

Selektiver Nachweis von Uran-236
mittels hochauflösender
Resonanzionisations-Massenspektrometrie

Dissertation
zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"

am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Philipp Georg Schumann
geboren in Kronberg im Taunus

Mainz, den 27.9.2005

Inhalt

1	Einleitung	1
1.1	Natürliche und anthropogene Quellen von Uran-Isotopen	3
1.2	Nachweis von $^{236}\text{Uran}$	3
1.2.1	Migration von Kernbrennstoff in der Umwelt	4
1.2.2	Nukleare Forensik	5
1.3	Stand der Forschung in der isotopenselektiven Spurenanalyse	5
1.3.1	Beschleuniger-Massenspektrometrie	6
1.3.2	Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie	7
1.3.3	Thermionen-Massenspektrometrie	9
1.3.4	Alpha-Spektrometrie	9
1.3.5	Resonanzionisations-Massenspektrometrie	9
1.4	Voraussetzungen, Rahmen und Zielsetzungen dieser Arbeit	11
I	GRUNDLAGEN	13
2	Atomspektroskopie und resonante Anregung	15
2.1	Das Spektrum des Uran-Atoms	15
2.2	Natürliches Linienprofil und Verbreiterungen	17
2.2.1	Lorentz-Profil	17
2.2.2	Homogene Verbreiterungen	18
2.2.3	Inhomogene Verbreiterung	20
2.3	Linienformen im N-Niveau-System	21
2.3.1	Wechselwirkung zwischen Atom und Lichtfeld	22

2.3.2	Beschreibung mit Hilfe der Dichtematrix	24
2.3.3	N-Niveau-System	25
2.4	Isotopieverschiebung	28
2.5	Hyperfeinstruktur	30
3	Ionisationsprozesse	32
3.1	Feldionisation	32
3.2	Nichtresonante Photoionisation	33
3.3	Autoionisation	34
3.3.1	Prinzip und Eigenschaften	34
3.3.2	Klassische Beschreibung	35
3.3.3	Streutheorie und K -Matrix	39
3.3.3.1	Streutheoretische Grundlagen	39
3.3.3.2	Resonanter Streuquerschnitt	40
3.3.3.3	Einführung und Anwendung der K -Matrix	41
3.3.4	Sättigungsverhalten	43
4	Atomstrahlquellen und Massenspektrometrie	45
4.1	Atomisation	45
4.1.1	Verdampfungskinetik	45
4.1.2	Oberflächenionisation	46
4.1.3	Reduktion von Oxiden	47
4.1.4	Formung des Atomstrahls	47
4.2	Quadrupol-Massenspektrometer	49
4.2.1	Matthieusche Differentialgleichungen	49
4.2.2	Stabilitätsbereiche und idealer Quadrupol-Massenfilter	50
4.2.3	Eigenschaften des realen Quadrupol-Massenfilters	51
II	EXPERIMENT	53
5	Lasersysteme	55
5.1	Diodenlaser	55
5.1.1	Single-Mode-Laserdioden	56

5.1.2	Externe Resonatoren	56
5.1.3	Kompakter Littrow-Aufbau	58
5.1.3.1	Leistung	58
5.1.3.2	Durchstimmbarkeit	59
5.1.4	Charakterisierung der verwendeten Diodenlaser	59
5.2	Farbstoff- und Festkörperlaser	59
5.2.1	Kontinuierliche Ringlaser	60
5.2.2	Charakterisierung der verwendeten Farbstoff- und Festkörperlaser	61
5.3	Frequenzstabilisierung	61
5.3.1	Konzeption der Fringe-Offset-Stabilisierung	62
5.3.2	Fabry-Perot-Interferometer	64
5.3.2.1	Aufbau	64
5.3.2.2	Charakterisierung	65
5.3.2.3	Eichung	67
5.4	Lasersysteme in Mainz und Richland	70
6	Atomstrahlquelle, Massenspektrometer und Gesamtaufbau	73
6.1	Atomstrahlquelle	73
6.2	Massenspektrometer	76
6.2.1	Ionenoptik und Wechselwirkungsregion	76
6.2.2	Massentrennung	77
6.2.3	Ionennachweis	78
6.3	Gesamtaufbau	78
III	ERGEBNISSE	83
7	Atomisation und Spektroskopie der atomaren Anregung	85
7.1	Atomisation	85
7.2	Spektroskopie von atomaren Anregungszuständen	88
7.2.1	Anforderungen an die Anregungsleiter	88
7.2.2	Erste Anregungszustände	88
7.2.3	Zweite Anregungszustände	91

8	Spektroskopie autoionisierender Zustände	95
8.1	Spektren	95
8.1.1	Ergebnisse	95
8.1.2	Klassifikation der Zustände	96
8.1.3	Interpretation	99
8.2	Anpassung komplexer Linienformen	100
8.3	Dreifach-resonanter Anregungspfad	101
8.3.1	Auswahl des autoionisierenden Zustands	101
8.3.2	Sättigung des autoionisierenden Niveaus 49971 cm^{-1}	102
9	Isotopieverschiebungen und Hyperfeinstruktur	104
9.1	Hyperfeinstruktur von ^{235}U	104
9.1.1	Erster Anregungsschritt	105
9.1.2	Zweiter Anregungsschritt	108
9.1.3	Autoionisationsschritt	109
9.2	Isotopieverschiebungen von ^{234}U und ^{236}U	110
9.2.1	Methode der Messungen	110
9.2.2	Ergebnisse	113
9.2.3	Interpretation	114
10	Selektivität, Effizienz und Untergrund	117
10.1	Selektivität	117
10.1.1	Linienprofil in zweifach-resonanter Ionisation	117
10.1.2	Linienprofil in dreifach-resonanter Ionisation	122
10.1.3	Abschätzung der optischen Selektivität	124
10.1.3.1	Zweifach-resonante Ionisation	125
10.1.3.2	Dreifach-resonante Ionisation	128
10.2	Effizienz	129
10.3	Untergrund	131
10.3.1	Spezifischer Untergrund	131
10.3.2	Unspezifischer Untergrund	132
11	Analytische Messungen	133

11.1	Voraussetzungen und Voruntersuchungen	133
11.1.1	Massenselektion	133
11.1.2	Messvorgang	134
11.1.2.1	Isotopensprünge	135
11.1.2.2	Erweiterung des dynamischen Bereichs	136
11.1.3	Bestimmung der Detektor-Totzeit	136
11.1.4	Präzision von Isotopenverhältnismessungen	138
11.2	Messung einer Isotopenverhältnis-Verdünnungsreihe	140
11.2.1	Verdünnungsreihe mit kommerziellem abgereichertem Uran	140
11.2.2	Verdünnungsreihe mit eingelagertem Natur-Uran	142
12	Zusammenfassung und Ausblick	145
A	Fitparameter der K-Matrix-Rechnungen	149

Tabellen

1.1	Häufigkeiten, Lebensdauern und Bildungsprozesse von Uran-Isotopen	3
2.1	Parameter für die Berechnung eines zweidimensionalen Linienprofils der resonanten Anregung	28
5.1	Kenndaten der verwendeten Diodenlaser	60
5.2	Kenndaten der verwendeten Farbstoff- und Festkörperlaser	62
6.1	Spannungskonfiguration der Ionenoptik	77
7.1	Daten der untersuchten ersten Anregungsschritte	89
7.2	Daten der untersuchten zweiten Anregungsschritte	93
8.1	Daten der klassifizierten autoionisierenden Zustände	98
9.1	Isotopieverschiebungen und Hyperfeinstruktur-Parameter von ^{235}U im verwendeten Anregungspfad	111
9.2	Isotopieverschiebungen von ^{234}U und ^{236}U im verwendeten Anregungspfad	114
9.3	Ergebnisse der Auswertung von Isotopieverschiebungsdaten	115
9.4	Relative Änderungen des quadratischen Ladungsradius	115
10.1	Parameter für die Berechnung eines zweidimensionalen Linienprofils der resonanten Anregung mit inhomogenen Verbreiterungen	121
11.1	Bedingungen zur Ermittlung der Präzision eines Messverfahrens	138
11.2	Zuordnung von Aliquoten zu Proben der ersten Verdünnungsreihe	142
A.1	Fitparameter der K -Matrix-Beschreibung des Spektrums mit $J_2 = 6$	149
A.2	Fitparameter der K -Matrix-Beschreibung des Spektrums mit $J_2 = 7$	150
A.3	Fitparameter der K -Matrix-Beschreibung des Spektrums mit $J_2 = 8$	150

Abbildungen

1.1	Formation von Kontaminationsfahnen in der Umgebung von Tschernobyl	2
1.2	Beispiel einer Anlage der Beschleuniger-Massenspektrometrie	7
1.3	Plasma-Ionenquelle eines ICP-Massenspektrometers	8
1.4	Hochauflösendes Resonanzionisations-Massenspektrometer am PNNL	10
2.1	Termschema des atomaren Uran-Spektrums	16
2.2	Linienprofil zweifach resonanter Ionisation im Uran-Atom	27
3.1	Feldionisation hochangeregter Rydberg-Zustände	33
3.2	Fano-Profil mit verschiedenen Formparametern q	38
3.3	Beispiel zweier wechselwirkender autoionisierender Resonanzen	44
4.1	Dampfdruckkurve von Uran	46
4.2	Querschnitt durch die Elektrodenkonfiguration eines idealen Quadrupol-Massenfilters	49
4.3	Stabilitätsbereich und Peakformen des idealen und realen Quadrupol-Massenfilters	51
5.1	Feldstärkeverteilung einiger TEM-Moden	56
5.2	Externe Resonatoren von Diodenlasern	57
5.3	Schematische Darstellung des Diodenlasers mit externem Resonatoraufbau	58
5.4	Schematische Darstellung eines kontinuierlichen Ringlasers	61
5.5	Skizze des eigenentwickelten Fabry-Perot-Interferometers	64
5.6	Bestimmung der Finesse des Fabry-Perot-Interferometers	65
5.7	Nichtlinearität der Spiegeltranslation im Fabry-Perot-Interferometer	66
5.8	Fehlerfunktion der Eichung des Fabry-Perot-Interferometers	69
5.9	Freier Spektralbereich des Fabry-Perot-Interferometers in Abhängigkeit von der Temperatur	69

5.10	Schematische Darstellung des Lasersystems in Richland	71
5.11	Schematische Darstellung des Lasersystems in Mainz	72
6.1	Geometrie der Atomstrahlquelle	73
6.2	Geometrie des Atomstrahlofens	74
6.3	Temperatureichung des Atomstrahlofens	75
6.4	Geometrie der Ionenoptik	76
6.5	Vorderansicht der Vakuumapparatur mit eingekoppelten Laserstrahlen	80
6.6	Rückansicht der Vakuumapparatur mit eingekoppelten Laserstrahlen	80
6.7	Schnittansicht der Vakuumapparatur mit eingekoppelten Laserstrahlen	81
6.8	Schnittansicht der Wechselwirkungsregion	81
7.1	Massenspektrum von U, UO und UO ₂ mit Elektronenstoßionisation	86
7.2	Ausheizverhalten verschiedener Uran-Spezies einer Uranylнитrat-Probe	87
7.3	Anregungsschema in der einfach resonanten Ionisation	89
7.4	Sättigung des Übergangs $0 \rightarrow 24066 \text{ cm}^{-1}$	90
7.5	Voigt-Profil des Übergangs $0 \rightarrow 24066 \text{ cm}^{-1}$	90
7.6	Anregungsschema in der zweifach resonanten Ionisation	92
7.7	Voigt-Profil des Übergangs $24066 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 36127 \text{ cm}^{-1}$	93
8.1	Anregungsschema in der dreifach resonanten Autoionisation	96
8.2	Spektren autoionisierender Zustände des Uran-Atoms	97
8.3	Anpassung von <i>K</i> -Matrix-Linienprofilen an die aufgenommenen Spektren autoionisierender Zustände	101
8.4	Endgültiges Uran-Anregungsschema für die Ultraspurenanalyse	102
8.5	Sättigung des Autoionisations-Übergangs $36127 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 49971 \text{ cm}^{-1}$	103
9.1	Anregungsschemata und Abstimmvarianten zur Untersuchung der ²³⁵ U-Hyperfeinstruktur	105
9.2	Hyperfeinstruktur des ersten Übergangs in einfach resonanter Ionisation	106
9.3	Hyperfeinstruktur in zweifach resonanter Ionisation	107
9.4	Hyperfeinstruktur des zweiten Übergangs	108
9.5	Hyperfeinstruktur des Autoionisations-Übergangs	110
9.6	Summenprofile aus einem dreidimensionalen Linienprofil der resonanten Anregung	112

10.1	Experimentelles Linienprofil in zweifach resonanter Ionisation	118
10.2	Berechnetes Linienprofil in zweifach resonanter Ionisation im experimentell untersuchten Frequenzbereich	119
10.3	Schnittprofile zweifach-resonanter Linienformen in Experiment und Simulation .	121
10.4	Berechnetes Linienprofil zweifach resonanter Ionisation in größerem Frequenzbereich	122
10.5	Experimentelles Linienprofil in dreifach resonanter Ionisation	123
10.6	Berechnetes Linienprofil aller Isotope in zweifach resonanter Ionisation	126
10.7	Selektivität in zweifach-resonanter Ionisation von ^{238}U nach ^{236}U	127
10.8	Abhängigkeit der Selektivität von Temperatur und Kollimationswinkel des Atomstrahls	128
10.9	Messung der Gesamt-Nachweiss-effizienz in dreifach-resonanter Ionisation	130
10.10	Messung des Untergrundniveaus in dreifach-resonanter Ionisation	132
11.1	Massenspektrum der zwei Isotope ^{236}U und ^{238}U in dreifach-resonanter Ionisation	134
11.2	Bestimmung der Totzeit des Detektorsystems mit der Zwei-Isotopen-Methode . .	138
11.3	Bestimmung der Wiederholbarkeit der Isotopenverhältnismessungen	139
11.4	Messung von Isotopenverhältnissen in kontaminierten Proben	141
11.5	Linearität von Isotopenverhältnismessungen in einer Verdünnungsreihe	143

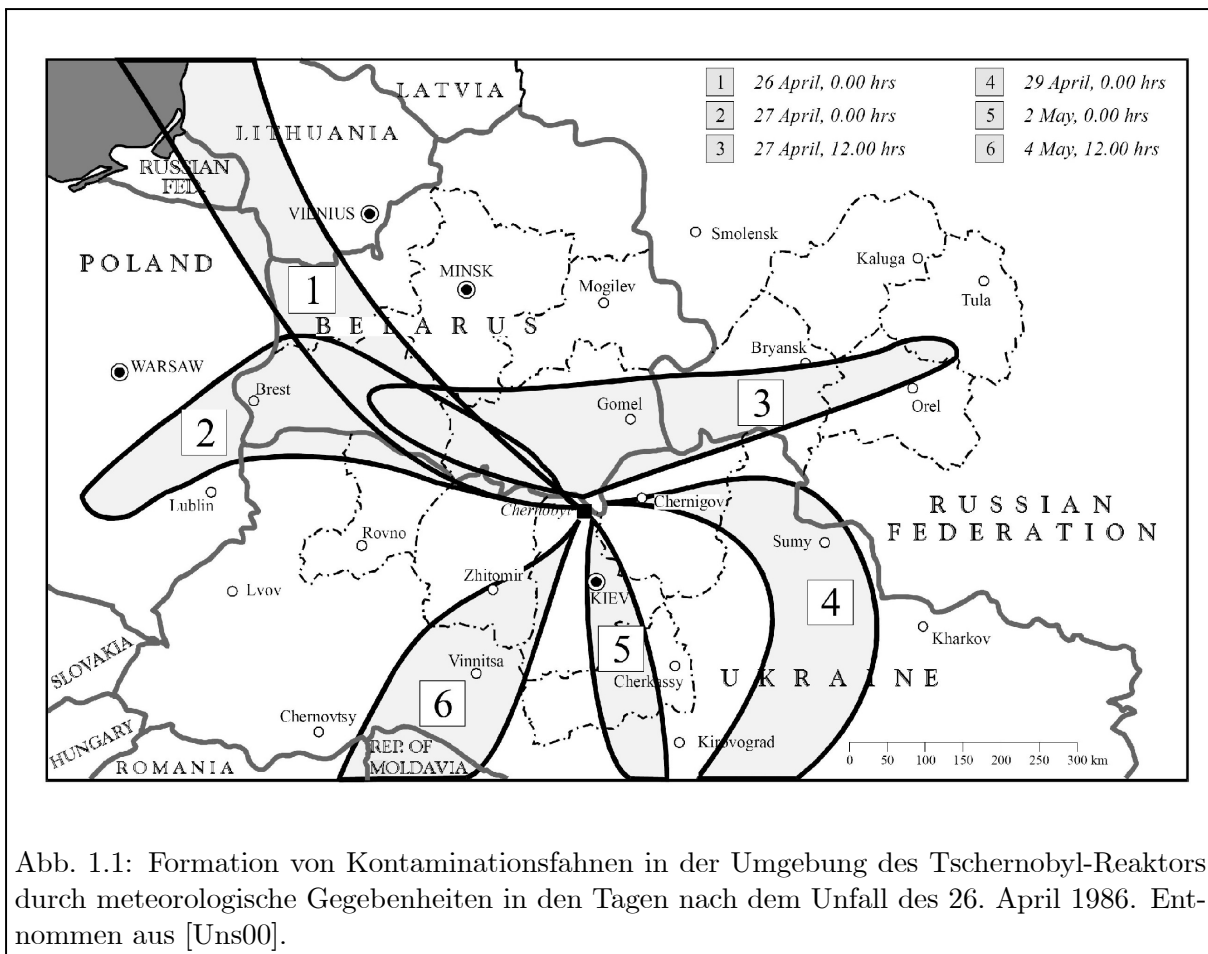
Kapitel 1

Einleitung

Der Reaktorunfall von Tschernobyl, einer Stadt ca. 130 km nordwestlich von Kiew in der Ukraine, bei dem es infolge mehrerer gravierender Sicherheitsmängel des Reaktors sowie entscheidender Bedienungsfehler am 26. April 1986 zur Kernschmelze im vierten Reaktorblock kam, hat die Welt in vielerlei Hinsicht verändert. Die bedeutendsten Aspekte dieser Veränderung betreffen die Folgen des Unfalls für den Menschen und seine Umwelt.

Aus umweltwissenschaftlicher Sicht hat der Unfall nicht nur für eine hohe Belastung der direkten Umgebung durch Brennstoffpartikel und Spaltprodukte gesorgt, sondern auch entferntere Regionen einer teilweise erheblichen Strahlenbelastung ausgesetzt. Abb. 1.1 zeigt die durch wechselnde meteorologische Bedingungen in den Tagen nach dem Unfall entstandenen Kontaminationsfahnen, die teilweise bis nach Polen, Moldawien und Litauen reichen. Die Gesamtaktivitäten der in die Umwelt eingeleiteten Spaltprodukte ^{131}I und ^{137}Cs werden zu 1760 und 85 PBq abgeschätzt. Insgesamt wurden im Territorium der früheren Sowjetunion ca. 105000 km² Fläche in der Ukraine, in Weißrussland und in Russland mit einer ^{137}Cs -Aktivität von mehr als 40 kBq m⁻² belastet. Auch in Westeuropa, insbesondere in Österreich, der Schweiz, Süddeutschland und Skandinavien, wurden zum Teil ähnliche ^{137}Cs -Aktivitäten festgestellt [Nea02,Smi00]. Generell stammt der überwiegende Anteil der freigesetzten Aktivität von vergleichsweise kurzlebigen Radionukliden mit Lebensdauern im Bereich von Tagen bis einigen Jahren wie ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{131}I , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{144}Ce und ^{239}Np . Zusätzlich wurde, entsprechend der Freisetzung von ca. 3.5 % des Schwermetallanteils im Reaktorinventar zur Zeit des Unfalls [Kir88], auch eine Vielzahl an sehr langlebigen Radionukliden, insbesondere Aktiniden, in die Umwelt abgegeben [Ent05].

Im Gegensatz zu den unbestrittenen Messgrößen zur Strahlenbelastung werden die gesundheitlichen Folgen des Reaktorunfalls immer noch kontrovers diskutiert. Im Jahr 2000 kam ein von den Vereinten Nationen eingesetztes wissenschaftliches Komitee zu der Schlussfolgerung, dass bis auf eine erhöhte Rate an Schilddrüsenkrebskrankungen von Kindern in den unmittelbar betroffenen Ländern keine gesundheitlichen Langzeiteffekte bei der allgemeinen Bevölkerung festgestellt worden seien [Uns00]. Untersuchungen zur Leukämierate bei Kindern in Griechenland, die sich zum Zeitpunkt des Unfalls im Mutterleib befanden, haben jedoch ein statistisch signifikant erhöhtes Aufkommen dieser Krebsart festgestellt [Pet96]. Eine Studie einer anderen Behörde der Vereinten Nationen kommt sogar zu dem Schluss, dass die große Zahl an Schilddrüsenkrebskrankungen auch in der Zukunft eine Reihe an weiteren Krebskrankungen mit längerer Inkubationszeit erwarten lasse. Sie trägt den bestürzenden Titel *Chernobyl: A Continuing Catastrophe* [Och00].



Generell ist die Beeinflussung der Gesundheit des Menschen durch die Belastung der Umwelt mit langlebigen Radionukliden noch schwer abschätzbar. Eine entscheidende Rolle kommt im Falle des schwerwiegendsten nuklearen Unfalls der Geschichte dem chemischen Verhalten der Brennstoffpartikel zu, die in der unmittelbaren Umgebung des Reaktors (Umkreis von 30 km) als primärer *Fallout* in die Umwelt gelangten [Ent03]. Diese Partikel enthalten neben bestrahltem Reaktor-Uran eine Vielzahl an Spaltprodukten sowie an Aktiniden wie Curium, Plutonium und Americium. Unter dem Einfluss von chemisch aktiven Bodenbestandteilen können sie zersetzt werden. Damit wird nicht nur das vergleichsweise wenig radioaktive Uran, sondern auch die weitaus radioaktiveren und zudem meist hoch toxischen Cm-, Pu- und Am-Isotope durch eine wasserlösliche chemische Form lebenden Organismen zugänglich gemacht.

Aus den vorgenannten Gründen wird seit geraumer Zeit das Verhalten von Kernbrennstoff in der Umwelt untersucht. Wegen der beträchtlichen Menge der ausgetretenen Brennstoffpartikel von einigen Tonnen kann die Umgebung von Tschernobyl als ideales Testgelände für diese Untersuchungen angesehen werden [Bou01a]. Um jedoch eindeutige Aussagen über die Herkunft der Radionuklide machen zu können, ist in vielen Fällen die bloße Spurenelementbestimmung in Umweltproben unzureichend. Nur die *Isotopenzusammensetzung* liefert hier eine eindeutige Signatur [Fri99, Nun98, Wen99]. Als alternative Quelle von Aktiniden in der Umwelt kommt dabei vor allem die globale Verschmutzung der Atmosphäre durch oberirdische nukleare Waffentests in Betracht. Bei Uran-Isotopen muss die zu untersuchende anthropogene Anleitung vom natürlichen Vorkommen unterschieden werden. Diese Unterscheidung anhand eines neuartigen

selektiven Spurennachweises des ^{236}U -Isotops mittels der Lasermassenspektrometrie ist Kern und Zielsetzung der vorliegenden Arbeit.

1.1 Natürliche und anthropogene Quellen von Uran-Isotopen

Das Schwermetall Uran ist in der Erdkruste mit einem mittleren Vorkommen von $2.7 \cdot 10^{-6}$ g pro g signifikant häufiger als beispielsweise Quecksilber, Gold oder Silber vorhanden; in Seewasser liegt es mit etwa $3 \cdot 10^{-9}$ g pro ml vor [Mar01]. Einen Überblick über die langlebigen Isotope des Urans gibt Tab. 1.1. Alle Uran-Isotope sind radioaktiv und zerfallen durch Emission von α -Teilchen oder durch Spontanspaltung. Die Isotope $^{235,238}\text{U}$ sind primordial durch Neutronenanlagerung bei Supernovae-Explosionen über den r-Prozess entstanden. Das Isotopenverhältnis zwischen ^{235}U und ^{238}U resultiert somit direkt aus der Zeit, die seit der Entstehung des Sonnensystems vergangen ist. ^{235}U hat durch seine Eigenschaft, durch Neutronenbeschuss induziert zu spalten und dabei Energie freizusetzen, als wichtigster Kernbrennstoff sowie als Ausgangsprodukt für Kernwaffen weltweit höchste Bedeutung erlangt. ^{234}U wird in der Zerfallsreihe von ^{238}U nachgebildet und steht in einem Gleichgewicht zwischen Zerfalls- und Bildungsprozess. ^{236}U wird nahezu ausschließlich durch Einfang thermischer Neutronen mit einem Wirkungsquerschnitt von durchschnittlich 86.7 b aus ^{235}U gebildet [McL88]; seine Häufigkeit stellt sich daher ebenso durch ein Gleichgewicht zwischen Zerfall und Neubildung ein. Sie ist stark abhängig vom Neutronenfluss, liegt in den meisten Mineralien nur etwa bei 10^{-14} , und erreicht in hochangereicherten Uranerzen maximal ca. 10^{-10} [Ric99b,Ber00].

In Kernreaktoren wird auf Grund der hohen Neutronenflüsse ^{236}U sehr viel stärker gebildet, so dass abhängig vom Abbrand und der ursprünglichen Anreicherung des Spaltmaterials relative Häufigkeiten bis in den Prozentbereich auftreten können [Pon96]. Bei Reaktoren zur kommerziellen Stromerzeugung besteht abgebrannter Kernbrennstoff aus ca. 0.2 – 0.5 % ^{236}U [Kir88]. ^{236}U ist damit das wichtigste Schlüsselisotop zum Nachweis einer Uran-Kontamination anthropogenen Ursprungs und ein weitaus sensitiverer Indikator als etwa der Gehalt an ^{235}U , der bei abgebranntem Kernbrennstoff je nach anfänglichem Anreicherungsgrad wieder ungefähr in der Nähe der natürlichen Häufigkeit liegen kann [Beg90].

Tabelle 1.1: Natürliche Häufigkeiten, Lebensdauern und Bildungsprozesse von Uran-Isotopen nach der Karlsruher Nuklidkarte [Pfe98].

Isotop	^{234}U	^{235}U	^{236}U	^{238}U
relative Häufigkeit / %	0.0055	0.7200	$< 10^{-10}$	0.99275
Lebensdauer	$2.455 \cdot 10^5$ a	$7.038 \cdot 10^8$ a	$2.342 \cdot 10^7$ a	$4.468 \cdot 10^9$ a
Bildung	$^{238}\text{U} - \alpha - 2\beta^-$	r-Prozess	$^{235}\text{U} + \text{n}$	r-Prozess

1.2 Nachweis von ^{236}U

Der sensitive Nachweis von ^{236}U ist für eine ganze Reihe von Anwendungen von Bedeutung. Das Interesse an ^{236}U zielt, wie auch bei vielen anderen langlebigen Radioisotopen, auf seine

Eigenschaft als empfindlicher Neutronenfluss-Integrator bzw. als nahezu stabiles Isotop mit vernachlässigbarem natürlichen Untergrund. Die im Folgenden beschriebenen Fragestellungen sind vielfach noch nicht umfassend bearbeitet worden, da die Bestimmung niedrigster Isotopenverhältnisse $N(^{236}\text{U}) / N(^{238}\text{U})$ bisher nur wenigen massenspektrometrischen Verfahren zugänglich ist. Zudem sind bei den bisher verwandten Messmethoden Einschränkungen in der Handhabung und Leistungsfähigkeit zu verzeichnen.

1.2.1 Migration von Kernbrennstoff in der Umwelt

Seit den frühen fünfziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts ergab sich aus der immer stärker zunehmenden zivilen und militärischen Nutzung von spaltbarem Material auch die Notwendigkeit einer sicheren Entsorgung von langlebigen Radionukliden. Noch dringlicher wurde die Fragestellung, wie Kernbrennstoff in der Umwelt migriert und chemisch umgewandelt wird, durch die unkontrollierte Einleitung von Radionukliden in die Umwelt durch Unfälle oder Leckagen. Erwähnenswert sind hier der "Kyshtym-Unfall" in der Nuklearanlage Mayak im Gebiet der früheren Sowjetunion im Jahr 1957 [Bea98a], der "Windscale-Unfall" in der britischen Wiederaufbereitungsanlage Sellafield (ebenfalls 1957) [Arn92,Cha96]. Für die betroffenen Gebiete wie auch für die Umgebung anderer nuklearer Anlagen wurde daher die Beobachtung der Kernbrennstoffmigration vorgeschlagen und teilweise bereits durchgeführt [Bea98b,Ket03].

