

**Resonanzionisation zum Nachweis und zur
Erzeugung radioaktiver Ionenstrahlen:
Vom hochselektiven Ultrapurennachweis
zur selektiven on-line Laserionenquelle**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
"Doktor
der Naturwissenschaften"
am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Christopher Geppert
geboren in Wiesbaden

Mainz, den 23.9.2005

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Grundlagen der Resonanzionisations-Spektrometrie	5
2.1.1	Typische Lasersysteme für spektroskopische Studien	5
2.1.2	Wirkungsquerschnitte der resonanten Laseranregung	6
2.1.3	Ionisationsmechanismen	8
2.1.4	Isotopieverschiebung	10
2.1.5	Hyperfeinstruktur	12
2.1.6	Linienprofile und Selektivität	14
2.1.7	Sättigungskurven resonanter Laseranregung	17
2.2	Funktionsweise eines Quadrupol-Massenfilters	19
2.2.1	Feld- und Bewegungsgleichungen des idealen Quadrupol-Massenfilters	19
2.2.2	Abweichungen des realen Quadrupol-Massenfilters	24
3	Hochauflösende RIMS an ^{41}Ca	29
3.1	Motivation und Einleitung	29
3.1.1	Calcium und das langlebige Isotop ^{41}Ca	30
3.1.2	Alternative Nachweismethoden zur RIMS für ^{41}Ca	31
3.1.2.1	Radiometrische Nachweis-Methoden	31
3.1.2.2	Beschleuniger-Massenspektrometrie	32
3.1.2.3	Atomic Trap Trace Analysis	33
3.1.3	Anwendungen	35

3.1.3.1	^{41}Ca als biomedizinischer Tracer	36
3.1.3.2	Kosmochemie	39
3.1.3.3	Datierung	40
3.1.3.4	Dosimetrie	41
3.1.3.5	Problematik geeichter ^{41}Ca Standards	43
3.2	Spektroskopische Grundlagen und RIS-Schema von Calcium	47
3.2.1	Anregungsschema zur Resonanzionisation in Calcium	47
3.2.2	Isotopieverschiebungen	49
3.2.2.1	Isotopieverschiebungen im ersten und zweiten Anregungsschritt.	49
3.2.2.2	Isotopieverschiebungen im dritten Anregungsschritt	50
3.2.3	Hyperfeinstrukturen	54
3.3	Experimenteller Aufbau	57
3.3.1	Lasersystem	57
3.3.1.1	Diodenlaser	59
3.3.1.2	Laserstabilisierung	64
3.3.1.3	Entwicklung eines leistungsstarken Master-Slave Halbleiter-Lasersystems	66
3.3.1.4	Ionisationslaser	68
3.3.2	Atomstrahlquelle	69
3.3.2.1	Aufbau	69
3.3.3	Quadrupolmassenfilter	72
3.3.4	Vakuumkammer	76
3.3.5	Fluoreszenzzelle	78
3.3.6	Elektrostatischer Quadrupol-Umlenker und neue Vakuumkammer	78
3.3.7	Computergestützte Experimentsteuerung	82
3.4	Untergrundquellen	84
3.4.1	Dunkelzählrate	84
3.4.2	Oberflächenionen und Elektronen	84
3.4.3	Calcium-Hydride	85
3.4.4	Rydbergatome	86
3.4.5	Neutraler Untergrund	87
3.5	Spezifikationsmessungen der hochauflösenden RIMS	88

3.5.1	Sättigung der Anregungsschritte	88
3.5.2	Bestimmung der optischen Selektivität	89
3.5.3	Effizienz des Nachweisverfahrens	91
3.5.4	Ermittlung der Nachweisgrenze für ^{41}Ca Isotopenverhältnisse	92
3.6	Messung von Isotopenverhältnissen	95
3.7	Analytische Messungen	100
3.7.1	Vergleichende Messungen der RIMS und AMS an kosmochemischen Wirkungsquerschnittproben	100
3.7.2	Analytische Messungen ^{41}Ca zur Osteoporose Forschung	102
3.7.2.1	Studiendesign des ^{41}Ca OSTEODIET Projekts	103
3.7.2.2	Messungen der Urinproben	103
3.7.2.3	Auswertung zur Messung der Urinproben	104
3.7.2.4	Diskussion der OSTEODIET Ergebnisse	108
3.7.2.5	Ausblick	110
3.7.3	Vergleichsmessungen RIMS und ATTA	112
3.7.4	Referenzproben von ^{41}Ca	114
3.8	Zusammenfassung und Ausblick zur hochauflösenden RIMS	118
4	Entwicklung einer Titan:Saphir-Laserionenquelle	121
4.1	Motivation und Einleitung	121
4.1.1	Ionisationsmechanismen von on-line Ionenquellen	122
4.1.2	Grundlagen der Laserionisation an on-line Quellen	124
4.1.3	Hot-Cavity Laserionenquellen	126
4.1.3.1	Unterdrückung von Oberflächenionen	128
4.1.4	Beiträge dieser Arbeit zur Laserionenquelle und Laserionen-Falle	130
4.2	Experimenteller Aufbau	131
4.2.1	Lasersystem	132
4.2.1.1	Hochrepetierende Festkörper-Pumplaser	132
4.2.1.2	Festkörper Titan:Saphir Laser	133
4.2.1.3	Wellenlängenkontrolle und Ti:Sa-Scan-Programm	136
4.2.1.4	Zeitliche Synchronisation der Ti:Sa-Laser	137
4.2.1.5	Erzeugung höherer Harmonischer und zugängliche Wellenlängen- bereiche	137

4.2.2	Massenseparator-Aufbauten	141
4.2.2.1	RISIKO off-line Massenseparator-Aufbau in Mainz	141
4.2.2.2	IGISOL-Laserionenquellen-Aufbau an der Universität Jyväskylä	143
4.2.2.3	Laserionenquellen-Teststand am Oak Ridge National Laboratory	144
4.2.2.4	Laserionenquellen-Teststand am TRIUMF	145
4.3	Messungen zur Ti:Sa-Laserionenquelle	147
4.3.1	Erste Laserionen am Mainzer RISIKO off-line Massenseparator	147
4.3.2	Off-line Messungen an der ISAC Conditioning Box (ICB) am TRIUMF .	154
4.3.3	Erste on-line Laserionenquelle im Einsatz am ISAC, TRIUMF	159
4.3.4	Off-line Messungen an der Ion Source Test Facility 2 (ISTF-2) am ORNL	162
4.3.4.1	Messungen an Zinn	163
4.3.4.2	Messungen an Germanium	166
4.3.4.3	Messungen an Nickel	167
4.3.4.4	Einsatz eines Repellers zur Isobarenselktivität	170
4.4	Laserionenquelle: Zusammenfassung und Ausblick	171
5	Zusammenfassung	175
6	Publikationsliste	177

Tabellen

3.1	Hyperfeinstrukturaufspaltung in den ersten beiden Anregungsschritten	55
3.2	HFS-Konstanten des $4s4p$ und $4s4d$ Niveaus von ^{41}Ca und ^{43}Ca	55
3.3	Abmessungen des Quadrupol-Massenfilters	74
3.4	Übersicht der einzelnen Untergrundeffekte zum Nachweis von ^{41}Ca	87
3.5	Vergleich AMS zu RIMS Isotopenverhältnisse	101
3.6	Fitparameter der ^{41}Ca Abklingkurven in Urinproben	108
3.7	Übersicht der IRMM ^{41}Ca Referenz Lösungen	115
4.1	Getestete Nd:YAG Laser zum Pumpen der Ti:Sa-Laser	132
4.2	Wellenlängenbereich der Ti:Sa-Laser fundamentalen und höherer harmonischen Wellenlänge	140
4.3	Ionisationspotentiale und Dampfdrücke der am RISIKO getesteten Elemente . .	150

Abbildungen

2.1	Funktionsweise der RIMS	4
2.2	Einordnung spektroskopischer Lasersysteme nach Leistung und Wellenlängen	5
2.3	Ionisationsmechanismen der RIS	9
2.4	Sattelpunktsmodell der Feldionisation	10
2.5	Trend der Isotopieverschiebung nach der Neutronenzahl der Elemente	13
2.6	Definition der Selektivität einer optischen Anregung	15
2.7	Idealer Quadrupol-Massenfilter	19
2.8	Stabilitätsbereiche für den Quadrupol-Massenfilter	22
2.9	Stabilitätsdiagramme erster Ordnung im (U, V) -Raum	23
2.10	Stabile und instabile Ionenflugbahnen im QMF	23
2.11	Schematischer Aufbau des realen QMS	24
2.12	Herleitung der Massenpeak-Struktur im realen QMS	27
3.1	Übersicht der Ultrapurenelemente	30
3.2	Schema eines Beschleuniger-Massenspektrometers	32
3.3	Aufbau der ATTA	34
3.4	Dynamischer Bereich der Isotopenverhältnismessungen mittels RIMS und Einordnung gegenüber anderen Meßmethoden	35
3.5	Calcium-Metabolismus	36
3.6	Schema der Calcium-Abklingkurven im Körper	38
3.7	Halbwertszeiten langlebiger kosmogener Radionuklide	39
3.8	Dosimetriemessungen von ^{41}Ca in Reaktorbeton	43
3.9	Hochangereichertes ^{41}Ca	45
3.10	Termschema für Ca I	48
3.11	Isotopieverschiebungen der Calciumisotope	50

3.12	Zweidimensionaler Scan im Frequenzraum über die stabilen Calcium Isotope . . .	51
3.13	Rydbergserie der 4snd und 4snf für Ca I	53
3.14	Bestimmung der optischen Selektivität der dreifach resonanten Anregung von Calcium	54
3.15	Hyperfeinstrukturaufspaltung der ungeraden Calciumisotope	54
3.16	Schematischer Aufbau der LARISSA-Apparatur	57
3.17	Schematische und photographische Darstellung des LARISSA-Lasersystems . . .	58
3.18	Temperaturabhängigkeit einer Laserdiode	60
3.19	Externer Resonator im Littrow Design	60
3.20	Spektralfunktionen einer Laserdiode im externen Resonator	61
3.21	Mechanischer Aufbau eines Diodenlasers	62
3.22	Beatmessungen zweier Laserdioden	63
3.23	Prinzip des Fringe-Offset-Lockings	65
3.24	Test der Linearität des Fringe-Offset-Lockings	67
3.25	Aufbau des Master-Slave Halbleiterlasersystems	68
3.26	Querschnitt des Graphitofens	70
3.27	Querschnitt des Atomstrahlofens	70
3.28	Temperatureichung des Graphitofens	71
3.29	Schnittzeichnung des QMS	73
3.30	Querschnitt durch die Ionenoptik	73
3.31	Querschnitt durch den QMF	74
3.32	Channeltron-Detektor in off-axis Geometrie	75
3.33	Aufbau der Vakuumkammer	77
3.34	Aufgerüstetes QMS System mit elektrostatischem Quadrupol-Umlenker	79
3.35	Modifizierte Ionenoptik für Quadrupol-Umlenker	79
3.36	Schematische Zeichnung des Quadrupol-Umlenkers	80
3.37	Potentialverlauf im Quadrupol-Umlenker	81
3.38	Modifizierte Vakuumkammer für den Einsatz des Quadrupol-Umlenkers	81
3.39	Untergrund durch Calcium-Hydrid Moleküle	85
3.40	Untergrund durch Rydbergatome	86
3.41	Sättigungskurven der ersten beiden Anregungsschritte	88
3.42	Sättigungskurve des CO ₂ -Ionisationslasers	89

3.43	Messung der optischen Selektivität	90
3.44	Messung der Nachweiseffizienz	91
3.45	Bestimmung der Nachweisgrenze für ^{41}Ca -Isotopenverhältnisse	93
3.46	Verschiebung der Massenpeaks	95
3.47	Fit der Totzeit des Nachweissystems	97
3.48	Messverfahren zur Isotopenverhältnisbestimmung	98
3.49	Vergleichsmessung AMS-RIMS	102
3.50	Design der OSTEODIET-Interventionsstudie	103
3.51	Zwei Anteile der Abklingkurve	105
3.52	Zusammenfassung aller mittels RIMS gemessenen Abklingkurven	107
3.53	Messungen der AMS an Urinproben während der Intervention	109
3.54	Molekularer Aufbau von Bisphosphonaten	110
3.55	Kreuzmessung Strontium- gegen Calcium-Isotopenverhältnisse	111
3.56	Vergleichsmessung ATTA gegen RIMS.	113
3.57	Messung zertifizierter ^{41}Ca Proben.	116
3.58	Einordnung der Standards und Meßmethoden	117
4.1	Produktionsmechanismen zur Erzeugung radioaktiver Ionenstrahlen	122
4.2	Ionisationsmechanismen an on-line Ionenquellen	123
4.3	Idealisierte, einfach resonante Anregungsleiter	124
4.4	Aufbau einer <i>hot-cavity</i> Ionenquelle	127
4.5	Aufbau der LIST	130
4.6	Übersicht über das Mainzer Festkörper-Lasersystem	131
4.7	Aufbau des Mainzer Ti:Sa-Laser	134
4.8	Kombination der Spiegelsätze für Ti:Sa-Laser	135
4.9	Spektralfunktionen der frequenzselektiven Elemente des Ti:Sa-Lasers	136
4.10	Aufbau der Frequenzverdreifungs-Einheit	139
4.11	Periodensystem der mittels Ti:Sa-Laser zugänglichen Elemente	140
4.12	Aufbau des RISIKO off-line Massenseparators	141
4.13	Aufbau der Laserionenquelle-IGISOL an der Universität Jyväskylä	143
4.14	Abbildung des Lasersystem-Aufbaus am Oak Ridge National Laboratory	145
4.15	Schnittzeichnung der Laserionenquelle am ICB Teststand	146

4.16	Aufbau des Lasersystems am ICB Teststand	147
4.17	Anregungsschematas für die ICB Testmessungen	148
4.18	Sättigungsleistung für Ca am RISIKO Massenseparator	149
4.19	Scan des resonanten, ersten Anregungsschritts für Yb am RISIKO Massenseparator	150
4.20	Sättigungsleistung für Ga am RISIKO Massenseparator	151
4.21	Scan des resonanten, ersten Anregungsschritts im Al am RISIKO Massenseparator	152
4.22	Anregungsschema und Scan mittels ultraviolettem 1. Anregungsschritt	153
4.23	Sättigungsleistung und Massenscan bei UV-Anregung am RISIKO Massenseparator	154
4.24	Scan des resonanten, blauen Anregungsschritts im Ca am ICB Massenseparator .	155
4.25	Sättigungsleistung für Ca im ersten resonanten, blauen Schritt an der ICB	155
4.26	Massenscans von Laser- und Oberflächenionen an der ICB	156
4.27	Abhängigkeit der Laser- und Oberflächenionisationsausbeute von der ICB Quel- lentemperatur	157
4.28	Vergleich der Strahlprofile an der ICB	158
4.29	Off-line und on-line verwendete Anregungsschemata für Ga am TRIUMF	159
4.30	TRILIS Ti:Sa-Lasersystem am ISAC, TRIUMF	160
4.31	Rydbergserie im zweiten resonanten Schritt für Ga	161
4.32	Anregungsschemata an der ISTF-2 am ORNL	163
4.33	Sättigungsmessungen aller drei Anregungsschritte für Sn ISTF-2	164
4.34	Massenscan über den Sn Massenbereich an der ISTF-2	165
4.35	Effizienz Messung an stabilen Sn-Atomen an der ISTF-2	165
4.36	Scan der Rydbergzustände in Ge an der ISTF-2	167
4.37	Sättigungsmessungen aller drei Anregungsschritte für Ge an der ISTF-2	168
4.38	Effizienz Messung an stabilen Ge-Atomen an der ISTF-2	169
4.39	Effizienz Messung an stabilen Ni-Atomen an der ISTF-2	170
4.40	Konzept eines gepulsten Repellers	170

Kapitel 1

Einleitung

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente basieren auf der Methode der Resonanzionisation (RIS). Sie ist seit den richtungweisenden Arbeiten der beiden Pioniere des Gebiets V.S. Lethokov und G.S. Hurst [Amb72, Let79, Hur79] bekannt. Bei dieser Methode absorbieren Atome oder Moleküle zwei bis drei spektral wohldefinierte Photonen, die aus dem gesamten ultravioletten bis hin zum infraroten Wellenlängenbereich stammen können. Dadurch erfolgt eine schrittweise resonante Anregung des Valenzelektrons aus dem Grundzustand über energetisch zwischenliegende Energieniveaus bis hin zur Ionisation des Atoms. Nutzt man zu dieser optischen Anregung spektral ausreichend schmalbandige Laserstrahlung, so kann man sich die charakteristischen Energieniveaus der unterschiedlichen Elemente zu nutze machen und dadurch selektiv nur ein ausgewähltes Element ionisieren. Bei weiterer Reduzierung der spektralen Linienbreite des eingesetzten Lasersystems und Kenntnis der Isotopieverschiebung ist es weiterhin möglich, jeweils nur ein Isotop selektiv resonant zu ionisieren und damit höchstmögliche Isotopen- und Isobarenunterdrückung zu erreichen. Sowohl durch die hohe Effizienz als auch die Element- und Isotopenselektivität dieser Ionisationsmethode, hat sich ein großes Potential für die Anwendung der RIS ergeben, das von der Universalität der Methode und ihrer Leistungsfähigkeit profitiert. Verschiedene Beispiele hierzu finden sich etwa in [Hur88, Pay94] und in Referenzen darin.

Ende der 80iger Jahre wurde in Mainz eine Apparatur zur kollinearen Laseranregung und Resonanzionisation entwickelt. Durch die Beschleunigung von Strontium-Isotopen auf Energien bis zu 60 keV konnte durch die Ausnutzung des Dopplereffekts eine künstliche Isotopieverschiebung erzeugt werden, wodurch eine isotopenselektive Trennung der Strontium-Isotope $^{89,90}\text{Sr}$ möglich wurde. Hierfür wurde in mehreren Diplom- und Doktorarbeiten eine 60 kV *off-line* Oberflächenionenquelle mit Magnetmassenseparator und Gasaustauschzelle aufgebaut [Mon93]. Die Laseranregung hierzu geschah dabei durch Festfrequenz-Gaslaser. Im Mittelpunkt des Interesses stand dabei der Nachweis von Strontiumisotopen, insbesondere von ^{90}Sr , das kurz zuvor durch den Reaktorunfall 1986 in Tschernobyl in die Atmosphäre gelangt war und weltweit in der Umwelt verteilt wurde.

In den Folgeentwicklungen ab 1991 wurde in der Arbeitsgruppe LARISSA¹ aufbauend auf den im ^{90}Sr -Nachweis gewonnenen Erfahrungen und erzielten Spezifikationen ein kompakter *table-top* Aufbau abgeleitet, der drei kontinuierliche, spektral schmalbandige Diodenlaser mit einem

¹Der Arbeitsgruppenname LARISSA ist ein Acronym für "LAsEr ResonanzIonisation zur Selektiven SpurenAnalyse".

Quadrupol-Massenfilter kombiniert. Die Zielsetzung hierbei war der Ultrapurennachweis des langlebigen Calciumisotops ^{41}Ca , mit einer natürlichen Isotopenhäufigkeit von $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca} \leq 10^{-14}$. Die Vielseitigkeit des Aufbaus ermöglichte aber auch spektroskopische Studien an Gadolinium, die beispielsweise in [Bla00a] beschrieben sind, und ließ den analytischen Spurennachweis von Gadolinium an biologischen Gewebeproben zu [Bla02]. Ein in Grundzügen identischer Aufbau für den selektiven Nachweis des langlebigen Uranisotopes ^{236}U , zur Studie vom Speziation und Migration in der Umwelt, befindet sich derzeit im Rahmen einer Doktorarbeit im Aufbau [Sch05].

Parallel zu diesen Entwicklungen der hochauflösenden Resonanzionisations-Massenspektrometrie wurde in Mainz ein weiteres Lasersystem für die RIS entwickelt, das in seinen Spezifikationen stark unterschiedlich ist, aber gleichfalls zum Spurennachweis eingesetzt wurde. Dabei handelt es sich um ein hochrepetierend gepulstes Titan:Saphir (Ti:Sa)-Lasersystem, welches ein zuvor existierendes Farbstoff-Lasersystem ersetzt. In Kombination mit einem Flugzeit-Massenspektrometer wird dieses Lasersystem am Institut für Kernchemie an der Universität Mainz eingesetzt, um Plutoniumspuren in Umweltproben nachzuweisen und deren Isotopenverhältnisse zu bestimmen. Eine ausführliche Beschreibung dieses Lasersystems und dessen Anwendung findet sich in [Gru04]. Basierend auf der ersten Entwicklungsstufe dieses Lasersystems, wurde eine zweite kompaktere Stufe dieser Ti:Sa-Laser in der Arbeitsgruppe LARISSA entwickelt [Hor03].

Abweichend von der ursprünglichen Zielsetzung, eine Laserionenquelle (LIS) allein für den Ultrapurennachweis von Plutoniumisotopen an dem Mainzer off-line Massenseparator zu installieren, konnte mittlerweile an verschiedenen off-line Massenseparatoren weltweit die Eignung dieses Lasertypes für die Produktion von radioaktiven Ionenstrahlen demonstriert werden. Durch den Einsatz der Laserionenquelle an *on-line* Einrichtungen sollen Ionenstrahlen hoher Isobarenreinheit erzeugt werden. Damit wird erstmals der experimentelle Zugang zu spektrometrischen und spektroskopischen Untersuchungen ermöglicht, die zuvor durch hohen Isobarenuntergrund stark beeinträchtigt bzw. verhindert wurden, beispielsweise Experimente mittels kollinear Laser-spektroskopie.

In der hier vorliegenden Dissertation werden Arbeiten aus zwei unterschiedlichen Teilgebieten sowohl der RIS als auch der Laserentwicklung in Mainz vorgestellt. Nach der Beschreibung der Theorie werden gemäß der chronologischen Reihenfolge im ersten Teil das Experiment und die Ergebnisse zum hochselektiven Ultrapurennachweis des langlebigen Isotops ^{41}Ca vorgestellt. Die Weiterentwicklung des beschriebenen Experimentes im Rahmen dieser Arbeit ermöglichte erstmals den Routinebetrieb des Verfahrens zum Studium biomedizinischer Proben. Diese dienen der Osteoporose-Forschung im Rahmen des OSTEODIET Netzwerks, ein Projekt des European Community Fifth Framework Programms. Noch im Laufe dieses Projektes ergab sich die Möglichkeit, an einer neuartigen Entwicklung in der Arbeitsgruppe LARISSA einer Laserionenquelle-Falle teilzunehmen, wie sie erstmals in [Bla03] beschrieben wurde. Hierbei galt es die Anwendbarkeit des zuvor entwickelten Ti:Sa-Lasersystems an der Laserionenquelle zu demonstrieren und eine segmentierte, gasgefüllte Quadrupolstruktur aufzubauen, die als Ionenkühler und -falle dienen sollte. Im Rahmen der Dissertation wurde das Lasersystem zusätzlich an verschiedenen off-line Massenseparatoren in Europa und Nordamerika erfolgreich zu Tests und Entwicklung *on-line* tauglicher Laserionenquellen eingesetzt, was im zweiten Teil der Arbeit detailliert beschrieben wird.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Die charakteristischen Energieniveaus sind der spektroskopische Fingerabdruck jedes einzelnen Elements der Nuklidkarte. Jedes Element besitzt unterschiedliche Energieniveaus, die bei ausreichender spektroskopischer Auflösung mit keinem zweiten Element übereinstimmen. Bei resonanter Einstrahlung von Laserlicht, d.h. bei Verwendung von elektromagnetischer Strahlung, deren Wellenlänge λ_0 genau der Energielücke $\delta E = \hbar\omega = hc/\lambda_0$ zweier Energieniveaus entspricht, können die Atome des entsprechenden Elements mit hohen Wirkungsquerschnitten angeregt werden. Dies wird in Kapitel 2.1.2 hergeleitet. In Abbildung 2.1 (A) ist exemplarisch eine Anregung mit spektral breitbandigen Lasern am Element Calcium illustriert. Bei entsprechender Anpassung der Laserwellenlänge wird demnach nur dieses eine Element, d.h. eine horizontale Reihe von Isotopen der Nuklidkarte angeregt. Eine Selektion einzelner Isotope ist damit nicht möglich. Unter Verwendung von spektral schmalbandigen Lasern wird es möglich die Zahl der angeregten Isotope zu reduzieren, indem die in Kapitel 2.1.4 beschriebene Isotopverschiebung aufgelöst wird. Im günstigsten Fall wird nur ein Isotop angeregt, wie in Abbildung 2.1 (B) schematisch dargestellt ist.

Diesen Ansatz nutzt die hochauflösende **Resonanzionisations-Massenspektrometrie** (RIMS). Ihr Anwendungsgebiet findet sich in jenen Fragestellungen, in denen Isotopenverhältnisse zu Nachbarisotopen in der Größenordnung von kleiner 10^{-10} nachzuweisen sind und das Auflösungsvermögen analytischer Standardverfahren der Massenspektrometrie nicht mehr ausreicht. Um das seltenere Ultraspurenisotop gegenüber den um mehrere Größenordnungen häufigeren Nachbarisotopen zu separieren, reicht die in Kapitel 2.1.6 beschriebene rein optische Selektivität des Anregungs- und Ionisationsprozesses aber oftmals allein noch nicht aus. Eine zusätzliche Trennung der Isotope sowie eine entscheidende Unterdrückung von Untergrund wird durch die Kombination der Laserionisation mit einem Massenspektrometer erzielt. Wie in Abbildung 2.1 (C) skizziert, werden entlang einer Diagonalen in der Nuklidkarte nur Isobare einer Masse durch einen Massenfilter transmittiert, so daß die Kopplung beider Verfahren ihren Schnittpunkt im Ultraspurenisotop hat, hier exemplarisch im langlebigen Radioisotop ^{41}Ca . In dem in Kapitel 3 beschriebenen Aufbau wird für eine höchstmögliche Nachbarmassenunterdrückung ein Quadrupol-Massenspektrometer als Massenfilter verwendet. Dazu werden in Unterkapitel 2.2 die Feldgleichungen und die Trajektorien von Ionen durch den Massenfilter abgeleitet und die Abweichungen und Restriktionen eines realen vom idealen Quadrupol-Massenfilter diskutiert.

Im Vergleich zur RIMS liegt der Schwerpunkt bei der **Laserionenquelle** (*engl.*: Laser Ion

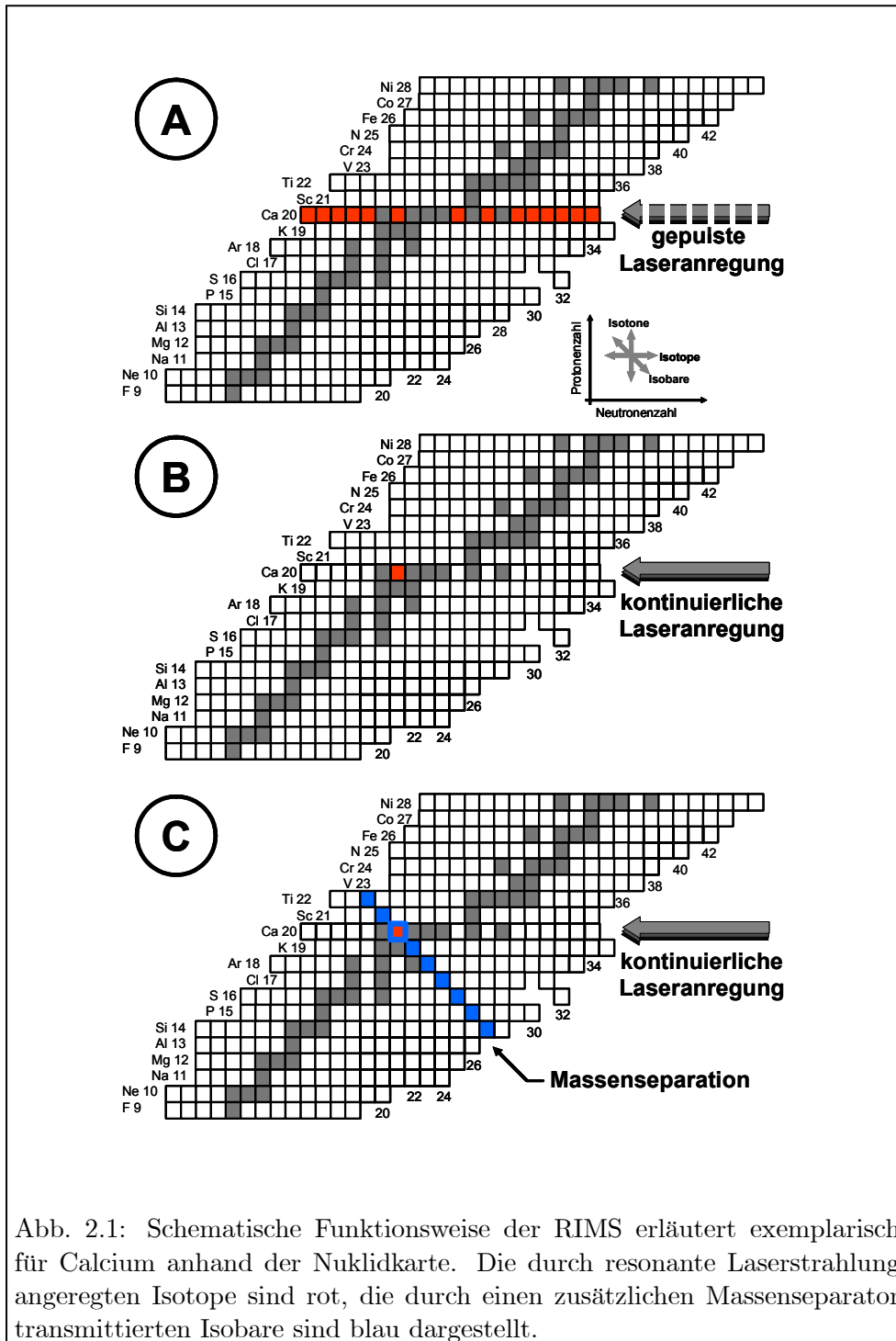


Abb. 2.1: Schematische Funktionsweise der RIMS erläutert exemplarisch für Calcium anhand der Nuklidkarte. Die durch resonante Laserstrahlung angeregten Isotope sind rot, die durch einen zusätzlichen Massenseparator transmittierten Isobare sind blau dargestellt.

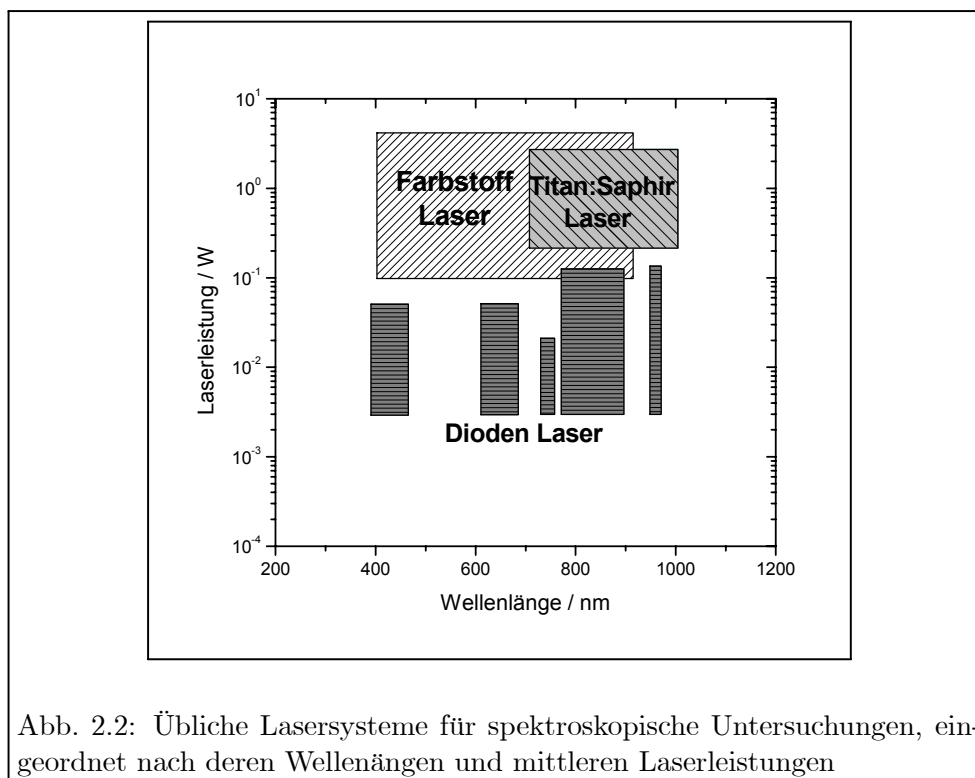


Abb. 2.2: Übliche Lasersysteme für spektroskopische Untersuchungen, eingeordnet nach deren Wellenlängen und mittleren Laserleistungen

Source, LIS) mehr auf der Effizienz als auf der Selektivität. Bei den in Kapitel 4.1 im Detail vorgestellten on-line Massenseparatoren werden durch protoneninduzierte Kernreaktionen in einem Targetmaterial stabile sowie kurzlebige radioaktive Elemente künstlich erzeugt und in einer Ionenquelle ionisiert. Die üblichen Ionenquellen besitzen eine hohe Ionisationseffizienz für bestimmte Elementklassen, doch ist ihnen generell eine gewisse Unselektivität in der Ionisation inhärent. Daher weisen die Ionenstrahlen dieser on-line Massenseparatoren beim Einsatz konventioneller Quellen üblicherweise hohe Isobarenkontaminationen auf. Um eine weitgehende Isobarenreinheit der Ionenstrahlen zu erreichen, wird wieder selektive Laseranregung in einer Ionenquelle eingesetzt. Im Zentrum der meisten Untersuchungen stehen hierbei die Isotope an den äußeren Rändern der Nuklidkarte, die nur mit geringen Wirkungsquerschnitten gebildet werden.

2.1 Grundlagen der Resonanzionisations-Spektrometrie

2.1.1 Typische Lasersysteme für spektroskopische Studien

Zur Anregung und Ionisation von Atomen oder Molekülen steht eine Vielzahl von unterschiedlichen Lasersystemen zur Verfügung, die sich grob in zwei Kategorien einteilen lassen. Diese sind Laser, die entweder zeitlich kontinuierliche (continuous wave = cw) oder gepulste Laserstrahlung erzeugen. Eine grobe Einteilung der für spektroskopische Untersuchungen typischen eingesetzten, spektral durchstimmbaren Lasersysteme nach Leistung und Wellenlänge, ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Demnach decken Farbstofflaser durch die Vielzahl der zur Verfügung stehenden Farbstoffe nach wie vor den größten spektralen Bereich ab, wohingegen der Titan:Saphir (Ti:Sa)-Laser nur im roten bis infraroten Wellenlängenbereich emittiert. Aus beiden

Lasersystemen läßt sich aufgrund ihrer Ausgangsleistungen, insbesondere im gepulsten Betrieb, in nichtlinearen Kristallen einfach eine zweite harmonische Frequenz erzeugen. Man spricht hier von *Frequenzverdopplung*. Auch eine Verdreifachung der Grundfrequenz läßt sich realisieren, wie sie etwa für Farbstofflaser in [Erd98] und in [Gep05] für das Mainzer Ti:Sa-Lasersystem im Detail beschrieben sind.

Diodenlaser stehen nur in bestimmten Wellenlängenbereichen zur Verfügung und sind wegen ihrer vergleichsweise geringen Ausgangsleistung ungleich schwerer in ihrer Frequenz zu verdoppeln. Um ausreichende Leistungsdichten dieser cw Laser in nichtlinearen Kristallen zu erreichen, sind aktiv stabilisierte Resonatoraufbauten nötig [Kle66, Pap96, Sch98]. Entsprechend weitaus komplizierter sind mögliche Aufbauten beispielsweise zur Verdreifachung, wie sie etwa in [Say97, Say98, Mes03] beschrieben sind, und letztlich höhere Harmonische im Leistungsbereich von wenigen μW liefern.

Während die in Abbildung 2.2 gezeigten Diodenlaser fast ausschließlich im cw Modus betrieben werden, finden Farbstofflaser als auch Ti:Sa-Laser sowohl im cw als auch im gepulsten Betrieb Verwendung. Allgemein bieten cw Laser geringe spektrale Breiten im Bereich < 10 MHz, wohingegen gepulste Laser üblicherweise im Bereich > 1 GHz operieren. Diese Lasersysteme werden bevorzugt in alle jenen Anwendungen eingesetzt, in denen hohe Laserleistungen pro Zeit benötigt werden. Dabei sind im Allgemeinen niedrigere Repetitionsraten mit höheren Pulsenergien korreliert. Übliche Repetitionsraten liegen in der Größenordnung von wenigen 10 Hz bis hin zu 10 kHz und können damit der Anwendung entsprechend gewählt werden.

In dieser Dissertation wurden sowohl cw Diodenlaser für die hochauflösende RIMS, als auch gepulste Ti:Sa-Laser zur Laserionenquellen-Entwicklung eingesetzt. Auf eine ausführliche allgemeine Beschreibung der Dioden- und Ti:Sa-Festkörperlaser soll hier verzichtet und auf die Standardwerke von [Cho90, Cho94] und [Koe92] verwiesen werden. Detaillierte Beschreibungen der eingesetzten Diodenlaser im LARISSA Aufbau finden sich etwa in [Sau02] und [Sch01]. Eine vollständige Beschreibung zu den als Laserionenquellen eingesetzten Ti:Sa-Laser, sowie zahlreiche Vergleiche von Rechnungen mit Spezifikationsmessungen sind in [Hor03, Rau03, Yi03] gegeben bzw. in [Hor05] in Vorbereitung.

2.1.2 Wirkungsquerschnitte der resonanten Laseranregung

Als Maß für die Effizienz einer resonanten optischen Anregung, kann der Wirkungsquerschnitt der Resonanzstreuung dienen. Der Streu- oder auch Absorptionsquerschnitt ist definiert als

$$\sigma = \frac{\bar{P}}{\bar{S}} \quad , \quad (2.1)$$

mit \bar{P} der zeitlich gemittelten gestreuten Leistung eines Atoms und \bar{S} der mittleren einfallenden Lichtleistung pro Fläche, dem Betrag des Poynting Vektors, auf dieses Atom. Zur Vereinfachung soll in der weiteren Herleitung ein reines Zwei-Niveau-System angenommen werden. Die gestreute Leistung kann dabei über die Blochschen Gleichungen ausgedrückt werden zu

$$\bar{P} = \hbar\omega_0 \cdot \frac{\rho_{bb}}{T_1} \quad (2.2)$$

[Ott97]. Dabei ist $E_b - E_a = \hbar\omega_0$ und ρ_{bb} das Diagonalmatrix-Element der Dichtematrix. Es stellt die Besetzungswahrscheinlichkeit des Atoms im oberen, angeregten Zustand b dar, und läßt sich über die Blochschen Gleichungen ausrechnen zu

$$\rho_{bb} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\omega^2 T_1 T_2}{1 + \omega^2 T_1 T_2 + T_2^2 \cdot (\delta\omega)^2} \quad (2.3)$$

T_1 steht hierbei für die Lebensdauer des oberen Zustand, auch longitudinale Relaxationszeit genannt und T_2 für die transversale Lebensdauer der Nebenmatrix-Elemente. Die Abweichung der Frequenz eines emittierten Photons aus dem oberen Zustand zu der Frequenz des anregenden Lichtes sei durch $\delta\omega$ ausgedrückt.

Durch geeignete Umformulierung des Poynting-Vektors zu

$$\bar{S} \equiv j_{Photon} \cdot \hbar\omega = \frac{\omega^5 T_1}{c^2 \cdot 2\pi} \quad (2.4)$$

ergibt sich damit für den Streuquerschnitt 2.1:

$$\sigma = \frac{\frac{\lambda_0^2}{4\pi} \frac{T_2}{T_1}}{1 + \frac{\lambda_0^2}{2\pi} \cdot T_2 \cdot j_{Photon} + T_2^2 \cdot (\delta\omega)^2} \quad (2.5)$$

mit j_{Photon} dem Photonenfluß. Unter der Annahme, daß die Anregung im Vakuum geschieht und die Dichte des absorbierenden Mediums hinreichend gering ist, so daß die Atome nicht miteinander oder mit Restgasatomen wechselwirken, gilt in erster Näherung $T_2 \approx 2 \cdot T_1 = \tau$. Ersetzt man weiterhin

$$\frac{\lambda_0^2}{2\pi} \equiv \sigma_0 \quad , \quad (2.6)$$

so schreibt sich 2.5 vereinfacht um zu

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 + \sigma_0 \cdot j_{Photon} \cdot 2\tau + 4\tau^2 \cdot (\delta\omega)^2} \quad (2.7)$$

Im Falle einer resonanten Anregung wird die Verstimmung $\delta\omega = 0$ und damit entfällt der letzte Term im Nenner. Daraus ergibt sich dann der Wirkungsquerschnitt der Resonanzstreuung

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 + \sigma_0 \cdot j_{Photon} \cdot 2\tau} \quad (2.8)$$

Das Produkt aus $\sigma_0 \cdot j_{Photon} \cdot \tau$ wird auch Sättigungsparameter Δ genannt, und beschreibt die Anzahl der absorbierten Photonen pro Atom und pro Lebensdauer des angeregten Zustands. Mit dieser Ersetzung ergibt sich

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 + 2\Delta} \quad (2.9)$$

Für den Fall schwacher anregender Lichtfelder, d.h. für den nichtgesättigten Fall mit $\Delta \ll 1$ ergibt sich damit für den Absorptionsquerschnitt im Resonanzfall

$$\sigma \approx \sigma_0 = \frac{\lambda_0^2}{2\pi} \quad (2.10)$$

Der Wirkungsquerschnitt ist demnach allein von der Resonanzwellenlänge abhängig. Umgekehrt gilt im Fall stark gesättigter Anregung mit $\Delta \gg 1$, beispielsweise durch leistungsstarke Laserstrahlung,

$$\sigma \approx \frac{\sigma_0}{2\Delta} = \frac{1}{j_{Photon} \cdot 2\tau} \quad (2.11)$$

Für den ungesättigten Fall und einer typischen Wellenlänge von beispielsweise 400 nm für den ersten Anregungsschritt in Calcium, ergibt sich aus Gleichung 2.10 ein Wirkungsquerschnitt von $\sim 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$. Dieser ist etwa 10^6 -mal größer als der geometrische Querschnitt des Atoms und verdeutlicht die Effektivität der resonanten Anregung. Selbst bei schwachen Laserintensitäten von kontinuierlichen Lasern in der Größenordnung von etwa 10 mW/cm^2 , was einem Photonenfluß von $j_{\text{Photon}} = 10^{17} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ entspricht, kann das Atom etwa $3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ angeregt werden. Dies erreicht in etwa die Größenordnung der typischen spontanen Zerfallsraten aus dem angeregten Zustand.

Zur Verdeutlichung der Resonanzüberhöhung seien die angenommenen experimentellen Werte zusammen mit der Lebensdauer des angeregten Zustand von $\tau = 4 \text{ ns}$ in Gleichung 2.5 eingesetzt. In Resonanz, d.h. $\delta\omega = 0$, ergibt sich ein Wirkungsquerschnitt von $\sigma \sim 3 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$. Wählt man eine Verstimmung der Laserfrequenz von $\delta\omega = 30 \text{ GHz} \sim 1 \text{ cm}^{-1}$, so wird der letzte Summand im Nenner von 2.5 dominant und der Wirkungsquerschnitt reduziert sich auf $\sigma \sim 5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$, was einer Abnahme um einen Faktor 6×10^4 entspricht.

2.1.3 Ionisationsmechanismen

Die Ionisation resonant angeregter Atome kann auf verschiedene Arten geschehen. Drei typische Methoden hierzu sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Der für die hochauflösende Spektroskopie in dieser Arbeit verwendete Ansatz ist in Abbildung 2.3 (a) dargestellt. Dabei wird das Valenzelektron aus einem üblicherweise zweiten oder dritten angeregten Niveau mittels eines nicht-resonanten Lasers über das Ionisationspotential gehoben und das Atom ionisiert. Die typischen Wirkungsquerschnitte liegen hierfür in der Größenordnung von $\sim 10^{-17} \text{ cm}^2$ und damit, wie oben gezeigt, etwa sechs Größenordnungen unterhalb der Wirkungsquerschnitte für resonante Anregung. Zur Kompensation der geringeren Anregungswahrscheinlichkeit müssen zur nicht-resonanten Anregung entsprechend höhere Leistungsdichten durch leistungsstärkere Ionisationslaser eingesetzt werden. Für das in Kapitel 2.1.2 gegebene Beispiel entspricht eine Erhöhung der Leistungsdichte von sechs Größenordnungen gegenüber der resonanten Anregung einer Leistungsdichte von 10 kW/cm^2 für die nicht-resonante Ionisation. Nachteil dieses Verfahrens ist der finanzielle und experimentelle Aufwand durch den benötigten leistungsstarken Ionisationslaser. Die inhärent fehlende Isotopenselektivität kann von experimentellen Vorteil sein kann, da hierbei keine Isotopieverschiebung berücksichtigt werden muß. Vorzugsweise zur nicht-resonanten Ionisation empfiehlt sich die Ionisation über autoionisierende Zustände. Wie in Abbildung 2.3 (b) skizziert, handelt es sich dabei um eine resonante Anregung in ein konkretes Energieniveau oberhalb des ersten Ionisationspotentials eines Atoms, bei dem die Anregungsenergie auf zwei Valenzelektronen verteilt wird. Relaxiert eines dieser Valenzelektronen in eine energetisch tiefer liegende Schale kommt es zum strahlungslosen Energietransfer auf das andere angeregte Valenzelektron, dessen neue Energiebilanz dann zur Ionisation des Atoms ausreicht. Da dieser Prozess eine resonante Anregung darstellt, reichen vergleichsweise geringe Laserleistungen im Vergleich zu 2.3 (a). Obwohl autoionisierende Zustände für alle Elemente (ausgenommen Wasserstoff) existieren, ist für die Mehrzahl der Elemente das Energieniveau des ersten autoionisierenden Zustand so hoch über dem Ionisationspotential gelegen, daß eine Anregung durch das verwendete Lasersystem nicht möglich ist. Für alle anderen Elemente gibt es im Gegensatz zu den gebundenen Zuständen unterhalb des Ionisationspotentials vergleichsweise wenige tabellierte Energieniveaus zu den autoionisierenden Zuständen. Diese müssen daher in RIS Experimenten oftmals erst spektroskopisch gesucht und nach ihrer Konfiguration zugeordnet werden. Dies

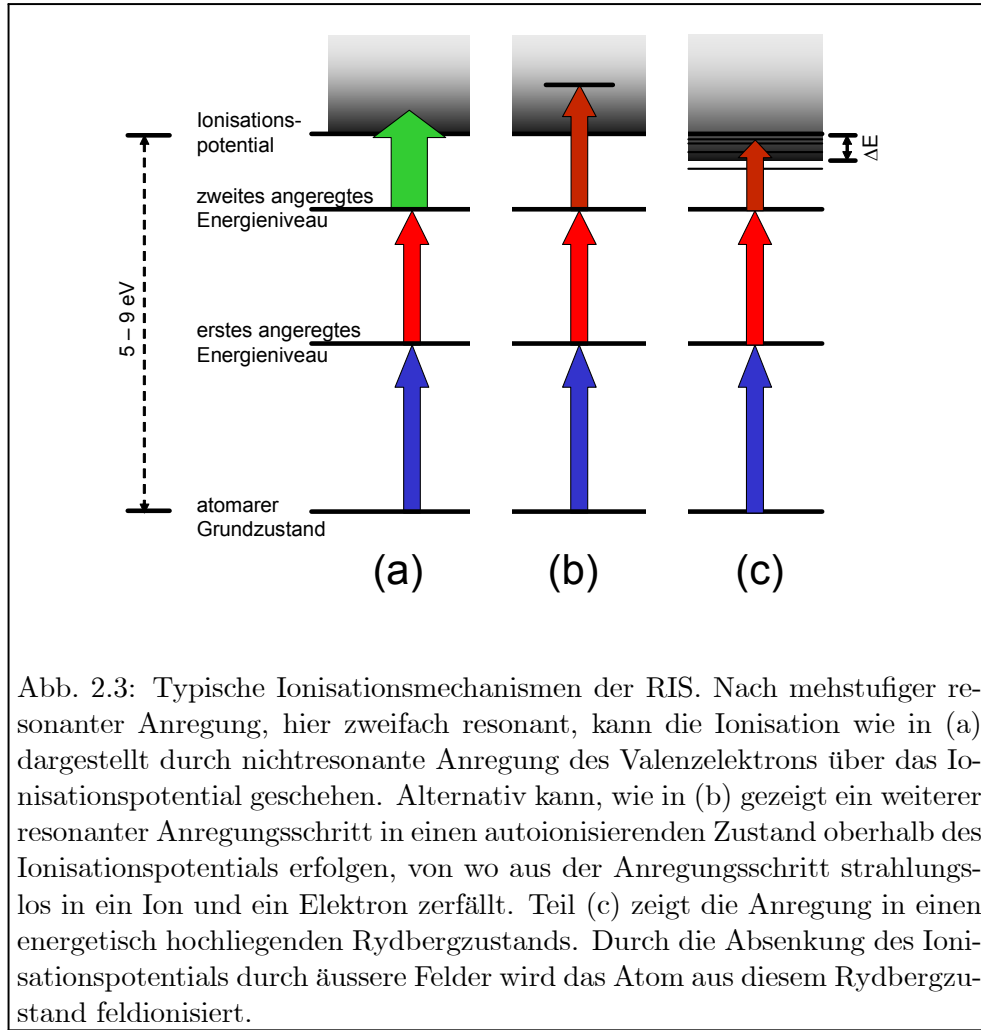


Abb. 2.3: Typische Ionisationsmechanismen der RIS. Nach mehrstufiger resonanter Anregung, hier zweifach resonant, kann die Ionisation wie in (a) dargestellt durch nichtresonante Anregung des Valenzelektrons über das Ionisationspotential geschehen. Alternativ kann, wie in (b) gezeigt ein weiterer resonanter Anregungsschritt in einen autoionisierenden Zustand oberhalb des Ionisationspotentials erfolgen, von wo aus der Anregungsschritt strahlungslos in ein Ion und ein Elektron zerfällt. Teil (c) zeigt die Anregung in einen energetisch hochliegenden Rydbergzustand. Durch die Absenkung des Ionisationspotentials durch äussere Felder wird das Atom aus diesem Rydbergzustand feldionisiert.

wurde beispielsweise in den Dissertationen [Bla00b, Sch04] oder [Miy02] beschrieben

Eine alternative effiziente Ionisation kann durch Feldionisation erfolgen. Hierbei wird das Valenzelektron in ein hochliegendes Rydbergniveau angeregt, wie in 2.3 (c) schematisch dargestellt ist. Unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes E in z -Richtung wird das Coulomb-Potential des Atoms modifiziert. Es resultiert eine Absenkung des Potentials, dieses wird gegeben in der Form¹:

$$V(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} - E \cdot z \quad , \quad (2.12)$$

mit Z der Protonenzahl, E der elektrischen Feldstärke und z der Auslenkung in z -Richtung. Der externe Feldverlauf über die Dimension des Atoms ist dabei linear angenommen. Es resultiert ein Sattelpunkt im Potentialverlauf, wie er in Abbildung 2.4 dargestellt. Aus Gleichung (2.12) errechnet sich die Lage des relativen Potentialmaximums z_{krit} und das Potential an dieser Stelle in Abhängigkeit von dem elektrischen Feld E zu [Str91]

$$z_{krit} = \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (2.13)$$

¹Alle Formeln in atomaren Einheiten

und

$$V(z_{krit}) = -2\sqrt{E} \quad . \quad (2.14)$$

Driftet ein Rydbergatom in ein ausreichend starkes elektrisches Feld, so kann V_{krit} unter das Rydbergniveau abgesenkt werden, wodurch das Valenzelektron im Rydbergzustand nicht länger gebunden ist und das Atom in der Folge feldionisiert wird. Vorteile dieses Ionisationsverfahrens sind die große Anzahl bekannter, tabellierter Rydbergniveaus für die meisten Elemente, ebenso wie die hohe Niveaudichte dieser Zustände. Für die Anwendung an on-line Ionenquellen mit typischen Feldgradienten von 10 kV/cm, erscheint diese Art der Ionisationsmethode prädestiniert zu sein, da hierbei eine Absenkung des Ionisationspotentials um mehrere 100 cm^{-1} möglich ist. Nachteilig ist die schlechte Isotopenselektivität der Feldionisation, weswegen sie nicht zur hochauflösenden Resonanzionisation eingesetzt wird.

Neben diesen genannten, gezielten Laserionisationspfaden gibt es auch zusätzliche Ionisationsmechanismen, die in Messungen oftmals als Untergrund erscheinen. So kann beispielsweise im Anregungsschema von 2.3 jederzeit ein Atom durch Absorption eines weiteren UV oder blauen Photons aus dem zweiten angeregten Zustand heraus direkt nicht-resonant ionisiert werden. Obwohl der Wirkungsquerschnitt hierfür vergleichsweise klein ist, führt dies dazu, daß beispielsweise im Fall 2.3 (b) oder 2.3 (c) ein reduziertes Ionensignal auch ohne den letzten resonanten Schritt vorliegt. Dieser Untergrund ist für die meisten Experimente mit gepulsten Lasern aufgrund der von vornherein limitierten Selektivität unbedeutend, kann aber bei hochauflösender RIS zu einer reduzierten Isotopenselektivität führen.

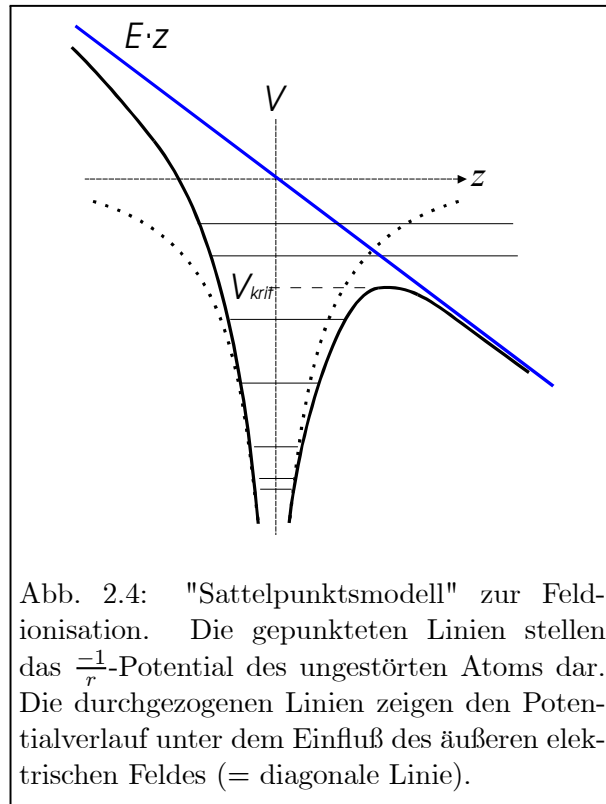


Abb. 2.4: "Sattelpunktsmodell" zur Feldionisation. Die gepunkteten Linien stellen das $\frac{-1}{r}$ -Potential des ungestörten Atoms dar. Die durchgezogenen Linien zeigen den Potentialverlauf unter dem Einfluß des äußeren elektrischen Feldes (= diagonale Linie).

2.1.4 Isotopieverschiebung

Charakteristische spektroskopische Eigenart eines jeden Elementes sind seine individuellen Energielagen und damit auch Übergangslinien. Mit zunehmendem spektroskopischem Auflösungsvermögen lassen sich zusätzlich noch Verschiebungen der Energieniveaus in Abhängigkeit des jeweils untersuchten Atoms nachweisen. Man spricht hierbei von der *Isotopieverschiebung* (engl.: isotopic shift = IS).

Die Ursache der Isotopieverschiebung ist die unterschiedliche Neutronenzahl der Isotope. Aus dieser Eigenschaft ergibt sich eine unterschiedliche Kernmasse und eine variierender Kernladungsradius. Letzteres führt zu spezifischen Abweichungen des Coulombpotentials, die auf die Elektronen in Kernnähe wirken. Man spricht bei diesen Effekten vom *Masseneffekt* (engl.: mass shift = MS) und dem *Volumeneffekt* (in angelsächsischer Literatur oftmals field shift genannt = FS). Dies hat eine Änderung der Bindungsenergie der Elektronen in der Atomhülle zur Folge

und bewirkt damit eine Verschiebung der Übergangsfrequenzen zwischen zwei Isotopen mit der Nucleonenzahl A und A' nach sich zieht:

$$\delta\nu^{AA'} = \nu^A - \nu^{A'} . \quad (2.15)$$

Im Fall einer zusätzlichen Aufspaltung der Linien durch Hyperfeinstruktur stellen ν^A bzw. $\nu^{A'}$ den Linienschwerpunkt aller Aufspaltungskomponenten dar.

Die Beiträge der Isotopieverschiebung $\delta\nu^{AA'}$ von Masseneffekt und Feldeffekt sind additiv [Ott89]

$$\delta\nu^{AA'} = \delta\nu_{\text{MS}}^{AA'} + \delta\nu_{\text{FS}}^{AA'} , \quad (2.16)$$

dabei wird der Masseneffektterm $\delta\nu_{\text{MS}}^{AA'}$ in zwei Terme aufgespalten,

$$\delta\nu_{\text{MS}}^{AA'} = \delta\nu_{\text{NMS}}^{AA'} + \delta\nu_{\text{SMS}}^{AA'} , \quad (2.17)$$

mit $\delta\nu_{\text{NMS}}^{AA'}$ dem Term des sogenannten *normalen Masseneffekts* (engl.: normal mass shift = NMS) und $\delta\nu_{\text{SMS}}^{AA'}$ dem *spezifischen Masseneffekt* (engl.: specific mass shift = SMS). Der reine normale Masseneffekt beschreibt den Fall eines wasserstoffähnlichen Atoms oder Ions, ohne zusätzliche Elektron-Elektron Wechselwirkung. Er beruht auf der Mitbewegung des Atomkerns endlicher Masse um den gemeinsamen Schwerpunkt von Elektronen und Kern im Schwerpunktsystem und läßt sich abschätzen zu:

$$\delta\nu_{\text{NMS}}^{AA'} = \frac{(M_{A'} - M_A)}{M_{A'} \cdot M_A} m_e \nu^A \approx \frac{(A' - A)}{A' \cdot A} \frac{m_e}{\text{amu}} \nu^A = \frac{(A' - A)}{A' \cdot A} N \quad (2.18)$$

mit $N = \frac{m_e}{\text{amu}} \nu^A$, der Konstanten des normalen Masseneffekts und M_A bzw. $M_{A'}$ der Masse des Atoms mit A bzw. A' Nucleonen.

Der in Gleichung 2.17 abseparierte zweite Teil trägt der Korrelation der Elektronenimpulse in Mehrelektronensystemen Rechnung, bei denen die Impulse der Elektronen in der Hülle kollektiv auf die Mitbewegung des Atomkerns einwirken [Kop56]. Er kann zwar mittels Hartree-Fock- bzw. Dirac-Fock-Rechnungen abgeschätzt werden, eine genaue Vorhersage ist in den meisten Fällen hingegen nicht möglich. Aus experimentell ermittelten Beobachtungen zeigt sich jedoch in erster Näherung der Zusammenhang

$$\delta\nu_{\text{SMS}}^{AA'} = \frac{(A' - A)}{A' \cdot A} S . \quad (2.19)$$

Damit ergibt sich für den totalen Masseneffekt der Isotopieverschiebung

$$\delta\nu_{\text{MS}}^{AA'} = \frac{(A' - A)}{A' \cdot A} (N + S) . \quad (2.20)$$

Der zweite Summand aus Gleichung 2.16, der Feldeffekt, läßt sich aus der elektrostatischen Energie eines punktförmigen Elektrons im ausgedehnten Coulombfeld des Atomkern herleiten. Für den einfachsten anzunehmenden Fall einer homogenen Kernladungsverteilung und konstanter Elektronenwellenfunktion am Kernort, z.B. einer s -Wellenfunktion $\Psi_s(0)$, ergibt sich in erster Näherung der Störungsrechnung für die Coulombenergie E_c :

$$E_c = -Ze^2 \left\langle \frac{1}{r_{\text{Elektron}}} \right\rangle + \frac{2\pi}{3} Ze^2 \cdot |\Psi_s(0)|^2 \cdot \langle r_{\text{Kern}}^2 \rangle \quad (2.21)$$

[Ott89]. Der erste Term ist der Monopolterm, der die Wechselwirkung des Elektrons mit einem punktförmigen Kern beschreibt und daher unabhängig von der Neutronenzahl des Isotops ist. Eine endliche räumliche Ausdehnung des Kerns berücksichtigt der zweite Teil von 2.21. Der Feldeffekt der Isotopieverschiebung schreibt sich damit als

$$\delta\nu_{\text{FS}}^{AA'} = -\frac{2\pi}{3}Ze^2 \cdot \Delta |\Psi(0)|^2 \cdot \delta \langle r_{\text{Kern}}^2 \rangle^{AA'} \quad . \quad (2.22)$$

Dabei beschreibt $\Delta |\Psi(0)|^2$ die Änderung der Elektronenladungsdichte am Kernort zwischen dem Grundzustand und dem anzuregenden Zustand. Der Feldeffekt ist damit in erster Ordnung proportional zur Änderung des quadratischen Ladungsradius des Kerns. Höhere Ordnungen relativistischer Störungsrechnungen ergeben für den Feldeffekt der Isotopieverschiebung

$$\delta\nu_{\text{FS}}^{AA'} = -\frac{a_0^3\pi}{Z} \cdot \Delta |\Psi(0)|^2 \cdot f(Z) \cdot \delta \langle r_{\text{Kern}}^2 \rangle^{AA'} = F(Z) \cdot \delta \langle r_{\text{Kern}}^2 \rangle^{AA'} \quad (2.23)$$

mit a_0 dem Bohrschen Radius und $f(Z)$ tabelliert beispielsweise in [Hei74, Auf87]. Demnach läßt sich der Feldeffekt faktorisieren in einen elektronischen Teil $F(Z)$ und einen Beitrag des Kerns $\delta \langle r_{\text{Kern}}^2 \rangle^{AA'}$. Für größere Kerne hingegen, ist die vereinfachende Annahme konstanter Wellenfunktionen des Elektrons am Kernort nicht mehr ausreichend genau, woraus sich die sogenannte Seltzer Korrektur ergibt:

$$\delta\nu_{\text{FS}}^{AA'} = F(Z) \cdot \Lambda^{AA'} \quad \text{mit} \quad (2.24)$$

$$\Lambda^{AA'} = \delta \langle r_{\text{Kern}}^2 \rangle^{AA'} + \frac{G(Z)}{F(Z)} \delta \langle r_{\text{Kern}}^4 \rangle^{AA'} + \frac{H(Z)}{F(Z)} \delta \langle r_{\text{Kern}}^6 \rangle^{AA'} + \dots \quad . \quad (2.25)$$

Als Auswirkungen dieser Korrektur bewirken beispielsweise für große sphärische Kerne mit $Z=80$ eine Abnahme von $\Lambda^{AA'}$ von etwa 6 % gegenüber $\delta \langle r_{\text{Kern}}^2 \rangle^{AA'}$. Für eine weiterführende und ausführlichere theoretische Beschreibung der Isotopieverschiebung sei auf [Hei74, Auf87] und die Referenzen darin verwiesen.

Eine vereinfachte Übersicht über die Isotopieverschiebungen im ersten Anregungsschritt ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Die Isotopieverschiebung der Energieniveaus ist die Grundlage der Isotopenselektivität bei der Resonanzionisations-Spektroskopie. Nur wenn die Linienbreite des zur Spektroskopie eingesetzten Lasers ausreichend schmal gegenüber der Isotopieverschiebung ist, kann eine hohe Isotopenselektivität in der optischen Anregung erzielt werden. Aus Abbildung 2.5 ist ersichtlich, daß bei einer typischen Linienbreite von etwa 6 GHz^2 für ein gepulstes Lasersystem nur Isotopieverschiebungen von mindestens $\text{IS} > 0,2 \text{ cm}^{-1}$ aufgelöst werden und damit die deutlich kleinere IS der Elemente mit Neutronenzahlen zwischen etwa 4 bis 85 und 104 bis 140 nicht untersucht werden kann. Selbst für die übrigen Elemente kann ohne weitere Hilfsmittel keine Selektivität von mehreren Größenordnungen erwartet werden. Für den höchstselektiven Nachweis seltener Isotope mit Isotopieverschiebungen im Bereich von 1 GHz ist es daher notwendig, möglichst schmalbandige cw Lasersysteme einzusetzen.

2.1.5 Hyperfeinstruktur

Zusätzlich zur Linienaufspaltung eines Elements durch die Isotopieverschiebung, treten bei allen Isotopen mit nichtverschwindendem Kernspin $\vec{\mathbf{I}} \neq 0$ weitere Linienaufspaltungen auf, die sogenannte *Hyperfeinstruktur* (HFS). Dies betrifft alle Kerne mit ungerader Nukleonenzahl sowie

²1cm⁻¹ ≈ 30GHz

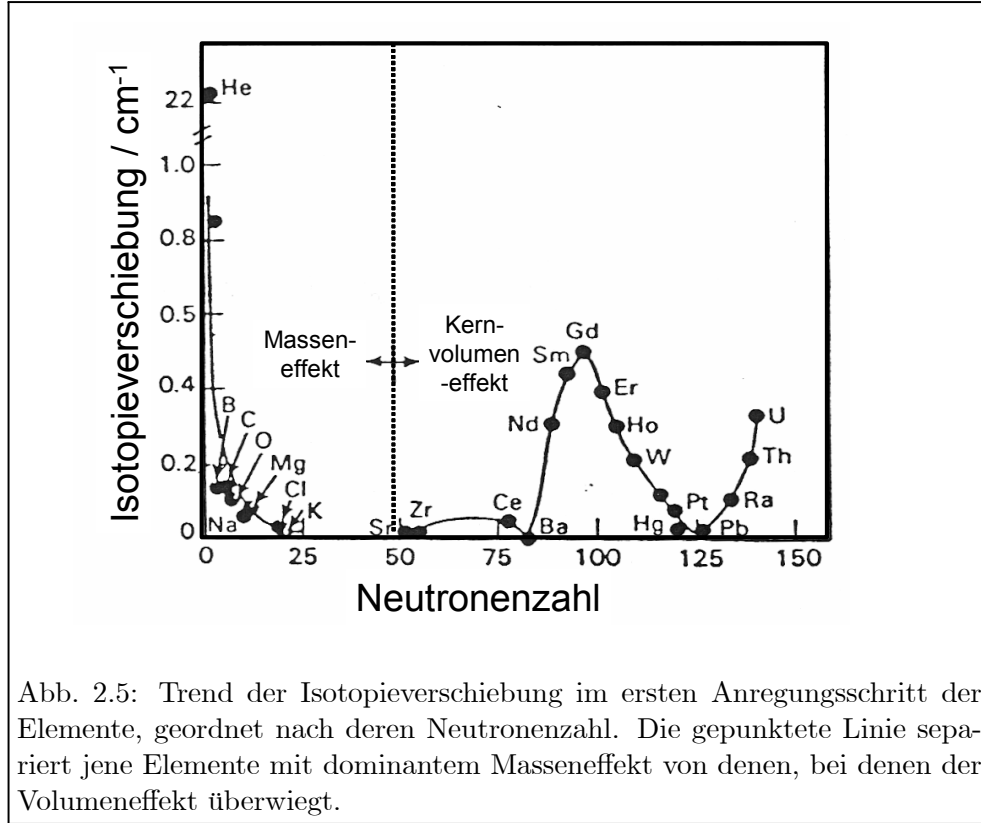


Abb. 2.5: Trend der Isotopieverschiebung im ersten Anregungsschritt der Elemente, geordnet nach deren Neutronenzahl. Die gepunktete Linie separiert jene Elemente mit dominantem Masseneffekt von denen, bei denen der Volumeneffekt überwiegt.

auch Kerne mit ungerader Neutronen- und ungerader Protonenzahl. Das daraus resultierende magnetische Dipolmoment des Kerns wechselwirkt mit dem elektrischen Feld des Elektrons am Kernort zu

$$E_{\vec{I}, \vec{J}} = -\vec{\mu}_{\vec{I}} \cdot \vec{B}_{\vec{J}} \quad (2.26)$$

Durch die Kopplung des Gesamtdrehimpulses des Elektrons \vec{J} mit dem Kernspin \vec{I} zum Gesamtdrehimpuls \vec{F}

$$\vec{F} = \vec{I} + \vec{J} \quad (2.27)$$

ergibt sich daraus in erster Ordnung Störungsrechnung eine Energieaufspaltung³

$$E_{Dipol} = \frac{A}{2} \cdot (F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)) = \frac{A}{2} \cdot C \quad (2.28)$$

mit dem Casimir-Faktor $C = F(F+1) - J(J+1) - I(I+1)$ und der Kopplungskonstanten oder Intervallfaktor genannten

$$A = \frac{\mu_I \mu_K \bar{B}_0}{IJ} \quad (2.29)$$

wobei \bar{B}_0 das mittlere magnetische Feld der Hüllenelektronen am Kernort ist. Zusätzlich zu dieser Dipol-Dipol Wechselwirkung, koppelt das Kernquadrupolmoment mit dem Feldgradienten der von der Elektronenhülle am Ort des Kernes erzeugt wird zu

$$\Delta E_Q = \frac{B}{4} \cdot \frac{\frac{3}{2}C(C+1) - 2I(I+1)J(J+1)}{(2I-1)(2J-1)IJ} \quad (2.30)$$

³mit \rightarrow gekennzeichnete Größen stellen Vektoren dar, bsp. \vec{F} , während F nur den Betrag des Vektors darstellt.

Der Vorfaktor B heißt *Quadrupolkopplungskonstante* und berechnet sich aus dem Produkt des elektrischen Quadrupolmomentes des Kerns und dem Gradienten des durch die Elektronen erzeugten elektrischen Feldes am Kernort zu

$$B = \left| \left(\frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2} \right) \right|_0 eQ_s \quad (2.31)$$

Höhere Momente werden üblicherweise nicht berücksichtigt, da ihr Beitrag sehr klein ist. Damit ergibt sich eine totale Hyperfeinstrukturaufspaltung von

$$E_{HFS} = \frac{A}{2} \cdot C + \frac{B}{4} \cdot \frac{\frac{3}{2}C(C+1) - 2I(I+1)J(J+1)}{(2I-1)(2J-1)IJ} \quad (2.32)$$

Für den hochauflösenden Nachweis von Isotopen ist eine genaue Kenntnis der HFS unabdingbar. Beim Messen von Isotopenverhältnissen etwa, müssen die Laser auf die zuvor aufgefundenen Hyperfeinstruktur-Komponenten eingestellt werden. Bei spektral schmalbandiger Laseranregung wirkt sich dabei die Aufspaltung der HFS in einer reduzierten Nachweeffizienz gegenüber Isotopen mit Kernspin 0 ohne HFS aus. Daher muß für eine präzise Isotopenverhältnisbestimmung aus der Effizienz der Anregung einer Hyperfeinstrukturkomponente diejenige für die Anregung aller Komponenten extrapoliert werden. Eine theoretische Abschätzung ist insbesondere bei mehrstufig resonanter Anregung mit Hyperfeinstrukturaufspaltungen in allen Anregungsschritten sehr schwierig. Die Effizienz wird durch die Polarisation der Laser und durch unterschiedliche, von der Größe der HFS-Aufspaltung abhängige Population von beteiligten und Fallenzuständen beeinflusst. Eine möglichst genaue Beschreibung und Berechnung der Anregung unter Berücksichtigung der HFS liefert der Dichtematrixformalismus wie er in physikalisch sinnvoller und rechentechnisch notwendiger Vereinfachung in [Noe99, Noe00] durchgeführt wurde.

2.1.6 Linienprofile und Selektivität

Die spektralen Linienformen der atomaren Anregung im Experiment und die daraus resultierende optische Selektivität sind die Grundlage für eine isotopenselektive optische Anregung. Dabei ist die Selektivität ein Maß für die Diskriminierung eines dominierenden Isotops gegenüber einem selteneren Isotop. Abbildung 2.6 zeigt den Fall zweier beliebiger Isotope mit einer fiktiven Isotopieverschiebung von 500 MHz. In Abhängigkeit von der Frequenz einer einstufigen Laseranregung sei hier das Ionensignal dargestellt. Dabei sei $\nu = 0 = \nu_0$ die relative Resonanzfrequenz für das häufigere Isotop. In diesem allgemeinen Fall definiert sich die Selektivität als Verhältnis der Ionenzählrate des häufigeren Isotops im Resonanzfall zu derjenigen des selben Isotops bei der Wellenlänge des selteneren Isotops

$$S = \frac{I_1(\nu = \nu_0)}{I_1(\nu = \nu_0 + \delta\nu_{IS})} \quad (2.33)$$

Für den in dieser Arbeit in Kapitel 3 beschriebenen Fall der dreifach resonanten Anregung von Calcium und der benötigten Selektivität von ^{40}Ca gegenüber ^{41}Ca , definiert sich entsprechend die Selektivität zu

$$S(^{40}\text{Ca}:^{41}\text{Ca}) = \frac{I_{40}(\nu_1 = \nu_{1,0}; \nu_2 = \nu_{2,0}; \nu_3 = \nu_{3,0})}{I_{40}(\nu_1 = \nu_{1,0} + \delta\nu_{IS1}; \nu_2 = \nu_{2,0} + \delta\nu_{IS2}; \nu_3 = \nu_{3,0} + \delta\nu_{IS3})} \quad (2.34)$$

mit $\nu_{i,0}$ der Resonanzfrequenz für ^{40}Ca und $\delta\nu_{ISi}$ der Isotopieverschiebung zu ^{41}Ca im i -ten Anregungsschritt. Aus Abbildung 2.6 wird ersichtlich, daß die erzielbare Selektivität im

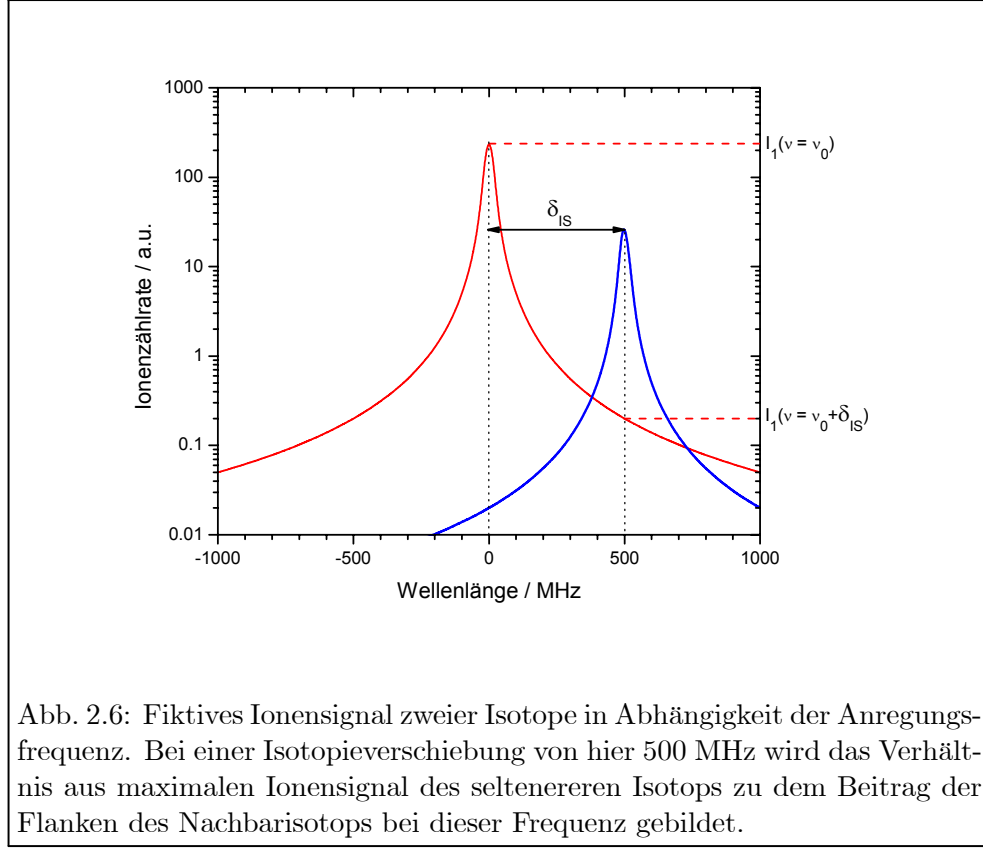


Abb. 2.6: Fiktives Ionensignal zweier Isotope in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz. Bei einer Isotopieverschiebung von hier 500 MHz wird das Verhältnis aus maximalen Ionensignal des selteneren Isotops zu dem Beitrag der Flanken des Nachbarisotops bei dieser Frequenz gebildet.

Experiment stark mit der spektralen Linienform der optischen Anregung korreliert ist. Jede Verbreiterung der Linienformen hat sofort eine Reduzierung der Selektivität zur Folge.

Das Linienprofil ruhender Atome ohne zusätzliche Wechselwirkung wird durch ein Lorentz-Profil beschrieben,

$$I_L(\nu) = I_0 \frac{\Gamma_L^2}{4(\nu - \nu_0)^2 + \Gamma_L^2} \quad (2.35)$$

mit I_0 der maximalen Intensität und Γ_L der Linienbreite des Profils. Ist die Laserleistung des untersuchenden Lasers ausreichend gering, so wird die Linienbreite von der natürlichen Linienbreite Γ_0 dominiert, die aus den Lebensdauern τ_1 und τ_2 der beim Übergang beteiligten Energieniveaus resultiert

$$\Gamma_L \cong \Gamma_0 = \frac{1}{2\pi\tau_1} + \frac{1}{2\pi\tau_2} \quad (2.36)$$

Bei einer Erhöhung der Laserintensität und damit der Laserleistungsdichte I_{Las} , wird die Anregungsrate der Atome aus dem energetisch tieferen Niveau größer als die konstante spontane Zerfallsrate aus dem oberen Niveau, was zu einer effektiv verkürzten Lebensdauer des angeregten Niveaus führt. Dies bedingt eine homogene Linienverbreiterung, die sogenannte *Sättigungsverbreiterung*,

$$\Gamma_L = \Gamma_{\text{Sat}} = \Gamma_0 \sqrt{1 + \frac{I_{\text{Las}}}{I_{\text{Sat}}}} \quad \text{mit } I_{\text{Sat}} = \frac{\pi h c}{\lambda^3} A_{21} \quad (2.37)$$

mit A_{21} dem Einsteinfaktor für den spontanen Zerfall des Übergangs und λ der Wellenlänge des Übergangs. Die Konstanten h und c sind das Plancksche Wirkungsquantum bzw. die Lichtgeschwindigkeit. Die Linienbreite der Anregung wird zusätzlich durch die ungleichmäßige

Geschwindigkeitsverteilung der Atome verbreitert. Man spricht hierbei von der inhomogenen *Dopplerverbreiterung*. Die Resonanzfrequenz eines sich mit der relativen Geschwindigkeit v_L zum Laserstrahl bewegenden Atoms verschiebt sich durch den Doppler-Effekt zu

$$\Delta\nu_D = -\frac{v_L}{c} \nu_0 = -\frac{v_L}{\lambda_0} . \quad (2.38)$$

Durch die Verteilung der Geschwindigkeiten und damit der unterschiedlichen Resonanzfrequenzen der Atome in einem zu untersuchenden Ensemble, ergibt sich daraus eine charakteristische Linienverbreiterung der Anregung. Im Falle eines thermischen Reservoirs von Atomen, die der Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung unterliegen, folgt daraus das Gauß-Profil der Anregung

$$I_G(\nu) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{2}{\Gamma_D} \exp \left[-\frac{4(\nu - \nu_0)^2 \ln 2}{\Gamma_D^2} \right] \quad (2.39)$$

mit der vollen Halbwertsbreite

$$\Gamma_D = \sqrt{\frac{8kT \cdot \ln 2}{mc^2}} \cdot \nu_0 . \quad (2.40)$$

Hierbei stellen T die Temperatur, k den Boltzmann-Faktor und m die Atommasse dar. Als Abschätzung in Vorgriff auf das in Kapitel 3 vorgestellte Experiment, ergibt sich für eine charakteristische Temperatur von $T = 2000$ K, eine Atommasse $m = 40$ u und eine Resonanzwellenlänge von $\lambda_0 = 423$ nm eine reine Dopplerbreite von etwa $\Gamma_D^{\text{LARISSA}} \sim 6$ GHz in Flugrichtung.

Um diese Dopplerbreite zu umgehen, die breiter als die Isotopieverschiebung zum Nachbarisotop ist, regt man in solchen Experimenten transversal zur Hauptausbreitungsrichtung der Atome an, da dadurch die mittlere Relativgeschwindigkeit der Atome zum Laserstrahl und damit die effektive Temperatur in Formel 2.40 reduziert wird. Zusätzlich ist es durch anti-paralleles Einstrahlen der Laser möglich, die Dopplerlinienbreite weiter zu reduzieren. Die Variation der Summe der resonanten Anregungsfrequenzen ist somit stark reduziert; bei dreifach-resonanter Anregung von Calcium wird mit dem in Kapitel 3.3 beschriebenen Aufbau letztendlich eine Dopplerbreite von < 20 MHz erreicht.

Der Fall eines reinen Gaußprofils gemäß 2.39 berücksichtigt nicht, daß jedes Atom einer beliebigen Geschwindigkeitsklasse keine delta-förmige Anregungsfunktion besitzt, sondern vielmehr selbst wieder einer Lorentzfunktion wie in 2.35 beschrieben unterliegt. Für eine realistische Beschreibung des Linienprofils muß demnach das Lorentzprofil mit dem Gaußprofil gemäß

$$I_V(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\nu' I_G(\nu') I_L(\nu - \nu') \quad (2.41)$$

gefaltet werden. Das daraus resultierende Linienprofil heißt *Voigtprofil*.

Die hier dargestellte Diskussion möglicher Linienformen vernachlässigt kohärente Prozesse, wie sie beispielsweise bei mehrstufig resonanter Anregung auftreten. Für eine präzise Beschreibung der Linienformen über eine einstufige Anregung eines Zwei-Niveau-Systems hinaus ist es daher nötig, den Dichtematrixformalismus anzuwenden und die dabei auftretenden Bewegungsgleichungen numerisch zu integrieren. Dies wurde bereits in [Noe99, Noe00] für das Beispiel der dreistufig resonanten Anregung von Calcium mit schmalbandigen cw-Lasern diskutiert.

In Abbildung 2.6 ist der analytisch ideale Fall dargestellt, in dem sich das Signal des selteneren Isotops klar vom Untergrund der Flanken des häufigeren Isotops abhebt, d.h. die optische

Selektivität zum Nachweis ausreichend ist. Reicht die Selektivität nicht aus, so daß die maximale Intensität des Spurenisotops unterhalb den Flanken liegt, muß das optische Verfahren mit einem zusätzlichen Trennprozeß kombiniert werden. Bei der durch Laseranregung gegebenen, elementselektiven Ionisation ist hierzu die Kopplung mit einem Massenspektrometer zur weiteren Isotopenselektion ausreichend. Für die hochauflösenden RIMS mittels schmalbandiger cw-Laser wurde hierzu ein Quadrupolmassenfilter verwendet, dessen Funktionsweise im folgenden Kapitel skizziert wird.

2.1.7 Sättigungskurven resonanter Laseranregung

Eine für jeden laserspektroskopischen Aufbau charakteristische Größe ist die sogenannte Sättigungsleistung. Der Vergleich von Sättigungsleistung und real zur Verfügung stehender Laserleistung zeigt, bis zu welcher Laserleistung noch mit einer vertretbaren Steigerung der Anregungseffizienz zu rechnen ist, bzw. ob die zur Verfügung stehende Laserleistung den Übergang bereits sättigt und zu einer Sättigungsverbreiterung und damit einem möglichen Selektivitätsverlust der Anregung beiträgt.

Sowohl im Fall kontinuierlicher als auch für gepulste Laser sei im folgenden nur der stationäre Fall beobachtet. Dies ist zulässig, sofern die Wechselwirkungszeit des Laserlichts mit dem Atomensemble sehr viel größer als die Rabifrequenz des untersuchten Übergangs ist. Im Falle der transversalen Laseranregung mit kontinuierlichen Lasern für die hochauflösende RIMS beträgt die Durchflugzeit der Atome durch die Laserstrahlen in der Größenordnung von $1 \mu\text{s}$. Für die in dieser Arbeit zur Laserionenquellen-Entwicklung eingesetzten gepulsten Laser beträgt die typische Pulsdauer etwa 50 ns. In beiden Fällen ist diese Näherung gültig.

Zur Herleitung der Sättigungskurve sei ein vereinfachtes Zwei-Niveau-System mit Grundzustand i und oberem Niveau k angenommen. N sei die Anzahl der Atome im Ensemble, beispielsweise die Anzahl aller Atome in der Wechselwirkungsregion. In Abwesenheit von Laserstrahlung seien alle Atome im Grundzustand. Bei resonanter Anregung der Atome reduziert sich die Anzahl zu [Dem00]

$$N_i = \frac{N}{1+S} \quad \text{mit} \quad S = \frac{I_{\text{Laser}}}{I_{\text{Sat}}} \quad . \quad (2.42)$$

S heißt Sättigungswert und ist das Verhältnis aus experimentell eingestrahelter Laserleistung I_{Laser} zur für diesen Übergang benötigten Sättigungsleistung I_{Sat} . Während der in Kapitel 2.1.2 eingeführte Sättigungsparameter Δ sich auf ein ideales Zwei-Niveau-System mit punktförmigen Atomensemble in Ruhe bezieht, beschreibt der Sättigungswert S das Sättigungsverhalten unter Einbeziehung aller experimenteller Parameter. Bei mehrstufiger resonanter Anregung und Ionisation läßt sich experimentell nur die Zahl N_k der angeregten Atome im oberen Zustand beobachten. Sie berechnet sich zu

$$N_k = N - N_i = N - \frac{N}{1+S} = N \frac{S}{1+S} \quad . \quad (2.43)$$

Daraus leitet sich für experimentell aufgenommene Sättigungskennlinien ein Fit der Form

$$\text{Zählrate}(I_{\text{Laser}}) \approx \frac{S}{1+S} = \frac{\frac{I_{\text{Laser}}}{I_{\text{Sat}}}}{1 + \frac{I_{\text{Laser}}}{I_{\text{Sat}}}} \quad (2.44)$$

her. In der Herleitung dieser Form der Sättigungskennlinie steckt die Annahme, daß die Laserleistung gleichmäßig auf alle Atome in der Wechselwirkungsregion wirkt. Dies ist für die unterschiedlichen experimentellen Aufbauten nur begrenzt gültig.

Für zylindrisch fokussierte Diodenlaserstrahlen in Wechselwirkung mit einem transversalen Atomstrahl, wie in Kapitel 3 beschrieben ist diese Annahme weitgehend gerechtfertigt. Auch für die in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Messungen an einer Oberflächenionenquelle, deren Austrittsöffnung von $\sim 100 \mu\text{m}$ sehr viel kleiner als der Durchmesser der Laserstrahlen ist, hat die Annahme einer homogenen Laserleistung über das gesamte Wechselwirkungsvolumen Gültigkeit. Werden die Laserstrahlen hingegen in ein Wechselwirkungsvolumen eingestrahlt, dessen Durchmesser etwa in der gleichen Größe wie der Durchmesser der Laserstrahlen oder darüber liegt, trifft obige Voraussetzung nicht mehr zu. Vielmehr muß in diesem Fall die Intensitätsverteilung innerhalb des Laserstrahlprofils berücksichtigt werden. Die in Kapitel 4 eingesetzten Ti:Sa-Laser weisen in guter Näherung ein zweidimensionales Gaußsches Strahlprofil auf [Hor03]. In den hier vorgestellten Messungen wurden die Strahlen auf einen Durchmesser von typischerweise kleiner $\sim 3 \text{ mm}$ fokussiert, was dem Durchmesser der Atomstrahlquellen entspricht. Die Laserleistung im Gaußschen Strahlprofil wird beschreiben durch

$$I_{\text{Laser}}(\vec{r}) = I_{\text{max}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{R^2}\right) \quad . \quad (2.45)$$

Entsprechend wird der konstante Sättigungswert S durch einen vom Ionisationsort abhängigen Sättigungswert

$$S(\vec{r}) = S_{\text{max}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{R^2}\right) \quad (2.46)$$

ersetzt. Die maximale Laserintensität I_{max} ebenso wie der Sättigungswert S_{max} wird bei $\vec{r} = 0$ angenommen, d.h. mittig auf der Achse der Laserstrahlen. Für die im Experiment beobachtete Zählrate ist eine Ersetzung von S in Formel 2.43 durch $S(\vec{r})$ und eine Integration über die beiden transversalen x - und y -Raumrichtungen notwendig. Demnach berechnet sich der erwartete Verlauf einer Sättigungskennlinie zu

$$\text{Zählrate}(I_{\text{Laser}}) \approx \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{S(\vec{r})}{1 + S(\vec{r})} dx dy \quad (2.47)$$

$$\approx \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{S_{\text{max}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2+y^2}{R^2}\right)}{1 + S_{\text{max}} \cdot \exp\left(-\frac{x^2+y^2}{R^2}\right)} dx dy = \frac{\pi R^2}{2} \quad (2.48)$$

$$\text{Zählrate}(I_{\text{Laser}}) \approx \ln(S_{\text{max}} + 1) \quad (2.49)$$

[Hor03]. Die ausgezeichnete Wiedergabe der gemessenen Sättigungskennlinien in den Kapiteln 4.3.1 bis 4.3.4 bestätigt die in dieser Herleitung getroffenen Annahmen. Abweichend von den durch 2.44 beschriebenen Sättigungskurven, weisen die aus 2.49 erwarteten Kurvenverläufe kein klassisches asymptotisches Sättigungsplateau auf, da der natürliche Logarithmus nicht konvergiert. Anschaulich wird dies dadurch verständlich, daß mit steigender Leistung unter dem Gauß-Profil immer mehr Regionen außerhalb der Achse der Laserstrahlen gesättigt werden und die Anzahl der angeregten Atome stetig weitersteigt. Die extrahierte Sättigungsleistung S_{max} entspricht dennoch dem klassischen Bild der Sättigungsleistung, ab der die Hälfte aller Atome im angeregten Zustand des Zwei-Niveaus sind, allerdings nur für das Ensemble der Atome genau auf der Mittelachse des Laserstrahls.

Für eine Diskussion der Sättigungsproblematik unter Berücksichtigung kürzerer Laserpulse als hier diskutiert, sei auf die Dissertation [Sew03] verwiesen.

2.2 Funktionsweise eines Quadrupol-Massenfilters

Beim Aufbau und der Konzeption des Experiments zur resonanten Ultraspurenbestimmung von ^{41}Ca stand die Entwicklung eines kompakten Systems in Vordergrund, das sich durch einfache Handhabbarkeit auszeichnet und von nur einem Experimentator bedienbar sein sollte. Zur Realisation höchster Spezifikationen entschied man sich als zusätzliches Trennverfahren neben der mehrstufigen resonanten Laseranregung und -ionisation für ein Quadrupol-Massenfilter (QMF).

Die Ursprünge der Technik des QMF lassen sich auf die ersten Veröffentlichungen von Wolfgang Paul [Pau53, Pau55, Pau58] zurückführen. Im Rahmen der weiteren Entwicklungen wurden in seiner Gruppe auch die ersten Fallen zur Speicherung von Ionen [Fis59, Daw67a, Daw67b] entwickelt. Dafür wurde Wolfgang Paul 1989 mit dem Nobelpreis für geehrt [Pau89]. Die Einsatzmöglichkeiten des QMF sind weitverzweigt [Daw95, Gho95]. Die Massenfilter und Ionenkäfige sind aus vielen Gebieten, wie etwa der analytischen Chemie, Kernphysik und Quantenoptik nicht mehr wegzudenken.

2.2.1 Feld- und Bewegungsgleichungen des idealen Quadrupol-Massenfilters

Die Funktionsweise des QMF beruht auf einem elektrischen Feld, das einen Ionenstrahl bei Durchflug durch den QMF nach seinen Massen trennt. Um eine hohe Transmission von Ionen durch das Feld zu ermöglichen, ist eine harmonische Rückstellkraft gegen Auslenkungen vom Feldmittelpunkt oder im zweidimensionalen Fall von der Feldachse nötig, die linear mit dem Abstand r zum Feldmittelpunkt anwächst:

$$\vec{F} = c \cdot \vec{r} \quad \text{mit} \quad |\vec{r}| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad . \quad (2.50)$$

Das allgemeingültigste Potential $\Phi(x, y, z, t)$, das diese Auswirkung auf ein geladenes Teilchen hat, schreibt sich in kartesischen Koordinaten in der Form:

$$\Phi(x, y, z, t) = \Phi_0(t) \cdot (ax^2 + by^2 + cz^2) \quad . \quad (2.51)$$

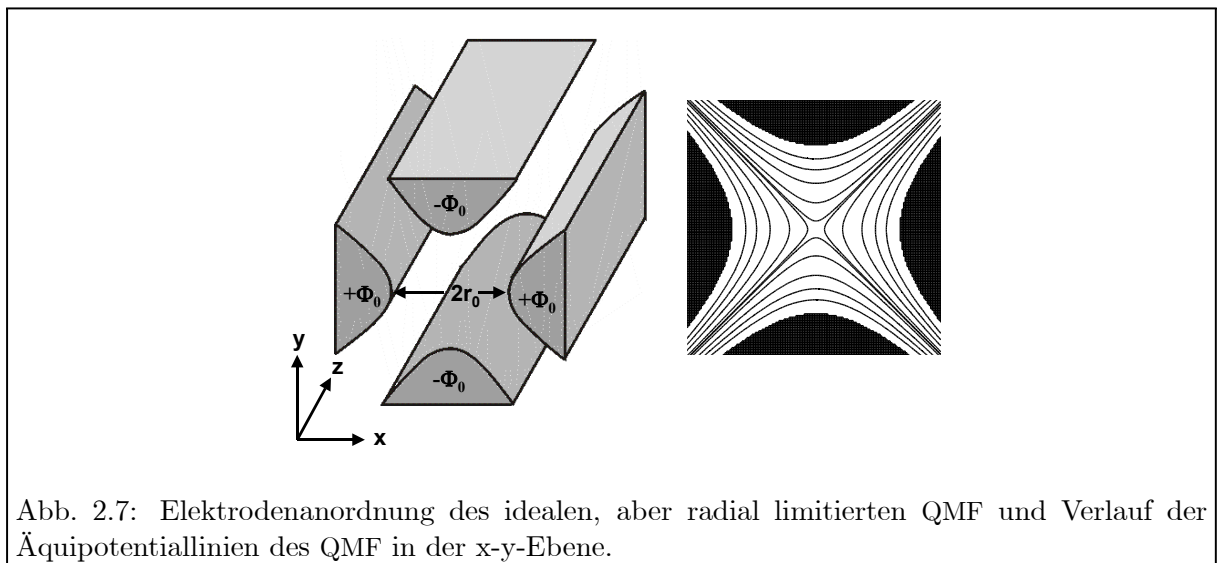


Abb. 2.7: Elektrodenanordnung des idealen, aber radial limitierten QMF und Verlauf der Äquipotentiallinien des QMF in der x-y-Ebene.

Unter Vernachlässigung von Raumladungen oder Untergrundionisationsprozessen im Quadrupolfeld ist die Ladungsdichte ρ im Feld gleich Null. Demnach muß die Laplace-Gleichung $\Delta\Phi = 0$ erfüllt sein. Damit ergibt sich aus Gleichung 2.51:

$$a + b + c = 0 \quad . \quad (2.52)$$

Die beiden trivialsten Lösungsmöglichkeiten hierfür lauten:

1. $a = -b$, $c = 0$
2. $a = b$, $c = -2a$

Der letztere Fall beschreibt die klassische dreidimensionale Paul-Falle, wie sie zum Speichern von Ionen eingesetzt wird. Detaillierte Beschreibungen und Untersuchungen hierzu finden sich in den Veröffentlichungen von [Daw75, Daw84a, Gho95] oder auch aus dem Institut für Physik der Universität Mainz [Wer96, Alh97]. In dieser Arbeit soll nur der erste Lösungsansatz verfolgt werden, der das Feld eines linearen Massenfilters behandelt. Wählt man für die frei zu definierenden Konstanten $a = 1/r_0^2 = -b$, so ergibt sich für den in z -Richtung transmittierenden QMF das Potential:

$$\Phi(\vec{r}, t) = \Phi_0(t) \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2} \quad . \quad (2.53)$$

Hierbei definiert r_0 den freien Feldradius von der z -Achse hin zu den Elektroden. Die daraus resultierenden Äquipotentiallinien sind in Abbildung 2.7 dargestellt. Für einen rein statischen Ansatz von Φ_0 wäre das derart generierte Potential auf einen Ionenstrahl in einer transversalen Richtung fokussierend und in der anderen Raumrichtung defokussierend. Dadurch würde ein Ionenstrahl stark aufgeweitet bis er nach kurzer Strecke gegen die Elektroden treffen und nicht weiter transmittiert würde. Daher bedient man sich des Prinzips der *starken Fokussierung mit alternierenden Gradienten*, wobei man für $\Phi_0(t)$ eine Superposition einer Gleichspannung U mit einer Wechselspannung V der Frequenz Ω wählt:

$$\Phi_0(t) = U + V \cdot \cos \Omega t \quad . \quad (2.54)$$

Einsetzen in Gleichung 2.53 ergibt dann das *ideale Quadrupolpotential*:

$$\Phi(\vec{r}, t) = (U + V \cdot \cos \Omega t) \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2} \quad . \quad (2.55)$$

Zum Verständnis der Massenfilter-Eigenschaften ist es notwendig, aus den Feldgleichungen die Lösungen der Bewegungsgleichungen eines Ions im QMF herzuleiten. Aus der allgemeinen Differentialgleichung

$$m \ddot{\vec{r}} + e \vec{\nabla} \Phi(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.56)$$

für ein einfach geladenes Teilchen der Masse m , ergeben sich durch Einsetzen von Gleichung 2.55 die entkoppelten Bewegungsgleichungen im Quadrupolpotential:

$$\ddot{x} + \frac{2e}{mr_0^2} \cdot (U + V \cdot \cos \Omega t) \cdot x = 0 \quad (2.57)$$

$$\ddot{y} - \frac{2e}{mr_0^2} \cdot (U + V \cdot \cos \Omega t) \cdot y = 0 \quad (2.58)$$

$$\ddot{z} = 0 \quad . \quad (2.59)$$

Diese Differentialgleichungen mit zeitabhängigen Koeffizienten in x - und y -Richtung stellen eine periodische Schwingungsbewegung um die z -Achse dar, welche die Ionen ausführen. Sie wird durch die sich periodisch verändernde Rückstellkraft hervorgerufen. Unabhängig davon driften die Ionen gemäß Bewegungsgleichung 2.59 gleichmäßig und gleichförmig entlang der z -Richtung des Quadrupolfelds. Mit der Einführung von Transformationsparametern a_u und q_u mit $u = x, y$

$$a_u = a_x = -a_y = \frac{8eU}{mr_0^2\Omega^2} \quad , \quad q_u = q_x = -q_y = \frac{4eV}{mr_0^2\Omega^2} \quad \text{und} \quad \Omega t = 2\xi \quad (2.60)$$

substituiert man die Gleichungen 2.57 und 2.58 in die Form der *Mathieu'schen Differentialgleichungen*, die in der mathematischen Literatur [McL47, Mei54] ausführlich diskutiert werden:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u + 2q_u \cdot \cos 2\xi) \cdot u = 0 \quad . \quad (2.61)$$

Bei fester Frequenz Ω der Wechselspannung stellt dabei ξ die Entwicklung in der Zeit dar. Eine allgemeine Lösung zu Gleichung 2.61 ist die Linearkombination zweier unendlicher Fourierreihen der Art

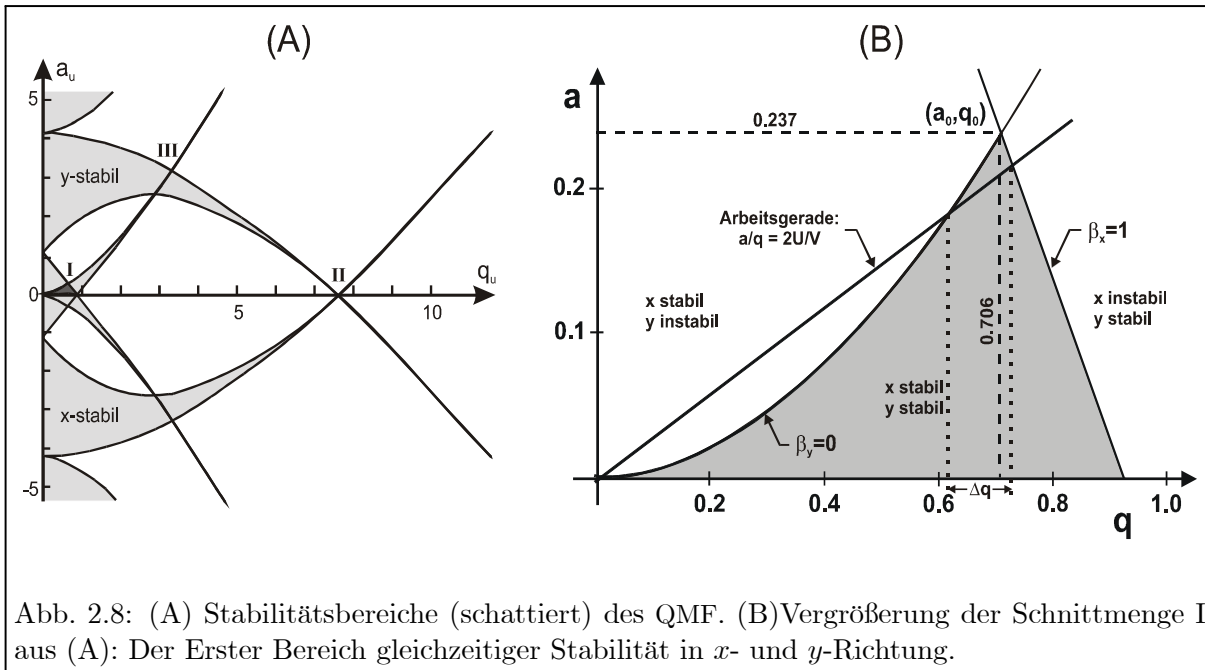
$$u(\xi) = \alpha_{\text{I}} \cdot e^{\mu_u \xi} \sum_{s=-\infty}^{\infty} c_{2s,u} e^{2is\xi} + \alpha_{\text{II}} \cdot e^{-\mu_u \xi} \sum_{s=-\infty}^{\infty} c_{2s,u} e^{-2is\xi} \quad , \quad (2.62)$$

mit den Konstanten α_{I} und α_{II} , die durch Anfangsbedingungen [$u(\xi = 0)$, $\dot{u}(\xi = 0)$] der Ionen beim Feldeintritt festgelegt werden. Die Koeffizienten $c_{2s,u}$ der Reihenentwicklung sind nur von den Parametern a_u und q_u abhängig. Sie können über rekursive Kettenbruchgleichungen berechnet werden und konvergieren für große $|s|$ schnell gegen Null [Pau58, Mar98]. Der Exponent $\mu_u = i\beta_u$ heißt der *charakteristische Exponent*. In Abhängigkeit von μ_u (und damit β_u) unterscheidet man zwischen *stabilen* Lösungen, d.h. Lösungen bei denen $u(\xi)$ für alle ξ beschränkt bleibt, und *instabilen* Lösungen, entsprechend Lösungen von $u(\xi)$, deren Amplitude für $\xi \rightarrow \infty$ bis zur Kollision mit den Elektroden unbeschränkt ansteigt. Die Lösungen untergliedern sich durch die Vorfaktoren $e^{\pm\mu_u \xi}$ in 2.62 in Abhängigkeit von μ_u in vier Gruppen:

1. μ_u ist reell \implies die Lösungen wachsen gemäß Gleichung 2.62 unbeschränkt an und sind daher instabil,
2. μ_u ist komplex \implies die Lösungen sind instabil (Ausnahme: spezielle Wahl der Anfangsparameter α_{I} und α_{II}),
3. $\mu_u = i\beta_u$ ist rein imaginär und β_u nicht ganzzahlig \implies die Lösungen sind periodisch und stabil,
4. $\mu_u = i\beta_u$ ist imaginär und β_u ganzzahlig \implies die Lösungen heißen *Mathieu'sche Funktionen*, sie bilden den Grenzübergang zwischen stabilen und instabilen Lösungen.

Der Parameter β_u ist durch die Transformationsparameter a_u und q_u bestimmt. Er läßt sich gleichfalls durch eine iterative Kettenbruchgleichung zu

$$\beta_u^2 = a_u + \frac{q_u^2}{(2+\beta_u)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(4+\beta_u)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(6+\beta_u)^2 - a_u - \dots}}} + \frac{q_u^2}{(2-\beta_u)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(4-\beta_u)^2 - a_u - \frac{q_u^2}{(6-\beta_u)^2 - a_u - \dots}}} \quad (2.63)$$



bestimmen. Damit lassen sich für die letzten beiden obigen Fälle 3. und 4. die Parameter von a_u und q_u berechnen, für welche die Lösungen 2.62 stabile Trajektorien bilden. Zur Veranschaulichung dieser Parameterschar wechselt man in den sogenannten $a - q$ -Raum, mit q_u auf der Abszisse und a_u auf der Ordinate. Es zeigt sich, daß die Schar von Parametern dabei zusammenhängende Flächen bildet, die in Abbildung 2.8(A) schraffiert dargestellt sind. Da sich die Lösungen in x - und y -Richtung in Gleichung 2.60 nur in ihrem Vorzeichen unterscheiden, erhält man die Lösung für beide Freiheitsgrade durch Spiegelung an den Koordinatenachsen. Notwendige Bedingung für die Transmission durch den QMF ist eine stabile Trajektorie der Ionen in beiden Raumrichtungen, so daß alle möglichen Parameter für eine Transmission durch den QMF in der Schnittmenge der gespiegelten Bereiche stabiler Trajektorien zu finden sind. Diese Flächen im $a - q$ -Diagramm nennt man auch *Arbeitsbereiche* des QMF. Generell ist der Betrieb des QMF in allen Arbeitsbereichen möglich, üblicherweise findet aber nur der Arbeitsbereich I Verwendung, so auch in dieser Arbeit. Untersuchungen zu den höheren Arbeitsbereichen II und III sind in [Daw84a, Daw84b, Daw95] beschrieben. In Abbildung 2.8(B) ist eine Vergrößerung des ersten Arbeitsbereichs dargestellt. Die Grenzen des Arbeitsbereichs gehorchen der Bedingung $\beta_y = 0$ bzw. $\beta_x = 1$. Der Schnittpunkt dieser Einhüllenden liegt bei $(a_0, q_0) = (0.237, 0.706)$. Erhöht man die an den Stäben anliegenden Spannungen U und V derart, daß das Verhältnis U/V konstant bleibt, so durchläuft man die sogenannte *Arbeitsgerade*. Entlang dieser Arbeitsgeraden schneidet man den Stabilitätsbereich im Intervall $\Delta q = \frac{4 e \Delta V}{\Delta m r_0^2 \Omega^2}$ wie in Abbildung 2.8(B) dargestellt.

Zum Verständnis der Massentrennung eines QMF ist abschließend eine Transformation des Stabilitätsdiagramms in das $U - V$ -Koordinatensystem notwendig, wie in Abbildung 2.9 dargestellt. Aus Gleichung 2.60 erkennt man, daß die Parameter a_u und q_u bei konstanter Gleich- und Wechselspannungsamplitude reziprok proportional zur Masse der Ionen sind. Daher wird bei größerer Masse die Spitze des Arbeitsbereichs erst bei größeren Spannungswerten von U und V erreicht. In der Folge werden beim Durchfahren einer "Arbeitsgeraden", die wie in Abbildung 2.9

dargestellt durch die Spitzen der Arbeitsbereiche verläuft, je nach Arbeitspunkt Ionen verschiedener Massen selektiert.

