frac{1}{m} \exp\left(-\frac{[\ln(m) - \mu]^2}{2\sigma^2}\right) \quad (8.1)$$

aus, welche typisch für einseitig begrenzte Wachstumsprozesse ist (hierbei repräsentiert μ den Zentralwert der Verteilung und σ ihre Breite). Die einseitige Limitierung ist hier trivialerweise durch den Nullradius gegeben. Dieser Zusammenhang konnte bereits durch Statistiken aus TEM-Durchmesserbestimmungen an einer Vielzahl individueller kosmischer Nanodiamanten bestätigt werden [Lew89, Dau96]; jedoch mit der erläuterten Unsicherheit in der daraus resultierenden Volumen- bzw. Massenbestimmung. Des Weiteren besteht dort die Gefahr einer Größenselektion, wenn größere Diamanten aufgrund ihrer besseren Erkennbarkeit eher registriert werden.

In Abb. 8.3. ist ein weiteres Massenspektrum der Detonationsdiamanten-Probe in logarithmischer Massenskala gezeigt. Der verwendete Lognormalfit beschreibt die Massenverteilung recht gut. Auch hier liegt das Maximum der Massenverteilung bei etwa 60 kDa.

Nun zu den kosmischen Murchison-Diamanten. In Abb. 8.4.(a) ist ein Murchison-Spektrum zu sehen, welches seinerseits auch eine starke Asymmetrie in der Massenverteilung aufweist. Die Größenverteilung liegt um eine maximale Anhäufung bei etwa 4 kDa, was um etwa das zwei- bis dreifache niedriger liegt, als in [Lyo01] und [Dau96] ermittelt wurde. Es ist nicht völlig auszuschließen, daß bei der hier beobachteten Verteilung Fragmentationseffekte auftreten. Darauf könnte etwa eine schwache Ausbeulung bei ca. 7 kDa hindeuten. Umgekehrt könnte aber die in [Dau96, Lyo01] ermittelten Verteilungen aufgrund erwähnter Aspekte zu höheren Massen hin verzerrt sein.

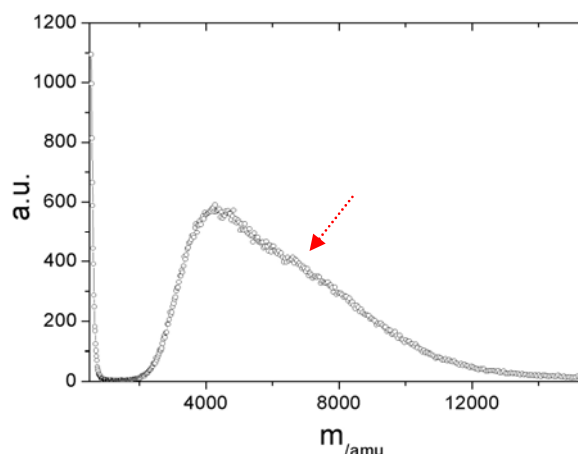


Abb. 8.4.: Massenspektrum der Murchison-Diamantprobe mit einem Verteilungsmaximum bei etwa 4 kDa. Deutlich zu erkennen ist wiederum eine stark asymmetrische Massenverteilung. Bei etwa 7 kDa deutet sich eine leichte lokale Erhöhung an (s. Markierung und Diskussion dazu im Text).

Nach wie vor stellt sich auch hier die Frage nach dem Ursprung der niedermolekularen Bestandteile der Massenspektren. Ein Blick in den Massenbereich der Murchison- und Allende-Spektren unterhalb von ~ 1.4 kDa bringt das verstärkte Auftreten von Kohlenstoffeinheiten bei den Massen der Fullerenmolekülonen C_{60}^+ (@ 720 amu) und C_{70}^+ (@ 840 amu) [Kro85] zum Vorschein (Abb. 8.5.). Das Vorkommen von Fullerenen in interstellaren Staub wurde erstmals in [Kro88], und später auch in [Bec94, Bec00] gezeigt- in den beiden letzten Referenzen ebenfalls durch Laserdesorptions-Massenspektrometrie. Interessanterweise konnte bisher nur die Gruppe von L. Becker Fulleren Spuren in den Proben der Meteoriten Murchison und Allende erkennen, siehe dazu auch den Kommentar von P.R. Buseck [Bus02]. Die hier präsentierten Fullerenpektren würden somit die Becker'schen Resultate bestätigen.

Etwas Vorsicht mag a priori geboten sein, weil Fullerene bekanntlich auch durch Laserablation von kohlenstoffartigen Substraten gebildet werden können. In der Pionierarbeit von Kroto et al. ([Kro85]) wurde zur Erzeugung von Fullerenen ein Graphittarget mit Excimer-Laserpulsen bestrahlt, und die ablatierten Fragmente in Edelgas-Atmosphäre unter Kollisionsbedingungen kondensiert [Kro85]. In unserem Experiment wird allerdings von einer Diamantbasis aus desorbiert, und die Bildung von Fullerenen (sp^2 -Struktur) aus Diamanten (sp^3 -Struktur) ist extrem unwahrscheinlich und wurde meines Wissens auch nie beobachtet. Zudem konnten im Rahmen unseres Experimentes auch bei Ablation von reinen Graphittargets selbst bei der maximal verfügbaren Stickstofflaser-Leistung keine Kohlenstoffeinheiten größer als 400 Da beobachtet werden. Diese Feststellungen sprechen somit gegen eine durch Laserdesorption eingebrachte Fullerenfraktion, und für einen schon in der ursprünglichen Probe vorliegenden niedermolekularen Anteil.

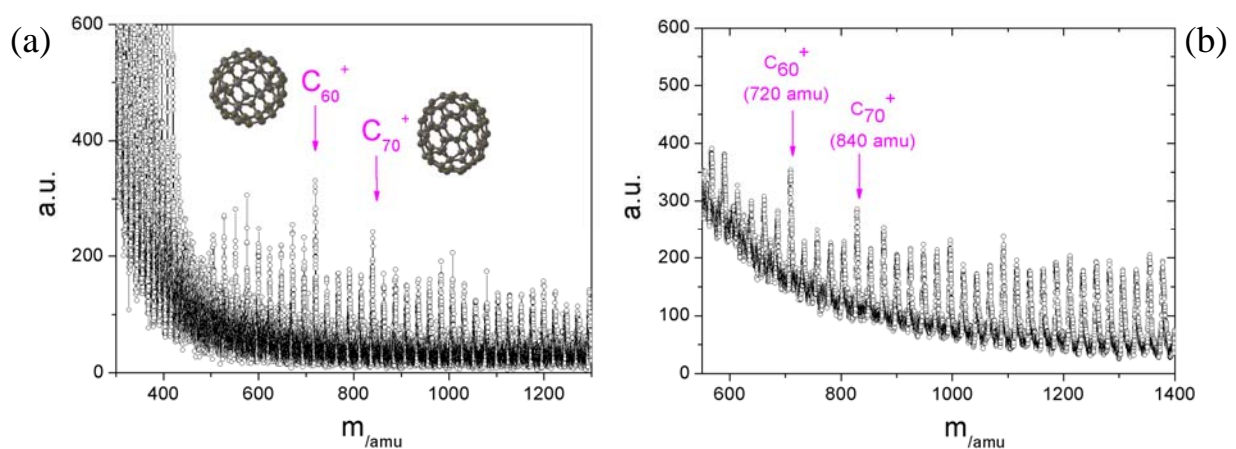


Abb. 8.5.: Massenspektren der Diamantproben vom Murchison- Meteoriten (a) und vom Allende-Meteoriten (b) im Massenbereich unterhalb von 1.4 kDa. Signifikant treten die Fulleren-Peaks von C_{60} und C_{70} hervor (illustriert durch die entsprechenden Molekülmodelle in (a)).

8.2. Präsolare Siliziumkarbid-Stäube

Seit Anfang der 90er Jahre häuften sich die Entdeckungen, daß sich in dem präsolaren Siliziumkarbid des Murchison-Meteoriten schwerere Elemente als Eisen mit deutlicher s-Prozeß-Signatur befinden. Darunter konnten deutliche Isotopenanomalien bei den Elementen Strontium [Ott90a] und Barium [Ott90b], Krypton und Xenon [Ott88, Lew94], der seltenen Erden Neodym, Samarium [Ric93] und Dysprosium [Ric94], sowie bei Molybdän und Zirkonium [Nic97] beobachtet werden. Die Messung des Zirkonium-Isotopenspektrums wurde mittels der schon in [Ott93] vorgeschlagenen Resonanzionisations-Massenspektrometrie realisiert. Dazu wurden individuelle SiC-Körner des Murchison-Meteoriten, wie sie in Abb. 8.6. gezeigt sind, per Laserablation aufgeschlossen, und die neutralen Zr-Atome elementselektiv mittels resonanter Ionisation nachgewiesen. Dies war möglich, da Zirkonium in vielen SiC-Körnern als das bei weitem häufigste schwere Element bekannt war [Nic97].

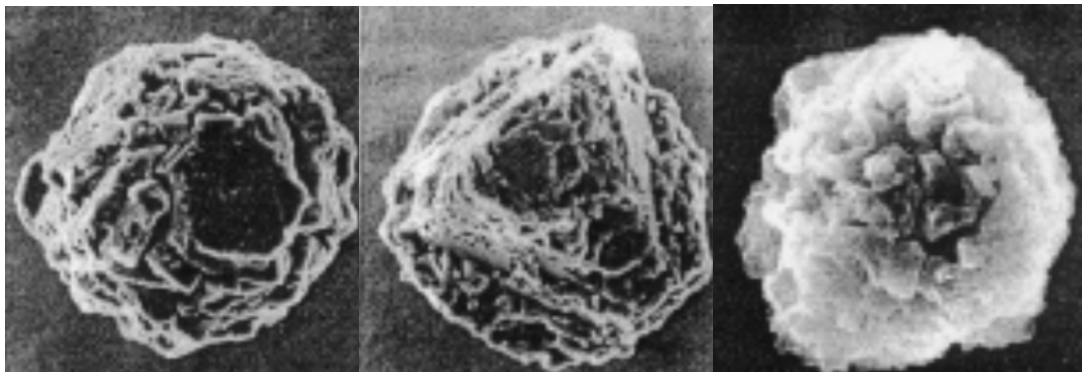


Abb. 8.6.: REM-Aufnahmen besonders groß gewachsener präsolarer Siliziumkarbid-Körner des Murchison-Meteoriten. Die Bildrahmengröße entspricht etwa $6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$. (Die Bilder sind aus [Hop94] entnommen).

Als besonders interessantes Element für die Temperatur- und Neutronendichtebestimmung am stellaren Ort des s-Prozesses stellt sich Gadolinium heraus. Zur Zeit wird als genauester Wert $T = (3,2 \pm 0,6) * 10^8 \text{ K}$ angegeben [Käp90], welcher auf einer Analyse der Verzweigung bei Sm-151 anhand der solaren Gd-Isotopenverhältnisse basiert. Grund dieser Verzweigung ist die relativ kurze β^- -Halbwertszeit von Sm-151, welche unter terrestrischen Bedingungen ca. 93 Jahre beträgt, und im Falle der für den Ort des s-Prozesses plausiblen Bedingungen im Extremfall auf etwa ein Jahr sinkt [Tak87]. Diese Halbwertszeiten sind von einer solchen Größenordnung, daß sowohl ein wesentlicher Teil des durch Neutroneneinfang gebildeten Sm-151 in Eu-151 zerfällt und weiter über den s-Prozeßpfad zu Gd-152 wird, aber ebenfalls auch ein beträchtlicher Anteil des Sm-151 über Neutroneneinfang zu Sm-152 und weiter durch den s-Prozeßpfad über Eu-153 zu Gd-154 wird.

Die noch relativ große Unsicherheit in der Temperaturbestimmung aus [Köp90] rührt von merklichen p-Prozeß-Beiträgen („Proton Capture“) der solaren Gd-Isotope, für die korrigiert werden muß, um die Beiträge des s-Prozesses und das entsprechende s-Prozeß-Isotopenverhältnis zu bestimmen. Dieses Problem tritt nicht- wie dargestellt- bei der direkten Bestimmung des Gd-152/Gd-154-Verhältnisses aus den präsolaren Siliziumkarbidkörnern auf. Ein weiterer begünstigender Umstand ist, daß die Neutroneneinfangs-Wirkungsquerschnitte der Gd-Isotope vor wenigen Jahren in dem relevanten Energiebereich mit hoher Genauigkeit neu bestimmt wurden [Wis95].

Für die geplanten Untersuchungen wurden etwa 30 g Murchison-Material zur Gewinnung von einigen 100 µg Siliziumkarbid aufbereitet. In dieser Probenmenge kann eine Anzahl von einigen 10^7 Atomen Gd-152 angenommen werden, entsprechend einer pessimistischen Gehaltsabschätzung von 100 ppb [Ott01]. Einzelkornuntersuchungen wie in [Nic97] sind daher zur Bestimmung von Gd-Isotopenanomalien völlig unmöglich; pro Korn ist größenordnungsmäßig ein einziges Gd-152 Atom zu erwarten.

Um eine Genauigkeit der Isotopenverhältnisbestimmung im Bereich weniger Prozente zu erlauben, muß bei den zur Verfügung stehenden Probenmengen daher eine Nachweiseffizienz von mindestens 10^{-5} gewährleistet sein. Dies wurde im Rahmen unserer Laserablationsmethode mit anschließender resonanter Ionisation bereits anhand der den SiC-Meteoritenkornproben möglichst ähnlichen Gd-Implantationen in SiC-Einkristalle demonstriert (siehe Kap.7). Zudem konnte in Kap.7 gezeigt werden, daß sich die Isotopenverhältnisse der (terrestrischen) Gd-Isotope bis auf wenige Prozent genau bestimmen lassen.

Das Isobarenverhältnis Sm-152/Gd-152 kann- wiederum pessimistisch abgeschätzt- einen Wert von 10^3 erreichen, was die erforderliche Isobareselektivität festlegt. Hier konnte das Problem einer effizienten Isobarenunterdrückung im Rahmen unserer Methode noch nicht gelöst werden; zumindest nicht bei den vorgenommenen Desorptions- und Nachionisationstests mit zwei resonanten Schritten unter Verwendung eines auf einer Kohlenstoffoberfläche eingetrockneten „Isobarencocktails“ gleicher Isobarenanteile (siehe Kap. 7). Allerdings muß eingeräumt werden, daß sich die ausgetrocknete Lösungsprobe aufgrund der stark unterschiedlichen Siedetemperaturen der Isobarenfraktionen möglicherweise anders verhalten kann als eine entsprechende Implantationsprobe.

Es wurde dennoch der Versuch gestartet, aus einer Vielzahl von SiC-Körnern nach Laserablation und resonanter Nachionisation zunächst überhaupt ein Gd-Postionisationssignal zu erkennen. Die aus dem Trennungsgang präparierten SiC-Körner wurden dazu mit

destilliertem Wasser auf eine reine Silizium-Einkristallunterlage (Dicke ~ 1 mm) auf einer Fläche von wenigen mm^2 aufgetragen, und mit dem Ablationslaserstrahl unter Einblendung zweifach resonanter Laserstrahlung („BGR-Schema“ aus Kap. 6 & 7) abgerastert. Es stellte sich jedoch heraus, daß sich die SiC-Körner qualitativ andersartig verhalten als das untersuchte SiC-Implantat. Schon nach wenigen (< 10) Ablationslaserpulsen war praktisch die komplette Probe am definierten Untersuchungsort abgetragen, was ganz deutlich auf eine nicht-destruktive Entfernung der Kornprobe von der Substratoberfläche hindeutet. Im gewissen Sinne ist diese Beobachtung auch völlig plausibel, denn bei der Massenspektrometrie der größeren Detonationsdiamanten wurde gerade vorausgesetzt, daß sie zerstörungsfrei von ihrer Unterlage desorbiert werden. Diese komplementäre Beobachtung läßt den Schluß zu, daß zum effizienten Aufschluß der SiC-Kornprobe eine andere zu testende Ablationstechnik ausprobiert werden muß. Wahrscheinlich muß man zu um etwa zwei Größenordnungen höheren Laserfluenzen übergehen, wie sie auch bei den Einzelkorn-Ablationsexperimenten von M. Savina et al. [Sav03] am Argonne National Laboratory verwendet werden. Möglicherweise auch ist hier der Einsatz eines Infrarot-Lasers zur Ablation vielversprechender. Auf jeden Fall sind für die Gd-Isotopenverhältnisanalyse der kosmischen SiC-Kornprobe weitere experimentelle Umbauarbeiten notwendig.

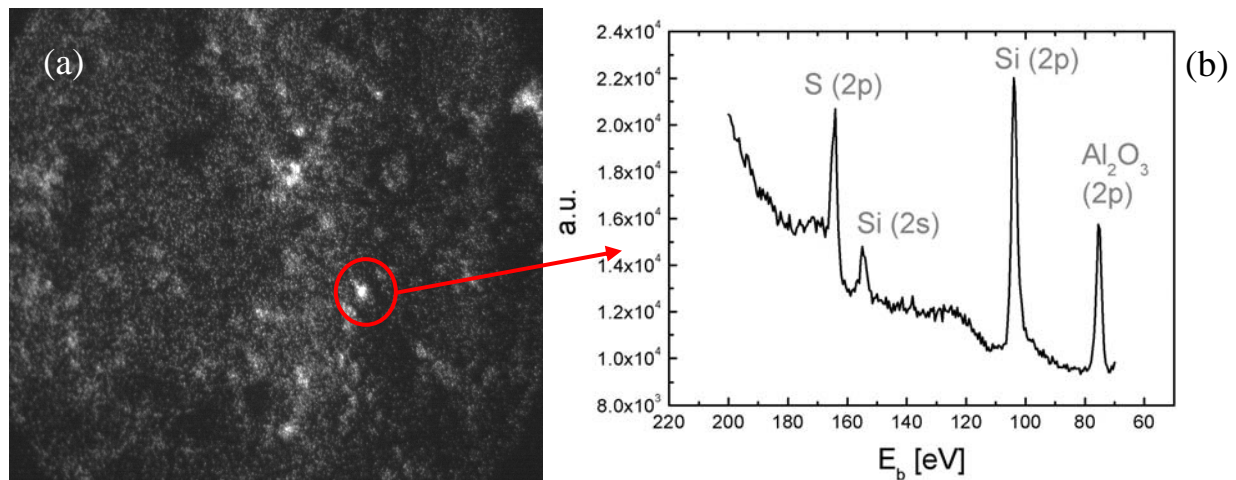


Abb. 8.7.: (a) Abbildung der SiC-Probenfläche ($\sim 450 \mu\text{m} \times 450 \mu\text{m}$) auf einem ortsaufgelösten Elektronendetektor (MCP-Detektor) bei Elektronenbindungsenergie von $E_b \sim 75$ eV. (b) Ortsaufgelöster energetischer Scan der emittierten Photoelektronen auf dem links rot markierten Probenpunkt. Die identifizierten Peaks wurden markiert.

Währenddessen konnte die so präparierte SiC-Kornprobe einstweilig für nicht-destruktive Messungen mittels ortsaufgelöster XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) am Berliner Synchrotron BESSY (Berliner Elektronenspeicherringgesellschaft für Synchrotronstrahlung) eingesetzt werden. Die dort eingesetzte und am Institut für Physik der Uni Mainz (WA Prof.