Durch den Tschernobyl-Unfall ist diesen Untersuchungen prinzipiell ein sehr breites Gebiet erschlossen worden, da hier Kernbrennstoff über ein weites Gebiet und in eine Vielzahl an Bodensorten und klimatischen Bedingungen eingebracht wurde. Gegenwärtig konzentriert sich die Umweltforschung in der Umgebung von Tschernobyl im Sinne einer Bestandsaufnahme noch vornehmlich auf den Nachweis von anderen, auf Grund ihrer höheren spezifischen Aktivität und Toxizität als gefährlicher eingeschätzten Aktiniden wie etwa Plutonium, Americium und Curium sowie Strontium und Cäsium [Luj02]. Für die Vorhersage von Risiken bei ähnlichen Unfällen und anderen Einleitungen von Kernbrennstoff in die Umwelt ist hingegen der direkte Nachweis von Reaktoruran und dessen *Speziation*, d.h. des chemischen Vorliegens und der Umwandlung seiner Bindungsformen und Oxidationsstufen, von Bedeutung. Ursprüngliche Brennstoffpartikel bestehen aus chemisch inertem Matrix-UO₂, welches kaum wasserlöslich ist und somit in der Umwelt nicht migrieren kann [Sal98]. Während des Abbrands im Reaktor bleibt der überwiegende Teil der Radionuklide, die als Spaltprodukte oder durch Neutroneneinfang entstanden sind, in der Matrix des Kernbrennstoffs gebunden. Bei einer Freisetzung in die Umwelt können die Brennstoffpartikel jedoch durch chemisch aktive Bodenbestandteile zersetzt werden und lösliche Komplexe bilden [Mir01]. Hierbei wird nicht nur der Uran-Bestandteil der Partikel lebenden Organismen zugänglich; auch die anderen ursprünglich in die Matrix eingebundenen Elemente werden durch die größere aktive Oberfläche der zersetzten Partikel leichter ausgewaschen und damit in der Umwelt beweglich.

Auf Grund des schwierigen Nachweises von ²³⁶U sind bisher nur wenige Arbeiten zur Speziation von Kernbrennstoff durchgeführt worden. Erste Studien untersuchten die vertikale Migration des Kernbrennstoffs in Böden aus dem nach dem Tschernobyl-Unfall evakuierten Gebiet, einem Umkreis von 30 km [Mir02]. Bei größeren Entfernungen vom Unfallreaktor ist der Kernbrennstoff bereits so stark mit natürlichem Uran verdünnt, dass die bisher verwendete konventionelle massenspektrometrische Methode an die Nachweisgrenze für ²³⁶U stößt. Die Entwicklung und Anwendung einer Nachweismethode mit verbesserter Nachweisgrenze könnte einen wichtigen Beitrag zu diesen Arbeiten liefern [Bou02b].

1.2.2 Nukleare Forensik

Aufgrund der weltweiten hohen Verbreitung von undeklariertem nuklearem Material ist die Notwendigkeit entstanden, die Handhabung und Anwendung von Kernbrennstoff zweifelsfrei nachweisen zu können. Neben dem Nachweis einer Anreicherung von ^{235}U ist dabei auch die Bestimmung des ^{236}U -Isotopengehalts von Bedeutung, da so die Historie fraglichen Materials umfassender geklärt werden kann. Ein gegenüber dem natürlichen Gehalt erhöhter ^{236}U -Anteil deutet darauf hin, dass das untersuchte Material in einem Reaktor bestrahlt wurde; ein solcher Befund könnte daher entweder auf die Wiederaufbereitung nuklearen Abfalls oder auf eine undeklarierte Handhabung von Kernbrennstoff hinweisen. Bei verbrauchtem Kernbrennstoff ist unter Umständen auch die Abschätzung des Abbrandgrades möglich und bedeutsam. Diese konnte im Fall von Tschernobyl-Proben erfolgreich durchgeführt werden [Bou02a]. Von der internationalen Atomenergiebehörde (IAEA) wird daher der Nachweis von ^{236}U in unterschiedlichen Probenmatrizes als wichtige Information gefordert [Don98].

Insgesamt kann die Historie eines spaltbaren Materials nur dadurch zweifelsfrei geklärt werden, dass die Bestimmung der vollständigen Isotopensignaturen in U und Pu durchgeführt wird. Dies ist vor allem dann von Bedeutung, wenn z.B. zur Verdeckung nuklearer Aktivität Pu-Spezies chemisch abgetrennt wurden oder ^{235}U -angereicherte Partikel in einem Überschuss natürlichen oder abgereicherten Urans verborgen sind.

Ein auch in der Öffentlichkeit vieldiskutiertes Beispiel für Kernbrennstoff-Materialien ungeklärter Herkunft sind Projektile der Uran-Munition, die von amerikanischen Streitkräften vor allem im Kosovo und in den beiden Golfkriegen als panzerbrechende Geschosse eingesetzt wurden. Das an ^{235}U abgereicherte Material geriet auf Grund von deutlichen Gehalten an ^{236}U in den Verdacht, aus teilweise wiederaufbereitetem Reaktor-Uran hergestellt worden zu sein [Bou01b,Dan03,Pöl03,McL03]. Da wiederaufbereitetes Reaktormaterial abhängig von der Effizienz der verwendeten chemischen Reinigungsprozedur auch Spuren von anderen langlebigen Aktiniden enthalten kann, ist auch hier der Nachweis von ^{236}U von besonderem Interesse. Der Verdacht einer Kontamination mit anderen Elementen aus dem Kernbrennstoff-Zyklus konnte kürzlich durch die Messung der vollständigen Pu-Isotopensignatur in einem entsprechenden Projektil bestätigt werden. Dabei wurden geringe Gehalte an Pu-Isotopen gefunden, deren Absolutkonzentration aber weitreichende Folgen für die Umwelt und den Menschen ausschließen lassen [Bür05].

1.3 Stand der Forschung in der isotopenselektiven Spurenanalyse

Die Besonderheit der gezielten Spurenbestimmung ausgewählter Isotope eines Elements besteht zunächst darin, dass Isotope chemisch ununterscheidbar und somit a priori die klassischen Nachweismethoden der analytischen Chemie ungeeignet sind. Für einen Nachweis lassen sich aber die physikalischen Eigenschaften der Elektronenhülle oder der Atomkerne für einen Nachweis ausnutzen. Als signifikante physikalische Unterscheidungsmerkmale in der Isotopenanalyse verwenden heutige Methoden folgende Charakteristika:

1. Masse des Atoms bzw. seines Kerns
2. Eigenschaften des radioaktiven Zerfalls (falls anwendbar)
3. optisches Anregungsspektrum

Vielfach muss die Isotopenunterscheidung auf Grund unzureichender Trennschärfe der physikalischen Merkmale mit einer zusätzlichen Elementselektion kombiniert werden, um neben benachbarten Isotopen auch isobare Kontaminationen zu unterdrücken. Hierzu werden in der Regel, wobei in manchen Fällen Mehrdeutigkeiten akzeptiert werden, folgende chemischen Merkmale der Elemente herangezogen:

- a. Bildung von Ladungszuständen
- b. Kollisionsverhalten und Komplexbildung
- c. Stabilität der Ionen

Insgesamt dominieren in der Isotopenanalytik massenspektrometrische Verfahren, die die Isotopenselektion über die Masse (1) mit einer chemischen Elementselektion (a, b oder c) verbinden. Dennoch kommen für ausgewählte Anwendungen auch alternative Verfahren zum Einsatz, wie z.B. radiometrische Methoden (2) für den Spurennachweis von Radioisotopen. Für die folgende Zusammenstellung der für ^{236}U relevanten Methoden der Isotopenanalyse werden jeweils die eingesetzten Unterscheidungsmerkmale durch ihre Nummerierung in Klammern angegeben.

1.3.1 Beschleuniger-Massenspektrometrie

Die Methode mit der breitesten Einsetzbarkeit und größten Leistungsfähigkeit für den Nachweis von seltenen Isotopen der gesamten Nuklidkarte ist die Beschleuniger-Massenspektrometrie (accelerator mass spectrometry, AMS). Seit den siebziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts hat sie sich zunächst als Standardmethode für ^{14}C durchgesetzt und vermag heute die meisten Ultra-spurenisotope in relativen Häufigkeiten von kleiner als 10^{-10} nachzuweisen [Tun98,Sut04,Kut05].

Neben konventioneller massenspektrometrischer Trennung (1) besteht die AMS aus verschiedenen Schritten, die eine zusätzliche Element- und Isotopenselektion gewährleisten. Abb. 1.2 zeigt die Bestandteile der besonders kompakt gebauten AMS-Anlage an der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) Zürich.

Bereits an der Quelle, in der im überwiegenden Teil der Anwendungen negative Ionen produziert werden, kann eine Trennung gegenüber isobaren Kontaminationen erfolgen, sofern bei diesen die Bildung negativer Ionen unterdrückt ist (c). Dies ist z.B. für ^{14}N gegenüber ^{14}C der Fall. Die negativen Ionen werden auf der primären (Niederenergie-) Seite mit kV-Spannungen beschleunigt und in einem Sektormagnet-Spektrometer nach ihrer Masse getrennt. In einem sogenannten Tandem-Beschleuniger werden die so selektierten Ionen umgeladen und auf hohe Energien (MV) beschleunigt. Der hierbei zur Anwendung kommende Prozess des Abstreifens (*stripping*) von mehreren Elektronen beim Durchtritt durch eine dünne Folie oder ein anderes geeignetes Medium ist ein weiterer Trennungsgang, da interferierende Moleküle gleicher Masse hierbei aufgebrochen werden (b) und auch die Bildung bestimmter Ladungszustände charakteristisch für ein Element sein kann (a). Auf der Hochenergieseite erfolgt die Selektion eines gewünschten Ladungszustandes der Ionen und vielfach eine Energieverlustmessung ($\Delta E/E$) und damit eine weitere Elementseparation (b). Zusätzlich wird vor dem Detektor oder beim Detektionsprozess die absolute Energie der Spezies selektiert bzw. gemessen und damit eine weitere Massenselektion (1) herbeigeführt.

Bei dem Nachweis von ^{14}C werden heutzutage auch mit sehr kompakten Maschinen und geringen Beschleunigungen (einige hundert kV) hohe Transmissionen im Prozentbereich, Sensitivitäten

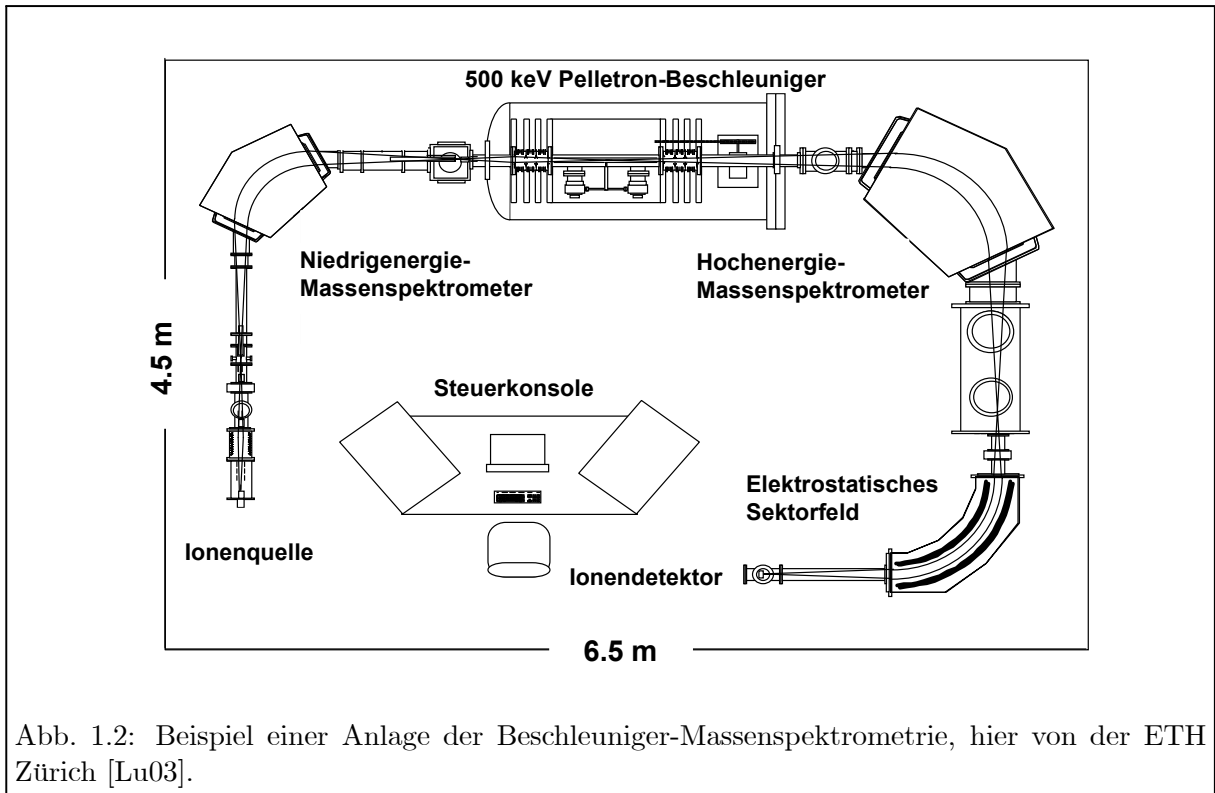


Abb. 1.2: Beispiel einer Anlage der Beschleuniger-Massenspektrometrie, hier von der ETH Zürich [Lu03].

im Bereich 10^{-14} und eine erhebliche Automatisierung des Messverfahrens erreicht, so dass die Kommerzialisierung dieser Methode für Radiokarbon-Messungen möglich geworden ist [Syn00].

Für die Messung von schweren U- oder Pu-Isotopen muss allerdings weiterhin mit MV-Beschleunigungsspannungen und größeren Anlagen gearbeitet werden. Dies liegt an der Notwendigkeit, im Stripping-Prozess Ladungszustände von zumindest U^{4+} oder U^{5+} mit ausreichender Effizienz zu erzeugen und damit molekulare Interferenzen auszublenden. Bei niedrigen Energien wird die Richtigkeit der Messungen außerdem durch elastische Streuprozesse und Ladungsaustauschreaktionen beeinträchtigt, die hier große Wirkungsquerschnitte zeigen [Zha94]. Zudem ist die absolute Massenauflösung ΔM geringer als für niedrige Massen, da bei sonst gleichbleibenden Parametern das Verhältnis $\Delta M/M$ eine Konstante ist.

Für das Isotopenverhältnis $N(^{236}U)/N(^{238}U)$ sind in den letzten Jahren in verschiedenen AMS-Labors Nachweisgrenzen im Bereich von 10^{-9} bis 10^{-11} erzielt worden [Zha97, Hot00, Pau00, Ber00, Ste02]. Die Limitierungen im empfindlichen Nachweis sind vielfach auf Untergrund durch ^{235}U zurückzuführen, dessen Energie nur schwer von der des ^{236}U getrennt werden kann. Mit einem neuartigen, kalorimetrischen Detektorsystem konnte hierbei eine Verbesserung erzielt werden, die zu dem aktuell niedrigsten gemessenen Isotopenverhältnis von $6 \cdot 10^{-12}$ geführt hat [Kra04]. Dieses Detektorsystem wird gegenwärtig jedoch nicht standardmäßig eingesetzt.

1.3.2 Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie

Als weitaus einfachere und sehr kompakt zu realisierende Methode hat sich die induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS) in

vielfachen kommerziellen Ausprägungen für den Elementnachweis etabliert.

Die Ionenquelle besteht bei dieser Methode aus einem Edelgasplasma, üblicherweise Argon, das durch Einstrahlung von einer hochfrequenten Induktionsspule erzeugt wird. In der Mitte des ringförmigen Plasmas kann die Probe als Aerosol eingeführt und effizient atomisiert und ionisiert werden (Abb. 1.3). Durch die hohen Plasmagas- und Elektronentemperaturen von bis zu 8000 K sowie die hohe Elektronendichte und lange Verweilzeit des Probenaerosols wird eine nahezu vollständige Atomisation und Ionisation vieler Elemente erreicht. Die so entstandenen Ionen werden durch einen Skimmer vom Plasmagas abgetrennt, nach differentieller Pumpstrecke über optische Elemente in ein Massenspektrometer fokussiert und nach der Massenselektion (1) nachgewiesen.

Als kostengünstigere Standardgeräte werden Quadrupol-Massenspektrometer, für höhere Auflösungen Magnetsektorfeld-Massenspektrometer eingesetzt. Die Empfindlichkeit für Elementspuren gelangt auf Grund der hohen Transmissionen und guten partiellen Effizienzen aller Komponenten des Nachweisprozesses bis in den ppt-Bereich (10^{-12}).

Für den Nachweis von Isotopenspuren ist jedoch eine hohe Nachbarmassenunterdrückung sowie das Ausblenden von Molekülinterferenzen notwendig. Zum Erreichen hoher Nachbarmassenunterdrückungen können Sektorfeld-Massenspektrometer eingesetzt werden; molekulare Interferenzen werden in manchen Geräten durch Kollisionszellen (b) unterdrückt. Damit liegen die niedrigsten Nachweisgrenzen für Isotopenverhältnisse bei schweren Elementen im 10^{-6} -Bereich, wobei je nach Element und den dort auftretenden Interferenzen deutliche Unterschiede in der Sensitivität festzustellen sind [Bec00a,Bec00b,Thi01].

Bei der Messung des Isotopenverhältnisses $N(^{236}\text{U})/N(^{238}\text{U})$ mittels ICP-MS liegen gegenwärtig die wesentlichen Schwierigkeiten in nicht ausreichender Nachbarmassenunterdrückung und dem Nachweis von $^{235}\text{UH}^+$ -Ionen [Tay95]. Mit der optimierten Auflösung eines hochauflösenden Sektorfeld-Massenspektrometers sind Nachweisgrenzen von bis zu $3 \cdot 10^{-7}$ [Bou02b,Zor04] erzielt worden, während mit einem Quadrupol-Massenspektrometer mit Helium-gefüllter Hexapol-Kollisionszelle ca. $6 \cdot 10^{-8}$ erreicht wurden [Bou02c]. Hinweise auf systematische Messfehler bei Isotopenverhältnissen $< 10^{-5}$ lassen eine Routineanwendung der Methode in diesem Häufigkeitsbereich allerdings fraglich erscheinen [Bou00].

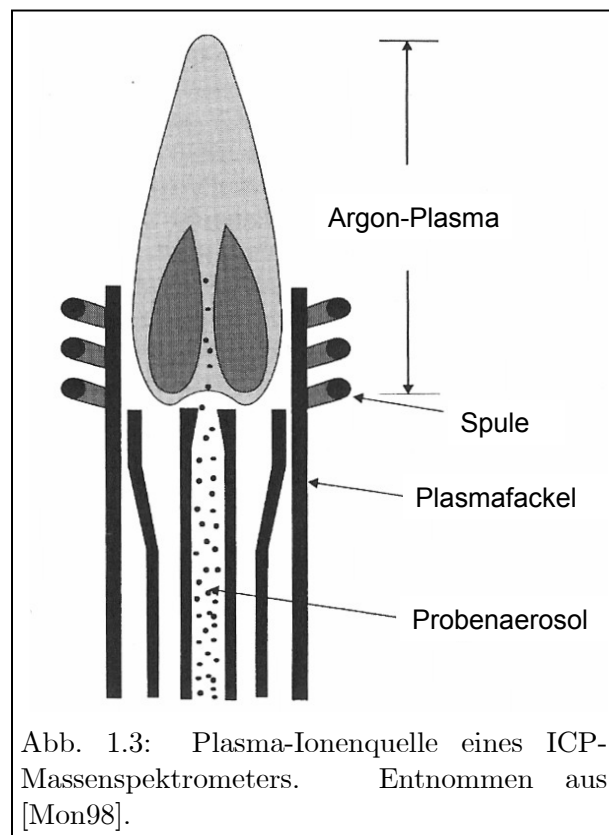


Abb. 1.3: Plasma-Ionenquelle eines ICP-Massenspektrometers. Entnommen aus [Mon98].

1.3.3 Thermionen-Massenspektrometrie

Die Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS) gilt seit einigen Jahrzehnten als Standardmethode für die Messung von hochpräzisen Isotopenverhältnissen. Entsprechende Massenspektrometer sind kommerziell erhältlich. Die relativ einfache Faktur dieser Geräte mit einem elektrisch geheizten Filament, einer Beschleunigungsspannung im kV-Bereich, Massenselektion in einem Sektorfeldmagneten und nachfolgender Ionendetektion erlaubt präzise Verhältnismessungen, erfordert aber eine aufwändige chemische Probenvorbereitung. Die Probe muss bei eventuellen isobaren Verunreinigungen chemisch vorsepariert und dann auf das Filament aufgebracht werden.

Der Vorteil der thermischen Ionisation liegt darin, dass interferierende Molekülionen durch eine geeignete chemische Aufarbeitung der Probe und den Ionisationsprozess weit stärker unterdrückt werden (c) als in der völlig unselektiven Plasmaionisation. Die Beschränkungen bei der Messung extremer Isotopenverhältnisse liegen daher vorwiegend bei der massenspektrometrischen Unterdrückung eines dominanten Nachbarisotops. Hierbei spielt insbesondere die Energieverteilung der Ionen eine Rolle, die durch Stoßprozesse verbreitert wird und damit auch zu einer Verbreiterung der Massenpeaks führt.

Bei Standard-TIMS-Geräten ist im Bereich der Aktiniden eine Nachbarmassenunterdrückung von ca. 10^{-6} möglich [Cal91]. Durch die Nachschaltung einer ionenoptischen Verzögerungsstrecke mit Quadrupolpotential (retarding potential quadrupole, RPQ) hinter dem eigentlichen Massenspektrometer wird eine zusätzliche Energieselektion erreicht, so dass die Ausläufer eines Massenpeaks deutlich reduziert werden können. Somit steigert sich die Selektivität gegenüber Nachbarisotopen um drei Größenordnungen [vCa95]. Mit einem solchen Aufbau wurde für das Isotopenverhältnis $N(^{236}\text{U}) / N(^{238}\text{U})$ eine Nachweisgrenze von $1 \cdot 10^{-10}$ demonstriert [Ric99b].

1.3.4 Alpha-Spektrometrie

Die Alpha-Spektrometrie bedient sich direkt des radioaktiven Zerfalls eines Isotops (2) und zählt die durch den Zerfall entstehenden Alpha-Teilchen mittels eines energieauflösenden Detektors. Auf diese Weise können die Zerfallsereignisse unterschiedlichen Radioisotopen zugeordnet werden [Itu92]. Mit realistischen Zähl dauern von höchstens einigen Tagen werden üblicherweise Nachweisgrenzen von ca. 10^{-5} Bq erreicht. Für ausreichend kurzlebige Radioisotope und bei vernachlässigbaren Interferenzen auf Grund von Zerfallsenergien anderer Isotope sind damit durchaus Empfindlichkeiten zu erzielen, die mit massenspektrometrischen Verfahren konkurrieren können.

Im Fall der Uran-Isotope bestehen jedoch die Schwierigkeiten in der langen Lebensdauer und dementsprechend niedrigen spezifischen Aktivität sowie in Zerfallsenergie-Interferenzen zwischen verschiedenen Uran-Isotopen [Tom89]. Mit einer speziellen rechnerischen Auswertung des Energiespektrums konnte das Isotopenverhältnis $N(^{236}\text{U}) / N(^{238}\text{U})$ bis zu einem Wert von $2 \cdot 10^{-5}$ bestimmt werden [Sán92].

1.3.5 Resonanzionisations-Massenspektrometrie

Der Vorteil der Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS) gegenüber anderen massenspektrometrischen Verfahren besteht in der Selektivität der Ionenquelle (1,3). Die Proben-

atome werden durch Heizen verdampft und selektiv durch mehrere Laser angeregt und ionisiert [Amb72]. Hierbei wird ausgenutzt, dass das atomare Anregungsspektrum eines Elements einen einzigartigen Fingerabdruck darstellt und die resonante Anregung durch Laserlicht um etliche Größenordnungen effizienter ist als eine nichtresonante Photoionisation. In der resonanten Anregung wird durch den Einsatz spektral breitbandiger gepulster Lasersysteme hoher Leistung somit eine für viele Anwendungen ausreichende Elementselektivität erreicht; für eine Trennung der verschiedenen Isotope genügt in der Regel die Selektion eines Massenspektrometers. Dieses Verfahren hat bereits für ausgewählte Elemente Anwendung gefunden [Let87,Hur88,Pay94].

Ein Beispiel für die Zuverlässigkeit der Methode liefert das in Zusammenarbeit der Institute für Physik und Kernchemie der Mainzer Universität entwickelte System für die isotopenselektive Spurenbestimmung von Pu, das in vielen kritischen Fragestellungen der Umweltphysik und nuklearen Sicherheit nationale und internationale Bedeutung erlangt hat [Pas97,Grü01,Grü04,Bür05]. Die zweifelsfreie Bestimmung der vollständigen Pu-Isotopensignatur mittels dieses RIMS-Systems ist anderen Methoden überlegen, da der Nachweis praktisch isobarenfrei geführt werden kann.

Für die Spurenbestimmung seltenster Isotope mit einer relativen Häufigkeit von $< 10^{-6}$ gegenüber einem dominanten Hauptisotop ist jedoch die bloße Kombination einer elementselektiven Anregung und einer Massentrennung unzureichend. Mit der Verwendung schmalbandiger kontinuierlicher Laser kann aber zusätzlich ausgenutzt werden, dass sich die Anregungsfrequenzen verschiedener Isotope desselben Elements geringfügig unterscheiden [Bus89]. Erste Anwendungen für die hochauflösende Resonanzionisation mit kontinuierlichen Lasern waren die Spurenbestimmung von ^{210}Pb und ^{90}Sr in einem kollimierten thermischen Atomstrahl bei transversaler Lasereinstrahlung [Bus92] sowie die Spurenbestimmung von ^{90}Sr in Umweltproben mittels kollinearer Laserspektroskopie an einem schnellen Atomstrahl [Wen97]. Als Beispiel einer solchen Atomstrahlapparatur mit der Verwendung von kontinuierlichen Lasern sei in Abb. 1.4 das System am Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) in Richland (WA), USA gezeigt.

Seit 1993 wird am Institut für Physik der Universität Mainz an dem selektiven Nachweis von ^{41}Ca mittels der hochauflösenden Resonanzionisations-Massenspektrometrie (HR-RIMS) gearbeitet [Bus97,Nör99,Mül04]. Der Einsatz von Diodenlasern in Kombination mit einem Quadrupol-Massenspektrometer hat zu einem vergleichsweise kompakten und kostengünstigen System geführt, an dem erstmals eine Isotopenselektivität für ^{41}Ca gegenüber dem Nachbarisotop

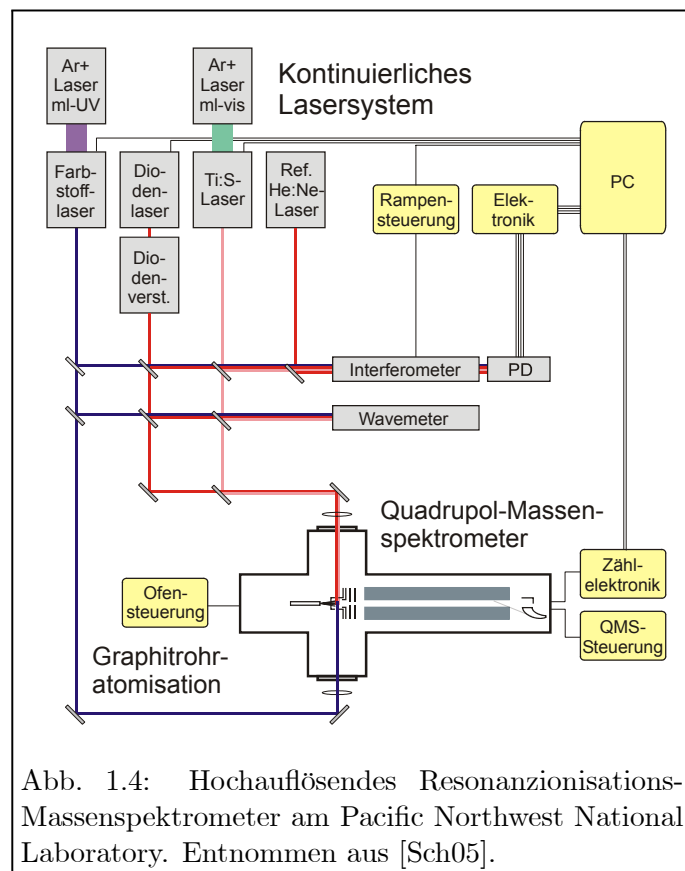


Abb. 1.4: Hochauflösendes Resonanzionisations-Massenspektrometer am Pacific Northwest National Laboratory. Entnommen aus [Sch05].