Durch die Steigung der Arbeitsgeraden bzw. das Verhältnis der Gleichspannung zur Wechselfeldamplitude kann damit das Massenaufklärungsvermögen des idealen QMF rein elektronisch frei gewählt werden, ohne mechanische Veränderungen etwa über Schlitzbreiten im Strahlengang vorzunehmen, wie es beispielsweise bei den in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Sektormagnet-Massenseparatoren notwendig ist. Die maximal mögliche Massenaufklärung des QMF würde erreicht, wenn die Arbeitsgerade nur noch durch die Spitzen $(a_0^{m_i}, q_0^{m_i})$ verlaufen und ein rein δ -förmiges Massenspektrum erwartet würde.

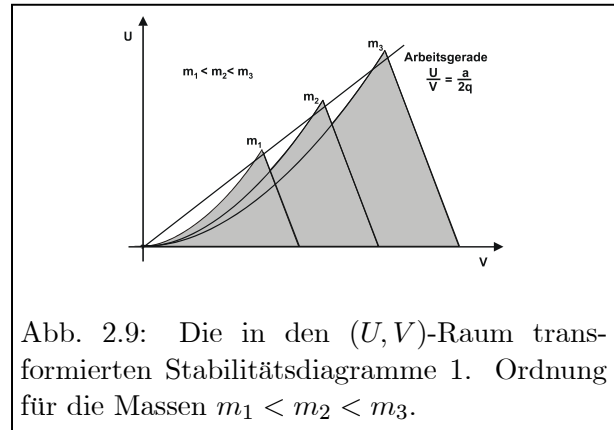


Abb. 2.9: Die in den (U, V) -Raum transformierten Stabilitätsdiagramme 1. Ordnung für die Massen $m_1 < m_2 < m_3$.

Zur besseren Illustration der Selektion anhand von Ionentrajektorien wurden in [Bla00b] bei stabilen $U - V$ -Parametern für eine Masse m_2 die Trajektorien für Ionen der höheren bzw. niedrigeren Nachbarmasse simuliert. Das Ergebnis ist in 2.10 dargestellt. Während die maximale Auslenkung der Ionen von der Feldachse für Ionen der Masse m_2 begrenzt bleibt (A), steigt in (B) die Amplitude der leichteren Massen in x -Richtung immer weiter an. Bei Ionen zu großer Masse (C) hingegen wächst die Amplitude in y -Richtung exponentiell an, bis sie gegen die Elektroden stoßen. Dies zeigt nochmals die Funktionsweise des Quadrupolstabsystems als Massenfilter.

Alternativ zum Verstimmen der Spannungsamplituden bei konstanter Hochfrequenz und Geometrie des QMF wäre gemäß Formel 2.60 auch eine reine Verstimmung der Hochfrequenz Ω bei konstanten Spannungsamplituden denkbar. Technisch wird die Hochfrequenz mit Amplituden

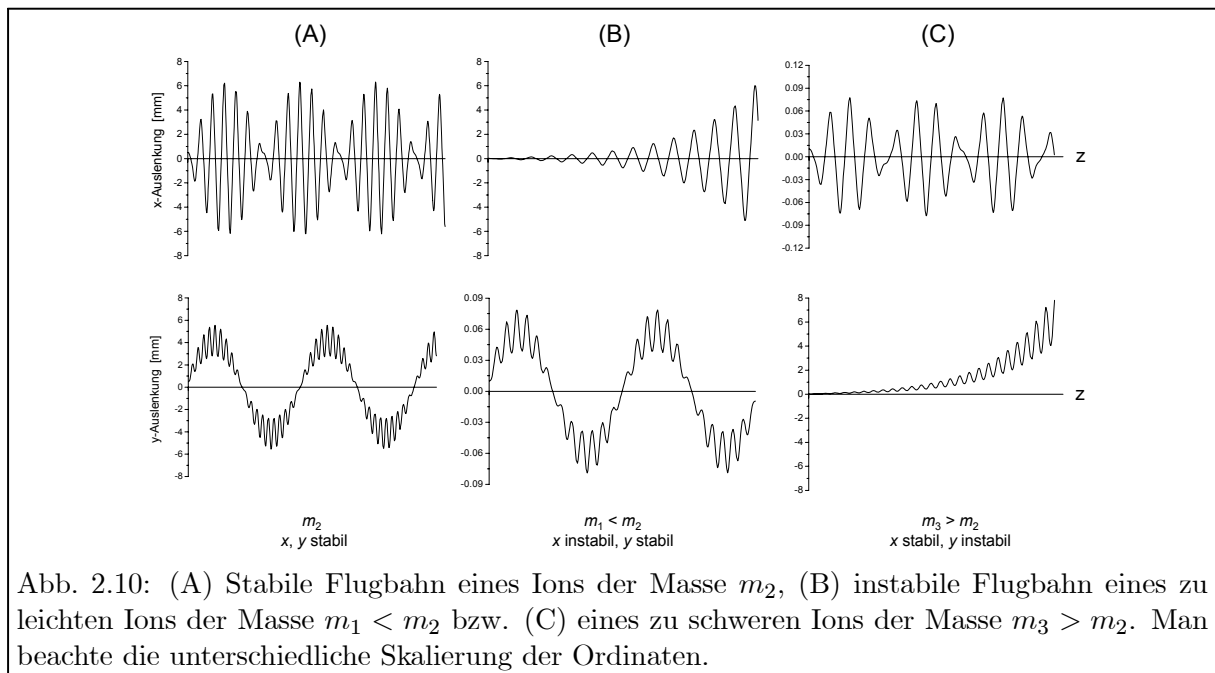


Abb. 2.10: (A) Stabile Flugbahn eines Ions der Masse m_2 , (B) instabile Flugbahn eines zu leichten Ions der Masse $m_1 < m_2$ bzw. (C) eines zu schweren Ions der Masse $m_3 > m_2$. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Ordinaten.

im kV-Bereich durch mehrere hintereinander geschaltete Schwingkreise hoher Güte erreicht, die induktiv miteinander gekoppelt sind und auf eine schmale Frequenzbreite adaptiert sind. Daher würde ein kontinuierliches *frequency sweeping* der Hochfrequenz einen weit höheren elektronischen und technischen Aufwand erfordern, weshalb diese Methode des Massenscans keine Anwendung gefunden hat. Gleiches gilt auch für die Änderung des freien Feldradius r_0 des QMF bei konstanten elektronischen Parametern.

2.2.2 Abweichungen des realen Quadrupol-Massenfilters

Der ideale QMF besteht aus vier hyperbolischen Elektroden unendlicher Länge. Die experimentelle Umsetzung eines realen Quadrupol-Massenspektrometers (QMS)⁴ findet sich in Abbildung 2.11. Dieser besteht aus einer Ionenquelle, zum Beispiel einer Elektronenstoß-, Laserionisations- oder Plasmaionenquelle. Die erzeugten Ionen werden durch eine Ionenoptik in das Stabsystem des QMF fokussiert. Die transmittierten Ionen werden dann durch eine Austrittslinse auf einen Detektor abgebildet und nachgewiesen. Im Vergleich zum zuvor diskutierten idealen QMF ergeben sich daraus die folgenden Abweichungen:

1. Das Stabsystem des QMF besitzt eine endliche Länge L , wodurch die Ionen dem Quadrupolfeld nur während einer endlichen Durchflugzeit ausgesetzt sind.
2. Die Stäbe haben einen runden statt hyperbolischen Querschnitt. Zwar bieten einige Hersteller kleine QMF-Aufbauten mit hyperbolischen Stabsystemen an, für größere Systeme werden jedoch aus Gründen der Fertigung und Justage weiterhin nur runde Stäbe eingesetzt. Die runde Stabform führt zu Abweichungen von dem in Gleichung 2.55 hergeleiteten Quadrupolfeld.
3. Beim Eintritt und Austritt aus dem Stabsystem driften die Ionen durch Randfelder des QMF und der Ein- bzw. Austrittslinsen an den Enden des Quadrupolfeldes.

Das Verständnis der Auswirkungen dieser Abweichungen und der daraus resultierenden Folgen auf die Spezifikationen und Peakformen des QMS ist Voraussetzung für die Erzeugung maxi-

⁴QMF wird zur Bezeichnung des Stabsystems verwendet, wohingegen das Gesamtsystem von Ionenerzeugung bis Nachweis als QMS bezeichnet wird.

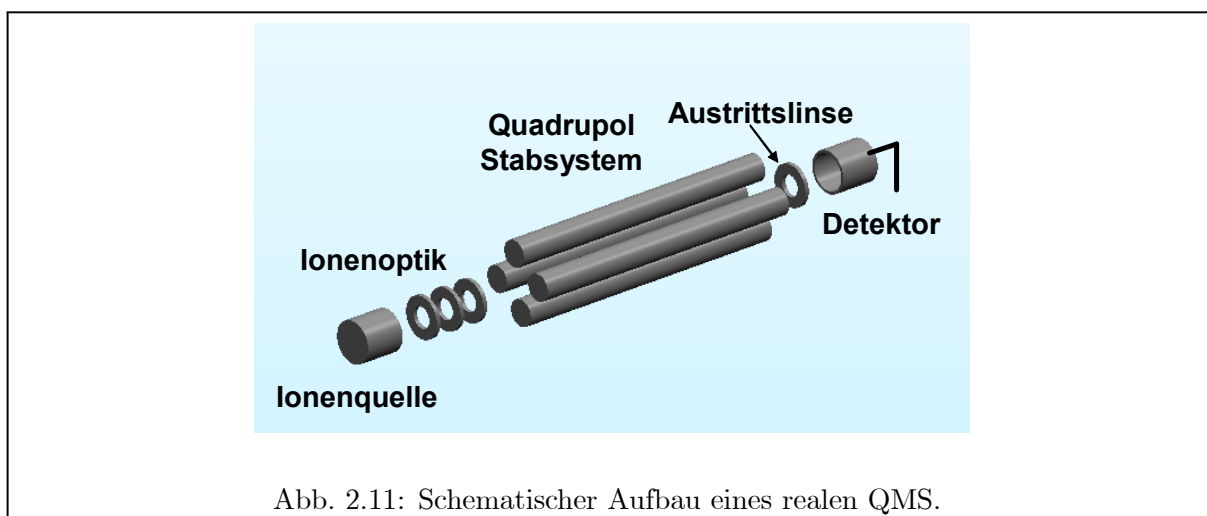


Abb. 2.11: Schematischer Aufbau eines realen QMS.

maler Selektion und eine präzise Bestimmung von Isotopenverhältnissen und soll im folgenden kurz skizziert werden.

Durch die endliche Länge des Stabsystems wird das Auflösungsvermögen des QMF reduziert, da Ionen falscher Masse bei ungünstigen Startparametern transmittiert werden können. Zwar wächst, wie in Abbildung 2.10 dargestellt, ihre Amplitude in einer Raumrichtung stetig an, doch wenn dieser Zuwachs ausreichend langsam geschieht, ist die Maximalamplitude beim Austritt aus dem Feld kleiner als der freie Feldradius, so daß das Ion nicht herausgefiltert wird. Das dadurch reduzierte *maximale Auflösungsvermögen* \mathfrak{R}_{\max} eines Quadrupol-Massenfilters wurde in der Arbeitsgruppe um Paul abgeschätzt zu [Pau58, Pau55]

$$\mathfrak{R}_{\max} = \frac{m}{\Delta m} \approx n^2/12.25 \quad . \quad (2.64)$$

Dabei ist n die Anzahl der Wechselspannungszyklen, die das Ion beim Durchflug durch den Massenfilter durchläuft. Der genaue Zahlenwert des Nenners hängt von der Geometrie und Ausführung des Stabsystems ab. Die Gültigkeit dieser Abschätzung konnte für den in dieser Arbeit verwendeten Aufbau mit großer Übereinstimmung verifiziert werden [Bla98]. Für alle Anwendungen des QMF in dieser Arbeit ($L = 210$ mm, $\Omega = 2.9$ MHz) wurde eine maximale Ioneneintrittsenergie in das Stabsystem von 5 eV verwendet, wodurch sich für die Massentrennung von Calciumisotopen

$$n = \nu t \approx \Omega L \sqrt{m/2E} \approx 110 \quad (2.65)$$

Hochfrequenzzyklen abschätzen lassen. Eingesetzt in Gleichung 2.64 läßt sich damit eine maximale Auflösung von $\mathfrak{R}_{\max} \approx 1000$ berechnen.

Durch die Wahl runder statt hyperbolischer Stäbe läßt sich das Feld nicht mehr durch den Ansatz 2.53 beschreiben. Vielmehr bedarf es zur Feldbeschreibung einer Multipolentwicklung

$$\Phi(\vec{r}, t) = [U + V \cos(\omega t)] \cdot \sum_{m=0}^{\infty} \left\{ C_m \left(\frac{r}{r_0} \right)^m \cdot \cos(m\theta) \right\} \quad (2.66)$$

mit r_0 dem freien Feldradius und $\theta = \arctan(y/x)$. Fordert man weiterhin, daß das elektrische Potential sein Vorzeichen invertiert, wenn $\theta \rightarrow \theta \pm \pi/2$, so folgt aus dieser Symmetriebedingung für den letzten Term in Gleichung 2.66

$$\cos\left(m \frac{\pi}{2}\right) = -1 \quad . \quad (2.67)$$

Demnach kann m nur Werte $m = 2, 6, 10, 14, \dots, 2(2n+1)$ annehmen. Eingesetzt in 2.66 ergibt sich daraus für das Feld des realen QMF:

$$\Phi(\vec{r}, t) = [U + V \cos(\omega t)] \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ C_n \left(\frac{r}{r_0} \right)^{2(2n+1)} \cdot \cos[2(2n+1)\theta] \right\} \quad . \quad (2.68)$$

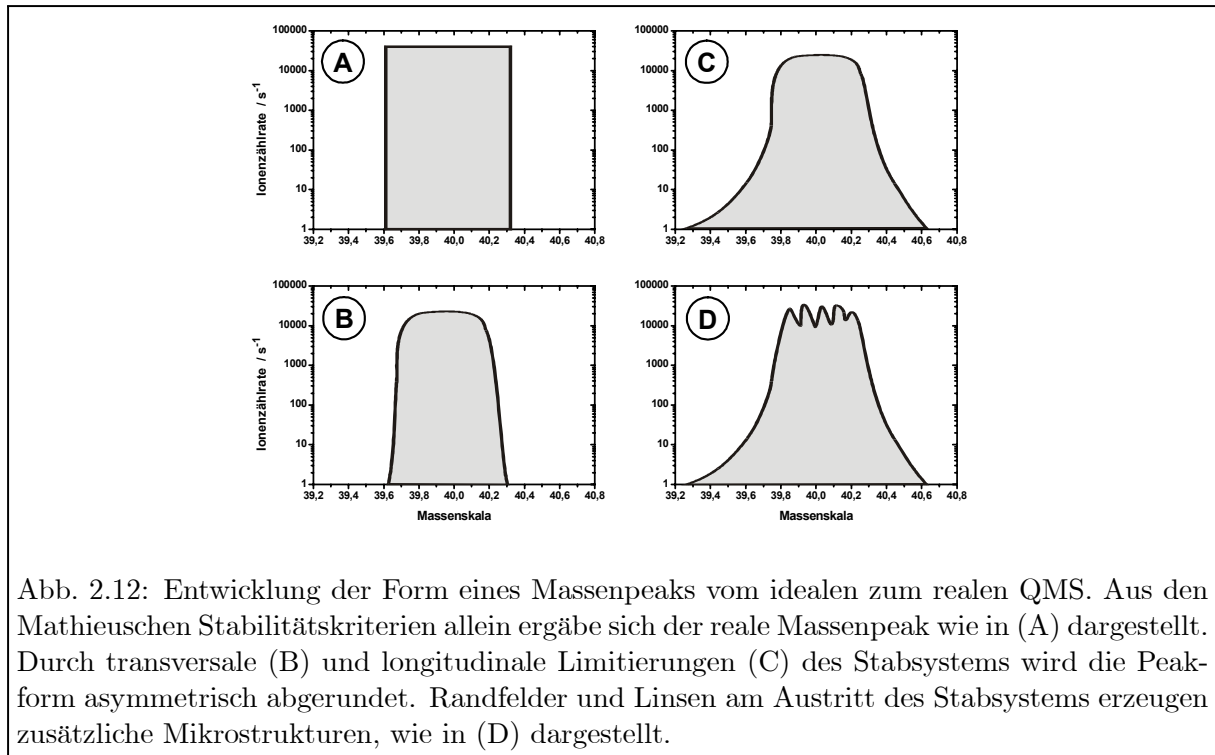
Reduziert man Gleichung 2.68 auf den ersten Summanden für $n = 0$, so führt man das Feld in das Feld des idealen QMF aus Gleichung 2.55 zurück. Während die Bewegungsgleichungen in x - und y -Richtung wie in den Formeln 2.57 und 2.58 gezeigt, für $n = 0$ entkoppelt sind, hebt die Multipolentwicklung in den höheren Ordnungen von n diese Entkopplung auf. Durch den Wichtungsfaktor $\frac{r}{r_0}^{2(2n+1)}$ tragen diese Auswirkungen der höheren Ordnungen aber erst im weiter

von der Feldachse entfernten Raum bei. Ausreichend nahe an der Achse eingeschossene Ionen werden von den Abweichungen durch ein rundes Stabsystem wenig beeinflusst. Durch das Einbringen zusätzlicher Korrektorelektroden versuchen verschiedene Hersteller die Abweichungen des realen vom idealen Quadrupolfeld weiter zu minimieren. Mittels simulierter Feldverteilungen realer QMF-Geometrien im Vergleich zu den aus Gleichung 2.68 beschriebenen Feld, konnten in [Bla98] die Koeffizienten C_n der höheren Ordnungen in n für zwei kommerzielle QMF Stabsysteme verglichen und ihre Wichtungsfaktoren abgeschätzt werden. Für das in dieser Arbeit zum Spurennachweis von ^{41}Ca eingesetzte Stabsystem wurden die Wichtungsfaktoren $C_2 = 1$, $C_6 = 0,008$ und $C_{10} = 2 \cdot 10^{-5}$ abgeschätzt.

Zusätzliche Einflüsse auf die Transmission durch den QMF rühren von den Randfeldern und Ein- bzw. Austrittslinsen des Stabsystems her. Der größte Effekt hierbei wurde in dem in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Aufbau der Austrittslinse zugeordnet. Ein monoenergetischer und gut fokussierter Ionenstrahl vollführt wie bereits in Abbildung 2.10 gezeigt, eine Kombination aus Mikro- und Makrobewegung in beide transversalen Raumrichtungen. Die Lage der Extrema der Makrobewegung eines Ionenensembles ist dabei wenig von der ursprünglichen Ablenkung oder von der Feldphase bei Eintritt der Ionen in das Feld, sondern vielmehr von ihrer Energie und ihren a - und q -Parameter, bzw. den zugehörigen U - und V -Spannungsamplituden, abhängig. Beim Scannen entlang der Arbeitsgeraden treten demnach abwechselnd Maxima und Minima an der Stelle der Austrittslinse auf. Da die Austrittsblende des QMS im verwendeten Aufbau kleiner als der freie Feldradius r_0 ist, treffen im Falle eines Maximums der Makrobewegung an dieser Stelle Ionen auf die Austrittslinse und werden entsprechend nicht weiter transmittiert. Dies führt zu einer Reduktion der Transmission für diese Arbeitsparameter. Beim Scan entlang der Arbeitsgeraden, d.h. beim Verstimmen dieser Arbeitsparameter, werden demnach immer wieder Einbrüche der Transmission beobachtet. Experimentell wurden dabei Transmissionverluste bis zu 30 – 40 % beobachtet.

Mit zunehmender Energieverteilung des Ionenstrahls verschmieren sich die Lagen der Extrema der Makrobewegung für ein Ionenensemble im QMF. Demzufolge gibt es keine scharfen Maxima oder Minima am Ort der Austrittslinse mehr, wodurch scharfe Transmissionseinbrüche beim Scannen entlang der Arbeitsgerade nicht mehr beobachtet werden. Durch einen Vergleich von Messungen in Abhängigkeit der Arbeitsparameter mit simulierten Ionenensembles unterschiedlicher Energieverteilung ist es jedoch auch umgekehrt möglich, aus den experimentell beobachteten Transmissionseinbrüchen auf die Energieverteilung des Ionenstrahls zu schließen. Dies wurde in [Bla00c] durchgeführt und zeigte eine Energieverteilung von nur 0,4 eV für Laserionisation gegenüber 1,3 eV für Elektronenstoßionisation.

Aus den oben genannten Effekten läßt sich das Profil eines realen Massenpeaks des QMS vom idealen QMF ableiten. Wie in Abbildung 2.12 (A) gezeigt, wird beim Scan unterhalb der Spitze des Arbeitsbereichs im U-V-Diagramm ein rechteckiger Massenpeak erwartet. Da aber einige der stabilen Trajektorien eine maximale Amplitude größer r_0 aufweisen, werden sie nicht transmittiert, was zu einer Abrundung des Massenpeaks an der Spitze führt, wie in Abbildung 2.12 (B) schematisch dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Form der Trajektorien in der x - und y -Ebene resultiert daraus ein asymmetrisches Peakprofil mit stärkerer Ausprägung zu höheren Massen. In Folge der endlichen Länge werden auch Ionen durch das Stabsystem transmittiert, deren Startparameter eigentlich zu keiner stabilen Trajektorie führen sollten. Dies wirkt sich in den seitlichen Ausläufern des Massenpeaks in Abb 2.12 (C) aus. Letztlich beobachtet man auf der Spitze des Massenpeaks Intensitätsschwankungen, die durch Transmissionsverluste



am Feldaustritt hervorgerufen werden.

Die genaue Kenntnis der Form dieser Massenpeaks ist notwendig, um bei Isotopenverhältnismessungen Massendiskriminierungseffekte zu vermeiden, welche die Isotopenverhältnisse verfälschen würden.

.

Kapitel 3

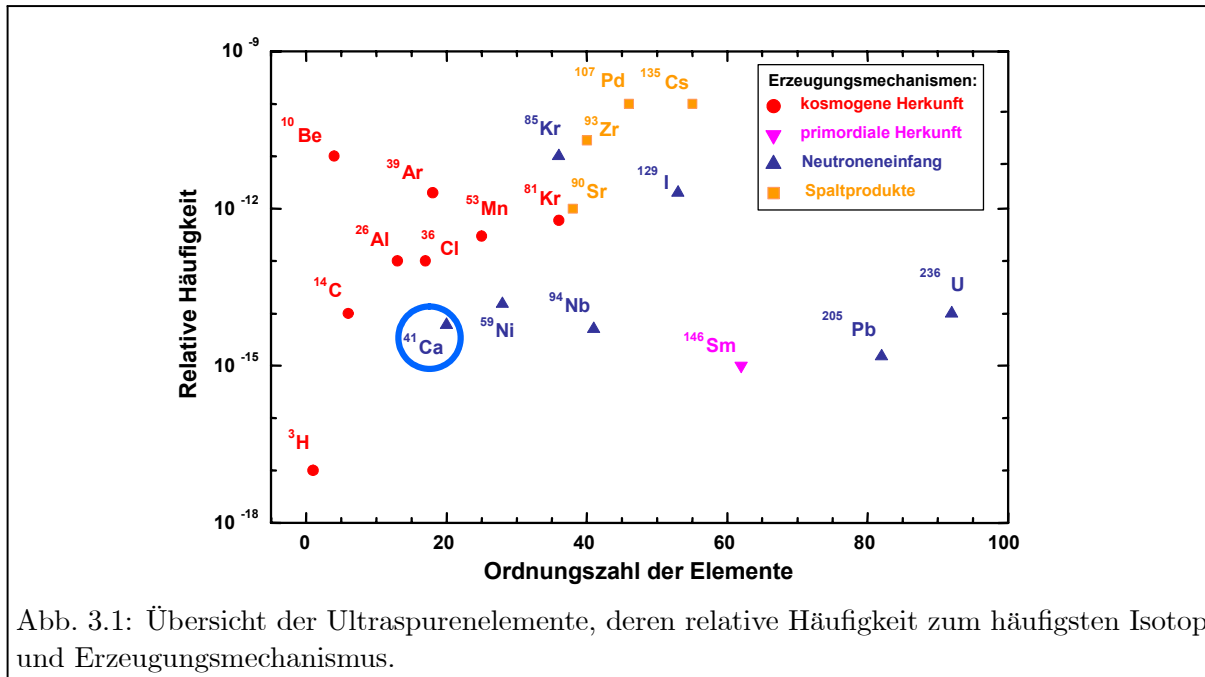
Hochauflösende RIMS an ^{41}Ca

3.1 Motivation und Einleitung

Ultrapurenisotope sind in der Natur höchst selten vorkommende radioaktive Isotope, die Lebensdauern von zumeist einigen Tausend bis zu Millionen von Jahren haben. Sie definieren sich durch ihre relative Häufigkeit zum dominierenden Isotop des Elements, die in einem Isotopenverhältnis-Bereich von unterhalb 10^{-9} rangiert. Man kennt derzeit etwa 20 solcher experimentell zugänglicher Ultrapurenisotope, die in Abbildung 3.1 abgebildet sind. Dabei unterscheidet man zwischen Isotopen natürlicher und künstlicher Herkunft. Rein natürliche Ultrapurenisotope sind primordialer ($t_{1/2} > 10^9$ a) oder kosmogener Herkunft wobei sie im Allgemeinen durch Supernovae, durch schnellen oder langsamen Neutroneneinfang oder Spallation gebildet werden. In der Umwelt finden sich aber auch durch Menschenhand erzeugte Ultrapurenisotope, die beispielsweise durch Neutroneneinfang z.B. in hohen Neutronenflüssen in Kernreaktoren oder durch Nuklearwaffen und deren Tests entstanden sind. Ein weiterer künstlicher Produktionskanal ist die Kernspaltung, in deren Folge Spaltfragmente außerhalb des Stabilitätsbereichs der Nuklidkarte gebildet werden, die sich in geringen Spuren auch in der Natur nachweisen lassen. Ein Vertreter dieser Gattung ist ^{90}Sr , das bereits durch Resonanzionisation in kollinearere Geometrie (RISIKO)¹ in Mainz in Umweltproben nachgewiesen wurde [Wen97].

Die seltenen Ultrapurenisotope bieten als Sonden eine einzigartige Möglichkeit, natürliche oder anthropogene Prozesse aus der Natur im Labor zu untersuchen [Mic99]. So eignen sich Ultrapurenisotope für Migrationsstudien in der Natur oder Biomedizin, wie in Kapitel 3.1.3.1 näher diskutiert wird. Über den Nachweis von Ultrapurenisotopen in Meteoritenproben können Schlüsse über deren Herkunft und Geschichte gezogen werden. Voraussetzung hierfür ist die Kenntnis der zugrundeliegenden Produktionsmechanismen der Ultrapurenisotope, wie sie in Kapitel 3.1.3.2 an einem Beispiel referiert werden. Eine erste Anwendung für die hochauflösende Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) an Ultrapurenisotopen hat sich in der Arbeitsgruppe LARISSA auf dem Gebiet der Dosimetrie in der Umweltp Physik ergeben; Ergebnisse hierzu sind in Kapitel 3.1.3.4 zusammengefaßt. Die bei weitem bekannteste Anwendung von Ultrapurenisotopen ist hingegen die Altersdatierung. Mittlerweile hat sich das als *Radiocarbon-*

¹Der Experimentname RISIKO steht als Acronym für **R**esonanz**I**onisations-**S**pektroskopie **I**n **K**ollinearere Geometrie.



methode bekanntgewordene Meßverfahren, das auf Isotopenverhältnismessungen von $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ beruht, als das Standardverfahren der Archäologie etabliert.

Diese Dissertation konzentriert sich beim Ultrapurennachweis auf die Entwicklung eines Meßverfahrens für ^{41}Ca unter Verwendung der RIMS und dessen Anwendungen. Im folgenden werden daher dieses Verfahren zusammen mit den derzeitigen Konkurrenzmethoden vorgestellt und ein Überblick über die unterschiedlichen Anwendungsgebiete von ^{41}Ca gegeben.

3.1.1 Calcium und das langlebige Isotop ^{41}Ca

Mit einem Massenanteil von etwa 4 % ist Calcium das fünfthäufigste Element in der Erdkruste. Calcium hat sechs stabile Isotope: $^{40,42,43,44,46,48}\text{Ca}$. Mit einigen wenigen Ausnahmen in Meteoriteneinschlüssen ist das natürliche Isotopenverhältnis der stabilen Isotope im Sonnensystem konstant [Rus78]. Die Häufigkeiten der stabilen Isotope sind stark anisotrop: das häufigste Isotop ^{40}Ca hat einen relativen Anteil von 97 %, wohingegen ^{46}Ca mit nur 32 ppm zum Gesamt-Calciumgehalt beiträgt.

Das Vorkommen des radioaktiven Isotops ^{41}Ca auf der Erde ist von kosmogenem oder anthropogenem Ursprungs. Durch Wechselwirkung der verschiedenen Bestandteile der kosmischen Strahlung mit der Atmosphäre werden Neutronen erzeugt. Beim Durchflug der Atmosphäre zur Erdoberfläche hin thermalisieren diese Neutronen und bilden schließlich durch Neutroneneinfang via $^{40}\text{Ca}(n_{\text{therm}},\gamma)^{41}\text{Ca}$ in stabilem Calcium das Isotop ^{41}Ca . Im Gegenteil zu ^{14}C wird demnach das Isotop ^{41}Ca nicht in der Atmosphäre, sondern in den obersten Schichten der Erdoberfläche bis zu einer Tiefe von ca. 2 m gebildet. Gleichfalls durch Neutroneneinfang, doch mit Neutronenflüssen weit höherer Fluenzen, wird das anthropogene ^{41}Ca auch in Kernreaktoren oder bei überirdischen Kernwaffentests erzeugt [Zer97]. Dennoch ist der Anteil an künstlich erzeugtem ^{41}Ca an der Calcium-Gesamtmenge auf der Erde verschwindend gering.

Als Resultat einer langen Halbwertszeit von $1,04(5) \times 10^5$ Jahren [Pau91] und der ständigen

Nachbildung von ^{41}Ca in der Natur, stellt sich ein Gleichgewicht aus Erzeugung und Zerfall ein. Dieses natürliche Vorkommen des eigentlich radioaktiven Isotops wird bei einer relativen Häufigkeit von etwa 10^{-14} bis 10^{-15} erwartet [Rai79], wofür derzeit jedoch noch keine konvergierenden Messergebnisse vorliegen. Der Zerfall von ^{41}Ca geschieht ausschließlich über Elektroneneinfang (ec) in den Grundzustand von ^{41}K und setzt dabei niederenergetische Röntgenstrahlung (<420 keV) und Auger-Elektronen mit gleichfalls verhältnismäßig niedriger Energie unterhalb 3.6 keV frei.

3.1.2 Alternative Nachweismethoden zur RIMS für ^{41}Ca

Für den Nachweis von radioaktiven Isotopen, in diesem Falle ^{41}Ca , bieten sich zwei generell alternative Nachweisverfahren an. Der konzeptionell einfachere Ansatz betrifft radiometrische Verfahren, welche die Zerfälle der Radioisotope nachweisen. Diese Methoden sind jedoch nur bedingt einsetzbar und werden stark erschwert, wenn die Strahlung des zerfallenden Isotops nur schwachenergetische Komponenten freisetzt, die Halbwertszeit groß oder die Häufigkeit des nachzuweisenden Isotops in einer Probe sehr gering ist. All diese Rahmenbedingungen sind für die Mehrheit der Ultrapurenisotope wie auch ^{41}Ca gegeben. Ein radiometrischer Nachweis eignet sich daher nur für wenige der in Abbildung 3.1 gegebenen Isotope und auch dort nur in vereinzelt Fällen. Für alternative Nachweisverfahren finden massenspektrometrische Systeme Anwendung, welche *direkt die Atome statt deren Zerfälle zählen*. Ein Überblick über die kaum noch überschaubare Vielzahl an massenspektrometrischen Verfahren ist in [Moe97] bzw. [Bec00] gegeben.

Die Anforderungen an ein Massenspektrometer für den Nachweis von ^{41}Ca leiten sich wie folgt ab. Durch die geringen Mengen dieses extrem seltenen Ultrapurenisotops in natürlichen und künstlichen Proben muß das Nachweisverfahren eine entsprechend hohe Effizienz zum Erzielen niedriger Nachweisgrenzen aufweisen. Für einen möglichst hohen Probendurchsatz und zur Vermeidung von Kontaminationen bei der Aufarbeitung, ist eine möglichst einfache Vorbereitung erstrebenswert. Die Anwesenheit des um mehrere Größenordnungen häufigeren dominierenden Isotops ^{40}Ca macht eine Massentrennung mit ausreichender Isotopenselektivität notwendig. Zudem muß die Unterdrückung isobarischer Interferenzen zum Nachweis von ^{41}Ca gewährleistet werden. Neben molekularen Interferenzen stellt das stabile Isobar ^{41}K , das in allen untersuchten analytischen Proben in großen Mengen vorkam, die größte Störquelle auf dem Massenkanal des Isotops ^{41}Ca dar. Die benötigte Isobarselektivität hierfür kann durch die Kopplung eines selektiven Ionisationsprozesses mit dem Massenspektrometer geschehen, wie bereits in Abbildung 2.1 illustriert wurde. Da die überwiegende Mehrheit analytischer Massenspektrometer, wie beispielsweise für die thermische Ionisations-Massenspektrometrie (TIMS), diese Kombination nicht gewährleistet, eignet sich diese nur für den Nachweis von ^{41}Ca in hohen Anreicherungsgraden im Bereich von 10^{-1} bis 10^{-4} . Eine kurze Beschreibung der Methoden, mit denen die Isotopenverhältnisse von $^{41}\text{Ca}/^{tot}\text{Ca}$ in niedrigeren Konzentrationen bestimmt werden konnten, finden sich in den folgenden Absätzen.

3.1.2.1 Radiometrische Nachweis-Methoden

Trotz der zuvor genannten Schwierigkeiten, sowohl durch den Zerfallsprozeß als auch die geringe Häufigkeit von ^{41}Ca , finden sich in der Literatur zwei erfolgreiche Experimente zum Nachweis von ^{41}Ca mit radiometrischen Verfahren.

Flüssig-Szintillatoren:

Durch β -Nachweis der 3,6 keV Auger-Elektronen gelang es Suárez et al [Sua00] mittels Flüssig-Szintillatoren ^{41}Ca in Form von Calciumcarbonat in saurer Lösung nachzuweisen. Für eine Meßdauer von vier Stunden wurde eine Nachweisgrenze von 0,29 Bq demonstriert. Nachteil dieses Verfahrens ist der immens hohe Aufwand an chemischer Probenvorbereitung und Abtrennung aller anderen störenden radioaktiven Isotope in der zu untersuchenden Probe. Demgegenüber birgt dieses Verfahren den Vorteil, unabhängig von dominierenden, stabilen Isotopen zu sein, die bei massenspektrometrischen Verfahren aufwendig unterdrückt werden müssen.

Röntgenspektrometrie:

Itoh et al demonstrierten in [Ito02] den Nachweis von ^{41}Ca in Betonproben mit Niederenergie-Röntgenspektrometrie. Nach Lösung der Proben in Säure wurden Kontaminationen wie etwa ^{133}Ba und ^{152}Eu durch mehrmalige Abtrennung in Ionentauscher-Säulen entfernt. Bei einer Meßdauer von etwa 70 Stunden konnte eine Nachweisgrenze von 8 Bq/g abgeschätzt werden. Diese spezifische Aktivität entspricht einem Isotopenverhältnis $^{41}\text{Ca}/^{tot}\text{Ca}$ von 10^{-7} bis 10^{-8} , wie es nur durch sehr hohe Neutronenflüsse erzeugt werden kann. Der in [Ito02] propagierte Kostenvorteil dieser Methode gegenüber hochselektiven Nachweisverfahren steht weit hinter der zu geringen Selektivität und der unpraktikablen Meßdauer des Verfahrens zurück.

3.1.2.2 Beschleuniger-Massenspektrometrie

Unter den Methoden mit höchster Isobaren- und Isotopenselektivität zum Ultrapurennachweis hat sich die Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) für eine Vielzahl von Ultrapurenisotopen erfolgreich als Standardverfahren etabliert [Tun98, Fif99]. Außer dem Nuklid ^{14}C zur Radiocarbonmethode sind dies hauptsächlich ^{10}Be , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{41}Ca , ^{99}Tc und ^{129}I [Fif99, Fif00], sowie neuerdings auch schwere Isotope wie beispielsweise ^{236}U [Ste02] und ^{244}Pu . Hauptunterscheidungsmerkmal zu konventionellen Massenspektrometern, ist die charakteristische Beschleunigungsspannung der Ionen, die für "große" Anlagen im Bereich von 5 bis 25 MV liegt.

Eine schematische Zeichnung des Aufbaus eines typischen Beschleuniger-Massenspektrometers

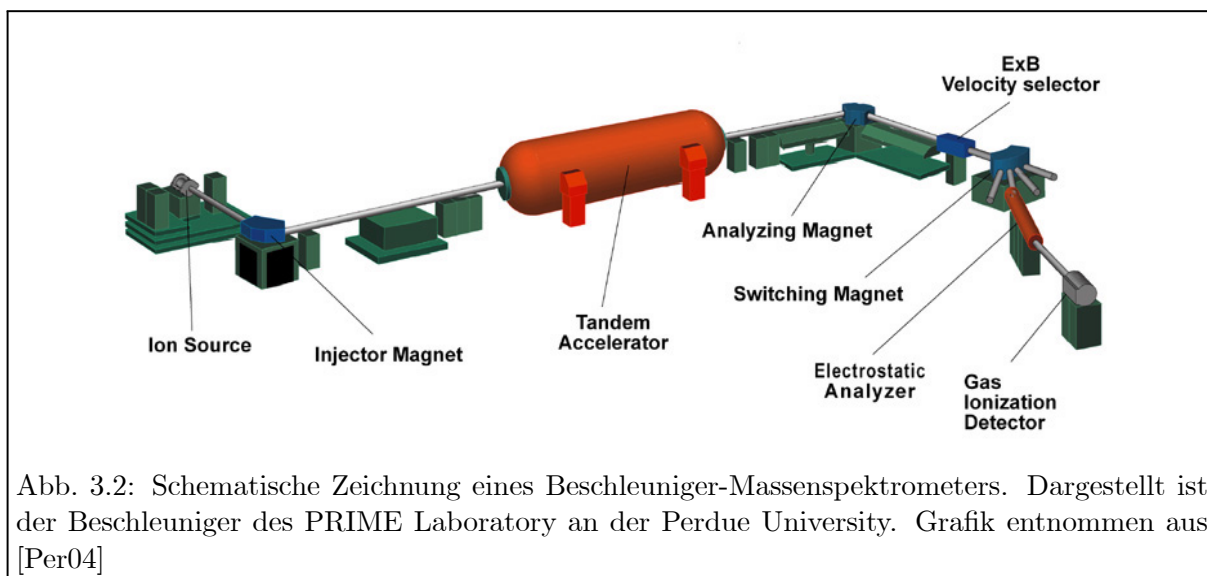


Abb. 3.2: Schematische Zeichnung eines Beschleuniger-Massenspektrometers. Dargestellt ist der Beschleuniger des PRIME Laboratory an der Perdue University. Grafik entnommen aus [Per04]

ist in Abbildung 3.2 gegeben. In einer Probe liegt das zu untersuchende Element nach chemischer Vorbereitung in geeigneter molekularer Form vor. Durch eine Sputterquelle und eine Vorbeschleunigungsstrecke wird ein negativer Molekülionen-Strahl gebildet, der von einem Injektor-Magnet vorselektiert und in einen Tandem Beschleuniger geleitet wird. Durch die hohen positiven Betriebsspannungen im Beschleuniger werden die Molekülionen mit hoher Energie auf ein sogenanntes *Stripper*-Target in der Mitte des Beschleunigers geschossen. Man unterscheidet dabei zwischen Folien- oder Gastargets. Die Stripper brechen bei diesen Molekülenergien sämtliche molekularen Verbindungen in die atomaren Bestandteile auf und ionsieren diese. Die daraus resultierenden mehrfach positiv geladenen Ionen werden dann im zweiten Teil der Tandem-Beschleuniger Struktur im entgegengesetzten Potentialverlauf nachbeschleunigt und in einem nachfolgenden Dipolmagnet nach ihrer Masse getrennt. Die häufigen, stabilen Isotope werden danach in einem Faraday-Detektor aufgefangen und der resultierende Strom gemessen. Das Ultrapurenisotop wird zeitgleich in einer spezialisierten Detektoreinheit nachgewiesen, die eine Selektivität gegenüber störenden Isobarenkontaminationen gewährleistet. Diese sind beispielsweise $\Delta E/E$ -Ionisationskammern in Kombination mit Flugzeit-Massenspektrometern [Mue90].

Der entscheidene Trick in dem Verfahren liegt dennoch in der Ionenquelle bzw. in der chemischen Ausgangsform, aus der der Ionenstrahl geformt wird. So wird ein Ultrapurennachweis erst möglich, wenn das seltene Isotop in eine Form gebracht werden kann, die für konkurrierende Isobare nicht möglich ist. Dieser Grundstein für die Isobareselektivität der AMS für ^{41}Ca liegt beispielsweise im Hydrid-Molekül $^{41}\text{CaH}^{3-}$, da das Isobar ^{41}K kein stabiles, negativ geladenes Hydrid-Ion bildet.

Dem enormen experimentellen Aufwand der "großen" AMS-Einrichtungen steht nach jahrzehntelangen Entwicklungsphasen eine vollständige Automatisierung moderner Anlagen gegenüber, die über 100 Proben inklusive Standard- und Blindproben pro Meßrun vermessen können. Weiterhin drängen aktuell immer weiter miniaturisierte AMS-Anlagen mit unter 1 MV Beschleunigungsspannung auf den Markt, die von kommerziellen Anbietern als Komplettsystem für unter 1000 k€ angeboten werden. Diese ersten "kleinen" Anlagen erreichen zu diesem Zeitpunkt noch keine Isotopenverhältnissbereiche von etwa 10^{-13} und darunter, sind aber für die Vielzahl von Anwendungen, beispielsweise zur Altersdatierung von ^{14}C , ausreichend und kommen der Idee eines *tablettop*-Aufbaus bereits sehr nahe [Syn00, Sto04, Fif04].

3.1.2.3 Atomic Trap Trace Analysis

Die jüngste Technik zum Ultrapurennachweis ist die *atomic trap trace analysis* (ATTA), die ähnlich der RIMS die Selektivität und quantenoptischen Eigenschaften resonanter Anregung mit Laserlicht nutzt. Im Gegensatz zur mehrstufigen Laseranregung der RIMS in hochgelegene Energieniveaus des Atoms wird hier nur der erste Anregungsschritt aus dem Grundzustand oder einem metastabilen Zustand resonant getrieben. Die hohe Selektivität des Verfahrens beruht auf der mehrfachen Anregung dieses Übergangs, dessen Selektivität sich mit der Anzahl der Anregungen potentielliert. Die Anwendbarkeit der ATTA zum Ultrapurennachweis wurde erstmals von Lu und Mitarbeitern am ANL an den Krypton Isotopen ^{81}Kr und ^{85}Kr gezeigt [Che99], wodurch vor kurzem die Altersdatierung von Grundwasser in der ägyptischen Wüste gelang [Stu04]. Im letzten Jahr gelang dieser Arbeitsgruppe mit der ATTA die Bestimmung des Ladungsradius am borromäischen System ^6He [Wan04]. Da im Rahmen dieser Arbeit für Vergleichsmessungen auch diese Methode eingesetzt wurde, sei sie im folgenden kurz vorgestellt.

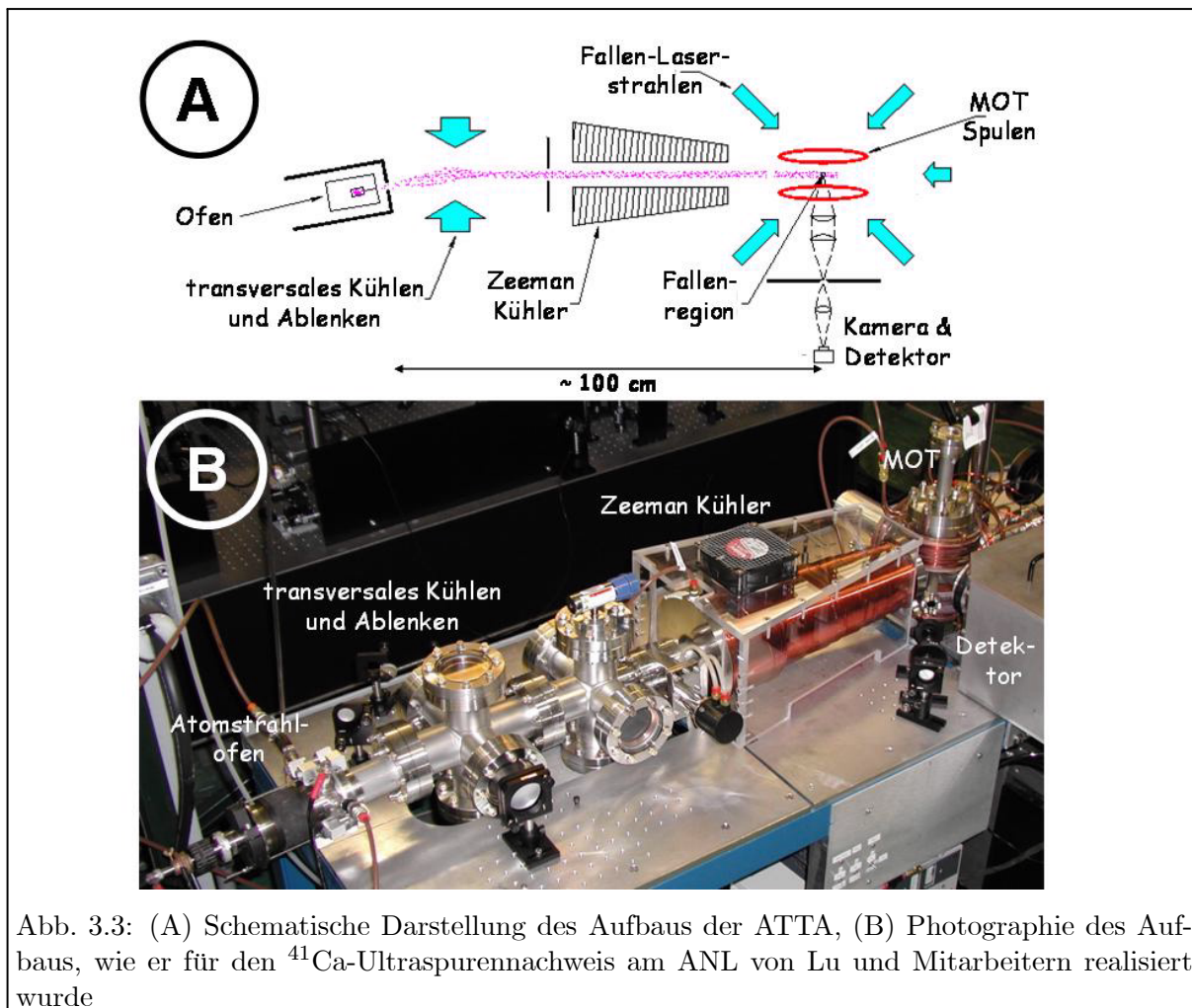


Abb. 3.3: (A) Schematische Darstellung des Aufbaus der ATTA, (B) Photographie des Aufbaus, wie er für den ^{41}Ca -Ultrapurennachweis am ANL von Lu und Mitarbeitern realisiert wurde

Eine schematische Zeichnung sowie eine Fotografie des ATTA -Aufbaus am Argonne National Laboratory, USA, sind in Abbildung 3.3 gegeben. In einem widerstandsgeheizten Ofen wird die zu untersuchende Probe atomisiert und durch geringfügig niederenergetisch verstimmt Laserlicht isotopenselektiv seitlich abgelenkt und transversal gekühlt. In einem nachfolgenden Zeeman-Kühler werden die Atome von ihrer thermischen Geschwindigkeit aus der Atomstrahlquelle bis auf eine Restgeschwindigkeit in der Größenordnung 50 m/s heruntergekühlt. Nachbarisotope des Ultrapurenisotops wechselwirken aufgrund ihrer Isotopieverschiebung um viele Größenordnungen schwächer mit den Kühl-Lasern und werden in Abhängigkeit der Laserwellenlänge entsprechend weniger stark abgelenkt und abgebremst, weswegen sie nicht in der anschließenden magneto-optischen Falle (MOT) eingefangen werden können. Dort geschieht der Nachweis über Fluoreszenz mittels einer Kamera oder einer *single-photon-photodiode*. Der Vorteil beim Fluoreszenznachweis in der MOT liegt darin, daß infolge der langen Aufenthaltsdauer der gefangenen Atome jedes einzelne Atom sehr viele Anregungs- und Emissionszyklen durchlaufen kann und damit einen Einzelatommachweis in der Falle ermöglicht. Detaillierte Beschreibungen der ATTA finden sich beispielsweise in [Che99, Bai00] und [Hoe05b]. Für den Nachweis von ^{41}Ca wurden zwei Systeme am Argonne National Laboratory (ANL) in Chicago, USA, [Moo04] bzw. an der Universität Groningen [Hoe05a], Niederlande adaptiert, ein drittes System befindet sich an der Universität Strathclyde in Glasgow, Großbritannien, im Aufbau.

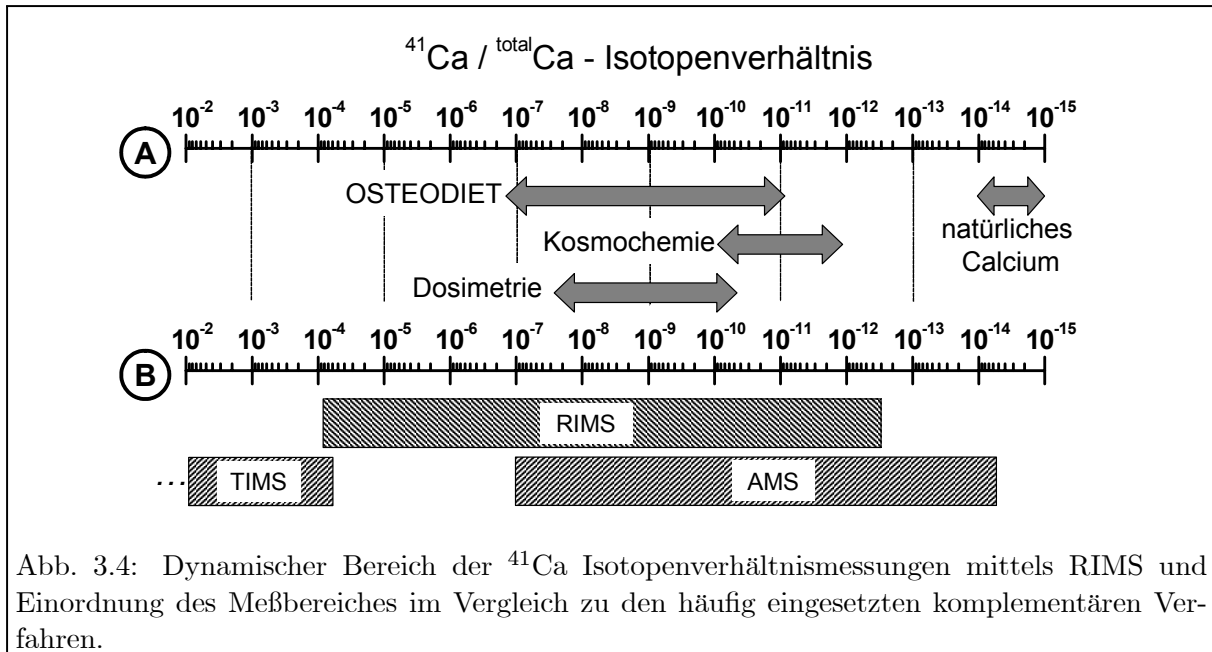


Abb. 3.4: Dynamischer Bereich der ^{41}Ca Isotopenverhältnismessungen mittels RIMS und Einordnung des Meßbereiches im Vergleich zu den häufig eingesetzten komplementären Verfahren.

Diese drei Systeme unterscheiden sich im prinzipiellen Aufbau lediglich durch die Positionierung einer transversalen Ablenkungsstufe vor, hinter bzw. sowohl vor als auch hinter dem Zeeman-Kühler.

Vorteil der ATTA ist die Unempfindlichkeit gegenüber molekularen oder atomaren Isobaren, die mit den Lasern nicht wechselwirken und nicht in die Fallenregion eindringen können. Limitierungen sind die Effizienz in der Atomisation der Probe, die Einfangeffizienz in die MOT und die Verweildauer der Atome in der MOT, was eine Messung von $^{41}\text{Ca}/^{\text{tot}}\text{Ca}$ Isotopenverhältnissen unterhalb von 10^{-10} derzeit nicht ermöglicht. Erste analytische Messungen der ATTA am ANL wurden im Vergleich mit der RIMS erfolgreich durchgeführt und werden in Kapitel 3.7.3 vorgestellt.

Abbildung 3.4 zeigt den dynamischen Bereich der Analytik von ^{41}Ca . Beginnend bei 10^{-2} , dem nach derzeitigem Wissenstand höchsten künstlichen Anreicherungsgrad von ^{41}Ca , überdeckt die logarithmische Skala 13 Größenordnungen bis zu einem Isotopenverhältnis um 10^{-14} - 10^{-15} , in dem das natürliche Isotopenverhältnis erwartet wird. Die eingesetzten Meßverfahren zur Isotopenverhältnismessung von ^{41}Ca und deren Einordnung nach zugänglichen Meßbereichen sind in Teil (B) dargestellt. Teil (A) in Abbildung 3.4 zeigt im Vorgriff den dynamischen Meßbereich für verschiedene Anwendungen, für welche die RIMS erfolgreich eingesetzt wurde und die im folgenden Abschnitt motiviert werden.

3.1.3 Anwendungen

Durch die lange Lebendauer des Isotops ^{41}Ca und durch die große Häufigkeit von Calcium in der Natur, eignet sich der Ultraspurennachweis von ^{41}Ca für eine Vielzahl von Anwendungen. Eine Auswahl derjenigen, für welche die RIMS eingesetzt werden konnte oder diskutiert wurde, findet sich auf den folgenden Seiten. Für eine Diskussion weiterer Anwendungsgebiete von ^{41}Ca mit komplementären Meßmethoden, vorrangig AMS, sei beispielsweise auf die Übersichtsartikel

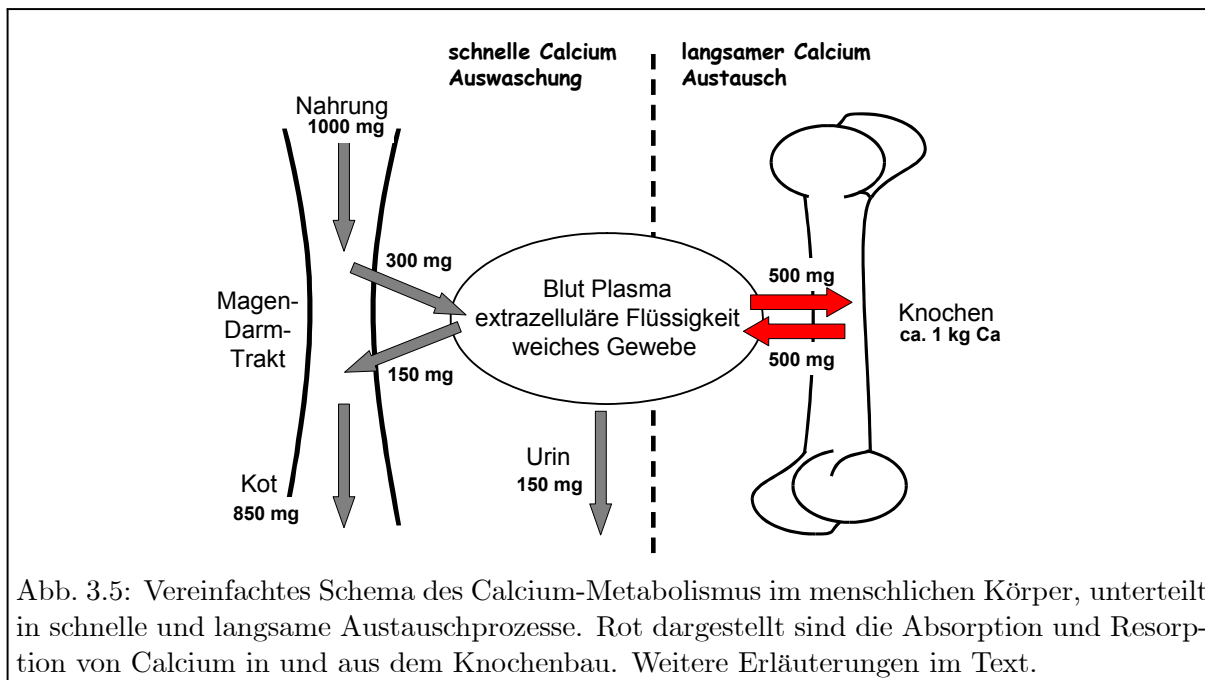


Abb. 3.5: Vereinfachtes Schema des Calcium-Metabolismus im menschlichen Körper, unterteilt in schnelle und langsame Austauschprozesse. Rot dargestellt sind die Absorption und Resorption von Calcium in und aus dem Knochenbau. Weitere Erläuterungen im Text.

von [Fin90a, Fin90b, Tun98] und auf weiterführende Referenzen darin verwiesen.

3.1.3.1 ^{41}Ca als biomedizinischer Tracer

Für die Physiologie eines lebenden Organismus ist Calcium in verschiedenen Prozessen von großer Bedeutung. Dies lässt sich durch den Einsatz von ^{41}Ca als Tracer verfolgen und studieren.

Ca^{2+} Radikale dienen etwa als Botenstoffe auf zellulärer Ebene und haben eine annähernd konstante Konzentration im Zytoplasma. Werden die Zellen im Zytoplasma karzinogenen Stoffen ausgesetzt, beobachtet man eine erhöhte Produktion von Ca^{2+} Radikalen im Zytoplasma. Die Klassifikation und Einstufung entsprechender Stoffe als karzinogen bzw. harmlos und die Frage von welchem Teil der Zellen der vermehrte Ausstoß an Radikalen ausgeht, ist Inhalt von jüngsten ^{41}Ca Studien [Don04].

Der Hauptgrund für das in den letzten Jahren sprunghaft gestiegene Interesse an ^{41}Ca Tracer-Studien kommt aus einem anderen Gebiet der Biomedizin: der Knochen- und Osteoporoseforschung. Osteoporose ist eine weit verbreitete Mangelerkrankung an Calcium im Knochenbau, hervorgerufen durch ein Ungleichgewicht von Resorption und Formation von Calcium im Knochen. Abbildung 3.5 zeigt die Zirkulation von Calcium im menschlichen Körper für die tägliche Calcium-Zufuhr von durchschnittlich etwa 1000 mg. Etwa 300 mg davon gelangen über den Magen-Darm-Trakt in einen labilen Pool, der sich aus flüssigen und weichen Konstituenten des Körpers zusammensetzt. Von diesem Reservoir werden 150 mg bzw. 850 mg wieder durch Urin oder Kot ausgeschieden. Entscheidend für die Konsistenz des Knochens ist der Umsatz von Calcium zwischen dem labilen Pool und den Knochen, in denen insgesamt etwa 1 kg Calcium eingelagert ist. Etwa 1 Promille davon wird täglich durch Absorption und Resorption aus dem labilen Pool ausgetauscht, was durch die roten Pfeile in Abbildung 3.5 dargestellt ist. Nimmt das Verhältnis Absorption/Resorption der Ca-Flußraten ab, wird weniger Calcium in den Knochen

eingelagert als abgebaut, was sich in reduzierten Knochendichten, kleinen lokalen Fehlstellen in der Knochenstruktur und in Folge dessen in einer erhöhten Zerbrechlichkeit der Knochen auswirkt, der sogenannten *Osteoporose*. Die Rate der osteoporose-induzierten diagnostizierten Brüche steigt in den westlichen Industrieländern rapide an. Innerhalb der Europäischen Union wird jeder achte Europäer in der Gruppe der über 50-jährigen in diesem Jahr einen Bruch an der Wirbelsäule erleiden. Hauptbetroffen dabei sind Frauen, insbesondere Mütter, nach der Menopause. Durch das steigende Durchschnittsalter der Risikogruppe in diesen Nationen, werden die Auswirkungen dieses globalen Gesundheitsproblems weiter ausgeprägt.

Eine der größten Schwierigkeiten dieser Krankheitsform ist, daß eine Osteoporose-Erkrankung ohne Symptome erfolgt und erst nach einem geschehenen (wiederholten) Knochenbruch diagnostiziert wird. Einzige diagnostische Methode wäre eine Messung der Knochendichte, deren Abnahme in Feldstudien mit einer erhöhten Bruchgefahr der Hüfte, des Rückens oder des Unterarms korreliert werden konnte [Com96]. Die begrenzten diagnostischen Verfahren erschweren jedoch eine frühzeitige Erkennung und Untersuchung der Osteoporose. Es existiert insbesondere keine direkte Methode die es erlauben würde, kurzzeitige Änderungen im Knochenaufbau auf Zeitskalen im Bereich von Wochen oder Monaten zu verfolgen. Derzeit hierzu eingesetzte Verfahren, wie etwa die *double emission X-ray absorptiometry* (DEXA), zur Messung der Mineralien-Dichte im Knochen sind stark knochenabhängig und nicht empfindlich genug, um Veränderungen auf therapeutische Interventionen erkennen zu lassen [Gam00]. Infolge dessen werden indirekte Methoden in der Knochenforschung eingesetzt, die mit dem Aufbau und der Zerstörung der Knochenmatrix in Verbindung gebracht werden. Als Indikatoren werden sogenannte *Biomarker* verwendet, die aber individuell von Patient zu Patient unterschiedlich reagieren und von weiteren unbekanntem Parametern im Körper abseits des Calcium-Metabolismus beeinflusst werden können. Dies erschwert eine Auswertung der ohnehin stark verrauschten Biomarker Konzentrationen im Körper erheblich [Gar96]. Zusätzlich sind die daraus abgeleiteten Zusammenhänge für unterschiedliche Biomarker oftmals nur schwach korreliert oder teilweise widersprüchlich, was ihren generellen Einsatz für Untersuchungen zum Calciumhaushalt des Körpers in Frage stellt.

Eindeutigere Untersuchungsmöglichkeiten bieten Tracer-Untersuchungen mit stabilen oder radioaktiven Calciumisotopen. Nach einmaliger Verabreichung des Tracers durch Nahrungszusätze oder intravenöse Zuführung wird die Isotopenkonzentration des Tracer-Isotops im Blutplasma oder in den Ausscheidungen aus dem Körper aufgezeichnet. Üblicherweise werden bei der Technik die stabilen Tracerisotope ^{42}Ca und ^{44}Ca eingesetzt und ihre Ausscheidung mittels induktiv gekoppelter Plasma Massenspektrometrie (ICP-MS) [Fie03] oder *fast atom bombardment mass spectrometry* (FABMS) [Jia87] überwacht. Größter Nachteil dieser Methode ist die vorab vorhandene große natürliche Konzentration der als Tracer eingesetzten stabilen Calciumisotope im Körper, weshalb große Mengen an Tracer eingesetzt werden müssen, um signifikante Änderungen des natürlichen Isotopenverhältnisses hervorzurufen. Obwohl sich aufgrund der hohen zugesetzten Tracermengen der zu untersuchende Metabolismus in seinen Funktionsabläufen bereits atypisch verhalten kann, sind dennoch Isotopenverhältnismessungen mit einer Präzision von besser als 0,1 % notwendig, um die minimalen Veränderungen aufzulösen. Unabhängig von den Meßanforderungen ist die Produktion und Verwendung von stabilen Tracern stark kostenintensiv, was Untersuchungen an größeren Patientenzahlen erschwert.

Alternativ zu stabilen Tracern finden radioaktive Tracer Verwendung. Dabei wurden bisher üblicherweise die kurzlebigen künstlich produzierten Isotope ^{45}Ca ($t_{1/2} = 163$ d) und ^{47}Ca ($t_{1/2} = 4,54$ d) verwendet, die aufgrund ihrer kurzen Lebensdauer allerdings nur extrem kurzzeitige Untersuchungen begleiten können und zur Vermeidung von hohen Strahlenbelastungen

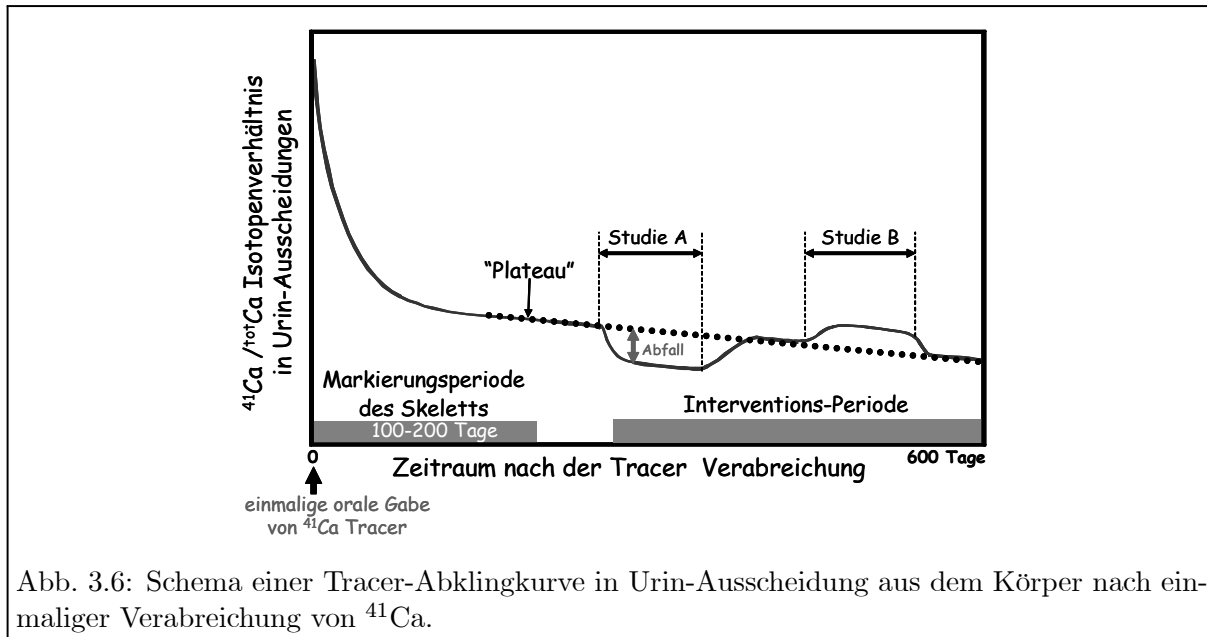


Abb. 3.6: Schema einer Tracer-Abklingkurve in Urin-Ausscheidung aus dem Körper nach einmaliger Verabreichung von ^{41}Ca .

nur in geringsten Konzentrationen verwendet werden dürfen. Frei von diesen Einschränkungen ist der Einsatz von ^{41}Ca als Tracer. Der menschliche Knochenbau enthält nur etwa 10^{10} Atome ^{41}Ca (entspricht etwa 1 Femtogramm). Aufgrund dieses geringen Untergrunds und seiner langen Lebensdauer kann ein ^{41}Ca -Tracer in niedrigsten Strahlendosen von üblicherweise 1 – 100 nCurie (entspricht ca. 10^{14} – 10^{16} Atomen) verabreicht werden. Durch den Nachweis des Isotops in niedrigsten Konzentrationen ist somit erstmals eine Möglichkeit gegeben, die Absorption und Resorption eines Tracers über längere Zeitdauern von bis zu mehreren hundert Tagen zu verfolgen. In Abbildung 3.6 ist der erwartete Verlauf des Isotopenverhältnisses beispielsweise in Urin-Ausscheidungen dargestellt. Nach einer schnellen Ausspülung des Tracers innerhalb der ersten 100 – 200 Tage folgt das Isotopenverhältnis einer langsam abfallenden Funktion, dem sogenannten "Plateau". Auf diesem Plateau können verschiedene Interventionsstudien ohne zusätzliche neue Tracergabe durchgeführt werden, hier dargestellt durch Studie A und B. Nach Beendigung jeder Studie regeneriert sich das Isotopenverhältnis, bis das Plateau wieder erreicht wird. Für diagnostische Untersuchungen bedeutet dies, daß jeder Patient mit dem Plateau-Verlauf seine eigene Referenz zum Zustand ohne Behandlung darstellt, und nicht wie bei anderen Methoden ein Mittelwert über eine Vielzahl von Patienten gebildet werden muß, um einen "Normal"-Zustand und Abweichungen von diesem zu bestimmen. Der Erfolg einer Intervention zeigt sich durch die Abweichungen vom Plateau. Wird durch Verabreichung eines Medikaments oder durch gezielte Ernährung das Verhältnis aus Absorption zu Resorption größer, so wird netto weniger ^{41}Ca aus dem langsamen Austauschprozeß freigesetzt und demzufolge weniger ^{41}Ca ausgeschieden. Eine positive Veränderung im Metabolismus wird demnach durch einen Abfall in der Abklingkurve deutlich, wie in Abbildung 3.6 während Studie A beobachtet wird. Aber auch der invertierte Fall einer Calcium Abnahme im Knochen durch eine Abnahme im Verhältnis aus Absorption zu Resorption ließe sich beobachten, wie etwa während Studie B.

Erste erfolgreiche Tests dieser Methodik sind in [Joh94, Fre97, Fre00] beschrieben, die allesamt auf ^{41}Ca Messungen mittels AMS zurückgreifen und die Durchführbarkeit dieses diagnostischen Verfahrens an einzelnen menschlichen Probanden zeigen. Im Rahmen des OSTEODIET Netzwerks, Teil des *Fifth Framework Program* der EU [EC99], sollte dieses Verfahren als neue

Standard-Methode der Osteoporose-Erkennung und -Prävention etabliert werden. Dazu wurden Urinproben von 16 freiwilligen Testpersonen, postmenopausalen Frauen aus dem Raum Zürich in der Schweiz, über mehrere hundert Tage gesammelt. Die anfängliche Ausspülung des Tracers während der ersten 200 Tage sollte mittels RIMS stichpunktartig verfolgt werden und daraus Fitdaten für das spätere Plateau extrahiert werden. Diese Messungen und deren Auswertung sind Hauptbestandteil der Thematik in Kapitel 3.7. Anschließend Messungen im Rahmen des OSTEODIET Projekts auf dem Plateau wurden im gemeinsamen AMS Labor der ETH und des Paul-Scherer-Instituts in Zürich mittels Beschleuniger-massenspektrometrie vermessen.

3.1.3.2 Kosmochemie

Kosmochemische Fragestellungen an extraterrestrischen Gesteinen und Meteoritenproben stellen ein weiteres interessantes Anwendungsgebiet für den Ultrapurennachweis von ^{41}Ca dar. Im All kann ^{41}Ca auch durch Spallation von kosmischer Strahlung an Eisen, Nickel oder Titan beispielsweise via $\text{Fe, Ni, Ti}(p, X)^{41}\text{Ca}$ gebildet werden. Dies ist der zumeist bevorzugte Produktionskanal von ^{41}Ca in der metallischen Phase von Stein- und Eisenmeteoroiden. In der Silikatphase von Meteoroiden und Mondgestein wird zudem, wie auch auf der Erde, ^{41}Ca als Niederenergieprodukt durch Neutroneneinfang aus stabilem Calcium gebildet. Typische Isotopenverhältnisse von $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ in diesen unterschiedlichen Phasen liegen im Bereich von etwa 10^{-11} bis 10^{-12} . Nach Eintritt eines Meteoroiden in die Erdatmosphäre ist dieser weitestgehend von der kosmischen Strahlung abgeschirmt und es wird infolgedessen die Bildung von ^{41}Ca stark unterdrückt.

Insbesondere ^{41}Ca eignet sich für eine Vielzahl von kosmochemischen und astrophysikalischen Fragestellungen, da es mit seiner Lebensdauer die große Lücke zwischen ^{14}C ($t_{1/2} = 5730$ a) und ^{81}Kr ($t_{1/2} = 2,3 \times 10^5$ a) schließt. Eine Einordnung aller kosmogener Radionuklide nach ihren Lebensdauern ist in Abbildung 3.7 gegeben. Für die Mehrzahl der Untersuchungen an Meteoriten werden Kombinationen von Isotopenverhältnismessungen verschiedener dieser Radionuklide genutzt. So können aus kombinierten Messungen seltener, kosmogener Radionuklide Aussagen beispielsweise über die ursprüngliche präatmosphärische Größe eines Meteoroiden vor Eintritt in die Erdatmosphäre getroffen werden [Fin87, Fin90b]. Umgekehrt ist das Isotopenverhältnis von $^{41}\text{Ca}/^{36}\text{Cl}$ nur sehr schwach abhängig von der Abschirmtiefe und der Größe des ursprünglichen Meteoroiden [Nis98]. Daher ist das $^{41}\text{Ca}/^{36}\text{Cl}$ Verhältnis ideal geeignet, um das terrestrische Alter von Meteoriten zu bestimmen. An Meteoritenfunden aus der Antarktis konnte damit das terrestrischen Alter eines Meteoriten von $2,0 \pm 0,4$ Ma festgestellt werden [Sch97], was in Übereinstimmung mit anderen Funden von antarktischen Eisenmeteoritenschauern steht, die etwa über

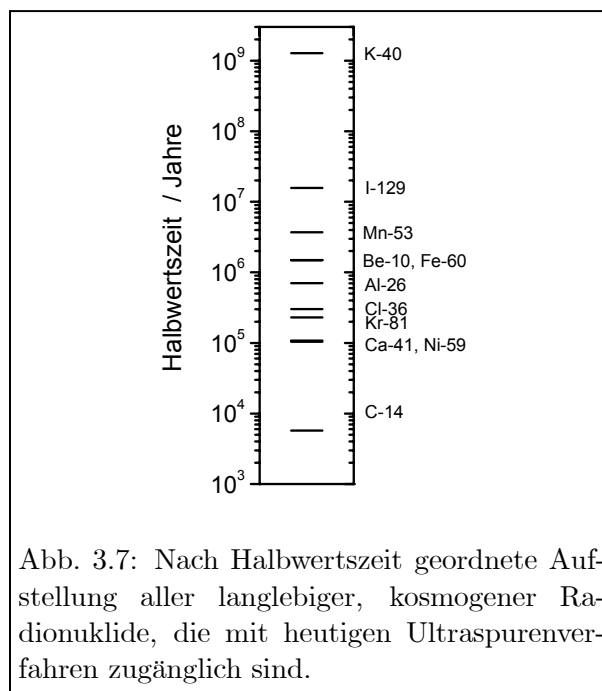


Abb. 3.7: Nach Halbwertszeit geordnete Aufstellung aller langlebiger, kosmogener Radionuklide, die mit heutigen Ultrapurenverfahren zugänglich sind.

Eisenmeteoritenschauern steht, die etwa über $^{26}\text{Al}/^{10}\text{Be}$ Isotopenverhältnisse bestimmt wur-

den [Wel97]. Allein aus Isotopenverhältnissen von $^{41}\text{Ca}/^{tot}\text{Ca}$ wurde in lunaren Gesteinsproben der Apollo 15-Mission der niederenergetische Neutronenfluß auf dem Mond bestimmt [Fin90b, Nis97]. Eine erfolgreiche Anwendung von ^{41}Ca als Tiefenindikator in Meteoritengestein wurde in den Meteoriten Allende [Nis91] und Grant [Fin87] realisiert.

3.1.3.3 Datierung

Der erste Vorschlag zur Altersdatierung mit ^{41}Ca läßt sich auf eine Veröffentlichung von Yoshio Yamaguchi aus dem Jahr 1963 zurückverfolgen [Yam63]. Obgleich zu diesem Zeitpunkt keine genaue Kenntnis über die Produktionsmechanismen von ^{41}Ca und deren Wirkungsquerschnitte vorlag, erkannte er aus ersten, noch ungenauen Halbwertszeitmessungen von ^{41}Ca dessen Potential zu Datierungszwecken. Durch die große Häufigkeit von Calcium in der Bio-, Litho- und Hydrosphäre und durch die über eine Größenordnung längere Lebensdauer von ^{41}Ca im Vergleich zu ^{14}C würde die Datierung mittels ^{41}Ca den Zugang zu einem Zeitfenster von 5×10^4 bis 5×10^5 Jahren ermöglichen. Dieser interessante Zeitbereich reicht bis in das Pleistozen und würde beispielsweise Untersuchungen an paleoanthropologischen Knochenfunden erlauben.

Diesem Vorteil von ^{41}Ca zur Altersdatierung steht im experimentellen Einsatz eine Vielzahl von Problemen entgegen, die einen Einsatz bisher verhindert haben. So bildet sich ^{14}C in der Atmosphäre und es stellt sich dort durch schnelle Austauschprozesse in der Atmosphäre instantan ein global einheitliches Isotopenverhältnis ein. Schwankungen im Produktionskanal werden in Zeitskalen von über zehn Jahren gemittelt, wie Untersuchungen zu den Bombenpeaks aus der Mitte der 50er bis 70er Jahre des vergangenen Jahrhunderts ergeben haben. Im Falle von ^{41}Ca fehlt ein solches globales Reservoir und Ungleichmäßigkeiten in der Bildung von ^{41}Ca sind demzufolge zeitlich und räumlich als scharf lokalisiert anzunehmen. Entsprechend sind räumlich inhomogene Verteilungen experimentell in den natürlichen Isotopenverhältnissen von $^{41}\text{Ca}/^{tot}\text{Ca}$ bestätigt worden [Mid89], die durch Dichteverteilungen in der Lithosphäre und durch unterschiedliche Erosion, Höhe und Abschirmung durch das geomagnetische Feld der Erde an den Probenentnahmestellen erklärt werden. Zeitliche Schwankungen in der Bildung von ^{14}C werden durch die Dendrochronologie an Baumringen identifiziert. Ein ähnlich geeignetes "Logbuch" über mehrere hunderttausend Jahre für ^{41}Ca in der Natur steht akutell nicht zur Verfügung und könnte nur lokale Gültigkeit haben. Zur Datierung einer Probe müssen daher alle Parameter zum Probenfundort und seine Historie genau bekannt sein, was nur in den seltensten Fällen gewährleistet werden könnte.

Zusätzlich ergeben sich noch Schwierigkeiten, den möglichen Probenfund selbst betreffend. Während ^{14}C nach Absterben eines Organismus nicht länger in Form von Kohlendioxid aufgenommen wird und das Isotopenverhältnis $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ im Körper oder in pflanzlichen Gewebe danach instantan und stetig abnimmt, wird ^{41}Ca beispielsweise in einem Knochen noch weiterhin durch Neutroneneinfang gebildet, bis dieser ausreichend sedimentiert und abgeschirmt ist. Die Zeitskala hierfür ist stark unterschiedlich und führt zu großen Unsicherheiten im Falle einer Altersbestimmung. Weiterhin kann selbst ein beispielsweise ausreichend abgeschirmter Knochen noch zu einer Verfälschung der Isotopenverhältnisse führen, da Calcium beispielsweise in Form von Calciumcarbonat leicht löslich ist. Dadurch können Probenfunde durch Anlagerung leicht löslicher Calciumspezies beispielsweise aus dem Grundwasser oder anderen Quellen im Sediment stark kontaminiert werden. Letztlich müßten die zu untersuchenden Proben in die verschiedenen Calciumspezies aufgetrennt werden und eine Datierung an schwerlöslichen Komponenten, beispielsweise Calciumphosphaten, vorgenommen werden.

All dies läßt eine rasche Anwendung von ^{41}Ca zur Altersdatierung derzeit fragwürdig erscheinen. Abschließend sei daher der Weitblick Yamaguchis schon aus seinem Paper von 1963 [Yam63] zitiert: "*Surely many more careful investigations have to be made before the ^{41}Ca -method becomes feasible.*", der bereits 1963 weitere Forschung auf dem Gebiet des ^{41}Ca für äußerst wichtig erachtete.

3.1.3.4 Dosimetrie

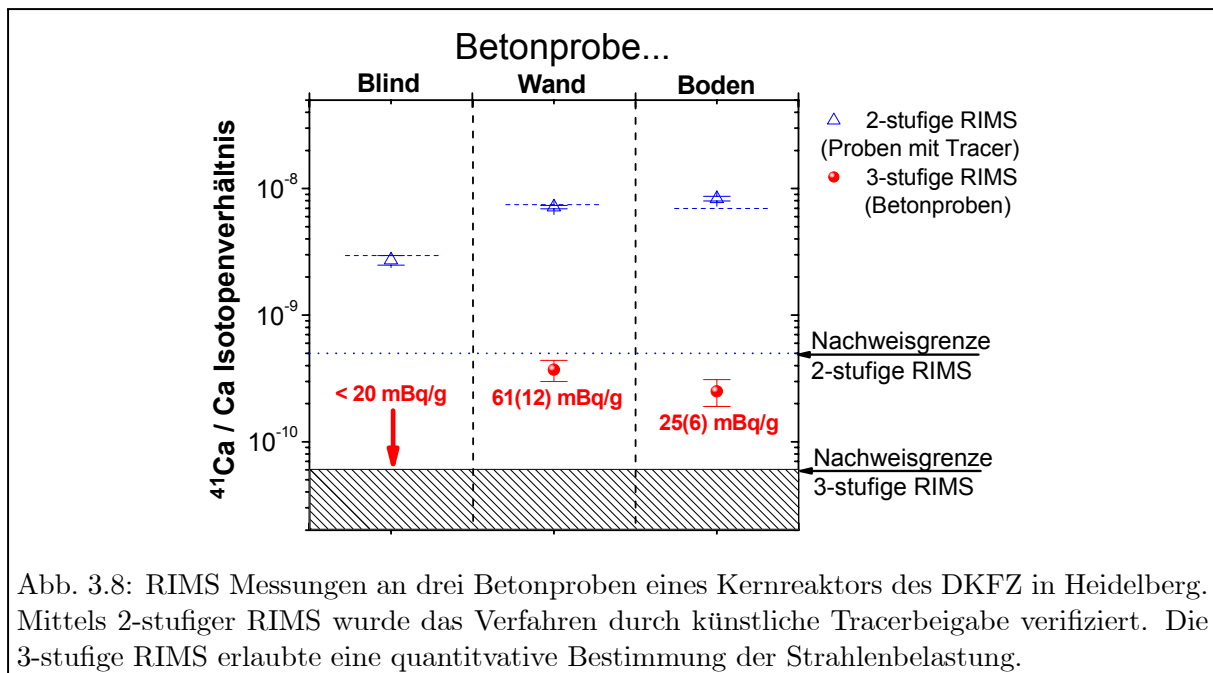
Ein weiteres Anwendungsfeld für den Ultrapurennachweis ist die Dosimetrie von anthropogen erzeugtem ^{41}Ca . Dadurch können Rückschlüsse auf die zu ^{41}Ca Bildung führenden Prozesse gezogen werden. Ein Anwendungsbeispiel hierfür ist die Untersuchung der Prozesse im Detonationszentrum der Explosion der Atombomben von Hiroshima und Nagasaki, die mit der AMS Beschleunigeranlage an der TU München von Nolte und Mitarbeitern intensiv untersucht wurden [Rue98]. Dabei wurden an Proben aus Gebäudewänden oder Grabsteinen die Neutronenfluenzen zum Zeitpunkt der Explosion berechnet. Daraus können die Strahlendosen ermittelt werden, denen die überlebenden Opfer ausgesetzt waren. Hierzu wird die gemessene Konzentration von ^{41}Ca als Maß für die integrierte Neutronendosis verwendet. Erschwerend bei diesen Untersuchungen sind sowohl die Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes der Reaktion $^{40}\text{Ca}(n,\gamma)^{41}\text{Ca}$, die zur Bildung von ^{41}Ca führt, als auch die Unkenntnis über die Zusammensetzung der Bomben bis in die heutige Zeit.

Ein zweiter Aspekt der Dosimetrie ist die Ermittlung der radioaktiven Belastung und der erzeugten Aktivierung von Materialien. Eine konkrete Anwendung ergibt sich beim Rückbau von Kernreaktoren. Dabei gilt es eine möglichst genaue Bestimmung der Vielzahl von radioaktiven Kontaminationen in den unterschiedlichen Bestandteilen der Kernreaktoren zu bestimmen, um die korrekte Einordnung dieser Komponenten bei der Entsorgung zu gewährleisten. Im Gegensatz zu Aktivierungsprodukten wie etwa ^{60}Co , ^{152}Eu , ^{134}Cs und anderen kann ^{41}Ca gemäß den Ausführungen in Kapitel 3.1.2 nur unzureichend mit standardisierten radiometrischen Verfahren nachgewiesen werden.

Bei Kernreaktoren findet sich die stärkste Anreicherung von ^{41}Ca in der direkten Betonummantelung des Reaktorkerns, dem sogenannten *biologischen Schild*, der die primäre Abschirmung gegenüber der harten Strahlung aus dem Reaktorkern darstellt. Handelsüblicher Beton besteht aus grob zu etwa 10 % Calcium, wobei gemäß dem natürlichen Isotopenverhältnis 97 % auf das Isotop ^{40}Ca entfallen. Durch den hohen Fluß thermischer Neutronen im Reaktor und durch das Moderieren schneller Neutronen auf thermische Geschwindigkeiten innerhalb der ersten 10 cm der Betonschicht, entsteht mit einem Wirkungsquerschnitt von $\sigma = 4,1(2) \times 10^{-25} \text{ cm}^2$ [Fir96] das Isotop ^{41}Ca über Neutroneneinfang. Aufgrund der langen Lebensdauer von ^{41}Ca akkumuliert sich dieses Isotop bis weit über sein natürliches Isotopenverhältnis hinaus über die gesamte Betriebsdauer des Reaktors und ist der langlebigste Beitrag zur Strahlenbelastung des Betons. Je nach Gehalt von natürlichem Calcium im Beton und der entsprechend skalierenden Aktivität von ^{41}Ca nach der Abschaltung des Reaktors, kann die ^{41}Ca Strahlenbelastung in der selben Größenordnung wie die durch ^{60}Co ($t_{1/2}^{60\text{Co}} = 5,27 \text{ a}$) oder ^{152}Eu ($t_{1/2}^{152\text{Eu}} = 13,30 \text{ a}$) hervorgerufene Aktivität liegen. Der Beton muß in diesem Fall nach der Abschaltung des Reaktors unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen als radioaktiver Sondermüll abgebaut und infolge der langen Lebensdauer von ^{41}Ca in ein Endlager für radioaktiven Abfall eingelagert werden. Nur für den Fall daß die Freigrenzen aller radioaktiven Kontaminationen im Beton unterschritten werden, kann dieser konventionell und ohne Zwischen- oder Endlagerstätte entsorgt werden.

In asiatischen Staaten, insbesondere in Japan mit einer der höchsten Dichten an Kernreaktoren weltweit, werden intensive Untersuchungen und Modelrechnungen zu Konzentrationen und Tiefenprofilen von Aktivierungsprodukten in Reaktorbeton und den daraus resultierenden Abklingzeiten durchgeführt. Basierend darauf werden Studien zur Eignung verschiedener Betonsorten in Hinsicht auf deren minimalen Gehalt aus neutronenaktivierbaren Komponenten für verkürzte Abklingzeiten betrieben [Suz01]. Für ^{41}Ca Isotopenverhältnismessungen in Japan werden üblicherweise Techniken der Röntgenspektrometrie [Ito02] angewendet. Zusätzlich ist der Fluoreszenznachweis in einer Photon-Burst Anordnung in Entwicklung. In einer Zusammenarbeit zwischen dem Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI) (M. Miyabe und Mitarbeiter), Tokai-mura in Japan, und der Arbeitsgruppe LARISSA entstand während dieser Dissertation dort ein dem LARISSA-Aufbau sehr ähnliches System, das ausschließlich zu Routinemessungen von ^{41}Ca in Betonproben aus japanischen Kernreaktoren eingesetzt werden soll.

Entsprechende Aufmerksamkeit erlangte diese Art der Umwelt-Dosimetrie in Deutschland erst in den letzten Jahren. Dies ist insbesondere verwunderlich, da die in Deutschland vorgeschriebene Freigrenze unter der Freigrenze nach japanischer "Richtlinie" liegt. Weiterhin ist bei den derzeitigen politischen Rahmenbedingungen langfristig der schrittweise Ausstieg aus der Kernenergie vorgesehen, wodurch zusätzlich der Rückbau einer Vielzahl kommerzieller Kernreaktoren zur Stromerzeugung bevorsteht. Folglich sollte Interesse sowohl auf Seiten der Betreiber als auch auf Seiten der überwachenden Umweltschutz-Ministerien herrschen. Eine erste Anfrage für Messungen zu ^{41}Ca Gehalten in Reaktorbeton mit der in Mainz entwickelten RIMS Anlage wurde vom Landesamt für Umweltschutz und Reaktorsicherheit in Baden-Württemberg an uns herangetragen, das den Rückbau des 1999 stillgelegten TRIGA HD II (Mark I) Forschungsreaktors im Deutschen Krebsforschungszentrum (DKFZ) in Heidelberg überwachte. Für die RIMS galt es dabei die Kontamination durch ^{41}Ca an unterschiedlichen Betonproben zu ermitteln und die Einordnung dieser Belastung bezüglich der gültigen Freigrenze vorzunehmen. Diese liegt für ^{41}Ca in festen Materialien bei 100 Bq/g (entsprechend etwa $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca} = 3 \times 10^{-7}$), sofern dieses die einzige Kontamination darstellt und ist beträchtlich geringer bei Anwesenheit zusätzlicher Kontaminationen durch Radioisotope anderer Elemente [Pos95]. Im vorliegenden Fall des Forschungsreaktors des DKFZ lagen drei Betonproben aus unterschiedlichen Teilen des Reaktors vor. Zwei Bohrkern wurden aus der Wand neben bzw. dem Boden unter dem heißen Reaktorkern entnommen, eine Blindprobe stammte von identischem Beton aus einem nicht bestrahlten und als unbelastet angenommenen Bereich des Reaktors. Die Zuordnung zu den Orten der Probenentnahme zu den einzelnen gegebenen Betonproben war vor den Messungen nicht bekannt. Nach dem chemischen Aufschluß der Proben wurden die Isotopenverhältnisse $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ mittels zweistufiger RIMS ermittelt und zeitgleich durch mit zusätzlichem Tracer dotierten künstlichen Proben die Genauigkeit der Meßmethode untersucht [Mue00a]. Die durch die bekannte Menge an zugegebenem Tracer erwarteten Isotopenverhältnisse für die dotierten Proben sind als kurze horizontale *gestrichelte Linie* in Abbildung 3.8 dargestellt; die *offenen Dreiecke* zeigen die Messwerte in guter Übereinstimmung zu den berechneten Tracer-Isotopenverhältnissen. Durch die Bildung von $^{40}\text{CaH}^+$ Ionen, die den Hauptanteil zum Untergrund auf dem $^{41}\text{Ca}^+$ -Signal darstellten, war die Nachweisgrenze der Methode prinzipiell auf etwa 5×10^{-10} im Isotopenverhältnis $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ limitiert, was als *dicke gestrichelte Linie* in Abbildung 3.8 markiert ist. Dies entsprach einer Nachweisgrenze für die spezifische Aktivität von etwa 100 mBq/g. In den drei Betonproben des DKFZ-Reaktors wurden spezifische Aktivitäten festgestellt, die innerhalb ihres Fehlers auf oder unter dieser Nachweisgrenze lagen, was um drei Größenordnungen unter der zulässigen Freigrenze rangiert. In einem weiteren Schritt war dazu der spezifische Anteil des Calciums im Beton chemisch ermittelt, um daraus mit Kenntnis des



gemessenen Isotopenverhältnisses die spezifische Aktivität durch ^{41}Ca in den Betonproben zu ermittelt worden.

Die Messungen der spezifischen ^{41}Ca Aktivität wurden wiederholt, nachdem das Lasersystem von zweistufiger auf dreistufig resonante optische Anregung aufgerüstet worden war. Damit konnte der in [Mue03] untersuchte Calciumhydrid-Untergrund um mehrere Größenordnungen unterdrückt werden. Der in Kapitel 3.4 beschriebene, neutrale Untergrund limitierte die Nachweisgrenze auf etwa 6×10^{-11} $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$, dargestellt durch den schraffierten Bereich in Abbildung 3.8. In der Folge dessen konnten für die Betonproben aus der Wand und dem Boden Isotopenverhältnisse und entsprechende Aktivitäten überhalb der neuen Nachweisgrenze gemessen werden. Diese sind als *volle Punkte* in Abbildung 3.8 dargestellt. Die gemessene spezifische Aktivität von ^{41}Ca betrug in der Betonprobe aus dem Boden 25(6) mBq/g und aus der Wand 61(12) mBq/g. Für die Blindprobe konnte wie erwartet kein Signal überhalb der Nachweisgrenze von 20 mBq/g festgestellt werden. Alle Messungen sind in [Mue01] detailliert beschrieben.

Im Vergleich zu den in [Ito02] gemessenen Konzentrationen in Betonproben des Japan Power Demonstration Reactors von > 20 Bq/g liegen die Kontaminationen des DKFZ-Forschungsreaktors um bis zu drei Größenordnungen niedriger, was sich primär aus den deutlich schwächeren Neutronenflußraten erklärt. In allen Messungen zu ^{41}Ca Aktivitäten in Betonproben von Kernreaktoren liegen nach derzeitigem Literatur-Wissensstand die Kontaminationen unterhalb der Freigrenzen für die konventionelle Entsorgung.

3.1.3.5 Problematik geeichter ^{41}Ca Standards

Die modernen Methoden der Massenspektrometrie zur Messung von Isotopenverhältnissen können in zwei Kategorien untergliedert werden, in solche mit absolutem und solche mit relativem Nachweis. Der Unterschied liegt dabei im Nachweis der unterschiedlichen Isotope, die beim absoluten Nachweis im selben Detektor gezählt werden. Beim relativen Nachweis werden un-

terschiedliche Detektorsysteme verwendet, um beispielsweise einen ausreichenden dynamischen Bereich für Isotopenverhältnisse aus dem Ultrapurennachweis zu ermöglichen. Um aus den Zählraten oder Ionensignalen der unterschiedlichen Nachweissysteme trotzdem verlässliche Isotopenverhältnisse zu erlangen, bedarf es sogenannter Standards mit bekannten Isotopenverhältnissen, an denen weitere analytische Proben normiert werden. Zwei typische Vertreter der absoluten bzw. relativen Meßmethode sind beispielsweise die RIMS bzw. die AMS oder ATTA. Zusätzlich sind Standardproben unerlässlich, wenn Messungen unterschiedlicher Proben aus verschiedenen Meßeinrichtungen verglichen werden soll. Das gilt sowohl innerhalb einer Meßmethode, beispielsweise der AMS an unterschiedlichen Standorten weltweit, als auch für die Zusammenführung von Meßergebnissen verschiedener Meßmethoden, wie etwa in der hier beschriebenen OSTEODIET Kollaboration, bei der Meßergebnisse der RIMS mit solchen der AMS für eine gemeinsame Auswertung herangezogen wurden.

Durch Bestrebungen der großen und etablierten AMS Einrichtungen wurden in den vergangenen Jahrzehnten mehrere Standards hergestellt, die noch heute als "Haus-Standard" während Messkampagnen immer wieder zur Kalibration vermessen werden. Die Herstellung solcher ^{41}Ca Standards erfolgt über zwei unterschiedliche Ansätze: durch kurzzeitige Bestrahlung von Calcium mit hohem Neutronenfluß in Kernreaktoren oder durch Verdünnung höchstangereicherter ^{41}Ca Konzentrationen.

In der ersten Methode wird Calcium mit hochangereichertem ^{40}Ca Gehalt in ein Bestrahlungsrohr eines Neutronenhochfluß-Kernreaktors eingebracht. Durch den hohen Neutronenfluß im Reaktor wird in mehrtägiger Bestrahlungszeit durch Neutroneneinfang aus ^{40}Ca mit einem Wirkungsquerschnitt von $\sigma_n = 0,41$ barn aus ^{41}Ca gebildet. Die Bestimmung der erzeugten ^{41}Ca Konzentration in diesem Probenmaterial nach der Bestrahlung setzt eine genaue Kenntnis der Faktoren Bestrahlungsdauer, Neutronenfluß am Bestrahlungsort, Selbstabsorption von Neutronen im Reaktor und Geometrie des Bestrahlungsorts im Reaktor voraus. Die Präzision dieser Methode ist daher beschränkt. Der alternative Ansatz zur Erzeugung von Standards läßt hochangereicherte ^{40}Ca Proben über eine weitaus längere Dauer in Hochfluß-Kernreaktoren einlagern. Nach einer entsprechenden Abklingzeit der radioaktiven Kontaminationen wird das Isotop ^{41}Ca in Massenseparatoren von der restlichen Probe abgetrennt, wodurch eine hochangereicherte Probe von ^{41}Ca erzeugt wird. Diese kann durch ihren hohen Anreicherungsgrad von ^{41}Ca mit konventionellen massenspektrometrischen Verfahren auf das erzielte Isotopenverhältnis untersucht werden und durch präzise Verdünnung auf jedes benötigte Isotopenverhältnis reduziert werden. Die Unsicherheiten dieser Methode liegen in der Genauigkeit der Bestimmung des Isotopenverhältnisses und Gesamt-Calciumgehalt der Ursprungslösung und der Reinheit aller Chemikalien und Werkzeuge bei der Verdünnung. Generell sind diese Faktoren besser abschätzbar und experimentell kontrollierbar verglichen mit der Berechnung der Isotopenverhältnisse aus dem ersten Bestrahlungsprozeß.

Beispiele für durch Verdünnung hochangereicherter ^{41}Ca Konzentration erzeugte Standards sind die sogenannte JUEL Standard Reihe [Dit96] und die nach ihrem Hersteller benannten Nishiizumi Standards, die in [Nis00] beschrieben werden. Der JUEL Standard, der als Haus-Standard der AMS-Anlage des PSI/ETH in Zürich verwendet wird, ging aus der Bestrahlung von 200 mg CaCO_3 (99,98 % ^{40}Ca angereichert) im DIDO (DiDeuteriumOxid) Reaktor des Forschungszentrums Jülich bei einem Neutronenfluß von $8 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}\text{cm}^{-1}$ während 34,9 Tagen hervor. Nach mehreren Reinigungsprozessen und einem zweijährigen Abklingen der Restaktivität des gleichfalls durch Bestrahlung gebildeten ^{45}Ca wurde ein $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ Isotopenverhältnis von $(1,016 \pm 0,074) \times 10^{-5}$ an der PTB Braunschweig mittels eines Flüssigszintillations-



Abb. 3.9: Nach derzeitigem Wissenstand weltweit jemals am höchsten angereichertes Material von ^{41}Ca . Es handelt sich dabei um ein in Oak Ridge produziertes und vom ANL dem IRMM als Stammlösung für Referenzproben überlassenes Material. Insgesamt 25 ml zu 12500 ppm Calcium mit einem ^{41}Ca -Anteil von etwa 1% liegen in den abgebildeten Flaschen vor.

Zählverfahrens bestimmt. Anschließend wurde durch Verdünnung mit CaCO_3 mit natürlichem Isotopenverhältnis und niedrigem Kaliumgehalt vier Lösungen mit Isotopenverhältnissen im Bereich von 10^{-9} bis 10^{-11} hergestellt. Bei einem abgeschätzten maximalen Fehler von 3–4 % bei der Verdünnung der Proben zuzüglich dem Fehler bei der Bestimmung der Stammlösung wurde eine Gesamtunsicherheit von etwa 8 % angenommen.

Von einer wesentlich höheren Ausgangskonzentration gingen Nishiizumi et al. aus. Sie verwendeten hochangereichertes CaCO_3 vom Oak Ridge National Laboratory (ORNL) aus dem Jahr 1984. In verschiedenen Reinigungsprozessen wurden Verunreinigungen daraus abgetrennt und die so gewonnene Stammlösung mittels TIMS an der Universität Berkeley vermessen. Das dabei gemessene $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ Isotopenverhältnis betrug $(1,2320 \pm 0,0002) \%$ und stellt nach derzeitigem Wissensstand die weltweit höchste Anreicherung von ^{41}Ca dar. Im Anschluß wurden Verdünnungsreihen von 10^{-5} bis 5×10^{-13} hergestellt, wobei jene mit Isotopenverhältnissen von 10^{-10} bis 10^{-13} als Standards für die AMS beispielsweise am Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL) in Berkeley Verwendung fanden. Der Fehler für die Stammlösung wurde zu 0,3 % (2σ) angenommen. Pro Verdünnungsschritt wurde ein Fehler von kleiner als 0,1 % abgeschätzt, wodurch sich für diese Standardproben eine Unsicherheit von kleiner 0,4 % ergab.

Da sowohl die obigen als auch weitere ^{41}Ca Standards nicht in Übereinstimmung zu bringen waren, bedurfte es einer einheitlichen und von allen Meßeinrichtungen akzeptierten Referenz², wie sie für andere Spurenisotope, beispielsweise ^{10}Be , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{129}I und andere, vom National Institute of Standards and Technology (NIST) erhältlich sind aber für ^{41}Ca bis zu diesem Zeitpunkt nicht existierten. Im Rahmen des in Kapitel 3.1.3.1 beschriebenen OSTEODIET Netzwerks wurde eine solche ^{41}Ca Referenz vom belgischen Institute for Reference Materials and

²Referenzmaterialien bezeichnen geeichte Standardproben, die von anerkannten metrologischen Insituten zertifiziert wurden.

Measurements (IRMM) in Geel hergestellt und der Öffentlichkeit zugänglich gemacht. Hierzu wurde der Rest der Stammlösung, die zuvor von Nishiizumi verwendet wurde, vom Argonne National Laboratory (ANL) und Department of Energy (DOE) an das IRMM übergeben. Diese gesamte restliche Lösung ist in Abbildung 3.9 gezeigt. ausgehend von dieser Lösung wurde am IRMM eine zertifizierte Verdünnungsreihe hergestellt, von der jeweils eine Verdünnung eine Größenordnungen im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-13} abdeckt. Je ein Set dieser Referenz-Reihe wurde an alle Teilnehmer des ^{41}Ca -OSTEODIET Netzwerks verteilt, hat sich mittlerweile als Referenz für ^{41}Ca weltweit etabliert und ist beim IRMM kommerziell erhältlich. Die Ergebnisse der Messungen mittels RIMS und das sich insgesamt ergebende Bild zur Einordnung der unterschiedlichen Standards wird in Kapitel 3.7.4 vorgestellt und diskutiert.

3.2 Spektroskopische Grundlagen und RIS-Schema von Calcium

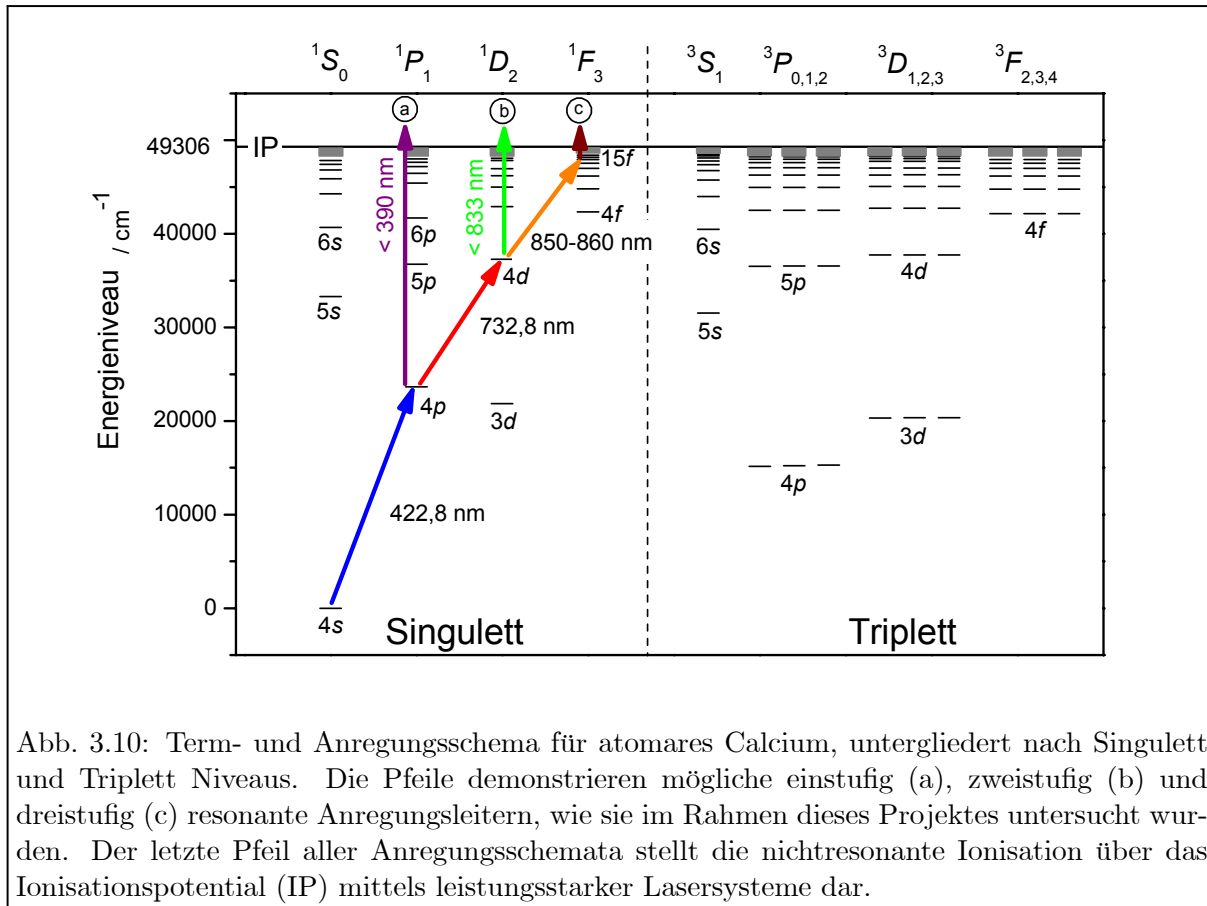
Im folgenden Kapitel werden die spektroskopischen Charakteristika von Calcium vorgestellt, die in dieser Arbeit vorausgegangenen Studien zur Vorbereitung der hochauflösenden RIMS untersucht wurden. Nach der Wahl eines in Hinsicht auf Effizienz und Selektivität geeigneten Anregungsschemas, wurde die Isotopieverschiebungen sowie Hyperfeinstrukturen der ungeraden Isotope in den einzelnen Anregungsschritten präzise bestimmt. Dies ist die spektroskopische Grundvoraussetzung für die Entwicklung eines optischen, spektroskopischen Meßverfahrens zur Bestimmung von Calcium-Isotopenverhältnissen im Bereich von 10^{-10} und darunter.

3.2.1 Anregungsschema zur Resonanzionisation in Calcium

Ein geeignetes Anregungsschema zur RIMS von Calcium soll nach spektroskopischen Gesichtspunkten eine hohe Effizienz und eine möglichst hohe Isotopenselektivität der Anregung bieten. Die experimentellen Rahmenbedingungen fordern, daß die Wellenlängen der Übergänge mit Diodenlasern zugänglich sein sollten und infolge begrenzter Laserleistung erlaubte und möglichst leicht zu sättigende Dipol-Übergänge innerhalb eines Multiplettsystems zu wählen sind.

Um höchste optische Selektivität bei gleichzeitig hoher Effizienz der Anregung zu erzielen, empfiehlt sich ein mehrstufiges Anregungsschema. Bei nur einstufiger Anregung mit nachfolgender Ionisation setzt sich die Linienbreite aus der natürlichen Linienbreite des kurzlebigen ersten angeregten Zustands und der dominierenden Dopplerlinienbreite des Atomstrahls zusammen. Bei geeigneter Einkopplung mehrerer Laser zur mehrstufigen Laseranregung kann hingegen die Dopplerbreite fast vollständig kompensiert werden, was in einer deutlichen Abnahme der Linienbreite resultiert. Zudem wird die natürliche Linienbreite durch die steigende Lebensdauer der höherliegenden Zustände weiter reduziert, was die spektroskopische Gesamtliniensbreite weiter abnehmen läßt. Dadurch wird die Selektivität gemäß der Diskussion in Kapitel 2.1.6 durch die mehrstufige Anregung stark erhöht. Durch die Reduzierung der inhomogenen Dopplerbreite wird zusätzlich die Anregungseffizienz erhöht, da dadurch eine größeres Reservoir an Geschwindigkeitsklassen gleichzeitig angeregt werden kann. Diesen Vorteilen der mehrstufigen Anregung steht eine Zunahme an experimentellem Aufwand gegenüber, weshalb die Anzahl der Anregungsschritte möglichst gering gehalten werden sollte. Aufgrund der verwendeten Laserwellenlängen und des Aufbaus der Elektronenhülle der meisten zu untersuchenden Atome, hat sich eine dreistufige resonante Anregung als idealer Kompromiß für die RIMS herausgestellt.

