

**Resonanzionisations-Massenspektrometrie mit gepulsten  
und kontinuierlichen Lasern an Plutonium**

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Physik

der Johannes–Gutenberg Universität

Mainz

vorgelegt von

Peter Kunz

geboren in Simmern

Mainz, 2004

Datum der mündlichen Prüfung: 2004

## **Kurzfassung**

Zur Weiterentwicklung der Resonanzionisations-Massenspektrometrie für die Ultra-Spurenanalyse von Plutonium wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue RIMS-Apparatur konzipiert und aufgebaut. Sie besteht aus einem Quadrupol-Massenspektrometer, einer darauf abgestimmten Atomstrahlquelle und einem kontinuierlichen Lasersystem, das parallel oder in Kombination mit einem bereits vorhandenen gepulsten Lasersystem eingesetzt werden kann. Erstmals wurden bei der spektroskopischen Untersuchung von Plutonium schmalbandige kontinuierliche Laser verwendet. Es wurden umfangreiche Messreihen durchgeführt, um den Resonanzionisationsprozess von Plutonium mit kontinuierlichen Lasern (einschließlich eines neuartigen blauen Diodenlasers) zu spezifizieren und möglichst effiziente Anregungsleitern für die Resonanzionisation zu ermitteln. Ein maßgeblicher Bestandteil der Experimente war in diesem Zusammenhang die Untersuchung von autoionisierenden Zuständen. Für die zwei besten Anregungsleitern wurden Sättigungsintensitäten, Linienbreiten sowie Hyperfeinstruktur- und Isotopeneffekte vermessen. Mit den Erkenntnissen aus diesen Voruntersuchungen konnten genaue Isotopenverhältnisbestimmungen durchgeführt werden. Die Effizienz des Gesamtsystems wurde mit Hilfe von synthetischen Proben bestimmt. Alle Messungen wurden wegen der hohen Aktivität und Radiotoxizität von Plutonium mit vergleichsweise geringen Teilchenzahlen durchgeführt.

Unterschiedliche Laserionisationsverfahren mit kontinuierlicher oder/und gepulster Laseranregung wurden hinsichtlich ihrer relativen Effizienz und Selektivität direkt miteinander verglichen.

Weiterhin wurde ein sehr effizientes drei-Stufen, zwei-Farben Anregungsschema für die gepulste Resonanzionisation von Plutonium untersucht, welches u. a. auf einem Zwei-Photonenübergang in einen autoionisierenden Zustand beruht. Schließlich wurden mit dem etablierten RIMS-Verfahren eine Vielzahl von Umweltmessungen durchgeführt und es wurde an der Weiterentwicklung und der Qualitätssicherung des Verfahrens gearbeitet.

## **Abstract**

In the context of the ongoing development of resonance ionization mass spectrometry as a powerful tool for the ultra-trace analysis of plutonium a new RIMS apparatus, based on a quadrupole mass spectrometer, a continuous-wave laser system and a customized atomic beam source, has been developed.

The cw-lasers have very different properties in comparison with pulsed laser systems, which have been used for the resonance ionization of plutonium, so far. For the first time, spectroscopic measurements have been performed on plutonium with cw-lasers. The main purpose of these experiments was to establish efficient excitation schemes, suitable for cw-lasers. These experiments included an extensive survey of autoionizing states. The most efficient excitation schemes have been examined in further detail. Saturation intensities, line widths, hyperfine structures and isotope shifts have been measured. Based on the results of these measurements, isotope ratios and the overall efficiencies have been determined with synthetic samples. Due to the high activity and toxicity of plutonium all experiments have been performed with rather low atom numbers. By the simultaneous application of pulsed and cw-lasers the direct comparison of pulsed and continuous laser ionization and the determination of relative efficiencies was possible. Spectroscopic experiments using a combination of pulsed and cw-lasers have been performed.

Furthermore, a very efficient three-step, two-color excitation scheme for pulsed lasers, featuring a two-photon transition into an autoionizing state, has been examined. Finally, a number of environmental samples have been measured, using the established RIMS-method with pulsed lasers. Also, efforts have been made on the further improvement and the quality assurance of this method.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Entstehung und Eigenschaften der Plutoniumisotope . . . . .	4
1.2	Methoden zur Isotopenverhältnisbestimmung von Plutonium . . . . .	6
<b>2</b>	<b>Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS)</b>	<b>11</b>
2.1	Laserionisation von Atomen . . . . .	12
2.2	Theoretische Beschreibung kohärenter Anregungsprozesse . . . . .	14
2.3	Wechselwirkung von Lasern mit einem Atomstrahl . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Aufbau einer RIMS-Apparatur mit cw-Lasern</b>	<b>21</b>
3.1	Die RIMS-Apparatur mit kontinuierlichen Lasern . . . . .	22
3.1.1	Das Quadrupol-Massenspektrometer . . . . .	23
3.1.2	Atomstrahlquellen . . . . .	28
3.1.3	Das kontinuierliche Lasersystem . . . . .	36
3.2	Die gepulste RIMS-Apparatur . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Spektroskopische Untersuchungen an Plutonium</b>	<b>50</b>
4.1	Elektronische Zustände von Plutonium . . . . .	51
4.2	Autoionisierende Zustände in Plutonium . . . . .	52
4.3	Zwei-Photonenübergang in einen autoionisierenden Zustand . . . . .	57
4.4	Sättigung der Übergänge . . . . .	67
4.5	Linienbreiten von Übergängen zwischen gebundenen Zuständen . . . . .	72
4.6	Hyperfeinstruktur . . . . .	74

4.7	Isotopieverschiebungen . . . . .	81
<b>5</b>	<b>RIMS mit kontinuierlichen Lasern</b>	<b>88</b>
5.1	Isotopenverhältnismessungen . . . . .	88
5.2	Effizienzmessugen . . . . .	89
<b>6</b>	<b>Weiterentwicklung und analytische Anwendung des RIMS-Verfahrens</b>	<b>94</b>
6.1	Kontaminationsquellen bei der Ultra-Spurenanalyse von Plutonium . . . . .	94
6.2	Plutonium in Uranmunition aus dem Kosovo . . . . .	102
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>107</b>
<b>8</b>	<b>Ausblick</b>	<b>110</b>
<b>A</b>	<b>Autoionisierende Zustände in Gadolinium</b>	<b>113</b>
<b>B</b>	<b>Daten zu autoionisierenden Zuständen in Plutonium</b>	<b>118</b>
B.1	Untersuchung von autoionisierenden Zuständen mit cw-Lasern . . . . .	118
B.2	Anregung von autoionisierenden Zuständen mit hohem $J$ . . . . .	123
B.3	Anregung von a.i. Zuständen mit einem gepulsten Farbstofflaser . . . . .	125
<b>C</b>	<b>Betriebsparameter des ABB Extrel QMS</b>	<b>129</b>
<b>D</b>	<b>Bilder</b>	<b>130</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>136</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>137</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>138</b>

# 1 Einleitung

Seit Beginn der vierziger Jahre des vorigen Jahrhunderts [Sea94,Hof00] werden durch den Einsatz der Kernspaltung für zivile und militärische Zwecke in großem Maßstab Radionuklide erzeugt, die ansonsten nicht oder nur in äußerst geringen Konzentrationen in der Natur vorkommen.

Insbesondere Radionuklide mit relativ großen Halbwertszeiten von mehr als 100 Jahren, zu denen auch mehrere Plutoniumisotope zählen, können die Umwelt aufgrund ihrer hohen Toxizität für lange Zeit belasten. Für den Menschen ist die chemische Giftigkeit von Plutonium im Vergleich zu seiner Radiotoxizität von untergeordneter Bedeutung [Tay95,Cla96]. Die Gefährlichkeit bei der Einnahme oder Inhalation des häufigsten Isotops  $^{239}\text{Pu}$  ergibt sich durch die stark ionisierende Wirkung der  $\alpha$ -Strahlung, die im Körper eine schädliche Strahlenbelastung entfaltet und damit Krebserkrankungen und genetische Schäden hervorrufen kann. In wie weit sogenannte *low-level* Kontaminationen langfristig ein erhöhtes Gesundheitsrisiko darstellen wird kontrovers diskutiert [Sut95,Sch03].

Einige Plutoniumisotope sind von besonderer Bedeutung, da sie nicht nur als Abfallprodukte der Kernspaltung in zivilen Reaktoren entstehen, sondern auch in angereicherter Form in verschiedenen Anwendungen zum Einsatz kommen.  $^{238}\text{Pu}$  wird z. B. in Langzeit-Isotopenbatterien für Satelliten und Raumsonden verwendet. Von großer Bedeutung ist das Isotop  $^{239}\text{Pu}$ . Es entsteht während der Kernenergieerzeugung neben den Isotopen  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Pu}$  und  $^{242}\text{Pu}$ , die in geringeren Mengen produziert werden. In isotonenreiner Form wird  $^{239}\text{Pu}$  - neben hochangereichertem  $^{235}\text{U}$  - zur Herstellung von Kernwaffen verwendet.

Die Nutzung der Kernspaltung für zivile und militärische Zwecke umfasst die Verarbeitung und den Einsatz von Kernbrennstoffen in industriellem Maßstab. Der Aufgabenbereich dieser Industrie umfasst die Aufarbeitung und Herstellung von Brennelementen, die Isotopenseparation, die Entwicklung und der Test von Kernwaffen und in zunehmendem Maße auch die umweltgerechte Entsorgung von radioaktivem Abfall und von Kernwaffen. Die Handhabung von Kernbrennstoffen unterliegt im Rahmen von nationalem und internationalem Recht im Allgemeinen strengen Überwachungsprotokollen.

Der öffentlich zugängliche Kenntnisstand zur Erzeugung, Verwendung und Lagerung von

Plutonium ist in [IAEA98] zusammengestellt. Danach existieren weltweit ca. 100 - 120 t chemisch separiertes Plutonium. Dabei handelt es sich lediglich um Plutonium aus ziviler Nutzung, das während des Wiederaufarbeitungsprozesses von gebrauchten Brennelementen mit einer Effizienz von mehr als 99.5 % abgetrennt werden kann. Hinzu kommt noch eine geheimgehaltene Menge aus militärischer Nutzung. Im Rahmen der Energieerzeugung durch Kernspaltung und in diversen Atomwaffenprogrammen wird ständig neues Plutonium produziert. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass durch den verstärkten Einsatz von MOX-Brennelementen<sup>1</sup> und die langfristige Einführung neuer, Plutonium reduzierender Verfahren, wie z. B. Brennstoffzyklen auf Thorium-Basis [IAEA03], die derzeit vorhandene Menge konstant gehalten oder sogar verringert werden kann. Neben dieser "Veraschung" im Rahmen einer weiterentwickelten kommerziellen Energieerzeugung wird als Alternative dazu die direkte Endlagerung des überschüssigen Plutoniums in Erwägung gezogen.

Die in die Umwelt freigesetzte Gesamtmenge wird auf etwas mehr als 4 t abgeschätzt [Han80]. Das tatsächliche Ausmaß der Plutoniumkontaminationen in der Umwelt ist jedoch sehr schwer einzuschätzen, denn immer wieder gelangen neue Informationen über Plutoniumverschmutzungen an das Licht der Öffentlichkeit (siehe z. B. [Sto03]). Der Großteil davon wurde durch Kernwaffentests freigesetzt [War02, Law98]. Geringere Mengen stammen aus Emissionen von Wiederaufarbeitungsanlagen oder aus Unfällen, wie z. B. der Tschernobyl Katastrophe. <sup>238</sup>Pu wurde u. a. durch Satellitenabstürze freigesetzt. Andere Kontaminationsquellen sind unkontrollierte Einleitungen aus kerntechnischen Anlagen und Havarien von Atom-Unterseebooten. Die geschätzten Mengen nach Angaben der IAEA sind in Tabelle 1.1 aufgeführt. Plutonium kann aber auch über andere Wege in die Umwelt gelangen. So wurde kürzlich festgestellt, dass abgereichertes Uran, das in der Munitionsproduktion zum Einsatz kommt, Plutoniumrückstände aus der Kernwaffenproduktion enthalten kann (Kap 6.2). Natürliche Vorkommen von <sup>239</sup>Pu, aus der Uranspaltung in Pechblende oder primordiales <sup>244</sup>Pu [Hof71], sind gegenüber den anthropogenen Quellen vernachlässigbar gering.

Plutonium ist mittlerweile ein fester Bestandteil der Biosphäre der Erde geworden. Die Feststellung seiner Herkunft anhand der Isotopenzusammensetzung, die Überwachung der Einhaltung von Grenzwerten, die Personenüberwachung, medizinische Untersuchungen

---

<sup>1</sup>Mischoxid-Brennelemente enthalten neben angereichertem Uranoxid auch spaltbares Plutoniumoxid.



**Tabelle 1.1:** Quellen von Plutonium in der Umwelt. Es werden die geschätzten Mengen für die jeweiligen Isotope und die zugehörigen  $\alpha$ -Aktivitäten angegeben [IAEA98].

Quelle		$^{238}\text{Pu}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{240}\text{Pu}$	$^{242}\text{Pu}$	Gesamt
Kernwaffen- tests	Aktivität [TBq]	330	7400	5200	16	13000
	Menge [kg]	0,5	3260	590	100	3950
Satelliten- abstürze	Aktivität [TBq]	560	-	-	-	560
	Menge [kg]	0,9	-	-	-	0,9
Wiederaufarbeitung (zivil)	Aktivität [TBq]	$\sim 300$	$\sim 700$	-	-	$\sim 1000$
	Menge [kg]	$\sim 0,5$	$\sim 300$	-	-	$\sim 300$
Tschernobyl- katastrophe	Aktivität [TBq]	$\sim 30$	$\sim 30$	$\sim 30$	-	$\sim 90$
	Menge [kg]	$< 0,1$	12	$\sim 3$	-	$\sim 15$
natürliche Quellen	Aktivität [TBq]	-	10	-	-	10
	Menge [kg]	-	$\sim 4$	-	-	$\sim 4$
Gesamt	Aktivität [TBq]	$\sim 1200$	$\sim 8100$	$\sim 5200$	16	$\sim 14600$
	Menge [kg]	2	3600	600	100	$\sim 4300$

und Migrationstudien sind wichtige Aufgaben, für deren Bewältigung geeignete analytische Verfahren zur Verfügung stehen müssen. Die Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) hat sich bereits bei allen obigen Anwendungen bewährt.

Die fachliche Kompetenz, die unsere Arbeitsgruppe auf dem Gebiet der Ultra-Spurenanalyse von Plutonium mittels RIMS erworben hat, wird mittlerweile dazu genutzt, um routinemäßig eine Vielzahl von Proben auf ihren Plutoniumgehalt und Isotopenzusammensetzung zu untersuchen. Neben dem analytischen Routinebetrieb wird auch stetig an der Weiterentwicklung und der Optimierung des Messverfahrens und der chemischen Probenaufarbeitung gearbeitet. Darauf wird u. a. in den Kapiteln 4, 5 und 6 eingegangen. Neben der analytischen Anwendung wird die RIMS aber auch für die Grundlagenforschung eingesetzt. So wurden z. B. für eine Reihe von Aktiniden die Ionisationspotenziale (viele davon erstmals) mit großer Genauigkeit gemessen. Vor kurzem war unsere Gruppe noch an Experimenten beteiligt, äußerst geringe Mengen von kurzlebigen Fermium

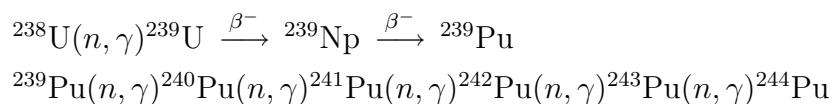
auf seine thermodynamischen und vor allem spektroskopischen Eigenschaften zu untersuchen [Sew03a].

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt jedoch auf der analytischen Anwendung des RIMS-Verfahrens und seiner Weiterentwicklung. Um die gestellten Anforderungen besser, schneller und nicht zuletzt kostengünstiger erfüllen zu können, wurde neben anderen Maßnahmen die Entwicklung einer neuen RIMS-Apparatur vorangetrieben. Das Ziel dieses Projekts war eine möglichst kompakte Apparatur (in Hinblick auf einen möglichen kommerziellen und mobilen Einsatz) zu konzipieren und aufzubauen, die unter anderem auch für sehr kostengünstige und kleine kontinuierliche Diodenlasersysteme geeignet ist. Für den Einsatz derartiger Lasersysteme war nicht nur der Neuaufbau einer entsprechend ausgelegten Apparatur, sondern auch die Durchführung umfangreicher spektroskopischer Untersuchungen zur Anpassung des Resonanzionisationsprozesses notwendig.

## 1.1 Entstehung und Eigenschaften der Plutoniumisotope

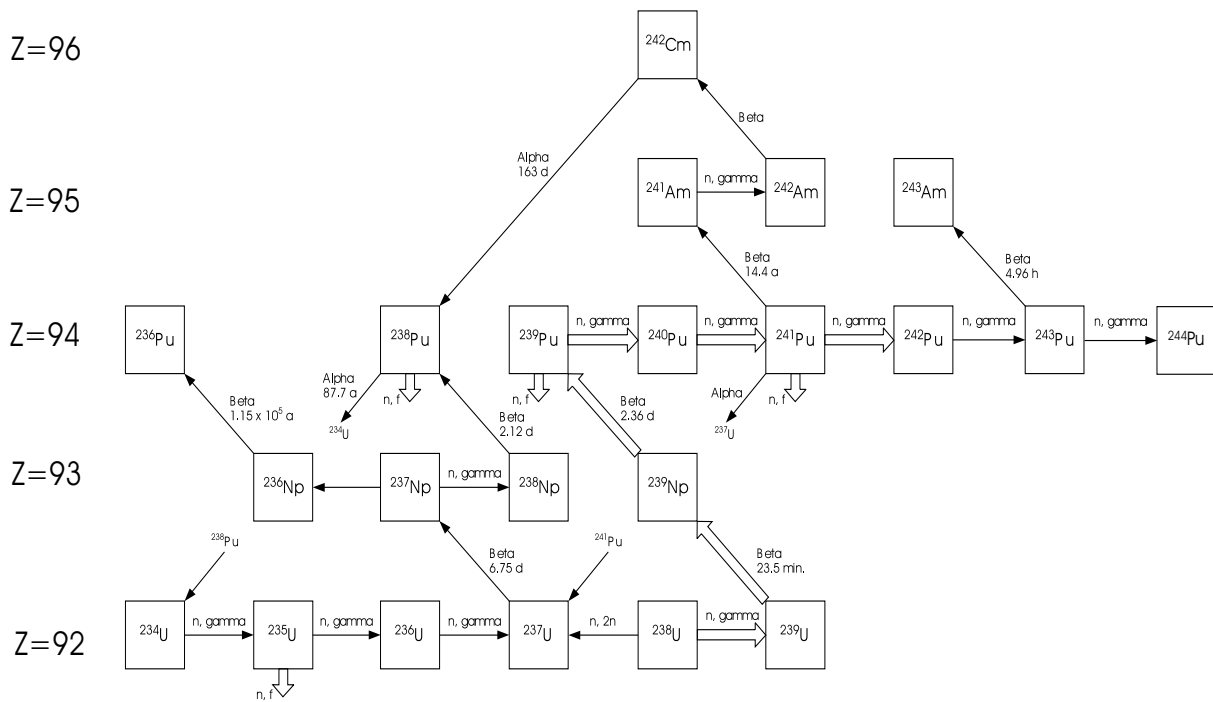
Eine Übersicht der Produktionskanäle der häufigsten Plutoniumisotope durch die Neutronenbestrahlung von Uran ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Das Plutoniumisotop  $^{238}\text{Pu}$  entsteht aus dem  $\beta^-$ -Zerfall von  $^{238}\text{Np}$  oder dem  $\alpha$ -Zerfall von  $^{242}\text{Cm}$ .  $^{236}\text{Pu}$ , dem besondere Bedeutung als Tracerisotop zur  $\alpha$ -spektroskopischen Bestimmung der chemischen Ausbeuten von Trennungsgängen zukommt, wird über die Reaktion  $^{237}\text{Np}(\gamma, n)^{236\text{m}}\text{Np} \rightarrow ^{236}\text{Pu}$  erzeugt. Das über eine  $(\gamma, n)$ -Reaktion mit einer Resonanzenergie zwischen 7-15 MeV entstehende  $^{236\text{m}}\text{Np}$  zerfällt zu 48% über einen  $\beta^-$ -Zerfallskanal in  $^{236}\text{Pu}$  [Yam01].

Die hohe Neutronenflussdichte in Kernreaktoren ( $\phi \leq 10^{14} \frac{\text{Neutronen}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$ ) ermöglicht eine Vielzahl von Neutroneneinfangsreaktionen. So entsteht über einen Neutroneneinfang von  $^{238}\text{U}$  nach zwei  $\beta^-$ -Zerfällen das relativ langlebige  $^{239}\text{Pu}$ . Schwerere Plutoniumisotope werden durch sukzessiven Neutroneneinfang erzeugt.



Mit  $^{244}\text{Pu}$ , das mit einer Halbwertszeit von  $8,08 \cdot 10^7$  a das langlebigste Plutoniumisotop ist, endet die Produktionskette. Für dessen Herstellung in nennenswerten Mengen

sind bereits Neutronenflüsse erforderlich, die nur in speziellen Hochflussreaktoren erreicht werden. Bei den noch neutronenreicheren Isotopen können die Produktionsraten mit den Zerfallsraten nicht mehr konkurrieren. Erwähnenswert in diesem Zusammenhang ist, dass  $^{236}\text{Pu}$  und  $^{244}\text{Pu}$  auch bei den höchsten Neutronenflüssen in Kernreaktoren praktisch nicht entstehen. Dies ist von entscheidender Bedeutung für Analyseverfahren, bei denen die beiden seltenen Isotope als Tracer verwendet werden. Diese Verfahren und die Anwendung von Tracerisotopen werden in den folgenden Kapiteln diskutiert.



**Abbildung 1.1:** Produktionskanäle der häufigsten Plutoniumisotope durch die Neutronenbestrahlung von Uran. Hauptproduktionskanäle sind mit  $\Rightarrow$ , radioaktive Zerfälle mit  $\longrightarrow$  und Spontanspaltungen mit  $\Downarrow$  gekennzeichnet [IAEA98].

Die während des Kernspaltungsprozesses erzeugten Plutoniumisotope unterscheiden sich neben der Neutronenzahl und den Halbwertszeiten auch im Kernspin und der Zerfallsart voneinander. In Tabelle 1.2 sind die Eigenschaften der aus umweltanalytischen Gesichtspunkten relevanten Isotope zusammengefasst. Die dort nicht aufgeführten Isotope mit den Massen 237, 243 sowie  $< 236$ , und  $> 244$  haben zu geringe Halbwertszeiten, um dauerhafte bzw. umweltrelevante Kontaminationen verursachen zu können.

Die Produktionsrate für die jeweiligen Plutoniumisotope hängt sowohl vom Abbrandgrad des Reaktorbrandstoffs als auch von der Flussdichte und der Energieverteilung der Re-

**Tabelle 1.2:** Kernspin, primäre Zerfallsart, Zerfallsenergien und Halbwertszeit der umweltanalytisch interessanten Plutoniumisotope [Fir96].

Isotop	Kernspin	Zerfallsart <sup>a</sup>	Zerfallsenergien [MeV]	Halbwertszeit
236	0 <sup>+</sup>	$\alpha$	5,721/5,768	2,858 a
238	0 <sup>+</sup>	$\alpha$	5,456/5,499	87,74 a
239	1/2 <sup>+</sup>	$\alpha$	5,106/5,144/5,157	2,411 · 10 <sup>4</sup> a
240	0 <sup>+</sup>	$\alpha$	5,124/5,168	6563 a
241	5/2 <sup>+</sup>	$\beta^-$	≤ 0,02	14,35 a
242	0 <sup>+</sup>	$\alpha$	4,856/4,901	3,733 · 10 <sup>5</sup> a
244	0 <sup>+</sup>	$\alpha$	4,546/4,589	8,08 · 10 <sup>7</sup> a

<sup>a</sup> Alle Zerfallsprozesse sind mit der Emission von Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlen verbunden.

aktor-neutronen ab. Das heißt, die Isotopenzusammensetzung kann in Abhängigkeit von dem Reaktortyp, dessen Betriebsart und dem Abbrand des Brennstoffs sehr unterschiedlich sein. Beispiele zu verschiedenen Reaktortypen, Abbranddauern, sowie andere typische Isotopenzusammensetzungen sind in Tabelle 1.3 zusammengefasst. Die jeweiligen Isotopenzusammensetzungen unterscheiden sich so stark, dass es mit geeigneten Analyseverfahren z. B. möglich ist, Plutonium aus energieerzeugenden Reaktoren von Plutonium aus der Waffenproduktion zu unterscheiden. Eine notwendige Voraussetzung dazu ist allerdings, dass das Verfahren es erlaubt, die Isotopenverhältnisse auch noch im Ultra-Spurenbereich mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen.

## 1.2 Methoden zur Isotopenverhältnisbestimmung von Plutonium im Ultra-Spurenbereich

Traditionell werden für den Nachweis von Radionukliden radiometrische Messverfahren eingesetzt. Diese erreichen auch sehr niedrige Nachweisgrenzen bei Isotopen mit vergleichsweise kurzen Halbwertszeiten, d. h. relativ hohen spezifischen Aktivitäten.

Im Falle des Plutoniums, dessen häufigste Isotope bis auf das <sup>241</sup>Pu alle  $\alpha$ -Strahler sind, kann man lediglich <sup>236</sup>Pu und <sup>238</sup>Pu mit Halbwertszeiten unter < 10<sup>2</sup> Jahre im Ultra-Spurenbereich (≤ fg/g) nachweisen. Da <sup>236</sup>Pu üblicherweise nicht in Umweltproben vor-

**Tabelle 1.3:** Beispiele für typische Pu-Isotopenzusammensetzungen. Es werden die prozentualen Anteile für verschiedene Reaktortypen angegeben. Im Fall eines Leichtwasser-Reaktors (LWR) werden die Isotopenverhältnisse in Abhängigkeit vom Abbrandgrad der Brennelemente aufgelistet. Außerdem werden noch Zusammensetzungen von Fallout-Plutonium und von verschiedenen Formen von angereichertem Plutonium aufgeführt.

Quelle / Reaktortyp	Plutoniumisotop				
	238	239	240	241	242
LWR <sup>a</sup> 20 <sup>e</sup>	0,5	73,5	20,0	5,0	1,0
LWR <sup>a</sup> 30 <sup>e</sup>	1,0	60,0	22,0	13,0	4,0
LWR <sup>a</sup> 60 <sup>e</sup>	4,4	46,3	24,9	12,7	11,7
MAGNOX <sup>a</sup> 5 <sup>e</sup>	–	68,5	25,0	5,3	1,2
CANDU <sup>a</sup> 7,5 <sup>e</sup>	–	66,5	26,5	5,3	1,5
Waffenplutonium <sup>b</sup>	0,005	93,5	6,0	0,44	0,015
<sup>238</sup> Pu (Isotopenbatterie) <sup>a</sup>	80,0	16,3	3,0	0,6	0,1
<sup>238</sup> Pu (medizin. Qualität) <sup>a</sup>	90,4	9,0	0,6	0,3	0,1
Fallout <sup>c</sup>	–	83,5	15,0	1,2	0,3
Tschernobyl <sup>d</sup>	0,3	66,2	26,1	5,5	1,8

<sup>a</sup> [IAEA98], <sup>b</sup> [Fet90], <sup>c</sup> [Han80], <sup>d</sup> [Nun98]

<sup>e</sup> Abbrandgrad des Reaktorbrennstoffs in GW·d/t.

kommt, kann es als Tracer zugegeben werden, um die Ausbeute von chemischen Aufarbeitungsschritten  $\alpha$ -spektrometrisch zu bestimmen.

Bei den langlebigen Plutoniumisotopen stößt man im Ultra-Spurenbereich, wo deren  $\alpha$ -Aktivitäten typischerweise im  $\mu\text{Bq}$ -Bereich liegen, schon an die Untergrundgrenze vieler Detektoren. Außerdem werden bei geringen Mengen sehr lange Messzeiten notwendig. Für die Bestimmung von Isotopenverhältnissen kommt erschwerend die große Energieunschärfe der  $\alpha$ -Zerfallslinien hinzu. So liegen z. B. die stärksten  $\alpha$ -Zerfallslinien von <sup>239</sup>Pu und <sup>240</sup>Pu energetisch so dicht beieinander, dass sie nur sehr schwer aufgelöst werden können. Ein weiteres Problem ist die Interferenz des  $\alpha$ -Zerfalls von <sup>241</sup>Am, der Tochter des <sup>241</sup>Pu, mit <sup>238</sup>Pu. <sup>241</sup>Pu kann  $\alpha$ -spektrometrisch überhaupt nicht erfasst werden, da es ein  $\beta$ -Strahler ist. Trotz der Schwierigkeiten wird intensiv an der Weiterentwicklung radiometrischer Nachweisverfahren für Plutonium gearbeitet [DeV02].

Im Gegensatz zu radiometrischen Methoden arbeiten massenspektrometrische Verfahren unabhängig von der spezifischen Aktivität der einzelnen Isotope. Alle Verfahren nutzen die Tatsache, dass Ionen mit Hilfe von elektrischen und/oder magnetischen Feldern massensepariert werden können. Dabei kommen Massenanalytoren verschiedener Bauarten zum Einsatz [DeH01]. Die wesentlichen Unterschiede in den einzelnen Verfahren bestehen jedoch in der Methode der Ionisation des Analyten. Während bei den meisten Verfahren eine elementspezifische Ionisation gar nicht oder nur eingeschränkt möglich ist, bietet die RIMS die Möglichkeit einer hochselektiven element- und sogar isotopenspezifischen Ionisation.

Lediglich die Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) kann die Fähigkeit einiger Elemente, negative Ionen zu bilden, ausnutzen und durch Herbeiführen eines elementspezifischen Ladungszustands durch vollständiges Strippen der Elektronenhülle eine gute Elementselektivität erreichen. Die in der AMS verwendeten großen Tandem-Beschleuniger ermöglichen eine sehr hohe Massenauflösung und somit eine extrem gute Isotopenselektivität, wie sie sonst nur noch mit der RIMS, nicht aber von rein massenselektiven Verfahren erreicht wird [Wen00]. Mit AMS werden besonders gute Resultate im Bereich der  $^{14}\text{C}$ -Altersdatierung erzielt. Es wurden aber auch Messungen an Plutonium-Umweltproben durchgeführt, bei denen sehr niedrige Nachweisgrenzen erreicht wurden [Fif00, McA00].

Die Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) ermöglicht die orts aufgelöste Untersuchung einzelner Partikel auf ihre Isotopenzusammensetzung, indem sie gezielt mit einem gerichteten, fokussierbaren Ionenstrahl ionisiert werden. Auf diese Weise konnte z. B. das  $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ -Verhältnis in HEU<sup>2</sup>-Partikeln bestimmt werden [Bet99]. Andere ortsauflösende Verfahren verwenden Laserablation anstelle von Ionenstrahlen [Bec02].

Bei der TIMS (Thermionen-Massenspektrometrie) und der ICP-MS (induktiv gekoppeltes Plasma-Massenspektrometrie) wurden in den letzten Jahren bedeutende Fortschritte bezüglich der Nachweisgrenzen und der Genauigkeit der Isotopenverhältnisbestimmung beim Ultra-Spurenachweis von Aktiniden erzielt [Dai01, Rod99, Mur03]. Sie können teilweise mit den Ergebnissen, die derzeit von der RIMS erreicht werden, konkurrieren [Tay03]. Dies ist einerseits auf die Weiterentwicklung von chemischen Probenvorbereitungsmethoden zurückzuführen, so dass Isobare von vornherein reduziert werden. Diese stellen bei der elementunspezifischen Ionisation die größte Hürde für niedrige Nach-

---

<sup>2</sup>Highly Enriched Uranium

weisgrenzen und die Hauptursache für Fehler in der Isotopenverhältnisbestimmung dar. Andererseits hat die Entwicklung immer besserer kommerzieller Massenspektrometer, die über ausgeklügelte Isobarenunterdrückungsoptionen, empfindliche Detektorsysteme und optimierte Ionisationsmethoden verfügen, die Leistungsfähigkeit dieser Systeme erhöht.

Trotz dieser vielversprechenden Entwicklungen bleibt jedoch festzustellen, dass bei den hier dargestellten Verfahren, deren Stärken eher in der Multi-Element-Analyse und einem hohen Probendurchsatz liegen, ein großer Aufwand betrieben wird, um die Nachteile der Ionisationsmethoden auszugleichen, welche bei der resonanten Laserionisation erst gar nicht auftreten. Denn in Bezug auf Element- und Isotopenselektivität ist die RIMS den anderen Verfahren weit überlegen. Ultra-Spurenanalysen von Plutonium mittels RIMS [Nun98, Kra00, Gru01, Rem02] zeigen die Leistungsfähigkeit des Verfahrens, dessen Potenzial für Verbesserungen bei weitem noch nicht ausgeschöpft ist.

In letzter Zeit wurde in unserer Gruppe vor allem an der Weiterentwicklung gepulster Lasersysteme für die Resonanzionisation gearbeitet [Klo97, Gru01, Hor03], die auch im Rahmen dieser Arbeit bei vielen Messungen eingesetzt wurden. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag jedoch auf dem Aufbau einer neuen RIMS-Apparatur zur Ultra-Spurenbestimmung von Plutonium, bei der die Resonanzionisation mit kontinuierlichen<sup>3</sup> Lasern durchgeführt werden kann. Durch den Einsatz von schmalbandigen cw-Lasern kann, wie u. a. in Kapitel 4 gezeigt wird, die Isotopenselektivität im Vergleich zu breitbandigen gepulsten Lasern nochmals um mehrere Größenordnungen verbessert werden. Zudem lässt sich der apparative Aufwand für die cw-RIMS kompakter und kostengünstiger realisieren, als dies mit gepulsten Systemen möglich ist. Darauf wird ausführlich in Kapitel 3 eingegangen.

Während auf dem Gebiet der cw-RIMS schon Erfahrungen bei leichteren Elementen wie Kalzium und Gadolinium gesammelt werden konnten [Bus97, Bla00], wurde jetzt das Verfahren erstmals auf Plutonium angewendet. Die notwendigen Voraussetzungen dafür waren der Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers, einer dafür geeigneten Atomstrahlquelle und eines cw-Lasersystems. Da Experimente an Plutonium mit cw-Lasern nach dem aktuellen Stand der Literatur bisher noch nicht durchgeführt wurden, waren zunächst ausgiebige spektroskopische Untersuchungen notwendig, um für die spezifischen Eigenschaften schmalbandiger cw-Laser geeignete resonante Ionisationsschemata ausfindig zu machen. In diesem Zusammenhang wurden eine Reihe von Anregungsleitern, autoio-

---

<sup>3</sup>Für den Ausdruck “kontinuierlich“ wird oft auch das Synonym “cw“ (continuous wave) verwendet.

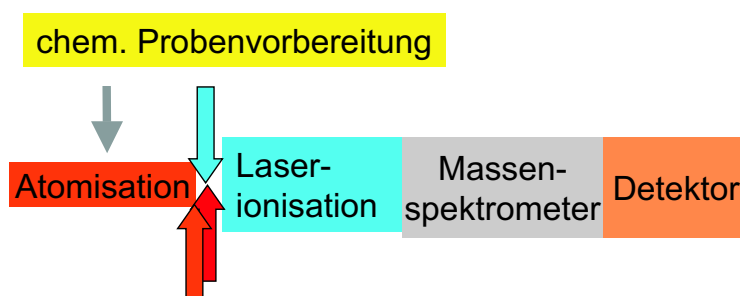
nisierende Zustände, das Sättigungsverhalten von atomaren Übergängen, Isotopie- und Hyperfeinstruktureffekte und Linienbreiten untersucht. Schließlich wurden Effizienz- und Isotopenverhältnismessungen vorgenommen. All diese Untersuchungen mussten aufgrund der hohen Aktivität und Radiotoxizität von Plutonium mit äußerst geringen Teilchenzahlen (insgesamt  $< 10^{14}$  Atome) durchgeführt werden. Diese Menge ist um mindestens 5 Größenordnungen kleiner, als die, die z. B. bei den oben erwähnten Experimenten an nichtradioaktivem Gadolinium oder Kalzium zur Verfügung standen.



## 2 Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS)

Alle etablierten massenspektrometrischen Methoden zur Spurenanalyse basieren auf ähnlichen Verfahrensschritten. Nach einer optionalen chemischen oder physikalischen Vorbereitung des Probenmaterials wird dieses über einen geeigneten Mechanismus in eine Ionisationsvorrichtung eingebracht. Dann erfolgt die massenspektrometrische Selektion und schließlich der Nachweis der erzeugten Ionen in einem Detektor. Neben der Art des verwendeten Massenseparators unterscheiden sich die Verfahren, von denen einige in Kapitel 1.2 erwähnt wurden, vor allem durch die Methode der Ionenerzeugung.

In Abbildung 2.1 sind die funktionalen Elemente des RIMS-Verfahrens dargestellt. Nach einer chemischen Vorbereitung der zu messenden Proben erfolgt die Atomisation in einer Atomstrahlquelle. Dann kommt der entscheidende Schritt der Laserionisation und schließlich die Massenselektion und der Ionennachweis.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der funktionalen Elemente des RIMS-Analyseverfahrens.

Der wichtigste Unterschied der RIMS in Bezug auf andere Verfahren ist die Verwendung einer Atomstrahlquelle, gekoppelt mit der Laserionisation. Die Quelle muß es ermöglichen, das zu untersuchende Element sehr effizient in Form eines Atomstrahls zu evaporieren, dessen Eigenschaften auf die Anforderungen der nachfolgenden Verfahrensschritte der Laserionisation und der Massenselektion abgestimmt sein sollten. Da zur Evaporation vieler Elemente, für deren Nachweis die RIMS in Frage kommt, oft relativ hohe Temperaturen ( $>1000\text{ °C}$ ) erforderlich sind, ist es außerdem notwendig die Quelle so zu optimieren, dass die Erzeugung von unerwünschten Ionen durch Oberflächenionisation weitgehend vermieden wird. Dies würde sich nachteilig auf die erreichbare Nachweisgrenze und die Isobarenunterdrückung auswirken. In diesem Zusammenhang ist auch das chemische Auf-

arbeitungsverfahren von entscheidender Bedeutung. Idealerweise sollte es ermöglichen, den Analyten vollständig und in reiner Form aus dem Probenmaterial zu isolieren. So können unerwünschte Matrixeffekte und damit verbundene Einbußen an Effizienz und Selektivität reduziert werden.

Die chemischen und thermodynamischen Eigenschaften der Atomstrahlquelle und der aufbereiteten Probe sollten ebenfalls in Hinblick auf eine effiziente Atomisation aufeinander abgestimmt sein. So sollten z. B. die Spezifikationen von Quelle und Probenträger so ausgelegt sein, dass sie die Reduktion von Elementen begünstigen, die nicht in atomarer Form vorliegen. In Bezug auf die Entwicklung einer Atomstrahlquelle für Plutonium wird auf diese Aspekte ausführlich in Kapitel 3.1.2 eingegangen.

Die resonante Laserionisation macht die RIMS in Bezug auf die elementselektiven und Isobare unterdrückenden Eigenschaften im Vergleich zu anderen massenspektrometrischen Verfahren weitgehend konkurrenzlos<sup>1</sup>. Damit diese Vorteile zur Geltung kommen, muss der Ionisationsprozess jedoch sehr genau abgestimmt sein und eine Reihe von Anforderungen erfüllen, die sich aus den Eigenschaften des nachzuweisenden Elements (Reduzierbarkeit und Abdampftemperatur), des Atomstrahls (Dopplerverbreiterung), der verwendeten Lasersysteme (Bandbreite und Intensität) und der Art des massenspektrometrischen Verfahrens ergeben. Letztlich hängt die Effizienz der jeweiligen Verfahrensschritte (Abb. 2.1) von ihrer möglichst optimalen Abstimmung auf die anderen Schritte ab. Dies wird in Kapitel 3 am Beispiel des Aufbaus der cw-RIMS-Apparatur ausführlich behandelt.

## 2.1 Laserionisation von Atomen

Zur Ionisation von Atomen mit Lasern ist es zunächst einmal notwendig dem atomaren System genügend Energie zuzuführen, so dass es in die Lage versetzt wird, ein Hüllenelektron zu emittieren. D. h., der Elektronenhülle muss ein Energiebetrag zugeführt werden, der größer als die Ionisationsenergie des betreffenden Elements ist. In Abbildung 2.2 sind eine Auswahl unterschiedlicher Ionisationspfade dargestellt.

Im einfachsten Fall (a) wird ein Photon mit einer für die direkte Ionisation ausreichend

---

<sup>1</sup>Nur die AMS ermöglicht vergleichbare oder auch bessere Ergebnisse [Wen00].

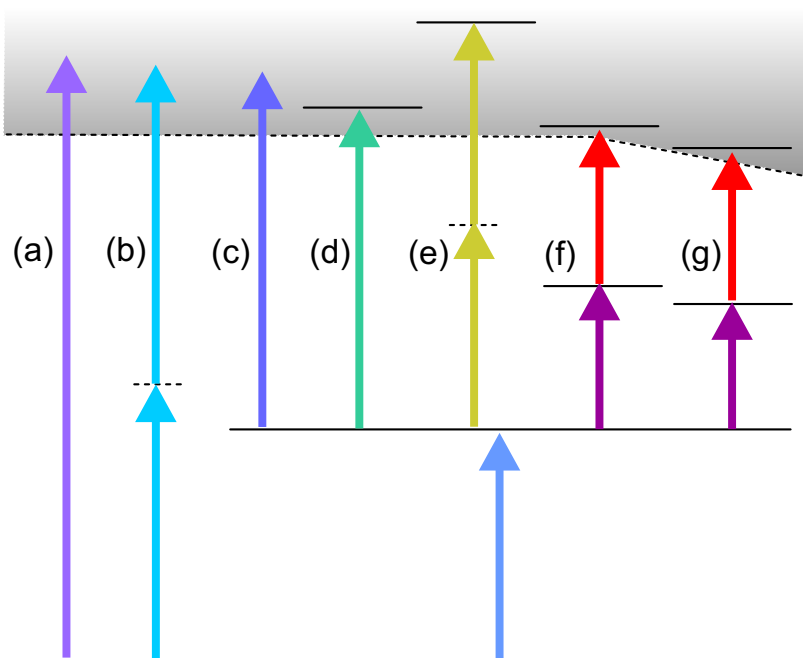


Abbildung 2.2: Möglichkeiten der Laserionisation.

hohen Energie absorbiert. Dieser nicht-resonante Ionisationsprozess ist allerdings nicht selektiv, da alle Elemente und Moleküle deren Ionisationsenergien unter der Photonenenergie liegen, ionisiert werden können. Die Wirkungsquerschnitte sind typischerweise sehr klein ( $10^{-17} - 10^{-19} \text{ cm}^2$  [Let87]), d. h. für eine effiziente Ionisation sind entsprechend hohe Laserintensitäten notwendig. Die Anregungsprozesse (b) und (c) sind Variationen der nicht-resonanten Ionisation (a), wo ein Zwei-Photonenübergang (b) oder ein resonant angeregter Zwischenzustand (c) die zur Ionisation benötigte Photonenenergie wesentlich reduziert.

Die Wirkungsquerschnitte bei Zwei-Photonen-Prozessen (b) sind noch deutlich kleiner als bei der nicht-resonanten Ionisation, sofern gebundene Zustände in der spektralen Umgebung der Zwei-Photonenenergie nicht eine Resonanzverstärkung<sup>2</sup> hervorrufen. Der Zwei-Photonen Anregungsprozess und der Einfluss der Resonanzverstärkung werden ausführlich in Kapitel 4.3 in Bezug auf Ionisationsvariante (e) diskutiert. In (d), (e) und (f) erfolgt die Ionisation des Atoms über die resonante Anregung von autoionisierenden Zuständen,

<sup>2</sup>Variante (b) wird oft in der Molekülspektroskopie angewendet und ist unter der Bezeichnung REMPI (**R**esonance **E**nhanced **M**ulti-**P**hoton **I**onization) bekannt. Dieser Ionisationsprozess wird auch in Abb. 3.4 anhand der nicht-resonanten Multi-Photonen-Ionisation von Uran gezeigt.

was die Ionisationseffizienz um mehrere Größenordnungen erhöhen kann (siehe Kap. 4.2). Neben autoionisierenden Zuständen können auch hochliegende Rydbergzustände angeregt werden. Die Ionisation erfolgt dann durch Absenken der Ionisationsgrenze in einem elektrischen Feld (g). Je mehr resonante Anregungsschritte zur Ionisation verwendet werden, desto größer ist die Element- und Isotopenselektivität. Darauf wird u. a. in Kapitel 4.7 eingegangen.

Um die Empfindlichkeit der RIMS nicht zu beeinträchtigen, möchte man die Verwendung von Lasern im UV-Bereich wenn möglich vermeiden, weil viele Moleküle damit recht effizient ionisiert werden können.

Viele Elemente - insbesondere Erdalkalimetalle, Lanthanide und Aktinide (u. a. Plutonium) - besitzen eine Ionisationsenergie im Bereich von 6 eV. Daraus folgt, dass zur resonanten Laserionisation mindestens drei Photonen im sichtbaren Wellenlängenbereich (ca. 2 eV) benötigt werden und somit zumindest eine dreistufige Anregungsleiter zur Anwendung kommen muss. Aus diesen Gründen bleiben nur die Ionisationsvarianten (e), (f) und (g) als sinnvolle Alternativen für eine effiziente, selektive und untergrundfreie Laserionisation. Anregungsleitern dieser Art für Plutonium werden in Kapitel 4 ausführlich behandelt.

## 2.2 Theoretische Beschreibung kohärenter Anregungsprozesse

Der resonante Anregungsprozess bzw. die Wechselwirkung von Atomen mit elektromagnetischer Strahlung wird in vielen Standardwerken der Atom- und Laserphysik ausführlich diskutiert (siehe z. B. [Dem00, Mil88]). Deshalb soll an dieser Stelle nur noch in knapper Form auf die Aspekte der Theorie eingegangen werden, die für die Anwendung der RIMS von Bedeutung sind. Dabei orientiert sich die Darstellungsweise weitgehend an [Mil88].

Das einfachste Modell, um einen resonanten Anregungsprozess quantenmechanisch zu beschreiben, besteht in der Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für ein Zwei-Niveau-System  $|1\rangle \rightleftharpoons |2\rangle$ .

$$i\hbar \frac{d}{dt} a_m = E_m a_m + \sum_n V_{mn}(t) a_n \quad n, m = 1 \dots 2 \quad (2.1)$$

In dieser Darstellung repräsentieren  $a_m$  und  $a_n$  die Wahrscheinlichkeitsamplituden,  $E_m$

die Zustandsenergien und  $V_{nm}(t)$  das zeitabhängige, externe Potenzial der elektromagnetischen Wechselwirkung. Unter Berücksichtigung der Dipol-Approximation (siehe z. B. [Bran83]) kann man es folgendermaßen darstellen:

$$V_{mn}(t) = \begin{cases} 0, & n = m \\ -e\mathbf{r}_{nm} \cdot \frac{1}{2}(\hat{\boldsymbol{\epsilon}}E_0e^{-i\omega t} + \hat{\boldsymbol{\epsilon}}E_0e^{i\omega t}), & n \neq m \end{cases} \quad (2.2)$$

Die exakte Lösung des Differentialgleichungssystems (2.1) ist unter der Annahme möglich, dass zum Zeitpunkt  $t = 0$  nur der Grundzustand  $|1\rangle$  besetzt ist, d. h.  $a_1(0) = 1$  und  $a_2(0) = 0$  [Sak94]. Als Ergebnis erhält man die Wahrscheinlichkeitsamplituden des Zustandssystems  $a_m(t)$ . Deren Betragsquadrate  $|a_m(t)|^2$  beschreiben die Populationsdynamik zwischen den beiden Zuständen.

$$|a_2(t)|^2 = \frac{1}{2} \left( \frac{\chi}{\Omega} \right)^2 [1 - \cos \Omega t] \quad (2.3)$$

$$|a_1(t)|^2 = 1 - |a_2(t)|^2 \quad (2.4)$$

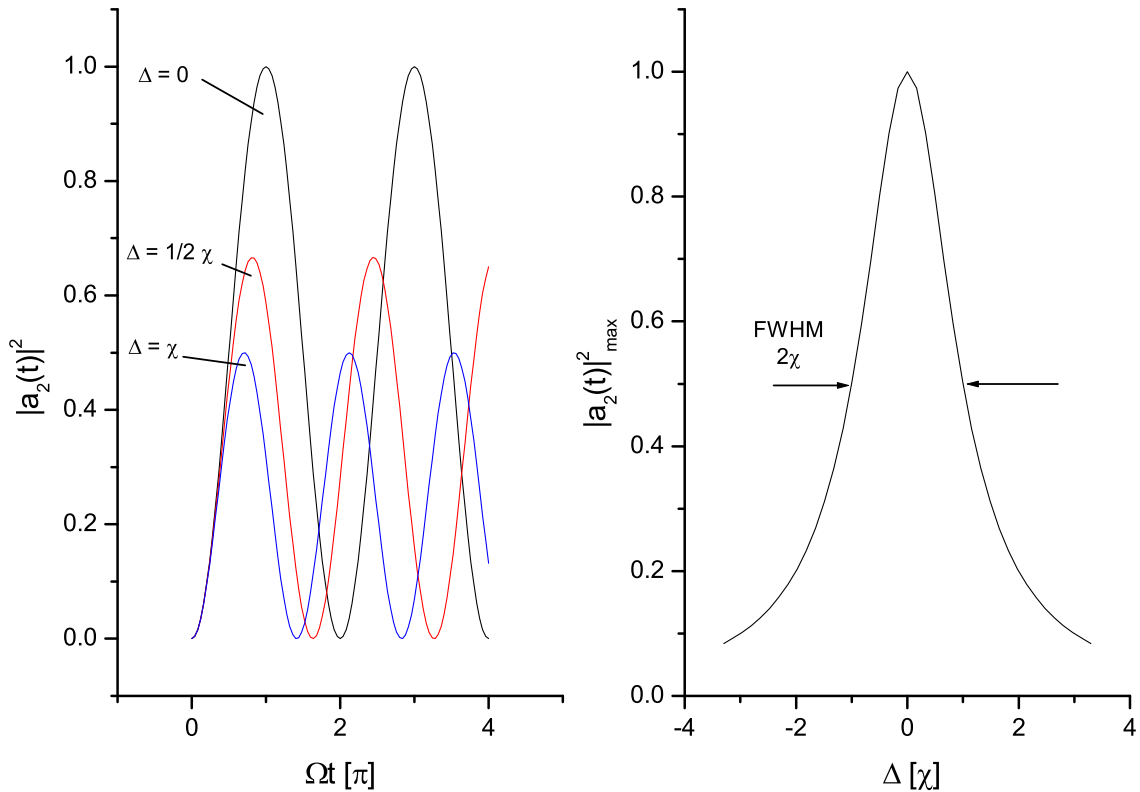
In dieser Darstellung wurden schnell oszillierende Terme, die mit der Resonanzfrequenz  $\omega_{12} = (E_1 - E_2)/\hbar$  und der Laserfrequenz  $\omega$  assoziiert sind, mit dem Argument, dass sie sich auf den Zeitskalen, auf denen die physikalischen Prozesse ablaufen, zu Null mitteln und deswegen nicht relevant sind<sup>3</sup>, vernachlässigt. Die Wechselwirkung des Atoms mit dem elektromagnetischen Feld wird in (2.3) mit  $\chi = \chi_{12} = \chi_{21} = (e\mathbf{r}_{21}\hat{\boldsymbol{\epsilon}})E_0/\hbar$  und die Laserverstimmung gegenüber der Resonanzfrequenz mit  $\Delta = \omega_{21} - \omega$  ausgedrückt. Maßgeblich für die Populationsdynamik ist die sogenannte Rabi-Frequenz  $\Omega$ .

$$\Omega = \sqrt{\chi^2 + \Delta^2} \quad (2.5)$$

Für den Fall, dass der Laser in Resonanz steht ( $\Delta = 0$ ), ist die Rabi-Frequenz mit  $\Omega = \chi$  gegeben. In Abbildung 2.3 (links) sieht man, dass die Besetzungswahrscheinlichkeit  $|a_2(t)|^2$  für den oberen Zustand  $|2\rangle$  als sinusförmige Funktion zwischen 0 und 1 oszilliert. Wenn der Laser nicht in Resonanz ist ( $\Delta \neq 0$ ) erkennt man, dass die maximale Besetzungswahrscheinlichkeit  $|a_2(t)|_{max}^2$  jetzt kleiner als 1 ist und mit größer werdender Verstimmung abnimmt. Gleichzeitig nimmt die Oszillationsfrequenz zu. Abbildung 2.3 (rechts) zeigt  $|a_2(t)|_{max}^2$  in Abhängigkeit von der Laserverstimmung  $\Delta$ . Man erhält eine Lorentzkurve mit einer Halbwertsbreite (FWHM<sup>4</sup>) von  $2\chi$  und einer maximalen Populationstransfer-Wahrscheinlichkeit von 1. Ein derartiges Linienprofil wird erwartet, wenn inhomogene Verbreiterungsprozesse vernachlässigt werden können (siehe dazu auch Kap. 4.5).

<sup>3</sup>Diese Vereinfachung ist unter der Bezeichnung *rotating-wave approximation* bekannt.

<sup>4</sup>Full Width at Half Maximum



**Abbildung 2.3:** Rabi-Oszillationen der Populationswahrscheinlichkeiten eines Zwei-Niveau-Systems  $|1\rangle \rightleftharpoons |2\rangle$ . Die Besetzungswahrscheinlichkeit  $|a_2(t)|^2$  für den oberen Zustand  $|2\rangle$  ist eine Sinus-Funktion zwischen 0 und 1. Wenn der Laser nicht in Resonanz ist ( $\Delta \neq 0$ ), verringert sich die maximale Besetzungswahrscheinlichkeit  $|a_2(t)|_{max}^2$  mit größer werdender Laserdetuning. Gleichzeitig nimmt die Oszillationsfrequenz zu. Der rechte Plot zeigt  $|a_2(t)|_{max}^2$  in Abhängigkeit von der Laserdetuning  $\Delta$ . Man erhält eine Lorentz-Kurve mit der Halbwertsbreite (FWHM) von  $2\chi$  und einer maximalen Populationstransfer-Wahrscheinlichkeit von 1.

Ergebnisse, wie sie in Abbildung 2.3 dargestellt sind, erhält man allerdings nur in der Theorie unter vollständig kohärenten Bedingungen. In der Praxis gibt es jedoch eine Anzahl von statistischen Prozessen, die die Kohärenz eines Zustandssystems stören und damit auch die Effizienz des Populationstrfers reduzieren. Dazu gehören die spontane Emission und inelastische Stöße. Des Weiteren müssen Verlustarten, die Zerfallsraten in Dunkelzustände oder die Ionisationsrate repräsentieren, berücksichtigt werden. Dies ist mit der Schrödingergleichung in der Form von (2.1) nicht möglich.

Ein Modell, das diese statistischen Prozesse mit einbezieht, ist der sogenannte Dichtema-

trixformalismus [Blu96]. Mit der Einführung des Dichtmatrixoperators  $\hat{\rho}$  und dem Ansatz in Form einer Liouville-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)] \quad (2.6)$$

lässt sich ein Differentialgleichungssystem herleiten, dessen Lösungen, ähnlich wie (2.3) und (2.4), die Populationsdynamik eines Zustandssystems beschreiben. Die Besetzungswahrscheinlichkeiten finden sich in den Diagonalelementen der Dichtematrix  $\rho_{11}$  und  $\rho_{22}$ , analog zu  $|a_1(t)|^2$  und  $|a_2(t)|^2$ . Die Nichtdiagonalelemente  $\rho_{12}$ ,  $\rho_{21}$  sind Ausdrücke für Kohärenzen, die auf der Dipol-Kopplung zwischen den Zuständen  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  beruhen. Die zusätzlichen Terme, die auf den statistischen Prozessen basieren, haben einen dämpfenden Einfluss auf die Rabi-Oszillationen (Abb. 2.3) und bewirken, dass sie gegen einen Mittelwert konvergieren. Der Dämpfungsparameter oder die totale Relaxationsrate ist gegeben durch:

$$\beta = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{2} (\Gamma_1 + \Gamma_2 + A_{12}) \quad (2.7)$$

Hierbei steht  $A_{12}$  für die spontane Emissionsrate,  $\Gamma_{1,2}$  für die Verlustraten aus den beiden Zuständen und  $1/\tau$  für die Zerfallsrate aufgrund von elastischen Stößen. Die Berücksichtigung von Zerfalls- und Ionisationsraten hat eine zeitabhängige Abnahme der Gesamtpopulation zur Folge. Mehr zum Thema Dichtematrixformalismus, u. a. die Erweiterung auf ein Drei-Niveau-System, findet man bei [Nör99].