^{40}Ca von mehr als 12 Größenordnungen demonstriert werden konnte [Mül01]. Nach erfolgreicher Entwicklung hat sich das System in den letzten Jahren bei Quasi-Routinemessungen von Isotopenverhältnissen im Bereich 10^{-8} bis 10^{-11} bewährt und seine Leistungsfähigkeit insbesondere unter den erschwerten Bedingungen eines hohen Kalium-Überschusses gezeigt [Gep05a,Gep05b]. Die zunächst angestrebte Kommerzialisierung des Nachweis-Systems ist jedoch auf Grund der aufwändigen Frequenzkontrolle der Diodenlaser und einer im Vergleich zu anderen Methoden geringen Gesamteffizienz des Verfahrens nicht weiterverfolgt worden.

Auch für den Pu-Nachweis wurde im Rahmen einer Dissertation die Anwendung der hochauflösenden Resonanzionisation mit Diodenlasern und Quadrupol-Massenspektrometer erprobt [Kun04]; hier zeigten sich im Vergleich zum bisherigen auf gepulsten Lasern basierenden System die Nachteile einer geringeren Effizienz, zumal eine Isotopenselektivität von mehr als vier Größenordnungen bei der Bestimmung von Pu-Isotopensignaturen nur selten erforderlich ist. Entscheidende Faktoren für die Gesamteffizienz eines auf der RIMS basierenden Nachweissystems ist einerseits die Ionisationsausbeute des Anregungspfades, andererseits aber auch der Anteil der Probenatome, die beim Ausheizprozess tatsächlich in die Wechselwirkungsregion gelangen. Diese Faktoren sowie mögliche Untergrundquellen müssen für jedes Element neu evaluiert werden.

1.4 Voraussetzungen, Rahmen und Zielsetzungen dieser Arbeit

Für eine umfassende Bearbeitung der in Abschnitt 1.2 genannten Fragestellungen ist das Angebot leistungsfähiger Analysemethoden für ^{236}U vergleichsweise gering: Wie bereits diskutiert wurde, stößt die Routinemethode ICP-MS bereits bei Isotopenverhältnissen $N(^{236}\text{U})/N(^{238}\text{U}) < 10^{-5}$ an ihre Grenzen. Die erwähnten TIMS- und AMS-Verfahren dringen zu Isotopenverhältnissen von 10^{-10} vor, sind jedoch bisher auf Grund des experimentellen Aufwands nicht oder nur selten für analytische Messungen herangezogen worden.

Das Projekt der Entwicklung eines Nachweises für ^{236}U mittels hochauflösender Resonanzionsations-Massenspektrometrie wurde von Dr. Sergei F. Boulyga (Forschungszentrum Jülich, jetzt Universität Mainz) zusammen mit Dr. Klaus D.A. Wendt ins Leben gerufen. Dr. Boulyga hat an seinem Heimatinstitut in Minsk (Weißrussland) und am Forschungszentrum Jülich eine Vielzahl von Untersuchungen von ^{236}U mittels ICP-MS und Alpha-Spektrometrie durchgeführt und selbst die Beschränkungen der verwandten Methoden aufgezeigt [Bou00,Bou01a,Bou01b,Bou02a,Bou02b,Bou02c,Mir02].

Im Mai 2002 wurde zusammen mit Dr. Gerd Passler und Dr. Norbert Trautmann ein Antrag auf Sachmittelbeihilfe bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gestellt, der im Dezember 2002 bewilligt wurde. Zudem wurde für das Projekt ab Juli 2002 für den Verfasser dieser Arbeit ein Doktorandenstipendium der Studienstiftung des Deutschen Volkes gewährt. Seit Oktober 2002 ist das Projekt im neugegründeten Interdisziplinären Graduiertenkolleg der DFG "Spurenanalytik von Elementspezies: Methodenentwicklungen und Anwendungen" eingebunden. Im Zentrum des dazugehörigen interdisziplinären Forschungsprogramms steht die Elementspeziesanalytik in umweltrelevanten und biologischen Proben, in der Atmosphäre sowie in Festkörperproben und Festkörperoberflächen. Die Entwicklung einer Methode zum selektiven Nachweis von ^{236}U soll die Voraussetzung für die Gewinnung weitergehende Kenntnisse zur Speziation von Kernbrennstoff in der Umwelt bilden. Eine intensive Zusammenarbeit verbindet die Mainzer Arbeitsgruppe in der hochauflösenden Resonanzionisations-Massenspektrometrie auch

mit Dr. B.A. Bushaw am Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) in Richland (WA), USA. Das dort zur Verfügung stehende System ist ideal für spektroskopische Studien geeignet.

Im Rahmen dieser Arbeit soll in Mainz ein Resonanzionisations-Massenspektrometer aufgebaut werden, das zu Isotopenverhältnismessungen im Uran in der Lage ist. Hierzu muss die Atomisierung von Uran-haltigen Proben in einen kollimierten Atomstrahl untersucht und ein geeigneter Anregungspfad im atomaren Spektrum des Urans gefunden werden, dessen Frequenzen mit Diodenlasern erreichbar sind. Der Anregungspfad muss bezüglich der Isotopieverschiebungen und Hyperfeinstruktur der Uran-Isotope spezifiziert werden, um schließlich für Isotopenverhältnismessungen eingesetzt werden zu können. Die Analysenmethode soll in den wesentlichen Eigenschaften - in der Gesamt-Nachweiseffizienz, der Linearität der Ergebnisse, den auftretenden Untergrundsquellen sowie in der erreichbaren Nachweisgrenze für das Isotopenverhältnis $N(^{236}\text{U})/N(^{238}\text{U})$ - beschrieben werden. Schließlich sind erste Testmessungen an realen analytischen Proben geplant.

Die für die erste Entwicklungsphase angepeilten Spezifikationen sind Werte von 10^{-8} bis 10^{-10} für die Nachweisgrenze des Isotopenverhältnisses $N(^{236}\text{U})/N(^{238}\text{U})$ sowie eine Gesamt-Nachweiseffizienz von $> 10^{-6}$. Mit diesen Spezifikationen sollte es im weiteren Verlauf des Projektes möglich sein, einige der erwähnten Fragestellungen in der Kernbrennstoffmigration und der nuklearen Forensik voranzubringen. Trotz der üblicherweise großen Isotopieverschiebungen im atomaren Spektrum des Uran-Atoms ist es möglich, dass die Nachweisgrenze durch die Selektivität selbst mehrerer optischer Anregungsschritte limitiert sein wird, da mit einer ausgedehnten Hyperfeinstruktur des Nachbarisotops ^{235}U zu rechnen ist. Untergrund durch neutrale Spezies ist insofern zu erwarten, als dass Uran erst bei vergleichsweise hohen Temperaturen von ca. 2000 °C effizient verdampft wird. Eine weitere Schwierigkeit wird im Auffinden eines effizienten Anregungspfades liegen: Uran ist für die enorme Komplexität seines atomaren Spektrums bekannt, in dem geschlossene Übergänge ohne Dunkelzustände kaum zu finden sind.

Teil I

GRUNDLAGEN

Kapitel 2

Atomspektroskopie und resonante Anregung

Atomphysikalische Grundlagen und damit die Theorie von Elektron-Kern- und Elektron-Elektron-Wechselwirkungen im Atom, also Grob- und Feinstruktur des atomaren Energiespektrums, werden als bekannt vorausgesetzt. Für eine detaillierte Herleitung aller wesentlichen Effekte und deren Beschreibung sei auf die Lehrbücher [Cow81,Bra83] verwiesen. Lediglich die spezifischen Eigenschaften des Spektrums des Uran-Atoms sollen im Folgenden beleuchtet werden.

In diesem Kapitel sollen weiterhin die spektralen Linienprofile der resonanten Anregung diskutiert werden. Basierend auf dem einfachen Lorentz-Profil soll gezeigt werden, in welcher Form sich experimentelle Parameter auf die Linienform auswirken. In Systemen mit mehr als zwei beteiligten Niveaus treten kohärente Effekte auf, die nur durch eine dynamische Beschreibung mit Hilfe des Dichtematrixformalismus erfasst werden können. Ein Abschnitt des vorliegenden Kapitels fasst daher die Theorie der mehrfach resonanten kohärenten Anregung zusammen.

Die entscheidende Grundlage für den isotopenselektiven Ionisationsprozess in der hochauflösenden Resonanzionisations-Massenspektrometrie ist die Isotopenabhängigkeit atomarer Anregungsniveaus. Der Effekt der Isotopieverschiebung beschreibt die Verschiebung der Energielage eines Niveaus in Abhängigkeit von der Massenzahl des jeweiligen Isotops. Bei Isotopen ungerader Massenzahl tritt zusätzlich zur Isotopieverschiebung eine Aufspaltung der Anregungslinien auf. Grund hierfür ist der nicht verschwindende Kernspin und die damit verbundene Wechselwirkung der Kernmomente mit den Feldverteilungen der Elektronenhülle. Die Grundlagen und theoretischen Beschreibungen dieser Effekte werden zum Abschluss dieses Kapitels erarbeitet.

2.1 Das Spektrum des Uran-Atoms

Die Elektronenhülle des Uran-Atoms gehört zu den komplexesten atomaren Systemen natürlich vorkommender Elemente. Die Konfiguration des Grundzustands

$$[Ra] 5f^3 6d 7s^2 \tag{2.1}$$

enthält sechs optisch aktive Elektronen in drei Unterschalen und resultiert, wie bei allen Aktiniden, in einer enormen Zahl an Anregungszuständen. Die Bindungsenergien der 5f-

und $6d$ -Elektronen liegen sehr nahe beieinander, so dass in vielen Fällen die Konfigurationen überlappen und gemischte Zustände auftreten.

Das Spektrum des Uran-Atoms wurde, auf Grund der Fülle der zu erhaltenden Information und des hohen Interesse an der Herstellung und Nutzung angereicherter Urans, sehr intensiv auf Anregungszustände untersucht. Insbesondere die Auswertung von Hohlkathodenspektren erbrachte die Energielagen von einer Fülle von Anregungszuständen bis hin zu $E \approx 5 \text{ eV}$ mit einer Genauigkeit von ca. 10 MHz und lieferte zusätzlich deren Parität und J -Wert. Durch die Auswertung von Isotopieverschiebungen und Übergangsregeln konnten dabei Konfigurationen für viele niedrigliegende Zustände zugeordnet werden [Bla76,Pal80]. Eine Einordnung der gefundenen Zustände in ein Termschema zeigt Abb. 2.1. Einige der Übergangsfrequenzen wurden mit optogalvanischer Spektroskopie in hoher Präzision ermittelt und sind als Referenzlinien im sichtbaren Spektrum verfügbar [San84,DeG02]. Projekte zur Laser-Isotopenanreicherung [Sna75] und das damit verbundene Interesse am Uran-Spektrum haben zu einer Reihe laserspektroskopischer Studien auch an hochangeregten Zuständen geführt [Jan76,Car76,Mir79,Mag87,Smy91,Miy00]. Auch hier wurde gemäß der Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge eine Zuordnung von J -Werten und Parität durchgeführt. Allerdings ist die Auflösung durch die spektrale Breite der verwendeten gepulsten Laser auf einige GHz begrenzt; zudem hat die begrenzte Verfügbarkeit an Laserwellenlängen zu einer Häufung von Informationen in bestimmten Bereichen geführt, während in anderen Energiebereichen fast keine Zustände bekannt sind.

Theoretische Beschreibungen des Uran-Spektrums basieren auf sogenannten *Slater-Condon-Berechnungen* [Con35,Cow81]. Hierbei liefern die möglichen Konfigurationen die 0-te Ordnung in einer störungstheoretischen Behandlung. Die Eigenwerte der Konfigurationsenergien werden durch elektrostatische und magnetische Wechselwirkung zwischen ihren Elektronen in verschiedene Energielagen aufgespalten. Die Radialintegrale, die in den Matrixelementen der Störoperatoren auftreten, werden als freie Parameter den experimentellen Daten derart angepasst, dass die mittlere quadratische Abweichung der berechneten Energielagen zu den gemessenen Energien minimiert wird. Daher spricht man auch von einer *parametrischen Analyse*.

Im speziellen Fall der Aktiniden treten im Hamilton-Operator diverse Terme mit ähnlicher Bedeutung auf, so dass die Eigenvektoren mit keiner "guten" Quantenzahl außer dem Gesamt-Hüllendrehimpuls J beschrieben werden können. Für eine zweifelsfreie theoretische Analyse

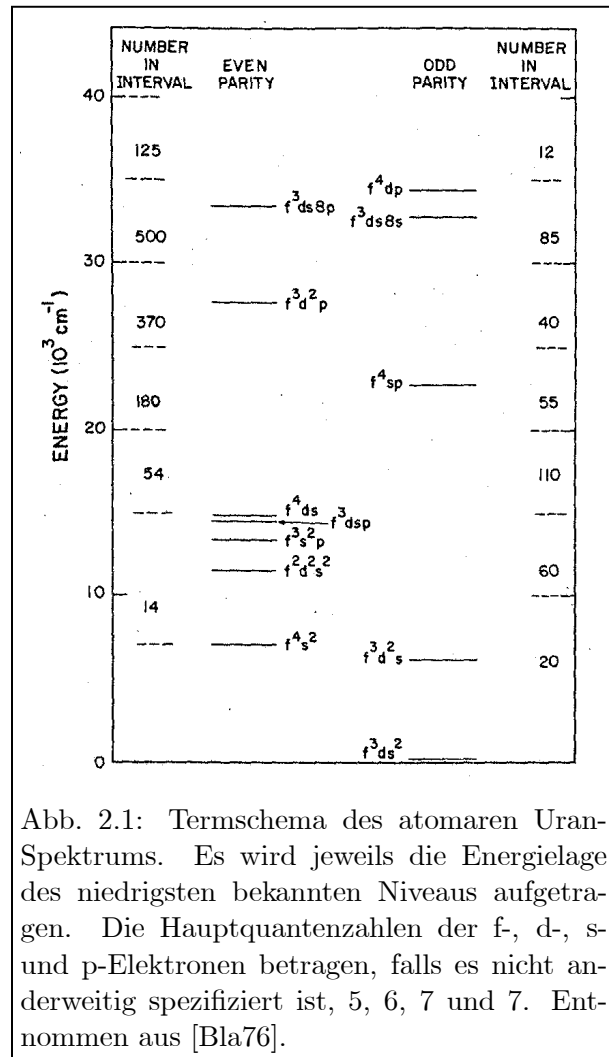


Abb. 2.1: Termschema des atomaren Uran-Spektrums. Es wird jeweils die Energielage des niedrigsten bekannten Niveaus aufgetragen. Die Hauptquantenzahlen der f -, d -, s - und p -Elektronen betragen, falls es nicht anderweitig spezifiziert ist, 5, 6, 7 und 7. Entnommen aus [Bla76].

muss eine Vielzahl an Zuständen und Konfigurationen berücksichtigt werden. Diese Anforderung ist insbesondere bei den komplexen Konfigurationen der Aktiniden mit einem kaum zu bewältigenden Aufwand an Rechenleistung verbunden.

Eine Voraussetzung für die parametrische Analyse von atomaren Spektren ist die bereits oben erwähnte Zuordnung einiger experimentell gefundenener Energielagen zu den richtigen Elektronenkonfigurationen. Dies kann durch Analyse von Isotopieverschiebungs- und Hyperfeinstrukturdaten, von Übergangsstärken sowie durch Mustererkennungsmethoden erfolgen [Bre71,Lew87]. Für höherliegende Energiebereiche macht die vielfältige Mischung der Konfigurationen eine parametrische Analyse gegenwärtig unmöglich [Bla76]. Bestehende parametrische Analysen für das Spektrum des Uran-Atoms beschränken sich auf wenige Konfigurationen und niedrigliegende ($E < 3 \text{ eV}$) Zustände [Guy74,Pet99]. Eine weiterführende Zusammenfassung über die theoretische Beschreibung komplexer Atomspektren gibt [Jud85].

2.2 Natürliches Linienprofil und Verbreiterungen

2.2.1 Lorentz-Profil

Spektrallinien in diskreten Absorptions- oder Emissionsspektren sind niemals völlig monochromatisch. Eine sehr einfache Annahme für die Herleitung des natürlichen Linienprofils einer atomaren Resonanzlinie stellt der gedämpfte harmonische Oszillator dar [Dem03]. Die Lösung der Differentialgleichung

$$\ddot{x}(t) + \gamma \dot{x}(t) + \omega_0^2 x(t) = 0 \quad (2.2)$$

mit der Amplitude $x(t)$, einer Dämpfung γ und der Eigenfrequenz ω_0 ergibt eine exponentiell gedämpfte harmonische Schwingung

$$x(t) = x_0 e^{-(\gamma/2)t} \cos(\omega_0 t) \quad , \quad (2.3)$$

wobei die Verschiebung der Resonanzfrequenz von ω_0 zu $\omega = (\omega_0^2 - \gamma^2/4)^{1/2}$ für kleine Dämpfungen $\gamma \ll \omega_0$ vernachlässigt wird. Die Eigenfrequenz ω_0 wird identifiziert mit der Frequenz ω_{jk} eines optischen Übergangs $j \rightarrow k$:

$$\omega_{jk} = \frac{(E_j - E_k)}{\hbar} \quad . \quad (2.4)$$

Die Dämpfung des harmonischen Oszillators führt dazu, dass das Frequenzspektrum der Emission nicht mehr monochromatisch ist, sondern einer Verteilung entspricht. Das Spektrum kann als Überlagerung harmonischer Schwingungen mit verschiedenen Frequenzen ω und zugehörigen Amplituden $A(\omega)$ beschrieben werden; die zeitliche Abhängigkeit der Amplitude erhält damit die Form

$$x(t) = \frac{1}{2\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty d\omega A(\omega) e^{i\omega t} \quad . \quad (2.5)$$

Die Amplituden $A(\omega)$ werden dann mit Hilfe der Fourier-Transformation errechnet:

$$A(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty dt x_0 e^{-(\gamma/2)t} \cos(\omega_0 t) e^{-i\omega t} = \frac{x_0}{\sqrt{8\pi}} \left(\frac{1}{i(\omega - \omega_0) + \gamma/2} + \frac{1}{i(\omega + \omega_0) + \gamma/2} \right) \quad . \quad (2.6)$$

Die Intensität $I(\omega) = |A(\omega)|^2$ ergibt sich aus Gl. 2.6 unter Vernachlässigung von Termen $(\omega - \omega_0)^2 \ll \omega_0^2$ zu

$$I(\omega) = \frac{C}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad , \quad (2.7)$$

wobei die Konstante C aus der Normierung des Integrals der Funktion zu 1 bestimmt wird. Die resultierende Funktion heißt *normalisiertes Lorentz-Profil* $L(\omega)$:

$$L(\omega) = \frac{1}{2\pi} \frac{\gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad . \quad (2.8)$$

Die volle Halbwertsbreite (FWHM) dieses Profils ist $\delta\omega = \gamma$. Die exponentielle Dämpfung des Oszillators legt nahe, dass die charakteristische Lebensdauer des Übergangs τ mit der Breite γ über

$$\gamma = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_j} + \frac{1}{\tau_k} \quad (2.9)$$

verknüpft ist. Hierbei geben τ_j und τ_k die Lebensdauern der beteiligten Niveaus wieder. Da in der Regel die Frequenzen $\nu = \omega/2\pi$ verwendet werden, geht man zu

$$I_L^\Gamma(\nu) = I_0 \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma}{4(\nu - \nu_0)^2 + \Gamma^2} \quad (2.10)$$

über und verwendet $\Gamma = \gamma/2\pi$ als volle Halbwertsbreite. Die integrale Intensität der Linie ist hier I_0 , die maximale Intensität $2I_0/\pi\Gamma$. Γ_{nat} wird als die *natürliche Linienbreite* eines Übergangs bezeichnet, wenn für die Lebensdauern mit 2.9 die Relation

$$\Gamma_{\text{nat}} = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{1}{2\pi\tau_j} + \frac{1}{2\pi\tau_k} \quad (2.11)$$

gilt.¹

Es ist offensichtlich, dass hier zur Herleitung der natürlichen Linienform ein ruhendes Atom vorausgesetzt wird, dessen Absorptions- oder Emissionscharakteristik nicht von starker Strahlungsintensität gestört wird. Sowohl die Bewegung eines Atoms als auch nichtverschwindende Strahlungsintensität führen zu zusätzlichen Verbreiterungen des natürlichen Lorentz-Profiles. Grundsätzlich muss, wie im Folgenden gezeigt wird, zwischen *homogenen Verbreiterungen* in Form einer erhöhten Lorentz-Breite und *inhomogenen Verbreiterungen* in Form von Gauß-Profilen unterschieden werden.

2.2.2 Homogene Verbreiterungen

Die bei der hochauflösenden Resonanzionisation häufigste Ursache für eine homogene Verbreiterung des Linienprofils ist die Sättigung eines atomaren Übergangs. Zur Betrachtung der

¹Die Herleitung des Lorentz-Profiles kann statt über die atomare Emission in ähnlicher Weise, allerdings weniger anschaulich, über die Absorption von Strahlung erfolgen [Dem03]. Mit ausreichend kleinen Strahlungsintensitäten gilt das Beersche Absorptionsgesetz mit linearem Absorptionskoeffizient. Zur Ermittlung desselben geht man von einem erzwungenen gedämpften harmonischen Oszillator aus. Die resultierende Lösung dieser Differentialgleichung wird als Induktion eines Dipolmoments interpretiert, die mit einem komplexen Brechungsindex verknüpft wird. Der Imaginärteil dieses Brechungsindex stellt den Absorptionskoeffizient dar, der mit zur obigen Ausführung analogen Näherungen das Lorentz-Profil (Gl. 2.8) ergibt.

sogenannten Sättigungsverbreiterung sollen zunächst die Populationen in den beiden Niveaus eines Übergangs für den Resonanzfall betrachtet werden.

Für den optischen Übergang $j \rightarrow k$ gelte, dass es nur Relaxationen mit der Rate R von k nach j gebe und der Übergang durch die Absorption von Photonen mit der Rate P getrieben werde. Die Populationsänderung der beteiligten Zustände ist

$$\frac{dN_j}{dt} = -\frac{dN_k}{dt} = -P N_j + P N_k + R N_k \quad . \quad (2.12)$$

Unter stationären Bedingungen gilt dann mit $N = N_j + N_k$

$$N_j = N \frac{P + R}{2P + R} \quad \text{und} \quad N_k = N \frac{P}{2P + R} \quad . \quad (2.13)$$

Mit der Einführung des *Sättigungsparameters* $S = 2P/R$ kann die Population des oberen Zustands als

$$N_k = \frac{N}{2} \frac{S}{S + 1} \quad (2.14)$$

geschrieben werden. Die Pumprate P einer monochromatischen Welle wird mit Hilfe des resonanten Absorptions-Wirkungsquerschnitts $\sigma_{jk} = \lambda^2/2\pi$ und der spektralen Intensität $I(\omega)$ berechnet, während die Relaxationsrate R einfach dem Einstein-Koeffizient A_{jk} entspricht, so dass gilt:

$$S = \frac{2P}{R} = \frac{2\sigma_{jk}(\omega) I(\omega)}{\hbar\omega A_{jk}} = \frac{c^2}{\nu^3\pi \hbar A_{jk}} I(\nu) =: \frac{I(\nu)}{I_{\text{sat}}(\nu)} \quad . \quad (2.15)$$

Hier wurde die Normierung $I(\omega) = 2\pi I(\nu)$ benutzt und die Sättigungsintensität

$$I_{\text{sat}}(\nu) := \frac{\pi \hbar \nu^3}{c^2} A_{jk} \quad (2.16)$$

definiert.

Zur Ermittlung des spektralen Profils einer gesättigten Resonanzlinie betrachtet man die pro Zeiteinheit absorbierte Energie und nutzt die Definition $S = 2P/R$:

$$\frac{dW_{jk}}{dt} = \hbar\omega P (N_k - N_j) = \hbar\omega P N \frac{R}{2P + R} = \hbar\omega P \frac{N}{S + 1} = \frac{\hbar\omega R}{2} \frac{N}{1 + S^{-1}} \quad . \quad (2.17)$$

Unter der Annahme, dass die Relaxationsrate weitgehend unabhängig von der Frequenz ist, kann der in Gl. 2.17 isolierte Sättigungsparameter nun mit einer spektralen Abhängigkeit geschrieben und wieder eingesetzt werden: $S \rightarrow S(\nu)$. Da die Pumprate die spektrale Abhängigkeit des natürlichen Lorentz-Profiles hat, gilt

$$S(\nu) = S_0 \frac{\Gamma_{\text{nat}}^2}{4(\nu - \nu_0)^2 + \Gamma_{\text{nat}}^2} \quad \text{mit} \quad S_0 = \frac{2P_0}{R} \quad (2.18)$$

wobei P_0 die Pumprate im Resonanzfall darstelle. Substitution von Gl. 2.18 in Gl. 2.17 ergibt

$$\frac{dW_{jk}}{dt}(\nu) = \frac{\hbar\omega N P_0 \Gamma_{\text{nat}}^2}{4(\nu - \nu_0)^2 + \Gamma_{\text{nat}}^2 (2P_0/R + 1)} \quad . \quad (2.19)$$

Das erhaltene Profil hat Lorentzsche Form und die sättigungsbedingt vergrößerte Linienbreite

$$\Gamma_s = \Gamma_{\text{nat}} \sqrt{1 + S_0} \quad . \quad (2.20)$$

Eine weitere homogene Verbreiterung stellt die sogenannte *Durchflugsverbreiterung* dar. Hierbei wird die für das Experiment resultierende Linienbreite dadurch vergrößert, dass nur eine begrenzte Wechselwirkungszeit t_{ww} zwischen dem Strahlungsfeld und den Atomen zur Verfügung steht. Der Effekt spielt dann eine Rolle, wenn die Wechselwirkungszeit t_{ww} nicht groß gegenüber den charakteristischen Lebensdauern τ_i ist, sondern in der gleichen Größenordnung liegt. Diese Bedingung ist bei der hochauflösenden Resonanzionisation höchstens dann erfüllt, wenn sehr langlebige Rydberg-Zustände des Atoms angeregt werden. Bei der Anregung von Uran-Atomen im hier gewählten Anregungsschema ist dies nicht der Fall.

2.2.3 Inhomogene Verbreiterung

Die Ursache für eine inhomogene Verbreiterung von Resonanzlinien liegt im *Dopplereffekt*. Transformiert man die Frequenz einer elektromagnetischen Welle in das Ruhesystem des Atoms, so entsteht eine Frequenzverschiebung $\Delta\nu_D$, die in erster Ordnung und für nichtrelativistische Geschwindigkeiten nur von der Geschwindigkeitskomponente v_L in Richtung des Laserstrahls abhängt:

$$\Delta\nu_D = -\frac{v_L}{c} \nu_0 = -v_L \frac{p_{\text{Ph}}}{h} = -\frac{v_L}{\lambda_0} \quad . \quad (2.21)$$

Hierbei stellen p_{Ph} den Impuls und λ_0 die Wellenlänge der eingestrahnten Photonen dar. Ein dem Laserstrahl entgegenschwebendes Atom sieht also eine blauverschobene (erhöhte) Frequenz, ein sich vom Laserstrahl entfernendes Atom eine rotverschobene (erniedrigte) Frequenz. Dies hat zur Folge, dass sich die Linienform im realen Experiment aus einer Mittelung über die einzelnen, gegeneinander verschobenen, homogenen Linienprofile der verschiedenen Dopplerklassen zusammensetzt. Mathematisch wird diese Mittelung durch die Faltung des Lorentz-Profiles $I_L^{\Gamma_s}(\nu)$ gemäß Gl. 2.10, 2.11 und 2.20 mit einer Verteilungsfunktion der Frequenzverschiebungen $I_{\text{inh}}(\nu)$ ausgedrückt:

$$I_{\text{tot}}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I_L^{\Gamma_s}(\nu') I_{\text{inh}}(\nu - \nu') d\nu' \quad . \quad (2.22)$$

Das einfachste Beispiel für eine solche Linienform entsteht durch die Annahme eines Atomgases im thermischen Gleichgewicht. Die Geschwindigkeiten der Atome in einer beliebigen, vorgegebenen Richtung z bei der Temperatur T folgen der Maxwell-Verteilung

$$n(v_z) dv_z = -\frac{N}{v_p \sqrt{\pi}} e^{-(v_z/v_p)^2} dv_z \quad (2.23)$$

mit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit $v_p = (2kT/m)^{1/2}$, der Gesamtzahl aller Atome $N = \int n(v_z) dv_z$, der Boltzmann-Konstante k und der Atommasse m . Diese Verteilung kann mit Hilfe von Gl. 2.21 unter Beachtung der Normierung $dv_z = (c/v_0) d\nu$ direkt in eine Verteilung der Dopplerverschiebungen umgesetzt werden:

$$n(\nu) d\nu = N \frac{c}{v_0 v_p \sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{c(\nu-\nu_0)}{v_0 v_p}\right)^2} d\nu \quad . \quad (2.24)$$

Mit der Definition der *Dopplerbreite*

$$\Gamma_D = 2v_p \sqrt{\ln 2} \frac{\nu_0}{c} = \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{m}} \frac{\nu_0}{c} \quad , \quad (2.25)$$

die die volle Halbwertsbreite (FWHM) des Profils darstellt, schreibt sich Gl. 2.24 als

$$I_G^{\Gamma_D}(\nu) = N \frac{2}{\Gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} e^{-\left(\frac{4(\nu-\nu_0)^2 \ln 2}{\Gamma_D^2}\right)} \quad . \quad (2.26)$$

Dieses Profil wird *Gauß-Profil* genannt und gibt an, wie die einzelnen natürlichen Linienprofile auf Grund des Dopplereffekts auf verschiedene Zentralfrequenzen verteilt sind. Die Faltung eines Lorentz- mit einem Gauß-Profil gemäß Gl. 2.22, die in diesem Fall die resultierende Linienform bildet, wird *Voigt-Profil* genannt und stellt in der Laserspektroskopie häufig einen guten Ansatz dar.