Die Grundzustandselektronenkonfiguration von Calcium ist $[Ca] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 = [Ar]4s^2$. Sie entspricht also derjenigen von Argon mit zwei zusätzlichen Valenzelektronen in der $4s$ -Schale. In allen folgenden Untersuchungen wurde Calcium aus einem thermischen Atomstrahl mit Temperaturen bis zu maximal 2000 K ausgeheizt. Die thermische Energie des Ofens ist dabei nicht ausreichend, um Calciumatome in nennenswertem Maße thermisch in das nächsthöhere Energieniveau anzuregen. Als Ausgangsbasis wurde daher der Grundzustand gewählt. Das gesamte Anregungsschema und die verwendeten Wellenlängen hierzu sind in Abbildung 3.10 zusammengefaßt. Von allen Übergängen aus dem $4s^2 \ ^1S_0$ Grundzustand bietet der Übergang von $4s^2 \ ^1S_0 \rightarrow 4s4p \ ^1P_1$ die höchste Übergangswahrscheinlichkeit. Die hierzu benötigte Wellenlänge von 422,8 nm kann durch Frequenzverdopplung infraroter Diodenlaser oder direkt durch den Einsatz blauer Diodenlaser erreicht werden. Wie in Abbildung 3.10 (a)



gezeigt, können derart angeregte Atome entweder zu vereinfachten spektroskopischen Studien dieses Niveaus direkt, beispielsweise mit ultraviolettem Argonionenlasern bei einer zentralen Wellenlänge von 363,8 nm, ionisiert werden, oder für eine selektivere und effizientere Resonanzionisation weiter resonant angeregt werden. Hierzu bietet sich der $4s4p\ ^1P_1 \rightarrow 4s4d\ ^1D_2$ Übergang mit einer Wellenlänge von 732,8 nm an, da für alternative spektroskopische Übergänge, wie beispielsweise in das $4s5s$ Energieniveau, keine Diodenlaser mit den entsprechenden Wellenlängen zur Verfügung stehen. Erneut ist eine direkte Ionisation aus diesem Niveau möglich, beispielsweise mit einem Argonionenlaser bei einer Wellenlänge von 514,5 nm. Alternativ kann eine resonante Anregung in höher liegende p - oder f - Rydbergzustände erfolgen. Da die hohen angestrebten Spezifikationen insbesondere der Selektivität eine Feldionisation hochliegender Rydbergzustände ausschließen und die Anregung autoionisierender Zustände mittels Diodenlasern nicht zugänglich ist, muß die Ionisation der Calciumatome durch nicht-resonante Anregung mittels eines entsprechend leistungsstarken aber dennoch kompakten Lasersystems erfolgen. Ein CO_2 -Lasersystem erscheint dafür als am besten geeignet. Aus der Wellenlänge des CO_2 Lasers von 10600 nm, ergibt sich eine untere Grenze für das dritte angeregte Niveau von $\sim 48400\ \text{cm}^{-1}$, von dem ab noch über die Ionisationsgrenze angeregt werden kann. Hierzu gilt es Übergänge in Rydbergniveaus zu finden, die einen Kompromiß hinsichtlich Selektivität, Effizienz sowie Empfindlichkeit der Linienlagen- und -verschiebung durch elektrische Felder darstellen. Eine systematische Untersuchung der in Frage kommenden p - und f - Rydbergzustände wurde in [Mue00] durchgeführt. Dabei wurde der Zustand $4snf\ ^1F_3$ mit $n = 15$ als ideales drittes Anregungsniveau ausgewählt, was in Kapitel 3.2.2 noch detaillierter hergeleitet wird.

Vorteilhaft für das ausgewählte Anregungsschema ist das Fehlen starker Fallenzustände, in welche Atome aus angeregten Zwischenzuständen relaxieren können und dann der weiteren Anregung nicht mehr zur Verfügung stehen. Zwar sind Fallenübergänge aus dem ersten angeregten Zustand gemäß $4s4p\ ^1P_1 \rightarrow 4s3d\ ^1D_2$ und aus dem zweiten Niveau gemäß $4s4d\ ^1D_2 \rightarrow 4s5p\ ^1P_1$ möglich, doch läßt sich der Verlust aus den angeregten Zuständen in die energetisch darunterliegenden Fallenzustände aus der $1/\lambda^2$ -Abhängigkeit des Absorptionswirkungsquerschnittes zu kleiner 0,3 % bzw. 0,5 % abschätzen [Mue03]. Aus dem höherliegenden Rydbergzustand $4s15f\ ^1F_3$ ist die Mannigfaltigkeit der möglichen Fallenzustände erwartungsgemäß wesentlich größer und das Verzweigungsverhältnis in die $4s5d$ bis $4s14d$ Zustände läßt sich zu etwa 25 % abschätzen. Demgegenüber sind die Übergangsraten aus dem resonant angeregten Rydbergzustand in diese Fallenzustände jedoch klein, was sich in einer großen Lebensdauer im Bereich von μs des Rydbergzustands bemerkbar macht. Innerhalb dieser Zeitspanne wechselwirken die Rydbergatome mit dem CO_2 -Laser und werden ionisiert.

3.2.2 Isotopieverschiebungen

Für präzise Isotopenverhältnisbestimmungen mit optischen Methoden, ist die genaue Kenntnis der Linienlagen und aller Aufspaltungsstrukturen essentiell. Die in Kapitel 2.1.4 theoretisch beschriebene Isotopieverschiebung wurde in vorhergehenden Arbeiten im Rahmen des LARISSA-Experimentes ausführlich untersucht. Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen aus [Noe98, Noe99, Mue00] referiert.

3.2.2.1 Isotopieverschiebungen im ersten und zweiten Anregungsschritt.

Zur Bestimmung der Isotopieverschiebung im ersten Anregungsschritt von $4s^2\ ^1S_0 \rightarrow 4s4p\ ^1P_1$ wurde, wie in Abbildung 3.10 (a) illustriert, der erste Schritt resonant angeregt und mit einem nicht-resonanten Laser über das Ionisationspotential photoionisiert. Hierzu wurde in Zusammenarbeit mit dem Pacific Northwest National Laboratory in Richland, USA, ein Argonionenlaser im UV Bereich bei 363,8 nm eingesetzt, der einen Farbstofflaser auf der Wellenlänge von 422,7 nm pumpt. Ein Teilstrahl des Argonionenlasers wurde zur nichtresonanten Ionisation mit dem Farbstofflaserstrahl überlagert. Die Laserstrahlen wurden senkrecht zur Austrittsachse eines elektrothermisch geheizten Atomstrahlofens justiert, der zur Erzeugung eines kollimierten Calcium-Atomstrahls eingesetzt wurde. Zur Unterscheidung und Massenselektion der derart ionisierten Calciumisotope wurde ein QMS verwendet. Die Messungen der stabilen Isotope geschah an metallischen Calciumproben mit natürlichen Isotopenverhältnissen. Um die Isotopieverschiebung für das Ultrapurenisotop ^{41}Ca zu bestimmen, wurde eine Nitrat-Lösung verwendet, in der der Gehalt von ^{41}Ca auf etwa 1 ppm des gesamten Calciums angereichert war. Die Ergebnisse für die gemessenen Isotopieverschiebungen sind in der ersten Zeile von Abbildung 3.11 aufgeführt. Dort, wie auch im weiteren Verlauf dieser Arbeit, werden alle Isotopieverschiebungen $\delta\nu_{IS}$ relativ zum stabilen Isotop ^{40}Ca angegeben. Die gefundenen Isotopieverschiebungen stimmen innerhalb des 3-Sigma Fehlerbereichs mit einer älteren Veröffentlichung vergleichbarer Genauigkeiten zu diesen Übergängen überein. Allerdings zeigen die in [Noe98] ermittelten Ergebnisse einen geringfügigen Trend zu höheren Werten als in [And82] gefunden, was durch mögliche minimale Ungenauigkeiten beispielsweise der Frequenzkalibration der verschiedenen Meßaufbauten begründet sein kann.

Durch die Erweiterung des oben beschriebenen Aufbaus um einem kontinuierlichen Titan:Saphir

Anregungsschritt	⁴⁰ Ca	⁴¹ Ca	⁴² Ca	⁴³ Ca	⁴⁴ Ca	⁴⁶ Ca	⁴⁸ Ca
1. 4s ² ¹ S ₀ --> 4s4p ¹ P ₁	0	221,8(8)	393,5(2)	611,8(3)	773,8(3)	1159,8(7)	1513,0(4)
2. 4s4p ¹ P ₁ --> 4s4d ¹ D ₂	0	447,9(8)	875,2(4)	1283,7(4)	1672,0(5)	2401,2(16)	3069,3(11)
3. 4s4d ¹ D ₂ --> 4s15f ¹ F ₃	0	164,3(12)*	-393,9(12)	-333,2(12)*	-766,4(12)	-1121,5(12)	-1448,5(12)

Abb. 3.11: Isotopieverschiebungen der resonanten Anregungsschritte in Einheiten von MHz für die stabilen Calciumisotope und das langlebige Isotop ⁴¹Ca. Alle Isotopieverschiebungen sind relativ zum dominanten Isotop ⁴⁰Ca angegeben. Im ersten und zweiten Anregungsschritt sind für die ungeraden Isotope die Lagen der Linienschwerpunkte angegeben. (*): Für den dritten Anregungsschritt ist die Isotopieverschiebung der F=13/2 Komponente der ungeraden Isotope aufgelistet.

Laser, optisch gepumpt von einem weiteren Argonionenlaser mit einer grünen Wellenlänge von 514,5 nm, wurde in [Noe98] die Isotopieverschiebung im zweiten Anregungsschritt 4s4p → 4s4d ermittelt. Hierbei wurde ein Teilstrahl des grünen Argonionenlaserstrahls zur Photo-Ionisation aus dem zweiten angeregten Niveau verwendet. Die Ergebnisse sind in Zeile 2 in Abbildung 3.11 aufgelistet. Die bis dahin für diesen Übergang bekannten Werte aus [Web86] konnten dabei um mehr als eine Größenordnung in der Genauigkeit verbessert werden. Für die Isotope ⁴¹Ca und ⁴³Ca wurden die Isotopieverschiebungen in diesem Übergang erstmals bestimmt.

Zum Verständnis der zweistufigen Anregung wurde bei diesen Messungen ein zweidimensionaler Scan beider Anregungslaser an metallischen Calcium durchgeführt und das zugehörige Ionensignal in Abhängigkeit der Laserwellenlängen aufgenommen. Das daraus resultierende Ergebnis ist als Farbkontour-Plot in Abbildung 3.12 dargestellt. Die Farbkodierung ist dabei logarithmisch über sechs Größenordnungen gewählt. Gut zu erkennen sind die Resonanzpositionen aller stabilen Ca Isotope. Die Isotopieverschiebungen $\delta\nu_{IS\ 40,42}$ für den ersten und zweiten Anregungsschritt sind schematisch angedeutet. Die einzelnen Resonanzpeaks sind in der durch die Verstimmungen aufgespannten Ebene deutlich strukturiert. Direkt verständlich sind die horizontalen bzw. vertikalen Ausläufer, die jeweils den Fall

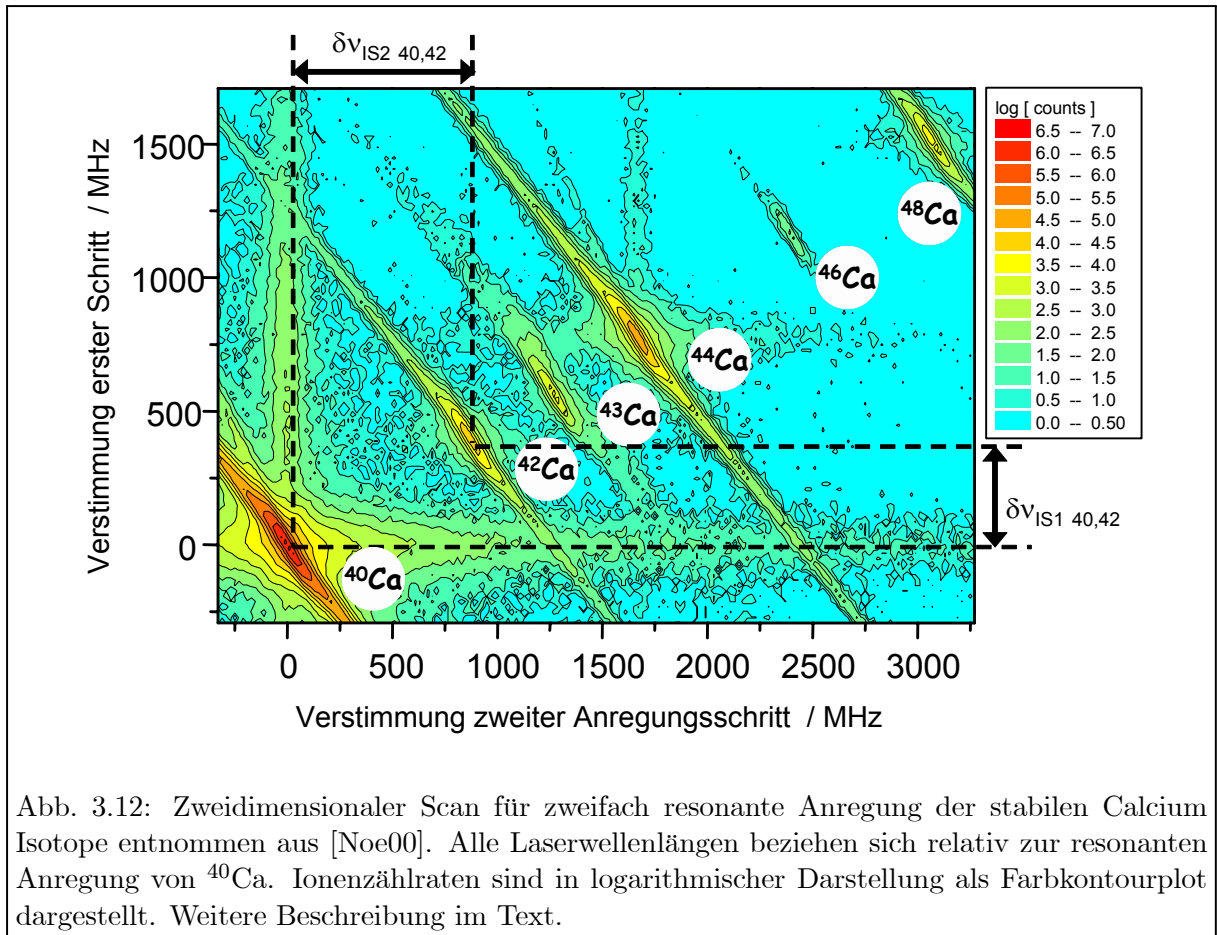
$$\Delta\nu_1 = 0 \text{ bzw. } \Delta\nu_2 = 0. \quad (3.1)$$

beschreiben. Weiterhin sind in Abbildung 3.12 starke diagonale Strukturen zu erkennen, die die Bedingung

$$\Delta\nu_1 = -\Delta\nu_2 \quad (3.2)$$

erfüllen. Sie werden durch Resonanzüberhöhung über direkte kohärente Anregung des Zwei-Photonen-Prozesses hervorgerufen und treten an all jenen Punkten in der Ebene auf, an denen die Summe der einzelnen Anregungsschritte gleich der Gesamtfrequenz des resonanten Übergangs in das zweite angeregte Niveau ist.

Für eine weitere detaillierte und quantitative Beschreibung aller Ausläufer im zweidimensionalen Frequenzraum mittels Dichtematrixformalismus sei hier auf die Dissertation und entsprechende Veröffentlichung von Nörtershäuser et al. [Noe99, Noe00] verwiesen.



3.2.2.2 Isotopieverschiebungen im dritten Anregungsschritt

In einer abschließenden Untersuchung wurden letztlich die Isotopieverschiebungen der gemäß Kapitel 3.2.1 geeigneten np und nf Rydbergzustände spektroskopiert. Dazu wurde ein Diodenlaser in einem externen Resonator verwendet, der von 835 – 885 nm verstimmbar war. Zur Ionisation der Rydbergzustände wurde ein kontinuierlicher CO_2 Laser eingesetzt. Durch die Verwendung des CO_2 Lasers ergab sich eine untere Grenze der Hauptquantenzahl von $n = 13$ für die p -Zustände und $n = 11$ für die f -Serie der Rydbergzustände, ab der noch über das Ionisationspotential angeregt und damit ionisiert werden konnte. In [Mue00] wurde entsprechend die Rydbergserien mit $n = 15 - 25$ für die p -Serie und $n = 13 - 23, 30, 35$ in der f -Serie vermessen. Die Meßergebnisse daraus sind in Abbildung 3.13 dargestellt. In der p -Serie verhält sich das ungerade Isotop ^{43}Ca ähnlich den geraden Isotopen. Die Linienaufspaltung der Niveaus ist zudem nur noch schwach abhängig von der Hauptquantenzahl n . Die Hyperfeinkonstanten A und B konnten mittels der Casimirformel 2.32 berechnet und tabelliert werden.

Die Beobachtungen für die Rydbergserie der f -Niveaus stellen sich anders dar. Mit zunehmender Hauptquantenzahl n einer Rydbergserie konvergiert die Feinstrukturaufspaltung der Rydberg-Zustände gegen Null. Für ausreichend hohes n liegt sie dann in der gleichen Größenordnung wie die ungestörte Hyperfeinstrukturaufspaltung, welche primär vom inneren Elektron abhängt und damit unverändert bleibt. Durch die in diesem Fall in der selben Größenordnung liegenden Aufspaltung der Fein- und Hyperfeinstrukturaufspaltung können Singulett und Triplett Zustände

nicht mehr getrennt beobachtet werden [Kop56]. Es kommt zur sogenannten Hyperfeinstruktur-induzierten Feinstrukturermischung (HFM). Zur Berechnung der daraus resultierenden Energieniveaulagen muß eine Wechselwirkungsmatrix des HFS-Operators mit den ungestörten Wellenfunktionen erstellt werden, wie in [Mue00] demonstriert. Basis dieser ungestörten Wellenfunktionen bilden die vier Feinstrukturterme der jeweiligen Hauptquantenzahl n , deren Energielagen von den geraden Isotopen die keiner Störung ausgesetzt sind bekannt ist. Die resultierenden Matrizen sind getrennt für jeden Gesamtdrehimpuls F einzeln zu berechnen. Während für die p -Serie die Singulett-Triplett-Aufspaltung noch ausreichend groß zu sein scheint, so daß noch keine ausgeprägte HFM und deren Folgen zu beobachten sind, ist in der f -Serie schon bei relativ kleiner Hauptquantenzahl n eine viel stärkere Verschiebung der Niveaus der ungeraden Isotope durch die Singulett-Triplett-Mischung zu beobachten. In Abbildung 3.13 (b) ist zu erkennen, daß ab einem $n = 15$ der Effekt der HFM in Calcium bereits so groß ist, daß der 1F_3 , $F = 13/2$ Zustand des Isotops ^{43}Ca zwischen denen der Isotope ^{40}Ca und ^{42}Ca liegt. Für weiter zunehmendes n wächst die Abweichung zum ungestörten Fall immer weiter an, bis die Verschiebung gegen die Hyperfeinstruktur des ionischen Grundzustandes konvergiert, was sich für $n > 30$ bereits in Abbildung 3.13 (b) abzeichnet. Das gleiche Verhalten läßt sich auch für das Isotop ^{41}Ca beobachten. Eine Konsequenz ist die Abweichung der Lage der Energieniveaus von einer erwarteten $1/(n^*)^3$ -Interpolation, wie sie bei der Messung der Isotopieverschiebungen der Rydberg f -Serie beobachtet wurde [Mue00]. Startend von $n = 10$ ist der erwartete Verlauf als gestrichelte Linie in Abbildung 3.13 (b) dargestellt. Sowohl die Energielage für ^{41}Ca , als auch für ^{43}Ca läßt sich hingegen am besten durch einen Verlauf von $1/(n^*)^\alpha$, mit $\alpha = 3,75$ beschreiben, der als durchgezogene Linie dargestellt ist. Die Ursache hierfür ist noch nicht verstanden und steht im Widerspruch zu anderen Untersuchungen an anderen Erdalkalien wie beispielsweise Strontium.

Zusammenfassend läßt sich beobachten, daß in Folge der anomalen Isotopieverschiebung für die f -Serie der Abstand des Ultraspurenisotops ^{41}Ca zum Nachbarisotop ^{40}Ca für zunehmendes n größer als im ungestörten Fall wird. Dadurch profitiert der Ultraspurennachweis des Isotops ^{41}Ca , da sich die Selektivität der optischen Anregung gemäß Formel 2.34 erhöht. In der Rydberg p -Serie konnte keine anomal große Isotopieverschiebung beobachtet werden. Folglich ist die zu erwartende Selektivität wesentlich geringer, weshalb die 1P_1 Zustände für den dritten Anregungsschritt nicht weiter verfolgt wurden.

Der durch die zunehmende Isotopieverschiebung mit wachsender Hauptquantenzahl n ansteigenden Selektivität steht der Stark-Effekt gegenüber. Durch äußere elektrische Felder werden dabei die Energieniveaus in ihre $|m_l|$ -Unterniveaus aufgespalten, welche zu unterschiedlich starken Verschiebungen führen. Der Linienschwerpunkt verschiebt sich und die spektralen Linien verbreitern sich in inhomogenen elektrischen Feldern mit zunehmender Feldstärke. Daraus ergibt sich eine reduzierte optische Anregungseffizienz und durch täglich leicht nachzuoptimierende Spannungswerte in der Ionisationsregion eine ständige Verschiebung der gesuchten Energieniveaus. Erste Untersuchungen zur Stark-Aufspaltung an der in Kapitel 3.3 vorgestellten Apparatur mit einer geringen, aber notwendigen Abzugsspannung der Ionen von wenigen Volt werden in [Gep00] vorgestellt. Weitergehende detaillierte Studien finden sich in [Mue03]. Da die Empfindlichkeit der Rydbergniveaus mit zunehmendem n wächst, sollte daher eine möglichst kleine Hauptquantenzahl nahe der durch den CO_2 -Laser vorgegebene untere Grenze von $n \geq 11$ gewählt werden.

Als Kompromiß aus Selektivität und möglichst geringer Stark-Aufspaltung empfehlen sich damit die Rydbergniveaus $4snf\ ^1F_3$ mit $n = 13 - 18$. Zur Wahl des optimalen Rydbergniveaus müssen abschließend die quantenoptischen Strukturen berücksichtigt werden, wie sie für den zweidimen-

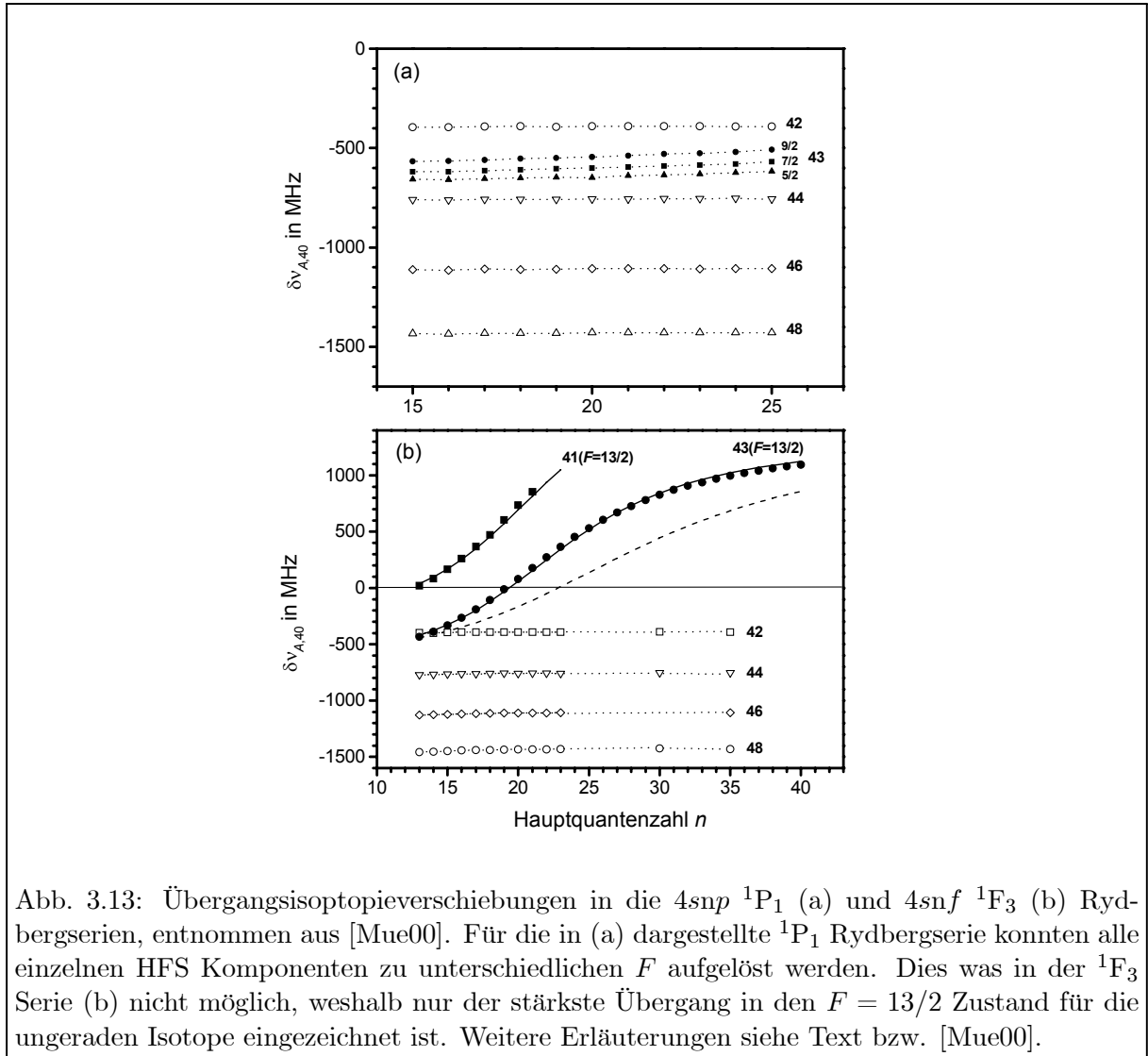


Abb. 3.13: Übergangisotopieverschiebungen in die $4snp \ ^1P_1$ (a) und $4snf \ ^1F_3$ (b) Rydbergserien, entnommen aus [Mue00]. Für die in (a) dargestellte 1P_1 Rydbergserie konnten alle einzelnen HFS Komponenten zu unterschiedlichen F aufgelöst werden. Dies was in der 1F_3 Serie (b) nicht möglich, weshalb nur der stärkste Übergang in den $F = 13/2$ Zustand für die ungeraden Isotope eingezeichnet ist. Weitere Erläuterungen siehe Text bzw. [Mue00].

sionalen Fall in Abbildung 3.12 demonstriert wurden. Ausläufer des Nachbarisotops ^{40}Ca im dreidimensionalen Frequenzraum können in der Nähe der Referenzposition der Rydbergniveaus die Selektivität dieses Anregungsschritts stören und reduzieren. Eine Messung der optischen Selektivität bei dreistufiger Anregung in das 1F_3 Rydbergniveau und nachfolgender Ionisation ist in Abbildung 3.14 gezeigt. Mittels eines Massenfilters wurden nur ^{40}Ca Ionen transmittiert und nachgewiesen. In einer ersten Messung wurde dabei die resonante Anregung von ^{40}Ca vermessen, was als obere Kurve in Abbildung 3.14 dargestellt ist. Im Anschluß wurden bei erhöhter Atomstrahlintensität die ersten beiden Anregungslaser um die Isotopieverschiebung und die im folgenden Kapitel noch erläuterte HFS von ^{41}Ca verstimmt. Die auf die Resonanz von ^{40}Ca normierte Ionenzählrate wurde in Abhängigkeit der Wellenlänge des dritten Anregungslasers aufgenommen. Gestrichelte Linien in Abbildung 3.14 markieren die in [Mue00] bestimmten Liniennlagen der ^{41}Ca Rydbergzustände für die unterschiedlichen Hauptquantenzahlen. Demnach wird an der spektralen Lage von $n = 15, 16$ und 18 das verbleibende Ionensignal von ^{40}Ca am effizientesten unterdrückt, was folglich der höchsten optischen Selektivität entspricht. Aus den zuvor diskutierten Gründen zum Stark-Effekt und ersten beobachteten Linienverbreiterungen bei

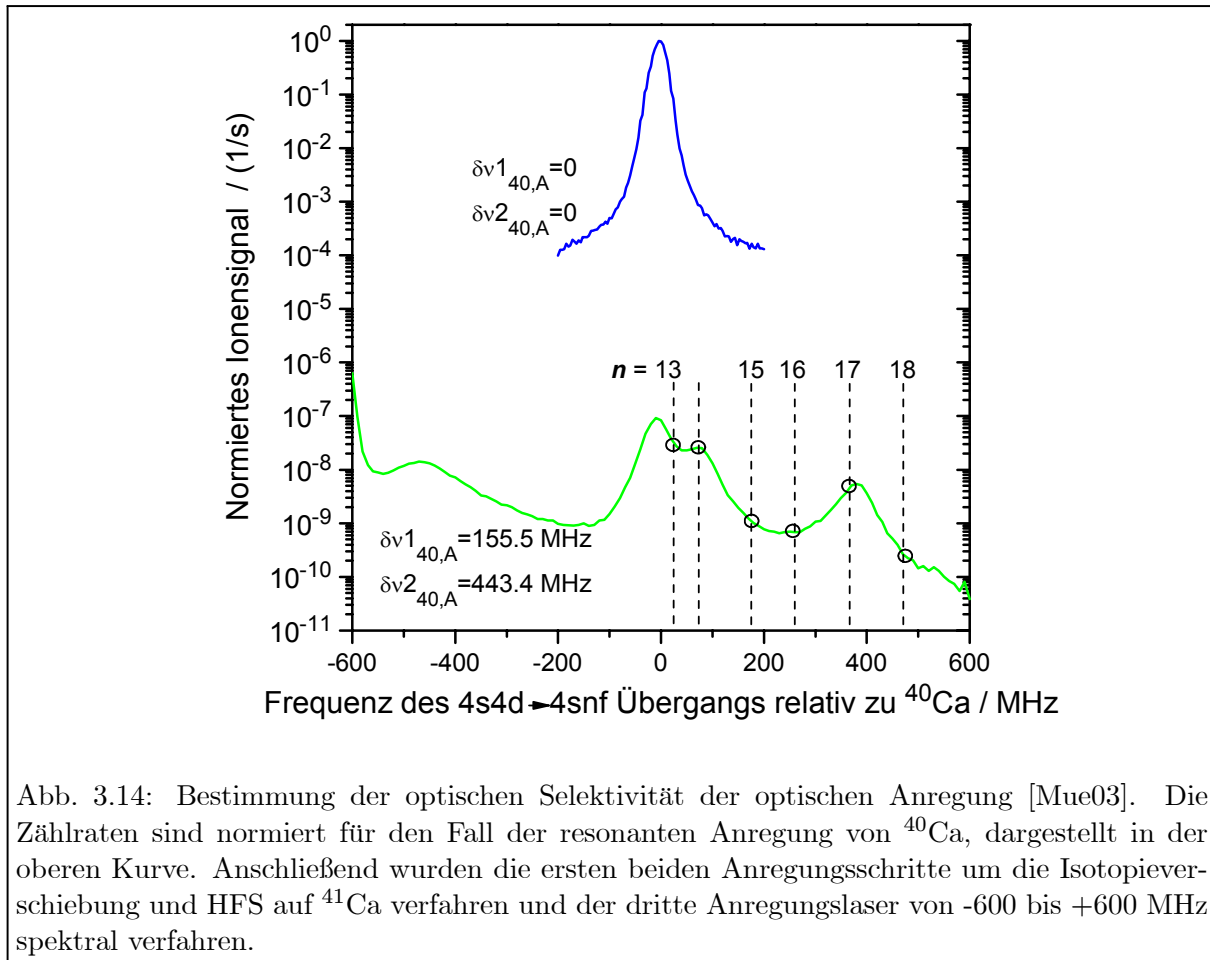


Abb. 3.14: Bestimmung der optischen Selektivität der optischen Anregung [Mue03]. Die Zählraten sind normiert für den Fall der resonanten Anregung von ^{40}Ca , dargestellt in der oberen Kurve. Anschließend wurden die ersten beiden Anregungsschritte um die Isotopverschiebung und HFS auf ^{41}Ca verfahren und der dritte Anregungslaser von -600 bis +600 MHz spektral verfahren.

$n = 18$ entschied man sich damit endgültig für $4s15f\ ^1F_3$ als idealen Anregungsschritt zur hochauflösenden RIMS. Die zu diesem Zustand untersuchten Isotopverschiebungen finden sich in der dritten Zeile von Abbildung 3.11.

3.2.3 Hyperfeinstrukturen

Sowohl das stabile ungerade Isotop ^{43}Ca als auch das langlebige Isotop ^{41}Ca sind sogenannte *ug*-Kerne, d.h. Kerne mit ungerader Neutronen- und gerader Protonenzahl. Folglich haben beide Kerne einen von Null verschiedenen Kernspin. Da Calcium zu den leichteren Elementen des Periodensystems zuzuordnen ist, läßt es sich gut durch die Russel-Saunders-Kopplung (auch *LS*-Kopplung genannt) des Bahndrehimpulses und des Spins beschreiben. Da die Atomkerne von ^{41}Ca und ^{43}Ca einen identischen Kernspin von $I = 7/2$ und ähnliche magnetische Momente aufweisen, haben beide Isotope eine ähnliche Hyperfeinstrukturaufspaltung, die in Abbildung 3.15 dargestellt ist.

Für Atome die einer reinen *LS*-Kopplung unterliegen werden kleine *A*-Faktoren erwartet [Kop56]. Wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, kann sich das durch HFM-Effekte ändern, bei denen naheliegende Singulett- und Triplett-Terme miteinander mischen. In den in Kapitel 3.2.1 gewählten ersten beiden Anregungsschritten beträgt die Aufspaltung zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen mehr als 450 cm^{-1} .

Daher spielen HFM-Effekte für die Hyperfeinstrukturaufspaltung im $4s^2 \ ^1S_0$ und $4s4p \ ^1P_1$ Niveau von Calcium eine zu vernachlässigende Rolle, während sie die HFS-Aufspaltung von Rydbergniveaus dominieren [Bei83, Mue00].

In den Untersuchungen von [Noe98] wurden die in Tabelle 3.1 aufgeführten Isotopverschiebungen der einzelnen Hyperfeinstrukturkomponenten vermessen. Wie erwartet wurde dabei in den ersten beiden Anregungsschritten eine kleine HFS-Aufspaltung mit A-Faktoren von kleiner 20 MHz beobachtet. In Tabelle 3.2 sind die aus den experimentellen Daten berechneten A- und B-Konstanten der HFS-Aufspaltung aufgelistet. Diese Messungen stehen in guter Übereinstimmung mit älteren Messungen aus

[And82] und bieten eine um fast eine Größenordnung höhere Präzision des Verfahrens. Es fällt dabei auf, daß die A-Faktoren der ersten beiden Übergänge für die beiden ungeraden Isotope ^{41}Ca und ^{43}Ca sehr ähnlich in Betrag und gleich im Vorzeichen sind. Ihre HFS-Aufspaltungen sind daher in Form und Betrag fast identisch, wodurch sich ^{43}Ca als ideales Referenzisotop für das radioaktiv langlebige Isotop ^{41}Ca empfiehlt. Dies wird in Kapitel 3.6 noch diskutiert.

Im dritten und letzten Anregungsschritt war eine Auflösung aller HFS Komponenten nicht

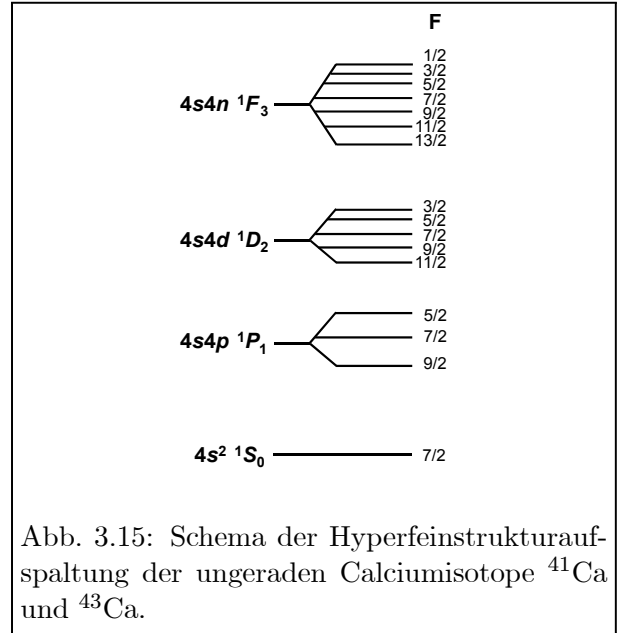


Abb. 3.15: Schema der Hyperfeinstrukturaufspaltung der ungeraden Calciumisotope ^{41}Ca und ^{43}Ca .

Tabelle 3.1: Hyperfeinstrukturaufspaltung der ungeraden Isotope ^{41}Ca und ^{43}Ca in den ersten beiden Energieniveaus der Anregungsleiter. Alle Angaben in Einheiten von MHz relativ zum stabilen Isotop ^{40}Ca . Die Daten wurden den in [Noe98] vorgestellten Messungen entnommen.

Isotop	Übergang	$F = 11/2$	$9/2$	$7/2$	$5/2$	$3/2$
^{41}Ca	$4s4p \ ^1P_1$	—	155,5	244,0	302,7	—
	$4s4d \ ^1D_2$	599,0	654,7	700,1	735,2	760,3
^{43}Ca	$4s4p \ ^1P_1$	—	556,5	629,8	679,9	—
	$4s4d \ ^1D_2$	1836,9	1883,3	1920,8	1949,6	1969,9

Tabelle 3.2: Hyperfeinkopplungskonstanten des $4s4p$ und $4s4d$ Niveaus von ^{41}Ca und ^{43}Ca entnommen aus [Noe98]

Niveau	^{41}Ca		^{43}Ca	
	A	B	A	B
$4s4p \ ^1P_1$	-18,58 (13)	-5,1 (11)	-15,54 (3)	-3,5 (2)
$4s4d \ ^1D_2$	-10,09 (4)	-0,4 (6)	-8,33 (2)	-1,0 (12)

möglich, doch konnte in [Mue00] die Linienlage der stärksten Komponente, $F = 13/2$, bestimmt werden. Neben der höchsten Effizienz dieser Komponente der HFS im letzten Anregungsschritt bietet dieses Subniveau den Vorteil, daß die Verwendung eines Anregungspfads über die maximalen F -Komponenten der einzelnen Niveaus der Art $F = 7/2 \rightarrow 9/2 \rightarrow 11/2 \rightarrow 13/2$ möglich ist. Damit entsteht trotz der HFS-Aufspaltung ein weitgehend *geschlossenes* Anregungsschema, d.h. aus den verwendeten Energieniveaus kann eine Relaxation nur in ein darunterliegendes HFS-Energieniveau geschehen, das zur Anregungseiter gehört. Somit kann das Atom wieder laserangeregt werden. Zusätzliche Verluste aufgrund der HFS-Aufspaltung werden somit vermieden und die Effizienz für ungerade Isotope erreicht zumindest näherungsweise diejenige der geraden Isotope ohne HFS-Aufspaltung.

3.3 Experimenteller Aufbau

Der Aufbau des hochauflösenden LARISSA-Laser-Massenspektrometers und seine einzelnen Komponenten sollen in den folgenden Kapiteln dargestellt werden. Dabei wird die Apparatur der vereinfachten schematischen Darstellung in Abbildung 3.16 folgend in die Komponenten Lasersystem inklusive Wellenlängen-Stabilisierung, Atomstrahlquelle, Massenspektrometer und Experimentsteuerung untergliedert. Im Anschluß wird die Peripherie, wie die Vakuumkammer und die externe Referenzkammer zum Einstellen der Laserwellenlängen behandelt.

3.3.1 Lasersystem

Eine Übersicht über das entwickelte und verwendete Lasersystem gibt Abbildung 3.17 (A). Trotz der Vielzahl an notwendigen Lasern und der Laserstabilisierung findet der gesamte Aufbau auf einem einzigen *bread-board* von nur $0,6 \times 1,2 \text{ m}^2$ Größe Platz. Zur besseren Veranschaulichung der einzelnen Komponenten und des Strahlengangs dient die schematische Darstellung 3.17 (B). Neben den drei Diodenlasern für die RIMS an Calcium ist ein weiterer Diodenlaser für den RIMS Nachweis von Uran zu erkennen. Die rechte obere Ecke wird von den optischen Elementen der Laserstabilisierung mit den Kernstücken Helium:Neon-Referenzlaser und Fabry-Perot Interferometer eingenommen. Optische Dioden, auch als Faraday-Rotatoren bekannt, verhindern die Rückkopplung der Diodenlaserstrahlen von optischen Oberflächen zurück in die Laserdioden. Sogenannte Noise-Eater (Modell 4128, Thorlabs) werden verwendet, um die eingekoppelte Leistung der Laserstrahlen im Experiment unabhängig von Einflüssen wie Kurzzeitdrifts der Ausgangsleistung oder eingestellter Wellenlänge konstant zu halten. Diese aktive Leistungsregelung geschieht durch Flüssigkristalle und Polarisatoren, die eine schnelle variable Stabilisierung

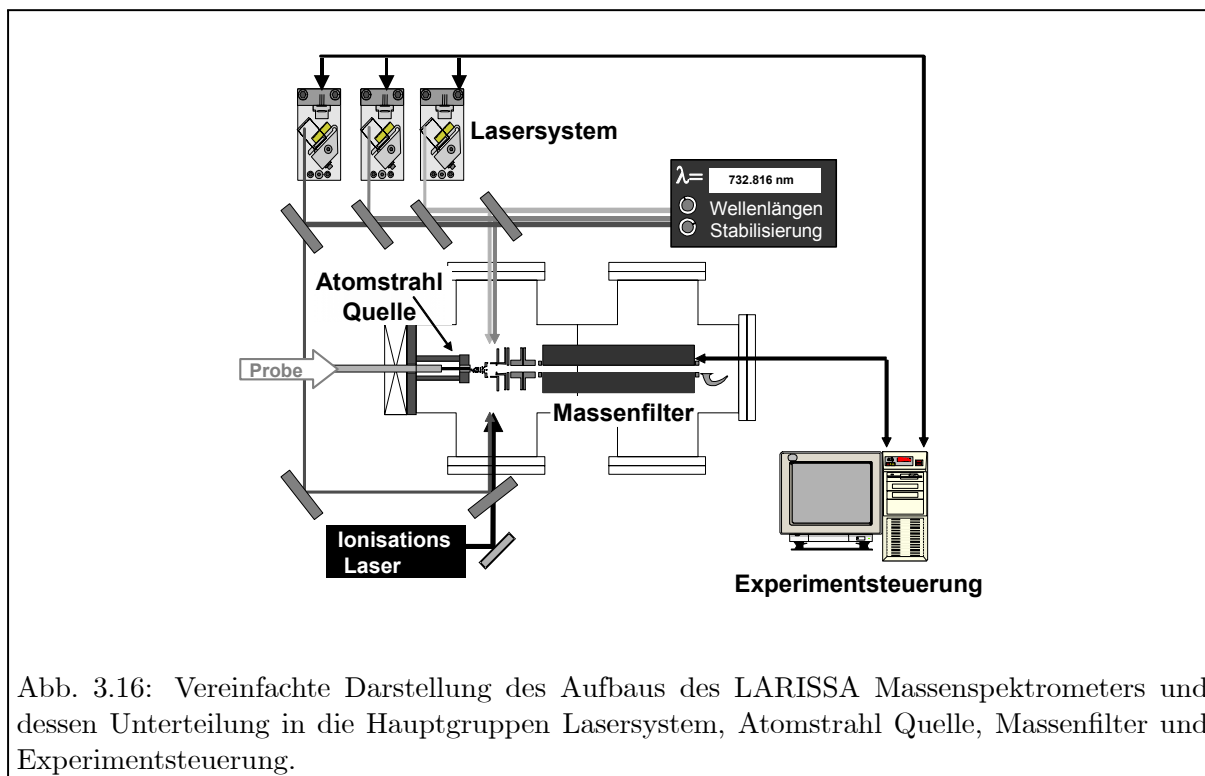


Abb. 3.16: Vereinfachte Darstellung des Aufbaus des LARISSA Massenspektrometers und dessen Unterteilung in die Hauptgruppen Lasersystem, Atomstrahl Quelle, Massenfilter und Experimentsteuerung.

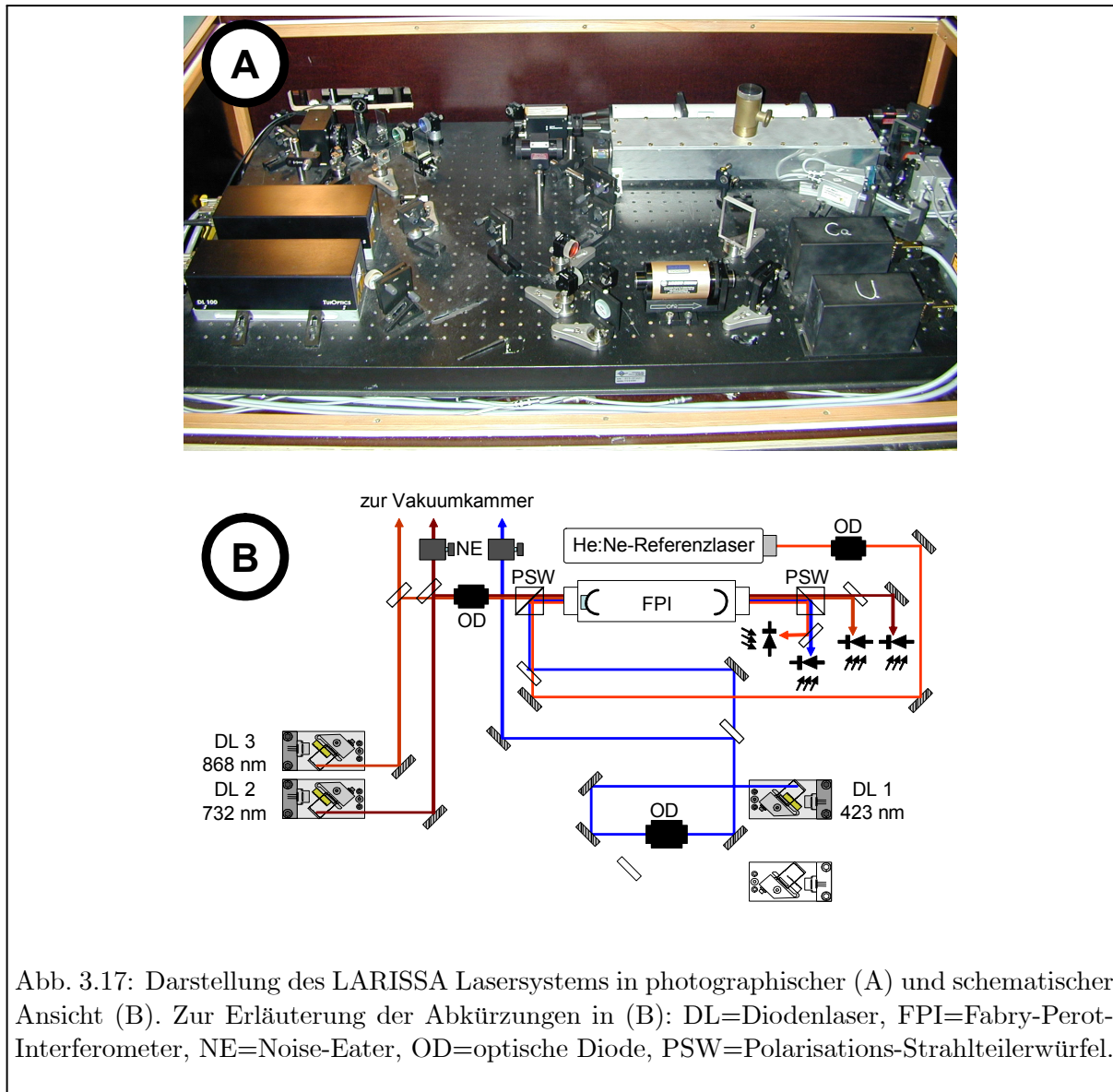


Abb. 3.17: Darstellung des LARISSA Lasersystems in photographischer (A) und schematischer Ansicht (B). Zur Erläuterung der Abkürzungen in (B): DL=Diodenlaser, FPI=Fabry-Perot-Interferometer, NE=Noise-Eater, OD=optische Diode, PSW=Polarisations-Strahlteilerwürfel.

oder aber gezielte Abschwächung ermöglichen. Bei guter Justage können die dabei auftretenden Leistungsverluste bei etwa 30 % gehalten werden. Wie sich bei analytischen Messkampagnen gezeigt hat, ist das Lasersystem störungsanfällig auf einfallendes Licht. Zusätzlich wird die Langzeitstabilität des gesamten Lasersystems durch Temperaturveränderungen im Labor im Laufe eines Tages stark beeinflusst. Demzufolge wurde der in Abbildung 3.17 gezeigte Teil des Experiments in einer verschließbaren Holzkiste untergebracht, in der sich das Lasersystem nach wenigen Minuten thermalisiert hat und vor Streulicht gesichert ist.

Nicht auf dem Bild zu sehen sind der CO_2 -Ionisationslaser und das verwendete Wavemeter. Hierzu stand zu Beginn dieser Arbeit ein Wavemeter vom Typ Traveling-Wave-Interferometer (WA-20, Burleigh) mit einer absoluten Genauigkeit von 0,003 nm und einer Auflösung von 0,001 nm zur Verfügung. Da dies etwa drei Größenordnungen mehr als die Linienbreite der Diodenlaser entspricht, konnten die Anregungslaser mit dieser Genauigkeit nicht exakt auf die Wellenlänge der Übergänge eingestellt werden. Gegen Ende dieser Arbeit wurde daher dieses

Wavemeter gegen ein neuartiges Fizeau-Interferometer (WS-Ultimate, HighFinesse) mit einer absoluten Genauigkeit von 3×10^{-8} und einer Auflösung von 1×10^{-9} MHz ersetzt.

3.3.1.1 Diodenlaser

Bei der Suche nach durchstimmbaren Lasersystemen, die für hochauflösende spektroskopische Verfahren eine ausreichend schmalbandige Linienbreite bieten, ist die Auswahl auf wenige Lasertypen begrenzt: Die gebräuchlichsten Vertreter wurden bereits in Kapitel 2.1.1 vorgestellt. Demnach stellen aus spektroskopischer Sicht cw-Farbstofflaser oder Titan:Saphir-Laser die bessere Wahl gegenüber Diodenlasern dar. Beim experimentellen Einsatz muß dies gegebenenfalls eingeschränkt werden. Insbesondere Farbstofflaser sind wegen ihres flüssigen aktiven Lasermediums, das ständig und schnell umgepumpt werden muß, sehr wartungsintensiv und vergleichsweise instabil. Auch schreckt die stark karzinogene Wirkung des Farbstoffs vor einem Einsatz ab. Die cw Ti:Sa-Festkörperlaser decken zwar einen eingeschränkten Wellenlängenbereich ab, sind weniger wartungsintensiv aber benötigen für viele Anwendungen einen aufwändigen Frequenzverdopplungs-Aufbau. Eine Größenordnung niedriger bezüglich Durchstimbarkeit, Leistung, Größe aber auch Preis liegen cw Halbleiter-Lasersysteme. Sie empfehlen sich für den Aufbau eines möglichst kompakten und kostengünstigen Lasersystems, das einerseits mit gewissen Einschränkungen für die hochauflösende Spektrometrie geeignet ist und andererseits in analytischen Anwendungen konkurrenzfähig zu anderen Verfahren in Bezug auf experimentellen und finanziellen Aufwand ist.

Diodenlaser weisen eine hohe Konversionseffizienz von elektrischer zu optischer Leistung auf. Das optisch aktive Medium der Laserdiode besteht aus einer transversal und longitudinal begrenzten Halbleiterschicht innerhalb des mehrschichtig aufgebauten Halbleiters. Das nur etwa $3 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ breite und etwa $100\text{--}200 \mu\text{m}$ lange Volumen des aktiven Mediums in der Diode wird auf einer Seite durch eine verspiegelte Endfacette und auf der anderen Seite durch die Austrittsfacette begrenzt. Durch die dünnen Grenzübergangsschichten von wenigen μm^2 werden Diodenströme bis zu 200 mA geleitet. Kurze Spannungsspitzen, beispielsweise durch statische Entladungen, führen durch die an ihnen anliegenden hohen Felddichten dann schnell zur Zerstörung des Halbleiters. Für eine detailliert ausgearbeitete Beschreibung und Kategorisierung der unterschiedlichen Halbleiter-Strukturen sei auf die Diplomarbeit von Schumann [Sch01] und die Referenzen darin verwiesen. Am Grenzübergang der Austrittsfacette zwischen Halbleiter und Luft kommt es aufgrund des hohen Sprungs des Brechungsindex zur teilweise Rückreflektion des emittierten Lichts im Halbleiter. Damit und mit der verspiegelten rückwärtigen Facette stellt das aktive Medium selbst einen Resonator geringer Güte dar. Unter diesen Arbeitsbedingungen ist die emittierte Laserwellenlänge der Diode durch Temperatur- und Stromregelung zu beeinflussen. Während durch den Strom die Ladungsträgerdichte und damit die optische Weglänge im Halbleiter variiert wird, ändert sich bei Temperaturveränderung nicht nur die optische Dichte und damit die optische Weglänge innerhalb der Diode, sondern auch ihre temperaturabhängige Verstärkungskurve. Die daraus resultierende Durchstimbarkeit zeigt Abbildung 3.18. Eine schrittweise Erhöhung der Betriebstemperatur läßt die Wellenlänge zunächst um etwa $0,05 \text{ nm}/^\circ\text{C}$ ansteigen, bis ein sogenannter Modensprung auftritt. Weitere Temperaturerhöhung läßt die Wellenlängen mit der zuvor beobachteten Abhängigkeit erneut bis zum nächsten Modensprung ansteigen. Unter Einbeziehung der Modensprünge ergibt sich eine mittlere Steigung von etwa $0,2 \text{ nm}/^\circ\text{C}$, die jedoch stark vom Laserdiodentyp und von der Produktionscharge abhängen kann. Wellenlängen zwischen den Modensprüngen sind allein durch eine Temperatursteuerung nicht zugänglich.

Ein weiterer Nachteil einer freilaufenden, d.h. ohne Resonator operierenden Laserdiode ist ihre mangelnde spektrale Reinheit. Sie emittiert Licht neben einer bevorzugten Mode noch auf mehreren schwachen spektralen Nebenmoden.

Abhilfe schafft die Verwendung eines externen Resonators. Hierzu empfiehlt es sich die Konkurrenz zwischen externem und oben beschriebenen internem Resonator durch ein spezielle anti-reflektierende Beschichtung der Austrittsfläche der Laserdiode zu beheben. Aus der Vielzahl von Resonator-Designs wurde der als *Littrow-Design* bekannte einfache Resonator gewählt, der in Abbildung 3.19 schematisch dargestellt ist. Das kollimierte Laserlicht trifft unter einem Winkel α auf ein optisches Gitter. Durch geeignete Anpassung des Winkels wird die erste Ordnung der Beugung zurück in die Diode geleitet. Da der Winkel dieser ersten Beugungsordnung von der Wellenlänge des reflektierten Lichts abhängig ist, wird nur eine Wellenlänge vom Gitter zurück in die Diode reflektiert und kann dort verstärkt werden. Die nullte Ordnung der Reflexion am Gitter wird zur Auskopplung des Laserstrahls genutzt. Nachteil dieses Resonator-Designs ist ein räumliches Wandern des ausgekoppelten Laserstrahls in Abhängigkeit des gewählten Gitter-Kippwinkels und damit der eingestellten Laserwellenlänge. Dies hätte bei Scans der Wellenlänge oder beim Verfahren der Isotopieverschiebung leicht unterschiedliche Strahlengänge zur Folge, was für die folgenden Anwendungen nicht tolerierbar wäre. Ein passend zu dem Gitter mitdrehender Spiegel kompensiert diesen Effekt weitgehend. Messungen mit CCD-Kameras im Experiment zeigten, daß das verbleibende Steering kleiner als $20 \mu\text{m}$ auf 10 m Strahlengang abzuschätzen und damit tolerierbar ist. Konzeptioneller Vorteil des Littrow Resonators gegenüber anderen ist die nur einmalige Reflexion an einem frequenzselektiven Elementen. Dadurch wird zwar die Frequenzbreite nicht auf optimal

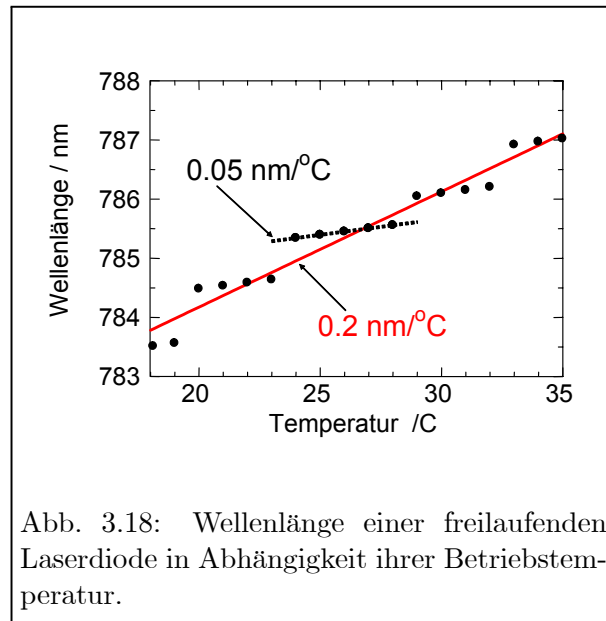


Abb. 3.18: Wellenlänge einer freilaufenden Laserdiode in Abhängigkeit ihrer Betriebstemperatur.

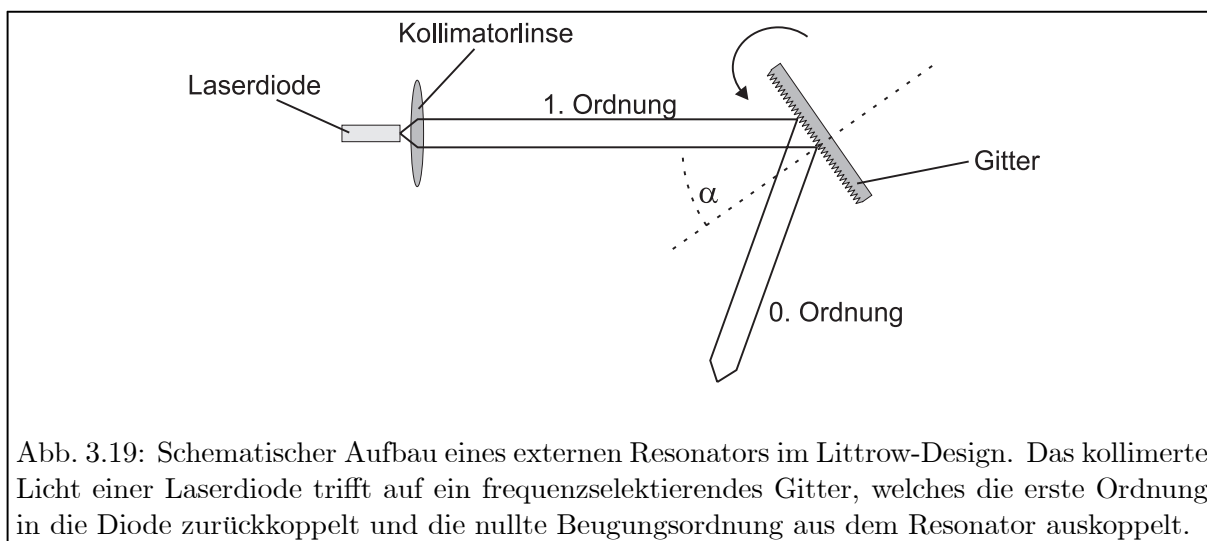


Abb. 3.19: Schematischer Aufbau eines externen Resonators im Littrow-Design. Das kollimierte Licht einer Laserdiode trifft auf ein frequenzselektierendes Gitter, welches die erste Ordnung in die Diode zurückkoppelt und die nullte Beugungsordnung aus dem Resonator auskoppelt.

niedrige Werte gebracht, aber andererseits die gesamte Intensität der ersten Beugungsordnung quasi verlustfrei in die Diode zurückgekoppelt. Zusammen mit der Vermeidung weiterer mechanischer bzw. optischer Elemente bedingt dies einen stabilen Betrieb des Lasers auf dem äußeren Resonator.

Die Frequenzselektion einer Lasermode aus dem Zusammenspiel von frequenzselektiven Dioden- und Resonatoreigenschaften ist in Abbildung 3.20 herausgearbeitet. Die Laserdioden-induzierten Auswirkungen auf die Spektralfunktion sind in der oberen Reihe (A) dargestellt. Das durch den Aufbau der Halbleiterschichten bestimmte Verstärkungsprofil der Laserdiode ist als gepunktete Linie dargestellt. Durch die Wirkung des internen Resonators bilden sich interne Moden der Laserdiode, die nach oben durch das Verstärkungsprofil der Diode begrenzt werden. In der

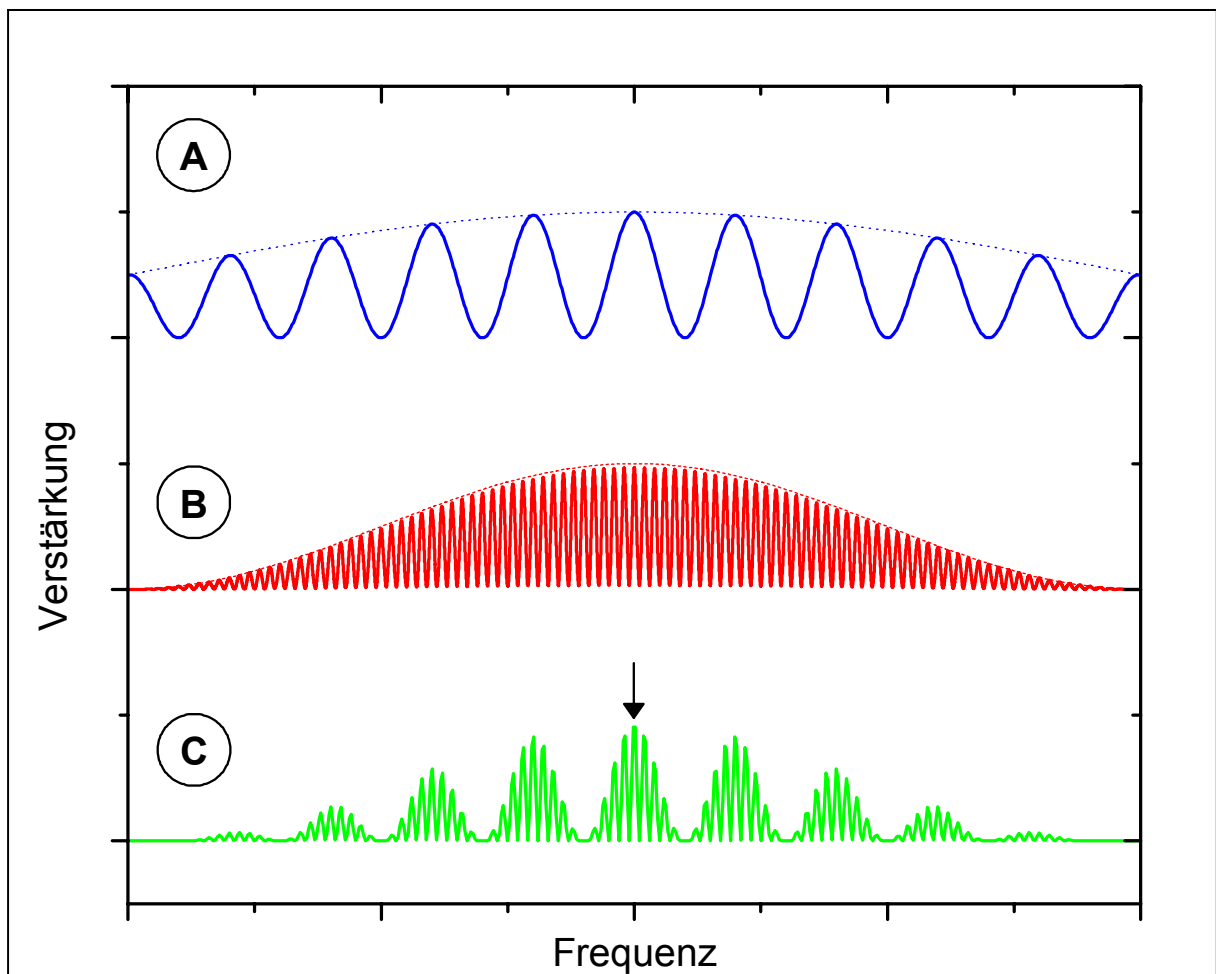


Abb. 3.20: Spektralfunktionen einer Laserdiode im externen Resonator. Reihe (A) zeigt die internen Laserdioden-Moden unter der gestrichelt dargestellten Einhüllenden, die durch das Verstärkungsprofil der Diode vorgegeben ist. Die Gitterdispersion durch den externen Resonator ist als gestrichelte Linie in Reihe (B) dargestellt. Sie begrenzt die als durchgezogene Linie gezeichnete longitudinalen Moden im externen Resonator nach oben. Die aus all diesen Effekten resultierende Spektralfunktion ist in Reihe (C) dargestellt. Die mit Pfeil markierte Mode erfährt die größte Verstärkung und wird bevorzugt anschwingen.

mittleren Reihe (B) von Abbildung 3.20 ist die spektrale Dispersion des Littrow-Gitters als gestrichelte Linie dargestellt, der sich die externen longitudinalen Moden zwischen Diodenendfacette und Gitteroberfläche, dargestellt als durchgezogene Linie, unterordnen. Im Vergleich zu den Modenabständen der internen Moden liegen die externen um etwa eine Größenordnung näher beisammen, typischerweise im Bereich von ca. 5 GHz. Da sowohl die Einflüsse der Diode als auch die des Resonators gleichzeitig auf die Spektralfunktion wirken, ergibt sich daraus die in der unteren Reihe (C) aus der Faltung der durchgezogenen Linien resultierende Verstärkungsfunktion. Bei geeigneter Wahl der Laser- und Resonatorbetriebsparameter schwingt dann nur die am höchsten verstärkte Mode an. Man spricht dann von einem *Single-Mode* Betrieb.

Der in unserer Gruppe realisierte Aufbau eines kompakten Diodenlasers im Littrow-Design ist in Abbildung 3.21 gezeigt. Die Laserdiode wird in einem Kollimator gehalten, der es ermöglicht, die Laserdiode in beide Raumrichtungen transversal zur Emissionsrichtung und mittig zur dahinter befindlichen Kollimatorlinse zu justieren. Mit der Kollimatorlinse wird der aspherisch divergente Strahl in einen möglichst parallelen Strahl umgeformt. Der Strahl trifft dann auf ein Strichgitter, das je nach Wellenlänge der Laserdiode zwischen 1200 bis 2400 Striche/mm hat. Das Gitter sitzt auf einem geschlitzten Block, dessen obere Bohrung als Kippachse für das Gitter dient. Integriert in diesen Block sind eine Feingewindeschraube und ein zwischen Schraube und Gitterhalter eingeklemmter Piezo-Kristall (PSt 150/4/7, Piezomechanik). Mit Schraube oder Piezokristall wird ein Hub auf den unteren Hebel des Gitterhalters gegeben und somit eine Grob- bzw. Feinjustage des Kippwinkels ermöglicht. Am Gitterhalter fixiert befindet sich die Halterung für einen Umlenkspiegel, der zwar nicht Bestandteil des Resonators ist, jedoch wie vorher diskutiert ist, ein mögliches räumliches Wandern des Laserstrahls beim Kippen des Gitters kompensiert. Für eine vertikale Justage des vom Gitter rückgekoppelten Lichts in die Diode ist der Unterbau des Gitterhalters geschlitzt und gleichfalls durch eine Feingewindeschraube in Höhe und vertikalem Kippwinkel einstellbar. Zur Temperaturkontrolle wurde ein Temperatursensor (AD590) in die

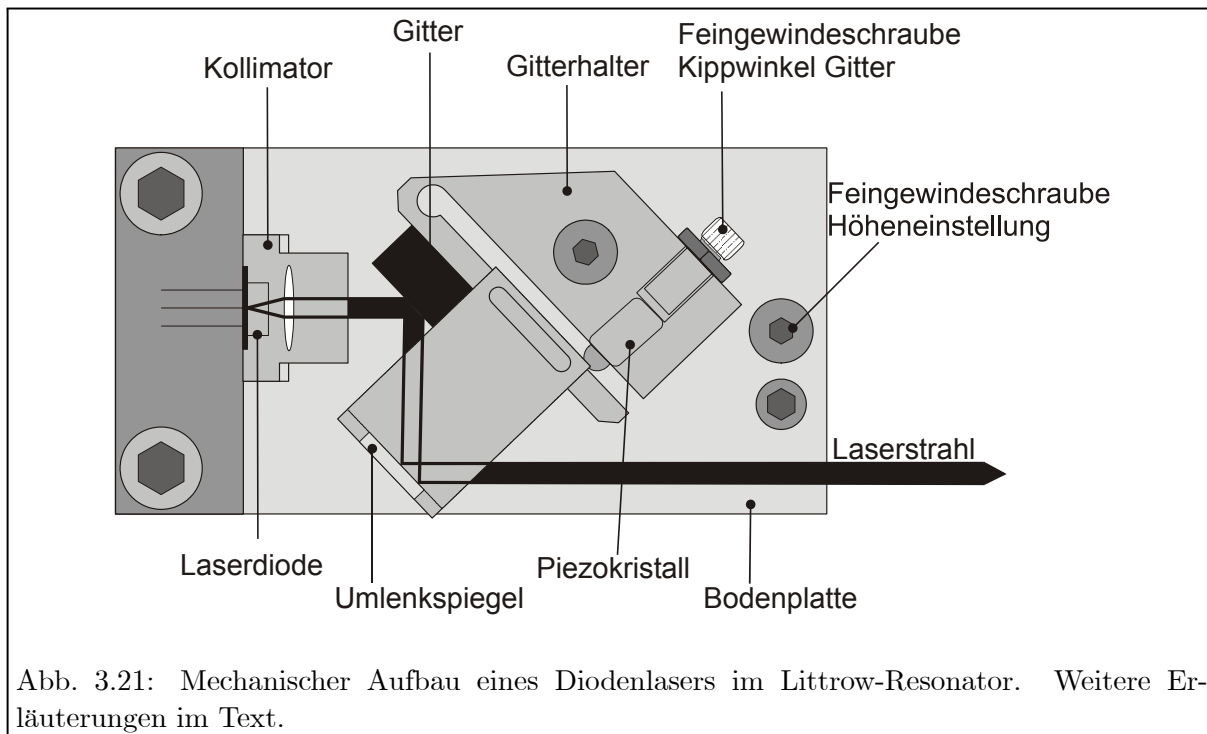


Abb. 3.21: Mechanischer Aufbau eines Diodenlasers im Littrow-Resonator. Weitere Erläuterungen im Text.

Bodenplatte des Resonators integriert. Zwischen Grundplatte des Laserdioden-Aufbaus und Bodenplatte des Resonators ist ein Peltierelement (Tech 40-40-56, Eureka Messtechnik) fixiert, das den Resonatoraufbau und damit die Laserdiode mittels eines PID Heizstrom-Regelkreises und eines Temperatursensors auf konstanter Temperatur hält. Konzeptionelle Abweichungen der eingesetzten selbstgebauten Diodenlaser zu kommerziellen Systemen (DL-100, Toptica) bzw. den in der Literatur genannten gängigen Dioden-Lasern im Littrow-Design [Ric95] sind marginal und betreffen hauptsächlich den Kollimatoraufbau. Für die Diodenlaser mit oben beschriebener, selbstgebaute Optomechanik findet jeweils eine kommerzielle Diodenstrom- (LDC 220, Profile Messtechnik) sowie Temperaturstrom-Regelung (TED 200, Profile Messtechnik) Verwendung, welche den Diodenstrom auf eine Genauigkeit besser 0,1 mA und die Temperatur auf etwa 0,05° C Genauigkeit stabilisieren.

Zu Beginn dieser Arbeit wurde der erste Anregungsschritt in Calcium bei 422,7 nm durch Frequenzverdopplung eines infraroten Diodenlasers realisiert [Pap96]. Dies geschah in einem sogenannten *bow tie*-Ringresonator [Lod96] mit Hänsch-Couillaud Stabilisierung der Resonatorlänge [Hae80]. Zur Frequenzverdopplung wurde der infrarote Strahl auf einen KNbO_3 -Kristall fokussiert, der zur nicht-kritischen Phasenanpassung auf einer Betriebstemperatur von -17°C stabilisiert werden mußte. Damit konnten im täglichen Gebrauch etwa 1 – 2 mW blaues Licht aus etwa 30 mW in der fundamentalen Wellenlänge erzielt werden. Alltägliche Nachjustage und das hygroskopische Verhalten des Kristalls unterhalb des Gefrierpunktes machten den Verdopplungsring sehr anfällig und wartungsintensiv. Ab dem Jahr 2000 kamen erste ultraviolette bis blaue GaN-Laserdioden der Firma Nichia, Japan, auf den Markt und wurden für verschieden Anwendungen charakterisiert [Con00, Lei00]. Die mittlere Wellenlänge dieser Diodenzüchtung lag bei etwa 405 nm und streute von maximal 389 bis 422 nm, wobei diese letzteren Wellenlängen nur vereinzelt als Abfallprodukt anfielen und durch verbesserte Produktionsweisen heute leider nicht mehr erhältlich sind. Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine solche Diode mit 5 mW Ausgangsleistung und mit einer Zentralwellenlänge von 422 nm betrieben und in einen oben beschriebenen Aufbau eingesetzt werden. Strahlqualität, Durchstimmbereich und Ausgangsleistung waren ausreichend, um auf einen Einsatz des Verdopplungsringes zu verzichten. Für den zweiten und dritten Anregungsschritt in Calcium wurden kommerzielle Diodenlaseraufbauten der Firma Toptica eingesetzt.

Zur Abschätzung der Linienbreiten der oben beschriebenen Laseraufbauten wurden zwei Laser auf die gleiche infrarote Wellenlänge bei 785 nm eingestellt, mittels des unten beschriebenen Mechanismus stabilisiert und auf einer schnellen Photodiode (Typ 5317, New Focus) überlagert. Das resultierende Schwebungssignal wurde mittels eines GHz-Spektrum-Analysators (MS 2651A, Anritsu) für verschiedene Integrationszeiten zwischen 1 und 16 Sekunden vermessen, was in Abbildung 3.22 dargestellt ist. Die beobachteten Linienbreiten des Beatsignals rangierten im Bereich zwischen 2,1 und 2,5 MHz, was sich sowohl aus der intrinsischen Linienbreite der Laserdiode im Resonator als auch einem möglichen Jitter der Laser-

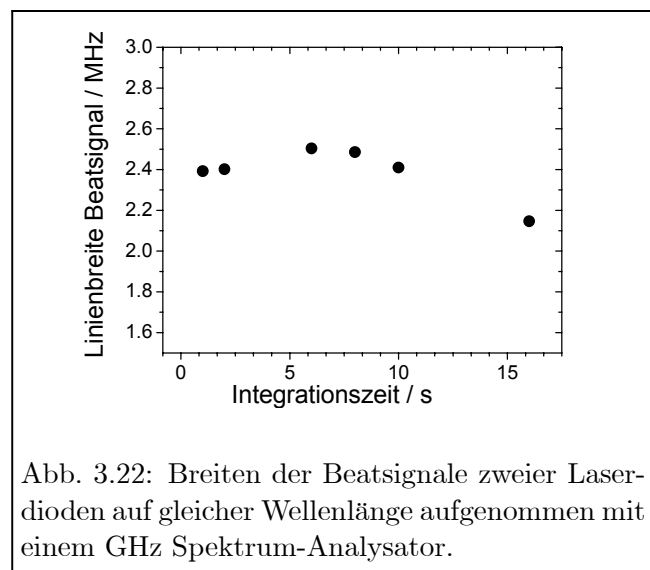


Abb. 3.22: Breiten der Beatsignale zweier Laserdioden auf gleicher Wellenlänge aufgenommen mit einem GHz Spektrum-Analysator.

resonator als auch einem möglichen Jitter der Laser-

stabilisierung zusammensetzt. Dennoch kann daraus eine obere Grenze für die Laserlinienbreite der infraroten Laserdioden von etwa 2,3 MHz abgeleitet werden. Eine entsprechende Messung der Linienbreite der blauen Diode konnte wegen fehlender zweiter blauer Laserdiode nicht durchgeführt werden.

3.3.1.2 Laserstabilisierung

Das Messen von Isotopenverhältnissen und die Spektroskopie an atomaren Übergängen mit spektral schmalbandigen Linienbreiten bedingt eine Kontrolle und Stabilität der Laserwellenlängen in zumindest der selben spektralen Größenordnung. Das derzeit weitest verbreiteste Verfahren ist das Locken eines Lasers auf einen zweiten Referenzlaser in einer Absorptionszelle, beispielsweise auf eine resonante Absorptionslinie des zu untersuchenden Elements oder eine geeignete naheliegende Jod-Absorptionslinie. Ein gezieltes Verfahren der Wellenlänge wird in diesem Ansatz durch Vorgabe und Abgleich der Schwebungsfrequenz beider Laser erzielt. Ein solches Vorgehen ist bei mehrstufig resonanter Spektroskopie nicht möglich. Die unterschiedlichen Anregungsschritte sind um mehrere 100 nm spektral voneinander getrennt, wodurch das Schwebungssignal im Bereich einiger 100 THz liegt und experimentell mit Beat-Techniken nicht mehr realisiert werden kann. Ein denkbarer Ausweg wäre das Locken eines jeden einzelnen Lasers auf einen eigenen Referenzlaser mit eigener Absorptionszelle. Dies wird dadurch erschwert, daß in einer zugehörigen Referenzzelle keine Spektroskopie nur an dem zweiten oder dritten Anregungsschritt vorgenommen werden kann, ohne zuvor die Atome in der Zelle auf das zugehörige darunterliegende Niveau angeregt zu haben. Dies würde wiederum eine mehrstufige Anregung in jeder dieser Zellen bedingen und den experimentellen Rahmen sprengen. Daher wurde für die mehrstufige Resonanzionisation ein alternativer Stabilisierungsmechanismus verwendet, der es erlaubt alle Anregungslaser relativ zu einem gemeinsamen Referenzlaser zu stabilisieren.

Die gewählte Methode ist das sogenannte computergestützte *Fringe-Offset Locking* [Zha98]. Kernstück dieser Technik ist ein aktiv scannendes Fabry-Perot-Interferometer (FPI), d.h. ein Resonator bestehend aus zwei gekrümmten Hohlspiegeln, von denen einer auf einer Seite fest fixiert und derjenige auf der gegenüberliegenden Seite auf einem Piezo angebracht ist. Durch Anlegen einer Spannung an den Piezo kann die Resonatorlänge des FPIs variiert werden. Um die optische Weglänge des FPIs möglichst stabil zu halten, wurde es in eine luftdicht verschlossene Aluminiumkiste mit Eintritts- und Austrittsfenster eingebaut, wodurch im FPI stabile Luftdruckverhältnisse und infolge einer Temperaturstabilisierung auf etwa 0,2° C eine konstante Temperatur vorherrschen. Zusätzlich ist der innere Resonatoraufbau aus Invar gefertigt, das einen kleinstmöglichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten bietet.

Teilstrahlen der zu stabilisierenden Laser und eines Referenzlasers werden in das FPI eingekoppelt. Die durch das FPI transmittierten Strahlen werden hinter dem FPI wieder getrennt, was im LARISSA-Aufbau durch Polarisationsstrahlteiler und Kantenfilter umgesetzt wurde. Die aufgetrennten Teilstrahlen werden dann in individuellen Photodioden nachgewiesen. Vorteil der Methode ist die theoretisch unbegrenzte Zahl von Lasern, die auf den Referenzlaser stabilisiert werden kann, experimentell jedoch auf die Trennmöglichkeiten der transmittierten Strahlen und die Bandbreite der FPI-Spiegelbeschichtung limitiert ist. Als Referenzlaser für die Stabilisierung wird ein Helium:Neon-Laser (He:Ne) mit integriertem Zwei-Moden-Vergleichsverfahren eingesetzt (SL 03/1, SIOS Meßtechnik), dessen Stabilität zu 2×10^{-9} pro Stunde und maximal 1×10^{-8} pro Tag spezifiziert ist. Zur Steigerung der Genauigkeit wurde im Rahmen einer Staatsexamensarbeit [Sau02] ein Dioden-Lasersystem aufgebaut, das auf die D₂ Linie in

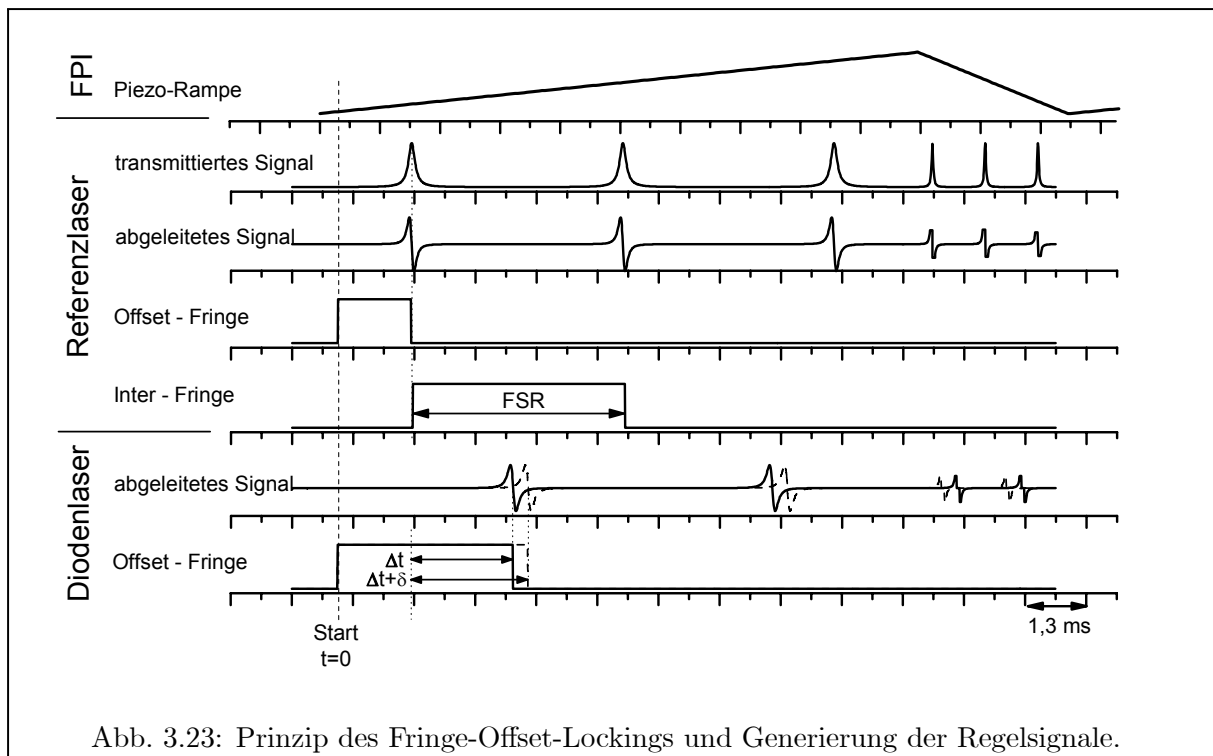


Abb. 3.23: Prinzip des Fringe-Offset-Lockings und Generierung der Regelsignale.

Rubidium-87 gelockt wurde. Die erzielte Stabilität dieses alternativen Referenzlasers beträgt gemittelt 700 kHz in einer Stunde, was jedoch einen größeren experimentellen Aufwand nach sich zieht, verglichen mit dem vollautomatisierten He:Ne-Referenzlaser. Während der He:Ne-Laser für alle hier beschriebenen Messungen eingesetzt wurde, findet der Rubidium-stabilisierte Laser als Referenzlaser am Schwester-Projekt zur RIMS an ^{238}U Verwendung [Sch05].

Das Prinzip der Stabilisierung ist in Abbildung 3.23 illustriert. Eine Sägezahnspannung wird an den Piezokristall im FPI angelegt und die zeitlich korrelierten Transmissionsignale der einzelnen Laser aufgenommen. Der Start eines Regelzyklus wird durch den Rampengenerator vorgegeben, und für jeden Laser wird ein Zähler im Lasersteuercomputer gestartet. Für alle Laser werden die transmittierten Signale elektronisch abgeleitet und deren Nulldurchgang stoppt den ersten Zähler, wodurch das sogenannte *Offset-Fringe* beendet wird. Gleichzeitig wird jeweils ein zweiter Zähler gestartet, der durch den jeweils zweiten Nulldurchgang während des Durchfahrens der Rampe gestoppt wird. Dieses Zeitfenster bildet das sogenannte *Inter-Fringe*. Zur Stabilisierung der Diodenlaser wird nach jedem Rampenzyklus der Zeitunterschied Δt zwischen der Länge der Offset-Fringes von Referenz- zu Diodenlaser aufgenommen. Driftet einer der Diodenlaser, wie in Abbildung 3.23 durch die gestrichelte Linie beispielhaft dargestellt, hat dies eine Zeitänderung δ im zugehörigen Offset-Fringe zur Folge. Diese wird vom Steuercomputer durch Anlegen einer entsprechenden Spannung an den Piezokristall im Diodenlaser kompensiert, wodurch der Kippwinkel im Diodenresonator leicht modifiziert und die zu stabilisierende Wellenlänge wieder eingestellt wird. Die Zeit der Regelintervalle wird durch die Rampenfrequenz vorgegeben, die in unserem Experiment zu 60 Hz gewählt wurde.

Umgekehrt ermöglicht diese Technik auch das gezielte Verfahren der Laserwellenlängen gemäß Vorgabe am Steuercomputer. Hierzu wird das Offset-Fringe durch Verkippen des Gitters im Diodenlaserresonator solange verändert, bis eine der Wellenlängenänderung entsprechende Zeitänderung des Offset-Fringes vorgenommen wurde. Die Umrechnung der Wellenlänge in eine Zeit-

differenz geschieht mittels des Inter-Fringes, dessen Zeitdauer genau dem freien Spektralbereich des FPIs entspricht. Die Genauigkeit der Frequenzskala ist somit primär von der Kenntnis des freien Spektralbereichs des FPIs abhängig, der zuvor durch Spektroskopie der HFS-Grundzustandsaufspaltung an ¹³³Cs zu 298,111(12) MHz bestimmt wurde [Kus00].

Unabhängig davon wurde zur Spezifikation der Laserstabilisierung ein Beat-Experiment mit zwei stabilisierten Diodenlasern durchgeführt. Mit dem in Kapitel 3.3.1.1 beschriebenen Aufbau wurden zwei Laser auf nur etwa 1,1 GHz voneinander unterschiedliche Wellenlängen stabilisiert. Anschließend wurde die Wellenlänge eines der beiden identischen Laser mittels Steuercomputer schrittweise um 50 MHz auf die Wellenlänge des zweiten Lasers verstimmt. Die resultierenden Schwebungssignale sind im linken Graph von Abbildung 3.24 dargestellt. Zur Auswertung wurden die Linienpositionen anschließend gefittet und gegen die relative, am Steuerrechner vorgegebene Frequenz aufgetragen. Unter Annahme eines linearen Zusammenhangs ergibt sich aus dem fehlergewichteten Fit in Abbildung 3.24 eine Steigung von -0,99905(2), was einer Abweichung von 1 um weniger als 1 Promille entspricht.

Beim Verfahren von Wellenlängen mittels Fringe-Offset-Stabilisierung wird die zu verfahrenende Wellenlänge in Vielfache des freien Spektralbereichs zerlegt

$$\nabla\nu = (n \times \text{freier Spektralbereich}) + \text{Rest} \quad (3.3)$$

und automatisiert durchgescannt. Beim Verstimmen der Laserwellenlänge innerhalb eines freien Spektralbereichs, d.h. bei festem n , trägt nur der zweite Term zu einer Ungenauigkeit in der Frequenzkontrolle der Laser. Im schlimmsten anzunehmenden Fall wäre die daraus resultierende Abweichung der Soll- zu Ist-Wellenlänge 1 Promille des freien Spektralbereichs, also etwa 300 kHz. Wird die Laserfrequenz um mehrere GHz und damit freie Spektralbereiche verfahren, wird die Ungenauigkeit der Frequenzkontrolle durch den ersten Summand in Formel 3.3 bestimmt. Ab einer zu verfahrenen Laserfrequenz von größer 7,5 GHz, entspricht 25 freien Spektralbereichen des FPIs, wird mit obiger Fit-Unsicherheit von 12 kHz des freien Spektralbereichs der Beitrag zur Unsicherheit der Frequenzkontrolle durch die Ungenauigkeit in der Bestimmung des freien Spektralbereichs dominiert. Für die in dieser Arbeit beschriebenen Laserscans wurden die Laser spektral um Isotopieverschiebungen im Bereich kleiner 2 GHz eingesetzt. Die Ungenauigkeiten der Laserfrequenzkontrolle rangieren damit im Bereich von kleiner 1 MHz, was noch unter der erwarteten Linienbreite und dem Jitter der Diodenlaser liegt und somit für dieses Experiment vollständig ausreichend sind. Für das Schwester-Experiment zum Ultraspurennachweis von ²³⁶U müssen Isotopieverschiebungen von mehr als 14 GHz überbrückt werden, weswegen dort eine genaue Kenntnis des freien Spektralbereichs notwendig ist, was in [Sch05] detailliert untersucht wurde.

Drifts der Laserwellenlänge eines Lasers können mit der realisierten computergestützten Fringe-Offset-Stabilisierung zu etwa ≤ 3 MHz/Stunde geregelt werden, was sich für analytische Messungen als ausreichend erwiesen hat. Für eine weiterführende Diskussion der elektronischen Komponenten, der Computer-Algorithmen und der Spezifikationen zur Fringe-Offset-Stabilisierung am LARISSA-Experiment sei auf die daran durchgeführten Arbeiten von [Kus00] und [Sch05] verwiesen.

3.3.1.3 Entwicklung eines leistungsstarken Master-Slave Halbleiter-Lasersystems

Zum Erzielen höchster Effizienzen mit der RIMS ist es notwendig, alle drei in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Anregungsschritte zu sättigen. Während die ersten beiden Anregungsschritte

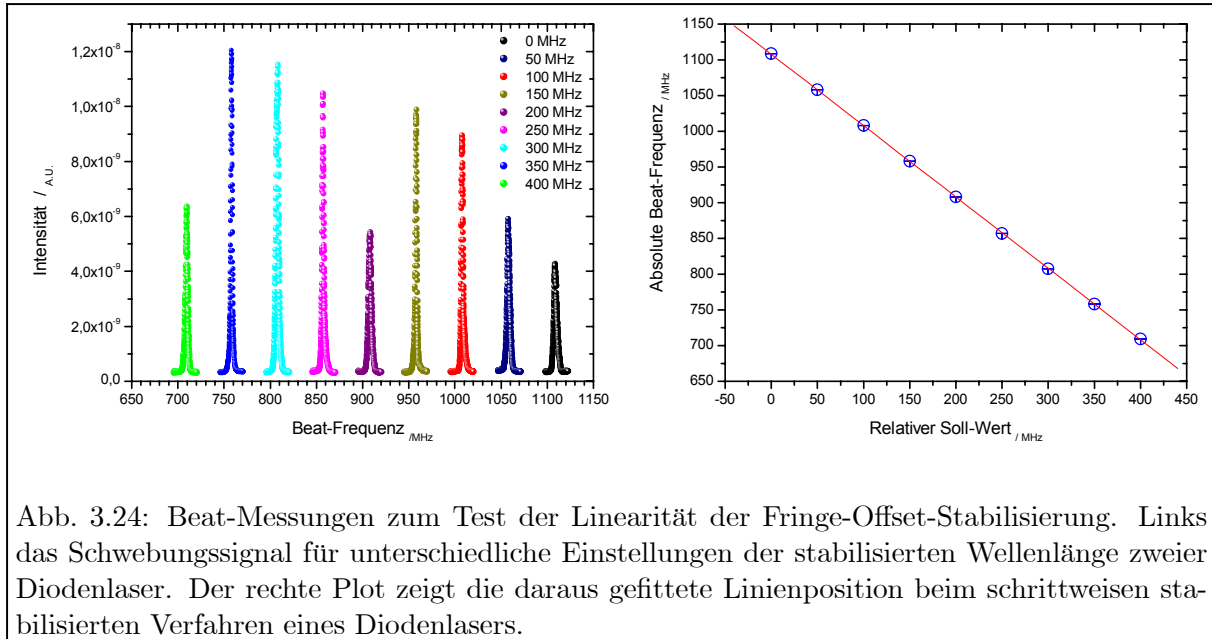


Abb. 3.24: Beat-Messungen zum Test der Linearität der Fringe-Offset-Stabilisierung. Links das Schwebungssignal für unterschiedliche Einstellungen der stabilisierten Wellenlänge zweier Diodenlaser. Der rechte Plot zeigt die daraus gefittete Linienposition beim schrittweisen stabilisierten Verfahren eines Diodenlasers.

mit den verwendeten Laserdioden gesättigt werden, stand keine kommerziell erhältliche Single-Mode Laserdiode ausreichender Leistung zur Verfügung, die den dritten Anregungsschritt in die Rydbergzustände hätte sättigen können. Die stärksten erhältlichen Laserdioden im Bereich von 850 – 860 nm sind freilaufend mit einer Ausgangsleistung von ca. 150 mW spezifiziert, womit etwa 70 mW am Ausgang des externen Resonators zur Verfügung stehen. Um dennoch höhere Leistungen zu erzielen, und um weiterhin ausschließlich Halbleiter-Lasersysteme zur resonanten Anregung einzusetzen, wurde im Rahmen einer Diplomarbeit ein Master-Slave Laseraufbau entwickelt [Sch01]. Dabei wird ein Master-Laser im externen Resonator verwendet und in ein zweites aktives Medium, den Slave-Laser, eingekoppelt. Diese Technik wird allgemein als Injection-Locking bezeichnet. Auf einen zweiten Resonator wird verzichtet, da das Laserlicht des ersten Lasers die zu verstärkende Mode im zweiten Laser vorgibt. Ziel ist es bei diesem Verfahren die spektralen Charakteristika des Master-Lasers mit der Ausgangsleistung der leistungsstärkeren Slave-Diode zu kombinieren.

Der umgesetzte Aufbau ist in Abbildung 3.25 dargestellt. Auf einer $28 \times 21 \text{ cm}^2$ großen, thermisch stabilisierten Grundplatte wurde ein Standard Laserdioden-Resonator, wie er in Kapitel 3.3.1.1 beschrieben wurde, als Master-Laser verwendet. Der bis zu 80 mW leistungsstarke Ausgangslaserstrahl wird über eine optische Diode und mit leichtem Versatz durch eine Zylinderlinse in eine Multi-Mode Breitstreifen-Diode gekoppelt. Das verstärkte Laserlicht aus der thermisch stabilisierten Breitstreifen-Diode erfährt einen erneuten Versatz durch die Zylinderlinse und kann mit einem Auskoppelspiegel vom Strahl des Master-Lasers getrennt werden. Mit diesem System konnten im Single-Mode Betrieb 255 mW der auf freilaufend 500 mW spezifizierten Breitstreifen-Diode erzielt werden. Die Strahlqualität der Breitstreifen-Diode wurde durch das Injection-Locking, verglichen zum freilaufenden Betrieb stark verbessert. Trotzdem blieb der Strahls divergent und leicht asphärisch und war schwer auf das von den anderen Anregungslasern vorgegebene Volumen in der Wechselwirkungsregion des QMS anzupassen.

Zur Spezifikation wurden Sättigungsmessungen an metallischem Calcium und an unter analytischen Bedingungen in HNO_3 Lösung gelösten Calcium durchgeführt. Aufgrund der dabei verwendeten unterschiedlichen Temperaturen von 550°C bzw. 1430°C und den daraus resultieren-

den ungleichen Flugzeiten der Atome im Laserstrahl wurden unterschiedliche Sättigungswerte aus den Messungen abgeleitet. Am metallischen Calcium wurde eine Sättigungsleistung³ von 61(3) mW, unter analytischen Bedingungen wurden 225(11) mW berechnet, die in beiden Messungen mit maximal verfügbaren 258 mW überschritten werden konnte. Im Vergleich zu dem mit 43 mW deutlich leistungsschwächeren aber besser fokussierten kommerziellen Laseraufbau stellt dies einen Effizienzgewinn von 1,5 bzw. 2,2 für analytische Proben dar.

Durch die mangelnde Durchstimrbarkeit des Master-Slave-Laserdiodensystems, den zusätzlichen experimentellen Aufwand bei der kritischen Justage des Injection-Lockings und die Schwierigkeiten bei der Strahlformung des leistungsverstärkten Laserstrahls, hat sich dieses Lasersystem für den analytischen Dauermeßbetrieb trotz seines Effizienzgewinns nicht durchsetzen können.

3.3.1.4 Ionisationslaser

Aus den in Kapitel 2.1.3 vorgestellten möglichen Ionisationsmechanismen wurde die nicht-resonante Ionisation aus einem energetisch hochliegenden Rydbergniveau gewählt. Gegen eine Feldionisation spricht die starke Linienlagenabhängigkeit und mögliche Aufspaltung des Rydbergzustandes in elektrischen Feldern. Eine vierte resonante Anregung in einen autoionisierenden Zustand wäre mit den verfügbaren Wellenlängen von Diodenlasern zwar prinzipiell möglich,

³Alle hier angegebenen Leistungsangaben beziehen sich auf gemessene Werte direkt vor dem Einkoppelfenster in die Vakuumapparatur

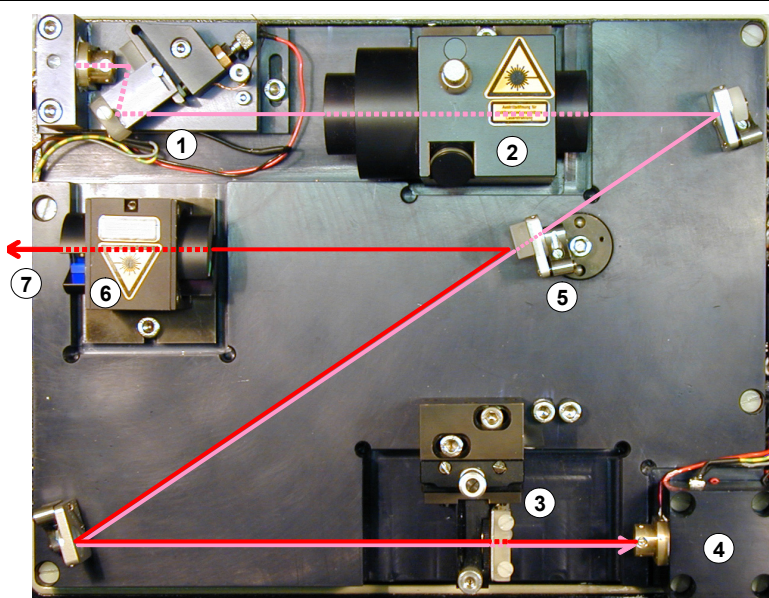


Abb. 3.25: Aufbau des Halbleiterlasersystems mit Injection-Locking Technik. Zu erkennen sind der Master-Diodenlaser (1), die optische Diode des Masterstrahls (2), die Zylinderlinse zur Strahlentrennung des eingekoppelten und verstärkten Laserlichts (3), die Breitstreifendiode im Kollimator (4). Ein Auskoppelspiegel (5) reflektiert den versetzten, leistungsverstärkten Laserstrahl, der nach einer weiteren optischen Diode (6) ausgekoppelt wird (7).

würde den experimentellen Aufwand hingegen stark erhöhen ohne eine signifikanten Effizienzgewinn zu gewährleisten.

Die Wirkungsquerschnitte für eine nichtresonante Anregung sind nach der Herleitung in Kapitel 2.1.2 wesentlich geringer, als diejenigen der resonanten Anregung. Folglich muß zur Kompensation der geringen Anregungswahrscheinlichkeit ein leistungsstärkeres Lasersystem eingesetzt werden, das üblicherweise im Bereich von einigen Watt im cw-Betrieb operiert. Hierzu wurde ein quasi-kontinuierlicher-CO₂ Laser (48-5, Synrad) verwendet, der bei einer festen Repetitionsrate von 5 kHz bis zu 50 Watt auf einer zentralen Wellenlänge von 10,6 μm im weit infraroten Bereich liefert. Aufgrund des beobachteten Sättigungsverhaltens der Ionenausbeuten in Abhängigkeit von der Laserleistung des CO₂-Lasers, wurden im Experiment üblicherweise nicht mehr als 24 Watt verwendet.

Der Umgang mit und der Einsatz von CO₂-Lasern gestaltet sich verglichen mit sichtbarer Laserstrahlung und Lasern im nahen infraroten Wellenlängenbereich schwierig. Da normales und typischerweise verwendetes BK7 Glas dieses Laserlicht absorbiert, wurde ein getrennter Strahlengang und spezielle Zink-Selenid Fenster zur Einkopplung des CO₂-Laserstrahls in die unten beschriebenen Vakuumapparatur verwendet. Trotzdem wurden die Glaseinkoppelfenster durch kleinste, im Bereich von 1 % liegende Reflektionen dieses 10,6 μm Lichtes mehrmals zerstört. Weiterhin muß ein sicheres Justageprozedere verwendet werden, um den unsichtbaren, aber umso leistungsstärkeren Laser zu justieren. Hierfür wurde ein roter He:Ne-Laser eingesetzt, dessen Strahl mittels eines speziellen dichroitischen Spiegels mit dem CO₂-Laserstrahl überlagert wurde und der als Pilotstrahl zur Justage bei geblocktem CO₂-Laser diente.

3.3.2 Atomstrahlquelle

3.3.2.1 Aufbau

Als ideale Quelle für die hochauflösende RIMS empfiehlt sich eine möglichst kollimierte Atomstrahlquelle geringen Öffnungswinkels und hoher Effizienz. Eine geringe Divergenz des Strahls trägt zu einer geringen Restdopplerbreite der Atome in der Wechselwirkungsregion und damit zu einer schmalen spektroskopischen Linienbreite bei. Die Atomisationseffizienz wirkt sich linear auf die Gesamtnachweiseffizienz des Verfahrens aus.

Experimentell wird die Kollimation durch ein Röhrchen der Länge l und Radius r realisiert und über den Gütefaktor

$$Q = \frac{3}{8} \frac{l}{r} \quad (3.4)$$

beschrieben [Ram69]. Einen Querschnitt des verwendeten Graphitröhrchens zeigt Abbildung 3.26. Bei einer Gesamtlänge von 50 mm und einem Außendurchmesser von 4,6 mm besitzt das Röhrchen zwei Bohrungen. Die in Abbildung 3.26 links dargestellte mit Gewinde dient zur Halterung des Röhrchens, die rechte Bohrung nimmt die zu verdampfende Probe am zentralen Punkt auf. Mit einer Gesamtlänge des Kanals von 24 mm und einem Durchmesser von 2,4 mm ergibt sich eine Gütefaktor von $Q = 7,5$. Durch die Kontakte mit gekühlten Aufnahmen an beiden Seiten des Röhrchens befindet sich die heißeste Stelle etwa in der Mitte, wo idealerweise die zu untersuchende Probe eingebracht wird. Bei der Wahl des Materials der Quelle müssen drei Kriterien erfüllt sein: Grundvoraussetzung ist die Resistenz des Materials bei hohen Temperaturen, die zur Atomisation der Probe notwendig sind. Zusätzlich muß die Desorptionenthalpie gering sein, damit die Wandhaftungszeiten der Atome im Röhrchen kurz sind [Die00]. Schließlich sollte

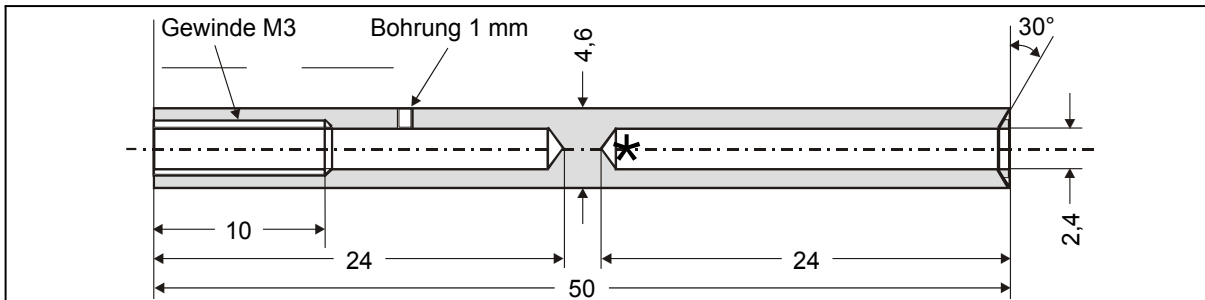


Abb. 3.26: Querschnitt des verwendeten Graphit-Röhrchens zur Atomisation und Erzeugung eines kollimierten Atomstrahls. Die mit * bezeichnete Stelle zeigt die Lage einer analytischen Probe.

das Ofenmaterial keine hohe Austrittsarbeit haben, damit nicht-selektiver Untergrund durch Oberflächenionisation unterdrückt wird. Als Kompromiß zu diesen Anforderungen wurde pyrolisiertes Graphit als Ofenmaterial gewählt. Zum Heizen des Röhrchens wird ein elektrischer Strom durch das Röhrchen geleitet, man spricht von einem widerstandsgeheizten Graphitofen.