Unter der Annahme, dass  $1/\tau \gg \Gamma_1 + \Gamma_2 + A_{12}$  gilt, kann man die totale Relaxationsrate mit  $\beta \approx 1/\tau$  annähern. Unter dieser Voraussetzung lässt sich das Dichtematrix-Gleichungssystem durch Elimination der Diagonalelemente weiter vereinfachen. Dabei geht man davon aus, dass die Diagonalelemente unter der obigen Näherung quasistationär sind, d. h. es gilt  $\dot{\rho}_{12} = \dot{\rho}_{21} = 0$ . Unter dieser Voraussetzung läßt sich  $\rho$  diagonalisieren<sup>5</sup>. Das Differentialgleichungssystem wird so auf die beiden folgenden Komponenten reduziert:

$$\dot{\rho}_{11} = -\Gamma_1 \rho_{11} + A_{12} \rho_{22} + \frac{|\chi|^2 \beta / 2}{\Delta^2 + \beta^2} (\rho_{22} - \rho_{11}) \quad (2.8)$$

$$\dot{\rho}_{22} = -\Gamma_2 \rho_{22} - A_{12} \rho_{11} - \frac{|\chi|^2 \beta / 2}{\Delta^2 + \beta^2} (\rho_{22} - \rho_{11}) \quad (2.9)$$

Die Vorfaktoren  $\pm |\chi|^2 \beta / 2 / (\Delta^2 + \beta^2)$  repräsentieren die Absorptions- bzw. die stimulierte Emissionsrate. In ihnen ist der Wechselwirkungsterm  $\chi$  und darin das Dipolmatrixele-

<sup>5</sup>Diese Näherung ist unter dem Stichwort *adiabatic elimination* bekannt.

ment  $e_{\mathbf{r}_{21}}$ , dessen Erwartungswert zustandsabhängig ist, enthalten. Wenn über die Orientierung von  $e_{\mathbf{r}_{21}}$  und Polarisationsvektor  $\hat{\epsilon}$  gemittelt wird, kann man Absorption und Emission als Funktion des zustandsabhängigen Absorptionswirkungsquerschnitts und dem Photonenfluss [Photonen/cm<sup>2</sup>/s] ausdrücken:  $\pm\sigma\Phi$ . Multipliziert man dann noch die Besetzungswahrscheinlichkeiten mit der Atomdichte  $N$  ( $N_{1,2} = N\rho_{11,22}$ ) so erhält man das Ratengleichungssystem:

$$\dot{N}_1 = -\Gamma_1 N_1 + A_{12} N_2 + \sigma\Phi (N_2 - N_1) \quad (2.10)$$

$$\dot{N}_2 = -\Gamma_2 N_2 - A_{12} N_2 - \sigma\Phi (N_2 - N_1) \quad (2.11)$$

Es besitzt die Lösung:

$$N_2(t) = \left( N_2(0) - \frac{N\sigma\Phi}{A_{12} + 2\sigma\Phi} \right) e^{-(A_{12} + 2\sigma\Phi)t} + \frac{N\sigma\Phi}{A_{12} + 2\sigma\Phi} \quad (2.12)$$

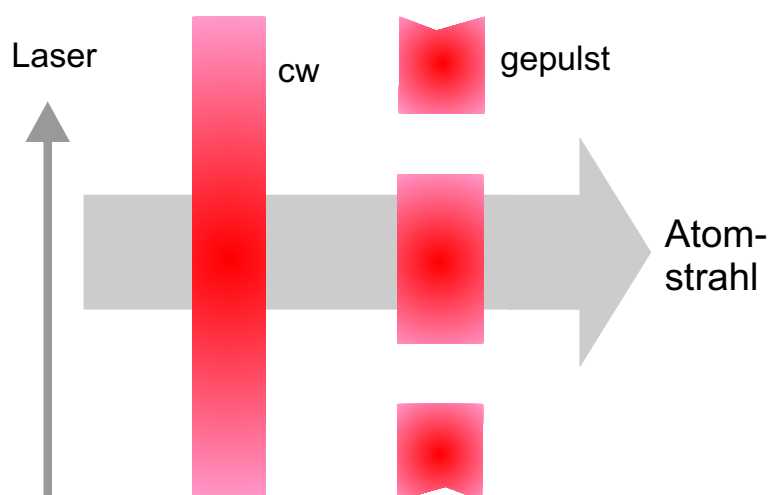
Dabei ist zu beachten, dass  $\sigma\Phi$  in der Praxis eine Faltung aus dem Linienprofil des atomaren Übergangs (unter Berücksichtigung von Verbreiterungseffekten) und dem spektralen Intensitätsprofil des Lasers darstellt. Diese vom Idealfall abweichenden Bedingungen haben Kohärenzeinbußen zur Folge, so dass er einfachere Ratengleichungsformalismus für die Beschreibung vieler spektroskopischer Experimente ausreichend ist. Es erklärt auch die Tatsache, dass bei stark verbreiterten atomaren Übergängen der Einsatz von schmalbandigen Lasern einerseits und breitbandigen Lasern andererseits zu ähnlichen Ergebnissen führen kann.

Mit Gleichung (2.12) lässt sich u. a. das Sättigungsverhalten von Übergängen zwischen zwei Zuständen beschreiben. In Kapitel 4.4 wird gezeigt, dass sich unter der Annahme von langen Wechselwirkungszeiten des Lasers mit dem Atom ( $t \rightarrow \infty$ ) die Sättigungskurven der vermessenen Übergänge im Plutonium mit ausreichender Genauigkeit sowohl für schmalbandige Laser als auch für breitbandige Laser modellieren lassen.

## 2.3 Wechselwirkung von Lasern mit einem Atomstrahl

Die Wechselwirkungszeiten der Atome mit dem Laserfeld hängen von dem zeitlichen Überlapp des Atomstrahls mit dem Laserstrahl und deren Eigenschaften ab. Bei gepulsten Lasern sind die Wechselwirkungszeiten durch die Pulsdauern bestimmt, wenn die Voraussetzung, dass die Pulsdauern wesentlich kürzer als die Durchflugzeiten der Atome durch





**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung der Ionisation eines Atomstrahls mit kontinuierlichen und gepulsten Lasern. Mit cw-Lasern wird der Atomstrahl ständig ausgeleuchtet, während gepulste Laser nur kurzzeitig mit dem Strahl überlappen. Bei typischen gepulsten Lasersystemen sind die Intervalle zwischen den Pulsen weitaus größer als die Pulsdauern.

den räumlichen Überlapp von Laser- und Atomstrahl sind, erfüllt ist. Die in Kapitel 3.2 beschriebenen gepulsten Lasersysteme arbeiten mit Pulsdauern von 20 bzw. 70 ns. Für kontinuierliche Laser sind dagegen die Durchflugszeiten der Atome die maßgebliche Größe. Sie können im Falle von Atomstrahlen thermisch evaporieren und somit eine Maxwell-Geschwindigkeitsverteilung aufweisen, mit Hilfe der mittleren Geschwindigkeit der Verteilung

$$\overline{v_{maxw}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M}}, \quad (2.13)$$

die hauptsächlich vom Verhältnis der Atomstrahlquellentemperatur  $T$  zur Atommasse  $M$  bestimmt ist, abgeschätzt werden.  $k_B$  steht für die Boltzmann-Konstante. Mit (2.13) kann man z. B. für Plutonium bei einer typischen Quellentemperatur von  $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  eine mittlere Geschwindigkeit von  $\overline{v_{maxw}} \approx 320 \text{ m/s}$  errechnen. Bei einem Überlapp mit dem Laser von 1 mm würde das einer Wechselwirkungsdauer von ca.  $3 \mu\text{s}$  entsprechen.

In Abbildung 2.4 ist die Interaktion von kontinuierlichen und gepulsten Lasern mit einem Atomstrahl skizziert. Man erkennt, dass der zeitliche Überlapp bei dem kontinuierlichen Laser vollständig ist, während bei dem gepulsten Lasern nur Teile des Strahls erfasst werden. Der Anteil hängt von der Repetitionsrate  $R_R$  bzw. von der Größe der Intervalle zwischen

den Einzelpulsen  $R_R^{-1}$  ab. Daraus ergeben sich die sogenannten *duty-cycle*-Verluste:

$$duty-cycle[\%] = 100 - \frac{d \cdot R_R}{\overline{v_{maxw}}} \cdot 100 \quad (2.14)$$

Mit  $d$  wird der Durchmesser des Laserstrahls in der Wechselwirkungsregion bezeichnet. Für die im obigen Beispiel angegebenen  $T = 1000 \text{ °C}$  eine mittlere Geschwindigkeit von  $\overline{v_{maxw}} \approx 320 \text{ m/s}$ ,  $d = 1 \text{ mm}$  und der Repetitionsrate  $R_R = 7 \text{ kHz}$  betragen die *duty-cycle*-Verluste ca. 98%. Bei den in den folgenden Kapiteln besprochenen Experimenten wurden die gepulsten Laser auf  $d \approx 3 \text{ mm}$  fokussiert. Damit betragen die Verluste 93 - 94%.

Weitere Verluste können durch mangelnden spektralen Überlapp von Laser und Atomstrahl auftreten. Hierbei sind die Divergenz des Atomstrahls und die Bandbreite des Lasers von entscheidender Bedeutung. Die transversalen Geschwindigkeitskomponenten eines divergenten Atomstrahls verursachen eine Doppler-Verbreiterung. D. h., hinreichend schmalbandige Laser erfassen nicht alle Geschwindigkeitsklassen des Atomstrahls.

Die hier verwendeten cw-Laser weisen mittlere Bandbreiten von  $<10 \text{ MHz}$  auf, was bedeutet, dass die Dopplerverbreiterung des Atomstrahls, die bei der hier verwendeten Atomstrahlquelle zwischen  $100 - 1000 \text{ MHz}$  liegen kann, wegen des spektralen Überlapps einen großen Einfluss auf die Ionisationseffizienz hat. Im Gegensatz dazu kann mit den gepulsten Lasern, die Bandbreiten von über  $2 \text{ GHz}$  aufweisen, ein vollständiger spektraler Überlapp erreicht werden.

### 3 Aufbau einer RIMS-Apparatur mit cw-Lasern

Von unserer Arbeitsgruppe wurde schon vor einigen Jahren eine RIMS-Apparatur zur Ultra-Spurenanalyse von Plutonium aufgebaut [Urb94]. Als massenselektives Element dient ein Flugzeit-Massenspektrometer und für die resonante Laserionisation stehen gepulste Titan:Saphir- und Farbstofflaser zur Verfügung. Damit wurden spurenanalytische Messungen an Plutonium aber auch Bestimmungen der Ionisationspotenziale von Aktiniden durchgeführt [Köh95, Erd98, Nun99].

Als Alternative zu dieser “gepulsten“ RIMS-Apparatur wurde im Rahmen dieser Arbeit der Prototyp eines kompakten, kontinuierlich arbeitenden Analysesystems entwickelt. Als Motivation diente die Tatsache, dass die zunehmende Nachfrage nach Plutoniumanalysen mit der gepulsten Apparatur kaum noch zu bewältigen war - denn der Betrieb dieser Anlage, die für reine Forschungszwecke entwickelt wurde, erfordert einen beträchtlichen Zeitaufwand und ein hohes Maß an Sachkompetenz. Die Anforderungen an die “neue“ Apparatur bestehen im Wesentlichen darin, das komplexe RIMS-Analyseverfahren in Hinblick auf Probendurchsatz, Handhabbarkeit, Kompaktheit und Kosten zu optimieren. Diese Kriterien bestimmen die Auswahl der Einzelkomponenten für die, von der *Stiftung Rheinland-Pfalz für Innovation* geförderte, sogenannte cw-RIMS-Apparatur. Um die Entwicklungsarbeit in Grenzen zu halten, sollte weitmöglichst auf kommerzielle Produkte zurückgegriffen werden.

Ein wesentlicher Teil der cw-RIMS-Apparatur ist das (durchstimbare) Lasersystem. Unter Berücksichtigung des Kriteriums der Kosteneffizienz (und der verfügbaren Mittel) kamen nur durchstimbare Diodenlaser in Frage, die seit einiger Zeit als kommerzielle Produkte erhältlich sind. Die Kosten solcher Lasersysteme belaufen sich auf 1/10 bis 1/20 vergleichbarer Titan:Saphir- oder Farbstofflaser-Systeme. Als massenselektive Komponente wurde ein Quadrupol-Massenspektrometer, wie es auch in vielen kommerziellen massenspektrometrischen Analysesystemen zum Einsatz kommt, verwendet. Es erfüllt die Anforderungen an Kosten und Kompaktheit und ist auch mit einem cw-Lasersystem kompatibel, da es auf einem kontinuierlichen Funktionsprinzip beruht [Daw76]. Unter Berücksichtigung der Lasereigenschaften, der Akzeptanzfläche der Massenspektrometer-Eingangsöffnung und der thermodynamischen Eigenschaften des Plutoniums wurde eine

geeignete Atomstrahlquelle gebaut. Für die Diodenlaser wurde eine softwaregesteuerte, aktive Stabilisierung unter Verwendung eines Fizeau-Wellenzahlmessgerätes als Referenzsystem entwickelt. Zur Experimentsteuerung und Datenerfassung wurde ein handelsüblicher Personalcomputer eingesetzt.

Auf die Eigenschaften und den Aufbau der selbst konzipierten cw-RIMS-Apparatur wird im folgenden Kapitel 3.1 ausführlich eingegangen. Die gepulste RIMS-Apparatur wird in Kapitel 3.2 beschrieben. Sie wurde als Referenzsystem und für verschiedene spektroskopische Untersuchungen genutzt.

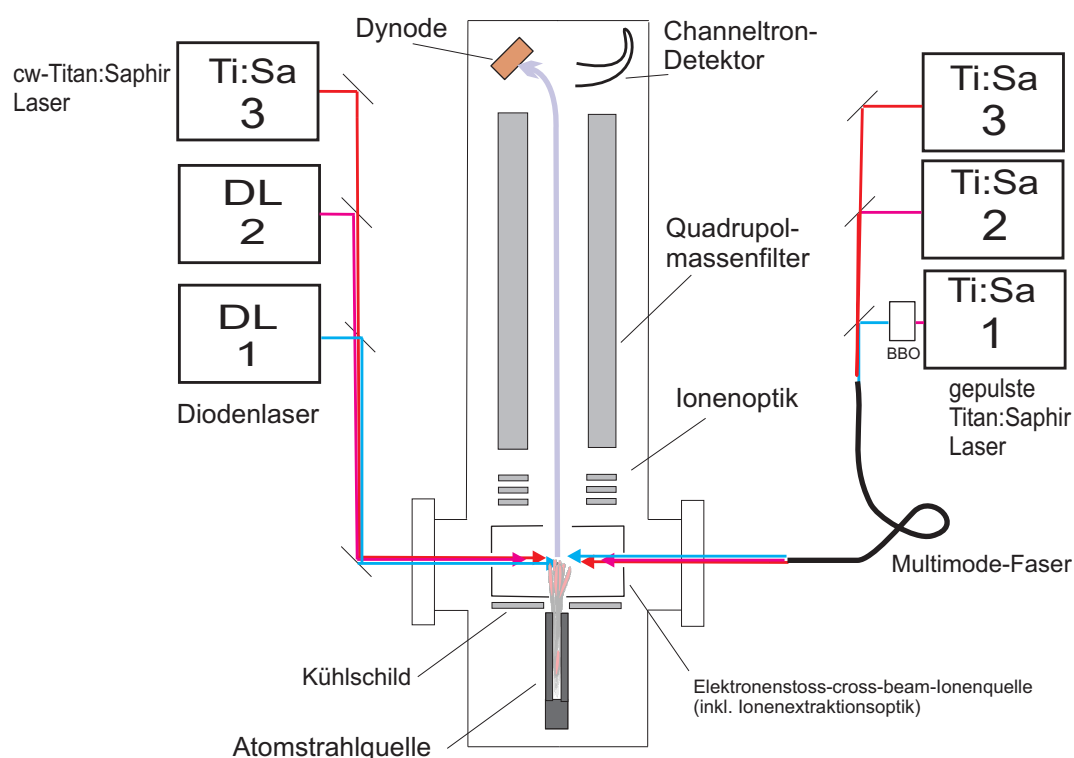
### 3.1 Die RIMS-Apparatur mit kontinuierlichen Lasern

Der apparative Gesamtaufbau des kontinuierlichen RIMS-Systems kann, analog zu Abbildung 2.1, in die drei Einzelkomponenten Atomstrahlquelle, Massenspektrometer und Lasersystem gegliedert werden. Für die Gesamteffizienz des Systems ist es von entscheidender Bedeutung, dass diese Bestandteile optimal aufeinander abgestimmt sind. Die Durchführung der Resonanzionisation mit schmalbandigen kontinuierlichen Lasern erfordert die Erzeugung eines Atomstrahls mit möglichst geringer Dopplerverbreiterung, um einen guten spektralen Überlapp zu gewährleisten. Auch die räumliche Dimensionierung von Atom- und Laserstrahl in der Wechselwirkungsregion müssen sowohl aufeinander, als auch auf die Grösse der Eintrittsöffnung des Massenspektrometers angepasst sein. Bei der Konzeption der cw-RIMS-Apparatur wurden diese Aspekte so weit wie möglich berücksichtigt.

Der Aufbau der cw-RIMS-Apparatur ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt. Das Quadrupol-Massenspektrometer (Kap. 3.1.1) und die Atomstrahlquelle (Kap. 3.1.2) sind in einer Hochvakuumkammer, in der ein Druck zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-7}$  mbar aufrechterhalten werden kann, untergebracht. Die Vakuumapparatur besteht aus einem Zweikammersystem, so dass die Atomstrahlquelle herausgenommen werden kann, ohne die komplette Apparatur zu belüften. Dies ist eine Voraussetzung für einen zügigen Probenwechsel.

Über Sichtfenster können Laserstrahlen von zwei entgegengesetzten Seiten in die Wechselwirkungsregion, die sich zwischen dem Atomstrahlofen und der Eintrittsöffnung des

Massenspektrometers befindet, eingekoppelt werden. Im Massenspektrometer-Modul ist auch ein Channeltron-Ionendetektor integriert. Das cw-Lasersystem (Kap. 3.1.3) besteht aus drei durchstimmbaren Diodenlasern (TOPTICA DL100) und einem leistungsstarken cw-Titan:Saphir-Laser (Coherent MBR-110). Alternativ dazu können auch gepulste Titan:Saphir- bzw. Farbstofflaser (Kap. 3.2) über Multimode-Fasern eingekoppelt werden. Es besteht damit die Möglichkeit vergleichende Messungen mit den unterschiedlichen Lasersystemen anzustellen oder sie miteinander zu kombinieren (Kap. 4 und 5).

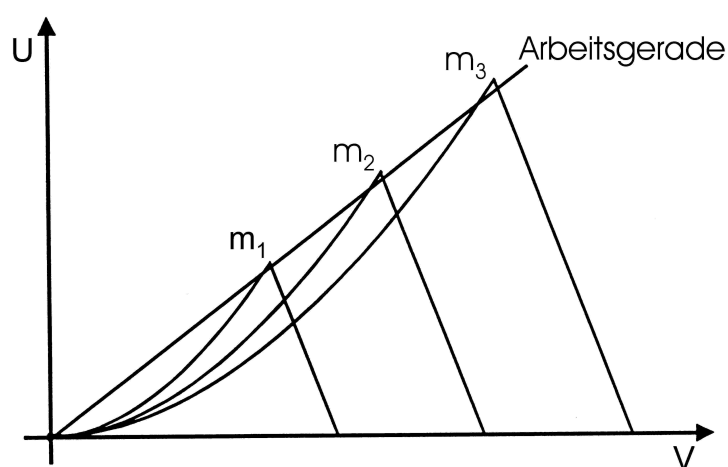


**Abbildung 3.1:** Schematische Darstellung der kompakten RIMS-Apparatur. Sie ist sowohl für den Einsatz mit cw-Lasern, als auch für gepulste Laser konzipiert und kann mit einer Kombination der unterschiedlichen Systeme betrieben werden.

### 3.1.1 Das Quadrupol-Massenspektrometer

Die theoretischen Grundlagen und die Funktionsweise eines Quadrupol-Massenfilters wurde bereits in der bahnbrechenden Arbeit von Paul et al. [Pau58] ausgiebig erörtert. Deswegen soll an dieser Stelle nur kurz auf die praxisrelevanten Aspekte der Massenselektion mit Hilfe eines elektrischen Quadrupolfelds eingegangen werden. Dieses Feld wird im Wesentlichen durch die Amplituden einer Gleichspannung  $U$  und einer hochfrequenten

Wechselspannung  $V \cdot \cos \omega t$ , die an die Quadrupol-Elektroden angelegt werden, charakterisiert. Nur Ionen mit einem bestimmten Masse/Ladung-Verhältnis, das durch  $U$  und  $V$  bestimmt wird, können das Feld über die Symmetrieachse auf einer stabilen Bahn durchfliegen. Betrachtet man speziell einfach geladene Ionen, so hat jede Masse ihren eigenen Stabilitätsbereich im  $U, V$ -Raum (siehe Abb. 3.2). Bei einem Massenscan wird eine sogenannte Arbeitsgerade durchlaufen, die sich nur dort mit den einzelnen Stabilitätsbereichen schneidet, wo sie sich nicht gegenseitig überlappen. So ist gewährleistet, dass immer nur für eine Masse eine stabile Ionenflugbahn existiert.

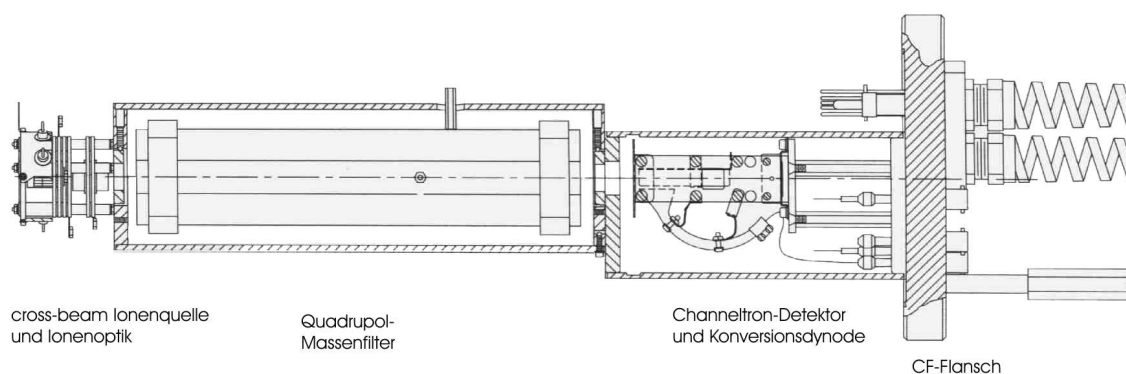


**Abbildung 3.2:** Stabilitätsdiagramm eines Quadrupol-Massenfilters [Bla97]. Dargestellt sind die Stabilitätsbereiche der Massen  $m_1 < m_2 < m_3$  in Abhängigkeit von den Spannungsamplituden  $U$  und  $V$ . Die Arbeitsgerade schneidet die nicht überlappenden Regionen der Stabilitätsbereiche.

Der Quadrupol-Massenfilter kann aber auch in einem nicht-massenselektiven Modus betrieben und so als einfacher Ionenleiter verwendet werden, in dem man die Gleichspannung  $U$  ausschaltet. In diesem sogenannten *rf-only*-Modus liegt nur die Hochfrequenz mit Amplitude  $V$  an. In Abbildung 3.2 ist die Arbeitsgerade dann identisch mit der  $V$ -Achse.

Das für den Aufbau der cw-RIMS-Apparatur verwendete kommerzielle Quadrupol-Massenspektrometer-System der Firma ABB Extrel (Typenbezeichnung: MEXM0300 1.2C3/-4P6) ist komplett auf einem CF-Flansch (NW-100) montiert (siehe Abb. 3.3). Der Quadrupol-Massenfilter (Stablänge 21 cm, Stabdurchmesser 19 mm) und die Stromversorgung (1,2 MHz Hochfrequenz) sind für einen Massenbereich von 1 - 300 dimensioniert. In das System ist ein *off-axis*-Channeltron-Detektor mit einer Konversionsdynode integriert. Die *off-axis* Anordnung verhindert zum einen, dass Neutralteilchen oder Photonen aus der

Quellenregion in den Detektor gelangen und Untergrundereignisse verursachen. Zum anderen wird der Detektor nicht mit radioaktiven Isotopen kontaminiert, deren Akkumulation ebenfalls für einen erhöhten Untergrundpegel sorgen kann. Die Beschleunigung der massenseparierten Ionen auf die auf einem Potential von  $-4$  kV liegende Konversionsdynode verursacht Sekundärelektronen, die dann im Channeltron nachgewiesen werden. Auf diese Weise wird auch sichergestellt, dass die erzeugten Signale weitgehend unabhängig von der kinetischen Energie der Ionen sind. Ein Vorverstärker erzeugt für jedes detektierte Ion einen  $25$  ns langen TTL-Puls, der von dem jeweils verwendeten Datenerfassungssystem weiterverarbeitet werden kann. Bei den für die Erfassung der Ereignisse verwendeten  $10$  MHz oder  $100$  MHz Zählelektroniken (Counter) sind Totzeitverluste bei Zählraten von weniger als  $1$  MHz irrelevant. Die Zählraten bei den später diskutierten Messungen an Plutonium lagen typischerweise unter  $1$  kHz.

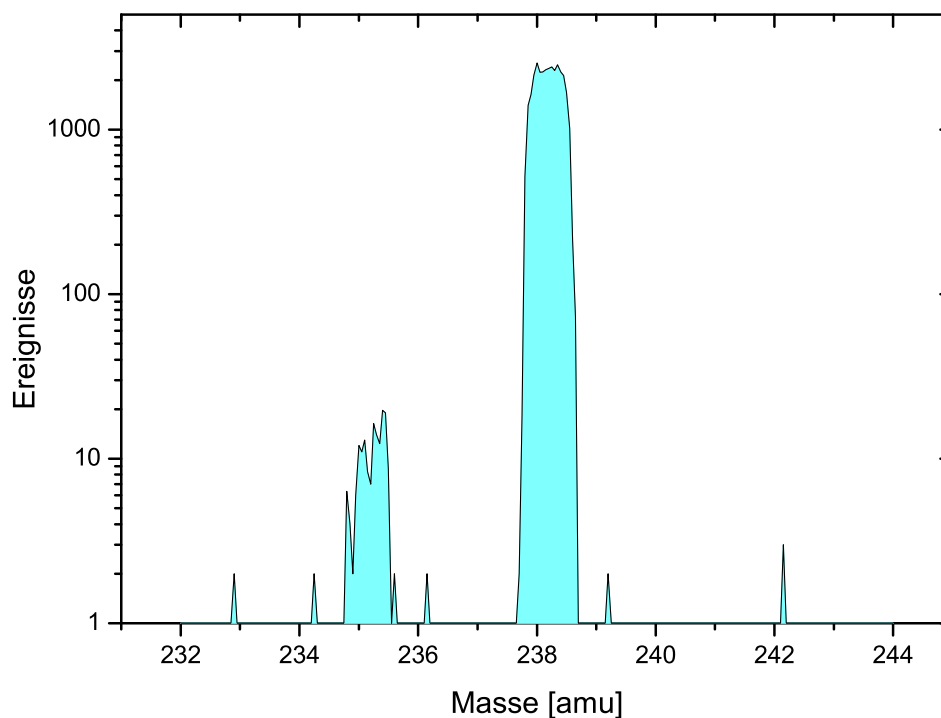


**Abbildung 3.3:** Risszeichnung des ABB Extrel Quadrupol-Massenspektrometers.

Vor der Einlassöffnung des Massenfilters befindet sich ein Elektronenstoß-Ionisationsmodul (*cross-beam ionizer*). Es beinhaltet neben einer *cross-beam*-Elektronenstoß-Ionisationseinheit auch eine Ionenoptik zur Extraktion der erzeugten Ionen und deren Fokussierung in den Massenfilter. In der Abschirmung des *cross-beam ionizers* befinden sich zwei entgegengesetzte Löcher für Laserstrahlen im rechten Winkel zur Eintrittsöffnung für den Atomstrahl auf der Kopfseite des Ionizers (siehe auch Abb. 3.5). Somit kann das gleiche Volumen, in dem Elektronenstoßionisation durchgeführt werden kann, auch für die Laserionisation genutzt werden.

Alle Betriebsparameter der einzelnen Komponenten des QMS können per Software von einem Personalcomputer (der parallel auch für die Experimentsteuerung, Laserkontrolle und Datenerfassung genutzt wird) eingestellt werden. Zudem besteht auch die Möglichkeit

softwaregesteuerte Massen- und Zeitscans durchzuführen. Detaillierte Informationen zu technischen Einzelheiten und zur Handhabung sind in den Betriebshandbüchern des ABB Extrel QMS [Ext97] dokumentiert. Die ausführliche Beschreibung der Funktionsweise und der Optimierung eines sehr ähnlichen QMS-Systems findet man in [Bla97] und [Gep00].

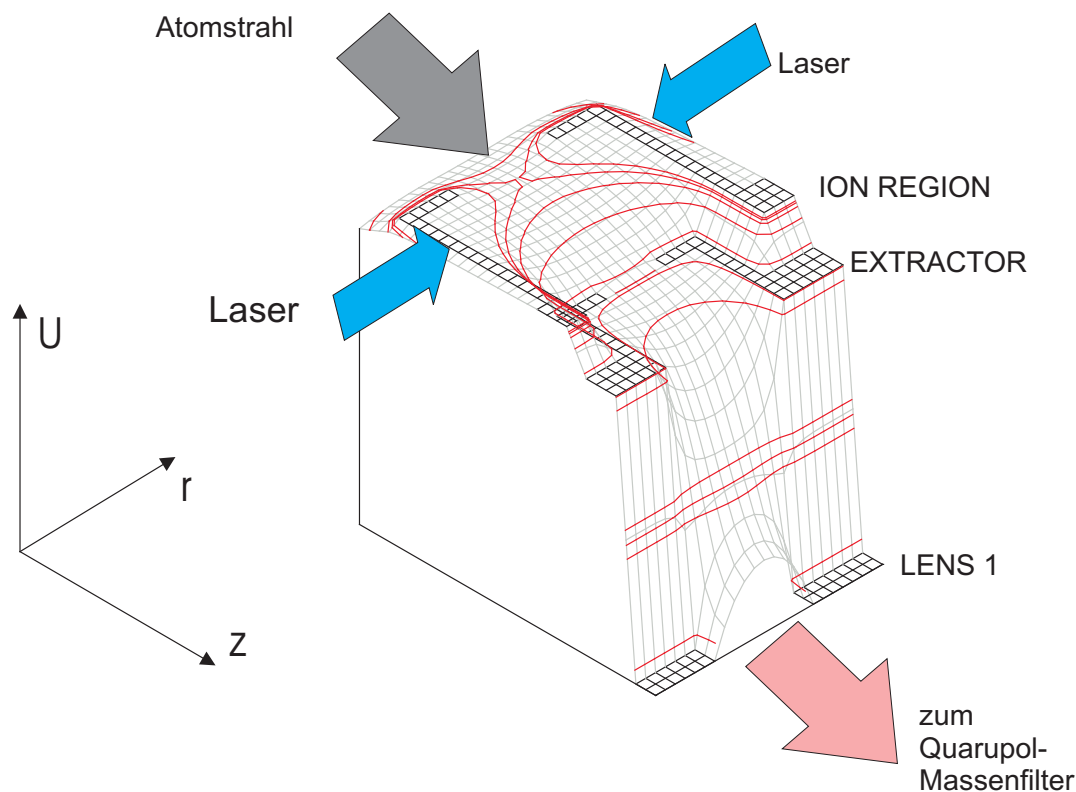


**Abbildung 3.4:** Nicht-resonante Laserionisation von Uran. Ein mit dem QMS aufgenommenes Massenspektrum zeigt die Isotopenzusammensetzung.

Isobareninterferenzen sind im Massenbereich über 230 amu gering und werden durch die Laserionisation vollständig unterdrückt. In Abbildung 3.4 wird ein Massenscan von abgereichertem Uran gezeigt, das nicht-resonant mit einem gepulsten Nd:YAG-Laser (Clark ORC-1000;  $\lambda = 532$  nm) ionisiert wurde. Bis auf wenige Untergrundereignisse wurden keine Interferenzen in dem auch für Plutonium relevanten Massenbereich beobachtet. Dies ist ebenso bei der mehrstufigen, resonanten Laserionisation der Fall. Die Isotopenverhältnisse der typischen Vorkommen von Plutonium (Tab. 1.3) sind nicht so extrem, wie bei anderen spurenanalytischen Problemstellungen [Lu03]. Unter Berücksichtigung der optischen Isotopenselektivität und der vorhergehenden Betrachtungen folgt, dass für den Nachweis von Plutonium keine besonders gute Nachbarmassenunterdrückung notwendig



ist. Deswegen wurde das QMS weitgehend auf Transmission optimiert. Die letztendlich verwendeten Betriebsparameter sind in Anhang C dokumentiert.



**Abbildung 3.5:** Elektrische Potenzialverteilung in der Ionisationsregion des QMS. Unter Berücksichtigung der radialsymmetrischen Geometrie ( $r,z$ ) der Ionenoptik im *cross-beam-ionizer* wurde mit dem Programm SIMION die Potenzialstruktur ( $U$ ) für die typischen Betriebsspannungen (Anhang C) des ABB Extrel QMS berechnet. Die Pfeile markieren den Eintritt der Atome und der Laserstrahlen sowie den Austritt der erzeugten Ionen.

Die Ionenoptik der Ionisationsregion innerhalb des *cross-beam-ionizers* wurde auf Transmission optimiert. Der Bereich, in dem es zum Überlapp von Atomstrahl und Lasern kommt, liegt hinter einer Repeller-Elektrode (ION REGION), die auf einem positiven Potenzial liegt, um Oberflächenionen aus der Atomstrahlquelle zurückzuhalten und einer Extraktionselektrode (EXTRACTOR), die auf einem niedrigeren Potenzial liegt, so dass die erzeugten Ionen abgezogen und dann zum Quadrupol-Massenfilter weitergeleitet werden. Abbildung 3.5 zeigt eine mit dem Programm SIMION erstellte Simulation der Potenzialverteilung innerhalb der Ionenoptik. Durch Pfeile ist darin die Geometrie der Atom-, Ionen- und Laserstrahlen angedeutet. Die 3 mm durchmessenden, seitlichen Löcher in der Repeller-Elektrode, durch die die Laserstrahlen eintreten, wurden in der Simulation nicht

berücksichtigt. Bei Verwendung der in Anhang C dokumentierten Spannungen werden in der Wechselwirkungszone Feldstärken von ca. 1 V/cm erreicht.

### 3.1.2 Atomstrahlquellen

Eine notwendige Voraussetzung für RIMS - insbesondere als Methode der Spurenanalytik - ist die effiziente Überführung des Probenmaterials in einen stabilen Atomstrahl. Bei der Konstruktion einer Atomstrahlquelle mussten, neben den schon in Abschnitt 3.1 angesprochenen apparativen Anforderungen, auch die chemischen, thermodynamischen und reaktionskinetischen Eigenschaften des Probenmaterials berücksichtigt werden. Zudem sollte die Betriebstemperatur der Quelle so niedrig wie möglich sein, um eine hohe thermale Stabilität zu gewährleisten und die Anzahl der aufgrund von Oberflächenionisation verursachten Untergrundereignisse möglichst niedrig zu halten.

### Herstellung von Plutoniumproben

Bevor Materialien verschiedenster Art, wie z. B. Staub-, Boden-, Wasser- oder Urinproben [Erd97, Pas97, Nun98, Gru01], auf ihren Plutoniumgehalt untersucht werden können, müssen sie in eine für die Atomstrahlquelle geeignete Form gebracht werden. Das bedeutet, dass das ursprüngliche Probenvolumen stark reduziert werden muss und dass das enthaltene Plutonium möglichst trägerfrei vorliegen soll. Wenn dieses Stadium erreicht ist, wird die Probe in ca. 3 ml einer 20%igen  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung (pH 1,5) aufgenommen und durch elektrolytische Deposition auf einen geeigneten Probenträger abgeschieden [Ebe95]. Für diesen Vorgang wird ein spezielles Elektrolysegefäß verwendet, in dem der Probenträger, der unter einer Glasplatte mit einem 3 mm durchmessenden Loch positioniert ist, als Kathode dient. Als Anode wird ein Platindraht in die Lösung getaucht. Die Dauer des Elektrolysevorgangs beträgt 60 - 90 min. Währenddessen wird ein Strom von ca. 260 mA angelegt. Die daraus resultierende Stromdichte von ca.  $3,6 \text{ A/cm}^2$  führt zu einer signifikanten Wärmeentwicklung, so dass das Elektrolysegefäß in einem Wasserbad gekühlt werden muss. Die Elektrolyse wird unter Zugabe von konzentrierter Ammoniaklösung abgebrochen. So wird gewährleistet, dass das abgeschiedene Plutonium als schwerlösliches Hydroxid auf dem Probenträger verbleibt.

Vor der Elektrolyse müssen, je nach Beschaffenheit der Probe, unterschiedliche Aufarbei-

tungsschritte durchgeführt werden, die in einer Reihe von Techniken, wie z. B. Aufschlüsse, Fällungen, Ausschüttelungen mit organischen Phasen und Eluationen über Anionenaustauschersäulen, bestehen können. Im einfachsten Fall, wenn eine Probe schon praktisch trägerfrei vorliegt, kann sie direkt in der Elektrolyselösung aufgenommen werden. Dies ist z. B. bei synthetischen Proben, die zu Test- und Referenzzwecken verwendet werden, gegeben. Um geringfügige organische Verunreinigungen zu zerstören, muss die Probe eventuell noch mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht werden. Proben mit einem höheren Anteil an organischer Materie und Feststoffen müssen zunächst in einem Nickeltiegel verascht und anschließend einem Aufschluss bei 600 °C mit NaOH und Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> unterzogen werden. Die nach dem Auskochen des Tiegels in Wasser erhaltenen schwerlöslichen Hydroxide werden abfiltriert und in halbkonzentrierter HCl gelöst. Zur Reduktion des Eisenanteils wird die Lösung mit Ether ausgeschüttelt, wobei das Eisen als Chlorokomplex in die organische Phase übergeht. Der nächste Schritt besteht in einer sogenannten Eisenfällung<sup>1</sup>. An diesem Punkt der Prozedur beginnt auch die Aufarbeitung von Wasserproben, deren Salzgehalt für eine direkte Elektrolyse zu hoch ist.

Zu der vorhandenen Lösung (Ausbeute von Aufschluss oder angesäuerte Wasserprobe) wird eine geringe Menge (ca. 1 - 2 mg) FeCl<sub>3</sub> zugegeben und unter Erwärmung vorsichtig durch Einrühren von konz. Ammoniak als Fe(OH)<sub>3</sub> ausgefällt und nach dem Abkühlen abgesaugt. Der Rückstand wird in HNO<sub>3</sub> gelöst. Dieser Vorgang kann zur Reduktion des Probenvolumens oder des Chloridanteils mehrfach wiederholt werden. Das Plutoniumhydroxid folgt quantitativ dem Eisenhydroxid.

Zur Trennung von Plutonium und Eisen wird die Lösung schließlich über eine Anionenaustauschersäule (TEVA Spec) gegeben, worauf das vierwertige Plutonium als Nitratkomplex verbleibt, während das dreiwertige Eisen ungehindert durchläuft. Nach mehrmaligem spülen mit HNO<sub>3</sub> wird das Plutonium mit verdünnter Salzsäure eluiert. Der eingedampfte Rückstand kann in der Elektrolyselösung aufgenommen werden.

Für den kompletten Aufarbeitungsprozess können Plutoniumausbeuten zwischen 60 und 80 % erreicht werden. Weiterführende Informationen und Details zu den Aufarbeitungsverfahren sind in Kapitel 6, [Man95], [Wal96] und [Wal01] verfügbar.

---

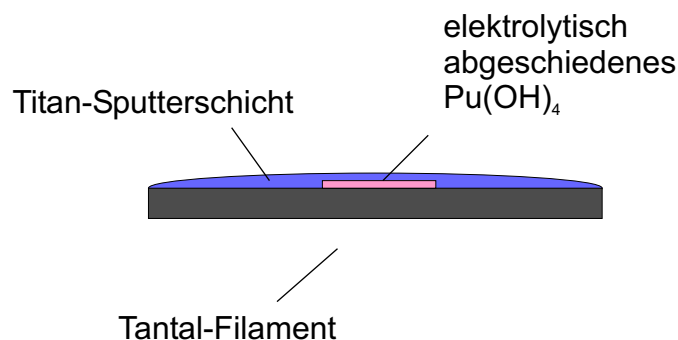
<sup>1</sup>Eine ähnliche Technik - die Lanthanfällung - wird in Kapitel 6.2 beschrieben.

### Desorption von Plutonium aus einer Tantal-Titan-Quelle

Die Aktiniden - und somit auch Plutonium - lassen sich durch den Elektrolyseprozess jedoch nicht in die atomare Form reduzieren. Am Ende des Vorgangs liegen sie als Oxid (bzw. Hydroxid) auf dem Probenträger vor. Das bedeutet, das sie nicht nur aus der Atomstrahlquelle evaporiert, sondern vorher auch noch effizient reduziert werden müssen. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte wurde schon für die gepulste RIMS-Apparatur (Kap. 3.2) ein sogenanntes Tantal-Titan Sandwichfilament entwickelt, von dem ein Plutoniumatomstrahl abgedampft werden kann (siehe Abb. 3.6). Hierbei dient ein Tantalstreifen ( $3,2 \times 12 \times 0,05$  mm) als Probenträger auf dem das Plutoniumoxid in einem 3 mm durchmessenden Elektrolysefleck deponiert wird. Dieser wird in einem Sputterprozess mit einer 1 - 2  $\mu\text{m}$  dicken Titanschicht überzogen. Beim Erwärmen des Filaments auf ca. 900 °C diffundiert das Plutonium durch die Titanschicht, wird währenddessen reduziert und schließlich von der Filamentoberfläche desorbiert. Das Tantal-Titan-System eignet sich am besten für die Erzeugung eines Plutonium-Atomstrahls [Eic97]. Unter anderem erweisen sich folgende Eigenschaften von Tantal und Titan als vorteilhaft:

- Sie wirken als Reduktionsmittel für Plutonium.
- Sie begünstigen die Desorption von Aktiniden.
- Der Diffusionskoeffizient für Sauerstoff ist bei den typischen Abdampftemperaturen ca.  $10^5$  mal größer als für Aktinide.
- Der Einfluss von Oberflächenionisation ist im Bereich der Betriebstemperatur der Atomstrahlquelle (900 - 1200°C) vernachlässigbar.
- Tantal bildet gegenüber Titan eine Diffusionsbarriere, weil der für die Freigabe von Aktiniden notwendige Diffusionskoeffizient erst bei 200 - 300 K höheren Temperaturen erreicht wird.

Mit der Sandwich-Filamenttechnik wird ein nicht sehr kollimierter Atomstrahl erzeugt, der minimale Quelleneffizienzen von 10 - 20% ermöglicht [Eic97]. Die Divergenz des Atomstrahls ist für den Einsatz in der QMS-Apparatur zu groß. Aus diesem Grund wurde ein zylindrischer Tantal-Atomofen mit einem hinreichend kleinen Öffnungswinkel entwickelt.



**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung eines Tantal-Titan-Filaments. Das Tantal-Titan-System besitzt für die Desorption von atomarem Plutonium besonders vorteilhafte Eigenschaften [Eic97]. U. a. bildet Tantal gegenüber Titan eine Diffusionsbarriere, so dass Plutonium, nach Reduktion und Diffusion durch die aufgesputterte Titanschicht, bevorzugt von der Titanoberfläche desorbiert.

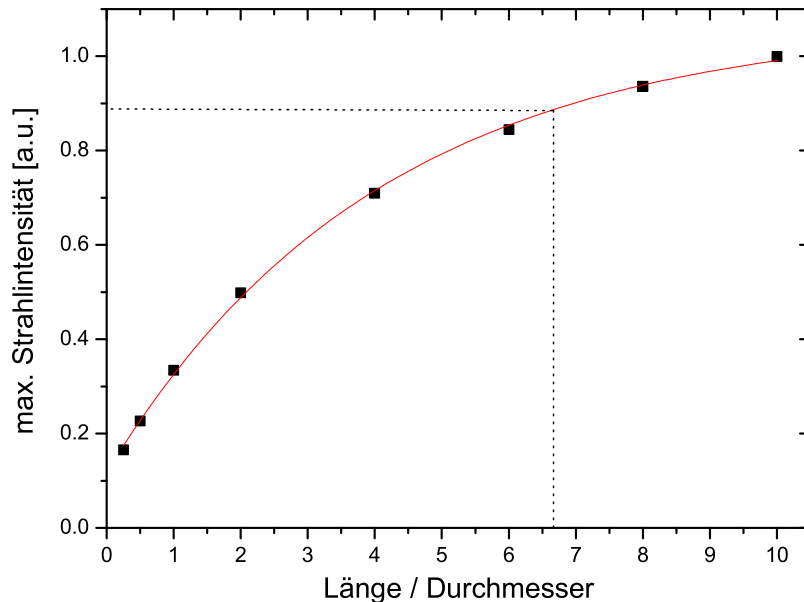
### Konzeption einer Atomstrahlquelle

Bei dem Bau einer für die QMS-Apparatur geeigneten Atomstrahlquelle wurde ebenfalls auf das bewährte Tantal-Titan-System zurückgegriffen. Der zylindrische Atomstrahlknoten besteht aus Tantal. Im Gegensatz zur Filamenttechnik erfolgt die elektrolytische Deposition des Plutoniums jedoch auf einer ca.  $4 \times 4$  mm großen Titanfolie von nur  $2 \mu\text{m}$  Dicke. Diese wird nach der Elektrolyse in zusammengerollter Form in den Ofen eingebracht.

Bei der Dimensionierung der Atomstrahlquelle mussten folgende Anforderungen berücksichtigt werden:

1. Die vergleichsweise kleine Akzeptanzfläche (ca.  $10 \text{ mm}^2$ ) des QMS und die geringen Linienbreiten der verwendeten cw-Laser erfordern eine möglichst hohe Kollimation des Atomstrahls, um einen möglichst großen Überlapp mit der QMS-Eintrittsöffnung und eine akzeptable Dopplerverbreiterung zu gewährleisten.
2. Die Betriebstemperaturen der Quelle sollten möglichst niedrig sein, um unerwünschte Oberflächenionisation und zu hohen Dampfdruck innerhalb der Quelle zu vermeiden und um sicherzustellen dass nicht-resonanter Ionenuntergrund und Gasstöße weitgehend vermieden werden.
3. Die erforderliche Heizleistung sollte möglichst gering und die Temperaturverteilung innerhalb der Quelle möglichst gleichmäßig sein.

4. Unter Berücksichtigung der obigen Anforderungen soll die Ausdampfdauer einer typischen Probe nicht mehr als eine Stunde betragen.



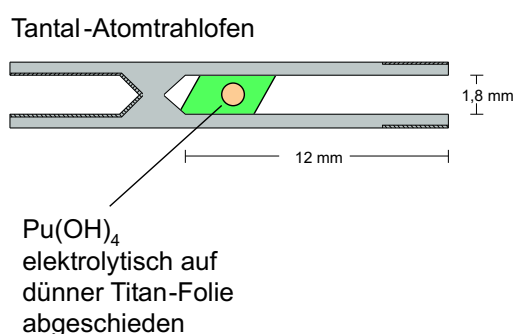
**Abbildung 3.7:** Monte Carlo-Simulation der Atomstrahlintensität in Abhängigkeit vom Länge/Durchmesser-Verhältnis ( $L/D$ ) des Atomstrahlofens. Die gestrichelte Linie markiert das  $L/D$  des im Experiment verwendeten Ofens.

Geometrische Überlegungen zur Gaskinetik [Cla31,Ram56] zeigen, dass die Divergenz eines aus einer zylindrischen Quelle austretenden Atomstrahls im Wesentlichen durch das Verhältnis der Zylinderlänge zu seinem Durchmesser bestimmt wird. Prinzipiell ist es nur notwendig eine hinreichend lange Quelle mit geringem Durchmesser zu bauen, um einen ausreichend kollimierten Atomstrahl zu erhalten. Es müssen jedoch auch Adsorptions-, Desorptionsprozesse und Wandhaftungszeiten berücksichtigt werden. Diese und andere Faktoren wurden in einer Monte Carlo-Simulation implementiert, mit der es möglich war, die Atomstrahlform in Abhängigkeit von den Ofendimensionen und der Temperatur für einzelne Teilchen zu simulieren. Ein bereits bestehendes C-Computerprogramm [Gue88,His96], das bereits die wichtigsten thermodynamischen Parameter und die Temperaturabhängigkeit der Ausdampfprozesse beinhaltet, wurde erweitert, um die Trajektorie jedes einzelnen Teilchens von einer genau definierbaren Ausgangsfläche bis auf eine Targetfläche außerhalb des Ofens beschreiben zu können. Dabei wurden sowohl die Desorptions- und Adsorptionsvektoren, als auch die Teilchengeschwindigkeit simuliert. Durch Simula-

tionen mit bis zu  $10^6$  Teilchen war es möglich die Intensitätsverteilung des Atomstrahls auf der Targetfläche zu berechnen. In Abbildung 3.7 ist die summierte Strahlintensität in einem 3 mm breiten Spalt über dem Verhältnis Länge zu Durchmesser ( $L/D$ ) des Atomstrahlofens aufgetragen. Danach werden für  $L/D = 6.6$  noch fast 90% der Intensität erreicht, die sich für  $L/D = 10$  ergibt. Ein großes  $L/D$ -Verhältnis bedeutet aber auch eine Zunahme der mittleren Wandstoßzahl eines Teilchens vor dem Austritt. Wegen der daraus resultierenden längeren Ausdampfzeiten ist  $L/D = 10$  nicht mehr praktikabel. Weiterführende Informationen zur Quellenentwicklung und zu Monte Carlo-Simulationen findet man in einer Diplomarbeit zu diesem Thema [Ben02].

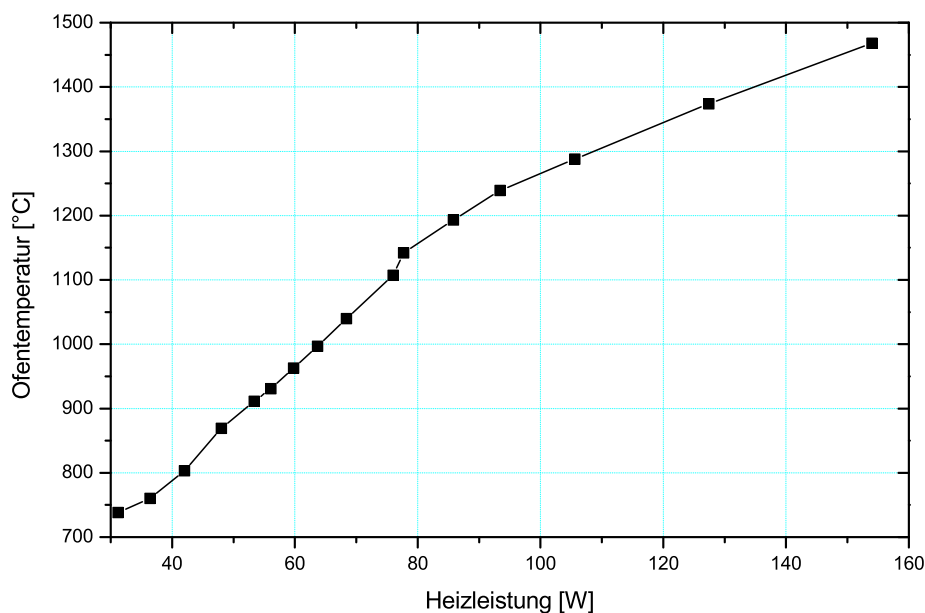
### Spezifikation der Atomstrahlquelle

Die aus einem Tantal-Stab gefräste Atomstrahlquelle von 12 mm Länge und einem Innendurchmesser von 1,8 mm ( $L/D = 6,6$ ) wurde auf einem als Kathode für die elektrische Heizung dienendem Molybdänstab innerhalb einer *Kwik-Connect* Vakuumdurchführung montiert. Sie ist über eine aufgeschraubte Molybdänkappe mit einem Wolfram-Heizfilament verbunden. Das ganze ist nach außen durch ein Molybdän-Hitzeschild abgeschirmt (siehe dazu im Anhang Abb. D.1). Auf diese Weise wird der Ofen über den direkten Kontakt mit dem Heizfilament, über die davon ausgehende und vom Hitzeschild zurückreflektierte Strahlung und den Eigenwiderstand geheizt. Der kälteste Punkt ist der Ofenboden. So ist gewährleistet, dass sich im Verlauf des Ausdampfens einer Probe keine Atome im vorderen Ofenbereich niederschlagen und damit die Strahlqualität beeinträchtigen. In Abbildung 3.8 ist die Ofengeometrie und die Position der Probe schematisch dargestellt.



**Abbildung 3.8:** Schematische Darstellung des Tantal-Atomstrahlofens. Das elektrolytisch abgeschiedene Plutonium wird auf einer ca.  $4 \times 4$  mm großen Titanfolie von  $2 \mu\text{m}$  Dicke in den Ofen eingebracht.

Mit einem Infrarotthermometer (Minolta/Land Cyclops 152A) wurde die Abhängigkeit der Temperatur in Bezug auf die angelegte Heizleistung gemessen (Abb. 3.9). Die mit einem 30 A Netzteil erreichbare Temperatur von ca. 1500 °C ist ausreichend, um eine Plutoniumprobe vollständig auszudampfen (siehe dazu auch Abb. 5.2).

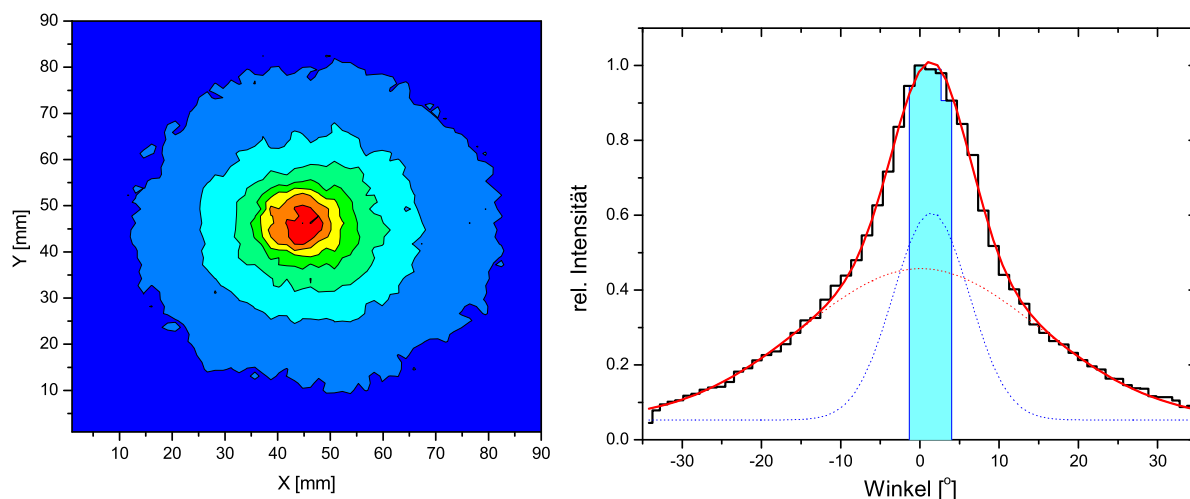


**Abbildung 3.9:** Ofentemperatur in Abhängigkeit von der Heizleistung.

Zur Bestimmung der Qualität des Atomstrahls wurden Ausdampfversuche durchgeführt [Ben02]. Hierzu wurde neutronenaktiviertes  $^{140}\text{La}$  auf einer  $2\ \mu\text{m}$  dicken Titanfolie in einer Testapparatur aus der Atomstrahlquelle ausgedampft und auf einem Aluminium-Target, das in Abständen von 2 - 10 cm positioniert wurde, aufgefangen. Die Aktivitätsverteilung des  $\beta^-$ -Strahlers auf dem Target wurde mit Hilfe eines ortsauflösenden Vieldrahtkammer-Detektors (Packard Instruments - Instant Imager) vermessen (siehe Abb. 3.10, links). Auf diese Weise konnte die Intensitätsverteilung des Atomstrahls in Abhängigkeit vom Austrittswinkel, die in Abbildung 3.10 (rechts) dargestellt ist, ermittelt werden. Es wird ein Beispiel gezeigt, das einen Eindruck von der Temperaturabhängigkeit der Intensitätsverteilung vermittelt. Der Ausdampfversuch wurde bei zwei verschiedenen Ofentemperaturen (1440 °C und 1650 °C) durchgeführt. Die integrale Intensitätsverteilung lässt sich als eine Überlagerung von zwei Gaußverteilungen interpretieren. Die breitere Verteilung, mit einer Halbwertsbreite von  $35,4^\circ$ , ist auf die hohe Ausdampftemperatur, bei der Gasstöße

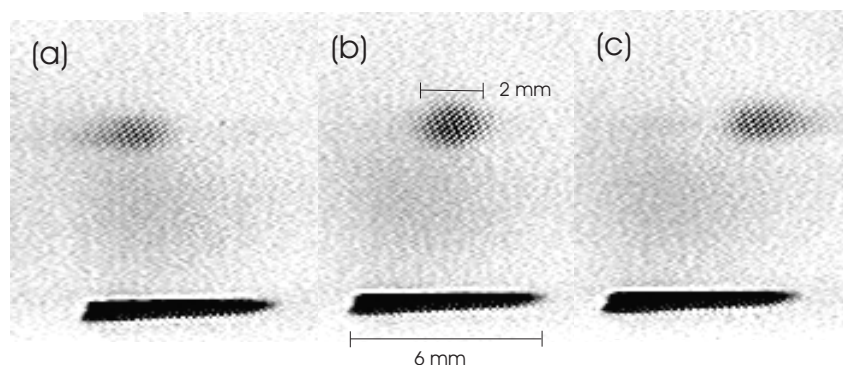


die Strahlqualität schon signifikant reduzieren, zurückzuführen. Die schmalere Verteilung mit einer Halbwertsbreite von  $11,2^\circ$  entsteht bei der niedrigeren Temperatur. Dies konnte weiteren Abdampfversuchen verifiziert werden. Der in Abbildung 3.10 (rechts) hervorgehobene Bereich, der etwa 10 - 20% der Gesamtintensität ausmacht, markiert den räumlichen Überlapp mit dem Laserstrahl.