G. Schönhense und WA Prof. H.J. Elmers) mitentwickelte Technik der nano-ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, siehe [Esc04] zur instrumentellen Beschreibung) hat insbesondere die Fähigkeit, auch die chemischen Bindungsverhältnisse eines Elementes messen zu können, und erreicht eine Ortsauflösung von unter 200 nm. Im Wesentlichen wird dabei ein Synchrotronstrahl von typischerweise einigen 100 μm Durchmesser auf die Probefläche gelenkt, und die emittierten Augerelektronen über ein Elektronenlinsensystem auf einem orts aufgelösten MCP-Detektor abgebildet.

Die kosmische SiC-Probe stellt aufgrund ihrer Korngrößenverteilung im sub- μm -Bereich und wegen ihres Elementreichtums eine ideale Referenz zur Demonstration der nano-ESCA-Methode dar. Insbesondere die chemischen Bindungsverhältnisse der in der SiC-Probe enthaltenen anderen Elemente, wie z.B. N, Al, Ti, sind zum Teil von einigem Interesse für das Verständnis chemischer Reaktionen unter kosmischen Bedingungen [Ott04, Kwo04].

Zur Demonstration ist in Abb. 8.7.(a) eine ESCA-Abbildung eines Probenbereiches von 450 μm * 450 μm zu sehen. Dabei wurde der aufgeweitete Synchrotronstrahl bei einer festen Energie von 250 eV auf die Probefläche gestrahlt, und die emittierten Photoelektronen orts aufgelöst und energieselektiv bei einer Energie von ~ 75 eV abgebildet, was der Emission von 2p-Elektronen des Aluminiums aus Al_2O_3 (Korund) entspricht.

In Abb. 8.7.(b) ist ein orts aufgelöster energetischer Scan (siehe roter Kreis in Abb. 8.7.(a)) des emittierten Elektronenspektrums in einem Bereich von 70 und 200 eV zu sehen, in welchem vier verschiedene Peaks identifiziert werden konnten. Wiederum wurde eine Synchrotronstrahlung von $h\nu = 250$ eV eingesetzt. Aufgrund des hohen Al_2O_3 -Peaks dürfte es sich bei diesem Beispielspektrum um ein in der Probe vorhandene Korund-Beimischung handeln, während der starke Si-Peak von der Si-Einkristallunterlage stammen dürfte. Die Resultate sind derzeit noch in der Auswertungsphase und sollen voraussichtlich Ende des Jahres publiziert werden [Ber04].

9. Untersuchungen zur Laserablation

Die folgenden Abschnitte umfassen physikalische Untersuchungen zum Ablationsprozeß zum einen, wie er in unserem massenspektrometrischen Experiment verwendet wird (Kapitel 9.1. bis 9.3.), zum anderen aber auch unter Atmosphärenbedingung (Kapitel 9.4.).

Die Wechselwirkung kurzer Laserpulse ($\tau < 1 \mu\text{s}$) mit einem Festkörper äußert sich üblicherweise in einer Vielzahl von Phänomenen, die mit größerer Laserfluenz an Komplexität gewinnen. Dabei werden verschiedene Schwellen mit zunehmender Laserfluenzen beobachtet. Startend von der Erzeugung eines neutralen oder schwach geladenen Gases, tritt bei höheren Fluenzen beispielsweise Coulomb-Explosion ein [Sto02], und schließlich entwickelt sich ein heißes Plasma [Sto00].

Die Antwort des Festkörpers auf einen intensiven Laserpuls schließt üblicherweise einen lokalen Schmelzvorgang ein, aber auch nicht-thermische Effekte werden beobachtet. So werden bei der Einstrahlung intensiver Laserpulse auf Oberflächen Druck- und Schockwellen erzeugt werden [Lee01, She03], und Schmelzvorgänge nicht-thermischen Ursprungs konnten demonstriert werden [Sid99, Rou01].

Viele Untersuchungen wurden an metallischen Targets im Vakuum durchgeführt, um anschließende chemische Prozesse zu vermeiden und eine möglichst klare Bedingungen vorzufinden. Es wurde gezeigt, dass der Ablationsprozess essentiell von der Laserpulsdauer und der Wellenlängenregion abhängt. Die Einstrahlung von ultraviolettem Licht führt bevorzugt zu einer höheren Ionenausbeute, während Infrarotstrahlung zu höheren kinetischen Ionenenergien in der Dampfwolke (engl. „Plume“) führen [Tor03].

Betrachtet man die Änderung thermodynamischer Prozesse in Abhängigkeit von der Pulsdauer, so lässt sich bei Pulsdauern von über einer Mikrosekunde eine quasi-kontinuierliche Verdampfung beobachten [Kel99, Lor03], während sich im Nanosekunden- und Pikosekundenbereich bereits deutlich inhomogenere Prozeßabläufe abspielen, und Elemente der Nichtgleichgewichts-Thermodynamik, wie etwa das Auftreten überhitzter Schmelzen und übersättigte Dämpfe, verstärkt in den Vordergrund treten [Gar03]. Bei Ultrakurzpulsen von Femtosekunden-Dauer können zudem durch isochores Heizen plasma-ähnliche Zustände in kondensierter Materie erzeugt werden, wie sie sonst nur bei Sternexplosionen zu beobachten sind [Sae99].

Aus theoretischer Sicht ist eine umfassende mikroskopische Behandlung der Plume-Expansion noch nicht realisiert worden- auch nicht für die neutrale ablatierte Wolke. Wesentliche Einsichten wurden durch die Modelle von Sibold und Urbassek [Sib91], sowie

von Anisimov et al. [Ani93] vermittelt, basierend auf fundamentalen Prinzipien der Fluid- und Gasdynamik. Der Materiefluß während der Plume-Expansion wird demnach von einem einzigen Parameter beherrscht, der Zahl pro Laserpuls abgetragener Monolagen („Knudsen-Zahl“). Schwache, bzw. sehr intensive Ablationsflüsse werden demnach durch kollisionsfreie Dynamik, bzw. im zweiten Fall durch ideale Gasdynamik beschrieben. Bei letzterer tritt eine Equilibrierung des Materieflusses innerhalb sogenannter Knudsen-Schichten in unmittelbarer Nähe zur Oberfläche auf [Sib91]. Die Expansion wird auch von Druckgradienten getrieben, und Drücke in der Größenordnung mehrerer GPa ergeben sich unmittelbar aus deponierten Laserpulsenergie [Sok98].

Wegen der extremen physikalischen Bedingungen und der Vielzahl immer wieder neu zu beobachtender Erscheinungsbilder haben sich Untersuchungen zur Laserablationsdynamik zu einem aktuellen Forschungsgebiet innerhalb der Laserplasmaphysik entwickelt.

9.1. Phasen in der laserablatierten Plume

Ausgehend von einem metallischem Gadolinium-Target (Gd-Folie der Dicke 100 μm von Goodfellow) wurde untersucht, welche Ladungszustände in der durch Laserablation mit einem Stickstofflaser ($\lambda = 337 \text{ nm}$) erzeugten Plume in Abhängigkeit der UV-Laserfluenz auftreten. Positiv geladene Gadolinium-Ionen wurden dabei direkt nach kontinuierlicher Extraktion in das TOF-Spektrometer nachgewiesen, während der neutrale Gadolinium-Anteil durch Konversion in Kationen per nicht-resonante Ionisation und anschließendem TOF-Nachweis abgebildet wurde (600 ns nach der Desorption, bei einer Wellenlänge von $\lambda = 355 \text{ nm}$ des frequenzverdreifachten Nd:YAG-Lasers und einer Pulsenergie von 1.3 mJ). Die entsprechenden Ionengruppen können aufgrund ihrer Flugzeitdifferenz getrennt aus dem TOF-Spektrum identifiziert werden.

Aus dieser Messung läßt sich ein qualitatives Bild über die Ausbeute auftretender Ladungszustände und ein quantitatives Bild über die zugehörigen Erzeugungsschwellen erstellen. Das experimentell erhaltene „Phasendiagramm“ ist in Abb. 9.1. dargestellt.

Bei einer Laserfluenz von $\sim 0.15 \text{ J/cm}^2$ beobachtet man die Ablationsschwelle, d.h. die Schwelle zur Freisetzung von Partikeln von der Gadolinium-Oberfläche. Hier werden zunächst nur neutrale Gd-Atome beobachtet, während bei einer leicht erhöhten Laserfluenz von $\sim 0.2 \text{ J/cm}^2$ die Schwelle zur Ionenbildung während des Ablationsprozesses überschritten wird. Sowohl die Ausbeute an Neutralpartikeln als auch an einfach geladenen Kationen hängt

empfindlich von der Laserfluenz ab, und ändert sich bereits drastisch bei einer kleinen Erhöhung der auf der Metalloberfläche deponierten Pulsenergie.

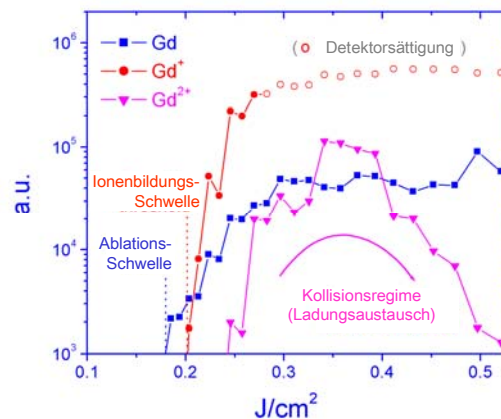


Abb. 9.1.: „Phasendiagramm“ der ionischen Ladungszustände in der laserablatierten Gadolinium-Plume. Die Ablationsschwelle und die Schwelle zur Formation einfach geladener Ionen sind markiert, ebenso das Regime von Ladungsaustausch-Kollisionen (detaillierte Erläuterungen im Text).

Mit zunehmender Ablationslaser-Fluenz ($> 0.25 \text{ J/cm}^2$) ist auch die Bildung doppelt geladener Gd-Kationen zu beobachten, welche im TOF-Spektrum wegen der doppelten Ladung bei der halben Flugeit beobachtet werden. Bemerkenswerterweise nimmt die Ausbeute an doppelt geladenen Ionen ab einer Fluenz von $\sim 0.35 \text{ J/cm}^2$ wieder ab, und verschwindet nahezu für Laserfluenzen oberhalb von 0.5 J/cm^2 . Um dieses zunächst kontra-intuitiv erscheinende Verhalten zu erklären, muß die Ursache der beobachteten Ladungskompensation diskutiert werden. Zunächst scheidet eine Rekombination der doppelt geladenen Ionen mit dem simultan auftretenden Elektronengas aus, weil die freigesetzten Elektronen mindestens eine Größenordnung schneller sind als die ablatierten Ionen [Tof00], somit aus dem Plasma verschwinden. Des Weiteren wurden keine negativ geladenen Gd-Ionen im TOF-Spektrum beobachtet. Umgekehrt ist bei Erhöhung der Laserfluenz mit einer erhöhten Materialfreisetzung und somit auch mit einem erhöhten Druck innerhalb der Plume zu rechnen. Es sind daher zunehmend inelastische Kollisionen zwischen doppelt geladenen Spezies und neutralen Atomen zu erwarten, wodurch zunehmend der Prozeßpfad zu einem Ladungsaustausch eröffnet wird.

9.2. Geschwindigkeitsverteilung laserablatierter Gadolinium-Atome

Für das Verständnis der Plume-Kinematik ist der kleine Bereich in dem Phasendiagramm aus Abb. 9.1., in welchem ausschließlich neutrale Gadolinium-Atome freigesetzt werden, besonders interessant, weil hier keine elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den

laserablatierten Partikeln auftreten. In diesem Bereich sollte die Kinematik der Atomwolke ausschließlich durch die Prozesse in der Ablationszone bestimmt werden. Nach dem Ende des Laserpulses sollte hier eine freie Expansion der neutralen Atomwolke zu erwarten sein.

Mit einem „Pump-Probe“-Experiment, in welchem der zeitliche Abstand zwischen Ablations- und nicht-resonantem Ionisations-Laserpuls variiert wurde, konnte eine Geschwindigkeitsklassen-Verteilung der Atomwolke aufgenommen werden. Der „Pump“-Prozeß entspricht dabei der Ablation, und der „Probe“-Prozeß der Postionisation neutraler Atome. Die dabei produzierten Ionen wurden dabei kontinuierlich in das TOF-Spektrometer extrahiert und nachgewiesen. Jede Geschwindigkeitsklasse v wurde dabei durch den parallel zum Target im Abstand d strichförmig fokussierten Ionisations-Laserstrahl ($\lambda = 355 \text{ nm}$, Pulsenergie 1.3 mJ) bei jeweiliger zeitlicher Verzögerung Δt zum Ablationspuls definiert; $v:=d/\Delta t$. Eine schematische Illustration des „Probe“-Prozesses ist in Abb. 9.2. dargestellt.

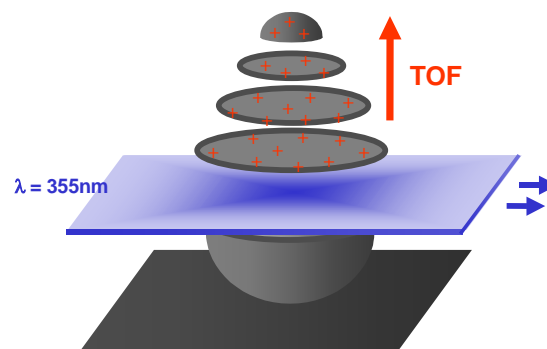


Abb. 9.2.: Schematische Illustration des Probe-Prozesses. Durch strichförmig fokussierte starke Pulse eines frequenzverdreifachten Nd:YAG-Lasers werden Geschwindigkeitsklassen der laserablatierten Atomwolke durch zeitliche Variation des Probe-Pulses selektiv ionisiert, und im TOF-Spektrum nachgewiesen.

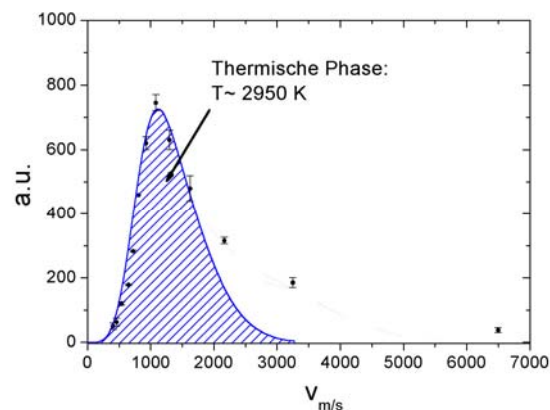


Abb. 9.3.: Geschwindigkeitsklassen-Verteilung in der neutralen laserablatierten Gd-Atomwolke. Es ist eine thermische Verteilung ($T = 2950 \text{ K}$) eingetragen; deutlich zu erkennen ist aber die starke Abweichung der Datenpunkte zu höheren Geschwindigkeiten hin.

Um möglichst geschwindigkeitsselektiv zu sein, wurde die Fokussierung dabei mit einer plankonvexen zylindrischen Linse der Brennweite $f = 300$ vorgenommen. Mit einer justierbaren Spaltanordnung wurde die Strahltaile vermessen; in einem Bereich von $500 \mu\text{m}$ waren 90% der Pulsenergie lokalisiert, und die $1/e$ -Strahltaile betrug etwa $300 \mu\text{m}$. Weiterhin konnte der Abstand der Zentralposition des Ionisationslaser-Strahls relativ zur Targetoberfläche zu $650 \mu\text{m}$ über die in Kapitel 5 beschriebene Strahlkontrolle mittels CCD-Kamera bestimmt werden.

Die aus dem Pump-Probe-Experiment ermittelte Geschwindigkeitsklassen-Verteilung bei einer Ablationslaser-Fluenz von $\sim 0.18 \text{ J/cm}^2$ ist in Abb. 9.3. gezeigt. Es wurden dazu 600 Laserpuls-Zyklen summiert, und die Peakhöhe des häufigen Isotops Gd-160 aus jedem TOF-Spektrum extrahiert. Zur Sicherheit wurde nachgeprüft, dass der Summenpeak aller Isotope das gleiche Verhalten in jedem Spektrum aufweist. Jeder Meßzyklus wurde dabei zweimal aufgenommen.

Zur Interpretation der Geschwindigkeitsverteilung wurde zunächst eine thermische Maxwell-Boltzmann-Verteilung angenommen, welche für die Situation einer praktisch instantan (Zeitskala $\sim \text{ns}$) gegenüber dem Pump-Probe-Prozeß stattfindende Freisetzung der Atome aus einer laserinduzierten Schmelzzone modifiziert wurde. Dabei wurde beachtet, daß sich die Gaswolke, ähnlich wie in einem Atomstrahl, mit einer Schwerpunktschwindigkeit v_{CMS} (CMS = „Center of Mass-System“) von der Targetoberfläche wegbewegt. Diese Schwerpunktschwindigkeit ist für ein rein thermisches Gas direkt durch seine Temperatur und die atomare Masse bestimmt [Ram56]:

$$v_{\text{CMS}} = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \sqrt{2kT/m} \quad (9.1)$$

Man erhält somit für das ballistisch expandierende thermische Gas eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Form:

$$f(v, T) = N(T) v^3 \exp\left(-\frac{m(v - v_{\text{CMS}})^2}{2kT}\right) \quad (9.2)$$

worin die dritte Potenz des präexponentiellen Geschwindigkeitsfaktors -völlig analog zum Atomstrahlexperiment- in der Richtungseinschränkung der Relativbewegung aller Atome begründet ist [Ram56]. Abgesehen von dem in diesem Experiment nicht zugänglichen Normierungsfaktor $N(T)$ [Ram56],

$$N(T) = N' (2kT/m)^{-2} \quad (9.3)$$

handelt es sich bei der vorliegenden Maxwell-Boltzmann-Verteilung um eine reine Ein-Parameter-Funktion der Geschwindigkeitsklassen v , mit einem noch zu bestimmenden Temperaturwert T .

Bei Anpassung der Maxwell-Boltzmann-Verteilung $f(v,T)$ an die geometrische Situation des per Ionisationslaserstrahl abbildenden Experimentes

$$\tilde{f}(v,T) \sim \int_V f(v \cos(\Theta) \cdot z/d, T) dV(\Theta, T) \quad (9.4)$$

läßt sich so geometrisch angepaßte Verteilung $\tilde{f}(v,T)$ direkt mit den Meßdaten vergleichen. Hier bedeuten V das vom „Probe“-Laserstrahl definierte Ionisationsvolumen, über welches die Verteilungsfunktion $f(v,T)$ numerisch integriert wurde. Die Integration machte sich dabei zweier Koordinaten Θ (der Winkel zwischen der Ionisationsortsvektor und Oberflächennormalen vom Ablationsort aus) und z (Abstand der Ionisationsposition parallel zum Target) zunutze; die Integrationsgrenzen für den Öffnungswinkel Θ wurden dabei zwischen $\Theta=0$ und $\Theta=\pi/6$ gewählt, gemäß des von der Extraktions-Ionenoptik des TOF-Spektrometers (entsprechend einer kreisförmigen Extraktionsöffnung mit einem Durchmesser von einem mm in der Extraktionselektrode), und für den Abstand z wurde ein Bereich von 400 μm und 900 μm gewählt, gemäß der Strahl-Lokalisierung bei $d \sim (650 \pm 250) \mu\text{m}$ relativ zum Target.

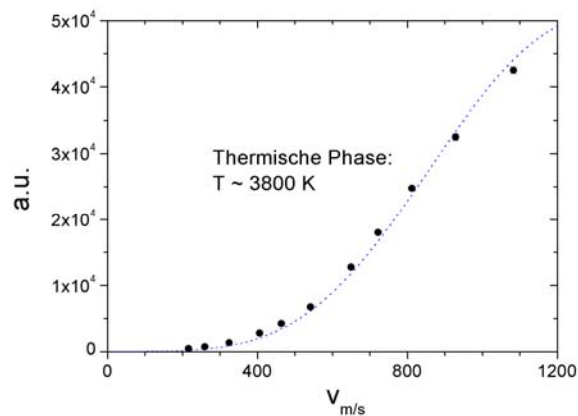


Abb. 9.4.: Ansteigende Flanke der Geschwindigkeitsklassenverteilung von laserablatierten Gd-Atomen im Koexistenzbereich von laserablatierten Ionen. Eine Temperatur von $T \sim 3800 \text{ K}$ wurde aus dem thermischen Flankenfit ermittelt.