Einen Überblick über den vollständigen Aufbau des Atomstrahlofens ist in Abbildung 3.27 dargestellt. Das Graphitröhrchen ist auf einem Molybdän-Stab aufgeschraubt, der durch eine Teflon-Gleitdichtung aus dem Vakuum herausgeführt wird und an dessen Ende der Heizstroms zurückgeführt wird. Die Teflon-Gleitdichtung wird durch eine Überwurfmutter gelockert oder festgezogen und ermöglicht so ein Herausziehen oder eine Fixierung des Stabs. Die zweite Seite des Graphitröhrchens wird von einem Molybdän-Einsatz in einem intern wassergekühlten Kupferblock aufgenommen. Dabei verhindert die Molybdän-Aufnahme einen zu großen Tem-

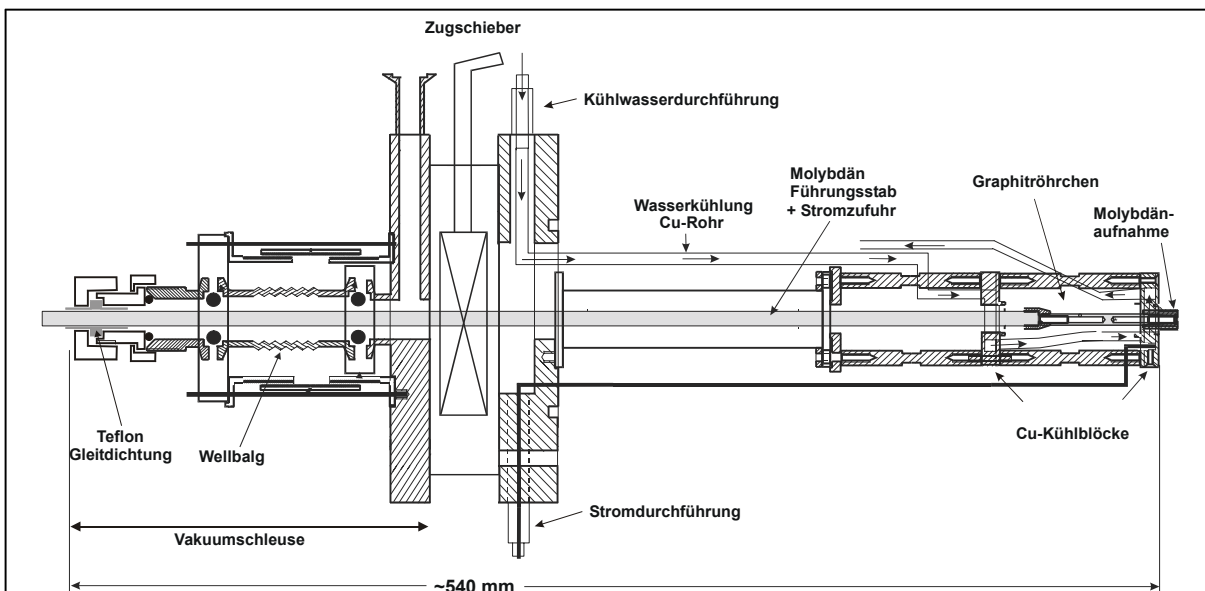


Abb. 3.27: Querschnitt des gesamten Atomstrahlofens mit Schleusenkammer, Flansch und Halterung für den Graphitofen

peraturgradienten im Röhrchen, der eine Kondensation der Probe am Röhrchenausgang zur Folge hätte, was in älteren Versionen des Ofenaufbaus beobachtet wurde. Der Heizstrom durch das Graphitröhrchen fließt über die Molybdän-Aufnahme, den Kupferblock und den daran angeschlossenen Stromanschluß zu einer Vakuumdurchführung. Die Wahl der Polarität der beiden Anschlüsse darf dabei nicht willkürlich geschehen, damit die bei hohen Temperatur vom Graphit emittierten Elektronen über die am Ofen abfallende Spannung von 3–6 V nicht aus dem Röhrchen heraus beschleunigt werden. Dies würde zu Elektronenstoßionisation im Atomstrahl und damit zu nicht-resonantem Untergrund führen. Es empfiehlt sich daher, die Austrittsöffnung des Graphitröhrchens auf relativ negativerem Potential gegenüber dem Stromanschluß am Molybdänstab zu legen. Durch den daraus entstehenden Potentialverlauf im Röhrchen werden wiederum primäre Oberflächenionen aus dem Graphitröhrchen abgezogen. Um ein Eindringen dieser Ionen in die Wechselwirkungsregion und den QMS zu verhindern, liegt der gesamte in Abbildung 3.27 gezeigte Aufbau auf einem negativen Potential bezogen auf das QMS.

Für analytische Meßreihen ist es erwünscht, einen großen Probendurchsatz in möglicher kurzer Zeit zu gewährleisten. Daher mußte ein Weg gefunden werden, Probenwechsel durchzuführen, ohne dabei das gesamte Vakuum zu brechen. Abhilfe schafft eine Schleusenkammer mit kleinem Volumen, die aus einem Stahlwellbalg und einem Zugschieber besteht. Zwei Abstandshalter strecken den Wellbalg und nach Lockern der Überwurfmutter für die Gleitdurchführung wird der Molybdänstab soweit zurückgezogen, bis sich der Graphitstab in Abbildung 3.27 links vom Zugschieber befindet. Der Zugschieber wird geschlossen und die Schleusenkammer belüftet. Ist das Graphitröhrchen neu befüllt oder ausgetauscht worden, wird die Schleusenkammer mit einer Vorpumpe auf etwa 10^{-2} mbar abgepumpt und der Zugschieber wieder geöffnet. Nachdem der Ofen und der Molybdänstab wieder bis zum Anschlag eingeführt worden ist, wird die Gleitdichtung fixiert und es werden die Abstandshalter des Wellbalgs eingefahren. Allein das Vakuum in der Apparatur preßt dann den Stab und seine Führung an und garantiert so einen guten Kontakt und eine gute Stromleitung. Zusätzlich erlaubt die flexible Halterung durch den Wellbalg, daß sich das Graphitröhrchen beim Heizen um etwa 1 mm ausdehnen kann, während es durch eine starre Halterung infolge der thermischen Ausdehnung zerbrechen würde. Mittels dieser Schleusenkammer-Konstruktion ist ein Probenwechsel in etwa 5 Minuten durchführbar.

Das verwendete Netzgerät (XFR120-10, XANTREX) und die Auslegung der Stromdurchführungen erlaubt einen maximalen Heizstrom von etwa 120 A, was bei einem Widerstand von etwa $50 \text{ m}\Omega$ einer elektrischen Leistung von $> 700 \text{ W}$ entspricht. Um die Effizienz der Heizung weiter zu erhöhen, wurde über die Länge des Graphitröhrchens eine doppelte Schicht Tantanfolie gewickelt, die als Hitzeschild funktioniert. Damit wird eine Wärmeabstrahlung auf

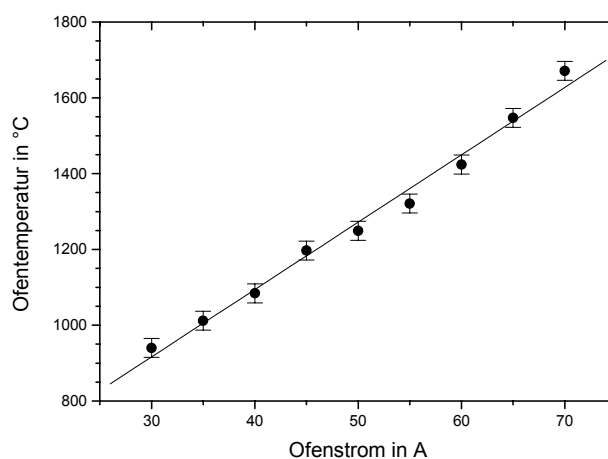


Abb. 3.28: Abhängigkeit der Graphitofentemperatur von der Heizstromstärke gemessen mit einem Glühfadenpyrometer. Grafik entnommen aus [Die00].

die restliche Apparatur minimiert und die abgestrahlte Hitzestrahlung auf das Graphitröhrchen zurückreflektiert. Unter diesen experimentellen Bedingungen wurde mittels Glühfadenemissions-Pyrometer eine Eichkurve von Heizstrom gegen Ofentemperatur aufgenommen, die in Abbildung 3.28 zu sehen ist.

In analytischen Messungen liegt das zu untersuchende Calcium zumeist in 1 – 3molarer HNO_3 Lösung vor. Wenn man dieses direkt im Graphitröhrchen ausheizt, hat sich in analytischen Messungen gezeigt, daß ab einem Heizstrom von etwa 60 A ($\sim 1450^\circ\text{C}$) selbst bei vorsichtigem Vorheizen der Probe der Untergrund durch Kaliumoberflächenionen ansteigt und das Signal-zu-Rauschverhältnis $^{41}\text{Ca}/^{41}\text{K}$ stark abfällt. Eine weitere Messung bei höheren Temperaturen macht wenig Sinn, da das Verhältnis nur weiter abnimmt. Nach ähnlichen Untersuchungen zur Atomisation von Gadolinium aus dem Graphitröhrchen [Bla00b] wurde auch für Calcium der Einfluss unterschiedlicher Trägerfolien für die Calcium-Lösung untersucht [Die00]. Dazu werden jeweils etwa 10 μl der HNO_3 -Lösung auf etwa $8 \times 6\text{ mm}^2$ große und 15 μm dicke Trägerfolie aufgetropft und beides unter einer Heizlampe eingedampft. Anschließend wird die Folie zu einem Umschlag gefaltet, sodaß das Calcium mehrere Kollisionen mit der Trägerwand vollziehen oder durch die Folie migrieren muß. Dabei beschleunigt die Trägerfolie die Reduktion der Calcium-nitrate und -oxide zu atomarem Calcium. Obwohl mit Titanträgerfolien nur ein Gesamteffizienzgewinn von 10 % erreicht wurde, bieten diese den Vorteil, daß dieser Wert bereits bei etwa $300 - 400^\circ\text{C}$ geringeren Temperaturen im Ofen verglichen zur Atomisation ohne Trägerfolie erzielt wurde [Die00]. Die geringere Temperatur führt zu einer Unterdrückung der Oberflächenionisation und des dadurch hervorgerufenen Untergrunds um mehr als eine Größenordnung.

Basierend auf den Erfahrungen mit dem hier beschriebenen Ofensystem wurde eine zweite Generation von Atomstrahlöfen entwickelt, die sich in erster Linie durch eine wesentlich kompaktere Bauart auszeichnet [Gep00]. Dieser Ofentyp wird derzeit sowohl zur RIMS an Uran als auch zur Laserionenquellen-Entwicklung am off-line Massenseparator eingesetzt, der in Kapitel 4.2.2 beschrieben wird. Zwei weitere dieser kompakten Ofenaufbauten, die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurden, dienen als Atomstrahlquelle stabiler Lithiumisotope für das Experiment zur Bestimmung der Ladungsradien an Lithium-Halokernen an der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) in Darmstadt und als Calcium-Atomstrahlquelle für die ATTA am ANL (siehe Abbildung 3.1.2.3(B)).

3.3.3 Quadrupolmassenfilter

Bei der Wahl eines Massenspektrometers wurde nach einem System gesucht, das eine möglichst hohe Transmission für hohe Nachweiseffizienzen des Gesamtaufbaus und eine möglichst hohe Nachbarmassenunterdrückung zur Isotopenselektivität bieten sollte. Beim Vergleich mit anderen kommerziellen Geräten [Bla98] fiel die Wahl auf ein kommerzielles QMS vom Typ MEXM64 der Firma ABB EXTREL, Pittsburg/ USA. Abbildung 3.29 zeigt einen Schnitt durch das System, das sich in die drei Hauptbestandteile Ionenoptik, Quadrupolstabsystem und Detektorsystem untergliedern läßt.

Ionenoptik: Die kommerzielle Cross-Beam Elektronenstoß-Ionenquelle mit zwei Wolfram-Filamenten wurde ursprünglich zum analytischen Nachweis von Restgas-Konstituenten entwickelt. Sie eignet sich aufgrund ihrer Geometrie auch ideal für die Resonanzionisation und wird inklusive Extraktions- und Fokussieroptik am QMF verwendet. Für Testmessungen ohne

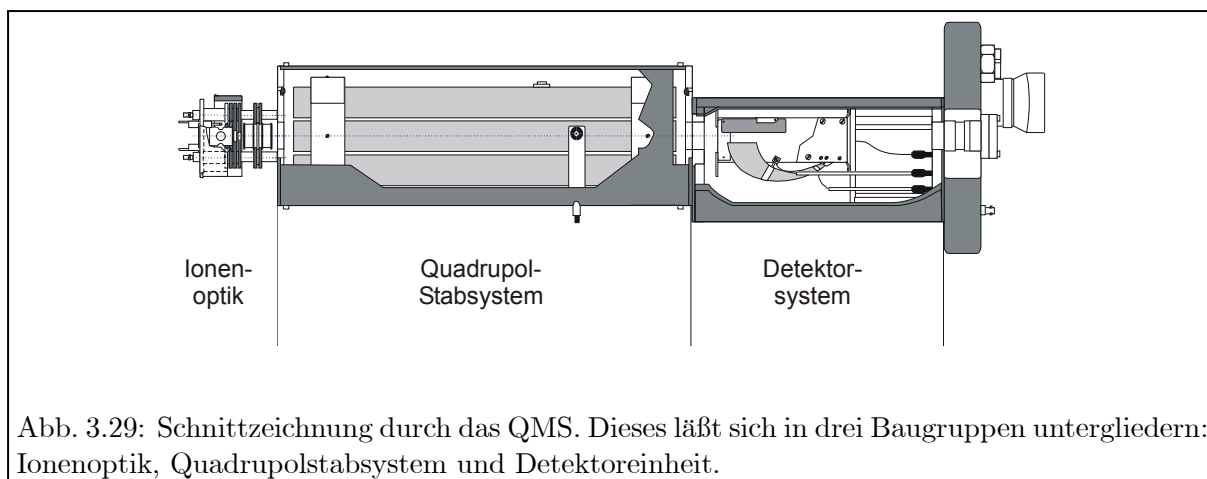


Abb. 3.29: Schnittzeichnung durch das QMS. Dieses läßt sich in drei Baugruppen untergliedern: Ionenoptik, Quadrupolstabsystem und Detektoreinheit.

resonante Laserionisation können damit Restgasmoleküle und neutrale Atome aus der Atomstrahlquelle durch Elektronenstoß-Ionisation unselektiv ionisiert werden. Dazu werden die Filamente durch einen äußeren Strom geheizt, wodurch Elektronen aus den Filamenten austreten. Durch eine seitliche Öffnung in der ersten Elektrode der Linseneinheit, der sogenannten *Ion-region*, werden die Elektronen in die Wechselwirkungsregion beschleunigt und führen dort zur Stoßionisation. Gleichfalls dort, wenn auch auf kleinerem Volumen, wird alternativ die Laserionisation durchgeführt. Die überlappten Strahlen der Laser werden dazu durch eine weitere Öffnung der Ionregion in die Wechselwirkungsregion eingekoppelt. Der angenommene Ionisationsort ist in Abbildung 3.30 skizziert. Das Volumen der Laserionisationsregion wird durch die Querschnittsgröße der Laserstrahlen vorgegeben. Als optimal hat sich eine Strahlform von 3 mm Höhe und etwa 200 μm Breite transversal zum Atomstrahl erwiesen, was durch Messungen mit einem Beam-Profilier bestimmt wurde. Insbesondere für die Laserionisation muß darauf geachtet werden, daß in der Ionisationsregion keine großen Felder und daraus resultierende Feldgradienten herrschen, da diese sich durch Linienaufspaltungen und Linienverschiebungen nachteilig auf die Laserionisation auswirken [Gep00]. Zu kleineren Werten ist die Feldstärke durch Verluste in der Extraktion und folglich in der Transmission der Ionen limitiert, weshalb sich im Experiment Extraktionsspannungen von 2 – 6 V relativ zur Ionregion für analytische Messungen bewährt haben.

Unabhängig vom Ionisationsprozeß werden die erzeugten Ionen von einer Extraktionslinse abgezogen und nachfolgend von einem Einzel-Linsensystem in das Stabsystem fokussiert wobei sie auf dessen Akzeptanz-Volumen im Phasenraum optimiert werden können [Bla98].

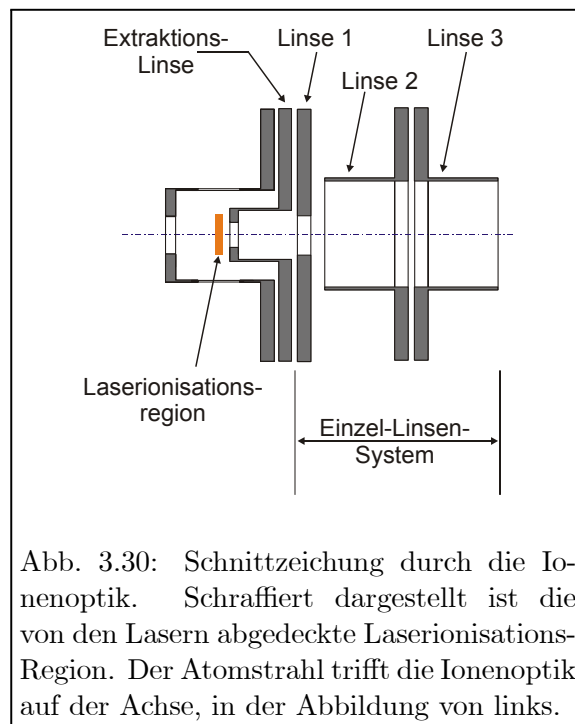


Abb. 3.30: Schnittzeichnung durch die Ionenoptik. Schraffiert dargestellt ist die von den Lasern abgedeckte Laserionisations-Region. Der Atomstrahl trifft die Ionenoptik auf der Achse, in der Abbildung von links.

Stabsystem: Die eigentliche Massenselektion geschieht im QMF-Stabsystem.

Dieses besteht aus vier Molybdän-Stäben mit kreisförmigem Querschnitt, deren Abmessungen in Tabelle 3.3 gegeben sind. Zum Ausgleich der in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Feldabweichungen zum Feld hyperbolischer Elektroden sind vier kleinere, zusätzliche Ausgleichsstäbe auf Massepotential zwischen den Hauptstäben angebracht, die ebenfalls in Abbildung 3.31 dargestellt und in Tabelle 3.3 bemaßt sind. Das Stabsystem wird durch Keramikscheiben in einem äußeren Edelstahlzylinder gehalten. Durch eine Eintritts- und Austrittsblende wird dieses Gehäuse zu beiden Seiten begrenzt und umschließt das QMF. Mittig in der Eintritts- bzw. Austrittsblende sind elektrische Eintritts- bzw. Austrittslinsen eingelassen, deren Innendurchmesser geringfügig kleiner als der freie Feldradius des Stabsystems ist und die mit Spannungen von bis zu ± 400 V beschaltet werden können. Für den Betrieb des QMF dient ein 2,9 MHz Quarz-Oszillator in einem ersten Schwingkreis, der in zwei nachfolgenden, induktiv gekoppelten Sender-Vorverstärker und -Nachverstärker-Stufen die benötigte Wechselspannung im Bereich von bis zu 4 kV erzeugt. Damit und mit der vorgegebenen Geometrie des QMF ist eine Massenselektion bis zu einer Masse von 64 amu möglich.

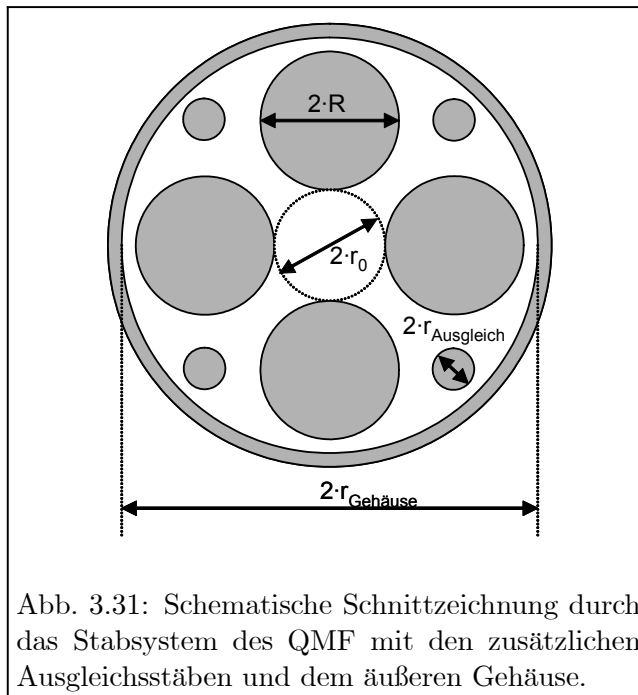


Abb. 3.31: Schematische Schnittzeichnung durch das Stabsystem des QMF mit den zusätzlichen Ausgleichsstäben und dem äußeren Gehäuse.

Detektorsystem: Zum Nachweis seltener Isotope mit geringer Häufigkeit in den zu untersuchenden Proben ist ein Nachweis durch direkte Strommessung, beispielsweise in einem Faraday-Cup, zu unempfindlich. Daher verwendet dieser Aufbau zum Ionennachweis eine durchgängigen Sekundärelektronen-Vervielfacher in kompakter Bauweise, ein sogenannten *Channeltron*-Detektor. Primäre geladenen Teilchen werden in einen aus Bleiglas gefertigten und mit Halbleitermaterial beschichteten Konus mit nachfolgendem Kanal von wenigen zehn μm Durchmesser hineinbeschleunigt und lösen beim Aufschlagen auf die Oberfläche einen Schauer

Tabelle 3.3: Abmessungen des Stabsystems des Quadrupol-Massenspektrometers.

freier Feldradius	$r_0 = 8,33$ mm
Radius der runden Molybdän-Stäbe	$R = 1,13 \times r_0 = 9,39$ mm
Lage der geerdeten Ausgleichsstäbe	$2,28 \times r_0 = 19,05$ mm
Radius der geerdeten Ausgleichsstäbe	$r_{\text{Ausgleich}} = 2,38$ mm
freier innerer Radius des äußeren Gehäuses	$r_{\text{Gehäuse}} = 4,27 \times r_0 = 35,57$ mm
Länge des Stabsystems	$L = 210,1$ mm

von Sekundärelektronen aus. Durch die Weiterbeschleunigung dieser Elektronen infolge eines Spannungsabfalls von bis zu 3 kV entlang des Channeltron-Kanals wird nach mehrmaliger Vervielfachung letztlich eine Elektronenlawine ausgelöst, die auf einem Kollektor aufgefangen wird und die ursprüngliche Ladung um einen Faktor $10^6 - 10^8$ verstärkt.

Um Untergrundeffekte, wie neutrale Teilchen oder UV-Photonen aus der Quellenregion zu unterdrücken, die bei einem Auftreffen auf das Channeltron fälschlicherweise Ionensignale vortäuschen, wurde in dieser Arbeit ein Channeltron (Model 402A-H, DeTech Detector Technology Inc.) in *off-axis* Geometrie verwendet, d.h. das Channeltron wurde außerhalb der Mittelachse des QMS und mit seiner Öffnung senkrecht zur Mittelachse eingebaut. Zur besseren Veranschaulichung sei auf die technische Schnittzeichnung in Abbildung 3.32 verwiesen. Um mögliche Massendiskriminierungseffekte oder Ablagerungen im Channeltron zu vermeiden, ist optional auch der Einsatz einer Konversions-Dynode möglich. Diese ist gegenüber der Konusöffnung angebracht und wird 2 kV negativ zum Channeltron beschaltet. Diese Dynode fängt die Primärionen ab und setzt Sekundärelektronen frei, die dann vom Channeltron abgezogen und nachgewiesen werden. Bei analytischen Messungen hat sich jedoch gezeigt, daß bei Verwendung der Dynode ein Untergrund oberhalb der Dunkelzählrate des Channeltrons von typischerweise 20 mHz erzeugt wurde, was wahrscheinlich durch Feldemission an der Dynodenoberfläche bedingt wurde. Daher wurde auf einen Einsatz der Dynode für $^{41}\text{Ca}/^{tot}\text{Ca}$ Isotopenverhältnismessungen verzichtet.

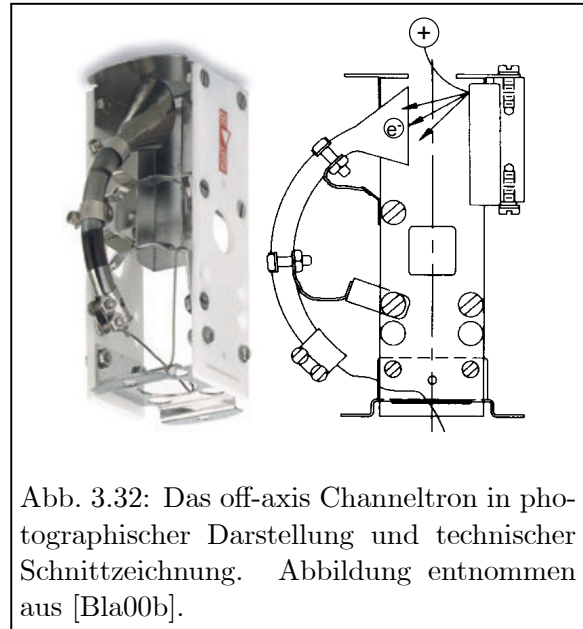


Abb. 3.32: Das off-axis Channeltron in photographischer Darstellung und technischer Schnittzeichnung. Abbildung entnommen aus [Bla00b].

Die Channeltroneinheit kann durch Wahl unterschiedlicher Betriebsspannungen und unterschiedlicher Vorverstärker entweder im analogen oder digitalen Nachweismodus betrieben werden. Da die Nachweisempfindlichkeit im digitalen Betrieb wesentlich höher ist und nur dann eine Einzelionen-Detektion möglich ist, wurde dieser für den ^{41}Ca Nachweis verwendet. Bei einer maximal möglichen Zählrate von etwa 2×10^6 Ionen pro Sekunde, ab der die Gefahr einer dauerhaften Selbstentladung im Channeltron gegeben ist, und bei oben genannter Dunkelzählrate des Channeltrons ergibt sich ein dynamischer Meßbereich des Detektorsystems von sieben Größenordnungen. Daraus läßt sich bereits herleiten, daß eine direkte Isotopenverhältnismessung des Isotops ^{41}Ca zu ^{40}Ca in einem Bereich von unter 10^{-7} nicht direkt bzw. unter identischen Meßbedingungen durchgeführt werden kann.

Alle Parameter des QMS, d.h. Einstellungen der Ionenoptik, der Transmission und des Auflösungsvermögens, der Detektorspannungen und ähnliches, sind über einen mitgelieferten Massenspektrometer-Kontrollrechner und entsprechende Software wählbar und können abgespeichert werden. Weiterhin erlaubt diese Software (MERLIN, ABB Extrel) automatisierte Massenscans und Scans über die Zeit bei fester Masse. Eine externe Kommunikation mit der Steuersoftware war nicht möglich, so daß diese Software in kein übergeordnetes Computerprogramm integriert werden konnte, das alle Komponenten des Experiments synchron kontrolliert

und ansteuert. Unter Umgehung dieser MERLIN Software wurde direkt über einen analogen Eingang des elektronischen Massenscan-Moduls und über eine DAC-Karte im Steuerrechner eine externe, computergestützte Kontrolle des QMF möglich. Allein zum Setzen der Ionenoptik- und Channeltron-Betriebsparameter findet die ursprüngliche MERLIN Steuersoftware des QMS noch Verwendung.

In ausführlichen Simulationsstudien wurden die idealen Betriebsparameter des Gesamtsystems und die damit zu erzielende Transmission sowie Nachbarmassenunterdrückung des QMS untersucht [Bla98, Bla00b, Bla00c]. Die demnach zu erwartende Transmission liegt bei 95 %. Bei Optimierung der Betriebsparameter des Massenspektrometers wurde in Spezifikationsmessungen für Calciumisotope eine Nachbarmassenunterdrückung von größer 4×10^7 einer zentralen Masse zur leichteren Nachbarmasse und 1×10^8 zum schwereren hin erzielt [Bla98]. Hierfür wurde bei unselektiver Elektronenstoßionisation die reduzierte Transmission des dominierenden Calciumisotops mit Masse 40 durch das QMS untersucht, wenn der QMF auf Masse 39,5 bzw. 40,5 gesetzt wurde. Eine Nachbarmassenunterdrückung zu den ganzzahligen Nachbarmassen 39 und 41 ist experimentell nicht ermittelbar, da Kontaminationen von ^{39,41}K in der Apparatur unvermeidlich sind und die Beiträge des ⁴⁰Ca Ionensignals auf diesen Massenkanälen überlagern. Simulationen bestätigen eine Asymmetrie in der Nachbarmassenunterdrückung der höheren zur niedrigeren Massenseite und stehen mit den beobachteten Größenordnungen in sehr guter Übereinstimmung.

3.3.4 Vakuumkammer

Der Aufbau des Massenspektrometers, dessen Vakuumkammer gemeinsam mit der Atomstrahlquelle und Laseroptik das Kernstück der Apparatur bildet, befindet sich auf einem Tischgestell. Eine Aufsicht und schematische Schnittzeichnung für den Aufbau, wie er für die analytischen Messungen verwendet wurde, sind in Abbildung 3.33 gegeben. In der chronologischen Reihenfolge von der Atomisation bis hin zum Nachweis der Isotope im Detektor zeigt die schematische Zeichnung den internen Aufbau der Vakuumkammer. Der vorab beschriebene Atomstrahlofen ist in einem Wellbalg montiert, der es ermöglicht, die Distanz zur Laserwechselwirkungsregion für hochauflösende spektroskopische Untersuchungen von 2 cm bis auf etwa 40 cm zu vergrößern, wohingegen der Ofen für analytische Untersuchungen auf den dichtest möglichen Abstand zur Ionenoptik zwecks höchster Effizienz eingestellt wird. Die Ionisationsregion des QMS liegt zentrisch in einem CF-100 Doppelkreuzstück, das in seinen Armen senkrecht zur Bildebene in Abbildung 3.33 die Einkoppelfenster für Diodenlaser und CO₂-Laser beinhaltet. An dem Doppelkreuzstück ist ein einfaches Kreuzstück montiert, das das QMF-Stabsystem und die Detektorkammer des QMS aufnimmt. Zur Evakuierung dienen zwei Turbomolekularpumpen, die jeweils unter der Ionisationsregion bzw. dem QMS montiert sind und ein typisches Vakuum von 10^{-6} mbar in der Ionisationsregion und von 10^{-8} mbar am QMS erzeugen.

Weiterhin sind im Foto der Abbildung 3.33 Spiegelhalter und andere optische Komponenten zu erkennen, die dazu dienen, die Laserstrahlen zu überlagern und in die Wechselwirkungsregion einzukoppeln. Weitere Spiegelhalter werden dazu eingesetzt Teilstrahlen in die separate kleine Vakuumkammer am rechten unteren Bildrand einzukoppeln, die im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

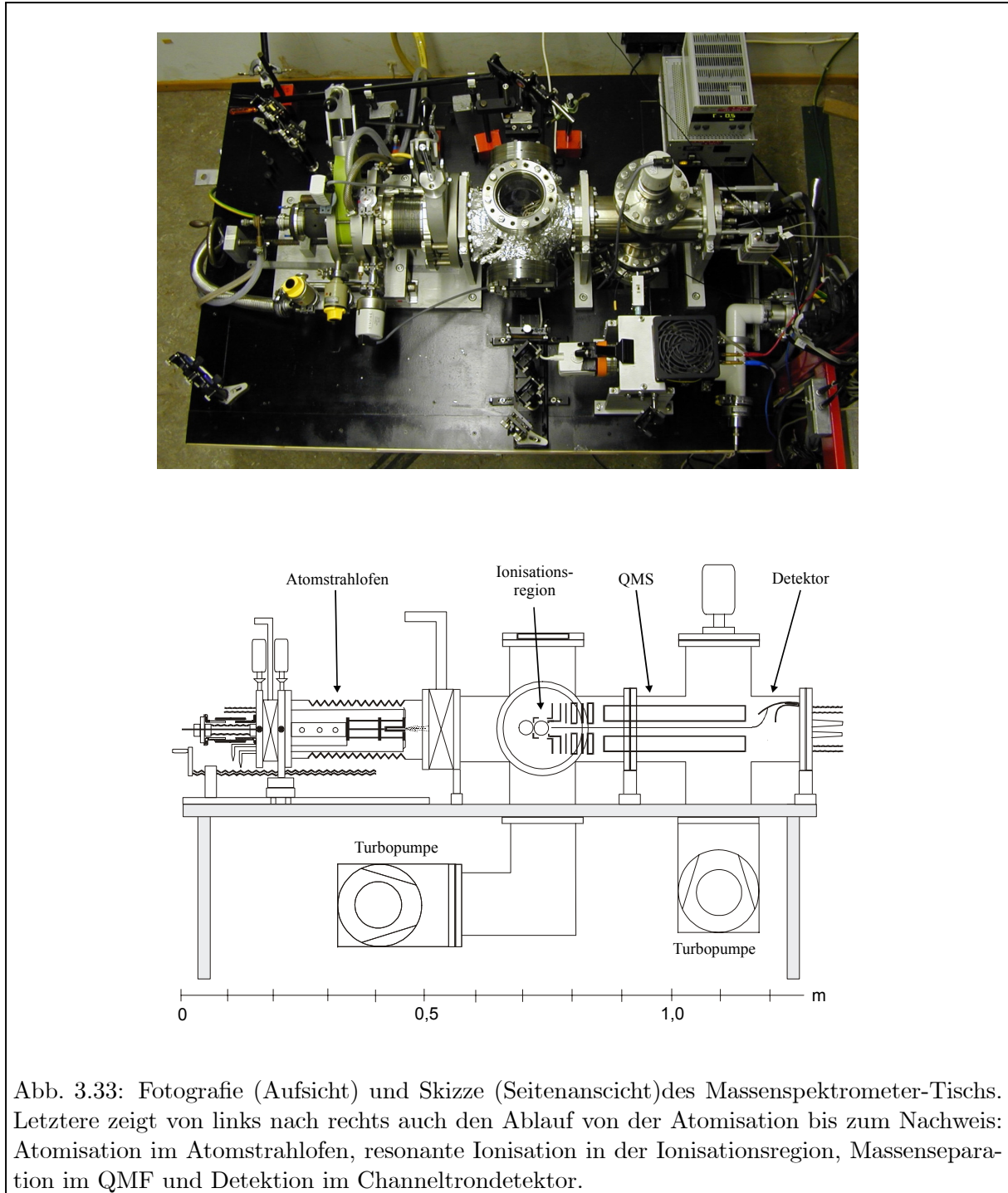


Abb. 3.33: Fotografie (Aufsicht) und Skizze (Seitenansicht) des Massenspektrometer-Tisches. Letztere zeigt von links nach rechts auch den Ablauf von der Atomisation bis zum Nachweis: Atomisation im Atomstrahlofen, resonante Ionisation in der Ionisationsregion, Massenseparation im QMF und Detektion im Channeltrondetektor.

3.3.5 Fluoreszenzzelle

In Ermangelung eines Wavemeters mit ausreichender Präzision und zur Zeitersparnis bei der Suche nach den resonanten Laserwellenlängen für die RIMS an Calcium wurde im Rahmen dieser Arbeit eine zweite kompakte Vakuumkammer aufgebaut, die von oben beschriebener Vakuumkammer völlig unabhängig war. Diese Referenz-Atomstrahlkammer ist am rechten unteren Bildrand des Fotos von Abbildung 3.33 zu sehen. Kernstück dieses Aufbaus ist ein Doppelkreuzstück, das einen Atomstrahlofen, Laserein- und -auskoppelfenster und eine externe CCD-Kamera aufnimmt. Aufgrund der Hitzeentwicklung des Ofens ist ein externer Ventilator auf der Ofenseite auf dem Doppelkreuzstück installiert. Eine Drehschieberpumpe in Kombination mit einer Turbomolekular-Pumpe erzeugen ein Vakuum in der Zelle im Bereich von typischerweise 10^{-6} mbar.

Ein mit metallischem Calcium befülltes Graphitröhrchen wird darin durch eine Tantalwendel indirekt geheizt. Die dadurch verdampften Calciumatome formen durch eine nachfolgende Lochblende einen kollimierten Atomstrahl, der in einem Doppelkreuzstück mit Teilstrahlen des ersten und zweiten Anregungslasers überlagert wird. Für den ersten Anregungsschritt wird der bereits durch die obere Vakuumkammer transmittierte blaue Laserstrahl "recycled". Im Strahlengang des zweiten Anregungslasers zur analytischen Vakuumkammer wird ein Klappspiegel implementiert, so daß dieser Laserstrahl entweder zur RIMS oder in die Fluoreszenzzelle gekoppelt werden kann. Beide Laserstrahlen werden innerhalb der Vakuumkammer überlagert. Senkrecht zu Atom- und Laserstrahlachse wird die Wechselwirkungsregion mit einer kurzbrennweitigen Linse auf einer CCD-Kamera abgebildet, wodurch die Fluoreszenz von Atomen durch resonante Laseranregung beobachtet werden kann.

Zum Einstellen der Laserwellenlängen werden die Diodenlaser vorab mittels Wavemeter auf ihre ungefähre Wellenlänge gestellt und dann manuell fein verstimmt. Im ersten Anregungsschritt ist die blaue Fluoreszenz mit der CCD-Kamera dann leicht zu beobachten. Um anschließend den zweiten Anregungslaser in die Resonanz zu verfahren, wird mittels eines Farbfilters vor der CCD-Kamera das blaue Fluoreszenzleuchten des ersten Anregungsschritts unterdrückt. Bei guter Überlagerung der Laserstrahlen wird dann die infrarote Fluoreszenz im Resonanzfall für die CCD-Kamera sichtbar. Mittels dieses manuellen Verfahrens kann eine Genauigkeit von etwa 10 MHz in beiden Anregungsschritten erzielt werden, was als gute Ausgangsbasis für weitergehende Scans dient. Eine grobe Einstellung des dritten Anregungsschritts in der Fluoreszenzzelle wurde versucht, war aber aufgrund der langen Lebensdauer der Rydbergzustände nicht möglich. Während des Durchflugs durch die Laserstrahlen werden nicht ausreichend Photonen reemittiert, als daß ein für die Kamera beobachtbares Fluoreszenzsignal entsteht.

3.3.6 Elektrostatischer Quadrupol-Umlenker und neue Vakuumkammer

Nach Abschluß der analytischen Messungen dieser Arbeit wurde das Gesamtsystem durch den Einbau eines elektrostatischen Quadrupol-Umlenkers aufgerüstet. Abbildung 3.34 zeigt das komplette, aufgerüstete System, das in diesem Kapitel kurz skizziert werden soll. Zielsetzung des Umbaus ist die Entkopplung der Atomstrahl-ofen-Achse von der Achse des Massenspektrometers und Detektors. Die Vorteile hierzu liegen in einer Untergrundunterdrückung neutraler Atome im Grund- oder Rydbergniveau, die zuvor die Limitierung in der Nachweisgrenze des Verfahrens darstellten und im folgenden Kapitel 3.4 weiter erläutert werden. Im Rahmen einer vorbereiteten Diplomarbeit [Wil02] wurden hierzu intensive Simulationen mittels des Ionentrajektorien-

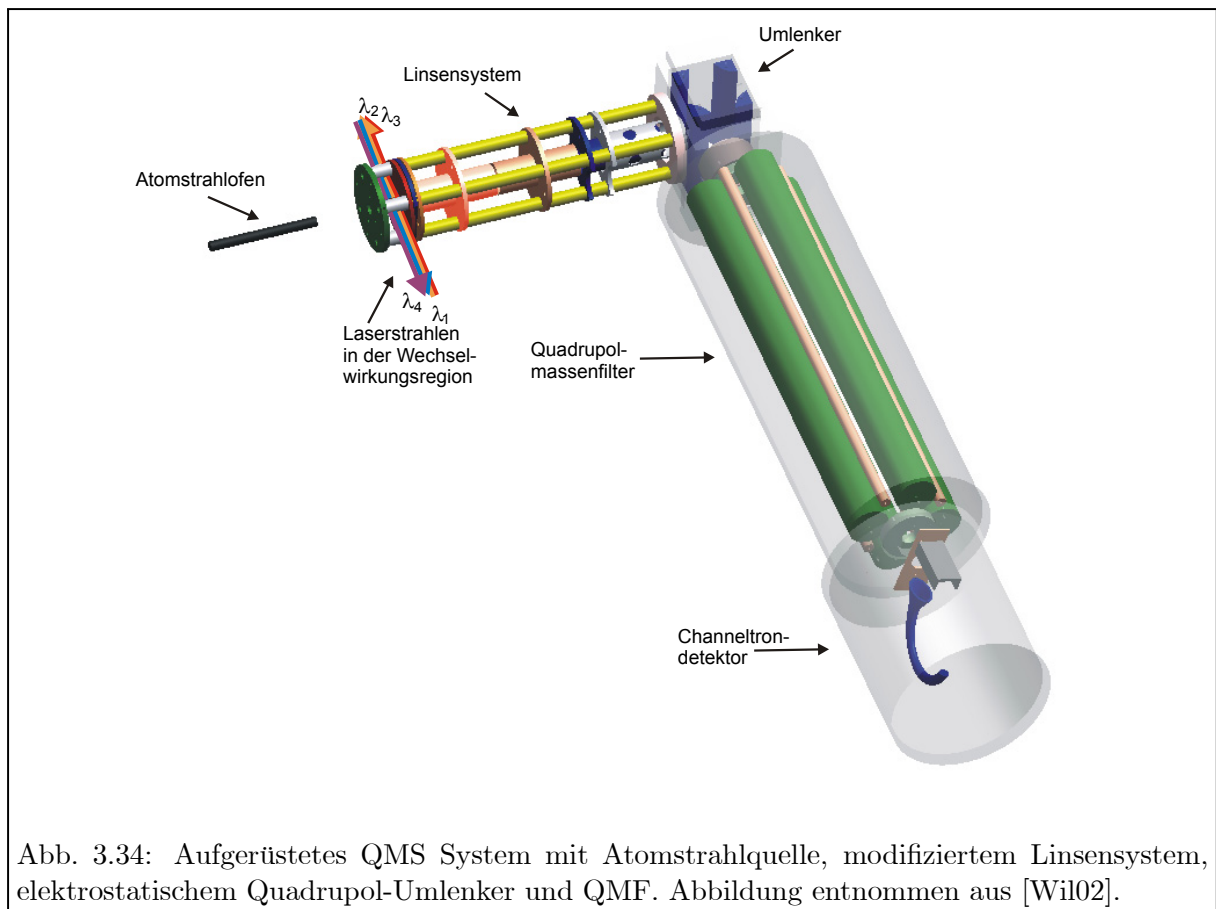


Abb. 3.34: Aufgerüstetes QMS System mit Atomstrahlquelle, modifiziertem Linsensystem, elektrostatischem Quadrupol-Umlenker und QMF. Abbildung entnommen aus [Wil02].

Programms SimIon 7.0 durchgeführt und die zur Umsetzung notwendigen Modifikationen vorbereitet, die im folgenden Abschnitt kurz skizziert werden. Die Simulationsergebnisse lieferten geeignete Betriebsparameter, die zu einer hohen Transmission der Ionen durch den Umlenker führen.

Gegenüber dem in Kapitel 3.3.3 vorgestellten Aufbau, mußte die Ionenoptik für einen Einsatz

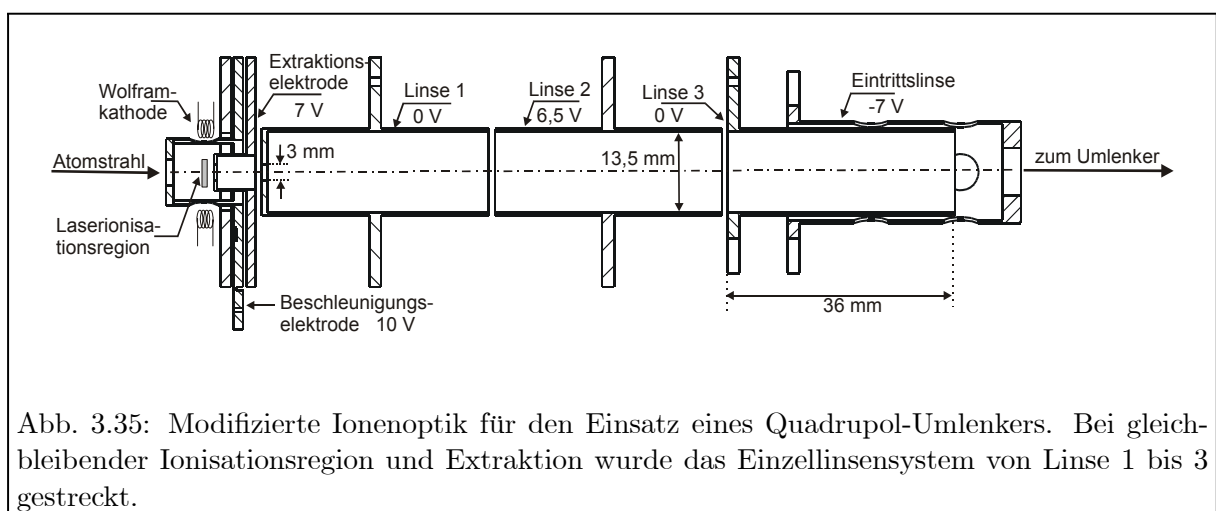


Abb. 3.35: Modifizierte Ionenoptik für den Einsatz eines Quadrupol-Umlenkens. Bei gleichbleibender Ionisationsregion und Extraktion wurde das Einzellinsensystem von Linse 1 bis 3 gestreckt.

mit Quadrupol-Umlenker modifiziert werden. Die neue Laserionisationsregion mußte für eine geeignete Einkopplung der Laserstrahlen einen ausreichenden Abstand von der Massenfilterachse aufweisen, weshalb eine neue Ionenoptik eine größere Wegstrecke vom Ionisationsort bis zur letzten Linse überbrücken mußte. Abbildung 3.35 zeigt die realisierte Ionenoptik, die in Anzahl und Funktionsweise der einzelnen ionenoptischen Elemente mit der konventionellen Optik aus Kapitel 3.3.3 übereinstimmt. Neu hinzugekommen ist nur die Eintrittslinse in den Quadrupol-Umlenker, welche die Fokussierung der Ionen in den Umlenker zu optimieren hilft. Die Gesamtlänge der neuen Ionenoptik beträgt 147 mm und hat in Simulationen keinerlei Nachteile in Transmission oder Emittanz gegenüber der konventionellen Ionenoptik aufgezeigt.

Bei der Wahl des elektrostatischen Umlenkens wurde auf das kommerzielle Modell 814715 der Firma ABB EXTREL, Pittsburg/USA zurückgegriffen, daß auf das vorhandene QMS adaptiert werden kann. Zur besseren Illustration ist eine Schnittzeichnung des Umlenkens in Abbildung 3.36 gegeben. Der Umlenker hat die Abmessungen $62 \times 55 \times 41$ mm. Kernstück sind vier Elektroden mit hyperbolischer Form. Sie bilden einen freien Feldradius von $r_0 = 11,75$ mm. Die in der Abbildung nicht dargestellte Tiefe der Elektroden beträgt 50,5 mm. Die Eintrittslinse, die den Abschluß der Ionenoptik bildet, ragt seitlich in die Öffnungen des Umlenkens ein und endet 2 mm vor Beginn der Elektroden. Die umgelenkten Ionen verlassen den Umlenker durch die Austrittslinse, an die sich dann das Gehäuse des QMS mit dessen Eintrittslinse anschließt.

Verantwortliche Parameter für die Umlenkung der Ionen sind das Offset-Potential in der Mitte des Umlenkens und die Spannungsdifferenz der gegenüberliegenden Elektrodenpaare. Wie in [Wil02] ausführlich dargestellt wird, werden je nach Wahl der einzelnen Parameter die Trajektorien und die Transmission durch den Umlenker beeinflusst. Ein typischer Parametersatz mit den daraus resultierenden Potentiallinien und der idealen Trajektorie eines Ions auf der Sollbahn sind in Abbildung 3.37 dargestellt

Das Verhältnis aus Offsetpotential zu Spannungsdifferenz der Elektrodenpaare bestimmt die Energiebreite der transmittierten Ionen, wodurch der Umlenker als Energiefilter eingesetzt werden kann. Dadurch wäre eine Selektion von Oberflächenionen von Laserionen möglich, die auf unterschiedlichen Startpotentialen gebildet werden. Nachteil dabei ist der inhärente Transmissionsverlust bei dieser Betriebsart, weshalb im Experiment ein geeigneter Kompromiß aus Energieselektion und notwendiger Transmission gefunden werden muß.

Für die Aufnahme der derart modifizierten Apparatur wurde eine neue Vakuumkammer notwendig. Im Unterschied zu der in Kapitel 3.3.4 beschriebenen und für die analytischen Messungen dieser Arbeit verwendeten Vakuumkammer besteht diese Vakuumkammer aus einer zusammenhängenden, rechteckigen Kammer, die in Abbildung 3.38 dargestellt ist.

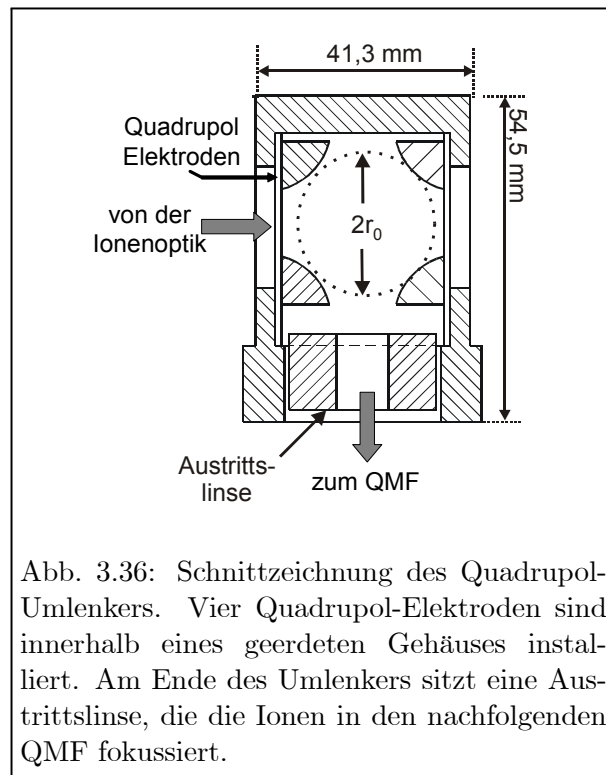


Abb. 3.36: Schnittzeichnung des Quadrupol-Umlenkens. Vier Quadrupol-Elektroden sind innerhalb eines geerdeten Gehäuses installiert. Am Ende des Umlenkens sitzt eine Austrittslinse, die die Ionen in den nachfolgenden QMF fokussiert.

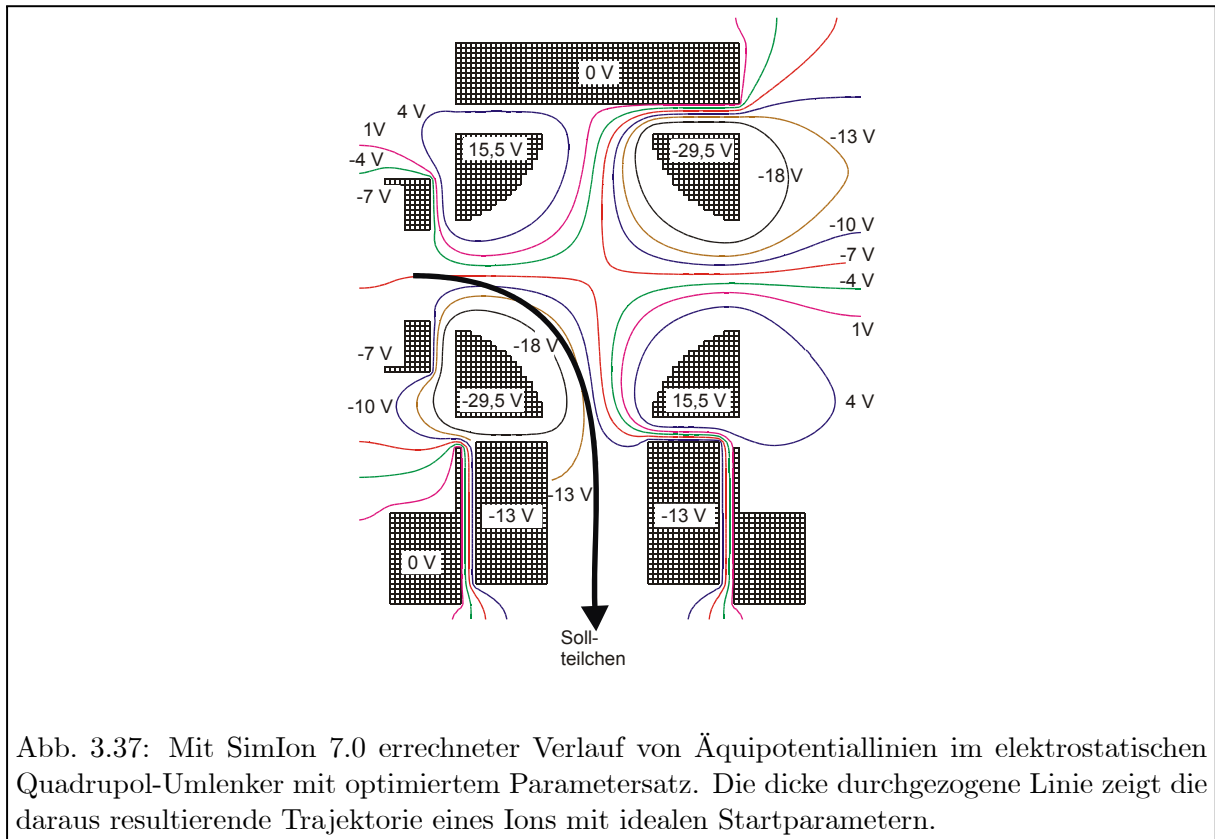


Abb. 3.37: Mit SimIon 7.0 errechneter Verlauf von Äquipotentiallinien im elektrostatischen Quadrupol-Umlenker mit optimiertem Parametersatz. Die dicke durchgezogene Linie zeigt die daraus resultierende Trajektorie eines Ions mit idealen Startparametern.

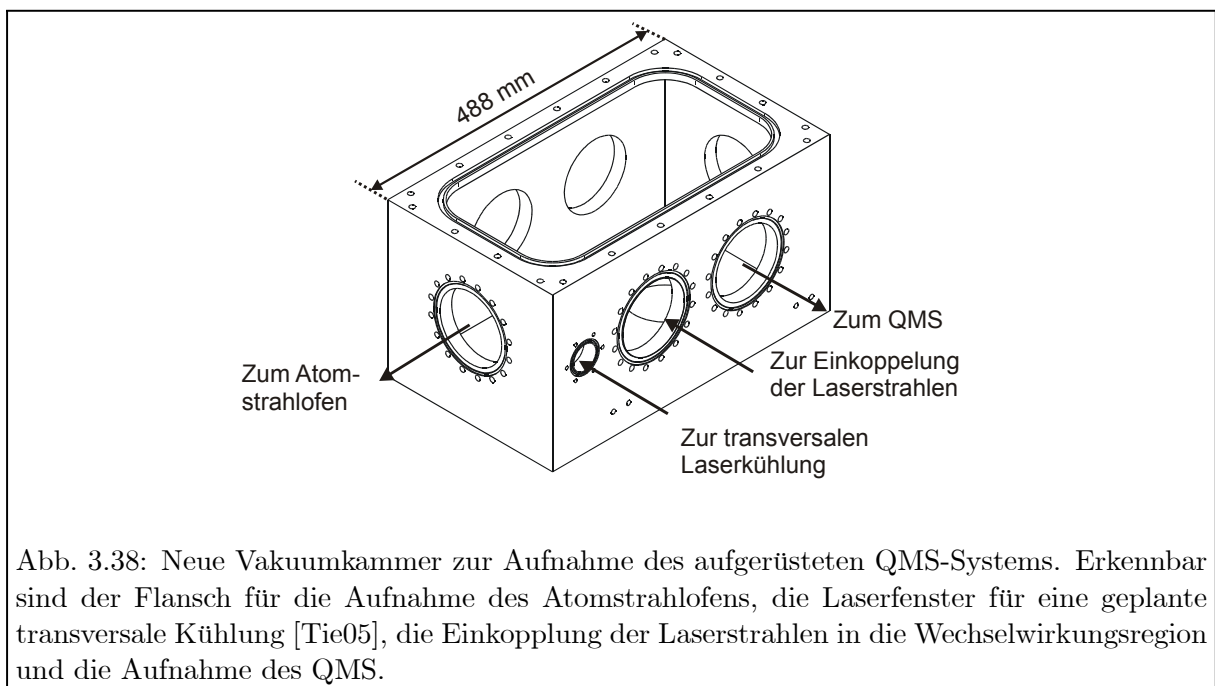


Abb. 3.38: Neue Vakuumkammer zur Aufnahme des aufgerüsteten QMS-Systems. Erkennbar sind der Flansch für die Aufnahme des Atomstrahlofens, die Laserfenster für eine geplante transversale Kühlung [Tie05], die Einkoppelung der Laserstrahlen in die Wechselwirkungsregion und die Aufnahme des QMS.

Zum Abpumpen der Kammer sind zwei Turbomolekular-Pumpen an der Kammerunterseite angeflanscht. Weiterhin nimmt die Kammer das QMS System mit montierter modifizierter Ionenoptik und den Atomstrahlofen auf. Es befinden sich zwei zusätzliche Einkoppelfenster und zwei nahezu parallele Spiegel im Vakuum auf der Höhe zwischen Ofen und Laserionisationsregion. Damit ist die Möglichkeit zur transversalen Laserkühlung des Atomstrahls gegeben, wodurch selektiv Atome eines Isotops aus dem Atomstrahl in die Wechselwirkungsregion fokussiert werden können, während andere Isotope selektiv aus der Ofen-Ionenoptikachse herausgestreut werden. Simulationen und erste erfolgreiche Studien hierzu finden sich in einer zu diesem Zeitpunkt im Entstehen befindliche Diplomarbeit [Tie05]. Es ist damit eine Steigerung der Selektivität und Effizienz der RIMS vorgesehen.

3.3.7 Computergestützte Experimentsteuerung

Zentrum der Experimentsteuerung ist ein konventioneller Personal-Computer, dessen Hauptaufgabe neben der Hardwaresteuerung die Stabilisierung der Laserwellenlängen ist. Für letztere dient er als Regelkreis für die in Kapitel 3.3.1.2 vorgestellte Fringe-Offset-Stabilisierung. Dabei werden die zeitlichen Längen der Offset- und Interfringes ausgewertet und Abweichungen vom Soll- zu Ist-Werten gegen geregelt. Als reines P-Stellglied wird via 16-bit DAC und nachfolgenden Hochspannungsverstärker eine Korrekturspannung auf den Piezokristall in den Diodenlaserresonatoren gegeben. Eine dazu notwendige Kalibration von Spannung zu Frequenz(drift) wird automatisiert bei jedem Starten des Kontrollrechners durchgeführt.

Zusätzlich zur DAC Karte mit fünf weiteren Ausgängen ist der Kontrollrechner mit einer Vielfach-ADC Karte mit integrierten Zählereingängen ausgestattet, die eine Maximalzählrate von 10 MHz erlauben und den internen Taktgeber des Experiments darstellen. Um die etwa 25 ns langen, vorverstärkten Spannungspulse des Channeltrons mittels Zählerkarte zählen zu können, bedarf es einer Pulsanpassung an die Zählerkarte. Eine vorgeschaltete Schaltung bestehend aus einem Schmitt Trigger (74 LS 14) und einem monostabilen Multivibrator (SN 74 121 N) wandelt diese Pulse in ein 125 ns langes und TTL-kompatibles Signal um. Dies wird von der Zählerkarte klar erkannt, vergrößert aber die Totzeit des Ionennachweises.

Die Software zur Experimentsteuerung ist in zwei Programme untergliedert, die in C++-Programmiersprache erstellt und an die Anforderungen des LARISSA Experiments angepaßt wurden. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in [Kus00]; die Struktur der Software soll im weiteren kurz erläutert werden. LAMENTO ("Larissa Measurement Tool") besitzt eine intuitive, im Design an Windowsoberflächen angelehnte Bedienoberfläche und dient als Benutzerschnittstellenprogramm. In LAMENTO können sämtliche benötigten Betriebsparameter direkt gesetzt werden, beispielsweise der Ofenheizstrom, der Massenbefehl für den QMF, die Regelgrenze für die Noise-Eater und alle weiteren Komponenten, die analoge ± 10 V verarbeiten können. Zusätzlich können in LAMENTO automatisierte Scans definiert werden und mehrere davon in vorab definierten Zyklen nacheinander und wiederholt durchgeführt werden. Weiterhin übernimmt LAMENTO die visuelle Darstellung der Ionenzählraten oder beliebigen Spannungen an den ADCs, die es von LAMP empfängt.

Die eigentliche Prozeß-Steuerung und Ansteuerung der Hardwarekomponenten des Experiments übernimmt das Programm LAMP ("Larissa Monitor Program"). Es agiert zwischen den Gerätetreibern auf unterster Systemebene und der Benutzerschnittstelle LAMENTO. LAMP selbst nimmt keine direkten Benutzerangaben entgegen, sondern empfängt diese von LAMENTO. Bei-

spielsweise werden die durch LAMENTO vorgegebenen Scanschritte in LAMP umgesetzt und die entsprechenden Befehle an die Treiber für jeden einzelnen Scanschritt nacheinander erteilt. Gleichzeitig nimmt LAMP die entsprechenden Signale von der Zähler- oder ADC-Karte entgegen und reicht diese an LAMENTO weiter.

Während LAMP ausschließlich auf dem als Regelkreis zur Laserstabilisierung dienenden Experiment-Kontrollrechner ausgeführt werden muß, kann LAMENTO auf jedem kompatiblen PC mit Netzwerkverbindung zu LAMP betrieben werden.

3.4 Untergrundquellen

Für den Nachweis von ^{41}Ca mittels hochauflösender RIMS sind sechs unterschiedliche Untergrundquellen bekannt, die auf jeweils unterschiedlichem Niveau den Nachweis von ^{41}Ca limitieren. Neben apparativen Untergrundquellen sind dies Oberflächenionen, Calcium-Hydride, neutraler Untergrund und feldionisierte Rydbergatome. Die Bildungsprozesse und das Niveau, auf dem die einzelnen Untergrundquellen erscheinen, sollen in diesem Kapitel kurz skizziert werden.

3.4.1 Dunkelzählrate

Als apparative Untergrundquellen oder Dunkelzählraten werden solche Quellen bezeichnet, die selbst in Abwesenheit eines Atom- oder Ionenstrahls Signale erzeugen und vom Nachweissystem detektiert werden. Für den in dieser Arbeit verwendeten Aufbau wurden drei solcher Quellen identifiziert. Unvermeidbar ist die Dunkelzählrate des in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Channeltrondetektors, die beim Anlegen der Betriebsspannung auftritt. Vom Hersteller zu < 50 mHz spezifiziert, wurden im Experiment üblicherweise 20 mHz beobachtet. Verstärkte Dunkelzählraten wurden beobachtet, wenn die dem Channeltron gegenüberliegende Konversionsdynode in Betrieb genommen wurde. Dabei sprang die Zählrate auf 1 bis 10 Hz an, was möglicherweise durch Feldemissionen auf der Dynode erklärt werden kann. Die so austretenden Elektronen werden dann im Channeltron unselektiv nachgewiesen. Ähnliche Beobachtungen, wenn auch auf einem niedrigerem Niveau, wurden beim Anschalten von Penning-Meßröhren in der Nähe des Detektorsystems gemacht. Infolge dessen wurde auf den Einsatz der Konversionsdynode verzichtet und für Messungen die Penning-Meßröhre in der Nähe der Detektorregion ausgeschaltet.

3.4.2 Oberflächenionen und Elektronen

Durch das Heizen des Graphitofens auf Temperaturen im Bereich von 1500°C bis 2000°C werden nicht nur Atome verdampft, sondern auch Oberflächenionen und durch Glühemission freigesetzte Elektronen erzeugt. Das Verhältnis neutraler zu oberflächenionisierten Atome einer Spezies verhält sich gemäß der Langmuir-Gleichung wie

$$\frac{N_{\text{Oberflächenionen}}}{N_{\text{Atome}}} = \textit{konst.} \cdot \exp\left(\frac{(\Phi - \text{IP})}{kT}\right) \quad (3.5)$$

mit Φ der Austrittsarbeit aus dem Ofenmaterial und IP der Ionisationsenergie des zu verdampfenden Elements.

Das für den Nachweis von ^{41}Ca störende Isobar ist das stabile Isotop ^{41}K , das in analytischen Proben in großer Häufigkeit vorliegt und zudem durch seine geringe Ionisationsenergie von $\text{IP}_K = 4,34$ eV gemäß Formel 3.5 sehr leicht oberflächenionisiert wird.

Zur Unterdrückung dieses nicht-resonanten Untergrunds wird der Ofen bzw. dessen Netzgerät auf ein relativ zum QMS geschaltetes Offset-Potential gelegt. Während neutrale Atome dadurch unbeeinflusst bleiben, werden im Ofen erzeugte Oberflächenionen durch das Potential daran gehindert, in die Ionenoptik, insbesondere die Laserwechselwirkungsregion, einzudringen und in den QMF geleitet zu werden. Die Wahl des Offset-Potentials muß vorsichtig balanciert werden,

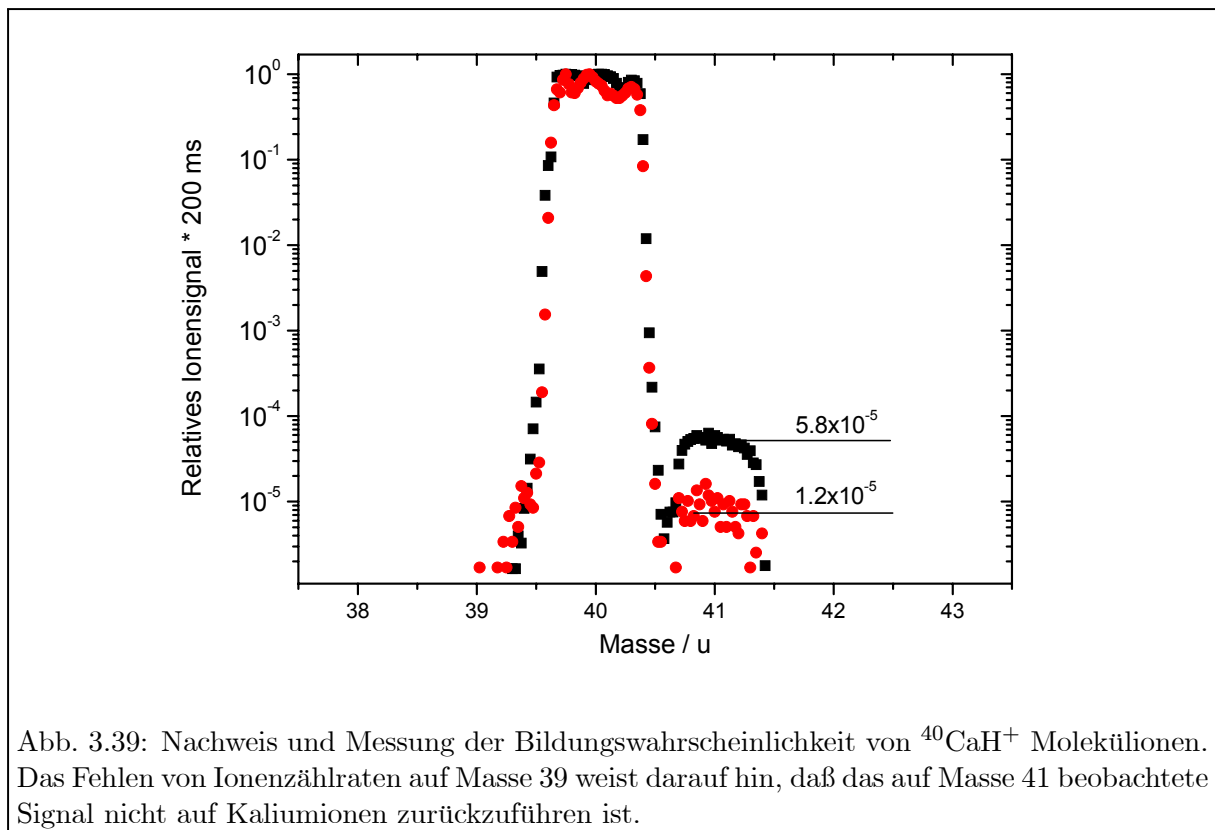


Abb. 3.39: Nachweis und Messung der Bildungswahrscheinlichkeit von $^{40}\text{CaH}^+$ Molekülionen. Das Fehlen von Ionenzählraten auf Masse 39 weist darauf hin, daß das auf Masse 41 beobachtete Signal nicht auf Kaliumionen zurückzuführen ist.

da bei zu hoher Spannung zwar die Oberflächenionen besser unterdrückt werden, jedoch die durch Glühemission freigesetzten Elektronen aus dem Ofen heraus beschleunigt und abgezogen werden. Entlang der Ofenachse können die derart beschleunigten Elektronen mit neutralen Atomen stoßen und durch Elektronenstoßionisation gleichfalls einen nicht-resonanten Untergrund erzeugen. Im Experiment hat sich ein Offset-Potential von +3 bis +4 V als idealer Kompromiß zur Reduzierung beider Untergrund-Formen herausgestellt.

3.4.3 Calcium-Hydride

Neben Isobaren anderer Elemente, wie etwa ^{41}K -Oberflächenionen, können auch molekulare Interferenzen auf dem Massenkanal 41 auftreten, die dann als Untergrund zum ^{41}Ca -Signal erscheinen. Bereits in vorhergehenden Arbeiten zu dem hier vorgestellten Aufbau wurde die Bildung von CaH Molekülen untersucht [Mue03]. Diese machen sich dadurch bemerkbar, daß wenn alle Laser auf die Resonanz eines beliebigen Calciumisotops eingestellt sind, sowohl auf dessen erwarteter Masse als auch auf der um eine Masseneinheit höheren Masse Ionen beobachtet werden. Da das Hydrid-Molekül in gleichem Maße wie das eigentliche Ionensignal auf die Verstimmung der Anregungslaser oder auf Intensitätsänderungen des CO_2 -Lasers reagiert, ist damit gezeigt daß das Molekül aus dem Calcium-Ion erzeugt wird. Vermutlich durch Stöße des Ions mit Wasserstoff bzw. wasserstoffhaltigen Molekülen des Restgases auf der Wegstrecke von der Wechselwirkungsregion bis in den QMF hinein bildet sich aus dem Calciumion das Calcium-Hydridion.

Im Experiment wurde der Gesamtdruck des Vakuums bei stabilem Atomstrahl testhalber um

mehr als eine Größenordnung variiert, jedoch konnte eine Veränderung der CaH^+ Zählrate dabei nicht beobachtet werden. Die relative Bildungswahrscheinlichkeit von CaH^+ zu Ca^+ Ionen zeigt Abbildung 3.39. Dabei wurden alle Anregungslaser in Resonanz zu ^{40}Ca eingestellt und das Massenspektrometer in einem Bereich von fünf Massen um Masse 40 durchgeföhren. Das Fehlen eines Massenpeaks auf Masse 39 demonstriert, daß es sich bei dem Signal auf 41 nicht um K-Isobare handeln kann. In beiden gezeigten Messungen wurde lediglich die metallische Probe gewechselt, während alle anderen Parameter des QMS und des Lasersystems unverändert blieben. Demnach liegt das Bildungsniveau von CaH^+ auf etwa $1 - 6 \times 10^{-5}$. Die Ursache der Abweichung der beiden Messungen ist nicht bekannt. Systematische Untersuchungen hierzu wurden nicht angestrengt.

Zwar können ^{41}Ca und ^{40}CaH durch den geringen Massenunterschied von nur $8,1 \times 10^{-3}$ [Aud95] im QMS-System nicht getrennt werden, doch wird das Hydrid-Ion beim Nachweis von ^{41}Ca zusätzlich zur geringeren Bildungswahrscheinlichkeit des Moleküls noch mit der optischen Selektivität unterdrückt. Ein von $^{40}\text{CaH}^+$ Ionen ausgehender Untergrund wird damit bei einer angenommenen optischen Selektivität von 10^{10} auf einem Niveau von etwa $3,5 \times 10^{-5} \cdot 1/10^{10} = 3,5 \times 10^{-15}$ erwartet, was extrem niedrig ist aber in der Größenordnung des erwarteten natürlichen $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ Isotopenverhältnisses rangiert und dessen Nachweis erschweren wird.

3.4.4 Rydbergatome

Eine weitere durch angeregtes ^{40}Ca induzierte Untergrundquelle, diesmal in atomarer Form, stellen resonant angeregte Rydbergatome dar, die nicht durch den CO_2 -Laser ionisiert werden. Durch die lange Lebensdauer des Rydbergzustands und die thermische Restenergie der Atome, können diese in oder gar durch das Stabsystem driften und werden im Feld des QMF oder im elektrischen Feld des Detektorsystems feldionisiert. Eine quantitative Beschreibung hierzu findet sich in [Gep00].

Werden die Rydbergatome erst im Feld des Detektors ionisiert, unterliegen sie nicht der Massentrennung des QMF und umgehen somit dessen Nachbarmassenunterdrückung. Wie Abbildung 3.40 zeigt, ist das Verhältnis der transmittierten und nachträglich feldionisierten Rydbergatome zu den in der Wechselwirkungsregion generierten Photoionen etwa 10^{-6} . Damit berechnet sich der Anteil der interferierenden ^{40}Ca Rydbergatome zum ^{41}Ca Signal aus dem Produkt von obigem Verhältnis mit der optischen Selektivität der Anregung zwischen ^{40}Ca und ^{41}Ca zu

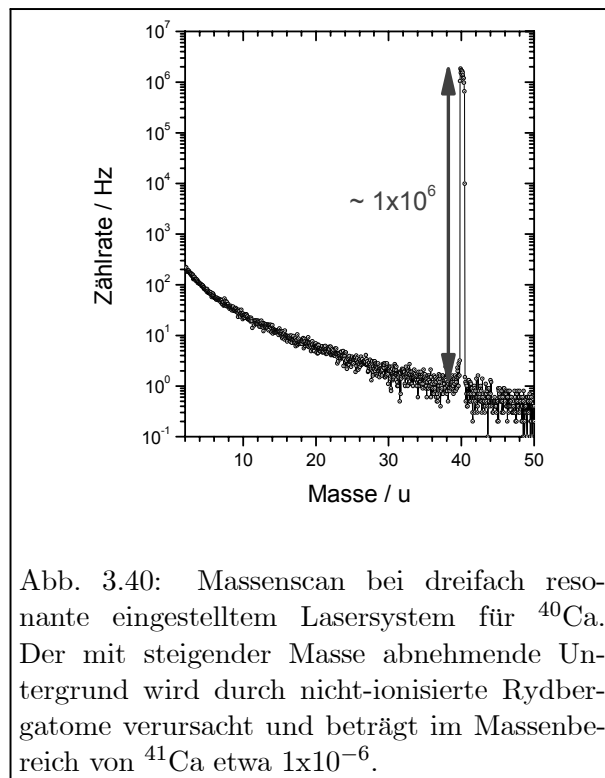


Abb. 3.40: Massenscan bei dreifach resonantem eingestelltem Lasersystem für ^{40}Ca . Der mit steigender Masse abnehmende Untergrund wird durch nicht-ionisierte Rydbergatome verursacht und beträgt im Massenbereich von ^{41}Ca etwa 1×10^{-6} .

$$1 \times 10^{-6} \cdot \text{optische Selektivität} = 1 \times 10^{-6} \cdot 1 \times 10^{-10} = 1 \times 10^{-16}. \quad (3.6)$$

Dieser Untergrund sollte aber keine Limitierung bei dem Versuch natürliche Isotopenverhältnisse im Calcium zu messen darstellen und spielt im Vergleich zu zuvor genannten Untergrundquellen nur eine untergeordnete Rolle.

3.4.5 Neutraler Untergrund

Die größte Limitierung der Nachweisgrenze stellte zu Beginn dieser Arbeit der sogenannte "neutrale Untergrund" dar. Ähnlich den Rydbergatomen driften neutrale Atome auf der Ofenachse durch das QMS und schlagen entweder direkt oder durch Stöße mit Restgasatomen oder mit beschleunigten Ionen in das Channeltron. Im Gegensatz zu den Rydbergatomen kann es sich dabei aber entweder um Calciumatome in beliebigem Energiezustand oder gar um neutrale Atome anderer Elemente handeln, die gleichfalls im Ofen verdampft werden. Identifizieren läßt sich dieser Untergrund durch eine Zählrate, die auf allen Masseneinstellungen des QMF konstant bleibt und nur mit der Atomstrahlintensität bzw. zu dem beobachteten Resonanz-Ionensignal mitskaliert.

Zur Unterdrückung dieses Untergrunds ist das Channeltron bereits in off-axis Geometrie angebracht. Dennoch wurde die Nachweisgrenze bei analytischen Messungen in linearer Geometrie von Ofen- und QMS-Achse durch den neutralen Untergrund nach unten auf etwa 2×10^{-10} begrenzt (siehe Kapitel 3.7.2). Um die Nachweisgrenze weiter in die Nähe des natürlichen Isotopenverhältnisses zu drücken, wurde der in Kapitel 3.3.6 beschriebene elektrostatische Quadrupol-Umlenker eingebaut. In dieser transversalen Geometrie wird die Achse des QMS zusätzlich von der des Atomstrahlofens entkoppelt, ohne dabei Verluste in der Effizienz des Nachweisverfahrens zu erleiden.

Eine zusammenfassende Übersicht über die verschiedenen Untergrundquellen ist in Tabelle 3.4 gegeben. Die Messung zur Bestimmung der unteren Nachweisgrenze und eine Diskussion der in dieser Arbeit beobachteten Limitierung durch Untergrund werden in Kapitel 3.5.4 gegeben.

Tabelle 3.4: Zusammenfassung der verschiedenen Untergrundquellen und deren erwartete Limitierung der Nachweisgrenze von ^{41}Ca . Die mit (*) gekennzeichnete Angabe beim Neutraluntergrund bezieht sich auf den Aufbau in linearer Geometrie von Atomstrahl- und QMS-Achse. Die mit (**) beschreibt den Fall nach Einbau des Quadrupol-Umlenkens. Ungekennzeichnete Angaben sind unabhängig von der Ausbaustufe des Experiments.

Untergrundquelle	Abhängig von Effizienz	Abhängig von optischer Selektivität	erwartetes Untergrundniveau
Dunkelzählrate Channeltron	ja	nein	$\sim 10^{-13}$
Oberflächenionen	ja	nein	$\leq 10^{-14}$
Calciumhydrid CaH	nein	ja	$\sim 4 \times 10^{-15}$
Rydbergatome	nein	ja	$\leq 10^{-16}$
Neutraluntergrund	ja	nein	$\sim 2 \times 10^{-10}$ (*) $\leq 10^{-13}$ (**)

3.5 Spezifikationsmessungen der hochauflösenden RIMS

3.5.1 Sättigung der Anregungsschritte

Für eine möglichst hohe Anregungs- und Ionisationseffizienz ist es nötig, die Sättigungsleistungsdichte auf der gesamten Wechselwirkungsfläche zwischen Laserstrahlen und Atomen für jeden einzelnen Übergang mit dem Lasersystem zumindest zu erreichen oder aber deutlich zu überschreiten. Zur experimentellen Bestimmung der Sättigungsleistungen im vorliegenden Experiment wurde die zum Experiment ausgekoppelte Laserleistung im ersten und zweiten Anregungsschritt durch die jeweiligen Noise-Eater reduziert und das zugehörige dreifach-resonante Ionensignal in Abhängigkeit der Laserleistung in der Wechselwirkungsregion aufgenommen. Da mit dem Noise-Eater des ersten Anregungsschrittes die Laserleistung in der Wechselwirkungsregion nur auf etwa $50 \mu\text{W}$ reduziert werden kann, wurde zusätzlich als Nullmessung der Laserstrahl geblockt und die zugehörige Untergrund-Zählrate aufgenommen. Die Ergebnisse der Sättigungsmessung sind in Abbildung 3.41 (A) und (B) dargestellt. An beide Meßkurven wurde ein Fit der Form 2.44 angepaßt. Die daraus extrahierten Sättigungsleistungen betragen $\sim 70 \mu\text{W}$ für den ersten, blauen Anregungsschritt und $\sim 480 \mu\text{W}$ für den zweiten, roten Anregungsschritt. Demnach können beide Übergänge mit dem Dioden-Lasersystem zumindest einfach gesättigt werden. Mit den in Kapitel [?] beschriebenen Laseraufbau wurden in Abhängigkeit des Proben-typs Sättigungsleistungen des dritten und letzten resonanten Anregungsschrittes von $61(3) \text{ mW}$ bzw. $225(11) \text{ mW}$ gemessen. Für eine Messung und ausführliche Diskussion der Sättigungskurve des dritten Schrittes sei auf die Diplomarbeit Schumann [Sch01] verwiesen.

Die Untersuchung eines Sättigungsverhaltens des nicht-resonanten Ionisationsschrittes ist aus mehreren Gründen wichtig: Sättigung ist hier dadurch erreicht, daß alle Atome zur Ionisation gebracht werden. Da dies kein resonanter Übergang ist, sind dazu Leistungen von einigen Watt notwendig. Wie bereits vorne ausgeführt gefährden dieses die Fenster der Vakuumapparatur. Daher versucht man hier nicht weit über einen möglichen Sättigungswert zu operieren. Arbeitet

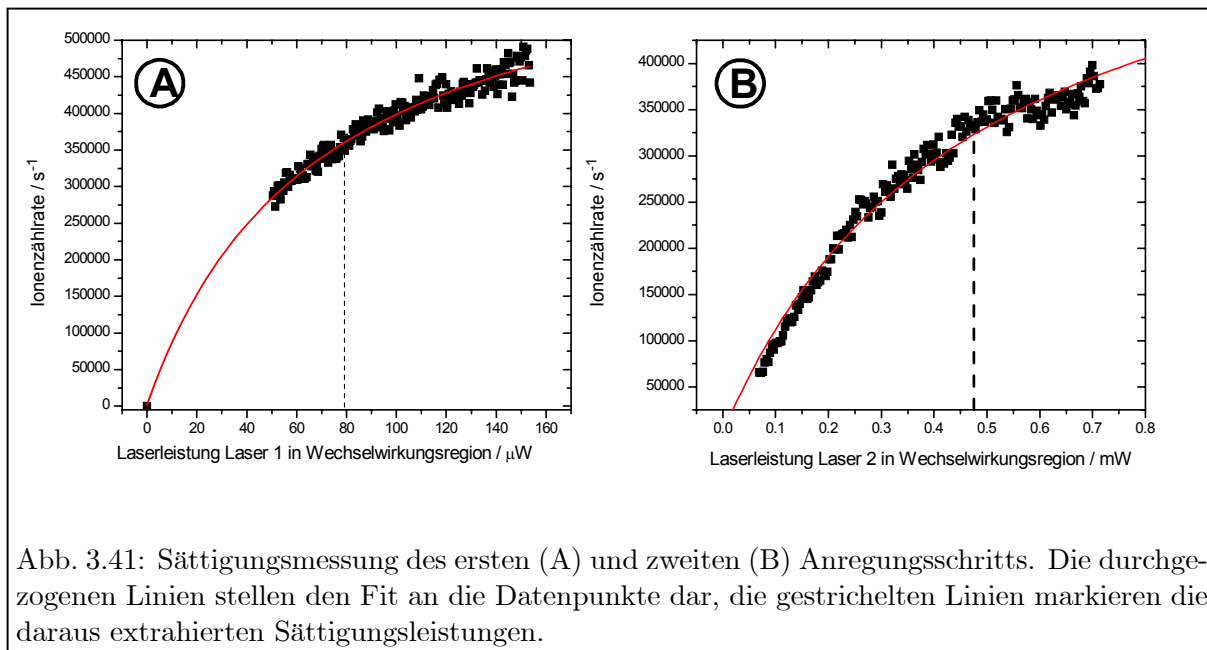
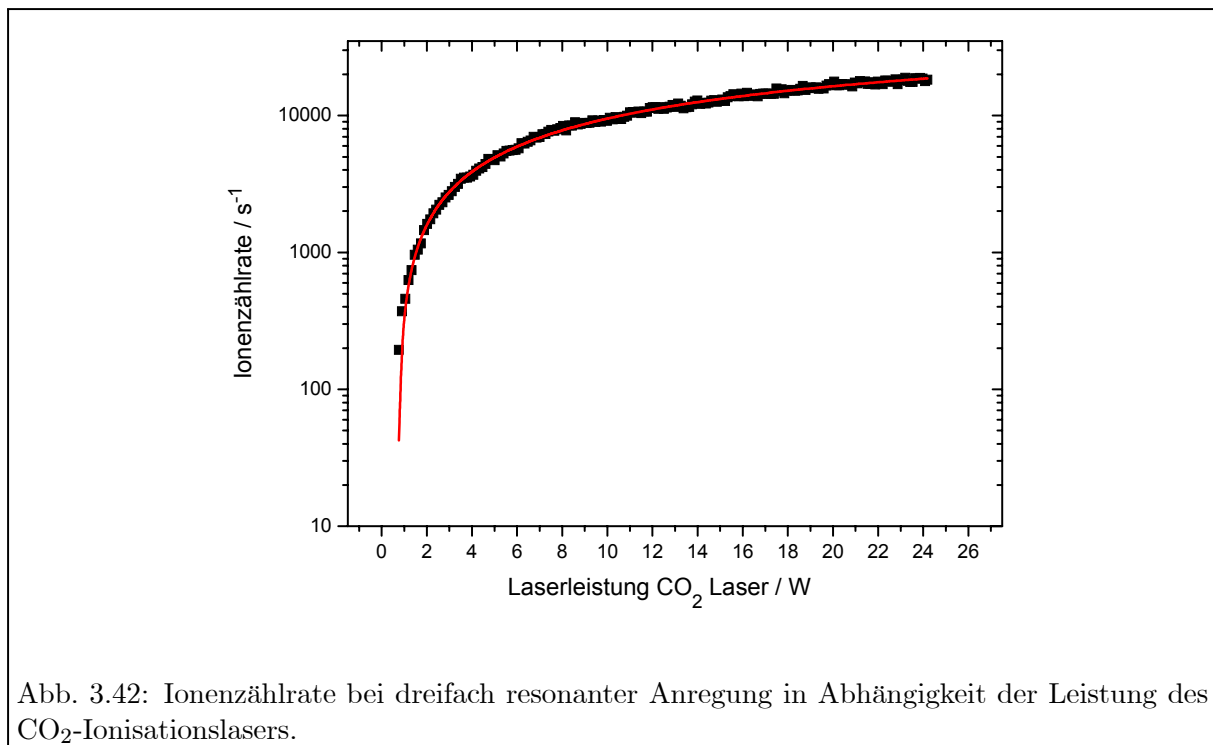


Abb. 3.41: Sättigungsmessung des ersten (A) und zweiten (B) Anregungsschritts. Die durchgezogenen Linien stellen den Fit an die Datenpunkte dar, die gestrichelten Linien markieren die daraus extrahierten Sättigungsleistungen.



man andererseits bei geringen Laserleistungen des Ionisationslasers, bei denen sich noch kein Sättigungsverhalten einstellt, variiert die Ionenausbeute stark mit den Leistungsschwankungen des verwendeten CO₂-Lasers, was zu Fehlern in den Isotopenverhältnismessungen führen kann.

Die Kontrolle der Laserleistung des quasi-kontinuierlichen CO₂-Lasers läßt sich manuell oder durch Vorgabe eines analogen 0 bis 10 Volt Signals beispielsweise via ADC-Karte eines Computers kontrollieren. Letzteres wurde dazu verwendet, um in Abhängigkeit der Laserleistung die Ionen-zählrate bei dreifach resonanter Anregung aufzunehmen. Dies ist in Abbildung 3.42 dargestellt ist. Die Interpretation der Daten ist schwierig. Die Rückführung des beobachteten Sättigungseffekts auf die Eigenschaften der involvierten Energieniveaus ist nicht möglich, da es sich hier um kein 2-Niveau-System mit begrenzten Lebensdauern der einzelnen Niveaus handelt. Vielmehr werden die Atome aus dem "unteren" Rydbergniveau nicht-resonant über das Ionisationspotential angehoben und ionisiert. Dennoch läßt sich das beobachtete Ionensignal sehr gut durch einen Fit der Form 2.49 beschreiben, der als durchgezogene Linie in Abbildung 3.42 dargestellt wurde. Durch die gute Übereinstimmung des Fits mit der beobachteten Korrelation aus Laserleistung und Ionen-zählrate läßt sich analog zur Herleitung von Formel 2.49 vermuten, daß die Atome durch die steigende Laserleistung auf einer stetig größer werdenden Fläche des CO₂-Laserstrahlquerschnitts vom Rydbergniveau aus ionisiert werden. Andere Beiträge, wie beispielsweise ein räumliches Wandern oder eine Veränderung des Laserstrahlprofils, können aber nicht ausgeschlossen und aufgrund der hohen Laserleistung mit den in dieser Arbeit verfügbaren optischen Meßgeräten nicht untersucht werden.

3.5.2 Bestimmung der optischen Selektivität

Nach Aufrüstung des QMS mit dem elektrostatischen Quadrupol-Umlenker zur Untergrundunterdrückung, wie in Kapitel 3.3.6 beschrieben, und unter Verwendung des in dieser Arbeit einge-

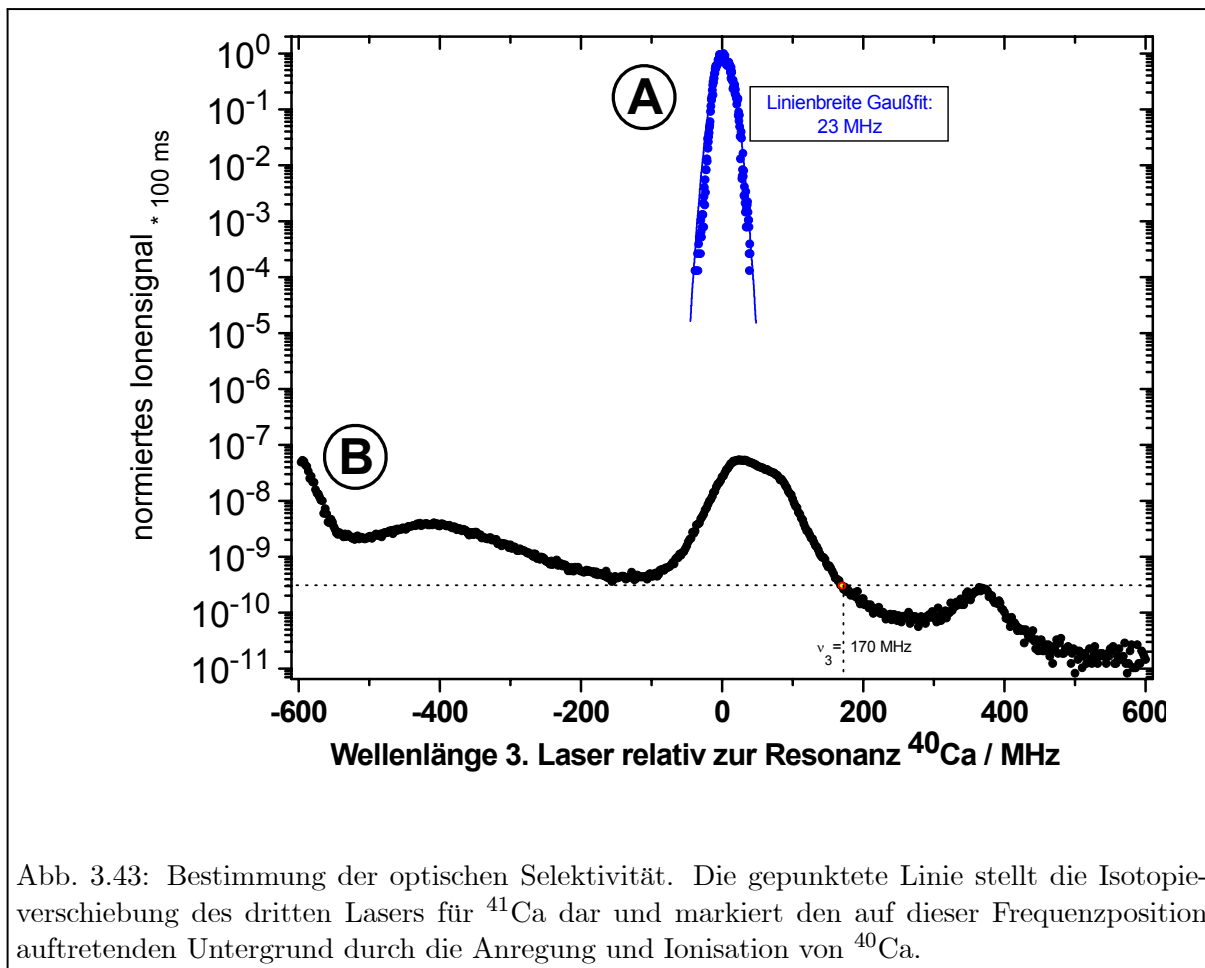


Abb. 3.43: Bestimmung der optischen Selektivität. Die gepunktete Linie stellt die Isotopverschiebung des dritten Lasers für ^{41}Ca dar und markiert den auf dieser Frequenzposition auftretenden Untergrund durch die Anregung und Ionisation von ^{40}Ca .

setzten Lasersystems wurde die rein optische Selektivität der dreistufig resonanten Anregung ermittelt. Dazu wurde bei unveränderter Einstellung des Massenspektrometers die Unterdrückung des dominierenden Isotops ^{40}Ca durch Nutzung der Isotopverschiebung von ^{41}Ca ermittelt. Bei stabiler Atomstrahlintensität wurden an einer Probe aus metallischem Calcium der Massenfilter auf Masse 40 und der erste und zweite Diodenlaser auf die Resonanzwellenlänge von ^{40}Ca gestellt. Der dritte Laser wurde um die Resonanzfrequenz in einem schmalen Bereich durchgestimmt und die entsprechende Zählrate aufgenommen, was in Abbildung 3.43 (A) dargestellt ist. Anschließend wurden die Laser der ersten beiden Anregungsschritte auf die Isotopverschiebung zu ^{41}Ca verstellt und erneut der dritte Laser verstimmt. In Abbildung 3.43 (B) ist die zugehörige Zählrate in Abhängigkeit der Wellenlänge dargestellt. Da der Massenfilter auf Masse 40 verbleibt, besteht das beobachtete Ionensignal aus ^{40}Ca Ionen, die aufgrund einer begrenzten Selektivität der dreifach resonanten Laseranregung auf der spektralen Position von ^{41}Ca als Untergrund ionisiert werden. Bei einer Frequenz von +170 MHz relativ zu ^{40}Ca ist der dritte Laser in Resonanz zu ^{41}Ca , was aber erst durch Verstellen des Massenfilters auf Masse 41 sichtbar werden würde. Der Abfall der ^{40}Ca Intensität auf 3×10^{-10} an der Resonanzposition von ^{41}Ca zeigt die rein optische Selektivität des hier beschriebenen Verfahrens. Im Vergleich zu den vorgehenden, in Abbildung 3.14 dargestellten Messungen von [Mue03] stellt dies eine Erhöhung der optischen Selektivität um einen Faktor 4 dar, was sich durch Unterschiede in der Laser- und Quellenjustage sowie geringere Ofentemperaturen erklären läßt.

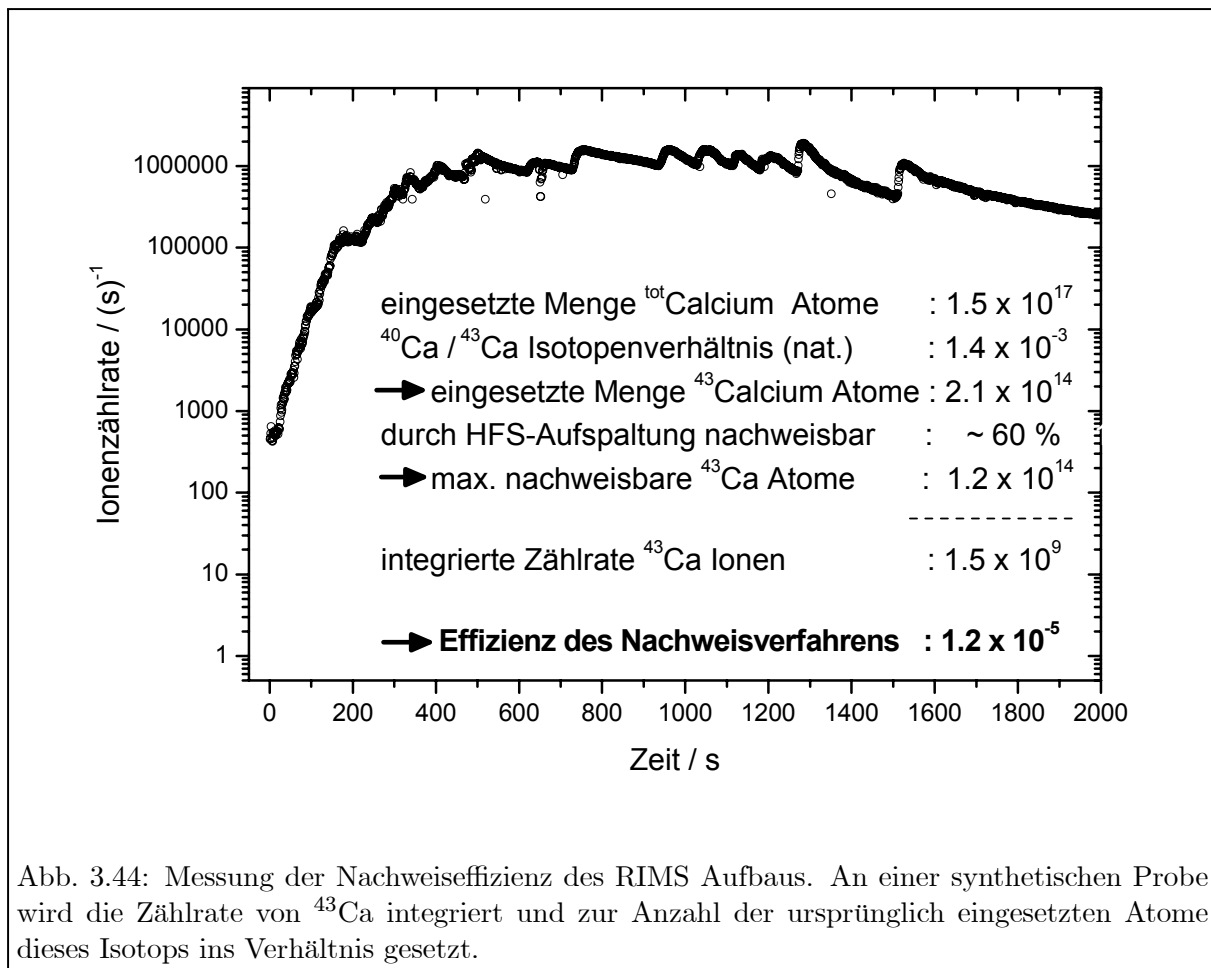


Abb. 3.44: Messung der Nachweiseffizienz des RIMS Aufbaus. An einer synthetischen Probe wird die Zählrate von ⁴³Ca integriert und zur Anzahl der ursprünglich eingesetzten Atome dieses Isotops ins Verhältnis gesetzt.

3.5.3 Effizienz des Nachweisverfahrens

Die Bestimmung der Gesamteffizienz des Nachweissystems geschieht durch die Messung synthetischer Proben mit bekanntem Calcium-Gehalt. Hierzu werden vom Institut für Kernchemie unterschiedliche Lösungen zur Verfügung gestellt, in denen wahlweise zwischen 1×10^{17} und 1×10^{19} Atomen Calcium pro $10 \mu\text{l}$ Lösung in 3-molarer HNO_3 gelöst sind. Ebenso wie die analytischen Proben werden diese Proben mit einer Pipette $10 \mu\text{l}$ auf Titanfolie gebracht, eingedampft und schließlich zu einem Umschlag gefaltet. Um Memory-Effekte zu vermeiden, werden die derart vorbereiteten Proben in ein neues Graphitröhrchen eingebracht und in dem in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Atomstrahllofen ausgeheizt. Um die Meßdauer der Messung zu reduzieren und um identische Bedingungen zu analytischen Messungen herzustellen, wird während des Ausheizens die Zählrate des Isotopes ⁴³Ca aufgenommen und über den weiteren Meßverlauf integriert. Eine charakteristische Messung hierzu ist in Abbildung 3.44 dargestellt. Der darin erkennbare Anstieg zu Beginn der Messung und die Stufen nach etwa 600 Sekunden Meßdauer kommen durch die manuelle, schrittweise Erhöhung der Ofentemperatur. Bei einem maximalen Ofenstrom von 60 A, was in etwa einer Temperatur von 1500°C entspricht, wird der Ofenstrom nicht weiter erhöht. Dieses obere Limit wurde aus zweierlei Gründen gewählt. Für analytische Messungen bietet es den Vorteil, daß die Titan-Folie noch nicht im Ofen geschmolzen ist ($T_{\text{Schmelz}}^{\text{Ti}} = 1668^\circ\text{C}$) und problemlos wieder aus dem Graphitröhrchen entnommen werden kann. Dadurch ist es möglich, mehrere Proben derselben Ursprungslösung in einem Graphitröhrchen

nacheinander zu vermessen. Außerdem wird bei einer Erhöhung der Temperatur eine starke Zunahme an Oberflächenionen-Untergrund durch ^{41}K beobachtet, wodurch für analytische Messungen das Signal-zu-Rausch-Verhältnis von $^{41}\text{Ca}/^{41}\text{K}$ stark abnimmt. Die Effizienzmessung wird abgebrochen, wenn das Signal gegenüber der maximal beobachteten Zählrate um mehr als eine Größenordnung abgefallen ist oder eine Verdopplung der Meßdauer nur eine Zunahme der Gesamtzählrate im einstelligen Prozentbereich zur Folge hätte.

Aus der bekannten Menge an ursprünglich eingesetztem Calcium und dem natürlichen Isotopenverhältnis kann der Gehalt an ^{43}Ca in der vermessenen Probe berechnet werden. Unter Berücksichtigung der HFS-Struktur in ^{43}Ca , von der durch schmalbandige Laseranregung nur eine Komponente angeregt wird, muß ein zusätzlicher Korrekturfaktor eingerechnet werden, mit dem zusammen die maximal nachweisbare Anzahl an ^{43}Ca Atomen in der Probe abgeschätzt werden kann. Das Verhältnis daraus und aus der integrierten Zählrate der Messung ergibt eine untere Grenze der Effizienz des Gesamtnachweissystems, inklusive aller Teileffizienzen der Atomisation, Ionisation, Transmission durch den QMS und der Nachweiseffizienz des Detektors.

Zur Kontrolle der Justage und der QMS-Arbeitsbedingungen wird die Effizienz zu Beginn eines jeden Meßruns mittels dieses Verfahrens bestimmt. Nach Optimierung beträgt diese typischerweise etwa 1×10^{-5} ; in der in Abbildung 3.44 dargestellten Messung der Effizienz wird ein exemplarischer Wert von $1,2 \times 10^{-5}$ erreicht. Es hat sich im Experiment gezeigt, daß die größten Schwankungen der Effizienz auf die Justage der Laser in der Wechselwirkungsregion und auf die Drifts der opto-mechanischen Komponenten im Experiment zurückzuführen sind.

3.5.4 Ermittlung der Nachweisgrenze für ^{41}Ca Isotopenverhältnisse

Um die untere mögliche Nachweisgrenze des Verfahrens zu bestimmen, wurde eine metallische Probe von natürlichem Calcium in den Ofen eingesetzt und in dem mit Quadrupolumlenker aufgerüsteten Aufbau ausgeheizt. Der für diese Messung zwischen Referenzisotop und ^{41}Ca Signal gewünschte dynamische Bereich kann nicht allein durch die Verwendung des seltenen Referenzisotops ^{43}Ca , wie beispielsweise bei analytischen Messungen, erzielt werden. Um mehr Atome verdampfen zu können, ohne das auf Zählraten von etwa 1 MHz begrenzte Channeltron zu schädigen, wurde das Referenzisotop künstlich abgeschwächt, indem der CO_2 -Laser für die Zeitdauer auf dem Referenzisotop ^{43}Ca ausgeschaltet wurde. Weiterhin wurde beim abwechselnden Anspringen der spektralen Positionen und des Massenfilters dreimal länger auf der Zählrate von ^{41}Ca integriert als auf derjenigen des Referenzisotops. Abbildung 3.45 zeigt das Ergebnis einer solchen Messung. In zwei unabhängigen, aufeinanderfolgenden Messungen (A) und (B) wurde jeweils abwechselnd zwischen beiden Kanälen gesprungen und dabei der Heizstrom manuell leicht erhöht. Direkt im Anschluß daran wurde der Heizstrom erniedrigt, was in Abbildung 3.45 (C) dargestellt ist. Durch abwechselndes An- und Ausschalten des CO_2 -Lasers wurde der Abschwächungsfaktor durch diesen Laser zu einem Faktor 935(13) ermittelt. Damit, aus den Zählraten der einzelnen Kanäle und aus dem natürlichen Isotopenverhältnis von $^{40}\text{Ca}/^{43}\text{Ca}$ kann die Nachweisgrenze berechnet werden. Aus den summierten Zählraten beider Messungen ergibt sich eine Nachweisgrenze im $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ von $2,01(71) \times 10^{-13}$. Die Reproduzierbarkeit der Messung wird durch die geringe Streuung der beiden Einzelmessungen mit $1,90(110) \times 10^{-13}$ und $2,07(93) \times 10^{-13}$ zu besser als 6 % gezeigt. Der dominierende Anteil in der Unsicherheit rührt aus der geringen Zählstatistik auf dem ^{41}Ca Messkanal.

Die effektive Verweildauer auf der spektralen und Massen-Position von ^{41}Ca betrug während der

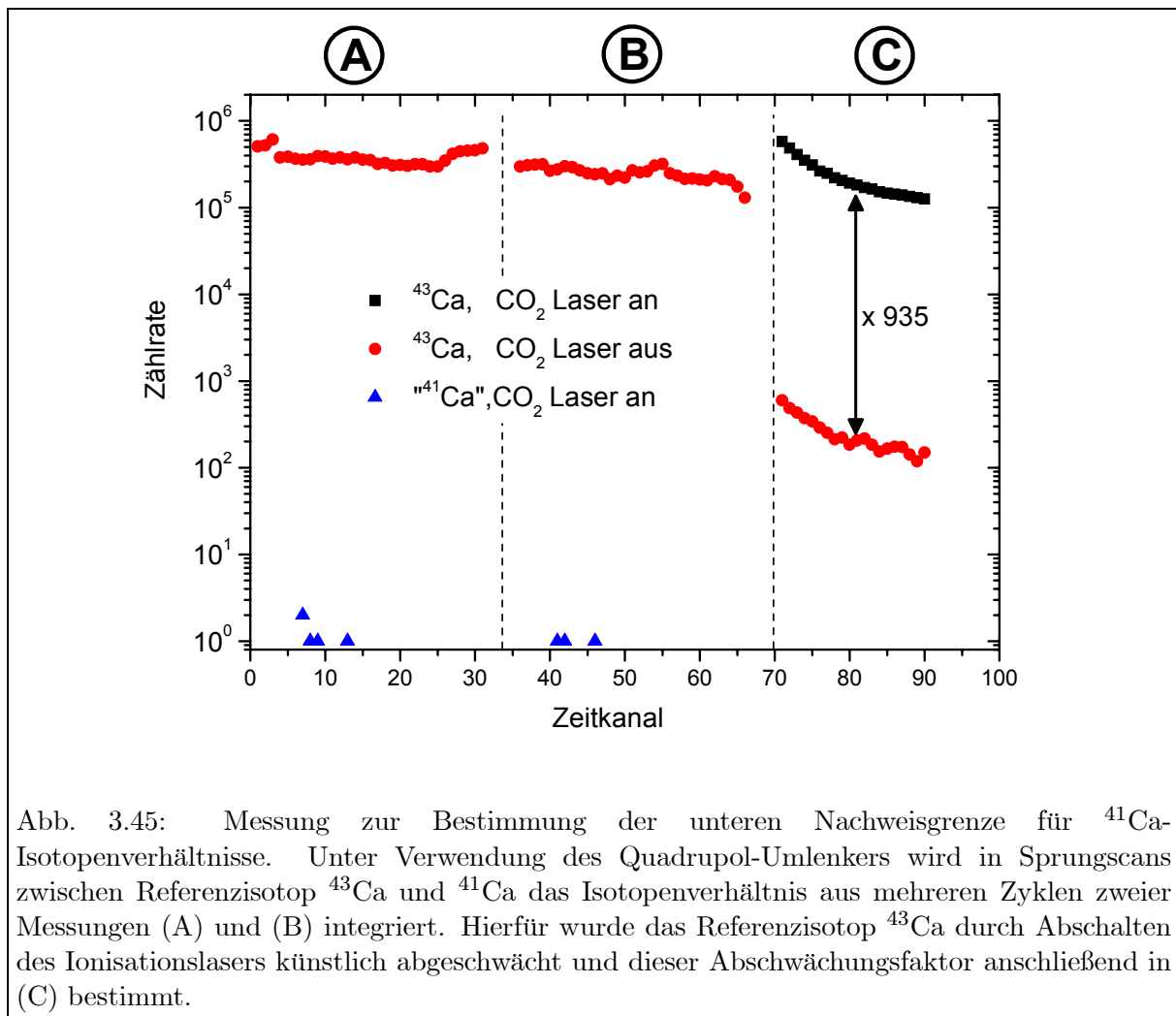


Abb. 3.45: Messung zur Bestimmung der unteren Nachweisgrenze für ^{41}Ca -Isotopenverhältnisse. Unter Verwendung des Quadrupol-Umlenkens wird in Sprungscans zwischen Referenzisotop ^{43}Ca und ^{41}Ca das Isotopenverhältnis aus mehreren Zyklen zweier Messungen (A) und (B) integriert. Hierfür wurde das Referenzisotop ^{43}Ca durch Abschalten des Ionisationslasers künstlich abgeschwächt und dieser Abschwächungsfaktor anschließend in (C) bestimmt.

gesamten Messung in Abbildung 3.45 (A) und (B) insgesamt 372 Sekunden. Das Channeltron hat eine spezifizierete obere Dunkelzählrate von 50 mHz. In verschiedenen Experimenten wurde eine niedrigere, typische Dunkelzählrate von etwa 20 mHz beobachtet. Dies entspricht bei 372 Sekunden Meßzeit etwa 7 Ereignissen. Da, wie in Abbildung 3.45 zu erkennen, die gesamte Zählrate auf dem „ ^{41}Ca “-Kanal 8 Ereignisse betrug, liegt die Vermutung nahe, daß diese fast ausschließlich auf die Dunkelzählrate des Channeltrons zurückzuführen ist. Diese stellt damit in dieser Messung und für den derzeitigen Aufbau die Limitierung der Nachweisgrenze dar. Um eine Nachweisgrenze von 1×10^{-14} zu erreichen, bei der das Signal mindestens eine Größenordnung über der Dunkelzählrate liegt, müßte bei der vorliegenden Dunkelzählrate und einer Effizienz von etwa 1×10^{-5} eine Atomstrahlintensität von

$$\begin{aligned}
 & \text{Dunkelzählrate} \times \frac{1}{\text{Effizienz}} \times \frac{1}{\text{Nachweisgrenze}} \times 10 \\
 &= 20 \frac{1}{\text{s}} \times \frac{1}{1 \times 10^{-5}} \times \frac{1}{1 \times 10^{-14}} \times 10 \\
 &= 2 \times 10^{18} \frac{\text{Atome}}{\text{s}}
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

erreicht werden. Dies ist mit der vorliegenden Atomstrahlquelle in der hier beschriebenen Form

nicht realisierbar.