**Abbildung 3.10:** Die Intensitätsverteilung eines mit der Tantal-Quelle erzeugten Atomstrahls wurde durch Ausdampfversuche mit radioaktivem  $^{140}\text{La}$  bestimmt. Dazu wurde die Aktivitätsverteilung auf einer Targetfläche mit einem ortsauflösenden Detektor vermessen (links) und die daraus resultierende Intensitätsverteilung in Bezug auf den Austrittswinkel (rechts) ermittelt. Die hervorgehobene Fläche markiert den Überlapp mit den Lasern.

Um den effektiven Überlapp des Laserstrahls mit dem Atomstrahl zu beobachten, wurden Fluoreszenzexperimente an Gadolinium durchgeführt. Dabei wurde ein schmalbandiger blauer Diodenlaser auf eine intensive Resonanzlinie von Gadolinium ( $\lambda = 422,7 \text{ nm}$ ) eingestellt und mit einem Gadolinium-Atomstrahl überlagert. Zu dessen Erzeugung wurde der Atomstrahl bei  $T = 1480 \text{ }^\circ\text{C}$  betrieben, bei der Gd einen Sättigungsdampfdruck von 874 mbar aufweist [Nes63]. Bei dieser Temperatur konnte eine Dopplerverbreiterung von  $>750 \text{ MHz}$  beobachtet werden. Die Größe des von dem schmalbandigen Diodenlaser (Bandbreite  $<10 \text{ MHz}$ ) erzeugten Fluoreszenzflecks (siehe Abb. 3.11) innerhalb des Strahls von ca. 2 mm Durchmesser ist ein Maß für die Größe der Wechselwirkungszone. Sie hängt in diesem Fall sowohl vom räumlichen als auch vom spektralen Überlapp ab. Letzterer hat zur Folge, dass bei dem stark dopplerverbreiterten Atomstrahl mit einem schmalbandigen Laser nur bestimmte Geschwindigkeitsklassen angeregt werden, was daran zu erkennen ist,



**Abbildung 3.11:** Überlapp von Laser und Atomstrahl. Die Fluoreszenz eines schmalbandigen cw-Lasers in einem stark divergenten Gadolinium-Atomstrahl wurde mit einer CCD-Kamera aufgenommen. In Abhängigkeit von der Laserfrequenz werden unterschiedliche Geschwindigkeitsklassen (a, b, c) angeregt. Die Größe des Fluoreszenzflecks ermöglicht Rückschlüsse auf die Dimensionen der Wechselwirkungszone von Laser und Atomstrahl. Unten sieht man die Öffnung des Kühlschildes unter dem sich der Atomstrahl befindet.

dass der Fluoreszenzfleck beim Durchstimmen des Lasers durch den Atomstrahl wandert (siehe Abb. 3.11a,b,c).

### 3.1.3 Das kontinuierliche Lasersystem

Um die Entwicklungsarbeit für das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute kontinuierliche Lasersystem zur mehrstufigen Resonanzionisation von Plutonium in Grenzen zu halten, wurde weitgehend auf kommerzielle Komponenten zurückgegriffen. Es besteht aus mehreren durchstimmbaren Diodenlasern (TOPTICA DL100) und einem Titan:Saphir-Laser (Coherent MBR-110, einschließlich Nd:YAG Pumplaser Verdi V10). Zur Wellenlängenkontrolle und auch zur aktiven Stabilisierung der Laser wurde ein Wellenlängen-Messgerät (Atos LM-007) eingesetzt. Es besteht aus einem monolithischen Block aus vier Fizeau-Interferometern mit unterschiedlichen freien Spektralbereichen. Durch die computergesteuerte Auswertung der Interferenzspektren wird die Wellenlänge mit einer maximalen Genauigkeit von  $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-7}$  ermittelt [Ato98].

Die Resonatoren der Diodenlaser wurden mit Faraday-Isolatoren gegen Rückkopplungen geschützt.

Die einzelnen Laserstrahlen wurden mit einem System von Spiegeln und dichroitischen

Strahlteilern überlagert und mit einer Zylinderlinse ( $f = 250$  mm) in der Wechselwirkungsregion fokussiert. Zu Überwachungszwecken wurde mit Hilfe von Strahlteilern, optischen Fasern und Klappspiegeln ein Teil der Laserstrahlen zum Wellenlängen-Messgerät und einem Fabry-Perot Spektrum-Analyzer ( $\text{FSR} = 7,5$  GHz) geleitet. Mit Hilfe eines Umlenkspiegels vor der Vakuumapparatur konnte der Überlapp der Laser in der Wechselwirkungsregion mit einer Strahldiagnoseeinrichtung (Beamprofiler) kontrolliert werden.

Das Lasersystem (mit Ausnahme des Titan:Saphir-Lasers) und die komplette Optik zur Strahlkontrolle und -zusammenführung ist auf einem  $60 \times 90$  cm großen Breadboard, das sich in einer transportablen Box befindet, aufgebaut (siehe Anhang Abb. D.2).

### Diodenlaser

Bei dem Toptica DL100 (Abb. D.3) handelt es sich um einen Diodenlaser mit externem Resonator. In der Littrow-Anordnung ist die Laserdiode in einen externen Resonator mit einem optischen Gitter eingebettet. Die 1. Beugungsordnung des Gitters wird in die Laserdiode fokussiert, während die 0. Ordnung dem austretenden Laserstrahl entspricht [Las98]. Die Frequenzverstimmung erfolgt über das Verkippen des Gitters und kann bei dem Toptica System grob mit einer Feingewindeschraube oder präzise mit einem Piezoelement, das über ein Analogsignal ansteuerbar ist, durchgeführt werden. Der modensprungfreie Durchstimmbereich des Lasers wird durch die Tatsache, dass die Laserdiode einen internen Resonator vom Fabry-Perot Typ bildet, reduziert. Weil interne mit externen Resonatormoden konkurrieren kann es zu Instabilitäten kommen, die sich in Multimode-Emissionen oder in Modensprüngen äußern können. Durch die Verwendung anti-reflex beschichteter Laserdioden [Hil02] ist es möglich diese unerwünschten Effekte zu reduzieren und den single-mode Durchstimmbereich zu vergrößern. Dieser kann zusätzlich durch die Abstimmung von Gitterwinkel und Diodenstrom (dem sogenannten *feed-forward*-Verfahren) erweitert werden. Damit werden modensprungfreie Scans von bis zu 30 GHz möglich [Top01]. Der verfügbare Wellenlängenbereich hängt von dem Verstärkungsprofil der eingesetzten Laserdiode ab.

Für die Experimente an Plutonium wurden zwei anti-reflex beschichtete Infrarot-Laserdioden in den Wellenlängenbereichen 795 - 815 nm bzw. 805 - 860 nm mit einer maximalen Ausgangsleistung von 70 mW verwendet. In ein speziell dafür ausgelegtes DL100 System

wurde eine neuartige blaue Laserdiode (NICHIA NLHV3000E [Nak97],  $P_{\max} = 30$  mW, 420 - 423 nm) eingebaut. Verluste im externen Resonator reduzieren die verfügbaren Leistungen auf ca. 50% der maximalen Ausgangsleistungen der Laserdioden.

### **cw-Titan:Saphir-Laser**

Der cw-Titan-Saphir-Laser Coherent MBR-110 benötigt im Gegensatz zu den Diodenlasern einen externen Pumplaser, ermöglicht aber auch wesentlich höhere Ausgangsleistungen (bis zu 1,5 W) in einem Wellenlängenbereich von 700 - 990 nm. Das optisch aktive Medium ist ein Titan:Saphir-Kristall, der in einen monolithischen Ringresonator integriert ist. Als frequenzselektive Elemente dienen ein Birefringent Filter<sup>2</sup> zur Grob- und ein Etalon zur Feinabstimmung. Die Frequenzverstimmung (max. 40 GHz) erfolgt über die Änderung der Resonatorlänge mit einem Paar galvanisch getriebener Brewster-Platten. Wie die Diodenlaser lässt sich auch der MBR-110 über ein externes Analogsignal ansteuern [Coh01]. Als Pumplaser wurde ein kontinuierlicher, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser vom Typ Coherent Verdi V10 benutzt.

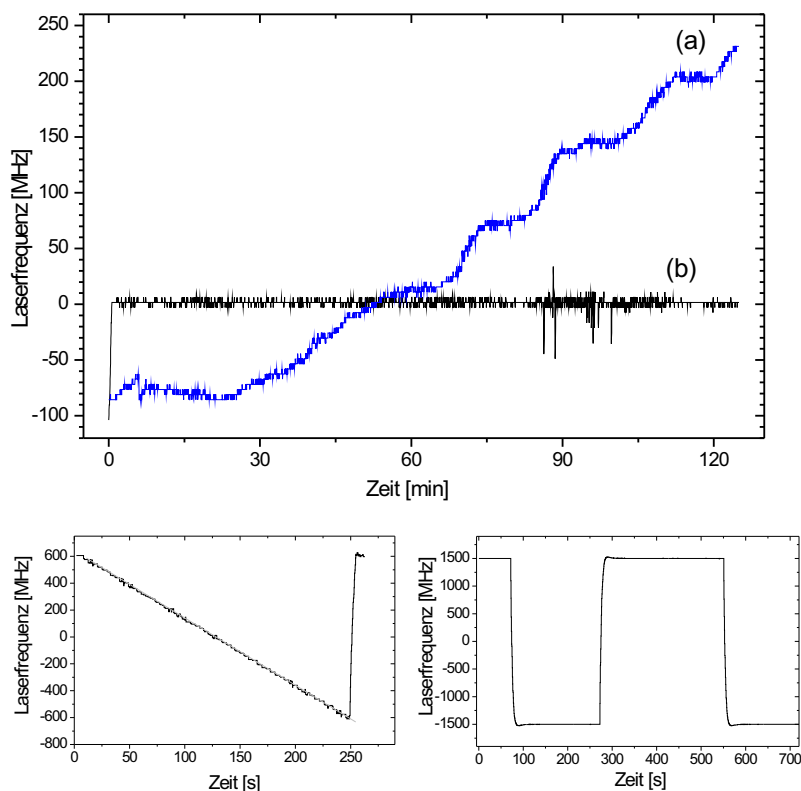
### **Softwaregestützte Laserkontrolle und -stabilisierung**

Sowohl der Titan:Saphir- als auch die Diodenlaser reagieren empfindlich auf äußere Einflüsse, wie Temperatur oder Luftdruck. Werden sie ohne aktive Stabilisierung und ohne ausgefeilte Temperatur- und Klimakontrolle unter normalen Laborbedingungen betrieben, kann die eingestellte Laserfrequenz im Verlauf einiger Stunden um mehrere hundert MHz driften (siehe Abb. 3.12). Daraus folgt, dass eine aktive Stabilisierung der Laser für eine automatisierte RIMS-Messung von Isotopenverhältnissen, wo die Isotopieverschiebungen wesentlich größer als die Bandbreiten der Laser sind, zwingend erforderlich ist.

Da für die RIMS-Methode keine Kurzzeitstabilisierung notwendig ist, wurde eine softwaregestützte Ansteuerung der Laser über eine 16-bit Digital/Analog-Wandlerkarte (Computerboards PCI-DDA08/16) in einem handelsüblichen Personalcomputer<sup>3</sup> aufgebaut. Über die D/A-Karte wird ein analoges Regelsignal an die Laser ausgegeben. Die Größe des

<sup>2</sup>Dreischeibiges doppelbrechendes Filter oder Lyot-Filter.

<sup>3</sup>In dem gleichen PC ist auch die Hardware zur Kontrolle des QMS und zur Datenerfassung untergebracht.



**Abbildung 3.12:** Softwaregestützte Laserkontrolle und -stabilisierung. Ein aktiver Regelkreis ermöglicht es den Laser auf eine bestimmte Frequenz mit einer Genauigkeit von  $\pm 10$  MHz zu stabilisieren (b). Zum Vergleich ist die Drift eines freilaufenden Lasers dargestellt (a). Die Stabilisierungssoftware erlaubt es auch einen linearen Scan (unten links) oder einen Sprungscan (unten rechts) durchzuführen

Signals wird von einem C++-Programm mit einer graphischen Benutzeroberfläche (siehe Anhang Abb. D.6) anhand von Referenzwerten berechnet. So entsteht ein aktiver Regelkreis, der es ermöglicht einen Laser auf einer Zeitskala von unter 100 ms auf eine bestimmte Frequenz mit einer Genauigkeit von  $\pm 10$  MHz zu stabilisieren, einen linearen Scan oder einen Sprungscan zwischen zwei vorher festgesetzten Frequenzen durchzuführen (Abb. 3.12).

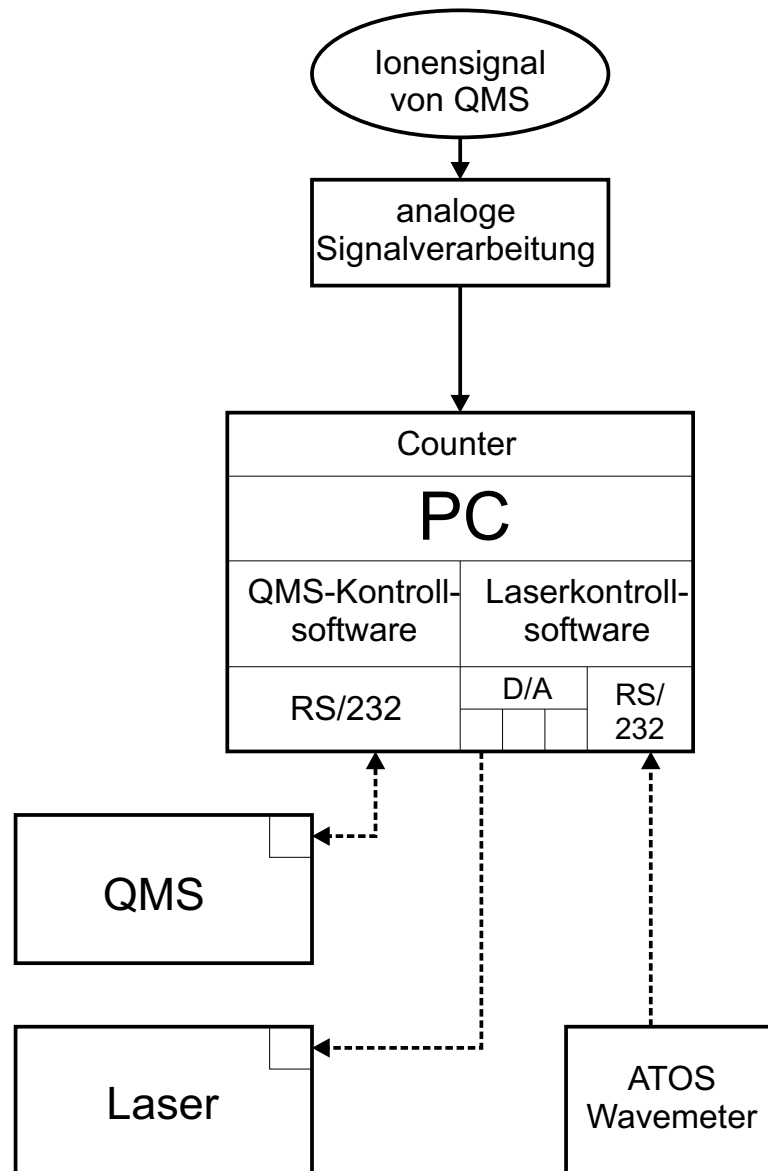
Als Referenz kann z. B. ein Iod-Standard [Ger82] herangezogen werden. In [Bec00] konnte gezeigt werden, dass die Stabilisierung eines Diodenlasers unter Verwendung von  $I_2$  als Absolut-Wellenzahlstandard in Kombination mit einem Markeretalon möglich ist. Das Verfahren hat den Vorteil einer hohen absoluten Genauigkeit von unter 100 MHz. Da die Anwendung in der Praxis jedoch recht komplex ist und nicht für alle Wellenlängenbereiche, die für die RIMS an Plutonium benötigt werden, geeignete  $I_2$ -Referenzlinien zur Verfügung

stehen, hat sich der Einsatz eines kommerziellen Wellenlängen-Messgerätes als Referenz als effizienter erwiesen.

Hierzu wurde die von dem schon erwähnten Atos LM-007 Wellenlängen-Messgerät ermittelte Wellenzahl über eine RS232-Schnittstelle von der Stabilisierungssoftware eingelesen und als Referenzwert für den Regelkreis verwendet. Es hat den Vorteil Wellenzahlen mit ausreichender absoluter und relativer Messgenauigkeit über einen großen Wellenlängen-Messbereich (400 - 1100 nm) wiederzugeben. Es ist lediglich ein Minimum von 10  $\mu$ W Laserleistung zur Wellenzahlbestimmung erforderlich.

### **Experimentsteuerung und Datenerfassung**

Zur Durchführung von RIMS-Messungen oder spektroskopischen Untersuchungen ist es notwendig die Kontrollsysteme der apparativen Einzelkomponenten zur einem Gesamtsystem zu integrieren. Bei der cw-RIMS-Apparatur geschieht dies in einem Personalcomputer mit dem Betriebssystem Windows 98, in dem Hard- und Softwarekomponenten für den Betrieb des Quadrupol-Massenspektrometers (Kap. 3.1.1), die Laseransteuerung, -stabilisierung und Wellenlängenkontrolle, sowie die Datenerfassung für den Ionennachweis mit einem Channeltron-Detektor integriert sind. Letztere kann sowohl über das Quadrupol-eigene Kontrollsystem, als auch separat über eine Datenerfassungskarte (Computerboards PCI-DAS1200/JR) mit einem schnellen 10 MHz Zähler durchgeführt werden. In Abbildung 3.13 sind die wichtigsten Elemente der Experimentsteuerung schematisch dargestellt. Das Gesamtsystem ermöglicht es z. B. das Ionensignal in Abhängigkeit von der Laserfrequenz (Linear- oder Sprungscan) oder in Abhängigkeit von dem Masse/Ladungsverhältnis (Massenscan) aufzunehmen.



**Abbildung 3.13:** Schematische Darstellung der Steuerung und Datenerfassung der cw-Rims Apparatur. Alle Hard- und Softwarekomponenten zur Experimentsteuerung sind zentral in einem Personalcomputer, der mit den notwendigen Schnittstellen zur Daten-Ein- und Ausgabe ausgestattet ist, integriert.

## 3.2 Die gepulste RIMS-Apparatur

Die gepulste RIMS-Apparatur wird routinemäßig für die Messung der Isotopenverhältnisse und des Gehalts von Plutonium in Umweltproben eingesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde sie vor allem als Test- und Referenzsystem, aber auch für verschiedene spektroskopische Untersuchungen (siehe z. B. Kap. 4.3) verwendet. Wie schon in Abbildung 3.1 angedeutet, wurden die dazugehörigen gepulsten Lasersysteme auch in Kombination mit der cw-RIMS-Apparatur eingesetzt.

### Das Flugzeit-Massenspektrometer

Das massenselektive Element der gepulsten RIMS-Apparatur (siehe Abb. 3.14) besteht aus einem Reflektron-Flugzeit-Massenspektrometer (TOF<sup>4</sup>) [Boe92]. Durch den Einsatz eines Ionen-Reflektors und eines gepulsten Abzugsfelds ist eine Massenauflösung von  $\frac{m}{\Delta m} \approx 600$  erreichbar. Ein Atomstrahl wird mittels der schon in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Filament-Technik erzeugt. Das mit einem Strom von 1-30 A direkt geheizte Filament wird in einer Anordnung von Elektroden, die zur Untergrundunterdrückung notwendig sind, positioniert. An Filament und Elektroden werden Spannungen mit programmierbaren Netzteilen in einer Weise angelegt, dass sie einen Potenzialwall vor dem Filament erzeugen, der sowohl positive, als auch negative thermische Ionen und Elektronen zurückhält [Ste97].

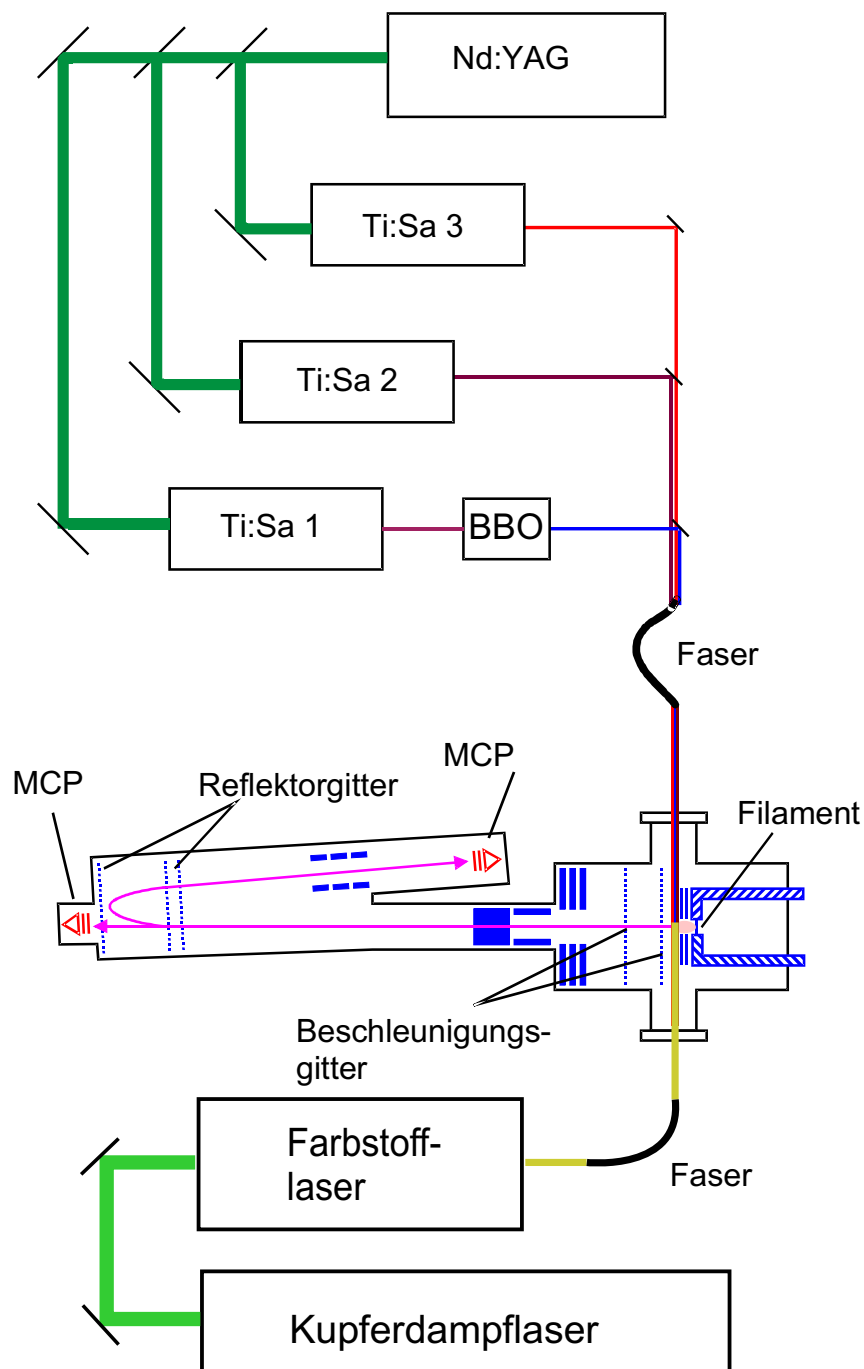
In der Wechselwirkungsregion, wo Atomstrahl und gepulste Laser überlappen, findet die resonante Photoionisation der Atome statt. Die Ionen werden über zwei Beschleunigungsgitter von einem Potenzial  $U$  in die Driftstrecke des TOF abgezogen. Bei diesem Vorgang erhalten alle Ionen die gleiche kinetische Energie:  $\frac{1}{2}mv^2 = eU$ . Damit gilt der Zusammenhang zwischen Flugzeit und Masse  $t \propto \sqrt{m}$ . Teilchen unterschiedlicher Masse unterscheiden sich also in der Flugzeit durch die Driftstrecke und können so massensepariert werden. Die Reflexion der Ionen sorgt für eine Reduktion der anfänglichen Energieunschärfe und damit für eine verbesserte Massenauflösung. Eine genaue Beschreibung des Aufbaus des TOF findet sich in [Urb94].

Die optimalen Betriebsspannungen, welche auch für die hier diskutierten Experimente verwendet wurden, sind in [Gru01] dokumentiert. Unter der Annahme der Sättigung al-

---

<sup>4</sup>Time-Of-Flight





**Abbildung 3.14:** Schematische Darstellung der RIMS-Apparatur mit gepulsten Lasern. Ein Reflektoren-Flugzeit-Massenspektrometer dient als massenselektives Element. Die gepulsten Lasersysteme bestehen aus durchstimmbaren Titan:Saphir- und Farbstofflasern. Sie können in unterschiedlichen Konfigurationen über Multimode-Fasern in die Flugzeit-Apparatur eingekoppelt werden.

ler Anregungsschritte der Laserionisation kann die Gesamteffizienz der Apparatur auf  $10^{-4}$  abgeschätzt werden [Pas97]. Dabei werden Effizienzverluste aus der thermischen Grundzustandspopulation, der Atomisation, des räumlichen und zeitlichen Überlapps von Atom- und Laserstrahl, der Iontentransmission und des Ionennachweises in einem Multichannelplate-Detektor (MCP) berücksichtigt.

### Gepulste Titan:Saphir- und Farbstofflaser

Die bei der RIMS an Plutonium zum Einsatz kommenden gepulsten Titan:Saphir-Laser wurden an den Instituten für Kernchemie und Physik der Universität Mainz entwickelt. Ihr Aufbau und ihre Funktionsweise sind in [Klo97] und [Gru01] detailliert beschrieben (siehe auch Abb. D.4). Weitere Informationen zu den Resonatoreigenschaften, den Pulslängen und der zeitlichen und spektralen Modenstruktur findet man in Bezug auf ein ähnliches Lasersystem in [Hor03].

Die drei baugleichen Titan:Saphir-Laser werden von einem hochrepetierenden, gepulsten, frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser (Clark ORC-1000) gepumpt. Er verfügt bei einer Repetitionsrate von 7 kHz über eine typische mittlere Ausgangsleistung von 35 - 45 W, die mit Strahlteilern auf die einzelnen Laser aufgeteilt wird. Die Titan:Saphir-Laser sind über einen Bereich 750 - 880 nm durchstimmbare. Ein Laser ist mit einem Frequenzverdoppler, der einen BBO-Kristall<sup>5</sup> enthält, gekoppelt. Damit wird ein Wellenlängenbereich von 375 - 440 nm zugänglich gemacht.

In dem Z-förmigen Resonator befinden sich neben dem Titan:Saphir-Kristall auch zwei frequenzselektive Elemente. Analog zum cw-Titan:Saphir-Laser MBR-110 (Kap. 3.1.3) sorgt ein Birefringent Filter (BRF) für die grobe Wellenlängenselektion. Damit wird die Bandbreite auf ca. 200 GHz reduziert. Ein Etalon, dessen freier Spektralbereich (300 GHz) auf diesen Wert abgestimmt ist, verringert die Bandbreite weiter auf 2-3 GHz (siehe [Gru01] und Kap. 4.2). Durch schrittmotorgesteuertes Verkippen des Etalons ist es möglich die Laserfrequenz über die Bandbreite des BRF durchzustimmen. Eine Pockelszelle dient als Güteschalter und liefert kurze Laserpulse mit einer typischen Pulslänge von 70 ns, die um bis zu 3  $\mu$ s gegenüber dem nicht gütegeschalteten Laserpuls verzögert werden können. Diese Funktion ist notwendig, um den zeitlichen Überlapp der drei Laser zu gewähr-

---

<sup>5</sup>Barium- $\beta$ -Borat

leisten. Die Laser werden mit einer Repetitionsrate von 7 kHz betrieben. Bei mittleren Ausgangsleistungen von 1 - 2,5 W ergeben sich moderate Pulsenergien von unter 250  $\mu\text{J}$ .

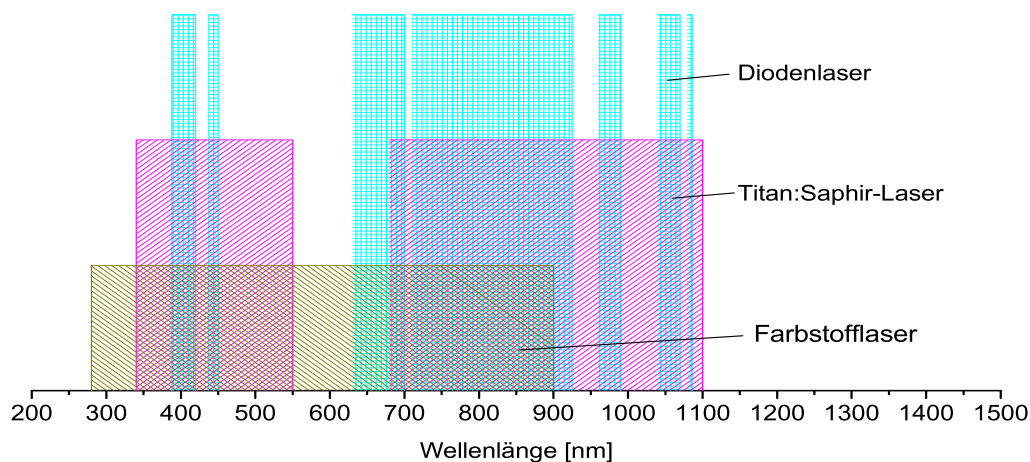
Die drei Laserstrahlen werden in einer Multimode-Faser zusammengeführt, mit der sie dann zum Experiment (TOF oder QMS) geleitet werden. Dort werden sie mit einem Teleskop in die Wechselwirkungszone fokussiert. Ein geringer Teil der verfügbaren Leistung wird mit Hilfe von Strahlteilern und Fasern zur Wellenlängenkontrolle an das Atos Wellenlängen-Messgerät übermittelt. Das gleiche gilt für den gepulsten Farbstofflaser (Lambda Physik FL2001), der anti-kollinear über eine andere Multimode-Faser in die Apparaturen eingekoppelt werden kann (siehe Abb. 3.14).

Der Farbstofflaser wird von einem hochrepetierenden Kupferdampfaser (Oxford Lasers ACL-45) transversal gepumpt. Dieser liefert zwei Emissionswellenlängen 510,6 nm und 578,2 nm, auf die sich die verfügbare mittlere Leistung von ca. 40 W im Verhältnis 2:1 aufteilt. Damit lassen sich eine Vielzahl von Farbstoffen pumpen, so dass ein Wellenlängenbereich von 520 bis 850 nm abgedeckt werden kann.

Nur ein Teil der Pumplaserleistung wird für den Laserresonator verwendet. Der größere Teil der Leistung wird zur Nachverstärkung des austretenden Farbstofflaserstrahls eingesetzt, der dazu durch die gleiche Farbstoffküvette geführt wird, die auch als optisch aktives Medium des Resonators dient. Auf diese Weise können Konversionseffizienzen von bis zu 25% erreicht werden. Das optisch selektive Element des Resonators ist ein optisches Gitter, welches, wie das Etalon bei den Titan:Saphir-Lasern, mit einem Schrittmotor gesteuert werden kann. Der modensprungfreie Durchstimmbereich wird nur durch das Verstärkungsprofil des verwendeten Farbstoffs beschränkt. Die Bandbreite liegt je nach verwendetem Laserfarbstoff und der eingestellten Gitterordnung zwischen 3 und 9 GHz.

Die typischen Pulslängen des Farbstofflasers FL2001 in Kombination mit dem Kupferdampfaser liegen bei etwa 20 ns. So werden drei- bis vierfach höhere Intensitäten bei ähnlichen Pulsenergien als mit den Titan:Saphir-Lasern erreicht. Weiterführende Informationen zu diesem Lasersystem findet man in [Nun99].

Die Wellenlängenbereiche, die mit den in diesem Kapitel vorgestellten Lasersystemen verfügbar sind, unterscheiden sich teilweise stark voneinander. In Abbildung 3.15 werden die mit Titan:Saphir-, Farbstoff- bzw. Diodenlasern erzeugbaren Wellenlängen gezeigt. Für die Erprobung und die Spezifikation neuer Resonanzionisationsverfahren ist es von



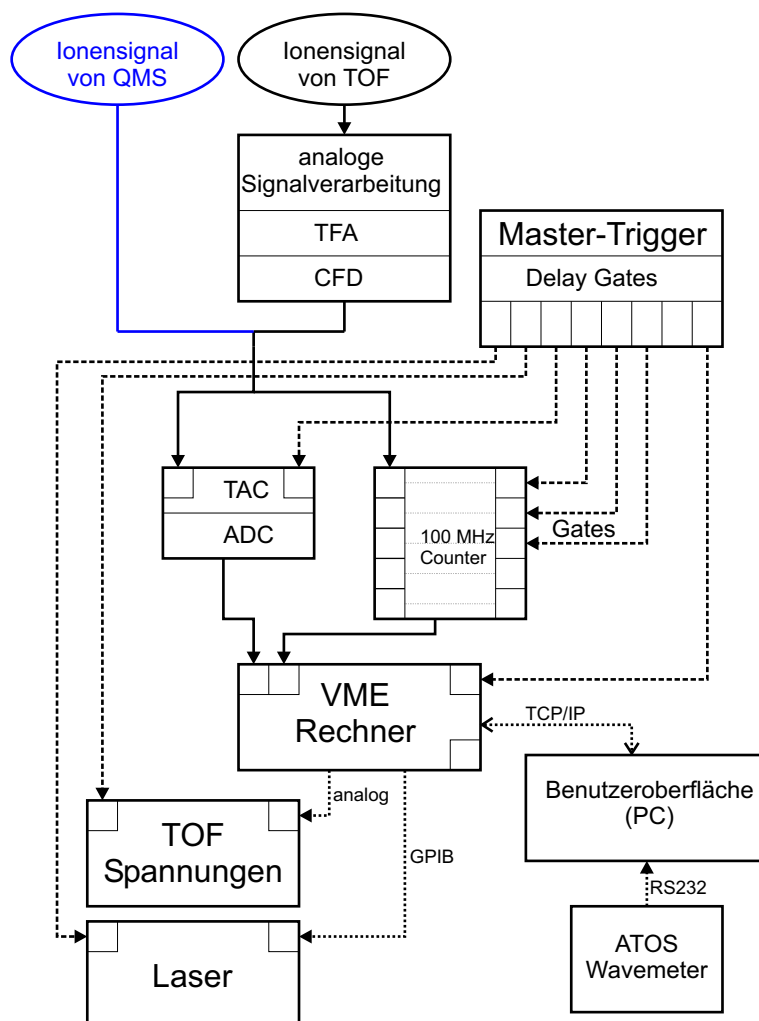
**Abbildung 3.15:** Mit Titan:Saphir-, Farbstoff- bzw Diodenlasern zugängliche Wellenlängen.

Vorteil, wenn die dazu eingesetzten neuen Lasersysteme (in diesem Fall cw-Diodenlaser und cw-Titan:Saphir-Laser) direkt mit etablierten Systemen (gepulste Titan:Saphir- und Farbstofflaser) verglichen werden können. Daher wurde bei der Wahl von geeigneten Anregungsleitern zur Resonanzionisation darauf geachtet, dass die verwendeten Wellenlängen möglichst mit allen Lasersystemen realisierbar sind. Wie in den Kapiteln 4 und 5 ausführlich behandelt wird, sind unter dieser Voraussetzung vergleichende Messungen, Experimente, die verschiedene Lasersysteme kombinieren und relative Effizienzmessungen durchführbar.

### Experimentsteuerung und Messdatenerfassung

Die Experimentsteuerung und Messdatenerfassung für die gepulste RIMS-Apparatur soll an dieser Stelle etwas ausführlicher diskutiert werden, da sie bei Verwendung der gepulsten Lasersysteme auch in Kombination mit der cw-RIMS-Apparatur eingesetzt werden kann. So besteht die Möglichkeit die Laserkontrolle und einen zeitaufgelösten Ionennachweis durchzuführen.

Die vergleichsweise hohen Repetitionsraten der Laser und die Struktur der Messdaten erfordert die Bewältigung von großen Datenmengen in Echtzeit. In Abbildung 3.16 findet man eine schematische Darstellung der wichtigsten elektronischen Komponenten zur



**Abbildung 3.16:** Schematische Darstellung der Experimentsteuerung und Datenerfassung der gepulsten RIMS-Apparatur.

Messdatenerfassung und Experimentsteuerung.

Spannungspulse, die durch auftreffende Ionen im Multichannelplate-Detektor entstehen, werden vorverstärkt und mit einem Timing-Filter-Amplifier (TFA) und einem Constant-Fraction-Diskriminator (CFD) aufbereitet. Dieses Signal wird parallel zu einer Reihe von schnellen 100 MHz Zählern und zu einem Time-to-Amplitude-Converter (TAC) geleitet. Eine Anzahl von Delay-Gate-Generatoren liefert Trigger-Signale für die Laser, die gepulste Abzugsspannung der TOF, das Öffnen von Zeitfenstern für die Zähler (sog. Gates) und für die Taktung der digitalen Datenverarbeitung (VME Rechner). Ein weiteres Trigger-Signal dient als Start für den TAC, der solange eine Spannungsrampe aufbaut, bis ein Stop-Puls in Form eines Ionensignals von dem TOF (oder QMS) eintrifft. Die Höhe der Spannungs-

rampe ist ein Maß für die Flugzeit des Ions. Der Spannungswert wird digitalisiert und in einem VME-Rechner<sup>6</sup> (Eltec, Eurocom-6) weiterverarbeitet. Die Einzelereignisse werden schließlich zu einem Flugzeitspektrum (Abb. 3.17) aufsummiert.

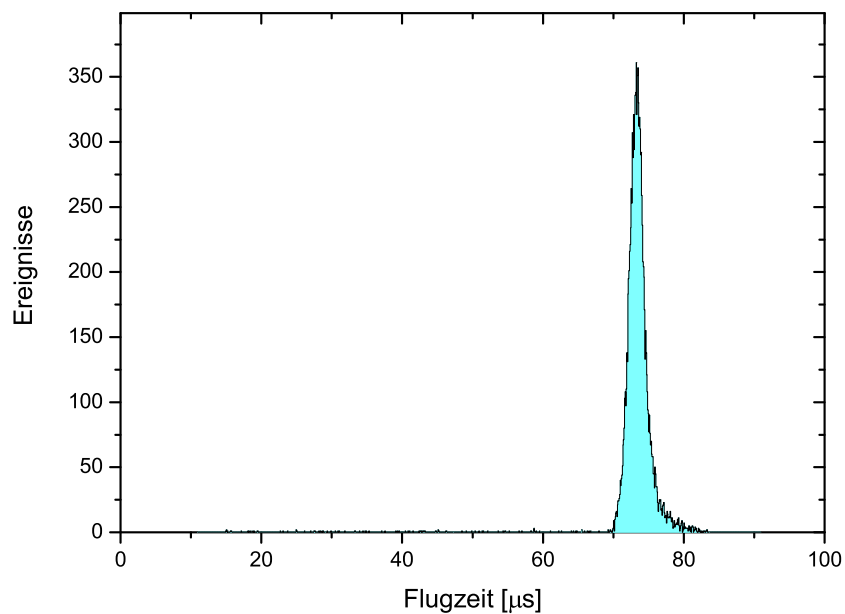
Von dem VME-Rechner können auch die Spannungsversorgungen für die TOF über D/A-Wandler und die Schrittmotor-Steuergeräte über eine GPIB/IEEE 488 Schnittstelle angesteuert werden. Mit den Zählern, die für ein genau definiertes Zeitfenster freigeschaltet werden können, ist es möglich verschiedene Bereiche des Flugzeitspektrums unabhängig vom TAC herauszunehmen. So können massenabhängige Ionenzählraten als Funktion der Schrittmotorposition eines oder mehrerer Laser, aber auch als Funktion einer ansteuerbaren TOF-Betriebsspannung, aufgenommen werden.

Die über viele Laserpulse integrierten Daten werden per TCP/IP Netzwerkprotokoll an einen beliebigen Windows-PC, auf dem die Benutzeroberflächensoftware der Experimentsteuerung installiert ist, übermittelt. Weiterführende Beschreibungen des Systems sind in [Köh95] verfügbar. Der PC kann auch über eine RS232-Schnittstelle mit dem Atos Wellenlängen-Messgerät verbunden werden. In diesem Fall besteht die Möglichkeit die aktuelle Schrittmotorposition eines Lasers mit der gemessenen Wellenzahl zu verknüpfen. Die dies ermöglichende Software wurde im Rahmen dieser Arbeit entwickelt, um eine bessere on-line Wellenlängenkontrolle, insbesondere für umfangreiche Laserscans (Anhang A und B.3), zu gewährleisten.

Obwohl das Messsystem für ein Flugzeit-Massenspektrometer optimiert ist, besteht auch die Möglichkeit, ein üblicherweise kontinuierlich arbeitendes Quadrupol-Massenspektrometer als Signalquelle zu benutzen, sofern die gepulste Variante der Laserionisation durchgeführt wird. Abbildung 3.17 zeigt ein Flugzeitspektrum im ABB Extrel QMS (Kap. 3.1.1) von gepulst laserionisiertem Plutonium. Die Massenauflösung ist zwar nicht mit der eines echten Flugzeit-Massenspektrometers vergleichbar, aber es ist möglich ein Zählfenster (Counter) auf den Massenpeak zu setzen und so RIMS-Messungen (Laserscans, Isotopenverhältnis- und Gehaltsbestimmungen) mit Hilfe des hier beschriebenen Datenerfassungssystems durchzuführen. Es besteht auch die Möglichkeit der Kombination mit dem in Kapitel 3.1.3 erörterten cw-RIMS-System beim simultanen Einsatz von gepulsten und kontinuierlichen Lasern.

---

<sup>6</sup>Der VME-Rechner läuft unter dem Echtzeit-Betriebssystem OS/9.



**Abbildung 3.17:** Gepulste Laserionisation im Quadrupol-Massenspektrometer. Dargestellt ist das Flugzeit-Massenspektrum von gepulst ionisiertem Plutonium im QMS, aufgenommen mit dem Datenerfassungssystem für gepulste RIMS (Abb.3.16).

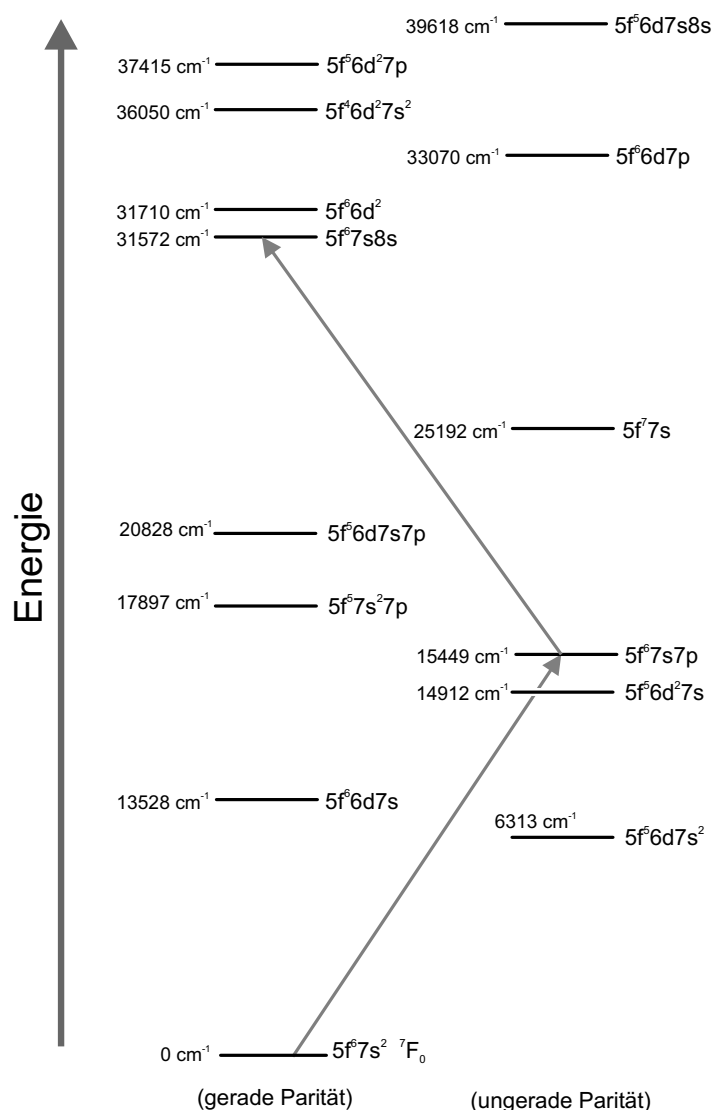
Die Verwendung der gepulsten Laserionisation verursacht im QMS, ebenso wie in dem TOF, *duty-cycle* bedingte Effizienzverluste. Allerdings kann man auch die Vorteile der gepulsten Ionensignalstruktur, genau wie in dem TOF, ausnutzen. Durch die Option ein Zeitfenster auf dem Signalpeak zu setzen kann man den kontinuierlichen, nicht-resonanten Untergrund weitgehend ausblenden und so das Signal-zu-Untergrund Verhältnis im QMS um wenigstens eine Größenordnung verbessern.

## 4 Spektroskopische Untersuchungen an Plutonium mit gepulsten und kontinuierlichen Lasern

Für die in diesem Kapitel beschriebenen Experimente steht mit den verwendeten Diodenlasern prinzipiell ein großer Wellenlängenbereich zur Verfügung (siehe Abb. 3.15). In der Praxis erfüllen jedoch nur wenige Typen von Laserdioden die notwendigen Anforderungen an Ausgangsleistung, Durchstimbarkeit und Stabilität. Daher musste sich bei der Auswahl geeigneter Anregungsleitern auf die wenigen Wellenlängenbereiche beschränkt werden, für die leistungsstarke und zuverlässige Laserdioden verfügbar waren. Ein weiteres Kriterium für die Einschränkung der Übergangswellenlängen ist ihre Zugänglichkeit mit den gepulsten Titan:Saphir- und Farbstofflasern. Wenn die entsprechenden Wellenlängen mit allen Lasersystemen realisierbar sind, besteht die Möglichkeit des Vergleichs von gepulsten und kontinuierlichen Verfahren (technische Details siehe Kapitel 3.1).

Der simultane Einsatz von gepulsten und kontinuierlichen Lasersystemen eröffnet zudem interessante Kombinationsmöglichkeiten, bei denen sich die unterschiedlichen Eigenschaften der jeweiligen Systeme vorteilhaft ergänzen können. Im Gegensatz zu den cw-Lasern, für die eine Abstimmgenauigkeit von etwa  $\pm 10\text{MHz}$  auf die atomare Resonanz erforderlich ist, sind in dieser Hinsicht die Anforderungen an die breitbandigen, gepulsten Laser wesentlich geringer. Hier verursachen Frequenzschwankungen im Bereich von  $\pm 1000\text{MHz}$  keine signifikanten Änderungen in der Ionisationseffizienz. Deswegen ist es nicht notwendig die gepulsten Laser aktiv zu stabilisieren, was die Handhabbarkeit deutlich erleichtert. Des weiteren ermöglichen die gepulsten Laser relativ hohe Intensitäten und sind in Bezug auf die Durchstimbarkeit über große Wellenlängenbereiche den kontinuierlichen Lasern überlegen. Aus diesen Gründen wurde die Suche nach geeigneten Anregungsleitern zunächst mit gepulsten Lasern durchgeführt. Anschließend wurden die besten Anregungsleitern mit cw-Lasern beziehungsweise einer Kombination von cw- und Pulslasern untersucht.





**Abbildung 4.1:** Diagramm der elektronischen Zustände von Plutonium. Es werden die niedrigsten bekannten Zustände der nach Energie und Parität geordneten elektronischen Konfigurationen von Plutonium angegeben. Beispielhaft ist ein möglicher Anregungspfad zur Resonanzionisation ( $5f^6 7s^2 \rightarrow 5f^6 7s 7p \rightarrow 5f^6 7s 8s$ ) für Übergänge im sichtbaren Spektralbereich eingezeichnet [Kor66, Bla86].

## 4.1 Elektronische Zustände von Plutonium

Plutonium, als Mitglied der Gruppe der Aktiniden, hat eine sehr komplexe Elektronenstruktur. Die Grundzustandskonfiguration ist  $[\text{Rn}]5f^6 7s^2$  mit dem energetisch niedrigsten Zustand  $^7F_0$ . An der Bildung angeregter Zustände sind u.a. die Elektronen der 5f-, 6d-, 7s-, 7p- und 8s-Schale beteiligt. Das führt zu einer sehr großen Zahl von Emissions-

bzw. Absorptionslinien. Durch die Untersuchung von Hohlkathoden-Emissionsspektren von Gerstenkorn, Korostyleva, Blaise u. a. [Ger62, Kor66, Bla86] konnten elektronische Konfigurationen (Abb. 4.1), zugehörige Drehimpulsquantenzahlen  $J$  und die entsprechenden Niveaus identifiziert werden. Dies war durch die Analyse der Isotopieverschiebungen, Hyperfein- und Zeeman-Aufspaltungen von über 30000 Linien möglich. Bis zu einer Energie von ca.  $30000 \text{ cm}^{-1}$  über dem Grundzustand konnte eine Zuordnung für die meisten Zustände in der Form der  $LS$ -Notation gefunden werden. Bei größeren Energien nimmt aufgrund der steigenden Zustandsdichte auch die Konfigurationswechselwirkung zu, was die Anwendung der Klassifikationsmethoden einschränkt. Deswegen sind für die höhergelegenen Zustände selten genaue Zuordnungen angegeben. Das aktuelle Datenmaterial [Bla92] wurde herangezogen, um geeignete Anregungsleiter für die RIMS und insbesondere die cw-RIMS zu ermitteln. Es enthält jedoch nur Informationen über Zustände weit unterhalb der Ionisationsgrenze von Plutonium. Zu autoionisierenden Zuständen gibt es dagegen nur wenige Daten. Es wurden zwar bereits Resonanzionisationsexperimente an Plutonium zur Bestimmung des Ionisationspotenzials durchgeführt [Wor93], wobei auch einige autoionisierende Zustände beobachtet wurden. Die Messungen fanden aber in Wellenlängenbereichen statt, die für die hier verwendeten Laser nicht ohne weiteres zugänglich sind.

## 4.2 Autoionisierende Zustände in Plutonium

Der Ionisationsschritt einer Anregungsleiter ist für die Gesamteffizienz von großer Bedeutung. Im Vergleich zu nicht-resonanter Ionisation kann sie sich um mehrere Größenordnungen erhöhen, falls der Ionisationslaser in Resonanz zu einem autoionisierenden Zustand oder einem feldionisierten Rydbergzustand steht.

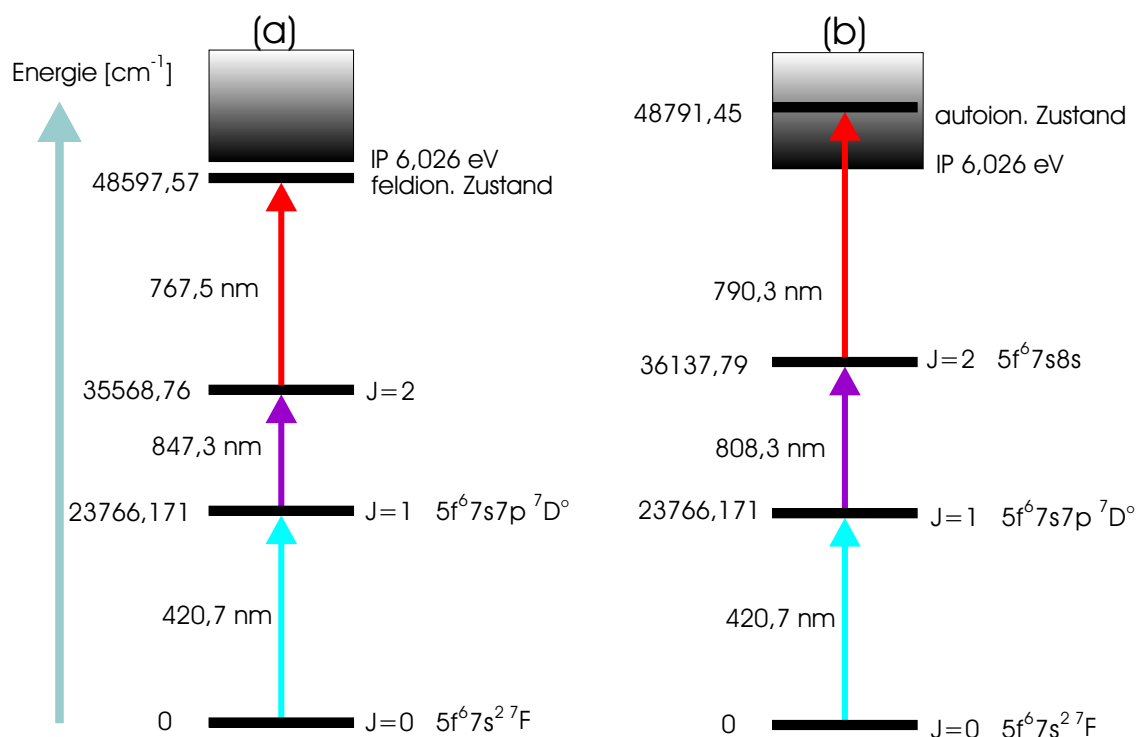
Alle Elemente - mit Ausnahme von Wasserstoff - besitzen Resonanzstrukturen (sog. *Beutler-Fano-Resonanzen*) im Kontinuum oberhalb der Ionisationsgrenze. Sie entstehen durch resonante Anregung von mehr als einem Elektron in der Atomhülle beziehungsweise durch Anregung von Elektronen auf inneren Schalen und Elektron-Elektron-Korrelations-effekte. Das Außenelektron befindet sich im Potenzial des *angeregten* Atomrumpfs, dessen Kontinuumschwelle um die Anregungsenergie des Rumpfelektrons erhöht ist. D. h. es kann

auch diskrete Zustände über der Ionisationsgrenze des nicht angeregten Gesamtsystems geben, die aufgrund der Kopplung zwischen Ein- und Mehr-Elektronen-Anregungskanal adressiert werden können. Für sie besteht sowohl die Möglichkeit des radiativen Zerfalls als auch der Autoionisation - daher der Name autoionisierende Zustände [Con98, Fri98].

Am Beispiel von Gadolinium konnte gezeigt werden, dass autoionisierende Zustände existieren, die Linienbreiten von unter 10 MHz (bzw. entsprechend hohe Lebensdauern) aufweisen. Während typische Wirkungsquerschnitte für autoionisierende Zustände von Gadolinium bei  $\lesssim 10^{-15} \text{ cm}^2$  angesiedelt sind [Am86], konnten für bestimmte Zustände, die fast alle die relativ hohe Drehimpulsquantenzahl  $J = 7$  aufweisen, Absorptionswirkungsquerschnitte im Bereich von  $10^{-12} \text{ cm}^2$  gemessen werden [Bus03a]. Diese extrem schmalen Resonanzen können auch noch mit Laserintensitäten gesättigt werden, die mit handelsüblichen Diodenlasern realisierbar sind. Sie sind somit besonders für RIMS mit cw-Lasern geeignet. Die hohen Lebensdauern dieser autoionisierenden Zustände resultieren aus der Tatsache, dass ihnen die typischen Zerfallskanäle ins Kontinuum aufgrund einer zu hohen Zentrifugalbarriere verschlossen sind [Bek78]. Unter Verwendung geeigneter Dreistufen-Anregungsleitern wurden autoionisierende Zustände in Gadolinium mit Drehimpulsquantenzahlen von  $J = 1$  bis  $J = 7$  untersucht. Darauf wird ausführlicher in Anhang A eingegangen.