Mit der angepaßten Verteilungsfunktion $\tilde{f}(v,T)$ wurde ein möglichst enger Fit an die Datenpunkte aus Abb. 9.3. angestrebt. Während die Datenpunkte zu niedrigen Geschwindigkeitsklassen mit einer thermischen Verteilung gut verträglich sind, weichen jedoch die Datenpunkte zu höheren Geschwindigkeitsklassen ($v \geq 2000 \text{ m/s}$) essentiell von einer thermischen Verteilung ab. In Abb. 9.4. ist zum Vergleich die ansteigende Flanke der

Geschwindigkeitsverteilung im Bereich gleichzeitig auftretender Primärionen (Ablationen) bei einer Fluenz von $\sim 0.22 \text{ mJ/cm}^2$ gezeigt, welche wiederum gut mit der thermischen Verteilung übereinstimmt. Für höhere Geschwindigkeitsklassen konnten hier wegen der zu eng aufeinander folgenden Flugzeiten von Primär- und Sekundärionen keine Datenpunkte extrahiert werden (man beachte $v \sim 1/\Delta t!$).

Da es sich bei der thermischen Verteilungsfunktion –abgesehen von der hier nicht zugänglichen Atomzahl N – um einen Ein-Parameter-Fit in T handelt, konnte der Temperaturwert in beiden Fällen sofort zu $T \sim 2950 \text{ K}$ in Falle von Abb. 9.3. und zu $T \sim 3800 \text{ K}$ im Falle von Abb. 9.4. bestimmt werden.

Durch Bestimmung der Abweichung von den Datenpunkten bei Variation des Temperaturwertes konnte im Falle von Abb. 9.3. eine Fehlerbetrachtung durchgeführt werden; die prozentuale Abweichung δI in Abhängigkeit der Temperaturvariation ist in Abb. 9.5. zu sehen. Dabei wurden die ersten zehn Datenpunkte, welche sich gut mit einer thermischen Verteilung vereinbaren lassen, in Betracht gezogen. Innerhalb eines Plateaus von $\pm 300 \text{ K}$ um den Zentralwert von $T = 2950 \text{ K}$ bleibt der Fehler minimal und praktisch konstant, um dann nach beiden Seiten stark anzusteigen. Es ergibt sich für Abb. 9.3. somit einen Wert von $T = (2950 \pm 300) \text{ K}$.

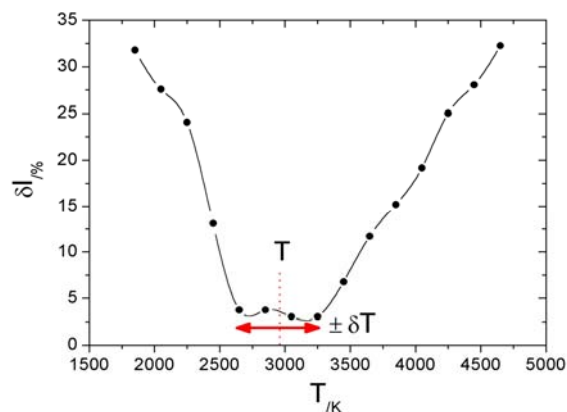


Abb. 9.5.: Fitfehler δI der thermischen Verteilungskurve in Abhängigkeit des Temperaturparameters. Rot markiert ist ein Plateaubereich minimaler Abweichung zwischen Theorie und Experiment.

Um die gravierende Abweichung zu höheren Geschwindigkeiten hin in Abb. 9.3. zu deuten, wurde folgendes Modell entwickelt: Durch den intensiven Laserpuls wird im Target eine Schockwelle induziert, welche zu einer kurzzeitigen Materialemission in Gasphase führt. Dieses auch häufig mit „blow-off“ bezeichnete Phänomen sollte in Gasphase zu einer Überschall-Expansion führen, gemäß einem starken Druckunterschied in den benachbarten Phasen. Grundlage hierzu ist die Navier-Stokes-Gleichung aus der Kontinuumsmechanik,

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = -\nabla p \quad (9.5)$$

welche die Abnahme des Drucks über die Phasengrenze über einen negativen Druckgradienten $-\nabla p$ mit der Geschwindigkeitserhöhung in Gasphase ($p \sim 10^{-7}$ mbar) in Verbindung setzt. Hierbei beträgt die Schallgeschwindigkeit im Gadolinium-Festkörper $c_s = \sqrt{\varepsilon/\rho} = 2189$ m/s, wobei das Elastizitätsmodul von metallischen Gadolinium $\varepsilon = 3.79$ kg m/s² beträgt, und die Dichte ρ bei 7.9 g/cm³ liegt.

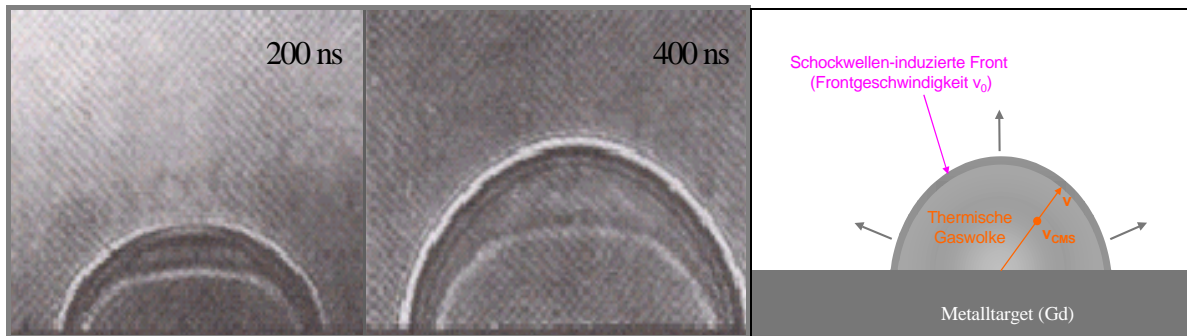


Abb. 9.6.: Photographische Aufnahmen des Material-Ausstosses nach der Betrachtung einer Polyimid-Oberfläche mit einem Nanosekunden-UV-Laserpuls. Deutlich ist die hemisphärische Ausbreitungsgeometrie zu erkennen, welche nochmals in der rechten Schemaskizze anhand eines kinematischen Modells illustriert wird.

Die geometrische Abmessung des schockwellen-induzierten „blow-offs“ soll vereinfacht als dünne hemisphärische Schicht betrachtet werden, welche sich mit konstanter Frontgeschwindigkeit v_0 ballistisch ins Vakuum ausbreitet. Kurzzeitfotografische Aufnahmen aus [Sri90] etwa belegen diese Ausbreitungsgeometrie; hierzu wurde ein Polymer (Polyimid, „Kapton“) auch mit einem ns-UV-Laserpuls bestrahlt (siehe Abb. 9.6.). Die Vorstellung einer hemisphärischen Expansion wird zudem durch die im Experiment auftretende starke Lokalisierung der Materialemission durch die gute Ortsauflösung gestützt (siehe Kapitel 7.6.). Bei einer größeren bestrahlten Fläche wäre durch Überlagerung mehrerer Hemisphären eher eine Parallelfrent zur Targetoberfläche zu erwarten.

Durch den Probe-Prozess mit dem strichförmig fokussierten UV-Laser würden aus einer solchen Kalottengeometrie je nach Zeitunterschied zum Ablationsprozess verschieden große Ringe selektiert und ionisiert werden. Wiederum handelt es sich hierbei bei Vernachlässigung der Kalottendicke um ein Ein-Parameter-Modell mit der Frontgeschwindigkeit v_0 als einzigem intrinsischem physikalischem Parameter. Um eine glatte Anpassung an die thermische Verteilungskurve von Abb. 9.3. zu gewährleisten, wurde ein Wert von $v_0 = 3600$ m/s gewählt, was deutlich über der Schallgeschwindigkeit im Festkörpermedium liegt. Durch den in Abb. 9.7. ergänzten Überschall-Beitrag wurden die höchsten Geschwindigkeiten zugunsten der Einparametrigkeit der Anpassungskurve nicht voll erfasst. Eine genaue

Geometrieanalyse vieler Ablationsplumes offenbart häufig von der hemisphärischen Form abweichende Geometrien. Diese werden üblicherweise in Potenzen n von $\cos^n(\Theta)$ ($n \geq 1$) ausgedrückt, wobei Θ der Polarwinkel zur Oberflächennormalen ist [Bor99].

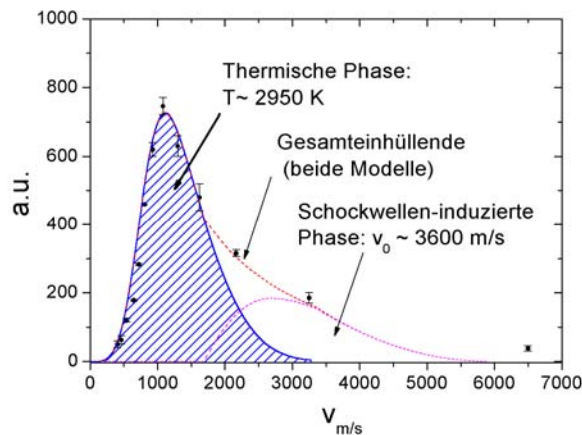


Abb. 9.7.: Geschwindigkeitsklassen-Diagramm aus Abb. 8.5. mit Kennzeichnung einer thermischen, sowie einer schockwellen-induzierten schnellen Phase (siehe detaillierte Erläuterung im Text).

Das simultane Auftreten thermischer sowie durch mechanische Einflüsse induzierter Freisetzungprozesse aus der Ablationszone wurde bereits in verschiedenen anderen Experimenten beobachtet. Kürzlich durchgeführte kurzzeitfotographische Untersuchungen zum MALDI-Prozeß mit Nanosekunden-Desorptionslaserpulsen [Roh03] beispielsweise unterstützen unsere Interpretation einer heterogenen Struktur der ablatierten Plume, wogegen etwa längere Pulse (~ 100 ns) eine homogenere Ablation einleiten. Eine bimodale Struktur wurde außerdem z.B. in dem Flugzeit-Spektrum von mit Femtosekunden-Laserpulsen ablatierten Silizium gefunden [Roe03].

Es sei abschließend bemerkt, daß die aus Kapitel 6.3. mit einem völlig unterschiedlichen spektroskopischen Ansatz erhaltene Temperaturbestimmung der Ablations-Plume mit der Temperaturbestimmung aus der Geschwindigkeitsanalyse konsistent ist!

9.3. Bestimmung der Energieverteilung laserablatierter Ionen

Für zahlreiche Anwendungen ist die kinetische Energie laserablatierter Ionen von entscheidender Bedeutung. Beispielsweise hängt die Qualität von produzierten Oberflächenschichten über „gepulste Laserdeposition“ (Pulsed Laser Deposition, PLD [Cri94]), einer weitverbreiteten Methode zur Herstellung stöchiometrisch kontrollierbarer Beschichtungen [Kwo07, Kre97], empfindlich von dem Impulsübertrag der abzuschneidenden

Plume auf die Substratoberfläche ab. Hier wird üblicherweise ein gepulster UV-Laser zur Plume-Produktion verwendet; typische Laserfluenzen sind im Bereich weniger J/cm^2 [Aut04]. Im Vergleich zu anderen Standard-Depositionsprozessen, wie Sputtern oder Verdampfung, ist bei PLD mit vergleichsweise hohen kinetischen Energien der ablatierten Ionen ($> 1 \text{ eV}$, [Han98]) zu rechnen. Durch den Aufprall hochenergetischer Ionen auf die Oberfläche des wachsenden Films wird zum einen die Oberflächenmobilität zugunsten eines homogenen Schichtwachstums erhöht; andererseits können zu hohe Ionenenergien zu Filmdefekten führen. Auch im Rahmen unseres analytischen Verfahrens ist es interessant zu wissen, durch welche elektrischen Feldstärken der ionische Plume-Anteil von dem neutralen Anteil separiert werden kann.

Im Folgenden wird ein Verfahren zur Bestimmung von Normalkomponenten kinetischer Ionenenergien beschrieben. Grundlage hierfür ist eine energetische Filterung laserablatierter Ionen über elektrische Feldpulse variabler Dauer, bzw. variabler Amplitude. Dabei werden Ionen ausreichend niedriger kinetischer Energie in einem repulsiven Feld zur Targetoberfläche zurückgeführt, während Ionen zu hoher kinetischer Energie von einem wenig später einsetzenden elektrischen Extraktionspuls in das TOF-Spektrometer geführt und nachgewiesen werden (siehe schematische Illustration in Abb. 9.8.(a)). Durch den kondensator-ähnlichen Aufbau der Ionenquelle unseres Spektrometers kann das elektrische Feld, vor allem in unmittelbarer Targetnähe, als konstant angesehen werden; deutliche Felddeformationen treten erst in der Nähe der Extraktionselektrode auf (siehe Simion-Simulation des Äquipotentiallinien-Verlaufs in Abb. 9.8. (b)).

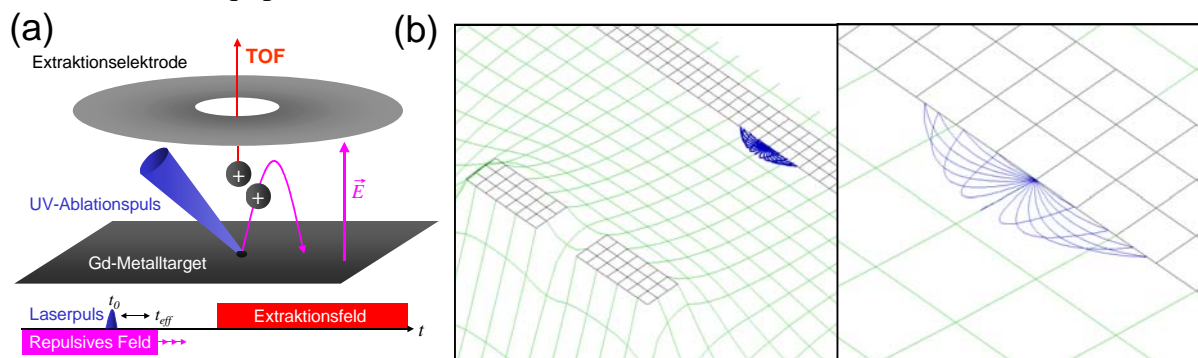


Abb. 9.8.: (a) Illustration des Meßschemas zur Bestimmung der kinetischen Energieverteilung laserablatierter Ionen (s. Erläuterungen im Text). (b) Simulationsrechnung zum Ionenflug laserablatierter einfach positiv geladener Gadolinium 160-Ionen in der Ionenquelle des Massenspektrometers. Dabei starten die Gd-Ionen mit einer Geschwindigkeit von 5000 m/s und Startwinkeln in 10° -Abständen relativ zur Oberflächennormalen. Das Targetpotential liegt auf 19.5 kV , entsprechend einer Repellerspannung von $V_0=500\text{V}$, und die Extraktionselektrode auf 20 kV .

Die Flugbahnen der zum Target zurückkehrenden Ionen können deshalb in guter Näherung als parabolisch angesehen werden, wie bereits aus der Simulation in Abb. 9.8.(b) zu sehen ist und im folgenden auch rechnerisch demonstriert werden soll.

Dazu wurde zunächst der zeitliche Verlauf des Repeller-Pulses mit einem 200 MHz-Oszilloskop (Tektronix TDS 350) genauer untersucht. Nach dem konstanten Plateau der Maximalspannung V_0 (vgl. auch Abb. 5.3) geht das Targetpotential innerhalb einer 100 ns-Flanke wieder auf seinen ursprünglichen Wert von 20 kV zurück; währenddessen liegt an der Extraktionselektrode ein Potential von 20 kV an, bis anschließend ein Extraktionspuls folgt. Eine effektive Wirkungszeit Δt_{eff} des repulsiven Potentials V_0 kann daher in guter Näherung durch die Gesamtzeitspanne Δt_{max} vom Einsetzen des Ablationsprozesses bis zum Abklingen des Repeller-Pulses über die halbe Abklingzeit von 50 ns gemäß

$$\Delta t_{\text{eff}} \sim \Delta t_{\text{max}} - 50 \text{ ns} \quad (9.6)$$

ausgedrückt werden. Die von den ablatierten Ionen effektiv erfahrene repulsive Wirkung ergibt sich somit aus

$$S = \int_{\Delta t_{\text{max}}} V(t) dt \approx \int_{\Delta t_{\text{eff}}} V_0 dt \equiv V_0 \Delta t_{\text{eff}}. \quad (9.7)$$

In der oberen Grafik von Abb. 9.9. ist eine „Ausbeutekurve“ der noch im TOF-Spektrometer nachgewiesenen laser-ablatierten Gd^+ -Ionen in Abhängigkeit der effektiven Repellerpuls-Dauer Δt_{eff} bei gleichbleibender Laserfluenz von $\sim 0.25 \text{ J/cm}^2$ gezeigt. Dabei wurden je 50 Laserpuls-Sequenzen zu TOF-Spektren summiert, aus welchen die jeweiligen Gd^+ -Ausbeuten extrahiert wurden.

Die zur oberen Graphik in Abb. 9.11. komplementären „Verlustkurve“ ist direkter Ausdruck der elektrischen Feldpuls-Wirkung S . Durch Differenziation der Verlustkurve nach der Wirkungsdauer Δt_{eff} und anschließender Übersetzung der effektiven Wirkungsdauer Δt_{eff} in die entsprechenden parallel zum elektrischen Repellerfeld (und normal zum Target) gerichteten kinetischen Energiekomponenten E_N gewinnt man eine kinetische Energieverteilung $f(E_N)$ der ablatierten Ionen.