Trotz einer erfolgreichen Unterdrückung von Rydbergatomen, Hydrid-Ionen und Neutraluntergrund mit dem Aufbau in der vorliegenden Ausbaustufe konnte damit die Nachweisgrenze nicht bis in den Bereich des natürlichen Calcium-Isotopenverhältnisses von $< 10^{-14}$ reduziert werden. Hierzu bedürfte es neben einer modifizierten Atomstrahlquelle einer weiteren Optimierung der Nachweiseffizienz des Verfahrens, die linear mit der Nachweisgrenze skaliert, oder des Einsatzes eines selektiven Detektors, der im Gegensatz zum Channeltron zwischen Untergrundsignal und echtem Ionensignal unterscheiden kann, ohne dabei Abstriche im dynamischen Bereich des Detektors nach sich zu ziehen.

3.6 Messung von Isotopenverhältnissen

Für jedes analytische Verfahren ist es notwendig, ein Meßverfahren zu entwickeln und zu standardisieren, damit Ergebnisse unterschiedlicher Messungen vergleichbar und im Falle gleichen Probenmaterials reproduzierbar sind. Die Vorbereitungen und der Ablauf der einzelnen Schritte des entwickelten Meßverfahrens werden im Folgenden beschrieben.

Verschiebung der Massenpeaks In Vorbereitung zur Messung von Isotopenverhältnissen müssen die Lagen der Massenpeaks des QMS untersucht werden. Nach jedem Ein- und Ausschaltvorgang des Oszillators lassen sich unterschiedliche Linearitäten in der Ansteuerung der QMS-Masse beobachten, was darin resultiert daß die Lage der Calcium-Massenpeaks trotz präzisiertem Massen-Steuersignal nicht äquidistant sind. Eine Messung mit Elektronenstoßionisation an den Isotopen ^{40}Ca , ^{42}Ca und ^{44}Ca ist in Abbildung 3.46 gezeigt. Zur besseren Verdeutlichung der Verschiebung wurden die Massenpeaks auf ihre jeweils maximale Höhe normiert und in der Massenskala übereinandergelegt. Man erkennt bei sehr guter Übereinstimmung des Peakprofils für alle drei Massen eine Verschiebung der Massenpeaks zueinander. Um beim computer-kontrollierten Anspringen der Massenpositionen nicht auf relativ unterschiedlichen Positionen auf dem abfallenden Peakplateau für die unterschiedlichen Isotope zu landen, muß die Verschiebung bzw. Dehnung der Massenskala untersucht werden. Im vorliegenden Fall hat diese eine Abweichung von $0,025 \text{ amu}/2 \text{ amu} = 1,25 \%$ zur Folge, die in der Massensteuerung per Computer dann berücksichtigt wird. In Abhängigkeit der Peakform und der Energieverteilung

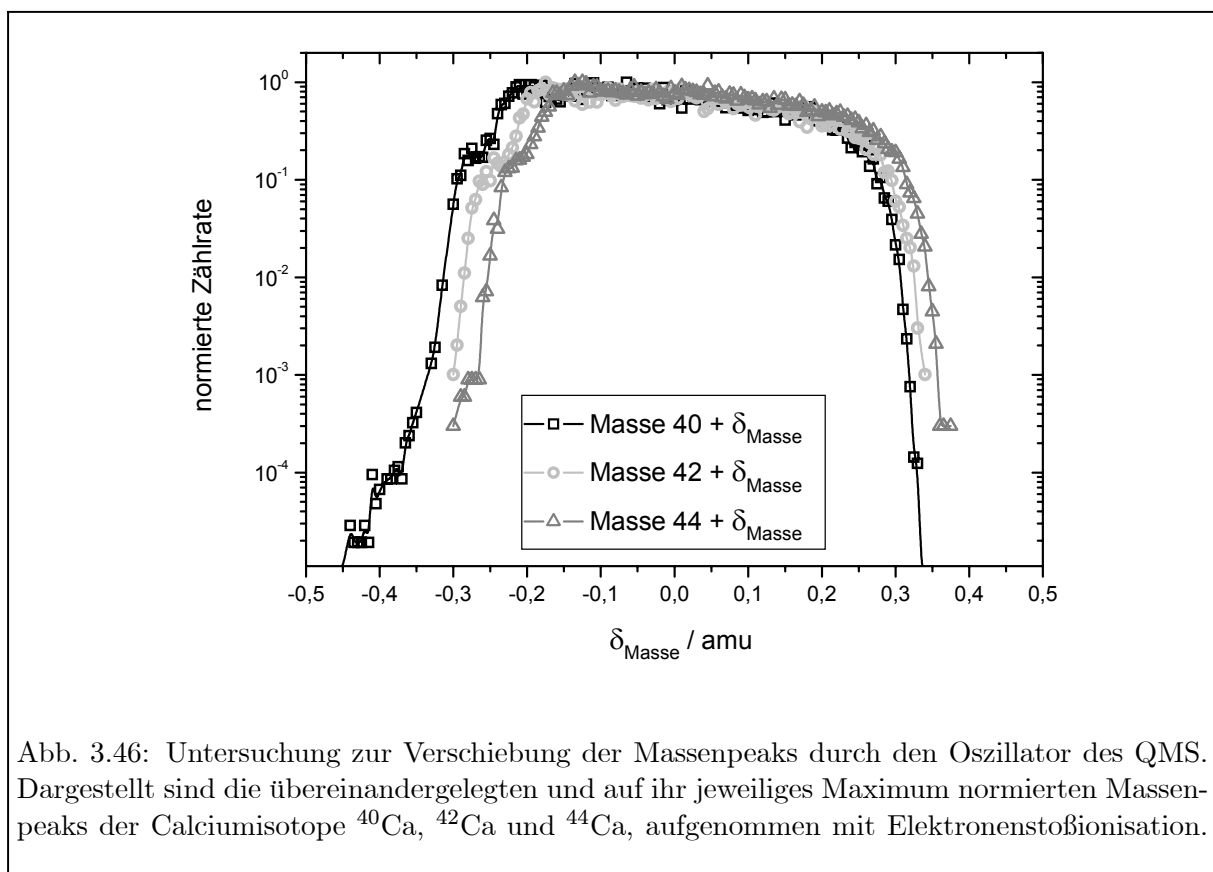


Abb. 3.46: Untersuchung zur Verschiebung der Massenpeaks durch den Oszillator des QMS. Dargestellt sind die übereinandergelegten und auf ihr jeweiliges Maximum normierten Massenpeaks der Calciumisotope ^{40}Ca , ^{42}Ca und ^{44}Ca , aufgenommen mit Elektronenstoßionisation.

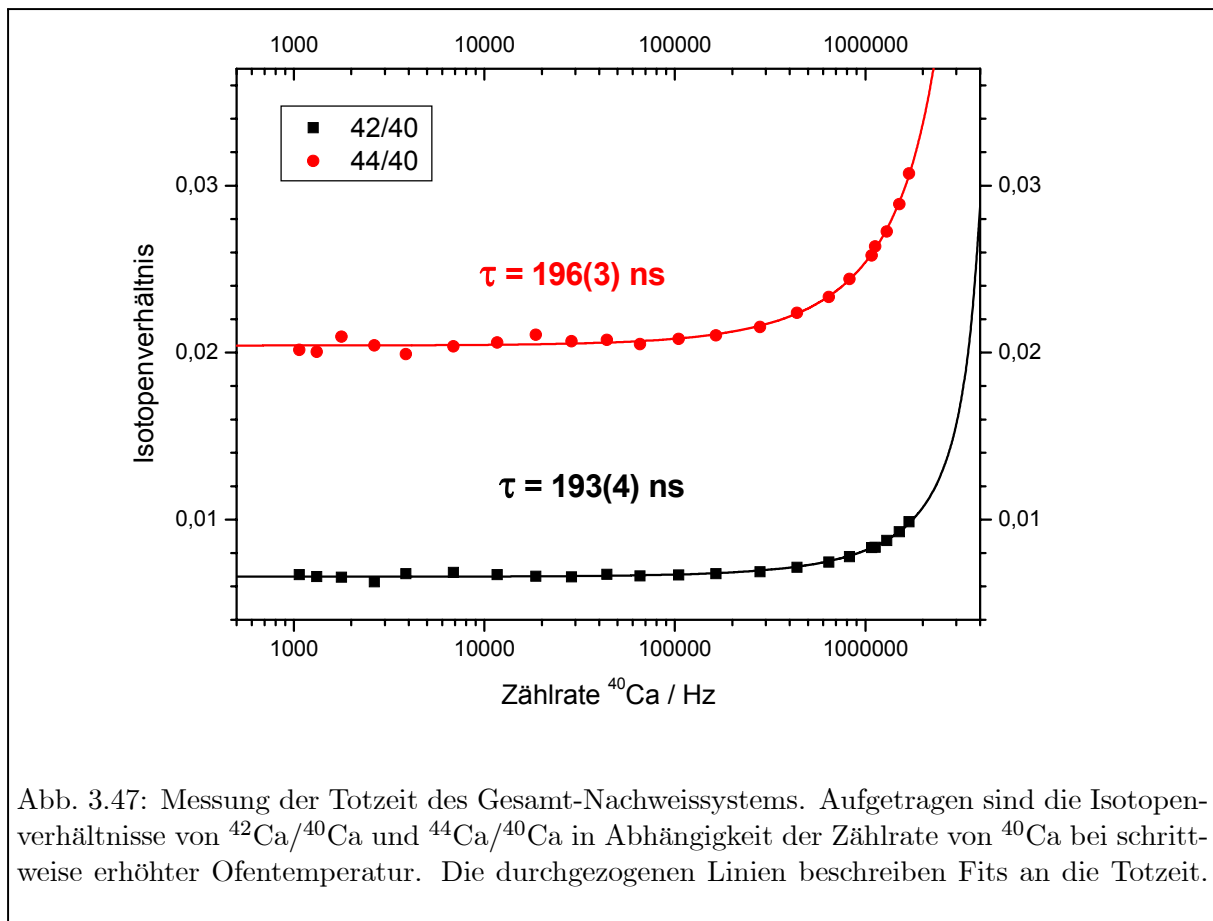
der Ionen würden unter Vernachlässigung dieser Massenkorrektur Fehler im Isotopenverhältnis in der Größenordnung von bis zu 25 % auftreten, was in [Bla00c] untersucht und durch Vergleiche mit Simulationsstudien erklärt wurde.

Totzeiteffekte Aufgrund der Alterungseffekte und der notwendigerweise sich daher ständig angepassten höheren Betriebsspannung des Channeltron-Detektors, empfiehlt es sich vor jeder mehrere Tage dauernden Meßphase eine Messung zur Bestimmung der Totzeit des Nachweissystems durchzuführen. Dabei wird eine Probe an Calcium mit natürlichem Isotopenverhältnis verdampft und üblicherweise durch Elektronenstoß ionisiert. Nach oben beschriebener sorgsamer Wahl der Massenpositionen wird der QMF abwechselnd auf die Massen der drei stabilen Calciumisotope ⁴⁰Ca, ⁴²Ca und ⁴⁴Ca verfahren und die jeweilige Zählrate aufgenommen. Im Laufe der Messung wird der Ofenstrom schrittweise erhöht und die Isotopenverhältnisse werden in Abhängigkeit der Zählrate der beiden häufigsten Isotope ausgewertet. Der Meßverlauf einer typischen Messung ist in Abbildung 3.47 dargestellt. Durch Totzeiteffekte kommt es bei höheren Zählraten zu reduzierten Zählraten des häufigeren Isotops, wodurch Abweichungen vom theoretischen Isotopenverhältnis auftreten. An die in Abhängigkeit der Zählrate x des häufigeren Isotops gemessenen Isotopenverhältnisse (IV) wird ein Fit für nicht-retriggerbare Totzeiteffekte der Form

$$IV(x) = \frac{IV_0}{(1 - \tau \cdot x)} \quad (3.8)$$

angepaßt, woraus sich die Totzeit τ des Gesamtnachweissystems extrahieren läßt. Für den in Abbildung 3.47 gezeigten Fall ergeben beide Isotopenverhältnisse in guter Übereinstimmung einen Mittelwert von 195 ns. Dieser Parameter dient dann zur Berechnung der Totzeit-korrigierten Zählraten für die Isotopenverhältnismessungen der folgenden Meßtage. Die physikalische Interpretation der ermittelten Totzeit ist nicht trivial. Zwar handelt es sich beim Channeltron-Detektor um einen retriggerbaren Detektor mit einer Totzeit von etwa 25 ns [Bla00b], doch müssen die Signal dieses Channeltrons im digitalen Betrieb durch eine Signalgenerierungseinheit auf TTL-Pulse mit einer Länge von 125 ns aufbereitet werden, wodurch das System die Charakteristik eines nicht-retriggerbaren Detektors mit mindestens 125 ns Totzeit bekommt. Weitere Beiträge beispielsweise durch die Zählerkarte des Computersystems wurden nicht verfolgt.

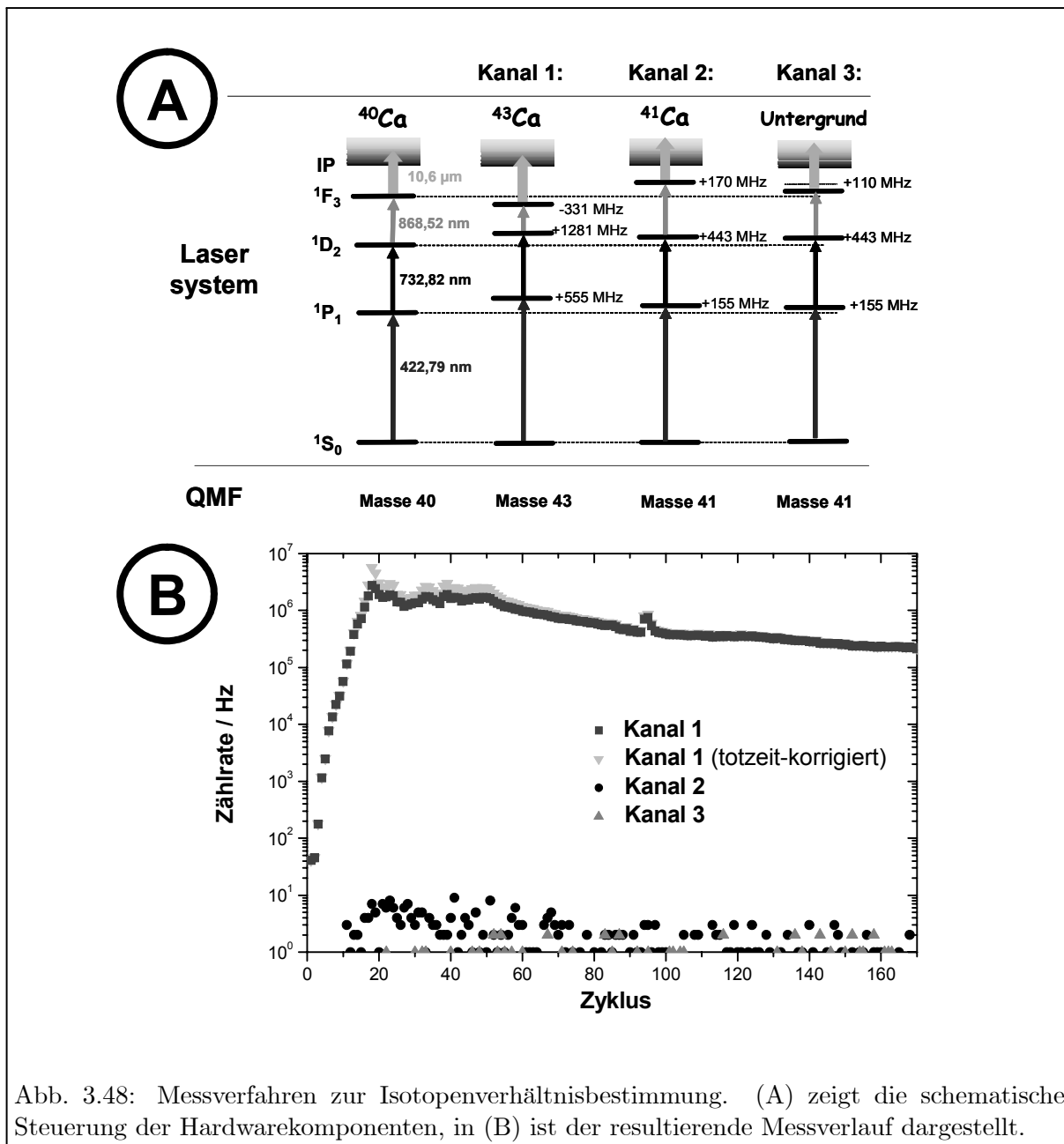
Laserwellenlängen Die Einstellung der Laserwellenlängen geschieht an Nitrat-Proben natürlichen Isotopenverhältnisses zu Beginn eines jeden Meßtages. Vorab werden die Laserwellenlängen des ersten und zweiten Anregungsschritts mittels der Fluoreszenzzelle grob eingestellt, was bereits in Kapitel 3.3.5 beschrieben wurde. Bei entsprechender Atomstrahlintensität läßt sich nach dieser Grobeinstellung in der RIMS Apparatur bereits ein resonantes Ionensignal beobachten, das aus zweifach resonanter Anregung und nicht-resonanter Ionisation durch zusätzliche Absorption eines Photons der ersten beiden Laserstrahlen entsteht. Zur Feineinstellung der Laserwellenlängen wird dann in automatisierten Scans entlang der in Abbildung 3.12 zu erkennenden fallenden Diagonalen gescannt und bei der spektralen Position des Maximums der neue relative Frequenznullpunkt gesetzt. Um eindeutig die Resonanzposition zu treffen, muß anschließend ein Scan senkrecht zu dieser Diagonalen im Frequenzraum durchgeführt werden und erneut der Nullpunkt gesetzt werden. Durch iterative Wiederholungen dieses Verfahrens kann die Resonanzposition auf besser als 2 MHz in beiden Schritten eingestellt werden. Im Anschluß daran wird der dritte Anregungslaser mittels Wavemeter grob auf die resonante Wellenlänge



gestellt. Erneut wird durch mehrstufige Anregung und nicht-resonante Ionisation infolge der zusätzlichen Absorption eines Photons der Anregungslaser ionisiert, nur ist die Ionisation aus dem Rydbergzustand gegenüber der aus dem zweiten angeregten Zustand um einen Faktor 100–1000 überhöht. Daher lässt sich beim computerisierten Verfahren des dritten Lasers dessen Resonanzwellenlänge aus Fits an die Zentralposition des Überhöhungssignals mit einer Genauigkeit von etwa 1 MHz einstellen. Vor dem Einsatz des eigentlichen CO_2 -Ionisationslasers muß die Atomstrahlintensität verringert werden, um durch die Signalzunahme nicht den dynamischen Bereich des Channeltrondetektors zu überschreiten. Anschließend wird der CO_2 -Laser auf maximale Ionenausbeute justiert, wobei auf einen Anstieg des Ionensignals auf Massenkanal 39 geachtet werden muß. Dies ist ein Maß für die Justage. Falls der Laser ein Element der Ionoptik streift, wird die Oberfläche an dieser Stelle stark erhitzt und dort befindliche Kaliumrückstände oberflächenionisiert. Dieser Untergrund würde die Selektivität der Messung durch gleichfalls oberflächenionisiertes ^{41}K reduzieren und ist durch vorsichtige Justage des CO_2 -Lasers zu verhindern.

Nach Abschluß dieser Vorbereitungen beginnt das eigentliche automatisierte Meßverfahren. Eine typische Isotopenverhältnismessung besteht aus mehreren Zyklen, in denen das Gesamtsystem abwechselnd drei Meßkanäle anspringt, die in Abbildung 3.48 (A) schematisch skizziert sind:

Kanal 1: Alle Laser werden relativ zu den Resonanzwellenlängen auf das Referenzisotop verfahren. Hierbei empfiehlt sich das Isotop ^{43}Ca , da es aufgrund seiner um einen Faktor 726 geringeren Häufigkeit zu ^{40}Ca den dynamischen Meßbereich vergrößert, der durch das Channel-



tron begrenzt ist. Wie bereits beschrieben weist zusätzlich ^{43}Ca eine ähnliche HFS-Aufspaltung wie ^{41}Ca auf, weswegen die optische Anregungswahrscheinlichkeit für beide Isotope gleich ist. Synchron zum Verfahren der Laser muß auch das QMF auf Massenkanal 43 verstimmt werden. Das computergestützte Setzen aller Hardwarekomponenten benötigt etwa 300 ms, anschließend wird für 4×500 ms die Zählrate auf diesem Kanal aufgenommen.

Kanal 2: Erneut werden die Diodenlaserwellenlängen um die Übergangsisotopieverschiebung, diesmal auf die Resonanzposition von ^{41}Ca , verschoben und synchron das QMF auf Masse 41 gesetzt. Die auf diesem Kanal ermittelte Zählrate wird identisch zu Kanal 1 für 4×500 ms integriert.

Kanal 3: Während in den vorhergehenden Kanälen die Zählraten der Isotope nachgewiesen

wurden, wird dieser letzte Kanal dazu verwendet, die Interferenz auf Kanal 2 durch nicht-resonanten Untergrund zu ermitteln. Dazu bleiben die Meßbedingungen von Kanal 2 nahezu unverändert, nur der dritte Anregungsschritt wird um 60 MHz verstimmt was in etwa $3 \times$ der FWHM Linienbreite des dreifach resonanten Signals entspricht.

Wenn alle drei Kanäle durchlaufen wurden, ist ein Zyklus abgeschlossen und der Experiment-Steuerrechner beginnt den nächsten Zyklus wieder mit Kanal 1 etc.. Ein typisches Protokoll dieses automatisierten Meßablaufs ist in Abbildung 3.48 (B) dargestellt. Dort ist für jeden einzelnen Zyklus die integrierte Zählrate eines Kanals gegen die Zyklus-Nummer aufgetragen. Fehlende Signale für Kanäle 2 und 3 entsprechen einer Zählrate von Null. Während der Computer den Laser und den Massenfilter kontrolliert verfährt, wird der Heizstrom zügig manuell erhöht. Dies wirkt sich in der Erhöhung der Zählrate aller Kanäle aus, wie in den ersten 20 Kanälen von Abbildung 3.48 (B) zu erkennen ist. Bei einer Zählrate zwischen 1 – 2 MHz wird der Strom nur langsam weiter erhöht, um die Signalabnahme durch das Ausheizen zu kompensieren und die Zählrate konstant zu halten. In der in Abbildung 3.48 (B) gezeigten Messung wurde nach ungefähr 50 Zyklen der Maximalheizstrom von 60 A erreicht und nicht weiter erhöht. Im weiteren Verlauf beobachtet man das langsame Ausheizen der Probe. Eine Messung wird beendet, wenn die Zählrate des Referenzisotops um mehr als eine Größenordnung vom Plateau abgefallen ist oder das verbleibende Ca-Signal innerhalb von Minuten nur noch wenige Prozent der integrierten Gesamtzählrate ausmacht. Nach Abschluß der Messung werden die Totzeit-korrigierten Zählraten aller Zyklen integriert und es wird aus dem bekannten Isotopenverhältnis $^{40}\text{Ca}/^{43}\text{Ca}$ ein Isotopenverhältnis $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ extrahiert. Für das hier gezeigte Beispiel in Abbildung 3.48 (B) ergibt sich ein Isotopenverhältnis von $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca} = 2,18(17) \times 10^{-9}$.

In allen hier vorgestellten analytischen Meßreihen wurden zur Minimierung von Memory-Effekten und Kontamination jeweils zuerst die Proben mit den geringsten angenommenen $^{41}\text{Ca}/^{tot}\text{Ca}$ -Verhältnis und schrittweise jene mit nächsthöherem Verhältnis vermessen. Von jeder Probenlösung wurden zwei bis fünf Messungen durchgeführt, wobei nur die Messungen zu gleicher Ausgangsprobenlösung im jeweils gleichen Graphitröhrchen durchgeführt wurden. Aus den in Kapitel 3.3.2 aufgeführten Gründen zur Reduzierung des Untergrunds und Erhöhung der Effizienz, wurden jeweils 10 μl der zu untersuchenden Proben auf Titan-Trägerfolie eingedampft und die Folie mehrmals zu einem Umschlag gefaltet, dessen Innenseite die eingedampfte Probe enthielt. Nach Abschluß einer Messung wurden die Reste der Titan-Umschläge aus dem Graphitröhrchen entfernt, bevor eine neue Probe zur nächsten Messung eingesetzt wurde.

Die seit kurzer Zeit erhältlichen und in Kapitel 3.1.3.5 vorgestellten Referenzproben vom IRMM erlaubten uns, das Meßverfahren zu validieren und zeigten weiterhin auf, daß eine tägliche Kalibrierung der Meßmethode im Rahmen der derzeit erreichten Meßungenauigkeiten nicht notwendig ist. Eine ausführliche Diskussion zu Messungen dieser Referenzproben geschieht in Kapitel 3.7.4.

3.7 Analytische Messungen

3.7.1 Vergleichende Messungen der RIMS und AMS an kosmochemischen Wirkungsquerschnittproben

Zum Verständnis der in der Motivation in Kapitel 3.1.3.2 motivierten kosmochemischen Fragestellungen, die mittels $^{41}\text{Ca}/^{tot}\text{Ca}$ -Isotopenverhältnismessungen untersucht werden sollen, müssen vorab die zur Bildung von ^{41}Ca beitragenden Produktionsmechanismen verstanden und charakterisiert werden. Großes Interesse besteht an Untersuchungen zur Formation von ^{41}Ca durch Spallation in der metallischen Phase von Meteoriten. Hierzu wurden in einer Kollaboration, der auch die Abteilung für Kosmochemie des Max-Planck-Instituts in Mainz angehörte mehrere hochreine Eisen-Targets mit Protonenstrahlen am Zyklotron des Laboratoire National Saturne in Saclay, Frankreich, bestrahlt. Ziel dieser Untersuchung ist die Bestimmung der Wirkungsquerschnitte zur Bildung von ^{41}Ca durch Spallation $\text{Fe}(p,X)^{41}\text{Ca}$ via Messung der $^{41}\text{Ca}/^{tot}\text{Ca}$ Isotopenverhältnisse an den bestrahlten Targets [Mer98]. Durch unterschiedliche Strahlenergien soll die Abhängigkeit der Wirkungsquerschnitte von der Protonenenergie ermittelt werden. Frühere Messungen zu dieser Abhängigkeit von Fink et al. [Fin87] und Sudbrock [Sud98] sollten damit vervollständigt werden. Es ergab sich zu Beginn dieser Arbeit im Rahmen der Dissertation Müller [Mue03] die Möglichkeit, mittels RIMS die ^{41}Ca -Isotopenverhältnisse an drei vom MPI überlassenen Proben zu vermessen. Die Ergebnisse dieser Messungen wurden in [Gep05a] veröffentlicht und werden im folgenden kurz zusammengefaßt.

Die vom MPI zur Verfügung gestellten Proben wurden gemäß der in [Mer98] gewählten Nomenklatur als FESC005, FESD004 und FESF011 bezeichnet. Direkt nach der Bestrahlung wurde den hochreinen Eisen-Targets als Vorbereitung für die AMS Messungen Träger-Calcium von natürlichem Isotopenverhältnis zugesetzt, so daß die ursprünglich höhere ^{41}Ca Konzentration in einen Isotopenverhältnissbereich von 10^{-10} bis 10^{-11} gesenkt wurde. Dies entspricht dem optimalen Arbeitsbereich der üblichen AMS-Anlagen, erschwert aber die Messungen für die RIMS, die durch eine größere ^{41}Ca Konzentration höhere Zählstatistiken und geringere Untergrundquellen erzielen kann. Die chemische Probenvorbereitung und die Umwandlung in CaO ist im Detail in [Gep05a] beschrieben. Durch die rötliche Färbung in den aufbereiteten Proben ließ sich ein hoher Restanteil an Eisen beobachten. Hoher Kaliumuntergrund sollte sowohl im Targetmaterial als auch während der chemischen Aufbereitung durch Verwendung hochreiner Chemikalien vermieden werden. Nach anfänglichen Versuchen das Oxid direkt in der Atomstrahlquelle zu atomisieren, wurden jeweils bis zu 5 mg des CaO-Pulvers in 100 μl drei-molarer HNO_3 gelöst. Das restliche Probenmaterial wurde für AMS Messungen zurückgehalten. Jeweils 10 μl der Lösung wurde auf Titanfolien eingedampft und diese dann gefaltet in die Graphitröhrchen der Atomstrahlquelle eingesetzt.

Abweichend von dem in Kapitel 3.3 beschriebenen Aufbau, wurde für diese Messungen erstmals eine Entkopplung der Ofen-Achse zur QMS-Achse versucht. Dabei wurde der QMS vertikal auf das, die Atomstrahlquelle beherbergende Doppelkreuzstück montiert. Dadurch kann die Nachweisgrenze durch Reduktion von Neutralteilchen-Untergrund aus dem Ofen reduziert werden, da diese nicht durch die elektrischen Felder in der Wechselwirkungsregion umgelenkt und in den Massenfilter oder Detektor abgezogen werden. Nachteilig in dieser Geometrie ist ein Verlust in der Effizienz um etwa eine Größenordnung. Dies läßt sich durch zwei Ursachen erklären. Hervorgerufen wird dieser Verlust in der Effizienz einerseits durch eine verschlechterte Extraktion der Ionen aus der Laserionisationsregion in den QMF, was durch eine verbleibende thermische

Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Ionenabzugsrichtung erklärt werden kann. Hierzu wurden in [Gep00] Ionentrajektorien-Simulationen mittels des Computerprogramms SimIon [Dah00a, Dah00b] durchgeführt und eine Reduktion der Effizienz um etwa einen Faktor 5 abgeschätzt. Eine zweite Ursache ist die Orientierung des Laservolumens in senkrechter Geometrie. Durch den Umbau des QMS mit Wechselwirkungsregion ist die lange Halbachse des Laservolumens entlang der Achse der Wechselwirkungsregion ausgerichtet, d.h. senkrecht im Vergleich zur Darstellung in Abbildung 3.30. Dadurch herrscht innerhalb des Laservolumens in der Laserionisationsregion ein größerer Feldgradient, was zu einer Linienverbreiterung und einer Aufspaltung und damit zu einem weiteren Effizienzverlust führt. Daher wurde dieser modifizierte Aufbau nur kurzfristig zu Messungen eingesetzt, die nur eine vergleichsweise niedrige Nachweisgrenze bei ausreichend hohem Gesamt-Calciumgehalt erfordern.

Tabelle 3.5: Gegenüberstellung der mittels RIMS und AMS gemessenen $^{41}\text{Ca}/^{tot}\text{Ca}$ Isotopenverhältnisse.

Proben	$^{41}\text{Ca}/^{tot}\text{Ca}$	$^{41}\text{Ca}/^{tot}\text{Ca}$	Verhältnis
Name	RIMS / (10^{-12})	AMS / (10^{-12})	RIMS/AMS
FESF011	45(13)	40(2)	1,11(26)
FESD004	192(27)	205(10)	0,93(14)
FESC005	219(18)	238(10)	0,92(9)

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Spalte RIMS in Tabelle dargestellt. Die Proben FESC005, und FESD004 wurden mehrmals vermessen und deren fehlergewichteter Mittelwert aufgelistet. Die Probe FESF011 wies den geringsten ^{41}Ca -Gehalt auf und konnte nur einmal erfolgreich vermessen werden, da hierzu bereits die gesamte verbliebene Probenmenge von $80\ \mu\text{l}$ eingebracht werden mußte. Das nur einmalige Messen ebenso wie die geringe Konzentration von ^{41}Ca und die damit einhergehende geringere ^{41}Ca -Zählstatistik bedingen den deutlich größeren Meßfehler für diese Messung. Für eine Herleitung und Einordnung der aus diesen Messungen resultierenden Wirkungsquerschnitte sei auf [Mue03] verwiesen. Ohne Kenntnis der mittels RIMS vermessenen Ergebnisse wurden diese Proben mittels AMS an der ETH Zürich nachgemessen (mittlere Spalte von Tabelle 3.5) und deren Isotopenverhältnisse bestimmt. Die Verhältnisse der Meßergebnisse sind in der letzten Spalte von Tabelle 3.5 eingetragen. Im Vergleich zu früheren Angaben der ETHZ für diesen Messungen (wie etwa in [Mue03] aufgeführt) wurden diese Ergebnisse im Rahmen der Umstellung auf einen neuen Standard nun um etwa 11,4 % nach oben korrigiert. Durch den auf niedrigerem Niveau rangierenden Untergrund und einer höheren Nachweiseffizienz der AMS sind deren Fehlerbalken etwa einen Faktor 2 bis 6 niedriger verglichen mit denen der RIMS. Für alle Proben liefern die mit den unterschiedlichen Meßmethoden ermittelten Isotopenverhältnisse eine gute Übereinstimmung innerhalb der Fehlerbalken. Zur besseren Verdeutlichung sind die Ergebnisse der AMS gegen die der RIMS in Abbildung 3.49 aufgetragen. Im Falle idealer Übereinstimmung würde eine Gerade mit einer Steigung 1 durch den Koordinatenursprung erwartet. Zwingt man in einen zweidimensional fehlergewichteten Fit eine Gerade durch den Ursprung an die Datenpunkte, so ergibt sich in sehr guter Übereinstimmung zum idealen Verhalten eine Geradensteigung von $0,93(7)^4$. Voraussetzung für eine Gerade durch den Ursprung, wie als gestrichelte Linie in Abbildung 3.49 dargestellt, ist das Fehlen

⁴ Angegebene Fitfehler sind hier $1\text{-}\sigma$ -Fehler

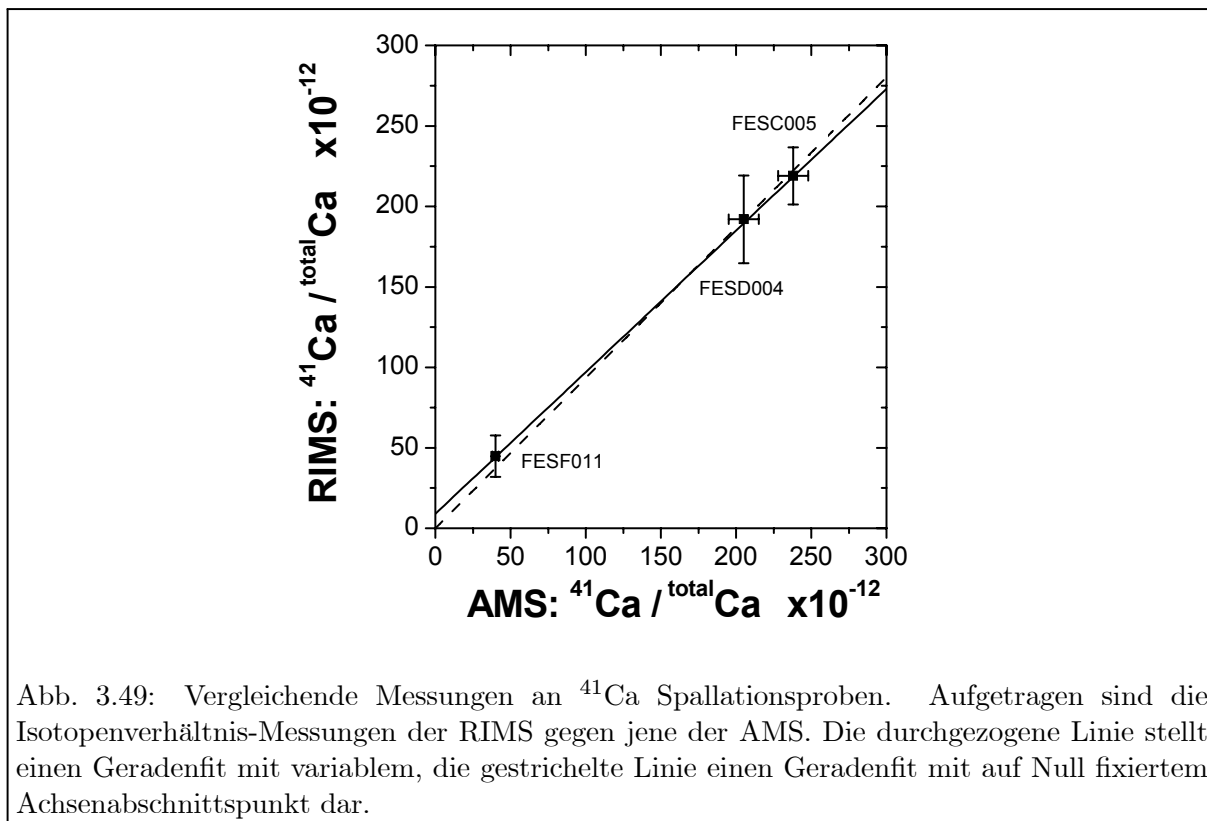


Abb. 3.49: Vergleichende Messungen an ^{41}Ca Spallationsproben. Aufgetragen sind die Isotopenverhältnis-Messungen der RIMS gegen jene der AMS. Die durchgezogene Linie stellt einen Geradenfit mit variablem, die gestrichelte Linie einen Geradenfit mit auf Null fixiertem Achsenabschnittspunkt dar.

jeglicher Offsets für Blindprobenmessungen in beiden Meßverfahren. Für eine realistischere Beschreibung empfiehlt sich daher ein variabler Achsenabschnitt, wie als durchgezogene Linie in Abbildung 3.49 gezeigt. Die gefittete Steigung von 0,88(11) verpaßt eine Geradensteigung von 1 nur knapp innerhalb des $1\text{-}\sigma$ -Fitfehlers. Der gefittete Achsenabschnitt von $9(16) \times 10^{-12}$ ist mit Null verträglich und sollte nicht als untere Nachweisgrenze der RIMS interpretiert werden. Seine Ursachen liegen wahrscheinlich in Memory-Effekten, mangelnder Untergrundkorrektur oder inkorrektur Totzeitkorrektur. Eine genauere Spezifizierung ist mit den drei gegebenen Datenpunkten nicht möglich.

Zusammenfassend läßt sich festhalten daß beide Meßverfahren in diesem ersten qualitativen Vergleich trotz unterschiedlicher zugrunde liegender physikalischer Effekte im Meßbereich von 10^{-10} bis 10^{-12} eine gute Übereinstimmung erzielen.

3.7.2 Analytische Messungen ^{41}Ca zur Osteoporose Forschung

Hauptteil der vorliegenden Arbeit war die Teilnahme an Messungen für das *Fifth Framework Program 1998-2002, Quality Of Live and Management of Living Resources*. Im Rahmen dessen stellte das OSTEODIET-Projekt⁵ einen interdisziplinären, europäischen Zusammenschluß aus Ernährungswissenschaftlern und Physikern dar. Schwerpunkt der rein ernährungswissenschaftlichen Teile waren dabei der Einfluß von kontrollierten Natrium- und Calcium-Diäten, einer gezielte Vitamin K Verabreichung und der Einfluß von individuellen Erbgut-Veranlagungen

⁵OSTEODIET ist Akronym für den vollen Proposal Titel: „Optimal Nutrition towards Osteoporosis Prevention: Impact of Diet and Gene-Nutrient Interactions on Calcium and Bone Metabolism“

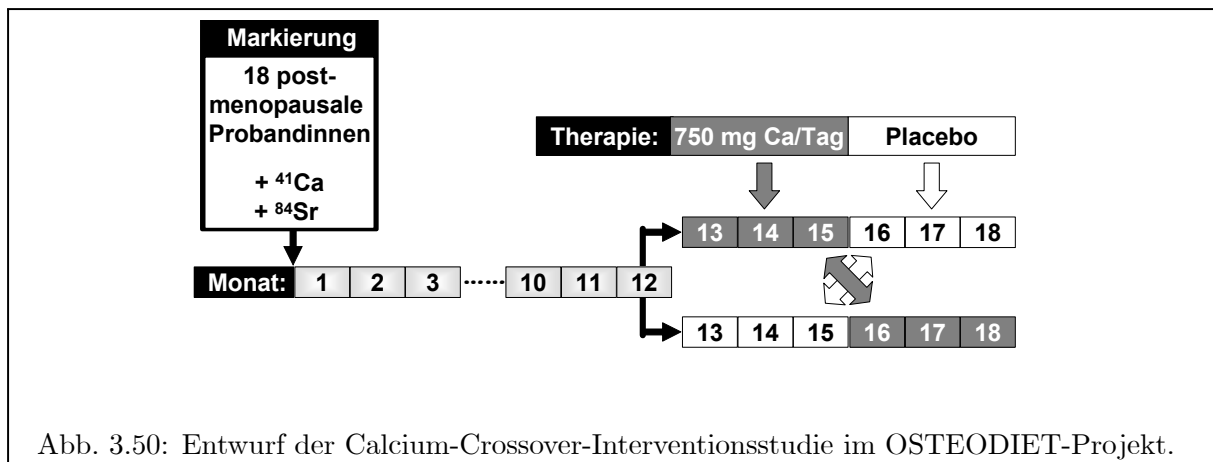


Abb. 3.50: Entwurf der Calcium-Crossover-Interventionsstudie im OSTEODIET-Projekt.

auf den Knochen-Metabolismus bei postmenopausalen Frauen. Alle Messungen im Rahmen dieser Dissertation trugen zu einem vierten, separaten Unterprojekt bei, welches die ⁴¹Ca-Tracertechnik als neues Verfahren zur Beobachtung und Messung von Calcium im Knochen-Metabolismus etablieren sollte. Details dieser Studie, Ergebnisse der Messungen mittels RIMS und eine abschließende Diskussion des ⁴¹Ca-OSTEODIET Projekt sollen im Folgenden vorgestellt werden.

3.7.2.1 Studiendesign des ⁴¹Ca OSTEODIET Projekts

Nach langwieriger und aufgrund der strengen Ausschlußkriterien stark erschwelter Rekrutierung von 18 postmenopausalen Frauen aus dem Großraum Zürich in der Schweiz wurde eine sogenannte zufällige *crossover*-Studie durchgeführt, wie sie in Abbildung 3.50 abgebildet ist. Zu Beginn der Studie wurde den Probandinnen ein Tracer-Cocktail aus 3,7 kBq = 100 nCi ⁴¹Ca verabreicht. Nach 12 Monaten wurden die Probandinnen zufällig in zwei Gruppen eingeteilt, der entweder eine Placebo-Therapie oder 750 mg Calcium pro Tag in Kapselform verabreicht wurde. Nach dreimonatiger Behandlung wurde die jeweilige Therapie abgesetzt und die Behandlung beider Gruppen vertauscht. Während des gesamten Studienverlaufs wurden in regelmäßigen Zeitintervallen Urinproben der Probandinnen durch das Institute for Food Sciences and der ETH Zürich genommen und aufbereitet.

Die nach der Markierung genommenen Proben wurden in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Probennahme von der RIMS sowie der AMS Anlage an der ETHZ vermessen. Aus den Meßpunkten von Proben der ersten 12 Monate sollte mittels RIMS der Verlauf der Abklingkurven für die Zeit der späteren Intervention gefittet werden. Im Anschluß sollte nach der Messung eines weiteren Referenzpunktes vor der eigentlichen crossover-Studie die AMS Abweichungen vom gefitteten Plateau, wie in Kapitel 3.1.3.1 motiviert.

3.7.2.2 Messungen der Urinproben

Mittels der RIMS konnten Urinproben von fünf unterschiedlichen Probandinnen während der ⁴¹Ca-Markierungsphase des Knochenbaus gemessen werden. Diese Proben wurden im Zeitrahmen von 6 bis 299 Tage nach der einmaligen Verabreichung des Tracers genommen. Erste RIMS Messungen an den Urinproben wiesen einen großen Überschuß an Kalium in den aufbereite-

ten Lösungen auf, der aber qualitativ nicht bestimmt werden konnte. Durch die Verwendung einer zweiten Ionentauscher-Säule bei der Aufbereitung der Proben an der ETH Zürich konnte der Kaliumuntergrund für die RIMS Messungen unterdrückt werden, wodurch Isotopenverhältnismessungen in einem Bereich $< 10^{-9}$ möglich wurden.

Für die Messungen der Abklingkurven wurden jeweils die zu einer Probandin gehörigen Urinproben nacheinander aufgenommen. Dabei wurde beginnend mit den am längsten nach der Gabe des Tracers genommenen Proben und endend mit den direkt nach der Markierung gesammelten Proben vorgegangen. Jede einzelne Probe wurde mindestens zweimal vermessen. Im Falle einer schlechten Zählstatistik, hervorgerufen durch einen geringen Gesamt-Calciumgehalt in der Probe, oder für den Fall, daß die individuellen Messungen an einer Probe nicht konsistent im Rahmen ihrer Poisson-Fehlerbalken aufeinanderlagen, wurden vereinzelt bis zu vier Messungen an einer Probe durchgeführt.

Die untere Grenze des Meßbereichs für die Messungen an den Urin-Proben lag für $^{41}\text{Ca}/^{tot}\text{Ca}$ im Bereich von $> 10^{-10}$, begrenzt durch die Effizienz und dem Calciumgehalt der Probe. Für einen geforderten Gesamt-Calciumgehalt von 10^{18} Atomen pro $10\ \mu\text{l}$ Probe ergibt sich bei einer typischen Effizienz von 10^{-6} und einem angenommenen Isotopenverhältnis von 10^{-10} von $^{41}\text{Ca}/^{tot}\text{Ca}$ eine maximal mögliche Zählrate von 100 ^{41}Ca -Ionen. Durch den *duty-cycle* des Meßverfahrens mit den Sprüngen zwischen drei Meßkanälen würden ca. 25 Ionen ^{41}Ca auf dem entsprechenden Meßkanal erwartet. Die Mehrheit der zur Verfügung gestellten Proben hatte jedoch nur einen mittleren Calcium-Gehalt von etwa 10^{16} Calciumatomen, womit statistisch weniger als 1 Ereignis ^{41}Ca für ein Isotopenverhältnis von 10^{-10} zu erwarten war. Damit ist auch ersichtlich, warum für diese Messungen keine Untergrunds-reduzierenden Maßnahmen, wie etwa die Entkopplung von Ofen- und Massenfilter-Achse wie in Kapitel 3.7.1 beschrieben, durchgeführt werden konnten. Die damit verbundenen Effizienz-Verluste hätten die untere Grenze im Isotopenverhältnis noch höher auf etwa 10^{-9} $^{41}\text{Ca}/^{tot}\text{Ca}$ angehoben.

3.7.2.3 Auswertung zur Messung der Urinproben

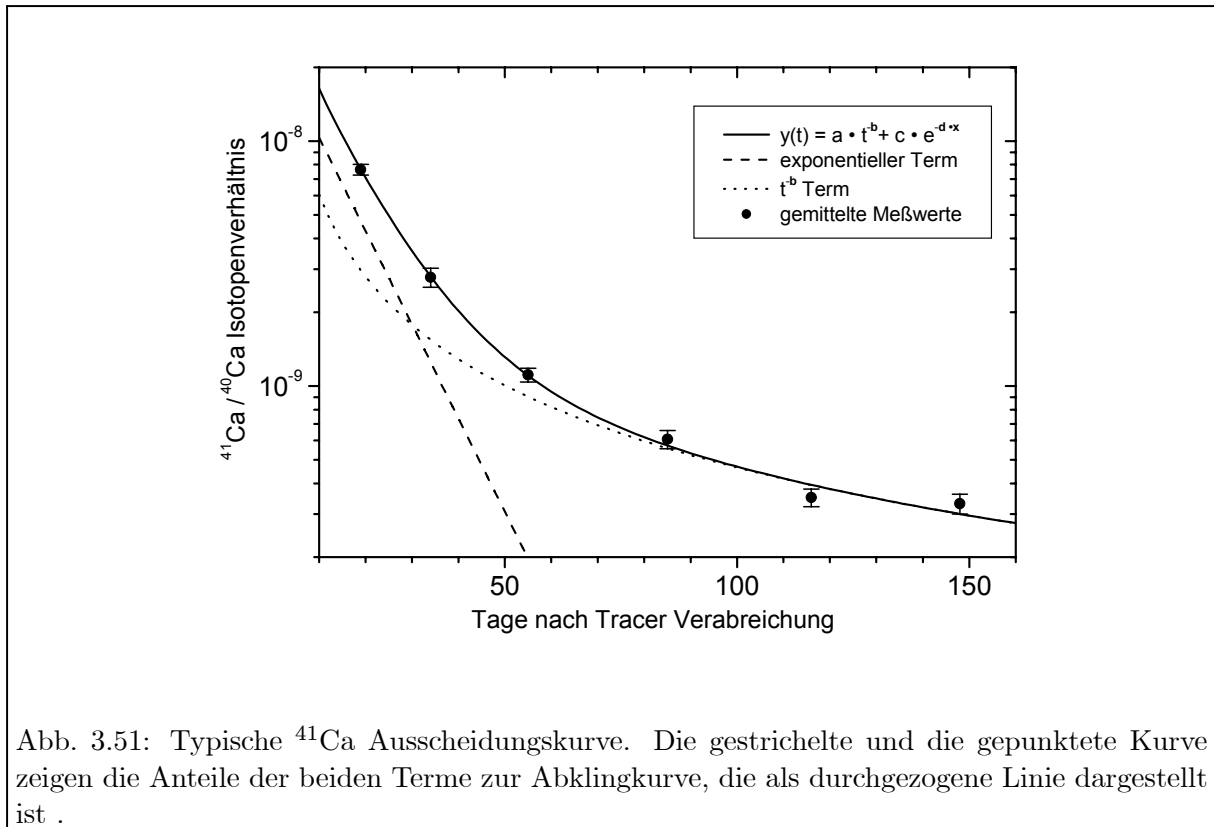
Aus den reinen Poisson-Statistikfehlern der drei in Kapitel 3.48 beschriebenen Meßkanäle wurde mittels Gaußscher Fehlerfortpflanzung ein reiner Poisson-Statistikfehler des resultierenden Isotopenverhältnisses ermittelt. Zur Bestimmung der systematischen Ungenauigkeit der Meßmethode wurde aus der Gesamtheit aller analytischen Messungen an den Urin-Proben ein reduziertes χ^2 via

$$\chi^2 = \frac{1}{DOF} \sum_{i,j} \frac{(x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{\sigma_{ij}^2}, \quad (3.9)$$

berechnet. Dabei ist i der Index einer individuellen Messung an einer Probe, j der Index der analytischen Probe und DOF die Anzahl der Freiheitsgrade. Die gesamte Ungenauigkeit σ des Meßverfahrens wurde angenommen als

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\left(\sqrt{N}\right)_{ij}^2 + (\alpha)^2}, \quad (3.10)$$

wobei \sqrt{N} den oben genannten Poisson-Fehler und α einen konstanter Faktor des ermittelten $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ Isotopenverhältnisses darstellt, der die verbleibende instrumentelle Unsicherheit



beinhaltet. Für ein $\chi^2 = 1$ läßt sich diese instrumentellen Unsicherheit zu $\alpha = 7\%$ abschätzen. Der daraus resultierende Wert für die gesamte Ungenauigkeit σ_{ij} findet sich als Fehlerbalken an die im Folgenden gezeigten Meßwerte und wurde als Wichtung für die Fits der Abklingkurven an diese Datenpunkte verwendet.

Aus frühen Untersuchungen [Mar 73] der 70er Jahre wird ein Verlauf der $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ Abklingkurven erwartet, der in vorangehenden Studien von Freeman und Mitarbeitern am AMS Labor am Lawrence Livermore National Laboratory wiederholt verifiziert werden konnte [Fre97, Fre00, Fre05]. Freeman verwendete für die Beschreibung seiner Abklingkurven eine vereinfachte Funktion der Art:

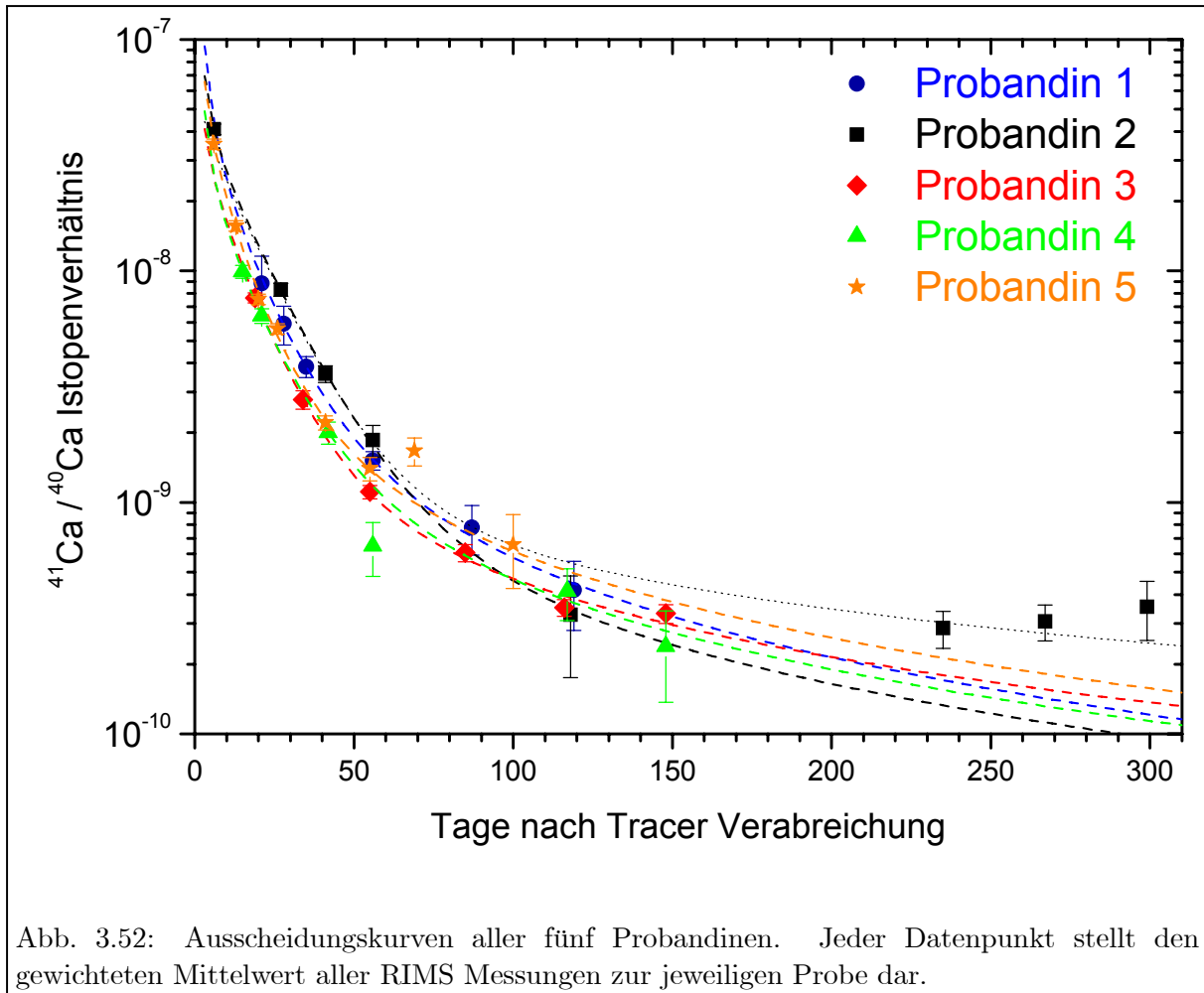
$$y(t) = a \cdot t^{-b} + c \cdot e^{-d \cdot t} \quad (3.11)$$

Gegenüber den von Ernährungswissenschaftlern üblicherweise verwendeten Kompartimentmodellen mit einer Vielzahl von Parametern für unterschiedliche Reservoirs und Austauschprozessen zwischen eben diesen, besteht Formel 3.11 aus nur vier Parametern. Dabei beschreibt der exponentielle Term die schnelle Auswaschung aus dem Magen-Darm-Trakt und aus dem labilen Pool mit der Zeitkonstante d . Der Parameter b im anderen Term charakterisiert den langfristigen Verlust des Tracers aus dem Absorptions- und Resorptions-Gleichgewicht zwischen labilem Pool und Knochen-Calciumreservoir. Das Verhältnis a/c zeigt auf, welcher Anteil des Tracers in Austauschprozesse mit den Knochen getreten ist bzw. direkt ausgespült wurde. Um die Anteile der beiden Terme aus Formel 3.11 zu demonstrieren sind für eine typische Urin-Meßreihe einer Probandin die gefittete Gesamtfunktion und ihre Konstituenten in Abbildung 3.51 getrennt dargestellt. Wie aus Abbildung 3.51 geschlossen werden kann, trägt die schnelle

Auswaschung aus dem Magen-Darm-Trakt hauptsächlich zu dem ^{41}Ca -Signal in den Ausscheidungen der ersten 30 Tage bei. Danach dominiert das Signal aus dem Calcium-Umsatz in den Knochen. Beobachtungen über noch längere Zeitintervalle [Joh94, Fre00] zeigen, daß der t^{-b} -Term dann erwartungsgemäß den einzigen und ausschließlichen Beitrag zur Abklingkurve stellt. Auf dem resultierenden konstanten Trend können dann unterschiedliche Interventionsstudien angestrengt werden und ihre Abweichungen vom asymptotischen Verlauf beobachtet werden, um auf den Einfluß der Therapie auf den Calcium-Haushalt zu schließen.

Alle gemäß Abschnitt 3.7.2.2 gemessenen 34 Datenpunkte der 5 Probandinnen sind in Abbildung 3.52 dargestellt. Beim Anfiten der Abklingkurven gemäß Formel 3.11 hat sich gezeigt, daß trotz der hohen Reproduzierbarkeit der wiederholten Messung an jeweils einer Urinprobe, in drei der fünf Probenreihen mindestens eine Probenmessung stark vom Fitverlauf abweicht und zu einem χ^2 von größer 2 führt. Die Ursache liegt entweder in bisher unverstandenen und unerwarteten Fluktuationen des täglichen Calcium-Metabolismus, wie sie etwa durch besonders calciumhaltige Ernährung oder durch Gesundheitseinflüsse hervorgerufen werden oder aber in Fehlern während der Probennahme bzw. Probenvorbereitung. Aufgrund der geringen Datenmenge von im Durchschnitt weniger als 7 Meßpunkten bei 4 zu fittenden Parametern fallen diese Abweichungen stark ins Gewicht. Um dennoch aussagekräftige Fitkurven zu extrahieren, wurde für betroffenen Meßreihen (Probandinnen 4 und 5) jeweils der Meßpunkt mit dem stärksten Beitrag zu χ^2 , also der größten Abweichung vom erwarteten Verlauf, für einen zweiten Fitzklus vernachlässigt.

Eine Ausnahme in dieser Auswertung spielt die Messreihe von Probandin 2. Hier wurde erstmals versucht, bis in den Bereich von 300 Tage nach der Probenverabreichung vorzudringen. Dabei hat sich gezeigt, daß die Meßpunkte nach 200 Tagen ein konstantes Niveau oberhalb des erwarteten Plateaus von einigen 10^{-11} $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ aufweisen. Zusätzlich weicht ein Fit unter Berücksichtigung der Datenpunkte im Bereich von 230 – 300 Tagen, der in Abbildung 3.52 als gepunktete schwarze Linie eingezeichnet ist, stark von allen anderen ermittelten Fitkurven ab. Dies und ein außergewöhnlich hohes $\chi^2 = 4,1$ weisen darauf hin, daß diese Meßpunkte durch eine fehlerhafte bzw. untergrundlimitierte Messung hervorgerufen wurden und nicht dem erwarteten Verlauf der Urinausscheidungen entsprechen. Untergrundquellen, die durch nicht-resonante Anregung (Kalium-Oberflächenionen etc.) im RIMS-Aufbau auftreten, werden durch das in Kapitel 3.48 beschriebene Meßverfahren berücksichtigt und können nicht als Begründung dienen. Vielmehr liegt die Ursache vermutlich in einem erhöhten "echten", resonanten ^{41}Ca -Untergrund durch Kontamination der Proben. Hierfür sind drei mögliche Quellen denkbar: 1.) eine Kontamination direkt bei der Probennahme der Probandin, 2.) Verunreinigungen bei der chemischen Probenvorbereitung durch Kontaminationen in den verwendeten Substanzen oder Gerätschaften und letztlich 3.) Memory-Effekte im RIMS Aufbau etwa durch Rückstände in der Atomstrahlquelle oder in der Laserwechselwirkungsregion. Durch regelmäßiges Wechseln des Graphitröhrchens für jeden Probenotyp und intensive Reinigung der ionenoptischen Komponenten vor jeder Meßreihe wurde versucht letztere möglichst gering zu halten. In der Auswertung der Probenreihe zu Probandin 2 wurden im weiteren Verlauf einheitlich zu den anderen Meßreihen nur die Datenpunkte ausgewertet, die innerhalb der ersten 150 Tage nach Verabreichung des Tracers genommen und vermessen wurden. Die Eingliederung der daraus ermittelten Fitwerte im Vergleich zu den übrigen Meßpunkten, die in Tabelle 3.6 aufgelistet sind, rechtfertigt diese Vorgehensweise. Zusätzlich zur Auflistung der Fitparametern und zugehörigen Fitfehlern δ sind in Tabelle 3.6 die Verhältnisse a/c samt zugehörigen Fehlern nach Gaußscher Fehlerfortpflanzung aufgeführt. Gemäß obiger Diskussion zur Deutungsweise der Fitparameter ist dieses Verhältnis



ein Maß dafür, wieviel Calcium in den Knochen eingelagert und nicht direkt ausgewaschen wird. Schwankungen des a/c -Verhältnisses zwischen den unterschiedlichen Probandinnen sind damit durch unterschiedliche Aufnahme von Calcium aus der Nahrung in den Knochenbau zu erklären: ein großes a/c -Verhältnis würde für einen hohen Transfer von „frischem“ Calcium aus der Nahrung in den Knochenbau sprechen, ein kleines a/c -Verhältnis entsprechend für eine geringe Einlagerung in den Knochen. Schwankungen von etwa einem Faktor 5 im a/c -Verhältnis, wie in Tabelle 3.6 zu erkennen, sind auch in früheren Studien beobachtet worden und lassen sich durch Unterschiede in den individuellen Ca-Haushalten der einzelnen Probandinnen erklären [Fre05]. Für eine ausführliche Auswertung dieser individuellen Schwankungen bedarf es einer größeren Gruppenstärke an Probanden und mehr Datenpunkte für die einzelne Abklingkurve als es hier mit teilweise nur fünf Datenpunkten realisiert werden konnte. So ist es in erster Linie auf diese geringe Statistik zurückzuführen, daß die Fehler $\delta(a/c)$ für die Mehrzahl der Messungen größer als die jeweils berechneten a/c -Verhältnisse selbst sind. Verglichen mit ersten ausführlicheren Studien an der AMS-Anlage am LLNL bewegen sich die hier ermittelten Werte sehr wohl im dort beobachteten Wertebereich [Fre05]. Lediglich der hohe Wert für Probandin Nummer 1 liegt an der oberen Grenze der dort bestimmten Parameterschar.

Die aus den RIMS-Messungen erzielten Fitparameter wurden an das Labor für Human-Ernährung der ETHZ weitergegeben. Zusammen mit dem Meßpunkt vor Beginn der crossover-

Tabelle 3.6: Fitparameter, deren Fehler und Mittelwerte für die mittels RIMS vermessenen Abklingkurven der Urin-Proben.

Probandin	1	2	3	4	5	Mittelwert
# Meßpunkte	6	8	6	6	8	6,8
# Fitpunkte	6	5	6	5	7	5,8
χ^2	0,11	0,25	1,91	0,27	1,62	0,84
a	$3,8 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-7}$	$7,9 \times 10^{-8}$	$1,6 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-7}$
b	1,413	1,325	1,114	1,269	1,241	1,272
c	$2,3 \times 10^{-8}$	$3,5 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-8}$	$1,5 \times 10^{-8}$	$2,8 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-8}$
d	0,082	0,066	0,088	0,075	0,103	0,083
δa	$5,8 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$3,4 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-7}$	$2,6 \times 10^{-7}$
δb	0,327	0,257	0,283	0,530	0,164	0,312
δc	$9,5 \times 10^{-9}$	$1,4 \times 10^{-8}$	$5,3 \times 10^{-9}$	$1,7 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^{-8}$	$1,2 \times 10^{-8}$
δd	0,018	0,011	0,015	0,028	0,017	0,018
a/c	16,5	5,2	3,1	10,5	6,6	8,4
$\delta(a/c)$	26,1	5,1	4,5	25,7	4,9	5,2

Studie wurde damit der Verlauf der Abklingkurve ermittelt. Damit war es möglich interventionsbedingte Abweichungen von diesen Abklingkurven aus den Messungen der AMS an der ETHZ zu extrahieren, wie es exemplarisch in Abbildung 3.53 gezeigt ist. Eine detaillierte Auswertung dieser Ergebnisse aus dem OSTEODIET-Projekt in Hinsicht auf Auswirkungen der Calcium-Supplementation auf den Knochen-Metabolismus seitens der ETHZ wurde zu diesem Zeitpunkt noch nicht veröffentlicht.

3.7.2.4 Diskussion der OSTEODIET Ergebnisse

Zusammenfassend haben sich die hier diskutierten RIMS-Messungen im OSTEODIET-Projekt aufgrund der hohen ^{41}K -Isobarenkontamination in den Urin-Proben und des geringen Gesamt-Calciumgehalts in den Proben als bisher schwierigste vermessene analytische Proben herausgestellt. Dennoch konnte damit nach vorangegangenen erfolgreichen Gadolinium-Studien mit biomedizinischer Anwendung [Bla02] die Anwendbarkeit und das Potential der RIMS ein zweitesmal eindrucksvoll an biomedizinischen Proben demonstriert werden.

Für eine aussagekräftigere Auswertung der Interventionsstudien im OSTEODIET-Projekt wäre eine zügige Vorgehensweise der Kollaboration günstig gewesen. Durch Verzögerungen beim Design des Studienprotokolls und durch die langwierige Beschaffung des hochangereicherten Tracer-Materials kam es zu Verzögerungen, die einen Großteil der Projektdauer ungenutzt ver-

streichen ließen. Erst etwa zweieinhalb Jahre nach Beginn des ursprünglich für drei Jahre finanzierten Projekts wurden die ersten aufgearbeiteten Urin-Proben zur Verfügung gestellt. Der ursprünglich angedachte Umfang an Meßpunkten konnte trotz halbjähriger Verlängerung durch die kurze verbleibende Zeitdauer nicht mehr realisiert werden. Auf Seiten der RIMS konnten daher nur die besprochenen fünf Abklingkurven aus den 18 Probandinnen mit teilweise nur fünf Datenpunkten vermessen werden. Für die AMS bedeutete dies, daß oftmals nur ein Datenpunkt vor Beginn der Intervention, jeweils einer während der beiden Therapien und ein zusätzlicher Datenpunkt nach Abschluß der Intervention ermittelt werden konnte (siehe Abbildung 3.53). Die Aussagekraft des OSTEODIET-Projekts wird damit leicht angreifbar.

Neben diesen statistischen Schwächen der Studie ist auch die wissenschaftliche Aussagekraft der gewählten Interventionsform umstritten. Durch die Supplementation von 750 mg Calcium pro Tag zusätzlich zur üblichen Ernährung, wird entsprechend mehr Calcium im natürlichen Isotopenverhältnis aus dem Magen-Darm-Trakt und dem labilen Pool ausgeschieden. Das eigentliche, angereicherte ^{41}Ca -Signal aus dem Knochen-Calciumreservoir, das über Migration in den labilen Pool in den Urinausscheidungen untersucht werden soll, wird durch das zusätzliche Calcium mit natürlichem Isotopenverhältnis möglicherweise verdünnt. Eine Unterscheidung, ob durch die zusätzliche Gabe von Calcium eine wirkliche Auswirkung auf den Knochenaufbau oder nur die Folge einer Verdünnung beobachtet wird, ist allein anhand der gemessenen $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ -Isotopenverhältnisse nicht möglich. Eine zweite mögliche Argumentation betrifft die Aufnahme der 750 mg Calcium in den labilen Pool [Fre04]. Durch den Magen-Darm-Trakt wird eine aktive Regelung der aufgenommenen Menge aus der Nahrung vorgenommen. Von der zusätzlichen Calcium-Menge werden demnach nur in einer Größenordnung von 10 % durch den Magen-Darm-Trakt aufgenommen und der Rest wird direkt wieder ausgeschieden. Bei einem Gesamtvolumen von etwa 5000 mg im labilen Pool macht der durch die Intervention zusätzlich aufgenommene Teil etwa 1,5 % des Reservoirs aus. Die daraus zu erwartenden Änderungen für die Absorption und Resorption des Knochens lägen im gleichen Bereich und entsprächen im bestmöglichen Fall der Größenordnung der Meßfehler der AMS und wären folglich schwer zu beobachten. Die trotzdem beobachteten Einbrüche im $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ -Isotopenverhältnis sind möglicherweise neben einer Verdünnung auch ein Indiz für eine geänderte Kinetik des labilen Reservoirs als Response des Körpers auf die zusätzlichen großen Mengen an Calcium. Um die Kernaussage des OSTEODIET-Projekts, die Etablierung von ^{41}Ca als neue Tracer-Technik für die Osteoporose-Erkennung und Prävention, einwandfrei zu dokumentieren, wäre es daher empfehlenswert gewesen, eine Intervention zu wählen, deren Auswirkungen auf den Calcium-Metabolismus außer Frage steht. Eine solche Intervention wäre beispielsweise die Verabreichung von medizinischen Präparaten wie etwa Bisphosphonaten gewesen. Bisphosphonate sind Hormone, die durch zwei Kohlenstoff-Phosphor-

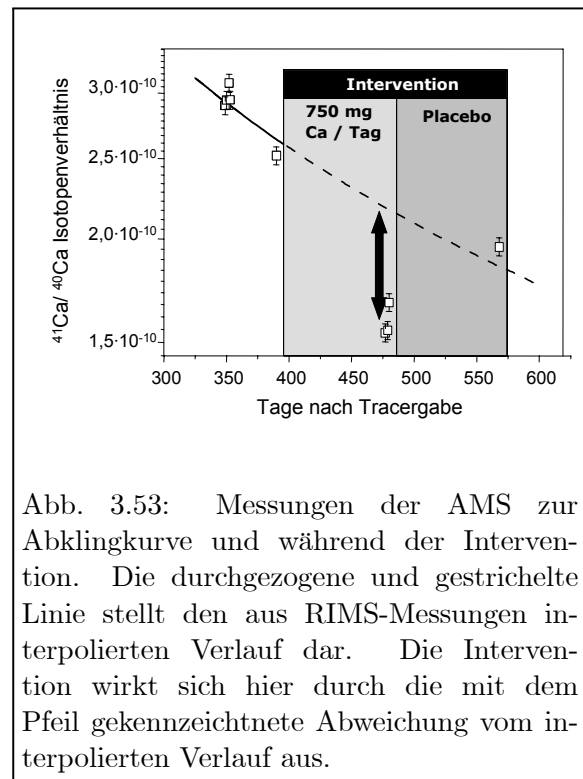


Abb. 3.53: Messungen der AMS zur Abklingkurve und während der Intervention. Die durchgezogene und gestrichelte Linie stellt den aus RIMS-Messungen interpolierten Verlauf dar. Die Intervention wirkt sich hier durch die mit dem Pfeil gekennzeichnete Abweichung vom interpolierten Verlauf aus.

Bindungen charakterisiert werden. Zwischen ihren Phosphoratomen ist ein Kohlenstoffatom enthalten, an das zusätzlich unterschiedliche Restseitenketten-Moleküle gebunden sind, wie in Abbildung 3.54 durch R_1 und R_2 dargestellt. Die starke Bindung an den Knochen kommt durch die hohe Affinität zur Bildung von Calciumphosphat zustande. Durch eine Benetzung der Knochenoberfläche können sogenannte Osteoklasten, jene die Resorption steuernden Zellen, nicht mehr an den Knochen angelagert werden. Dadurch wird die Resorption von Calcium bei unveränderter Absorption unterdrückt, wodurch ein schneller Zuwachs an Knochenmasse und -dichte erreicht werden kann. Die Auswirkungen von Bisphosphonat-Therapien konnte durch vereinzelte ^{41}Ca -Meßreihen bestätigt werden [Fre05] und gilt als aussichtsreichster Weg für eine Änderung des Verhältnisses aus Resorption und Absorption in den Knochen. Durch die ernährungswissenschaftliche Ausrichtung des Projekts war eine solche medikamentöse Hormon-Intervention im Rahmen dieses EU-Projekts gegenüber den Projekt-Koordinatoren nicht durchsetzbar.

3.7.2.5 Ausblick

Unabhängig vom Ausgang der gewählten Tracer-Studie hat das OSTEODIET-Netzwerk explizit zur Etablierung der ^{41}Ca -Tracertechnik zur Knochenforschung beigetragen und hat damit das beabsichtigte Ziel erreicht. Auf einem eigens zu dieser Thematik organisierten Workshop im Februar 2004 in Zürich hat sich gezeigt, daß verschiedene AMS-Einrichtungen und Ernährungswissenschaftler weltweit durch die Ergebnisse des Projekts und insbesondere die Vorarbeiten von Stewart Freeman und Mitarbeitern den Vorteil und das Potential der ^{41}Ca -Tracertechnik erkannt haben. Auf jenem Workshop wurden über 20, bis dahin unveröffentlichte Abklingkurven mit hoher Statistik zu unterschiedlichen ernährungswissenschaftlichen Fragestellungen präsentiert. Insbesondere die AMS-Laboratorien am LLNL in Berkley und PRIME in Purdue, beide USA, haben Studien im großen Rahmen vorbereitet und treiben diese durch ihren immensen Probandendurchsatz von bis zu maximal 200 Messungen pro Tag voran [Vog04]. Neben dem wissenschaftlichen Interesse ergibt sich daraus für jene AMS-Anlagen, die etwa 250 \$ pro Probe in Rechnung stellen [Elm04], ein neues und langfristig attraktives finanzielles Standbein.

Kurz nach Etablierung des ^{41}Ca -Tracers in der Knochen- und Osteoporose-Forschung sind bereits neue Methoden in der Diskussion. Die zwei aussichtsreichsten Verfahren sollen kurz referiert werden: Die biologische Ähnlichkeit von Strontium und Calcium soll genutzt werden, um stabiles ^{84}Sr mit seinem geringen Anteil von 0,56 % an natürlichem Strontium als Tracer einzusetzen. Der Vorteil dieses Tracers liegt darin, daß

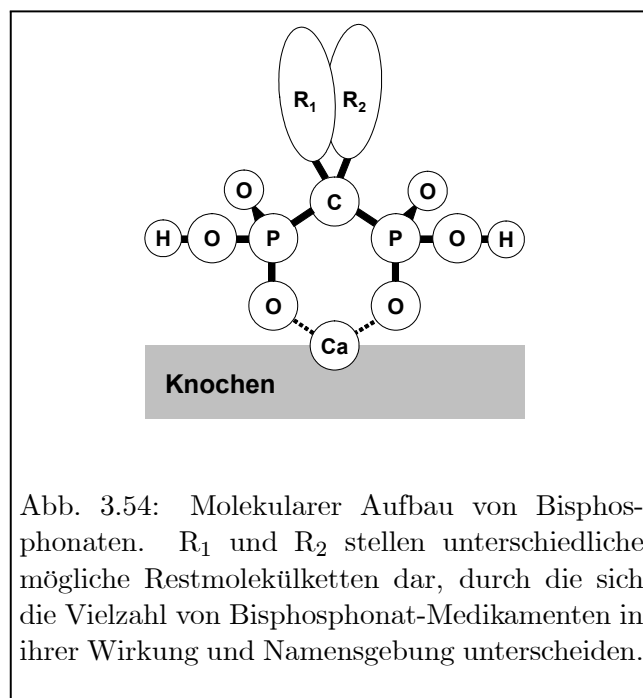


Abb. 3.54: Molekularer Aufbau von Bisphosphonaten. R_1 und R_2 stellen unterschiedliche mögliche Restmolekülketten dar, durch die sich die Vielzahl von Bisphosphonat-Medikamenten in ihrer Wirkung und Namensgebung unterscheiden.

aufgrund fehlender Isobare in Urinproben Isotopenverhältnismessungen mittels kommerzieller analytischer ICP-MS durchgeführt werden können, wie sie in einer Vielzahl chemisch-analytischer Labors routinemäßig eingesetzt werden können. Damit birgt diese Methodik die Möglichkeit auf den Einsatz hochspezialisierter Anlagen wie etwa AMS oder RIMS verzichten zu können und Messungen auf niedrigstem Kostenniveau durchzuführen. Offen bleibt der in der Fachliteratur immer wieder diskutierte Streitpunkt in Bezug auf das wirklich analoge Verhalten von Strontium und Calcium bei unterschiedlichen Einflüssen auf den menschlichen Körper. Wie in Abbildung 3.50 gezeigt, wurde der selben Gruppe von Probandinnen gleichzeitig mit dem ^{41}Ca Tracer auch eine Dosis von ^{84}Sr zur Markierung verabreicht.

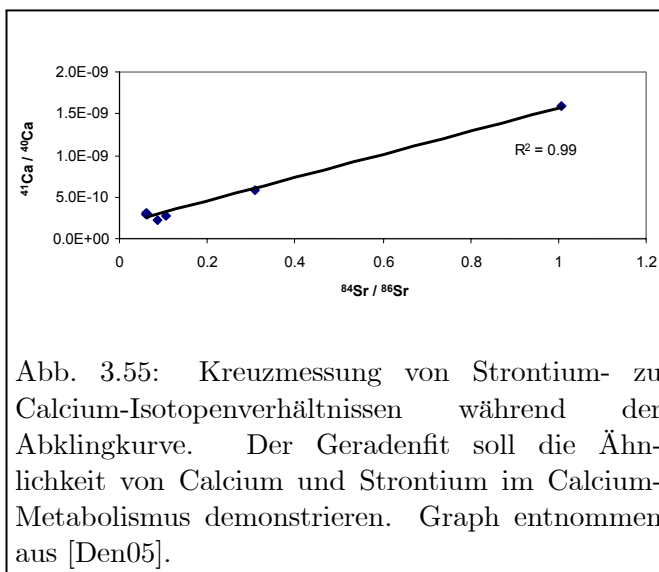


Abb. 3.55: Kreuzmessung von Strontium- zu Calcium-Isotopenverhältnissen während der Abklingkurve. Der Geradenfit soll die Ähnlichkeit von Calcium und Strontium im Calcium-Metabolismus demonstrieren. Graph entnommen aus [Den05].

Kreuzmessungen der in dieser Arbeit durchgeführten RIMS Resultate mit ICP-MS Ergebnissen zu den Strontium-Isotopenverhältnissen sind in Abbildung 3.55 dargestellt. Dieser aus [Den05] entnommene Graph demonstriert prinzipiell die Übereinstimmung von Strontium und Calcium während der Abklingkurve. Andererseits konnte bisher noch keine Änderung des Strontium-Isotopenverhältnisses selbst auf jene oben erläuterten medikamentösen Bisphosphonate-Therapien demonstriert werden, während eine Änderung des ^{41}Ca -Isotopenverhältnisses deutlich gezeigt werden konnte. Die Diskussion um die Gleichläufigkeit von Strontium und Calcium im Calcium-Metabolismus und damit die Grundlage der ^{84}Sr -Tracer Technik bleibt damit weiterhin offen.

Frei von diesen Anzweiflungen wäre der Einsatz von ^{45}Ca ($t_{1/2}^{45\text{Ca}} = 163$ d) als Tracer. Die Vorteile der ^{41}Ca Tracertechnik treffen in gleichem Maße für ^{45}Ca zu. Der Vorteil für die RIMS läge insbesondere in der signifikant geringer anzusetzenden Isobarenkontamination, da die Konzentration von ^{45}Sc gegenüber ^{41}K im Urin weit unterdrückt ist. Verfahren wie RIMS oder AMS könnten beim Einsatz des ^{45}Ca -Tracers von der Ganzkörper-Dosimetrie profitieren, die seit vielen Jahrzehnten ^{45}Ca für Migrationsstudien im menschlichen Körper verwendet. Der von Ethik-Kommissionen für die Verabreichung am Patienten bewilligte Level von ^{45}Ca könnte aufgrund der Sensitivität der hochselektiven Verfahren bei weitem unterschritten werden, was die Genehmigung einer solchen Studie stark vereinfacht. ^{41}Ca hingegen als neuer unbekannter Tracer ruft oftmals trotz der nachweisbar beliebig geringeren Strahlenbelastung Komplikationen bei den nationalen Ethik-Kommissionen hervor. Weiterhin wird ^{45}Ca aufgrund der Nachfrage in der Ganzkörper-Dosimetrie industriell hergestellt, wodurch Tracermaterial günstig erworben werden kann. Es kann sogar auf eine erneute Verabreichung von Tracer völlig verzichtet werden, wenn es gelingt, Probanden zu gewinnen, die zuvor an jenen Ganzkörper-Studien teilgenommen haben. Einziger Nachteil des ^{45}Ca Tracers sind die zu erwartenden geringen $^{45}\text{Ca}/^{\text{tot}}\text{Ca}$ -Isotopenverhältnisse. Verabreicht man wie in dieser ^{41}Ca Studie 100 nCi ^{45}Ca Tracer und setzt man eine charakteristische Abklingkurve, wie sie für ^{41}Ca gemessen wurden, voraus, so ergibt sich im für die Studien relevanten Zeitbereich nach 300 Tagen ein $^{45}\text{Ca}/^{\text{tot}}\text{Ca}$ -Isotopenverhältnis von etwa 1×10^{-16} . Dies liegt derzeit unterhalb der ^{41}Ca und voraussichtlich auch ^{45}Ca Nach-

weissgrenze sowohl der RIMS als auch der ATTA und AMS.

Sofern sich der Einsatz von ^{84}Sr aus oben genannten Gründen in Zukunft nicht durchführen läßt, könnte die ^{45}Ca -Tracertechnik in Zukunft eine sinnvolle Alternative bieten, sofern es gelingt die Nachweisgrenze der derzeitigen hochselektiven Calcium-Ultraspurennachweis-Methoden in einen Bereich von $< 10^{-15}$ abzusinken.

3.7.3 Vergleichsmessungen RIMS und ATTA

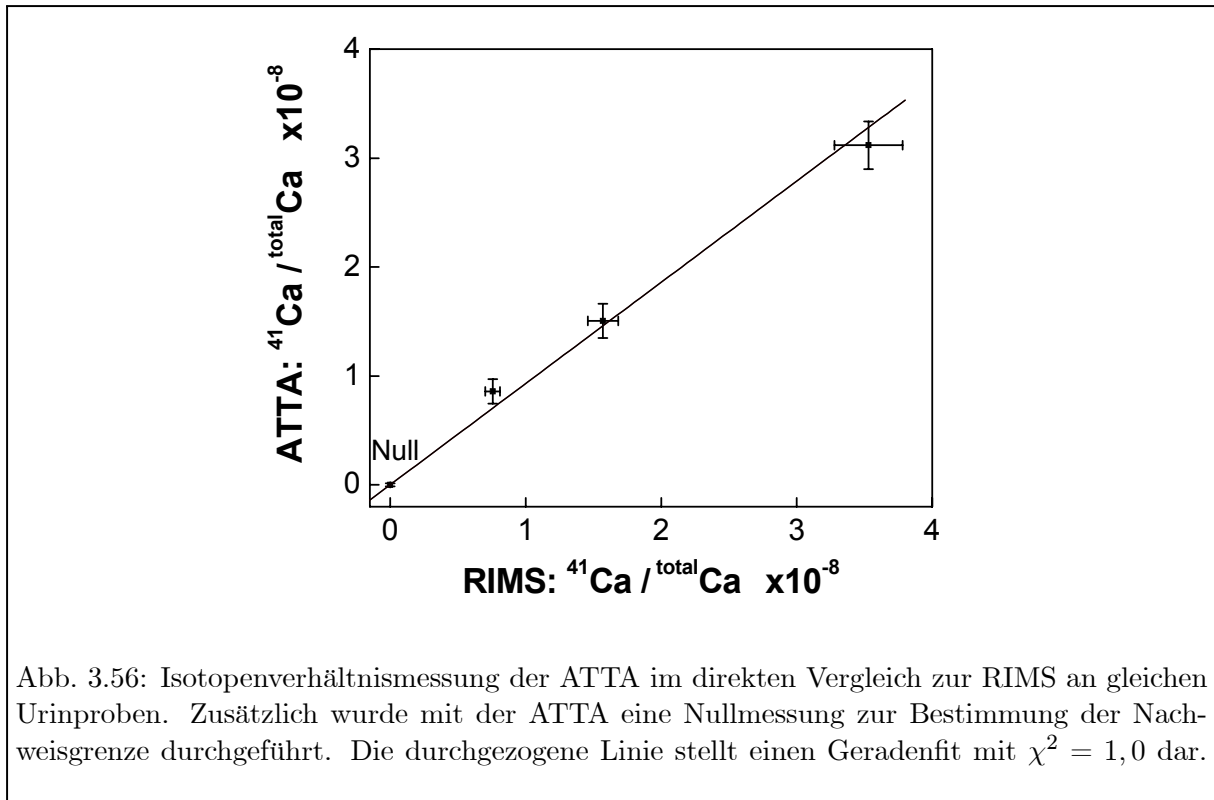
Die Leistungsfähigkeit des in Kapitel 3.1.2.3 beschriebenen quantenoptischen Konkurrenzverfahrens ATTA wurde in einer vergleichenden Studie mit der RIMS in Mainz untersucht. Was die ATTA und die RIMS vereint, ist ein kompakter experimenteller Aufbau, verglichen mit ^{41}Ca -fähigen AMS-Anlagen, und die Nutzung von resonantem Laserlicht zur Selektion der unterschiedlichen Calciumisotope. Statt zur mehrstufigen Anregung und Ionisation wird bei der ATTA stets nur ein Übergang zum selektiven Kühlen und Einfangen in der MOT eingesetzt. Der optische Nachweis durch die Fluoreszenz der Calciumisotope macht die ATTA unempfindlich gegenüber Isobaren-Kontaminationen wie etwa ^{41}K , die den Hauptuntergrund für die RIMS darstellen. Zur Spezifizierung eines auf den Nachweis von ^{41}Ca adaptierten ATTA-Aufbaus wurden Proben zwischen ANL und der Arbeitsgruppe LARISSA ausgetauscht, die zuvor mit der RIMS vermessen worden waren. Dies war nach derzeitiger Literaturkenntnis der erste Nachweis von ^{41}Ca -Atomen in einer MOT. Die Ergebnisse dieser Messungen konnten bereits im Laufe dieser Dissertation erfolgreich veröffentlicht werden [Moo04] und sollen im folgenden kurz referiert werden.

Abweichend von den ATTA-Aufbauten für den Nachweis von Edelgasen [Che99, Du04], wird für den Nachweis von ^{41}Ca keine Radiofrequenz-getriebene Entladungsquelle [Che01] eingesetzt, die einen metastabilen Grundzustand bevölkert. Vielmehr wird zur die optische Anregung aus dem $4s^2\ ^1S_0$ Grundzustand in den $4s4p\ ^1P_1$ Zustand verwendet, identisch zum ersten Anregungsschritt der RIMS. Zur effizienten Atomisation wurde im Rahmen einer Kollaboration ein kompakter Atomstrahlafen konstruiert, wie er in Kapitel 3.3.2 beschrieben ist und als Quelle für die ATTA zum ANL transferiert wurde.

Aus dem thermischen Atomstrahl heruntergekühlte Atome werden im Mittel 18 ms in der MOT gefangen, bevor sie via $4s3d\ ^1D_2$ in den $4s4p\ ^3P_2$ Zustand relaxieren und von den Laserstrahlen nicht mehr in der MOT gehalten werden können. Während der Speicherzeit in der MOT kann ein Atom etwa 3×10^6 Photonen pro Sekunde streuen, wovon etwa 2,5 % nachgewiesen werden. Für die hier beschriebenen analytischen Messungen wurde eine Ofentemperatur von 750°C verwendet, wodurch 1×10^8 Calcium-Atome bei einer Einfangeffizienz von 2×10^{-7} in die MOT geladen werden können.

Trotz isotopenselektiver Ablenkung und Kühlung des Atomstrahls gelingt es nicht, das mehrere Größenordnungen häufigere Isotop ^{40}Ca völlig in der MOT-Region zu unterdrücken. Dadurch kommt es zur Streuung von Photonen an thermischen ^{40}Ca -Atomen in der Nachweisregion, die den dominierenden Untergrund beim Fluoreszenznachweis von ^{41}Ca stellen.

Für die Vergleichsmessungen mit der RIMS wurden drei Proben aus dem Reservoir der OSTEODIET-Urinproben verwendet. Abweichend von den RIMS-Meßverfahren wurden für diese Messungen $40\ \mu\text{l}$ der aufbereiteten Lösung auf einen Titan-Schwamm gegeben und dann eingetrocknet. Für die in Abbildung 3.56 gezeigte Isotopenverhältnismessung diente ^{42}Ca



als Referenzisotop für die ATTA. Die derart erzielten und fehlergewichteten Mittelwerte der Meßergebnisse der ATTA sind gegen die Ergebnisse der RIMS aufgetragen.

Zusätzlich zu den drei Urinproben wurde eine „Null“-Messung durchgeführt. Hierfür wurde eine Nitrat-Probe mit natürlichem Isotopenverhältnis eingesetzt und die untere Nachweisgrenze der ATTA bestimmt. Für eine einstündige Messung ohne ein ^{41}Ca Ereignis konnte mit dem derzeitigen Aufbau eine $3\text{-}\sigma$ Nachweisgrenze auf $4,5 \times 10^{-10}$ bestimmt werden. Die in Abbildung 3.56 dargestellte Kurve stellt einen Geradenfit dar, der nicht durch den Ursprung des Koordinatensystems gezwungen wurde. Die gute Übereinstimmung der Meßergebnisse der beiden unabhängigen Verfahren wird durch die gute Übereinstimmung der Meßpunkte mit der gefitteten Gerade und die Fitunsicherheit χ^2 von $\chi^2 = 0,99$ demonstriert. Die Abweichung von 1 weist auf möglicherweise leicht zu groß abgeschätzte Fehler einer der beiden Verfahren hin, was aber nicht weiter untersucht wurde.

Die interpolierte Nachweisgrenze von $4,5 \times 10^{-10}$ der ATTA am ANL liegt auf dem gleichen Niveau, wie sie aus Messungen des konkurrierenden ^{41}Ca ATTA-Aufbaus an der Universität Groningen, Niederlande, abgeschätzt wurde [Hoe05a]. Die Nachweisgrenze der ATTA ist generell limitiert durch den Streuanteil des nicht-resonanten ^{40}Ca -Untergrunds relativ zur Signalstärke der ^{41}Ca -Fluoreszenz in der MOT. Hier mag sich in Zukunft die isotopenselektive Ablenkung *nach* dem Zeeman-Kühler als ein entscheidender Vorteil der ATTA in Groningen gegenüber der am ANL herausstellen. Für eine weitere Reduzierung der ATTA-Nachweisgrenze am ANL wäre beispielsweise eine höhere Einfangwahrscheinlichkeit der ^{41}Ca -Atome in die Falle, sowie eine längere Verweildauer der gefangenen Atome in der Falle hilfreich, was durch zusätzliche *Repumping*-Laser realisiert werden könnte. Damit würden die ^{41}Ca -Atome aus dem Fallenzustand zurück in das Zwei-Niveau-System der Laserkühlung gepumpt werden. Weitere Ansätze sind

eine effizientere Atomisation der Probe und eine Elimination des Streuuntergrunds durch mechanisches Blocken des thermischen Atomstrahls während des Nachweises der ^{41}Ca -Atome in der MOT. Mit all diesen Modifikationen könnte die Nachweisgrenze der ATTA in den Bereich der mittels RIMS demonstrierten $3\text{-}\sigma$ Nachweisgrenze in der Größenordnung von 10^{-12} $^{41}\text{Ca}/^{tot}\text{Ca}$ und darunter gesenkt werden.

3.7.4 Referenzproben von ^{41}Ca

In den vorherigen Kapiteln wurden Vergleichsmessungen der RIMS mit der AMS und der ATTA vorgestellt, wodurch es möglich wurde, die unterschiedlichen Methoden relativ zueinander zu kalibrieren. Da keines dieser Verfahren geeicht ist, ist eine absolute Kalibration der Verfahren mit diesen Vergleichsmessungen hingegen nicht möglich. Als positives Nebenprodukt des ^{41}Ca -OSTEODIET-Netzwerks erwies sich die initiierte Kooperation mit dem IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements) in Geel, Belgien. Aus der zur Verfügung gestellten hochangereicherten Calciumlösung des ANL und DOE konnten damit erstmals ^{41}Ca -Standards (IRMM 3701) hergestellt werden, die mittlerweile als einheitliche Referenz für alle ^{41}Ca -Meßeinrichtungen weltweit dienen. Zusätzlich zur Kalibration der Meßverfahren können Messungen an diesen Standards dazu dienen, das in Kapitel 3.48 beschriebene Verfahren zur Messung von Isotopenverhältnissen zu evaluieren.

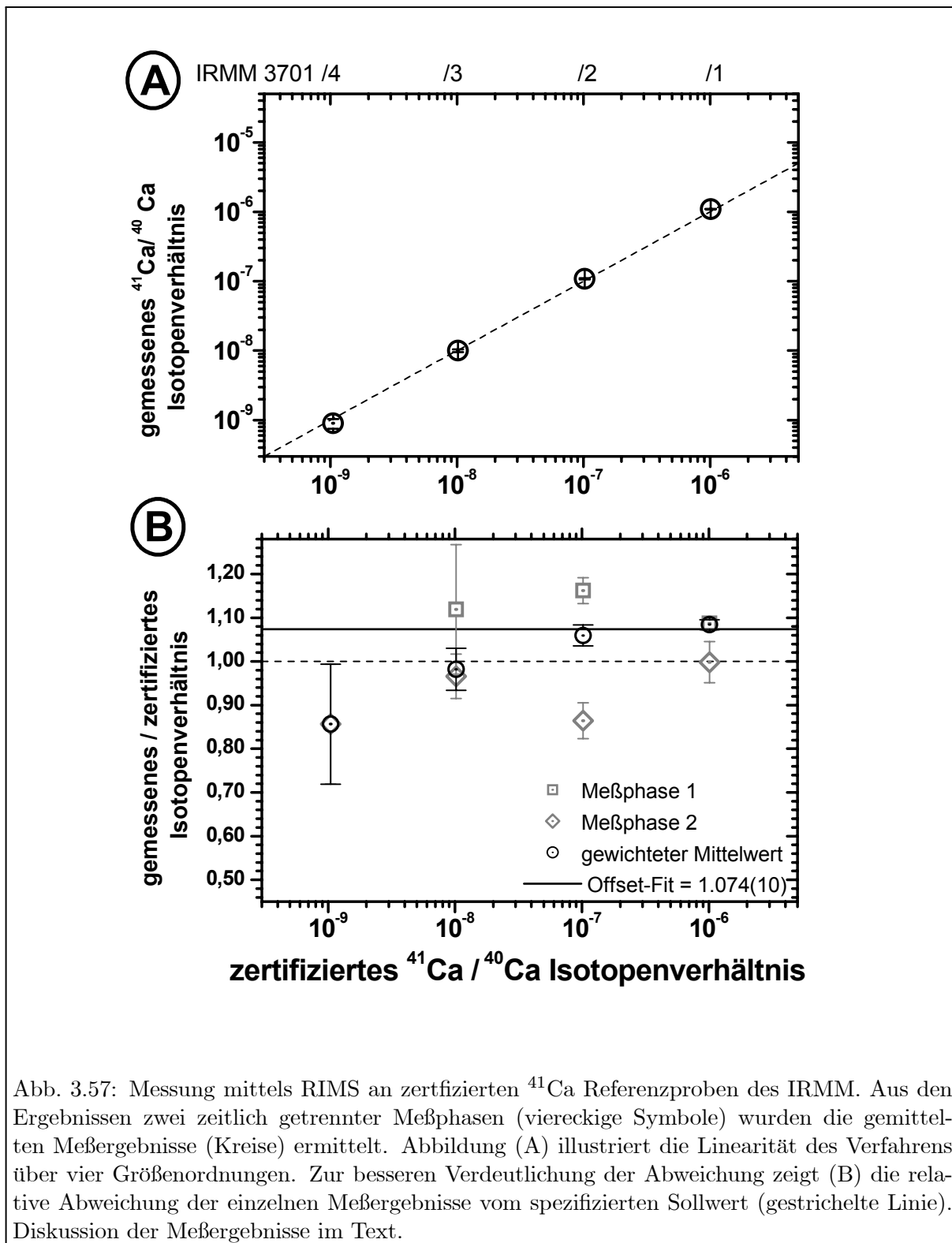
Ausgangspunkt der in Abbildung 3.9 gezeigten Lösung waren 6 g zu $> 99,998\%$ hochangereichertes ^{40}Ca . Dieses wurde in Form von CaO für etwa 3 Jahre im ORNL High Flux Isotope Reactor (HFIR) bestrahlt. Nach Abtrennung von Zink und Cadmium ging die abgebildete Lösung daraus hervor, von der Teile sowohl für die ^{41}Ca -Lebensdauerbestimmung [Pau91] als auch für die Verdünnungsreihe von Niishizumi [Nis00] verwendet wurden. Bei Ankunft am IRMM im Jahr 2002 enthielten die Lösungen insgesamt 25 ml zu 12500 ppm Ca. Nach Reinigung von Nickel-Rückständen wurde das Isotopenverhältnis der Ursprungslösung mittel TIMS bestimmt. Es wurde ein Isotopenverhältnis von $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ von 0,012792(61), entsprechend $^{41}\text{Ca}/^{tot}\text{Ca}$ von 0,012501 festgestellt, was in guter Übereinstimmung mit Messungen am ANL steht, aber um etwa 1,5 % von den Messungen in [Nis00] abweicht. Von der gereinigten Stammlösung wurde eine Verdünnungsreihe mit insgesamt acht Referenzproben erstellt, von der jeweils eine Probe einer Größenordnung im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-13} entspricht. Tabelle 3.7 zeigt die Auflistung der zertifizierten Isotopenverhältnisse und die Nomenklatur der Proben. Eine genaue Beschreibung zur Quantifizierung, Herstellung und Fehlerabschätzung ist in [Hen05] gegeben. Jede dieser Proben ist in 0,5 molarer HNO_3 gelöst und enthält 2000 ppm Ca, entsprechend 3×10^{17} Teilchen pro 10 μl Lösung. Insgesamt wurden 5 Liter jeder Referenzprobe hergestellt, die zu jeweils 100 ml auf die ETHZ und die Arbeitsgruppe LARISSA aufgeteilt wurden. Die restlichen Lösungen sind als Referenzset kommerziell über das IRMM erhältlich.

In zwei unabhängigen Meßphasen mit viermonatiger Unterbrechung wurden die Referenzproben IRMM-3701/1 bis IRMM-3701/3 vermessen. Nur in der letzten Meßphase wurde zusätzlich IRMM-3701/4 untersucht. In beiden Meßphasen wurde jeder Standard mindestens zweimal und maximal bis zu viermal vermessen. Die zu jeweils einer Probe gehörigen aufeinanderfolgenden Einzelmessungen wichen dabei nie um mehr als 10 % voneinander ab. Als Meßfehler wurden nur die Poisson-Fehler der Zählstatistik berücksichtigt. Diese Poisson-Fehler der Einzelmessungen dienten als Gewichtung zur Berechnung der fehlergewichteten Mittelwerte für jeweils einen Meßrun. Die Ergebnisse der zwei Meßruns sind in Abbildung 3.57 als Vierecke dargestellt. Aus den derart erzielten, getrennten Mittelwerten der unterschiedlichen Meßphasen wurde

Tabelle 3.7: Isotopenverhältnisse der vom IRMM zertifizierten ^{41}Ca Verdünnungsreihe.

Referenz-Material	Isotopenverhältnis $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$
IRMM-3701/1	$1,0114(68) \times 10^{-6}$
IRMM-3701/2	$1,0235(69) \times 10^{-7}$
IRMM-3701/3	$1,0181(69) \times 10^{-8}$
IRMM-3701/4	$1,0479(71) \times 10^{-9}$
IRMM-3701/5	$1,0520(71) \times 10^{-10}$
IRMM-3701/6	$1,0913(74) \times 10^{-11}$
IRMM-3701/7	$1,0549(72) \times 10^{-12}$
IRMM-3701/8	$1,0524(71) \times 10^{-13}$

wiederum der endgültige fehlergewichtete Mittelwert der RIMS-Messungen an den IRMM-Standards berechnet. Die derart erzielten Meßergebnisse gegen die zertifizierten Werte des IRMM sind als schwarze runde Punkte in Abbildung 3.57 (A) und (B) eingezeichnet. Eine durchgezogene Ursprungsgerade mit Steigung 1 soll in Abbildung 3.57 (A) die auf den ersten Blick gute Linearität des RIMS Meßverfahrens zeigen. Da Abweichungen in dieser doppeltlogarithmischen Darstellung schwer zu erkennen sind, wurde in Abbildung 3.57 (B) die relative Abweichung der Meßergebnisse gegen die zertifizierten Isotopenverhältnisse geplottet. Um einen konstante systematische Abweichung des Meßverfahrens zu ermitteln, wurde ein konstanter Offset an die Datenpunkte gefittet, was als durchgezogene Linie in Abbildung 3.57 (B) dargestellt ist. Demnach ergäbe sich aus diesen Messungen eine konstante, systematische Meßungenauigkeit von $(+7,4 \pm 1,0) \%$. Gemäß der in Kapitel 3.7.2.3 abgeschätzten systematischen Ungenauigkeit von etwa 7 % läge dies noch innerhalb des $1\text{-}\sigma$ Fehlerbalkens der RIMS. Jedoch ist in Abbildung 3.57 (B) ein scheinbar klarer Trend zu beobachten, der für geringere zertifizierte Isotopenverhältnisse kleiner werdende gemessene Isotopenverhältnisse vermuten läßt und einen konstanten Offset als Hauptursache von Meßabweichungen fraglich erscheinen läßt. Dieser Beobachtung muß entgegengehalten werden, daß die gemittelten Ergebnisse der einzelnen Meßphasen bereits um bis zu 15 % von dem als gestrichelte Linie eingezeichneten Sollwert abweichen, wobei diese Abweichungen sich jedoch durch den zufälligerweise für alle drei in beiden Meßphasen gemessenen Punkte entgegengesetzten Trend der jeweils anderen Meßphase kompensierten. Daher weisen die über alle Werte gemittelten Meßergebnisse kleinere Abweichungen von der Referenz auf. Durch die uneinheitliche Streuung der einzelnen Meßphasen lassen sich auch eine Nichtlinearität im Detektor und eine systematisch falsche Totzeitkorrektur als Ursachen für den beobachteten Trend ausschließen, da in diesem Fall auch die Punkte der einzelnen Meßphasen systematisch zu kleineren Isotopenverhältnissen hin fallen sollten. Dies kann aber aus der Beobachtung von Graph 3.57 (B) nicht bestätigt werden. Der signifikante Ausreißer IRMM 3701/4 wurde zudem bisher nur in einer Meßphase vermessen und hat durch die hierbei auftretende geringe Zählstatistik einen doppelt so großen Fehler verglichen mit den anderen Datenpunkten. Dennoch kann ein Trend nicht völlig ausgeschlossen werden. Hier können auch die in Kapitel 3.7.1 beschriebenen Vergleichsmessungen mit der AMS ein Indiz sein. Dort wurde bereits zuvor im Isotopenverhältnisbereich von $10^{-10} \text{ }^{41}\text{Ca}/^{\text{tot}}\text{Ca}$ eine Abweichung von etwa -7% festgestellt. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der oben gefitteten konstanten Abweichung aus den Messungen der IRMM-Proben. Die Messungen von Referenzproben mit niedrigeren $^{41}\text{Ca}/^{\text{tot}}\text{Ca}$



Isotopenverhältnisse zur weiteren Untersuchung dieser Meßungenauigkeiten stehen noch aus.