Bei Plutonium kann mit einer dreistufigen Anregungsleiter ausgehend vom Grundzustand ( $J = 0$ ) wegen der Auswahlregel  $\Delta J = 0, \pm 1$  höchstens ein autoionisierender Zustand mit  $J = 3$  angeregt werden. Es wurden eine Vielzahl autoionisierender Zustände unter Verwendung verschiedener Anregungsleitern sowohl mit schmalbandigen cw-Lasern als auch mit breitbandigen gepulsten Lasern untersucht. Dazu wurden unter Verwendung verschiedener Anregungsleitern umfangreiche Scans mit dem Ionisationslaser (gepulster Titan:Saphir- oder Farbstofflaser) in den zugänglichen Energiebereichen über der Ionisationsgrenze durchgeführt. Einige der stärksten Resonanzen wurden dann genauer untersucht (siehe z. B. Abb. 4.3). Bei allen lagen die gemessenen Linienbreiten über 1,7 GHz. Es wurden keine extrem schmalbandigen Resonanzen, wie sie beim Gadolinium vorkommen, beobachtet. Asymmetrien im Linienprofil, wie sie aufgrund von Konfigurationswechselwirkungen des diskreten autoionisierenden Zustands mit dem Kontinuum auftreten können [Fan61], wurden bei diesen Messungen - zumindest im Rahmen der Messgenauigkeit - nicht gefunden. Eine ausführliche Dokumentation der Messergebnisse

ist in Anhang B verfügbar.

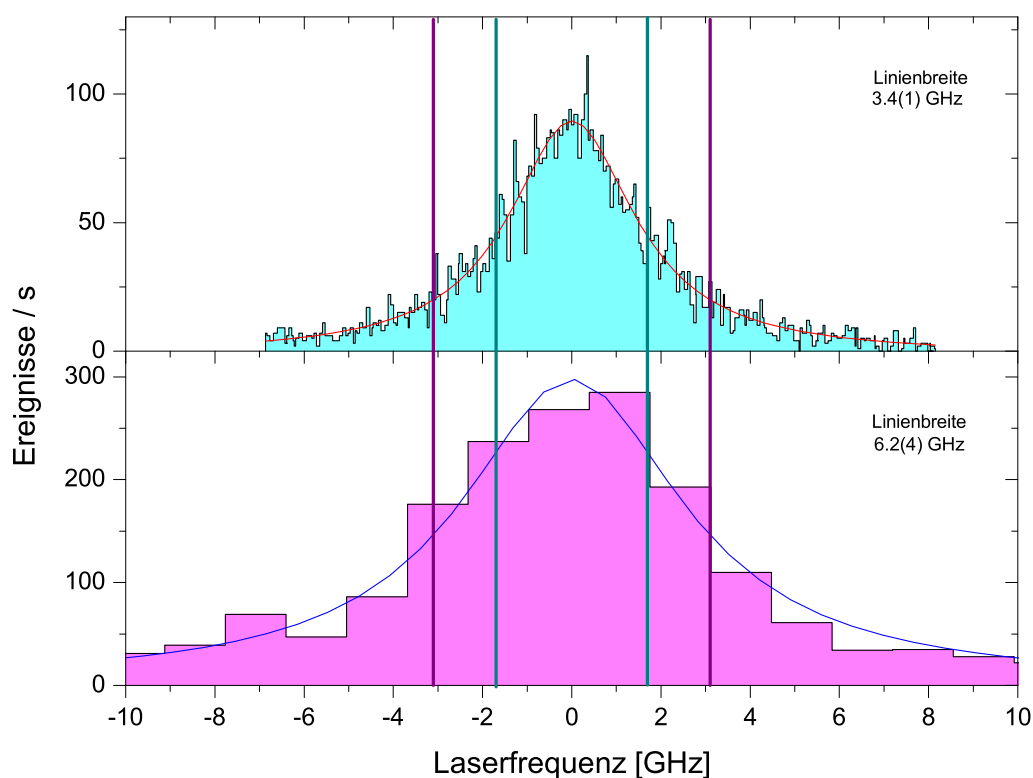


**Abbildung 4.2:** Geeignete Anregungsleitern für cw-Laser. Bei beiden Anregungsleitern können die unteren Anregungsschritte mit blauen bzw. infraroten Laserdioden realisiert werden. Die Wellenlängen der Ionisationsschritte sind für Titan:Saphir-Laser geeignet. In Anregungsleiter (a) wird ein hochliegender Rydbergzustand in Kombination mit Feldionisation ausgenutzt. Bei Anregungsleiter (b) wird ein besonders starker Übergang in einen autoionisierenden Zustand verwendet.

Die effizientesten Ionisationsschritte werden im weiteren Verlauf genauer behandelt. Folgende resonanten Ionisationszustände werden verwendet:

- $E_{AI} = 48597 \text{ cm}^{-1}$  - der feldionisierende Zustand ist in dem schon in [Gru01] eingehend mit gepulsten Lasern untersuchten Anregungsschema (Abb. 4.2a) enthalten.
- $E_{AI} = 48791 \text{ cm}^{-1}$  - der autoionisierende Zustand wird in der Anregungsleiter benutzt, mit der die Mehrzahl der RIMS-Messungen in den Kapiteln 4.4-4.7 und 5 durchgeführt wurden (Abb. 4.2b).
- $E_{AI} = 58113 \text{ cm}^{-1}$  - dieser autoionisierende Zustand ist ein besonderer Fall, weil er über einen Zwei-Photonen-Prozess angeregt wird. Dies wird in Kapitel 4.3 ausführlich behandelt, wo auch das Anregungsschema in Abb. 4.6b diskutiert wird.

Am Beispiel von  $E_{AI} = 48791 \text{ cm}^{-1}$  wurde der Einfluss breitbandiger Laser auf das Linienprofil autoionisierender Zustände untersucht. Dabei ist zu beachten, dass die gemessenen Linienformen - unter der Voraussetzung geringer Sättigung - im Wesentlichen eine Faltung des spektralen Linienprofils des Lasers mit dem natürlichen Profil des Übergangs darstellen. Bei Verwendung eines cw-Titan:Saphir-Lasers (mit einer mittleren Bandbreite von unter 10 MHz) für den Ionisationsschritt kann man jedoch davon ausgehen, dass seine spektrale Bandbreite gegenüber der natürlichen Linienbreite des untersuchten autoionisierenden Zustands vernachlässigbar ist. Das gleiche gilt für die Dopplerverbreiterung des Atomstrahls, die mit  $<150 \text{ MHz}$  ebenfalls klein im Vergleich zu den beobachteten Linienbreiten autoionisierender Zustände ist. Das heißt, dass man mit den schmalbandigen cw-Lasern sehr gut das natürliche Linienprofil autoionisierender Zustände mit Linienbreiten über 1,7 GHz abtasten kann.



**Abbildung 4.3:** Linienbreiten autoionisierender Zustände gemessen mit schmalbandigen kontinuierlichen Lasern (oben) und breitbandigen gepulsten Titan:Saphir-Lasern (unten). An beide Resonanzlinien lässt sich sehr gut eine Lorentzkurve anpassen. Aus der Differenz der Linienbreiten lässt sich die Bandbreite des gepulsten Lasers berechnen.

In Abbildung 4.3 ist ein Laserscan über den in Anregungsschema 4.2b verwendeten autoionisierenden Zustand dargestellt. Die Resonanz wurde sowohl mit schmalbandigen cw- als auch mit breitbandigen gepulsten Lasern untersucht. Die Linienbreite wurde in beiden Fällen durch die Anpassung von Lorentzkurven bestimmt ( $\Delta\nu_{cw} = 3,4(1)$  GHz,  $\Delta\nu_{gepulst} = 6,2(4)$  GHz).

Die Auswertung der Faltungsfunktion zweier Lorentzkurven, von denen die eine das spektrale Profil eines breitbandigen Titan:Saphir-Lasers darstellt, ermöglicht die Bestimmung von dessen Bandbreite  $\Delta\nu_L$ . Dies wurde in ähnlicher Form bereits in [Gru01] anhand der Faltung des Titan:Saphir-Laserprofils mit der Transmissionskurve eines Fizeau-Interferometers durchgeführt. Das gleiche ist jedoch auch mit dem breitbandig gemessenen Profil eines autoionisierenden Zustands möglich, dessen natürliches Linienprofil aus einer Messung mit schmalbandigen Lasern bekannt ist. Dazu betrachtet man die Faltung von zwei Lorentzfunktionen in Abhängigkeit von der Verstimmungsfrequenz  $\nu$ :

$$I(\nu) = K' \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\nu'^2 + \left(\frac{\Delta\nu_L}{2}\right)^2} \cdot \frac{1}{(\nu' - \nu)^2 + \left(\frac{\Delta\nu_{AI}}{2}\right)^2} d\nu' \quad (4.1)$$

$K'$  ist eine Konstante,  $\Delta\nu_L$  und  $\Delta\nu_{AI}$  stellen die Halbwertsbreiten des Titan:Saphir-Lasers bzw. des autoionisierenden Zustands dar. Eine Integration liefert das Intensitätsprofil:

$$I(\nu) = K \frac{\Delta\nu_L^3 - \Delta\nu_L^2 \Delta\nu_{AI} - \Delta\nu_L \Delta\nu_{AI}^2 + \Delta\nu_{AI}^3 + 4(\Delta\nu_L + \Delta\nu_{AI})\nu^2}{\Delta\nu_L \Delta\nu_{AI} (\Delta\nu_L^4 - 2\Delta\nu_L^2 \Delta\nu_{AI}^2 + \Delta\nu_{AI}^4 + 4\nu^2 (2\Delta\nu_L^2 + 2\Delta\nu_{AI}^2 + 4\nu^2))} \quad (4.2)$$

Durch Anpassung dieser Funktion an das breitbandig gemessene Linienprofil des autoionisierenden Zustands (Abb. 4.3, unten) erhält man die Laserbandbreite, die sich mit  $\Delta\nu_L \approx 2,6$  GHz in guter Übereinstimmung mit dem Resultat der oben erwähnten vorhergehenden Analysen ( $\Delta\nu_L \approx 2 - 3$  GHz) befindet.

Das Ergebnis zeigt, dass die Linienbreite des breitbandig gemessenen autoionisierenden Zustands innerhalb der Fehlergrenzen der Summe  $\Delta\nu_L + \Delta\nu_{AI}$  entspricht.

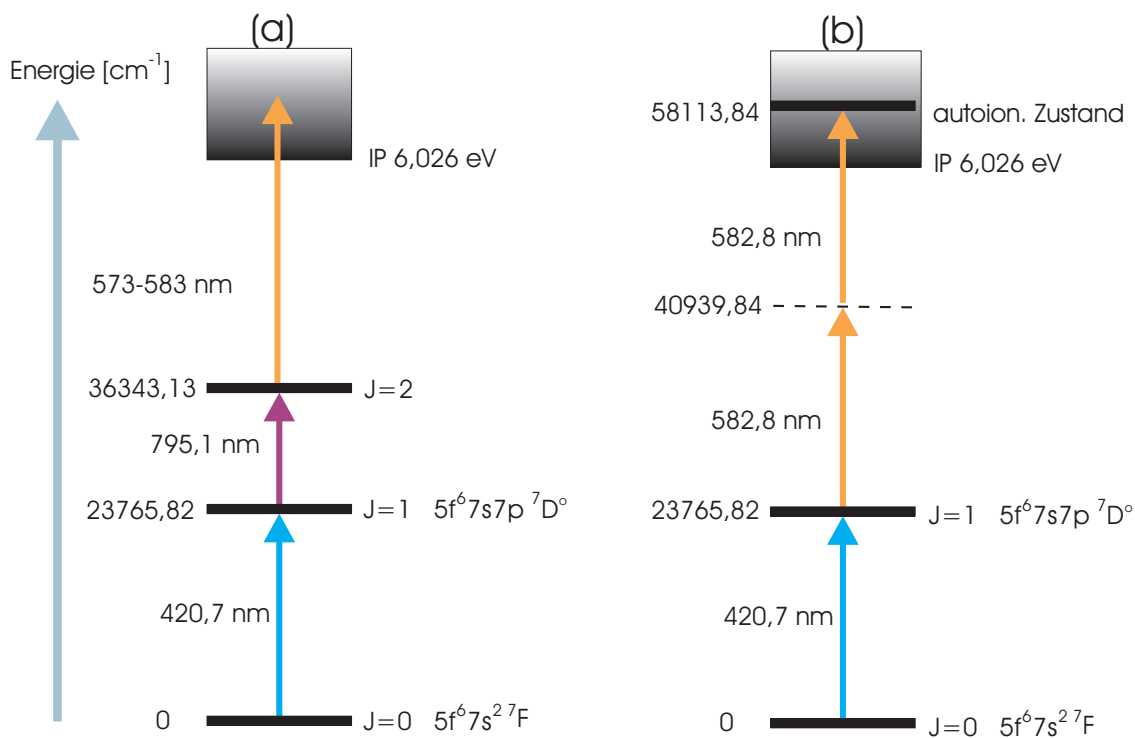
### 4.3 Zwei-Photonenübergang in einen autoionisierenden Zustand

Im Rahmen der Untersuchung autoionisierender Zustände im Plutonium wurden einige Resonanzen gefunden, die offenbar unabhängig vom zweiten Anregungsschritt der eingesetzten dreistufigen Anregungsleiter waren, denn das Abblocken des für den zweiten Schritt verwendeten Lasers verursachte nur geringfügige Änderungen im Ionensignal (siehe auch Anhang B.3).

Der experimentelle Aufbau für diese Messung bestand aus dem Quadrupol-Massenspektrometer zum massenselektiven Ionennachweis. Für die Laserionisation wurden zwei gepulste Titan:Saphir-Laser und ein gepulster Farbstofflaser (Lambda Physik FL2001) verwendet. Die Titan:Saphir-Laser wurden für die Anregung der beiden unteren Stufen der Anregungsleiter benutzt, wobei der Laser für die 1. Stufe mit einer Frequenzverdopplung gekoppelt war (siehe dazu auch Kap. 3). Für den Ionisationsschritt kam der über große Wellenlängenbereiche durchstimmbare Farbstofflaser zum Einsatz. Mit dieser Konfiguration wurden für verschiedene Anregungsleitern jeweils Bereiche von ca.  $300 \text{ cm}^{-1}$  (z. B.  $53498 \text{ cm}^{-1} - 53800 \text{ cm}^{-1}$ ) über der Ionisationsgrenze untersucht. Ein verwendetes Anregungsschema ist in Abbildung 4.4a dargestellt. Die Spezifikationen von weiteren Anregungsleitern sind in Anhang B.3 dokumentiert.

Im Verlauf dieser Messungen konnten neben einigen sehr breiten Resonanzstrukturen auch mehrere schmale autoionisierende Zustände gefunden werden. Die eingehendere Untersuchung von einigen Zuständen zeigte, dass sie unabhängig vom zweiten Anregungsschritt beobachtbar waren. Dies erfolgte durch die Analyse mehrerer Spektren, für deren Aufnahme verschiedene Anregungsleitern mit unterschiedlichen Übergängen im 2. Anregungsschritt verwendet wurden. Der 1. Anregungsschritt blieb unverändert, während mit dem 3. Laser identische Energiebereiche über der Ionisationsgrenze durchgestimmt wurden.

Wie in Anhang A am Beispiel von Gadolinium dargestellt wird, können identische autoionisierende Zustände mit unterschiedlichen Anregungsleitern beobachtet werden. In Abbildung A.2 ist zu sehen, dass sie einen perfekten Überlapp in Abhängigkeit von der Gesamtenergie ( $E_1 + E_2 + E_3$ ) aufweisen. Bei den Experimenten an Plutonium zeigen einige der autoionisierenden Zustände jedoch einen sehr guten Überlapp, wenn sie über der



**Abbildung 4.4:** Mehrstufige Anregungsleitern für Plutonium. Neben dem dreistufigen Anregungsschema (a), das zur Untersuchung autoionisierender Zustände eingesetzt wurde, besteht auch die Ionisationsmöglichkeit über einen Zwei-Photonen-Übergang in einen hochliegenden autoionisierenden Zustand (b).

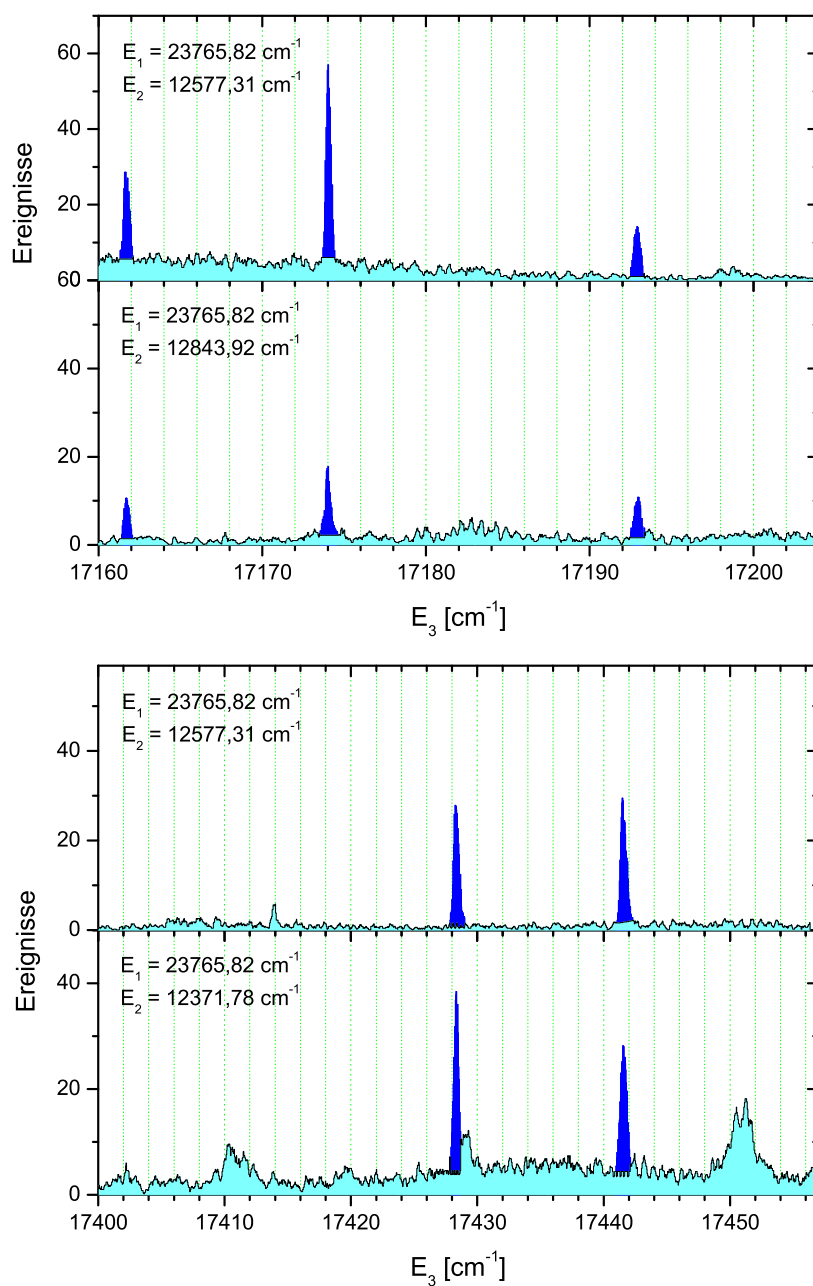
Energie des 3. Lasers ( $E_3$ )<sup>1</sup> aufgetragen werden, nicht aber, wenn man sie über der Gesamtenergie plottet. Die in Abbildung 4.5 hervorgehobenen, relativ schmalbandigen Resonanzen werden offenbar unabhängig vom 2. Anregungsschritt erzeugt. Lediglich die darunter liegenden, sehr breiten Resonanzstrukturen sind auf das Dreistufen-Anregungsschema zurückführbar. Eine ausführliche Beschreibung dieser Messungen und die Dokumentation der daraus resultierenden Daten befindet sich in Anhang B.3.

Da unter Einbeziehung solcher Zustände eine recht effiziente Ionisation mit nur zwei Lasern möglich ist und da sich die mit lediglich zwei Anregungsschritten maximal erreichbare Energie noch weit unter der Ionisationsgrenze von Plutonium befindet, kann man daraus die Schlussfolgerung ziehen, dass ein vom ersten Zwischenniveau ausgehender Zwei-Photonenübergang beteiligt ist.

Die Übergangsrate für einen Zwei-Photonenübergang in einem atomaren Zustandssystem

<sup>1</sup>Bei unveränderter Energie des 1. Anregungsschritts ( $E_1$ ).





**Abbildung 4.5:** Autoionisierende Zustände in Plutonium. Als Ionisationslaser wurde ein gepulster Farbstofflaser eingesetzt. Gezeigt werden Scans mit dem Ionisationslaser unter Verwendung verschiedener Dreistufen-Anregungsleitern. Im oberen Bild überlappen drei und im unteren Bild zwei Resonanzen unabhängig von der Wahl des zweiten Anregungsschritts  $E_2$ . Dies deutet auf einen Multi-Photonen Anregungsprozess hin, bei dem wenigstens ein Laser mit mindestens zwei Photonen beteiligt ist (siehe auch Tab. B.3).

hängt im Wesentlichen von dem Dipol-Übergangsmatrixelement  $A_{if}$  und der Anregungsintensität des Zwei-Photonenübergangs  $I_{2p}$  von einem Grundzustand  $|i\rangle$  in einen angeregten Zustand  $|f\rangle$  ab. Die Übergangsrate  $W_{fi}$  eines Zwei-Photonenübergangs [Blo76] für den speziellen Fall der Resonanzbedingung  $\nu_{if} = 2\nu_{2p}$  ist gegeben durch:

$$W_{fi}(\nu_{if} = 2\nu_{2p}) = \frac{5,55}{\Gamma_{fi}} |A_{if}|^2 I_{2p}^2 \quad (4.3)$$

$$A_{if} = \sum_k \frac{\langle f|z|k\rangle \langle k|z|i\rangle}{h(\nu_{ki} - \nu_{2p})} \quad (4.4)$$

Die Dipol-Übergangsmatrixelemente  $\langle k|z|i\rangle$  und  $\langle f|z|k\rangle$ , die den zweistufigen resonanten Übergang  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$  über den Zwischenzustand  $|k\rangle$  darstellen, werden in Einheiten des Bohrschen Atomradius  $a_0$  ausgedrückt. Energien  $h\nu$  werden in Rydbergs  $R_0$  und Laserintensitäten  $I_{2p}$  in  $W/cm^2$  angegeben.  $\Gamma_{fi}$  ist die natürliche Linienbreite des Übergangs  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$  in  $s^{-1}$ . Das Übergangsmatrixelement  $A_{if}$  beinhaltet die möglichen Einzelphotonen-Übergangsprozesse von Anfangszustand  $|i\rangle$  zum Endzustand  $|f\rangle$ , wobei unter Beteiligung von zwei Photonen das Produkt der beiden Übergangsmatrixelemente eingeht. Deren Beitrag ist umgekehrt proportional zum Abstand der Zustandsenergie  $h\nu_{ki}$  zur Zwei-Photonenenergie  $h\nu_{2p}$ . Der tatsächliche Wert von  $|A_{if}|^2$  hängt also von den jeweiligen Absorptionswirkungsquerschnitten für die Übergänge  $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$  und  $|k\rangle \rightarrow |f\rangle$  ab (Abb. 4.6). Wenn die Bedingungen, dass ein oder mehrere Zwischenzustände  $|k\rangle$  einerseits große Absorptionsquerschnitte aufweisen und ihre Zustandsenergien  $h\nu_{ki}$  andererseits in der näheren spektralen Umgebung der Zwei-Photonenenergie  $h\nu_{2p}$  liegen, erfüllt sind, so kann  $W_{fi}$  ähnliche Größenordnungen annehmen, wie sie bei Ein-Photonenprozessen möglich sind.

Die Übergangsrate eines Dipolmatrixelements  $\langle n|z|m\rangle$  kann als Funktion der spontanen Emissionsrate  $A_{nm}$  in Einheiten von  $a_0$  ausgedrückt werden [Bran83].

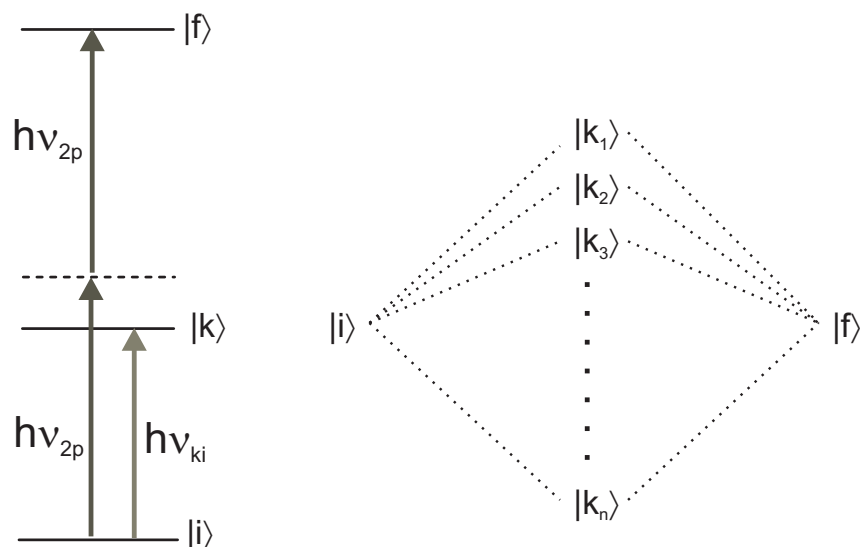
$$|\langle n|z|m\rangle|^2 = 4,94 \cdot 10^{-16} \cdot \lambda^3 A_{nm} \quad (4.5)$$

Die Übergangswellenlänge  $\lambda$  wird in nm und  $A_{nm}$  in  $s^{-1}$  angegeben.

Gleichung (4.3) kann auch in Form einer Übergangsstärke

$$\gamma_{fi} = W_{fi}/I_{2p}^2, \quad (4.6)$$

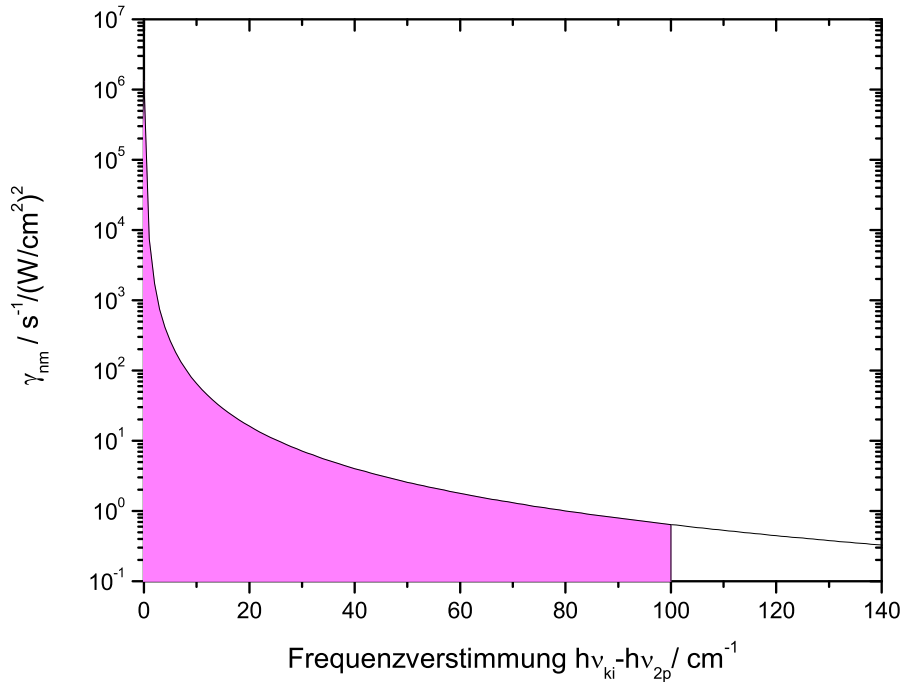
geschrieben werden. Die Größe  $\gamma_{fi}$  wurde für die Zwei-Photonen-Resonanz  $\lambda_{2p} = 582,27$  nm simuliert. Dazu musste ein plausibler Wert für  $A_{nm}$  gewählt werden. Für Plutonium sind



**Abbildung 4.6:** Schematische Darstellung eines Zwei-Photonen-Übergangs  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ . Die Stärke des Übergangs hängt wesentlich von den Absorptionswirkungsquerschnitten für die Übergänge  $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$  und  $|k\rangle \rightarrow |f\rangle$  ab. Die Übergangsrate hängt von der Anzahl der intermediären Zustände  $|k\rangle$  ab. Betrachtet man z. B. den speziellen Fall eines Ensembles von  $n$  Zuständen  $|k\rangle$  mit sehr ähnlichen Werten für den Absorptionswirkungsquerschnitt und die Frequenzverstimung  $|\nu_{if} - \nu_{2p}|$ , so wird die Übergangsrate  $W_{fi}$  um einen Faktor von  $n^2$  verstärkt.

zwar keine  $A_{nm}$ -Werte bekannt, doch liegen die  $\gamma_{fi}$  für starke Übergänge im Bereich von  $10^8 \text{ s}^{-1}$  [Mor00]. Bei dem ersten Anregungsschritt der hier besprochenen Ionisationsleitern handelt es sich z. B. um einen starken Übergang [Ger62]. Für hochliegende gebundene Zustände wurden bei Uran Lebensdauern von 50 - 100 ns gemessen. Geht man davon aus, dass es sich bei Plutonium um ein Aktinid mit ähnlichen spektroskopischen Eigenschaften wie Uran handelt, ist es möglich mit Hilfe dieser Lebensdauern, die die reziproke Summe der Übergangsstärken darstellen, einen sinnvollen Wert für  $A_{nm}$  abschätzen. Aufgrund dieser Überlegungen wurde für die in Abbildung 4.7 dargestellte Simulation  $A_{nm} = 10^7 \text{ s}^{-1}$  eingesetzt.

Die Übergangsstärke  $\gamma_{fi}$  hängt stark von der Frequenzverstimung gegenüber der Zwei-Photonenresonanz  $\lambda_2 = 582,27 \text{ nm}$  ab. Der dynamische Bereich beträgt ca. 10 Größenordnungen auf einer Einergieskala von  $\pm 5000 \text{ cm}^{-1}$  um  $h\nu_{2p}$ . Die Übergangsstärke  $\gamma_{fi}$  kann sich beträchtlich erhöhen, je mehr intermediäre Zustände  $|k\rangle$  zur Gesamtübergangsrate  $W_{fi}$  beitragen. Betrachtet man z. B. den speziellen Fall eines Ensembles von  $n$  Zuständen  $|k\rangle$  mit sehr ähnlichen Werten für den Absorptionswirkungsquerschnitt und die Frequenz-



**Abbildung 4.7:** Simulation der Übergangsstärke eines Zwei-Photonen-Übergangs für die Resonanzwellenlänge  $\lambda_2 = 582,27$  nm. Eine Abschätzung, die die verfügbare Laserintensität berücksichtigt, führt zu einem Frequenzbereich von etwa  $\pm 100$   $\text{cm}^{-1}$  (farbig markiert), in dem ein intermediärer Zustand lokalisiert sein sollte, um noch signifikant zur Zwei-Photonen-Übergangsrates beitragen zu können.

verstimmung  $|\nu_{if} - \nu_{2p}|$ , so wird die Übergangsrates  $W_{fi}$  um einen Faktor von  $n^2$  verstärkt. Die in diesem Experiment verfügbare mittlere Laserintensität für den Zwei-Photonenübergang war  $I_{2p} \approx 3$   $\text{W}/\text{cm}^2$ , bei einer Repetitionsrate von 7 kHz und Laserpulslängen von  $\Delta t_{\text{puls}} = 20$  ns. Unter der Annahme, dass die Zeitskalen der Laserpulse und der Übergangsrates ähnlich sind, gilt:  $W_{fi} \approx \Delta t_{\text{puls}}^{-1}$ . Damit ist es unter Einbeziehung von Gleichung (4.6) möglich den Bereich anzugeben, in dem ein Zwischenzustand  $|k\rangle$  liegen muss, um bei einer bekannten Laserintensität noch signifikant zur Zwei-Photonen-Übergangsrates beitragen. Im Fall der oben angegebenen Laserintensität  $I_{2p}$  und der Resonanzwellenlänge  $\lambda_{2p} = 582$  nm beträgt dieser Bereich ca.  $\pm 100$   $\text{cm}^{-1}$ . Er ist in Abbildung 4.7 hervorgehoben. Sind jedoch, wie schon diskutiert, mehrere Zustände  $|k\rangle$  vorhanden, kann sich dieser Bereich entsprechend vergrößern. Leider sind in dem betreffenden Energiebereich (40840 - 41040  $\text{cm}^{-1}$ ) keine Zustände in der Literatur bekannt.

Eine weitere Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses einfachen Zwei-Photonen-Über-

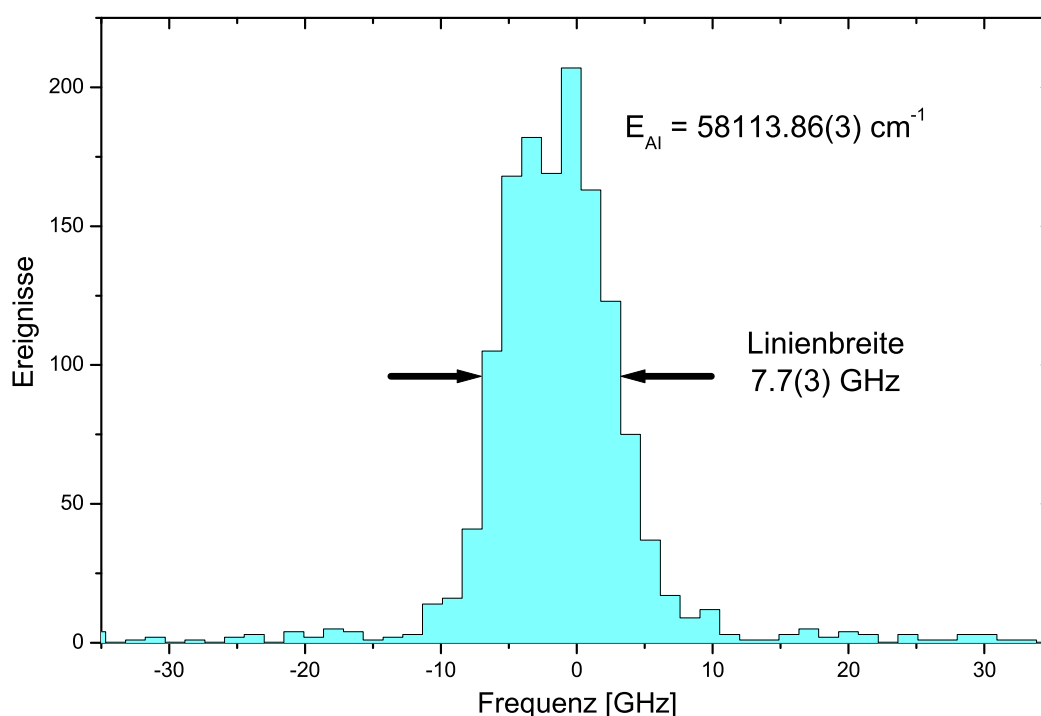
gangsmodells ist jedoch, dass der Abstand zwischen  $h\nu_{ki}$  und  $h\nu_{2p}$  wesentlich größer ist, als die Linienbreite des Zwei-Photonenübergangs  $\Delta\nu_{2p}$  [Let87]:

$$|\nu_{ki} - \nu_{2p}| \gg \Delta\nu_{2p} \quad (4.7)$$

Ist die Bedingung (4.7) nicht erfüllt, würde es sich um zwei Ein-Photonenübergänge handeln und das Modell für den Zwei-Photonenübergang wäre nicht mehr anwendbar. Das würde bedeuten, dass die Übergangsrates  $W_{fi}$  nicht quadratisch, sondern nur linear von der Laserintensität abhängt. Der in diesem Experiment benutzte Farbstofflaser hat eine Linienbreite von  $\Delta\nu_L = 3,3$  GHz [Kun97]. Berücksichtigt man, dass bei den verfügbaren moderaten Laserintensitäten von 10 - 100 kW/cm<sup>2</sup> noch keine signifikanten Sättigungsverbreiterungen auftreten, ist die Bedingung (4.7) erfüllt, wenn die Differenz  $|\nu_{ki} - \nu_{2p}|$  größer ist als  $\Delta\nu_L$ .

Der stärkste gefundene Zwei-Photonenübergang  $E_{2p} = 17174,02(2)$  cm<sup>-1</sup>, der ausgehend von einem 5f<sup>6</sup>7s7p-Zustand (<sup>7</sup>D°, J=1 und  $E_1 = 23765,82(2)$  cm<sup>-1</sup>) zu einem autoionisierenden Zustand bei  $E_{AI} = 58113,86(3)$ cm<sup>-1</sup> führt, wurde genauer untersucht. Insbesondere die Ionisationseffizienz in Abhängigkeit von der Laserintensität und die relative Ionisationseffizienz im Vergleich zu einer wohlbekanntem Dreistufen-Anregungsleiter wurden gemessen. Dazu wurde der Experimentaufbau verwendet, der in Abbildung 3.14 dargestellt ist.

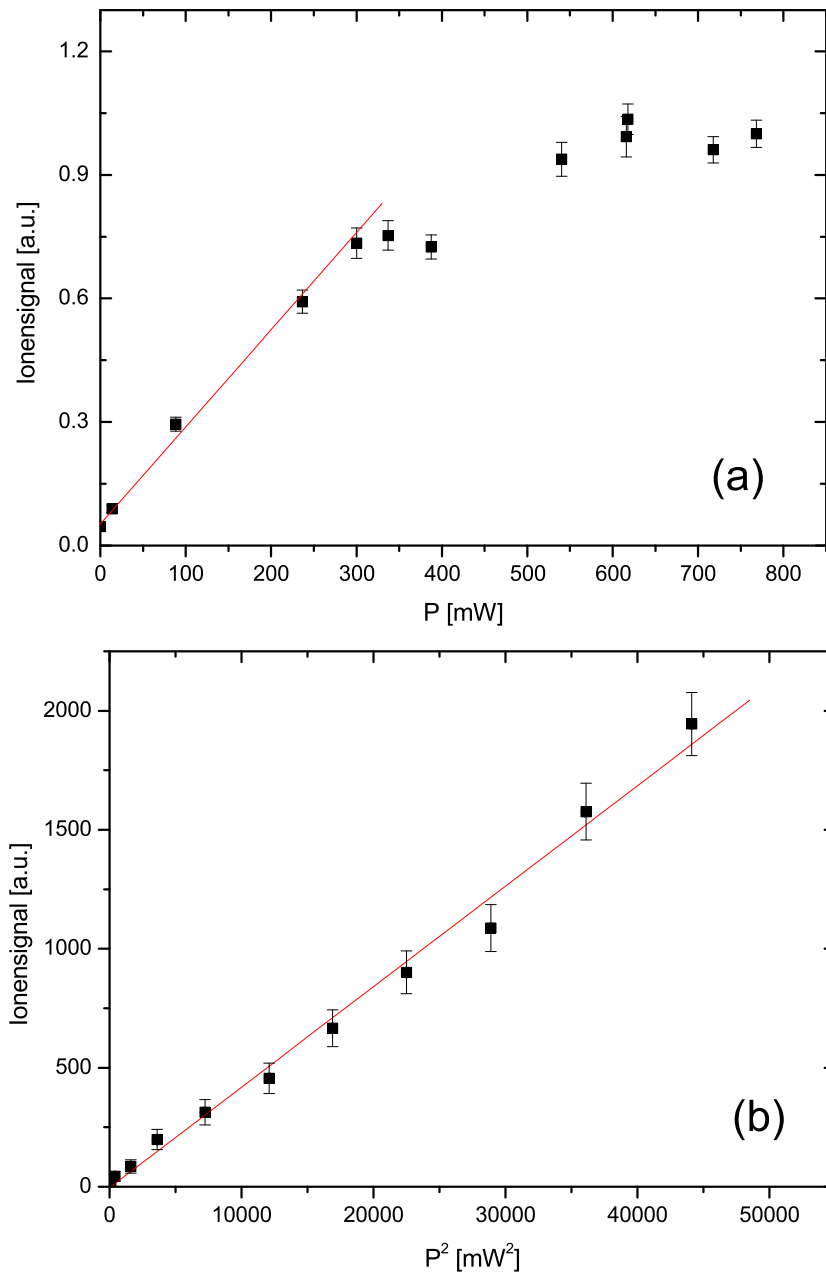
Die Ionisationseffizienz für das Zwei-Photonen-Anregungsschema ( $\lambda_1 = 420,76$  nm;  $P_1 = 35$  mW,  $\lambda_2 = 582,27$  nm;  $P_2 = 320$  mW) (Abb. 4.4b) wurde direkt mit der Effizienz des Dreistufen-Anregungsschemas ( $\lambda_1 = 420,76$  nm;  $P_1 = 35$  mW,  $\lambda_2 = 847,28$  nm;  $P_2 = 770$  mW,  $\lambda_3 = 767,53$  nm;  $P_3 = 620$  mW) verglichen, indem die den verschiedenen Ionisationspfaden entsprechenden Laser alternierend eingestrahlt und die Veränderung des Ionensignals beobachtet wurde. Das Verhältnis, der für die jeweiligen Ionisationspfade akkumulierten Ereignisse, ergibt die relative Ionisationseffizienz  $\varepsilon_{rel} = \varepsilon_{2p}/\varepsilon_{1p} = 0,29$ . Die Gesamteffizienz für das dreistufige Anregungsschema ist  $\varepsilon_{1p} = 4 \cdot 10^{-5}$  [Gru01]. Daraus lässt sich nun die Gesamteffizienz für das Zwei-Photonen-Anregungsschema mit  $\varepsilon_{2p} = \varepsilon_{1p}\varepsilon_{rel} > 10^{-5}$  abschätzen. Sie genügt damit den Anforderungen für die spurenanalytische Anwendung der RIMS an Plutonium. Der Laserscan über die Zwei-Photonen-Resonanz (Abb. 4.8) zeigt eine im Wesentlichen Gaußförmige Linie mit einer Breite von  $\Delta\nu_{2p} = 7,7(3)$  GHz. Dies ist mit der Bandbreite des Farbstofflasers von ca. 3,3 GHz und der Dopplerverbreiterung des Atomstrahls von  $< 1$  GHz verträglich.



**Abbildung 4.8:** Zwei-Photonenübergang in einen hochliegenden autoionisierenden Zustand. Der Scan mit dem Ionisationslaser zeigt eine Resonanzlinie mit einer gemessenen Linienbreite von 7,7(3) GHz mit der Gesamtenergie  $E_{AI} = 58113,86(3) \text{ cm}^{-1}$  über dem Grundzustand ( $5f^67s^2 \text{ } ^7F, J=0$ ). Ausgehend von dem ersten angeregten Zustand ( $5f^67s7p \text{ } ^7D^o, J=1$ ) wird der autoionisierende Zustand über die Absorption von zwei Photonen ( $E_{2p} = 17174,02(2) \text{ cm}^{-1}$ ) populiert.

Die Bedingungen für eine dopplerfreie Zwei-Photonen-Anregung sind in diesem Fall nicht erfüllt, weil keine gegenläufigen und entsprechend polarisierte Lichtwellen verwendet wurden. Außerdem ist die Laserlinienbreite wesentlich größer als die Dopplerverbreiterung des Atomstrahls.

Die Resonanzüberhöhung der Linie beträgt  $\approx 180$  und liegt damit fast eine Größenordnung über den Resonanzüberhöhungsfaktoren der meisten dreistufigen Anregungsleitern. Bei Letzteren kann der erste bzw. zweite Anregungsschritt zur Ionisation beitragen, was den nicht-resonanten Untergrund erhöht und die optische Selektivität verringert. Bei Anregungsleiter 4.4b ist dies nicht der Fall, da der unterste gebundene Zwischenzustand relativ weit von der Ionisationsgrenze entfernt ist, so dass es nicht mehr möglich ist, mit  $\lambda_1$  das Atom in einem Schritt nicht-resonant zu ionisieren.



**Abbildung 4.9:** Ionensignal in Abhängigkeit von der Laserintensität. (a) Ein Ein-Photonen-Übergang in einen autoionisierenden Zustand ( $\lambda_3 = 790,28$  nm) zeigt eine lineare Abhängigkeit von der eingestrahlteten Laserleistung, die proportional zur Intensität ist. Bei höheren Intensitäten ist die Linearität aufgrund von Sättigungseffekten nicht mehr gegeben. (b) Wie von der Theorie vorhergesagt, ist das Ionensignal des Zwei-Photonen-Übergangs ( $\lambda_{2p} = 582,82$  nm) linear zur *quadratischen* Laserleistung. Sättigungseffekte sind im Messbereich nicht zu beobachten.

Die Zwei-Photonen-Ionisationseffizienz wurde in Abhängigkeit von der Laserintensität untersucht und auch hier ist ein Vergleich mit einem Ein-Photonen-Übergang in einen autoionisierenden Zustand ( $\lambda_3 = 790,28$  nm) aufschlussreich. Abbildung 4.9a zeigt in Übereinstimmung mit der Theorie einen linearen Zusammenhang von Ionisationseffizienz und Laserintensität<sup>2</sup>, solange Sättigungseffekte, die bei höheren Intensitäten zunehmend in Erscheinung treten, noch nicht dominant sind. Im Gegensatz dazu zeigt Abbildung 4.9b für den Zwei-Photonen-Übergang eine lineare Abhängigkeit in Bezug auf die *quadratische* Laserintensität. Dies zeigt in Einklang mit (4.3), dass es sich in der Tat um einen echten Zwei-Photonen-Übergang handelt und dass Bedingung (4.7) erfüllt ist, obwohl der Beitrag von naheliegenden Zwischenzuständen  $|k\rangle$  beträchtlich sein muss, um einen so effizienten Übergang bei relativ moderaten Laserintensitäten zu ermöglichen. Bei ähnlichen Untersuchungen zur Resonanzionisation von Nickel [Lie96] konnten ebenfalls Zwei-Photonen-Übergänge in autoionisierende Zustände beobachtet werden. Allerdings lagen die dort eingesetzten Laserintensitäten um ca. drei Größenordnungen über denen, die bei diesem Experiment zur Anwendung kamen. Sättigungseffekte konnten in dem zur Verfügung stehenden Messbereich nicht beobachtet werden.

Ein derartiges Anregungsschema, das unter Einbeziehung eines sehr effizienten Zwei-Photonenübergangs in einen hochliegenden autoionisierenden Zustand die Zahl der notwendigen Laser von üblicherweise 3 auf 2 reduziert und außerdem noch die optische Selektivität bei vergleichbarer Ionisationseffizienz verbessert, ist eine ernstzunehmende Alternative zu den bisher für die Spurenanalyse von Plutonium verwendeten Dreistufen-Ionisationsleitern. Es gibt einige Möglichkeiten die Effizienz des Verfahrens noch zu verbessern, die in dieser Arbeit nicht mehr untersucht werden konnten. Die einfachste Option ist die Erhöhung der Laserleistung im Ionisationsschritt, die dann durch eine Rückreflexion des Laserstrahls nochmals verdoppelt werden kann. Ein schmalbandiger Laser ( $\Delta\nu_L < 1$  GHz) würde den spektralen Überlapp verbessern. Dann besteht nach geeigneter Polarisation des Lasers auch die Möglichkeit der dopplerfreien Anregung des Übergangs.

---

<sup>2</sup>Die Laserintensität ist bei konstantem Laserfokus proportional zur mittleren Laserleistung, die die eigentliche experimentelle Messgröße darstellt und in Abb. 4.9 auf der horizontalen Achse aufgetragen ist.



## 4.4 Sättigung der Übergänge

Die Sättigung eines atomaren Übergangs zwischen zwei Zuständen ( $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ ) ist dadurch gekennzeichnet, dass sich im zeitlichen Mittel die Gesamtpopulation ( $N = N_i + N_f$ ) gleichmäßig auf den unteren Zustand ( $N_i$ ) und den angeregten Zustand ( $N_f$ ) verteilt. Aus den Ratengleichungen (siehe Kap. 2.1), die die Populationsdynamik eines Zwei-Niveau-Systems beschreiben, lässt sich aus deren Lösung (2.12) für den Grenzfall  $t \rightarrow \infty$  eine einfache Funktion für das Populationsdichtenverhältnis in Abhängigkeit vom Photonfluss  $\Phi$  [Photonen/s/cm<sup>2</sup>] ableiten:

$$\frac{N_f}{N}(\Phi, t \rightarrow \infty) = \frac{\sigma\Phi/A_{fi}}{1 + 2\sigma\Phi/A_{fi}} \quad (4.8)$$

Der Photonfluss ist proportional zur Laserintensität  $I_L = \hbar\omega\Phi$ . Der Absorptionswirkungsquerschnitt  $\sigma$  und die spontane Emissionsrate  $A_{fi}$  sind mit der Sättigungsintensität über die Beziehung  $I_{sat} = \hbar\omega A_{fi}/2\sigma$  verknüpft. Damit lässt sich (4.8) in einer Form schreiben, die als Modellfunktion zur Bestimmung von Sättigungsintensitäten mittels RIMS benutzt werden kann.

$$S(I_L) = S_{max} \cdot \frac{I_L/I_{sat}}{1 + I_L/I_{sat}} \quad (4.9)$$

$S$  ist die gemessene Ionensignalintensität, die mit der Sättigung des Übergangs bei zunehmender Laserintensität  $I_L$  gegen  $S_{max}$  konvergiert. Durch eine  $\chi^2$ -Anpassung der Funktion an einen Satz von Messdaten erhält man schließlich  $I_{sat}$ , das als freier Parameter im Anpassungsalgorithmus definiert ist.

Es gibt andere Modelle zur Bestimmung der Sättigungsintensität, die sich ebenfalls aus dem Ratengleichungsansatz ableiten lassen. So liefert z. B. die Annahme, dass die Wechselwirkungsdauer etwa der Lebensdauer<sup>3</sup> des angeregten Zustands entspricht (also  $A_{fi} \cdot t \approx 1$ ), ein auf einer Exponentialfunktion basierendes Modell, das sich ebenfalls gut an die Messdaten anpassen lässt. Die Näherung ist sinnvoll für Laser mit Pulsdauern  $\leq 50$  ns [Rus89].

Bei cw-Lasern entspricht die Wechselwirkungsdauer der Durchflugszeit der Atome durch den Laserstrahl, welche wesentlich größer ist, als die typischen Lebensdauern angeregter

<sup>3</sup>Die Lebensdauer  $\tau$  eines angeregten Zustands ist umgekehrt proportional zur Summe der spontanen Emissionsraten  $A_{fi}$ . Bei starken Übergängen kann man unter Vernachlässigung anderer Zerfallskanäle die Näherung  $1/\tau \approx A_{fi}$  machen.

Zustände. Aus diesem Grund ist es plausibel die Modellfunktion (4.9) zur Berechnung der Sättigungsintensitäten von cw-Lasern einzusetzen (siehe Abb. 4.10). Es ist zu beachten, dass es sich bei den hier präsentierten Ergebnissen um *relative* Sättigungsintensitäten in einem Drei-Stufen-Anregungsschema handelt. D. h., die jeweils für einen Anregungsschritt gemessene Sättigungsintensität hängt auch von dem Sättigungsgrad der anderen Anregungsschritte ab, wobei sowohl der räumliche als auch der spektrale Überlapp der drei Laserstrahlen mit dem Atomstrahl berücksichtigt werden muss. Es wird generell eine Faltung von spektralem Laser- und Linienprofil betrachtet. So führt z. B. eine zunehmende Sättigungsverbreiterung und die damit verbundene Anregung weiterer Geschwindigkeitsklassen im dopplerverbreiterten Atomstrahl (siehe dazu Abb. 3.10) im 1. Anregungsschritt nicht zu einer Erhöhung der Ionisationsrate, wenn die nachfolgenden Anregungsschritte nicht ebenso stark gesättigt werden können, so dass auch dort diese Geschwindigkeitsklassen erfasst werden.

Die breitbandigen Titan:Saphir-Laser überlappen spektral vollständig mit dem Atomstrahl. Durch geometrische Randbedingungen (Blenden vor der Wechselwirkungszone) wird dennoch nur einen Teil davon erfasst. Dies hat zur Folge, dass die Sättigungsintensität nicht gegen einen Grenzwert konvergiert [Hor03]. Da die Pulsdauern der Titan:Saphir-Laser mit  $\geq 50$  ns groß gegenüber den typischen Lebensdauern angeregter Zustände sind, ist die Näherung für lange Wechselwirkungszeiten (4.9) auch hier mit ausreichender Genauigkeit anwendbar. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.11 dargestellt.

Die Laserintensität  $I_L$  wird als Funktion der Laserleistung  $P_L$  und der Fokussierung des Laserstrahls in der Wechselwirkungszone  $A_F$  in  $\text{W}/\text{cm}^2$  angegeben.

$$I_L = \frac{P_L}{A_F}, \quad \begin{cases} P_L = P_L & , \text{cw-Laser} \\ P_L = \frac{\bar{P}_L}{R_R \cdot \Delta t_{puls}} & , \text{gepulste Laser} \end{cases} \quad (4.10)$$

Während für cw-Laser  $P_L$  direkt angegeben werden kann, wird für hochrepetierende, gepulste Laser jedoch eine mittlere Leistung  $\bar{P}_L$  gemessen, die unter Berücksichtigung der Repetitionsrate  $R_R$  und der mittleren Pulsdauer  $\Delta t_{puls}$  in die Pulsleistung umgerechnet werden muss. Die Repetitionsrate der Titan:Saphir-Laser liegt bei 7,0 kHz und die mittlere Pulsdauer beträgt  $\Delta t_{puls} = 70$  ns.

Die Fokusfläche  $A_F$  wurde über die Auswertung der Intensitätsprofile der Laserstrahlen in der Wechselwirkungszone ermittelt. Die mit einer hochauflösenden CCD-Kamera aufgenommenen Profile weisen eine gaußsche Intensitätsverteilung auf. Als Begrenzungs-

**Tabelle 4.1:** Sättigungsleistungen und Sättigungsintensitäten von Anregungsschema 4.2b.

	$P_{\text{sat}}^{\text{cw}}$ [mW]	$\bar{P}_{\text{sat}}^{\text{gepulst}}$ [mW]	$I_{\text{sat}}^{\text{cw}}$ [W/cm <sup>2</sup> ]	$I_{\text{sat}}^{\text{gepulst}}$ [W/cm <sup>2</sup> ]
$\lambda_1$	0,050(7)	1,4(2)	0,003(1)	26(7)
$\lambda_2$	10(2)	20(2)	0,68(26)	371(94)
$\lambda_3$	>500	312(50)	>34	5800(1600)

kriterium für die Berechnung der Fokusfläche  $A_F$  wurde eine  $1/e^2$ -Intensitätsschranke gewählt. Auf diese Weise konnte für die cw-Laser, die nach der Fokussierung durch eine Zylinderlinse ein elliptisches Strahlprofil haben, eine Fokusfläche von  $A_F \simeq 0,015 \text{ cm}^2$  bestimmt werden. Die gepulsten Titan:Saphir-Laser haben dagegen ein radialsymmetrisches Strahlprofil mit  $A_F \simeq 0,11 \text{ cm}^2$ . Danach erhält man mit (4.10) aber lediglich eine - mit einem relativ großen Fehler behaftete - mittlere Intensität, da die tatsächliche Intensitätsverteilung innerhalb  $A_F$  orts- und wellenlängenabhängig ist. Deswegen wird zunächst bei der Auswertung der im Folgenden vorgestellten Versuche zur Bestimmung der Sättigungsintensität mit den gemessenen Größen - also der Laserleistung  $P_L$  (bzw.  $\bar{P}_L$  bei gepulsten Lasern) gearbeitet. Die mittels (4.9) berechneten Sättigungsleistungen  $P_{\text{sat}}$  können dann über (4.10) auch als Intensitäten ausgedrückt werden (siehe Tabelle 4.1).

Zur Bestimmung der Sättigungsleistungen wurde in Abhängigkeit von der Laserleistung für die einzelnen Anregungsschritte von Schema 4.2b die Intensität des Pu-Ionensignals gemessen. In Abbildung 4.10 sind die auf das maximale Ionensignal normierten Intensitäten über der cw-Laserleistung aufgetragen. Die Fehlerbalken entsprechen dem statistischen Fehler. Für  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  konnte über die Anpassung von (4.9) die Sättigungsleistung  $P_{\text{sat}}$  ermittelt werden. In dem Ionisationsschritt  $\lambda_3$  stand mit dem cw-Titan:Saphir-Laser jedoch nicht genügend Leistung zur Verfügung, um einen Sättigungseffekt - d. h. eine Konvergenz gegen das maximale Ionensignal - beobachten zu können. Daher war in diesem Fall keine genaue Anpassung von (4.9) möglich.  $P_{\text{sat}}(\lambda_3)$  kann somit nur als Untergrenze angegeben werden (siehe Tabelle 4.1). Auf die gleiche Weise wurden die Sättigungskurven mit den gepulsten Lasern aufgenommen (Abb. 4.11).