Zur Veranschaulichung der Größenordnung von inhomogenen Verbreiterungen sei die Dopplerbreite Γ_D eines Übergangs im Uran-Atom ($m = 238$ amu) mit einer Wellenlänge von 415.5 nm bei einer Temperatur des Atomgases von $T = 1800$ K angegeben. Sie ergibt gemäß Gl. 2.25 einen Wert von 1.42 GHz und liegt damit bereits in der Größenordnung der Isotopverschiebungen im Uran-Atom. Hieraus wird offensichtlich, dass zur selektiven Resonanzionisation mit einem kollimierten Atomstrahl gearbeitet werden muss. Die Anregungslaser werden senkrecht zum Atomstrahl eingestrahlt, so dass nur die deutlich schmalere Verteilung transversaler Geschwindigkeitskomponenten der Atome zur Dopplerverbreiterung beiträgt. Auf diese Weise wird die inhomogene Verbreiterung des Linienprofils signifikant reduziert. Bei Kollimation des Atomstrahls auf einen Winkel β kann die Reduktion der Dopplerbreite durch den Faktor $\sin(\beta/2)$ abgeschätzt werden. Dies gilt für einen Atomstrahl allerdings nicht exakt, da die Verteilung transversaler Geschwindigkeiten im Allgemeinen nicht mehr der Maxwell-Verteilung (Gl. 2.23) gehorcht. Vielmehr muss die Verteilung aus einer Integration über alle möglichen Abstrahlwinkel der Atome errechnet werden. Eine weitere Reduktion der Dopplerbreite bei mehrstufigen Anregungsprozessen wird dadurch erreicht, dass die verschiedenen Anregungslaser in einer derartigen Weise gegenläufig eingestrahlt werden, dass sich die Photonenimpulse der verschiedenen Laserfrequenzen zu einem möglichst kleinen resultierenden Gesamtphotonenimpuls addieren. Aus Gl. 2.21 ergibt sich, dass die Frequenzabhängigkeit von Γ_D auch als Abhängigkeit vom Photonenimpuls geschrieben werden kann. Für die spektrale Breite ist bei der instantan erfolgenden Absorption von mehreren Photonen nach dieser Betrachtung der resultierende Impuls maßgeblich.

2.3 Linienformen im N-Niveau-System

Viele Effekte in der mehrfach resonanten Anregung eines Atoms lassen sich nicht durch die simple mehrfache Anwendung eines Zwei-Niveau-Systems beschreiben, da sie durch die kohärente Kopplung der Niveaus an die Lichtfelder entstehen. Die folgende Darstellung beschränkt sich auf eine semiklassische Beschreibung, mit der ein Großteil der entscheidenden Effekte berücksichtigt wird. Hierbei wird das Atom quantenmechanisch, das Lichtfeld aber klassisch als Welle behandelt. Die Herleitungen folgen im Wesentlichen der Zusammenfassung in [Nör99] und den Ausführungen in [Sho90, Blu96].

2.3.1 Wechselwirkung zwischen Atom und Lichtfeld

Das Lichtfeld wird als ebene Welle der Frequenz ω , der Amplitude ε und der Polarisation \mathbf{e} angesetzt, die sich in Richtung eines Wellenvektors \mathbf{k} ausbreitet:¹

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{e} |\varepsilon| \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi) = \frac{1}{2} [\mathbf{e} |\varepsilon| e^{i\xi} + \mathbf{e}^* |\varepsilon| e^{-i\xi}] \quad (2.27)$$

mit $\xi = \mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi$. Per definitionem sei der Ort des Atoms $\mathbf{r} = 0$ und die Phase $\phi = 0$. Die Beschreibung eines Laserfeldes wird die Integration über mögliche Frequenzen und Polarisationen enthalten:

$$\mathbf{E}(t) = \frac{1}{2} \int_{\lambda} \varepsilon_{\lambda}(t) [\mathbf{e}(\lambda) e^{-i\omega_{\lambda} t} + \mathbf{e}^*(\lambda) e^{+i\omega_{\lambda} t}] \quad . \quad (2.28)$$

Hierbei kennzeichnet der Parameter λ sowohl mögliche Polarisationen als auch Frequenzen. Ein Atom wird durch den Zustandsvektor $|\Psi\rangle$ beschrieben, der nach den ungestörten Eigenzuständen $|\psi_n\rangle$ der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}^A |\psi_n\rangle = E_n^A |\psi_n\rangle \quad (2.29)$$

entwickelt werden kann:

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) e^{-i\zeta_n(t)} |\psi_n\rangle \quad . \quad (2.30)$$

Hierbei kennzeichnen $c_n(t)$ und $\zeta_n(t)$ die Entwicklungskoeffizienten und ihre Phasen, die je nach Anfangsbedingungen festgelegt werden müssen.

Die Wechselwirkung zwischen einem Laserfeld und dem Übergang zwischen zwei Eigenzuständen des Atoms $|\psi_n\rangle$ und $|\psi_m\rangle$ wird durch die potentielle Energie Ω eines Dipols mit dem Moment \mathbf{d}_{nm} im elektrischen Feld dargestellt:

$$\Omega = \frac{|\mathbf{d}_{nm} \cdot \mathbf{E}|}{\hbar} \quad , \quad (2.31)$$

wobei Ω auch als Rabi-Frequenz bezeichnet wird. Das Dipolmoment \mathbf{d}_{nm} entsteht durch Anwendung des Dipoloperators $\hat{\mathbf{d}} = -e \hat{\mathbf{r}}$ auf $|\psi_m\rangle$ und anschließende Projektion auf $|\psi_n\rangle$

$$\mathbf{d}_{nm} = \langle \psi_n | -e \hat{\mathbf{r}} | \psi_m \rangle \quad , \quad (2.32)$$

und wird im Ortsraum geschrieben als

$$\mathbf{d}_{nm} = -e \int d^3r \psi_n^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \psi_m(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.33)$$

Für das Quadrat des Dipolmoments gilt in einem Zwei-Niveau-System und einem Ensemble von Atomen beliebiger Orientierung:

$$\mathbf{d}_{nm}^2 = \frac{\pi \epsilon_0 \hbar c^3}{\omega_{nm}^3} A_{nm} \quad ; \quad (2.34)$$

¹Variablenamen von Vektoren werden fettgedruckt.

hier ist A_{nm} der Einstein-Koeffizient und ω_{nm} die Übergangsfrequenz zwischen beiden Zuständen. Durch Quadrierung von Gl. 2.31 und Verwendung von $I = \frac{1}{2}\epsilon_0 c |\mathbf{E}|^2$ ergibt sich mit Gl. 2.34 ein Zusammenhang zwischen der Rabi-Frequenz und dem Einstein-Koeffizient:

$$\Omega^2 = \frac{\lambda^3}{2\pi \hbar c} I A_{nm} = \frac{I}{2I_{\text{sat}}} A_{nm}^2 \quad \text{mit} \quad (2.35)$$

$$I_{\text{sat}} = \frac{\pi \hbar c}{\lambda^3} A_{nm} \quad . \quad (2.36)$$

Hier wurde wieder die Definition der Sättigungsintensität aus Gl. 2.16 benutzt.

Der Hamilton-Operator lässt sich für das durch Einstrahlen eines Lichtfeldes gestörte Atom als Summe des ungestörten Operators und des Wechselwirkungspotentials schreiben:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}^A + \hat{H}^I(t) = \hat{H}^A - \frac{1}{2} \sum_{n < m} \int_{\lambda} \varepsilon_{\lambda}(t) \hat{\mathbf{d}}_{nm} \cdot [\mathbf{e}(\lambda) e^{-i \omega_{\lambda} t} + \mathbf{e}^*(\lambda) e^{+i \omega_{\lambda} t}] \quad . \quad (2.37)$$

Prinzipiell wird hier über die vollständige Basis an ungestörten Eigenzuständen $\psi_{n,m}$ summiert, so dass alle dazugehörigen $\hat{\mathbf{d}}_{nm}$ berücksichtigt werden müssen. Die Wechselwirkung trägt allerdings nur signifikant bei, wenn die Laserfrequenzen ω_{λ} in der Nähe der entsprechenden Übergangsfrequenzen ω_{nm} liegen. Daher wird die Summe nur über die relevanten Zustandspaare ausgeführt.

Wenn die Lösung der Schrödinger-Gleichung für das gestörte Atom weiterhin als Entwicklung nach den Eigenzuständen des ungestörten Atoms geschrieben wird, so setzt diese Näherung voraus, dass die eingestrahelten Lichtfelder schwach sind und die Eigenenergien des atomaren Anregungsspektrums nicht wesentlich verändern. Die Dynamik des Anregungsprozesses kann dann durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\Psi(t)\rangle \quad (2.38)$$

berechnet werden, wobei die Randbedingungen durch den Anfangszustand zum Zeitpunkt $t = 0$ auf der Basis der ungestörten Eigenzustände $|\psi_n\rangle$ bestimmt werden und auch jede zeitabhängige Lösung nach den $|\psi_n\rangle$ entwickelt wird. Hierbei ergibt sich ein lineares Differentialgleichungssystem für die Entwicklungskoeffizienten $c_n(t)$, das durch die geeignete Wahl der Phasen $\zeta_n(t)$ mit Hilfe der *rotating wave approximation* eine durch einfache analytische oder numerische Verfahren lösbare Form erhält. Diese Differentialgleichungen werden auch *Ratengleichungen* genannt.

In der Beschreibung der Wechselwirkung wurden bisher die deterministischen kohärenten Effekte berücksichtigt, aber alle statistischen Prozesse vernachlässigt. Genau dieses Vorgehen ist jedoch im Allgemeinen nicht zulässig, da von den an der Wechselwirkung beteiligten Niveaus spontane Zerfälle in andere Niveaus der Anregungsleiter auftreten. Diese Zerfälle sind von der Besetzung der Zustände, also von $|c_n(t)|^2$, abhängig und damit zunächst nicht im Rahmen der Schrödinger-Gleichung zu behandeln. Auch die Behandlung anderer statistischer Prozesse, die zu einer Phasenstörung führen, wie elastische und inelastische Stöße, kann nicht ohne weiteres in das bestehende Modell eingefügt werden. Zu diesem Zweck wird der *statistische Operator* oder *Dichtematrixoperator* eingeführt. Die Ratengleichungen stellen somit in der Beschreibung von N-Niveau-Systemen nur einen bedeutenden Zwischenschritt dar, der im Rahmen der vorliegenden Ausführungen nicht weiter verfolgt werden soll.

2.3.2 Beschreibung mit Hilfe der Dichtematrix

Die Einführung der Dichtematrix vollzieht den Wechsel von der Behandlung eines einzelnen Atoms mit dem *reinen* Zustand $|\Psi\rangle$ zu einem Ensemble an Atomen, deren durch experimentelle Bedingungen bestimmte Eigenschaften (z.B. Geschwindigkeit, Flugrichtung, etc.) durch den Parameter θ beschrieben werden. Zu Grunde liegt die Wahrscheinlichkeit $\wp(\theta)$, die Atome im Zustand $|\psi(\theta, t)\rangle$ anzutreffen. Hierbei spricht man von einem *gemischten* Zustand, für den man den Dichtematrixoperator

$$\hat{\rho}(t) = \int_{\theta} \wp(\theta) \hat{\rho}(\theta, t) = \int_{\theta} \wp(\theta) |\psi(\theta, t)\rangle\langle\psi(\theta, t)| \quad (2.39)$$

einführt.

Eine Observable des Experiments wird im Allgemeinen durch einen hermiteschen Operator $\hat{A}(\theta, t)$ ausgedrückt. Dessen Erwartungswert im Mittel des gemischten Zustands $\langle\hat{A}(t)\rangle$ beträgt

$$\langle\hat{A}(t)\rangle = \int_{\theta} \wp(\theta) \text{Tr} \left[\hat{\rho}(\theta, t) \hat{A}(\theta, t) \right] . \quad (2.40)$$

Die Koeffizienten der Dichtematrix $\rho_{nm}(t)$ bezüglich einer Orthonormalbasis mit Eigenzuständen $|\psi_n\rangle$ werden mittels

$$\rho_{nm}(t) = \langle\psi_n|\hat{\rho}(t)|\psi_m\rangle = \int_{\theta} \wp(\theta) c_n(\theta, t) c_m^*(\theta, t) \quad \text{mit} \quad c_n(\theta, t) = \langle\psi_n|\psi(\theta, t)\rangle \quad (2.41)$$

errechnet. Hieraus ergibt sich, dass die Diagonalelemente $\rho_{nn}(t)$ die Besetzung des Zustands n darstellen, während die Nichtdiagonalelemente $\rho_{nm}(t)$ die Kohärenz zwischen den Zuständen n und m widerspiegeln.

Auf Basis der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (Gl. 2.38) kann für die Dichtematrix $\hat{\rho}(\theta, t)$ die Bewegungsgleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(\theta, t) = \frac{i}{\hbar} \left(\hat{\rho}(\theta, t) \hat{H}(\theta, t) - \hat{H}(\theta, t) \hat{\rho}(\theta, t) \right) = -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}(\theta, t), \hat{\rho}(\theta, t) \right] \quad (2.42)$$

hergeleitet werden. Hierbei handelt es sich - abgesehen von der Einführung eines gemischten Zustands - um eine zu den Ratengleichungen äquivalente Formulierung. Hilfreich ist die Konstruktion des Liouville-Operators $\hat{\mathcal{L}}(\theta, t)$, mit dem sich Gl. 2.42 als

$$\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(\theta, t) = -i \hat{\mathcal{L}}(\theta, t) \hat{\rho}(\theta, t) \quad (2.43)$$

schreiben lässt. In einer beliebigen Matrixdarstellung lautet die Formulierung:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{nm}(\theta, t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_{j,k} \mathcal{L}_{nmjk}(\theta, t) \rho_{jk}(\theta, t) \quad \text{mit} \quad (2.44)$$

$$\mathcal{L}_{nmjk}(\theta, t) = H_{mj}(\theta, t) \delta_{nk} - H_{km}(\theta, t) \delta_{jn} . \quad (2.45)$$

Statistische Prozesse auf Grund von spontanen Zerfällen, inelastischen Streuprozessen oder Ionisation lassen sich nun leicht in die Matrixformulierung (Gl. 2.44) der Bewegungsgleichungen für die Dichtematrix eingliedern, sofern sie zu zufälligen Zeiten erfolgen und unabhängig von der Vorgeschichte des Atoms sind. Zunächst ist zu berücksichtigen, dass durch Übergänge aus dem Zustand j die Population im Zustand m mit einer Rate R_{jm} zunimmt. Dies gilt nur für die Diagonalelemente der Dichtematrix¹:

$$\sum_{j,k} \Gamma_{mnjk}^{\text{Zunahme}} \rho_{jk} := \delta_{mn} \sum_j R_{jm} \rho_{jj} \quad . \quad (2.46)$$

Ein zweiter Term beschreibt in ähnlicher Weise die Abnahme der Population im Zustand m mit der Rate R_{mj} :

$$\sum_{j,k} \Gamma_{mnjk}^{\text{Abnahme}} \rho_{jk} := -\delta_{mn} \sum_j R_{mj} \rho_{mm} \quad . \quad (2.47)$$

Die Abnahme der Kohärenz zwischen den Zuständen m und n erfolgt symmetrisiert mit der halben Rate und gilt nur für Nichtdiagonalelemente:

$$\sum_{j,k} \Gamma_{mnjk}^{\text{Dekohärenz}} \rho_{jk} := -\frac{1}{2}(1 - \delta_{mn}) \sum_j (R_{mj} + R_{nj}) \rho_{mn} \quad . \quad (2.48)$$

Auch die Phasenstörung durch elastische Stöße kann hier berücksichtigt werden, wird aber im Folgenden vernachlässigt. Ausgehend von Gl. 2.44 und 2.45 können nun alle Terme in einem Tensor $\Gamma_{mnjk}^{\text{Gesamt}}$ zusammengefasst und geschickt weiter vereinfacht werden, so dass analog zu H_{mn} eine Matrix Γ_{mn} verwendet wird:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{nm} &= -\frac{i}{\hbar} \sum_{j,k} \mathcal{L}_{nmjk} \rho_{jk} - \sum_{j,k} \Gamma_{mnjk}^{\text{Gesamt}} \rho_{jk} \\ &= -\frac{i}{\hbar} \sum_n (H_{mj} \rho_{nj} - \rho_{mj} H_{jn}) \\ &\quad - \Gamma_{mn} \rho_{mn} + \delta_{mn} \sum_j R_{jm} \rho_{jj} \quad . \end{aligned} \quad (2.49)$$

Der Term $\Gamma_{mn} \rho_{mn}$ beschreibt mit der Definition

$$\Gamma_{mn} := \frac{1}{2} \sum_j (R_{mj} + R_{nj})$$

die Populationsabnahme für $m = n$ und die Kohärenzabnahme für $m \neq n$. Trivialerweise verschwinden die Diagonalelemente der Relaxationsmatrix R_{jj} .

2.3.3 N-Niveau-System

Die Differentialgleichungen 2.49 für die Dichtematrix sollen nun auf eine N -Niveau-Anregungsleiter angewendet werden, das mit $N - 1$ Lasern gekoppelt sei. Für jedes

¹Um die Übersichtlichkeit der folgenden Ausführungen zu wahren, wird die Abhängigkeit von θ und t nicht mehr explizit ausgeschrieben.

Niveau sollen die spontanen Zerfälle gegenüber den Zerfällen durch inelastische und elastische Stöße dominieren. Die spontanen Zerfälle aus dem Niveau m erfolgen entweder mit der Rate γ_m in einen Dunkelzustand oder mit der Rate Γ_m in den nächstniedrigeren Zustand. Die Raten des Zerfalls in einen nächstniedrigeren Zustand werden durch die Einsteinschen A -Koeffizienten ausgedrückt. Diese sind für die Zustände der Anregungsleiter im Allgemeinen bekannt; für die Zerfälle in Dunkelzustände genügt die Summe A_m^{dunkel} . Im Falle des obersten Niveaus wird auch die Ionisation als Dunkelzustand behandelt. Die Stärke der Kopplung G_m zwischen den Zuständen m und $m+1$ wird durch die halbe Rabi-Frequenz quantifiziert. Somit gelten

$$\begin{aligned} \sum_j R_{mj} &= \Gamma_m + \gamma_m \\ \sum_j R_{jm} \rho_{jj} &= \Gamma_{m+1} \rho_{m+1,m+1} \end{aligned} \quad (2.50)$$

$$\Gamma_m = A_{m,m-1} \quad (2.51)$$

$$\gamma_m = A_m^{\text{dunkel}} + \delta_{mN} \gamma_{\text{Io}} \quad (2.52)$$

$$G_m = \frac{\Omega_m}{2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{I_m}{2I_{m,\text{sat}}}} A_{m+1,m} \quad (2.53)$$

Gemäß der Schrödinger-Gleichung 2.37 für das Atom mit Wechselwirkung nach Gl. 2.37 hat der Hamilton-Operator in Matrixschreibweise die Form

$$H = i \begin{pmatrix} \ddots & G_{m-2} & 0 & 0 & 0 \\ G_{m-2} & \Delta_{m-1} & G_{m-1} & 0 & 0 \\ 0 & G_{m-1} & \Delta_m & G_m & 0 \\ 0 & 0 & G_m & \Delta_{m+1} & G_{m+1} \\ 0 & 0 & 0 & G_{m+1} & \ddots \end{pmatrix} .$$

Hierbei ist Δ_m die Verstimmung des m -ten Lasers von der Übergangsfrequenz ω_m des Übergangs $m \rightarrow m+1$. Mit diesen Definitionen ist es nun möglich, anhand Gl. 2.49 Bewegungsgleichungen für die Dichtematrixelemente des beschriebenen N -Niveau-Systems herzuleiten:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_{jk} \mid_{j \geq k} &= \left[i \sum_{l=k}^{j-1} \Delta_l - \frac{1}{2} (\Gamma_j + \Gamma_k + \gamma_j + \gamma_k) \right] \rho_{jk} + \delta_{jk} \Gamma_{k+1} \rho_{k+1,k+1} \\ &\quad - iG_{k-1} \rho_{j,k+1} - iG_k \rho_{j,k+1} + iG_{j-1} \rho_{j-1,k} + iG_j \rho_{j+1,k} \end{aligned} \quad (2.54a)$$

$$\frac{d}{dt} \rho_{jk} \mid_{k < j} = \frac{d}{dt} \rho_{kj}^* \quad (2.54b)$$

Ergänzt wird dieses Differentialgleichungssystem durch die Gleichungen für die Population der Fallenzustände P_k und die Zahl der Ionen P_{Io} :

$$\frac{d}{dt} P_{k-1} = \gamma_k \rho_{kk} \quad \text{mit } k \in \{2, 3, \dots, N\} \quad , \quad (2.55)$$

$$\frac{d}{dt} P_{\text{Io}} = \gamma_{\text{Io}} \rho_{NN} \quad (2.56)$$

In der Nachbildung des Experiments resultiert die Abhängigkeit der Dichtematrixelemente von experimentellen Parametern θ und der Zeit t aus der Abhängigkeit der Dopplerverschiebung

von der Bewegung des Atoms ($\Delta_m(\theta)$)¹, sowie der Abhängigkeit der Kopplungsstärke von der Laserleistung am Ort der Wechselwirkung ($G_m(t)$).

Die Lösung der Differentialgleichungen 2.54 kann nur mit Verfahren der numerischen Integration erfolgen. Eine Berücksichtigung komplexer experimenteller Parameter θ und vieler verschiedener Verstimmungen $\delta\nu_m$ zur Bestimmung von Linienprofilen der mehrfach-resonanten Anregung bedeutet somit einen erheblichen Rechenaufwand, da die Lösung für jeden Satz von θ und Verstimmungen $\delta\nu_m$ neu erfolgen muss.

Das herausragendste Merkmal von mehrfach-resonanten Linienprofilen ist die direkte Kopplung von zwei oder mehreren Schritten über die Summe der Anregungsfrequenzen $\sum \nu_m$ an ein oberes Niveau. Abhängig von der Breite eines oder mehrerer Zwischenzustände bleibt die Anregungswahrscheinlichkeit des oberen Niveaus weitgehend erhalten, wenn die Summe der Anregungsfrequenzen erhalten wird. Dies führt zu starken *Diagonalresonanzen* in den Linienprofilen, deren Lage im Frequenzraum durch $\sum \delta\nu_m = 0$ beschrieben wird.

Ein Beispiel für ein Linienprofil der mehrfach resonanten Ionisation zeigt Abb. 2.2. Die Parameter für die Berechnung dieses Profils gemäß Gl. 2.54 und 2.56 finden sich in Tab. 2.1

¹Im Folgenden wird für die experimentelle Verstimmung eines Anregungslasers die Bezeichnung $\delta\nu_m$ verwendet, um von der vom Atom erfahrenen, durch die jeweilige Dopplerverschiebung veränderten Verstimmung $\Delta_m(\theta)$ zu unterscheiden.

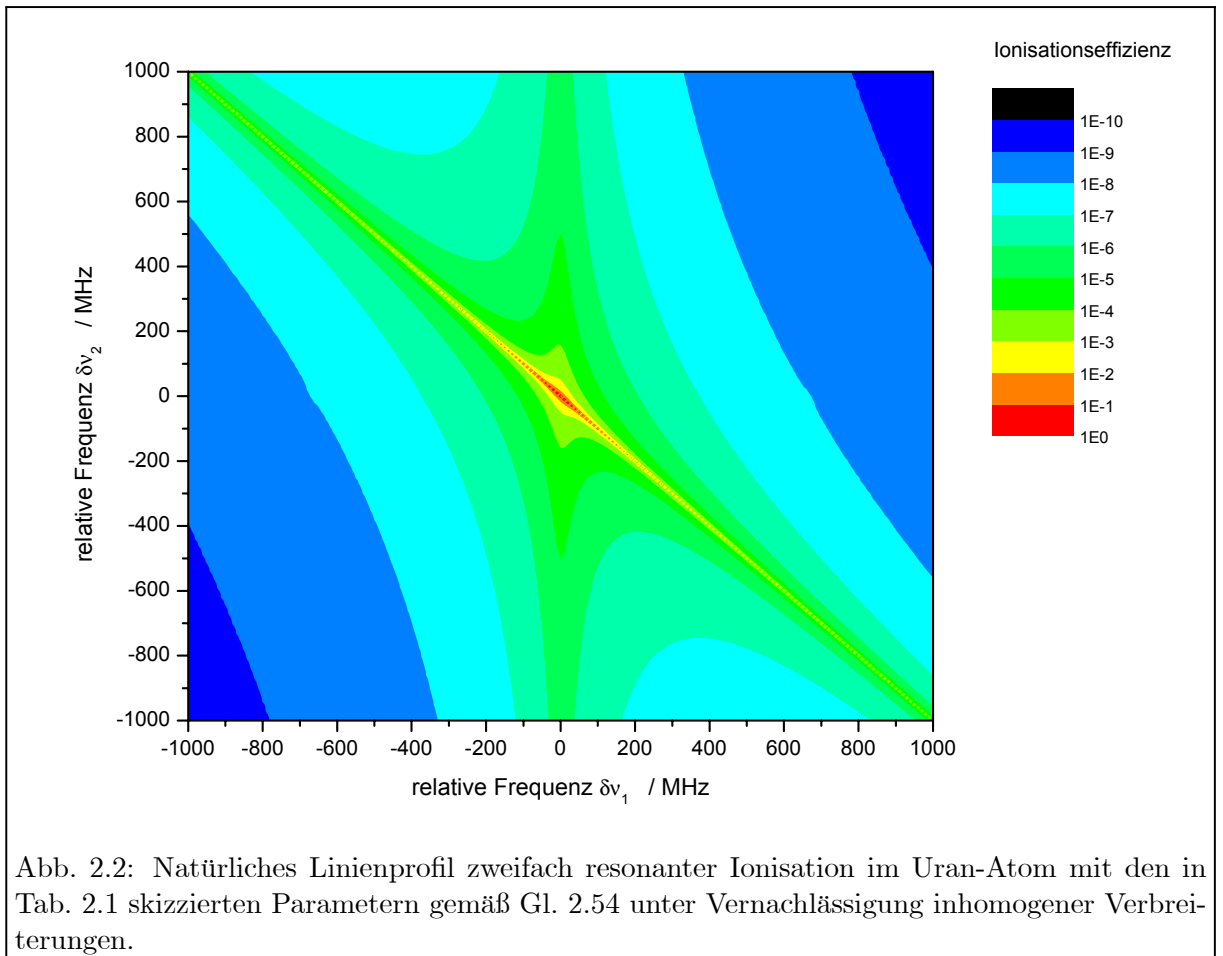


Tabelle 2.1: Parameter für die Berechnung des zweidimensionalen Linienprofils in Abb. 2.2. Die Gleichverteilung der Übergangsstärken auf den Zerfall in das untere Niveau und in den Dunkelzustand bei beiden Anregungsschritten entspricht einem angenommenen Verzweigungsverhältnis von 1:1.