Durch die Verteilung und Messung der vom IRMM zertifizierten Verdünnungsreihe ist es möglich,

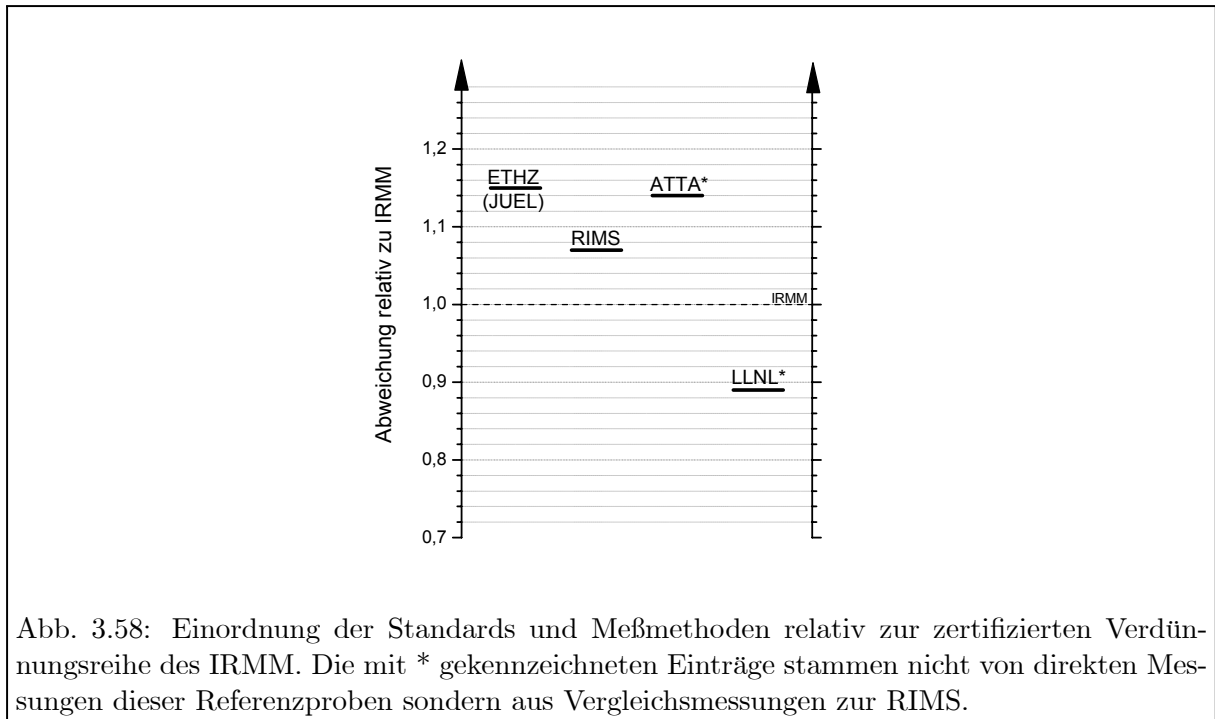


Abb. 3.58: Einordnung der Standards und Meßmethoden relativ zur zertifizierten Verdünnungsreihe des IRMM. Die mit * gekennzeichneten Einträge stammen nicht von direkten Messungen dieser Referenzproben sondern aus Vergleichsmessungen zur RIMS.

alle eingesetzten Meßeinrichtungen zur Bestimmung von $^{41}\text{Ca}/^{tot}\text{Ca}$ Isotopenverhältnissen nach ihrer systematischen Meßabweichung einzuordnen. Eine vorläufige Übersicht (Stand 3/2005) über die im Rahmen dieser Arbeit verglichenen Einrichtungen ist in Abbildung 3.58 gegeben. Bei Messungen der IRMM-Proben im direkten Vergleich zu den dortigen JUEL-Hausstandards an der ETHZ hat sich gezeigt, daß die in Kapitel 3.1.3.5 beschriebenen JUEL-Standards etwa 15 % zu hoch in ihrem Isotopenverhältnis angenommen wurden. Will man einen einheitlichen Offset für alle Meßbereiche definieren, wie im obigen Fit zu Abbildung 3.57 diskutiert, liefert die RIMS 7,4 % zu hohe Meßergebnisse. Rechnet man hierzu die in Kapitel 3.7.1 aus den Vergleichsmessungen gefittete Abweichung von 7 % der AMS zu RIMS hinzu, ergibt sich daraus wiederum eine angenommene Abweichung der AMS von 14,4 %. Dies ist konsistent mit den oben genannten 15 % aus den direkten Messungen der AMS zwischen IRMM- und JUEL-Standard, wodurch der Fit eines konstanten Offsets in Abbildung 3.57 gestützt wird. Die mit Stern (*) gekennzeichneten Einträge entspringen keiner direkten Messung der IRMM-Referenzproben an diesen Einrichtungen. Die ATTA-Einordnung wurde berechnet aus der Abweichung der RIMS in Mainz und den in Kapitel 3.56 beschriebenen Vergleichsmessungen zum ATTA-System für ^{41}Ca am ANL. Auf gleichem Wege wurde die Zuordnung der AMS-Anlage am LLNL vorgenommen. Hierbei wurde zum Offset der RIMS eine in Vergleichsmessungen an Urinproben [Mue03] beobachtete Abweichung von -18% hinzuaddiert. Im Rahmen von Kollaborationen, in denen beispielsweise Meßkapazitäten auf unterschiedliche Labors aufgeteilt würden, wäre durch Division der Meßergebnisse durch die in Abbildung 3.58 gezeigten Abweichungen ein laborübergreifender Vergleich der Resultate miteinander bzw. mit den zertifizierten Proben des IRMM möglich.

3.8 Zusammenfassung und Ausblick zur hochauflösenden RIMS

Mit der auf Diodenlaser in Kombination mit einem Quadrupol-Massenspektrometer basierenden RIMS ist ein kompaktes und hochauflösendes Verfahren zum Ultrapurennachweis von ^{41}Ca realisiert worden. Nach einer detaillierten Beschreibung der einzelnen Komponenten des Aufbaus wurden die Spezifikationsmessungen bezüglich Effizienz der Methode, Selektivität der optischen Anregung und Sättigungsleistungen der einzelnen Anregungsschritte vorgestellt. Die für eine Messung von $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ -Isotopenverhältnissen notwendigen vorbereitenden Schritte und das Meßverfahren aus alternierenden Sprungscans auf drei unterschiedlichen Meßkanälen wurden illustriert.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertationen wurde die hochauflösende RIMS mit jeweils einem Vertreter aller übrigen existierenden Meßmethoden zur Isotopenverhältnismessung von ^{41}Ca im Ultrapurenbereich verglichen. Mit der renommierten AMS-Anlage an der ETH Zürich wurden Wirkungsquerschnittsproben für kosmochemische Fragestellungen mit beiden Verfahren gemessen und erfolgreich verglichen. Eine gleichfalls gute Übereinstimmung der gemessenen Isotopenverhältnisse wurde mit der ATTA am ANL in Chicago erzielt. Hierzu wurden drei Urinproben aus dem OSTEODIET-Projekt ausgetauscht.

Im Rahmen einer internationalen Kollaboration konnte ^{41}Ca als neuer Tracer für die Osteoporose-Forschung und -Prävention etabliert werden. Die Vorbereitung der RIMS-Apparatur auf einen Routinebetrieb für die Untersuchungen von ^{41}Ca -Ausscheidungen an Urinproben des zugrundeliegenden OSTEODIET-Projekts und die Durchführung von über 300 Einzelmessungen waren Hauptbestandteile dieser Arbeit. Trotz Schwächen im Studien-Design der Kollaboration, konnte die analytische Anwendbarkeit der RIMS für biomedizinische Untersuchungen bewiesen werden.

Mittels zertifizierter Referenzproben ist es nun erstmals möglich, alle ^{41}Ca -Meßaufbauten aufeinander zu kalibrieren. In ersten Messungen hierzu konnte die Abweichung der RIMS von diesen Standards in einem Isotopenverhältnis bis zu 10^{-9} kalibriert werden. Das Vermessen der verbliebenen Standards, die bis in einen Bereich von 10^{-13} $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ reichen, steht noch aus. Dieser Bereich des Isotopenverhältnisses wird durch den erfolgreichen Test und Einsatz eines elektrostatischen Quadrupol-Umlenkens nun zugänglich. In ersten Testmessungen an metallischem Calcium konnte die Nachweisgrenze auf etwa 2×10^{-13} gesenkt werden. Limitiert wird die Nachweisgrenze derzeit durch die Dunkelzählrate des Channeltrons. Für eine weitere Absenkung stehen drei mögliche Ansätze offen: 1) Verwendung eines selektiven Detektorsystems, das zwischen Untergrundsignal und echtem ^{41}Ca -Signal unterscheiden kann, wie es etwa in der ATTA realisiert wurde, 2) Erreichen eines größeren Atomdurchsatzes der Atomstrahlquelle bei gleichbleibender Effizienz des Verfahrens oder 3) Steigerung der Effizienz des RIMS-Aufbaus bis in den Prozent-Bereich, wie es bereits erfolgreich am Aufbau am PNL, Richland [Bus01] demonstriert wurde.

Erste Ansätze hierfür sind bereits in Vorbereitung [Tie05]. Im Rahmen einer anschließenden Diplomarbeit wird versucht durch transversales Kühlen eine Kollimation des Atomstrahls aus der Quelle in die Wechselwirkungsregion zu erreichen. Zusätzlich bietet diese Methode durch das isotopenselektive Wechselwirken der Atome mit dem Kühlaser einen zusätzlichen isotopenselektiven Schritt, der die Auflösung der Methode weiter erhöhen könnte.

Das Potential und die Handhabbarkeit des Verfahrens sind im Rahmen der Dissertation eindeutig

gezeigt worden. Ob eine vollständige Automatisierung des Verfahrens bis hin zur kommerziellen bzw. routinemäßigen Anwendung der hochauflösenden RIMS prinzipiell bzw. im Rahmen einer universitären Entwicklung möglich ist, bleibt weiterhin offen.

.

Kapitel 4

Entwicklung einer Titan:Saphir-Laserionenquelle

4.1 Motivation und Einleitung

Eine komplementäre Anwendung zum im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Ultraspurenachweis radioaktiver Isotope, ist der Einsatz der Laserionisation bei der Erzeugung von radioaktiven Ionenstrahlen. Dabei sind sowohl die theoretischen Grundlagen als auch die Prinzipien der resonanten, selektiven Laseranregung und Ionisation aus Kapitel 2.1 für dieses Anwendungsgebiet gleichermaßen gültig. Interessant wird eine solche sogenannte resonante Laserionenquelle (engl.: Resonance Ionization Laser Ion Source, RILIS) für alle jene Anwendungen, die eine Quelle erfordern, die folgenden vier Bedingungen genügt:

1. Hohe Effizienz der Ionisation,
2. schnelle Ionisation ohne Verzögerung zwischen Verdampfung des Atoms und Ionisation,
3. hohe Selektivität eines Elements oder Isobars gegenüber einer um mehrere Größenordnung größeren Kontamination durch andere Elemente bzw. Moleküle und
4. möglichst geringe Komplexität des Aufbaus in der heißen und möglicherweise hochradioaktiven Umgebung der Quelle.

Dieses Anforderungsprofil entspricht exakt den Zielsetzungen einer idealen Ionenquelle für sogenannte on-line Einrichtungen. Dort werden durch Beschuß von Targets mit hochenergetischen geladenen Teilchen durch Spallation, Fragmentation oder Spaltung in einem Target sowohl stabile, als auch kurzlebige radioaktive Isotope erzeugt. Aufgrund der kurzen Lebensdauer und der geringen Bildungsquerschnitte dieser radioaktiven Isotope müssen diese möglichst schnell und effizient ionisiert und mittels eines Massenseparators hoher Transmissions an nachfolgende atom- oder kernphysikalische Experimente weitergeleitet werden. Je nach Produktionsmechanismus unterteilt man diese on-line Einrichtungen in sogenannte **in-flight** oder **ISOL** Einrichtungen (engl.: ISOL=Isotope Separator On-Line). Die Unterschiede der beiden Methoden sind aus Abbildung 4.1 zu entnehmen. Leichte bis mittelschwere Ionen werden bei der **in-flight** Methode mit einer Energie von bis zu 1 GeV/Nukleon auf ein dünnes Target geschossen. Die entstehenden

Reaktionsprodukte werden durch die verbleibende kinetische Energie des Projektils oder durch Rückstoß aus dem Target freigesetzt und mittels einer Ionenoptik abgezogen. Eine weitere Ionenquelle im klassischen Sinne, das bedeutet daß Atome oder Ionen durch Heizen und Kontakte mit Wänden freigesetzt werden müssen, ist nicht notwendig. Dadurch wird der Zugang zu radioaktiven Isotopen mit Lebensdauern im Regime unter $10 \mu\text{s}$, aber auch zu schwer schmelzenden, sogenannten refraktären Elementen möglich. Die **ISOL** Technik bedient sich der Spaltung schwerer Kerne in dicken Targets durch den Beschuß mit hochenergetischen Protonen im Energiebereich von üblicherweise 500 MeV bis 1 GeV. Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte werden durch ein Transfer-Röhrchen in die eigentliche Ionenquelle überführt und dort freigesetzt. Durch die Verzögerungen beim Ausheizen der Atome aus dem dicken Target sind nur radioaktive Isotope mit einer Lebensdauer von typischerweise 100 ms und länger mit der ISOL Methode zugänglich. Refraktäre Elemente, wie beispielsweise Ta, W, Tc etc., sind aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes mittels ISOL kaum zugänglich. Die erzeugten Ionen werden anschließend durch eine Extraktions-Ionenoptik auf Energien von 30 – 60 keV beschleunigt und in einem Dipol-Magnet-Separator nach ihren Massen getrennt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die resonante Laserionenquelle ausschließlich an ISOL-Aufbauten demonstriert. Folglich wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels der Schwerpunkt auf diese Methode gelegt und die in-flight Technik nicht weiter verfolgt.

4.1.1 Ionisationsmechanismen von on-line Ionenquellen

Zur Ionisation an ISOL-Quellen finden drei unterschiedliche physikalische Methoden Verwendung, die im folgenden Abschnitt kurz beschreiben werden sollen. Einen groben Trend über die bevorzugten Ionisationsmechanismen für die unterschiedlichen Element-Gruppen gibt Abbildung 4.2. Mit Dreiecken sind jene Elemente markiert, die bevorzugt mittels Oberflächen- oder Plasmaionisation ionisiert werden. Die mittels resonanter Lasereinstrahlung effizient ionisierbaren Elemente sind durch einen Punkt markiert.

Die experimentell am einfachsten realisierbare Methode ist die **Oberflächenionisation** von Elementen mit niedrigem Ionisationspotential und niedrigem Schmelzpunkt an heißen Oberflächen. Das Verhältnis aus freigesetzten Oberflächenionen $N_{\text{Oberflächenionen}}$ zu neutralen Atomen N_{Atome} an einer heißen Oberfläche wird beschrieben durch die Langmuir-Gleichung 3.5. Die Effizienz der Oberflächenionisation ist demnach hoch, wenn die Austrittsarbeit (Φ) des Quellenmaterials hoch und das Ionisationspotential (IP) des zu ionisierenden Atoms gering ist. Entsprechend werden üblicherweise Wolfram- oder Tantal- Oberflächenionenquellen on-line erfolgreich für Alkali-

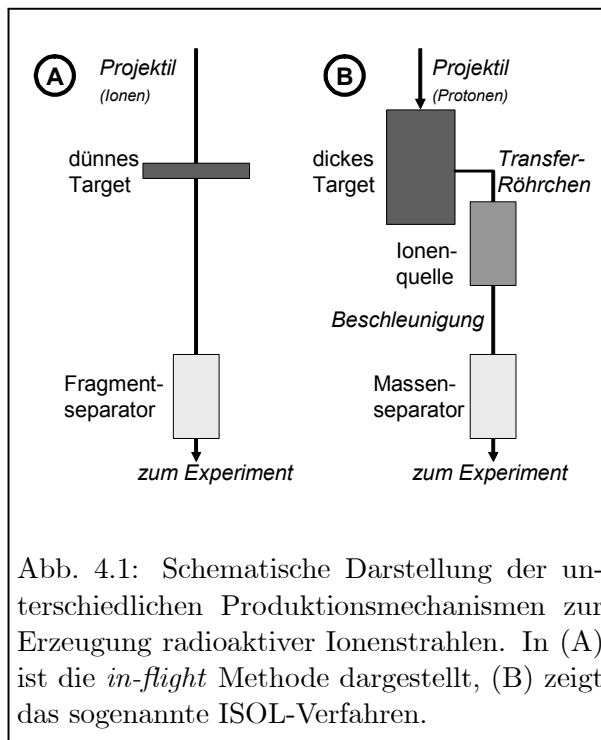
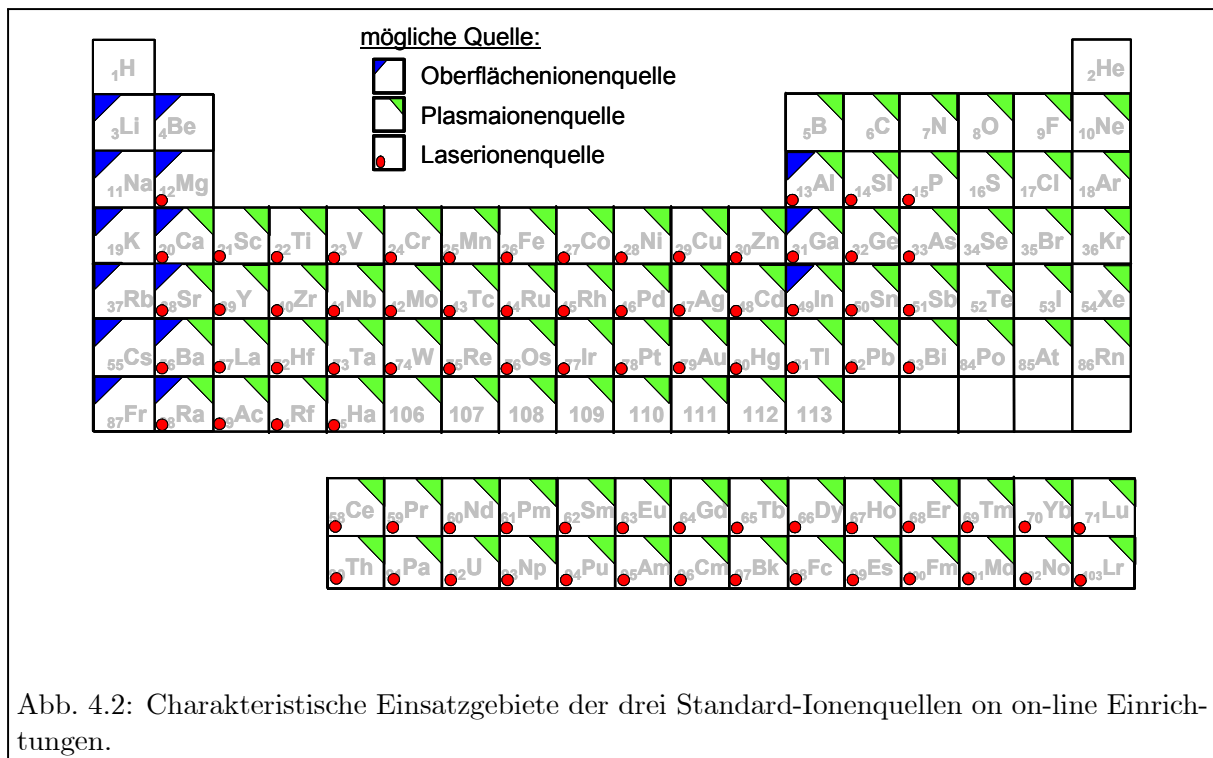


Abb. 4.1: Schematische Darstellung der unterschiedlichen Produktionsmechanismen zur Erzeugung radioaktiver Ionenstrahlen. In (A) ist die *in-flight* Methode dargestellt, (B) zeigt das sogenannte ISOL-Verfahren.



und Erdalkali-Elemente eingesetzt. Nachteil einer solchen Quelle ist eine fehlende Selektivität des Verfahrens, die es nur mittels verschiedener chemischer Tricks erlaubt, die Ionisation des einen oder anderen Isobars zu unterdrücken.

Ein weiterer etablierter Ionenquellentyp sind **Plasma-Ionenquellen**¹, die in verschiedensten Ausführungen eingesetzt wird. Das Grundprinzip beruht auf durch elektromagnetische Felder aufgeheizten freien Elektronen, die beim Stoß mit neutralen Atomen durch sogenannte Elektronenstoßionisation oder sogar Bogenentladungen Elektronen aus den Atomen heraus schlagen und sie damit ionisieren. Der Anwendungsbereich liegt sowohl bei nicht-metallischen Elementen, die chemisch stark reaktiv sind (beispielsweise C, N, O, Se u.a.) als auch bei metallischen Elementen, die leicht Moleküle bilden (wie etwa SrF^+ , YF^+ , BaF^+ , Lanthaniden-Oxide oder -Fluoride) [Koe02]. Ähnlich der Oberflächenionisation fehlt auch dieser Methode generell jegliche Selektivität in der Ionisation und damit eine Isobarenunterdrückung gegenüber den um Größenordnungen häufiger produzierten stabileren Isotopen.

Demgegenüber steht die inhärente Element-Selektivität der **resonanten Laserionisation**. Sie nutzt, wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben, den atomphysikalischen Fingerabdruck: die unterschiedlichen Energieniveaus der verschiedenen Elemente. Die dadurch erzielte Selektivität erlaubt die Unterdrückung der jeweils um mehr als eine Größenordnung häufiger produzierten, langlebigeren Nachbarisobare. Dadurch werden verschiedene on-line Experimente erst möglich, wie beispielsweise in [Fed97] beschrieben. Angewendet werden kann die Laserionenquelle bei all jenen Metallen, die ein Ionisationspotential zwischen 6 – 10 eV und einen niedrigen Dampfdruck bei Temperaturen unter 2000 K aufweisen. Erste Anregungsschritte in Nicht-Metallen hingegen

¹Elektron-Zyklotron-Resonanz (EZR) Quellen, *Electron-Beam-Ion-Source* (EBIS) und *Forced-Electron-Beam-Ion-Arc-Discharge* (FEBIAD) Quellen, etc. seien hier unter dem Begriff dem allgemeinen Begriff der Plasma-Ionenquelle zusammengefasst.

liegen üblicherweise im UV- bis tiefem UV-Bereich ($\lambda_1 \leq 220$ nm) und sind daher nur bedingt für effiziente Laseranregung zugänglich. Die Limitierung der Selektivität der Laserionenquelle ergibt sich aus einer durch die hohen Quellentemperaturen nie völlig zu unterdrückenden Oberflächenionisation störender Isobare in der Quelle, auf die in Kapitel 4.1.3.1 noch näher eingegangen wird.

4.1.2 Grundlagen der Laserionisation an on-line Quellen

Aus dem Fluß der Photonen pro Fläche und Zeit und der Fluenz, d.h. der Anzahl der Photonen pro Fläche und Laserpuls, ergeben sich die minimalen Leistungsanforderungen eines Lasersystems zur effizienten Laserionisation in der Quelle. Hierzu wird im folgenden Abschnitt der Herleitung von [Dup97] gefolgt. Abbildung 4.3 zeigt den Fall eines idealisierten zweistufigen Anregungsschemas mit einem resonanten ersten Anregungsschritt. F ist der Fluß der Photonen für den Ionisationsschritt, σ_{Ion} der Wirkungsquerschnitt für die Ionisation und β charakterisiere die Verlustrate in metastabile Fallenzustände, aus denen eine Ionisation nicht mehr möglich ist. Die Fluenz der Photonen im Ionisationsschritt sei mit φ bezeichnet. Aus Ratengleichungen leitet sich für eine effiziente Ionisation die anschauliche und leicht verständliche Bedingung

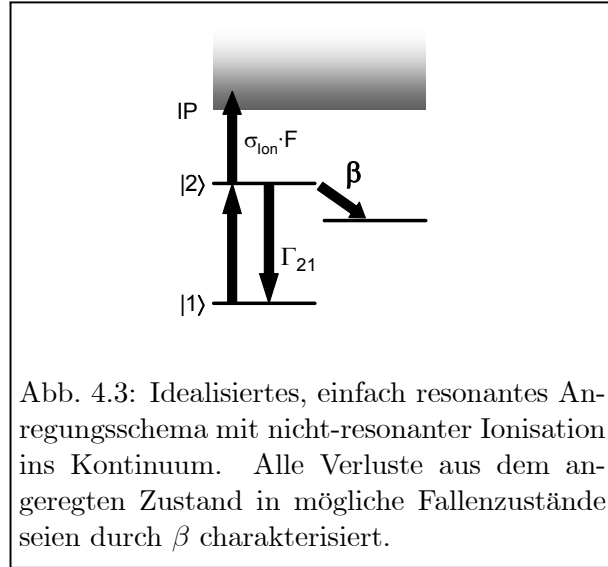


Abb. 4.3: Idealisiertes, einfach resonantes Anregungsschema mit nicht-resonanter Ionisation ins Kontinuum. Alle Verluste aus dem angeregten Zustand in mögliche Fallenzustände seien durch β charakterisiert.

die anschauliche und leicht verständliche Bedingung

$$\sigma_{Ion} \cdot F \gg \beta \quad (4.1)$$

für den Fluß F her. Daraus folgt, daß dann die Wahrscheinlichkeit für eine Ionisation aus dem angeregten Zustand $\sigma_{Ion} \cdot F$ sehr viel höher als die Verlustrate aus dem angeregten Zustand ist. Gleichfalls aus Ratengleichungen ergibt sich für die Fluenz der Photonen im Ionisationsschritt:

$$\sigma_{Ion} \cdot \varphi \cdot \frac{g_2}{(g_1 + g_2)} \gg 1 \quad (4.2)$$

mit g_1 und g_2 dem statistischen Gewicht des Grund- bzw. ersten angeregten Zustands. Das Produkt $\sigma_{Ion} \cdot \varphi$ entspricht der Anzahl der Photonen, die im Mittel auf ein Atom treffen. Unter Berücksichtigung der Entartung des Grund- und angeregten Energieniveaus, entspricht Formel 4.2 der Bedingung, daß mehr als ein Photon mit einem Atom für eine effiziente Anregung in Wechselwirkung tritt.

Typische Zahlenwerte für den Wirkungsquerschnitt σ_{Ion} der nicht-resonanten Ionisation liegen in der Größenordnung von 10^{17} cm², während als Verlustrate aus dem ersten angeregten Zustand $\beta = 10^6$ s⁻¹ angenommen sei. Damit ergibt sich aus Gleichung 4.1 ein Fluß von 10^{23} 1/(cm²s), was bei einem Strahldurchmesser von typischerweise 1 mm² und einer charakteristischen Energie der Photonen im sichtbaren Bereich von 3 eV einer Laserleistung von $\gg 500$ W entspricht, die für eine resonante Ionisation mit kontinuierlichen Wellen (cw) notwendig wäre. Diese Laserleistung ist technisch kaum zu realisieren und in der Handhabung zudem äußerst kompliziert. Für gepulste Lasersysteme mit Pulslängen in der Größenordnung von 10 ns, wie sie für

Farbstoff- oder Titan:Saphir(Ti:Sa)-Laser charakteristisch sind, reduziert sich die aus Gleichung 4.1 benötigte Energie zu $\gg 5 \mu\text{J}/\text{Laserpuls}$. In diesem Fall gibt Gleichung 4.2 die untere Schwelle der Fluenz zu $> 0,5 \text{ mJ}/\text{Laserpuls}$ vor. Dies ist mit gepulsten Lasern technisch verhältnismäßig leicht realisierbar. Dementsprechend empfiehlt sich für eine effiziente nicht-resonante Ionisation der Atome im letzten Schritt die Verwendung von gepulsten Lasern.

Ein weiteres Kriterium bei der Wahl des idealen Lasersystems für eine effiziente Anregung und Ionisation der Atome ist die Anpassung der spektralen Laserbreite an die Linienbreite des Atomensembles. Nur wenn die spektrale Breite des Lasers in etwa der Linienbreite des erwarteten Linienprofils der Atome entspricht, kann die volle Laserleistung zur Anregung und Ionisation der Atome genutzt werden. An gerichteten, kollimierten Atomstrahlen mit Linienbreiten von in der Größenordnung $\leq \text{GHz}$ eignen sich bevorzugt kontinuierliche Laser mit entsprechender Linienbreite für eine effiziente Anregung. In einem ungerichteten Atomdampf hingegen werden verbreiterte Gaußprofile mit charakteristisch einigen GHz Linienbreiten erwartet. Daher eignen sich gepulste Laser mit spektralen Laserlinienbreiten von $\leq 10 \text{ GHz}$ ideal für die Anregung solcher ungerichteter Atomensembles, wie sie etwa im Ionisator-Röhrchen einer Laserionenquelle vorliegen.

Die Vorzüge aus der leichteren technischen Umsetzung der aus der Fluß- und Fluenz-Bedingungen hergeleiteten Laserleistung sowie einer angepaßten Laserlinienbreite haben dazu geführt, daß sich gepulste Laser für die unterschiedlichen Laserionenquellen weltweit durchgesetzt haben.

Der Nachteil gepulster Lasersystem ist der sogenannte *duty-cycle*, d.h. der Quotient aus der kurzen Dauer der Laserpulse verglichen mit der Zeitspanne zwischen zwei aufeinanderfolgenden Laserpulsen. Der duty-cycle liegt bei 10^{-7} für langsame, im Hz-Regime operierende Lasersysteme und erreicht maximal etwa 10^{-3} für hochrepetierende 10-kHz-Systeme. Die in dieser Zeit in der Quelle kontinuierlich erzeugten Atome werden nicht angeregt und ionisiert und verlassen die Quelle als neutrale Atome. Sie tragen somit zu einem Verlust der Effizienz je nach Lasersystem und dessen Repetitionsrate um bis zu 10^{-4} bei [Dup97]. Um die Wechselwirkungszeit der Atome mit dem Laserlicht zu vergrößern und damit den duty-cycle zu kompensieren, gibt es drei Ansätze:

Die Atome werden auf einer Oberfläche aufgefangen und **synchronisiert** auf die resonanten Laserpulse wieder freigesetzt. Dies kann beispielsweise durch **Desorption** mit einem leistungsstarken Laser geschehen. Die in einer Wolke über der Oberfläche freigesetzten Atome wechselwirken dann mit den entsprechend synchronisierten Anregungs- und Ionisationslasern. Dieses Verfahren wird auch für analytische Methoden im Rahmen von erweiterten MALDI (matrix assisted laser desorption ionization)-Geräten [Mau05] eingesetzt, hat aber noch keine Umsetzung als primäre on-line Ionenquelle gefunden.

Anstelle einer Synchronisation von Laser und Freisetzung der Atome kann eine höhere Wechselwirkungszeit auch durch Speicherung der Atome realisiert werden, so daß sie mehreren Laserpulsen ausgesetzt werden. Eine Realisierung dieses Ansatzes bietet die **Ion Guide Isotope Separator On-line** (IGISOL)-Technik [Den97, Aey01]. Bei dieser eher zur in flight-Technik gehörigen Methode werden die durch Rückstoß aus dem Target freigesetzten Atome in einem Buffer-Edelgas thermalisiert, neutralisiert und für 25 ms gespeichert. Binnen dieser Speicherzeit sind Laserrepetitionsraten von 40 Hz ausreichend. Eine entsprechende Laserionenquelle wird

in Louvain-la-Neuve (Belgien) betrieben, bei der zwei Excimer-Pumplaser mit 30 – 200 Hz Repetitionsraten zwei kommerzielle Farbstofflaser pumpen [Kud98, Kud03]. Die erste IGISOL Quelle überhaupt wurde an der Universität Jyväskylä (Finnland) realisiert. Hierfür befindet sich derzeit eine hochrepetierende Laserionenquelle im Aufbau, die aus einer Kombination von Farbstofflasern mit Ti:Sa-Lasern besteht.

Der am weitesten verbreitete Ansatz, um die Wechselwirkungszeit der Atome mit den gepulsten Lasern einer Laserionenquelle zu erhöhen, ist die Verwendung eines engen Röhrchens, wobei der Durchmesser des Austrittslochs auf den Durchmesser der Laserstrahlen angepaßt ist. Beim Transfer von Wand zu Wand sind die Atome immer wieder den Laserstrahlen ausgesetzt bis sie endgültig ionisiert werden. Ein Röhrchen mit einer um ein Vielfaches größeren Länge als Durchmesser erhöht die notwendige Zahl von Stößen der Atome und damit die Wahrscheinlichkeit für die Bestrahlung des Atoms mit den gepulsten Lasern. Um trotz der vielen Wandstöße kurzlebige Isotope in einen Ionenstrahl zu überführen, muß die Temperatur des Röhrchens ausreichend hoch sein, um die Wandhaftungszeiten an der Oberfläche zu minimieren. Dieses Quellen-Design wird daher **hot-cavity** genannt. Verschiedenste Formen des hot cavity Designs werden weltweit für on-line und off-line Laserionenquellen in Gatchina (Rußland) [Bar97, Bar98], am JAERI in Takasaki (Japan) [Koi97, Koi03], an der ISOLDE in Genf (Schweiz) [Mis93] und bis vor wenigen Jahren in Mainz am Institut für Kernchemie [Ame90, Sch92] eingesetzt.

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Messungen für neue Laserionenquellen beruhen auf letzteren hot-cavity Quellen, die im folgenden Kapitel näher beschreiben werden. Der Einsatz hochrepetierender Laser für IGISOL-Laserionenquellen wird in [Wie06, Kes07] beschrieben, aber in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

4.1.3 Hot-Cavity Laserionenquellen

Hot-Cavity Laserionenquellen haben ihre Vorteile gegenüber alternativen Quellen in den letzten Jahren eindrucksvoll demonstriert. Die auf diesem Prinzip beruhende Laserionenquelle an der ISOLDE / CERN bietet den Anwendern derzeit 22 verschiedene Elemente als Ionenstrahl an, die mit Effizienzen im Bereich von einigen Promille bis zu 30 % photo-ionisiert werden [Koe02]. Dabei werden abhängig vom untersuchten Element um mehrere Größenordnungen höhere Ausbeuten erzielt, als unter identischen Bedingungen mit Oberflächenionenquellen [Jok97]. Für mehr als zwei Drittel aller Anwendungen an der ISOLDE findet die Laserionenquelle Verwendung. Der Aufbau und die Eigenschaften einer typischen hot-cavity Quelle sollen hier anhand des Aufbaus des ORNL beschrieben werden, der als technische Schnittzeichnung in Abbildung 4.4 gezeigt ist.

Hochenergetische Protonen werden auf ein Target innerhalb des Target-Rohrs geschossen. Zusätzlich zur Wärmeentwicklung durch den auftreffenden Protonenstrahl wird das Target-Rohr entweder durch direkte Strom-Heizung oder wie im Falle des Aufbaus am ORNL durch indirektes radiatives Heizen erhitzt. Die aus dem Target austretenden Atome diffundieren durch ein senkrecht zur Projektil-Achse angebrachtes Transfer-Röhrchen in die eigentliche Ionisationsregion (Ionisator). Im direkten Vergleich zu hot-cavity Quellen der ISOLDE/CERN und von ISAC/TRIUMF ist das hier gezeigte Verhältnis aus der Länge des Transfer-Röhrchens zu der des Ionisators am ORNL ausgesprochen groß. Sowohl Transfer-Röhrchen als auch Ionisator werden durch eine direkte Strom-Heizung geheizt, die aufgrund der unterschiedlichen Materialdicken beide Segmente auf unterschiedliche Temperaturen bringt. Zur resonanten optischen Anregung

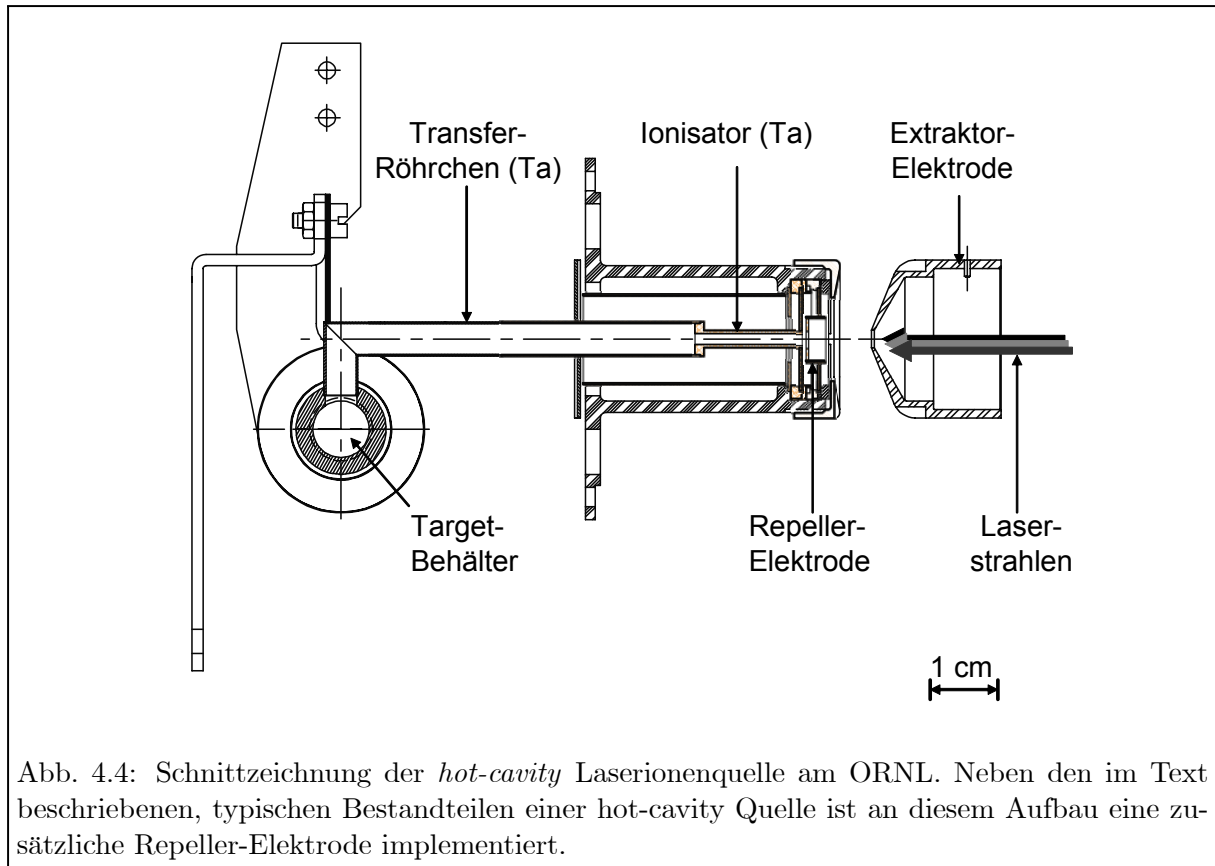


Abb. 4.4: Schnittzeichnung der *hot-cavity* Laserionenquelle am ORNL. Neben den im Text beschriebenen, typischen Bestandteilen einer hot-cavity Quelle ist an diesem Aufbau eine zusätzliche Repeller-Elektrode implementiert.

und Laserionisation werden die Laser anti-parallel zur späteren Ionenflugrichtung in den Ionisator eingekoppelt.

Für ein Lasersystem mit der Repetitionsrate R und einer Laserionisations-Effizienz $\varepsilon_{Photoion}$ pro Puls, läßt sich die bei einer thermischen Geschwindigkeit v der Atome die Effizienz der Ionisation im Ionisator der Länge L und mit dem inneren Durchmesser d abschätzen zu

$$\varepsilon_{Kapillare} = \frac{R \cdot \varepsilon_{Photoion}}{\left(R \cdot \varepsilon_{Photoion} + \frac{d \cdot v}{4L^2}\right)} \quad (4.3)$$

[Mis93]. Daraus zeigt sich, daß für eine möglichst hohe Effizienz $d \ll L$ gelten muß. Dies ist anschaulich verständlich, da die Flugdauer der Atome von Wandstoß zu Wandstoß mit etwa $1 - 10 \mu\text{s}$ kürzer als der zeitliche Abstand zweier Laserpulse ($100 \mu\text{s}$ für hochrepetierende Lasersystem) ist. Für $d \ll L$ führt ein Atom mehrere Wandstöße durch, bevor es den Ionisator verlassen kann, wodurch die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit mit den Laserstrahlen ansteigt. Dementsprechend hat der in Abbildung 4.4 gezeigte Ionisator eine Länge von $L = 30 \text{ mm}$ und einen inneren Durchmesser von nur $d = 3 \text{ mm}$.

Aus Gleichung 4.3 läßt sich auch die Notwendigkeit einer hohen Repetitionsrate für hot-cavity Laserionenquellen ableiten. Dies soll an einem Zahlenbeispiel mit realistischen Parametern demonstriert werden. Ausgehend von oben genannten Durchmesser d und Länge L des Ionisators läßt sich die Effizienz gemäß Formel 4.3 für Zinn-Atome ($m = 120 \text{ u}$) bei einer Temperatur

von 2300 K und einer angenommenen Laserionisations-Effizienz $\varepsilon_{Photoion} \approx 10\%$ für unterschiedliche Repetitionsraten R ausrechnen. Demnach ergibt sich für ein niedrig repetierendes 100 Hz Lasersystem eine obere Grenze der Effizienz von $\varepsilon_{Kapillare}^{100Hz} \approx 2\%$. Für ein hochrepetierendes 10 kHz Lasersystem berechnet sich eine Obergrenze der Effizienz von $\varepsilon_{Kapillare}^{10kHz} \approx 60\%$, was einen Effizienzgewinn von einem Faktor 30 gegenüber dem niedrig repetierendem Lasersystem darstellt. Eine weitere Erhöhung der Repetitionsrate erscheint wenig sinnvoll, da einerseits der Effizienzgewinn mit weiter steigender Repetitionsrate in Sättigung geht und andererseits eine weitere Erhöhung der Repetitionsrate eine Abnahme der Laser-Pulsenergie nach sich zieht.

Alle im Ionisator gebildeten Ionen werden durch zwei unterschiedliche Effekte aus der Quelle abgezogen. Der Großteil der Ionen wird durch den vom elektrothermischen Heizen hervorgerufenen Spannungsabfall entlang der Ionisator-Achse in Richtung Austrittsöffnung und Extraktionsoptik beschleunigt. Ein zweiter, geringerer Teil der Ionen wird bereits so weit in der Nähe des Austritts erzeugt, daß die Ionen durch die Randfelder der Extraktionsoptik im Ionisator direkt abgezogen werden können. Beide Klassen von Ionen können aufgrund ihrer Abzugszeit aus der Quelle unterschieden werden [Let03].

Frühe Untersuchungen an Oberflächenionenquellen haben demonstriert, daß die Effizienz der hot-cavity Quellen höher war, als theoretisch erwartet. Eine Erklärung hierfür wurde durch ein neutrales Plasma gegeben, das in Grundzügen beispielsweise in [Ame90, Mis93] oder im Detail in [Huy83, Kir90] beschrieben wird. Gemäß der Richardson-Gleichung stellt sich an einer heißen Oberfläche der Temperatur T und der Austrittsarbeit Φ eine Elektronendichte $n_e^{Surface}$ von

$$n_e^{Surface} = 2 \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot \exp \left(\frac{-\Phi}{kT} \right) \quad (4.4)$$

ein. Demnach ist die Elektronendichte umso größer, je geringer die Austrittsarbeit Φ des gewählten Wandmaterials ist. Mit steigender Temperatur der Quelle bildet sich damit ein geschlossenes Elektronenplasma parallel zur Oberfläche aus, dessen Potentialtiefe einige Volt beträgt und damit tiefer als die kinetische Energie der Atome ist. Wird ein Atom photoionisiert, vollzieht es keine weiteren Wandstöße mehr, in deren Folge es re-neutralisiert werden könnte, sondern bleibt in diesem Plasma-Führungsfeld transversal eingeschlossen. Infolge dessen wird beim Abzug beispielsweise durch ein schwaches Gleichspannungsfeld eine höhere Effizienz beobachtet, als ohne Plasma und durch multiple Wandstöße des Ions erwartet würde. Zusätzlich wird durch die fehlenden Wandstöße des Ions die mögliche Extraktionszeit aus der Quelle reduziert, was den Zugang zu kurzlebigen Isotopen verbessert.

Bei der Wahl des idealen Quellen-Materials gilt es demnach eine hohe thermische Belastbarkeit mit einer geringen Austrittsarbeit zu kombinieren. Neben refraktären Metallen wie Wolfram ($\Phi_W = 4,63$ eV), Niob ($\Phi_{Nb} = 4,02$ eV) und Tantal ($\Phi_{Ta} = 4,12$ eV) hat sich Tantal mit einem TaC-Überzug als ideales Material herausgestellt. Mit einer Austrittsarbeit von $\Phi_{TaC} = 3,65$ eV bildet es gemäß Formel 4.4 schon bei vergleichbar geringen Temperaturen ein dichtes Elektronenplasma aus, was über eine frühe Sättigung der Ionisationseffizienz in Abhängigkeit der Quellentemperatur beobachtet wurde [Mis93]. Dies ermöglicht den Betrieb der Quelle bei niedrigeren Temperaturen verglichen mit anderen Target-Materialien, wodurch die zur Laserionisation konkurrierende Oberflächenionisation minimiert werden kann. Weitere Ansätze zur Reduktion der Oberflächenionisation werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

4.1.3.1 Unterdrückung von Oberflächenionen

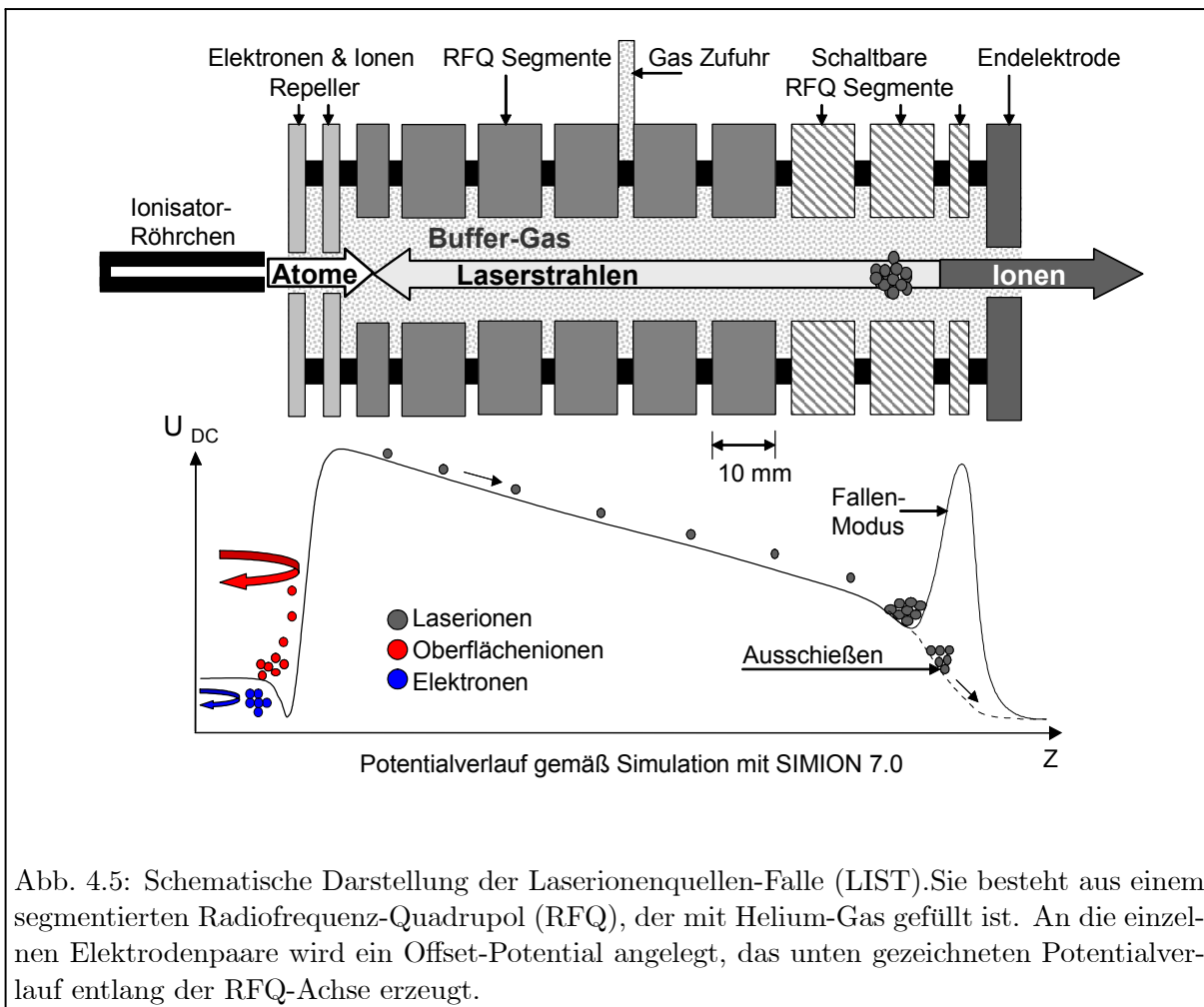
Trotz der in Kapitel 2.1 beschriebenen Selektivität der optischen Anregung ist eine Laserionenquelle bedingt durch die hohen Betriebstemperaturen innerhalb der Quelle in ihrer Selektivität beschränkt. Probleme machen Isobare mit höheren Bildungswahrscheinlichkeiten und niedrigeren Ionisationspotentialen, die leicht oberflächenionisiert werden können. Während bei niedrigen Temperaturen von 1600 K eine Selektivität von laser- zu oberflächenionisierten Atome am Beispiel Ytterbium zu $S \geq 10^4$ bestimmt werden konnte, verringert sich diese unter realistischen on-line Bedingungen. Bei typischen Temperaturen im on-line Betrieb von etwa 2300 K, die für hinreichend kurze Wandhaftszeiten zur Produktion kurzlebiger Isotope notwendig sind, verringert sich die Selektivität auf Werte um $S = 30$ [Mis93]. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, die unselektive Oberflächenionisation durch weitere Maßnahmen zu unterdrücken, um eine ausreichende Selektivität der Laserionenquelle zu erhalten. Vier verschiedene Ansätze hierfür sollen im Folgenden vorgestellt werden:

Bei fester Temperatur T in der Quelle wird das Verhältnis aus Oberflächenionen zu neutralen Atomen durch die Langmuir-Gleichung 3.5 beschrieben. Demnach läßt sich der ungewünschte Untergrund der Oberflächenionisation bei angestrebter Laserionisation durch eine geeignete Wahl von Quellenmaterial mit geringer Austrittsarbeit Φ verringern.

Eine alternative Möglichkeit bietet sich durch die unterschiedlichen Zeitstrukturen der Laser- und Oberflächenionen an [Ame90, Mis93]. Während letztere kontinuierlich gebildet werden, entstehen Laserionen nur zeitlich korreliert zur Laserstrahlung. Bei gepulster Laseranregung wird jeweils ein Ionenpuls von typischerweise wenigen hundert Nanosekunden bis hin zu einigen 10 ms Länge pro Laserschuß erzeugt [Koi97, Koi03, Ame90, Mis93, Dup97, Let03, Kud03]. Ist diese Pulslänge kürzer als der Abstand zweier zeitlich aufeinanderfolgenden Laserpulse, kann die Datenaufnahme der Laserionen mittels gegateten Koinzidenz-Einheiten so geschaltet werden, daß Ionen nur innerhalb eines auf die Laserionen-Pulslänge angepaßten Zeitfensters nachgewiesen werden. Die in der restlichen Zeit zwischen zwei Laserpulsen gebildeten und kontinuierlich auf dem Detektor auftreffenden Oberflächenionen werden verworfen. Im Falle hochrepetierender Farbstofflaser an einer off-line Laserionenquelle in Mainz konnte damit eine Selektivität von Technetium (Tc) Laser- zu Oberflächenionen von $S = 600$ gezeigt werden [Ame90].

Da eine Vielzahl der Oberflächenionen bereits beim Ausheizen des Targets im Target-Rohr gebildet wird, lassen sich diese auch durch geeignete Extraktionsspannungen bereits in der Target-Region noch vor Eintritt in das Transfer-Röhrchen unterdrücken [Let03]. Dabei werden diese Oberflächenionen auf einen Auffänger hin abgezogen, wodurch sie nicht in die Laserwechselwirkungsregion gelangen können, in der die Laserionen gebildet und in Richtung Massenseparator abgezogen werden.

Der aktuellste Ansatz zur Unterdrückung der Oberflächenionisation beruht auf der Entkopplung von Atomisations- und Laserionisations-Region im Bereich der Quelle. Eine permanent geschlossen gehaltene Repellerelektrode vor dem Austritt des Ionisator-Röhrchens unterdrückt alle Ionen, die darin gebildet werden und läßt nur neutrale Atome durch den direkt hinter der Öffnung zu installierenden Repeller diffundieren. Dort werden sie von den Laserstrahlen elementselektiv ionisiert, während durch das Fehlen weiterer heißer Oberflächen nach der Repellerelektrode keine Oberflächenionisation stattfinden kann. Erste Messungen zu diesem Konzept werden in Kapitel 4.3.2 vorgestellt. In einer weiteren Ausbaustufe dieses Ansatzes wurde ein segmentierter und mit Buffergas gefüllter Radiofrequenz-Quadrupol (RFQ) direkt hinter dem Repeller



installiert. Dieser wurde erstmals in [Bla03] vorgeschlagen und ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Durch geeignete Offsetpotentiale der einzelnen Segmentpaare entlang der RFQ-Achse wird ein Fallenpotential erzeugt, in dem die Laserionen akkumuliert und durch Stöße mit dem Buffergas gekühlt werden können. Nach Abschluß der Kühlzeit werden die Offsetpotentiale der letzten Elektroden derart umgeschaltet daß, die Ionen aus dem Fallenpotential adiabatisch ausgeschossen werden. Dies ist im Potentialverlauf der Abbildung 4.5 mit einer gestrichelten Linie und einem entsprechenden Ionenpaket angedeutet. Simulationsergebnisse dieser erstmals in unserer Arbeitsgruppe realisierten Laserionen-Falle (engl.: Laser Ion Source Trap =LIST) werden in [Wie05] vorgestellt. Erste erfolgreiche Testmessungen hierzu wurden bereits durchgeführt und werden in weiterführenden Dissertation von [Bru06] und [Wie06] diskutiert.

4.1.4 Beiträge dieser Arbeit zur Laserionenquelle und Laserionen-Falle

Sowohl zum Test und zur Entwicklung der oben genannten Aufbauten zur LIST, als auch zur Vorbereitung des Einsatzes unseres Ti:Sa-Lasersystems zur resonanten Laserionenquelle für on-line Anwendungen, empfiehlt sich der permanente und uneingeschränkte Zugriff auf einen off-line Teststand. Nach dem Wegfall der off-line Laserionenquelle am Institut für Kernchemie, wurde dazu im RISIKO-Massenseparator eine alternative Testapparatur geschaffen.

Als Teil dieser Arbeit wurde dazu das ursprünglich für den Ultraspurennachweis von Plutonium aufgebaute Ti:Sa-Lasersystem [Hor03, Rau03] für die Erzeugung stabiler und radioaktiver Ionenstrahlen adaptiert. Durch die Wiederinbetriebnahme des RISIKO-Massenseparators, der ursprünglich für die Messung von $^{89,90}\text{Strontium}$ -Isotopenverhältnissen in Umweltproben von unserer Arbeitsgruppe aufgebaut wurde, wurden die Rahmenbedingungen für eine erfolgreiche Laserionenquellen-Entwicklung in Mainz geschaffen.

Durch verschiedene Meßaufenthalte und Demonstrationsmessungen am TRIUMF (Tri-University Meson Facility), CERN und ORNL (Oak Ridge National Laboratory) wurde darüberhinaus die Anwendbarkeit des Ti:Sa-Festkörper-Lasersystems für hot-cavity Laserionenquellen demonstriert und als Alternative zu den derzeit verwendeten Farbstoff-Lasersystemen etabliert.

Die hierzu notwendigen Aufbauten und Messungen, die als Teil der vorliegenden Dissertation durchgeführt wurden, werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt.

4.2 Experimenteller Aufbau

Die entscheidende Komponente des experimentellen Aufbaus zur Laserionenquellen-Entwicklung ist das Lasersystem selbst. Das in Mainz aufgebaute Ti:Sa-Lasersystem kann aufgrund seiner Kompaktheit von Meßort zu Meßort transportiert werden. Es wird im ersten Teil detailliert erläutert. Daran anschließend folgt eine kurze Beschreibung der unterschiedlichen Massenseparatoren. Hierzu wird der RISIKO off-line Massenseparator dargestellt und es werden grundlegende

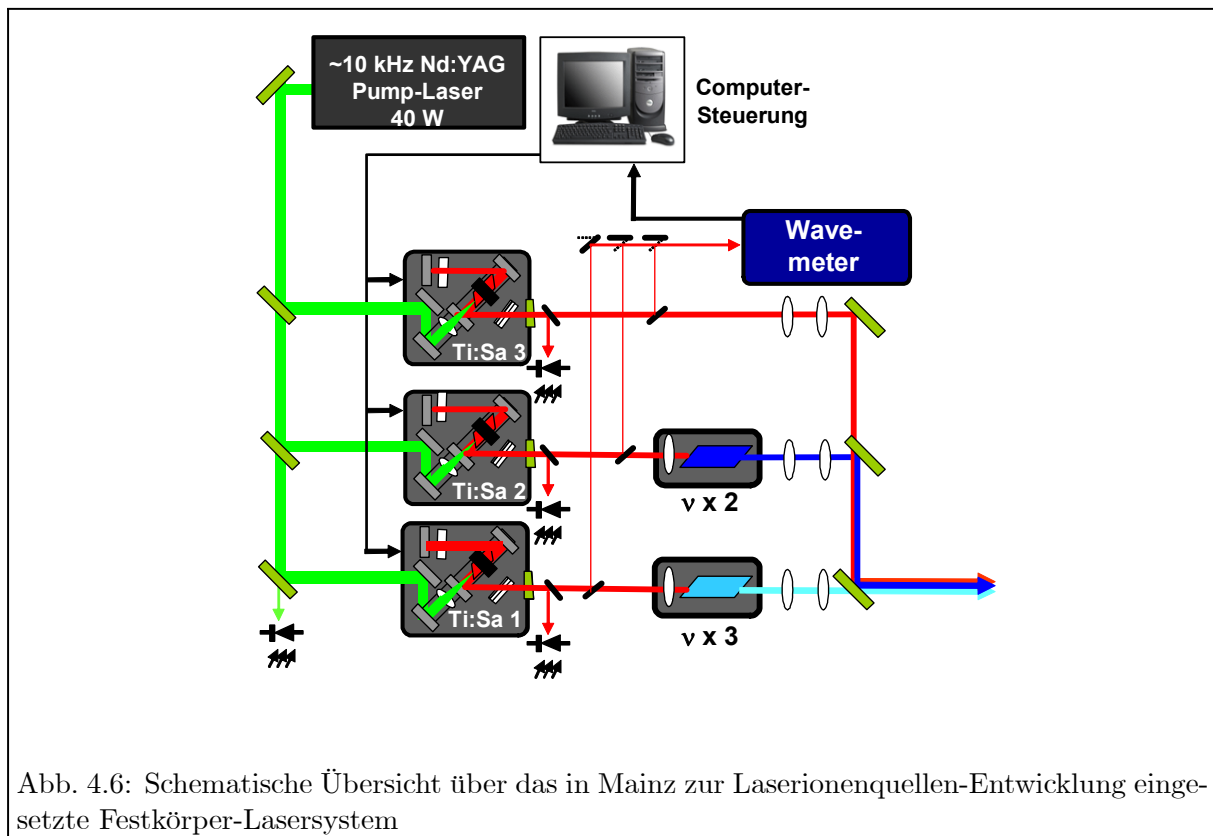


Abb. 4.6: Schematische Übersicht über das in Mainz zur Laserionenquellen-Entwicklung eingesetzte Festkörper-Lasersystem

Abweichungen der anderen off-line Systemen an den verschiedenen besuchten internationalen Meßeinrichtungen skizziert. Das Kapitel zum experimentellen Aufbau endet mit einem Ausblick auf den TRIUMF on-line Aufbau, wie er derzeit dort in der Entwicklung ist.

4.2.1 Lasersystem

Das für eine vollständige Laserionenquelle notwendige Lasersystem ist schematisch in Abbildung 4.6 dargestellt. Das komplette System ist in Mainz auf einem $1,25 \times 2,00 \text{ m}^2$ großen Breadbord-Lasertisch installiert. Ein mit 10 kHz hochrepetierender Pumplaser dient zum Pumpen dreier identischer Ti:Sa-Laser. Teilstrahlen aller Laser werden zur temporären Synchronisation und spektralen Kontrolle der Laser verwendet. Nach dem optionalen Erzeugen höherer Harmonischer der Ti:Sa-Laserwellenlänge werden die individuellen Teilstrahlen durch Teleskope auf die Quellenregion fokussiert, überlagert und in den Massenseparator eingekoppelt.

4.2.1.1 Hochrepetierende Festkörper-Pumplaser

Bedingt durch das Absorptionsspektrum des aktiven Mediums eines Titan:Saphir dotierten Kristalls, eignen sich frequenzverdoppelte Nd:YAG- oder Nd:YLF-Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm bzw. 517 nm als Pumplaser für Ti:Sa-Laser. Dabei unterscheidet man bauartbedingt zwischen Bogenlampen-gepumpten und Dioden-gepumpten Lasern. Während die frühen hochrepetierenden Nd:YAG-Laser, so auch der in Mainz verwendete (ORC-100, CLARK), durch Bogenlampen gepumpt wurden, werden heute weitgehend Dioden-gepumpte Laser angeboten. Vorteile letzterer sind die langen Lebensdauern von zwischen 15000 bis 20000 Stunden pro Dioden-Array, die pro Stunde geringeren Unterhaltskosten, die konstruktionsbedingte höhere Konversionseffizienz und die rauschärmere Pumplichtquelle, die im Gegenteil zu Bogenlampen-gepumpten Lasern zu geringeren Schwankungen in der Laserleistung und dem Zeitprofil von Laserpuls zu Laserpuls führt.

Die verfügbaren hochrepetierenden Laser lassen sich in Abhängigkeit des räumlichen Strahlprofils wiederum in zwei Klassen unterteilen: 1.) Pumplaser mit einem TEM₀₀ Strahlprofil von $M^2 \lesssim 1,4$ und einer typischen Ausgangsleistung von $P_{532nm} \leq 40 \text{ W}$ und 2.) Pumplaser mit einem multimodigen $M^2 = 20-30$ Strahlprofil und einer Ausgangsleistung von $P_{532nm} = 75-140 \text{ W}$. Auch wenn es vereinzelt gelungen ist, die unten beschriebenen Ti:Sa-Laser mittels eines

Standort	RISIKO/Mainz	ISAC/TRIUMF	ISTF-2/ORNL	IGISOL/JYFL
Hersteller	Clark	Coherent	Photonics Industries	Lee Laser
Modell	ORC-1000	Corona	DM100-532	LDP-200-MQG
Laserleistung	40 W@7 kHz	75 W@10 kHz	100 W	100 W
Pulslänge / ns	300-500[Hor03]	150-200[Rau03]	140[Liu05a]	120
Strahlprofil / M^2	≤ 30	~ 30	10 – 20	≤ 10

Tabelle 4.1: Zusammenstellung der zum Pumpen der hochrepetierenden Ti:Sa-Laser eingesetzten kommerziellen, frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser. Sofern nicht anders gekennzeichnet, entsprechen die Spezifikationen den Herstellerangaben.

Lasers ersterer Kategorie zu pumpen, haben sich die räumlich multimodigen Laser als praktische Alternative herausgestellt. Einerseits können damit alle Laser mit nur einem Pumplaser betrieben werden können und andererseits ist der Fokus des Pumplaserstrahls im Ti:Sa-Kristall größer als der Fokus der Resonatormode, was eine Justage stark vereinfacht. Für Pumplaser mit einem $M^2 \sim 1$ ist nicht nur die Justage durch den vergleichsweise kleineren Fokus äußerst kritisch, vielmehr führt die hohe Leistungsdichte im Fokus leicht zu Beschädigungen des Ti:Sa-Kristalls. Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die in dieser Arbeit und in Jyväskylä mit den Ti:Sa-Lasern kombinierten Pumplaser.

Unabhängig vom verwendeten Pumplaser, wird der Strahl des Pumplasers mittels zweier Strahlteiler und Spiegel zu annähernd gleichen Leistungen in die drei Ti:Sa-Laser eingekoppelt. Je nach Divergenz des Pumplasers war zusätzlich der Einsatz eines Teleskops im Pumplaserstrahl notwendig.

4.2.1.2 Festkörper Titan:Saphir Laser

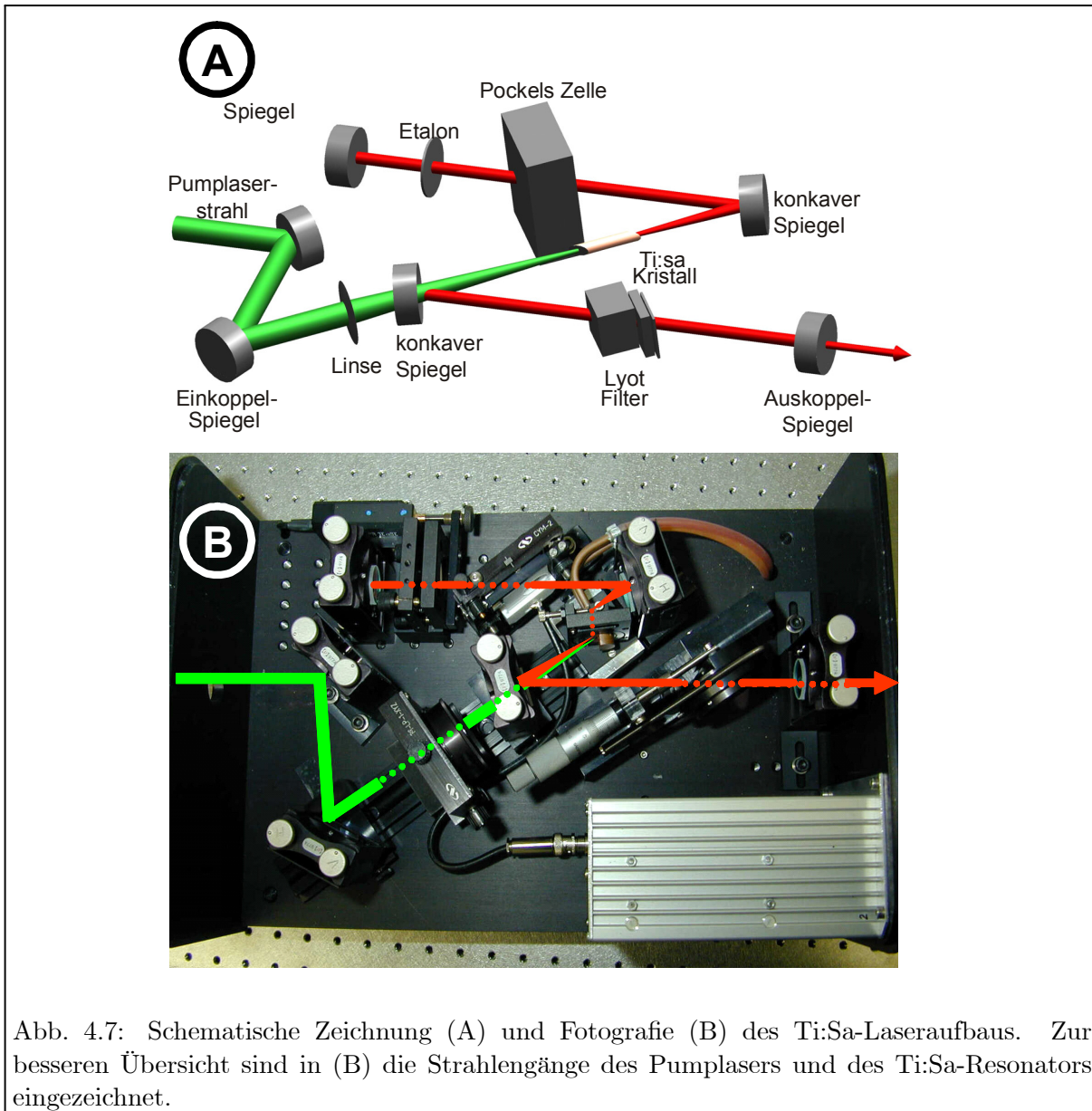
Kernstück der Laserionenquellen-Entwicklung in Mainz ist das im Rahmen einer Dissertation von Horn [Hor03] und der Diplomarbeit Rauth [Rau03] aufgebaute Festkörper-Lasersystem. Zur besseren Illustration der nachfolgenden Beschreibung ist in Abbildung 4.7 eine schematische Darstellung (A) und parallel dazu eine Fotografie (B) des Ti:Sa-Laseraufbaus wiedergegeben.

Resonatordesign:

Der Pumplaser-Strahl wird mittels zweier Einkoppelspiegel und einer Linse mit 88 mm Brennweite auf die vordere Oberfläche des Ti:Sa-Kristalls fokussiert. Der Kristall hat eine Länge von 2 cm, ist auf beiden Seiten im Brewster-Winkel geschnitten und wird durch die Halterung in einem wasserdurchflossenen Kupferblock gekühlt. Kristall und Halterung sitzen zur idealen Anpassung von Pumplaserstrahl-Mode an die Ti:Sa-Lasermode azentrisch zur Mitte eines sogenannten Z-förmigen Resonators [Hor03]. Zwei gekrümmte Hohlspiegel in konfokaler Anordnung zu den beiden Seiten des Kristalls bilden das Licht als parallelen Strahl aus dem Ti:Sa-Kristall in die beiden äußeren Arme des Resonators ab. Die äußeren Arme des Resonators stehen in einem Winkel von 18° zur Achse der konkaven Spiegel, wodurch der Astigmatismus des Ti:Sa-Kristalls ausgeglichen wird. Abgeschlossen werden die beiden äußeren Arme von einem hochreflektierenden Spiegel einerseits und einem um 3° angekeilten Auskoppelfenster mit 30 % Transmission andererseits. In Abhängigkeit der benötigten Wellenlänge können verschiedenen Sets der hochreflektierenden Plan- und Hohlspiegel mit verschiedenen Auskoppelspiegeln kombiniert werden. Die damit derzeit zugänglichen Wellenlängenbereiche sind in Abbildung 4.8 dargestellt.

Frequenzselektion und Linienbreite:

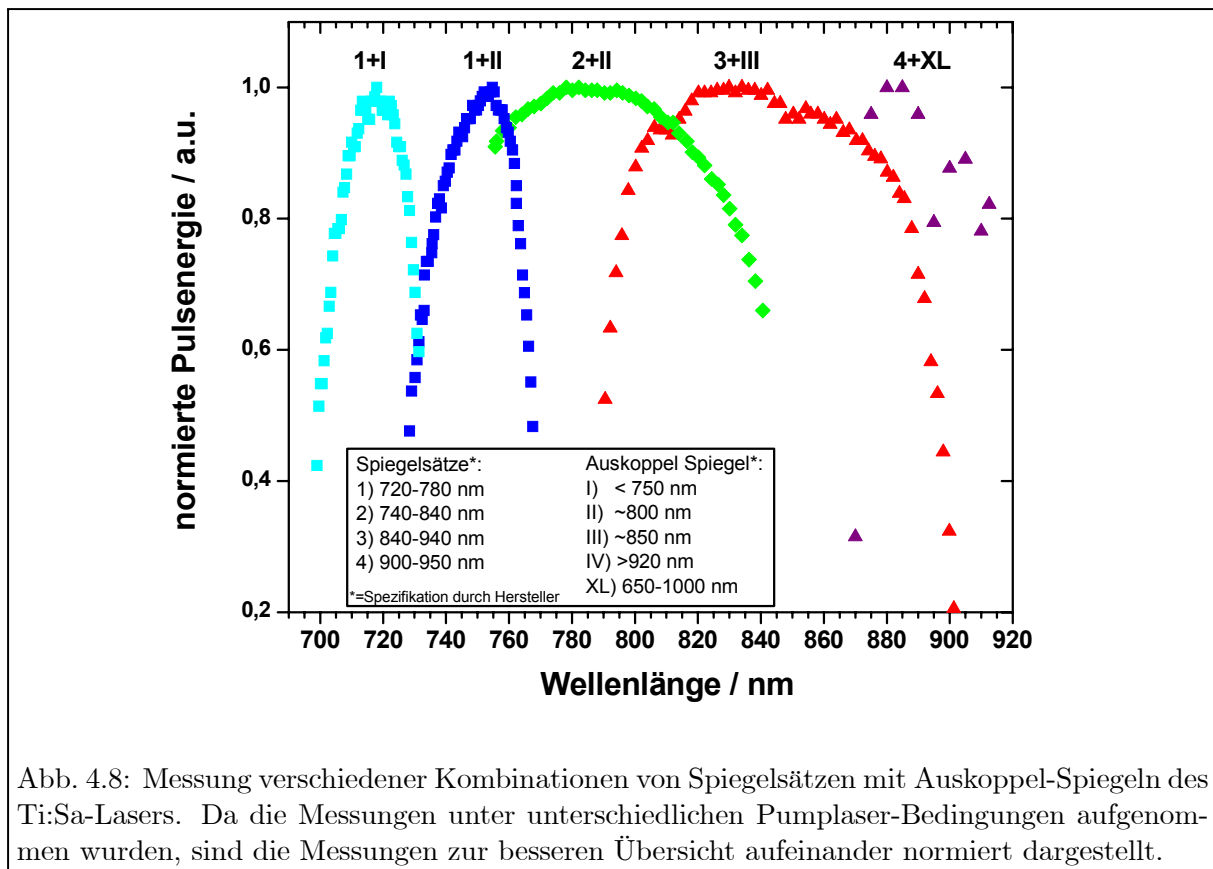
Zur Kontrolle der Wellenlänge und zur Reduktion der Linienbreite des Lasers wurde eine Kombination aus Lyot-Filter und Etalon gewählt, deren Spektralfunktionen in Abbildung 4.9 schematisch dargestellt sind. Das eingesetzte Lyot-Filter mit einem Dickenverhältnis der drei Platten von 1 : 4 : 16 besitzt einen freien Spektralbereich von etwa $\text{FSR}_{\text{Lyot}} \sim 100$ THz und eine Finesse von ca. 100 GHz. Zur weiteren Reduzierung der Laserlinienbreite findet ein dünnes Etalon von 0,3 mm Dicke Verwendung. Daraus resultiert ein freier Spektralbereich von $\text{FSR}_{\text{Etalon}} = 300$ GHz. Da dieser freie Spektralbereich größer als die durch das Lyot-Filter resultierende spektrale Breite ist, tritt Verstärkung nur innerhalb einer Mode des Etalons auf. Das aus Lyot-Filter und Etalon resultierende Verstärkungsprofil ist in Abbildung 4.9 (C)



dargestellt. Unter der Einhüllenden Spektralfunktion sind die unterschiedlichen longitudinalen Moden des Ti:Sa-Lasers dargestellt, die aufgrund der Resonatorlänge einen freien Spektralbereich von $FSR_{longitudinal} = c/(2 \cdot L) \sim 300$ MHz haben und von denen pro Laserpuls ca. 2 – 5 anschwingen. Wie aus Abbildung 4.9 ersichtlich ist, hängt die resultierende Linienbreite des Lasers von der Finesse und damit der Reflektivität des Etalons ab. Experimentell wurde in Abhängigkeit der Wellenlänge und Pumpimpuls-Energie eine Linienbreite zwischen 3 – 5 GHz des Ti:Sa-Lasers gemessen [Hor03].

Synchronisation:

In Abhängigkeit des Verstärkungsprofils des Spiegelsatzes bei der verwendeten Wellenlänge, der Pumplaser-Leistung und weiteren Verlusten im Resonator, schwingen die individuellen Ti:Sa-Laser mit unterschiedlicher Verzögerung zum initiiierenden Pumplaserpuls an. Da es für die



resonante Anregung und Ionisation notwendig ist, daß alle drei Laserpulse zeitgleich auf die Atome in der Quelle einwirken, muß das zeitliche Verhalten der Laser kontrolliert werden. Die Synchronisation der Laser geschieht über schnelle Güte-Schalter, sogenannte Pockelszellen. In Abhängigkeit der angelegten Spannung bleibt das Licht nach zweimaligem Durchgang durch den Kristall entweder unverändert oder wird in seiner Polarisation um 90° gedreht. Da der Ti:Sa-Kristall im Brewster-Winkel geschnitten ist, bedeutet letzterer Fall, daß das Licht beim Drehen der Polarisation nur unter hohen Verlusten durch den Resonator läuft, der Resonator also gesperrt ist. Durch verzögertes Anlegen der Spannung an die Pockelszellen können die Resonatoren der einzelnen Ti:Sa-Laser individuell aufgeschaltet und das Anschwingen der Laser derart verzögert werden, daß die freilaufend ersten beiden Laser zeitgleich zum spätesten Laser anschwingen. Die für die schnelle Schaltung benötigten Behlke-Schalter müssen nahe an der Pockelszelle platziert werden und sind in dem in Abbildung 4.7 (B) sichtbaren silbernen Gehäuse am rechten unteren Rand im Ti:Sa-Laseraufbau installiert.

Zu den Charakteristika der oben beschriebenen Laser gehört eine Pulslänge von 30 – 50 ns [Yi03] und ein gutes TEM₀₀ Strahlprofil von $M^2 < 1,1$ [Kes04]. Die dabei erzielte Ausgangsleistung der Ti:Sa-Laser ist von verschiedenen Parametern abhängig wie beispielsweise Justage, Wellenlänge, Verzögerung des Laserpulses zum Pumpuls etc. . Die stärkste Abhängigkeit besteht jedoch zur Leistung und zum Strahlprofil des eingekoppelten Pumplaserlichts. Mit dem im Mainz zur Verfügung stehenden Bogenlampen-gepumpten Nd:YAG-Pumplaser (CLARK, ORC-1000) werden durchschnittlich 1,4 W bei 10 kHz Repetitionsrate und 13 W Pumplaserleistung erzielt. Am TRIUMF in Vancouver stehen mit dem dort verwendeten Pumplaser (Coherent, Corona) etwa

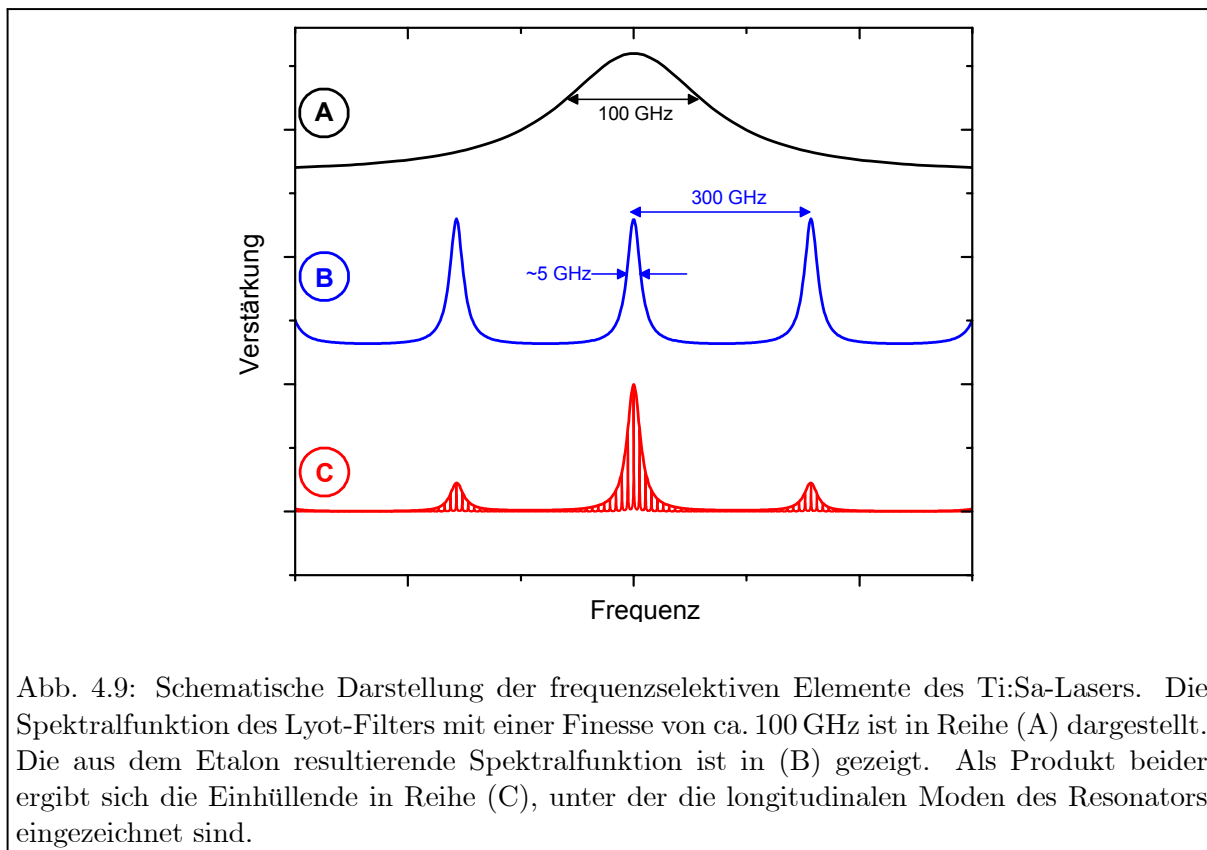


Abb. 4.9: Schematische Darstellung der frequenzselektiven Elemente des Ti:Sa-Lasers. Die Spektralfunktion des Lyot-Filters mit einer Finesse von ca. 100 GHz ist in Reihe (A) dargestellt. Die aus dem Etalon resultierende Spektralfunktion ist in (B) gezeigt. Als Produkt beider ergibt sich die Einhüllende in Reihe (C), unter der die longitudinalen Moden des Resonators eingezeichnet sind.

2,5 W mittlere Ausgangsleistung bei 10 kHz und nur 10 W Pumplaserleistung zur Verfügung. Limitiert wird die theoretisch maximal erreichbare Ausgangsleistung der Ti:Sa-Laser durch die von einer Vielzahl von Parametern abhängige Zerstörschwelle, ab der die Front-Facetten des Kristalls in Folge zu hoher Pumplaser-Leistungsdichte zerstört wird.

Um unabhängig von der zur Verfügung stehenden Pumplaserleistung höhere Ausgangsleistungen beispielsweise für nicht-resonante Ionisation zur Verfügung zu stellen, wurde versucht, in Anlehnung an hochrepetierende Farbstoff-Lasersysteme mit Nachverstärkern zu arbeiten. Dort wird die primäre Ausgangsleistung eines Master-Oszillators in nachfolgenden, transversal gepumpten Farbstoff-Zellen um einen Faktor 3 – 10 verstärkt. Aufgrund des schwächer ausgeprägten Verstärkungsprofils des Ti:Sa-Kristalls und erschwert durch das longitudinale Pumpen konnte unter optimalen Bedingungen nur ein Verstärkungsfaktor von 1,7 bei doppelter Gesamt-Pumpenergie des Master-Oszillator-Systems erreicht werden [Kes04]. Fruchtbarer hat sich der Aufbau eines erweiterten, zweiseitig gepumpten (engl.: double sided, DS) Ti:Sa-Lasers erwiesen. Damit konnte bei doppelter Pumpleistung eine Erhöhung um deutlich mehr als einen Faktor 2 erreicht werden, was durch das nur einmal notwendige Überschreiten der Laserschwelle in [Kes04] erklärt wird. Weiterhin erlaubt der DS Ti:Sa-Laser bei großer zur Verfügung stehender Pumpleistung ein hartes Pumpen, so daß der Ti:Sa-Kristall zweimal bis knapp an die Zerstörschwelle der Kristalloberfläche gepumpt werden kann. Bei einer Pumpleistung von insgesamt 18 Watt wurde in einem voll bestückten Prototypen der DS-Variante eine Ausgangsleistung von 3,5 W bei 10 kHz Repetitionsrate gemessen. Ein routinemäßig einzusetzender DS Ti:Sa-Laser befindet sich derzeit im Aufbau, kann aber erst nach Anschaffung eines leistungsstärkeren Pumplasers in Mainz sinnvoll eingesetzt werden.

4.2.1.3 Wellenlängenkontrolle und Ti:Sa-Scan-Programm

Die Kontrolle der Laserwellenlängen geschieht über ein kommerzielles Wavemeter. Dazu werden, wie in Abbildung 4.6 skizziert, Teilstrahlen mit 5 % Strahlteilern ausgekoppelt und mittels einer Klappspiegel-Mimik einzeln in das Wavemeter eingekoppelt. Verwendet wird ein Vier-Fizeau-Interferometer vom Typ ATOS LM7, mit dem die Wellenlänge für das gepulste Lasersystem auf einige 10 MHz genau bestimmt werden kann. Die vom Wavemeter ermittelte Wellenlänge wird über eine serielle Schnittstelle an einen Kontrollrechner des Ti:Sa-Lasersystems weitergegeben.

Als Steuerprogramm diente eine abgespeckte Version des bereits in Kapitel 3.3.7 zur hochauflösenden RIMS beschriebenen Programm-Pakets LAMP und LAMENTO. Adaptiert auf die Anwendung mit gepulsten Lasern entfielen alle Routinen zur Stabilisierung der Laserwellenlängen. Für das oben beschriebene Ti:Sa-Lasersystem besteht der einzig mögliche Computer-Eingriff in den Laseraufbau über einen Gleichspannungsmotor, der den Kippwinkel des Etalons parabelförmig verändert. Dabei wird einmalig nach jedem manuellen Verändern der Lyot-Filter-Einstellung eine vollautomatisierte Eichung der Wellenzahl des in das Wavemeter eingekoppelten Lasers zu der Motorposition des Etalon-Motors ermittelt. Via ADC- oder Counterkarten kann dann in frei zu definierenden Scans ein Faraday Cup-Signal oder eine Channeltron-Zählrate in Abhängigkeit der Laserwellenzahl aufgenommen werden.

Ein weniger rudimentäres und auf die tägliche Anwendung des Ti:Sa-Lasersystems besser adaptiertes LabView Programm befindet sich derzeit in der Entstehung.

4.2.1.4 Zeitliche Synchronisation der Ti:Sa-Laser

Wie Eingangs dieses Kapitels beschrieben, kann der Zeitpunkt des Anschwingens der einzelnen Ti:Sa-Laser über Pockelszellen gesteuert werden. Zur Überwachung des zeitlichen Verhaltens der Ti:Sa-Laser werden, wie in Abbildung 4.6 skizziert, Teilreflexe der Laserstrahlen mittels schneller Photodioden aufgenommen und auf einem schnellen Oszilloskop ausgegeben. Als Referenzsignal und Trigger dient das gleichfalls über eine Photodiode aufgenommene Pulssignal eines diffusen Teilstrahls des Pumplasers. Als Taktgeber dient das TTL-Signal eines Stanford Research DG535 Puls-/Verzögerungsgenerators, der gleichzeitig zum externen Triggern des Pumplasers dient. Dieses Triggersignal wird parallel in elektronische Delay-Boxen eingespeist, bei denen die Verzögerung über ein Zehner-Potentiometer manuell wählbar eingestellt wird. Das Ausgangssignal der Delay-Boxen wird als Auslöser an die Behlke-Schalter in den einzelnen Ti:Sa-Lasern weitergegeben.

Das Experiment hat gezeigt, daß die Verzögerungen der Pockelszellen über mehrere Stunden nicht nachgeregelt werden müssen, sofern nicht die Verluste innerhalb der Resonatoren durch Justage oder Frequenzscans über weite Bereiche verändert wurden. Dies modifiziert das Anschwingverhalten der Ti:Sa-Laser, weswegen die Synchronisation neu nachgeregelt werden muß.

4.2.1.5 Erzeugung höherer Harmonischer und zugängliche Wellenlängenbereiche

Trotz der Vielzahl von Spiegelsätzen und dazu kombinierbaren Auskoppelspiegeln, ist der spektral zugängliche Bereich der Ti:Sa-Laser, wie aus Abbildung 4.8 zu erkennen, auf den Bereich oberhalb 700 nm bis etwa 920 nm limitiert. Aufgrund der hohen Bindungsenergien der Elektronen im Grundzustand, liegen jedoch die charakteristischen ersten Übergänge für die große

Mehrzahl der Elemente des Periodensystems in einem Wellenlängenbereich von unterhalb 480 nm. Um diese Übergänge mittels des hier beschriebenen Lasersystems dennoch effizient anregen zu können und um den mit Ti:Sa-Lasern zugänglichen Wellenlängenbereich zu erweitern, bedarf es der Erzeugung höherer Harmonischer der fundamentalen Ti:Sa-Wellenlängen.

Die Erzeugung der ersten Harmonischen, mittels einer sogenannten Frequenzverdopplung, ist ein Standardverfahren für spektroskopische Zwecke und geschieht durch den Einsatz nichtlinearer Kristalle. Beim Durchgang des Laserlichts durch die Kristalle wird dort aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes im Kristall Licht der doppelten Frequenz im Vergleich zum eingestrahnten Licht generiert, das gemeinsam mit dem nichtkonvertiertem Licht der Ti:Sa-Fundamentalen den Kristall verläßt. Die Konversionseffizienz des Lichtes hängt dabei in komplizierter Weise von mehreren Faktoren ab:

1. der Phasenanpassung zwischen der fundamentalen und harmonischen elektromagnetischen Welle,
2. der Kristalllänge, über die diese Phasenanpassung gewährleistet wird,
3. des *walk-offs* zwischen fundamentaler und harmonischer Welle,
4. der Leistungsdichte der fundamentalen Laserlichts.

Eine detaillierte theoretische Beschreibung hierzu findet sich bei [Mak62, Mid65, Boy65, Boy68]. Da die Konversionseffizienz quadratisch von der eingestrahnten fundamentalen Leistungsdichte abhängt, müssen für cw-Lasersysteme daher üblicherweise Resonatoren zur Leistungsüberhöhung um den Verdopplungskristall aufgebaut werden [Sch98]. Bei gepulsten Lasern ist dies bei hinreichend guter Fokussierung aufgrund deren hoher Energiedichte im Puls nicht notwendig. Für das in dieser Arbeit eingesetzte Ti:Sa-Laser System wurden Beta-Barium Borat (b-BaB₂O₄ oder auch BBO) und Lithium Triborate (LiB₃O₅ oder LBO) Kristalle zur Frequenzverdopplung eingesetzt, deren sogenannte kritische Phasenanpassung durch den Kippwinkel des Kristalls zur Laserstrahlachse geschieht. Um eine ausreichende Leistungsdichte des Ti:Sa-Laserlichts im verwendeten single-path Aufbau zu gewährleisten, wird das Laserlicht mittels einer kurzbrennweitigen Linse in den Kristall fokussiert. Dabei hat sich eine Brennweite von 60 mm als optimal erwiesen [Rau03]. Abhängig von der verwendeten Wellenlänge und der Eingangsleistung in den Kristall werden Verdopplungseffizienzen im Bereich von 5 % bis 25 % für das Ti:Sa-Lasersystem erreicht. Der damit theoretisch zugängliche spektrale Bereich sollte, entsprechend der verwendeten Spiegelsätze im Ti:Sa-Resonator, Werte zwischen 350 nm bis 460 nm abdecken. Aufgrund der eingeschränkten spektralen Breiten von etwa 20 nm für einen Verdopplungskristall werden dazu aber 6 verschiedene Kristalle benötigt, die nicht alle vorhanden waren.

Für tiefere Wellenlängenbereiche ist die Erzeugung höherer Harmonischer über Frequenzverdreifachung, -vervierfachung etc. notwendig. Ein Ansatz zur Frequenzverdreifachung ist das Mischen der fundamentalen und der ersten harmonischen Wellenlänge der Ti:Sa-Wellenlänge in einem weiteren nichtlinearen Kristall zur zweiten Harmonischen. Für eine detaillierte Behandlung der theoretischen Hintergründe einer solchen Frequenzverdreifachung sei auf [Rau03] verwiesen. Gemäß der dort angestrebten Vorüberlegungen und Konzepte wurde im Rahmen einer Staatsexamensarbeit in der Arbeitsgruppe LARISSA eine geschlossene, robuste und kompakte Frequenzverdreifachungs-Einheit aufgebaut [Sir03]. Ihr Aufbau ist in der schematischen Skizze und dem zugehörigen Bild darunter in Abbildung 4.10 gezeigt. Der fundamentale Laserstrahl

wird über zwei Einkoppelspiegel und eine Fokussierlinse auf einen ersten BBO-Kristall fokussiert. Zur Erhöhung der Konversionseffizienz durch optimale Phasen Anpassung ist der Kristall in einem Fünf-Achsen-Halter montiert. Die austretenden Strahlen der fundamentalen und frequenzverdoppelten Laserwellenlängen werden durch einen ersten dichroitischen Strahlteiler getrennt. Während der fundamentale Strahl direkt wieder mittels eines Teleskops auf einen zweiten Kristall fokussiert wird, muß der frequenzverdoppelte Strahl zuvor entsprechend angepaßt werden. Dazu kompensiert eine Zylinderlinse den typischen Astigmatismus des Lichtes, der bei der Erzeugung der ersten Harmonischen in BBO-Kristallen auftritt. Die gleichfalls dabei auftretende Drehung der Polarisierung um 90° wird durch eine $\lambda/2$ -Wellenplatte kompensiert. Zwei anschließende Spiegel und eine Linse dienen dazu, beide Strahlen wieder in einem zweiten BBO-Kristall zu überlagern und in ihrem Durchmesser anzupassen. Das frequenzverdreifachte Licht wird durch zwei weitere dichroitische Strahlteiler von den ursprünglichen Laserstrahl-Komponenten getrennt. Spezifikationsmessungen zu der funktionellen Abhängigkeit der Verdreifachungseffizienz von der fundamentalen und der frequenzverdoppelten Leistung sind in [Sir03] ausführlich diskutiert. Die mit dem beschriebenen Aufbau erzielten Konversionseffizienzen für die Frequenzverdreifachung liegen typischerweise zwischen 1 % und 5 % der Leistung in der fundamentalen Wellenlänge. Die nun spektroskopisch zugänglichen Elemente, die sich nur durch frequenzverdreifachtes Ti:Sa-Laserlicht im ersten Anregungsschritt effizient anregen lassen, sind als dunkel-

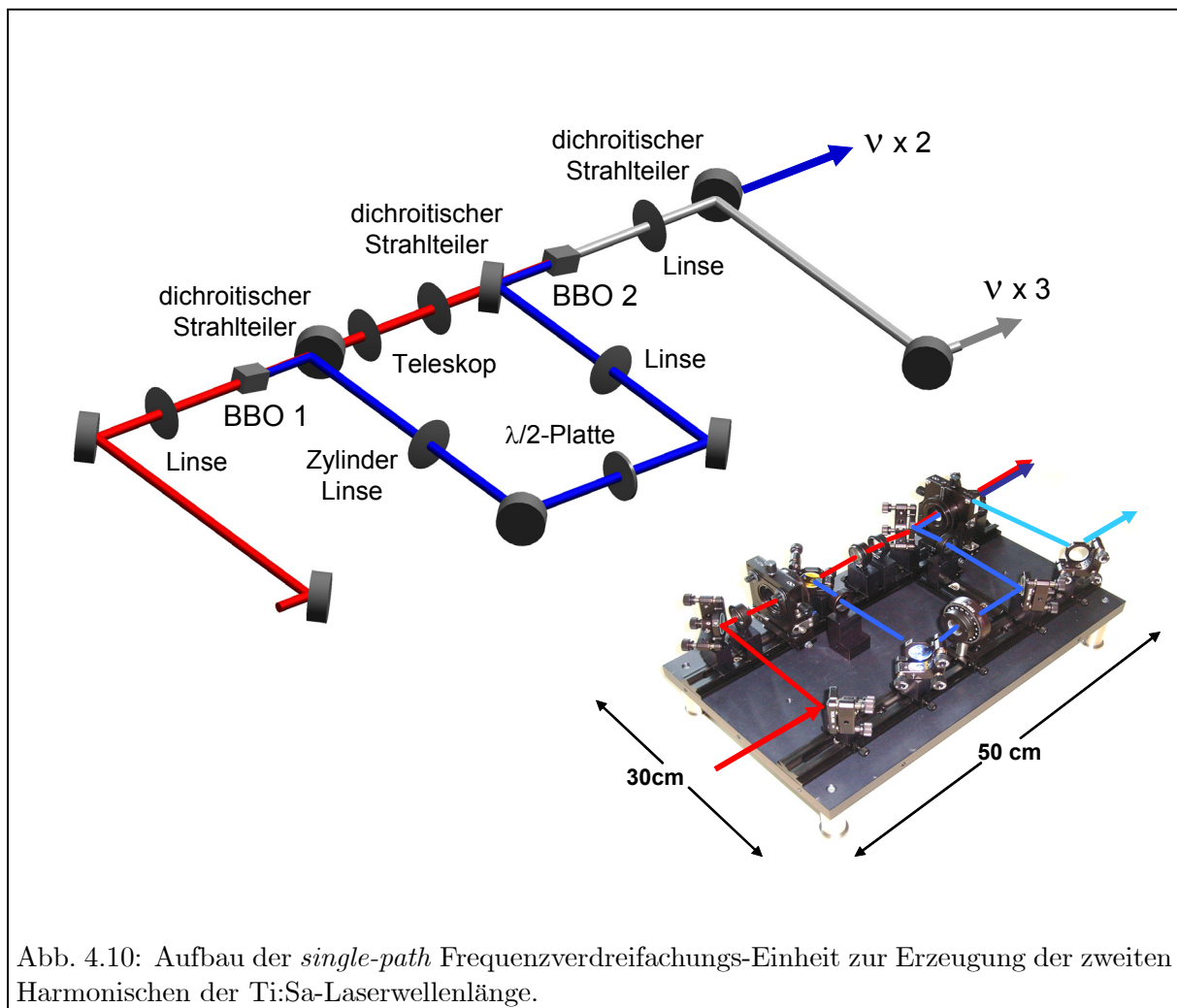
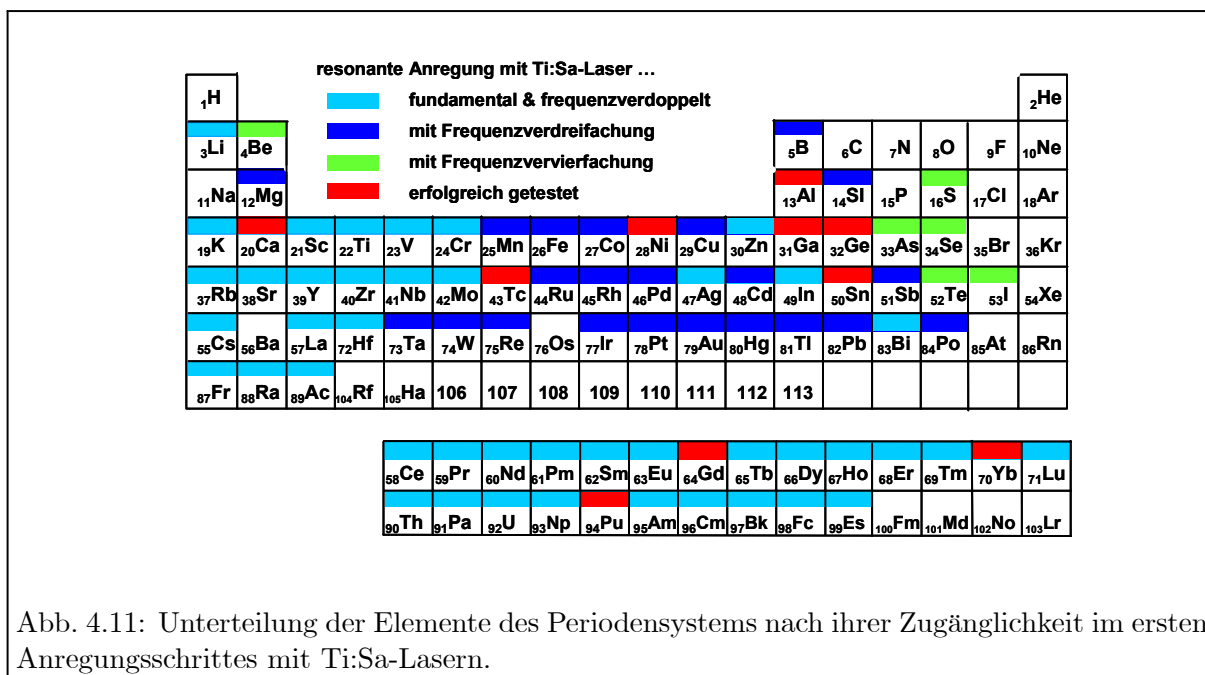


Abb. 4.10: Aufbau der *single-path* Frequenzverdreifachungs-Einheit zur Erzeugung der zweiten Harmonischen der Ti:Sa-Laserwellenlänge.



blaue Kästchen in Abbildung 4.11 markiert. Resonanzionisation an Calcium, Nickel, Gallium, Germanium und Zinn konnte damit bereits erfolgreich demonstriert werden.

Auffällig ist der rechte Bereich der Nicht-Metalle des Periodensystems in Abbildung 4.11, der weder mit der Fundamentalen, noch mit der ersten oder zweiten Harmonischen zugänglich wird sondern eine noch blauere Anregung mit kürzer Wellenlänge benötigen. Als Zugang zu diesem Bereich befindet sich derzeit eine Frequenzvervierfachung im Aufbau, die auf der Verdopplung des bereits frequenzverdoppelten Laserstrahls beruht [Wie06]. Die grün markierten Elemente in Abbildung 4.11 markieren die dadurch zusätzlich ionisierbaren Elemente, die in naher Zukunft getestet werden sollen.

Trotz der Erzeugung höherer Harmonischer der Ti:Sa-Laserwellenlängen, die zur besseren Übersicht in Tabelle 4.2 zusammengefaßt sind, bleiben damit Lücken im Spektrum, die mittels Ti:Sa-Lasern nicht effizient erreicht werden können. Dabei stört insbesondere der große Wellenlängenbereich von 460 nm - 700 nm, in dem für einige Elemente die effizientesten ersten Übergänge zu finden sind. In diesem Wellenlängenbereich sind beispielsweise die etablierten Kupferdampf-Lasersysteme im Vorteil, die sich durch einen größeren spektral erre-

Wellenlänge Ti:Sa	[nm]	[cm ⁻¹]
fundamental	700-920	10870-14290
verdoppelt	350-460	21740-28570
verdreifacht	233-307	32570-42920
vervierfacht	200*-230	43480-57140

Tabelle 4.2: Theoretisch zugänglicher Wellenlängenbereich durch die Erzeugung höherer Harmonischer aus den mit den obigen gezeigten Spiegelsätzen erreichbaren fundamentalen Wellenlängen. (*)= Ab einer Wellenlänge von ca. 200 nm beginnt die Absorption von Licht in den verwendeten Kristallen, weswegen eine effiziente Frequenzkonversion nichtmehr möglich ist.

ichbaren Bereich auszeichnen. Doch auch für diese Systeme bedarf es der Frequenzverdopplung und -verdreifachung [Erd98], um ein breites Spektrum an Elementen zur Laserionenquelle anbieten zu können. Als elegante Lösung im niedrigrepetierenden Bereich bis zu 200 Hz zum Erreichen eines möglichst breiten und kurzwelligen Wellenlängenspektrums, haben sich Excimerlaser-gepumpte Farbstofflaser erwiesen. Durch niedrige Pumplaser-Wellenlängen können damit entsprechend hochenergetische fundamentale Wellenlängen im Bereich < 400 nm bis > 600 nm erzeugt werden. Dadurch muß im Experiment nur maximal die zweite Harmonische generiert werden und es entfällt ein weiterer Konversionsverlust.

4.2.2 Massenseparator-Aufbauten

In den folgenden Kapiteln werden die off-line Massenseparator-Einrichtungen an der Universität Mainz, am Oak Ridge National Laboratory (ORNL) und am Isotope Accelerator (ISAC) in Vancouver beschrieben, an denen erste Testmessungen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden. Weiterhin wird ein kurzer Ausblick auf die in Jyväskylä aufgebaute Laserionenquelle gegeben.

4.2.2.1 RISIKO off-line Massenseparator-Aufbau in Mainz

Die Grundlage des Testaufbaus für die Laserionenquellenentwicklung in Mainz stellt der RISIKO-Massenseparator dar, wie er einer Reihe von Diplom- und Doktorarbeiten beschrieben wurde

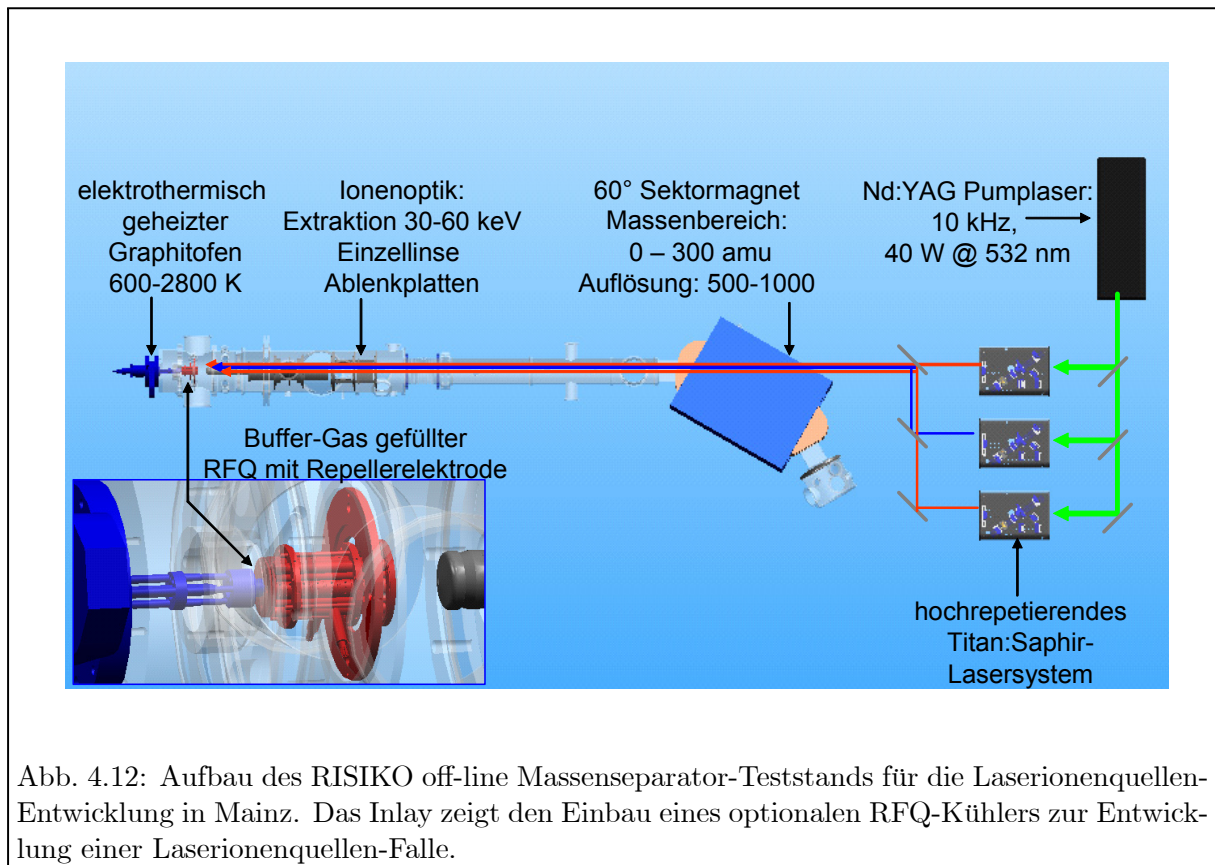


Abb. 4.12: Aufbau des RISIKO off-line Massenseparator-Teststands für die Laserionenquellenentwicklung in Mainz. Das Inlay zeigt den Einbau eines optionalen RFQ-Kühlers zur Entwicklung einer Laserionenquellen-Falle.

[Mon93, Zim90]. Er ist in Abbildung 4.12 schematisch dargestellt.

Für Messungen in Vorbereitung auf den ersten Meßaufenthalt am TRIUMF wurde die ursprüngliche Oberflächenionenquelle zur Laserionisation verwendet. Diese besteht aus einem Tantal-Wolfram-Röhrchen, das zweistufig geheizt wurde: Der hintere Teil wurde dazu durch eine umgebende Heizwendel radiativ geheizt. Eine zweite Wendel um das vordere Ende des Röhrchens wird zum Elektronenstoß verwendet. Dazu wird die Wendel auf ein negatives Potential von etwa 1 kV gelegt, so daß aus der Wendel austretende Elektronen auf das Quellen-Röhrchen beschleunigt werden, was die Quelle stark erhitzt. Nachteil dieses Heizverfahrens ist eine stark inhomogene Temperaturverteilung entlang der Röhrchen-Achse. Infolge dessen kommt es zu einer für selektive Laserionisation unerwünschten hohen Oberflächenionisationseffizienz. Um diesen großen Anteil an Oberflächenionen im Strahl zu beseitigen, wurde die Oberflächenionenquelle durch eine direkt geheizte Atomstrahlquelle mit Graphit-Röhrchen gemäß dem im Kapitel 3.3.2 beschriebenen Aufbau ersetzt.

Für den Test einer Laserionenquellen-Falle (LIST) kann im aktuellen Aufbau in Mainz ein segmentierter und mit Helium-Buffergas gefüllter RFQ mit wenigen Millimetern Abstand hinter der Atomstrahlquelle installiert werden [Bru06, Wie06], der als Inlay in Abbildung 4.12 zu erkennen ist. Unabhängig vom Einsatz dieser LIST werden die direkt in der Quelle bzw. im RFQ erzeugten Ionen von einer, in ihrer Position jeweils angepaßten, Extraktionselektrode abgezogen. Sowohl die Atomstrahlquelle als auch der optionale RFQ und die Repellerelektrode sitzen dabei auf einer Hochspannungsplattform von typischerweise 30 kV relativ zum Labor-Erdpotential. Durch ein zusätzliches Potential von 10 – 20 kV des Extraktors werden die Ionen vorbeschleunigt. Die volle zweistufige Beschleunigung erfahren die Ionen beim Eintritt der nachfolgenden, auf Labor-Erdpotential liegenden Einzellinse. Eine Kombination aus zwei parallelen vertikalen und horizontalen Ablenkerplatten erlaubt ein nachträgliches Ausrichten des Ionenstrahls zur optimalen Ausleuchtung des Magnet-Massenseparators (Danfysik, System 8000). Der doppeltfokussierende 60° Sektormagnet hat eine Auflösung von maximal 500 – 1000 bei einem transmittierten Massenbereich von 1 – 300 amu. Eine Schlitzblende im Fokus des Magnet-Massenseparators separiert die nach ihrer Masse aufgespalteten Trajektorien. Zum Nachweis der transmittierten Ionen stehen ein Channeltron-Detektor, wie er in Kapitel 3.3.3 beschrieben wurde, für kleine Ionenströme oder ein analoger Faraday Cup für Ionenstromintensitäten von 10 pA bis 1 μ A zur Verfügung. Zur Analyse des Strahlprofils stehen weiterhin zwei sogenannte Gabelscanner vor und hinter dem Sektormagneten sowie ein Nadelscanner zur schnellen Aufnahme von Massenspektren in der Fokalebene des Magneten zur Verfügung.