Die in Tabelle 4.1 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass die zur Sättigung benötigte Laserintensität bei gepulsten Lasern um 2 - 4 Größenordnungen über der Sättigungsintensität für cw-Laser liegt. Eine Ursache für die Differenz ist der geringe spektrale Über-

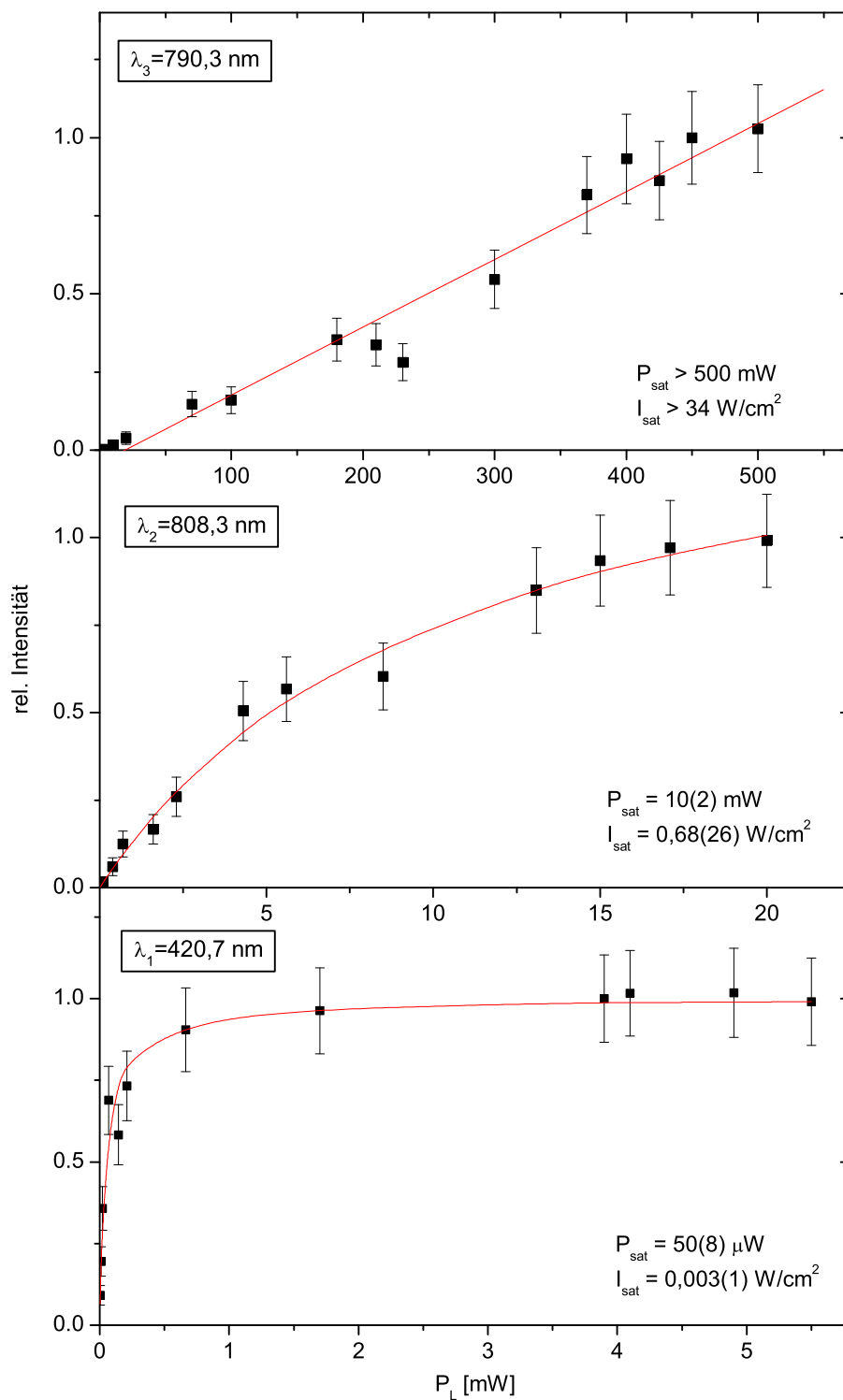


Abbildung 4.10: Sättigungskurven für schmalbandige cw-Laser.

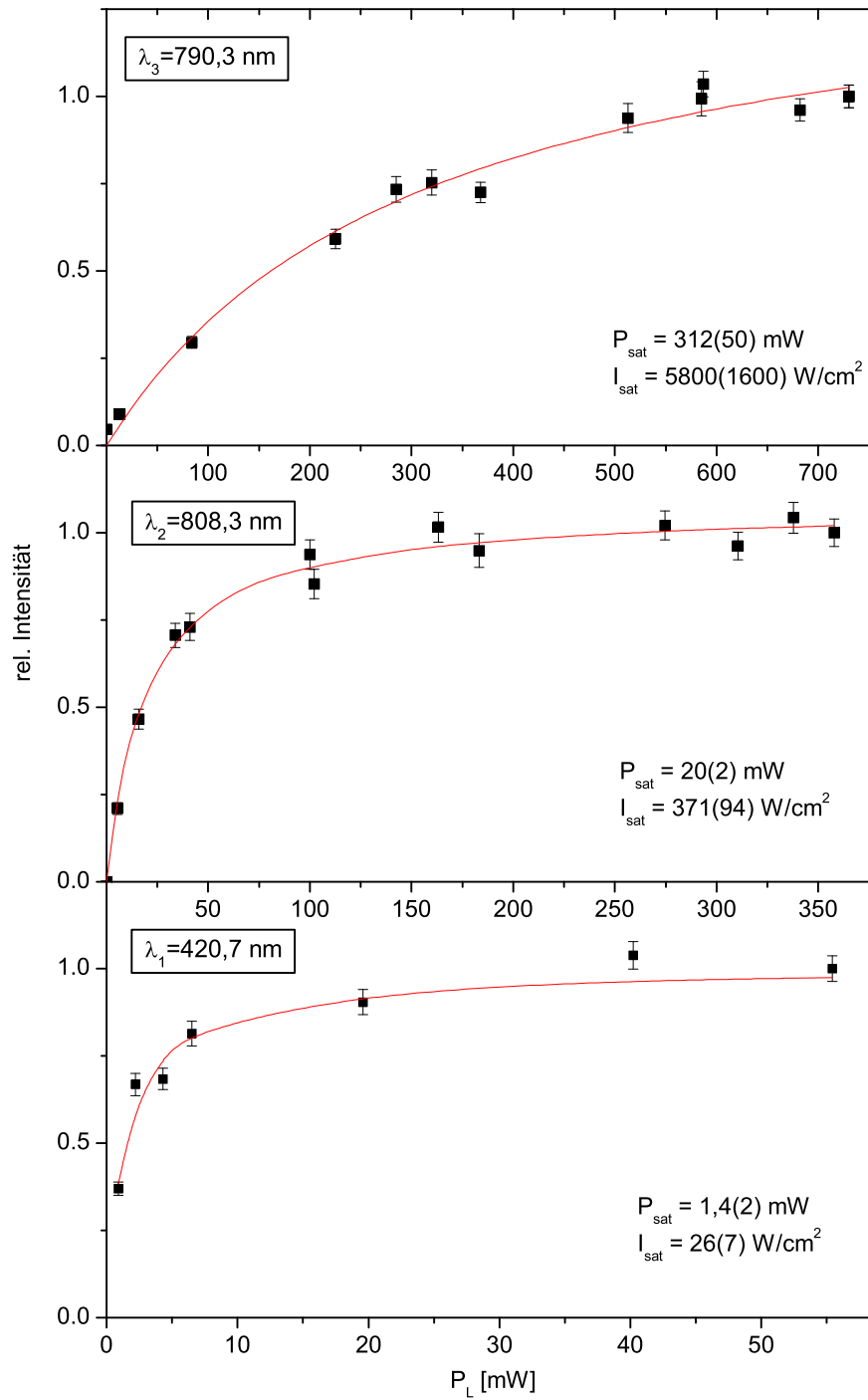


Abbildung 4.11: Sättigungskurven für gepulste Laser.

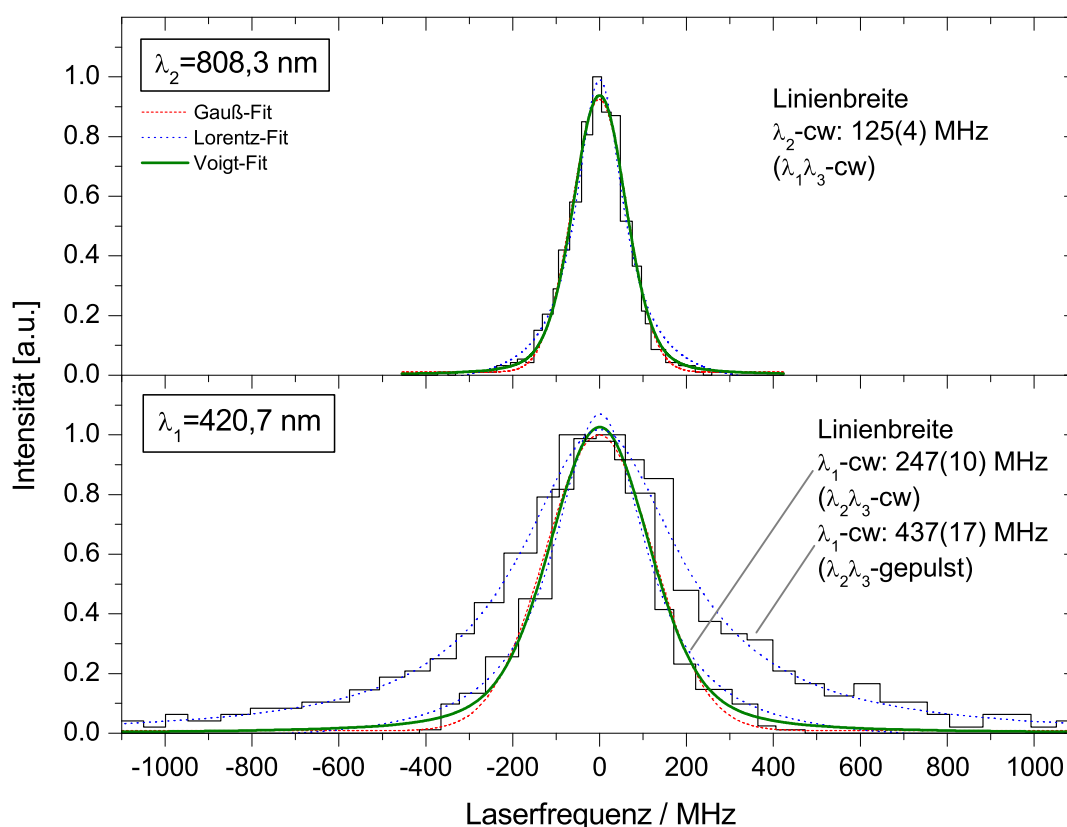
lapp der breitbandigen Puls laser mit den Resonanzlinien, deren Linienbreiten sogar unter Berücksichtigung der Dopplerverbreiterung noch um mehr als eine Größenordnung kleiner als die Laserbandbreiten sind (siehe nachfolgendes Kap. 4.5). Die Ausnahme bildet der Übergang in den autoionisierenden Zustand ( $\lambda_3$ ), wo Linienbreite und Laserbandbreite etwa gleich groß sind (Abb. 4.3). Hier ist auch der Unterschied zwischen  $I_{sat}^{cw}$  und  $I_{sat}^{gepulst}$  am geringsten. Eine weitere Erklärung für die Unterschiede sind räumliche und spektrale Modenfluktuationen der Puls laser. Der Durchgang der Laser durch eine Multimodefaser erzeugt eine Vielzahl von Transversalmoden. Betrachtet man die einzelnen Laserpulse, so ist die Intensitätsverteilung nicht homogen und damit auch der räumliche Überlapp der Pulse der verschiedenen Anregungsschritte nicht optimal. Ähnliche Argumente gelten auch für die longitudinalen Lasermoden, die ebenfalls pulsabhängig fluktuieren und so in einem nicht-optimalen spektralen Überlapp der Anregungsschritte resultieren [Sew03].

## 4.5 Linienbreiten von Übergängen zwischen gebundenen Zuständen

Die Linienbreiten der autoionisierenden Zustände und die Auswirkungen verbreiternder Effekte werden ausführlich in Kapitel 4.2 und Anhang B behandelt. Auch die Linienbreiten und der Einfluss von Sättigungseffekten unter Verwendung gepulster Titan:Saphir-Laser auf die Übergänge in Anregungsschema 4.2a (Kap. 4.2) wurde bereits in [Gru01] diskutiert. An dieser Stelle wird auf die Linienformen und -breiten der Anregungsschritte 1 und 2 von Schema 4.2b bei der cw-RIMS eingegangen.

Die Linienbreiten und -formen atomarer Übergänge werden maßgeblich durch die experimentellen Parameter bestimmt. Eine Ausnahme bilden die in Kapitel 4.2 und Anhang B präsentierten autoionisierenden Zustände, deren natürliche Linienbreiten so groß sind ( $>1,7$  GHz), dass die Auswirkungen der experimentellen Bedingungen, wie z. B. Doppler- und Sättigungsverbreiterung, im Vergleich dazu vernachlässigt werden können. Ein wesentlicher Faktor, der auch in Kapitel 3.1.2 erörtert wird, ist die Dopplerverbreiterung des Atomstrahls. Dieser inhomogene Verbreiterungseffekt äußert sich in einer Linienform mit einem Gauß-Profil. Er wird im Wesentlichen durch die Temperatur und die geometrische Struktur der Atomstrahlquelle bestimmt. Der zweite relevante Faktor ist die Sättigung

der Übergänge, die, wie in Kapitel 4.4 gezeigt wird, speziell für den 1. Anregungsschritt von Bedeutung ist, da dieser mit der verfügbaren Laserintensität vielfach gesättigt werden kann. Bei der damit verbundenen Sättigungsverbreiterung handelt sich um einen homogenen, lorentzförmigen Verbreiterungseffekt. Dies wird u.a. auch mit der Gleichung (4.8) beschrieben, wenn man den Absorptionswirkungsquerschnitt  $\sigma$  als Funktion der Laserverstimmung in Bezug auf die Resonanzfrequenz betrachtet [Mil88]. Die Kombination der beiden Linienformen entspricht einem Voigt-Profil, das die Einhüllende der auf ein Ensemble der Dopplerklassen verteilten homogenen Linien darstellt [Dem00].



**Abbildung 4.12:** Linienbreiten bei der cw-RIMS. Die Linienform von  $\lambda_2$  (oben) wird von einer Gaußförmigen Dopplerverbreiterung dominiert. Bei  $\lambda_1$  (unten) tritt aufgrund der homogen verbreiternden Sättigung des Übergangs die Lorentzförmige Komponente des Übergangs in den Vordergrund. Der Einsatz von gepulster Laseranregung für  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$  macht sich in einer zusätzlichen Verbreiterung von  $\lambda_1$  bemerkbar.

In Abbildung 4.12 werden Scans mit cw-Lasern über den 1. und 2. Anregungsschritt von Schema 4.2b gezeigt. Für  $\lambda_1$  stand eine Leistung von  $P_1 = 5$  mW zur Verfügung, was für

eine ca. 100-fache Sättigung des Übergangs ausreicht. Die Leistung im 2. Schritt  $P_2 = 17$  mW ermöglicht dagegen nur die 1-2-fache Sättigung. Die Linienform wird in diesem Fall hauptsächlich durch die Dopplerverbreiterung bestimmt. Die Ähnlichkeit von Gauß- und Voigt-Fit zeigt, dass der Lorentzanteil an der Linienform hier nur gering sein kann. Die Linienbreite wurde über den Gauß-Fit mit  $\Delta\nu_2 = 125(4)$  MHz bestimmt. Im Vergleich dazu ist bei  $\lambda_1$  der Lorentzanteil wesentlich größer. Der Voigt-Fit folgt im Linienmaximum zwar eher dem Gauß-Profil, in den Flanken orientiert er sich jedoch mehr am Lorentz-Profil. Das weist auf eine signifikante Sättigungsverbreiterung hin, was sich auch in einer Linienbreite von  $\Delta\nu_1 = 247(10)$  MHz auswirkt.

Werden die oberen Anregungsschritte  $\lambda_2$  und  $\lambda_3$  mit gepulsten Lasern durchgeführt, wird eine Linienbreite von  $\Delta\nu_1 = 437(17)$  MHz gemessen. Die gepulste Laseranregung mit mittleren Leistungen von  $P_2 = 400$  mW und  $P_3 = 450$  mW ermöglicht die ca. 20-fache Sättigung des 2. Anregungsschritts, was aufgrund der schnellen Entvölkerung des 1. angeregten Niveaus eine homogene Verbreiterung von  $\lambda_1$  zur Folge hat. Diese ist so groß, dass der Dopplereffekt vollständig überlagert wird. An die Resonanz lässt sich sehr gut eine Lorentz-Kurve anpassen, die von dem entsprechenden Voigt-Fit nicht unterscheidbar ist .

Die Resonanzlinien lassen sich so zwar qualitativ gut beschreiben, aufgrund der Einschränkung durch den Einsatz geringer Teilchenzahlen war die zur Verfügung stehende Dynamik des Messbereichs jedoch relativ gering. Selbst unter Resonanzbedingungen wurden nur Ionenzählraten von wenigen Hertz erreicht. Das bedeutet, dass die sehr geringen Zählraten im Bereich der Linienflanken sich negativ auf die Genauigkeit des Fits auswirken. Deswegen sind die Linienbreiten, die aus der Anpassung von Gauß- und Lorentz-Kurven hervorgehen im Rahmen ihrer Fehlergrenzen identisch.

## 4.6 Hyperfeinstruktur

Magnetische und elektrische Kernmomente sind die Ursache für die Hyperfeinstrukturaufspaltung (HFS) atomarer Zustände. D. h. sie tritt bei Isotopen mit ungepaarten Nukleonen bzw. ungerader Nukleonenzahl in Erscheinung. Das magnetische Dipolmoment des Kerns



$\vec{\mu}_I$  koppelt mit dem magnetischen Feld der Hüllenelektronen  $\vec{B}_0$  an der Kernposition zu:

$$V_{HFS} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_0 \quad (4.11)$$

Dieser Term kann als Störpotenzial aufgefasst werden, das zum Hamiltonoperator des Gesamtelektronensystems  $H_0$  hinzuaddiert wird. Der Beitrag von  $V_{HFS}$  ist im Allgemeinen klein gegenüber der in  $H_0$  enthaltenen Coulombwechselwirkung und - bei schweren Elementen - der relativistischen Feinstrukturkorrektur.  $\vec{\mu}_I$  ist eine Funktion des Kernspins  $\vec{I}$ , während  $\vec{B}_0$  vom Hüllendrehimpuls  $\vec{J}$  abhängt:

$$\vec{\mu}_I = \frac{\mu_I \mu_K}{\hbar} \frac{\vec{I}}{I}, \quad \vec{B}_0 = \bar{B}_0 \frac{\vec{J}}{\hbar J} \quad (4.12)$$

Mit  $\bar{B}_0$  ist das zeitlich gemittelte Magnetfeld des Elektronensystems an der Kernposition bezeichnet und  $\mu_K$  ist das magnetische Moment des Protons.  $V_{HFS}$  kann also auch als das Resultat einer Kopplung von Kernspin  $\vec{I}$  und Hüllendrehimpuls  $\vec{J}$  zu einem Gesamtdrehimpuls  $\vec{F}$  betrachtet werden.

$$\vec{F} = \vec{I} + \vec{J} \quad (4.13)$$

Nach den Regeln für die Addition von Drehimpulsen kann die Quantenzahl  $F$  folgende Werte annehmen:

$$F = |I - J|, |I - J| + 1, \dots, I + J - 1, I + J \quad (4.14)$$

Damit ist auch die Multiplizität der HFS-Aufspaltung von  $2I + 1$  für  $I \leq J$  oder  $2J + 1$  für  $J < I$  gegeben. Unter Berücksichtigung von  $\vec{I} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2}(\vec{F}^2 - \vec{I}^2 - \vec{J}^2)$  und der Drehimpulseigenwerte  $\vec{F}^2 \rightarrow \hbar^2 F(F + 1)$  (dito für  $\vec{J}$  und  $\vec{I}$ ) lässt sich schließlich die Störenergie des magnetischen Kerndipolmoments herleiten, wobei die Größe der Aufspaltung  $A = \mu_I \mu_K \bar{B}_0 / IJ$  bestimmt wird.

$$\Delta E_{HFS} = \frac{A}{2} [F(F + 1) - I(I + 1) - J(J + 1)] \quad (4.15)$$

Daraus ergibt sich der Energieabstand benachbarter Hyperfeinzustände - die sogenannte Intervallregel:

$$\Delta E(F) - \Delta E(F - 1) = A \cdot F \quad (4.16)$$

Diese direkte Proportionalität zu  $F$  gilt allerdings nur für sphärisch symmetrische Kerne, die kein elektrisches Quadrupolmoment besitzen. D. h. bei Kernen mit nicht symmetrischer Ladungsverteilung muss der Hamiltonoperator des Gesamtsystems  $H_0 + V_{HFS}$

mit einer Quadrupol-Korrektur ergänzt werden. Daraus ergibt sich neben der Hyperfeinstrukturkonstante  $A$  eine zusätzliche Konstante  $B$  aus der Kopplung des elektrischen Quadrupolmoments und des elektrischen Feldgradienten des Elektronensystems am Kernort. Sie wird in Zusammenhang mit zusätzlichen Faktoren aus Quantenzahlen zu  $\Delta E_{HFS}$  addiert. Die Korrektur ist jedoch abgesehen von stark deformierten Kernen recht klein gegenüber der  $A$ -Komponente von  $\Delta E_{HFS}$  [Bran83, May85].

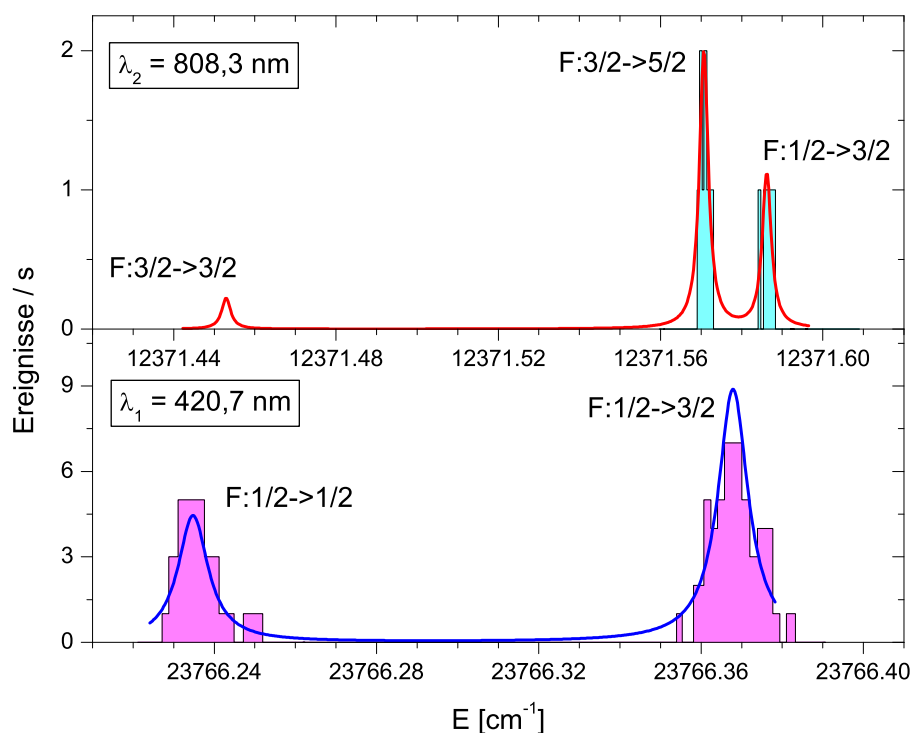
Für elektrische Dipolübergänge zwischen zwei Hyperfeinzuständen ( $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$ ) gilt die Auswahlregel  $\Delta F = 0, \pm 1$  unter Ausschluss des Übergangs  $F_i = 0 \rightarrow F_f = 0$ . Die Übergangsstärken werden mit der folgenden Formel beschrieben:

$$S(F_i \rightarrow F_f) = \frac{(2F_f + 1)(2F_i + 1)}{2I + 1} \left\{ \begin{array}{ccc} J_f & F_f & I \\ F_i & J_i & 1 \end{array} \right\}^2 \quad (4.17)$$

Maßgeblich für die Intensitätsverhältnisse ist das statistische Gewicht (entsprechend der Entartung) der HFS-Multipletts. Dabei ist die Summe aller  $S(F_i \rightarrow F_f)$  auf 1 normiert [Sob92].

Die am häufigsten vorkommenden Plutoniumisotope mit Hyperfeinstruktur sind  $^{239}\text{Pu}$  ( $I = 1/2$ ) und  $^{241}\text{Pu}$  ( $I = 5/2$ ). Für  $^{239}\text{Pu}$  erwartet man in Anregungsschema 4.2b nach der Auswahlregel und (4.14) für den 1. Anregungsschritt zwei Resonanzübergänge ( $F : 1/2 \rightarrow 1/2$  und  $F : 1/2 \rightarrow 3/2$ ), im 2. Anregungsschritt drei Übergänge ( $F : 1/2 \rightarrow 3/2$ ,  $F : 3/2 \rightarrow 3/2$  und  $F : 3/2 \rightarrow 5/2$ ) und im 3. Schritt 3 - 4 Übergänge in Abhängigkeit von der Drehimpulsquantenzahl des autoionisierenden Zustands.  $^{241}\text{Pu}$  hat aufgrund seines höheren Kernspins eine komplexere Hyperfeinstruktur mit drei Linien im 1. Schritt, 9 Linien im 2. Schritt und 9 - 14 Resonanzlinien im 3. Anregungsschritt. Die HFS dieses Isotops konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht werden, weil die Aktivität der für diese Messungen notwendigen Probenmenge von mindestens  $10^{12}$  Atomen eine nicht vertretbare Kontamination der Apparatur zur Folge gehabt hätte. Daher wurde sich auf die Untersuchung der HFS von  $^{239}\text{Pu}$  beschränkt.

Die Hyperfeinstruktur im 1. Anregungsschritt ist mit dem frequenzverdoppelten gepulsten Titan:Saphir-Laser auch unter extremer Abschwächung (zur Vermeidung von Sättigungsverbreiterung) kaum messbar. Im Gegensatz dazu lässt sie sich mit einem cw-Laser sehr gut auflösen. In Abbildung 4.13 (unten) wird ein Laserscan über den 1. Anregungsschritt ( $\lambda_1 = 420,7 \text{ nm}$ ) gezeigt, der mit einem schmalbandigen Diodenlaser ( $P_1 = 5 \text{ mW}$ ) durchgeführt wurde. Zur Anregung des 2. und 3. Schritts wurden gepulste Titan:Saphir-Laser



**Abbildung 4.13:** Gemessene Hyperfeinstrukturaufspaltungen von  $^{239}\text{Pu}$  in Anregungsschema 4.2b im Vergleich mit einer HFS-Simulation (glatte Kurven).

verwendet ( $\lambda_2 = 808,3 \text{ nm}$ ,  $P_2 = 360 \text{ mW}$ ;  $\lambda_3 = 790,3 \text{ nm}$ ,  $P_2 = 520 \text{ mW}$ ). Die Bandbreite der gepulsten Laser reicht aus, um den spektralen Überlapp mit allen, vom Diodenlaser angeregten, Hyperfeinkomponenten zu gewährleisten, ohne dass eine Frequenzkorrektur der Laser notwendig ist. Auf diese Weise konnte ein aufwendiger zwei- bzw. dreidimensionaler Scan vermieden werden, welcher wegen der dafür notwendigen, wesentlich größeren Messzeit mit der eingesetzten Probenmenge von  $1,7 \cdot 10^{12}$  Atomen nicht durchführbar gewesen wäre.

Die HFS-Übergänge  $F : 1/2 \rightarrow 1/2$  und  $F : 1/2 \rightarrow 3/2$  konnten sehr gut aufgelöst werden. Die Größe der Aufspaltung wurde durch die Anpassung von Lorentzkurven ermittelt (Tab. 4.2). Der zugehörige Messfehler ergibt sich aus den Anpassungsfehlern des Fitprogramms und dem Fehlerfortpflanzungsgesetz. Mit der Intervallregel (4.16) kann der A-Faktor für das  $5f^6 7s 7p$ -Niveau berechnet werden (Tab. 4.2). Die glatte Kurve in Abbildung 4.13 (unten) ist keine Fit-Funktion, sondern eine HFS-Simulation, basierend auf den Gleichungen (4.15) und (4.17). Bei der Simulation wurden die Laserbandbreite, die

**Tabelle 4.2:** Hyperfeinstruktur von  $^{239}\text{Pu}$  in Anregungsschema 4.2b. Angegeben sind die gemessenen HFS-Aufspaltungen, die Schwerpunktsenergie des HFS-Multipletts  $E_{\text{cms}}$  für den 1. und 2. Anregungsschritt sowie die A-Faktoren für deren Endzustände.

	Niveau	$J$	$E_{\text{cms}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	HFS-Aufspaltung [MHz]	A-Faktor [MHz]
$\lambda_1$	$5f^67s7p$	1	23766,320(1)	3992(13)	2661(9)
$\lambda_2$	$5f^67s8s$	2	12371,568(1)	464(9)	1416(27)
$\lambda_1$	$5f^67s7p$	1	23766 <sup>a</sup>	3893(9)	2595(6)

<sup>a</sup> Literaturwert [Ger69]

Schwerpunktsenergie des HFS-Multipletts, der Kernspin, sowie die Drehimpulsquantenzahlen und die A-Faktoren von Anfangs- und Endzustand berücksichtigt. Das Ergebnis zeigt eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Übergängen, wenn auch die gemessenen Linienintensitäten leicht von der Theorie abweichen. Mögliche Ursachen dafür sind zum einen die relativ geringe Ionenzählrate, zum anderen kann eine kleine Verstimmung des 2. Anregungsschritts zur Folge haben, dass eine HFS-Komponente leicht unterdrückt wird, da sie nicht voll im Intensitätsmaximum des 2. Anregungslasers liegt.

**Tabelle 4.3:** Anregungsenergien für die HFS-Komponenten von  $^{239}\text{Pu}$  in Anregungsschema 4.2b.

	HFS-Übergang	$E_{\text{HFS}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	HFS-Übergang	$E_{\text{HFS}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\lambda_1$	$F : 1/2 \rightarrow 1/2$	23766,235(1)	$F : 1/2 \rightarrow 3/2$	23766,368(1)
$\lambda_2$	$F : 3/2 \rightarrow 5/2$	12371,571(1)	$F : 1/2 \rightarrow 3/2$	12371,586(1)
$\lambda_3$	$F : 5/2 \rightarrow (?)$	12653,573(1)	$F : 3/2 \rightarrow (?)$	12653,677(1)

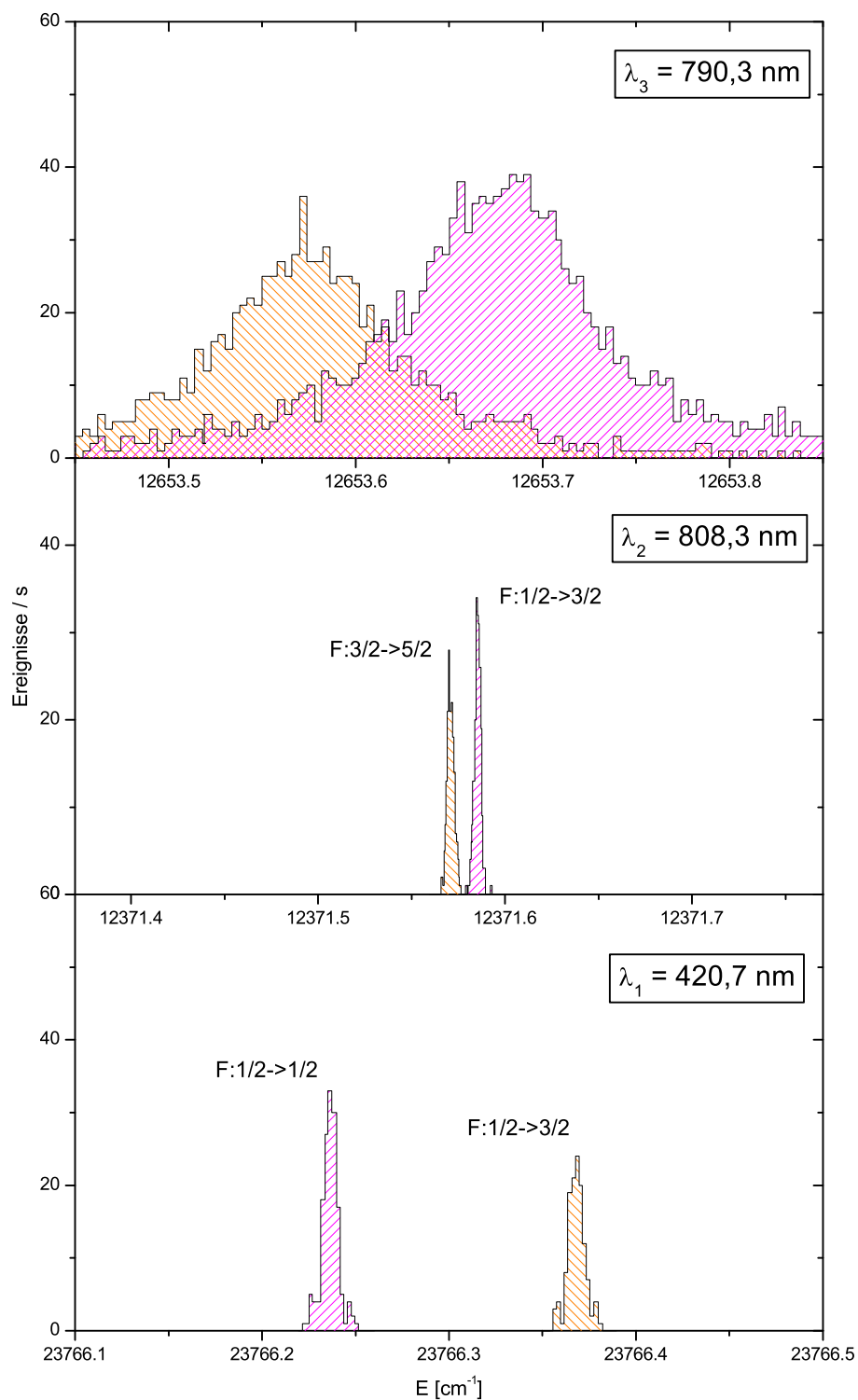
Abbildung 4.13 (oben) zeigt zwei Hyperfeinkomponenten des 2. Anregungsschritts. Für diese Messung wurden im 1. und 3. Anregungsschritt breitbandige gepulste Laser eingesetzt ( $\lambda_1 = 420,7 \text{ nm}$ ,  $P_1 = 44 \text{ mW}$ ;  $\lambda_3 = 790,3 \text{ nm}$ ,  $P_2 = 520 \text{ mW}$ ). Über die HFS-Komponenten des 2. Schritts wurde ein cw-Diodenlaser ( $\lambda_2 = 808,3 \text{ nm}$ ,  $P_2 = 13 \text{ mW}$ ) durchgestimmt. Wegen der im Vergleich zu Schritt 1 geringeren Sättigung (siehe Kap. 4.4) war die Zählstatistik sehr klein, aber ausreichend, um die stärksten HFS-Übergänge zu identifizieren. Der schwächste HFS-Übergang, der nach Gleichung (4.17) einen Anteil von weniger als 10% an der Gesamtintensität des HFS-Multipletts hat, konnte jedoch nicht

beobachtet werden. Dabei handelt es sich um den  $F : 3/2 \rightarrow 3/2$  Übergang.

Unter Verwendung des für das  $5f^67s7p$ -Niveau ermittelten A-Faktors konnte die HFS-Simulation so angepasst werden, dass sie gut mit den gemessenen  $F : 1/2 \rightarrow 3/2$  und  $F : 3/2 \rightarrow 5/2$  Übergängen zusammenpasst. Der sich aus der Simulation ergebende A-Faktor für das  $5f^67s8s$ -Niveau und die Schwerpunktsenergie des HFS-Multipletts sind ebenfalls in Tab. 4.2 verzeichnet. Der zugehörige Fehler ergibt sich aus der Fehlerfortpflanzung der eingesetzten Parameter.

Für den 3. Anregungsschritt war eine derartige Analyse der Hyperfeinstruktur nicht möglich. Aufgrund der hohen Pulsintensitäten und der Tatsache, dass die Energie der Photonen aus dem 1. Schritt ausreichend für die nicht-resonante Ionisation ist, kann der 1. und 2. Anregungsschritt nicht mit gepulsten Lasern durchgeführt werden, weil dann die Untergrundzählrate durch nicht-resonante Ionisation zu groß für eine sinnvolle Messung ist. Außerdem ist wegen der relativ schwachen Sättigung des 3. Anregungsschritts (siehe Kap. 4.4) die Ionisationseffizienz wesentlich geringer, als bei der Ionisation mit einem gepulsten Laser, obwohl mit  $P_3 = 600$  mW wesentlich mehr cw-Laserleistung zur Verfügung steht, als für die mit Diodenlasern durchgeführten unteren Anregungsschritte.

Ein kontinuierlich angeregter 3. Schritt kann nur in einer vollständig kontinuierlichen Anregungsleiter erfolgreich eingesetzt werden, weil der räumliche Überlapp besser optimiert werden kann und weil so keine *duty-cycle*-Verluste auftreten. Unter der ausschließlichen Verwendung von cw-Lasern kann jedoch immer nur eine Hyperfeinkomponente mit einem Laser abgetastet werden, wie in Abbildung 4.14 gezeigt ist. Dort werden zwei Anregungspfade dargestellt - beginnend mit dem  $F : 1/2 \rightarrow 1/2$  bzw. dem  $F : 1/2 \rightarrow 3/2$  Übergang in das  $5f^67s7p$ -Niveau. Der 2. Anregungsschritt endet dann in der  $F = 3/2$  bzw.  $F = 5/2$  Komponente des  $5f^67s8s$ -Niveaus. Schließlich wird mit dem 3. Schritt in jedem Anregungspfad eine unterschiedliche HFS-Komponente des autoionisierenden Zustands angeregt. Die Skalierungen der horizontalen Achsen der drei Plots in Abbildung 4.14 sind innerhalb eines dargestellten Energiebereichs von  $0,4 \text{ cm}^{-1}$  identisch. Eine Gesamtdrehimpulsquantenzahl  $F$  oder ein A-Faktor kann den HFS-Komponenten des autoionisierenden Zustands nicht zugeordnet werden, weil das  $J$  des Zustands nicht bekannt ist. Außerdem ist seine Linienbreite so groß, dass sich mehrere, nahe beieinander liegende oder schwache HFS-Linien in den Resonanzkurven verstecken könnten. Die Anregungsenergien der einzelnen HFS-Komponenten sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.



**Abbildung 4.14:** HFS-Angregungspfade in  $^{239}\text{Pu}$  unter Verwendung von Anregungsschema 4.2b.

Abbildung 4.14 setzt sich aus 6 Einzelmessungen zusammen, bei denen ein Laser durchgestimmt wurde, während die anderen Laser auf das Maximum der HFS-Komponente des jeweiligen Anregungspfad eingestellt waren. Da es sich um unabhängige Messungen handelt, stimmen die gemessenen Linienintensitäten nicht mit den theoretischen Intensitäten der HFS-Multipletts überein. Dafür können geringfügige Schwankungen der Ofentemperatur oder ein Nachlassen der Atomstrahlintensität im Verlauf des Experiments verantwortlich sein. Dennoch kann man sagen, dass die Gesamteffizienzen der beiden Anregungspfade sich nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Zur Durchführung von Isotopenverhältnismessungen sind prinzipiell also beide Anregungspfade geeignet. Da bei der Bestimmung von Isotopenverhältnissen die Laser unter Berücksichtigung der Isotopieverschiebung alternierend von der Resonanzfrequenz eines Isotops auf die Resonanzfrequenz eines anderen Isotops verfahren werden müssen, kann man den Anregungspfad wählen, der die maximale Isotopieverschiebung zum Nachbarisotop und somit auch die größere optische Selektivität aufweist. Ist eine besonders hohe Selektivität nicht notwendig, ist der erforderliche Durchstimmbereich der Laser reduzierbar, indem man den anderen Anregungspfad verwendet.

## 4.7 Isotopieverschiebungen

Wie die Hyperfeinstruktur ist auch die Isotopieverschiebung atomarer Zustände ein Effekt, der auf der Wechselwirkung der Elektronenhülle mit dem Atomkern beruht. Isotopeneffekte äußern sich lediglich in einer Energieverschiebung, nicht aber in einer Aufspaltung der Resonanzlinien. Entscheidend dabei sind die Kernmasse (*Masseneffekt*) und das Kernvolumen bzw. die Ladungsverteilung (*Volumeneffekt*). Der Masseneffekt läßt sich theoretisch durch die Tatsache erklären, dass die Kernmasse, als Bestandteil des Hamiltonoperators des Gesamtsystems, Einfluss auf die Energieeigenwerte der jeweiligen elektronischen Zustände hat. Der Volumeneffekt basiert im Wesentlichen auf den Abweichungen von der  $1/r$ -Abhängigkeit des Coulombpotenzials, die durch unterschiedliche Kernladungsverteilungen der Isotope verursacht wird. Weiterführende Betrachtungen zur Bedeutung der beiden Effekte für die Isotopieverschiebung sind z. B. bei [Bran83], [Kuh69] und [Tom83] verfügbar.

Prinzipiell kann man sagen, dass die Größe der Isotopieverschiebung mit größerer Kernmasse ab- und mit größerem Kernvolumen zunimmt. Am stärksten ist der Effekt in niedrigen  $s$ -Orbitalen, denn der Überlapp solcher Zustände mit dem Kernvolumen ist wesentlich größer, als das z. B. bei hochliegenden  $f$ -Orbitalen der Fall ist.

In Bezug auf die RIMS an Plutonium ist es wichtig die Isotopeneffekte innerhalb einer zu quantitativen Messungen verwendeten Anregungsleiter genau zu kennen. Die Isotopieverschiebungen innerhalb der Anregungsleiter sollten groß genug sein, um eine ausreichende optische Isotopenselektivität zu gewährleisten. Aus praktischen Gesichtspunkten sollten sie aber noch innerhalb des Durchstimmbereichs der Laser liegen.

**Tabelle 4.4:** Isotopieverschiebungen von Plutonium in den Anregungsleitern 4.2a (unten) und 4.2b (oben).

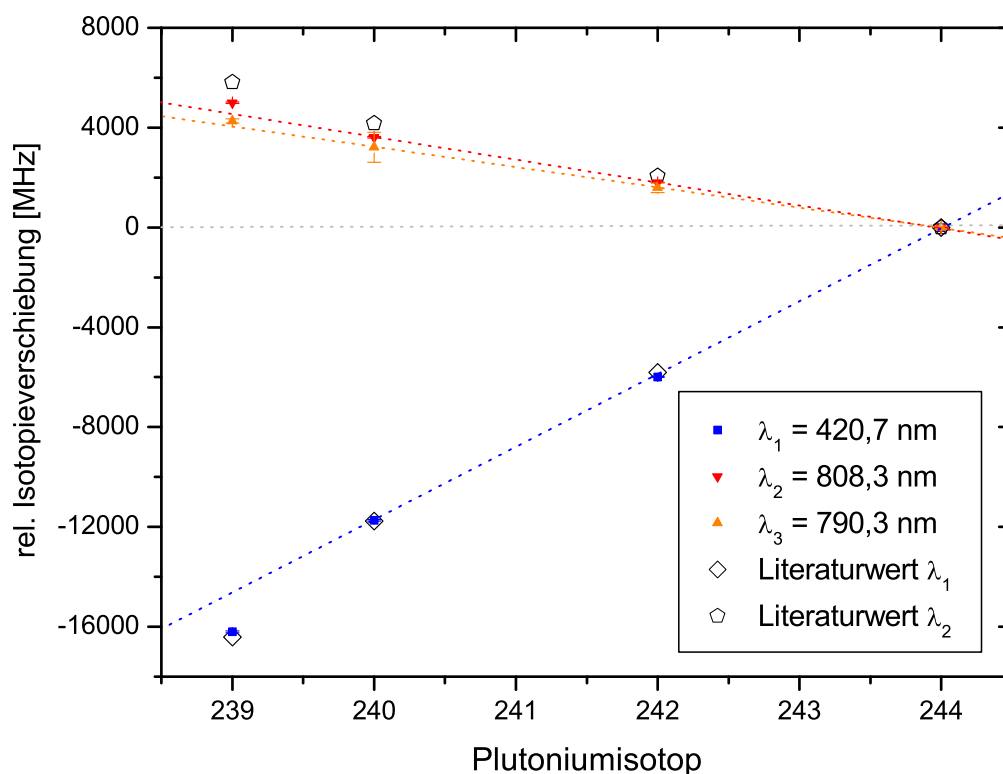
Isotop	$E_1$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$E_2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$E_3$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$^{239}\text{Pu}^a$	23766,320(1)	12371,568(1)	12653,625(2)
$^{240}\text{Pu}$	23766,171(1)	12371,614(1)	12653,66(2)
$^{242}\text{Pu}$	23765,9794(4)	12371,6743(1)	12653,714(6)
$^{244}\text{Pu}$	23765,7798(4)	12371,7344(2)	12653,767(2)
$^{242}\text{Pu}$	23765,984(64)	11802,724(16)	-
$^{244}\text{Pu}$	23765,786(78)	11802,839(11)	-

<sup>a</sup> Für  $E_1$  und  $E_2$  sind die Schwerpunkte der Hyperfeinmultipletts und bei  $E_3$  der Mittelwert der beiden bekannten HFS Komponenten angegeben.

Die Isotopieverschiebung der wichtigsten Plutoniumisotope wurde für die Anregungsleiter 4.2b bestimmt. In Abbildung 4.15 sind die relativen Isotopieverschiebungen von  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  und  $^{242}\text{Pu}$  in Bezug auf  $^{244}\text{Pu}$  dargestellt. Die entsprechenden absoluten Energien der Übergänge sind in Tabelle 4.4 dokumentiert. Die Werte wurden mit schmalbandigen cw-Lasern gemessen, indem zwei Laser fest auf das Maximum des jeweiligen Anregungsschritts eingestellt wurden, während ein Laser über die 3. Resonanz durchgestimmt wurde. Die Bestimmung der Resonanzenergie erfolgte durch die Anpassung einer Gauß- bzw. Lorentz-Kurve. Der angegebene Fehler entspricht der Unsicherheit der Kurvenanpassung. Auf diese Weise wurden auch die Isotopieverschiebungen des 1. und 2. Schritts von Anregungsleiter 4.2a für  $^{242}\text{Pu}$  und  $^{244}\text{Pu}$  vermessen. Bei einem deutlich geringeren Messfehler stimmen diese sehr gut mit den in [Gru01] angegebenen Werten für breitbandige gepulste



Laser überein.

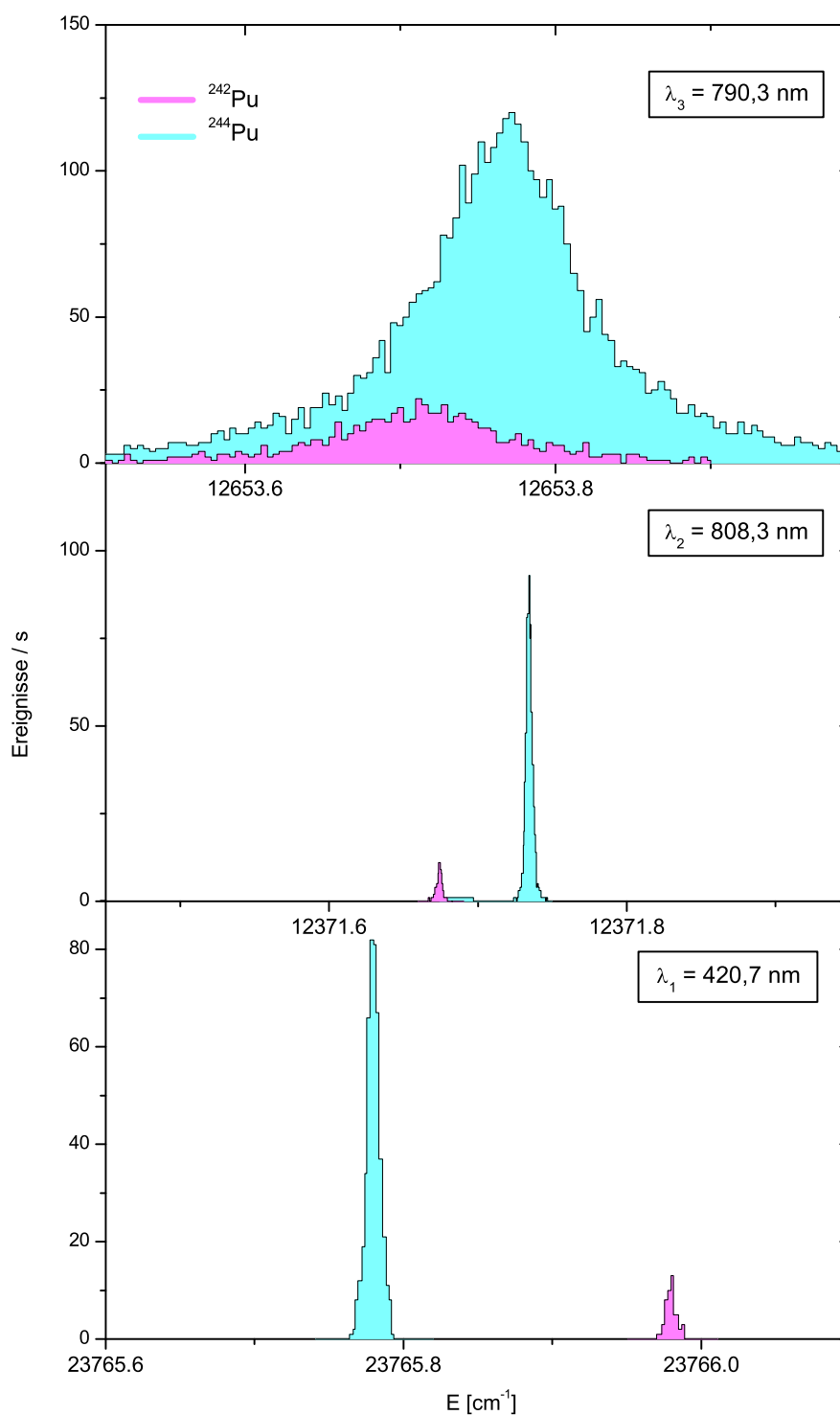


**Abbildung 4.15:** Relative Isotopieverschiebung der Isotope  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ,  $^{242}\text{Pu}$  und  $^{244}\text{Pu}$  in Anregungsschema 4.2b. Die angegebenen Literaturwerte wurden mit Hilfe von Daten aus [Bla86] und [Bla92] hergeleitet.

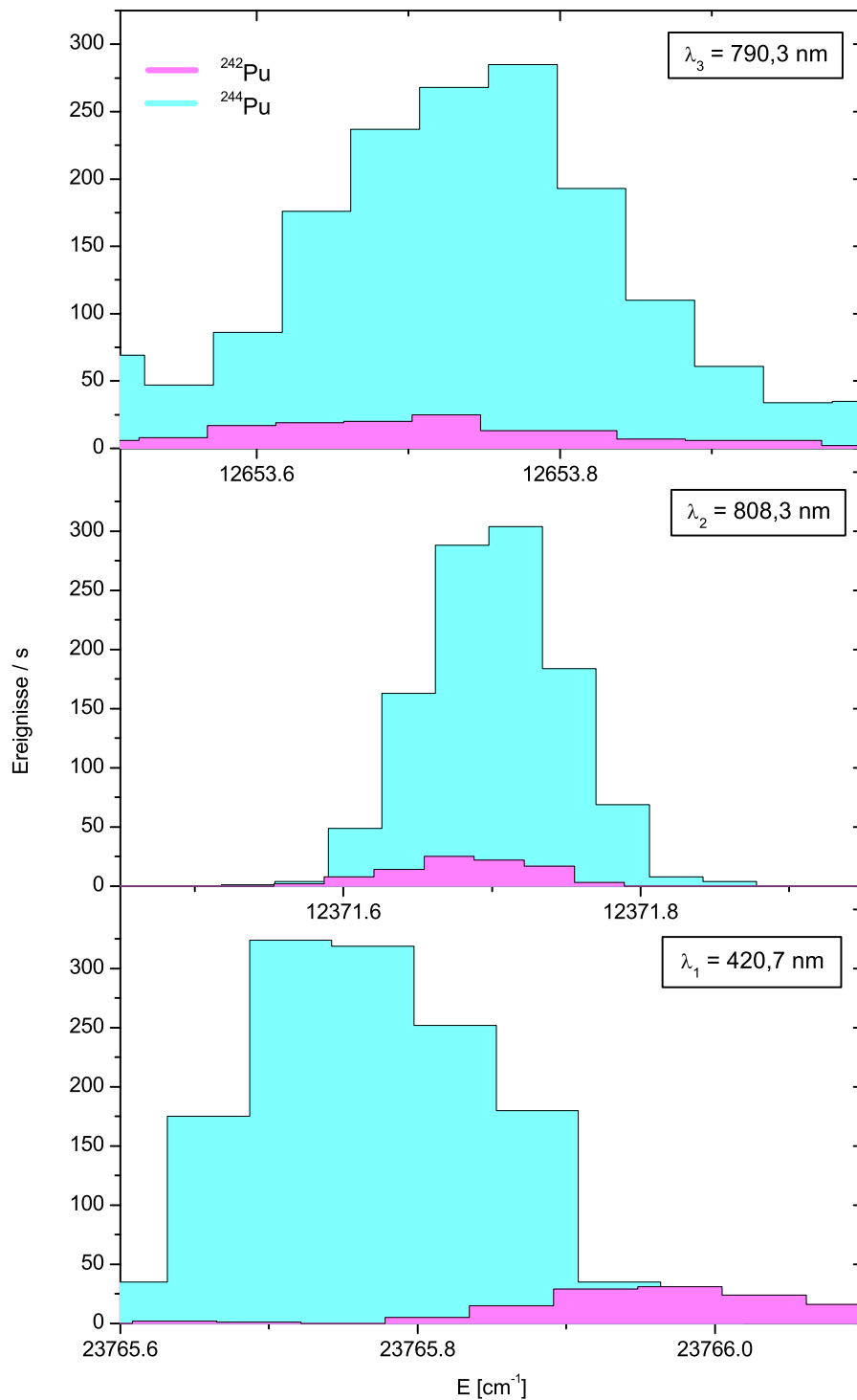
In [Bla86] wurde über die Auswertung von Hohlkathoden-Emissionsspektren eine empirische Regel für die relative Isotopieverschiebung von elektronischen Zuständen in Plutonium ermittelt. Danach gilt für die Verschiebung der meisten atomaren Zustände die folgende Verhältnisregel:

$$(^{239}\text{Pu} \leftrightarrow ^{240}\text{Pu}) : (^{240}\text{Pu} \leftrightarrow ^{242}\text{Pu}) : (^{242}\text{Pu} \leftrightarrow ^{244}\text{Pu}) = 0,781 : 1,000 : 0,978 \quad (4.18)$$

Mit den tabellierten Werten für die  $^{239}\text{Pu}$ - $^{240}\text{Pu}$ -Isotopieverschiebung [Bla92] konnten damit die relativen Verschiebungen für den 1. und 2. Anregungsschritt berechnet werden. Sie sind ebenfalls in Abbildung 4.15 angegeben und stimmen im 1. Schritt gut mit den cw-RIMS-Messwerten überein. Die geraden Isotope zeigen eine eindeutig lineare Abhängigkeit, während  $^{239}\text{Pu}$  deutlich von dieser Linearität abweicht. Dies ist auf Unterschiede in



**Abbildung 4.16:** Isotopverschiebung zwischen <sup>242</sup>Pu und <sup>244</sup>Pu in Anregungs-schemata 4.2b, gemessen mit schmalbandigen cw-Lasern.



**Abbildung 4.17:** Isotopieverschiebung zwischen  $^{242}\text{Pu}$  und  $^{244}\text{Pu}$  in Anregungs-schemata 4.2b, gemessen mit breitbandigen gepulsten Titan:Saphir-Lasern.

der Kernladungsverteilung zwischen geraden und ungeraden Isotopen - dem wohlbekannten *odd-even*-Effekt in der Isotopieverschiebung [Ott89] - zurückzuführen. Dieser Effekt ist auch in geringerem Ausmaß im 2. Anregungsschritt zu beobachten. Für den 3. Schritt kann man wegen des größeren Fehlers dazu keine eindeutige Aussage machen. Im 2. Schritt ist außerdem eine systematische Abweichung von den berechneten Werten festzustellen. Der durch die Verhältnisregel (4.18) vorgegebene Trend wird aber beibehalten.