Parameter	$A_{1,0}$	$A_{2,1}$	A_1^{dunkel}	A_2^{dunkel}	γ_{Io}
Wert / MHz	$1/2 \cdot 55$	$1/2 \cdot 2$	$1/2 \cdot 55$	$1/2 \cdot 2$	0.1

und entsprechen den für die ersten zwei Schritte des in Abschnitt 8.3 beschriebenen Uran-Anregungsschemas angenommenen Werten. Es wurde ein gaußförmiges Laserstrahlprofil ange-
 setzt, dessen Intensität weit unter der jeweiligen Sättigungsintensität liegt. Die Berechnungen
 wurden nur für eine Geschwindigkeits- und Winkelklasse durchgeführt, so dass keine Effekte
 inhomogener Linienverbreiterung enthalten sind. Aus Abb. 2.2 wird ersichtlich, dass die Dia-
 gonalresonanz weitaus stärker ausgeprägt ist als die Resonanzen bei Verstimmung nur einer
 der beiden Frequenzen. Die Form des Linienprofils entlang der Diagonalresonanz entspricht
 einem Lorentz-Profil und weist als Breite die natürliche Linienbreite des ersten Anregungszu-
 stands auf. Wird die erste Frequenz auf der Resonanz festgehalten und nur die zweite Frequenz
 verstimmt, ergibt sich ein Lorentz-Profil mit der Breite des zweiten Anregungszustands. Im
 umgekehrten Fall jedoch resultiert ein deutlich schmaleres Profil als die natürlichen Linien-
 formen beider Übergänge. Der Grund hierfür liegt darin, dass durch Verstimmen der ersten
 Frequenz sowohl die Ein- als auch die Zwei-Photonen-Resonanz verlassen wird und damit die
 verbleibende Ionisationseffizienz noch stärker abfällt. Für eine ausführliche Diskussion der durch
 die Dichtematrix zu errechnenden Linienprofile mehrfach-resonanter Anregung sei auf [Noe99]
 verwiesen.

2.4 Isotopieverschiebung

Für die Verschiebung der Energielage eines atomaren Anregungsniveaus bei einer Veränderung
 der Massenzahl des Isotops ist die Ladungs- und Massenverteilung des Atomkerns verantwortlich.
 Gegenüber der absoluten Energielage atomarer Niveaus von einigen eV und damit einigen
 100 THz ist dieser Effekt, der üblicherweise 100 MHz bis 10 GHz beträgt, eine nur gering-
 fügige Änderung. Dennoch wird er bei Einstrahlung entsprechend schmalbandigen (~ 1 MHz)
 Laserlichts zum entscheidenden Faktor für die Isotopenselektivität in der hochauflösenden Re-
 sonanzionisation.

Die Isotopieverschiebung eines atomaren Niveaus zwischen zwei Isotopen mit den Massen m_A
 und $m_{A'}$ wird definiert als die Differenz der Anregungsenergien ν vom jeweiligen Grundzustand
 des Isotops:

$$\delta\nu_{A,A'} = \nu_{A'} - \nu_A \quad . \quad (2.57)$$

Diese ursprüngliche Definition ist identisch mit der Verschiebung der absoluten Energielage
 ($\delta\nu_{A,A'}^{\text{LIS}}$, *level isotope shift*) und ist zu unterscheiden von einer Verschiebung eines zu spezi-
 fizierenden Übergangs in das betreffende Niveau ($\delta\nu_{A,A'}^{\text{TIS}}$, *transition isotope shift*).

Die Isotopieverschiebung wird üblicherweise in zwei Beiträge aufgeteilt, die unterschiedliche

Ursachen haben [Kin84]:

$$\delta\nu_{A,A'} = \delta\nu_{A,A'}^{\text{MS}} + \delta\nu_{A,A'}^{\text{FS}} \quad . \quad (2.58)$$

Der Masseneffekt $\delta\nu_{A,A'}^{\text{MS}}$ resultiert aus der Variation der Kernmasse zwischen den Isotopen und besitzt damit eine Abhängigkeit von den Massen m_A und $m_{A'}$:

$$\delta\nu_{A,A'}^{\text{MS}} = K^{\text{MS}} \frac{m_{A'} - m_A}{m_A m_{A'}} \quad . \quad (2.59)$$

Die Masseneffektkonstante K^{MS} lässt sich wiederum als Summe zweier Beträge darstellen:

$$K^{\text{MS}} = K^{\text{NMS}} + K^{\text{SMS}} \quad . \quad (2.60)$$

Hierbei berücksichtigt der normale Masseneffekt K^{NMS} denjenigen Beitrag zur Isotopieverschiebung, der in einem Einelektronensystem durch die Änderung der reduzierten Masse zustande käme. Dieser lässt sich durch

$$K^{\text{NMS}} = m_e \nu_A \frac{m_A}{m_A + m_e} \quad (2.61)$$

aus der Elektronenmasse m_e und der Anregungsfrequenz ν_A berechnen. Der spezifische Masseneffekt K^{SMS} hingegen, der aus den Änderungen der Korrelation aller Elektronenimpulse resultiert, kann nur mit Hilfe numerischer Methoden abgeschätzt, aber keineswegs genau vorhergesagt werden. Allenfalls für sehr leichte Atome mit entsprechend wenigen Freiheitsgraden ist eine Berechnung möglich.

Der Feldeffekt $\delta\nu_{A,A'}^{\text{FS}}$ beruht auf der Variation der Ladungsdichteverteilung in den Atomkernen der verschiedenen Isotope. Hüllenelektronen erfahren am Kernort abhängig vom Isotop ein unterschiedliches elektrisches Potential. Der Unterschied in der Kernladungsdichteverteilung lässt sich durch eine Entwicklung nach geraden Potenzen der Änderung des mittleren Kernladungsradius beschreiben, von denen höhere Ordnungen nur geringfügig beitragen, da die Elektronenwellenfunktion innerhalb des Kerns quasi konstant bleibt. Somit lässt sich der Feldeffekt als Produkt aus einer Feldeffektkonstante K^{FS} und der Änderung des mittleren quadratischen Kernladungsradius $\delta\langle r^2 \rangle_{AA'}$ schreiben:

$$\delta\nu_{A,A'}^{\text{FS}} = K^{\text{FS}} \delta\langle r^2 \rangle_{AA'} \quad . \quad (2.62)$$

Die Abhängigkeit der Isotopieverschiebung von Kernmasse und Kernladungsverteilung lässt sich demnach als

$$\delta\nu_{A,A'} = K^{\text{MS}} \frac{m_{A'} - m_A}{m_A m_{A'}} + K^{\text{FS}} \delta\langle r^2 \rangle_{AA'} \quad (2.63)$$

zusammenfassen. Hieraus ergibt sich, dass aus einem Satz von mindestens zwei Isotopieverschiebungen für ein gewähltes Anregungsniveau die Konstanten des Masseneffekts und des Feldeffekts aus einer linearen Regression bestimmt werden können, sofern die Änderungen des quadratischen Kernladungsradius für die beteiligten Isotope bekannt sind.

Im Spektrum des Uran-Atoms wurden eine Vielzahl an Isotopieverschiebungen gemessen. Die umfangreichsten Daten bilden systematische Auswertungen von Hohlkathodenspektren, die Daten zu Isotopieverschiebungen bezüglich ^{234}U von einigen Hundert Anregungszuständen [Eng80] und bezüglich ^{235}U von über tausend Anregungszuständen [Bla68,Bla76] lieferten. Die

Genauigkeiten dieser Messungen liegen bei ca. 150 MHz. Die Isotope ^{233}U und ^{236}U wurden auf Grund der Notwendigkeit, speziell angereicherte Proben zu verwenden, nur für eine sehr limitierte Zahl an Energieniveaus untersucht [Ana92, Oba02]. Auch zu hochangeregten Zuständen mit Energien größer als 4 eV, die fast nur laserspektroskopisch erfasst werden können, liegen nur sehr wenig Isotopieverschiebungsdaten vor; zudem ist die Auflösung hier durch die Linienbreite der Anregungslaser auf ca. 600 MHz begrenzt [Miy01].

Viele der vorhandenen Daten sind zur Ermittlung von Kernladungsradien der verschiedenen Uran-Isotope herangezogen worden [Raj77, Auf87, Ana92]. Auf Grund signifikanter Konfigurationsmischungen sind diese Rechnungen jedoch mit einer großen Unsicherheit behaftet. Erst ein Vergleich mit anderen unabhängigen Methoden zur Ermittlung der Kernladungsradien hat in der letzten Zeit zu einer Bestimmung mit größerer Genauigkeit und Richtigkeit geführt [Ell98].

2.5 Hyperfeinstruktur

Die Hyperfeinstruktur, eine zusätzliche Aufspaltung der Feinstruktur-niveaus im atomaren Spektrum, entsteht durch Wechselwirkung der höheren elektromagnetischen Multipolmomente des Atomkerns mit der Elektronenhülle. Die Voraussetzungen für höhere elektromagnetische Multipolmomente des Kerns und damit für einen nicht verschwindenden Kernspin sind in der Regel nur bei Kernen ungerader Massenzahl gegeben. Nur einige Kerne mit ungerader Protonen- und Neutronenzahl bilden hier eine Ausnahme. Die Wechselwirkung zwischen Kern und Elektronenhülle kann durch eine Kopplung des Hüllendrehimpulses \mathbf{J} und des Kernspins \mathbf{I} zu einem Gesamtdrehimpuls \mathbf{F} beschrieben werden¹. Gemäß den gruppentheoretischen Regeln der Drehimpulskopplung ergibt sich für F der Wertebereich

$$|J - I| < F < J + I \quad . \quad (2.64)$$

Dies entspricht einer Aufspaltung des Feinstruktur-niveaus in $n = \min(2J + 1, 2I + 1)$ Hyperfeinstruktur-niveaus, wenn die Beträge der Drehimpulse in Einheiten von \hbar angegeben werden.

Die Energieverschiebung eines Hyperfeinstruktur-niveaus gegenüber der ursprünglichen Feinstruktur-energie wird durch eine störungstheoretische Behandlung berechnet. Von der Multipolentwicklung des Kernfeldes tragen hierbei aus Paritätsgründen nur die magnetischen Momente ungerader Potenz und die elektrischen Momente gerader Potenz bei. Für die meisten Anwendungen genügt eine Beschränkung auf die niedrigsten beiden Terme: das magnetische Dipolmoment μ_I und das elektrische Quadrupolmoment Q . Die Energieverschiebung wird somit durch

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{HFS}} &= \frac{A}{2} C + \frac{B}{4} \frac{\frac{3}{2} C (C + 1) - 2I (I + 1) J (J + 1)}{(2I - 1) (2J - 1) I J} \\ C &= F (F + 1) - J (J + 1) - I (I + 1) \end{aligned} \quad (2.65)$$

beschrieben. Der erste Term berücksichtigt die Wechselwirkung des Magnetfeldes der Elektronenhülle am Kernort \overline{B}_0 mit dem magnetischen Dipolmoment $\vec{\mu}_I$, so dass der *Intervallfaktor* A sich zu

$$A = \frac{\mu_I \mu_K \overline{B}_0}{I J} \quad (2.66)$$

¹Normalgedruckte Variablenamen (J, I, F) bezeichnen die Beträge der zugehörigen Vektoren ($\mathbf{J}, \mathbf{I}, \mathbf{F}$).

ergibt, wobei

$$\vec{\mu}_I = \frac{\mu_I \mu_K \mathbf{I}}{\hbar I} \quad \text{und} \quad \mu_K = \frac{e \hbar}{2m_p} \quad (2.67)$$

gilt. Hierbei wird μ_K als das Kernmagneton bezeichnet. Der zweite Term von Gl. 2.65 stellt die Quadrupolkopplung dar, die durch die Wechselwirkung des elektrischen Feldgradienten der Hüllenelektronen am Kernort $(\partial^2 V_z / \partial z^2)|_0$ mit dem elektrischen Quadrupolmoment Q zustande kommt. Für die *Quadrupolkopplungskonstante* B gilt

$$B = \left(\frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2} \right) |_0 e Q_s \quad , \quad (2.68)$$

wobei e die Elementarladung bezeichnet.¹

Bei elektrischen Dipolübergängen zwischen Hyperfeinmultipletts wird die Oszillatorstärke des Übergangs zwischen den verschiedenen möglichen Übergängen aufgeteilt; ein Hyperfeinübergang ist somit immer schwächer als der Übergang zwischen den unaufgespaltenen Feinstruktur-niveaus, der in einem Nachbarisotop ohne Hyperfeinstruktur beobachtet wird. Die relative Stärke eines Hyperfeinübergangs $(J, F) \rightarrow (J', F')$ kann durch

$$S(F, F', J, J') = \frac{(2F+1)(2F'+1)}{2I+1} \left\{ \begin{array}{ccc} J' & F' & I \\ F & J & 1 \end{array} \right\}^2 \quad (2.69)$$

berechnet werden. Die sogenannten $6j$ -Symbole in Gl. 2.69 sind Clebsch-Gordon-Koeffizienten, die sich aus der gruppentheoretischen Behandlung der Drehimpulskopplung ergeben. Die Formeln für die Berechnung können beispielsweise [Sob91] entnommen werden. Die Summe aller möglichen relativen Oszillatorstärken ergibt wieder 1. Von den so berechneten relativen Übergangsstärken wird nur dann abgewichen, wenn die durch die Multiplizitäten vorgegebene Besetzung der einzelnen Hyperfeinniveaus durch äußere Einflüsse, wie beispielsweise durch *optisches Pumpen* mit zirkularer Polariation des Laserlichts, aus dem Gleichgewicht gebracht wird.

Auf Grund des Kernspins $I = 7/2$ und den üblicherweise hohen Drehimpuls-Quantenzahlen J der Anregungsniveaus sorgt die Hyperfeinstruktur-Wechselwirkung für eine Aufspaltung der ^{235}U -Niveaus in zumeist acht Komponenten, was in der Anregung von Übergängen zu einer beachtlichen Komplexität des Spektrums führt. Zusammen mit Untersuchungen zur Lage von Energieniveaus im Uran-Spektrum wurde, auf Grund der Zielsetzung einer Laser-Isotopenanreicherung von ^{235}U , auch dessen Hyperfeinstruktur vermessen. Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen lag im Bereich niederenergetischer Anregungszustände ($E \approx 2 \text{ eV}$) gerader Parität, da diese mit gängigen kontinuierlichen Lasersystemen durch Laser-induzierte Fluoreszenz (LIF) detektiert werden konnten. Eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse gibt [Avr94]. Die Hyperfeinaufspaltung des Grundzustands von ^{235}U wurde mit einer Radiofrequenz-LIF-Technik sehr präzise bestimmt [Chi79]. Weitere Studien wurden für Niveaus im Bereich von $E \approx 4 \text{ eV}$ durchgeführt [Wor79, Avr86, Oba02]. Für alle anderen Anregungszustände des komplexen Uran-Spektrums liegen gegenwärtig keine Informationen vor.

¹Hier wird zwischen dem elektrischen Quadrupolmoment Q und seiner Projektion in Richtung des Kernspins Q_s unterschieden.

Kapitel 3

Ionisationsprozesse

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die Eigenschaften der Anregung atomarer Energieniveaus beschrieben. Ähnlich entscheidend wie die effiziente und selektive Anregung ist für die hochauflösende Resonanzionisations-Massenspektrometrie die effiziente Ionisation eines angeregten Atoms. Hierfür steht die Ausnutzung verschiedener Prozesse zur Verfügung, die im vorliegenden Kapitel diskutiert werden sollen. Neben der Ionisation eines hochangeregten Rydberg-Zustandes durch Anlegen eines elektrischen Felds und die nichtresonante Photoionisation liegt der Schwerpunkt der Betrachtung im Prozess der Autoionisation. Hierbei werden diskrete Zustände mit einer Energie über dem Ionisationslimit des Atoms angeregt, die dann in einen ionischen Zustand des Atoms zerfallen. Dieser Effekt kann weitaus effizienter erfolgen als die nichtresonante Photoionisation. Die resultierenden komplexen Linienformen bei der Anregung autoionisierender Zustände werden im letzten Abschnitt dieses Kapitels behandelt.

3.1 Feldionisation

Ein Atom, das sich in einem hochangeregten Rydberg-Zustand befindetet, kann durch Anlegen eines elektrischen Felds ionisiert werden [Lit78a]. Im einfachen "Sattelpunkt-Modell" führt das Hinzutreten eines elektrischen Feldes zum Coulomb-Potential des Atomrumpfes zu einer Veränderung des für das gebundene Elektron effektiven Potentials. Zustände, deren Energie über dem Maximum des effektiven Potentials liegen, sind nicht mehr gebunden und führen zur Ionisation. In einer eindimensionalen Darstellung mit dem Abstand vom Kern r kann das für das Bindungselektron effektive Potential zu

$$W(r) = IP - \frac{Z_{\text{eff}} e^2}{4\pi \epsilon_0 r} - E e r \quad (3.1)$$

abgeschätzt werden. Hierbei stellen IP das Ionisationspotential, Z_{eff} die effektive Ladungszahl des Atomrumpfes, ϵ_0 die Permeabilitätskonstante des Vakuums, e die Elektronladung und E die Stärke des äußeren elektrischen Felds dar. Dieses Potential ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt. Das Maximum dieses Potentials liegt bei

$$W_{\text{max}} = IP - 2\sqrt{\frac{Z_{\text{eff}} e^3}{4\pi \epsilon_0}} \sqrt{E} =: IP - K_{\text{FI}}\sqrt{E} \quad . \quad (3.2)$$

Die Konstante K_{FI} ist spezifisch für das betrachtete Atom und muss bei komplexen Atomen experimentell ermittelt werden. Studien an verschiedenen Elementen haben gezeigt, dass dieses Modell die experimentelle Ionisationsschwelle auch bei komplexen Atomen gut beschreibt, sofern Zustände mit verschwindender magnetischer Quantenzahl m_l angeregt werden [Kle83, Coo78, Gal88]. Bei nichtverschwindender m_l wirkt eine Zentrifugalbarriere der Ionisation entgegen, so dass die Schwelle erhöht wird [Ste75, Gal77].

Eine andere, äquivalente Betrachtungsweise der Feldionisation sieht im Anlegen eines elektrischen Felds eine Störung des Atomrumpfs, die zu einer Mischung zwischen angeregten und ionischen Zuständen und damit zur Ionisation führt. Der hierbei bedeutsame Aspekt liegt darin, dass in dieser störungstheoretischen Betrachtung Feldionisation und Autoionisation verwandt scheinen: In der Feldionisation wirkt die Störung am Atomrumpf und entsteht durch ein elektrisches Feld, während bei der Autoionisation die Störung von einer Konfigurationsmischung herrührt. Dies wird in Abschnitt 3.3.1 weitergehend diskutiert.

Die Anwendung der Feldionisation wird bei hochauflösender Resonanzionisation im Allgemeinen nicht favorisiert, da große elektrische Felder in der Wechselwirkungsregion auch für eine nicht zu vernachlässigende Stark-Aufspaltung und -Verschiebung der Rydberg-Niveaus sorgen, die eine effiziente und selektive Anregung verhindern würde. Andererseits kann aber auch nicht in Rydberg-Zustände mit beliebig hoher Hauptquantenzahl und daraus resultierender Nähe zur Ionisationsschwelle angeregt werden, um dadurch große elektrische Felder zu vermeiden, da die Übergangsstärken A_{nm} mit steigender Hauptquantenzahl sehr klein werden. Bei der Anregung von Rydberg-Zuständen wird daher in der Regel ein weiterer, leistungsstarker Laser zur nichtresonanten Photoionisation verwendet.

3.2 Nichtresonante Photoionisation

Die nichtresonante Photoionisation eines angeregten atomaren Niveaus besteht in der Nachschaltung eines weiteren leistungsstarken Lasers zum Anregungsprozess. Wenn die Gesamtenergie der Anregungslaser und des Ionisationslasers die Ionisationsschwelle übersteigen, kann das Atom mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ionisiert werden.

Die Dynamik des Ionisationsprozesses kann analog zum Anregungsprozess in Abschnitt 2.2.2 mit Hilfe einer Rategleichung betrachtet werden [Let87]. Die Population eines angeregten Niveaus N_k sei gesättigt und erreicht somit die Hälfte der Gesamtpopulation: $N_k = N/2$. Es bestehe eine konstante Wahrscheinlichkeit und damit eine feste Rate der Ionisation P_i , so dass für die

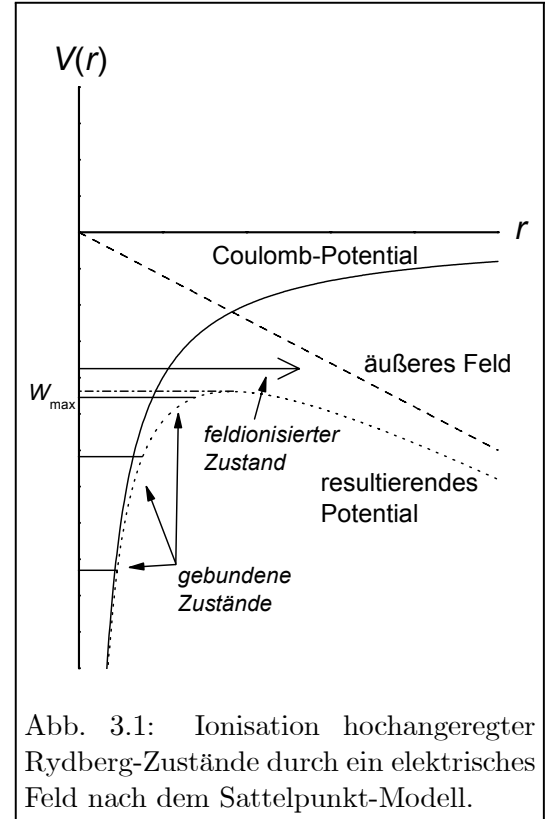


Abb. 3.1: Ionisation hochangeregter Rydberg-Zustände durch ein elektrisches Feld nach dem Sattelpunkt-Modell.

Zeitabhängigkeit der Zahl der ionisierten Atome gilt:

$$\frac{dN_i}{dt} = P_1 N_k = P_1 \frac{N}{2} \quad . \quad (3.3)$$

Die Lösung von Gl. 3.3 lautet mit der Anfangsbedingung $N_i(0) = 0$

$$N_i(t) = N \left(1 - e^{-\frac{P_1}{2}t}\right) \quad . \quad (3.4)$$

Im Experiment wird N_i nach einer endlichen Zeit t_{exp} betrachtet. Die Größe $P_1 t_{\text{exp}}$ ist hierbei proportional zur Ionisationswahrscheinlichkeit für ein Atom in der Zeit t_{exp} und kann durch einen Wirkungsquerschnitt σ_i und die Photonenflussdichte des Ionisationslasers Φ_i ausgedrückt werden:

$$P_1 t_{\text{exp}} =: \sigma_i \Phi_i \quad . \quad (3.5)$$

Gl. 3.4 wird dann zu

$$N_i(\Phi_i) = N \left(1 - e^{-\frac{\sigma_i}{2}\Phi_i}\right) \quad . \quad (3.6)$$

Mit Gl. 3.6 wird also das Sättigungsverhalten der nichtresonanten Photoionisation beschrieben, welches signifikant von dem Verhalten angeregter Zustände abweicht. Ein Vergleich mit Abschnitt 2.2.2 und Gl. 2.14 zeigt, dass der zentrale Unterschied in der Relaxation des oberen Zustands liegt, die bei der nichtresonanten Ionisation nicht stattfindet.

Die Gleichung 3.6 kann zur experimentellen Bestimmung von Wirkungsquerschnitten der Photoionisation genutzt werden [Nyg75,Car76,Jan76,Bur88]. Typische Werte für σ_i liegen bei 10^{-16} bis 10^{-20} cm^2 , so dass zur Sättigung hohe Photonenflüsse benötigt werden. Aus diesem Grund ist die nichtresonante Photoionisation eines hochangeregten Zustands bei gleicher Laserleistung effizienter, da die Photonenflüsse bei kleineren Photonenenergien zunehmen.

Für Rydberg-Zustände mit der Hauptquantenzahl n und der Energie E kann der Wirkungsquerschnitt nach [Sob91] zu

$$\sigma_{i,n} = \frac{64\pi}{3\sqrt{3}} \alpha \left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)^3 \frac{a_0^2}{n^5} \quad (3.7)$$

abgeschätzt werden, wobei α die Feinstrukturkonstante und a_0 den Bohrschen Radius darstellt. Für eine gegebene Rydberg-Serie ist das Maximum von $\sigma_{i,n}^{\text{max}} \approx 0.34 n a_0^2$ bei $\hbar\omega = E/n^2$ erreicht.

3.3 Autoionisation

3.3.1 Prinzip und Eigenschaften

Im Wasserstoff-Atom erscheint das Kontinuum, d.h. die Zusammenfassung aller Zustände, bei denen ein Elektron völlig frei vom Rest des Atoms wird, spektroskopisch flach und ohne Strukturen. Sobald mit der Gesamtenergie der Anregungslaser die Ionisationsschwelle erreicht wird, können im Experiment Ionen detektiert werden, deren Fluss dann nur noch monoton abfallend von der Anregungsenergie abhängt. In komplexen Atomen werden jedoch auch bei Anregungsenergien über der Ionisationsschwelle diskrete Strukturen in Form einer Erhöhung des

Ionisationsquerschnitts beobachtet. Diese Strukturen, die meist in Peakformen mit charakteristischen Breiten im GHz- bis in den THz-Bereich auftreten, werden *autoionisierende Resonanzen* genannt. Die Ursache für diesen ungewöhnlichen Ionisationsprozess liegt in Konfigurationsmischungen zwischen Anregungszuständen der Elektronenhülle des vollständigen Atoms und Zuständen des Systems Ion + Elektron ("Kontinuum").

Das Vorhandensein von diskreten Anregungszuständen der vollständigen Elektronenhülle mit Energien über der Ionisationsschwelle wird meist durch eine Anregung mehrerer Elektronen erklärt. Hieraus wird auch verständlich, dass autoionisierende Resonanzen insbesondere bei Atomen mit komplexer Hüllenstruktur auftreten. In diesem Bild besteht der Prozess der Autoionisation in einer Abgabe der Anregungsenergie anderer Elektronen an das Valenzelektron, das sich dadurch vom Restatom lösen kann.

Die Wirkungsquerschnitte der Autoionisation können gegenüber denen der nichtresonanten Photoionisation um mehrere Größenordnungen überhöht sein, wenn die spektrale Linienbreite nicht wesentlich größer als die spektrale Breite des Anregungslasers ist. Für die Autoionisation von Gadolinium mit kontinuierlichen Lasern wurde ein Wirkungsquerschnitt von $1.6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$ gemessen [Bus03]. Eine vergleichbare Effizienz ist, wie im vorigen Abschnitt deutlich wurde, bei nichtresonanter Ionisation selbst mit hohen Laserleistungen nicht erreichbar. Hieraus ergibt sich die außerordentliche Attraktivität dieses Ionisationsprozesses für die Resonanzionisation. Charakteristisch für eine autoionisierende Resonanz ist die asymmetrische spektrale Form, die bei isolierten Resonanzen durch das sogenannte *Fano-Profil* beschrieben wird. Besonders komplex und nicht mehr durch ein einfaches Fano-Profil beschreibbar wird die Linienform dann, wenn nicht nur Mischungen zwischen einem diskreten Anregungszustand des Atoms und dem Kontinuum auftreten, sondern mehrere diskrete Anregungszustände mit innerhalb ihrer Linienbreiten übereinstimmenden Gesamtenergien in Wechselwirkung zueinander treten.

Im Folgenden soll eine theoretische Beschreibung der Linienform autoionisierender Resonanzen über zwei verschiedene Methoden erarbeitet werden: Die "klassische" Beschreibung anhand der Störungstheorie geht auf Fano zurück und resultiert im Fano-Profil als Linienform für die oben erwähnte einfache Wechselwirkung zwischen einem diskreten Zustand und einem Kontinuum [Fan61]. Die auch in anderen Bereichen, z.B. in der Kernphysik, angewandte *K*-Matrix-Theorie hingegen erfasst zusätzlich auch die gegenseitige Wechselwirkung zwischen mehreren Zuständen.