Der Zusammenhang zwischen der Zeitvariablen $\Delta t_{\text{eff}} = \Delta t_{\text{eff}}(E_N)$ und der kinetischen Energie E_N kann unter Annahme eines konstanten elektrischen Feldes \vec{E} in der Quellenregion auf einfache Weise ermittelt werden. Dazu ist zunächst eine kinematische Betrachtung der parabolischen Ionenflugkurve hilfreich. Im Scheitelpunkt der symmetrischen Parabelflugkurve ist die normale Geschwindigkeitskomponente Null, und somit die Normalkomponente der Anfangsgeschwindigkeit (wie auch der Aufprallgeschwindigkeit bei der Rückkehr)

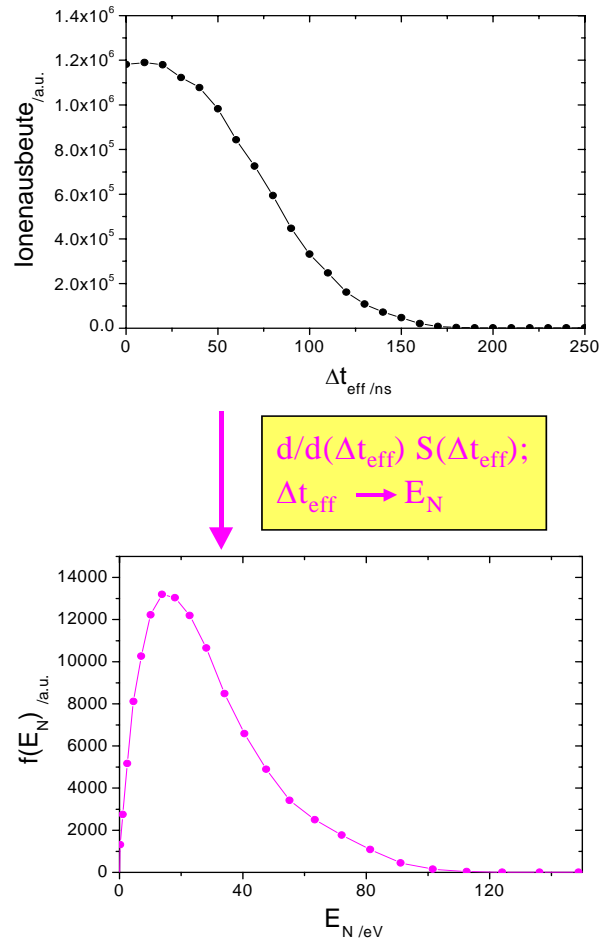


Abb. 9.9.: Ionenausbeute (obere Grafik) und kinetisches Energiespektrum (untere Graphik) laserablatierter Gd^+ -Ionen. Die gemachten Transformationen sind in der Box dargestellt (s. erläuternder Text).

$$v_N = \int_{\Delta t_{\text{eff}}/2} a dt = a \Delta t_{\text{eff}} / 2, \quad (9.8)$$

wobei die konstante Beschleunigung a im gleichmäßigen elektrischen Feld durch

$$a = \frac{|\vec{E}| e}{m} \equiv \frac{e V_0}{m d} \quad (9.9)$$

gegeben ist. Der Abstand d zwischen Target und Extraktionselektrode beträgt 3.5 mm. Für die Normalkomponente der kinetischen Ionenenergie ergibt sich daraus

$$E_N = \frac{m v_N^2}{2} \equiv \frac{e^2 \Delta t_{\text{eff}}^2 V_0^2}{8 m d^2}, \quad (9.10)$$

und entsprechend für die Formulierung der effektiven Wirkungsdauer Δt_{eff} in Abhängigkeit der kinetischen Energie E_N und des Potentials V_0 :

$$\Delta t_{\text{eff}} = \sqrt{2 E_N m} \frac{2d}{e V_0}. \quad (9.11)$$

Das über zeitliche Differentiation von $S(\Delta t_{\text{eff}})$ und anschließender Ersetzung der Zeitvariable Δt_{eff} durch die kinetische Energie-Normalkomponente (nach Gleichung (9.11.)) erhaltene Energiespektrum der laserablatierten Gadolinium-Kationen ist in der unteren Grafik von Abb. 9.11. gezeigt. Es wurde eine Potentialtiefe von $V_0 = 700$ V gewählt. Da die Differentiation sehr sensitiv auf statistische Signalfluktuationen der Ionenausbeute-Messung ist, wurde jeder Datenpunkt der Ausbeute-Kurve mit den benachbarten kontinuierlich gemittelt, um ein glattes Differentiationsspektrum zu erhalten („continuous data binning“).

In der Energieverteilung aus Abb. 9.9 werden Ionenenergien bis zu etwa 100 eV beobachtet, was einer maximalen Ionengeschwindigkeit von etwa 10600 m/s entspricht; am wahrscheinlichsten traten Normalkomponenten der kinetischen Energie um etwa 20 eV auf. Dieses Resultat sollte mit anderen Energiemessungen an laserablatierten Metallionen unter ähnlichen Bedingungen verglichen werden. So wurden beispielsweise kinetische Energien einfach positiv geladener Kupferionen bis zu 350 eV unter Verwendung eines XeCl-Excimerlasers ($\lambda = 308$ nm, Pulsdauer ~ 20 ns) bei einer höheren Fluenz von 3 J/cm^2 , wie sie typisch für PLD ist, gemessen [Tor03].

Qualitativ ist jedoch plausibel, daß die Ionengeschwindigkeiten größer als die der neutralen Atome sind, weil zusätzliche beschleunigende Effekte wie Coulomb-Abstoßung bis hin zur „Coulomb-Explosion“ [Sto00, Sto02] eine dominante Rolle spielen.

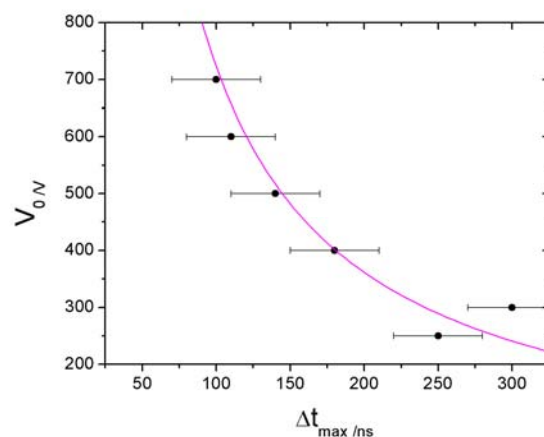


Abb. 9.10.: Überprüfung der kinematischen Annahmen gemäß Gleichung (9.11) durch Vergleich der experimentell benötigten Wirkungsauern Δt_{max} des repulsiven Feldes mit den eingestellten Potentialtiefen V_0 .

Abschließend sei eine Konsistenzüberprüfung der Energieskala mit der kinematischen Behandlung des Ionenfluges gemäß Gleichungen (9.7) bis (9.11) gezeigt. Dazu wurde die maximale benötigte Wirkungsdauer Δt_{max} des repulsiven Feldes zur vollständigen Rückführung aller ablatierter Gd^+ -Ionen in Abhängigkeit der Potentialtiefe V_0 des Repeller-Pulses gemessen. Nach Gleichung (9.11) ist ein hyperbolisches Verhalten $\Delta t_{\text{max}} \propto 1/V_0$ zu

erwarten, welches in Abb. 9.10. mit der entsprechenden Potentialvariationsmessung verglichen wurde.

9.4. Spontane Entmischung eines binären metallischen Dampfes

Ein besonders beeindruckendes Erscheinungsbild lies sich in unserem Labor bei der Bestrahlung einer gebeizten Messingoberfläche mit Pulsen eines frequenzverdreifachten Nd:YAG-Lasers (30 mJ in 4 ns) direkt unter Atmosphärenbedingung beobachten. Die Messinglegierung besteht aus 31 Gewichts-% Zink und 69% Kupfer (CuZn31), und die Schichtdicke der schwarzen Beize, deren Zusammensetzung später näher charakterisiert wird, beträgt 1-2 μm .



Abb. 9.11.: Fotografische Aufnahme der beobachteten konzentrischen Struktur nach UV-Laserablation einer gebeizten Messingoberfläche. Die Strichlinie wurde zur Extraktion eines Helligkeitsprofils gelegt.

Innerhalb von 20 Pulsen kristallisiert sich bei makroskopischer Betrachtung deutlich eine Morphologie aus konzentrischen Ringfronten an der Oberfläche heraus, welche in der fotografischen Abbildung 9.11. zu sehen ist. Dabei moduliert die Reflektivität aus der Fernzonenbetrachtung merklich entlang der konzentrischen Struktur.

Wertet man das Helligkeitsprofil entlang der in Abb. 9.11. eingetragenen Strichlinie aus, so lässt sich eine deutliche Zunahme der Frontabstände vom Zentrum zur Peripherie der Ablationsregion beobachten. In Fig. 9.12.(a) ist zur Illustration ein Ausschnitt des Helligkeitsprofils dargestellt. Die Auftragung der Frontabstände für zunehmende Entfernung vom Zentrum, ausgedrückt durch eine Frontnummer n , lässt zunächst rein empirisch einen Gaußfit zu, welcher in der folgenden Diskussion motiviert wird (Abb. 9.12.(b)). Weiterhin erkennt man an der fotografischen Aufnahme 9.11., dass die Ablationszone scharf abgegrenzt ist. Dies ist ein generelles Merkmal laserablatierter Flächen und wurde bereits in verschiedenen Publikationen untersucht (z.B. in [Bon02]).

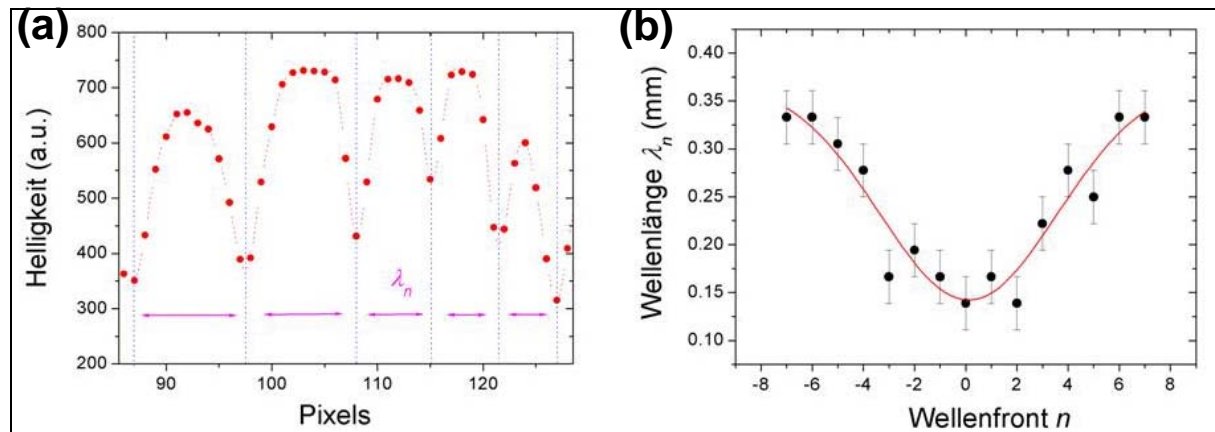


Abb. 9.12.: (a) Entlang der Strichline von Abb. 9.11. extrahiertes Helligkeitsprofil. (b) Änderung der Frontabstände vom Zentrum (Front $n=0$) zur Peripherie der Ablationsfläche hin. Die Interpretation der Frontanstände als Wellenlängen wurde der späteren Diskussion vorweggenommen.

Was bei der makroskopischen Betrachtung wie geschlossenen Fronten aussieht, stellt sich bei mikroskopischer Betrachtung als statistische Anhäufung mikroskopischer Erhebungen entlang der konzentrischen Fronten heraus (Abb. 9.13., aufgenommen mit dem Rasterelektronenmikroskop Jeol JSM 6400 F, bei welchem von der Oberfläche emittierte Sekundärelektronen nach Bestrahlung mit einem primären 5 keV-Elektronenstrahl ortsaufgelöst nachgewiesen wurden). Einzelne Erhebungen sind nochmals deutlicher bei größerem Abbildungsmaßstab in 9.14. 1.(b) zu erkennen. Sie setzen sich von einer deutlich ebeneren metallischen Unterlage ab.

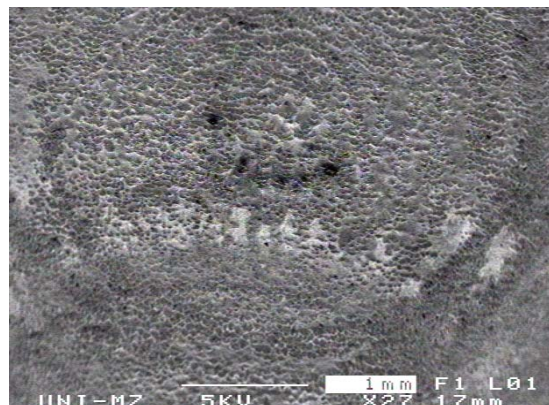


Abb. 9.13.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der konzentrischen Ablationsstrukturen. Deutlich sind mikroskopische Erhebungen entlang der Ringfronten zu sehen.

Um Einblick in die Zusammensetzung der Mikrostrukturen zu gewinnen, wurde eine ortsaufgelöste Elementanalyse mit einer Elektronenmikrosonde (EMS-Modell Jeol JXA 8900 RL) durchgeführt. Dabei wird ein Elektronenstrahl mit einer Energie von 15 keV bei einem Strom von 12 nA vertikal mit einer Ortsauflösung von ca. 2 μm auf die Probe gerichtet, und die von den Atomen der Oberflächenschicht emittierte Röntgenfluoreszenz nach Emission

von Auger-Elektronen energiedispersiv in einem Vielkanal-Halbleiterdetektor nachgewiesen. Der Elektronenstrahl dringt dabei etwa 1-2 μm in die Messingoberfläche ein. Zur Quantifizierung der Elementanteile wird vor der eigentlichen Messung das Röntgenfluoreszenz-Spektrum einer Referenzprobe kalibriert. Für Zink geschah dies beispielsweise anhand eines Zinksulfid-Kristalls hoher Oberflächenreinheit.

Die Elementscans (Abb. 9.14) eindeutig, dass sich das relative Cu-Zn-Mischungsverhältnis der Erhebungen signifikant von der messingfarbenen Unterlage unterscheidet. Während die ebenere Unterlagefläche die gleiche Elementzusammensetzung wie das unbehandelte Messing aufweist, zeigt sich in den Mikrostrukturen eine mittlere Cu-Anreicherung um $\sim 11\%$, während der Zn-Gehalt in gleichem Maße absinkt. Ein Scan über einen größeren Ausschnitt von ca. 3 mm x 0.6 mm der Ablationsfläche (Abb. 9.14. 2.) lässt erkennen, dass entlang der konzentrischen Ringstruktur generell eine Cu-Anreicherung und eine Zn-Abreicherung während des Ablationsprozesses stattfand. Zudem befindet sich eine besonders dichte Cu-Anreicherungszone am Rand der Ablationsfläche. Auf der dann angrenzenden Beizschicht wurde der absolute Cu-Gehalt zu $\sim 38\%$ und der absolute Zn-Gehalt zu $\sim 2\%$ bestimmt.

Hier ist wurde der Cu-Zn-Gehalt zugunsten einer erhöhten Sauerstoffkonzentration und anderer in der Beizlösung aus Natronlauge und Aktivchlor enthaltenen Inhaltsstoffe reduziert, wie in Abb. 9.14. 1. (a) zu erkennen ist. Das REM-Bild des großflächigeren Scans wurde mit der entsprechenden Sauerstoff-, Kupfer- und Zinkverteilung in den Abbildungen 9.14. 2.(a)-(d) zusammengestellt. Deutlich ist eine korrelierte Zunahme an Cu und Abnahme an Zn entlang der Ringmuster zu erkennen, und außerdem stellt man eine geringere Sauerstoffkonzentration in den chemisch inerten Cu-reicheren Zonen fest, während die Beize besonders sauerstoffreich ist.

Die lokale Cu-Anreicherung in den Mikrostrukturen gibt essentiellen Aufschluß über ihren Entstehungsprozeß, sowie mehr noch über die Gesamtdynamik des Ablationsprozesses. Da die Diffusionskonstanten in einer Kupfer-, bzw. in einer Zinkschmelze, in der Größenordnung von $\mu\text{m}^2/\text{s}$ liegen (für Zn beträgt sie etwa $1.6 \mu\text{m}^2/\text{s}$; für Cu beträgt sie $0.59 \mu\text{m}^2/\text{s}$ [Bro80]), können die beobachteten Strukturen nicht durch Thermodiffusion in der laserinduzierten Schmelzzone entstehen. Bei Bestrahlung von Metalloberflächen mit Nanosekunden-Laserpulsen existiert die Flüssigphase typischerweise deutlich unter einer Mikrosekunde, um dann wieder zu erstarren (z.B. [Sok98]). In dieser Zeit können die Atome in der Schmelze im Mittel bestenfalls um Distanzen in der Größenordnung von Nanometern diffundieren.

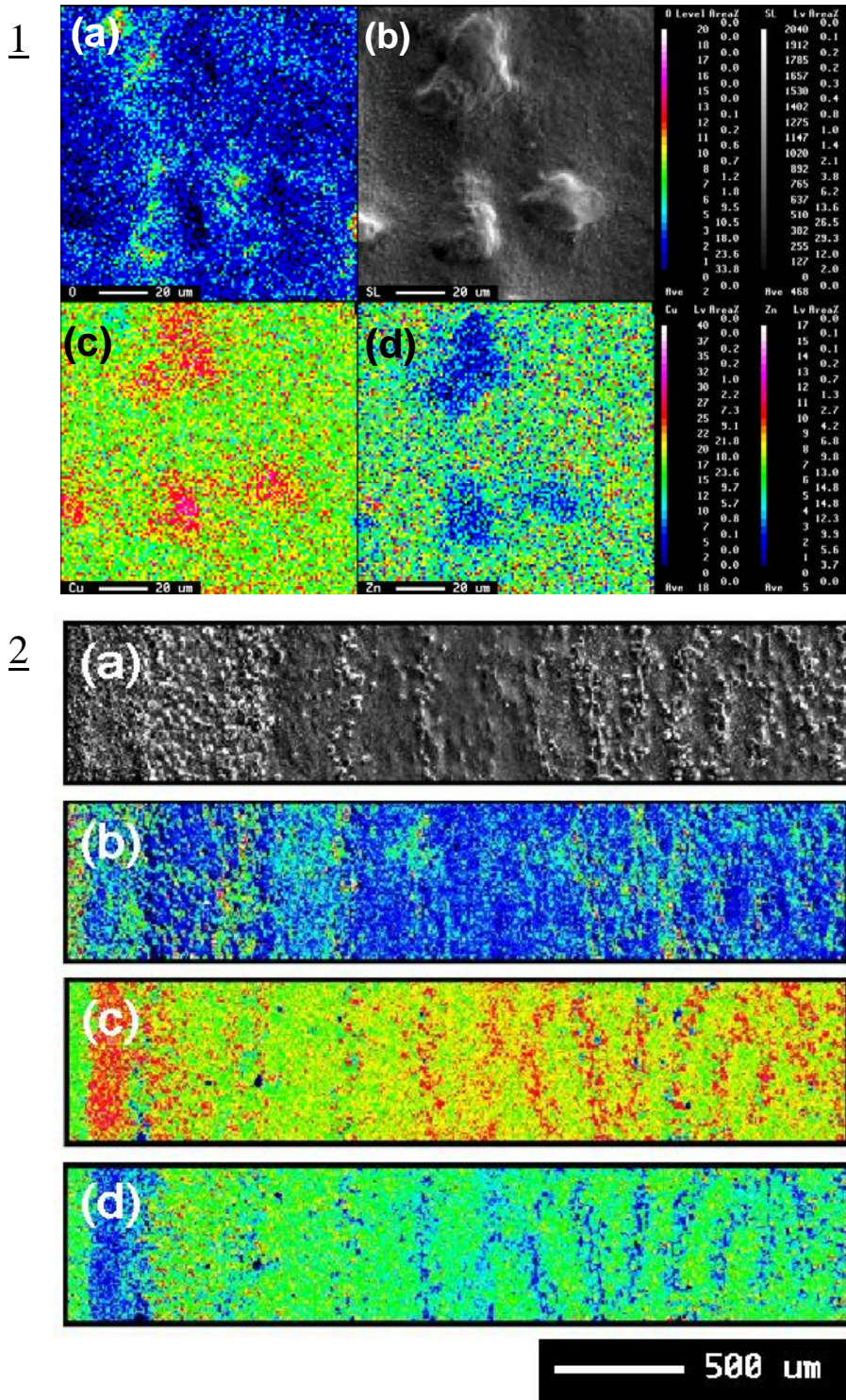


Abb. 9.14.: 1. REM-Abbildung (b) und EMS-Elementscans des (a) Sauerstoff-, (c) Kupfer- und (d) Zinkgehaltes auf einer Fläche von ca. 120 mm x 120 mm innerhalb einer konzentrischen Anhäufungszone der beobachteten Mikrostrukturen. Deutlich ist im Falschfarbenscan der erhöhte Cu- und reduzierte Zn-Gehalt zu erkennen. In den Cu-reichen Zonen ist zudem der O-Gehalt vermindert. 2. Analoge REM- und energiedispersive Elementscans entlang eines makroskopischen Ausschnittes der Ablationsfläche, auf welchem die Cu-Anreicherung und Zn-Verarmung entlang der konzentrischen Ringstrukturen deutlich wird. Zudem lässt sich ein besonders hoher Cu-Gehalt am Rand der Ablationszone erkennen.