### Optische Isotopenselektivität

Für Isotopenverhältnismessungen mit RIMS ist neben der Kenntnis der Isotopieverschiebungen innerhalb des Anregungsschemas auch die optische Selektivität von herausragender Bedeutung. Der dafür entscheidende Faktor ist neben der Größe der Isotopieverschiebung die experimentelle Linienbreite der Übergänge, die hauptsächlich von der natürlichen Linienbreite, der Dopplerverbreiterung, der Sättigungsverbreiterung und der Laserbandbreite abhängt.

Bei RIMS mit schmalbandigen Lasern ist je nach Anregungsschritt entweder die natürliche Linienbreite, die Dopplerverbreiterung oder die Sättigungsverbreiterung dominant. Das ist in Abbildung 4.16 zu beobachten, wo die Resonanzlinien der Anregungsleiter 4.2b für die Isotope  $^{242}\text{Pu}$  und  $^{244}\text{Pu}$  dargestellt sind. In der verwendeten Mischprobe lagen die Isotope etwa im Verhältnis 1:10 vor, wodurch die unterschiedlichen Signalhöhen hervorgerufen werden. Berücksichtigt man die (in Kapitel 4.4 diskutierte) Sättigung der einzelnen Anregungsschritte, so wird die Linienbreite von  $\lambda_1$  im Wesentlichen durch die Sättigung des Übergangs bestimmt, während der relativ schwach gesättigte  $\lambda_2$ -Übergang von der Dopplerbreite des Atomstrahls dominiert wird. Die Linienbreite des  $\lambda_3$ -Übergangs ist dagegen fast ausschließlich auf die natürliche Breite des autoionisierenden Zustands zurückzuführen. Im Vergleich dazu, zeigt eine identische Messreihe, die mit gepulsten Lasern durchgeführt wurde und im gleichen Maßstab in Abbildung 4.17 wiedergegeben ist, eine starke Abhängigkeit von der spektralen Bandbreite der verwendeten Laser.

Um eine Abschätzung der optischen Selektivität  $S_{opt}$  zu erhalten, betrachtet man den Überlapp der Resonanzlinien verschiedener Isotope. Die einfachste Möglichkeit dafür besteht darin, das Verhältnis der normierten Intensität von Isotop 1 ( $I_1$ ) im Intensitätsma-

ximum von Isotop 2 ( $I_2(\nu_2)$ ) zu berechnen.

$$S_{opt} = \frac{I_1(\nu_2)}{I_2(\nu_2)} \quad (4.19)$$

Dabei ist  $\nu_2$  die Resonanzfrequenz für Isotop 2.

Die Selektivität der cw-Laser ist für  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  so hoch, dass für die eingesetzten Teilchenzahlen und die relativ große Isotopieverschiebung die Flanke der Resonanzkurve des einen Isotops an der Stelle, wo sie mit der Resonanz des anderen Isotops überlappt, nicht mehr über dem Untergrund messbar ist. Deswegen wurden die Flanken angepasster Lorentz-Kurven genommen, um die Intensitätsverhältnisse abzuschätzen. Danach erhält man mit (4.19) eine optische Gesamtselektivität  $S_{opt}^{ges} = S_{opt}^{\lambda_1} \cdot S_{opt}^{\lambda_2} \cdot S_{opt}^{\lambda_3} \approx 5 \cdot 10^6$ . Wie in Kapitel 5 gezeigt wird, ist dieser Wert groß genug, um auf die Massenselektivität der RIMS-Apparatur gänzlich verzichten zu können. Mit den gepulsten Lasern - bei denen die Anregungsschritte 2 und 3 nicht sehr selektiv sind - wird dagegen nur ein  $S_{opt}^{ges} = 1 - 2 \cdot 10^1$  beobachtet. Das reicht nicht aus, um auf die Massenselektivität zu verzichten, ist aber auch zu signifikant, um bei Isotopenverhältnismessungen vernachlässigt zu werden. D. h., das Durchstimmen der Laser von einem Isotop zum anderen ist nach wie vor notwendig.

Diese Ergebnisse weisen auf zwei Möglichkeiten für die Vereinfachung des RIMS-Verfahrens hin. Die erste Möglichkeit, deren Anwendbarkeit hier bereits demonstriert wurde, besteht in dem Einsatz optisch hochselektiver, schmalbandiger Laser, so dass auf Massenselektivität weitgehend verzichtet werden und so der Schwerpunkt auf optimale Ionentransmission und Detektionseffizienz gelegt werden kann. Die zweite Möglichkeit besteht in der Verwendung sehr breitbandiger Laser, die alle Isotope gleich gut ionisieren, also keine signifikante optische Selektivität besitzen. Das würde das Durchstimmen der Laser und die aufwendige Frequenzstabilisierung ersparen. Allerdings hängt so die Isotopenselektivität auch vollständig von einem entsprechend leistungsfähigen Massenspektrometer ab.

## 5 RIMS mit kontinuierlichen Lasern

Für die Anwendung der cw-RIMS in der Ultra-Spurenanalyse ist neben der Spezifikation der apparativen Eigenschaften (siehe Kap. 3) und der laserspektroskopischen Aspekte (Kap. 4), auch die Untersuchung der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit von Isotopenverhältnismessungen eine notwendige Voraussetzung. Des Weiteren ist die Bestimmung der apparativen Gesamteffizienz von großer Bedeutung.

Zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen wurde ein Isotopengemisch mit bekannten  $^{242}\text{Pu}:$  $^{244}\text{Pu}$ -Verhältnis mittels cw-RIMS vermessen. Außerdem wurden Effizienzmessungen an  $^{239}\text{Pu}$ -Proben vorgenommen. Dabei wurden sowohl absolute Effizienzmessungen mit reiner cw-RIMS durchgeführt, als auch relative Effizienzmessungen, bei denen das mit gepulsten Titan:Saphir-Lasern erzeugte Pu-Ionensignal im direkten Vergleich zu dem cw-Laser-Ionensignal beobachtet wurde. Unter Berücksichtigung der wohlbekannteren Ionisationseffizienz, die mit dem gepulsten Titan:Saphir-Lasersystem erreicht wird, konnten Rückschlüsse auf die Gesamteffizienz der cw-RIMS gezogen werden.

Die Methode der relativen Ionisationseffizienzbestimmung ermöglicht es, dass andere Effizienz-relevante Faktoren (z.B. Atomisations-, Transmissions- und Nachweiseffizienz) weitgehend vernachlässigt werden können. Der direkte Vergleich der unterschiedlichen Ionisationsmethoden erlaubt so die Einschätzung der Eignung der kontinuierlichen Laseranregung als Werkzeug für die Ultra-Spurenanalyse. Zusätzlich wurden auch die relativen Effizienzen der Laserionisation mit einer Kombination aus gepulsten und kontinuierlichen Lasern bestimmt.

### 5.1 Isotopenverhältnismessungen

Um zu verifizieren, dass mit der cw-RIMS Isotopenverhältnisse korrekt wiedergegeben werden können, wurde ein Pu-Isotopengemisch mit einem  $^{244}\text{Pu}$ -Anteil von 88% und einem verifizierten  $^{242}\text{Pu}:$  $^{244}\text{Pu}$ -Verhältnis von 0,103 untersucht.

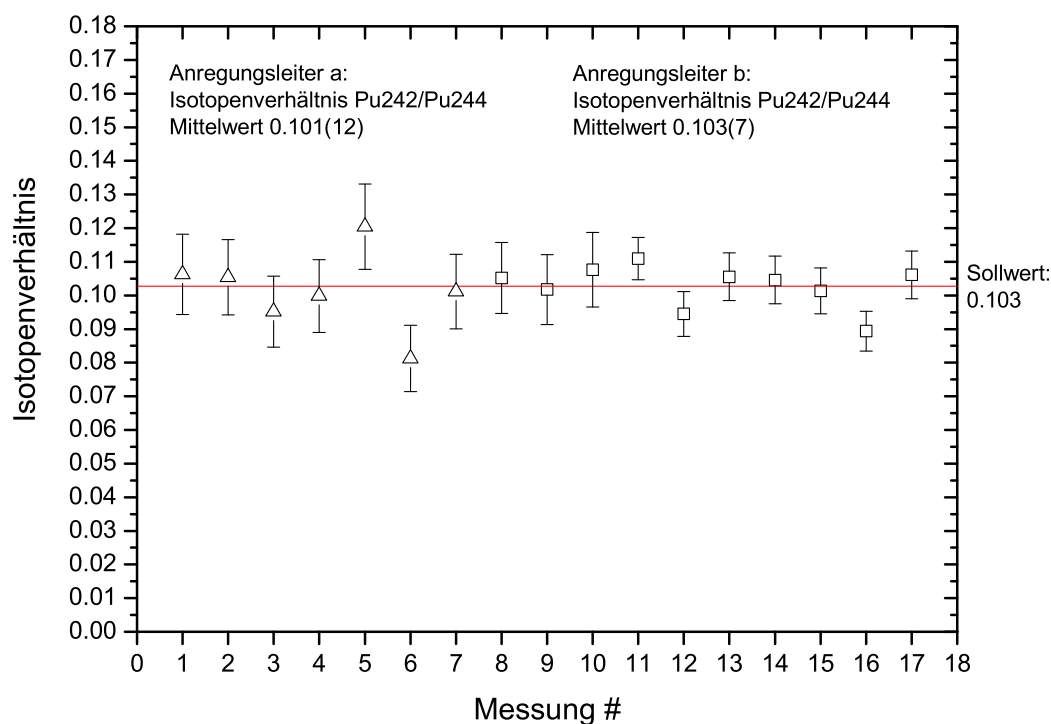
Zur Bestimmung des  $^{242}\text{Pu}:$  $^{244}\text{Pu}$ -Verhältnisses wurde eine Probe von ca.  $10^{13}$  Atomen

des Plutoniumstandards in die Atomstrahlquelle der RIMS-QMS-Apparatur eingebracht. Bei einer konstanten Ofentemperatur wurden die Laser für jeweils 120 s auf die Resonanzfrequenzen (Tab. 4.4) der Anregungsleiter 4.2a und 4.2b für die Isotope  $^{242}\text{Pu}$  bzw.  $^{244}\text{Pu}$  eingestellt. Das Verhältnis der so akkumulierten Zählereignisse ergibt das Isotopenverhältnis. Die optische Selektivität war in diesem Fall so hoch (Kap. 4.7), dass auf zusätzliche Massenselektivität verzichtet werden konnte. Das QMS wurde deswegen im nicht massenselektiven *rf-only*-Modus betrieben. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurde diese Messung mehrfach wiederholt. Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Der sich aus der Summe der Einzelmessungen ergebende Mittelwert beträgt im Fall von Anregungsleiter 4.2b 0,103(7) und stimmt damit sehr gut mit dem Referenzwert überein. Der angegebene Fehler ist die Standardabweichung der Einzelergebnisse.

Eine vergleichbare Messung wurde auch mit Anregungsleiter 4.2a unternommen (siehe ebenfalls Abb. 5.1). Hierbei wurde allerdings der Laser für den Ionisationsschritt wegen der hier vorkommenden sehr breiten feldionisierten Resonanz nicht isotopenabhängig verstimmt. Lediglich die Isotopieverschiebungen der unteren Anregungsschritte wurden berücksichtigt. Auch bei dieser Messreihe stimmt der Mittelwert von 0,101(12) gut mit dem Referenzwert überein.

## 5.2 Effizienzmessungen

Die Gesamteffizienz der RIMS-QMS-Apparatur ergibt sich aus dem Verhältnis der eingesetzten Teilchenzahl zu den im Verlauf der Messung gezählten Ionen. Alle Einzelfaktoren, die Einfluss auf die Nachweiseffizienz haben, sind darin enthalten. Diese Faktoren geben im Wesentlichen die einzelnen Stufen des RIMS-Verfahrens (Abb. 2.1) wieder und bestehen aus der Ausdampf-, der Ionisations-, der Transmissions- und der Detektionseffizienz. Die Effizienz der chemischen Probenvorbereitung ist hier nicht enthalten, da die eingesetzte Teilchenzahl erst nach der elektrolytischen Deposition des Plutoniums auf der Titanfolie  $\alpha$ -spektroskopisch bestimmt wird. Die einzelnen Effizienzfaktoren sind im Rahmen der hier vorgestellten Gesamteffizienzmessungen nicht unterscheidbar. Lediglich über die Ionisationseffizienz lässt sich durch Vergleich von gepulsten und kontinuierlichen Lasern eine



**Abbildung 5.1:** Isotopenverhältnismessungen mit kontinuierlichen Lasern unter Verwendung von Anregungsleiter 4.2a ( $\Delta$ ) und Anregungsleiter 4.2b ( $\square$ ) an einem  $^{242}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$  Isotopengemisch. Der Mittelwert der Isotopenverhältnisse der Einzelmessungen, dessen Unsicherheit dem statistischen Fehler entspricht, stimmt sehr gut mit dem Referenzwert überein.

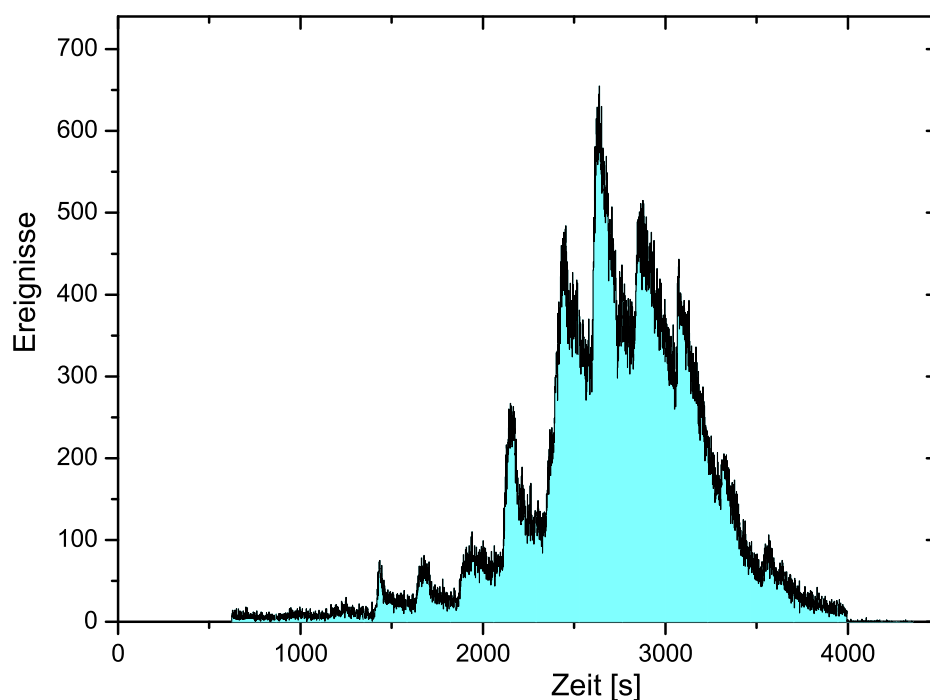
relative Aussage machen.

Zur Bestimmung der Gesamteffizienz wird eine Probe eines geeigneten Plutoniumisotops, deren Gehalt  $\alpha$ -spektroskopisch ermittelt wurde, in die RIMS-QMS-Apparatur eingesetzt und im Verlauf der Messung vollständig ausgedampft, indem die Temperatur des Atomstrahlofens sukzessive erhöht wird. Währenddessen werden die laserionisierten und massenselektierten Plutoniumionen gezählt. Der zeitliche Verlauf einer solchen Messung wird in Abbildung 5.2 gezeigt. Die Laser werden während der gesamten Messdauer auf den Resonanzfrequenzen des betreffenden Isotops stabilisiert. Durch Ausblenden der Laser kann die Untergrundzählrate, die zur Berechnung der Nachweisgrenze erforderlich ist, ermittelt werden. Dieses Verfahren wurde sowohl mit den gepulsten Titan:Saphir-Lasern, als auch mit dem cw-Lasersystem angewendet.

So wurden in mehreren Messungen, in denen Teilchenzahlen von  $5,7 \cdot 10^{10}$  bis  $5,6 \cdot 10^{11}$  Ato-



me  $^{240}\text{Pu}$  eingesetzt wurden, Gesamteffizienzen für die cw-RIMS im Bereich von  $2,3 \cdot 10^{-7}$  bis  $4,5 \cdot 10^{-7}$  ermittelt. Die Nachweisgrenze ergibt sich aus dem Produkt der für die Messdauer hochgerechneten Untergrundereignisse mit einer statistischen  $3\sigma$  Fehlertoleranz und der gemessenen Gesamteffizienz. Sie lag bei einer typischen mittleren Untergrundzählrate von  $\approx 10$  mHz zwischen  $10^8$  und  $10^9$  Atomen.

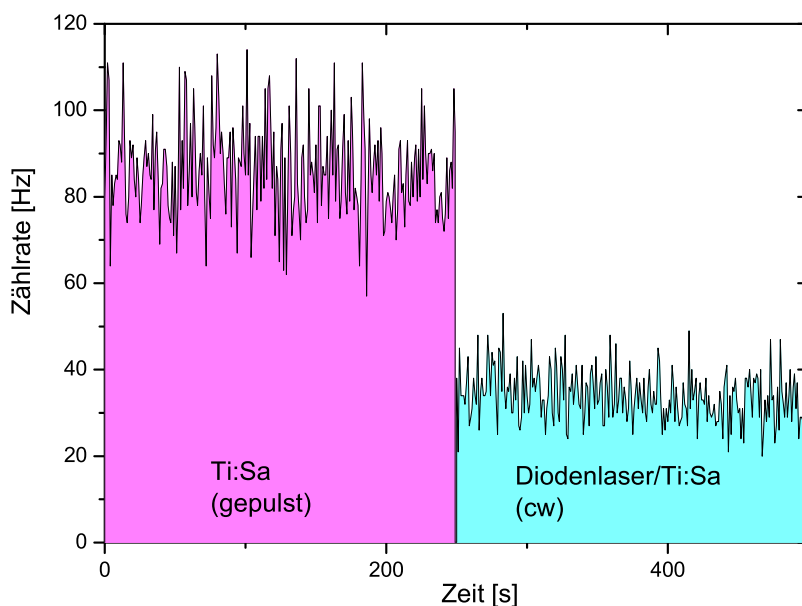


**Abbildung 5.2:** Abdampfverhalten einer Plutoniumprobe. Gezeigt wird das Ionensignal in Abhängigkeit von der Messzeit. Die Intensitätsspitzen signalisieren eine Erhöhung der Temperatur des Atomstrahlofens.

Die Gesamteffizienzen, bei deren Bestimmung die Laserionisation mit gepulsten Titan:Saphir-Lasern durchgeführt wurde, lagen zwischen  $1,0 \cdot 10^{-6}$  und  $1,5 \cdot 10^{-6}$ . Da an den übrigen experimentellen Parametern nichts geändert wurde, heißt das, dass die gepulste Laserionisation trotz der *duty-cycle*-Verluste um einen Faktor 3-4 effizienter ist, als die Ionisation mit kontinuierlichen Lasern. Diese Beobachtung wird auch durch die im Folgenden diskutierten relativen Effizienzmessungen bestätigt.

Zur Bestimmung der relativen Effizienz zwischen gepulster und kontinuierlicher Laserionisation wurde eine Plutoniumprobe mit einer recht hohen Teilchenzahl ( $\approx 10^{12}$  Atome) eingesetzt. Bei einer konstanten Ofentemperatur wurden alternierend die gepulsten

Titan:Saphir-Laser von der einen Seite und die cw-Laser von der anderen Seite in die Wechselwirkungsregion der RIMS-QMS-Apparatur eingestrahlt und währenddessen die Änderungen der Ionenzählrate beobachtet (siehe Abb. 5.3). Das Verhältnis der Zählraten entspricht der relativen Ionisationseffizienz, die hier mit 0,37 bestimmt wurde. Dieses Ergebnis ist sehr gut mit den, bei den absoluten Gesamteffizienzmessungen gefundenen Unterschieden zwischen gepulster und kontinuierlicher Laserionisation kompatibel.



**Abbildung 5.3:** Relative Ionisationseffizienz zwischen gepulsten und kontinuierlichen Lasern. Während der Messung wurde zwischen gepulster und kontinuierlicher Laserionisation gewechselt ohne die anderen experimentellen Parameter zu ändern. Aus dem Verhältnis der Zählraten ergibt sich die relative Ionisationseffizienz.

Relative Effizienzen in Bezug auf die gepulste Laserionisation wurden auch für Kombinationen aus kontinuierlichen und gepulsten Lasern gemessen. Zur Durchführung dieser Experimente wurde die Laserionisation zunächst mit dem gepulsten Titan:Saphir-Lasersystem durchgeführt. Dann wurde ein Schritt der Anregungsleiter<sup>1</sup> abgeblockt und durch einen, von der anderen Seite eingestrahlt, cw-Laser ersetzt (siehe dazu Abb. 3.1). Dabei wurde ein nicht-optimaler räumlicher Überlapp des radialsymmetrischen Multimode-Profiles der gepulsten Laser und des elliptischen Profils der kontinuierlichen Laser in Kauf genommen.

<sup>1</sup>Bei diesen Messungen wurde Anregungsleiter 4.2a verwendet.

Bei der cw-Anregung des mehrfach gesättigten 1. Anregungsschritts wurde eine relative Ionisationseffizienz von 0,15 beobachtet; die Verwendung eines cw-Lasers in dem nur schwach gesättigten 2. Anregungsschritt ergab eine relative Ionisationseffizienz von 0,05. Für den noch schwächer gesättigten 3. Anregungsschritt konnte kein Wert bestimmt werden, weil die Ionenzahlrate aufgrund der gepulsten nicht-resonanten Ionisation mit Photonen aus dem 1. Anregungsschritt zu groß war, um einen Einfluss des cw-Lasers beobachten zu können.

Die Effizienz der kontinuierlichen Laserionisation konnte durch Rückreflexion der Laserstrahlen verbessert werden. Dazu wurden die in der Wechselwirkungsregion fokussierten und überlappten Laserstrahlen nach dem Austritt auf der anderen Seite der Apparatur über einen Breitbandspiegel reflektiert und nochmals mit einer Zylinderlinse ( $f = 250$  mm) im Atomstrahl fokussiert. Auf diese Weise konnte durch Anregung einer anderen Dopplerklasse des Atomstrahls die Ionisationseffizienz im Vergleich zum einfachen Strahldurchgang verdoppelt werden. Mit einer geeigneten Optik - etwa mit Hohlspiegeln, die für diesen Zweck optimiert wurden - wäre auch eine mehrfache Rückreflexion der Laserstrahlen realisierbar. Unter der Annahme, dass diese Spiegel eine von Reflektivität von 90% besitzen, wären 6-7 Rückreflexionen notwendig um die Ionisationseffizienz um eine Größenordnung zu verbessern. Diese Abschätzung bezieht sich nur auf die Anregung der schmalbandigen Übergänge zwischen den gebundenen Zuständen der Anregungsleiter, für die die Dopplerverbreiterung des Atomstrahls von Relevanz ist. Bei der Anregung der breitbandigen autoionisierenden Zustände ist diese jedoch von untergeordneter Bedeutung. Da der dritte Anregungsschritt nicht gesättigt ist, sind noch zusätzliche Effizienzverbesserungen durch die Überlagerungen der Rückreflexionen in der Wechselwirkungsregion und den damit verbundenen Laserintensitätserhöhungen zu erwarten.

## 6 Weiterentwicklung und analytische Anwendung des RIMS-Verfahrens

Parallel zur Weiterentwicklung des RIMS-Verfahrens mit dem Schwerpunkt auf der Untersuchung neuartiger apparativer Möglichkeiten und der damit verbundenen Spezifikation der physikalischen Anforderungen wurde im Rahmen dieser Arbeit auch intensiv an der Verbesserung und der Qualitätssicherung des etablierten Verfahrens (Kap. 3.2) gearbeitet. In Abschnitt 6.1 werden in diesem Zusammenhang die Auswirkungen geringster Kontaminationen bei der Ultra-Spurenanalyse am Beispiel einer Reihe von Wasserproben diskutiert. Es wird außerdem behandelt, wie man in systematischer Weise einer Kontamination auf die Spur kommt, indem man einzelne Verfahrensschritte untersucht oder modifiziert.

In unserem Labor, das auch die offizielle Messstelle für Plutonium des *Ministeriums für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz* ist, wird ein routinemäßiger analytischer Betrieb aufrecht erhalten, in dem eine Vielzahl verschiedenster Proben auf ihren Plutoniumgehalt und Isotopenzusammensetzung untersucht werden. In Abschnitt 6.2 wird eine Messreihe vorgestellt, die sich mit dem Plutoniumgehalt in Urangeschossen beschäftigt. An diesem Beispiel ist sehr gut zu erkennen, wie die Isotopenzusammensetzung und die Konzentration Auskunft über die Herkunft des gefundenen Plutoniums geben kann. Sogar über das Alter des Materials können Rückschlüsse gezogen werden.

### 6.1 Kontaminationsquellen bei der Ultra-Spurenanalyse von Plutonium

Analytische Verfahren können nur dann korrekte Ergebnisse liefern, wenn die zu analysierende Spezies von unkontrollierten Kontaminationen freigehalten werden kann. Dies gilt insbesondere für Messungen im Ultra-Spurenbereich (fg/g), wo schon geringste Verunreinigungen die Messergebnisse stark verfälschen können. Das Kontaminationsproblem ist noch kritischer, wenn im Bereich der Nachweisgrenze des Messverfahrens gearbeitet wird.

Wie sich schon kleinste Kontaminationen, die im Bereich der Nachweisgrenze liegen aus-

wirken, soll hier anhand einer Messreihe dargestellt werden, bei der Wasserproben im Auftrag des Landesamtes für Wasserwirtschaft Rheinland-Pfalz auf ihren Plutoniumgehalt untersucht wurden [Kch02]. Außerdem werden die Kontaminationsquellen und deren Identifikation ausführlich diskutiert.

### Bestimmung von Isotopenverhältnissen in Wasserproben

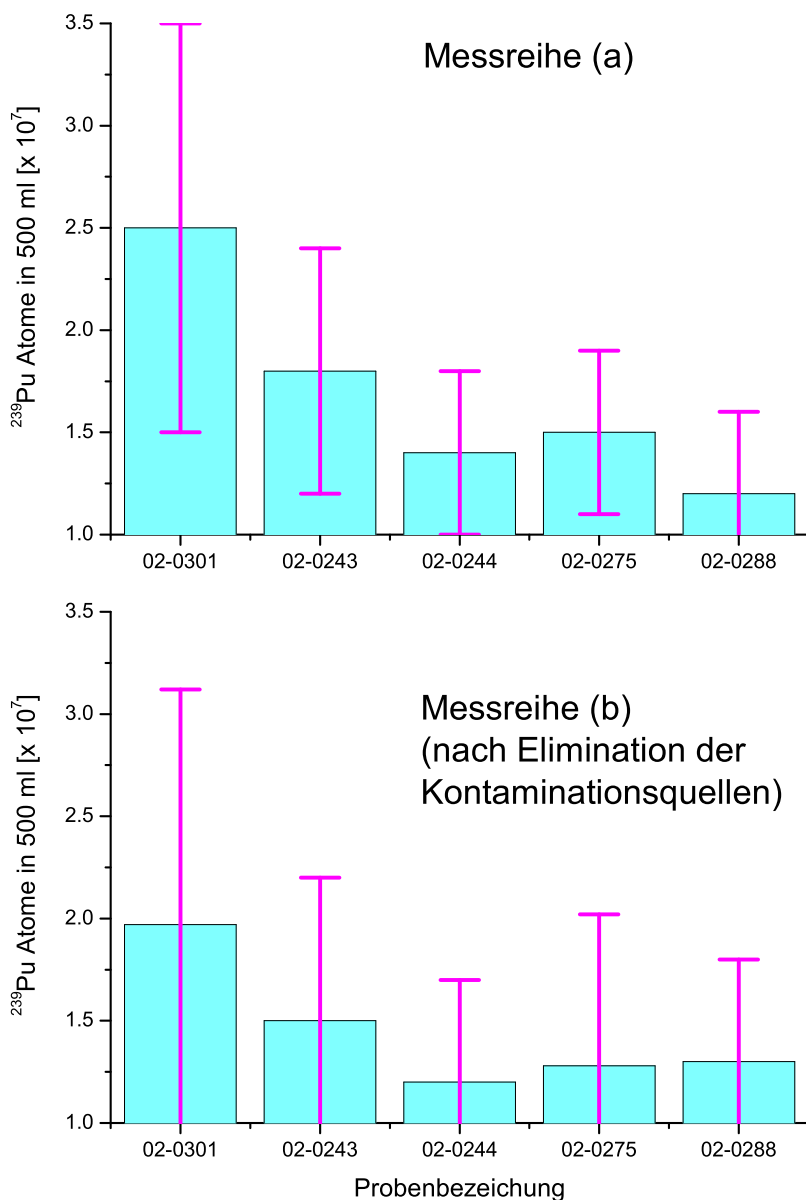
Für das Landesamt für Wasserwirtschaft Rheinland-Pfalz wurden insgesamt fünf Proben, bestehend aus Grund-, Oberflächen- und Abwasser mittels RIMS auf ihren  $^{239}\text{Pu}$ -Gehalt untersucht. Dieser wurde über die Bestimmung des  $^{239}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$ -Verhältnisses ermittelt, wobei vor der Probenaufarbeitung eine genau definierte Menge an hochreinem  $^{244}\text{Pu}$  als Tracerisotop zugegeben wurde. Die Messungen wurden mit der gepulsten RIMS-Apparatur (Kap. 3.2, Abb. 3.14) durchgeführt. Dabei wurde ein sogenannter ‘‘Sprungscan‘‘ angewendet, bei dem die Laser alternierend auf die Resonanzfrequenzen der betreffenden Isotope eingestellt werden. Um dem wesentlich geringeren Gehalt von  $^{239}\text{Pu}$  gegenüber dem Tracer Rechnung zu tragen wurden die Laser 12 s auf die Resonanzen von  $^{239}\text{Pu}$  und nur 4 s auf die Resonanzen von  $^{244}\text{Pu}$  eingestellt. Diese Sequenz wurde solange wiederholt, bis die aktuelle Probe vollständig verdampft war. Die unterschiedlichen Messzeiten wurden bei der Auswertung der mit der Sprungscanmethode gewonnenen Flugzeitmassenspektren berücksichtigt. Die Isotopenverhältnisse wurden über die aus den Massenspektren hervorgehenden, vom Untergrund (UG) befreiten Nettoereignisse (N-UG) berechnet:

$$f = \frac{N_{239} - UG}{N_{244} - UG} \quad (6.1)$$

Die Unsicherheit des Isotopenverhältnisses ergibt sich aus der Fortpflanzung des statistischen Fehlers der Bruttoereignisse unter Berücksichtigung eines  $3\sigma$ -Vertrauensbereiches:

$$\Delta f = 3f \sqrt{\frac{1}{N_{239}} + \frac{1}{N_{244}}} \quad (6.2)$$

Mit Hilfe der so ermittelten Isotopenverhältnisse konnten wiederum die  $^{239}\text{Pu}$ -Teilchenzahlen über die eingesetzte Tracermenge errechnet werden. Die Ergebnisse von zwei unabhängigen Messreihen des gleichen Probenmaterials sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Es wurden  $^{239}\text{Pu}$ -Teilchenzahlen im Bereich von  $1 - 3,5 \cdot 10^7$  Atome in 500 ml gemessen. Da diese Werte im Bereich der Nachweisgrenze von  $10^6 - 10^7$  Atomen liegen ist der statistische Fehler mit einem  $3\sigma$ -Vertrauensbereich recht hoch. Die Messreihe (a) zeigt leicht erhöhte



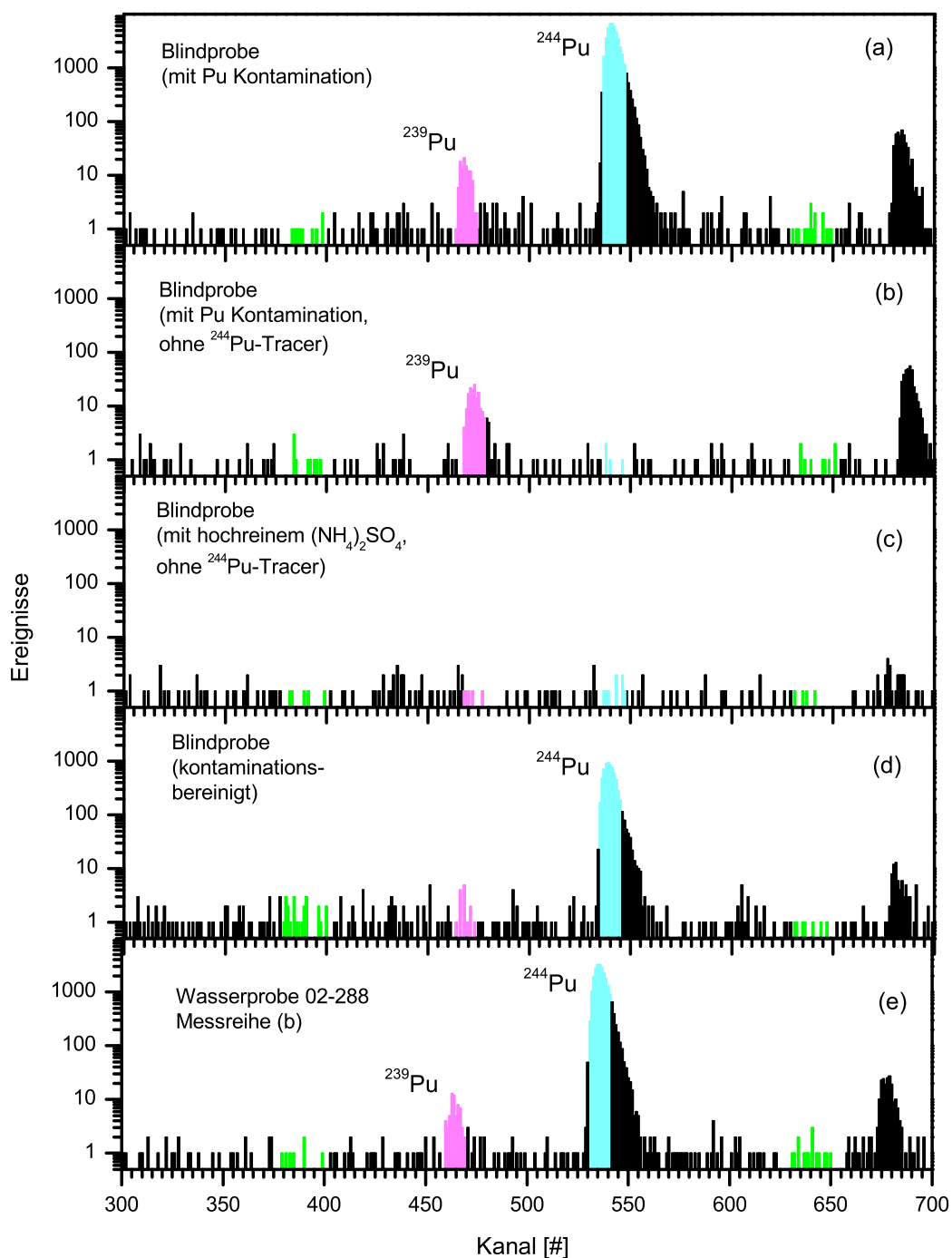
**Abbildung 6.1:** Die mittels RIMS gemessenen  $^{239}\text{Pu}$ -Gehalte in Wasserproben liegen zwischen  $1 - 3,5 \cdot 10^7$  Atome in 500 ml. Im Bereich der Nachweisgrenze von  $10^6 - 10^7$  Atomen wirkt sich der statistische Fehler jedoch stark aus. So kann unter Berücksichtigung eines  $3\sigma$ -Vertrauensbereiches nur eine Obergrenze angegeben werden. Messreihe (a) zeigt aufgrund einer Pu-Verunreinigung leicht erhöhte Werte im Vergleich zur kontaminationsbereinigten Messreihe (b).

$^{239}\text{Pu}$ -Gehalte im Vergleich zur Messreihe (b). Die Ursache dafür liegt in einer Plutoniumkontamination, die vor der Durchführung von Messreihe (b) bereinigt wurde. Wegen der Kontamination werden Ergebnisse erzielt, die im Rahmen der Fehlergrenzen meistens deutlich über der Nachweisgrenze liegen. Nach der Elimination der Verunreinigung ist dies jedoch nicht mehr der Fall. Aus diesen Gründen kann lediglich eine Obergrenze angegeben werden. Damit wird klar, dass schon sehr geringe Kontaminationen große Auswirkungen auf die Interpretation der Ergebnisse haben. Für die Qualitätssicherung des RIMS-Verfahrens ist es deswegen von großer Bedeutung die Ursachen für eine derartige Kontamination zu kennen. Aus diesem Grund wurden die einzelnen Verfahrensschritte unter die Lupe genommen.

### Kontaminationsbereinigung des Analyseverfahrens

Am Anfang jeder Messreihe steht die Analyse einer Blindprobe, bei der alle Verfahrensschritte, mit Ausnahme der Zugabe des Probenmaterials, durchgeführt werden. Im Falle des hier diskutierten Beispiels wird anstelle der Wasserprobe hochreines Millipore-Wasser eingesetzt. Die Durchführung einer Analyse beinhaltet folgende Schritte:

1. **Zugabe der Tracerisotope.** Dies sind Isotope, die nicht in der zu messenden Probe vorkommen. Üblicherweise ist das hochreine  $^{244}\text{Pu}$ . Optional kann auch  $^{236}\text{Pu}$  zur  $\alpha$ -spektroskopischen Bestimmung der chemischen Ausbeute zugegeben werden.
2. **Chemische Aufarbeitung der Probe.** Im Fall der hier besprochenen Analyse von Wasserproben werden zu 500 ml der mit Tracer versetzten Probe 2 mg  $\text{FeCl}_3$  und 2 ml konz.  $\text{HCl}$  zugegeben. Die Lösung wird erhitzt und durch Einrühren einer konzentrierten Ammoniaklösung wird eine Eisenhydroxidfällung vorgenommen, bei der schwerlösliche Metallhydroxide (u. a. Plutoniumhydroxid) mitgefällt werden. Diese Hydroxide werden über einen Membranfilter abgesaugt, in 4 ml  $\text{HNO}_3$  ( $c = 8 \text{ mol/l}$ ) aufgenommen und erneut umgefällt. Unter Zugabe von 4 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 2 ml  $\text{HNO}_3$  ( $c = 4 \text{ mol/l}$ ) wird die Lösung über eine Anionenaustauschersäule (TEVA SPEC) eluiert, wobei vierwertiges Plutonium auf der Säule zurückgehalten wird. Nach 3-4 mal waschen mit jeweils 4ml  $\text{HNO}_3$  ( $c = 4 \text{ mol/l}$ ), wird das auf der Säule verbliebene  $\text{Pu}^{4+}$  3-4 mal mit je 4ml  $\text{HCl}$  ( $c = 0,5 \text{ mol/l}$ ) ausgespült und schließlich eingedampft. Dieses Verfahren kann je nach Beschaffenheit des Probenmaterials



**Abbildung 6.2:** Zur Identifizierung von Kontaminationsquellen im RIMS-Verfahren müssen die einzelnen Arbeitsschritte untersucht werden. In der Abbildung sind Flugzeit-Massenspektren dargestellt, die mit der Sprungscanmethode zur Bestimmung des  $^{239}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$  Verhältnisses gemessen wurden. (a) und (b) zeigen kontaminierte, (c) und (d) saubere Blindproben mit und ohne  $^{244}\text{Pu}$ -Tracer. In (e) ist das Ergebnis der Messung einer echten Wasserprobe dargestellt.



modifiziert werden (siehe dazu [Wal01]).

3. **Elektrolytische Deposition und Sputtern.** Der eingedampfte Rückstand wird in einer 20%igen  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung (pH 1,5) aufgenommen. In einem speziellen Elektrolysegefäß [Ebe95] wird das Plutonium als Hydroxid bzw. Oxid auf einem Tantal-Filament (Kap. 3.1.2) elektrolytisch abgeschieden. Anschließend wird das Filament mit einer 1-2  $\mu\text{m}$  dicken Titanschicht besputtert.
4. **RIMS-Messung.** Das Filament wird in die RIMS-Apparatur (Kap. 3.2) eingebaut und, wie vorher beschrieben, vermessen.

Eine so hergestellte Blindprobe sollte abgesehen von den zugesetzten Tracerisotopen frei von Plutonium sein (siehe Abb. 6.2d). Ist dies, wie in Abb. 6.2a dargestellt, nicht der Fall, muss der Ursache für die Kontamination nach dem Ausschlussverfahren auf den Grund gegangen werden. Dazu müssen, wenn möglich, die einzelnen Verfahrensschritte getrennt voneinander untersucht werden oder falls dies, wie im chemischen Aufarbeitungsprozess nicht ohne weiteres machbar ist, Chemikalien in unterschiedlichen Mengen eingesetzt werden. Folgende Möglichkeiten für Kontaminationsquellen müssen betrachtet werden:

1. **Memoryeffekte in der RIMS-Apparatur.** Um dies zu Überprüfen wird eine RIMS-Messung durchgeführt, bei der zuvor ein unbehandeltes Tantal-Filament eingebaut wurde. Wird Plutonium nachgewiesen muss die Apparatur gereinigt und ausgeheizt werden.
2. **Sputterprozess.** Wie bei 1. wird eine RIMS-Messung, allerdings mit einem besputterten Tantal-Filament durchgeführt. Wird Plutonium entdeckt muss die Sputterapparatur gereinigt oder kontaminierte Teile ausgetauscht werden.
3. **Elektrolyse.** Es wird eine Blindelektrolyse durchgeführt und das so produzierte Filament wie unter 2. behandelt. Im Falle einer Kontamination muss entweder das Elektrolysegefäß oder die  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung ausgetauscht werden.
4. **Chemische Aufarbeitung.** Zunächst sollte der Arbeitsplatz gereinigt und die verwendeten Geräte erneuert werden. Da das Aufarbeitungsverfahren ein integraler Prozess ist, der nicht ohne weiteres entkoppelt werden kann (z. B. kann man nach

der Eisenfällung nicht auf die Säulentrennung verzichten), müssen die Einsatzmengen jeder Chemikalie variiert werden. So sollte sich bei Verwendung der zehnfachen Menge einer verunreinigten Chemikalie auch die gefundene Kontamination um eine Größenordnung erhöhen. Für jede Modifikation im Aufarbeitsverfahren muss ein Filament hergestellt und vermessen werden.

5. **Tracerisotope.** Analog zu 4. kann man durch Erhöhung der eingesetzten Menge oder durch Weglassen des Tracers eine Kontamination feststellen. Eine Ausnahme bildet das hochaktive  $^{236}\text{Pu}$ , das  $\alpha$ -spektroskopisch auf einen  $^{239}\text{Pu}$ -Anteil untersucht werden muss.

Für das hier diskutierte Beispiel konnte festgestellt werden, dass über die Elektrolyselösung eine  $^{239}\text{Pu}$ -Verunreinigung eingeschleppt wurde (siehe Abb. 6.2b). Nach dem Ersetzen des bisher verwendeten analysenreinen Natriumsulfats durch ultra-reines  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  und durch Austausch der Sonde zur Einstellung des pH-Werts der Elektrolyselösung war die Kontamination verschwunden (siehe Abb. 6.2c und 6.2d). Erst dann konnten die tatsächlichen Plutoniumgehalte in den Wasserproben bestimmt werden (siehe Abb. 6.2e). Die Ergebnisse der Kontaminationsstudie befinden sich in Übereinstimmung mit den in Abbildung 6.1 dargestellten systematisch höheren Werten von Messreihe (a) im Vergleich zu Messreihe (b).

Zur Durchführung derartiger Studien und zur Qualitätssicherung des analytischen Verfahrens ist eine lückenlose Dokumentation jedes einzelnen Verfahrensschrittes erforderlich. Aus diesem Grund wurden Laufzettel entwickelt, die jede Probe von Beginn bis Ende der Messung begleiten. In Abbildung 6.3 ist beispielhaft der Laufzettel einer Blindprobenmessung dargestellt. Auf der ersten Seite werden die Verfahrensschritte zur Filamentherstellung dokumentiert, wobei unter anderem Art und Menge der verwendeten Chemikalien notiert werden. Die zweite Seite konzentriert sich auf die Durchführung der RIMS-Messung. Hier werden wichtige experimentelle Parameter, wie z. B. Laserleistungen und -frequenzen, Arbeitstemperaturen und der zeitliche Verlauf der Messung festgehalten.

Umweltprobenlaufzettel - LWWRHidPzf	
Probenname	3ten, 23.10.02 Chem. Charge
Probennummer	AWBLOS Ausrüstungsnummer
Menge	
Probenvorbereitung (Kernchemie)	
Arbeitsschritt	Ergebnisse/Menge Datum/Unterschrift
<sup>241</sup> Pu-Tracer	50µl 14.10.00
<sup>239</sup> Pu-Tracer	
1. 2.5 l	2 kg
Charge	
8M HCl	Am kon. HCl
Ammoniak	
2. 2.5 l	mit NH <sub>3</sub> ↓ ausgefällt
8M HCl	
Ammoniak	mit 8m HCl ca. 20x
3. 2.5 l	ausfällt mit NH <sub>3</sub> ↓
8M HCl	
Ammoniak	mit 4ml 8M HNO <sub>3</sub> gefärbt
4. 2.5 l	+ 4 ml H <sub>2</sub> O
8M HCl	
Ammoniak	
8M HNO <sub>3</sub>	
bis Eluat eisenfrei	aufgoh. Pul + 2 ml 8m HNO <sub>3</sub>
0.5 N HCl	3 x 4 ml 4m HNO <sub>3</sub>
	3 x 8 ml
Eindampfen	
Elektr. Isg	Ca
	1.5 h
chem. Ausbeute	
Sputtern	Spitzenleerer 31.11.02
Datei α-Spektrum:	
Bemerkungen:	

RIMS-Messung LWWRHidPzf			
Probenname:	AWBLOS	Probennummer:	11002
Datum RIMS - Messung:	24/10/02	Optischer Eindruck Fil.:	OK
Uhrzeit Start Messung:	14:00	Uhrzeit Stop Messung:	16:50
Temperatur 1. Signal [°C]:	820	Temperatur Ende Messung [°C]:	11002
Messdauer:		Messart:	
Laserparameter bei Start Messung:			
P <sub>1</sub> = 40 [mW]	λ <sub>1</sub> = 1882.91 [cm <sup>-1</sup> ]	P <sub>1</sub> = 40 [mW]	λ <sub>1</sub> = 1882.90 [cm <sup>-1</sup> ]
P <sub>2</sub> = 630 [mW]	λ <sub>2</sub> = 1802.82 [cm <sup>-1</sup> ]	P <sub>2</sub> = 630 [mW]	λ <sub>2</sub> = 1802.80 [cm <sup>-1</sup> ]
P <sub>3</sub> = 640 [mW]	λ <sub>3</sub> = 1802.81 [cm <sup>-1</sup> ]	P <sub>3</sub> = 630 [mW]	λ <sub>3</sub> = 1802.80 [cm <sup>-1</sup> ]
Bem.: Laserparameter bei Ende Messung:			
Laser während Messung nachjustiert: ja: <input checked="" type="checkbox"/> nein: <input type="checkbox"/>			
Uhrzeit:	15:40	Drift:	0.02
Uhrzeit:		Drift:	
Messung:			
Meßfile:	Uhrzeit	T [°C]	Ereignisse
AWB52a-00	15:00	87.5	239
-02	15:08	92.0	240
-03	15:17	94.5	1647
-01	15:24	95.5	241
AWB56-00	15:40	97.3	3333
-02	15:49	100.0	2952
-03	15:58	100.5	2483
-04	16:02	106.0	4824
	16:16	108.0	2824
			0797
			4.2 · 10 <sup>7</sup> R <sub>239</sub>
			Besonderes
			4.10 <sup>7</sup> R <sub>239</sub>
			8.10 <sup>7</sup> R <sub>239</sub>
			2.310 <sup>7</sup> R <sub>239</sub>
			4.310 <sup>7</sup> R <sub>239</sub>
			3.710 <sup>7</sup> R <sub>239</sub>
			4.210 <sup>7</sup> R <sub>239</sub>
			Wertegezahl wird
			größer
Bemerkungen:			

Abbildung 6.3: Laufzettel für die Durchführung einer RIMS-Analyse. Auf der linken Seite sind die chemischen Verfahrensschritte und die Herstellung des Filaments dokumentiert. Auf der rechten Seite wird die Durchführung der RIMS-Messung detailliert festgehalten.

## 6.2 Plutoniumgehalt und Isotopenzusammensetzung in Uranmunition aus dem Kosovo

Die noch andauernde Diskussion über die Gesundheitsrisiken durch die Verwendung panzerbrechender Munition, die Projektile aus abgereichertem Uran (DU<sup>1</sup>) enthält (siehe z. B. [Bro03]), hat zu einer Reihe von Untersuchungen zu diesem Thema geführt. Nach Angaben der UNEP wurden z. B. im Kosovo während der dortigen Kampfhandlungen von der NATO über 30000 Uranprojekteile (Abb. 6.4), was etwa 9 t DU entspricht, verschossen. Es ist nach wie vor umstritten, wie groß die Gesundheitsgefährdung durch derartige Munition tatsächlich ist. Es müssen sowohl die giftige Wirkung von Uranverbindungen, als auch die Radiotoxizität des Urans in Betracht gezogen werden. Bei Letzterem ist die Art der Exposition bzw. der Inkorporation von großer Bedeutung [Fra01]. Es wurden auch Bedenken laut, das die DU Geschosse kein reines, abgereichertes Natururan sondern auch Uran aus dem Brennstoffkreislauf beinhalten könnten und so durch radioaktive Zerfallsprodukte verunreinigt sind. Insbesondere die Anwesenheit von Plutoniumrückständen wurde diskutiert [Dan03]. Wenn Uran aus gebrauchten Brennelementen in den Geschossen vorhanden wäre, würde auch eine signifikante Menge Plutonium enthalten sein, da es über großtechnische Separationsprozesse, wie z. B. den PUREX-Prozess [Fla56], nur zu max. 99% aus dem Uran extrahiert werden kann. Eine andere Möglichkeit für die Verunreinigung von DU mit Plutonium und anderen Radionukliden ist dessen Verarbeitung in unzureichend dekontaminierten Anlagen, die zuvor für andere Zwecke (z. B. Anreicherung von Plutonium) eingesetzt wurden.



**Abbildung 6.4:** Das 30 mm Geschoss wird von NATO A-10 Kampfflugzeugen verschossen und enthält in der Spitze ein 300g Projektil aus abgereichertem Uran [UNEP01].

In diesem Kontext wurde in Zusammenarbeit mit der Technischen Universität München, wo am Institut für Radiochemie die chemische Aufarbeitung der Proben erfolgte, auch

---

<sup>1</sup>Depleted Uranium

ein Urangeschoss aus dem Kosovo mittels RIMS auf seinen Plutoniumgehalt und die Isotopenzusammensetzung untersucht.

### Chemische Probenvorbereitung

Es wurde ein Trennungsgang durchgeführt [Rem02], mit dem Plutonium effizient vom Uran separiert werden konnte, so dass die schließlich weitgehend trägerfreien Proben in Form einer salpetersauren, wässrigen Lösung für die nachfolgende RIMS-Messung zur Verfügung standen. Zur Vermeidung von *cross*-Kontaminationen wurden ausschließlich neue Materialien, d. h. ungeöffnete Chemikalien und unbenutzte Glasgeräte, verwendet.

Ein 96 g schweres Geschossfragment wurde zunächst in konzentrierter Salpetersäure angeätzt. Anschließend wurde das so gereinigte Bruchstück (92,6 g) in einem Gemisch aus konz.  $\text{HNO}_3$  und HF vollständig unter Erwärmen aufgelöst. Die so erhaltene Uranlösung wurde eingedampft und der Rückstand anschließend in 4 l  $\text{HNO}_3$  ( $c = 2 \text{ mol/l}$ ) gelöst. Ein nichtlöslicher  $\text{TiO}_2$ -Niederschlag wurde abzentrifugiert und verworfen. Die gereinigte Lösung wurde geteilt und einer Hälfte wurden 2,05 Bq  $^{236}\text{Pu}$  als Tracer zur Bestimmung der chemischen Ausbeute zugegeben. Um eine Kontamination durch eventuell mit anderen Plutoniumisotopen verunreinigtes  $^{236}\text{Pu}$  auszuschließen, wurde die andere Hälfte ohne Tracer weiterverarbeitet.

Anschließend wurden die beiden Chargen einer sogenannten Lanthanfällung unterzogen. Dazu wurden jeweils 2,5 g  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$  und 29 g des Reduktionsmittels  $\text{H}_2\text{NOH} \times \text{HCl}$ , mit dem die in der Lösung enthaltenen höherwertigen Pu-Ionen in  $\text{Pu}^{3+}$  überführt werden, zugegeben. Nach einer Standzeit von 3 Stunden wurde das dreiwertige Lanthan über die Zugabe von konz. HF ausgefällt.



$\text{Pu}^{3+}$  wird dabei sehr effizient mitgefällt, während das Uran weitgehend in der Lösung verbleibt. Nach Abzentrifugieren und dreimaligem Waschen mit einem  $\text{HNO}_3/\text{HF}$ -Gemisch wurde der Niederschlag in ca. 20 ml gesättigter  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und 100 ml konz. HCl heiß gelöst. Das Plutonium wird dabei oxidiert und liegt als  $\text{Pu}^{4+}$  in der Lösung vor, die zur Trennung des  $\text{Pu}^{4+}$  vom  $\text{La}^{3+}$  über eine Anionenaustauschersäule (Dowex 1X2) gegeben wurde.  $\text{Pu}^{4+}$  verbleibt in Form von stabilen anionischen Komplexen auf der Säule. Das nicht komplexbildende  $\text{La}^{3+}$  wurde mit konz. HCl ausgewaschen. Danach wurde auch das Plu-

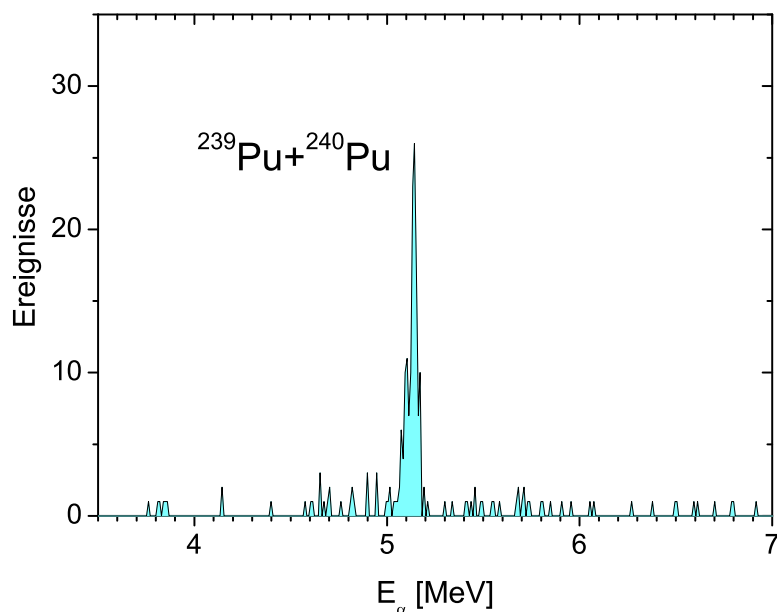
tonium mit einem reduzierenden HCl/HI-Gemisch als  $\text{Pu}^{3+}$  eluiert. Die auf diese Weise erhaltenen Eluate wurden eingedampft und in  $\text{HNO}_3$  ( $c = 2 \text{ mol/l}$ ) aufgenommen. Die beiden Proben (mit und ohne Tracer) wurden nochmals geteilt. Mit der einen Hälfte wurden die nachfolgend erörterten RIMS-Messungen durchgeführt. Die andere Hälfte ist für Vergleichsmessungen mittels AMS vorgesehen.

### Bestimmung des Plutoniumgehalts und der Isotopenzusammensetzung

Die für die RIMS vorgesehenen Proben wurden ein weiteres mal geteilt und nach Zugabe einer bekannten Menge von hochreinem  $^{244}\text{Pu}$ -Tracer zur Herstellung von insgesamt vier Tantal-Titan-Filamenten, wie sie in Kapitel 3.1.2 beschrieben ist, verwendet. Vor dem Sputtern der Filamente wurden sie  $\alpha$ -spektroskopisch vermessen. In Abbildung 6.5 wird das  $\alpha$ -Energiespektrum einer Probe (ohne  $^{236}\text{Pu}$ -Tracer) gezeigt. Mit einer Gesamtktivität von  $35(2) \text{ mBq/g}$  ist Plutonium im Urangeschoss eindeutig nachweisbar. Es ist allerdings nicht möglich die die Isotope  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{240}\text{Pu}$  von einander zu unterscheiden, da ihre  $\alpha$ -Energien zu dicht beisammen liegen, um aufgelöst werden zu können. Die hier gemessene Aktivität liegt um 1-2 Größenordnungen über den Ergebnissen vergleichbarer Messungen [Bur01]. Ein in [McL03] veröffentlichtes Ergebnis für die  $^{239}\text{Pu}+^{240}\text{Pu}$ -Aktivität in Urangeschossen ist mit  $45,4(7) \text{ mBq}$  jedoch sehr gut mit dem in Mainzer Ergebnis vereinbar.