Die Strahlen des im vorherigen Kapitel beschriebenen Lasersystems werden nach Überlagerung durch ein Fenster im Sektormagneten direkt in die Atomstrahlquelle oder den optionalen RFQ eingekoppelt. Zur ständigen Überwachung dieser Einkopplung werden Teilstrahlen der überlagerten Laserstrahlen mittels Strahlteilerplättchen vor dem Einkoppelfenster auf einen Referenzpunkt abgebildet, dessen Abstand vom Strahlteilerplättchen genau dem des Plättchens zur Atomstrahlquelle entspricht. Eine gleichbleibend gute Einkopplung der Laser ist gewährleistet, wenn die Laserstrahlen auf den zuvor bei der Einkopplung zu ermittelnden Referenzpunkt treffen und im Laufe der Meßdauer nicht räumlich driften.

Zur Ansteuerung und Kontrolle aller Vakuumventile, der eingesetzten zwei Turbopumpen und einer Öl-Diffusionpumpe dient ein pneumatisches, halbautomatisches und Interlock-gesteuertes Vakuum-Kontrollsystem [Mon93]. Die Einstellung aller elektrischen Potentiale der Ionenoptik und der Betriebsströme für die Quelle oder den Sektormagneten geschieht mittels eines auf LabView[®] basierenden Steuerprogramms [Bru06].

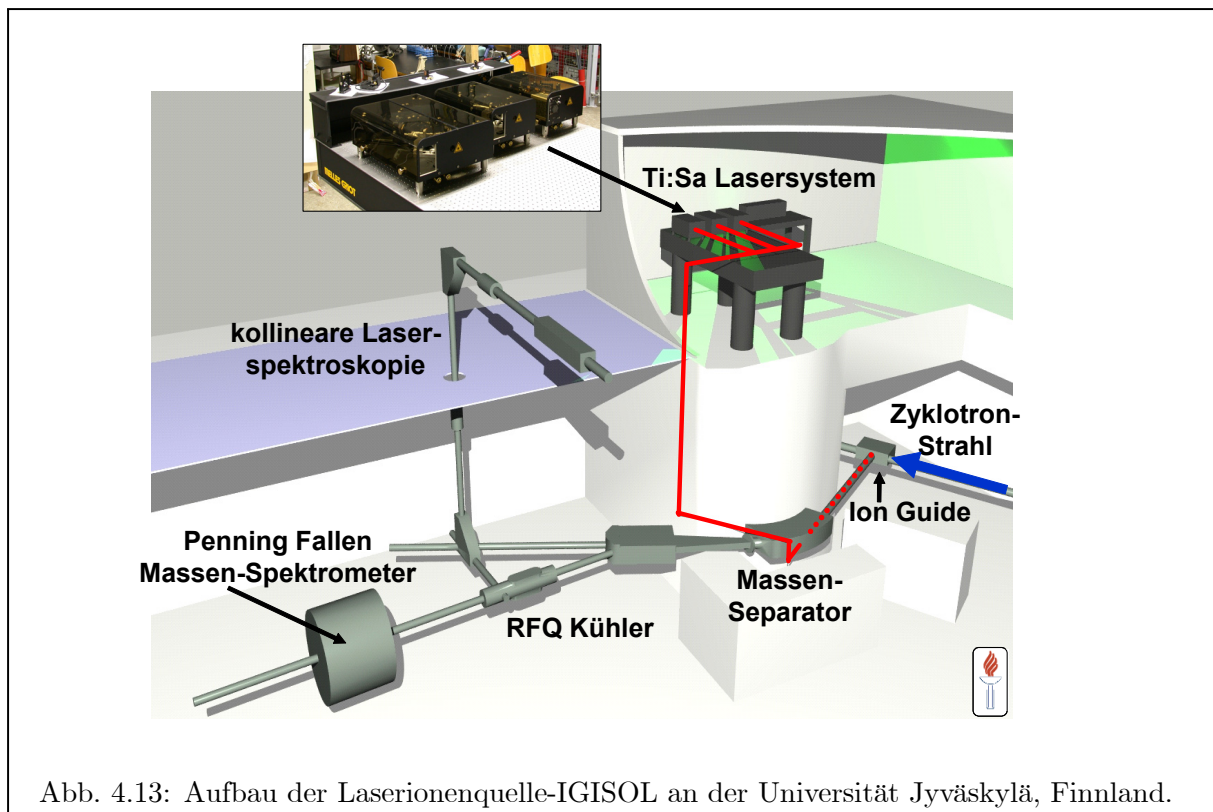


Abb. 4.13: Aufbau der Laserionenquelle-IGISOL an der Universität Jyväskylä, Finnland.

Die eigentliche Quellenstruktur, das Atomisator-Röhrchen, hat besondere Bedeutung für die Laserionisation. Charakteristisch für den Einsatz der ursprünglichen und für Oberflächenionisation entwickelten Quelle waren sowohl ihre punktförmige und inhomogene Hitzeverteilung im Röhrchen, als auch das Auftreten von energetischen Streu-Elektronen aus der Elektronenstoß-Heizung vor der Austrittsöffnung des Röhrchens, was eine hohen nicht-resonanten Ionenuntergrund zur Folge hatte. Zur Reduzierung dieses Untergrundes lag der Einsatz eines für die hochauflösende cw-RIMS bewährten, direkt geheizten Atomstrahlrofens nahe. Die Verwendung von Graphit-Röhrchen war aufgrund der Verfügbarkeit dieser Röhrchen in unserer Gruppe gegeben. Gemäß der in Kapitel 4.1.3 diskutierten Richardson-Gleichung 4.4 führt die Graphitoberfläche mit einer Austrittsarbeit von ca. 4,5 eV zu einer geringeren Elektronendichte als beispielsweise Ta oder TaC. Gemäß Kapitel 4.1.3 ist damit eine geringere Extraktionseffizienz der Ionen aus einem Graphit-Röhrchen zu erwarten. Daher und um identische Bedingungen zu on-line Quellen herzustellen, die üblicherweise Ta- oder TaC-Röhrchen in der Quelle einsetzen, empfiehlt sich in naher Zukunft der Umbau der jetzigen Graphit-Atomstrahlquelle in eine direkt geheizte Ta-Quelle mit entsprechend angepaßter elektronischer und vakuumentechischer Peripherie.

4.2.2.2 IGISOL-Laserionenquellen-Aufbau an der Universität Jyväskylä

Um die Selektivität der IGISOL an der Universität Jyväskylä zu erhöhen, wird dort aktuell im Rahmen einer Kollaboration eine Laserionenquelle aufgebaut und erprobt [Moo05]. Im Gegensatz zur Laserionenquelle an der IGISOL in Louvain la Neuve [Kud98, Kud03], hat man sich in Jyväskylä für ein hochrepetierendes 10 kHz Lasersystem entschieden. Durch die höhere Repetitionsrate können reneutralisierte Laserionen bis zum Ausspülen aus der Gaszelle wiederholt

ionisiert werden und die Verluste durch Re-neutralisation im Gas reduziert werden. Dadurch soll die Effizienz der Ionisation erhöht werden. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden zwei Standard-Ti:Sa-Laser und ein doppelseitig gepumpter Ti:Sa-Laser aufgebaut und nach Jyväskylä geliefert. Als Pump-laser wird dort ein Dioden-gepumpter Nd:YAG-Laser (Lee Laser, LDP-200 MQG) mit 100 W Laserleistung eingesetzt. Um die größtmögliche Auswahl an atomaren Übergängen anregen zu können, wurde zusätzlich zum kompletten Festkörper-Lasersystem ein kommerzieller Kupferdampf-Pump-laser mit drei kommerziellen Farbstofflasern kombiniert.

Ein Schema des dort realisierten Gesamtaufbaus mit Massenseparator, Lasersystem und Experimenten ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Protonen oder leichte Ionen werden auf ein Target in der Gaszelle (Ion Guide) geschossen, in der die Reaktionsprodukte im Gas gekühlt und für ca. 25 ms gespeichert werden. Die in der Gaszelle erzeugten Ionen werden durch eine Öffnung ausgespült und von einer nachfolgenden Ionenoptik nachbeschleunigt. Die durch einen Massenseparator selektierten Ionen werden nach optionaler Kühlung und Akkumulation in einen RFQ-Kühler zur kollinearen Laserspektroskopie [Cam02] oder in ein Penning-Fallen Massenspektrometer zur präzisen Massenbestimmung weitergeleitet. In einer speziell hierfür errichteten Laser-Hütte ist das kombinierte Ti:Sa- und Farbstoff-Lasersystem installiert, dessen Laserstrahlen durch ein Vakuumfenster im Magneten in die Gaskammer eingekoppelt werden können. Erste Testmessungen mit diesem Aufbau werden derzeit an Gallium, Zinn und Nickel durchgeführt [Kes07].

4.2.2.3 Laserionenquellen-Teststand am Oak Ridge National Laboratory

Der Schwerpunkt der Entwicklung von on-line Anlagen in den USA liegt derzeit in der Planung des Rare Isotope Accelerators (RIA), der in einer Übersicht in [Nol04] beschrieben ist. RIA vereinigt ISOL sowie in-flight Techniken und setzt dabei auf eine Vielzahl neuer Technologien, die in dieser Art zuvor noch nicht realisiert wurden und die derzeit in Machbarkeitsstudien untersucht werden. Aus den Erfahrungen der RILIS am CERN, ist man auch für RIA am Einsatz einer Laserionenquelle interessiert. Verantwortlich für den Test und die Entwicklung einer geeigneten Laserionenquelle an RIA ist das ORNL. Dort strebt man ein Lasersystem an, das in den Spezifikationen ähnlich dem Farbstoff-Lasersystem am CERN ist, aber nicht die ihm eigenen Nachteile bezüglich Betriebs- und Wartungsaufwand aufweist. Daher wurde unsere Arbeitsgruppe im September 2004 zu Machbarkeitsstudien an das ORNL eingeladen, die an einem eigens hierzu aufgebauten off-line Massenseparator ISTF-2 an der Holifield Radioactive Ion Beam Facility (HRIBF) in Oak Ridge durchgeführt wurden. Eine fortführende zweite Meßphase im September 2005 wurde gerade abgeschlossen.

Die für diese Tests verwendete Quellenregion entsprach der in Abbildung 4.4 dargestellten hot-cavity Quelle, in der jedoch das Target-Rohr entfernt und das Transferrohr zu dieser Seite hin geschlossen wurde. Die gesamte Quelle wurde auf einer Hochspannungsplattform innerhalb eines mit Interlocks zu den Hochspannungsgeräten gesicherten Käfigs installiert. Die in dieser Quelle erzeugten Ionen wurden in einer einstufigen Beschleunigungsstrecke auf etwa 20 kV beschleunigt und durch ein Einzel-Linsensystem, ähnlich dem in Mainz, in einen 90° Dipol-Sektormagnet fokussiert. Jeweils ein Faraday Cup vor bzw. hinter dem Magneten dienten zum Messen der Ionenströme.

Der gesamte aus Mainz transferierte Laseraufbau wurde binnen zweier Tage auf einem $4' \times 8'$ großen Lasertisch aufgebaut. Eine schematische Zeichnung des Lasersystems und eine Fotografie sind in Abbildung 4.14 gegeben. Erstmals wurde im Rahmen dieser Testmessungen ein Prototyp

eines Photonics Industries Pumpasers vom Typ DM100 – 532 mit etwa 75 W Ausgangsleistung verwendet. Die überlagerten Laserstrahlen des Ti:Sa-Lasersystems wurden durch ein 45° Einkoppelfenster auf der Quellenachse durch den Sektormagneten in die hot-cavity eingekoppelt.

4.2.2.4 Laserionenquellen-Teststand am TRIUMF

Neben dem HRIBF am ORNL befindet sich eine weitere ISOL Einrichtung auf dem nordamerikanischen Kontinent: der ISAC (ISotope ACcelerator) am TRIUMF in Vancouver, Kanada. Das 500 MeV H-Zyklotron des TRIUMF dient als Quelle kontinuierlicher Protonenstrahlen mit Intensitäten von $35 \mu\text{A}$ bzw. in einer späteren Ausbaustufe bis zu $100 \mu\text{A}$. Seit 1998 liefert ISAC-1 massenseparierte Ionenstrahlen für eine Vielzahl von Anwendungen und Untersuchungen. Die hierfür routinemäßig eingesetzte Ionenquelle ist eine Oberflächenionenquelle [Bri97, Dom00]. Eine forced electron beam induced arc discharge (FEBIAD)-Quelle befindet sich in der Entwicklung. Zur erstmaligen Demonstration des Ti:Sa-Lasersystems an einem off-line Massenseparatorsystem außerhalb von Mainz, wurden Testmessungen an der ICB (ISAC Conditioning Box), einem off-line Massenseparatorsystem durchgeführt, das primär zum Ausheizen und Konditionieren später on-line einzusetzender Targets und zum Test neuer Quellendesigns dient [Dom97].

Abbildung 4.15 stellt eine technische Schnittzeichnung durch die off-line Quelle der ICB dar. Im Vergleich zu für on-line Anwendungen hergestellten Quellen entfällt hierbei das Target-Rohr, das durch ein radiativ geheiztes, ca. 1 cm^3 großes off-axis Proben-Reservoir ersetzt wurde. Es wurde mit stabilen Isotopen in metallischer Form geladen. In dieser Version einer hot-cavity Quelle sind Transfer-Röhrchen und Ionisator zusammen durch ein direkt geheiztes Tantal-Röhrchen mit konstantem Durchmesser von 3 mm und einer Länge von 40 mm gegeben. Durch das Design mit der auf der Außenseite zurücklaufenden Ummantelung des Röhrchens gelingt es, die höchste Temperatur am Ausgang des Röhrchens zu erzielen.

Eine üblicherweise als Blende dienende Metallplatte mit einem Loch von 3 mm Durchmesser in einem Abstand von 1 mm zur Quelle wurde für diese Messungen elektrisch gegen die hot-cavity

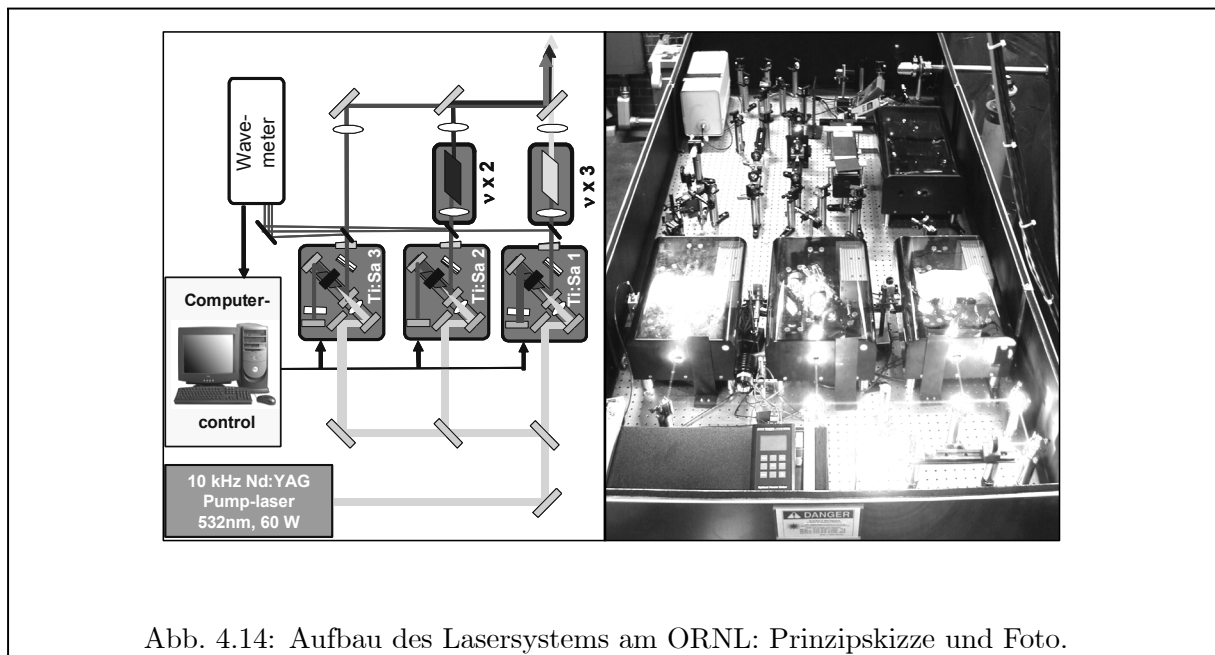


Abb. 4.14: Aufbau des Lasersystems am ORNL: Prinzipskizze und Foto.

isoliert und konnte auf ein separates Offset Potential gelegt werden. Damit konnte erstmals der Einsatz eines Repellers zur Laserionisation getestet werden.

Ein Hauptunterschied zu den übrigen hot-cavity Designs weltweit ist die Anordnung der Extraktionselektroden zur zweistufigen Beschleunigung. So sitzt die erste Extraktionselektrode nur wenige Millimeter hinter der Öffnung des Tantal-Röhrchens und erzielt damit einen hohen Felddurchgriff in das Röhrchen. Der aus der Quelle extrahierte 20 keV Ionenstrahl kann durch x - und y -Ablenkplatten bereits innerhalb der zweiten Extraktionselektrode abgelenkt und mittels insgesamt vier Quadrupollinsen in einen $62,8^\circ$ Separatormagneten abgebildet werden. Jeweils ein Gabelscanner und ein Faraday Cup vor und hinter dem Magneten dienen zur räumlichen Strahlanalyse zur Messung der Ionenstrahl-Intensitäten. Zur Einkopplung der Laser dient wie in allen hier beschriebenen Massenseparator-Systemen ein Einkoppelfenster im Magneten auf der Achse der in den Magneten einfliegenden Ionen.

Das bereits zuvor in Abschnitt 4.2.1.2 beschriebene Lasersystem wurde im Jahr 2002 in den in Abbildung 4.16 (A) abgebildeten erschütterungsgepolsterten Aluminiumtransportkisten an das TRIUMF verschickt und dort auf einem etwa $1,5 \times 3,0 \text{ m}^2$ großen Lasertisch binnen zwei Tagen aufgebaut. Der Aufbau ist in Abbildung 4.16 (B) gezeigt. Als Pumplaser diente ein Diodengepumpter, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser vom Typ Coherent Corona. Die auf dem Lasertisch erzeugten und überlagerten Strahlen der Ti:Sa-Laser wurden durch einen Wanddurchbruch auf einen optischen Tisch vor der Einkopplung in den Magnet-Separator transportiert. Dort wurden die Laserstrahlen mittels einer langbrennweitigen Linse und zwei Umlenkspiegeln auf den Durchmesser der hot-cavity und deren Achse optimiert.

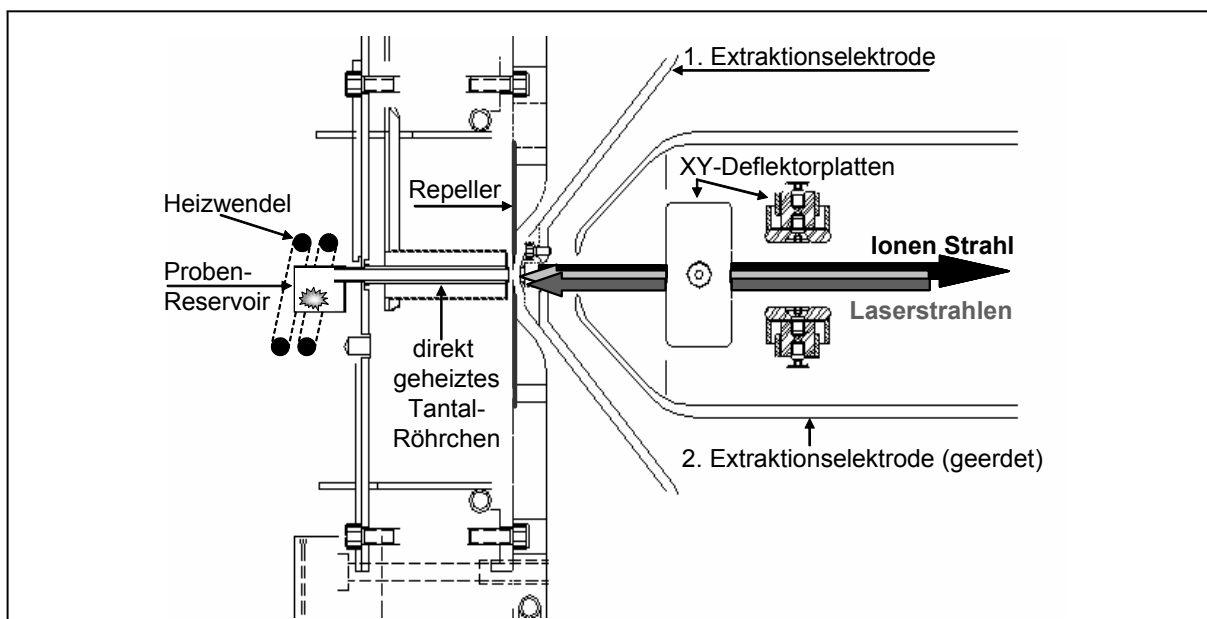


Abb. 4.15: Schnittzeichnung der Laserionenquelle am ICB Teststand. Eine Heizwendel dient zum indirekten Heizen der im Proben-Reservoir eingebrachten metallischen Probe. Das direkt geheizte Tantal-Röhrchen entspricht dem Standard-on-line-Design, der Repeller wurde in diesen Tests erstmals eingesetzt. Die Anordnung der beiden Extraktionselektroden und Deflektorplatten stellt den vergleichsweise kompaktesten hot-cavity Aufbau dar.

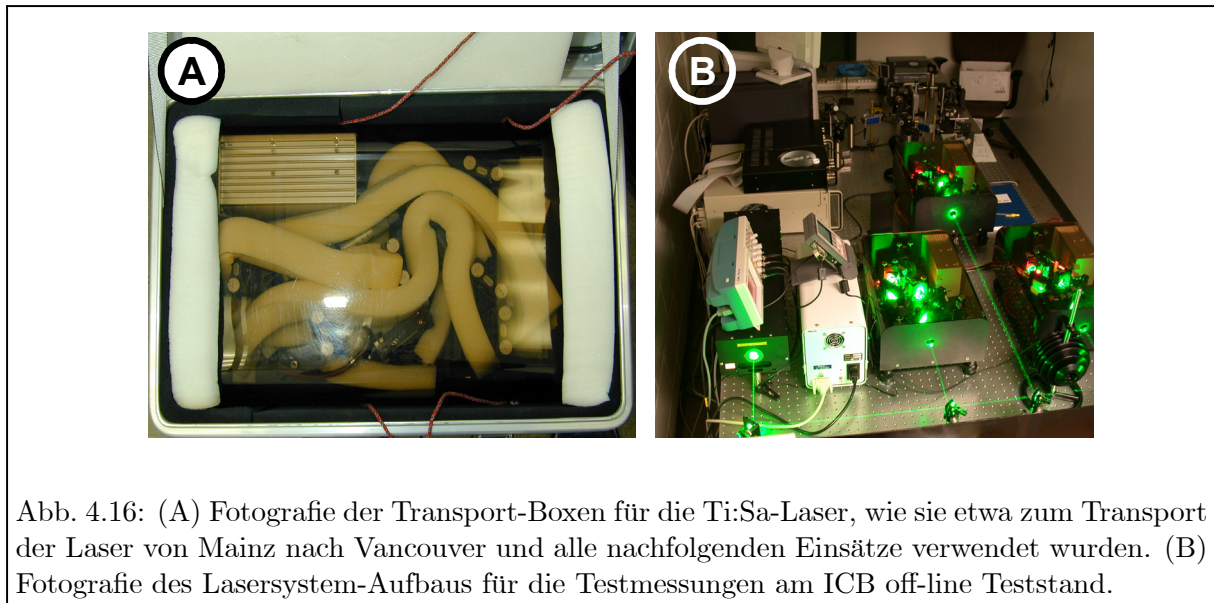


Abb. 4.16: (A) Fotografie der Transport-Boxen für die Ti:Sa-Laser, wie sie etwa zum Transport der Laser von Mainz nach Vancouver und alle nachfolgenden Einsätze verwendet wurden. (B) Fotografie des Lasersystem-Aufbaus für die Testmessungen am ICB off-line Teststand.

4.3 Messungen zur Ti:Sa-Laserionenquelle

4.3.1 Erste Laserionen am Mainzer RISIKO off-line Massenseparator

Um im Vorfeld sowohl zum ersten Meßaufenthalt am TRIUMF als auch für alle weiteren off-line Experimente außerhalb von Mainz die Anwendbarkeit des Ti:Sa-Lasersystems zu zeigen und um geeignete Anregungsschemata zu untersuchen, wurden vorbereitende Messungen am RISIKO-Massenseparator in Mainz durchgeführt.

Für den erstmaligen Einsatz der Ti:Sa-Laser an einer Laserionenquelle wurden die Elemente Calcium, Gallium, Aluminium und Ytterbium ausgewählt. Calcium empfahl sich als idealer Testkandidat, da es in beliebigen Mengen in der Quelle eingesetzt werden kann, sich bei niedrigen Temperaturen leicht atomisieren läßt und zudem günstige Anregungslinien aufweist, die für den spektralen Bereich der Ti:Sa-Laser zugänglich sind. Von Seiten des TRIUMF wurden Gallium und Aluminium gefordert, da hierzu on-line Experimente für kernphysikalische Studien geplant sind. Ytterbium kann auch ohne Laserionenquelle am TRIUMF mittels der Oberflächenionenquelle ionisiert werden und war daher für einen Effizienzvergleich zwischen Laser- und Oberflächenionenquelle geplant. Eine Übersicht über die in Mainz verwendeten Anregungsschemata, die für den Meßaufenthalt am ISAC, TRIUMF, ausgesucht und angeregt wurden, ist in Abbildung 4.17 gegeben. In Ermangelung einer zu diesem Zeitpunkt noch nicht realisierten Frequenzverdreifung, mußten alle Elemente ausschließlich mit frequenzverdoppeltem Licht im ersten Übergang angeregt werden, auch wenn effizientere Übergänge im UV-Wellenlängenbereich aus der Literatur bekannt waren. In allen vier Elementen wurde eine direkte, nicht-resonante Ionisation durch blaues Licht gewählt. Zum Zeitpunkt der Voruntersuchungen für die Meßkampagne am ISAC off-line Massenseparator wurde in Mainz am RISIKO off-line Massenseparator noch die ursprüngliche Oberflächenionenquelle eingesetzt, die durch radiatives Heizen in Kombination mit Elektronenstoß geheizt wurde.

Als erstes untersuchtes Element wurde Calcium in metallischer Form in die Atomstrahlquelle eingesetzt und bei einer Temperatur von ~ 1500 K ausgeheizt. Der Massenseparator wurde fest

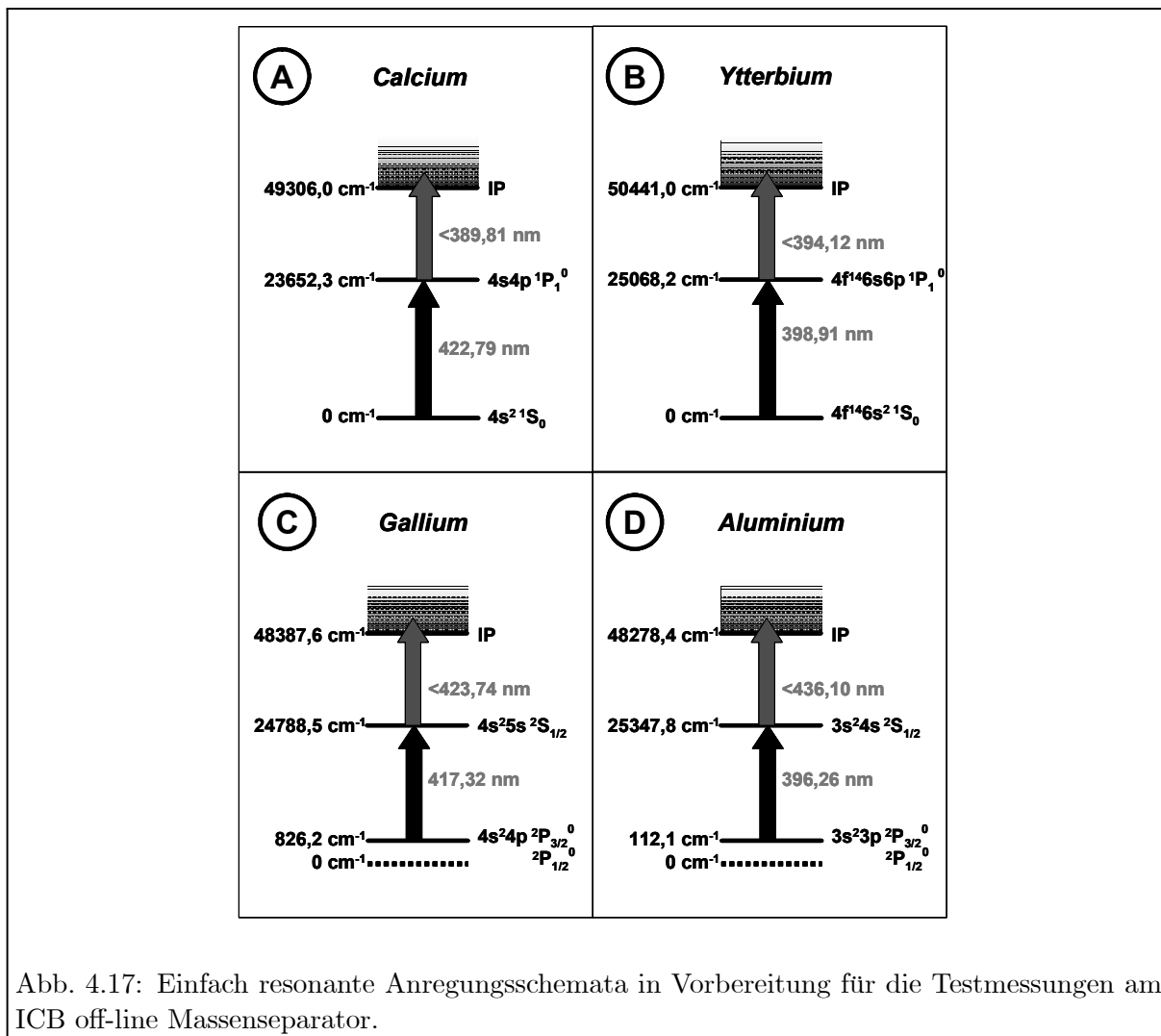


Abb. 4.17: Einfach resonante Anregungsschemata in Vorbereitung für die Testmessungen am ICB off-line Massenseparator.

auf Masse 40 eingestellt. Das für Calcium verwendete Anregungsschema ist in Abbildung 4.17 (A) skizziert. Laserlicht mit einer Wellenlänge von 422,79 nm regt das Valenzelektron aus dem $4s^2$ Grundzustand in das erste angeregte $4s4p$ Niveau an, von wo aus ein zweiter Laserstrahl mit einer Wellenlänge von kleiner 389,81 nm und einer durchschnittlichen Leistung von 10 mW das Valenzelektron über das Ionisationspotential hebt und das Atom ionisiert. Bei in Resonanz eingestelltem ersten Anregungslaser, wurde dessen Leistung auf dem Lasertisch variiert und die Leistung vor der Einkopplung in den Magneten vermessen. Die in Abhängigkeit dieser Laserleistung aufgenommenen Ionenströme aus dem Faraday Cup hinter dem Sektormagneten sind in Abbildung 4.18 (A) gezeigt. Klar erkennbar sind ein starker Anstieg bei geringer Laserleistung und ein Sättigungsverhalten bei höheren Laserleistungen. Zur Beschreibung des Sättigungsverlaufs wurde ein Fit der Form 2.44 an die Datenpunkte angepaßt, der als graue Linie in Abbildung 4.18 (A) dargestellt ist. Die Streuung der Datenpunkte zur eingezeichneten Linie ist durch leichte Schwankungen der Atomstrahlintensität der Quelle zu erklären. Gemäß dem Fit ergibt sich für diese Messung eine Sättigungsleistung von 32(10) μ W im ersten Anregungsschritt.

Im Anschluß wurde der erste Laser zur Vermeidung einer Sättigungsverbreiterung auf 6 μ W abgeschwächt und über die Resonanzfrequenz verstimmt, was in Abbildung 4.18 (B) dargestellt

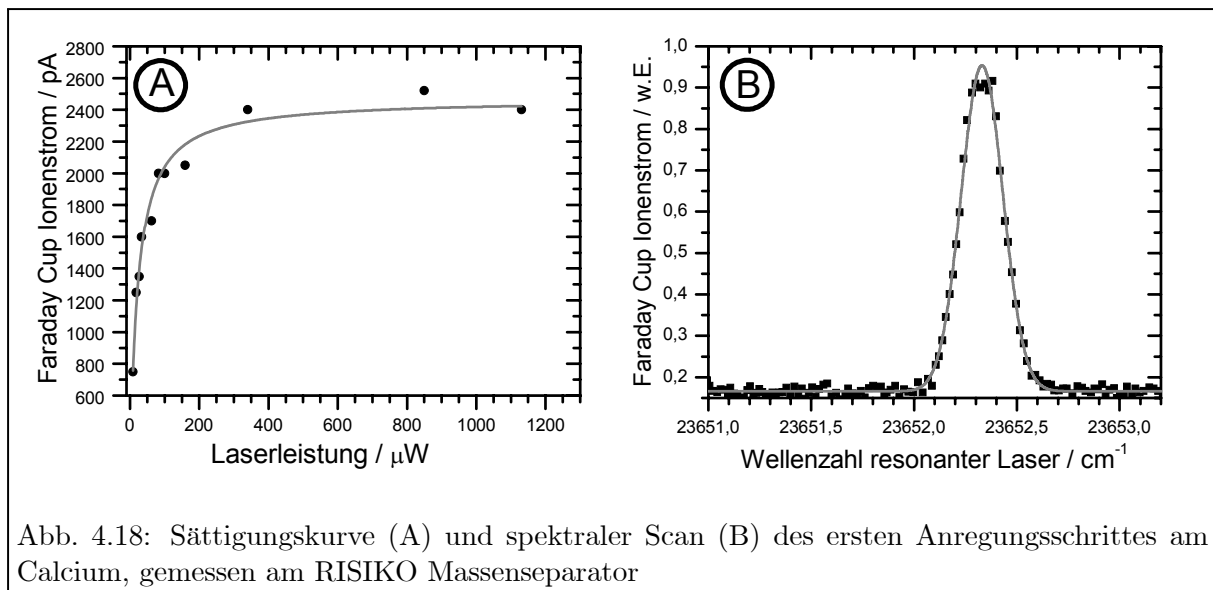


Abb. 4.18: Sättigungskurve (A) und spektraler Scan (B) des ersten Anregungsschrittes am Calcium, gemessen am RISIKO Massenseparator

ist. Die durchgezogene Gaußkurve zeigt eine Abweichung der Datenpunkte im Maximum der Zählrate. Dies ist durch den begrenzten dynamischen Bereich des Faraday Cup Verstärkers zu erklären, der in dieser Messung gesättigt wurde. Aus dem Fit läßt sich eine experimentelle Linienbreite von 7 GHz und eine Resonanzwellenlänge von 23652,33 nm extrahieren, was innerhalb von 1 GHz mit dem Literaturwert übereinstimmt.

Bei abgeschwächter Laserleistung und trotz gesättigtem Verstärker zeigt dieser Scan einen Faktor 6 im Verhältnis Laser- zu Oberflächenionen. Nach neuer Befüllung der Quelle, reduzierter Quellentemperatur von ~ 1300 K, voller Laserleistung von jeweils ca. 10 mW für beide Anregungsschritte und bei einem geeigneten Verstärkerbereich des Faraday Cups konnten in Resonanz 700 nA Laserionen bei nur 50 pA Oberflächenionen erzielt werden, was einer Überhöhung der Laserionen von über vier Größenordnungen entspricht. Dabei sei wie bereits in Kapitel 4.1.3.1 angemerkt, daß die an off-line Massenseparatoren ermittelten Überhöhungen der Laserionen nur begrenzt mit den zu erwartenden Werten im on-line Einsatz vergleichbar sind. Dort müssen für möglichst kurze Wandhaftungszeiten der kurzlebigen Isotope weitaus höhere Temperaturen und andere Quellenmaterialien verwendet werden, wodurch die Bildungsquerschnitte von Oberflächenionen stark steigen. Das Verhältnis aus Laser- zu Oberflächenionen kann somit on-line gegenüber den off-line Messungen leicht um 2 – 3 Größenordnungen zugunsten der Oberflächenionen verschoben werden.

Die experimentell beobachteten Linienbreiten für diesen wie auch die im folgenden vorgestellten Frequenzscans sind eine Faltung mehrerer Effekte. Die Linienbreite des frequenzverdoppelten Lichts läßt sich nach [Rau03, Sir03] abschätzen zu $\text{FWHM}(\nu \times 1) = \frac{1}{\sqrt{2}} \times \text{FWHM}(\nu \times 2)$. Bei einer Linienbreite des fundamentalen Ti:Sa-Laserlichts von maximal 5 GHz ergibt sich daraus eine Linienbreite des frequenzverdoppelten Lichts für den ersten Anregungsschritt von maximal 3,5 GHz. Da die Atome innerhalb der Quelle keinen gerichteten Strahl formen, ist die Ionisation im Ionisator-Röhrchen in erster Näherung mit der Ionisation in einer Gaszelle zu vergleichen. In diesem Fall läßt sich die Dopplerverbreiterung der Anregung gemäß Formel 2.40 in Abhängigkeit der Masse der im folgenden untersuchten Elemente und dabei verwendeten Quellentemperatur zu zwischen 2 GHz (Ytterbium, $m=173$ u) – 5 GHz (Aluminium, $m=27$ u) ausrechnen. Eine Faltung aus Linienbreite des Laserlichts und Dopplerverbreiterung der Atome im Ionisator-Röhrchen

ist für alle folgenden Messungen aber nicht ausreichend, um die beobachteten Linienbreite zu erklären. Für die in Abbildung 4.18 (B) dargestellte Messung mit einer gemessenen Linienbreite von 7 GHz berechnet sich beispielsweise bei einer angenommenen Laserlinienbreite von 3,5 GHz und einer berechneten Dopplerbreite 3,1 GHz eine gefaltete Linienbreite von 4,7 GHz. Die Abweichung von den gefitteten Linienbreiten an die experimentellen Ergebnisse weisen darauf hin, daß entweder die Temperaturen in der Quelle systematisch zu niedrig abgeschätzt wurde oder weitere Verbreiterungsmechanismen zur Linienbreite beitragen. So läßt sich beispielsweise die Druckverbreiterung durch die Stöße der Atome im Ionisator-Röhrchen nur schwer abschätzen, Linienverbreiterungen durch die begrenzte durchflugszeit der Atome mit dem Laserlicht hingegen sind zu vernachlässigen, da sie in der Größenordnung von < 100 MHz liegen. Die experimentell beobachteten Linienbreiten für die in Abbildung 4.18 (B) gezeigte Messung als auch die weiteren Frequenzscans in diesem Kapitel sind damit noch nicht vollständig verstanden und bleiben weiterhin zu untersuchen.

Element	Ca	Yb	Ga	Al
Ionisationspotential / cm^{-1}	49306	50441	48379	48278
Dampfdruck @ 1500 K / mbar	$\sim 2 \times 10^{+2}$	$\sim 2 \times 10^{+2}$	$\sim 5 \times 10^{-2}$	$\sim 2 \times 10^{-2}$

Tabelle 4.3: Vergleich der Ionisationspotentiale und Dampfdrücke bei 1500 K der am RISIKO Massenseparator für die Vorbereitung am ICB getesteten Elemente.

Als zweites Testelement nach Calcium wurden Ytterbium-Salze in die Quelle gefüllt und das Lasersystem auf die in Abbildung 4.17 (B) gezeigten Wellenlängen umgestellt. Mit einer dabei erreichten Laserleistung von wieder durchschnittlich 10 mW pro Laser, wurde der erste Anregungsschritt leicht um die Resonanzfrequenz verfahren und der Ionenstrom am Faraday Cup aufgezeichnet. Die in Abbildung 4.19 angepaßte Gaußkurve zeigt ein Maximum bei 25068,24 nm. Die errechnete Gaußsche Linienbreite beträgt 11,4 GHz. Da die verwendeten Ytterbium-Salze schnell verdampft wurden, konnte die Atomstrahlquelle nicht längere Zeit auf einem konstanten Ytterbium-Atomfluß gehalten werden. Eine Ermittlung der Sättigungsleistung konnte daher nicht durchgeführt werden. Bei Temperaturen von 1500 K in der Quelle wurde ein 20 pA Ionenstrom in Resonanz gemessen. Beim Blocken der Laser verblieben davon 1 pA Oberflächenionen.

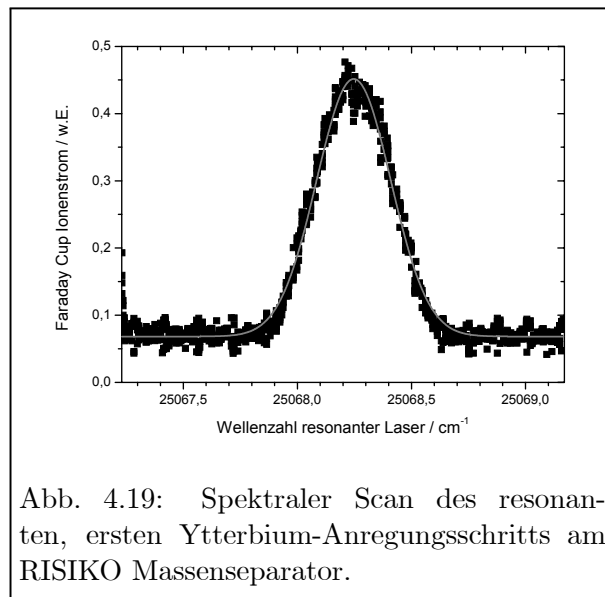


Abb. 4.19: Spektraler Scan des resonanten, ersten Ytterbium-Anregungsschritts am RISIKO Massenseparator.

Während mit Calcium und Ytterbium, wie zuvor beschrieben, problemlos Laserionen auf einem Oberflächenionenuntergrund beobachtet werden konnten, waren für Gallium und Aluminium in der verwendeten Oberflächenionenquelle dazu weit größere Anstrengungen nötig. Bei ähnlichem Ionisationspotential aller vier Elemente zwischen ca. 48200 und 50500 cm^{-1} , unterschieden sie sich stark in ihren Dampfdrücken, wie aus Tabelle 4.3 zu entnehmen ist. Demnach bilden Gallium und Aluminium einen um ca. 4 Größenordnungen geringen Dampfdruck bei gleicher Temperatur aus. Zum Erreichen desselben Dampfdrucks wie er für Calcium und Ytterbium bei

1500 K erzielt wird, müssen Gallium und Aluminium auf 2400 K bzw. 2500 K erhitzt werden. Dies wiederum resultiert in einem steigendem Wirkungsquerschnitt der Oberflächenionisation, weshalb bei der Wahl der Quellentemperatur für diese beiden Elemente ein Kompromiß zwischen geringer Atomstrahlintensität und nicht-resonanten Untergrund durch Oberflächenionisation gefunden werden mußte.

Nach dem Befüllen der Quelle mit pulverförmigem metallischem Gallium wurden der Laser für den ersten Anregungsschritt auf eine Wellenlänge von 417,32 nm und der zweite Laser mit einer Leistung von 7 mW auf eine Wellenlänge knapp über dem Ionisationspotential eingestellt. Durch eine große Menge an eingesetztem Probenmaterial konnten schon bei Temperaturen von ~ 2000 K erste Gallium-Ionen beobachtet werden. Abbildung 4.20 zeigt gleichzeitig eine Sättigungskurve (ermittelt durch Abschwächen des ersten Lasers) und die beste erreichte Überhöhung von Laser- zu Oberflächenionen, die für Gallium mit diesem Aufbau erreicht wurden. Die eingezeichnete Linie zeigt einen Sättigungsfit der Form 2.44 an die Datenpunkte. Bei einer verschwindenden Laserleistung ergibt der Fit einen Offset von 224 pA, der auf Oberflächenionisation zurückzuführen ist. Bei einer maximalen Leistung von 5,6 mW im resonanten Schritt wurden 3500 pA Ionen gemessen, was einem Verhältnis von Laser- zu Oberflächenionen von etwa 15 entspricht. Wie zuvor erwähnt, ist dieser Faktor stark temperaturabhängig. So fiel das Verhältnis bei einer Temperaturerhöhung von nur 400 K auf < 1 . Bemerkenswert ist die aus dem Fit extrahierte Sättigungsleistung von 3,2(8) mW im ersten Schritt. Im Vergleich zu der zuvor beschriebenen Messung an Calcium ist dies bei gleicher Fokussierung der Laserstrahlen um mehr als 2 Größenordnungen höher. Eine Ursache dafür kann in der Feinstruktur-Aufspaltung des Gallium-Grundzustandes liegen, wodurch Atome aus dem ersten angeregten Zustand in den in Abbildung 4.17 (C) gezeigten $^2P_{1/2}$ Grundzustand relaxieren können. Von diesem Fallenzustand aus können sie nicht mehr mit dem ersten Anregungslaser resonant wechselwirken.

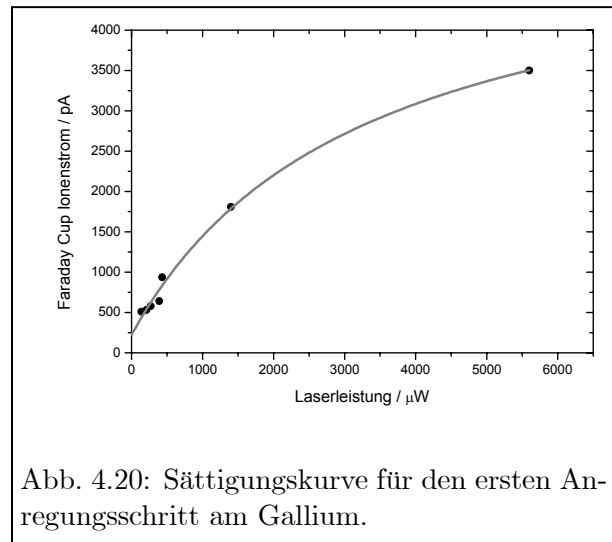


Abb. 4.20: Sättigungskurve für den ersten Anregungsschritt am Gallium.

Als Abschluß der Meßvorbereitungen für ISAC wurde metallisches Aluminium als 25 μm dicke Folie in die Quelle eingesetzt und ausgeheizt. Gemäß dem in Abbildung 4.17 (D) gezeigten, einfach resonanten Anregungsschema wurden die Laser auf 396,26 nm und $< 436,10$ nm eingestellt. Dabei konnten 8 respektive 10 mW in den Massenseparator eingekoppelt werden. Um überhaupt erste Aluminiumionen hinter dem entsprechend auf Masse 27 eingestellten Massenseparator zu messen, mußten aufgrund des geringen Dampfdrucks von Aluminium Temperaturen von mindestens 1900 K eingestellt werden. Mit der unveränderten, ursprünglich für Oberflächenionisation optimierten Quelle wurden ausschließlich Oberflächenionen gemessen. Eine Korrelation des Ionensignals mit den Lasern konnte nicht beobachtet werden. Erst nach dem Entfernen der Wolframkappe der Quelle wurde eine Andeutung an Laserionen beobachtet. Unterschiedliche Durchmesser und Längen des verbliebenen Tantal-Röhrchens und dessen Auskleiden durch Molybdän-, Zirkon oder Graphit-Folie zeigten keinen signifikanten Effekt auf das Verhältnis Laser- zu Oberflächenionen. Erst das Anlegen eines Potentials von ca. 250 V auf ein zwischen Tantal-Röhrchen und Extraktor eingesetztes Hitzeschild, das als Repeller-

Potential für Oberflächenionen wirkte, hatte einen signifikanten Anteil der Laserionen am Gesamtionensignal zur Folge. Abbildung 4.21 zeigt einen spektralen Scan des ersten Anregungsschritts, aufgenommen bei der für ausreichende Statistik tiefstmöglichen Temperatur von etwa 2000 K. Aus dem in Abbildung 4.21 angepaßten Fit ergibt sich eine FWHM Linienbreite von 9,6 GHz und eine Resonanzfrequenz von $25235,68 \text{ cm}^{-1}$, die in sehr guter Übereinstimmung mit der Literatur ist. Um den Atomfluß aus der Quelle für weitere Untersuchungen konstant zu halten, hätte die Quellentemperatur weiter erhöht werden müssen. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur um etwa 100 K verschwand jedoch das Laserionenquellsignal im Oberflächenionensignal.

Mit den derart getesteten Anregungsschemata und dem erfolgreichen Laserionenquellen-Test am RISIKO off-line Massenseparator war die Grundlage für die späteren Messungen am TRIUMF gegeben, auch wenn nur für drei der vier geplanten Elemente eine klare Überhöhung der Laserionen gegenüber dem Untergrund erzielt wurde.

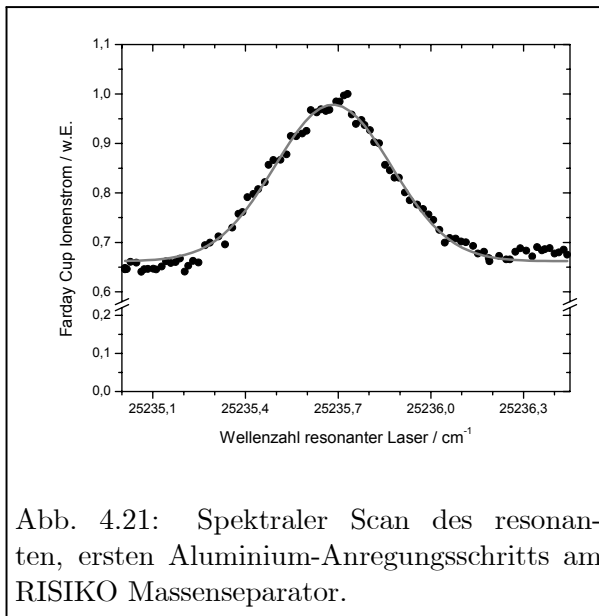


Abb. 4.21: Spektraler Scan des resonanten, ersten Aluminium-Anregungsschritts am RISIKO Massenseparator.

Die Erweiterung des spektral zugänglichen Wellenlängenbereichs durch die Erzeugung höherer Harmonischer ermöglicht nicht nur den Zugang zu weiteren Elementen, die zuvor nicht angeregt werden konnten, sondern erlaubt auch die Verwendung alternativer Anregungsschemata für bereits zugängliche Elemente. Als Beispiel hierfür wurde erstmals die in der Staatsexamensarbeit [Sir03] und in Kapitel 4.10 beschriebene Frequenzverdreifachungseinheit zur Anregung und Ionisation von Calcium eingesetzt und ihre Anwendbarkeit zur Laserionenquelle demonstriert. Metallisches Calcium wurde in die in Kapitel 3.3.2 beschriebene direkt geheizte Atomstrahlquelle mit Graphit-Röhrchen eingesetzt. Alternativ zu dem in dieser Arbeit sowohl im analytischen als auch im Laserionenquellen-Kapitel beschriebenen Anregungsschema vom $4s^2$ Grundzustand in den $4s4p$ Zustand mit blauem Licht der Wellenlänge 422,7 nm, kann Calcium auch in den um eine Hauptquantenzahl höheren $4s5p$ Zustand angeregt werden, was in Abbildung 4.22 (A) schematisch dargestellt ist. Die hierzu benötigte Wellenlänge beträgt 272,25 nm (UV), was einer Frequenzverdreifachung von 816,75 nm entspricht. Von dort aus kann die Ionisation am einfachsten über eine nicht-resonante Anregung durch einen infraroten Laser mit einer Wellenlänge von kleiner 795,27 nm über das Ionisationspotential geschehen. Für die hier beschriebenen Messungen konnten etwa 4 mW des ultravioletten Lichts und knapp 150 mW des infraroten Lichts in die Quelle eingekoppelt werden.

Bei fester nicht-resonanter Ionisationslaser-Wellenlänge wurde der Massenseparator auf Masse 40 gestellt und die Probe bei etwa 1200 K ausgeheizt. Abbildung 4.22 (B) zeigt zwei nacheinander durchgeführte spektrale Scans des ersten Anregungsschrittes über etwa 3 cm^{-1} der dritten Harmonischen. An beide Scans wurde in der Annahme einer reinen Dopplerverbreiterung ein Gaußfit angepaßt, der die Datenpunkte sehr gut beschreibt. Bei einer maximalen Zählrate von 52 pA werden 9 pA außerhalb der Resonanz des ersten Lasers beobachtet, was erneut primär

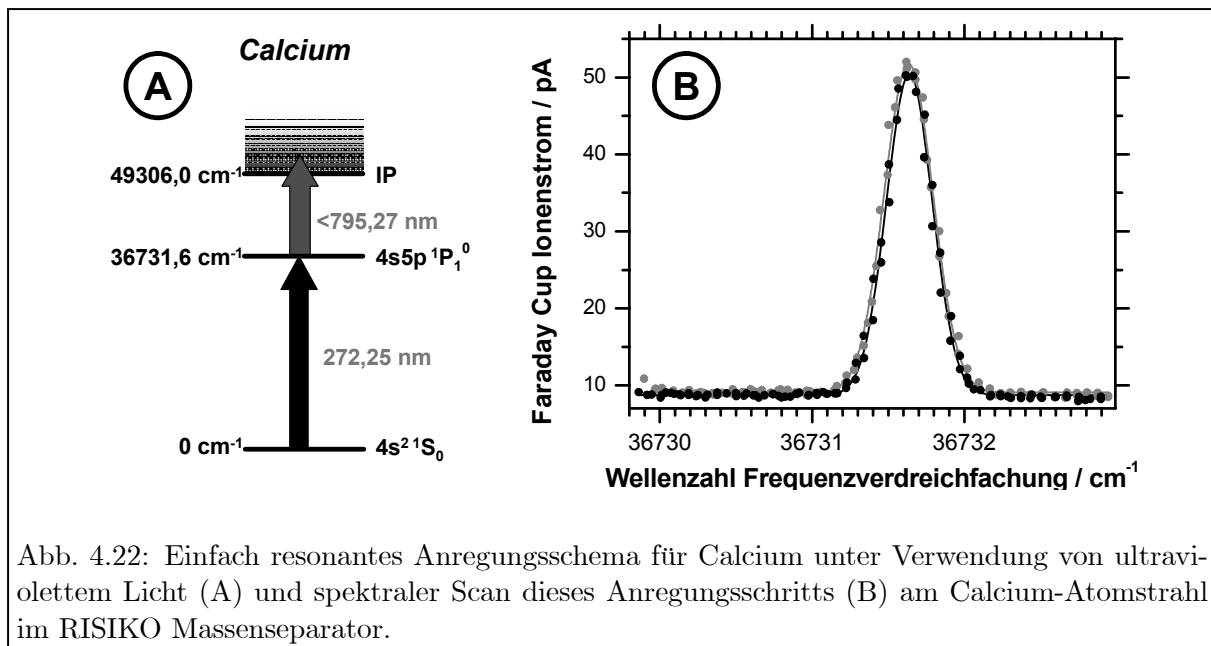


Abb. 4.22: Einfach resonantes Anregungsschema für Calcium unter Verwendung von ultraviolettem Licht (A) und spektraler Scan dieses Anregungsschritts (B) am Calcium-Atomstrahl im RISIKO Massenseparator.

durch Oberflächenionisation erklärt werden kann. Die Linienbreiten der beiden Fits ergeben eine mittlere Linienbreite von 11 GHz und eine Resonanz bei $36731,63 \text{ cm}^{-1}$, was in sehr guter Übereinstimmung mit der aus der Literatur erwarteten Wellenzahl steht.

Das Fehlen einer Sättigungsverbreiterung, die als Abweichung vom Gaußprofil hätte beobachtet werden können, läßt auf eine Sättigungsleistung weit über den hier verwendeten 4 mW schließen. Zur genaueren Untersuchung wurde eine Sättigungskurve durch Abschwächung des frequenzverdreifachten Lichtes aufgenommen. Dazu wurde die Polarisationsanpassung des fundamentalen und des frequenzverdoppelten Lichtes zur Frequenzmischung in der Frequenzverdreifachungs-Einheit variiert. Dies hat den Vorteil, daß die Laserleistung der dritten Harmonischen eingestellt werden kann, ohne den Nebeneffekt eines räumlichen Wanderns, wie er typischerweise durch Einbringen von Graufiltern erzeugt wird. Abbildung 4.23 (A) zeigt die derart aufgenommenen Datenpunkte. Ein Sättigungsfit der Form 2.49 ist als durchgezogene Linie dargestellt. Wie zu erkennen ist, reicht die in dieser Messung maximal zur Verfügung stehende Sättigungsleistung von 4,3mW im ersten Schritt nicht aus, um den hier gewählten ersten Übergang zu sättigen. Aus dem Fit ergibt sich eine zu erwartende Sättigungsleistung von 21(10) mW, die erst zu einem späteren Zeitpunkt mit der Frequenzverdreifachungs-Einheit realisiert wurde. Für keinen weiteren in den letzten Jahren in Mainz getesteten ersten Übergang im ultravioletten Spektralbereich wurde ein solch hoher Sättigungswert beobachtet. Doch findet sich in der Literatur [Koe03] für gepulste Farbstofflaser am gleichen Übergang in Calcium eine ähnliche Beobachtung, wonach dort eine außergewöhnlich hohe Sättigung von $\sim 100 \text{ mW}$ extrapoliert wurde. Zwar sind absolute Werte der Sättigungsleistung stark experimentspezifisch und nur bedingt vergleichbar, doch bestätigt dies qualitativ den ungewöhnlich hohen Sättigungswert dieser Messung. Für eine genauere Diskussion der Sättigungsleistung sei auf [Sir03] und Referenzen darin verwiesen.

Um die Selektivität der Laserionisation auch mit frequenzverdreifachtem Licht zu demonstrieren, wurde die Quelle auf eine höhere Temperatur von etwa 1350 K erhitzt und der Sektor magnet bei in Resonanz gehaltener erster Laserwellenlänge durchgestimmt. Abbildung 4.23 (B) zeigt zwei Massenspektren mit eingekoppelten bzw. geblockten Lasern und einer Laserleistung von 1,4 mW UV und 80 mW im zweiten Anregungsschritt. Bei der Messung mit geblockten

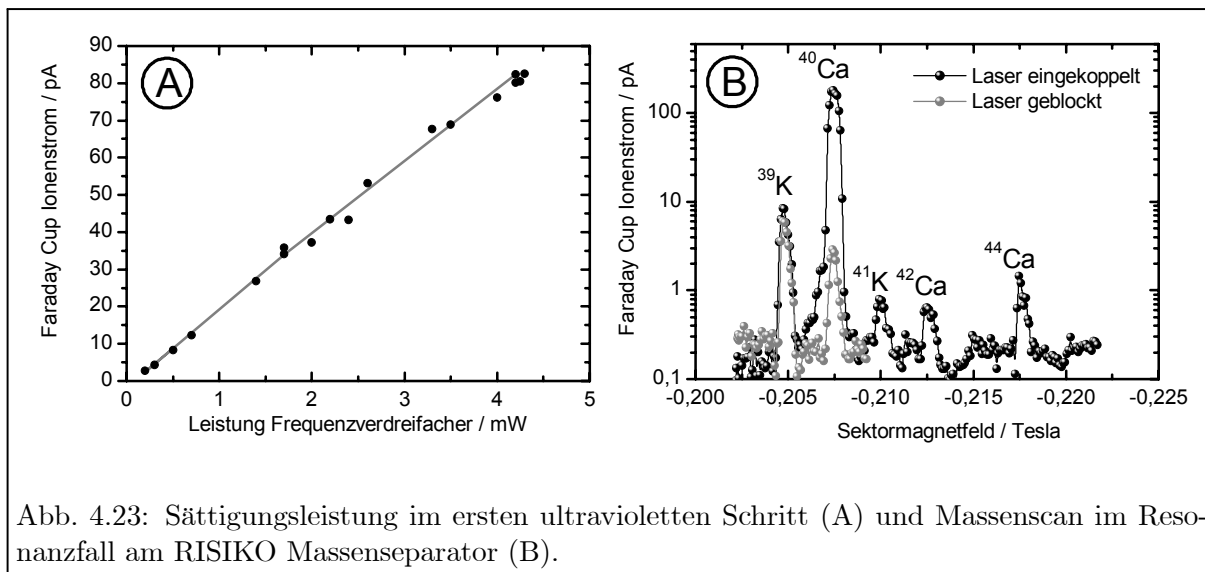


Abb. 4.23: Sättigungsleistung im ersten ultravioletten Schritt (A) und Massenscan im Resonanzfall am RISIKO Massenseparator (B).

Lasern fiel die Quelle während der Messung aus, so daß das Massenspektrum nicht vollständig aufgenommen werden konnte. Der Effekt der Laserionisation ist trotzdem deutlich zu erkennen. Wie zu erwarten, zeigt rein oberflächenionisiertes Kalium, das als Kontamination in die Quelle eingebracht wurde, keinen Effekt zwischen eingekoppelter oder geblockter Laserstrahlung. Das ^{40}Ca Ionensignal steigt hingegen von 2,6 pA Oberflächenionen auf 200 pA bei Wechselwirkung mit den Lasern, was einer Überhöhung von fast zwei Größenordnungen entspricht. Da die für diese Messung eingesetzten 1,4 mW im ersten Schritt etwa einen Faktor 15 unterhalb der aus Abbildung 4.23 (A) gefitteten Sättigungsleistung von 21 mW liegen, darf bei Erreichen der Sättigung ein entsprechender Anstieg des Verhältnisses von Laserionen zu Oberflächenionen erwartet werden.

Durch teilweise verbesserte optische Komponenten und Praxiserfahrung am Frequenzverdreifacher können mittlerweile maximal bis zu 100 mW UV-Licht erzeugt werden. Im alltäglichen Betrieb werden üblicherweise 10 bis 20 mW erreicht. Der Aufbau des Verdreifachers zeichnet sich durch eine hohe mechanische Stabilität und gute Handhabbarkeit aus. Demzufolge wird derzeit die Mehrheit aller in der Arbeitsgruppe LARISSA untersuchten Elemente mit Hilfe dieses Aufbaus untersucht. Aber auch bei allen jüngeren auswärtigen off-line Meßphasen sowohl am CERN, ORNL als auch on-line am TRIUMF hat sich die Frequenzverdreifachungs-Einheit für eine effiziente Anregung im ersten Anregungsschritt bewährt.

4.3.2 Off-line Messungen an der ISAC Conditioning Box (ICB) am TRIUMF

Mit dem am TRIUMF verwendeten Pumplaser standen weit höhere Pumplaserleistungen zur Verfügung, als in den vorhergehenden Messungen in Mainz. Drei Ti:Sa-Laser wurden mit 13 bis 17 W gepumpt, was in 2,5 W Ti:Sa-Laserleistung in der Fundamentalen bei 12 kHz und 30 ns Pulslänge umgesetzt werden konnte.

Als erstes Testelement zur Laserionisation am ICB off-line Massenseparator wurde Calcium gewählt, das zuvor in Mainz demonstriert worden war. Hierzu wurden, wie in den oben beschriebenen Messungen, zwei Laser frequenzverdoppelt und bei einer Wellenlänge von 422,79

nm für die resonante Anregung im ersten Schritt von Calcium bei $23652,3 \text{ cm}^{-1}$ bzw. von $< 389 \text{ nm}$ für die nicht-resonante Nachionisation über das Ionisationspotential von $49306,0 \text{ cm}^{-1}$ verwendet. Für einen ersten Test zur Unterdrückung der Oberflächenionen wurde auf die Repellerelektrode ein Potential von 28 V angelegt. In zuvor durchgeführten Messungen vor dem Einkoppelfenster und hinter der geöffneten Quelle konnte die Transmissionseffizienz der Laserstrahlung in die Quellenregion ermittelt werden. Die gemessenen 20 mW vor der Einkopplung in den Massenseparator ließen sich somit zu etwa 14 mW in der Quellenregion abschätzen. Das Ionisator-Röhrchen der Quelle wurde mit einem Heizstrom von 180 A geheizt, was einer Temperatur von ca. 1680 K entspricht. Nach der Optimierung des Magneten und der Ionenoptikparameter auf die Transmission eines ^{40}Ca Ionenstrahls, wurde der Ionenstrom auf dem Faraday Cup hinter dem Dipol-Magneten in Abhängigkeit der Wellenlänge des ersten Anregungslasers aufgenommen. Die Punkte in Abbildung 4.24 zeigen diesen Scan, wobei die daraus ermittelte Resonanz, wie aus der Literatur erwartet, bei $23652,3 \text{ cm}^{-1}$ liegt. Bei einem Untergrund von 16 pA , der hauptsächlich von der Oberflächenionisation von ^{40}Ca Ionen herrührt, konnte im Maximum eine Ionenstrahl-Intensität von $3,2 \text{ nA}$ demonstriert werden. Dies entspricht einem Faktor 200 im Verhältnis von Laser- zu Oberflächenionen. In Abbildung 4.24 ist ein Gaußfit an die Meßpunkte als durchgezogene Linie dargestellt. Demnach ergibt sich eine FWHM Linienbreite der Resonanzkurve von 15 GHz , was sowohl oberhalb der Linienbreite des Lasers, als auch oberhalb der Dopplerbreite der Atome in der Quelle liegt. Dies, zusammen mit einer Abplattung der Datenpunkte im Vergleich zum Gaußfit in der Resonanz, läßt auf eine Sättigungs-Linienverbreiterung der Anregung schließen.

Schritt von Calcium bei $23652,3 \text{ cm}^{-1}$ bzw. von

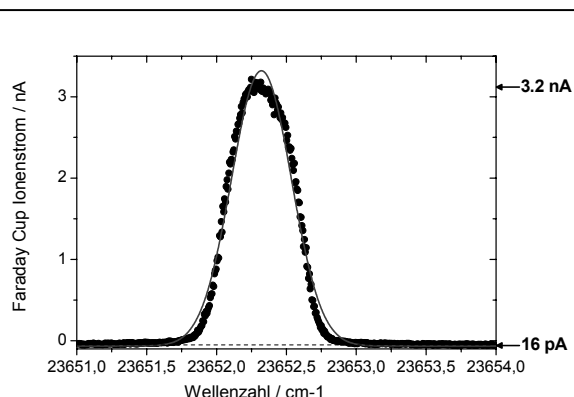


Abb. 4.24: Spektraler Scan des resonanten, ersten, blauen Calcium-Anregungsschritts am ICB off-line Massenseparator.

Hierzu wurden anschließend bei fester Resonanzfrequenz mittels eines optischen Graukeils die Laserleistungen variiert und der zugehörige Ionenstrom im Faraday Cup ermittelt. Dies wurde nacheinander mit und ohne Repellerspannung durchgeführt. Die Ergebnisse der Messung zeigen die Sättigungskurven in Abbildung 4.25. An beide Sättigungskurven wurden die in Formel 2.49 beschriebenen Sättigungsverläufe angefitet und als durchgezogene Linien in Abbildung 4.25 dargestellt. Auch hier zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Fitfunktion mit den experimentell beobachteten Meßwerten. In beiden Fällen lassen sich für diesen experimentellen Aufbau Sättigungsleistungen von etwa $I_{Sat} = 1 \text{ mW}$ ex-

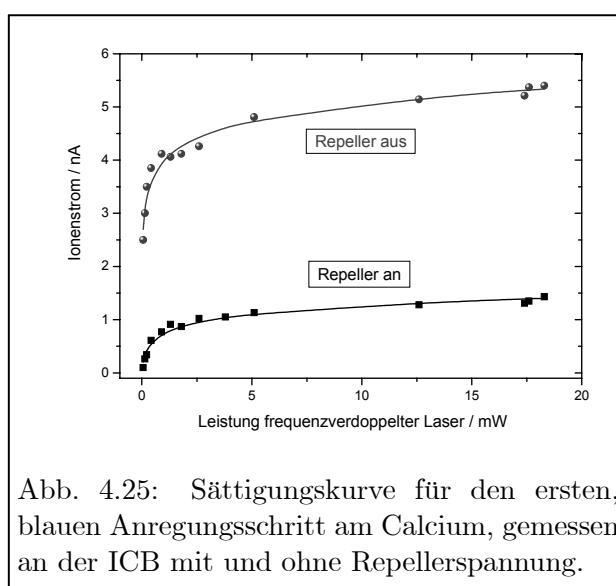


Abb. 4.25: Sättigungskurve für den ersten, blauen Anregungsschritt am Calcium, gemessen an der ICB mit und ohne Repellerspannung.

trahieren.

Auffällig in Abbildung 4.25 ist die fast fünfmal so große Ionenausbeute der Laserionisation bei ausgeschaltetem gegenüber eingeschaltetem Repeller bei sonst identischen experimentellen Bedingungen. Bei ausgeschaltetem Repeller werden alle entlang der Laserstrahlachse erzeugten Ionen im Transfer-Röhrchen und Ionisator abgezogen und tragen zum Ionensignal bei. Wird der Repeller mit einem positiven Potential belegt, werden prinzipiell alle davor, d.h. auch alle im Ionisator, erzeugten Laserionen zurückgedrückt und können nicht vom Extraktor abgezogen werden. Die Besonderheit, daß trotz eingeschaltetem Repeller in diesen Messungen dennoch ein, wenn auch schwächerer, Ionenstrahl beobachtet wurde, liegt an den experimentellen Besonderheiten des TRIUMF Quellendesigns. Durch die sehr kompakte Bauweise, die bereits in Abbildung 4.2.2.4 gezeigt wurde, dringt das Extraktionsfeld durch die Repellerlinse und extrahiert dabei effizient jene Atome, die hinter der Austrittsöffnung des Röhrchens bis hin zur Repellerlinse ionisiert werden. Rechnungen mit dem Simulationsprogramm SimIon[©] zeigten, daß ein Potential in der Größenordnung von etwa 300 V am Repeller eine effiziente Unterdrückung aller Laserionen vor dem Repeller bewirken sollte. Durch technische Limitierungen im Experimentaufbau war die Repellerspannung während der Meßdauer auf 28 V limitiert, weswegen weitere Untersuchungen in Abhängigkeit der Repellerspannung nicht verfolgt werden konnten.

Den trotz nur geringem Repellerpotential deutlich sichtbaren Einfluß auf die Selektivität in der Unterdrückung von Oberflächenionen zeigen die in Abbildung 4.26 dargestellten Messungen. Für alle vier gezeigten Massenscans des Sektormagneten wurden die Laser auf der Resonanzfrequenz von Calcium und einem konstanten Ofenstrom von 180 A gehalten. Nacheinander wurden ohne (*Punkte*) und mit Repeller (*Dreiecke*) zwei Massenscans von Masse 38 bis 44 aufgenommen, bei

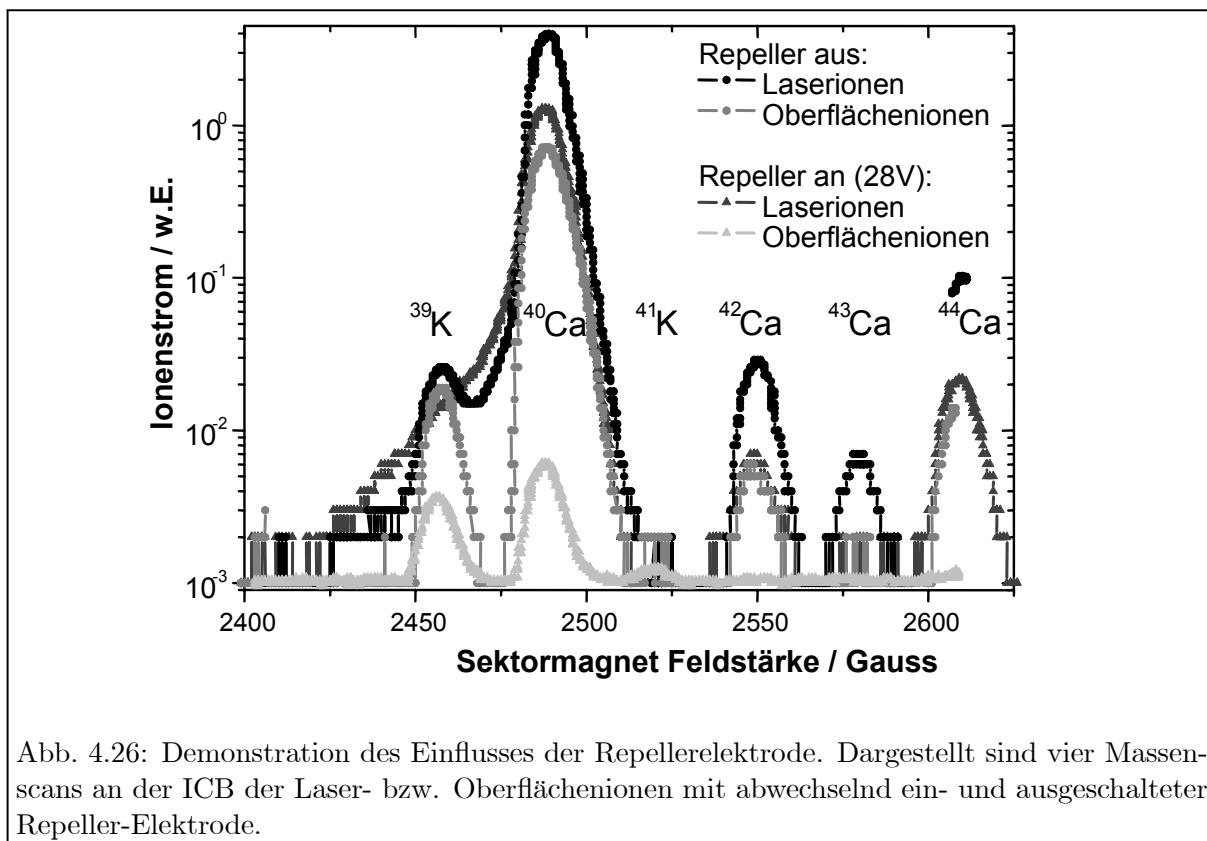


Abb. 4.26: Demonstration des Einflusses der Repellerelektrode. Dargestellt sind vier Massenscans an der ICB der Laser- bzw. Oberflächenionen mit abwechselnd ein- und ausgeschalteter Repeller-Elektrode.

denen jeweils nacheinander die Laser eingekoppelt bzw. blockiert wurden, so daß zwischen Laser- und Oberflächenionen unterschieden werden konnte. Beim Vergleich der Signalhöhen auf ^{40}Ca für die gepunktet dargestellten Messungen ohne Repeller, zeigt sich, daß die Oberflächenionen (*helle Punkte*) etwa einen Faktor 5 weniger gebildet werden als die Laserionen (*dunkle Punkte*). Durch das Anlegen der Repellerspannung fällt das Laserionensignal (*dunkle Dreiecke*) gegenüber dem Signal ohne Repellerspannung um eine Faktor 3,5 ab. Demgegenüber steht eine Abnahme der Oberflächenionen mit Repeller (*helle Dreiecke*) um mehr als zwei Größenordnungen. Der Effekt ist für Calcium deutlich stärker ausgeprägt als für Kalium, was durch die unterschiedlichen Ionisationspotentiale der Alkalien zu den Erdalkalien und die damit verschiedenen Entstehungsorte der Kalium-Oberflächenionen zu erklären ist. Diese werden beispielsweise auch auf der sich erwärmenden Repellerelektrode selbst gebildet. Der starke Ausläufer der ^{40}Ca -Laserionen zu ^{39}K hin für die Messung mit eingeschalteten Repeller, erklärt sich durch Laserionisation im Beschleunigungsfeld, wodurch diese Ionen auf einem reduzierten Abzugspotential erzeugt werden und daher auf einer scheinbar geringeren Masse hinter dem Massenseparator beobachtet werden.

Zusammenfassend zeigen die in Abbildung 4.26 dargestellten Messungen, daß die Quelle in zwei Betriebsmoden gefahren werden kann, mit und ohne Repeller. Ist eine möglichst hohe Effizienz für das Experiment von ausschlaggebendem Interesse, verzichtet man auf jegliche Repellerpotentiale, um die in einem möglichst großen Volumen erzeugten Laserionen zu extrahieren. Steht hingegen eine möglichst hohe Selektivität gegenüber oberflächenionisierten Isobaren im Vordergrund, empfiehlt sich der Einsatz eines Repellers. Im vorliegenden Fall wurde mit der hier beschriebenen rudimentären Geometrie und unter Beschränkung auf eine 28 V DC-Repellerspannung ein Verlust in der Effizienz der Laserionisation um einen Faktor 3,5 und gleichzeitig eine Erhöhung der Selektivität gegenüber der Oberflächenionisation um einen Faktor 200 beobachtet.

Dieser Faktor der Unterdrückung der Oberflächenionen steht in sehr guter Übereinstimmung mit dem Verhältnis von maximaler Zählrate in Resonanz zu nicht-resonantem Untergrund in Abbildung 4.24. Die hier vorgestellten Messungen demonstrieren eindrucksvoll den Selektivitätsgewinn durch Laseranregung in Kombination mit Repellerpotentialen, doch sind die hieraus extrahierten Faktoren nicht konstant, sondern hängen vielmehr von unterschiedlichen Parametern der Quelle ab, insbesondere von der Temperatur im Ionisator. Eine Abhängigkeit von Laserionen- zu Oberflächenionenausbeute ist in Abbildung 4.27 illustriert. Bei steigender Temperatur wurde der Ionenstrom aus Laserionen mit Repellerpotential (*Dreiecke*) zu Oberflächenionen ohne Repeller (*Punkte*) aufgetragen. Das daraus resultierende Verhältnis aus Laser- zu Oberflächenionen ist durch die *offenen Kreise* dargestellt. Die eingezeichneten Linien sind keine Fits an die Datenpunkte, sondern dienen

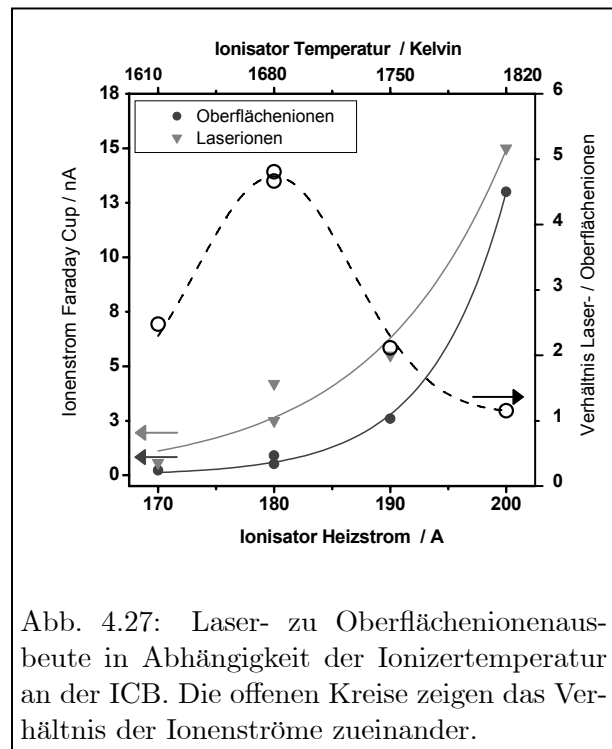


Abb. 4.27: Laser- zu Oberflächenionenausbeute in Abhängigkeit der Ionizertemperatur an der ICB. Die offenen Kreise zeigen das Verhältnis der Ionenströme zueinander.

dienen

nur zur Verdeutlichung der Trends. Wie erwartet steigt sowohl die Intensität der Laserionen als auch der Oberflächenionen mit steigender Temperatur. Bei Temperaturen von etwa 1850 K wird in diesen Messungen die Oberflächenionisation effizienter als die Laserionisation. Das Verhältnis von Laserionen zu Oberflächenionen zeigt ein Maximum bei vergleichsweise moderaten Temperaturen von 1680 K, auch wenn die Gesamtionenausbeute bei diesen niedrigen Temperaturen gering ausfällt. Zur Optimierung in Richtung einer selektiven und effizienten Laserionenquelle müßte daher das Maximum der Kurve aus Laser- zu Oberflächenionen in Abbildung 4.27 weiter nach rechts verschoben werden. Es wird erwartet, daß sich dies durch höhere Repellerpotentiale in der Größenordnung von 300 V realisieren läßt.

Als abschließende Messung am Calcium-Ionenstrahl bot sich am ICB off-line Massenseparator die qualitative Untersuchung des räumlichen Strahlprofils an. Hierzu wurde das transversale Strahlprofil der Laser- und Oberflächenionen mit einem xy -Draht-Scanner vor dem Sektormagneten aufgenommen. Die Unterscheidung der unterschiedlichen Ionenarten geschah wie zuvor durch geblockte Laser und ausgeschalteten Repeller für die Oberflächenionen bzw. umgekehrt für die Laserionen. Das Ergebnis der Messungen zeigt Abbildung 4.28. Sowohl in horizontaler (x -) als auch in vertikaler (y -) Richtung zeigen die Laserionen eine vergleichsweise schmalere Ausdehnung als die Oberflächenionen. Dies deutet erstmals auf eine geringere Winkelverteilung und damit bessere Emittanz der Laserionen hin. Der Versatz in vertikaler Richtung zwischen den beiden Ionenarten ist durch unterschiedliche Ionisationsorte zu erklären, beispielsweise durch eine leichte vertikale Fehljustage zwischen Laserachse und Ionisator-Röhrchen. Beim Verfahren des Draht-Scanners vor dem Sektormagneten in horizontaler Richtung fährt der Draht transversal durch den Ionen- und damit auch durch den Laserstrahl. Damit blockt er kurzzeitig den Strahl,

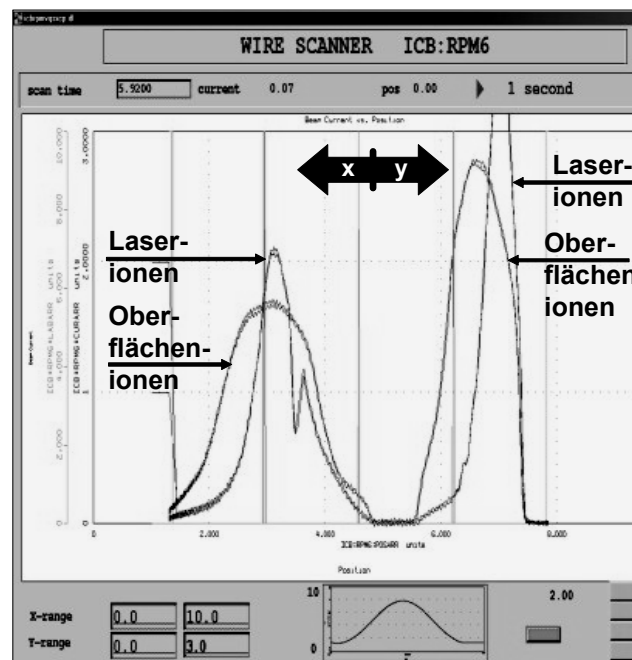


Abb. 4.28: Messung der räumlichen Laser- und Oberflächenionenstrahlprofile, aufgenommen mit dem Draht-Scanner der ICB.

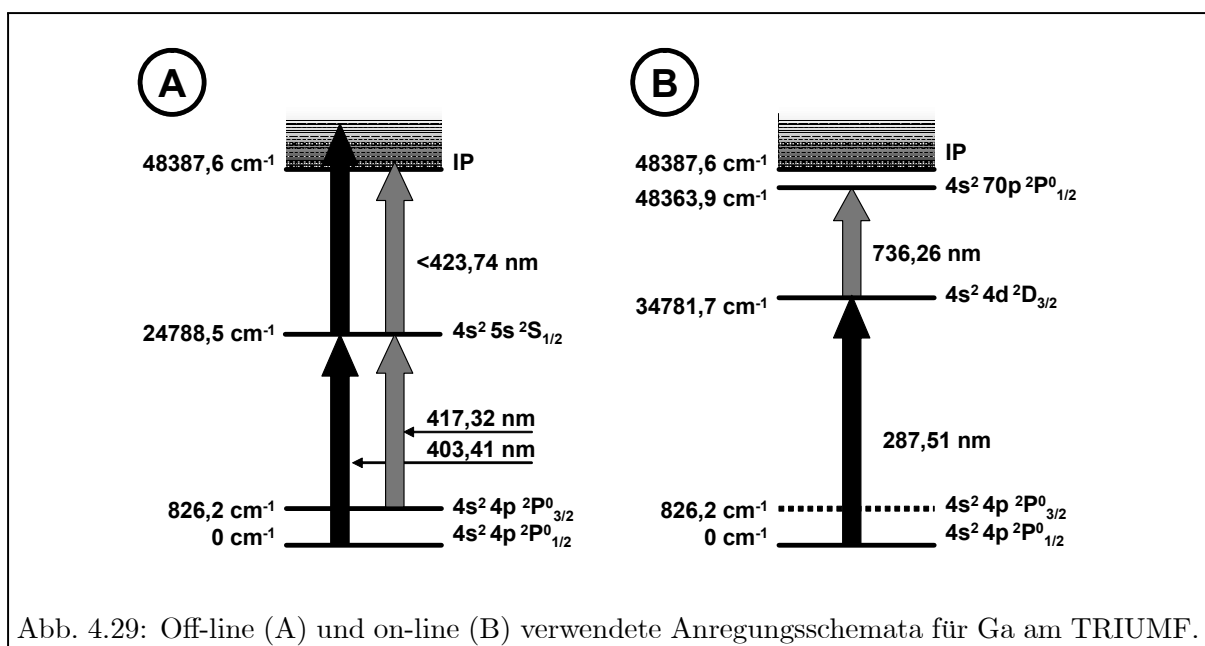


Abb. 4.29: Off-line (A) und on-line (B) verwendete Anregungsschemata für Ga am TRIUMF.

was sich in einer reduzierten Laserionisation auswirkt. Somit erklärt sich der Einbruch im horizontalen Laserionenstrahlprofil, der folglich bei der Oberflächenionisation nicht zu beobachten ist. Eine quantitative Auswertung der Emittanzen ist mit der Strahlanalyse-Technik am ICB nicht möglich. Dazu wurden erste Messungen mit einem kommerziellen Emittanz-Meter am off-line Massenseparator der ISOLDE am CERN durchgeführt, die in [Bru06] detailliert beschrieben und analysiert werden.

Im Anschluß an die Messungen mit stabilen Calcium-Isotopen, wurde metallisches Gallium in das Target-Reservoir der ICB Quelle eingebracht. Die Laserwellenlängen wurden auf das in Abbildung 4.29 (A) dargestellte Anregungsschema umgestellt. Aufgrund der Feinstruktur-Aufspaltung des Grundzustands in $4s^2 4p^2 J = 1/2, 3/2$ wurden für eine möglichst effiziente Anregung zwei Laser auf die entsprechenden beiden ersten Übergänge mit einer Wellenlänge von $403,41$ bzw. $417,32 \text{ nm}$ eingestellt. Etwa 100 mW bzw. 56 mW standen vor dem Massenseparator zur Verfügung, von denen etwa 70% in die Quelle eingekoppelt wurden. Vom ersten angeregten Zustand reicht ein weiteres Photon eines der beiden Laser aus, um die Atome nicht-resonant über das Ionisationspotential anzuheben und folglich zu ionisieren. Im Unterschied zu Calcium wurden für die Atomisation und Ionisation von Gallium höhere Temperaturen von über 2000 K benötigt. Aufgrund des niedrigen Ionisationspotentials von Gallium von etwa $IP_{Ga} = 5,999 \text{ eV}$ war der beobachtete Oberflächenionen-Anteil höher als in den vorhergehenden Experimenten mit Calcium. Selbst bei resonanter Anregung beider ersten Übergänge und nach optimierter Einkopplung betrug das Oberflächenionen-Signal mindestens 60% des gesamten Ionensignals. Mit den gemäß Abbildung 4.29 (A) gewählten Anregungsschemata und der limitierten Repellerspannung konnte damit kein selektiver Gallium-Laserionenstrahl erzeugt werden.

4.3.3 Erste on-line Laserionenquelle im Einsatz am ISAC, TRIUMF

Fast genau zwei Jahre nach den oben beschriebenen off-line Testmessungen zur Laserionenquelle im November-Dezember 2002 wurden erste on-line Messungen im Rahmen dieser Dissertation im Dezember 2004 am ISAC in Vancouver durchgeführt. Das dort von Lassen und Mitarbeit-

ern in Kollaboration mit Mainz aufgebaute TRILIS (TRIUMF Resonant Ionization Laser Ion Source) Lasersystem [Las05] ist in Abbildung 4.30 dargestellt. Abbildung 4.30 (A) zeigt den Ti:Sa-Laseraufbau, wie er in Vancouver realisiert wurde. Er unterscheidet sich gegenüber dem in Abbildung 4.7 gezeigten Mainzer Aufbau nur durch eine stärker ausgeprägte Kompaktheit, was kürzere Laserpulse, aber auch Einschränkungen in der Handhabung und Justierbarkeit einzelner Komponenten zur Folge hat. Eine Kopie des in Kapitel 4.10 vorgestellten Frequenz-Verdreifachers findet sich in Abbildung 4.30 (B). Das gesamte Lasersystem mit drei Ti:Sa-Lasern, dem Frequenz-Verdreifacher, einem ATOS Wavemeter und dem Coherent CORONA Pumplaser ist auf einem gemeinsamen Lasertisch aufgebaut, der in Abbildung 4.30 (C) gezeigt ist.

Zielsetzung des ersten Ti:Sa on-line Meßruns war die Erzeugung eines ^{62}Ga -Laserionenstrahls, der gegenüber der Oberflächenionenquelle eine geringere ^{62}Cu -Isobarenkontamination aufweisen sollte. Aufgrund der in den ICB off-line Messungen beobachteten geringen Selektivität für ^{62}Ga ist ein effizienteres Anregungsschema wünschenswert, das die Effizienz der Laserionisation steigert. Dafür wurde in vorhergehenden Messungen am RISIKO off-line Massenseparator in Mainz ein entsprechendes Anregungsschema untersucht. Das in Abbildung 4.29 (B) gezeigte Anregungsschema wurde erst durch den Aufbau des Frequenz-Verdreifachers zugänglich. Bei vergleichbaren Übergangsstärken des ersten Anregungsschritts in beiden Anregungsschemata bietet die in (B) gezeigte Anregungsleiter den Vorteil eines resonanten zweiten Anregungsschritts. Dieser endet in einem hochliegenden $70p$ -Rydbergniveau, das aufgrund seiner hohen Anregungseffizienz in der in Abbildung 4.31 gezeigten Vorabuntersuchung [Bru06] ausgewählt wurde. Durch die elektrischen Felder der ersten Repellerelektrode werden sowohl Rydbergatome im Ionisator als auch zwischen Ionisator und Extraktor angeregte Rydbergatome effizient feld-ionisiert und durch die Ionenoptik abgezogen. Auf den Einsatz einer Repellerelektrode mußte beim on-line Einsatz verzichtet werden.

Nach anfänglichen Schwierigkeiten mit optischen Komponenten der Laserstrahlführung wurden der UV-Strahl und der infra-rote Laserstrahl durch zwei Teleskope über etwa 14 m Strahlstrecke in die sogenannte West Target Station des ISAC eingekoppelt. Der Anteil der auf dem Lasertisch gemessenen Laserleistung, der letztlich in die Quelle eingekoppelt wird, ist nicht bekannt. Mittels 15 W Pumpleistung des Pumplasers pro Ti:Sa-Laser konnten auf dem Lasertisch 20 – 30 mW UV-Licht und etwa 2,2 W infra-rotes Laserlicht für den zweiten Anregungsschritt erzielt werden. Anhand der Untersuchungen in Mainz läßt sich abschätzen, daß der erste Schritt gesättigt sein dürfte, der zweite hingegen nicht. Eine quantitative Sättigungsmessung war zum Zeitpunkt des on-line Runs aufgrund des engen Zeitrahmens nicht möglich.

Als Target wurden 24 g/cm^2 ZrC verwendet, Transfer- und Ionisator-Röhrchen wurden aus TaC gefertigt. Bei Protonenstrahlintensitäten von $35 \mu\text{A}$ und 500 MeV Energie wurden die erzeugten Ionen aus der Quelle abgezogen und auf eine Tape-Station geleitet. Aus den beobachteten Gamma- bzw. Beta-Zerfallsraten und deren Abklingkurven kann auf die Isobarenzusammensetzung und deren einzelne Häufigkeiten geschlossen werden. In diesem ersten Einsatz einer on-line Ti:Sa-Laserionenquelle wurden im Maximum 2800 ^{62}Ga Ionen pro Sekunde erreicht. Davon blieben etwa 900 Ionen pro Sekunde bei geblocktem Lasersystem, was auf Oberflächenionisation zurückzuführen ist. Durch Laserionisation wurden damit maximal 1900 ^{62}Ga Ionen und im Mittel über die gesamte Meßphase etwa 1600 ^{62}Ga Ionen pro Sekunde erzeugt. Die Reinheit des Strahls wurde durch Intensitätsvergleich der Abklingkurven der verschiedenen radioaktiven Isobare untersucht. Dabei wurden 285 Zerfälle ^{62}Ga zu nur 15 Zerfällen ^{62}Cu in gleicher Zeit beobachtet. Nach diesen Messungen wurde der Strahl an den 8-Pi Detektor zur hochauflösenden Gamma-Spektroskopie weitergeleitet. Der durch die Laserionenquelle erzeugte ^{62}Ga Ionenstrahl

wies gegenüber vorhergehenden Messungen mit Oberflächenionenquelle eine um einen Faktor von ca. 20 höhere Isobarenreinheit gegenüber ^{62}Cu und ^{62}Co auf [Bal05].

Weitere Verbesserungen durch eine Leistungssteigerung im zweiten Schritt, eine Optimierung der Fokussierung in die Quelle und das resonante Anregen beider Feinstrukturniveaus im Grundzustand sind derzeit in Vorbereitung. Diese Maßnahmen sollten die Effizienz der Laserionisation

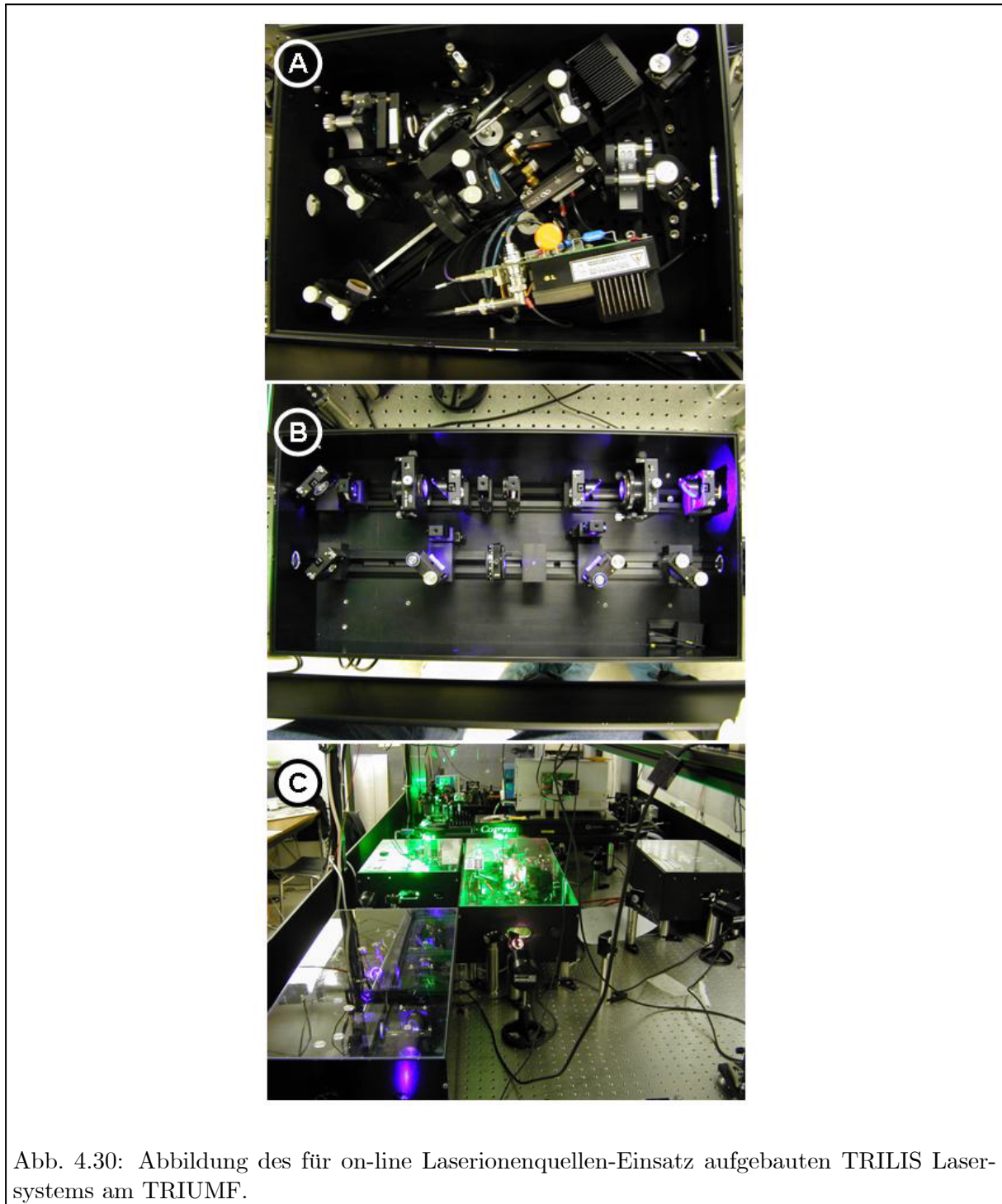


Abb. 4.30: Abbildung des für on-line Laserionenquellen-Einsatz aufgebauten TRILIS Lasersystems am TRIUMF.

weiter steigern, was bei unveränderter Oberflächenionisation linear in einen Selektivitätsgewinn umsetzbar sein sollte.

4.3.4 Off-line Messungen an der Ion Source Test Facility 2 (ISTF-2) am ORNL

Eine ähnliche Zielsetzung wie die zuvor am ICB off-line Massenseparator am ISAC durchgeführten Messungen hatten die RIA Machbarkeitsstudien, die im August-September 2004 am ISTF-2 off-line Massenseparator in Oak Ridge durchgeführt wurden. Die Unterschiede zwischen beiden Studien ergeben sich aus dem in Abbildung 4.4 vorgestellten Aufbau der Quelle und der hier ausschließlich dreistufig resonanten Anregung der untersuchten stabilen Isotope. Die hierbei aufgenommenen und teilweise bereits ausgewerteten Ergebnisse befinden sich derzeit in der Begutachtungsphase zur Veröffentlichung [Liu05a].

Als Elemente für die Ti:Sa-Laserionenquellen-Messungen in Oak Ridge wurden Zinn (Sn), Germanium (Ge) und Nickel (Ni) ausgewählt, da am HRIBF Interesse an diesen Elementen für Kernstruktur- und astrophysikalische Untersuchungen in den nächsten Jahren besteht. Zudem sind alle drei Elemente durch ihre Energieniveaulagen für Ti:Sa-Laser gut zugänglich. Von besonderem Interesse für die reine Ti:Sa-Laserionenquellen-Entwicklung ist das Element Zinn. Durch ausführliche Studien an Zinn mit der Farbstoff-Laserionenquelle am CERN in einer hot-cavity Quelle ähnlicher Geometrie, bietet sich durch diese Messungen die Möglichkeit, beide Lasersysteme und Quellen hinsichtlich ihrer Effizienz und Handhabbarkeit zu vergleichen. Ein möglichst effizientes Anregungsschema wurde sowohl für Zinn als auch für die beiden anderen Elemente vorab in Mainz am RISIKO off-line Massenseparator gesucht und getestet. Für Nickel waren ausschließlich für Farbstofflaser geeignete Anregungsleitern bekannt; für Germanium wurde nach

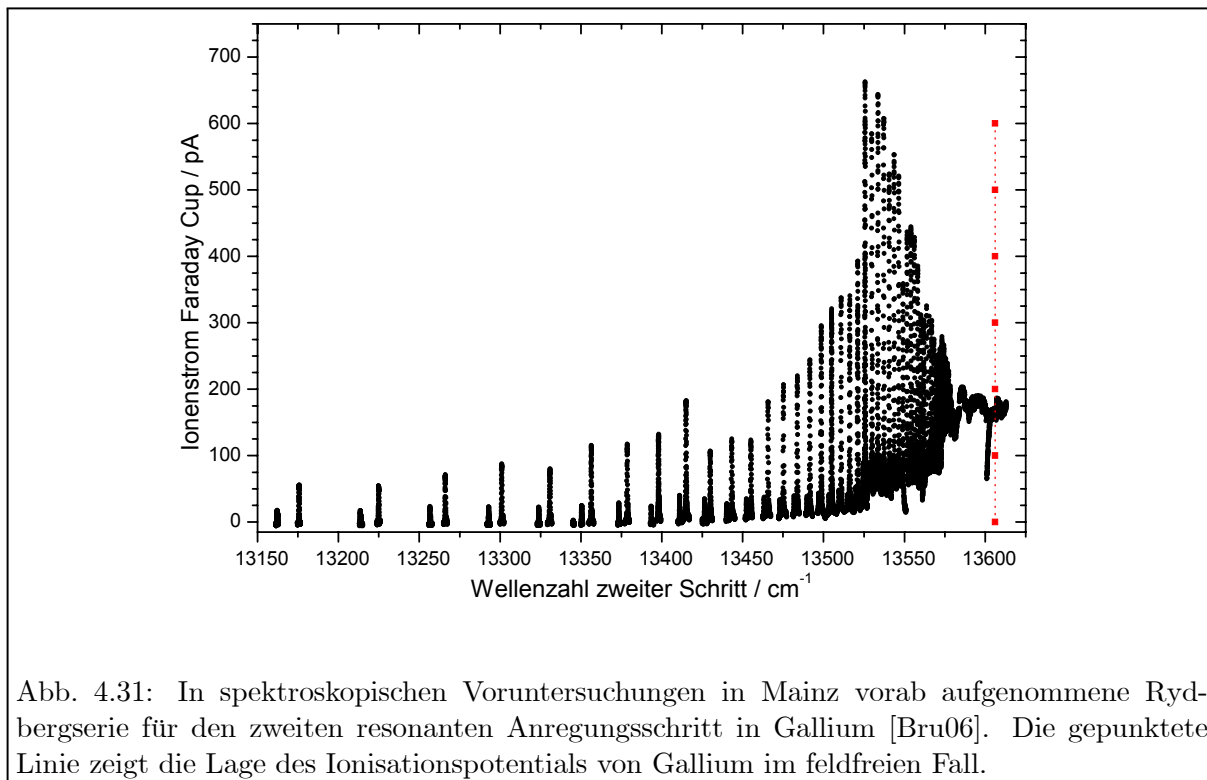
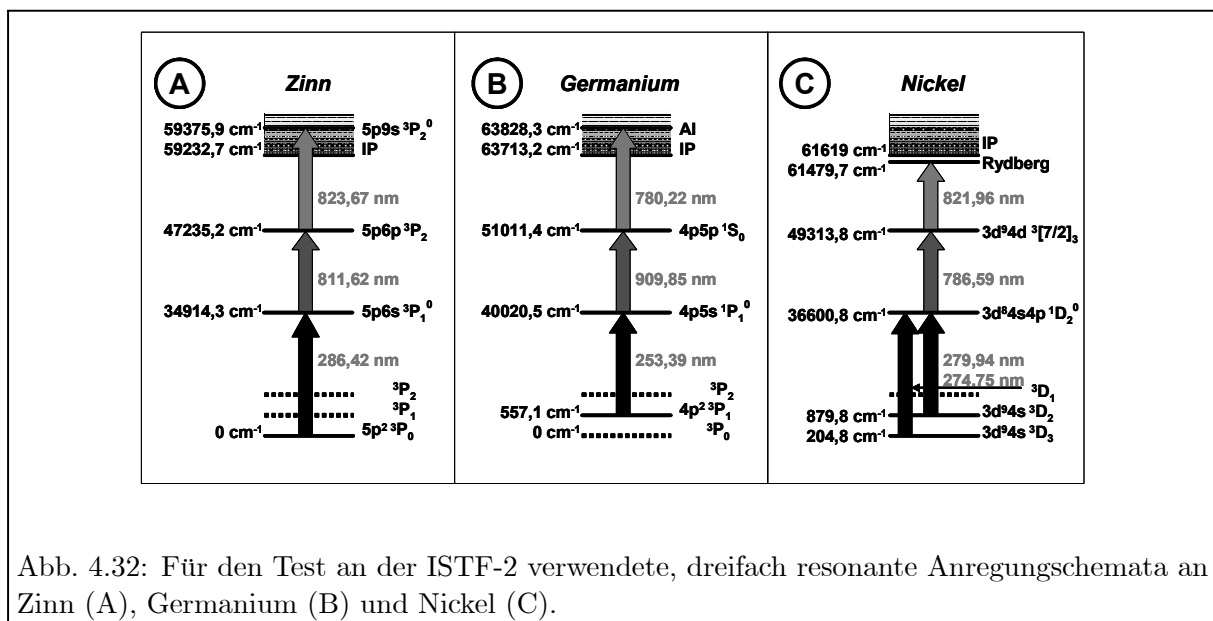


Abb. 4.31: In spektroskopischen Voruntersuchungen in Mainz vorab aufgenommene Rydbergserie für den zweiten resonanten Anregungsschritt in Gallium [Bru06]. Die gepunktete Linie zeigt die Lage des Ionisationspotentials von Gallium im feldfreien Fall.

derzeitiger Kenntnis der Literatur unabhängig vom Lasersystem noch keine dreifach resonante Anregung berichtet. Allen drei Elementen ist ein Ionisationspotential zwischen 7,3 bis 7,9 eV gemein, weshalb sich ein erster Anregungsschritt im ultravioletten Wellenlängenbereich anbietet. Die nachfolgende Anregung geschieht durch jeweils zwei Laser in der fundamentalen Wellenlänge bis knapp unter oder oberhalb des Ionisationspotentials.

4.3.4.1 Messungen an Zinn

Eine detaillierte Übersicht über die verwendeten Anregungsschemata für Zinn, Germanium und Nickel ist in Abbildung 4.32 gegeben. In Zinn wurden die Atome aus dem energetisch tiefstliegenden Grundzustand via $5p^2\ ^3P_0 \rightarrow 5p6s\ ^3P_1^o \rightarrow 5p6p\ ^3P_2 \rightarrow 5p9s\ ^3P_2^o$ bis oberhalb des Ionisationspotentials in einen autoionisierenden Zustand angeregt, der bereits zuvor in der Literatur für Laserionenquellen verwendet wurde [Sch92]. Dazu wurde ultraviolettes Licht von 286,42 nm im ersten Schritt und jeweils infrarotes Licht von 811,62 bzw. 823,67 nm im zweiten und dritten Anregungsschritt eingesetzt. Abbildung 4.33 zeigt die beobachteten Ionenstromzählraten auf dem Faraday Cup am Ende der Beamline der ISTF-2 in Abhängigkeit der eingekoppelten Laserleistung. Für die Abschwächung des ersten und zweiten resonanten Laserlichtes wurden optische $\lambda/2$ -Platten in Drehhaltern in Kombination mit nachfolgenden polarisationsselektiven Elementen verwendet, wodurch die Laserleistung ohne Änderung des Strahlengangs eingestellt werden konnte. Zum Messen der Sättigungskurve im dritten Schritt mußte ein dicker Graufilter eingesetzt werden, der zusätzlich zur Reduktion der transmittierten Laserleistung einen ungewollten Strahlversatz zur Folge hatte. Infolge dessen wurde ein untypischer Verlauf der Sättigungskurve im letzten Schritt bei Zinn beobachtet, der nicht gefittet werden konnte. Die Sättigungskurven der ersten beiden resonanten Schritte lassen sich gut durch einen Fit der in Kapitel 2.1.7 hergeleiteten Form 2.49 beschreiben, der jeweils als Linie eingezeichnet wurde. Unter der Annahme einer homogen ausgeleuchteten Querschnittsfläche des Ionisators von etwa 10 mm^2 ergeben sich Sättigungsleistungsdichten von etwa 40 mW/cm^2 und 3 W/cm^2 für den ersten bzw. zweiten Anregungsschritt, die vom Ti:Sa-Lasersystem zur Verfügung gestellt wurden. Auch wenn der Verlauf der Sättigungskurve im dritten Schritt durch Justageabweichungen



während der Messung modifiziert wurde, läßt sich im oberen Graphen in Abbildung 4.33 ein Sättigungsverhalten im dritten Schritt erkennen.