Die lokale Änderung der Elementzusammensetzung muß daher aus Prozessen in der Gas-, bzw. Dampfphase resultieren. Nur hier kann eine effiziente Trennung und Umsortierung der Komponenten auch auf kurzen Zeitskalen stattfinden. Somit kann an dieser Stelle festgestellt werden, dass es sich bei den Mikrostrukturen um aus der Gasphase kondensierte Tröpfchen handeln muß, welche sich auf dem nur wenig rauhen Untergrund der Schmelz- bzw. Verdampfungszone niederschlagen.

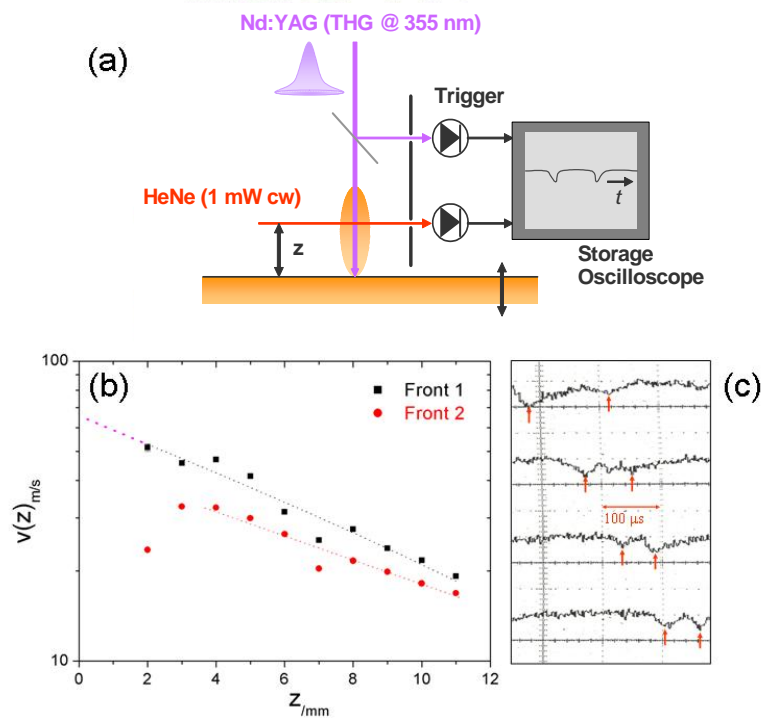


Abb. 9.15.: (a) Testexperiment zur Bestimmung der Ablationsfrontgeschwindigkeit (siehe Text). (b) Geschwindigkeit der beiden beobachteten Ablationsfronten in verschiedenen Abständen vom Ablationstarget. Für die räumliche Geschwindigkeitsabnahme der Primärfrent wurde ein Exponentialfit verwendet und auf eine Startgeschwindigkeit von ~ 70 m/s extrapoliert. (c) Auf dem Speicheroszilloskop aufgenommene Transientensignale bei verschiedenen Abständen zwischen Target und HeNe-Probelerstrahl (v.o.n.u.: 7,8,9 und 10 mm).

Um eine Abschätzung für die Verweildauer der Dampfphase in Nähe der Oberfläche zu gewinnen, wurde die Geschwindigkeit der Ablationsfront durch ein Zusatzexperiment bestimmt. Hierbei wurde eine gebeizte Messingplatte verschiebbar gelagert und mit den Laserpulsen der dritten Harmonischen bestrahlt. Die ablatierte Front mußte einen Helium-Neon-Laserschranke (~ 1 mW cw) passieren und streute dabei das HeNe-Licht diffus. Dies führte zu einer Signalmodulation bei einer zur Messung der HeNe-Laserintensität eingesetzten schnellen Photodiode (Anstiegszeit 0.4 ns), deren Analogsignal auf einem 200 MHz-Speicheroszilloskop (Tektronix TDS 350) ausgelesen wurde. Zum Triggern des Oszilloskops wurde ein Nd:YAG-Teilstrahl in eine weitere schnelle Photodiode abgezweigt.

Durch Variation des Messingplattenabstandes von dem HeNe-Laserstrahl konnte eine ortsabhängige Geschwindigkeitsmessung des ablatierten Materials durchgeführt werden. Insbesondere konnten dabei zwei aufeinander folgende Fronten identifiziert werden, welche beide durch den Luftwiderstand stark gebremst wurden. Für die den Expansionsvorgang limitierende erste Front extrapoliert man eine Startgeschwindigkeit von der Messingoberfläche von etwa 70 m/s. Aufbau, Transientensignal der Photodioden und ortsabhängige Frontgeschwindigkeiten sind in Abb. 9.15. zusammengestellt.

Bei einer Geschwindigkeit der ablatierten Beizschicht von nur ~ 70 m/s kann eine darunter gebildete Dampfphase über einen relativ langen Zeitraum in Oberflächennähe gehalten werden, bevor sie sich verflüchtigt. Die Dampfzonenexpansion bis zu einer Entfernung von beispielsweise einem Millimeter zur Oberfläche benötigt somit etwa 10 – 20 μ s, was durchaus ausreicht, um makroskopische Drifts von Gasteilchen von einigen 100 μ m und somit eine lokale Anreicherung zu ermöglichen.

Die Ablationsfront der schwarzen Beizschicht übernimmt somit zweierlei Funktionen. Zum einen begrenzt sie den Expansionsvorgang, und zum anderen hat sie die Funktion eines starken Absorbers, welcher nach Absorption der Laserpulsenergie unter sichtbar intensiver Lichtemission ein Plasma bildet und für die Verweildauer in Oberflächennähe als Wärmereservoir thermische Energie auf die darunterliegende Legierung überträgt.

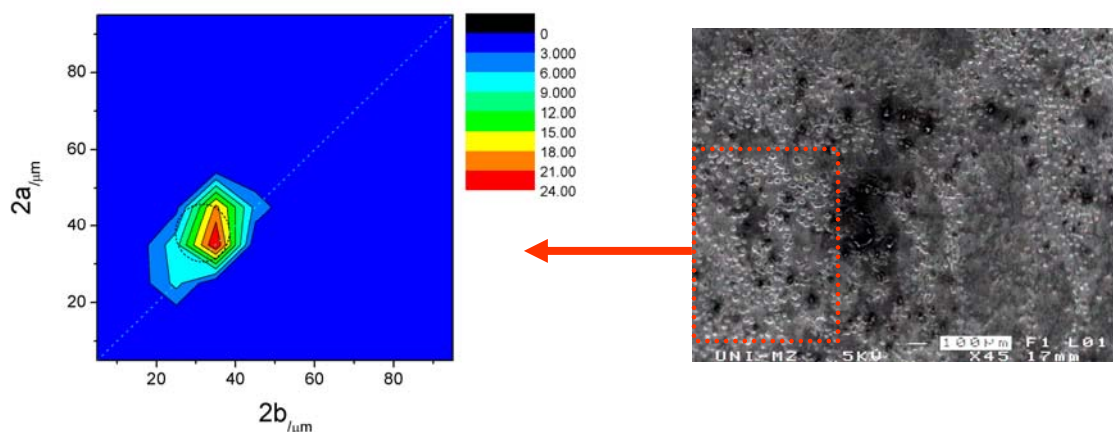


Abb. 9.16.: Größenverteilung der durch Ellipsen mit Halbachsen a und b genäherte Kondensate aus der im rechten REM-Bildausschnitt rot umrandeten Zone. In dem Falschfarben-Bild wurde eine schwarze Ellipse zur Kennzeichnung der Standardabweichungen von 2a und 2b um den Zentralpunkt (a,b) eingetragen.

Zum Abschluß der grundlegenden morphologischen Untersuchungen wurde die Größenverteilung der kondensierten Tröpfchen näher analysiert. Unter vereinfachter Annahme elliptischer Tropfenformen wurden die doppelten Halbachsen 2a und 2b der Kondensate vermessen und in einem zweidimensionalen Falschfarbendiagramm aufgetragen (Abb. 9.16.). Bei einer durchschnittlichen Ausdehnung von $2a \sim 38.2$ μ m für die größere

Halbachsen und von $2b \sim 31.6 \mu\text{m}$ für die kleinere Halbachsen ergab sich bei 70 evaluierten Tröpfchengrößen des in Abb. 9.16. eingefügten REM-Bildausschnittes ein Standardabweichungen von nur $\sigma_a \sim 7.6 \mu\text{m}$, bzw. von $\sigma_b \sim 6.8 \mu\text{m}$ um die Zentralwerte. Die Tröpfchen unterscheiden sich also in ihrer Größe nur ganz unwesentlich.

Anhand der zahlreichen signifikanten morphologischen Merkmale lässt sich nun ein thermodynamisches Bild des Ablationsprozesses rekonstruieren, und insbesondere die Ringstrukturen aus Tröpfchen ähnlicher Größe und gegenüber der Unterlage veränderter Elementzusammensetzung erklären.

Die markanten thermodynamischen Punkte sind hier primär die Siedetemperatur und die kritischen Temperatur beider Metalle Kupfer ($T_b \sim 2839 \text{ K}$, $T_C \sim 5148 \text{ K}$) und Zink ($T_b \sim 1184 \text{ K}$, $T_C \sim 3380 \text{ K}$). Sie unterscheiden sich nennenswert zwischen beiden Metallen und führen zu ganz unterschiedlichem Verhalten beim Erhitzen der Legierung weit über ihren Schmelzpunkt hinaus. Durch die rapide Wärmezufuhr innerhalb weniger Nanosekunden wird explosives Kochen bei Laserablation in der Regel „normalem Kochen“ gegenüber stark bevorzugt [Kel99, Mio99, Bul01]. Die Verdampfung läuft dabei nicht mehr quasi isotherm und im thermodynamischen Gleichgewicht durch Zufuhr latenter Wärme am Siedepunkt der Fluids ab, sondern geschieht spontan und explosionsartig. Dies kann umgekehrt zur Bildung eines unterkühlten Dampfes führen, welcher durch kleine Störungen unter Tropfenbildung rekondensiert.

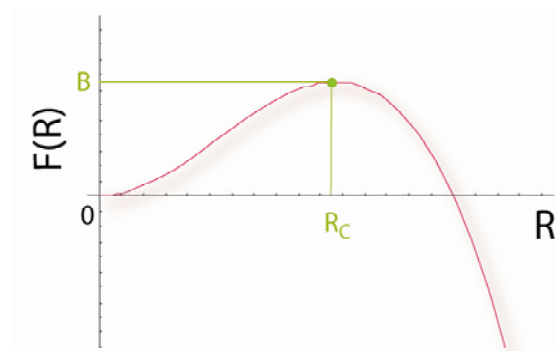


Abb. 9.17.: Abhängigkeit der Freien Energie vom Tropfenradius in der Fremdphase. Die spontane Keimentstehung wird durch eine Energiebarriere B begrenzt, während das Tropfenwachstum ab einem kritischen Radius R_c energetisch begünstigt ist.

Hierbei tritt eine Besonderheit auf: Wegen der kurzen zur Verfügung stehende Zeitspanne können die Tröpfchen nicht nennenswert anwachsen und ihre Größe ist somit zu größeren Radien hin limitiert. Umgekehrt ist ihre Größe auch zu kleinen Radien begrenzt, weil die Bildung von Flüssigkeitskeimen in der Fremdphase (Gasphase) durch zwei konkurrierende Terme der Freien Energie $F(r)$ bestimmt wird (z.B. in [Nie77])

$$F(R) = 4\pi\sigma R^2 - \frac{4}{3}\pi R^3 \rho \Delta f \quad (9.12)$$

Der Bildung kleiner Keime wirkt die Oberflächenspannung σ entgegen, welche erst ab einem gewissen kritischen Radius R_C zu einem Gewinn an Freier Energie aufgrund des exergonischen Volumenterms führt. Hierbei bedeutet

$$\Delta f = \frac{L \Delta T}{T_C} \quad (9.13)$$

die Änderung der Freien Energie pro Masseneinheit, L die zugeführte latente Wärme und ΔT die Temperaturdifferenz zu T_C . Bei der Keimbildung muß also eine Barriere B in der Freien Energie

$$B = \frac{16\pi\sigma^3 T_C^2}{3\rho^2 L^2 \Delta T^2} \quad (9.14)$$

überwunden werden, welche den kritischen Radius R_C festlegt:

$$R_C = \frac{2\sigma T_C}{\rho L \Delta T} \quad (9.15)$$

Keime mit Radien unterhalb von R_C neigen zum Kollaps, während freier Keimwachstum weit über R_C hinaus wegen der begrenzten Existenzdauer der Dampfwolke aufgrund ihrer Expansion eingeschränkt ist. Die Keimbildungsrate $I(t)$ wird dabei durch einen Boltzmann-Term mit präexponentiellem Ratenfaktor und zeitlichem Abklingfaktor beschrieben [Mio99]:

$$I(t) \propto \left(\frac{3\sigma}{\pi m}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{B}{kT}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (9.16)$$

Hier stellt τ eine charakteristische Zeitkonstante dar; sie liegt nach [Skr74] für Metalle in einem Zeitbereich von 1-10 ns. Wie in einer Modellrechnung gezeigt wurde [Mar83], nimmt die Nukleationsrate außerdem nahe einer Schwellentemperatur von $0.9 T_C$ drastisch zu.

Eine Beschreibung der thermodynamischen Prozesse in der Gasphase der binären Legierung aus Kupfer und Zink ist durch die van der Waals-Gleichung

$$p(V_m) = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (9.17)$$

gegeben, wobei a der Binnendruck von Cu, bzw. Zn ist ($a_{Cu} = 3.19 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ und $a_{Zn} = 1.38 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$), und b das entsprechende Kovolumen ($b_{Cu} \sim b_{Zn} = 2.21 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$). Das Kovolumen b ergibt sich aus:

$$b = 4N_A V_m \quad (9.18)$$

Über den kritischen Druck

$$p_c = \frac{RT_c}{8b} \quad (9.19)$$

sind dann wiederum die Werte für die Binnendrucke zugänglich:

$$b = \frac{RT_c}{8p_c} \quad (9.20)$$

Hierbei wurden sowohl fluide als auch gasförmige Phasen von Cu und Zn als unabhängig betrachtet. Für die gemeinsame Gasphase beider Elemente die entsprechenden Partialdrücke zufriedenstellend reproduziert werden. Unterhalb der kritischen Punkte sollten kritische Phänomene zumindest qualitativ gut erfassbar sein.

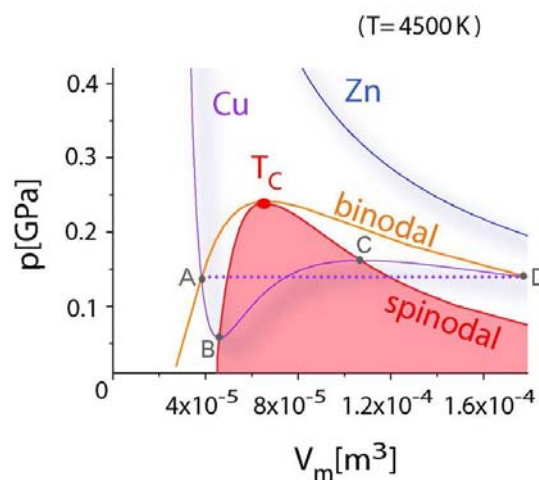


Abb. 9.18.: Van der Waals-Diagramm der Isothermen von Cu und Zn bei einer Temperatur von 4500 K, welche zwischen den kritischen Temperaturen beider Metalle liegt. Ausführliche Diskussion im Text.

Für Temperaturen oberhalb des kritischen Punktes von Cu (5421 K) verhalten sich in diesem Modell beide Metalle in guter Näherung wie ideale Gase, wobei der Partialdruck von Zink um einiges höher liegt als für Kupfer. Unter dieser Bedingung kann sich ein Cu-Zn-Gasgemisch aufgrund des bestehenden Partialdruckunterschiedes lokal entmischen. Eine Cu-reichere Gasphase bleibt in Targetnähe zurück, während sich das Zn schneller verflüchtigt. Bei einer während der Expansion auftretenden adiabatischen Abkühlung des Gases würde es zur beobachteten Kondensation Cu-reicherer Tröpfchen kommen.

Bewegt man sich in einem Temperaturbereich von $T > T_c(\text{Zn}) = 3380 \text{ K}$ bis $T < T_c(\text{Cu}) = 5421 \text{ K}$, so verhält sich die Zinkphase annähernd wie ein ideales Gas, während die van der Waals-Kurve für Kupfer noch Extremstelle aufweisen. Diese sind als Ursprung für das Auftreten metastabiler und instabiler thermodynamischer Phasen.

Unter langsamer Wärmezufuhr würde sich die flüssige Kupferphase entlang der van der Waals-Kurve bis zu Punkt A entwickeln, an welchem sie unter Zufuhr latenter Wärme im Gleichgewicht quasi isotherm in die Gasphase (Punkt D) übergeht. Bei rapider Wärmezufuhr

dagegen kann eine überhitzte Fluidphase entstehen, welche bis zur Extremstelle B folgt, dann aber instabil wird. Umgekehrt kann die Dampfphase von D startend bis zur Extremstelle C unterkühlt werden, um dann zu kollabieren.

Die metastabilen Bereiche des überhitzten Fluids und des unterkühlten Dampfes nennt man Binodalphase. Sie sind durch die Binodallinie abgegrenzt, welche numerisch aus den Maxwell-Flächen der entsprechenden van der Waals-Isothermen berechnet wurden. Der thermodynamische Instabilitätsbereich, in welchem

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T > 0 \quad (9.21)$$

gilt, wird durch die Spinodallinie abgegrenzt, welche durch die Extrema der van der Waals-Isothermen verläuft.

In dem Isothermendiagramm 9.18. wurde ein Temperaturwert von $T = 4500 \text{ K}$ gewählt, welcher zwischen $T_C(\text{Cu})$ und $T_C(\text{Zn})$ liegt. Es lässt sich qualitativ folgendes erkennen: Während sich der Zinkdampf im Wesentlichen ungehindert verflüchtigen kann, neigt die gasförmige Kupferphase etwa bei einer adiabatischen Expansion im Laufe des Ablationsprozesses zur Unterkühlung, und zur Bildung homogener Nukleationskeime. Diese kann durch zusätzliche Störungen drastisch verstärkt werden. So ließe sich anhand der Ringfronten zurückverfolgen, wie sich in der Dampfphase eine Druckwellenmode ausprägt hat, entlang deren Druckmaxima es bevorzugt zur Keimbildung und zur Kondensation Cu-reicherer Tröpfchen kommt. Die besonders breite Cu-reiche Zone am Rand der Ablationszone (Abb. 9.14. 2.) kann in diesem Sinne durch erhöhte Reibung der Druckwelle am Zonenrand interpretiert werden (turbulente Störung).