Obwohl der Nachweis von Plutonium in Urangeschossen  $\alpha$ -spektroskopisch möglich ist, können so keine Isotopenverhältnisse bestimmt werden - zu einen wegen der nicht auflösbaren  $\alpha$ -Linien, zum anderen wegen der unter der Nachweisgrenze befindlichen Aktivität des langlebigen  $^{242}\text{Pu}$  und dem  $\beta^-$ -Zerfallskanal von  $^{241}\text{Pu}$ . Dies kann nur vom RIMS-Verfahren geleistet werden.

Für die RIMS-Messungen [Bue02] wurde die Flugzeitapparatur mit dem gepulsten Titan:-Saphir-Lasersystem (Abb. 3.14) unter Verwendung von Anregungsleiter 4.2a eingesetzt. Zur Messung der Isotopenverhältnisse wurde das schon in Abschnitt 6.1 beschriebene Sprungscanverfahren eingesetzt, wo unter Berücksichtigung der Isotopieverschiebungen die Laserfrequenzen zwischen zwei Isotopen periodisch hin und her gefahren werden. In Abbildung 6.6 ist das Ergebnis einer Verhältnismessung zwischen dem am wenigsten vorkommenden Isotop  $^{242}\text{Pu}$  und dem  $^{244}\text{Pu}$ -Tracer, der als Referenz dient, in Form eines

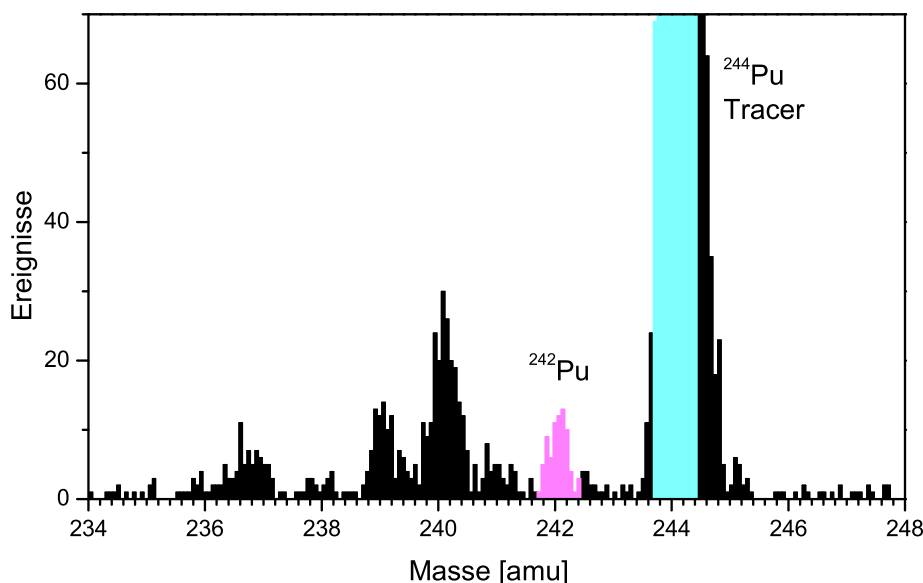


**Abbildung 6.5:** Der Plutoniumgehalt in dem Urangeschoss konnte auch  $\alpha$ -spektroskopisch bestimmt werden. Allerdings liegen die  $\alpha$ -Energien von  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{240}\text{Pu}$  so dicht beisammen, dass sie nicht aufgelöst werden können.  $^{242}\text{Pu}$  ist aufgrund des kleinen Anteils und seiner relativ geringen Aktivität nicht nachweisbar.

**Tabelle 6.1:** Das untersuchte Urangeschoss enthält ca. 1,5 pg/g  $^{239}\text{Pu}$ . Die mittels RIMS gemessene Pu-Isotopenzusammensetzung (links) stimmen sehr gut mit der bekannten Zusammensetzung von Waffenplutonium (rechts) überein.

Anteil [%]	RIMS-Messung	Waffenplutonium [Fet90]
$^{239}\text{Pu}$	93,6(5,9)	93,5
$^{240}\text{Pu}$	6,2(7)	6,0
$^{241}\text{Pu}$	0,09(3)	0,44
$^{242}\text{Pu}$	0,06(1)	0,015

Flugzeitmassenspektrums dargestellt. Auf die gleiche Weise wurden auch Verhältnismessungen für die Isotope  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  und  $^{241}\text{Pu}$  durchgeführt. Die Auswertung der Massenspektren erfolgte wie in Abschnitt 6.1 unter Verwendung von (6.1) und (6.2). Das Gesamtergebnis der Isotopenzusammensetzung ist in Tabelle 6.1 neben der Zusammensetzung von Waffenplutonium, die aus der Literatur bekannt ist, in Form von prozentualen Anteilen aufgeführt. Die sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Werte mit den Literaturwerten deutet darauf hin, dass das im Urangeschoss enthaltene Plutonium aus



**Abbildung 6.6:** Die Darstellung zeigt das Ergebnis einer Isotopenverhältnismessung am Beispiel  $^{242}\text{Pu}/^{244}\text{Pu}$ , die mit der Sprungscan-Methode durchgeführt wurde. Die Verhältnisse für die anderen Isotope wurden ebenso in Bezug auf den  $^{244}\text{Pu}$ -Tracer bestimmt.

der Waffenproduktion stammt. Lediglich das Messergebnis für den  $^{241}\text{Pu}$ -Anteil weicht signifikant von dem Referenzwert ab. Diese Differenz lässt sich jedoch mit dem radiativen Zerfall von  $^{241}\text{Pu}$  erklären. Bei einer Halbwertszeit von nur 14,35 Jahren wäre eine Dauer von ca. 33 Jahren notwendig, um den  $^{241}\text{Pu}$ -Anteil von dem Referenzwert für Waffenplutonium [Fet90] auf den gemessenen Wert absinken zu lassen.

Die  $^{239}\text{Pu}$ -Konzentration, die über das Isotopenverhältnis zum  $^{244}\text{Pu}$ -Tracer ermittelt wurde, liegt bei ca.  $3,8 \cdot 10^{10}$  Atomen/g bzw. 1,5 pg/g und befindet sich in guter Übereinstimmung mit den  $\alpha$ -spektroskopischen Messungen. Es handelt sich hierbei um Spuren Mengen, deren  $\alpha$ -Aktivität vernachlässigbar klein gegenüber der Aktivität des DU (12,4 kBq/g) ist. Die Menge und das geschätzte Alter des Plutoniums sind mit einer Information der NATO [AHC01] vereinbar, nach der Anlagen in den USA, die für die Anreicherung von Natururan eingesetzt wurden, von 1950 bis in die 1970er Jahre für andere An- bzw. Anreicherungs zwecke verwendet wurden. Danach könnte es sich bei dem Waffenplutonium in der Uranmunition um eine Restkontamination aus einer dieser Anlagen handeln.



## 7 Zusammenfassung

Mit dem Ziel, die Weiterentwicklung der Resonanzionisations-Massenspektrometrie, speziell in Bezug auf ihre Anwendung bei der Ultra-Spurenanalyse von Plutonium, voranzutreiben, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine neue RIMS-Apparatur konzipiert und aufgebaut. Diese Apparatur besteht im Wesentlichen aus einem Quadrupol-Massenspektrometer, einem kontinuierlichen Lasersystem und einer, auf diese beiden Komponenten abgestimmten Atomstrahlquelle. Das von der *Stiftung Rheinland-Pfalz für Innovation* geförderte Projekt ist darauf ausgerichtet, ein relativ kostengünstiges, kompaktes System für den (möglicherweise mobilen) Routinebetrieb mit hohem Probanddurchsatz zu entwickeln. Deswegen wurde schon beim Aufbau des hier beschriebenen Prototyps darauf geachtet, so oft wie möglich auf kommerzielle Komponenten, die die obigen Anforderung erfüllen, zurückzugreifen. Unter diesen Gesichtspunkten wurde der Einsatz eines Quadrupol-Massenspektrometers und preiswerter, sehr kompakter Diodenlaser favorisiert. Als notwendige Voraussetzung für eine effiziente Resonanzionisation wurde unter Berücksichtigung der chemischen und thermodynamischen Eigenschaften von Plutonium eine Atomstrahlquelle entwickelt, die es ermöglicht einen gut kollimierten Plutonium-Atomstrahl zu erzeugen. Aus dieser Quelle können Plutoniumproben, die mit einem für diesen Zweck modifizierten, elektrochemischen Verfahren hergestellt wurden, quantitativ evaporiert und anschließend laserionisiert werden. Weiterhin wurde die zur Automatisierung des Messverfahren und zur Erhöhung der Benutzerfreundlichkeit notwendige Elektronik aufgebaut und die zugehörige Software zur Experimentsteuerung und Datenerfassung geschrieben.

Die Eigenschaften der hier zum Einsatz kommenden kontinuierlichen Laser unterscheiden sich stark von jenen der bisher für die Ultra-Spurenanalyse von Plutonium verwendeten gepulsten Laser. Vor allem in Bezug auf ihre spektrale Bandbreite und die Intensität können sich die unterschiedlichen Systeme um mehrere Größenordnungen voneinander unterscheiden. Diese Eigenschaften haben bedeutende Auswirkungen auf den Resonanzionisationsprozess. Deswegen wurden umfangreiche spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, bei denen erstmals kontinuierliche Lasersysteme, unter denen sich auch ein neuartiger blauer Diodenlaser befand, in Verbindung mit Plutonium eingesetzt wurden. Die spektroskopischen Experimente konzentrierten sich auf das Auffinden von möglichst effizienten

Anregungsleitern für die Resonanzionisation mit kontinuierlichen Lasern. Ein maßgeblicher Bestandteil war in diesem Zusammenhang die Untersuchung von autoionisierenden Zuständen. Für die effizientesten Anregungsleitern wurden Sättigungsintensitäten, Linienbreiten sowie Hyperfeinstruktur- und Isotopeneffekte genau vermessen. Auf der Basis der Ergebnisse aus diesen Voruntersuchungen konnten präzise Isotopenverhältnisbestimmungen durchgeführt werden. Anhand von synthetischen Proben, deren Plutoniumgehalt  $\alpha$ -spektroskopisch genau gemessen wurde, konnte die Effizienz des Gesamtsystems bestimmt werden. Alle Messungen wurden wegen der hohen Aktivität und Radiotoxizität von Plutonium mit vergleichsweise geringen Teilchenzahlen, die nur moderate Signalintensitäten und beschränkte Messdauern zuließen, durchgeführt.

Für einen Teil der Messungen, insbesondere für die umfangreichen Experimente zur Suche nach starken Übergängen in autoionisierende Zustände, wurden gepulsten Titan:Saphir- bzw. Farbstofflaser und ein Flugzeit-Massenspektrometer verwendet. In diesem Zusammenhang wurde auch ein vielversprechendes drei-Stufen, zwei-Farben Anregungsschema für die gepulste Resonanzionisation von Plutonium entdeckt und im Detail untersucht. Der Ionisationsschritt der Anregungsleiter basiert auf einem resonanzverstärkten Zwei-Photonenübergang in einen autoionisierenden Zustand. Die Ionisationseffizienz, die mit dieser Anregungsleiter erreicht wird, ist mit den Effizienzen der bisher verwendeten drei-Stufen, drei-Farben Anregungsleitern vergleichbar, wobei aber die Anzahl der benötigten durchstimmbaren Laser von 3 auf 2 reduziert wird.

Durch den simultanen Einsatz von gepulsten und kontinuierlichen Lasern konnten direkte Vergleiche der unterschiedlichen Laserionisationsverfahren und relative Effizienzmessungen durchgeführt werden. Sogar eine Kombination der verschiedenen Systeme konnte realisiert werden. Damit konnten für die kombinierte kontinuierlich-gepulste Laserionisation interessante Erkenntnisse über deren Einfluss auf Linienbreiten und Effizienzen gewonnen werden. Es wurde demonstriert, wie die vorteilhafte Kombination der unterschiedlichen Eigenschaften von gepulsten und kontinuierlichen Lasern zur Durchführung von spektroskopischen Experimenten genutzt werden kann. So konnten z. B. bei der Untersuchung der Hyperfeinstruktur von  $^{239}\text{Pu}$  in zwei Anregungsschritten mehrere Hyperfeinkomponenten kollektiv mit breitbandigen gepulsten Lasern angeregt werden, während im dritten Anregungsschritt die Hyperfeinlinien hochauflösend mit einem schmalbandigen cw-Laser vermessen wurden.

Parallel zu diesen Anstrengungen wurden auch eine Vielzahl von Analysen (z. B. diverse Wasserproben oder Uranmunition) mit dem etablierten gepulsten RIMS-Verfahren durchgeführt. In diesem Zusammenhang wurde auch intensiv an der Weiterentwicklung und der Qualitätssicherung dieses Verfahrens gearbeitet. Die zum Einsatz kommende gepulste RIMS-Apparatur, deren Gesamteffizienz sehr gut bekannt ist, wurde auch als Referenzsystem für die Evaluierung der neuen cw-RIMS-Apparatur verwendet.

## 8 Ausblick

Die spektroskopischen Untersuchungen dieser Arbeit haben gezeigt, dass mit der Verwendung von kontinuierlichen Lasern geringer Bandbreite die Element- und Isotopenselektivität wesentlich verbessert werden kann. Für die praktische Anwendung der RIMS als Methode zur Ultra-Spurenanalyse von Plutonium hat das zur Folge, dass die Anforderungen an die Masselektivität reduziert werden können.

Im Rahmen der Weiterentwicklung des RIMS-Verfahrens, bei der auch kommerzielle Gesichtspunkte, sowie die Handhabbarkeit und Komplexität der Messprozedur berücksichtigt werden müssen, bieten sich zwei Alternativen an. Die erste Alternative besteht in der bei dieser Arbeit verfolgten Variante der RIMS, deren Hauptmerkmal der Einsatz von schmalbandigen cw-Lasern ist. Sie hat den Vorteil, dass für die Bestimmung von Plutonium-Isotopenverhältnissen kein besonders hochauflösendes Massenspektrometer benötigt wird. Der Optimierungsschwerpunkt kann hier fast vollständig auf die Transmissions- und Nachweiseffizienz gelegt werden. Man muss aber auch darauf hinweisen, dass für den routinemäßigen Einsatz der cw-RIMS die Gesamteffizienz des Verfahrens noch deutlich verbessert werden muss. Einige Verbesserungsmöglichkeiten wurden schon angesprochen. So kann zum Beispiel die Ausnutzung der Laserstrahlen durch mehrfache Rückreflexion erhöht werden. Auch kann man durch weitere Optimierung der Atomstrahlquelle den räumlichen und spektralen Überlapp von Lasern und Atomstrahl noch deutlich verbessern. Mit diesen Maßnahmen sollten Nachweiseffizienzen erreicht werden, die mit denen des gepulsten Referenzsystems vergleichbar oder besser sind.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass RIMS-Analysen von Plutoniumproben mit kommerziellen cw-Lasersystemen im Prinzip möglich sind. Es wurde aber auch deutlich, dass eine Weiterentwicklung der verwendeten Lasersysteme in Bezug auf deren einfachere Handhabbarkeit, geringere Komplexität, präzisere Stabilisierung und Erhöhung der Ausgangsleistung notwendig ist. Vor allem für den dritten Anregungsschritt in einen relativ breitbandigen autoionisierenden Zustand sind wesentlich höhere Laserintensitäten wünschenswert. Da der Einsatz schmalbandiger Laser im Ionisationsschritt keine großen Gewinne bezüglich der Isotopenselektivität bringt, kann dieser Übergang auch mit breitbandigeren gepulsten Lasern angeregt werden. Wie u. a. in den Kapiteln 4 und 5 be-

schrieben wurde, können bei der Kombination von gepulsten und kontinuierlichen Lasern durchaus akzeptable Ionisationseffizienzen erreicht werden, die durch einen verbesserten Strahlüberlapp und höhere Repetitionsraten ( $\geq 10$  kHz) noch stark erhöht werden können. Mit dieser Option ist sogar die Verringerung der Anzahl der benötigten Laser und eine Reduktion des nicht-resonanten Untergrunds möglich, indem ein effizienter Zwei-Photonenübergang in einen autoionisierenden Zustand als Ionisationsschritt gewählt wird.

Die zweite Alternative zur Weiterentwicklung des RIMS-Verfahrens besteht in der Nutzung von intensiven, gepulsten Lasersystemen, die nicht transversal, sondern longitudinal mit dem Atomstrahl überlagert werden. Das hat den Vorteil, dass *duty-cycle*-Verluste vermieden werden. Im Verlauf der Entwicklung von Laserionenquellen zur Resonanzionisation radioaktiver Atome wurde gezeigt, dass auf diese Weise Ionisationseffizienzen von bis zu 30% erreicht werden können [Kös02]. Bei dieser Ionisationsvariante muss jedoch eine relativ hohe Dopplerverbreiterung in Kauf genommen werden, wodurch der Einsatz breitbandiger Laser ( $\geq 10$  GHz) favorisiert wird. Dadurch wird die optische Isotopenselektivität reduziert. Sind die Laserbandbreiten jedoch so groß, dass Isotopeneffekte gänzlich unterdrückt werden, kann man den experimentellen Aufwand bei Isotopenverhältnismessungen reduzieren, da aufwendiges Durchstimmen und Stabilisieren der Laser wegfällt. Es muss allerdings gewährleistet sein, dass die Massenselektivität gut genug ist, um den Wegfall der optischen Isotopenselektivität zu kompensieren. Diese Voraussetzung ist bei kommerziellen massenspektrometrischen Analysesystemen bereits gegeben, da sie ohnehin nicht über die selektiven Eigenschaften der resonanten Laserionisation verfügen. Es wäre daher denkbar ein derartiges System mit einer effizienten Laserionenquelle auszustatten.

Ein weiterer Anwendungsbereich für die RIMS, dessen Entwicklung zur Zeit vorangetrieben wird, ist die orts aufgelöste Mikropartikelanalyse. Dieses Verfahren wird mit dem Ziel entwickelt, Isotopenverhältnisse von Plutonium oder Uran in einzelnen Partikeln zu bestimmen. Der Vorteil der Analyse von Einzelpartikeln im Gegensatz zu Mischproben ist, dass Isotopenverhältnisse innerhalb eines Partikels nicht durch Mischung oder Verdünnung verfälscht werden können. Dies ist insbesondere für die Durchführung von Überwachungsaufgaben von großer Bedeutung. Die Ortsauflösung kann entweder durch Desorption mit einem Laser oder mit einem gepulsten Ionenstrahl erreicht werden. Bei der Laserdesorp-

tion wird das etablierte MALDI-MS-Verfahren<sup>1</sup> derart abgewandelt, dass vorzugsweise Neutralteilchen desorbiert und anschließend resonant laserionisiert werden [Mau04]. Die Desorption mit dem Ionenstrahl wird schon routinemäßig bei der SIMS<sup>2</sup> angewendet. Der Nachteil dieses Verfahrens ist die relativ geringe Ionisationseffizienz. Eine resonante Nachionisation mit Lasern würde sowohl die Effizienz als auch die Selektivität stark verbessern [Erd03].

Schließlich wird momentan auch daran gearbeitet die RIMS bei der Elementspeziation zu verwenden. Neben der Isotopenzusammensetzung ist auch die Oxidationsstufe, in der der Analyt in der Probe vorliegt, von großer Bedeutung. Die Oxidationsstufe des Elements bestimmt neben anderen Faktoren, wie z. B. pH-Wert, Salz- Kolloidkonzentration, entscheidend das chemische Verhalten und die Mobilität. Am Institut für Kernchemie wird zur Zeit an der Separation von Elementspezies (insbesondere Plutonium, Neptunium und Uran) mittels Kapillarelektrophorese gearbeitet. Die Methode ermöglicht eine Separation der Spezies nach ihrer Oxidationsstufe, ohne dass das Redox-Gleichgewicht dabei signifikant gestört wird [Kuc03]. Die Kapillarelektrophorese und die RIMS sollen nun zur einem hochempfindlichen und hochselektiven Speziationsverfahren vereint werden.

---

<sup>1</sup>Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Mass Spectrometry [Hil91]

<sup>2</sup>Secondary Ion Mass Spectrometry [Bet99]

## A Autoionisierende Zustände in Gadolinium

Zur Vermeidung von Kontaminationen bei spektroskopischen Experimenten mit Plutonium konnte lediglich mit Proben von weniger als  $10^{14}$  Atomen gearbeitet werden. Für den Test der RIMS-QMS-Apparatur, der Lasersysteme und verschiedener Messverfahren (Kap. 3), war es jedoch wünschenswert für längere Messdauern einen möglichst intensiven und stabilen Atomstrahl zur Verfügung zu haben. Unter Verwendung der für Plutonium erlaubten Teilchenzahlen wäre dies nicht möglich, da entweder die verfügbare Messzeit relativ klein ist, wenn die Temperatur der Atomstrahlquelle so gewählt wird, dass ein intensiver Atomstrahl entsteht oder die Temperatur derart eingestellt wird, dass zwar über längere Zeit ein stabiler Atomstrahl erzeugt wird, dessen Intensität aber zu schwach für aussagekräftige Messungen ist. Von dem nichtradioaktiven Gadolinium konnte jedoch bedenkenlos eine Probe von ca.  $10^{18}$  Atomen in den Atomstrahlöfen (Kap. 3.1.2) eingebracht werden. Diese Menge war ausreichend, um einen Atomstrahl von ausreichender Dichte zu erzeugen, um alle im Folgenden diskutierten Experimente durchführen zu können.

Gadolinium wurde gewählt, weil die Gd-Abdampftemperatur vergleichbar mit der Pu-Abdampftemperatur ist und weil für die möglichen Dreistufen-Anregungsleitern ähnliche Wellenlängen benutzt werden konnten, wie in den Pu-Anregungsleitern. So konnte z. B. der aufwendige Wechsel von Laserdioden vermieden werden. Außerdem ist Gadolinium schon seit Jahren Gegenstand spektroskopischer und spurenanalytischer Untersuchungen [Am86, Bla02, Bus03a], die von diesen, an der RIMS-QMS-Apparatur durchgeführten Experimenten, ergänzt werden konnten. Die hier vorgestellten Daten werden ausführlicher in [Sch04] diskutiert. An dieser Stelle wird nur beispielhaft auf einige ausgewählte Ergebnisse eingegangen, um das Messverfahren zu erläutern, das später auch für Plutonium angewendet wurde.

Im Verlauf der Messungen wurde die Kontinuumsstruktur über der Ionisationsgrenze von  $^{160}\text{Gd}$  [Bus03b] im Bereich von  $49601 - 49860 \text{ cm}^{-1}$  untersucht. Dabei wurde die Flexibilität der gepulsten Titan:Saphir- und Farbstofflaser (Kap. 3.2) ausgenutzt. Die Titan:Saphir-Laser wurden auf die Anregungsschritte 1 und 2 eingestellt, während der Farbstofflaser über den angegebenen Frequenzbereich oberhalb der Ionisationsgrenze durchgestimmt wurde. Diese Prozedur wurde mit insgesamt 5 verschiedenen Anregungsleitern

**Tabelle A.1:** Anregungsschemata für Gadolinium. Sie sind so konfiguriert, dass für jedes einzelne Anregungsschema der 2. Anregungsschritt zu einem anderen obersten gebundenen Zustand führt, der den gleichen Drehimpuls  $J$ , wie der jeweils verwendete Grundzustand aufweist.

	[232]		[343]		[454]		[565]		[676]	
#	E [cm <sup>-1</sup> ]	$J$	E [cm <sup>-1</sup> ]	$J$	E [cm <sup>-1</sup> ]	$J$	E [cm <sup>-1</sup> ]	$J$	E [cm <sup>-1</sup> ]	$J$
0	0	2	215,12	3	532,98	4	999,12	5	1719,09	6
1	23389,71	3	23664,08	4	23466,78	5	23431,28	6	23657,28	7
2	12216,43	2	12216,50	3	12060,45	4	12110,45	5	11774,47	6

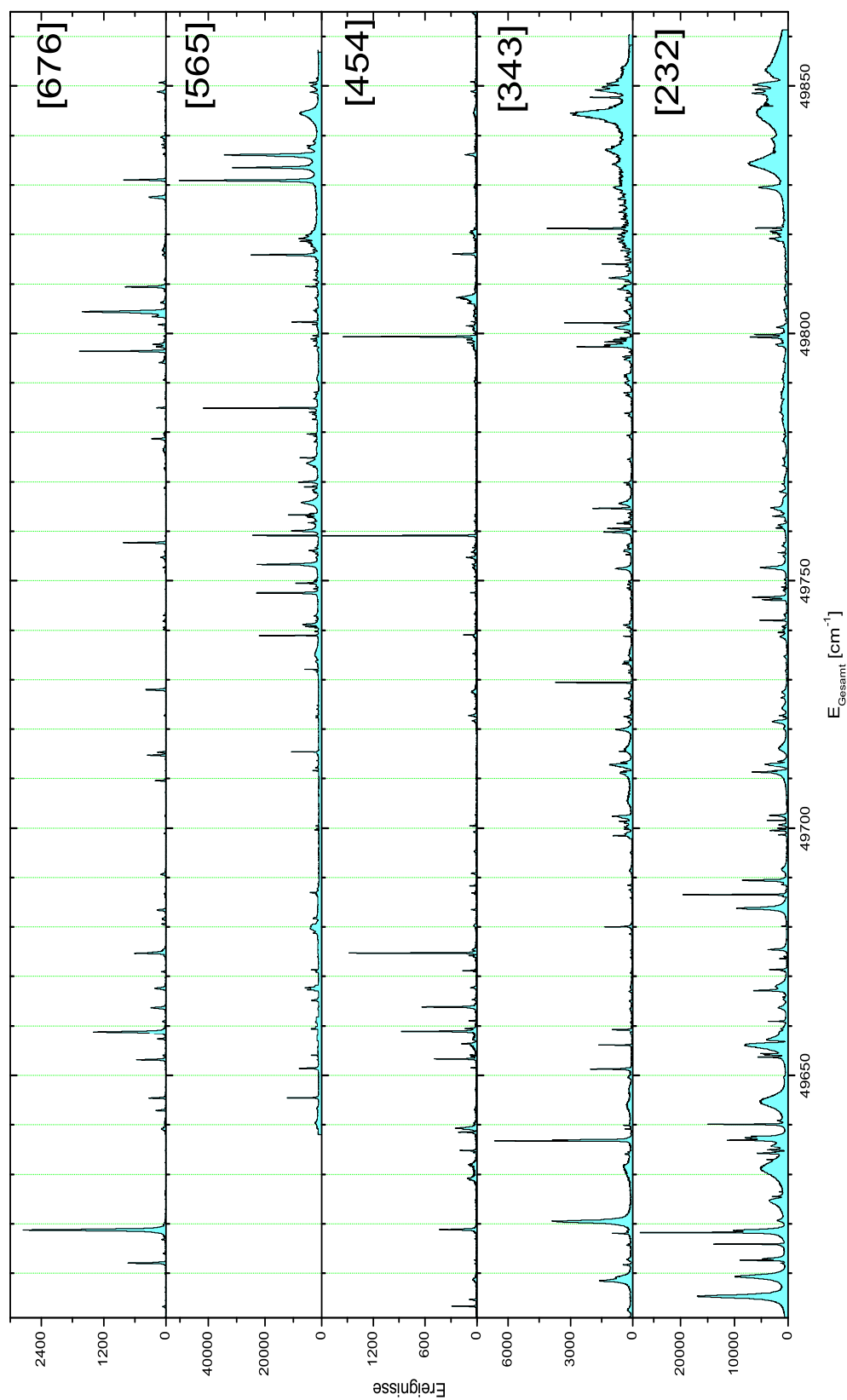
durchgeführt, wobei bei der Wahl der Anregungsschritte darauf geachtet wurde, dass immer der gleiche Energiebereich mit dem Farbstofflaser untersucht werden konnte. Die Anregungsleitern sind in Tabelle A.1 zusammengefasst und werden durch die Hüllendrehimpulse  $J$  der beteiligten Zustände identifiziert: [Grundzustand, 1. angeregter Zustand, 2. angeregter Zustand] (z. B. [232]). Jede dieser Anregungsleitern adressiert einen anderen obersten gebundenen Zustand, von denen jeder einen anderen Drehimpuls zwischen  $J=2$  und  $J=6$  besitzt. Eine derartige Anzahl möglicher Anregungsschemata wird durch die vielen thermisch besetzten Grundzustände im Gadolinium ermöglicht. Es gibt im Bereich von 0 - 1719 cm<sup>-1</sup> fünf Zustände mit  $J=2,3,4,5,6$  [Mar78], die bei Ofentemperaturen von 1000 - 1200°C in ausreichendem Maße thermisch populiert werden.

Für jedes Anregungsschema erhält man ein anderes Linienspektrum über der Ionisationsgrenze (Abb. A.1). In einigen Fällen beobachtet man jedoch, dass Resonanzen in mehreren Spektren bei der gleichen Gesamtenergie auftauchen. In Abbildung A.2 kann man dies am Beispiel eines autoionisierenden Zustands feststellen, der in den Spektren [454],[565] und [676], nicht aber in [232] und [343] zu beobachten ist. Unter Berücksichtigung der Drehimpulsauswahlregeln  $\Delta J = 0, \pm 1$  kann man den Gesamthüllendrehimpuls dieses autoionisierenden Zustands mit  $J=5$  eindeutig bestimmen. Exakte Zuordnungen dieser Art oder zumindest Einschränkungen konnten für eine Vielzahl anderer autoionisierender Zustände durchgeführt werden. Die ausführliche Auswertung der hier gezeigten Spektren in Bezug auf Linienbreite, Resonanzüberhöhung und Zuordnung der Drehimpulsquantenzahl erfolgt in [Sch04].

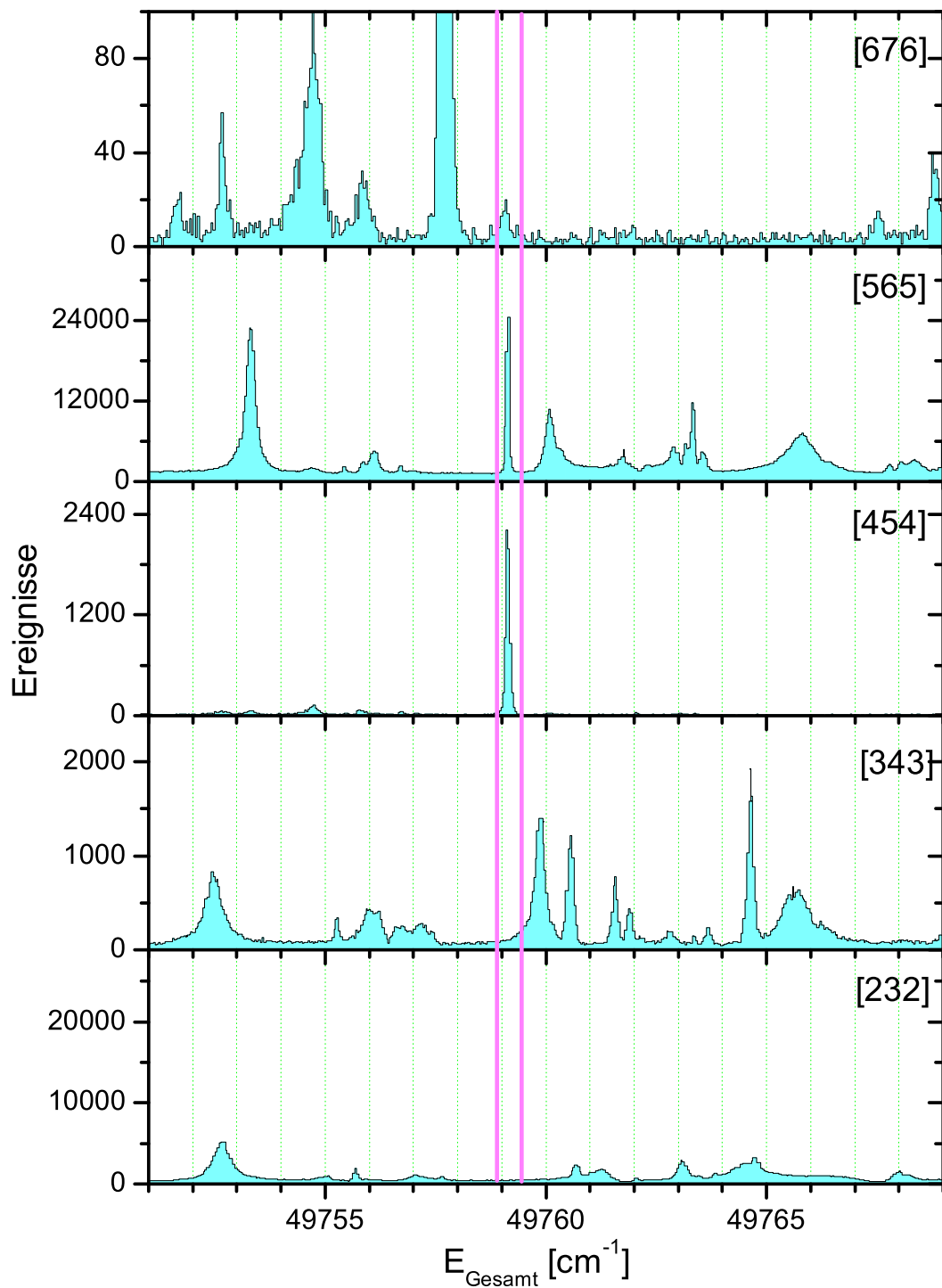
Das hier beschriebene Verfahren wurde in ähnlicher Form auch auf Plutonium angewendet. Da Plutonium jedoch eine andere Grundzustandskonfiguration aufweist und die Wahl



der Anregungsleitern durch die Anzahl der gebundenen Zustände bzw. der verfügbaren Wellenlängen eingeschränkt war, kam es zu anderen Ergebnissen, die in Kapitel 4.3 und Anhang B ausführlich diskutiert werden.



**Abbildung A.1:** Autoionisierende Zustände in Gadolinium. Mit 5 verschiedenen Anregungsleitern wurde ein Bereich über der Ionisationsgrenze des Gd-Atoms ( $49601 \text{ cm}^{-1}$ , übereinstimmend mit dem Beginn der Spektren) untersucht. Die Bezeichnung der Spektren ([232] bis [676]) entspricht den Drehimpulsen  $J$  der in den Anregungsleitern vorkommenden Zustände (Tab. A.1).



**Abbildung A.2:** Autoionisierende Zustände in Gadolinium. Der hervorgehobene autoionisierende Zustand ( $E_{\text{AI}} = 49759,1 \text{ cm}^{-1}$ ) erscheint in den Spektren [454],[565] und [676], nicht aber in [232] und [343]. Unter Berücksichtigung der Drehimpulsauswahlregeln  $\Delta J = 0, \pm 1$  kann man ihm einen Drehimpuls von  $J=5$  zuordnen.

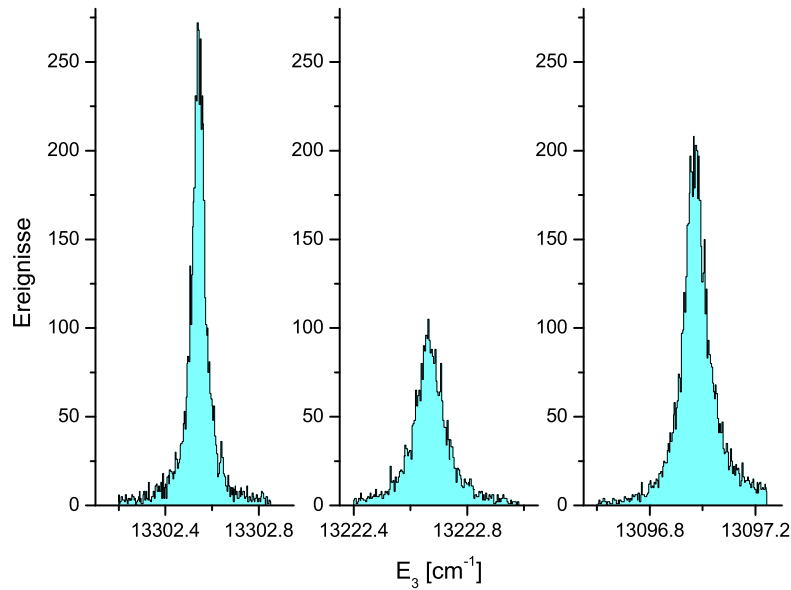
## B Daten zu autoionisierenden Zuständen in Plutonium

In Zusammenhang mit der Etablierung von geeigneten Dreistufen-Anregungsleitern für die cw-RIMS wurde mit dem in Kapitel 3 beschriebenen gepulsten Lasersystem nach besonders effizienten autoionisierenden Zuständen gesucht. Dabei wurde teilweise auf die Ergebnisse früherer Messungen zurückgegriffen, teilweise wurden neue Anregungsleiter getestet und Energiebereiche von bis zu  $500 \text{ cm}^{-1}$  über der Ionisationsgrenze von Plutonium untersucht. Die Linienbreiten und Resonanzüberhöhungsfaktoren der stärksten autoionisierenden Zustände wurden anschließend mit schmalbandigen cw-Lasern genauer vermessen. Die Ergebnisse sind im Folgenden Abschnitt dokumentiert. Dabei ist zu beachten, dass die autoionisierenden Zustände durch die Energie des 3. Anregungsschritts  $E_3$  identifiziert werden. Zusammen mit der Energie der unteren Anregungsschritte  $E_1$  und  $E_2$  ergibt sich deren Gesamtenergie  $E_{\text{gesamt}} = E_0 + E_1 + E_2 + E_3$ . Mit  $E_0$  ist die Energie des Ausgangszustands der Anregungsleiter bezeichnet. Für thermisch besetzte Zustände ist diese Energie größer als 0; nur für den Grundzustand gilt  $E_0 = 0$ .

### B.1 Untersuchung von autoionisierenden Zuständen mit Dioden- und Titan:Saphir-Lasern

Unter Verwendung der unteren Anregungsschritte  $E_1 = 23766 \text{ cm}^{-1}$  und  $E_2 = 11803 \text{ cm}^{-1}$  wurden autoionisierende Zustände, deren Positionen bereits bekannt sind [Klo97], mit schmalbandigen cw-Lasern untersucht (Abb. B.1). Dabei wurden für die unteren Anregungsschritte Diodenlaser und für den Ionisationsschritt ein leistungsstarker cw-Titan:Saphir-Laser verwendet. In Abbildung B.2 wird eine Resonanz gezeigt, die einige  $\text{cm}^{-1}$  unter der Ionisationsgrenze liegt. Es handelt sich dabei um einen Rydbergzustand, der mit dem in der Wechselwirkungsregion anliegenden Feld von ca.  $1 \text{ V/cm}$  feldionisiert wird.

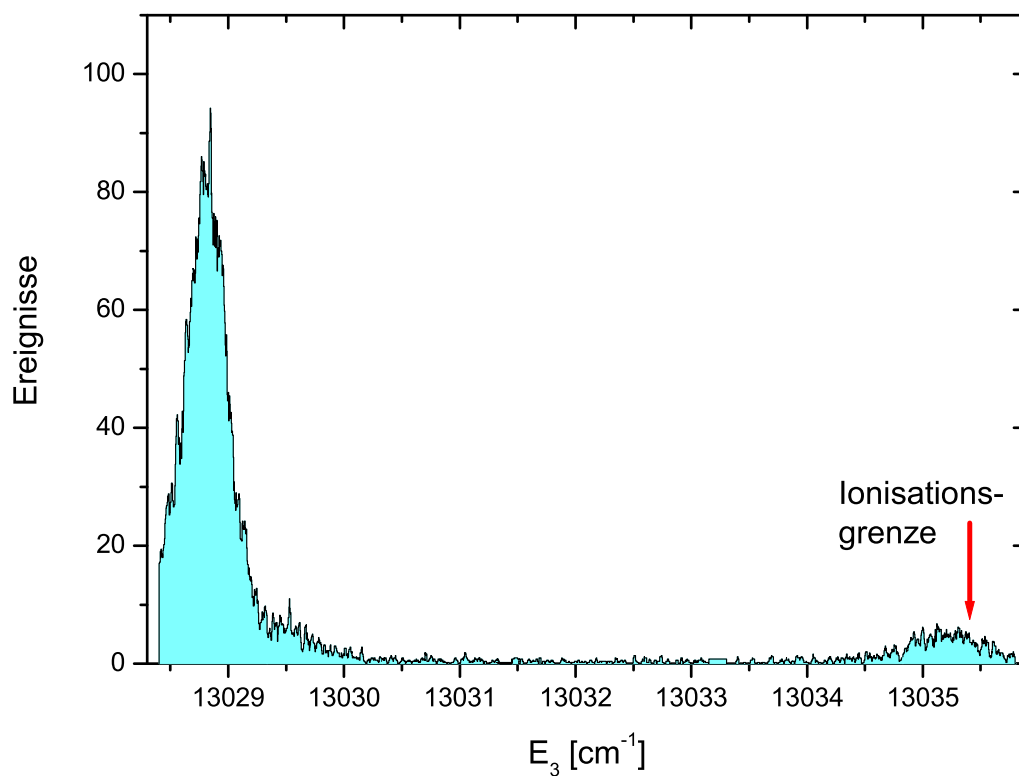
Alle Daten zu den untersuchten Resonanzen sind in Tabelle B.1 zusammengefasst. Ausgehend von dem obersten gebundenen Zustand  $E_1 + E_2 = 36137 \text{ cm}^{-1}$  ( $J=2$ ) wurde der Ionisationslaser (Ti:Sa, gepulst) über den Bereich von  $48585 \text{ cm}^{-1}$  bis  $48996 \text{ cm}^{-1}$



**Abbildung B.1:** Autoionisierende Zustände in Plutonium. Die unteren Anregungsschritte  $E_1 = 23765,792 \text{ cm}^{-1}$  und  $E_2 = 11802,835 \text{ cm}^{-1}$  wurden mit cw-Diodenlasern angeregt, die dargestellten autoionisierenden Zustände hingegen mit einem schmalbandigen cw-Titan:Saphir-Laser. Linienbreiten und Resonanzüberhöhungsfaktoren sind in Tabelle B.1 zusammengefasst.

durchgestimmt (siehe Abbildung B.3). Die Eigenschaften der stärksten autoionisierenden Zustände wurden ebenfalls mit dem cw-Lasersystem untersucht. Die Resonanzenergien und die gemessenen Linienbreiten sind in Tabelle B.1 dargestellt. Außerdem sind auch die Resonanzüberhöhungsfaktoren  $f_{res}$  angegeben, die aus dem Verhältnis der Ionenzählrate im Resonanzmaximum zur Zählrate außerhalb der Resonanz bestimmt werden. Sie vermitteln einen Eindruck von der Effizienzverbesserung, die durch Anregung des betreffenden autoionisierenden Zustands gegenüber der nicht-resonanten Ionisation erreicht wird. Die Faktoren müssen jedoch unter dem Vorbehalt betrachtet werden, dass die relativ schmalbandigen autoionisierenden Zustände von breitbandigeren Resonanzstrukturen überlagert werden können, die in der Umgebung des autoionisierenden Zustands für einen erhöhten scheinbar nicht-resonanten Untergrund sorgen. Dies gilt z. B. für den autoionisierenden Zustand in Anregungsleiter 4.2b bei  $E_3 = 12653 \text{ cm}^{-1}$  (siehe Abb. B.3), der aus diesem Grund ein deutlich kleineres  $f_{res}$  aufweist als der feldionisierende Zustand in Anregungsleiter 4.2a ( $E_3 = 13028 \text{ cm}^{-1}$ ). Bei den spektroskopischen Experimenten (Kap. 4) wurde sich in Hinblick auf die Anwendung für die cw-RIMS auf Anregungsleiter 4.2b konzentriert, weil die hierfür benötigten Wellenlängen besser für handelsübliche Laserdioden geeignet

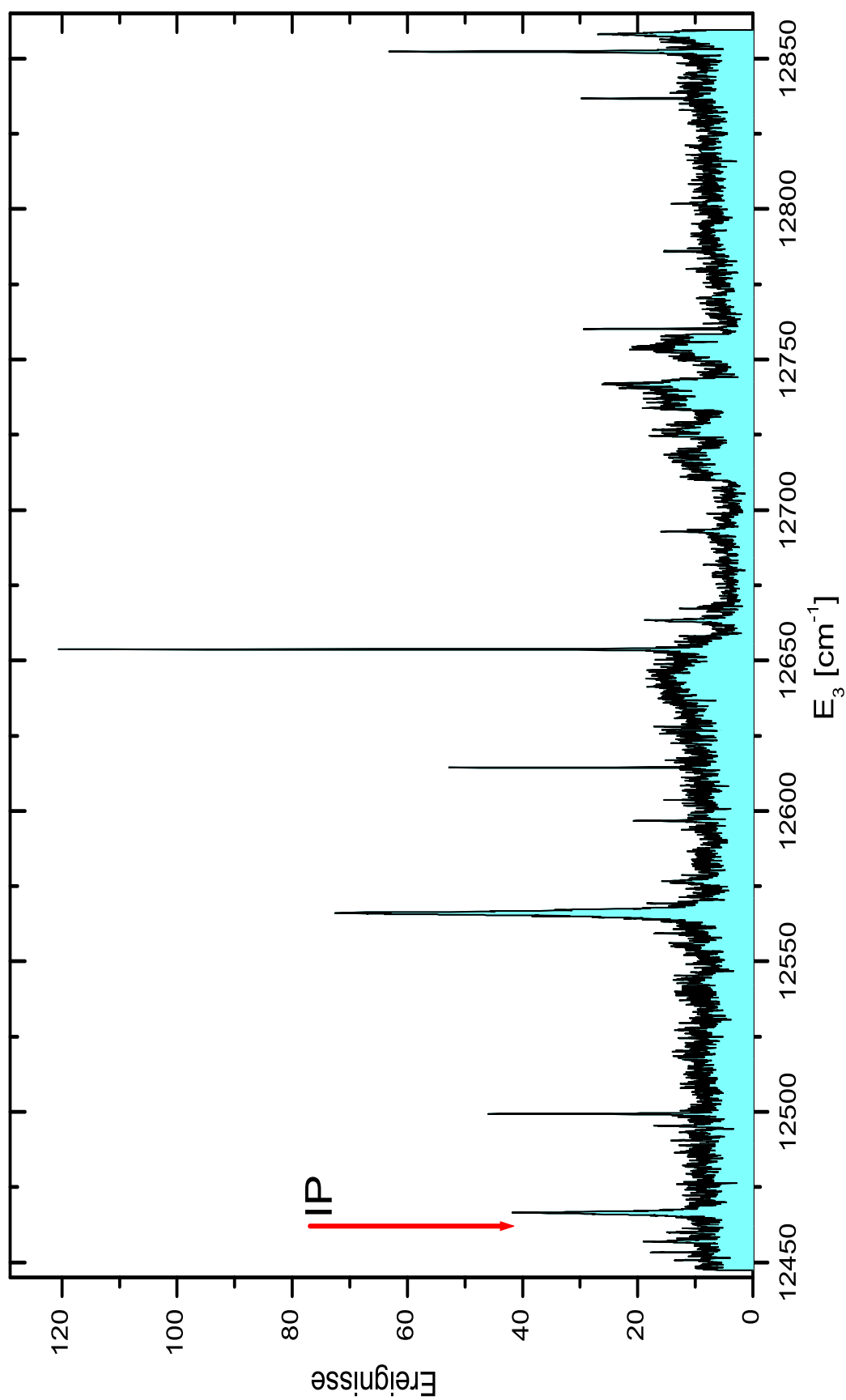
sind. Für Anregungsleiter 4.2a ist dagegen ein Titan:Saphir-Laser erforderlich. Außerdem hat Anregungsleiter 4.2b den Vorteil, dass keine Feldionisation notwendig ist.



**Abbildung B.2:** Autoionisierende Zustände in Plutonium. Unter Verwendung der unteren Anregungsschritte  $E_1 = 23765,792 \text{ cm}^{-1}$  und  $E_2 = 11802,835 \text{ cm}^{-1}$  wurde ein feldionisierter Rydbergzustand knapp unter der Ionisationsgrenze untersucht. Seine Linienbreite und der Resonanzüberhöhungsfaktor sind in Tabelle B.1 dokumentiert.

**Tabelle B.1:** Autoionisierende Zustände in Plutonium. Angegeben sind der Grundzustand  $E_0$ , die Energien der unteren Anregungsschritte  $E_1$  und  $E_2$ , die Gesamtenergie  $E_{\text{gesamt}}$ , die Resonanzenergie  $E_3$  und die Linienbreite  $\Delta\nu$ , die mit einem cw-Titan:Saphir-Laser, dessen Bandbreite im Vergleich zur Breite der autoionisierenden Zustände vernachlässigbar ist, gemessen wurde. Der Resonanzüberhöhungsfaktor  $f_{res}$  ist das Verhältnis der Resonanzhöhe zum nicht-resonanten Untergrund.

$E_0 = 0 \text{ cm}^{-1}, J=0$			
$E_1 = 23765,792(1) \text{ cm}^{-1}, J=1$			
$E_2 = 11802,835(1) \text{ cm}^{-1}, J=2$			
$E_{\text{gesamt}} / \text{cm}^{-1}$	$E_3 / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{cw}} / \text{GHz}$	$f_{res}$
48597,44	13028,810(3)	14,1(6)	230
48665,60	13096,973(1)	2,8(1)	101
48791,29	13222,667(1)	3,2(1)	36
48871,17	13302,543(1)	1,7(1)	68
$E_0 = 0 \text{ cm}^{-1}, J=0$			
$E_1 = 23765,792(1) \text{ cm}^{-1}, J=1$			
$E_2 = 12371,739(1) \text{ cm}^{-1}, J=2$			
$E_{\text{gesamt}} / \text{cm}^{-1}$	$E_3 / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{cw}} / \text{GHz}$	$f_{res}$
48636,75	12499,220(3)	4,9(5)	8
48751,75	12617,217(1)	2,4(2)	36
48791,30	12653,772(1)	3,4(1)	65
48897,67	12760,141(2)	2,8(3)	30
48974,22	12836,694(2)	2,8(3)	13



**Abbildung B.3:** Autoionisierende Zustände in Plutonium. Mit einem gepulsten Titan:Saphir-Laser als Ionisationslaser wurden ca.  $400 \text{ cm}^{-1}$  über der Ionisationsgrenze (IP) nach autoionisierenden Zuständen durchsucht. Der effizienteste Übergang ( $E_3 = 12653 \text{ cm}^{-1}$ ) wird in Anregungsleiter (b) in Abb. 4.2 verwendet.



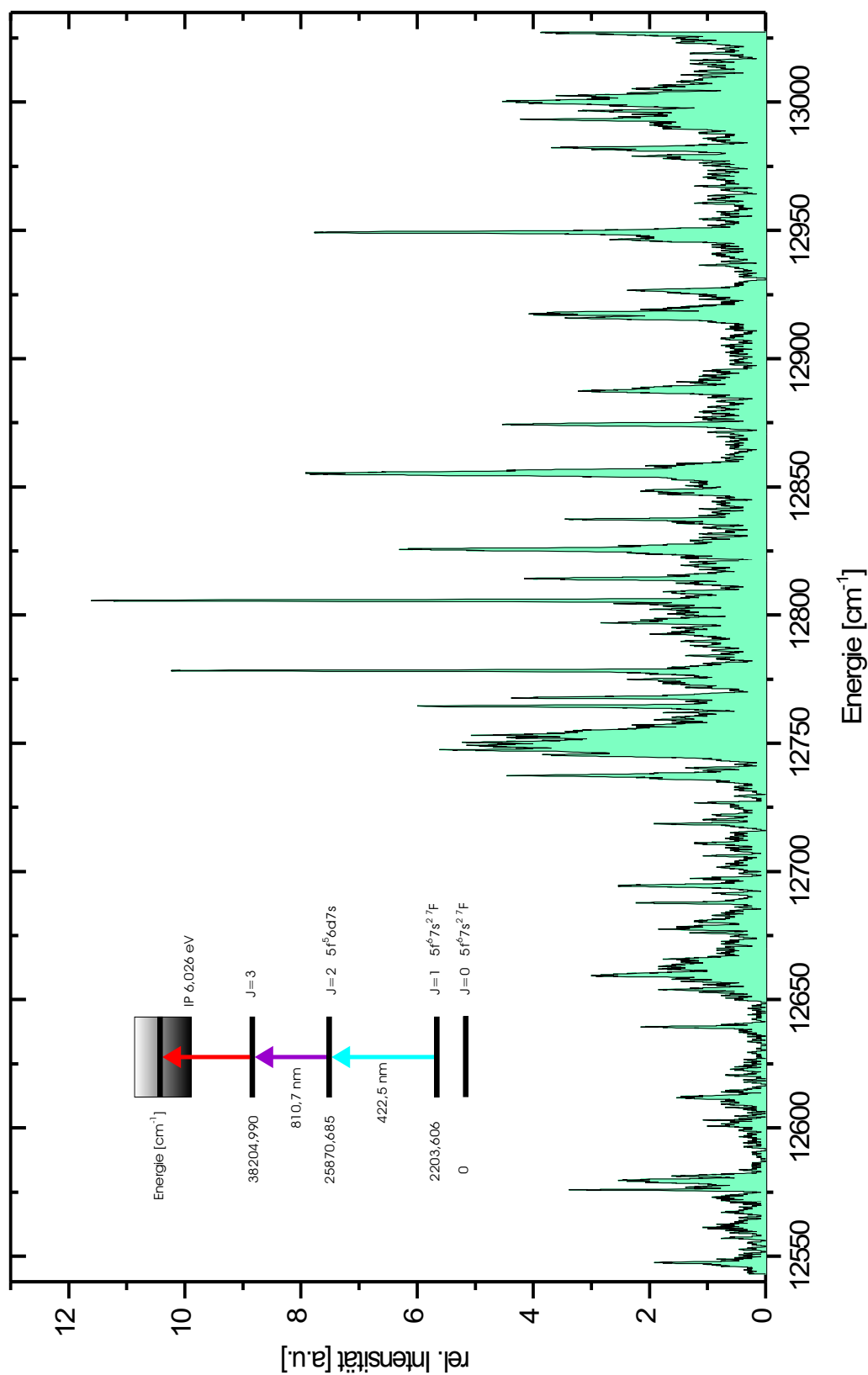
## B.2 Anregung von autoionisierenden Zuständen mit hohem $J$

Die Drehimpulsauswahlregeln  $\Delta J = 0, \pm 1$  erlauben es mit einem Dreistufen-Anregungsschema lediglich einen autoionisierenden Zustand mit einem maximalen Gesamtdrehimpuls von  $J = 3$  anzuregen, wenn der Startpunkt der Anregungsleiter beim energetisch niedrigsten Grundzustand mit  $J = 0$  liegt. Es gibt jedoch einen thermisch besetzbaren, metastabilen  ${}^7\text{F}$  Zustand bei  $E_0 = 2203 \text{ cm}^{-1}$  von gleicher Parität (gerade) wie der Grundzustand. Er weist bei den für Plutonium typischen Abdampftemperaturen von ca.  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  eine thermische Besetzungswahrscheinlichkeit von ca. 15% auf.

Ein geeignetes dreistufiges Anregungsschema, das von diesem Zustand ausgeht, ermöglicht die Anregung von autoionisierenden Zuständen mit einem maximalen Gesamtdrehimpuls von  $J = 4$ . Für die unteren Anregungsschritte wurden die Übergangsenergien  $E_1 = 23667 \text{ cm}^{-1}$  und  $E_2 = 12334 \text{ cm}^{-1}$  verwendet. Der Ionisationslaser wurde über einen Bereich von etwa  $E_3 = 12550 - 13050 \text{ cm}^{-1}$  durchgestimmt (siehe Abbildung B.4). Die herausragenden autoionisierenden Zustände sind in Tabelle B.2 zusammengefasst.

**Tabelle B.2:** Autoionisierende Zustände in Plutonium (Abb. B.4). Angegeben sind der Grundzustand  $E_0$ , die Energien unteren Anregungsschritte  $E_1$  und  $E_2$ , die Gesamtenergie  $E_{\text{gesamt}}$ , die Resonanzenergie  $E_3$  und die Linienbreite ( $\Delta\nu$ ). Für die Messungen wurden gepulste Titan:Saphir-Laser mit einer Bandbreite von 2 - 3 GHz eingesetzt.