3.3.2 Klassische Beschreibung

Der Zugang zu der Wechselwirkung zwischen einem diskreten Anregungszustand $|\varphi\rangle$ und den Kontinuumszuständen $|\varepsilon\rangle$ erfolgt hier über degenerierte, zeitunabhängige Störungstheorie [Fan61, Con98]. Hierbei wird die Wellenfunktion des neuen Zustands $|E\rangle$ mit der Energie E als Überlagerung von $|\varphi\rangle$ und $|\varepsilon\rangle$ ausgedrückt:

$$|E\rangle = a_\varphi |\varphi\rangle + \int |\varepsilon\rangle b_\varepsilon d\varepsilon \quad . \quad (3.8)$$

Ziel der Herleitung ist die Bestimmung der Koeffizienten a_φ und b_ε . Zunächst muss über alle Kontinuumszustände integriert werden. Die ungestörten Zustände seien Eigenzustände des ungestörten Hamilton-Operators H_0 , der in den Komponenten $H_{\varphi\varphi}$ und $H_{\varepsilon\varepsilon'}$ diagonalisiert

werden kann:

$$H_0 \begin{pmatrix} |\varphi\rangle \\ |\varepsilon\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{\varphi\varphi} & 0 \\ 0 & H_{\varepsilon\varepsilon'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\varphi\rangle \\ |\varepsilon\rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_\varphi |\varphi\rangle \\ \varepsilon |\varepsilon\rangle \end{pmatrix} . \quad (3.9)$$

Die Wechselwirkung wird nun über die Einführung eines Potentials V und dem gestörten Hamilton-Operator $H = H_0 + V$ "angeschaltet". Hieraus resultiert mit der Annahme eines einzigen diskreten Zustands und der hermiteschen Eigenschaften des Wechselwirkungspotentials die Eigenwert-Gleichung

$$H \begin{pmatrix} a_\varphi |\varphi\rangle \\ \int |\varepsilon\rangle b_\varepsilon d\varepsilon \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} H_{\varphi\varphi} & V_\varepsilon^* \\ V_\varepsilon & H_{\varepsilon\varepsilon'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_\varphi |\varphi\rangle \\ \int |\varepsilon\rangle b_\varepsilon d\varepsilon \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} a_\varphi |\varphi\rangle \\ \int |\varepsilon\rangle b_\varepsilon d\varepsilon \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

oder, durch Multiplikation mit den komplementären $\langle\varphi|$ und $\langle\varepsilon|$, die Gleichungen

$$E_\varphi a_\varphi + \int V_\varepsilon^* b_\varepsilon d\varepsilon = E a_\varphi \quad (3.11)$$

$$V_\varepsilon a_\varphi + \varepsilon b_\varepsilon = E b_\varepsilon . \quad (3.12)$$

Die Auflösung von Gl. 3.12 hat die divergierende Form

$$b_\varepsilon = \frac{V_\varepsilon a_\varphi}{E - \varepsilon} \quad (3.13)$$

zur Folge, so dass die Divergenz als

$$\frac{1}{E - \varepsilon} = \wp \frac{1}{E - \varepsilon} + Z(E) \delta(E - \varepsilon) \quad (3.14)$$

geschrieben werden muss. Der erste Term kennzeichnet damit, wenn über $d\varepsilon$ integriert wird, den Hauptwert des Integrals, während die eigentliche Polstelle mit der Funktion $Z(E)$ absepariert wird. Einsetzen in Gl. 3.11 ergibt

$$E_\varphi + \wp \left\{ \int \frac{|V_\varepsilon|^2}{E - \varepsilon} d\varepsilon \right\} + Z(E) |V_\varepsilon|^2 = E . \quad (3.15)$$

Wird das Hauptwertintegral durch die Funktion

$$F(E) = \wp \left\{ \int \frac{|V_\varepsilon|^2}{E - \varepsilon} d\varepsilon \right\} \quad (3.16)$$

ausgedrückt, so erhält man

$$Z(E) = \frac{E - E_\varphi - F(E)}{|V_\varepsilon|^2} . \quad (3.17)$$

Die Koeffizienten b_ε sind somit vorläufig bestimmt; a_φ erhält man aus der Normierung:

$$\langle \tilde{E} | E \rangle = a_\varphi^*(\tilde{E}) a_\varphi(E) + \int b_\varepsilon^*(\tilde{E}) b_\varepsilon(E) d\varepsilon = \delta(\tilde{E} - E) . \quad (3.18)$$

Wird das vorläufige Ergebnis für b_ε in Gl. 3.18 eingesetzt, ergibt sich für $|a_\varphi(E)|^2$ die Gleichung

$$a_\varphi^*(\tilde{E}) \left[1 + \int d\varepsilon V_\varepsilon^* \left\{ \frac{1}{\tilde{E} - \varepsilon} + Z(\tilde{E}) \delta(\tilde{E} - \varepsilon) \right\} V_\varepsilon \left\{ \frac{1}{E - \varepsilon} + Z(E) \delta(E - \varepsilon) \right\} \right] \times \\ \times a_\varphi(E) = \delta(\tilde{E} - E) \quad . \quad (3.19)$$

Hier soll nur das Ergebnis für $|a_\varphi(E)|^2$ angegeben und zur genauen Verfolgung der Zwischenschritte auf die einschlägige Literatur verwiesen werden:

$$|a_\varphi(E)|^2 = \frac{|V_E|^2}{|E - E_\varphi - F(E)|^2 + \pi^2 |V_E|^4} \quad . \quad (3.20)$$

Die Koeffizienten $a_\varphi(E)$ zeigen somit eine klare Abhängigkeit von der Energie, woraus zu folgern ist, dass die Eigenwert-Gleichung 3.10 für verschiedene E erfüllt ist. Dies kann aufgefasst werden als eine Aufweitung des ursprünglich diskreten Energiezustands $|\varphi\rangle$ mit der Energie E_φ in ein kontinuierlich verteiltes Band an Zuständen $|E\rangle$. Unter der Annahme, dass $F(E)$ in der Nähe von E_φ konstant sei, streuen die Zustände $|E\rangle$ in ihrer Energie um eine Zentralenergie $E_0 = E_\varphi - F(E)$. Die Energieabhängigkeit der Verteilungskoeffizienten $|a_\varphi(E)|^2$ erhält die Form einer Lorentz-Kurve mit der Breite $\Gamma = \pi |V_E|^2$:

$$|a_\varphi(E)|^2 = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma/2}{|E - E_0|^2 + (\Gamma/2)^2} \quad . \quad (3.21)$$

Damit sind die Koeffizienten a_φ und b_ε bestimmt, aber es wurden noch keine Aussagen über den Wirkungsquerschnitt beim Übergang in eine solche Resonanz gemacht. Diese verlangen den Vergleich der Dipolmatrixelemente als Maß für die Stärke der Übergänge zwischen einem Anfangszustand $|i\rangle$ und dem reinen Kontinuum $|\varepsilon\rangle$ auf der einen Seite und dem gemischten Zustand $|E\rangle$ auf der anderen Seite:

$$R = \frac{|\langle E | \hat{d} | i \rangle|^2}{|\langle \varepsilon | \hat{d} | i \rangle|^2} = \frac{a_\varphi \left| \langle \varphi | \hat{d} | i \rangle + \int b_\varepsilon \langle \varepsilon | \hat{d} | i \rangle d\varepsilon \right|^2}{|\langle \varepsilon | \hat{d} | i \rangle|^2} \quad . \quad (3.22)$$

Mit Gl. 3.13 und 3.14 kann man weiter schreiben:

$$R = \frac{|a_\varphi|^2 \langle \varepsilon | \hat{d} | i \rangle}{|\langle \varepsilon | \hat{d} | i \rangle|^2} + \wp \left\{ \int V_\varepsilon \frac{\langle \varepsilon | \hat{d} | i \rangle}{E - \varepsilon} d\varepsilon \right\} + V_\varepsilon Z(\varepsilon) \left| \langle \varepsilon | \hat{d} | i \rangle \right|^2 \quad . \quad (3.23)$$

Mit der Definition eines energetisch verschobenen Zustands

$$|\Phi\rangle := |\varphi\rangle + \wp \left\{ \int V_\varepsilon \frac{\hat{d} |\varepsilon\rangle}{E - \varepsilon} d\varepsilon \right\} \quad (3.24)$$

wird Gl. 3.23 vereinfacht zu:

$$R = |a_\varphi|^2 \frac{\langle \Phi | \hat{d} | i \rangle}{\langle \varepsilon | \hat{d} | i \rangle} + V_\varepsilon Z(\varepsilon) \left| \langle \varepsilon | \hat{d} | i \rangle \right|^2 \quad . \quad (3.25)$$

Durch die Parametrisierungen

$$\epsilon : = \frac{2(\epsilon - E_0)}{\Gamma} := Z(\epsilon) \pi \quad (3.26)$$

$$q : = \frac{1}{\pi V_\epsilon} \frac{\langle \Phi | \hat{d} | i \rangle}{\langle \epsilon | \hat{d} | i \rangle} \quad (3.27)$$

ergeben sich die Zusammenhänge

$$|a_\varphi|^2 = \frac{1}{\pi^2 V_\epsilon^2 (\epsilon^2 + 1)} \quad (3.28)$$

$$R = |a_\varphi|^2 |\pi V_\epsilon q + \pi V_\epsilon \epsilon|^2 \quad (3.29)$$

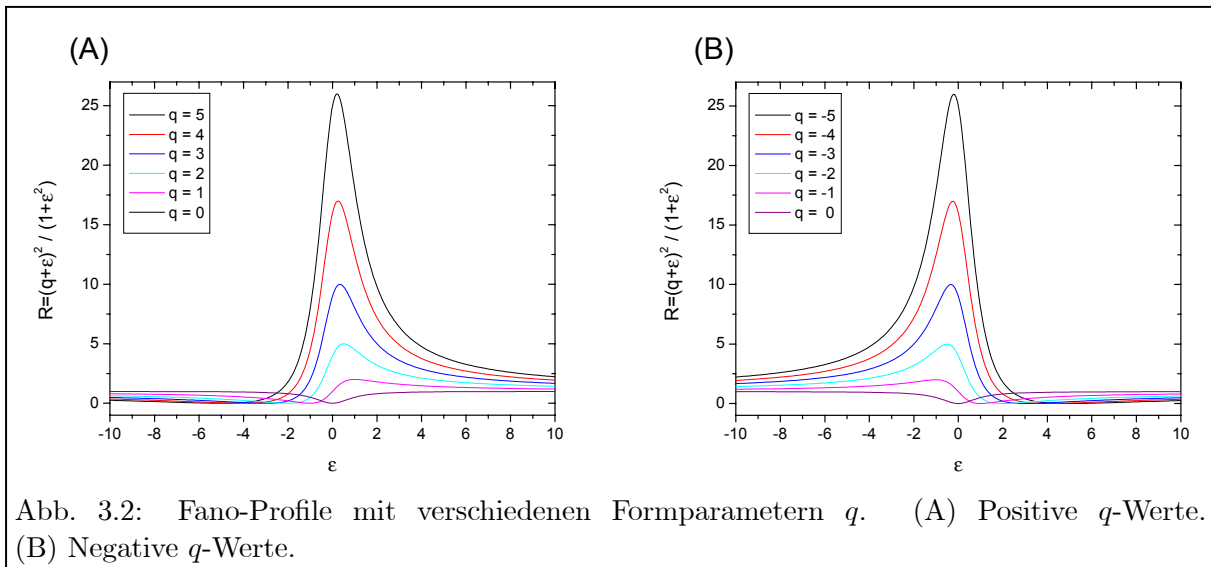
und damit

$$R = \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} . \quad (3.30)$$

Diese Gleichung ist als Fano-Formel bekannt. Oft ist es nützlich, reale Energien ϵ und Peakbreiten Γ in der Formel sichtbar zu machen:

$$R = \frac{[(q\Gamma/2) + (\epsilon - E_0)]^2}{(\epsilon - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} . \quad (3.31)$$

Gl. 3.30 beschreibt eine Schar an Kurven mit charakteristischen Eigenschaften, die in Abb. 3.2 illustriert sind. Der Parameter q bestimmt die Form der Resonanz, die auf der einen Seite bei $\epsilon = -q$ das Minimum $R = 0$, auf der anderen Seite für alle $q \neq 0$ bei $\epsilon = 1/q$ ein Maximum aufweist. Maximum und Minimum werden mit einer konstruktiven und einer destruktiven Interferenz zwischen den beiden Übergangsamplituden in das Kontinuum $\langle \epsilon | \hat{d} | i \rangle$ bzw. in den diskreten Zustand $\langle \varphi | \hat{d} | i \rangle$ identifiziert. In der destruktiven Interferenz verschwindet demnach die Übergangswahrscheinlichkeit völlig. Bei $q = 0$ entsteht eine symmetrische Kurve, die nur ein Minimum besitzt (sogenannte *Window-Resonanz*). Die Bedeutung des Formparameters q für den Wirkungsquerschnitt ergibt sich aus einer Betrachtung für $q \gg 1$: Hierbei kann R im



Resonanzfall wegen $\epsilon = 1/q \ll 1$ zu $R = q^2$ abgeschätzt werden. Die Erhöhung des Ionisationsquerschnitts gegenüber der nichtresonanten Photoionisation verläuft somit quadratisch mit dem Formparameter q . Zudem hat R für $q \gg 1$ nahezu die Form einer symmetrischen Lorentz-Kurve.

Die wesentlichen Beschränkungen dieser Herleitung liegen in zwei Annahmen: Erstens wurde von nur einem diskreten Energiezustand ausgegangen, der mit dem Kontinuum in Wechselwirkung tritt. Dies ist oft nicht erfüllt, da die Energieniveaus komplexer Atome oft dicht beieinander liegen und so auch miteinander in Wechselwirkung treten können. Zweitens sollte die Wechselwirkung mit dem Kontinuum, die in $F(E)$ enthalten ist, über die Breite der Resonanz nur unwesentlich von der Energie abhängen. Auch dies ist nicht immer gegeben, da sich autoionisierende Resonanzen über einen außerordentlich großen Energiebereich erstrecken können, in dem das Kontinuum grundsätzlich durchaus variiert. Beide Beschränkungen werden bei einer vollständigen Betrachtung mit Hilfe des K -Matrix-Formalismus aufgehoben.

3.3.3 Streutheorie und K -Matrix

3.3.3.1 Streutheoretische Grundlagen

Die Attraktivität einer Anwendung der Streutheorie auf die Beschreibung autoionisierender Resonanzen liegt vor allem darin, dass diese auch außerhalb der Atomphysik breite Anwendung findet und somit eine gewisse Vereinheitlichung der theoretischen Beschreibung erreicht wird. Vorausgesetzt wird das Vorhandensein einer Schrödinger-Gleichung für das Problem; die Kenntnis der expliziten Lösungen der Gleichung hingegen ist nicht notwendig [Wig46,Wig48]. Die vorliegende Darstellung basiert auf den Ausführungen in [Con98].

In diesem Zugang ist der Ausgangspunkt wieder die Wechselwirkung zwischen einem gebundenen Zustand und dem Kontinuum. Im Sinne der Streutheorie wird das Kontinuum als *offener Kanal*, ein gebundener Zustand als *geschlossener Kanal* bezeichnet. Die Wechselwirkung wird hier als Streuung des Projektils in Form des Valenzelektrons am Target in Form des Ions interpretiert. Die Streuung ist für eine negative unendliche Zeit $t \rightarrow -\infty$ nicht existent (Kontinuum), findet bei endlichen Zeiten statt (gebundener Zustand) und hinterlässt das Kontinuum verändert für Zeiten $t \rightarrow +\infty$. So gesehen richtet sich der Blick auf die Struktur des Kontinuums (also der ionischen Zustände), die durch den Einfluss eines streuenden Valenzelektrons verändert wird. Der Prozess der Autoionisation nimmt zwar streng genommen seinen Anfang bei endlichen Zeiten $t \approx 0$ und "endet" bei $t \rightarrow +\infty$, doch die Annahme eines Zustands vor der Wechselwirkung dient der Symmetrie der Betrachtung und ändert nichts an den physikalischen Gegebenheiten. Oft wird in diesem Zusammenhang auch von einem "Halb-Streuproblem" gesprochen [Sho67]. Es sei zudem darauf hingewiesen, dass auch in der störungstheoretischen Herleitung von Fano die Wechselwirkung gezielt "angeschaltet" wird.

In einer beliebigen vollständigen Basis $|\psi_j\rangle$ ist das Element der Streumatrix S_{ba} die Projektion der aus dem Zustand a im Zuge der Wechselwirkung \hat{U} entstandenen Wellenfunktion auf den Zustand b :

$$S_{ba} = \langle \psi_b | \hat{U} | \psi_a \rangle \quad . \quad (3.32)$$

Zunächst wird der Fall von zwei ausreichend voneinander entfernten Teilchen betrachtet. Die Wellenfunktion im Ortsraum $\psi_E(r)$ hat hier die Form

$$r \psi_E(r) = e^{-ikr} - S_E e^{ikr} \quad , \quad (3.33)$$

wobei r die Entfernung der beiden Teilchen und $k = Mu^2/\hbar$ der Wellenvektor mit der reduzierten Masse M und der relativen Geschwindigkeit u sind. Der Index E kennzeichnet die Abhängigkeit von der Energie. S_E sei hier die Darstellung des Streumatrixelements im Ortsraum für den beschriebenen Streuvorgang, d.h. für den Übergang von einem ungestörten in ein gestörtes Kontinuum. Mit Gl. 3.33 werden ein- und auslaufende Kugelwellen dargestellt, deren Betrag als Maß für die Anzahl der Teilchen auf 1 normiert sei. Somit muss auf Grund der Erhaltung der Teilchenzahl $|S_E| = 1$ gelten (*Unitaritätsbedingung*); S kann also als Phase geschrieben werden:

$$S_E = e^{2i\Delta} \quad , \quad (3.34)$$

so dass gilt

$$r \psi_E(r) = e^{-ikr} - S_E e^{ikr} = -2i e^{i\Delta} \sin(kr + \Delta) \quad . \quad (3.35)$$

Die zweite Form der Wellenfunktion betrifft den Fall des gebundenen Zustands, d.h. während der Streusituation. Der Ansatz besteht in einer Produktseparation des energieabhängigen Anteils:

$$\psi_E(r) = \alpha_E \psi(r) \quad . \quad (3.36)$$

Dies bedeutet, dass die Wellenfunktion zum Zeitpunkt der Streuung unabhängig von der Energie immer aus einem energieunabhängigen Wellenfunktion und einer energieabhängigen Amplitude dargestellt werden kann.

3.3.3.2 Resonanter Streuquerschnitt

Um Erkenntnisse über den Wirkungsquerschnitt der Streuung zu gewinnen, werden die beiden Ansätze Gl. 3.33 und 3.36 für die Wellenfunktion des Streusystems bei einem Abstand $r = a$ in Einklang miteinander gebracht. Dieser Abstand muss qualitativ so gewählt werden, dass die Wellenfunktion gerade ihre in zwei Teilchen separierte Form (Gl. 3.33) erhalten hat. Dies bedeutet, dass die Wechselwirkung innerhalb eines Kugelvolumens mit dem Radius a der Entfernung zwischen beiden Streupartnern abgeschlossen sein soll. Für zwei Energien E_1 und E_2 wird das Greensche Oberflächenintegral geschrieben:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \int_F (\psi_{E_2}^* \nabla \psi_{E_1} - \psi_{E_1}^* \nabla \psi_{E_2}) \cdot d\mathbf{F} = (E_1 - E_2) \int_V \psi_{E_1} \psi_{E_2}^* dV \quad . \quad (3.37)$$

Durch Einsetzen von Gl. 3.33 auf der linken Seite und von Gl. 3.36 auf der rechten Seite ergibt sich für kleine ka :

$$\frac{u_1}{u_2} (1 + S_{E_1}) (1 - S_{E_2}^*) + \frac{u_2}{u_1} (1 - S_{E_1}) (1 + S_{E_2}^*) = \frac{2}{i\hbar} (E_1 - E_2) \alpha_1 \alpha_2^* \quad . \quad (3.38)$$

Mit der Definition der R -Matrix

$$S =: \frac{1 + ikaR}{1 - ikaR} \quad \text{und damit} \quad kaR = i \frac{1 - S}{1 + S} \quad (3.39)$$

kann Gl. 3.38 als

$$-R_{E_2} + R_{E_1} = \frac{2}{\hbar} (E_1 - E_2) \frac{\alpha_1}{u_1(1 - S_{E_1})} \frac{\alpha_2^*}{u_2(1 + S_{E_2}^*)} \quad (3.40)$$

geschrieben werden. Durch die Unitarität von S ist R und somit auch die linke Seite von Gl. 3.40 reell; die Länge aR kann später als der Streuradius interpretiert werden. Wenn nun $i\xi_j := \alpha_j/u_j(1 + S_j)$ gesetzt wird, kann gezeigt werden, dass mit

$$\xi_j = \frac{\frac{1}{2}\hbar\xi}{E_j - E_0} \quad (3.41)$$

Gl. 3.40 erfüllt wird, wobei ξ und E_0 unabhängig von der Energie E_j sind. Der Übergang von der S -Matrix zur R -Matrix ist hier für die explizite Lösung notwendig, da S in der Regel keine einfache Polstruktur besitzt [Wig46,Wig48]. Die beiden betrachteten Energien werden nun so zugeordnet, dass ein Streuquerschnitt in Abhängigkeit von einer Energie betrachtet werden kann. Der Fall $j = 1$ wird also mit der zu untersuchenden Streuenergie E und R_E identifiziert, während der Fall $j = 2$ einem unendlichen Streuradius, also nicht stattfindender Wechselwirkung, und R_∞ entspricht. Gl. 3.40 wird dann zu

$$R_E = \frac{\frac{1}{2}\hbar\xi^2}{E - E_0} + R_\infty \quad (3.42)$$

mit den energieunabhängigen Parametern R_∞ und E_0 . Der Wirkungsquerschnitt der betrachteten Streuung ergibt sich aus der Formel

$$\sigma(E) = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \Delta \quad (3.43)$$

Gemäß Gl. 3.34 und 3.39 können die Phasenverschiebung Δ und die R -Matrix über die Beziehung

$$\sin^2 \Delta = \frac{(kaR)^2}{1 + (kaR)^2} \quad (3.44)$$

verknüpft werden. Der Wirkungsquerschnitt erhält so mit $\Gamma = \hbar k a \xi^2 / (1 + (kaR_\infty)^2)$ die Form

$$\sigma(E) = \frac{4\pi}{k^2} \left(\frac{4(kaR_\infty)^2}{1 + (kaR_\infty)^2} + \frac{\Gamma^2 - 4\Gamma ka \frac{E-E_0}{1+(kaR_\infty)^2}}{\Gamma^2/4 + (E - E_0 - \Gamma ka R_\infty/2)^2} \right) \quad (3.45)$$

Auch wenn der zweite Term dieses Zusammenhangs bereits eine funktionale Ähnlichkeit zu Gl. 3.31 hat, erscheinen die Abhängigkeit vom Radius a des Kugelvolumens, in dem die Wechselwirkung stattfinden soll und der unbestimmte Term R_∞ problematisch. Dies entspricht der generellen Abhängigkeit der R -Matrix von a und einer Randbedingung b beim Übergang an der Kugelsphäre, die hier nicht weiter ausgeführt werden soll [Con98]. Eine Betrachtung über die R -Matrix ist auf Grund der mathematischen Eigenschaften nützlich für die spezifische numerische Lösung von Streuproblemen, erlaubt aber keinen generalisierten Zugang zu der Form oder den Eigenschaften der Resonanzen.

3.3.3.3 Einführung und Anwendung der K -Matrix

Einen neuen, direkteren Zugang zu Wirkungsquerschnitten erlaubt die Definition

$$S =: \frac{1 + iK}{1 - iK} \quad (3.46)$$

mit dem für einen offenen Kanal (ein Matrixelement) der Zusammenhang

$$K = \tan \Delta = \tan(\delta + \Delta_0) \quad (3.47)$$

und aus Gl. 3.43

$$\sigma(E) = \frac{4\pi}{k^2} \frac{K^2}{1 + K^2} \quad (3.48)$$

folgt [Lan58,Lan84,Lan85]. Die K -Matrix stellt durch ihre Unabhängigkeit von den Parametern a und b eine fundamentalere Größe als R dar und besitzt zudem anders als S eine einfache Polstruktur [Con98]. Die Phasenverschiebung Δ der Wellenfunktion durch die Streuung wird in einen Anteil δ des Kontinuums und einen Anteil Δ_0 , der von dem diskreten Zustand herührt, aufgespalten. Die folgende Betrachtung ist für elastische Streuung gültig. Angewandt auf elektromagnetische Dipolübergänge bedeutet dies, dass radiative Zerfälle vernachlässigt werden, weil sie wesentlich langsamer ablaufen sollen als der Autoionisationsprozess.

Die Phasenverschiebung in der Nähe einer isolierten Resonanz erhält in Analogie zu fundamentalen Problemen der Quantenmechanik die Form

$$\tan \Delta_0 = \frac{\Gamma/2}{E_0 - E} \quad (3.49)$$

mit charakteristischer Breite Γ und Resonanzenergie E_0 . K kann dadurch mit Hilfe von trigonometrischen Erweiterungen geschrieben werden als

$$K = \frac{\tan \delta + \tan \Delta_0}{1 - \tan \delta \tan \Delta_0} = \frac{(E_0 - E) \tan \delta + \Gamma/2}{(E_0 - E) - (\Gamma/2) \tan \delta} \quad (3.50)$$

Der Wirkungsquerschnitt wird mit Hilfe von Gl. 3.50 zu

$$\sigma(E) = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta \frac{[(E_0 - E) + \Gamma/2 \cot \delta]^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (3.51)$$

Die Definitionen

$$q := \cot \delta \quad , \quad |\tilde{D}|^2 := \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta \quad \text{und} \quad \epsilon := \frac{(E - E_0)}{(\Gamma/2)} \quad (3.52)$$

erlauben es schließlich, Gl. 3.51 in eine zu Gl. 3.30 äquivalente Form zu überführen:

$$\sigma(E) = |\tilde{D}|^2 \frac{(q + \epsilon)^2}{1 + \epsilon^2} \quad (3.53)$$

Über die Definitionen 3.52 und die Gl. 3.49 und 3.47 können wichtige Eigenschaften der Resonanzen im K -Matrix-Ansatz wiedererkannt werden: Die Breite einer Resonanz Γ ist demnach von der Phasenverschiebung Δ_0 des diskreten Zustands abhängig und somit unabhängig vom Anregungspfad, der zum autoionisierenden Zustand führt. Durch den Anregungspfad hingegen wird die Phasenverschiebung des Kontinuums δ und damit über den q -Parameter die Form der Resonanz determiniert [Gan84].