Die Änderung der Wellenfrontabstände kann auf ganz einfache Weise interpretiert werden. Unter der Annahme, dass sich bei zum Zentrum hin zunehmenden Intensitätsprofil des Laserpulses (siehe Anhang A.1) aufgrund einer höheren Temperatur der Dampfdruck $p(T)$ zum Zentrum hin tendenziell zunimmt, die Dichte $\rho(T)$ aber tendenziell mit der Temperatur abnimmt, nimmt die Wellenlänge

$$\lambda(T) = \frac{c(T)}{v} = \frac{1}{v} \sqrt{\frac{p(T)}{\rho(T)}} \quad (9.22)$$

zum Zentrum hin ab. Dabei kann ein Temperaturgradient zudem noch die Trennung des binären Dampfes aus Cu und Zn über Thermodiffusion (Ludwig-Soret-Effekt, siehe beispielsweise (z.B. [Vae90, Lid03])) begünstigen, wonach aus einem Temperaturgradienten auch immer ein Konzentrationsgradient resultiert.

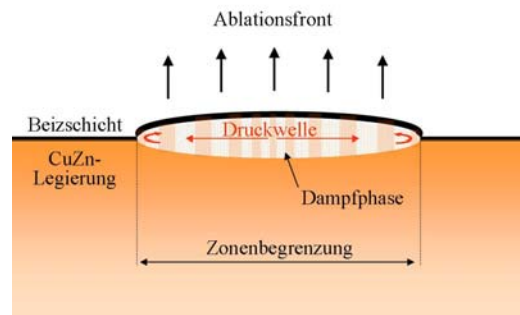


Abb. 9.19.: Schematische Darstellung des Bildungsprozesses der konzentrisch angeordneten Mikrostrukturen nach Laserablation einer gebeizten Messingoberfläche. Dem Modell liegt die Kondensation Cu-reicherer Keime zugrunde, welche sich bevorzugt entlang von Druckmaxima (maximaler Störeinfluß) abspielt.

Der Bildungsprozeß der beobachteten konzentrischen Struktur ist abschließend schematisch in Fig. 9.19. dargestellt. Mit den vorgestellten morphologischen Untersuchungen konnten somit die Dynamik des Ablationsprozesses weitgehend rekonstruiert, und thermodynamische Prozesse in der Dampfphase durch die beobachtete Oberflächenstruktur visualisiert werden. Ich möchte dieses Kapitel (und diese Arbeit) mit einer besonders gut gelungenen Photographie der untersuchten Oberflächenmorphologie beenden.

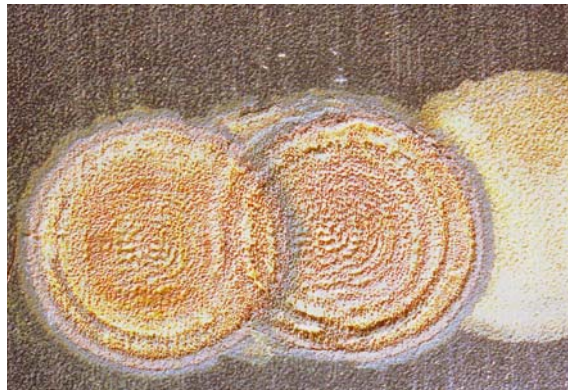


Abb. 9.20.: Photographische Aufnahme dreier teilweise überlagernder Ablationsmuster auf der gebeizten Messingplatte. Zur Ablation des rechten Bereichs wurden Pulse mit deutlich geringerer Energie von 10 mJ eingesetzt, um die Oberfläche von der absorbierenden Schicht zu befreien. Man erkennt hier nochmals deutlich an der Expansion des mittleren Ablationsmusters auf die musterfreie Zone, daß es sich um ein Transportphänomen (und somit um ein Nichtgleichgewichts-Phänomen) mit relativ scharf abgegrenztem Rand handelt, welcher durch einen Überrest der absorbierenden Schicht gegeben ist.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine neue Methode zum orts aufgelösten und elementselektiven Ultrapurennachweis in mikroskopischen Festkörperproben entwickelt. Die Probe wird dabei direkt und ohne chemische Behandlung per Laserablation aufgeschlossen, und der freigesetzte Neutralanteil elementselektiv mittels resonanter Laseranregung ionisiert. Die so produzierten Ionen werden in einem Flugzeitmassenspektrometer massen- und somit isotopenselektiv nachgewiesen.

Als instrumentelle Basis wurde ein kommerzielles MALDI-TOF-Massenspektrometer verwendet, welches ursprünglich für die Massenbestimmung großer organischer Moleküle bei bioanalytischen Fragestellungen konzipiert wurde. Dabei kommt sein für bioanalytische Untersuchungen erforderliches hohes Massenaufklärungsvermögen auch der Elementanalyse zugute. So konnte gezeigt werden, daß Elementionen zum Teil sehr klar von interferierenden Molekülionen unterschieden werden können, und daraus ein Massenaufklärungsvermögen von $m/\delta m > 2200$ abgeleitet werden. Zudem wurden Möglichkeiten einer akkuraten Massenkalkulation in dem interessierenden Massenbereich diskutiert.

Für die elementselektive Analyse wurde das Massenspektrometer mit einem gepulsten durchstimmbaren System ausgestattet, bestehend aus bis zu zwei Nd:YAG-Pumpl Lasern und bis zu zwei Farbstofflasern. Eine externe elektronische Ansteuerung kombiniert den ursprünglichen Massenspektrometer-Aufbau mit dem Lasersystem zur resonanten Ionisation von Atomen eines bestimmten Elementes.

Für die methodische Entwicklung wurde das Element Gadolinium ausgewählt. Zum einen konnte durch geleistete Vorarbeiten [Bla00, Sch04] auf spektroskopische Informationen und Erfahrungen zurückgegriffen werden, zum anderen stellt es wegen seines Reichtums an stabilen Isotopen ein hervorragendes Testelement dar, um die richtige Wiedergabe von Isotopenverhältnissen im Rahmen einer Elementanalyse zu überprüfen. Des weiteren war die Verwendung von Gadolinium durch geplante kosmochemische Anwendungen motiviert, und kann als chemisches Homolog zu Plutonium von einigem Nutzen für zukünftige orts aufgelöste Untersuchungen von Aktinid-Kontaminationen in Staubproben aus der Umwelt sein [ZfU02].

Essentiell für die methodische Entwicklung des Resonanzionisations-Verfahrens waren spektroskopische Untersuchungen an dem laserablatierten Gadolinium. Nachdem das Gesamtsystem „spektroskopiefähig“ gemacht wurde, konnten verschiedene Anregungsschemata systematisch untersucht werden. Besonderen Stellenwert nahm dabei

auch das Sättigungsverhalten unter Einfluß der verwendeten starken Laserpulse ein, welches zusammen mit der intrinsischen atomaren Dynamik auch theoretisch näher untersucht wurde. So konnte demonstriert werden, daß man mit dem aufgebauten Lasersystem alle resonanten Schritte mühelos sättigen kann, und bei optimaler Wahl der jeweiligen Laserleistungen Resonanzüberhöhungen um bis zu zwei Größenordnungen gegenüber dem nicht-resonanten Untergrund erzielt. Dies kann als wesentliche Grundlage für einen elementselektiven Nachweis gewertet werden. Anhand spezifizierter Gadolinium-Implantate konnte zudem eine Nachweiseffizienz von über 10^{-4} für resonant ionisiertes Gadolinium demonstriert werden, was die Nachweiseffizienz der bisherigen Mainzer RIMS-Aufbauten um etwa eine Größenordnung übersteigt.

Während für die ursprünglich geplante Analyse von Gadolinium-Isotopenverhältnisse in präsolaren Meteoritenkörner aus Siliziumkarbid-Matrix [Ott93] noch einige Vorarbeiten erforderlich sind, konnten erste kosmochemisch motivierte Messungen zur Bestimmung von Massenverteilung von kosmischen Nanodiamanten vorgenommen werden, und chemische Besonderheiten in den Massenspektren, wie das Auftreten von Fullerenen, demonstriert werden.

In einem weiteren Teil der Arbeit wurden physikalische Untersuchungen zur Dynamik des Laserablations-Prozesses präsentiert. Beginnend mit der Diskussion morphologischer Besonderheiten bei UV-Laserablation von einem beschichteten Metalltarget, welche als Signaturen für eine regelmäßige fluiddynamische Aktivität zu deuten sind, schlossen sich zeitaufgelöste Untersuchungen zur Kinematik der von einem Gadolinium-Metalltarget freigesetzten Atome und Ionen bei UV-Laserablation an.

Zur Untersuchung der Kinematik freigesetzter neutraler Atome wurde die ablatierte Atomwolke mit einem „Pump Probe“-Lasereperiment geschwindigkeitsselektiv untersucht. Für niedrige Geschwindigkeitsklassen kristallisierte sich ein thermisches Verhalten heraus, während höhere Geschwindigkeitsklassen eine signifikante Abweichung von einem thermischen Maxwell-Boltzmann-Verhalten aufwiesen. Aus der thermischen Komponente konnte eine Temperaturbestimmung der ablatierten Plume vorgenommen werden. Es wurde ein gesamtheitliches kinematisches Modell für die beobachtete Geschwindigkeitsverteilung entwickelt, welche eine thermische Komponente mit einer schockwellen-induzierten Überschallkomponente vereinigt.

Mit einer zeitaufgelösten Manipulation der ablatierten Ionen durch elektrische Felder konnte zudem deren kinetische Energieverteilung aufgenommen werden. Bei den für unser Experiment typischen Ablationslaserfluenzen von etwa 0.25 J/cm^2 wurden in

Übereinstimmungen mit ähnlichen Untersuchungen [Tor03] Ionenenergie bis zu 100 eV gemessen, was einer Ionengeschwindigkeit in der Größenordnung von ca. 10.000 m/s entspricht, und deutlich über den beobachteten Geschwindigkeiten der neutralen Atome liegt. Schließlich konnten thermodynamische Prozesse bei der Ablation eines beschichteten Messingtargets direkt anhand der verbleibenden Morphologie visualisiert werden.

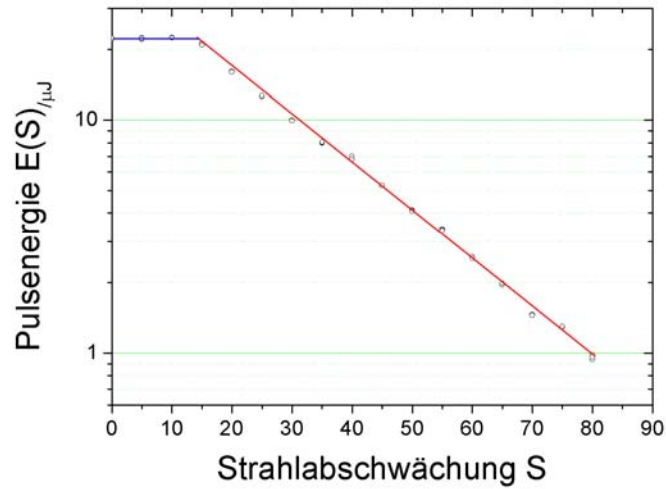
Für den Einsatz der Analysemethode ist nun ein weites Anwendungsfeld eröffnet. Mit einer einzigen Apparatur ist es nun möglich, sowohl bioanalytische Analysen im hochmolekularen Massenbereich, als auch elementselektive Untersuchungen im niederen Massenbereich unterhalb von ~ 300 amu durchzuführen.

Im Hinblick auf zukünftige Anwendungen des entwickelten RIMS-Verfahrens wäre an ortsaufgelöste Ultraspurenbestimmungen von radiotoxischen Kontaminationen, etwa an Uran, Thorium, Neptunium, Plutonium oder Technetium, in Zusammenarbeit mit dem Institut für Kernchemie der Uni Mainz zu denken. Besonders bei Uran ist der Isotopengehalt von besonderem Interesse für forensische Untersuchungen und zur Beurteilung der Herkunft einer Probe. So gibt das Isotopenverhältnis U-235/U-238 Aufschluß, ob es sich um natürliches, angereichertes oder abgereichertes Uran handelt. RIMS-Untersuchungen an Uran sind Gegenstand der Dissertation von I. Strachnov [Str04], und sie sollen an diversen Umweltproben Anwendung finden.

Da das Massenspektrometer nach wie vor auch in seinem ursprünglichen Betriebsmodus betrieben werden kann, wäre schließlich auch an eine zusätzliche Nutzung des MALDI-TOF-Spektrometers für bioanalytische Fragestellungen und Themengebiete aus der organischen und analytische Chemie vorstellbar. Verschiedene Arbeitsgruppen des Interdisziplinären Arbeitskreises (IAK) Spurenanalytik der Uni Mainz, sowie des Zentrums für Umweltforschung/ Rheinland-Pfalz (ZfU) haben bereits ihr Interesse bekundet. Im Gespräch waren beispielsweise Untersuchungen an niedermolekularen Pestizidrückständen und umweltrelevante Untersuchungen an luftgetragenen Aerosolen.

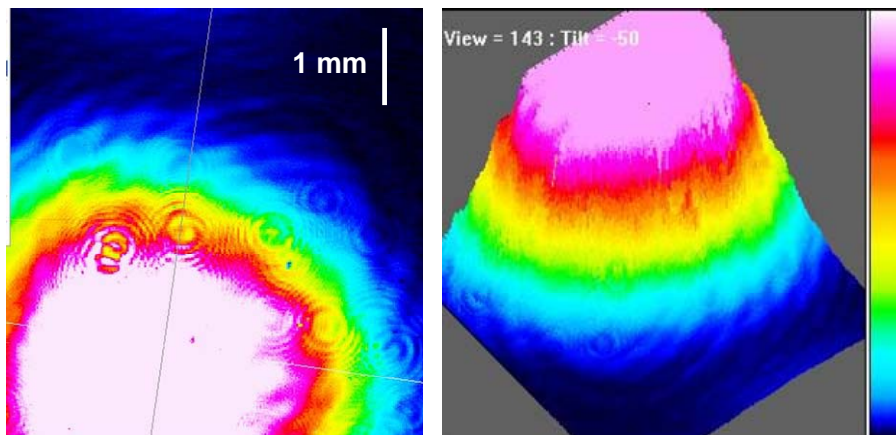
Anhang

A Kalibrationsdiagramm: Ablationslaser



A.1.: Kalibrationskurve zur Übersetzung der instrumentellen Stickstofflaser-Abschwächungseinheiten S (vorgegeben am SUN-Meßrechner) in Pulsenergien $E(S)$ (siehe Kap. 5).

B Strahlprofil des frequenzverdreifachten Nd:YAG-Lasers



B.1.: Messung des Strahlprofils der frequenzverdreifachten Nd:YAG-Laserpulse ($\lambda = 355$ nm) mit einem Beamprofiler der Fa. DataRay Inc. (WinCamD).

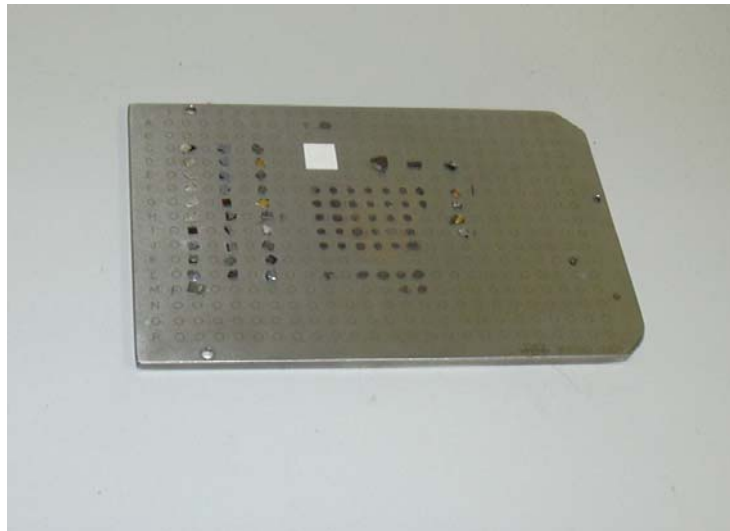
C Laborbilder



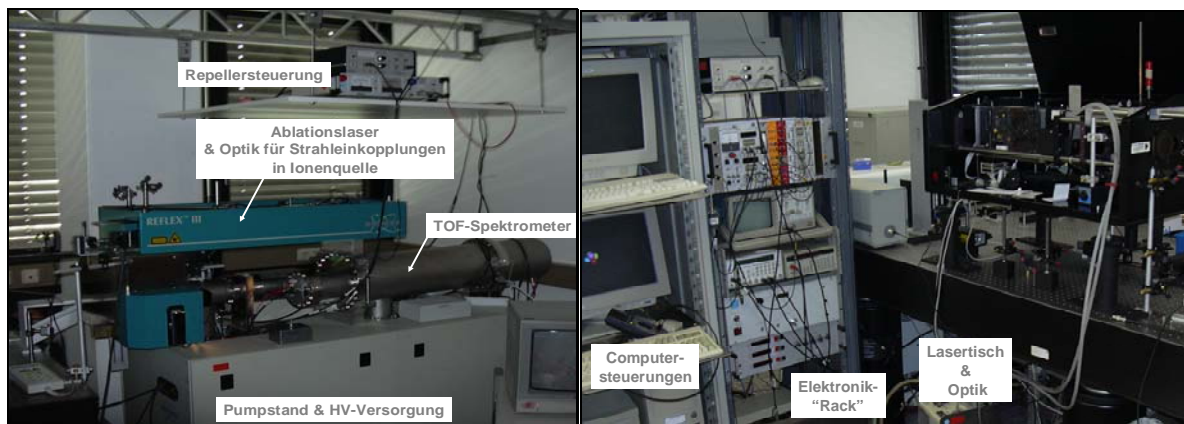
C.1.: Erste Eindrücke des neuen Experiments. Im April 2001 wurden wir stolze Besitzer des Bruker-Massenspektrometers. Rechts ein Blick in den frisch renovierten Laborraum.



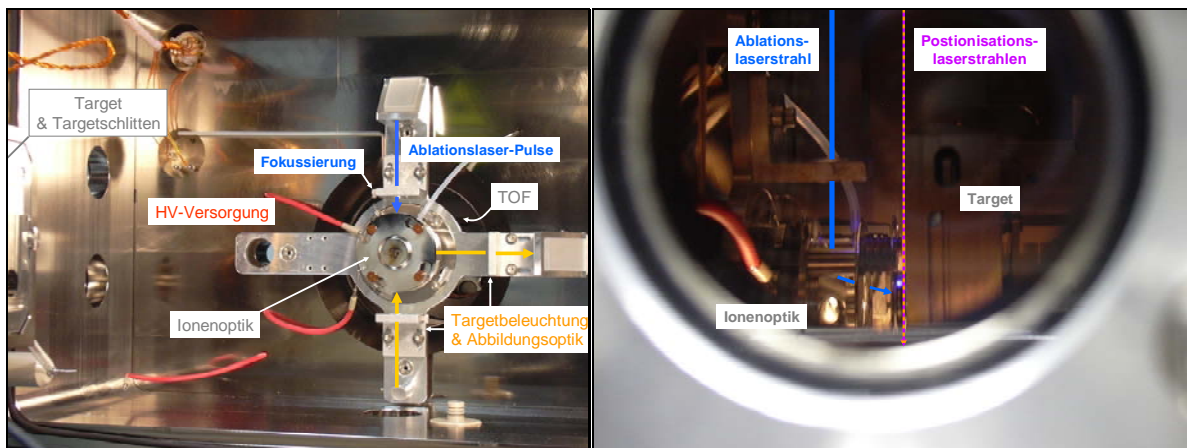
C.2.: Arbeitsplatz zur Datenaufnahme und zur Steuerung des MALDI-TOF-Massenspektrometers (Bruker Reflex III).