$E_0 = 2203,606 \text{ cm}^{-1}, J=1$		
$E_1 = 23666,96(2) \text{ cm}^{-1}, J=2$		
$E_2 = 12334,23(1) \text{ cm}^{-1}, J=3$		
$E_{\text{gesamt}} / \text{cm}^{-1}$	$E_3 / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{GHz}$
50780,68	12575,88(3)	14,2(8)
50967,85	12763,05(3)	23,3(1,0)
50972,56	12767,76(3)	11,4(6)
50983,11	12778,31(3)	16,9(8)
51010,51	12805,71(3)	17,2(5)
51121,33	12916,53(3)	6,4(2)
51122,02	12917,22(3)	4,3(2)
51153,95	12949,15(3)	21,7(7)



**Abbildung B.4:** Autoionisierende Zustände in Plutonium. Als Ionisationslaser wurde ein gepulster Titan:Saphir-Laser eingesetzt. Für diese Messung wurde eine Anregungsleiter benutzt, die ihren Ausgangspunkt in einem thermisch besetzten Grundzustand mit  $J=1$  hat. Die Linienbreiten der stärksten autoionisierenden Zustände sind in Tabelle B.2 aufgelistet.

### B.3 Anregung von autoionisierenden Zuständen mit einem gepulsten Farbstofflaser

Neben dem Titan:Saphir-Lasersystem, wurde auch die Möglichkeit genutzt, einen mit Kupferdampf lasern gepumpten Farbstofflaser als Ionisationslaser einzusetzen. Da er den Titan:Saphir-Lasern in Bezug auf Durchstimbarkeit überlegen ist, bietet sich diese Anordnung an, größere Wellenlängenbereiche in einem Durchgang zu untersuchen (siehe dazu Kapitel 3). Mit dieser Laserkonfiguration wurde der Bereich von  $53600 \text{ cm}^{-1}$  bis  $53900 \text{ cm}^{-1}$  über der Ionisationsgrenze von Plutonium nach autoionisierenden Zuständen durchsucht. Dabei wurden die Anregungsleitern so gewählt, dass ihre obersten gebundenen Zustände Gesamthüllendrehimpulse von  $J = 0$  bis  $J = 3$  haben.

Wie am Beispiel von Gadolinium demonstriert wurde (siehe Anhang A), kann über einen Vergleich der Spektren der unterschiedlichen Anregungsleitern manchen autoionisierenden Zuständen eine Drehimpulsquantenzahl zugeordnet oder eine Einschränkung von  $J$  vorgenommen werden, indem man die Drehimpulsauswahlregeln berücksichtigt. Aufgrund der relativ niedrigen Zustandsdichten<sup>1</sup> und des eingeschränkten dynamischen Bereichs in Bezug auf die Ionenzählraten<sup>2</sup> konnten keine  $J$  zugeordnet werden. Dennoch wurde eine Anzahl von autoionisierenden Zuständen entdeckt (siehe z. B. Abb. B.5). Sie sind nach Anregungsleitern geordnet in Tabelle B.3 aufgelistet. Die gepulsten FL2001-Farbstofflaser haben bei Verwendung des Laserfarbstoffs Rhodamin 6G eine Bandbreite von ca. 3,3 GHz [Kun97]. Die angegebenen Werte für die Resonanzlinienbreiten  $\Delta\nu$  der autoionisierenden Zustände sind eine Faltung der Laserbandbreite und der experimentell bedingten Linienbreite des Übergangs.

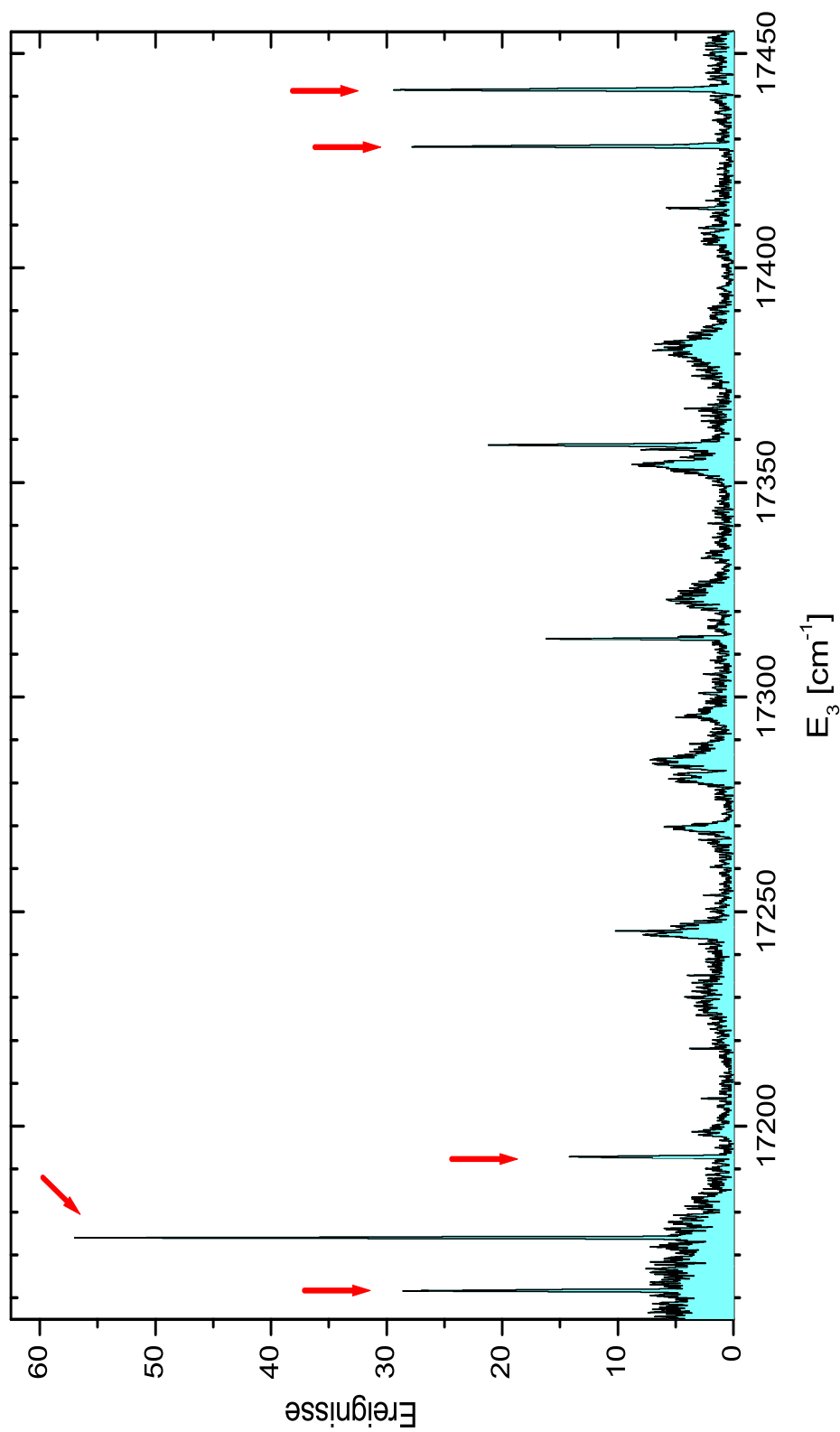
Außerdem ist zu beachten, dass nicht für alle gefundenen Resonanzen eindeutig feststeht, ob es sich um das Ergebnis einer echten dreistufigen Anregung oder einen teilweise nicht-resonanten Multi-Photonenprozess handelt. In Abbildung 4.5 sind einige Resonanzen aus Anregungsleitern mit unterschiedlichem 2. Anregungsschritt dargestellt. Sie überlappen

---

<sup>1</sup>Die in Plutonium beobachteten Zustandsdichten sind mindestens um 1/4 niedriger, als die, die typischerweise in Gadolinium vorgefunden werden.

<sup>2</sup>Bei Messungen am Gd konnte unter Einsatz höherer Teilchenzahlen mit Zählraten gearbeitet werden, die um 3-4 Größenordnungen über denen der Plutoniummessungen lagen. Für letztere konnten maximal  $5 \cdot 10^{13}$  Atome  $^{244}\text{Pu}$  eingesetzt werden.

nicht auf der Gesamtenergieskala  $E_1 + E_2 + E_3$ , sondern in Bezug auf  $E_1 + E_3$  (bzw. nur  $E_3$ , da  $E_1$  unverändert bleibt). Offenbar werden sie unabhängig vom 2. Anregungsschritt angeregt. Das deutet darauf hin, dass ein Laser mit mindestens zwei Photonen am Ionisationsprozess beteiligt ist. Das bedeutet, dass die Zustandsenergie nicht durch  $E_1 + E_2 + E_3$ , sondern durch  $E_1 + 2 \times E_3$  gegeben ist. Außerdem besitzen diese autoionisierenden Zustände eine im Vergleich zu den autoionisierenden Zuständen der Dreistufen Anregungsleitern entgegengesetzte Parität. Ein derartiger Zwei-Photonenübergang ( $E_3 = 17174 \text{ cm}^{-1}$ ) wurde genauer untersucht. Eine ausführliche Beschreibung der dazu durchgeführten Experimente und der Ergebnisse findet man in Kapitel 4.3.



**Abbildung B.5:** Mit einem Farbstofflaserscan unter Verwendung des in Abb. 4.4a dargestellten Anregungsschemas über einen Bereich von ca.  $300 \text{ cm}^{-1}$  konnten neben einigen sehr breiten Resonanzstrukturen auch mehrere schmale autoionisierende Zustände gefunden werden. Die mit Pfeilen markierten Zustände werden über einen Zwei-Photonenprozess angeregt. Dies kann durch Vergleich mehrerer dreistufiger Anregungsleitern mit unterschiedlichem 2. Anregungsschritt verifiziert werden (siehe Abb. 4.5).

**Tabelle B.3:** Angegeben sind der Grundzustand  $E_0$ , die Energien der unteren Anregungsschritte  $E_1$  und  $E_2$ , die Resonanzenergie  $E_3$  und die Linienbreite  $\Delta\nu$ .

$E_0 = 0 \text{ cm}^{-1}, J=0$			$E_0 = 0 \text{ cm}^{-1}, J=0$		
$E_1 = 23765,82(2) \text{ cm}^{-1}, J=1$			$E_1 = 23765,82(2) \text{ cm}^{-1}, J=1$		
$E_2 = 12577,31(2) \text{ cm}^{-1}, J=0$			$E_2 = 12843,92(2) \text{ cm}^{-1}, J=1$		
$E_3 / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{GHz}$	$f_{res}$	$E_3 / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{GHz}$	$f_{res}$
17161,68(3)	9,6(1,2)	28 <sup>a</sup>	16899,48(3)	4,8(3)	27
17174,04(3)	8,1(6)	63 <sup>a</sup>	17053,76(3)	7,8(3)	37
17192,89(3)	11,1(9)	17 <sup>a</sup>	17091,11(3)	10,5(6)	13 <sup>a</sup>
17313,58(3)	7,5(9)	19	17161,72(3)	10,2(1,2)	17 <sup>a</sup>
17358,74(3)	15,3(1,8)	12	17173,99(3)	8,1(6)	20 <sup>a</sup>
17428,33(3)	12,6(1,2)	32 <sup>a</sup>	17192,95(3)	13,5(1,8)	12
17141,55(3)	13,5(1,2)	33 <sup>a</sup>			
$E_0 = 0 \text{ cm}^{-1}, J=0$			$E_0 = 2203,6 \text{ cm}^{-1}, J=1$		
$E_1 = 23765,82(2) \text{ cm}^{-1}, J=1$			$E_1 = 23667,00(2) \text{ cm}^{-1}, J=2$		
$E_2 = 12371,78(2) \text{ cm}^{-1}, J=2$			$E_2 = 12334,24(2) \text{ cm}^{-1}, J=3$		
$E_3 / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{GHz}$	$f_{res}$	$E_3 / \text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu / \text{GHz}$	$f_{res}$
13814,00(3)	8,5(3)	52	15320,35(5)	77(8)	7
13830,60(3)	6,9(6)	35	15347,00(5)	90(5)	6
13833,47(3)	3,2(1,1)	36	15353,85(5)	93(4)	12
13842,21(3)	6,3(7)	15	15489,21(3)	27(2)	10
13853,09(3)	7,5(1,5)	14			
15069,96(3)	25,8(1,6)	15			
15110,16(3)	6,6(5)	18			
15144,83(3)	14,7(2,1)	12			
15147,90(3)	54,3(6,6)	16			
17358,69(3)	17,1(1,5)	8			
17428,35(3)	16,2(1,5)	10 <sup>a</sup>			
17441,58(3)	14,7(9)	4 <sup>a</sup>			
17466,06(3)	69(4)	7			
17470,76(3)	13,8(1,8)	6			
17615,18(3)	13,8(9)	18			
17639,74(3)	26(3)	5			
17685,06(3)	32(3)	4			
17696,21(3)	11,1(6)	18			

<sup>a</sup> Diese Resonanzen erscheinen unabhängig von  $E_2$ . D.h.,  $f_{res}$  ist in diesem Fall wenig aussagekräftig, da der nicht-resonante Untergrund auf einem anderen Anregungsprozess beruht.

## C Betriebsparameter des ABB Extrel QMS

Die Einstellungen des ABB Extrel Qudrupol-Massenspektrometers werden über das in dem Softwarepaket *Merlin Mass Spectrometer Control System* enthaltene Programm TUNE vorgenommen. Damit können sämtliche Betriebsspannungen kontrolliert und eine Massenkalisierung durchgeführt werden. Die für den Nachweis von Plutonium optimierten Betriebsparameter<sup>1</sup> für die Ionenoptik, den Massenfilter und das Detektormodul sind in Tabelle C.1 zusammengefasst. Die Bedeutung der einzelnen Elemente wird in den Benutzerhandbüchern [Ext97] erklärt.

**Tabelle C.1:** Die Tabelle enthält die für den Nachweis von Plutonium optimierten Betriebsparameter für das ABB Extrel QMS. Sie werden über das in dem Softwarepaket *Merlin Mass Spectrometer Control System* enthaltene Programm TUNE vorgenommen.

Element	Einstellung
ION REGION	+024
EXTRACTOR	-003
LENS 1	-030
LENS 2	+010
ENTRANCE LENS	-190
EXIT LENS	-400
DYNODE POLARITY	negative
DYNODE	3999
MULT ION POLARIT	positive
MULTIPLIER	1900
gain	1E9
MASS PROG	-030
pole bias	+000
DELTA M	+0339
DELTA RES	-0035
POLE DC	on
POLE REVERSE	normal

<sup>1</sup>maximale Transmission, aber relativ geringe Massenauflösung

## D Bilder

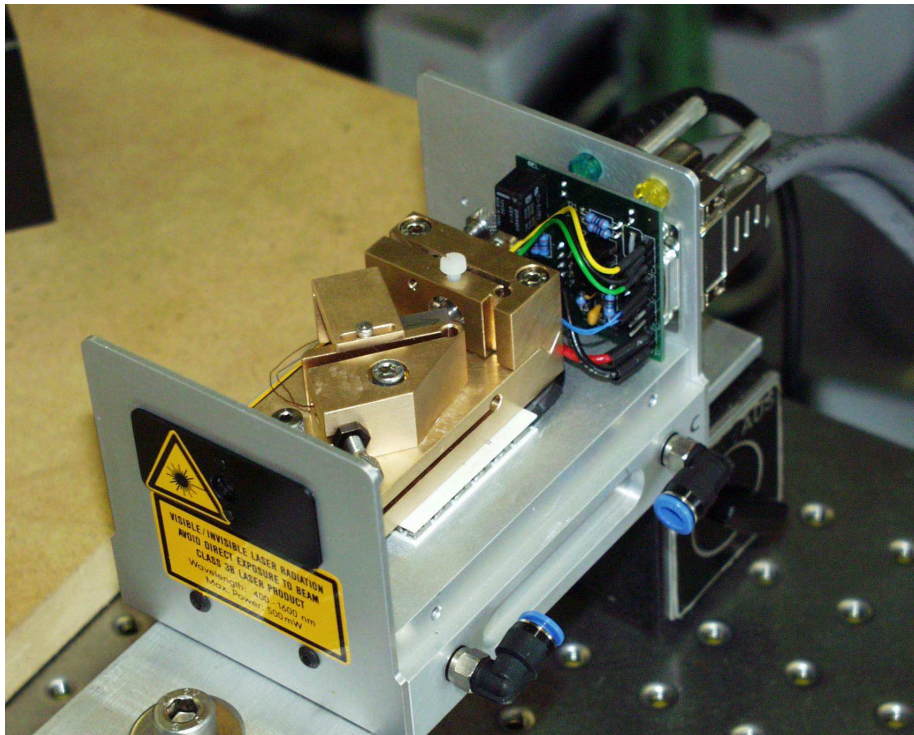


**Abbildung D.1:** Der auf einer *Kwik-Connect* Vakuumdurchführung montierte Tantal-Atomstrahlofen ist mit einem Wolfram-Heizfilament ( $d=0,75$  mm) verbunden. Unten links sieht man das aufsetzbare Molybdän-Hitzeschild.

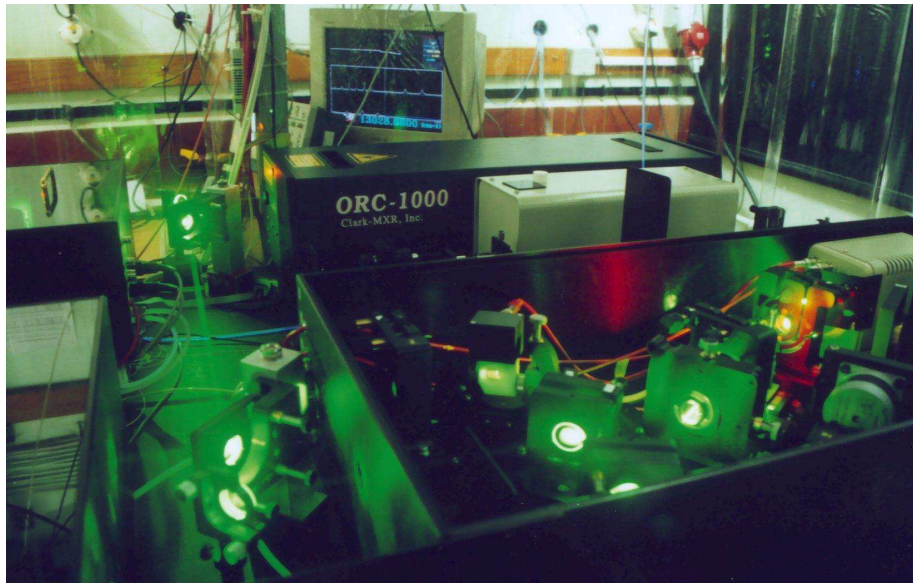


**Abbildung D.2:** Aufbau des Diodenlasersystems. Das Bild zeigt drei Diodenlaser (TOPTICA DL100), die mitsamt der Optik zur Strahlkontrolle und -zusammenführung auf einem  $60 \times 90$  cm großen Breadboard, das sich in einer transportablen Box befindet, montiert sind.

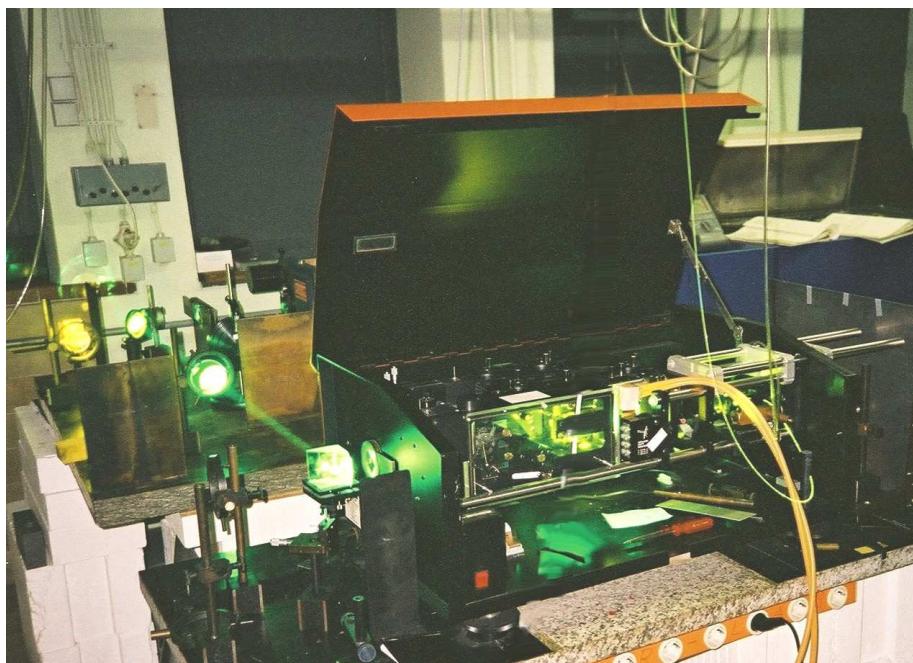




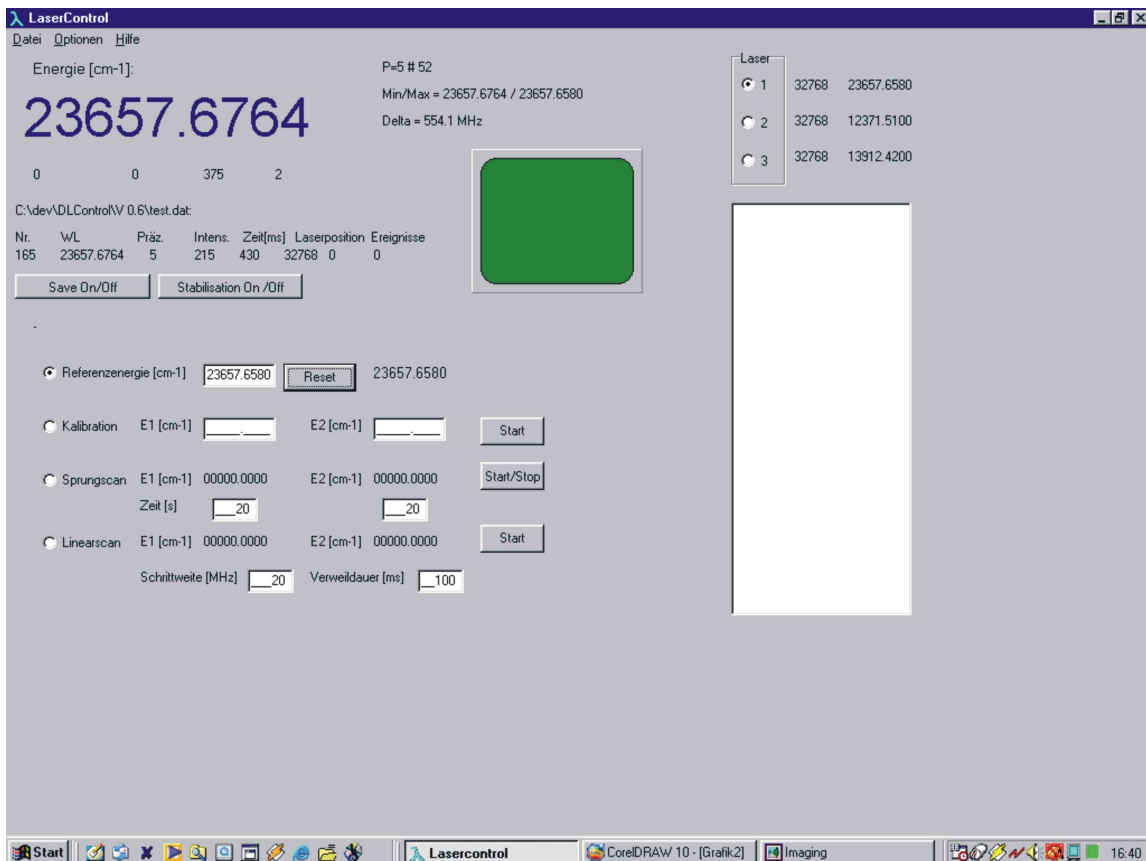
**Abbildung D.3:** Geöffneter Kopf des Diodenlasersystems TOPTICA DL100. Der Littrow-Resonator besteht aus einem optischen Gitter und einer Laserdiode. Diese sind auf justierbaren Haltern aus Messing auf einer temperaturstabilisierten Basisplatte von nur 11 cm Länge montiert.



**Abbildung D.4:** Gepulstes Titan:Saphir-Lasersystem. Im Vordergrund befindet sich der Resonator des Titan:Saphir-Lasers, der mit einem gepulsten Nd:YAG-Laser Clark ORC-1000 (hinten) gepumpt wird. Auf dem gleichen Tisch (links) sind die beiden anderen Titan:Saphir-Laser aufgebaut, die ebenfalls vom ORC-1000 gepumpt werden.



**Abbildung D.5:** Der Farbstofflaser FL2001 wird von einem Kupferdampf-Laser (hinten) gepumpt. Das ausgekoppelte Laserlicht wird mit Hilfe einer Multimode-Faser zum Experiment geleitet.



**Abbildung D.6:** Benutzeroberfläche der Laserkontrolle und Datenerfassung. Es besteht die Möglichkeit einen Laser auf eine von drei Referenzwellenlängen zu stabilisieren und lineare Scans oder Sprungscans zu definieren. Die groß angezeigte Wellenzahl ist der aktuelle, vom ATOS-Wellenlängenmessgerät ermittelte, Wert.

## Abbildungsverzeichnis

1.1	Produktionskanäle der häufigsten Plutoniumisotope . . . . .	5
2.1	Schematische Darstellung des RIMS-Analyseverfahrens . . . . .	11
2.2	Möglichkeiten der Laserionisation . . . . .	13
2.3	Rabi-Oszillationen und Populationswahrscheinlichkeiten . . . . .	16
2.4	Ionisation eines Atomstrahls . . . . .	19
3.1	Schematische Darstellung der RIMS-Apparatur . . . . .	23
3.2	Stabilitätsdiagramm eines Quadrupol-Massenfilters . . . . .	24
3.3	ABB Extrel Quadrupol-Massenspektrometer . . . . .	25
3.4	QMS-Massenspektrum der nichtresoanten Laserionisation von Uran . . . . .	26
3.5	Elektrische Potenzialverteilung in der Ionisationsregion des QMS . . . . .	27
3.6	Tantal-Titan-Filament . . . . .	31
3.7	Monte Carlo-Simulation der Atomstrahlintensität . . . . .	32
3.8	Tantal-Atomstrahlofen . . . . .	33
3.9	Ofentemperatur in Abhängigkeit von der Heizleistung . . . . .	34
3.10	Atomstrahl-Intensitätsverteilung . . . . .	35
3.11	Überlapp von Laser und Atomstrahl . . . . .	36
3.12	Softwaregestützte Laserkontrolle und -stabilisierung . . . . .	39
3.13	Experimentsteuerung der cw-RIMS Apparatur . . . . .	41
3.14	Aufbau der gepulsten RIMS-Apparatur mit gepulsten Lasern . . . . .	43
3.15	Erreichbare Laser-Wellenlängen . . . . .	46
3.16	Experimentsteuerung und Datenerfassung für gepulste RIMS . . . . .	47
3.17	Gepulste Laserionisation im Quadrupol-Massenspektrometer . . . . .	49

4.1	Elektronisches Zustandsdiagramm von Plutonium . . . . .	51
4.2	Geeignete Anregungsleitern für cw-Laser . . . . .	54
4.3	Linienbreiten autoionisierender Zustände . . . . .	55
4.4	Mehrstufige Anregungsleitern für Plutonium . . . . .	58
4.5	Anregung von autoionisierenden Zuständen über eine Zwei-Photonenresonanz	59
4.6	Schematische Darstellung eines Zwei-Photonen-Übergangs $ i\rangle \rightarrow  f\rangle$ . . . .	61
4.7	Simulation der Übergangsstärke eines Zwei-Photonen-Übergangs . . . . .	62
4.8	Zwei-Photonenübergang in einen autoionisierenden Zustand . . . . .	64
4.9	Zwei-Photonen-Anregung - Abhängigkeit von der Laserintensität . . . . .	65
4.10	Sättigungskurven für schmalbandige cw-Laser . . . . .	70
4.11	Sättigungskurven für gepulste Laser . . . . .	71
4.12	Linienbreiten bei der cw-RIMS . . . . .	73
4.13	Hyperfeinstruktur von $^{239}\text{Pu}$ . . . . .	77
4.14	HFS-Angregungspfade in $^{239}\text{Pu}$ . . . . .	80
4.15	Relative Isotopieverschiebung von Plutoniumisotopen . . . . .	83
4.16	Isotopieverschiebung zwischen $^{242}\text{Pu}$ und $^{244}\text{Pu}$ . . . . .	84
4.17	Isotopieverschiebung zwischen $^{242}\text{Pu}$ und $^{244}\text{Pu}$ . . . . .	85
5.1	Isotopenverhältnismessungen mit kontinuierlichen Lasern . . . . .	90
5.2	Abdampfverhalten einer Plutoniumprobe . . . . .	91
5.3	Relative Ionisationseffizienz zwischen gepulsten und kontinuierlichen Lasern	92
6.1	$^{239}\text{Pu}$ -Gehalte in Wasserproben . . . . .	96
6.2	Identifizierung von Kontaminationsquellen im RIMS-Verfahren . . . . .	98
6.3	Laufzettel zur Dokumentation einer RIMS-Analyse . . . . .	101
6.4	Urangeschoss . . . . .	102

---

6.5	$\alpha$ -spektroskopische Bestimmung von Plutonium in Urangeschoss . . . . .	105
6.6	RIMS-Messung von Plutonium in Urangeschoss . . . . .	106
A.1	Autoionisierende Zustände in Gadolinium I . . . . .	116
A.2	Autoionisierende Zustände in Gadolinium II . . . . .	117
B.1	Autoionisierende Zustände in Plutonium I . . . . .	119
B.2	Autoionisierende Zustände in Plutonium II . . . . .	120
B.3	Autoionisierende Zustände in Plutonium III . . . . .	122
B.4	Autoionisierende Zustände in Plutonium IV . . . . .	124
B.5	Autoionisierende Zustände in Plutonium V . . . . .	127
D.1	Tantal-Atomstrahlofen (montiert) . . . . .	130
D.2	Aufbau des Diodenlasersystems . . . . .	130
D.3	Diodenlaser TOPTICA DL100 . . . . .	131
D.4	Gepulstes Titan:Saphir-Lasersystem . . . . .	132
D.5	Farbstofflaser FL2001 . . . . .	132
D.6	Benutzeroberfläche der Laserkontrolle und Datenerfassung . . . . .	133

## Tabellenverzeichnis

1.1	Quellen von Plutonium in der Umwelt . . . . .	3
1.2	Eigenschaften langlebiger Plutoniumisotope . . . . .	6
1.3	Typische Zusammensetzungen von Plutoniumisotopen . . . . .	7
4.1	Sättigungsleistungen und -intensitäten von Anregungsschema 4.2b . . . . .	69
4.2	Hyperfeinstruktur von $^{239}\text{Pu}$ . . . . .	78
4.3	Anregungsenergien für die HFS-Komponenten von $^{239}\text{Pu}$ . . . . .	78
4.4	Isotopieverschiebungen in den Anregungsleitern 4.2a und 4.2b . . . . .	82
6.1	Pu-Isotopenverhältnisse in Urangeschoss . . . . .	105
A.1	Anregungsschemata für Gadolinium . . . . .	114
B.1	Autoionisierende Zustände in Plutonium I . . . . .	121
B.2	Autoionisierende Zustände in Plutonium II . . . . .	123
B.3	Autoionisierende Zustände in Plutonium III . . . . .	128
C.1	ABB Extrel QMS Einstellungen . . . . .	129

## Literaturverzeichnis

- [AHC01] AD HOC Committee on Depleted Uranium (AHCDU), *U.S. Information Paper on Depleted Uranium*, <http://www.nato.int/du/docu/d010123a.htm>, NATO, Brussels (2001)
- [Am86] F. Ames, *Resonanzionisation und Flugzeitmassenspektroskopie am Gadolinium*, Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (1986)
- [Ato98] Atos, *Eine kurze Einführung in die Hard- und Software des Wellenlängen-Meßgerätes  $\lambda$ -meter LM-007*, Atos, Robert-Bosch-Str. 14, D-64319 Pfungstadt (1998)
- [Bec02] J. S. Becker, *Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in material science*, Spectrochimica Acta Part B **57** (2002), 1805-1820.
- [Bek78] G. I. Bekov, V. S. Lethokov, O. I. Matveev und V. I. Mishin, *Observation of a long-lived autoionizing state in the spectrum of the gadolinium atom*, JETP Letters **28** 5 (1978), 283-285.
- [Bec00] C. Becker, *Stabilisierung eines Diodenlasers zur Spektroskopie an Plutonium* Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz, (2000)
- [Ben02] D. Bender, *Optimierung einer Atomstrahlquelle für die Lasermassenspektrometrie mit einem Quadrupol-Massenspektrometers zur Ultraspurenanalyse von Plutonium* Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, (2002)
- [Bet99] M. Betti, G. Tamborini, L. Koch, *Use of secondary ion mass spectrometry in nuclear forensic analysis for the characterization of plutonium and highly enriched uranium particles*, Analytical Chemistry **71** 14 (1999), 2616-2622.
- [Bla86] J. Blaise, M. Fred und R.G. Gutmacher, *Term Analysis of the Spectrum of Neutral Plutonium, Pu I*, Journal of the Optical Society of America B Vol. **3** No. 3 (1986) 403



- [Bla92] J. Blaise und J.-F. Wyart, *Selected Constants, Energy Levels and Atomic Spectra of Actinides*, Tables Internationales de Constantes, Université P. et M. Curie, Vol. **20**, Paris (1992)
- [Bla97] K. Blaum, *Optimierung eines Quadrupol-Massenspektrometers zur isotopenselektiven Ultraspurenbestimmung* Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz, (1997)
- [Bla00] K. Blaum, *Resonante Laserionisations-Massenspektrometrie an Gadolinium zur Isotopenhäufigkeitsanalyse mit geringsten Mengen* Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz, (2000)
- [Bla02] K. Blaum, C. Geppert, W.G. Schreiber, J.G. Hengstler, P. Müller, W. Nörtershauser, K. Wendt, B.A. Bushaw, *Trace determination of gadolinium in biomedical samples by diode laser-based multi-step resonance ionization mass spectrometry*, Analytical and Bioanalytical Chemistry **372** 7-8 (2002), 759-765.
- [Blo76] N. Bloembergen and M. D. Levenson, *High Resolution Laser Spectroscopy*, Topics in Applied Physics Vol. **13** p. 315 (Springer Verlag, Berlin 1976)
- [Blu96] K. Blum, *Density matrix theory and applications*, 2nd Ed., Plenum Press, New York (1996)
- [Boe92] U. Boesl, *Reflectron Time-of-Flight Mass Spectrometer and Laser Excitation for the Analysis of Neutrals, Ionized Molecules and Secondary Fragments*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes **112** (1992) 122
- [Bran83] B. S Bransden and C. J. Joachain, *Physics of atoms and molecules*, Longman Group Ltd., Harlow (1983)
- [Bro03] P. Brown, *Uranium hazard prompts cancer check on troops*, The Guardian Friday April 25, 2003, Guardian Newspapers Limited (2003)
- [Bue02] S. Bürger, D. Bender, G. Passler, P. Kunz und N. Trautmann, *Bericht zur Bestimmung des Gehalts und der Isotopenzusammensetzung von Plutonium in Uran geschossen mit Hilfe der Resonanzionisationsmassenspektrometrie*, Interne Mitteilung, Institut für Kernchemie Institut für Physik der Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2002)

- [Bur01] M. Burger, *UNEP DU Field Assessment 2000 - Report of the Swiss Members of UNEP-Team*, Spiez Laboratory, CH-3700 Spiez (2001)
- [Bus97] B.A. Bushaw, *Diode-laser-based resonance ionization mass spectrometric measurement of calcium isotopes*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz, (1997)
- [Bus03a] B.A. Bushaw, W. Nörtershäuser, K. Blaum und K. Wendt, *Studies of narrow autoionizing resonances in gadolinium*, *Spectrochimica Acta B* **58** 6 (2003), 1083-1095.
- [Bus03b] B.A. Bushaw, W. Nörtershäuser, K. Blaum und K. Wendt, *Determination of the Gd-160 ionization energy*, *Physical Review A* **67** 2 (2003), art. no. 022508.
- [Cla96] R. H. Clarke, J. Dunster, J.-C. Nenot, H. Smith und G. Voeltz, *The environmental safety and health implications of plutonium*, *Journal of Radiological Protection* **16** (1996), 91-105.
- [Cla31] P. Clausing, *Über die Strahlformung bei der Molekularströmung*, *Zeitschrift für Physik* **66** (1931) 471.
- [Coh01] Coherent, *Operator's Manual Model MBR-110 Single Frequency Ti:Sapphire Laser*, Coherent Scotland Ltd., Glasgow (2001)
- [Con98] J.-P. Connerade, *Highly Excited Atoms*, University Press, Cambridge (1999)
- [Dai01] M. H. Dai, K.O. Buesseler, J.M. Kelley, J.E. Andrews, S. Pike und J.F. Wacker, *Size-Fractionated Plutonium Isotopes in a Coastal Environment*, *Journal of Environmental Radioactivity* **53** (2001) 9-25.
- [Dan03] P.R. Danesi, A. Bleise, W. Burkart, T. Cabianca, M.J. Campbell, M. Makarewicz, J. Moreno, C. Tuniz und M. Hotchkis, *Isotopic composition and origin of uranium and plutonium in selected soil samples collected in Kosovo*, *Journal of Environmental Radioactivity* **64** (2003), 121-131.
- [Daw76] P. H. Dawson, *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*, Elsevier, New York (1976)

- [DeH01] E. DeHoffmann, V. Stroobant, *Mass Spectrometry : Principles and Applications*, John Wiley & Sons; 2nd edition (2001)
- [Dem00] W. Demtröder, *Laserspektroskopie, 4. Auflage*, Springer Verlag, Berlin (2000)
- [DeV02] T. A. DeVol, A. H. Ringberg und R. A. Dewberry, *Isotopic analysis of plutonium using a combination of alpha and internal conversion electron spectroscopy*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **254** 1 (2002), 71-79.
- [Ebe95] K. Eberhardt, N. Erdmann, H. Funk, H. Herrmann, S. Köhler, A. Nähler, G. Passler, N. Trautmann und F.-J. Urban, *Chemical Separation from Air Filters and Preparation of Filaments for Resonance Ionization Mass Spectroscopy*, in Resonance Ionization Spectroscopy 1994 (H.-J Kluge, J. E. Parks, K. Wendt, Eds.), AIP Conf. Proc. **329** 503-506, Amer. Inst. of Physics, New York (1995).
- [Eic97] B. Eichler, S. Hubener, N. Erdmann, K. Eberhardt, H. Funk, G. Herrmann, S. Köhler, N. Trautmann, G. Passler und F.J. Urban, *An Atomic Beam Source for Actinide Elements: Concept and Realization*, Radiochimica Acta **79** (1997), 221-233.
- [Erd97] N. Erdmann, G. Herrmann, G. Huber, S. Köhler, J.V. Kratz, A. Mansel, M. Nunneman, G. Passler, N. Trautmann A. Turchin und A. Waldek, *Resonance ionization mass spectrometry for trace determination of plutonium in environmental samples*, Fresenius Journal of Analytical Chemistry **359** (1997), 378-381.
- [Erd98] N. Erdmann, M. Nunnemann, K. Eberhardt, G. Herrmann, G. Huber, S. Köhler, J.V. Kratz, G. Passler, J.R. Peterson, N. Trautmann und A. Waldek, *Determination of the First Ionization Potential of Nine Actinide Elements by Resonance Ionization Mass Spectrometry (RIMS)*, Journal of Alloys and Compounds **271-273** (1998) 837.
- [Erd03] N. Erdmann, M. Betti, F. Kollmer, A. Benninghoven, C. Grüning, V. Philipsen, P. Lievens, R.E. Silverans, E. Vandeweert, *Resonance and nonresonant laser ionization of sputtered uranium atoms from thin films and single microparticles: Evaluation of a combined system for particle trace analysis*, Analytical Chemistry **75** 13 (2003) 3175-3181.

- [Ext97] *Merlin Mass Spectrometer Control System, Flange Mounted Mass Filter Assembly, 150-QC Quadrupole Power Supply, QMS DC Power Supply - User's Manual*, ABB Extrel, 575 Epsilon Drive, Pittsburgh, PA 15238 USA (1997, 1998)
- [Fan61] U. Fano, *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*, Physical Review **124** 6 (1961) 1866-1878.
- [Fet90] S. Fetter, V.A. Frolov, O.F. Prilutsky, und R.Z. Sagadeev, *Fissile Materials and Weapons Design*, Science & Global Security **1** (1990), 225-302.
- [Fif00] L. K. Fifield, *Advances in accelerator mass spectrometry*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **172** (2000) 134-143.
- [Fla56] J. R. Flanary, *A Solvent Extraction Process for the Separation of Uranium and Plutonium from Fission Products by Tributyl Phosphate*, Progress in Nuclear Energy Sereis III: Process Chemistry **1** (Editors: F. R. Bruce, J. M. Fletcher, H. H. Hyman, J. J. Katz), Pergamon Press Ltd., London (1956) 195-200.
- [Fir96] R.B. Firestone und V.S. Shirley, Ed., *Table of Isotopes*, Vol. 2 John Wiley & Sons, New York (1996)
- [Fra01] H. Franzen, *The Science of the Silver Bullet*, www.sciam.com, Scientific American, March 05 (2001)
- [Fri98] H. Friedrich, *Theoretical Atomic Physics*, 2<sup>nd</sup> Edition, Springer Verlag, Berlin (1998)
- [Gep00] C. Geppert, *Optimiereung der Atomstrahlquelle und der Laserresonanzionisationsregion für die resonante Laserionisations-Massenspektrometrie*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (2000)
- [Ger62] S. Gerstenkorn, *Étude du plutonium par spectroscopie a haute résolution*, Annales de Physique **7-8** (1962) 367-404.
- [Ger69] S. Gerstenkorn, F.S. Tomkins, *Moment Magnetique de Pu 241*, Physica **42** (1969) 581-586.
- [Ger82] S. Gerstenkorn, J. Verges und J. Chevillard, *Atlas du spectre d'absorption de la molécule d'iode: 11000 - 14000 cm<sup>-1</sup>*, Editions du CNRS (1982)

- [Gru01] C. Grüning, *Spektroskopie und Ultrapurenanalyse von Plutonium mittels Resonanzionisationsmassenspektrometrie* Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz, (2001)
- [Gue88] O.A. Güell and J.A. Holcombe, *Monte Carlo optimization of graphite furnace geometry and sample distribution of copper*, Spectrochimica Acta Part B **43** (1988) 459-480.
- [Han80] W.C. Hanson, Ed., *Transuranic Elements in the Environment*, Technical Information Center / U.S. Department of Energy, DOE/TIC-22800, Oak Ridge (1980)
- [Hil02] L. Hildebrandt, R. Knipsel, J.R. Sacher, *Diodenlaser mit externem Resonator und entspiegelter 'blauer' Laserdiode*, Photonik **2/2002** (2002) 2-4.
- [Hil91] F. Hillenkamp, M. Karas, R.C. Beavis, B.T. Chait, *Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Mass-Spectrometry Of Biopolymers*, Analytical Chemistry **63** 24 (1991) A1193-A1202.
- [His96] T.E. Histen, O.A. Güell, I.A. Chavez and J.A. Holcombe, *Monte Carlo simulation of electrothermal atomization on a desktop personal computer*, Spectrochimica Acta Part B **51** (1996) 1279-1289.
- [Hof71] D.C. Hoffman, F.O. Lawrence, J.L. Mewherter und F.M. Rourke, *Detection of Plutonium-244 in Nature*, Nature **234** (1971) 132
- [Hof00] D.C. Hoffman, A. Ghiorso, G.T. Seaborg, *The transuranium people : the inside story*, Imperial College Press, London (2000)
- [Hor03] R.E. Horn, *Aufbau eines Systems gepulster, abstimmbarer Festkörperlaser zum Einsatz in der Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (2003)
- [IAEA98] International Atomic Energy Agency, *Safe Handling and Storage of Plutonium*, Safety Reports Series **9**, IAEA, Vienna (1998)
- [IAEA03] International Atomic Energy Agency, *Potential of thorium based fuel cycles to constrain plutonium and reduce long lived waste toxicity*, IAEA-TECDOC-1349, IAEA, Vienna (2003)

- [Kch02] Institut für Kernchemie, *Bericht zur Bestimmung des Gehalts und der Isotopenzusammensetzung von Plutonium in Grund- und Klärwasser des Landes Rheinland-Pfalz mit Hilfe der Resonanzionisationsmassenspektrometrie* interner Bericht, Universität Mainz, (2002)
- [Klo97] P. Klopp, *Aufbau eines Festkörper-Lasersystems für die Resonanzionisations-Massenspektrometrie am Plutonium*, Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (1997)
- [Köh95] S. Köhler, *Bestimmung der Ionisationsenergien von Curium und Plutonium*, Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (1995)
- [Kor66] L. A. Korostyleva and A.R. Striganov, *Hyperfine and isotope structure in the plutonium spectrum and its classification*, Optics and Spectroscopy **20** 4 (1966) 309-312.
- [Kös02] U. Köster, *Resonance ionization laser ion sources*, Nuclear Physics A **701** (2002) 574C-578C.
- [Kra00] J.V. Kratz, C. Grüning, G. Huber, G. Passler, N. Trautmann, A. Waldek, K.D.A. Wendt, *Ultra-sensitive analysis of Pu by resonance ionization mass spectrometry (RIMS)*, Abstracts of papers of the American Chemical Society **220** (2000) 139.
- [Kuc03] B. Kuczewski, C. M. Marquardt, A. Seibert, H. Geckeis, J.V. Kratz und N. Trautmann, *Separation of Plutonium and Neptunium Species by Capillary Electrophoresis-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry and Application to Natural Groundwater Samples*, Analytical Chemistry **75** (2003) 6769-6774.
- [Kuh69] H.G. Kuhn, *Atomic Spectra, 2nd Ed.*, Longmans, Grun and Co., London (1969)
- [Kun97] P. Kunz, *Entwicklung eines Absolut-Wellenzahlmeßgerätes für breitbandige gepulste Farbstofflaser auf dem Prinzip der I<sub>2</sub>- Absorptionsspektroskopie*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Universität Mainz (1997)
- [Las98] M. Laschek, *Kontinuierlich weit abstimmbare Laserdioden mit externem Resonator* Dissertation, Fachbereich Physik, Universität Hannover (1998)
- [Law98] J. E. Lawson, *OGS Nuclear Explosion Catalog*,

- <http://www.okgeosurvey1.gov/level2/nuke.cat.html>, Oklahoma Geological Survey Observatory, Leonard, Oklahoma, USA (1998)
- [Let87] V. S. Letokhov, *Laser Photoionization Spectroscopy*, Academic Press, Inc., Orlando (1987)
- [Lie96] P. Lievens, E. Vandeweert, P. Thoen und R. E. Silverans, *Resonant photoionization of Ni I into autoionizing states*, Physical Review A **54** 3 (1996) 2253-2259.
- [Lu03] Z.-T. Lu, K. D. A. Wendt, *Laser-based methods for ultrasensitive trace-isotope analyses*, Review of Scientific Instruments **74** 3 (2003) 1169-1179.
- [Man95] A. Mansel, *Abtrennung von Plutonium aus Umweltproben und Herstellung von Filamenten für die Resonanzionisationsmassenspektroskopie*, Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (1995)
- [Mar78] W. C. Martin, R. Zalubas, L. Hagan, *Atomic Energy Levels - The Rare Earth Elements*, National Bureau of Standards, NSRDS-NBS60, Washington (1978)
- [Mau04] J. Maul et. al, *A Laser Desorption/Resonance Enhanced Photoionization System for the Spatially Resolved Ultra-Trace Analysis of Elements*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, in Vorbereitung.
- [May85] T. Mayer-Kuckuk, *Atomphysik*, Teubner Verlag, Stuttgart (1985)
- [McA00] J.E. McAninch, T.F. Hamilton, T.A. Brown, T.A. Jokela, J.P. Knezovich, T.J. Ognibene, I.D. Proctor, M.L. Roberts, E. Sideras-Haddad, J.R. Southon und J.S. Vogel, *Plutonium Measurements by Accelerator Mass Spectrometry*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **172** (2000) 711.
- [McL03] J.P. McLaughlin, L. León Vintró, K.J. Smith, P.I. Mitchell und Z.S. Žunić, *Actinide analysis of a depleted uranium penetrator from a 1999 target site in southern Serbia*, Journal of Environmental Radioactivity **64** (2003), 155-165.
- [Mil88] P.W. Milonni, J.H. Eberly, *Lasers*, John Wiley & Sons, New York (1988)
- [Mor00] D. C. Morton, *Atomic data for resonance absorption lines. II. Wavelengths longward of the Lyman limit for heavy elements*, The Astrophysical Journal Supplement Series **130** (2000) 403-436.

- [Mur03] Y. Muramatsu, S. Yoshida, A. Tanaka, *Determination of Pu concentration and its isotope ratio in Japanese soils by HR-ICP-MS*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **255** 3 (2003), 477-480.
- [Nak97] S. Nakamura, G. Fasol, *The blue laser diode : GaN based light emitters and lasers*, Springer Verlag, Berlin (1997)
- [Nes63] A.N. Nesmeyanov, R. Gary (Ed.), *Vapor Pressure of the Chemical Elements*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1963)
- [Nör99] W. Nörtershäuser, *Theoretische Beschreibung und Realisation der mehrstufigen Resonanzionisation von Calcium für die hochselektive Spurenanalyse* Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz, (2000)
- [Nun98] M. Nunnemann, N. Erdmann, H.-U. Hasse, G. Huber, J.V. Kratz, P. Kunz, A. Mansel, G. Passler, O. Stetzer, N. Trautmann und A. Waldek, *Trace Analysis of Plutonium in Environmental Samples by Resonance Ionization Mass Spectrometry (RIMS)*, Journal of Alloys and Compounds **45** (1998), 271-273.
- [Nun99] M. Nunnemann, *Bestimmung der Ionisationsenergien von Einsteinium und Uran mittels Resonanzionisationsmassenspektrometrie* Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (1999)
- [Ott89] E.W. Otten, D.A. Bromley (Ed.), *Nuclear Radii and Moments of Unstable Isotopes*, Treatise on Heavy-Ion Science **8**, Plenum Publishing Corp. (1989), 595.
- [Pas97] G. Passler, N. Erdmann, H.U. Hasse, G. Herrmann, G. Huber, S. Köhler, J.V. Kratz, A. Mansel, M. Nunnemann, N. Trautmann und A. Waldek, *Application of laser mass spectrometry for trace analysis of plutonium and technetium*, Kerntechnik, **62** (1997), 85-90.
- [Pau58] W. Paul, H. P. Reinhard, U. von Zahn, *Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner*, Zeitschrift für Physik, **152** (1958), 143-182.
- [Ram56] N.F. Ramsey, *Molecular Beams*, Oxford University Press, London (1956)
- [Rem02] A. Remmert, *Untersuchung von Kosovo-Uran mittels radiometrischer und massenspektrometrischer Verfahren*, Diplomarbeit, Institut für Radiochemie, Technische Universität München (2002)



- [Rod99] I. Rodushkin, P. Lindahl, E. Holm, P. Roos, *Determination of plutonium concentrations and isotope ratios in environmental samples with a double-focusing sector field ICP-MS*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **423** 2 (1999) 472-479.
- [Rus89] W. Ruster, F. Ames, H.-J. Kluge, E.W. Otten, D. Rehklaue, F. Scheerer, G. Herrmann, C. Mühleck, J. Riegel, H. Rimke, P. Sattelberger und N. Trautmann, *A Resonance Ionization Mass Spectrometer as an Analytical Instrument for Trace Analysis*, Nuclear Instruments and Methods A **281** (1989) 547.
- [Sak94] J. J. Sakurai, San Fu Tuan (Ed.), *Modern Quantum Mechanics*, Adison-Wesley Publishing, Reading (1994)
- [Sea94] G. T. Seaborg, *Modern alchemy : selected papers of Glenn T. Seaborg / editor, Glenn T. Seaborg*, World Scientific, Singapore ; River Edge, N.J (1994)
- [Sch03] I. Schmitz-Feuerhake, J.W. Mietelski und P. Gaca, *Transuranic isotopes and  $^{90}\text{Sr}$  in attic dust in the vicinity of two nuclear establishments in northern Germany*, Health Physics **84** 5 (2003), 599-607.
- [Sch04] A. Schmitt, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz, (2004), in Vorbereitung
- [Sew03] M. Sewtz, *Optische Spektroskopie am Fermium ( $Z=100$ )* Dissertation, Institut für Kernphysik, Universität Mainz (2003)
- [Sew03a] M. Sewtz, H. Backe, A. Dretzke, G. Kube, W. Lauth, P. Schwamb, K. Eberhardt, C.Grüning, T. Thörle, N. Trautmann, P. Kunz, J. Lassen, G. Passler, C. Z. Dong, S. Fritzsche, *First Observation of Atomic Levels for the Element Fermium ( $Z=100$ )*, Physical Review Letters **90** 16 (2003) 163002.
- [Sob92] I.I. Sobelman, *Atomic spectra and radiative transitions*, Springer Verlag, Berlin (1992)
- [Sol76] R.W. Solarz, C.A. May, L.R. Carlson, E.F. Worden, S.A. Johnson, L.J. Radiemski and J.A. Paisner, *Detection of Rydberg states in atomic uranium using time-resolved stepwise laser photoionization*, Physical Review A **14** (1976) 1129-1136.

- [Sut95] W.G. Sutcliffe, R.H. Condit, W.G. Mansfield, D.S. Myers D.W. Layton und P.W. Murphy, *A perspective on the dangers of plutonium*, UCRL-JC-118825 CSTS-48-95, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA (1995)
- [Ste97] O. Stetzer, *Aufbau einer Referenzapparatur für die Resonanzionisationsmassenspektroskopie und Messungen an Plutonium*, Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (1997)
- [Sto03] R. Stone, *Plutonium Fields Forever*, Science **300** (2003), 1220-1224.
- [Tay95] D.M. Taylor, *Environmental Plutonium in Humans*, Applied Radiation and Isotopes **46** 11 (1995) 1245-1252.
- [Tay03] Taylor RN, Warneke T, Milton JA, Croudace IW, Warwick PE, Nesbitt RW, *Multiple ion counting determination of plutonium isotope ratios using multi-collector ICP-MS*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry **18** 5 (2003) 480-484.
- [Tom83] R.C. Thompson, M. Anselmentt, K. Bekkt, S. Goringt, A. Hansert, G. Meiself, H. Rebel, G. Schatz und B. A. Brown, *High-resolution measurements of isotope shifts and hyperfine structure in stable and radioactive lead isotopes*, J. Phys. G : Nucl. Phys. **9** (1983) 443-458.
- [Top01] Toptica Photonics AG, *DL100 Diode Laser System Manual*, Toptica Photonics AG, Fraunhoferstrasse 14, 82152 Martinsried/Germany (2001)
- [UNEP01] United Nations Environment Programme (UNEP), *Depleted Uranium in Kosovo - Post-Conflict Environmental Assessment*, UNEP, Nairobi, Kenya (2001)
- [Urb94] F.-J. Urban, *Resonanzionisationsmassenspektrometrie an Plutonium mit einem Reflekttron-Flugzeitmassenspektrometer*, Dissertation, Institut für Physik, Universität Mainz (1994)
- [Wal96] A. Waldek, , Diplomarbeit, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (1996)
- [Wal01] A. Waldek, *Bestimmung der Ionisationsenergie von Actinium und Ultraspurenanalyse von Plutonium mit resonanter Ionisationsmassenspektrometrie (RIMS)*, Dissertation, Institut für Kernchemie, Universität Mainz (2001)

- [War02] T. Warneke, I. W.. Croudace, P. E. Warwick, R. N. Taylor, *A new ground-level fallout record of uranium and plutonium isotopes for northern temperate latitudes*, Earth and Planetary Science Letters **203** (2002) 1047-1057.
- [Wen99] K. Wendt, K. Blaum, B.A. Bushaw, C. Grüning, R. Horn, G. Huber, J.V. Kratz, P. Kunz, P. Müller, W. Nörtershäuser, M. Nunnemann, G. Passler, A. Schmitt, N. Trautmann und A. Waldek, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **364** (1999), 471.
- [Wen00] K. Wendt, N. Trautmann und B.A. Bushaw, *Resonant Laser Ionization Mass Spectrometry: An Alternative to AMS?*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **172** (2000) 162.
- [Wor93] E.F. Worden, L.R. Carlson, S.A. Johnson, J.A. Paisner und R.W. Solarz, *Ionization Potential of Neutral Atomic Plutonium Determined by Laser Spectroscopy*, Journal of the Optical Society of America B Vol. **10** (1993) 1998.
- [Yam01] H. Yamana, T. Yamamoto, K. Kobayashi, T. Mitsugashira und H. Moriyama, *Production of Pure  $^{236}\text{Pu}$  Tracer for the Assessment of Plutonium in the Environment*, Journal of Nuclear Science and Technology **38** 10 (2001) 859-865.