Bei einer Temperatur des ISTF-2 Target-Reservoirs von etwa 1400 K und einer Ionisator-Temperatur von etwa 2000 K wurde metallisches Zinn verdampft und das Ionensignal bei voller Laserleistung in allen drei Schritten auf maximale Effizienz justiert. Bei Magnetfeldscans des Sektormagneten konnten Massenspektren über den Massenbereich der stabilen Zinnisotope aufgenommen werden. Nach Aufnahme des Laserionenspektrums wurden die Laser in einer nachfolgenden Messung vor der Einkopplung in den Massenseparator geblockt. Die entsprechenden Meßpunkte sind in Abbildung 4.34 als graue Punkte bzw. schwarze Vierecke dargestellt. Demnach fällt der Sn^+ Ionenstrahl im Faraday Cup von über 100 nA bei Laserionisation auf im Mittel unter 10 pA bei geblockten Lasern. Dabei konnte kein Unterschied beobachtet werden, ob nur einer der drei Laserstrahlen oder alle drei gleichzeitig geblockt wurden, womit bewiesen ist, daß die Atome durch dreifach resonante Anregung ionisiert werden. Das stark verrauschte Signal der schwarzen Punkte im Massenbereich von Zinn erklärt das verbliebene Signal als Rauschen im Detektor-Verstärker-System. Ein klar meßbares Zinn-Oberflächenionensignal ist bei diesen Temperaturen der Quelle und aufgrund des hohen Ionisationspotentials von Zinn noch nicht beobachtbar. Das starke Oberflächenionensignal oberhalb des Zinn-Massenbereichs läßt sich als stabiles Cäsium identifizieren, das zuvor zum Test des Massenseparators eingesetzt wurde und

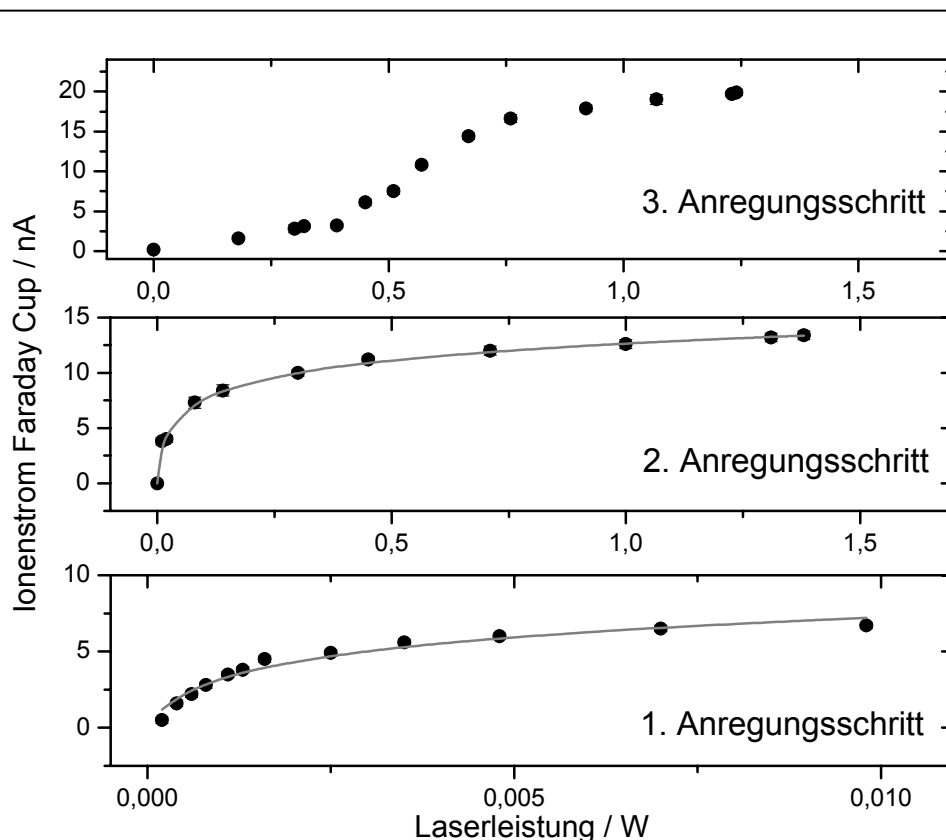


Abb. 4.33: Sättigungsmessungen aller drei Anregungsschritte für Sn am ISTF-2 off-line Massenseparator.

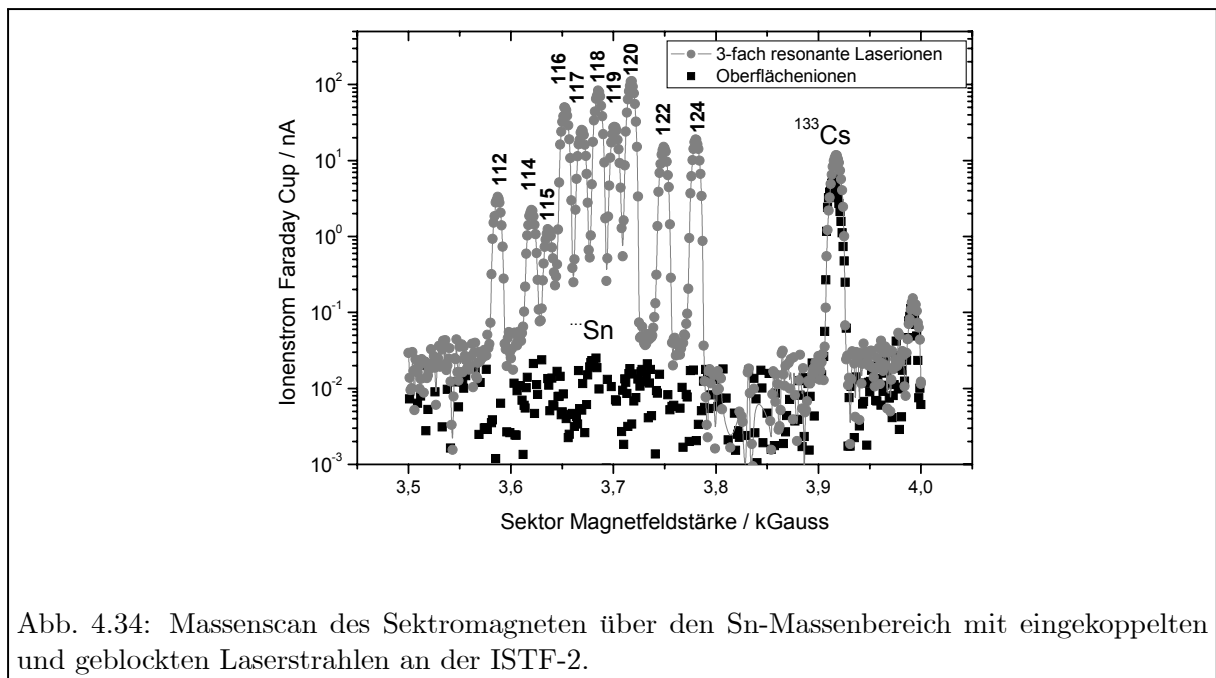


Abb. 4.34: Massenscan des Sektromagneten über den Sn-Massenbereich mit eingekoppelten und geblockten Laserstrahlen an der ISTF-2.

noch immer in Spuren in der Quellenregion vorhanden war.

Zum Abschluß der Messungen am Zinn wurde die Quelle der ISTF-2 durch ein einseitig geschlossenes Transfer-Ionisator-Röhrchen ohne Target-Reservoir ersetzt. Auf einer Titanfolie mit einer Fläche von etwa $5 \times 8 \text{ mm}^2$ und einer Dicke von $25 \mu\text{m}$ wurden $10 \mu\text{l}$ einer wässrigen Lösung mit $1,5 \times 10^{17}$ Teilchen Zinn aufpipettiert, eingedampft und gefaltet in das modifizierte Ionisator-Röhrchen eingebracht. Die Probe wurde anschließend ausgeheizt und das resonante Laserionensignal im Faraday Cup über mehrere Stunden aufgezeichnet. Im Laufe der Zeit wurde der Heizstrom des Ionisators stufenweise erhöht, um die Abnahme des Signals zu kompensieren

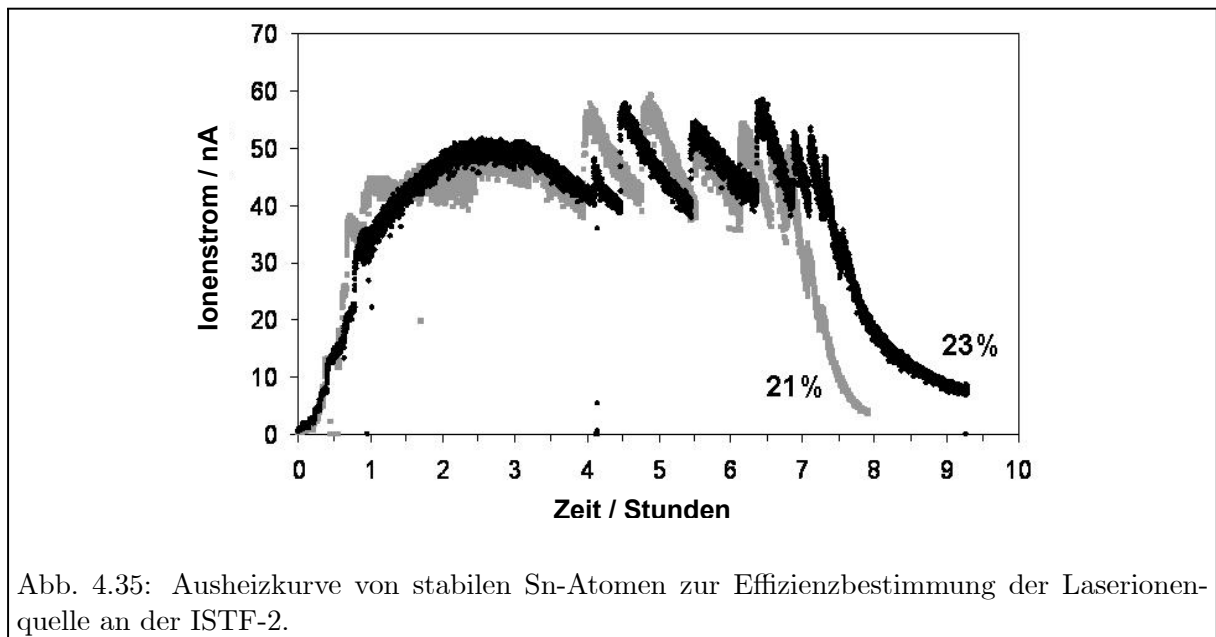


Abb. 4.35: Ausheizkurve von stabilen Sn-Atomen zur Effizienzbestimmung der Laserionenquelle an der ISTF-2.

und die Meßdauer zu verkürzen. In den in Abbildung 4.35 dargestellten Meßverläufen ist dies durch Sprünge im Ionensignal zu beobachten. Aus dem Verhältnis der eingesetzten Probenmenge an Zinnatomen zu dem integrierten Ionenstrom im Faraday Cup kann damit die Effizienz der Laserionenquelle einschließlich der Extraktions- und Transporteffizienz des Massenseparators sowie der Nachweiseffizienz des Detektorsystems errechnet werden. Als untere Grenze der Laserionenquellen-Effizienz ergaben sich daraus in zwei unabhängigen, aufeinanderfolgenden Messungen 21 % und 23 %. Die daraus gemittelte Effizienz von 22 % liegt damit um mehr als einen Faktor 2 oberhalb der knapp 10 % des Kupferdampfaser-gepumpten Farbstoffasersystems an der ISOLDE [Koe03]. Ein möglicher Erklärungsansatz berücksichtigt die längere Transfer-Röhrchen-Ausdehnung am ISTF-2 gegenüber dem Design der Ionenquelle an der ISOLDE. Schon im Transfer-Röhrchen können Atome auf der Laserstrahlachse mit den Lasern wechselwirken und ionisiert werden, wodurch bei längerem Röhrchen entsprechend das Wechselwirkungsvolumen zunehmen sollte. Demgegenüber stehen Simulationsergebnisse von Lettry et al [Let03], wonach nur innerhalb der ersten 10 mm im Transfer-Röhrchen der dem Ionisator zugewandten Seite Laserionen extrahiert werden. Eine weitere Verlängerung des Transfer-Röhrchens sollte demnach ohne Auswirkung auf die Effizienz der Laserionisation bleiben. Dennoch wird der Unterschied der Effizienz dem Quellenaufbau zugeschrieben, da Messungen mit dem hier beschriebenen Ti:Sa-Lasersystem am ISOLDE off-line Massenseparator vergleichbare Effizienzen zu denen des Kupferdampfsystems an der ISOLDE lieferten [Bru06]. Weitere Untersuchungen zur Effizienz der Laserionisation von Zinn am ISTF-2 sind für eine zweite, zu diesem Zeitpunkt laufende Meßperiode im September 2005 vorgesehen.

4.3.4.2 Messungen an Germanium

Ausgangspunkt für das Anregungsschema von Germanium für die Messungen an der ISTF-2 war das $4p^2 \ ^3P_1$ Niveau. Von dort wurden die Germaniumatome, wie in Abbildung 4.32 gezeigt, mittels ultravioletten Photonen bei 253,39 nm und eines infraroten Lasers mit einer Wellenlänge von 909,85 nm aus dem Grundzustand via $4p^2 \ ^3P_1 \rightarrow 4p5s \ ^1P_1^o \rightarrow 4p5p \ ^1S_0$ in einen zweiten angeregten Zustand etwa 12700 cm^{-1} unterhalb des Ionisationspotentials angeregt. Da in den Standardnachschlagewerken der Literatur keine für Ti:Sa-Laserwellenlängen geeigneten Übergänge in Rydbergzustände oder autoionisierende Resonanzen bekannt sind, wurde intensiv nach solchen Zuständen unter- und oberhalb des Ionisationspotentials gesucht. Hierzu wurde der Ti:Sa-Laser über die volle Bandbreite eines Spiegelsatzes von 755 bis 845 nm durchgescannt. Die gefundenen Rydbergniveaus zeigt Abbildung 4.36. Dargestellt sind die stärksten gefundenen Strukturen in Abhängigkeit der Wellenzahl des dritten Lasers. Der rechte Bildrand stellt das Ionisationspotential von Germanium dar. Die Zuordnung der einzelnen Rydbergniveaus steht noch aus [Bru06]. Die größte Ionisationseffizienz wurde mit einem nicht klassifizierten autoionisierenden Zustand bei $63828,26 \text{ cm}^{-1}$ erzielt, der für die weiteren Messungen verwendet wurde. Bei Ge^+ -Laserionenstrahlen von etwa 5 nA konnten beim Blocken aller Laser wie zuvor für Zinn keine Oberflächenionen beobachtet werden. Beim Blocken nur des zweiten, dritten oder dieser beiden Anregungslaser hingegen, fiel das Ionensignal nicht vollständig auf Null ab. Auf einem Niveau von etwa 10^{-4} zum dreifach resonanten Ionenstrom wurden Laserionen beobachtet, die mit dem ersten Anregungsschritt korreliert waren. Dies ist durch eine scheinbar nicht zu vernachlässigende Wahrscheinlichkeit für eine Zwei-Photonen-Ionisation mittels zweier ultravioletter Photonen bei $(557,1 \text{ cm}^{-1} + 2 \times 39463,4 \text{ cm}^{-1}) = 79483,9 \text{ cm}^{-1}$ zu erklären, die möglicherweise durch eine Resonanzüberhöhung aufgrund eines naheliegenden autoionisierenden Zustands gerader Parität verstärkt wird.

Zur Abschätzung der Sättigungseffizienz der einzelnen Übergänge wurde wie zuvor der Ionenstrom im Faraday Cup in Abhängigkeit der Laserleistung der einzelnen Anregungslaser aufgenommen. Die Meßpunkte sowie ein angelegter Fit sind in Abbildung 4.37 dargestellt. Während der erste und zweite Schritt mit nur $\sim 150 \text{ mW/cm}^2$ bzw. $\sim 100 \text{ mW/cm}^2$ gesättigt sind, kann der dritte Anregungsschritt in den autoionisierenden Zustand mit einer Sättigungsleistungsdichte von 10 W/cm^2 nicht vollständig vom Ti:Sa-Lasersystem gesättigt werden. Im Vergleich zur deutlichen Sättigung in allen drei Schritten in Zinn ist daraus eine entsprechend geringere Gesamteffizienz der Laserionenquelle zu erwarten.

Dies konnte in einer nachfolgenden Effizienzmessung bestätigt werden. Stabiles Germanium bekannter Konzentration wurde in wässriger Lösung nach dem Eindampfen auf eine Titan-Träger-Folie in das einseitig geschlossene Transfer-Ionisations-Röhrchen eingebracht und ausgeheizt. Aus dem Verhältnis von eingesetzter Probenmenge zu integriertem Ge^+ -Ionenstrom läßt sich über die in Abbildung 4.38 gezeigte Ausheizkurve eine untere Grenze der Effizienz der Laserionenquelle für Germanium zu etwa 3,3 % abschätzen. Ein Vergleichswert für die Effizienz bei dreifach resonanter Anregung konnte in der Literatur bisher nicht gefunden werden. Auch fehlt eine Vergleichsmöglichkeit mit der RILIS an ISOLDE, da auch hier bisher keine Laserionenquellen-Ergebnisse für Germanium vorliegen.

4.3.4.3 Messungen an Nickel

Zur resonanten Anregung von Nickel wurden das $3d^9 4s \ ^3D_3$ und das $3d^9 4s \ ^3D_2$ Niveau als Grundzustand der optischen Anregung ausgewählt, wie in Abbildung 4.32 (C) dargestellt. Beide liegen $204,8 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $879,8 \text{ cm}^{-1}$ über dem tiefstliegenden $3d^8 4s^2 \ ^3F_4$ Grundzustand von Nickel, der bei einer Temperatur von 2000 K zu etwa 40 % besetzt ist. Trotz einer geringeren thermischen Bevölkerung nach Boltzmann von 27 % bzw. 12 % bei gleicher Temperatur, wurden diese Niveaus aufgrund der höheren erzielbaren Laserleistung des Ti:Sa-Lasersystems bei den benötigten Wellenlängen von 274,75 bzw. 279,94 nm für den ersten Übergang bevorzugt.

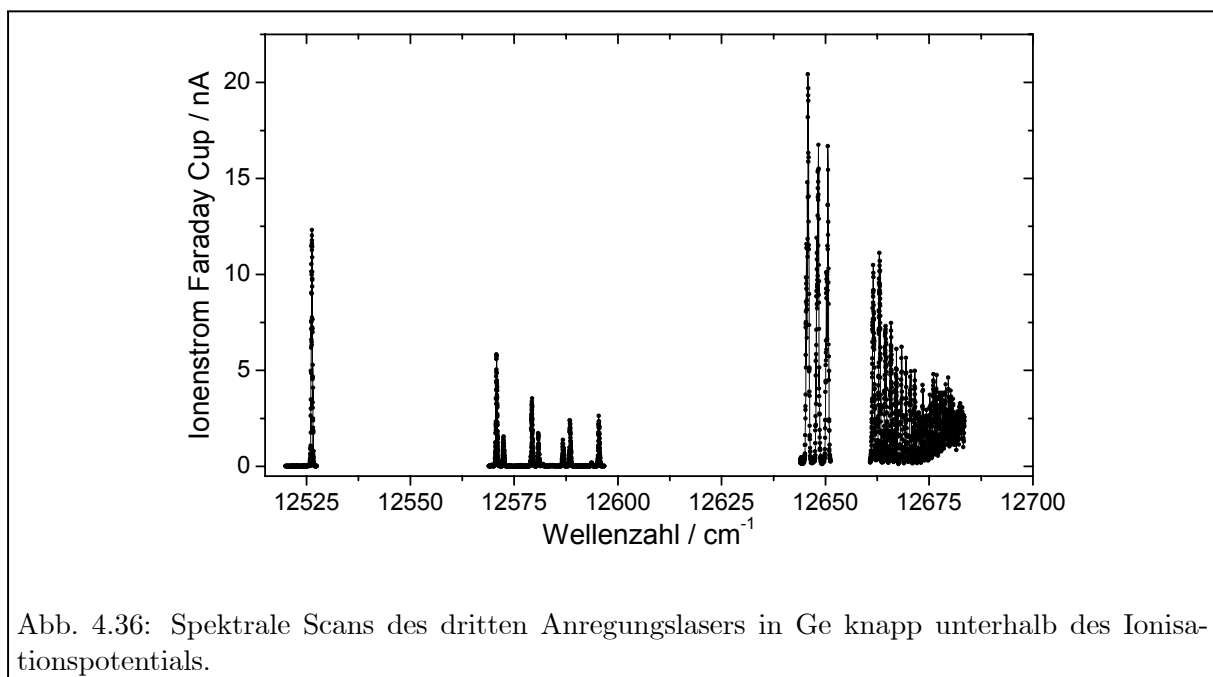


Abb. 4.36: Spektrale Scans des dritten Anregungslasers in Ge knapp unterhalb des Ionisationspotentials.

Beide ersten Schritte enden in dem gemeinsamen angeregten Zustand $3d^8 4s 4p \ ^1D_2^o$. Der zweite resonante Anregungsschritt mit einer Wellenlänge von 786,59 nm führt zu einem Zustand bei $49313,8 \text{ cm}^{-1}$, der je nach Literaturquelle als $3d^9 4d \ ^3[7/2]_3$ oder 3F_3 bezeichnet wird. Wie bereits im Falle von Germanium wurden vorab keine für Ti:Sa-Laserwellenlängen geeigneten weiterführende effiziente Übergänge in der Literatur gefunden. Daher wurden wie bereits zuvor die ersten beiden Anregungsschritte in Resonanz gehalten, während der dritte Ti:Sa-Laser über den kompletten Wellenlängenbereich eines Spiegelsatzes verstimmt wurde. Zwar sind autoionisierende Zustände für Nickel bekannt, doch wurden diese in zweistufigen Anregungsleitern verwendet und weisen daher für eine dreistufige Anregung die falsche gerade Parität auf. Entsprechende autoionisierende Zustände über dem Ionisationspotential mit ungerader Parität konnten am ISTF-2 nicht gefunden werden. Unterhalb des Ionisationspotentials wurde eine Vielzahl von Rydbergniveaus spektroskopisch vermessen, dessen stärkstes bei $61479,7 \text{ cm}^{-1}$ und damit etwa 140 cm^{-1} unterhalb des Ionisationspotentials beobachtet wurde.

Bei derart gewähltem festen zweiten und dritten Anregungsschritt wurden die beiden ersten Anregungsschritte qualitativ auf ihre unterschiedliche Anregungseffizienz untersucht. Der um etwa einen Faktor 2 höheren Besetzungszahl des 3D_3 gegenüber der des 3D_2 Niveaus steht umgekehrt eine um etwa einen Faktor 3,5 geringere Übergangsstärke aus dem unteren Zustand ($A_{\{^3D_3 \rightarrow ^1D_2^o\}} = 1,649 \times 10^6 \text{ 1/s}$) zu derjenigen aus dem oberen 3D_2 Zustand gegenüber ($A_{\{^3D_2 \rightarrow ^1D_2^o\}} = 5,768 \times 10^6 \text{ 1/s}$). Demnach wurde für den letzteren Übergang mit einer Wellenlänge

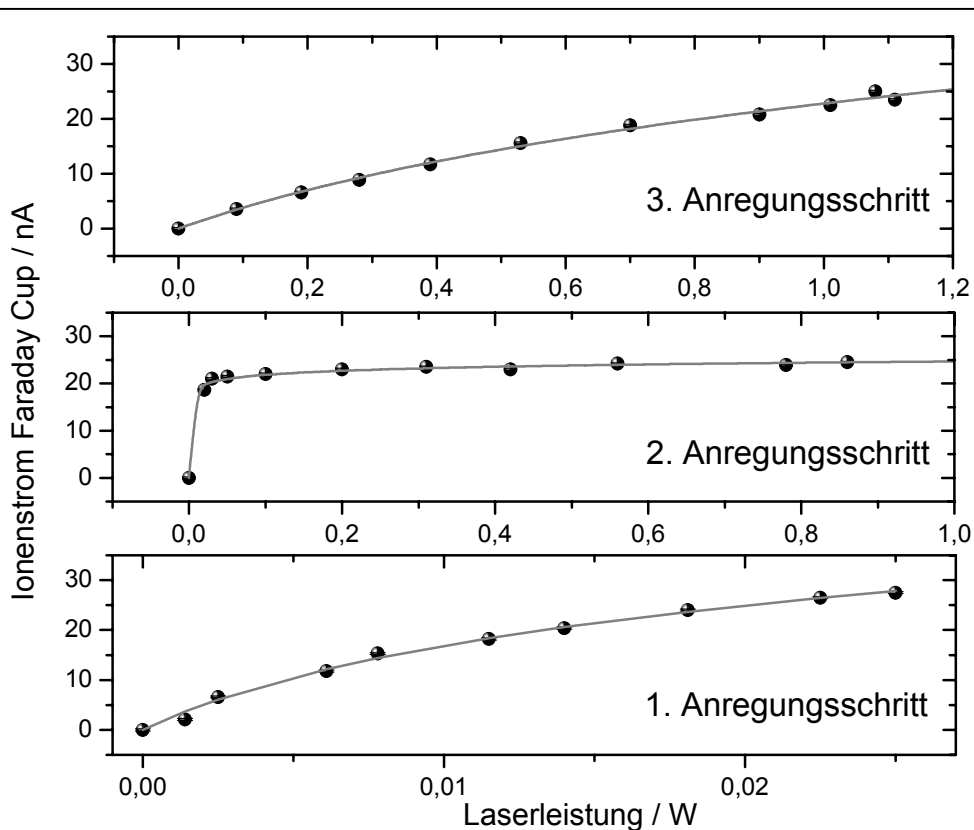
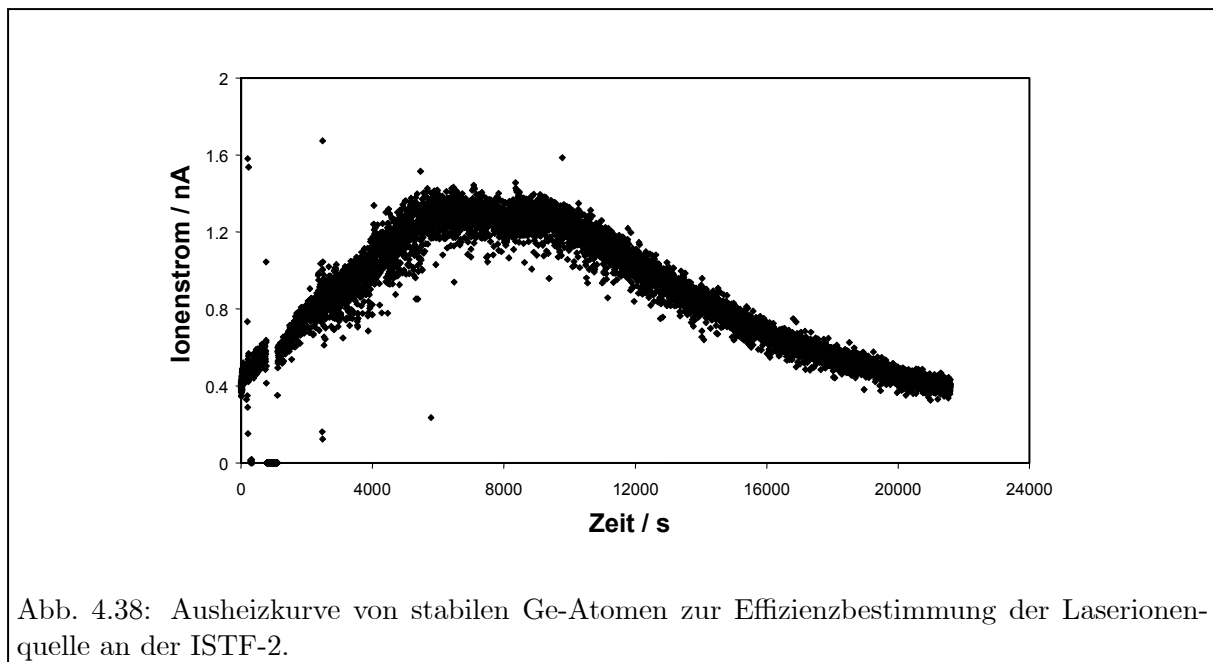


Abb. 4.37: Sättigungsmessungen aller drei Anregungsschritte für Ge am ISTF-2 off-line Massenseparator.



279, 94 nm eine leicht höhere Effizienz erwartet. Dem widersprach die Messung am ISTF-2, die eine leicht höhere Effizienz aus dem unteren 3D_3 Niveau aufwies. Daher wurde dieses Niveau als Grundzustand für die nachfolgenden ersten Testmessungen an Nickel verwendet.

Bei typischen Laserleistungen von 10 mW im ersten und jeweils etwa 1 W im zweiten und dritten Schritt konnte nur der zweite Schritt knapp in Sättigung gebracht werden, wohingegen sowohl der erste als auch der dritte Schritt noch auf dem linearen Anstieg einer Sättigungskennlinie lagen. Detaillierte Untersuchungen und der Versuch den ersten und dritten Schritt durch den eingangs in Kapitel 4.2.1.2 genannten Ti:Sa-Laseraufbau mit höherer Ausgangsleistung zu sättigen, sind für September dieses Jahres vorgesehen und befinden sich in der Vorbereitung.

Trotz des nicht gesättigten Übergangs wurde analog zu den Messungen an Zinn und Germanium eine Effizienzmessung für Nickel durchgeführt, die in Abbildung 4.39 dargestellt ist. Trotz fehlender Sättigung wurde eine Effizienz von 2,7 % und damit ähnlich derjenigen für Germanium erzielt, jedoch unterscheidet sich der Zeitverlauf der Ausheizkurve stark von dem aller bisher untersuchten Elemente. Innerhalb der ersten beiden Stunden des Ausheizens stieg das Ionensignal mit steigender Temperatur wie erwartet an, erzielte dann aber ein Maximum bei etwa 2000 K und fiel danach trotz weiter erhöhtem Ionisator-Heizstrom monoton ab. Diese Charakteristik widerspricht den bisher beobachteten reinen Ausheizverhalten anderer Elemente, bei dem kontinuierlich Probenmaterial ausgeheizt wird, sondern läßt auf mögliche chemische Reaktionen des Nickels im Tantal-Ionisator schließen. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits an der on-line Quelle des HRIBF gemacht [Str04], bei der Nickel bei hohen Temperaturen in das Tantal immigrierte und die Tantal-Oberfläche chemisch veränderte. Neben möglichen Folgen zur Stabilität der Quelle hat dies eine Reduktion der Effizienz der Laserionenquelle für Nickel zur Folge, da die chemisch reagierenden Atome im Tantal-Material gefangen werden und nicht zur Ionisation durch die Laserionenquelle und nachfolgenden Extraktion zur Verfügung stehen. Auch hierzu sind Messungen zur Überprüfung der Resultate sowie Experimente mit anderen Quellenmaterialien, die eine mögliche chemische Reaktion des Nickels unterbinden sollen, in Vorbereitung.

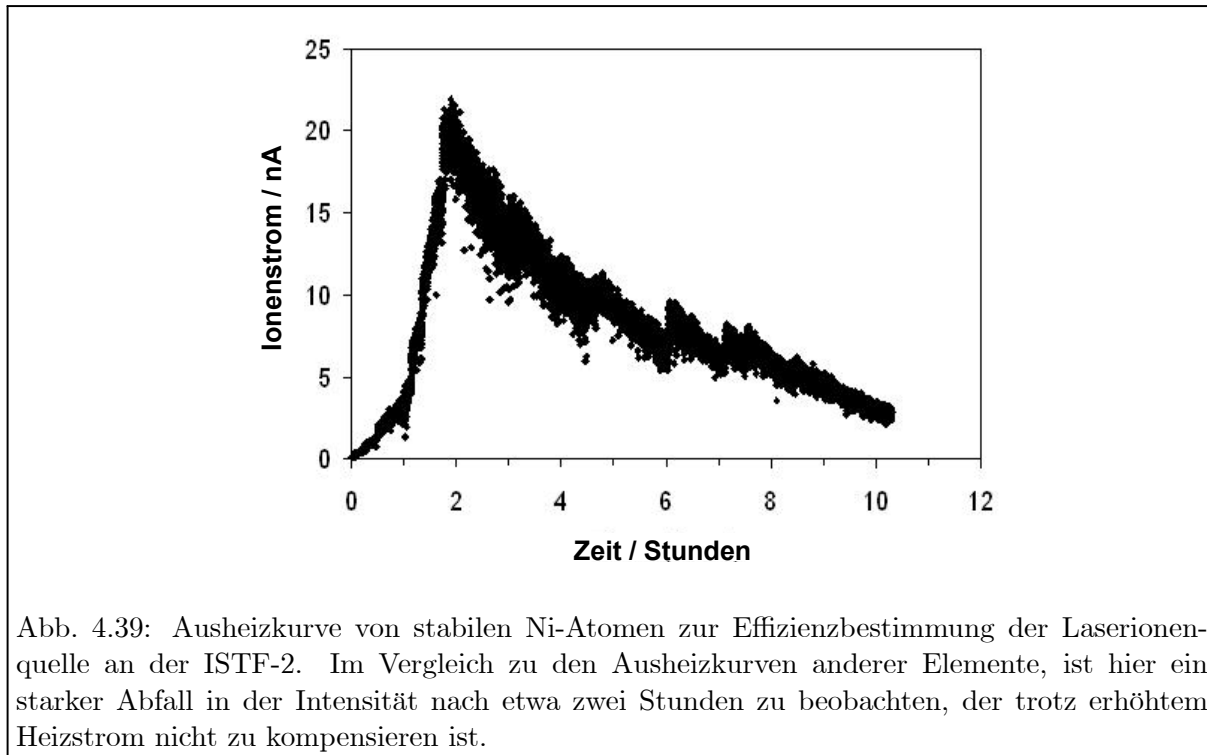


Abb. 4.39: Ausheizkurve von stabilen Ni-Atomen zur Effizienzbestimmung der Laserionenquelle an der ISTF-2. Im Vergleich zu den Ausheizkurven anderer Elemente, ist hier ein starker Abfall in der Intensität nach etwa zwei Stunden zu beobachten, der trotz erhöhtem Heizstrom nicht zu kompensieren ist.

4.3.4.4 Einsatz eines Repellers zur Isobareselektivität

Wie bereits in Abbildung 4.4 gezeigt, verfügt das Quellendesign der HRIBF Quelle wenige Millimeter hinter dem Austrittsloch des Ionisators über eine zylindrische Elektrode, die auf ein frei wählbares Potential gesetzt werden kann. Ähnlich den erfolgreichen Tests an der ICB des TRIUMF/ISAC im vorhergehenden Kapitel 4.3.2 wurde versucht, auch hier mittels schwachen DC Potentialen einen Selektivitätsgewinn der Laserionen gegenüber oberflächenionisierten Ionen zu erzielen. Doch im Gegensatz zu den Ergebnissen an der ICB wurde schon bei kleinen Betriebsspannungen von etwa 20 V DC eine völlige Unterdrückung sämtlicher Ionen unabhängig vom Bildungsprozeß beobachtet. Die Ursachen für die unterschiedlichen Auswirkungen der Repellerspannungen an der ICB und der ISTF-2 liegen anscheinend in den verschiedenen Designs der Repellerelektroden und den stark unterschiedlichen Anordnungen der Extraktionselektroden. Die längliche Ausdehnung des zylindrischen Repellers und der größere Abstand des Extraktors an der ISTF-2 haben eine weitaus geringere Durch-

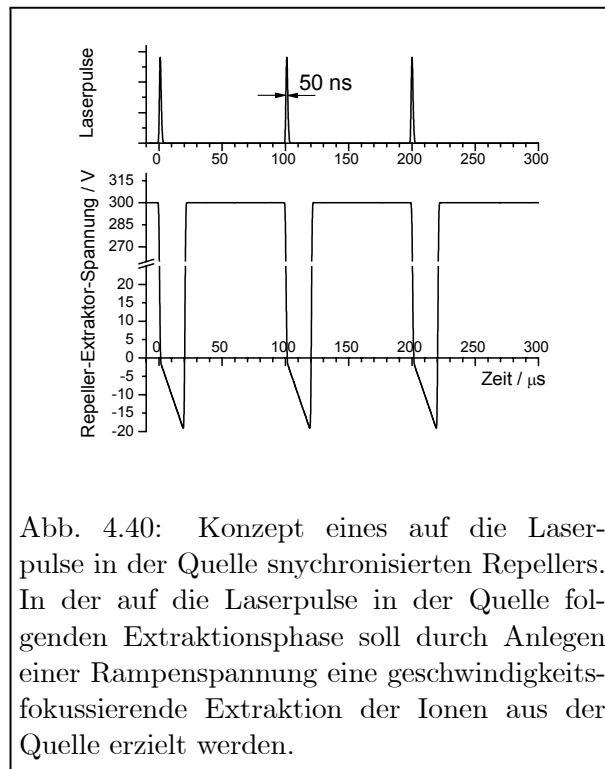


Abb. 4.40: Konzept eines auf die Laserpulse in der Quelle synchronisierten Repellers. In der auf die Laserpulse in der Quelle folgenden Extraktionsphase soll durch Anlegen einer Rampenspannung eine geschwindigkeitsfokussierende Extraktion der Ionen aus der Quelle erzielt werden.

dringung des Repeller-Feldes durch das starke elektrische Feld des Extraktors zur Folge. Demnach können zwischen Ionisator und Repeller erzeugte Laserionen nicht abgezogen werden, was an der ICB aufgrund des größeren Felddurchgriffs des Extraktors möglich war.

Für die nächste geplante Meßdauer an der ISTF-2 ist derzeit eine neue Ansteuerelektronik am Institut für Physik im Aufbau, die durch eine schnell schaltbare Spannung eine aktive Signal- zu Untergrundunterdrückung der Oberflächen- und Laserionen generieren soll. Abbildung 4.40 zeigt schematisch den dazu geplanten Zeitverlauf der Repellerspannung. Getriggert auf den Ti:Sa-Laser wird ein Repellerpotential von bis zu +300 V in den Zeiträumen ($\sim 80 \mu\text{s}$) zwischen den Laserpulsen angelegt. Innerhalb dieser Periode sollen zeitlich kontinuierlich gebildete Oberflächenionen in die Tiefe des Ionisator- und Transfer-Röhrchens zurückgedrückt werden. Für eine Dauer von etwa $20 \mu\text{s}$ nach Einschluß der 50 ns langen Laserpulse in die Quelle wird das Repellerpotential ausgetaktet. Statt einem konstanten Gleichspannungsfeld, soll innerhalb der $20 \mu\text{s}$ eine Spannungsrampe mit variierbarem Anstieg an den Repeller angelegt werden, die dann als Vor-Extraktionsstufe dienen soll. Die Rampenspannung soll die am Ende des Ionisators gebildeten Ionen schwächer und die in der Tiefe des Ionisators gebildeten Ionen, die verzögert zum Austritt des Ionisators driften, stärker abziehen und damit eine Zeitfokussierung der extrahierten Laserionen an der ISTF-2 erzielen. Ein für diese Untersuchungen notwendiges zeitauflösendes Ionennachweissystem, bestehend aus einem Channeltron und einer schnellen Nachweiselektronik, die den vorhandenen Faraday Cup ersetzen sollen, befindet sich derzeit im Aufbau.

4.4 Laserionenquelle: Zusammenfassung und Ausblick

Durch die Vielzahl von Tests des Ti:Sa-Lasersystems an den off-line Massenseparatoren der bedeutendsten ISOL Einrichtungen weltweit wurde die Leistungsfähigkeit dieses Festkörper-Lasersystems eindrucksvoll demonstriert. Das Spektrum der derzeit mit Ti:Sa-Lasern zugänglichen Elemente umfaßt mehr als 25 Elemente, von denen während der Anfertigung dieser Arbeit Ca, Sn, Ga, Al, Ni, Ge, Gd, Tc, Yb erfolgreich als Laserionenstrahlen erzeugt werden konnten. In Effizienzmessungen mit bekannten Probenmengen stabiler Isotope konnten an einer Auswahl dieser Elemente Effizienzen im Bereich von 2 – 20 % gezeigt werden. Maßgeblich für das breite Spektrum der Elemente ist die Erzeugung höherer Harmonischer der Ti:Sa-Laser Grundwellenlänge, weshalb eine kombinierte Frequenzverdopplungs- und -verdreifachungseinheit aufgebaut wurde, deren Anwendbarkeit dargestellt wurde. Sie befindet sich für die Mehrzahl der verwendeten Anregungsschemata im täglichen Standardeinsatz. Sowohl diese Frequenzverdreifachungseinheit als auch die Ti:Sa-Laser selbst zeichnen sich durch eine hohe mechanische, spektrale und Leistungs-Stabilität aus, die unter optimalen Bedingungen auch während mehrstündigen oder mehrtägigen Meßphasen keinen wesentlichen oder zeitaufwendigen Benutzereingriff notwendig machen.

Durch diesen Vorteil in der Bedienerfreundlichkeit zusammen mit den für das Ti:Sa-Lasersystem demonstrierten Spezifikationen ist es gelungen, im Rahmen dieser Dissertation das Ti:Sa-Lasersystem als Alternative zu den existierenden Farbstoff-Lasersystemen an on-line Einrichtungen zu etablieren. In der Folge wurde in Kollaboration mit unserer Gruppe ein Ti:Sa-Lasersystem für TRIUMF aufgebaut, das dort derzeit fester Bestandteil der Quellenentwicklung ist und gerade seinen dritten on-line Einsatz bestreitet. Ebenso wird am ORNL basierend auf den hier vorgestellten Testmessungen der Aufbau eines fest installierten Ti:Sa-Lasersystems vorbereitet,

das wahlweise am RIA-Zukunftsprojekt oder für die im Aufbau befindliche neue Quellenregion am HRIBF eingesetzt werden soll [Liu05b]. Im Rahmen dieser Dissertation wurde ein weiteres Ti:Sa-Lasersystem in Mainz für den Einsatz an der IGISOL in Jyväskylä konzipiert, aufgebaut und ausgeliefert. Erste Untersuchungen zum Einsatz dieses hochrepetierenden Lasersystems als Laserionenquelle in der IGISOL Gaszelle werden akutell durchgeführt und in einer weiterführenden Arbeit [Kes07] beschrieben werden.

Die Leistungsfähigkeit einer Laserionenquelle mit Ti:Sa-Lasern liefert eine Vielzahl von Ansatzpunkten, die zu einer weiteren Steigerung der Effizienz, der Selektivität und des Spektrums der zugänglichen Elemente eingesetzt werden können.

Auf der Seite der Laser stehen der Einsatz und die Optimierung des doppelseitig gepumpten Ti:Sa-Lasers aus, mit dem auch schwächere Übergänge effizient angeregt und gesättigt werden können. Überlegenswert wäre auch der Einsatz von alternativen frequenzselektiven Elementen, wie beispielsweise von Dispersionsgittern oder Prismen-Anordnungen, wodurch das breite spektrale Verstimmen eines Laser über mehrere hundert GHz gegenüber der aktuell eingesetzten Birefringent-Etalon Kombination stark vereinfacht werden könnte. Ein weiterer Schritt in Richtung Frequenzselektion wäre das Seeden der gepulsten Ti:Sa-Laser beispielsweise mit Diodenlasern. Zwar wäre der damit mögliche spektrale Scanbereich stärker eingeschränkt als bisher, doch wären damit Linienbreiten im Bereich unterhalb von 1 GHz möglich. Damit erschließt sich dem gepulsten Lasersystem das Gebiet der sogenannten *in-source* Spektroskopie, bei der selektiv nicht nur ein Element sondern bevorzugt nur ein Isotop bzw. ein Isomer des Elements ionisiert, aus der Quelle extrahiert und untersucht werden kann. Entsprechende Experimente mit dem Farbstoff-Lasersystem am CERN konnten bereits erfolgreich durchgeführt werden [Fed03]. Für die Universalität der Ti:Sa-Laserionenquelle ist die Erzeugung eines möglichst breiten spektralen Bereichs ohne Lücken notwendig, der durch die im Aufbau befindliche Frequenzvervierfachung weiter ausgedehnt werden soll. Eine ausreichende Pumplaserleistung vorausgesetzt, wäre auch eine Frequenzmischung von einem Ti:Sa-Laserstrahl oder dessen höheren Harmonischen mit einem Teilstrahl des Pumplasers denkbar, um die verbliebene Wellenlängenslücke zwischen 460 und 700 nm zu schließen. Dies ermöglichte den Zugang zu weiteren Anregungsschemata und Elementen. Ein Schritt in dieselbe Richtung wäre eine leistungsstarke, nicht-resonante Ionisation für jene Elemente, für die nur ein oder zwei Anregungsschritte realisiert werden können, welche weit unterhalb des Ionisationspotentials enden. Da die Ti:Sa-Laserpulse stark verzögert (in Abhängigkeit der Pumpimpuls-Energie zwischen 200 – 800 ns) zu den initiiierenden Pumplaserpulsen bei 532 nm erzeugt werden, kann der Pumplaser nicht zur Ionisation eines angeregten Atoms eingesetzt werden. Abhilfe schaffen könnte entweder ein gezielt verzögerter Teilstrahl des Pumplasers oder der Einsatz eines zweiten, gegebenenfalls auch leistungsschwächeren Pumplasers, dessen Pulse auf diejenigen der Ti:Sa-Laser synchronisiert sind. Letzterer Ansatz wurde beispielsweise vor kurzer Zeit am TRIUMF realisiert und ermöglichte die Erzeugung eines Aluminium-Laserionenstrahls.

Die Atomstrahlquelle bietet weiteres Potential für die zukünftige Laserionenquellen-Entwicklung. Neben den geometrischen Parametern und dem Wandmaterial des Transfer- und Ionisations-Röhrchens steht die Entkopplung von Atomisations- und Ionisationsvolumen im Vordergrund. Damit wäre es möglich die am Verdampfungsort der Atome entstehenden Oberflächenionen vom Laserionisationsvolumen durch Repellerpotentiale zu entkoppeln und die Selektivität der Methode zu steigern. Eine solche, möglichst effiziente Umsetzung durch selektive Laserionisation in einer gasgefüllten RFQ-Falle ist im Rahmen des LIST-Projekts im Aufbau und wird in weiterführenden Arbeiten untersucht [Bru06, Wie06].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß im Zeitrahmen der vorliegenden Dissertation das Gebiet der Laserionenquellen an on-line Einrichtungen weltweit einen starken Aufschwung erlebt hat und durch die hier vorgestellten Entwicklungen wesentliche und neue Impulse gesetzt werden konnten.

.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Die Resonanzionisation hat sich als ein universales Verfahren für eine Vielzahl von Anwendungen etabliert, die eine selektive Ionisation bei hoher Effizienz erfordern. In Abhängigkeit des jeweiligen Experimentes und dessen Anwendung unterscheiden sich die Aufbauten zur Laserionisation insbesondere in ihrem Kernstück, dem Lasersystem. Hierzu wurden zwei Systeme mit unterschiedlichen Zielsetzungen und Schwerpunkten entwickelt und in dieser Arbeit vorgestellt.

In Kapitel 3 dieser Arbeit wurde die Entwicklung der hochauflösenden Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) zum Ultraspurennachweis von ^{41}Ca vorgestellt. Zur dreistufig resonanten Laserionisation wurde ein kontinuierliches Halbleiterlasersystem verwendet und mit einem Quadrupol-Massenspektrometer zur Nachbarmassenunterdrückung der stabilen Calciumisotope kombiniert. Das Potential dieses Aufbaus konnte in Spezifikationsmessungen mit einer Nachweisgrenze von 2×10^{-13} $^{41}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$ bei einer typischen Gesamt-Nachweiseffizienz von 1×10^{-5} demonstriert werden. Das vorgestellte Verfahren zur Messung von Calcium-Isotopenverhältnissen konnte in den Routinebetrieb überführt werden, was die Teilnahme an einem interdisziplinären Netzwerk zur Osteoporose-Forschung ermöglichte. Die hierzu durchgeführten Messungen stellten den Hauptanteil dieser Dissertation dar. Zudem konnte in Vergleichsmessungen eine sehr gute Übereinstimmung der RIMS mit allen derzeit existierenden Meßverfahren zum ^{41}Ca -Ultraspurennachweis erzielt werden.

Desweiteren wurde ein durchstimmbares und mit 10 kHz hochrepetierend gepulstes Titan:Saphir (Ti:Sa)-Lasersystem mit 50 ns Pulslänge für den Einsatz an Laserionenquellen zur Erzeugung radioaktiver Ionenstrahlen an on-line Einrichtungen adaptiert. Der Schwerpunkt bei der Entwicklung dieses in Kapitel 4 dieser Arbeit beschriebenen Lasersystems liegt in einer hohen Effizienz im Prozentbereich und einer breiten Universalität der Ionenquelle. Um einen möglichst großen Teil der Elemente im Periodensystem zu erreichen, wurde eine kombinierte Frequenzverdopplungs- und Frequenzverdreifungseinheit zur Erzeugung höherer Harmonischer der fundamentalen Ti:Sa-Laserwellenlänge aufgebaut, die inzwischen erfolgreich zur Frequenzvervierfachung aufgerüstet wurde. Die Anwendbarkeit eines solchen reinen Festkörper-Lasersystems wurde in zahlreichen off-line Testmessungen sowohl in Mainz als auch an etablierten ISOL Einrichtungen am TRIUMF, ORNL und ISOLDE gezeigt. Die dabei erzielten Effizienzen von bis zu 20 %, beispielsweise für die Ionisation an Zinn, und die Überhöhungen von Laser- zu Oberflächenionen von bis zu 4 Größenordnungen haben zusammen mit der wartungsarmen und einfachen Handhabbarkeit des Lasersystems dazu geführt, daß bereits zwei Kopien des Mainzer Lasersystems dauerhaft an den on-line Einrichtungen am TRIUMF in Kanada bzw. JYFL in Jyväskylä installiert wurden und dort im Einsatz sind.

.

Kapitel 6

Publikationsliste

1. Blaum K., Geppert C., Müller P., Nörtershäuser W., Otten E.W., Schmitt A., Trautmann N., Wendt K., Bushaw B.A.: *Properties and performance of a quadrupole mass filter used for resonance ionization mass spectrometry*, Int. J. Mass Spectr. Ion Processes **181**, 67 - 87 (1998)
2. Blaum K., Bushaw B.A., Geppert C., Müller P., Nörtershäuser W., Schmitt A., Trautmann N., Wendt K.: *Diode-Laser-Based Resonance Ionization Mass Spectrometry of Gadolinium*, AIP Conf. Proc. **454**, RIS 98, Manchester, 275 -278 (1998)
3. Blaum K., Bushaw B.A., Diel S., Geppert Ch., Kuschnick A., Müller P., Nörtershäuser W., Schmitt A., Wendt K.: *Isotope shifts and hyperfine structure in the $[Xe]4f^7 5d 6s^2 {}^9D_J \rightarrow [Xe]4f^7 5d 6s 6p {}^9F_{J+1}$ transitions of gadolinium*, Eur. Phys. J. D **11**, 37-44 (2000)
4. Wendt K., Blaum K., Diel S., Geppert C., Kuschnick A., Müller P., Trautmann N., Nörtershäuser W., Bushaw B.A.: *Selective Ultratrace Analysis of Ca^{41} by Laser Ionization*, Hyperfine Interactions **127**, 519-522 (2000)
5. Blaum K., Bushaw B.A., Geppert Ch., Müller P., Nörtershäuser W., Wendt, K.: *Peak shape for a quadrupole mass spectrometer: comparison of computer simulation and experiment*, Int. J. Mass Spectrom. **202**, 81-89 (2000)
6. Müller P., Blaum K., Bushaw B.A., Diel S., Geppert C., Nähler A., Nörtershäuser W., Trautmann N., Wendt K.: *Trace Detection of ^{41}Ca in Nuclear Reactor Concrete by Diode-Laser-Based Resonance Ionization Mass Spectrometry*, Radiochim. Acta **88**, 487-493 (2000)
7. Müller P., Bushaw B.A., Blaum K., Diel S., Geppert C., Nähler A., Trautmann N., Nörtershäuser W., Wendt K.: *$Ca-41$ Ultratrace Determination with Isotopic Seletivity $>10^{12}$ by diode-laser-based RIMS*, Fresenius J. Anal. Chem. **370**, 508-512 (2001)
8. Müller P., Bushaw B.A., Blaum K., Diel S., Geppert C., Trautmann N., Wendt K.: *Progress in ^{41}Ca Ultra Trace Determination by Diode-Laser-Based RIMS*, in: Resonance Ionization Spectroscopy 2000, AIP Conference Proceedings **584**, 155-162 (2001)
9. Geppert C., Blaum K., Diel S., Müller P., Schreiber W.G., Wendt K.: *Gadolinium Trace Determination in Biomedical Samples by Diode Laser Based Multi-step Resonance Ionization Mass Spectrometry*, in: Resonance Ionization Spectroscopy 2000, AIP Conference Proceedings **584**, 249-254 (2001)

10. Freeman S., Wendt K., Müller P., Geppert C.: *First measurements of the calcium-41 tracer signal of skeletal turnover with a compact device*, J. Bone Miner. Res. **16**, 346 (2001)
11. Wendt K.D.A., Geppert C., Müller P., Miyabe M., Nörtershäuser W., Trautmann N.: *Ultra trace isotope determination in environmental, bio-medical and fundamental research by high resolution laser-mass spectrometry*, J. Nucl. Scie. and Tech. **39**, 303-307 (2002)
12. Blaum K., Geppert C., Schreiber W.G., Hengstler J.G., Müller P., Nörtershäuser W., Wendt K., Bushaw B.A.: *Trace Determination of Gadolinium in Biomedical Samples by Diode-Laser-Based Multi-Step Resonance Ionization Mass Spectrometry*, Anal. Bioanal. Chem **372**, 759-765 (2002)
13. Miyabe M., Geppert C., Oba M., Wakaida I., Wendt K.: *Total angular momenta of even-parity autoionizing levels and odd-parity high-lying levels of atomic uranium*, J. Phys B-At Mol Opt Phys **35**, 3865-3877 (2002)
14. Wendt K.D.A., Blaum K., Geppert C., Horn R., Passler G., Trautmann N., Bushaw B.A.: *Laser Resonance Ionization for Efficient and Selective Ionization of Rare Species*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **204**, 325-330 (2003)
15. Blaum K., Geppert C., Kluge H.J., Mukherjee M., Schwarz S., Wendt K.: *A Novel Scheme for a high Selective Laser Ion Source*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **204**, 331-335 (2003)
16. Yi J., Geppert C., Horn R., Wendt K.: *Temporal Control of Pulses from a High-Repetition Rate Tunable Ti:Sapphire Laser by Active Q-Switching*, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 5066-5070 (2003)
17. Rauth C., Geppert C., Horn R., Lassen J., Bricault P., Wendt K.: *First laser ions at the off-line test separator of the ISAC facility at TRIUMF*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **215**, 268-277 (2004)
18. Moore I.D., Bailey K., Greene J., Lu Z.-T., Müller P., O'Connor T.P., Geppert C., Wendt K.: *Counting individual ^{41}Ca atoms with a Magneto-Optical Trap*, Phys. Rev. Lett. **92**, art.no 153002 (2004)
19. Wendt K., Blaum K., Brück K., Geppert C., Kluge H.-J., Mukherjee M., Passler G., Schwarz S., Sirotzki S., Wies K.: *A highly selective laser ion source for bunched, low emittance beam release*, Nucl. Phys. A **746**, 47-53 (2004)
20. Geppert C., Bricault P., Horn R., Lassen J., Rauth C., Wendt K.: *Resonance Ionization Laser Ion source – Off-line tests at TRIUMF*, Nucl. Phys. A **746**, 631-634 (2004)
21. Hennessy C., Berglund M., Ostermann M., Geppert C., Wendt K., Synal H.A., Walczyk T.: *Certification of the ^{41}Ca materials: IRMM-3703, for use in human studies, and the corresponding set of isotopic reference materials, IRMM-3701*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **229**, 281-292 (2005)
22. Geppert C., Müller P., Wendt K., Schnabel C., Merchel S., Synal H.A.: *Intercomparison measurements between accelerator and laser based mass spectrometry for ultra-trace determination of ^{41}Ca in the 10^{-11} to 10^{-10} isotopic range*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **229**, 519-526 (2005)
23. Moore I.D., Nieminen A., Billows J., Campbell P., Geppert Ch., Jokinen A., Kessler T., Marsh B., Penttilä H., Rinta-Antila S., Tordoff B., Wendt K.D.A., Äystö J.: *Development of a laser ion source*, J Phys G: Nucl Part Phys **31**, 1-4 (2005)
24. Wiens M., Wendt K., Geppert C., Schröder H.-C., Rothenberger M., Müller W.E.G.: *Light sensors in sponges: stalk spicules from the hexactinellid *Hyalonema sieboldi**, Biosensors and Bioelectronics in press

25. Wies K., Geppert C., Blaum K., Brück K., Kluge H.-J., Schwarz S., Wendt K.: *Development towards a Laser Ion Source Trap for Exotic Species Production*, Hyperfine Interactions, in press
26. Lassen J., Bricault P., Dombsky M., Lavoie J.P., Geppert C., Wendt K.D.A.: *TRIUMF Resonant Ionization Laser Ion Source Project*, Hyperfine Interaction, in press
27. Geppert C., Sirotzki S., Rauth C., Brück K., Kessler T., Yi J., Wendt K.: *Development of a Third Harmonic Generation for a High Repetition Rate Titanium:Sapphire Laser System*, to be published
28. Geppert C., Schumann P., Denk E., Müller P., Freeman S.P.H.T., Walczyk T., Trautmann N., Wendt K.: *Resonance Ionization Mass Spectrometry on ^{41}Ca for Osteoporosis Studies*, JAAS to be published
29. Liu Y., Baktash C., Beene J.R., Bilheux H.Z., Havener C.C., Krause H.F., Schultz D.R., Stracener D.W., Vane C.R., Wendt K., Geppert C., Kessler T., Brück K.: *Laser Ion Source Development for ISOL Systems at RIA (Initial Laser Ion Source Experiments at the HRIBF)*, in press
30. Ball G.C., Achtzehn T., Albers D., Al Khalili J.S., Andreoiu C., Andreyev A., Ashley S.F., Austin R.A.E., Becker J.A., Bricault P., Chan S., Chakrawarthy R.S., Churchman R., Coombes H., Cunningham E.S., Daoud J., Dombsky M., Drake T.E., Eshpeter B., Finlay P., Garrett P.E., Geppert C., Grinyer G.F., Hackman G., Hanemaayer V., Hyland B., Jones G.A., Koopmans K.A., Kulp W.D., Lassen J., Lavoie J.P., Leslie J.R., Litvinov Y., Macdonald J.A., Mattoon C., Melconian D., Morton A.C., Osborne C.J., Pearson C.J., Pearson M., Phillips A.A., Regan P.H., Ressler J.J., Sarazin F., Schumaker M.A., Schwarzenberg J., Scraggs H.C., Smith M.B., Svensson C.E., Valiente-Dobon J.J., Waddington J.C., Walker P.M., Wendt K., Williams S.J., Wood J.L., F. Zganjar E.F.: *High Resolution Gamma-Ray Spectroscopy: a Versatile Tool for Nuclear Beta Decay studies at TRIUMF-ISAC*, submitted

.

Literatur

- [Aey01] Äystö J.: *Development and application of the IGISOL technique*, Nuclear Physics A **693**, 447-494 (2001)
- [Alh97] Alheit R.: *Speicherung und laserinduzierte Photodissoziation von H_2^+ in der Paul-Falle*, Dissertation Universität Mainz (1997)
- [Amb72] Ambartsumian R.V. and Letokhov V.S.: *Selective two-step photoionization of atoms and photodissoziation of molecules by laser radiation*, Appl Opt **11**, 354 - 358 (1972)
- [Ame90] Ames F., Brumm T., Jäger K., Kluge H.-J., Suri B.M., Rikme H., Trautmann N., Kirchner R.: *A High-Temperature Laser Ion Source for Trace Analysis and Other Applications*, Appl Phys B **51**, 200-206 (1990)
- [And82] Andl A., Bekk K., Göring S., Hanser A., Nowicki G., Rebel H., Schatz G., Thompson R.C.: *Isotope Shifts and Hyperfine Structure of the $4s^2 \ ^1S_0 \rightarrow 4s4p \ ^1P_1$ Transition in Calcium Isotopes*, Phys Rev C **26**, 2194-2202 (1982)
- [Aud95] Audi G., Wapstra A.H.: *The 1995 update to the atomic mass evaluation*, Nucl Phys A **595**, 409 - 480 (1995)
- [Auf87] Aufmuth P., Heilig K., Steudel A.: *Changes in Mean-Square Nuclear Charge Radii from Optical Isotope Shifts*, Atomic Data and Nuclear Data Tables **37**, 455-490 (1987)
- [Bai00] Bailey K, Chen C.Y., Du X., Li Y.M., Lu Z.-T., O'Connor T.P., Young L.: *ATTA - A new method of ultrasensitive isotope trace analysis*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **172**, 224-227, (2000)
- [Bal05] Ball G.C., Achtzehn T., Albers D., Al Khalili J.S., Andreoiu C., Andreyev A., Ashley S.F., Austin R.A.E., Becker J.A., Bricault P., Chan S., Chakravarthy R.S., Churchman R., Coombes H., Cunningham E.S., Daoud J., Dombisky M., Drake T.E., Eshpeter B., Finlay P., Garrett P.E., Geppert C., Grinyer G.F., Hackman G., Hanemaayer V., Hyland B., Jones G.A., Koopmans K.A., Kulp W.D., Lassen J., Lavoie J.P., Leslie J.R., Litvinov Y., Macdonald J.A., Mattoon C., Melconian D., Morton A.C., Osborne C.J., Pearson C.J., Pearson M., Phillips A.A., Regan P.H., Ressler J.J., Sarazin F., Schumaker M.A., Schwarzenberg J., Scraggs H.C., Smith M.B., Svensson C.E., Valiente-Dobon J.J., Waddington J.C., Walker P.M., Wendt K., Williams S.J., Wood J.L., F. Zganjar E.F.: *High Resolution Gamma-Ray Spectroscopy: a Versatile Tool for Nuclear Beta Decay studies at TRIUMF-ISAC*, in print
- [Bar97] Barzakh A.E., Denisov V.P., Fedorov D.V., Orlov S. Yu., Seliverstov M.D.: *A mass-separator laser ion source*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **126**, 85-87 (1997)

- [Bar98] Barzakh A.E., Chubukov I.Ya., Fedorov D.V., Moroz F.V., Panteleev V.N., Seliverstov M.D., Volkov Yu.M.: *Isotope shift and hyperfine structure measurements for ^{155}Yb by laser ion source technique*, Eur Phys A **1**, 3-5 (1998)
- [Bec00] Becker J.S., Dietze H.-J.: *Inorganic mass spectrometric methods for trace, ultratrace, isotope, and surface analysis*, Int J Mass Spectr **197**, 1-35 (2000)
- [Bei83] Beigang R., Lücke K., Timmermann A.: *Singlet-triplet mixing in $4snd$ Rydberg states of Ca*, Phys. Rev. A **27** (1), 587-590 (1983)
- [Bla98] Blaum K., Geppert C., Müller P., Nörtershäuser W., Otten E.W., Schmitt A., Trautmann N., Wendt K., Bushaw B.A.: *Properties and performance of a quadrupole mass filter used for resonance ionization mass spectrometry*, Int J Mass Spectr Ion Processes **181**, 67 - 87 (1998)
- [Bla00a] Blaum K., Bushaw B.A., Diel S., Geppert C., Kuschnick A., Müller P., Nörtershäuser W., Schmitt A., Wendt K.: *Isotope shifts and hyperfine structure in the $[\text{Xe}]4f(7)5d\ 6s(2)\ D-2(J) \rightarrow [\text{Xe}]4f(7)5d\ 6s\ 6p\ F-9(J+1)$ transitions of gadolinium*, EPJ D **11** (1), 37-44 (2000)
- [Bla00b] Blaum K.: *Resonante Laserionisations-Massenspektrometrie an Gadolinium zur Isotopenhäufigkeitsanalyse mit geringsten Mengen*, Dissertation Mainz (2000)
- [Bla00c] Blaum K., Bushaw B.A., Geppert Ch., Müller P., Nörtershäuser W., Wendt, K.: *Peak shape for a quadrupole mass spectrometer: comparison of computer simulation and experiment*, Int J Mass Spectrom **202**, 81-89 (2000)
- [Bla02] Blaum K., Geppert C., Schreiber W.G., Hengstler J.G., Müller P., Nörtershäuser W., Wendt K., Bushaw B.A.: *Trace determination of gadolinium in biomedical samples by diode laser-based multi-step resonance ionization mass spectrometry*, Analytical and Bioanalytical Chemistry **372**, 759-765 (2002)
- [Bla03] Blaum K., Geppert C., Kluge H.J., Mukherjee M., Schwarz S., Wendt K.: *A novel scheme for a highly selective laser ion source*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **204**, 331-335 (2003)
- [Boy65] Boyd G.D., Ashkin A., Dziedzic J.M., Kleinman D.A.: *Second-Harmonic Generation of Light with Double Refraction*, Phys Rev **137**, A1305-A1320 (1965)
- [Boy68] Boyd G.D., Kleinman D.A.: *Parametric Interaction of Focused Gaussian Beams*, J Appl Phys **38**, 3597-3693 (1968)
- [Bri97] Bricault P., Dombisky M., Schmor P.W., Stanford G.: *Radioactive ion beams facility at TRIUMF*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **126**, 231-235 (1997)
- [Bru06] Brück K.D.: *Entwicklung einer neuartigen Laserionenquelle*, Dissertation Mainz, in Vorbereitung
- [Bus01] Bushaw B.A., Nörtershäuser W., Müller P., Wendt K.: *Diode-laser-based resonance ionization mass spectrometry of the long-lived radionuclide Ca-41 with $< 10^{-12}$ sensitivity*, J Radioanal Nucl Chem **247** (2), 351-356 (2001)

- [Cam02] Campbell P, Nieminen A, Billowes J, Dendooven P, Flanagan KT, Forest DH, Gangrsky YP, Griffith JAR, Huikari J, Jokinen A, Moore ID, Moore R, Thayer HL, Tungate G, Zemlyanoi SG, Aysto J.: *First results from laser spectroscopy on bunched radioactive beams from the JYFL ion-beam cooler*, EPJ A **15**, 45-48 (2002)
- [Che99] Chen C.Y., Li Y.M., Bailey K., O'Connor T.P., Young L., Lu Z.-T.: *Ultrasensitive isotope trace analyses with a magneto-optical trap*, Science **286** (5442), 1139-1141 (1999)
- [Che01] Chen C.Y., Bailey K., Li Y.M., O'connor T.P., Du X., Young L., Winkler G., Lu Z.-T.: *Beam of metastable krypton atoms extracted from a rf-driven discharge*, Rev Sci Instrum **72**, 271-272 (2001)
- [Cho90] Chow W.W., Craig R.R.: *Amplified Spontaneous Emission Effects in Semiconductor Laser Amplifiers*, IEEE J Quantum Elect **26**, 1363-1368 (1990)
- [Cho94] Chow W.W., Koch S.W., Sargent III M.: *Semiconductor-Laser Physics*, Springer, Berlin Heidelberg (1994)
- [Com96] Compston J.: *OSTEOPOROSIS: New perspectives on causes, prevention and treatment*, Royal College of Physicians of London, 1996
- [Con00] Conroy R.S., Hewett J.J., Lancaster G:P:T., Sibbett W., Allen J.W., Dholakia K.: *Characterisation of an extended cavity violet diode laser*, Optics Communication **175** (1-3), 185-188 (2000)
- [Dah00a] Dahl D.A.: *SIMION 3D, Version 7.0 User's manual*, Idaho National Engineering Laboratory (2000)
- [Dah00b] Dahl D.A.: *SIMION for the personal computer in reflection*, Int J Mass Spectrom Ion Processes **200**, 3-25 (2000)
- [Daw67a] Dawson P.H., Whetten N.R.: *Ion Storage in Three-Dimensional, Rotationally Symmetric, Quadrupole Fields I Theoretical Treatment*, J Vac Sci Technol., Vol 5, 1-10 (1967)
- [Daw67b] Dawson P.H., Whetten N.R.: *Ion Storage in Three-Dimensional, Rotationally Symmetric, Quadrupole Fields II. A Sensitive Mass Spectrometer*, J Vac Sci Technol., Vol 5, 11-18 (1967)
- [Daw75] Dawson P.H., Lambert C.: *A detailed study of the quadrupole ion trap*, Int J Mass Spectrom Ion Phys **16**, 269-280 (1975)
- [Daw84a] Dawson P.H., Bingqi Y.: *The second stability region of the quadrupole mass filter I. Ion optical parameters*, Int J Mass Spectrom Ion Processes **56**, 25-39 (1984)
- [Daw84b] Dawson P.H., Bingqi Y.: *The second stability region of the quadrupole mass filter II. Experimental Results*, Int J Mass Spectrom Ion Processes **56**, 41-50 (1984)
- [Daw95] Dawson P.H (Ed.): *Quadrupole Mass Spectrometry and its Applications*, AIP, New York (1995), originally published by Elsevier, Amsterdam (1976)
- [Den97] Dendooven P.: *The development and status of the IGISOL technique*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **126**, 182-189 (1997)

- [Den05] Denk E., Dissertation in Vorbereitung, ETH Zürich (2005)
- [Dem00] Demtröder W.: *Laserspektroskopie*, 4. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (2000)
- [Die00] Diel S.: *Entwicklung eines analytischen Meßprozesses zur selektiven Ultraspurenbestimmung von ^{41}Ca mit der Lasermassenspektrometrie*, Diplomarbeit Mainz (2000)
- [Dit96] Dittrich-Hannen B., Ames F., Suter M., Schnabel Ch., Michel R., Herpers U., Günther E.: *^{41}Ca measurements at the Zurich AMS facility*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **113**, 453 - 456 (1996)
- [Dom97] Dombisky M., Baartman R., Doornbos J., Hodges T., Jayamanna K., Keitel R., Kuo T., MacKenzie G., McDonald M., Schmor P., Yin Y., Yuan D.: *An ion source test stand for the ISAC facility at TRIUMF*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **126**, 50-54 (1997)
- [Dom00] Dombisky M., Bishop D., Bricault P., Dale D., Hurst A., Jayamanna K., Keitel R., Olivo M., Schmor P., Stanford G.: *Commissioning and initial operation of a radioactive beam ion source at ISAC*, Rev Sci Instrum **71**, 978-980 (2000)
- [Don04] Dong K.-J., He M., Wu S.-Y., Yue D.-F., You Q.-B., Bao Y.-W., Guan Y.-J., Zheng Y.-F., Yin X.-Y., Wang H.-J., Li G.-Q., Yang Y.-Y., Xu G.-J., Hu Y.-M., Jiang S.: *Application of ^{41}Ca Tracer and Its AMS Measurement in CIAE*, Chin Phys Lett **21** (1), 51-53 (2004)
- [Du04] Du X., Bailey K., Lu Z.-T., Müller P., O'Connor T.P., Young L.: *An atom trap system for practical ^{81}Kr dating*, Rev Sci Instrum **75**, 3224-3232 (2004)
- [Dup97] Van Duppen P.: *Laser ion sources for on-line isotope separators*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **126**, 66-72 (1997)
- [EC99] OSTEODIET Project, Fifth (EC) Framework Programme 1998-2002, Contract No. QLK1-1999-00752, <http://www.ucc.ie/research/osteodiet/index.htm>
- [Elm04] Elmore D., persönliche Mitteilung, ^{41}Ca Workshop, Zürich (2004)
- [Erd98] Erdmann N., Sebastian V., Fedoseyev V.N., Hannawald M., Huber G., Kautzsch T., Kratz K.-L., Mishin V.I., Nunnemann M., Passler G., Trautmann N.: *Frequency tripling for resonance ionization spectroscopy (RIS) of Cd*, Appl. Phys B **66**, 431-433 (1998)
- [Fed97] Fedoseyev V.N., Bätzner K., Catherall R., Evensen A.H.M., Forkel-Wirth D., Jonsson O.C., Kugler E., Lettry J., Mishin V.I., Ravn H.L., Weyer G. and the ISOLDE Collaboration: *Chemically selective laser ion source of manganese*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **126**, 88-91 (1997)
- [Fed03] Fedoseyev V.N., Fedorov D.V., Horn R., Huber G., Köster U., Lassen J., Mishin V.I., Seliverstov M.D., Weissman L., Wendt K. and the ISOLDE Collaboration: *Atomic spectroscopy studies of short-lived isotopes and nuclear atomic separation with the ISOLDE RILIS*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **204**, 353-358 (2003)

- [Fie03] Field M.P., Shapses S., Cifuentes M., Sherrell R.M.: *Precise and accurate determination of calcium isotope ratios in urine using HR-ICP-SFMS*, J Anal At Spectrom **18**, 727-733 (2003)
- [Fif99] Fifield L.K.: *Accelerator mass spectrometry and its applications*, Rep Prog Phys **62**, 1223 - 1274 (1999)
- [Fif00] Fifield L.K.: *Advances in accelerator mass spectrometry*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **172**, 134-143 (2000)
- [Fif04] Fifield L.K., Synal H.-A., Suter M.: **Accelerator mass spectrometry of plutonium at 300 kV**, Nucl Instrum Meth Phys Res B **223-224**, 802-806 (2004)
- [Fin87] Fink D., Paul M., Hollos G., Theis S., Vogt S., Stueck R., Englert P., Michel R.: *Measurements of ^{41}Ca Spallation Cross Sections and ^{41}Ca Concentrations in the Grant Meteorite by Accelerator Mass Spectrometry*, Nucl Instr Meth Phys Res B **29**, 275-280 (1987)
- [Fin90a] Fink D., Middleton R., Klein J., Sharma P.: *^{41}Ca : Measurement by Accelerator Mass Spectrometry and Applications*, Nucl Instr Meth Phys Res B **47**, 79-96 (1990)
- [Fin90b] Fink D., Klein J., Middleton R.: *^{41}Ca : past, present and future*, Nucl Instr Meth Phys Res B **52**, 572-582 (1990)
- [Fir96] Firestone, R B.: *Table of Isotopes*, 8th ed., Wiley-Interscience, 1996
- [Fis59] Fischer E.: *Die dreidimensionale Stabilisierung von Ladungsträgern in einem Vierpolfeld*, Z Phys **156**, 1-26 (1959)
- [Fre97] Freeman S.P.H.T., King J.C., Vieira N.E., Woodhouse L.R., Yergey A.L.: *Human calcium metabolism including bone resorption measured with ^{41}Ca tracer*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **123**, 266-270 (1997)
- [Fre00] Freeman S.P.H.T., Beck B., Bierman J.M., Caffee M.W., Heaney R.P., Holloway L., Marcus R., Southon J.R., Vogel J.S.: *The study of skeletal calcium metabolism with Ca-41 and Ca-45*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **172**, 930-933 (2000)
- [Fre04] Freeman S.P.H.T., persönliche Mitteilung, ^{41}Ca Workshop, Zürich (2004)
- [Fre05] Freeman S.P.H.T., Beck B., Holloway L., Marcus R.: *Skeletal Turnover Measured with ^{41}Ca Tracer*, to be published
- [Gam00] Gambacciani M., Ciaponi M.: *Postmenopausal osteoporosis management*, Curr Opin Obstet Gynecol **12**, 189-197 (2000)
- [Gar96] Garnero P., Delmas P.: *New developments in biochemical markers for osteoporosis*, Calcif Tissue Int **59** Suppl 1, 2-9 (1996)
- [Gep00] Geppert C.: *Optimierung der Atomstrahlquelle und der Laser-Ionisationsregion für die resonante Laserionisations-Massenspektrometrie*, Diplomarbeit Mainz (2000)
- [Gep05] Geppert C., Sirotzki S., Rauth C., Brück K., Kessler T., Yi J., Wendt K.: *Development of a Third Harmonic Generation for a High Repetition Rate Titanium:Sapphire Laser System*, to be published

- [Gep05a] Geppert C., Müller P., Wendt K., Schnabel C., Merchel S., Synal H.A.: *Intercomparison measurements between accelerator and laser based mass spectrometry for ultra-trace determination of ^{41}Ca in the 10^{-11} to 10^{-10} isotopic range*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **229**, 519-526 (2005)
- [Gho95] Gosh P.K.: *Ion Traps*, Clarendon Press, Oxford (1995)
- [Gru04] Grüning C., Huber G., Klopp P., Kratz J.V., Kunz P., Passler G., Trautmann N., Waldek A., Wendt K.: *Resonance ionization mass spectrometry for ultratrace analysis of plutonium with a new solid state laser system*, Int J Mass Spectr Ion Processes **235** (2), 171-178 (2004)
- [Hae80] Hänsch T.W., Couillaud B.: *Laser frequency stabilization by polarisation spectroscopy of a reflecting reference cavity*, Optics Communication **35**, 441-444 (1980)
- [Hei74] Heilig K., Steudel A.: *Changes in mean-square nuclear charge radii from optical isotope shifts*, Atomic Data and Nuclear Data Tables **14**, 613 - 622 (1974)
- [Hen05] Hennessy C., Berglund M., Ostermann M., Geppert C., Wendt K., Synal H.A., Walczyk T.: *Certification of the ^{41}Ca materials: IRMM-3703, for use in human studies, and the corresponding set of isotopic reference materials, IRMM-3701*, Nucl Instrum Meth Phys Res B in press
- [Hoe05a] Hoekstra S.: Dissertation Universität Kroningen (2005)
- [Hoe05b] Hoekstra S., Mollema A.K., Morgenstern R., Wilschut H.W., Hoekstra R.: *Atomic trap trace analysis of Calcium isotopes*, Phys Rev A, in press
- [Hor03] Horn R.E.: *Aufbau eines Systems gepulster, abstimmbarer Festkörperlaser zum Einsatz in der Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Dissertation Mainz (2003)
- [Hor05] Horn R., Kratz J.-V., Rauth C., Wendt K.: *A Pulsed, Tuneable Titanium:Sapphire Laser for Spectroscopic Applications, Part I: Design Considerations and Construction*, Opt Comm., to be published
- [Hur88] Hurst G.S., Payne M.G.: *Principles and Applications of Resonance Ionisation Spectroscopy*, Adam Hilger, Bristol (1988)
- [Hur79] Hurst G.S., Payne M.G., Kramer S.D., Young J.P.: *Resonance Ionization Spectroscopy and One-Atom Detection*, Rev Mod Phys **52** (4), 767-819 (1979)
- [Huy83] Huyse M.: *Ionization in a hot cavity*, Nucl Instrum Meth **215**, 1-5 (1983)
- [Ito02] Itoh M., Watanabe K., Hatakeyama M., Tachibana M.: *Determination of ^{41}Ca in biological-shield concrete by low-energy X-ray spectrometry*, Anal Bioanal Chem **372**, 532-536 (2002)
- [Jia87] Jiang X., Smith D.L.: *Quantization of Stable Isotopic Tracers of Calcium by Fast Atom Bombardment Mass Spectrometry*, Anal Chem **59**, 2570-2574 (1987)
- [Joh94] Johnson R.R., Berkovits D., Boaretto E., Gelbart Z., Ghelberg S., Meirav O., Paul M., Prior J., Sossi V., Venczel E.: *Calcium Resorption from Bone in a Human Studied by Ca-41 Tracing*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **92**, 483-488 (1994)

- [Jok97] Jokinen A., Evensen A.-H., Kugler E., Lettry J., Ravn H., Van Duppen P., Erdmann N., Jading Y., Köhler S., Kratz K.-L., Trautmann N., Wöhr A., Fedoseyev V.N., Mishin V.I., Tikhonov V. and the ISOLDE Collaboration: *Selective laser ionization of radioactive Ni-isotopes*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **126**, 95-99 (1997)
- [Kes04] Kessler T.: *Optimierung eines Ti:Saphir-Lasersystems für den Einsatz an einer On-line-Ionenquelle – Spektroskopie an Zinn*, Diplomarbeit Universität Mainz (2004)
- [Kes07] Kessler T.: *Development of a selective laser ion source for the production of radioactive refractory ion beams*, Dissertation Universität Jyväskylä, in Vorbereitung
- [Kir90] Kirchner R.: *On the thermoionization on hot cavities*, Nucl Instrum Meth Phys Res A **292**, 203-208 (1990)
- [Kle66] Kleinman D.A., Ashkin A., Boyd G.D.: *Second Harmonic Generation of Light by Focused Laser Beams*, Phys Rev **145**, 333-379 (1966)
- [Koe92] Koechner W.: *Solid-State Laser Engineering*, Springer Series in Optical Sciences Volume 1, 3 Auflage, Springer Verlag, Berlin (1992)
- [Koe02] Köster U.: *Resonance ionization laser ion sources*, Nuclear Physics A **701**, 441c-451c (2002)
- [Koe03] Köster U., Fedoseyev V.N., Mishin V.I.: *Resonant laser ionization of radioactive atoms*, Spectrochimica Acta B **58**, 1047-1068 (2003)
- [Koi97] Koizumi M., Osa A., Sekine T., Kubata M.: *Development of a laser ion source with pulsed ion extraction*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **126**, 100-104 (1997)
- [Koi03] Koizumi M., Osa A., Oshima M., Sekine T., Wakui T., Jin W.G., Katsuragawa H., Miyatake H., Ishida Y.: *A laser ion source with a thin ohmic-heating ionizer for the TIARA-ISOL*, Nucl Instrum Meth Phys Res **204**, 359-362 (2003)
- [Kop56] Kopfermann H.: *Kernmomente*, 2. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt (1956)
- [Kus00] Kuschnick, A.: *Frequenzkalibration zur mehrstufigen Resonanzionisation*, Diplomarbeit Universität Mainz (2000)
- [Kud98] Kudryavtsev Y., Franchoo S., Gentens J., Huyse M., Raabe R., Reusen I., Van Duppen P., Van den Bergh P., Vermeeren L., Wöhr A.: *Status of the laser ion source at the Leuven separator online*, Rev Sci Instrum **69** (2), 738-740 (1998)
- [Kud03] Kudryavtsev Y., Facina M., Huyse M., Gentens J., Van den Bergh P., Van Duppen P.: *Beams of isotopes produced at LISOL by laser ionization after thermalization of energetic ions in a gas cell*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **204**, 336-342 (2003)
- [Las05] Lassen J., Bricault P., Dombisky M., Lavoie J.P., Geppert Ch., Wendt K.D.A.: *TRIUMF Resonant Ionization Laser Ion Source Project*, submitted to Hyperfine Interaction
- [Lei00] Leinen H., Glässer D., Metcalf H., Wynands R., Haubrich D., Meschede D.: *GaN blue diode lasers: a spectroscopist's view*, Appl Phys B **70** (4), 567-571 (2000)

- [Let79] Letokhov V.S., Mishin V.I.: *Highly Selective Multistep ionization of Atoms by Laser Radiation*, Optics Comm **29** (2), 168-171 (1979)
- [Let03] Lettry J., Cahterall R., Köster U., Georg U., Jonsson O., Marzari S., Fedoseyev V. and the ISOLDE Collaboration: *Alkali suppression within laser ion-sources cavities and time structure of the laser ionized ion-bunches*, Nucl Instrum Meth Phys Res **B**, 363-367 (2003)
- [Liu05a] Liu Y., Baktash C., Beene J.R., Havener C.C., Krause H.F., Schultz D.R., Stracener D.W., Vane C.R., Wendt K., Geppert Ch., Kessler T., Brück K.: *Laser Ion Source Tests at the HRIBF on stable Sn, Ge and Ni isotopes*, in print
- [Liu05b] Liu Y., Oak Ridge National Laboratory, persönliche Mitteilung (2005)
- [Lod96] Lodahl P., Soerensen J.L., Polzik E.S.: *High efficiency second harmonic generation with a low power laser diode*, Appl Phys B **64**, 383-386 (1997)
- [Mak62] Maker P.D., Terhune R.W., Nisenoff M., Savage C.M.: *Effects of Dispersion and Focussing on the Production of Optical Harmonics*, Phys Rev Lett **8**, 21-23 (1962)
- [Mar 73] Marshall J.H., Lloyd E.L., Rundo J., Liniecki J., Marotti G., Mays C.W., Sissons H.A., Snyder W.S.: *Alkaline Earth Metabolism in Adult Man*, International Commission on Radiological Protection (ICRP) Publication **20**, 125-221 (1973)
- [Mar98] March R.E.: *Quadrupole ion trap mass spectrometry: Theory, simulation, recent developments and applications*, Rap Comm Mass Spectrom **12**, 1543-1554 (1998)
- [Mau05] Maul J.: *Ortsaufgelöster Nachweis von Elementspuren mittels Laserablation und Resonanzionisations-Massenspektrometrie und Untersuchungen zur Laserablations-Dynamik*, Dissertation Universität Mainz (2005)
- [McL47] McLachlan N.W.: *Theory and Application of Mathieu-Functions*, Clarendon-Press, Oxford (1947)
- [Mei54] Meixner J., Schäfke F.W.: *Mathieusche Funktionen und Sphäroidfunktionen*, Springer-Verlag, Berlin (1954)
- [Mer98] Merchel, S.: *Über die Wechselwirkung der kosmischen Strahlung mit extraterrestrischer Materie: Radiochemische Bestimmung der Produktionsraten von kosmogenen langlebigen Radionukliden in Meteoriten*, Dissertation Universität zu Köln (1998)
- [Mes03] Mes J., van Duijn E.J., Zinkstok R., Witte S., Hogervorst W.: *Third-Harmonic generation of a continuous Ti:sapphire laser in external cavities*, Appl Phys Lett **82**, 4423-4425 (2003)
- [Mic99] Michel R.: *Long-Lived Radionuclides as Tracers in Terrestrial and Extraterrestrial Matter*, Radiochim Acta **87**, 47-73 (1999)
- [Mid89] Middleton R., Fink D., Klein J., Sharma P.: ^{41}Ca concentrations in modern bone and their implications for dating, Radiocarbon **31**, 305-310 (1989)
- [Mid65] Midwinter J.E., Warner J.: *The effects of phase matching method and of uniaxial crystal symmetry on the polar distribution of second-order non-linear optical polarization*, Brit J Appl Phys **16**, 1135-1142 (1965)

- [Mis93] Mishin V.I., Fedoseyev V.N., Kluge H.-J., Letokhow V.S., Ravn H.L., Scheerer F., Shirakabe Y., Sundell S., Tengblad O. and the ISOLDE Collaboration: *Chemically selective laser ion-sources for the CERN-ISOLDE on-line mass separator facility*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **73**, 550-560 (1993)
- [Miy02] Miyabe M., Geppert C., Oba M., Wakaida I., Wendt K.: *Total angular momenta of even-parity autoionizing levels and odd-parity high-lying levels of atomic uranium*, J Phys B-At Mol Opt Phys **35**, 3865-3877 (2002)
- [Moe97] Moens L.: *Applications of mass spectrometry in trace element analysis of biological materials*, Fresenius J Anal Chem **359**, 309-316 (1997)
- [Mon93] Monz L., Hohmann R., Kluge H.J., Kunze S., Lantzsch J., Otten E.W., Passler G., Senne P., Stenner J., Stratmann K., Wendt K., Zimmer K., Herrmann G., Trautmann N., Walter K.: *Fast, Low-Level Detection of Sr-90 and Sr-89 in Environmental-Samples by Collinear Resonance Ionization Spectroscopy*, Spectrochim Acta B **48** (14), 1655-1671 (1993)
- [Moo04] Moore I.D., Bailey K., Greene J., Lu Z.-T., Müller P., O'Connor T.P., Geppert C., Wendt K.: *Counting individual ^{41}Ca atoms with a Magneto-Optical Trap*, Phys Rev Lett **92**, art.no 153002 (2004)
- [Moo05] Moore I.D., Nieminen A., Billows J., Campbell P., Geppert Ch., Jokinen A., Kessler T., Marsh B., Penttilä H., Rinta-Antila S., Tordoff B., Wendt K.D.A., Äystö J.: *Development of a laser ion source*, J Phys G: Nucl Part Phys **31**, 1-4 (2005)
- [Mue83] Mueller A.C., Buchinger F., Klempt W., Otten E.W., Neugart R., Ekström C., Heine-meier J.: *Spins, Moments and Charge Radii of Barium Isotopes in the Range $^{122-146}\text{Ba}$ Determined by Collinear Fast-Beam Laser Spectroscopy*, Nucl Phys A **403**, 234-262 (1983)
- [Mue90] Müller D., Faestermann T., Gillitzer A., Korschinek G., Scheuer R., Bittner U.: *Accelerator Mass Spectrometry with Time-of-flight Measurement*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **50**, 271-274 (1990)
- [Mue00] Müller P., Bushaw B.A., Nörtershäuser W., Wendt K.: *Isotope Shifts and Hyperfine Structure in Calcium $4snp\ ^1P_1$ and $4snf\ F$ Rydberg States*, Eur Phys J D **12**, 33-44 (2000)
- [Mue00a] Müller P., Blaum K., Bushaw B.A., Diel S., Geppert Ch., Nähler A., Nörtershäuser W., Trautmann N., Wendt K.: *Trace detection of ^{41}Ca in nuclear reactor concrete by diode-laser-based resonance ionization mass spectrometry*, Radiochim Acta **88**, 487-493 (2000)
- [Mue01] Müller P., Bushaw B.A., Blaum K., Diel S., Geppert Ch., Nähler A., Trautmann N., Nörtershäuser W., Wendt K.: *^{41}Ca ultratrace determination with isotopic selectivity $>10^{12}$ by diode-laser-based RIMS*, Fresenius J Anal Chem **370**, 508-512 (2001)
- [Mue03] Müller P.: *Ultrapurennachweis von ^{41}Ca mittels hochauflösender Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Dissertation Universität Mainz (2003)
- [Neu81] Neugart R.: *Laser Spectroscopy on Mass-Separated Radioactive Beams*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **186**, 165-175 (1981)

- [Nis91] Nishiizumi K., Arnold J.R., Fink D., Klein J., Middleton R.: ^{41}Ca production profile in the Allende meteorite, *Meteoritics* **26**, 379-379 (1991)
- [Nis97] Nishiizumi K., Fink D., Klein J., Middleton R., Masarik J., Reedy R.C., Arnold J.R.: Depth profile of ^{41}Ca in an Apollo 15 drill core and the low-energy neutron flux in the Moon, *Earth Planet Sci Lett* **148**, 545-552 (1997)
- [Nis98] Nishiizumi K., Caffee M.W.: Measurements of cosmogenic calcium-41 and calcium-41/chlorine-36 terrestrial ages, *Meteorit Planet Sci* **33** A117, (1998)
- [Nis00] Nishiizumi K., Caffee M.W., DePaolo D.J.: Preparation of ^{41}Ca standards, *Nucl Instrum Meth Phys Res B* **172**, 399-403 (2000)
- [Noe98] Nörtershäuser W., Trautmann N., Wendt K., Bushaw B.A.: Isotope shifts and hyperfine structure in the $4s^2\ ^1S_0 \rightarrow 4s4p\ ^1P_1 \rightarrow 4s4d\ ^1D_2$ transitions of stable calcium isotopes and calcium-41, *Spectrochim Acta Part B* **53**, 709-721 (1998)
- [Noe99] Nörtershäuser W.: *Theoretische Beschreibung und Realisation der mehrstufigen Resonanzionisation von Calcium für die hochselektive Spurenanalyse*, Dissertation Universität Mainz (1999)
- [Noe00] Nörtershäuser W., Bushaw B.A., Müller P., Wendt K.: Lineshapes in Triple-Resonance Ionization Spectroscopy, *Appl Optics* **39**, 5590-5600 (2000)
- [Nol04] Nolen J.A.: Overview of the U.S. Rare Isotope Accelerator Proposal, *Nuclear Physics A* **734** 661-668 (2004)
- [Ott89] Otten E.W.: *Nuclear Radii and Moments of Unstable Isotopes*, Treatise on Heavy-Ion Science, Vol **8**, 517-638 (1989)
- [Ott97] Otten E.W.: *Physik des Lasers*, Skriptum zur Vorlesung, Universität Mainz
- [Pap96] Papp, E.: *Aufbau eines frequenzverdoppelten Diodenlasersystems zur Spektroskopie von Strontium*, Diplomarbeit, Physikalisches Institut, Universität Heidelberg (1996)
- [Pau53] Paul W., Steinwedel H.: Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld, *Z Naturforschung* **8a**, 448-451 (1953)
- [Pau55] Paul W., Raether M.: Das elektrische Massenfilter, *Z Phys* **140**, 262-273 (1955)
- [Pau58] Paul W., Reinhard H.P., von Zahn U.: Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner, *Z Phys* **152**, 143-182 (1958)
- [Pau89] Paul W.: *Elektromagnetische Käfige für geladene und neutrale Teilchen*, Nobel-Vortrag Stockholm 1989 printed in *Phys Bl* **46**, 227-236 (1990)
- [Pau91] Paul M., Ahmad I., Kutschera W.: Half-life of ^{41}Ca , *Z Phys A* **152** (340), 249-254 (1991)
- [Pay94] Payne M.G., Deng L., and Thonnard N.: Applications of Resonance Ionization Mass Spectrometry, *Rev Sci Instrum* **65**, 2433 - 2458 (1994)
- [Per04] Homepage des PRIME Laboratory an der Purdue University, Lafayette, USA: <http://www.physics.purdue.edu/primelab/photogallery/Accelerator/index.htm>

- [Pos95] Poschner J., Schaller G.: *Richtwerte für die spezifische Aktivität von schwach radioaktiv kontaminierten Abfällen, die konventionell entsorgt werden*, BfS-ISH-**169/95**, Wirtschaftsverlag NW, Bremerhaven (1995)
- [Rai79] Raisbeck G.M., Yiou F.: *Possible use of Ca-41 for radioactive dating*, Nature **277** (5691), 42-44 (1979)
- [Ram69] Ramsey N.F.: *Molecular Beams*, Oxford University Press London (1969)
- [Rau03] Rauth C.: *Einsatz eines hochrepetierenden Titan-Saphir-Lasersystems an der Laserionenquelle – off-line Tests bei ISAC am TRIUMF*, Diplomarbeit Universität Mainz (2003)
- [Ric95] Ricci L., Weidemüller M., Esslinger T., Hemmerich A., Zimmermann C., Vuletic V., König W., Hänsch T.W.: *A compact grating-stabilized diode laser system for atomic physics*, Optics Communication **117**, 541-549 (1995)
- [Rue98] Rühm, W., Kellerer, A.M., Korschinek, G., Faestermann, T., Knie, K., Rugel, G., Kato, K., Nolte E.: *The dosimetry system DS86 and the neutron discrepancy in Hiroshima - historical review, present status, and future options*, Rad and Envir Biophys **37**, 293 (1998)
- [Rus78] Russel, W.A, Papanastassiou, D.A., Tombrello, T.A.: *Ca Isotope Fractionation on the Earth and other Solar System Materials*, Geochem Cosmoch Acta **42**, 1075-1090 (1978)
- [Sau02] Sauer J.: *Aufbau eines Rubidium stabilisierten Laserdiodensystems für die Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Staatsexamensarbeit Universität Mainz (2002)
- [Say97] Sayama S., Ohtsu M.: *Tunable UV CW generation by frequency tripling of a Ti:sapphire laser*, Optics Communication **137**, 295-298 (1997)
- [Say98] Sayama S., Ohtsu M.: *Tunable UV CW generation at 276 nm wavelength by frequency conversion of laser diodes*, Optics Communication **145**, 95-97 (1998)
- [Sch92] Scheerer F., Albus F., Ames F., Kluge H.-J., Trautmann N.: *An efficient excitation scheme for resonance ionization of tin in a laser ion source*, Spectrochimica Acta **47 B**, 793-797 (1992)
- [Sch97] Scherer P., Schultz L., Neupert U., Knauer M., Neumann S., Leya I., Michel R., Mokus J., Lipschutz M.E., Metzler K., Suter M., Kubik P.W.: *Allan Hills 88019: an Antarctic H-chondrite with a very long terrestrial age*, Meteorit Planet Sci **31**, 769-773 (1997)
- [Sch98] Schmitt A.: *Ein externer Ringresonator zur Frequenzverdopplung mit Hänsch-Couillaud-Stabilisierung*, Staatsexamensarbeit Universität Mainz (1998)
- [Sch01] Schumann P.G.: *Entwicklung, Aufbau und Test eines leistungsverstärkten Halbleiterlasers für die resonante Laserionisations-Massenspektrometrie*, Diplomarbeit Universität Mainz (2001)
- [Sch05] Schumann, P.G.: *Resonanzionisations-Massenspektrometrie zur Speziation von ²³⁶Uran*, Dissertation Universität Mainz, in Vorbereitung

- [Sch04] Schmitt A.: *Hochauflösende Resonanzionisationsspektroskopie an Samarium und Gadolinium*, Dissertation Universität Mainz (2004)
- [Sew03] Sewtz M.: *Optische Spektroskopie an Fermium (Z=100)*, Dissertation Universität Mainz (2003)
- [Sir03] Sirotzki S.: *Konzeption und Aufbau einer Frequenzverdreifungseinheit für ein gepulstes Titan-Saphir-Lasersystem*, Staatsexamensarbeit Universität Mainz (2003)
- [Ste02] Steier P., Golser R., Kutschera W., Liechtenstein V., Priller A., Valenta A., Vockenhuber C.: *Heavy ion AMS with a "small" accelerator*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **188**, 283-287 (2002)
- [Sto04] Stocker M., Bertschinger R., Döbeli M., Grajcar M., Jacob S., Scheer J., Suter M., Synal H.-A.: *Status of the PSI/ETH compact AMS facility*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **223-224**, 104-108 (2004)
- [Str91] Stratmann K.: *Konzeption, Aufbau und Test eines Feldionisationsnachweises für die kollineare Laserspektroskopie*, Diplomarbeit Universität Mainz (1991)
- [Str04] Strassener D., Oak Ridge National Laboratory, persönliche Mitteilung (2004)
- [Stu04] Sturchio N.C., Du X., Purtschert R., Lehmann B.E., Sultan M., Patterson L.J., Lu Z.-T., Müller P., Bigler T., Bailey K., O'Connor T.P., Young L., Lorenzo R., Becker R., El Alfy Z., El Kaliouby B., Dawood Y., Abdallah A.M.A.: *One million year old ground water in the Sahara revealed by krypton-81 and chlorine-36*, Geophys Res Letters **31** (5), Art. No L05503 (2004)
- [Sua00] Suárez, J. A., Rodriguez, M., Espartero, A. G., Piña, G.: *Radiochemical analysis of ^{41}Ca and ^{45}Ca* , Appl Rad and Isot **52**, 407-413 (2000)
- [Sud98] Sudbrock F.: *Experimentelle und theoretische Studien zur Restkernproduktion bei Spallations- und Fragmentationsreaktionen*, Dissertation Universität Köln (1998)
- [Suz01] Suzuki A., Iida T., Moriizumi J., Sakuma Y., Takada J., Yamasaki K., Yoshimoto T.: *Trace Elements with Large Activation Cross Section in Concrete Materials in Japan*, J Nucl Sci Technol **38** (7), 542-550 (2001)
- [Syn00] Synal H.-A., Jacob S., Suter M.: *The PSI/ETH small radiocarbon dating system*, Nucl Instrum Meth Phys Res B **172**, 1-7 (2000)
- [Tie05] Tiedemann D.: *Steigerung der Selektivität und Effizienz durch transversales Kühlen in der Ultrapurenanalytik*, Diplomarbeit Universität Mainz, in Vorbereitung
- [Tun98] Tuniz C., Bird J.R., Fink D., Herzog G.F.: *Accelerator Mass Spectrometry*, CRC Press, Boca Raton (1998)
- [Vog04] Vogel J., persönliche Mitteilung und Vortrag, ^{41}Ca Workshop, Zürich (2004)
- [Wan04] Wang L.-B., Müller P., Bailey K., Drake G.W.F., Greene J.P., Henderson D., Holt R.J., Janssens R.V.F., Jiang C.L., Lu Z.-T., O'Connor T.P., Pardo R.C., Rehm K.E., Schiffer J.P., Tang X.D.: *Laser Spectroscopic Determination of the ^6He Nuclear Charge Radius*, Physical Review Letters **93**, Art.No.142501 (2004)

- [Web86] Weber K.-H., Lawrenz J., Niemax K.: *Shifts of the $4snd\ 1,3D_J$ Levels of the naturally abundant, even Ca Isotopes*, Phys Scripta **34**, 14-17 (1986)
- [Whe68] Whetten, N.R., Dawson, P.H.: *Some Causes of Poor Peak Shapes in Quadrupol Field Mass Analyzers*, J Vac Sci Technol., Vol **6**, 100-103 (1968)
- [Wel97] Welten K.C., Alderliesten C., van der Borg K., Lindner L., Loeken T., Schultz L.: *Lewis Cliff 86360: An Antarctic L-Chondrite with a terrestrial age of 2.35 million years*, Meteorit Planet Sci **32**, 775 (1997)
- [Wen97] Wendt K., Bohmwick G.K., Bushaw B.A., Hermann G., Kratz J.V., Lantsch J., Müller P., Nörtershäuser W., Otten E.W., Schwalbach R., Seibert U.-A., Trautmann N., Waldek A.: *Rapid trace analysis of $89,90\text{Sr}$ in environmental samples by collinear laser resonance ionization mass spectrometry*, Radiochimica Acta **79**, 183-190 (1997)
- [Wen98] Wendt, K.: *Auflösung, Selektivität und Effizienz - Lasermassenspektrometrie in der Atomspektroskopie und Ultraspurenanalyse*, Habilitationsschrift Universität Mainz (1998)
- [Wen99] Wendt, K., Blaum, K., Bushaw, B.A., Grüning, C., Horn, R., Huber, G., Kratz, J. V., Kunz, P., Müller, P., Nörtershäuser, W., Nunnemann, M., Passler, G., Schmitt, A., Trautmann, N., Waldek, A.: *Recent developments in and applications of resonance ionization mass spectrometry*, Fresenius J Anal Chem **364**, 471-477 (1999)
- [Wer96] Werth G., Alheit R., Gudjons T., Kleineidam S.: *Some observations on higher-order non-linear resonances in a Paul trap*, Rapid Commun Mass Spectrom **10**, 583-590 (1996)
- [Wie05] Wies K., Geppert C., Blaum K., Brück K., Kluge H.-J., Schwarz S., Wendt K.: *Development towards a Laser Ion Source Trap for Exotic Species Production*, Hyperfine Interactions, in press
- [Wie06] Wies K.: *Entwicklung und Aufbau einer Laserionenquellen-Falle zur Speziation an Technetium*, Dissertation Universität Mainz, in Vorbereitung
- [Wil02] Will K.: *Entwicklung einer Ionenoptik zur Untergrundreduzierung bei der resonanten Laserionisations-Massenspektrometrie*, Diplomarbeit Universität Mainz (2002)
- [Yam63] Yamaguchi Y.: *Possible use of $\text{Ca}41$ in nuclear dating*, Progr Theor Phys **30**, 567-567 (1963)
- [Yi03] Yi J., Geppert C., Horn R., Wendt K.: *Temporal Control of Pulses from a High-Repetition Rate Tunable Ti:Sapphire Laser by Active Q-Switching*, Jpn J Appl Phys **42**, 5066-5070
- [Zha98] Zhao, W.Z., Simsarian, J.E., Orozco, L.A., Sprouse, G.D.: *A computer-based digital feedback control of frequency drift of multiple lasers*, Rev Sci Instrum **69**, 3737-3740 (1998)
- [Zer97] Zerle L., Fästermann T., Knie K., Korschinek G., Nolte E., Beer J., Schotterer U.: *The ^{41}Ca bomb pulse and atmospheric transport of radionuclides*, J Geophys Res **102** D16, 19517-19527 (1997)

- [Zim90] Zimmer K.: Konzeption, Aufbau und Test der Ionenoptik des RISIKO-Massenseparators, Diplomarbeit Universität Mainz (1990)

Zusammenfassung:

Die resonante Laserionisation hat sich als ein universales Verfahren für eine Vielzahl von Anwendungen etabliert, die eine selektive Ionisation bei hoher Effizienz erfordern. Hierzu wurden zwei Lasersysteme mit unterschiedlichen Zielsetzungen und Schwerpunkten entwickelt und in dieser Arbeit angewendet. Im ersten Teil der Arbeit wird die Entwicklung der hochauflösenden Resonanzionisations-Massenspektrometrie zum Ultrapurennachweis von ^{41}Ca vorgestellt. Hierzu wurden drei kontinuierliche Diodenlaser mit einem Quadrupolmassenspektrometer kombiniert. Bei einer Nachweiseffizienz von 1×10^{-5} konnte eine Nachweisgrenze von $2 \times 10^{-13} \text{ }^{41}\text{Ca}/^{\text{tot}}\text{Ca}$ erreicht werden. Das in den Routinebetrieb überführte Meßverfahren ermöglichte die Teilnahme an einem interdisziplinären Netzwerk zur Osteoporose-Forschung. In Vergleichsmessungen der Resonanzionisations-Massenspektrometrie mit allen derzeit existierenden Meßverfahren zum ^{41}Ca -Ultrapurennachweis konnte eine sehr gute Übereinstimmung erzielt werden. Der zweite Teil der Arbeit beinhaltet die Adaption eines durchstimmbaren, hochrepetierenden Titan:Saphir-Lasersystem für den Einsatz an Laserionenquellen zur selektiven Erzeugung radioaktiver Ionenstrahlen. Das entwickelte Lasersystem ermöglicht eine effiziente, resonante Anregung des Großteils der Elemente im Periodensystem. Hierzu wurde eine kombinierte Frequenzverdopplungs- und Frequenzverdreifungseinheit zur Erzeugung höherer Harmonischer aufgebaut. Die Anwendbarkeit eines solchen reinen Festkörper-Lasersystems wurde in zahlreichen off-line Testmessungen sowohl in Mainz als auch an den ISOL Einrichtungen am TRIUMF und ORNL gezeigt und führte zum ersten on-line Einsatz am TRIUMF.

Abstract:

Resonant laser ionization has been established as a universal technique for applications, which require a selective ionization and high efficiency. In this thesis two laser systems were developed and applied to attain different objectives. The first part describes the development of high resolution resonance ionization mass spectrometry (RIMS) for the ultra-trace analysis of ^{41}Ca . Therefore three continuous diode lasers were combined with a quadrupole mass spectrometer. At an efficiency of 1×10^{-5} a detection level of $2 \times 10^{-13} \text{ }^{41}\text{Ca}/^{\text{tot}}\text{Ca}$ was achieved. The method allowed the participation in an interdisciplinary osteoporosis research network. Intercomparison measurements demonstrated an excellent agreement between RIMS and all other present ^{41}Ca ultra-trace analysis methods. The second part of the thesis refers to the adaptation of a tunable, high repetition rate titanium:sapphire laser system for the selective production of radioactive ion beams at a laser ion source, making an efficient resonant excitation of the majority of the elements of the periodic system possible. Hence a combined frequency doubling and tripling unit was constructed. The applicability of the solid-state laser system was demonstrated in off-line measurements at Mainz and on the ISOL facilities at TRIUMF and ORNL and resulted in the first on-line run at TRIUMF.