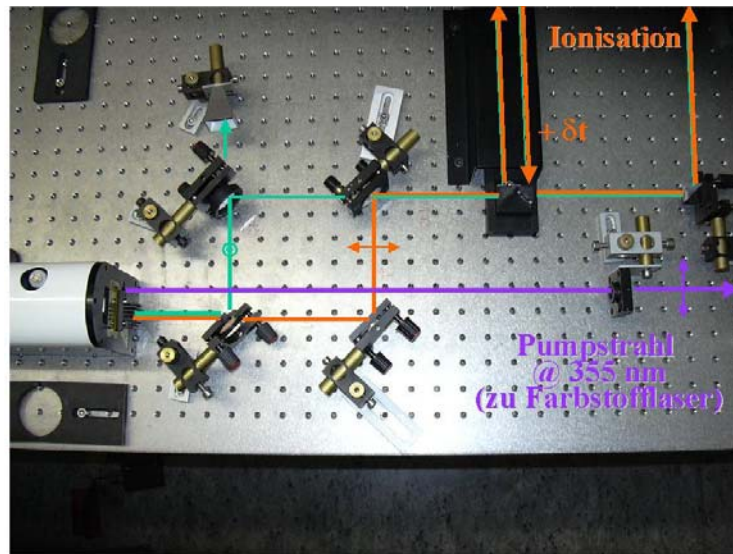
C.3.: Aufnahme einer Probenplatte des MALDI-TOF-Massenspektrometers zur orts aufgelösten Laserdesorption bzw. Laserablation einzelner Probenpunkte.



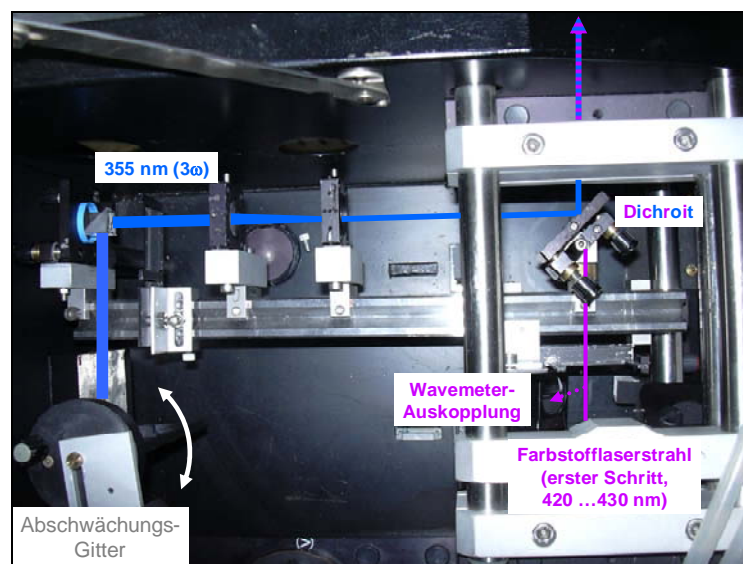
C.4.: Seitenansicht des Massenspektrometers mit Repeller-Aufbau (linkes Bild) und des Laseraufbaus mit Steuerungseinheiten zur Atomspektroskopie daneben (rechtes Bild).



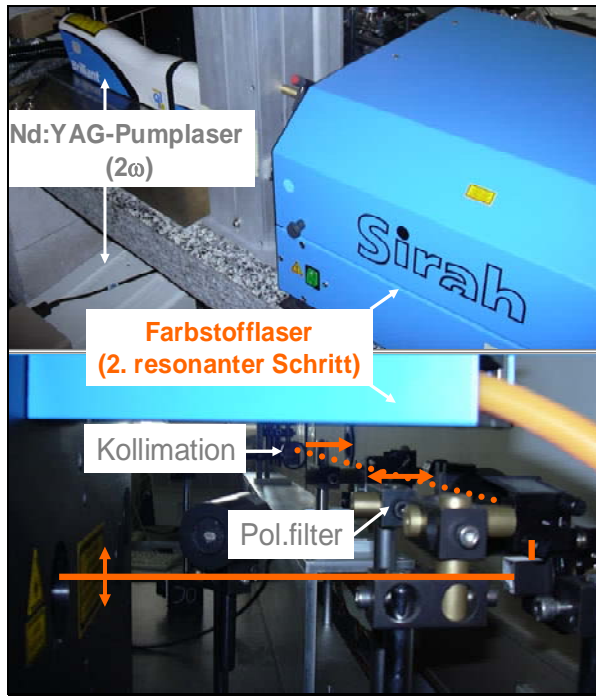
C.5.: Fotografische Abbildungen der geöffneten Ionenquelle (linkes Bild) und seitlicher Blick in die Ionenquelle (rechtes Bild). Hier wurden die Pfade des Ablationslaserstrahls und der Positionierungs-laserstrahlen eingezeichnet.



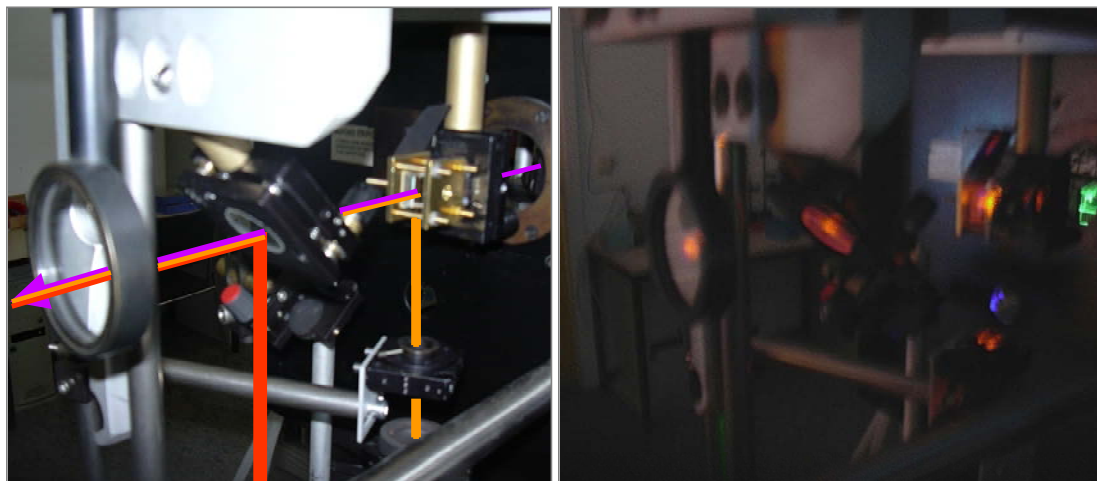
C.6.: Strahlnutzung und Strahlführung der Grundwelle (1064 nm, durch rote Linien symbolisiert), der zweiten Harmonischen (532 nm, grüne Linie) und der dritten Harmonischen (355 nm, violette Linie) des Nd:YAG-Lasers. Durch den grünen Punkt ist die Vertikal-Polarisation der zweiten Harmonischen angedeutet, und entsprechend ist die Horizontal-Polarisation der beiden anderen Strahlen durch Doppelpfeile zur Indikation der Schwingungsebene des el. Feldvektors angedeutet. Die beiden höheren Harmonischen können alternativ zur Ionisation eingesetzt werden, und werden zur zeitlichen Justage beide über eine optische „Delay-Line“ um δt gegen den UV-Pumpstrahl verzögert. Um nicht-resonante Prozesse bei der Positionierung zu vermeiden, wurde von dem grünen Laserlicht nur ein kleiner Anteil über eine Glasplatte zur Nutzung abgeteilt.



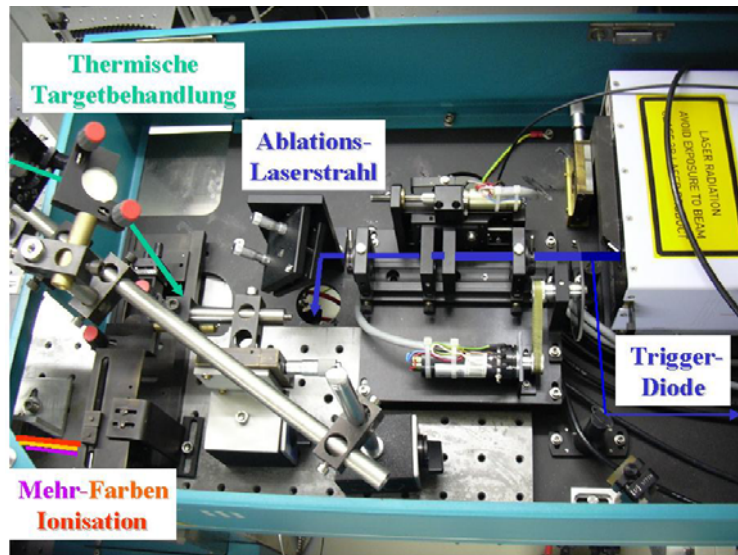
C.7.: Überlagerung des erzeugten Farbstofflaserstrahls mit dem verbleibenden Pumpstrahl am Ausgang des Farbstofflasers FL 2001 (Lambda Physics).



C.8.: Pumpanordnung (oberes Bild) und Führung des erzeugten Farbstofflaserstrahls für den zweiten resonanten Anregungsschritt (unteres Bild). Als Laserfarbstoff wurden hier der Klassiker Rhodamin 6G eingesetzt. Für die Überlagerung mit den anderen RIS-Laserstrahlen wurde die Polarisation des Rhodamin-Laserlichts geometrisch um $\pi/2$ gedreht.



C.9.: Optik zur Überlagerung zweier Farbstofflaserstrahlen zur resonanten Anregung (im ersten Schritt zwischen 420 und 430 nm; im zweiten Schritt zwischen 570 und 600 nm) und eines IR-Strahls (@ 1064 nm) zur Ionisation von laserablatierten Gd-Atomen. Im linken Bild wurden die einzelnen Laserstrahlen eingezeichnet, und im rechten Bild erkennt man bei Langzeit-Belichtung Streulicht des Rhodamin-Laserstrahls.



C.10.: Blick auf die Ionenquellen-Einkopplung der verschiedenen Laserstrahlen. Von dem N_2 -Laser wird im normalen Betrieb des Massenspektrometers ein Teilstrahl zur optischen Triggerung der Datenaufnahme abgezweigt. Die Positionierungsstrahlen und der zur thermischen Targetbehandlung eingesetzte Strahl des frequenzverdoppelten hochrepetierenden Nd:YAG-Lasers (Quantronix) werden durch ein Quarzfenster in die Ionenquelle eingekoppelt.

Abbildungen und Tabellen

- 2.1. Erlangener Van de Graaf-Ionenimplanter.
- 2.2. Monte-Carlo-Simulationen zur Ionenimplantation.
- 2.3. Fotografische Abbildungen der Implantationstargets.
- 2.4. REM-Aufnahme und spektrale Reflektivität von *Sigradur G*
- 2.5. Fluenzabhängigkeit von Ionenausbeuten bei Laserdesorption.
- 2.6. Gd-Desorptionsspektren von Graphitunterlage.
- 2.7. Zeitliche Analytabtragung von Desorptionsunterlage.

- 3.1. Illustration der Flugzeitmassenspektrometrie.
- 3.2. Schematischer Aufbau des MALDI-TOF-Flugzeitspektrometers.
- 3.3. Simulationen zur elektrischen Feldkonfiguration der Spektrometer-Ionenquelle.
- 3.4. Illustration von Flugparabeln im Ionenreflektor.
- 3.5. Hochaufgelöstes MALDI-TOF-Massenspektrum eines Peptids.
- 3.6. Hochaufgelöstes Massenspektrum von Gd-Isotopen mit Interferenzen von Kohlenstoff-Clustern.
- 3.7. Kohlenstoffcluster-Massenspektrum zur Massenkalkulation.
- 3.8. Massenspektren laserdesorbierter Nanodiamanten
- 3.9. MALDI-TOF-Massenspektrum eines Proteins.

- 4.1. Anregungsleitern für die Resonanzionisations-Spektroskopie.
- 4.2. Rabioszillationen bei Resonanzverstimmung im Zwei-Niveau-System.
- 4.3. Niveauanregung im geschlossenen Zwei-Niveau-System bei Resonanzverstimmung.
- 4.4. Simulation zur Populationsdynamik im geschlossenen Drei-Niveau-System.
- 4.5. Simulation zur Populationsdynamik unter Berücksichtigung von Ionisation.
- 4.6. Simulation zur Populationsdynamik bei Störeinflüssen.
- 4.7. Simulation zur sättigungsbedingten Linienformänderung.
- 4.8. Simulation zu sättigungsbedingter Linienverbreiterung und Resonanzüberhöhung.
- 4.9. Sättigungskurven bei verschiedenen zeitlichen Laserpulsprofilen.
- 4.10. Sättigung der Ionenausbeute bei räumlich definiertem Laserpulsprofil.
- 4.11. Ionenausbeute bei räumlich unbegrenztem Laserpulsprofil.
- 4.12. Illustration von Ionenausbeute bei begrenztem und unbegrenztem räumlichen Laserpulsprofil.

- 5.1. Schematische Illustration des RIMS-Systems.
- 5.2. Schematische Illustration der physikalischen Abläufe während eines Meßzyklus.
- 5.3. Zeitliches Schema eines Meßzyklus.

- 6.1. Sättigungsverbreiterung eines Resonanzpeaks.
- 6.2. Resonanzlinienbreite in Abhängigkeit der Laserpulsenergie.
- 6.3. „Pump Probe“-Schema zur Untersuchung der Grundzustandsmultiplett-Besetzungen.
- 6.4. Spektrale Scans über Übergänge aus dem Grundzustandsmultiplett.
- 6.5. Temperaturbestimmung aus „Pump Probe“-Experiment.
- 6.6. Anregungsschema und Scan bei zweifach resonantem Zwei-Farben-Schema.
- 6.7. Drei-Farben-Anregungsschemata für Gadolinium.
- T.6.1. Zusammenstellung möglicher Anregungsleitern für zweifach resonante Anregung von Gadolinium.
- 6.8. Spektraler Scan über ersten Anregungsschritt im Drei-Farben-Anregungsschema.
- 6.9. Sättigungskurve für den ersten Schritt im Drei-Farben-Anregungsschema.
- 6.10. Sättigungskurven für den zweiten und dritten Schritt im Drei-Farben-Anregungsschema.
- 6.11. Anregungspfade bei IR- und UV-Ionisation im Vergleich.
- 6.12. Spektrale Scans bei IR- und UV-Ionisation im Vergleich.
- 6.13. „Pump Probe“-Schema zur Lebensdauerbestimmung eines angeregten Zustandes.

- 7.1. Abbildungen von der Laserjustage-Prozedur.
- 7.2. Resonanzüberhöhung bei einfach resonanter Anregung.
- 7.3. Resonanzüberhöhung im Drei-Farben-Anregungsschema.
- 7.4. Flugzeitspektrum zur Untersuchung der Elementselektivität im Drei-Farben-Anregungsschema.
- 7.5. Prozeßpfade im Drei-Farben-Anregungsschema.
- 7.6. Isotopenverhältnisse bei einfach resonanter Laserionisation.
- 7.7. Isotopen-Flugzeitspektrum von Gadolinium bei Drei-Farben-Ionisation.
- 7.8. Isotopenverhältnisse bei doppelt resonanter Laserionisation.
- 7.9. Demonstration der Wirkungsweise des Ionenrepellers.
- 7.10. Bestimmung der Ortsauflösung.
- 7.11. Gadolinium-Spektrum zur Bestimmung der Nachweiseffizienz bei einfach resonanter Ionisation.

- 7.12. Zeitliche Freisetzung von implantiertem Gadolinium bei Laserablation.
- 7.13. Thermische Targetbehandlung durch „Laserheizen“.

- 8.1. TEM-Aufnahmen von Nanodiamanten.
- 8.2. Massenspektren von Detonationsdiamanten.
- 8.3. Massenverteilung von Detonationsdiamanten.
- 8.4. Massenspektrum der Murchison-Diamantprobe.
- 8.5. Fullerenspektren der kosmischen Diamantenproben.
- 8.6. REM-Aufnahmen präsolarer Siliziumkarbid-Körner.
- 8.7. Ausschnitt aus orts aufgelöstem Nano-Esca-Spektrum eines präsolaren Siliziumkarbid-Korns.

- 9.1. Phasendiagramm der Ladungszustände laserablatierten Gadoliniums.
- 9.2. Schematische Illustration des „Pump Probe“-Prozesses zur Selektion von Geschwindigkeitsklassen aus der laserablatierten Plume.
- 9.3. Geschwindigkeitsklassenverteilung laserablatierter Gadolinium-Atome.
- 9.4. Thermische Flanke im Geschwindigkeitsklassen-Diagramm.
- 9.5. Bestimmung der Temperaturunsicherheit aus Maxwell-Boltzmann-Fit.
- 9.6. Photographische Aufnahmen von laserablatiertem Material.
- 9.7. Geschwindigkeitsklassenverteilung mit unterschiedlichen Fits.
- 9.8. Illustration des Schemas zur Messung von Ionenenergien.
- 9.9. Kinetische Energieverteilung laserablatierter Gadoliniumionen.
- 9.10. Konsistenzüberprüfung der kinetischen Energieverteilung.
- 9.11. Konzentrische Ringstruktur nach Laserablation von beschichteten Messing
- 9.12. Wellenfront-Extraktion aus Ringmuster
- 9.13. REM-Aufnahme des Ringmusters
- 9.14. Elementscans auf der Ringstruktur
- 9.15. Messung der Ablationsfront-Geschwindigkeit
- 9.16. Tropfen-Größenverteilung
- 9.17. Freie Energie bei Tropfenbildung
- 9.18. Van der Waals-Diagramm
- 9.19. Schematische Illustration des Ablationsprozesses
- 9.20. Photographische Aufnahme der konzentrischen Ringstrukturen

A.1. Laserpulsenergie-Kalibrationsdiagramm.

B.1. Strahlprofil des frequenzverdreifachten Nd:YAG-Lasers

C.1.-10. Laborbilder

Literatur

- [And00] L. Andrews, A. Rohrbacher, C.M. Laperle, R. E. Continetti, *J. Phys. Chem. A*, **104** (2000) 8173.
- [And93] E. Anders, E. Zinner, *Meteoritics*, **28** (1993) 490.
- [Ani93] S.I. Anisimov, D. Bäuerle, B.S. Luk'yanchuk, *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 12076.
- [Aut04] N. Auth (AK Adrian, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz): *persönliche Mitteilung* (2004).
- [Bae87] D. Bäuerle, *Chemical Processing with Lasers*, Springer Series in Material Science, Bd. 1, (Springer, Berlin, 1987).
- [Bec94] L. Becker, J.L. Bada, R.E. Winans, T.E. Bunch, *Nature*, **372** (1994) 507.
- [Bec00] L. Becker, R.J. Poreda, T.E. Bunch, *Proc. Natl. Acad. Sci USA*, **97** (2000) 2979.
- [Bec02] J.S. Becker, *Spectrochim. Acta B*, **57** (2002) 1805.
- [Ber98] S. Berkenkamp, F. Kirpekar, F. Hillenkamp, *Science*, **281** (1998) 260.
- [Ber04] P. Bernhard et al., in Vorbereitung zur Publikation (2004).
- [Bes03] A. Besmehn, P. Hoppe, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67** (2003) 4693.
- [Bla00a] K. Blaum, B.A. Bushaw, S. Diel, C. Geppert, A. Kuschnik, P. Müller, W. Nörtershäuser, A. Schmitt, K. Wendt, *Eur. Phys. J. D*, **11** (2000) 37.
- [Bla00b] K. Blaum, *Dissertation*, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (2000).
- [Bla02] K. Blaum, G. Bollen, F. Herfurth, A. Kellerbauer, H.-J. Kluge, M. Kuckein, E. Sauvan, C. Scheidenberger, L. Schweikhard, *Eur. Phys. J. A*, **15** (2002) 245.
- [Bla03] K. Blaum, A. Herlert, G. Huber, H.-J. Kluge, J. Maul, L. Schweikhard, *Anal. Bioanal. Chem.*, **337** (2003) 1133.
- [Bon02] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek, M. Lenzer, *Appl. Phys. A*, **74** (2002) 19.
- [Bor99] V.G. Bordo, H.G. Rubahn, *Chem. Phys. Lett.*, **309** (1999) 403.
- [Bou96] D. Boudreau, P. Ljungberg, O. Axner, *Spectrochim. Acta B*, **51** (1996) 413.
- [Bro80] A.M. Brown, M.F. Ashby, *Acta Metallurgica*, **28** (1980) 1085.
- [Bul01] N.M. Bulgakova, A.V. Bulgakov, *Appl. Phys. A*, **73** (2001) 199.
- [Bus02] P.R. Buseck, *Earth and Planetary Sci. Lett.*, **203** (2002) 781.
- [Cai92] S.R. Cain, F.C. Burns, C.E. Otis, B. Braren, *J. Appl. Phys.*, **72** (1992) 5172.