Die teilparametrisierte Form von Gl. 3.51

$$\sigma(E) = |\tilde{D}|^2 \frac{\left(1 + \frac{\Gamma/2}{(E_0 - E)} q\right)^2}{1 + \left(\frac{\Gamma/2}{(E_0 - E)}\right)^2} \quad (3.54)$$

kann nun auf mehrere, wechselwirkende Resonanzen erweitert werden. Gl. 3.49 wird zu

$$\tan \Delta_0 = \frac{\Gamma_1/2}{E_1 - E} + \frac{\Gamma_2/2}{E_2 - E} + \dots \quad , \quad (3.55)$$

und auch die q -Parameter werden für die verschiedenen Resonanzen einzeln ausgeführt [Hei76]. Der Streuquerschnitt für n mit dem gleichen Kontinuum wechselwirkende Resonanzen ergibt sich dann direkt:

$$\begin{aligned} \sigma(E) &= |\tilde{D}|^2 \frac{\left(1 + \frac{\Gamma_1/2}{(E_1 - E)} q_1 + \frac{\Gamma_2/2}{(E_2 - E)} q_2 + \dots\right)^2}{1 + \left(\frac{\Gamma_1/2}{(E_1 - E)} + \frac{\Gamma_2/2}{(E_2 - E)} + \dots\right)^2} \\ &= |\tilde{D}|^2 \frac{\left(1 + \sum_{k=1}^n \frac{\Gamma_k/2}{(E_k - E)} q_k\right)^2}{1 + \left(\sum_{k=1}^n \frac{\Gamma_k/2}{(E_k - E)}\right)^2} \quad . \end{aligned} \quad (3.56)$$

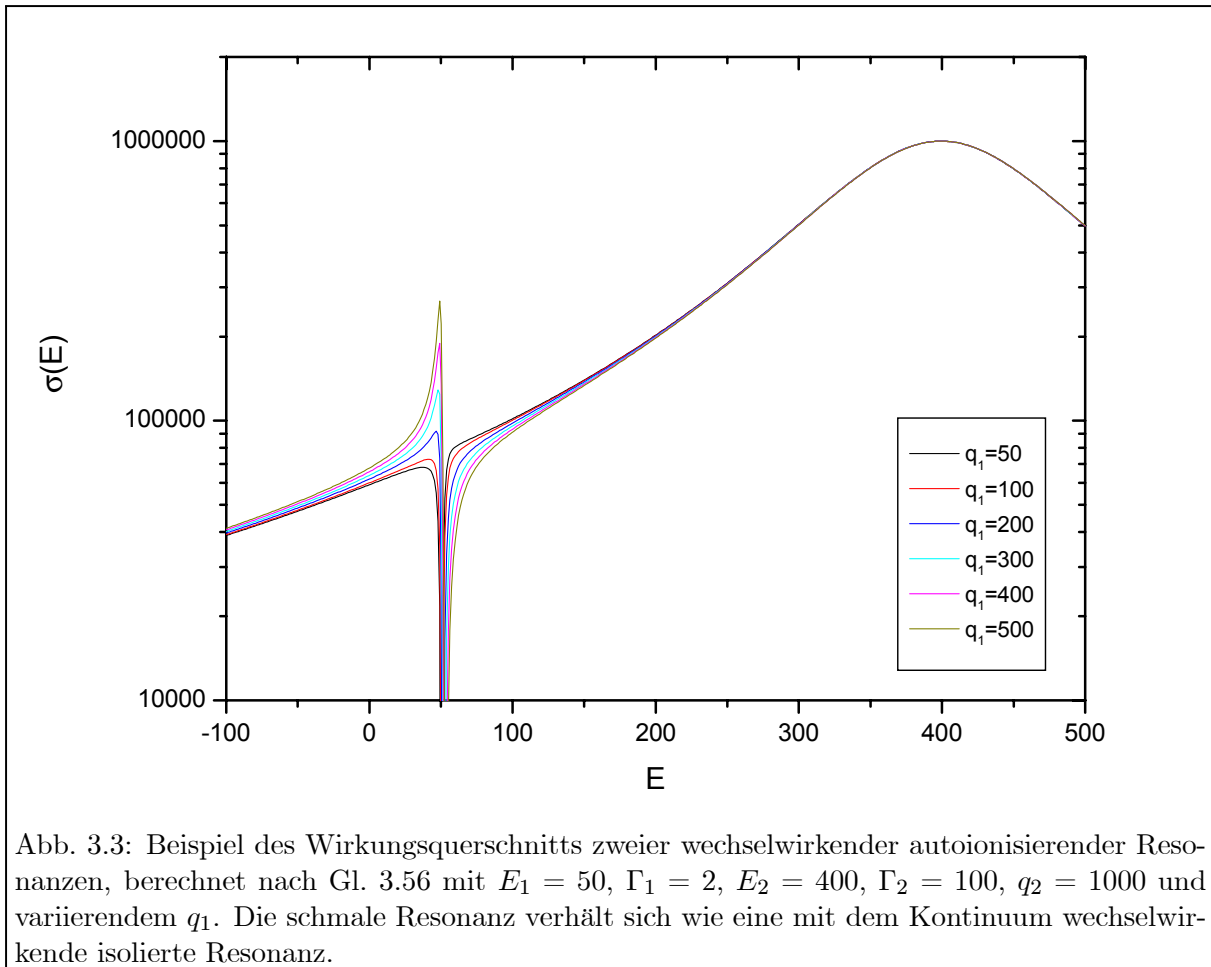
Bemerkenswert ist hier, dass für jede Resonanz nur die drei fundamentalen Parameter der Breite Γ_k , Form bzw. Höhe q_k sowie Resonanzenergie E_k eingehen und keine zusätzliche Gewichtung der Resonanzen zueinander eingeführt wird. Zudem beschreibt Gl. 3.56 nun durch die Verallgemeinerung der Phasenverschiebung auch die Wechselwirkungen der Resonanzen untereinander. Eine schmale Resonanz erhält demnach eine asymmetrische, Fano-ähnliche Form, wenn sie auf der Flanke einer anderen breiten Resonanz sitzt. Form-bestimmend für die schmale Resonanz wird hier bei $q \gg 1$ nur das Verhältnis der q -Parameter beider Resonanzen, nicht der absolute Wert. Die Form der breiten Resonanz wird hierbei kaum verändert. Dieser Effekt kann in Abb. 3.3 abgelesen werden; bei $q_1 = 50$ erscheint die schmale Resonanz wie eine isolierte Window-Resonanz mit verschwindendem q . Demnach wird es bei der Analyse komplexer Spektren mit vielen Resonanzen schwierig, den Einfluss sehr breiter Resonanzen vom Einfluss des Kontinuums zu unterscheiden, wenn das Spektrum keine völlig isolierten Resonanzen enthält, an denen die Wechselwirkung mit dem Kontinuum gesondert studiert werden kann.

Auch in dieser Beschreibung wurde das Kontinuum noch als spektroskopisch flach betrachtet. Eine langsam sich verändernde Struktur des Kontinuums kann jedoch über die Phasenverschiebung Δ eingeführt werden. Hierfür und für die Diskussion von sowohl experimentell erhaltenen als auch theoretisch simulierten Beispielen soll jedoch abermals auf einschlägige Literatur verwiesen werden [Con87a, Con87b, Con98, Gal94].

3.3.4 Sättigungsverhalten

In der Autoionisation wird zunächst angenommen, wie in Abschnitt 3.3.3.3 diskutiert, dass der Prozess des Zerfalls des Niveaus in einen Kontinuumszustand auf einer um Größenordnungen kleineren Zeitskala abläuft als der radiative Zerfall des Niveaus in ein niedrigeres Niveau der Anregungsleiter. Die Breite der Resonanz Γ resultiert damit ausschließlich aus dem Ionisationsprozess. Unter dieser Voraussetzung kann das Sättigungsverhalten einer autoionisierenden Resonanz mit denselben Prämissen behandelt werden wie das der nichtresonanten Photoionisation in Abschnitt 3.2, so dass aus der Sättigungsleistung über Gl. 3.7 direkt der Ionisationsquerschnitt abgeleitet werden kann.

Weitaus komplexer wird das Verhalten jedoch bei äußerst schmalen autoionisierenden Resonanzen. Linienbreiten unter 200 MHz lassen erwarten, dass diese autoionisierenden Zustände



sowohl radiativ als auch ionisierend mit ähnlichen Zeitskalen zerfallen. Somit stellt auch das Sättigungsverhalten eine Mischung aus den Zusammenhängen der Gl. 3.7 und 2.14 dar.

Kapitel 4

Atomstrahlquellen und Massenspektrometrie

Der Schwerpunkt in der Beschreibung der relevanten physikalischen Prozesse der Nachweismethode für Uran-Isotope liegt im Rahmen der vorliegenden Arbeit bei der Anregung und Ionisation, da diese für die gewünschte Isotopenselektivität im Nachweis geringster Uran-Mengen verantwortlich sind. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass die zu messende Probe in freien Atomen in einem gut kollimierten Strahl vorliegt und die dann erzeugten Ionen effizient nachgewiesen werden. Die Atomisation einer Probe im Hochvakuum wird durch Heizen der Probenatome auf Temperaturen von über 2300 K in einer speziellen Probenträgergeometrie erreicht. Die durch Lasereinwirkung entstandenen Ionen werden in einem Quadrupol-Massenspektrometer nach ihrer Masse sortiert und von einem Sekundärelektronenvervielfacher nachgewiesen. Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über den Atomisations- und Massenselektionsprozess in der hier verwendeten Form der hochauflösenden Resonanzionisations-Massenspektrometrie.

4.1 Atomisation

4.1.1 Verdampfungskinetik

Die Verdampfungsrate einer reinen Substanz, ausgedrückt in der pro Flächen- und Zeiteinheit (dA und dt) verdampften Masse m , wird durch die Langmuirsche Gleichung beschrieben [Eic97]:

$$\frac{dm}{dA dt} / \frac{\text{g}}{\text{cm}^{-2} \text{s}} = 5.83 \cdot 10^{-5} p(T) \text{ mbar}^{-1} \sqrt{\frac{M}{T} / \frac{\text{amu}}{\text{K}}} . \quad (4.1)$$

Hierbei stellen p den Dampfdruck der Substanz, M die atomare Masseneinheit der Substanz und T die Temperatur dar. Die Abhängigkeit des Dampfdrucks einer Substanz von der Temperatur, die aus der Boltzmann-Verteilung resultiert, lautet

$$p(T) = b e^{-\frac{W}{kT}} . \quad (4.2)$$

Während die Verdampfungsenergie W und die Boltzmann-Konstante k unabhängig von T sind, kann b noch eine geringfügige Abhängigkeit von der Temperatur enthalten. Im Vergleich der Aktiniden gehört Uran, bedingt durch seine Vielwertigkeit, zu den am wenigsten flüchtigen

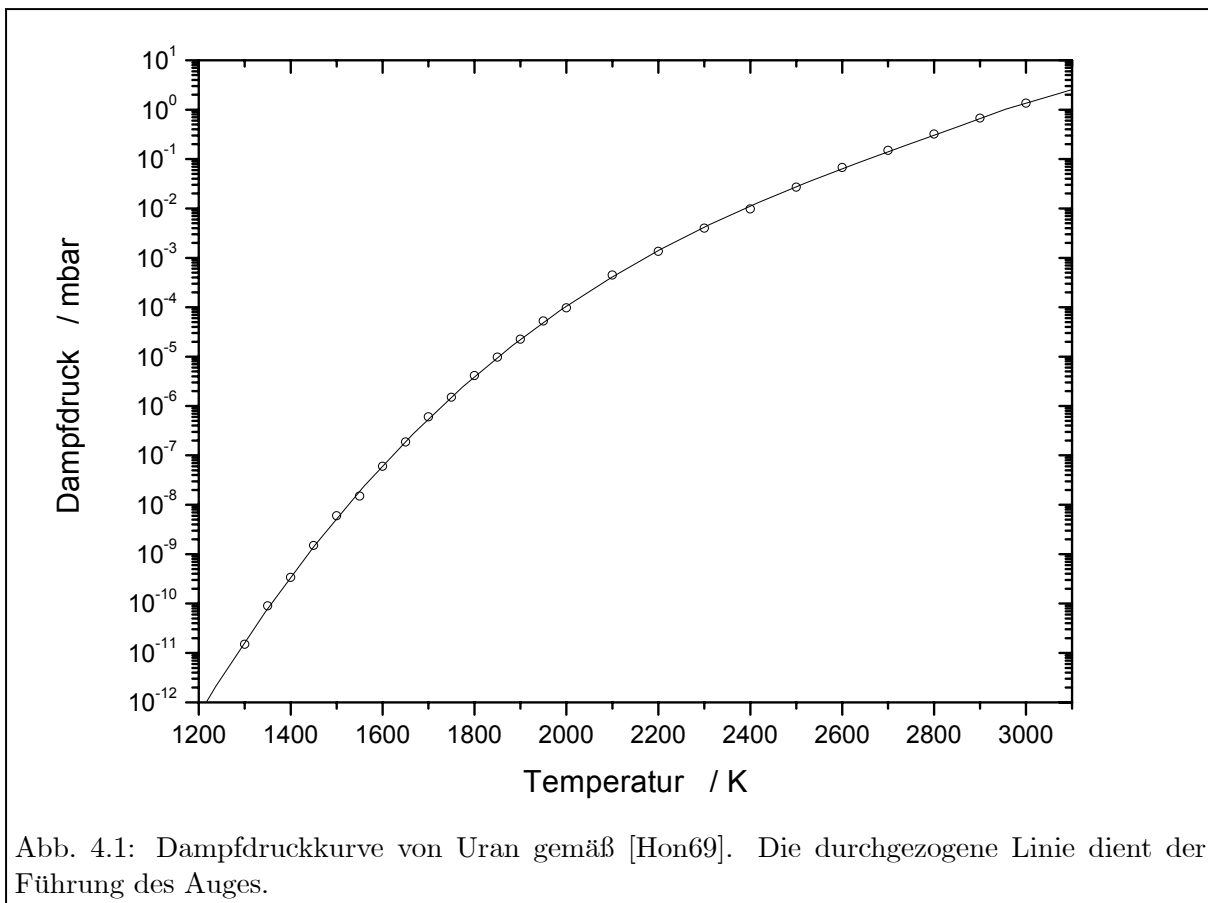


Abb. 4.1: Dampfdruckkurve von Uran gemäß [Hon69]. Die durchgezogene Linie dient der Führung des Auges.

Elementen. Die Dampfdruckkurve von atomarem Uran ist in Abb. 4.1 dargestellt und erlaubt zusammen mit Gl. 4.1 die Abschätzung notwendiger Heiztemperaturen zur Verdampfung einer gewünschten Menge. Hiernach können von einer Fläche $dA = 10 \text{ mm}^2$ bei $T = 2300 \text{ K}$ ca. $30 \mu\text{g}$, entsprechend ca. $8 \cdot 10^{16}$ Uran-Atome pro Stunde verdampft werden. Da dies realistische Abschätzungen der experimentellen Parameter sind, ist das Ergebnis als Richtgröße für eine praktikable Probengröße anzusehen. Allerdings muss beachtet werden, dass die Dynamik der Verdampfung von oxidisch vorliegendem Uran von diesem Verhalten abweichen kann.

4.1.2 Oberflächenionisation

Die Ausbeute an verdampfenden neutralen Atomen kann bei hohen Temperaturen durch die Ionisation der Atome an heißen Oberflächen in der Quellenregion reduziert werden. Bei dieser sogenannten Oberflächenionisation muss die Energie zur Ionisation in Form einer Differenz zwischen der Elektronenaustrittsarbeit Φ der Oberfläche und dem Ionisationspotential IP durch thermische Energie aufgebracht werden. Das Verhältnis zwischen neutralen Atomen n_0 und Ionen n_i wird durch einen Boltzmann-Faktor beschrieben:

$$\frac{n_i}{n_0} = \frac{g_i}{g_0} e^{\frac{\Phi - IP}{kT}} \quad . \quad (4.3)$$

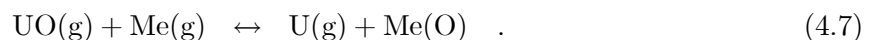
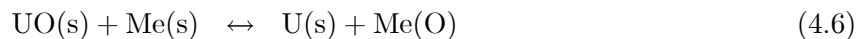
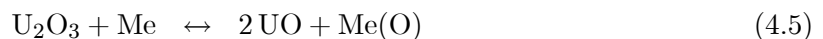
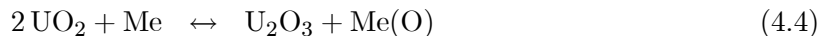
Das Verhältnis der statistischen Gewichte g_i/g_0 stellt hierbei ein Maß für die verschiedenen Einstellmöglichkeiten des Atoms und Ions dar.

Zur Minimierung der Oberflächenionisation müssen somit Substrate mit möglichst kleiner Elektronenaustrittsarbeit Φ und möglichst niedrige Verdampfungstemperaturen eingesetzt werden.

4.1.3 Reduktion von Oxiden

Zur chemischen Extraktion von Uran-Spuren, die in einer Probe vorliegen, werden diese in mehreren chemischen Trennungsgängen absepariert und liegen dann meist in saurer Lösung vor. Eine flüssige Probenform dient der besseren Handhabung der Probenatome: Typische Uran-Mengen wären nur schwer in metallischer Form darstellbar und würden zudem nur mikroskopische Volumen aufweisen. In Salpetersäure wird Uran oxidiert und liegt als Uranylnitrat $\text{UO}_2((\text{NO}_3)_2)$ vor. Uran ist hier sechswertig (U(VI)) und muss, bevor es verdampft werden kann, zunächst durch ein unedleres Metall reduziert werden. Starke Reduktionsmittel wie Titan, Zirkon und Tantal haben eine hohe Sauerstoffaffinität, sowohl in Form der Adsorption an der Metalloberfläche als auch durch Lösung. Für die Quantifizierung dieser sogenannten *thermodynamischen Senken* für Sauerstoff in Form von Enthalpien sei auf [Eic97] verwiesen.

Für die Umsetzung des Oxides UO_2 in das Metall U durch Reduktion an dem Reduktionsmetall Me kommen folgende Reaktionsschritte in Betracht:



Als Me(O) wird jedes aus Me und O bestehende Zwischenprodukt der Reaktionen bezeichnet. Da allgemein Metalloxide einen wesentlich niedrigeren Dampfdruck aufweisen als die reinen Metalle, ist die letzte Reaktion 4.7 jedoch nicht von Bedeutung. Vielmehr muss U(s) durch thermische Verdampfung und Desorption von der Reduktionsmetalloberfläche in U(g) überführt werden. Eine Analyse der Desorptionenthalpien für Aktiniden an Oberflächen von Ti, Ta und Pt zeigt, dass die Desorption zusätzlich zur Verdampfung eine wesentliche Beschränkung der Atomisation darstellen kann und stark sowohl vom zu atomisierenden Aktinid als auch vom Reduktionsmittel abhängt.

Zusätzlich zur Reduktion, Verdampfung und Desorption von der Reduktionsmitteloberfläche ist meist auch noch die Diffusion der freien Atome durch die Schichtdicke des Reduktionsmittels zu beachten. Für die meisten Aktiniden und insbesondere U hat das Reduktionsmittel Ti nach [Eic97] bezüglich Reduktion, Desorption und Diffusion die günstigsten Eigenschaften.

4.1.4 Formung des Atomstrahls

Wie bereits aus spektroskopischen Gesichtspunkten in Abschnitt 2.2.3 deutlich wurde, erfordert die hochauflösende Resonanzionisation einen auf einen Öffnungswinkel von wenigen Grad kollimierten Atomstrahl. Zusätzlich ist die Erzeugung eines gerichteten Strahls auch deswegen erforderlich, weil für einen effizienten Nachweis ein möglichst großer Bruchteil der Probenatome in die räumlich begrenzte Wechselwirkungsregion und in die Akzeptanzfläche des Massenspektrometers gelangen sollte. Demnach ist die bloße Verdampfung des Probenanalyten von einer Oberfläche ungeeignet, da sie nahezu ungerichtet erfolgt. Zur Kollimation wird die Atomstrahlquelle daher mit einer geeigneten Geometrie versehen.

Für eine effiziente Kollimation des Strahls muss die Bedingung *molekularer Effusion* erfüllt sein [Ram69,Ros95]: Betrachtet wird ein geheiztes Reservoir beliebiger Geometrie mit einer gegenüber dem Reservoir kleinen Öffnung a . Die mittlere freie Weglänge bei einer Dichte n der Atome in der Quelle und dem molekularen Stoßquerschnitt σ ist gegeben durch:

$$\lambda = \frac{1}{n \sigma \sqrt{2}} = \frac{k T}{p \sigma \sqrt{2}} \quad . \quad (4.8)$$

Im zweiten Schritt wurde hierbei die Dichte der Atome durch die Temperatur T und den Druck p in der Quelle ausgedrückt. Die mittlere freie Weglänge der Atome in der Quelle soll groß sein gegen die Öffnung:

$$\lambda \gg a \quad . \quad (4.9)$$

Für den partiell kollimierten Atomstrahl aus der betrachteten Quelle sind die Geschwindigkeiten im Intervall $[v, v + dv]$ gemäß

$$N(v) dv = 2 \frac{v^3}{\alpha^4} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv \quad (4.10)$$

verteilt. Die Konstante $\alpha = \sqrt{2kT/m}$ wird die wahrscheinlichste Geschwindigkeit genannt, m ist die Atommasse; die Verteilung $N(v)$ ist auf 1 normiert. Der Fluss der Atome in ein gegebenes Raumwinkelelement $d\omega$ im Winkel θ folgt einer Cosinus-Verteilung:

$$\frac{dN(\theta)}{d\omega} = \frac{\pi a^2}{4\pi} n \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \cos \theta \quad . \quad (4.11)$$

Die Größe n stellt hierbei die Atomdichte in der Quelle dar.

Wird die Öffnung des Reservoirs als Kanal geformt, dessen Länge l mindestens in die Größenordnung seines Durchmessers a kommt, kann der Fluss der Atome in Vorwärtsrichtung gegenüber dem Fluss in andere Richtungen erheblich erhöht werden. Die Erhöhung des Flusses in Vorwärtsrichtung wird durch den Qualitätsfaktor Q abgeschätzt, der spezifisch für die Abmessungen und die Geometrie des Austrittskanals ist. Für den oben genannten zylindrischen Kanal gilt nach [Cla29]

$$Q = \frac{3}{4} \frac{l}{a} \quad . \quad (4.12)$$

Für die Ermittlung einer Winkelverteilung der Atome unter diesen Bedingungen ist eine Berücksichtigung von Wandstößen unter Einbeziehung der spezifischen Materialeigenschaften des Kanals notwendig, so dass mit Monte-Carlo-Simulationen gearbeitet werden muss. Adsorptions- und Desorptionsprozesse sind hierbei ebenso von Bedeutung wie die Wandhaftungszeiten. Für weiterführende Untersuchungen sei hierbei auf [Kun04,Rae06] verwiesen.

Unter den Bedingungen molekularer Effusion spielen Stöße zwischen den Atomen keine Rolle; somit kann die Intensität des Strahls linear mit dem Druck im Inneren der Quelle ansteigen. Erst bei einer Temperatur, die durch eine zu hohe Dichte in der Quelle für die Verletzung der Bedingung 4.9 sorgt, steigt die Intensität schwächer mit dem Quellendruck. In diesem Zustand eines *hydrodynamischen Flusses* dominieren die Stöße zwischen den Atomen, so dass an der Austrittsöffnung eine Wolke an Atomen entsteht. Dadurch wird auch die Winkelverteilung verbreitert.

4.2 Quadrupol-Massenspektrometer

Im Zusammenhang mit der Resonanzionisation wird aus verschiedenen Gründen dem Ionisationsprozess ein Massenspektrometer nachgeschaltet. In einer Hochtemperatur-Atomquelle mit vielen heißen Oberflächen ist die Wahrscheinlichkeit groß, dass zusätzlich zu den gewünschten Probenatomen auch Ionen verschiedenster Massen, beispielsweise von Restgasmolekülen, produziert werden. Ein bloßer unselektiver Ionennachweis könnte diese Ionen nur schwer abseparieren. Ein noch gewichtiger Grund ist bei Anwendungen der hochauflösenden Resonanzionisation die gewünschte Isotopenselektivität. Wird die Unterdrückung eines dominierenden Nachbarisotops von mehr als 10 Größenordnungen gefordert, so muss je nach Frequenzlage der Isotope selbst eine dreistufig resonante Ionisation durch die Selektion eines Massenspektrometers ergänzt werden [Bus01].

Für die Kombination mit der hochauflösenden Resonanzionisation und dementsprechend kontinuierlichen Lasern kommen nur kontinuierlich arbeitende Massenspektrometer in Betracht. Auf Grund der Vorzüge eines kompakten Aufbaus und günstiger Anschaffungskosten sowie hoher Nachbarmassenunterdrückung wurde für den Spurennachweis von Uran-Isotopen mit einem Quadrupol-Massenspektrometer gearbeitet. Im Folgenden werden, den Ausführungen in [Pau55,Pau58] folgend, die Grundzüge der Arbeitsweise dieser Massenspektrometer zusammengefasst.

4.2.1 Matthiessche Differentialgleichungen

Betrachtet wird ein elektrisches Feld mit dem Potential der Form

$$\Phi(x, y, t) = \frac{\Phi_0(t)}{r_0^2} (y^2 - x^2) \quad , \quad (4.13)$$

welches transversal zur Ionenflugrichtung (z -Achse) wirke. Es kann durch eine symmetrische Anordnung von vier hyperbolischen Elektroden um die z -Achse realisiert werden, wie in Abb. 4.2 illustriert wird. An den vier Elektroden liegen abwechselnd die Spannungen $\Phi_0(t)$ und $-\Phi_0(t)$ an. Es resultieren die Feldstärken

$$E_x = \frac{2\Phi_0(t)}{r_0^2} x \quad \text{und} \quad E_y = -\frac{2\Phi_0(t)}{r_0^2} y \quad (4.14)$$

in den beiden zur Ionenflugrichtung transversalen Achsen. Ist $\Phi(t)$ eine Wechselspannung der Form

$$\Phi_0(t) = V + U \cos \omega t \quad , \quad (4.15)$$

so kann die Bewegung von Ionen, die in der z -Richtung fliegen, mit den Differentialgleichungen

$$m \ddot{x} - \frac{2ex}{r_0^2} (V + U \cos \omega t) = 0 \quad (4.16)$$

$$m \ddot{y} + \frac{2ey}{r_0^2} (V + U \cos \omega t) = 0 \quad (4.17)$$

$$m \ddot{z} = 0 \quad (4.18)$$

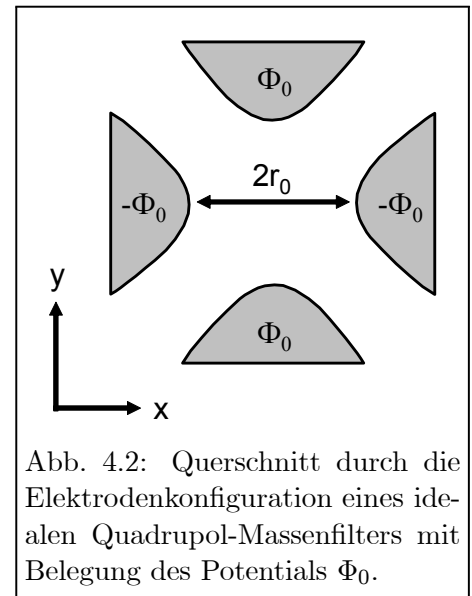


Abb. 4.2: Querschnitt durch die Elektrodenkonfiguration eines idealen Quadrupol-Massenspektrometers mit Belegung des Potentials Φ_0 .

beschrieben werden. Während in z -Richtung auf Grund der Abwesenheit beschleunigender Felder eine konstante Geschwindigkeit vorliegt, werden die Ionen in x - und y -Richtung periodisch beschleunigt. Die Differentialgleichungen 4.16 und 4.17 sind Spezialfälle der *Matthieuschen Differentialgleichung*, deren allgemeine Form

$$\frac{d^2 z}{d\zeta^2} + (a - 2q \cos 2\zeta) z = 0 \quad (4.19)$$

die allgemeine Lösung

$$z(\zeta) = A e^{\mu\zeta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{in\zeta} + B e^{-\mu\zeta} \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{-in\zeta} \quad (4.20)$$

besitzt. Der charakteristische Exponent μ lässt sich aus a und q berechnen; bei imaginärem μ bleibt die Lösung für alle ζ beschränkt, während sie für komplexes oder reelles μ exponentiell wächst. Aus dem Vergleich von Gl. 4.19 und den Gleichungen 4.16 und 4.17 ergeben sich für die beiden Achsen unterschiedliche a - und identische q -Parameter:

$$a_x = -\frac{8eV}{r_0^2 m \omega^2}, \quad a_y = \frac{8eV}{r_0^2 m \omega^2}, \quad q = \frac{4eU}{r_0^2 m \omega^2} \quad (4.21)$$

4.2.2 Stabilitätsbereiche und idealer Quadrupol-Massenfilter

Für eine Transmission der Ionen durch das Quadrupol-Feld ist es notwendig, dass die Lösungen 4.20 beschränkt bleiben. In diesem Fall führen die Ionen Oszillationen um die z -Achse durch. Die Beschränktheit der Lösungen für die verallgemeinerte Matthieusche Differentialgleichung 4.19 ist nur von den Parametern a und q und nicht von den Anfangsbedingungen abhängig, so dass die Bereiche stabiler Lösungen in einem a, q -Diagramm aufgetragen werden können. Für die mathematische Ausformulierung der Stabilitätsbedingung sei auf [Pau55] verwiesen. Hier sei in Abb. 4.3 (A) nur das a, q -Diagramm für den ersten Stabilitätsbereich und positive a dargestellt, wobei der Bereich der Stabilität gespiegelt an der q -Achse auch für negative a vorliegt. Es existieren weitere Stabilitätsbereiche, die hier jedoch nicht von Bedeutung sind. Der erste Stabilitätsbereich ist durch ein dreieckiges Gebiet mit der Spitze bei $(a_0, q_0) \approx (0.237, 0.706)$ gekennzeichnet.