- [Car85] J.T. Carstensen, N. Rodriguez-Hornedo, *J. Pharma. Sci.*, Bd. 74 Nr. 12 (1985) 1322.
- [Chi71] S.L. Chin, *Phys. Rev. A*, **4** (1971) 992.
- [Cot99] R. Cotter, *Anal. Chem. News & Features*, 1. Juli (1999) 445 A.
- [Cri94] D.B. Crisey, G.H. Hubler (Eds.), *Pulsed Laser Deposition*, Wiley/ New York (1994).
- [Dah00] D.A. Dahl, *Int. J. Mass Spectrom.*, **200** (2000) 3.
- [Dau96] T.L. Daulton, D.D. Eisenhour, T.J. Bernatowicz, R.S. Lewis, P.R. Buseck, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **23** (1996) 4853.
- [Dem99] W. Demtröder, *Laserspektroskopie*, 4. Auflage, Springer (1999).
- [Düb84] R. Dübgen, G. Popp, *Z. Werkstofftech.*, **15** (1984) 331.
- [Dus98] H. Duschner, *Spektrum der Wissenschaft*, **2** (1998) 23.
- [Ehr91] W. Ehrfeld, D. Münchmeyer, *Nucl. Instrum. Meth. A*, **303** (1991) 523.
- [Ela01] K.L. Eland, D.N. Stratis, T. Lai, M.A. Berg, S.R. Goode, S.M. Angel, *Appl. Spectros.*, **55** (2001) 279.
- [Erd97] N. Erdmann, G. Herrmann, G. Huber, S. Köhler, J.-V. Kratz, A. Mansel, M. Nunnemann, G. Passler, N. Trautmann, A. Turchin, A. Waldek, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **359** (1997) 378.
- [Erd98] N. Erdmann, M. Nunnemann, K. Eberhardt, G. Herrmann, G. Huber, S. Köhler, J.V. Kratz, G. Passler, J.R. Peterson, N. Trautmann, A. Waldek, *J. Comp. Alloys*, **837** (1998) 271.
- [Erd04] N. Erdmann, P. Vavalli, C. Grüning, N. Omenetto, F. Raes, R. Van Dingenen, *Aerosol Sci. Technol.*, (2004) zur Publikation eingereicht.
- [Esc04] M. Escher et al., *J. Phys.: Condensed Matter*, zur Publikation eingereicht (2004).
- [Fen88] J.B. Fenn et al., *Proc. 36th Annual Conference, Am. Soc. For Mass Spectrom.*, San Francisco, 5.-10. Juni 1988 (773).
- [Fif00] L.K. Fifield, *Nucl. Instr. Meth. B*, **172** (2000) 134.
- [Fre74] S.K. Freeman, *Applications of Laser Raman Spectroscopy*, (Wiley, New York, 1974).
- [Gar03] B.J. Garrison, T.E. Itina, L.V. Zhigleii, *Phys. Rev. E*, **68** (2003) 041501.
- [Gib01] J.K. Gibson, R.G. Haire, *Radiochim. Acta*, **89** (2001) 363.
- [Gra03] H.A. Graf, *Z. Kristallographie*, **218** (2003) 75.
- [Gui95] M. Guilhaus, *J. Mass Spectrometry*, **30** (1995) 1519.

- [Han98] T.N. Hansen, J. Schou, J.G. Lunney, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 1829.
- [Heu92] K.G. Heumann, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **118** (1992) 575.
- [Heu02] K.G. Heumann, *Anal. Bioanal. Chem.*, **373** (2002) 323.
- [Hop94] P. Hoppe, S. Amari, E. Zinner, T. Ireland, R.S. Lewis, *Astrophys. J.*, **430** (1994) 870.
- [Hor03] R. Horn, *Dissertation*, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (2003).
- [Joh02] R.L. Johnston, *Atomic and Molecular Clusters*, Master Series in Physics and Astronomy, London & New York (2002) 149.
- [Jun02] E.C. Jung, K.-H. Ko, S.P. Rho, C. Lim, C.-J. Kim, *Optics Commun.*, **212** (2002) 293.
- [Käp89] F. Käppler, H. Beer, K. Wisshak, *Rep. Prog. Phys.*, **52** (1989) 945.
- [Käp90] F. Käppler, R. Gallino, M. Busso, G. Picchio, C.M. Raiteri, *Astrophys. J.*, **354** (1990) 630.
- [Kar88] M. Karas, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.*, **60** (1988) 2299.
- [Kel99] R. Kelly, A. Miotello, *Phys. Rev. E*, **60** (1999) 2616.
- [Kli83] D.S. Kliger (Hrsg.), *Ultrasensitive Laser Spectroscopy*, Academic Press (1983) 234.
- [Köh97] S. Köhler, R. Dreissenberger, K. Eberhardt, N. Erdmann, G. Herrmann, G. Huber, J.V. Kratz, M. Nunnemann, *Spectrochim. Acta B*, **52** (1997) 717.
- [Kos01] A.P. Koscheev, M.D. Gromov, R.K. Mohapatra, U. Ott, *Nature*, **412** (2001) 615.
- [Kre97] H.U. Krebs et al., *Appl. Surf. Sci.*, **109-110** (1997) 563.
- [Kro85] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature*, **318** (1985) 162.
- [Kro88] H.W. Kroto, *Science*, **242** (1988) 1139.
- [Kwo04] S. Kwok, *Nature*, **430** (2004) 985.
- [Kun04a] P. Kunz, G. Huber, G. Passler, N. Trautmann, *Eur. Phys. J. D*, **29** (2004) 183.
- [Kun04b] P. Kunz, *Dissertation*, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (2004).
- [Kwo97] H.S. Kwo, H.S. Kim, D.H. Kim, W.P. Shen, X.W. Sun, R.F. Xiao, *Appl. Surf. Sci.*, **109-110** (1997) 595.
- [Led78] C.M. Lederer, V.S. Shirley (Eds.), *Table of Isotopes*, John Wiley and Sons, New York (1978).

- [Lee01] J. Lee, M.F. Becker, *J. Appl. Phys.*, **89** (2001) 8146.
- [Let87] V.S. Lethokov, *Laser Photoionization Spectroscopy*, Academic Press (1987) 71.
- [Lew87] R.S. Lewis, M. Tang, J.F. Wacker, E. Anders, E. Steel, *Nature*, **326** (1987) 160.
- [Lew89] R.S. Lewis, E. Anders, B.T. Draine, *Nature*, **339** (1989) 117.
- [Lew94] R.S. Lewis, S. Amari, E. Anders, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58** (1994) 471.
- [Lid03] A.B. Lidiard, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5** (2003) 2161.
- [Lor03] P. Lorazo, L.J. Lewis, M. Meunier, *Phys. Rev. Lett.*, **91** (2003) 0031-9007.
- [Lot98] F. Lottspeich, H. Zorbach (Hrsg.), *Bioanalytik*, Spektrum Akademischer Verlag, 1. Ausgabe, Heidelberg & Berlin (1998) 329.
- [Lya88] A.I. Lyamkin, *Sov. Phys. Dokl.*, **33** (1988) 705.
- [Lyo01] I.C. Lyon, V.A. Boote, C.M. Davies, *Meteorit. Planet. Sci.*, **36** (2001) A119.
- [Mam73] B.A. Mamyrin, V.I. Krartaev, D.V. Shmikk, V.A. Zagulin, *Sov. Phys. JETP*, **37** (1973) 45.
- [Mar83] M.M. Martynyuk, *Russ. J. Phys. Chem.*, **57** (1983) 494.
- [Mar92] A.G. Marshall, L. Schweikhard, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **118/119** (1992) 37.
- [Mau04] J. Maul, T. Berg, K. Eberhardt, I. Hoog, G. Huber, S. Karpuk, G. Passler, I. Strachnov, N. Trautmann, K. Wendt, *Nucl. Instr. Meth. B*, zur Publikation akzeptiert (2004).
- [Mil88] P.W. Milonni, J.H. Eberly, *Lasers*, John Wiley & Sons (1988).
- [Mio99] A. Miotello, R. Kelly, *Appl. Phys. A*, **69** (1999) S67.
- [Miy96] M. Miyabe, I. Wakaida, T. Arisawa, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **29** (1996) 4073.
- [Miy98] M. Miyabe, M. Oba, I. Wakaida, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **31** (1998) 4559.
- [Mül01] P. Müller, B.A. Bushaw, K. Blaum, S. Diel, C. Geppert, A. Nähler, N. Trautmann, K. Wendt, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370** (2001) 508.
- [Mül04] P. Müller, *Dissertation*, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (2004).
- [Nic97] G.K. Nicolussi, A.M. Davis, M.J. Pellin, R.S. Lewis, R.N. Clayton, S. Amari, *Science*, **277** (1997) 1281.
- [Nie77] R.M. Nieminen, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, **10** (1977) L409.

- [NIS] NIST Atomic Spectroscopic Database, (<http://aeldata.nist.gov/cgi-bin/AtData>).
- [Nis94] A. Nishimura, H. Ohba, K. Ogura, T. Shibata, *Optics Commun.*, **110** (1994) 561.
- [Nör98] W. Nörtershäuser, K. Blaum, K. Icker, P. Müller, A. Schmitt, K. Wendt, B. Wiche, *Eur. Phys. J. D*, **2** (1998) 33.
- [Nör99] W. Nörtershäuser, *Dissertation*, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (1999).
- [Nun98] M. Nunnemann, N. Erdmann, H.-U. Hasse, G. Huber, J.-V. Kratz, P. Kunz, A. Mansel, G. Passler, O. Stetzer, N. Trautmann, A. Waldek, *Journal of Alloys and Compounds*, **45** (1998) 271.
- [Opi00] N. Opitz, *Cell Mol. Biol.*, **46** (2000) 170.
- [Ott88] U. Ott, F. Begemann, J. Yang, S. Epstein, *Nature*, **332** (1988) 700.
- [Ott90a] U. Ott, F. Begemann, *Lunar Planet. Sci.*, **XXI** (1990) 920.
- [Ott90b] U. Ott, F. Begemann, *Astrophys. J.*, **353** (1990) L57.
- [Ott01] U. Ott (MPI für Chemie, Abt. Kosmochemie, Mainz): *persönliche Mitteilung* (2001).
- [Ott93] U. Ott, *Nature*, **364** (1993) 25.
- [Ott04] U. Ott (MPI für Chemie, Abt. Kosmochemie, Mainz): *persönliche Mitteilung* (2004).
- [Pas97] G. Passler, N. Erdmann, H.-U. Hasse, G. Herrmann, G. Huber, S. Köhler, J.-V. Kratz, A. Mansel, M. Nunnemann, N. Trautmann, A. Waldek, *Kerntechnik*, **62** (1997) 85.
- [Pau53] W. Paul, H. Steinwendel, *Z. Naturforschung*, **8a** (1953) 448.
- [Pen96] G. Pensl, Th. Troffer, *Solid State Phenomena*, **47** (1996) 115.
- [Pen01] G. Pensl (Lehrstuhl f. Angewandte Physik, Uni Erlangen): *persönliche Mitteilung* (2001).
- [Pet95] G.H. Pettit, M.N. Edinger, R.P. Weiblinger, *Opt. Engineering*, **34** (1995) 661.
- [PMP] Spektroskopische Datenbank PMP der Uni Hannover (http://www.pmp.uni-hannover.de/projekte/kurucz/read_pac.cgi).
- [Ram56] N.F. Ramsey, *Molecular Beams*, editiert von N.F. Mott & E.C. Bullard, The International Series of Monographs on Physics (Oxford University Press, 1956).
- [Ren95] Q. Ren, R.H. Keates, R.H. Hill, M.W. Berns, *Opt. Engineering*, **34** (1995) 642.

- [Ric93] S. Richter, U. Ott, F. Begemann, *Proc. Sec. Int. Symp. Nucl. Astrophys.*, IOP Publishing Ltd. (1993) 127.
- [Ric94] S. Richter, U. Ott, F. Begemann, *Meteoritics*, **29** (1994) 522.
- [Roc04] M.C. Roca-Saiz, *Diplomarbeit*, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, in Vorbereitung (2004).
- [Roe03] W.G. Roeterdink, L.B.F. Juurlink, O.P.H. Vaughan, J. Dura Diez, M. Bonn, A.W. Kleyn, *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 4190.
- [Roh03] A. Rohlfing, C. Menzel, L.M. Kukreja, F. Hillenkamp, K. Dreisewerd, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 12275.
- [Rös02] W. Rösch (Lehrstuhl f. Angewandte Physik, Uni Erlangen): *persönliche Mitteilung* (2002).
- [Rou01] A. Rousse et al., *Nature*, **410** (2001) 65.
- [Rub96] H.-G. Rubahn, *Laseranwendungen in der Oberflächenphysik und Materialbearbeitung*, Teubner (1996).
- [Rus97] D.A. Rusak, B.C. Castle, B.W. Smith, J.D. Winefordner, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **27** (1997) 257.
- [Rus98] R.E. Russo, Y.M. Mao, O.V. Borisov, *Trends in Anal. Chem.*, **17** (1998) 461.
- [Rus02] R.E. Russo, X. Mao, S.S. Mao, *Anal. Chem.*, **74** (2002) 71A.
- [Sae99] A. Saemann, K. Eidmann, I.E. Golovkin, R.C. Mancini, E. Andersson, E. Förster, K. Witte, *Phys. Rev. Lett.*, **82** (1999) 0031-9007.
- [Sau00] J. Sauvage et al., *Hyperfine Interactions*, **129** (2000) 303.
- [Sav03] M. R. Savina, M. J. Pellin, C.E. Tripa, I.V. Veryovkin, W.F. Calaway, A.M. Davis, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **17** (2003) 3215.
- [Sch99] W.B. Schneider (Hrsg.), *Physik in Erlangen*, Palm & Enke, Erlangen & Jena (1999) 37.
- [Sch04] A. Schmitt, *Dissertation*, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (2004).
- [Scn04] Schneider, J., S. Borrmann, A. G. Wollny, M. Bläsner, N. Mihalopoulos, K. Oikonomou, J. Sciare, A. Teller, Z. Levin, D. R. Worsnop, *Atmos. Chem. Phys.*, **4** (2004) 65.
- [Seb99] V. Sebastian, *Dissertation*, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (1999).
- [She03] A.H. Shen, T.J. Ahrens, J.D. O'Keefe, *J. Appl. Phys.*, **93** (2003) 5167.
- [Sib91] D. Sibold, H.M. Urbassek, *Phys. Rev. A*, **43** (1991) 6722.

- [Sid99] C.W. Siders et al., *Science*, **286** (1999) 1340.
- [Skr74] V.P. Skripov, *Metastable Liquids*, (Halsted, New York, 1974).
- [Sri90] R. Srinivasan, B. Braren, K.G. Casey, M. Yeh, *Lambda Highlights*, **21** (1990) 1.
- [Sto90] H. Stolzenberg, S. Becker, G. Bollen, F. Kern, H.-J. Kluge, Th. Otto, G. Savard, L. Schweikhard, G. Audi, R.B. Moore, *Phys. Rev. Lett.*, **65** (1990) 3104.
- [Sto00] R. Stoian, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, E.E.B. Campbell, *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 13167.
- [Sto02] R. Stoian, A. Rosenfeld, D. Ashkenasi, I.V. Hertel, N.M. Bulgakova, E.E.B. Campbell, *Phys. Rev. Lett.*, **88** (2002) 97603.
- [Str04] I. Strachnov, *Dissertation*, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, in Vorbereitung (2004).
- [Tak87] K. Takahashi, K. Yokoi, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **36** (1987) 375.
- [Tan88] K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2** (1988) 151.
- [Tan02] K. Tanaka, *The Origin of Macromolecule Ionization by Laser Irradiation*, Nobel Lecture, 2002 (<http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2002/tanaka-lecture.pdf>)
- [Tof00] B. Toftmann, J. Schou, T.N. Hansen, J.G. Lunney, *Phys. Rev. B*, **48** (2000) 12076.
- [Tor03] L. Torrisi, S. Gammino, L. Ando, V. Nassisi, D. Doria, A. Pedone, *App. Surf. Sci.*, **210** (2003) 262.
- [Ulr99] T. Ulrich, D. Günther, C.A. Heinrich, *Nature*, **300** (1999) 676.
- [Uph04] A. Uphoff, T. Muskat, J. Grotemeyer, *Eur. J. Mass Spectrom.*, **10** (2004) 162.
- [Urb94] F.-J. Urban, *Dissertation*, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz (1994).
- [Vae90] S. Van Vaerenbergh, J.C. Legros, *Phys. Rev. A*, Bd. 41 Nr. 12 (1990) 6727.
- [Ver86] A. Vertes et al., *Int. J. Mass Spectrom.*, **73** (1986) 109.
- [Ves97] M.L. Vestal in „*Selected Topics and Mass Spectrometry in Biomolecular Sciences*“, Kluwer Academic Publishers (1997) 239.
- [Wei99] J. Wei, J.M. Buriak, G. Siuzdak, *Nature*, **399** (1999) 243.

- [Wen97] K. Wendt, K. Blaum, B.A. Bushaw, F. Juston, W. Nörtershäuser, N. Trautmann, B. Wiche, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **359** (1997) 361.
- [Wen00] K. Wendt, N. Trautmann, B.A. Bushaw, *Nucl. Instr. Meth. B*, **172** (2000) 162.
- [Wen02b] K. Wendt, *Europ. Mass Spectrom.*, **8** (2002) 273.
- [Wis95] K. Wisshak, F. Voss, F. Käßler, F. Guber, L. Kazakov, N. Kornilov, M. Uhl, G. Reffo, *Phys. Rev. C*, **52** (1995) 2762.
- [Yam84] M. Yamashita, J.B. Fenn, *J. Phys. Chem.*, **88** (1984) 4451.
- [ZfU02] G. Huber, G. Passler, Antrag auf Förderung eines Umweltforschungsprojektes aus Mitteln des Zentrums für Umweltforschung/ Rheinland-Pfalz für das Projekt „Ortsaufgelöste Spurenanalyse mit resonanter Laserionisation an einer kommerziellen MALDI-TOF-Apparatur (MALDI-RIMS)“, (2002).
- [Zic96] A.M. Zikic, R.I. Ristic, J.N. Sherwood, *J. Crystal Growth*, **158** (1996) 560.
- [Zie85] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, U. Littmark, *The Stopping Range of Ions in Solids*, Pergamon, Tarrytown, New York (1985).
- [Zie99] C. Ziethen, *Dissertation*, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität, Mainz, erschienen im Shaker-Verlag (1999).