Die Anwendung dieses Stabilitätsbereiches für die Massenspektrometrie besteht nun darin, dass der Gleich- und Wechsellspannungsanteil V und U immer im Verhältnis

$$u = \frac{V}{U} = \mp \frac{a_{x,y}}{2q} = \text{const} \quad (4.22)$$

eingestellt werden. Bei einer Steigung dieser *Arbeitsgerade* von $u_{\max} \approx 0.166$ wird damit gerade die Spitze des Stabilitätsbereiches passiert. Diese Betrachtung ist unabhängig von der Frequenz ω der Wechsellspannung und insbesondere von der Masse m der zu transmittierenden Ionen. Dies bedeutet, dass bei einer Auftragung der Stabilität in einem U, V -Diagramm, in dem jeder Ionenmasse ein eigener Stabilitätsbereich zugeordnet ist, eine Arbeitsgerade auch jeden Stabilitätsbereich im gleichen Verhältnis schneidet. Eine Bewegung auf der Arbeitsgeraden bedeutet somit das Durchfahren der Masse der transmittierten Ionen. Innerhalb des Stabilitätsbereiches ist die Transmission 1, außerhalb 0 (Abb. 4.3 (B)).

Das Auflösungsvermögen \mathfrak{R} des idealen Quadrupol-Massenfilters wird durch die Größe $m/\Delta m$ beschrieben. Der Abstand Δm wird aus den Schnittpunkten einer fiktiven Arbeitsgerade $U = \gamma V - \delta$ mit dem Stabilitätsdiagramm errechnet und ergibt sich gemäß [Pau58] zu

$$\mathfrak{R} = \frac{m}{\Delta m} \approx \frac{0.126}{0.16784 - U/V} = \frac{0.126}{(0.16784 - \gamma) + \delta/V} \quad (4.23)$$

4.2.3 Eigenschaften des realen Quadrupol-Massenfilters

Jede experimentelle Realisierung des beschriebenen Quadrupol-Massenfilters weist Abweichungen von den in Abschnitt 4.2.2 skizzierten idealen Bedingungen auf, die die Eigenschaften der Massenselektion beeinflussen und entscheidend für die Charakteristika wie Transmission und Auflösung sind.

Die Dimensionen des für die Massenselektion verantwortlichen elektrischen Feldes sind beim realen Quadrupol-Massenfilter endlich. In der transversalen Richtung (x, y -Ebene) bedeutet dies, dass Ionentrajektorien mit zwar stabilen, aber sehr großen Amplituden innerhalb der Elektrodenanordnung nicht zur Transmission des Ions führen, weil sie sich mit den Elektrodenoberflächen schneiden. Das im idealen Quadrupol-Massenfilter zunächst als rechteckig angenommene Massentransmissionsprofil wird somit an den Grenzen der Stabilität, wo die Amplituden der Trajektorien stark zunehmen, und damit an seinen Kanten eingeschränkt und ausgeschmiert (Abb. 4.3 (C)).

Die transversale Limitierung der Dimensionen sorgt neben der Veränderung des Massentransmissionspeaks auch für eine Begrenzung der Einschussbedingungen. Im idealen Quadrupol-Massenfilter ist dies nicht der Fall, da beliebig große Amplituden erlaubt sind. Eine endliche erlaubte Amplitude der Trajektorien begrenzt jedoch die Transversalgeschwindigkeit, mit der zu transmittierende Ionen das Quadrupolfeld eintreten dürfen.

In der longitudinalen Dimension (z -Achse) hat die endliche Dimensionierung zur Folge, dass Ionen mit prinzipiell instabilen, aber in ihrer Amplitude nur langsam wachsenden Trajektorien dennoch durch den Filter transmittiert werden. Auch dieser Fall tritt im Randbereich der Stabilität auf, so dass der

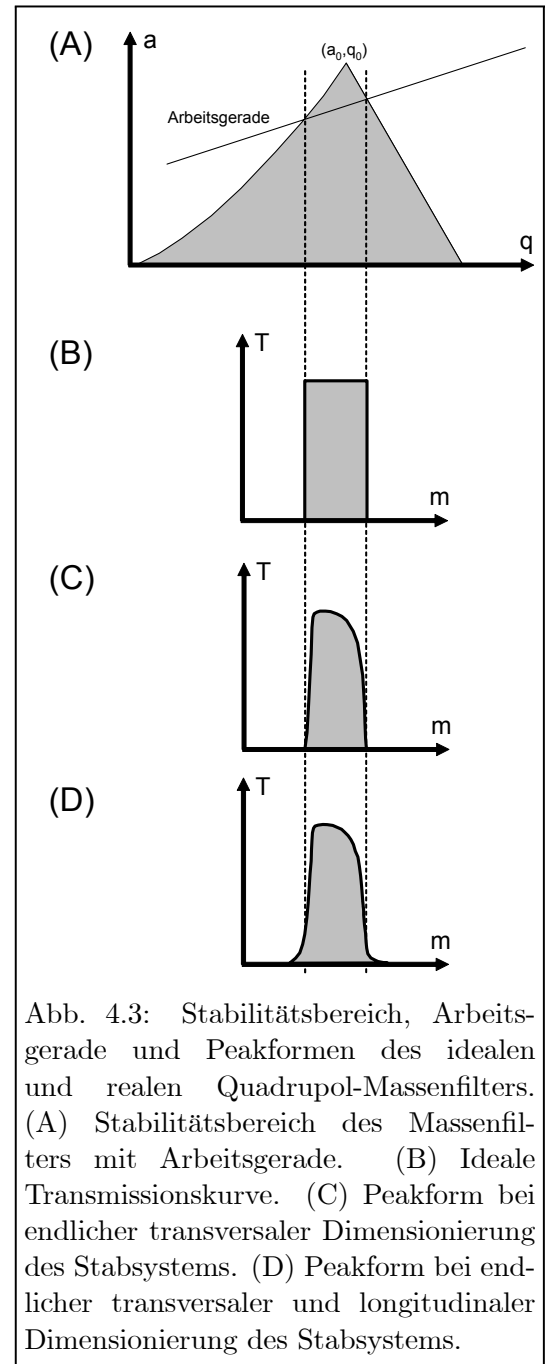


Abb. 4.3: Stabilitätsbereich, Arbeitsgerade und Peakformen des idealen und realen Quadrupol-Massenfilters. (A) Stabilitätsbereich des Massenfilters mit Arbeitsgerade. (B) Ideale Transmissionskurve. (C) Peakform bei endlicher transversaler Dimensionierung des Stabsystems. (D) Peakform bei endlicher transversaler und longitudinaler Dimensionierung des Stabsystems.

Massenpeak noch zusätzliche Ausläufer außerhalb des eigentlichen Stabilitätsbereichs erhält (Abb. 4.3 (D)).

Durch die endliche Länge des elektrischen Feldes wird zudem auch die Auflösung der Massenselektion eingeschränkt. Wird ein Ion mit zu großer Geschwindigkeit entlang der z -Achse eingeschossen, so führt es zu wenige Oszillationen aus und erfährt so eine schwächere Selektion seiner Masse. Gemäß [Pau58] kann das maximale Auflösungsvermögen des realen Quadrupol-Massenfilters zu

$$\mathfrak{R}_{\max} = \frac{m}{\Delta m_{\min}} \approx N^2/12.25 \quad (4.24)$$

abgeschätzt werden, wenn die Arbeitsgerade den Stabilitätsbereich in der Nähe der Spitze schneidet. Mit Δm wird hier die volle Halbwertsbreite des Massenpeaks bezeichnet. N stellt die Anzahl der Hochfrequenzperioden dar, die das Ion im Durchlaufen des Massenfilters ausführt. Für den speziellen experimentellen Fall mit einer Länge L des Massenfilters, einer Hochfrequenz ν , der Masse m und der maximalen Einschussenergie E_{\max} kann Gl. 4.24 in

$$\mathfrak{R}_{\max} \approx 0.0426 \frac{L^2}{\text{cm}^2} \frac{\nu^2}{\text{MHz}^2} \frac{m}{\text{amu}} \frac{\text{eV}}{E_{\max}} \quad (4.25)$$

umgeschrieben werden. Hieraus ergibt sich bei einem gewünschten Auflösungsvermögen \mathfrak{R}_{\max} eine Begrenzung der maximalen Einschussenergie E_{\max} . Bei sich verändernder Masse und sonst unveränderten Parametern bleibt demnach nicht das Verhältnis $m/\Delta m$, sondern $1/\Delta m$ konstant.

Eine weitere Einschränkung des realen Quadrupol-Massenfilters liegt in der idealerweise hyperbolischen Form der Elektroden, die zumeist aus fertigungstechnischen Gründen durch eine zylindrische Form ersetzt wird. Hierdurch ergeben sich Abweichungen vom idealen Quadrupolfeld (Gl. 4.14), die durch höhere Multipolmomente beschrieben werden müssen. Diese höheren Momente können in der Ionenbewegung zu Resonanzeffekten führen, die die Transmission bei speziellen (a, q) -Werten einbrechen lassen. Solche Effekte werden als *nichtlineare Resonanzen* bezeichnet [Bus61, Daw69]. Durch sorgfältige Wahl des Arbeitspunktes kann ihr Einfluss jedoch minimiert werden [Gep00].

Die tatsächliche genaue Massenpeak-Struktur des realen Quadrupol-Massenfilters kann nicht analytisch hergeleitet werden, da sie von der Verteilung der Einschussparameter, den Randfeldern beim Ein- und Austritt der Ionen sowie der genauen Lage der Arbeitsgerade abhängt. Für diesbezügliche Simulationsstudien sei auf [Bla00a, Bla00b] verwiesen. Bezüglich der Lage der Arbeitsgerade muss in der Realität wie bei anderen Massenspektrometern ein Kompromiss zwischen Transmission und Auflösung gesucht werden.

Teil II

EXPERIMENT

Kapitel 5

Lasersysteme

Mit dem vorliegenden Kapitel beginnt die Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbauten. Gleichzeitig mit dem Aufbau eines vollständig dem Nachweis von Uran-Isotopen gewidmeten Systems in Mainz fand ein beträchtlicher Teil der vorbereitenden spektroskopischen Studien am Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) in Richland (WA) statt, so dass auch die dortigen Aufbauten in der Beschreibung berücksichtigt werden.

Dieses Kapitel gibt zunächst einen Überblick über die unterschiedlichen Lasersysteme, die für den lasermassenspektrometrischen Nachweis von Uran-Isotopen aufgebaut und verwendet wurden, und deren Peripherie. Auf die Wiederholung von laserphysikalischem Grundlagen im entsprechenden Teil dieser Arbeit wurde zu Gunsten einer möglichst knappen Darstellung verzichtet; hierfür wird auf die Lehrbücher [Sar74,Sie86,Mil88] verwiesen. Der Schwerpunkt bei der folgenden Betrachtung liegt im Aufbau der Einmoden-Diodenlaser und in der Frequenzstabilisierung, da diese gezielt für die Anwendung in der hochauflösenden Resonanzionisation von Uran konzipiert und optimiert wurden. Zusätzlich wurden, insbesondere für spektroskopische Untersuchungen, kommerzielle Einmoden-Farbstoff- und Festkörperlaser eingesetzt. Für sie werden im Folgenden nur die wichtigsten Charakteristika zusammengefasst. Zum Abschluss dieses Kapitels werden die Lasersysteme von Mainz und Richland gegenübergestellt.

5.1 Diodenlaser

Diodenlaser gelten als die kompaktesten und kostengünstigsten Lasertypen und finden seit vielen Jahren auch als durchstimmbare Lichtquellen in der Spektroskopie Anwendung [Wie91,Cho94]. Die hauptsächlichen Limitierungen liegen in den geringen verfügbaren Ausgangsleistungen. Prinzipiell sind Halbleiterlaser deswegen so kompakt, weil die Abschlussflächen des Halbleiterkristalls, der als aktives Medium fungiert, auch gleichzeitig den Laserresonator bilden. Um jedoch Laserlicht auf einer Bandbreite von nur wenigen MHz zu erhalten, das zudem gezielt in der Frequenz über einen gewissen Bereich durchstimmbare sein soll, muss der Aufbau des Lasermediums und weiterer optischer Elemente einige zusätzlichen Eigenschaften erfüllen [Sch01].

5.1.1 Single-Mode-Laserdioden

In transversaler Richtung wird das Licht innerhalb des diodeninternen Resonators durch Totalreflexion an den verschiedenen dotierten Materialien des Halbleiter-Schichtaufbaus geführt, in longitudinaler Richtung durch die verspiegelten Außenflächen des Halbleiterkristalls. Bei einem Verstärkungsprofil von ca. 30 nm Breite des aktiven Materials können abhängig von der Größe des Resonators daher in allen drei Raumrichtungen verschiedene Eigenschwingungen, sogenannte Moden, gleichzeitig anschwingen. Diese sind Lösungen der Wellengleichung im offenen Resonator und werden transversal-elektromagnetische Moden (TEM_{mn,q}-Moden) genannt. Hierbei indizieren m und n die zur Resonatorachse senkrechten Ordnungen, während q die longitudinale Ordnung entlang der Resonatorachse beschreibt [Hod92]. Als Fundamentalmoden werden die Grundwellen TEM_{00,q} bezeichnet, deren Feldstärke E in den zur Ausbreitung senkrechten Richtungen x und y durch ein Gauß-Profil beschrieben wird:

$$E(x, y) = A(x) \cdot B(y) = E_0 e^{-(x/w_x)^2} e^{-(y/w_y)^2} \quad . \quad (5.1)$$

Hier sind w_x und w_y ein Maß für die Breite der Gauß-Verteilungen. Die Feldstärkeverteilungen $A(x)$ der Fundamentalmode und der beiden nächsthöheren Moden in einer Raumdimension sind in Abb. 5.1 skizziert. Es ist klar ersichtlich, dass für eine effiziente Nutzung der Laserlichtleistung eine Abstrahlung als Grundmode erstrebenswert ist. Hierzu müssen die Dimensionen des aktiven Mediums im Halbleiterchip so eingeschränkt werden, dass im transversalen Modenspektrum nur die Grundmode anschwingen kann. Laserdioden, die diese Single-Mode-Bedingungen erfüllen, besitzen ein aktives Medium mit transversalen Ausdehnungen von nur wenigen μm .

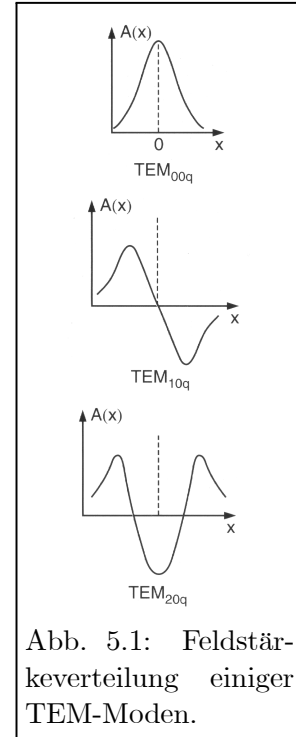


Abb. 5.1: Feldstärkeverteilung einiger TEM-Moden.

5.1.2 Externe Resonatoren

Ohne äußere Aufbauten bestimmt der diodeninterne Resonator, welche Moden und damit welche Frequenzen im Laserbetrieb anschwingen. Für die TEM_{mn,q}-Mode folgt mit der Bedingung einer festen Anzahl an Wellenknoten in den drei Raumrichtungen die Frequenz

$$\nu_{mn,q} = \frac{c}{2d} \left[q + \frac{1}{2}(m + n + 1) \right] \quad . \quad (5.2)$$

c kennzeichnet die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit und d den optischen Weg im Resonator. Der optische Weg im Resonator kann durch eine Veränderung des Brechungsindex in Folge einer Strom- oder Temperaturveränderung variiert werden, so dass mit diesen Parametern über einen begrenzten Bereich Durchstimmbarkeit erzielt wird. Allerdings sind der Variation des Laserstromes wegen veränderter Laserleistung und der Variation der Temperatur wegen Kondensation bzw. Überhitzung enge Grenzen gesetzt. Zudem müssen oft zum Erreichen einer speziellen Wellenlänge beide Parameter simultan verändert werden, was auf Grund der Temperaturregelung nur eine sehr langsame Regelgeschwindigkeit zulässt.

Zur Frequenzverstimmung und Einengung der Linienbreite werden aus den vorgenannten Gründen externe Resonatoren benutzt, die unter Einsatz von frequenzselektiven Elementen einen Teil

der Lichtleistung wieder in die Diode zurückkoppeln. So gelingt es, die Laseremission auf den gewünschten Bereich einzuschränken, weil die wieder in das aktive Medium zurückgeschickten Photonen dort wiederum Verstärkung erfahren, die Inversion abrufen und damit die Lasertätigkeit dominieren. Meist werden optische Reflexionsgitter als frequenzselektive Elemente benutzt. Zur Rückkopplung kommen zwei verschiedene Anordnungen in Betracht. Im Littrow-Aufbau (Abb. 5.2 (A)) fällt die erste Beugungsordnung eines vor der Laserdiode platzierten Gitters direkt zurück in das aktive Medium, und es gilt:

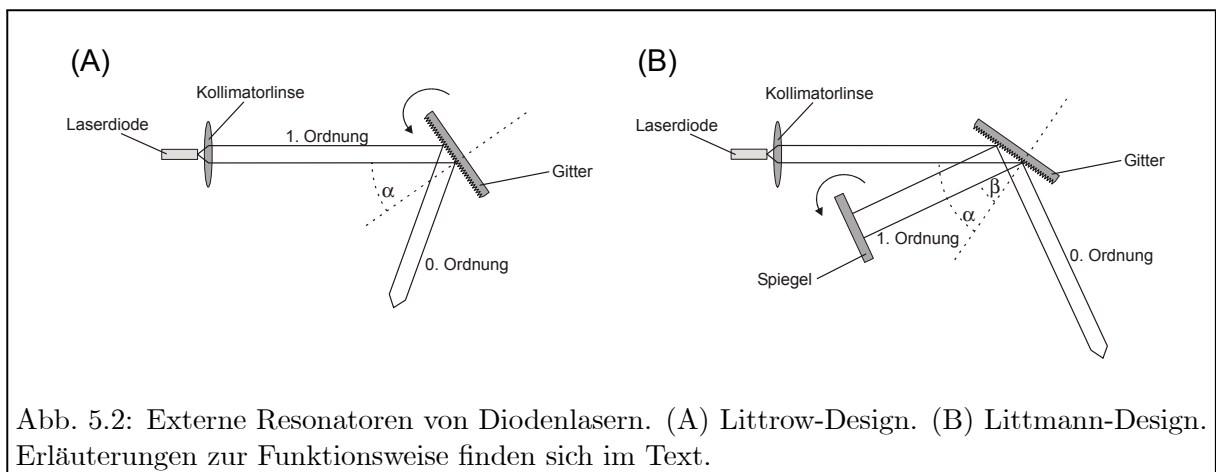
$$\lambda = 2g \sin \alpha \quad . \quad (5.3)$$

Die Gitterkonstante g bezeichnet hier den Abstand zwischen zwei benachbarten Gitterstrichen. Der Vorteil der Littrow-Konfiguration [Mac92] liegt im einfachen Aufbau mit nur einem zusätzlichem optischen Element im Resonator und der daraus resultierenden einfachen Handhabung. Von Nachteil ist die Winkelveränderung des ausgekoppelten Strahls bei Verstimmung der Frequenz. Einen aufwändigeren, aber vom genannten Nachteil nicht betroffenen Aufbau stellt das Littmann-Design dar [Lit78b]. Wie in Abb. 5.2 (B) zu ersehen ist, wird die Winkelselektion des Gitters doppelt genutzt und der Resonator mit einem Spiegel erweitert. Durch die stärkere Wellenlängenselektion wird im Allgemeinen eine geringere Linienbreite erzielt. Für die selektierte Wellenlänge folgt

$$\lambda = g (\sin \alpha + \sin \beta) \quad . \quad (5.4)$$

Der Nachteil liegt hier meist in der geringeren Ausgangsleistung, da die Verluste im äußeren Resonator größer sind. Zudem ist die Justage durch zusätzliche optische Elemente erschwert.

Der durch diese externen Anordnungen konstruierte Resonator wird durch die Rückseite der Laserdiode und das Gitter bzw. den Spiegel im Littrow- bzw. Littmann-Aufbau begrenzt. Der durch die Diodenflächen gebildete Resonator tritt jedoch in Konkurrenz mit dem externen Resonator, so dass die spektralen Eigenschaften nicht vollständig durch externe Parameter bestimmt werden. Littrow- und Littmann-Anordnungen funktionieren daher am zuverlässigsten mit Laserdioden, deren Austrittsfläche eine geringe oder nahezu verschwindende Reflektivität aufweist. Eine entsprechende Antireflexbeschichtung ist jedoch meist teuer und nicht für alle Diodentypen erhältlich, so dass die Nachteile oftmals in Kauf genommen werden müssen.

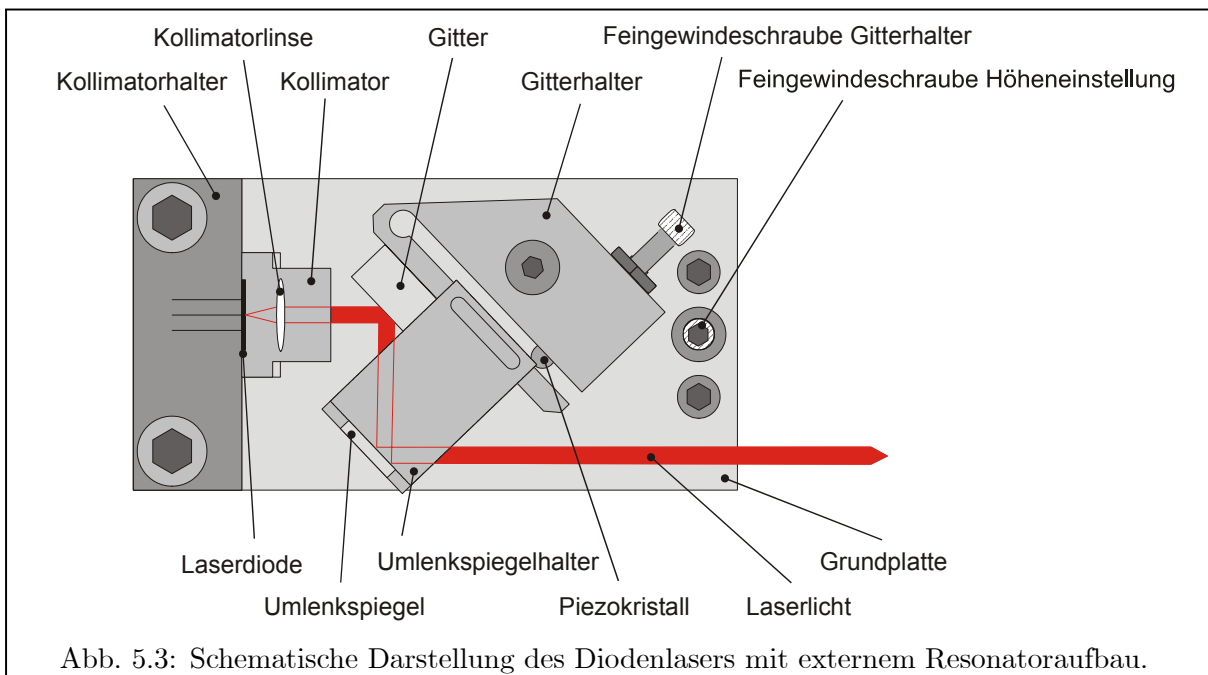


5.1.3 Kompakter Littrow-Aufbau

Für die Anregung des ersten und zweiten Übergangs im verwendeten Ionisationspfad des Uran-Atoms im Mainzer Aufbau werden Diodenlaser mit externen Resonatoren verwendet, die im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt wurden. Grundlage der Aufbauten ist das Littrow-Design, das sehr kompakte Laserabmessungen gestattet [Ric95]. Dies wird durch die maßstabgetreue Zeichnung in Abb. 5.3 illustriert. Ein kompakter Kollimatoraufbau mit präzisen Einstellmöglichkeiten für die Position von Laserdiode und Kollimationslinse sorgt für einen parallel auf das Reflexionsgitter auftreffenden Strahl. Die Einstellung der Kippwinkel für das Gitter werden durch Feingewindeschrauben bewerkstelligt, die für die Verstellung der entsprechenden Festkörpergelenke sorgen. Zur präzisen Feinverstimmung der Wellenlänge wird zwischen dem Festkörpergelenk für den Gitterwinkel und der entsprechenden Feingewindeschraube ein piezoelektrischer Kristall eingesetzt, dessen Länge im nm-Bereich durch Anlegen einer Spannung von bis zu ± 100 V variiert werden kann. Ein an die Verkippung des Gitters gekoppelter Umlenkspiegel wandelt den Winkelversatz beim Verstimmen der Laserfrequenz in einen Parallelversatz um, so dass selbst bei einigen Metern Strahlweg zur Apparatur kein für die Resonanzionisation merklicher Effekt eintritt. Die gesamte Grundplatte des Lasers wird mit Hilfe eines Peltier-Elements und einem Temperatursensor aktiv temperaturstabilisiert.

5.1.3.1 Leistung

Für Laserdioden gilt oberhalb der Laserschwelle eine lineare Abhängigkeit der Leistung vom angelegten Laserstrom. Die Nennleistung der Laserdioden, die sich üblicherweise in einem Bereich von 5 – 200 mW bewegt, kann jedoch nur im Betrieb ohne externen Resonator erzielt werden. Mit externem Resonator ist die nutzbare Leistung je nach Rückkopplungsgrad des Gitters auf ca. 50 % des Nennwerts reduziert, zumal eine optische Rückkopplung die Zerstörschwelle der Austrittsfacette herabsetzt. Zusätzlich entstehen ca. 20 % Leistungsverluste durch einen opti-



schen Faraday-Isolator, der den Diodenlasern zum Schutz vor Rückreflexen vorgeschaltet werden muss. Weitere Verluste sind bedingt durch die Auskopplung von Teilstrahlen für die aktive Frequenzstabilisierung und die Kontrolle im Wavemeter sowie durch die Überlagerung mehrerer Wellenlängen vor der Vakuumapparatur.

Eine Möglichkeit der Leistungssteigerung besteht in dem Einsatz von Halbleiter-Laserverstärkern. Diese Verstärker sind Laserdioden mit einer speziell geformten aktiven Region, die höhere Leistungsdichten bei gleichbleibendem Strahlprofil ermöglichen. Werden sie durch Injektion eines leistungsschwachen, aber spektral schmalbandigen Laserstrahls, vorzugsweise von einem Diodenlaser, in ihren spektralen Eigenschaften bestimmt, so können sie bei Leistungen bis zu 1 W spektrale Schmalbandigkeit und ein rundes, symmetrisches Strahlprofil erreichen. Allerdings liegen bereits hier der experimentelle Aufwand und die Anschaffungskosten deutlich über den unverstärkten Diodenlasern mit externem Resonator [Sch01].

5.1.3.2 Durchstimbarkeit

Die Durchstimbarkeit bei Verwendung einer gewöhnlichen Laserdiode ohne Antireflexbeschichtung in einem Littrow-Resonator ist im Regelfall auf ca. 3 – 5 GHz beschränkt, da interner und externer Resonator miteinander konkurrieren. Antireflexbeschichtete Laserdioden können in externen Resonatoren um bis zu 50 GHz ohne Modensprünge in ihrer Frequenz durchgestimmt werden, sind aber nicht in allen Wellenlängenbereichen erhältlich. Die begrenzte Durchstimbarkeit einer gewöhnlichen Laserdiode kann aber durch ein synchronisiertes Mitverstimmen des Laserstromes und damit des diodeninternen Resonators (sogenanntes *Feed Forward*) auf bis zu 30 GHz erweitert werden [Rae06].

5.1.4 Charakterisierung der verwendeten Diodenlaser

Die erreichbaren Kenndaten in Ausgangsleistung und Durchstimbarkeit sind stark abhängig von der verfügbaren Laserdiode und damit von der gewünschten Wellenlänge. Für die drei im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Diodenlaser stellt Tab. 5.1 die wesentlichen Daten zusammen. Die intrinsischen Kurzzeit-Linienbreiten von Laserdioden liegen in der Regel deutlich unter 1 MHz. Für die effektive Frequenzbreite im Experiment (Langzeit-Linienbreite) sind jedoch Frequenzschwankungen auf Grund von Vibrationen des Gitters und elektronischem Rauschen der Piezoansteuerung verantwortlich. Diese Effekte summieren sich üblicherweise zu einer Langzeit-Linienbreite von 3 – 5 MHz. Dies konnte durch eine Schwebungsmessung zwischen zwei identischen Littrow-Aufbauten bei 850 nm bestätigt werden [Sch01].

5.2 Farbstoff- und Festkörperlaser

Farbstoff- und Festkörperlaser sind die vielseitigsten und leistungsfähigsten durchstimmbaren Laserquellen, deren Wellenlängenbereich sich über einige hundert nm erstreckt. Auf dem Markt existieren bereits seit Jahrzehnten entsprechende als Komplettsysteme erhältliche Produkte, zu denen sich ein reicher Erfahrungsschatz entwickelt hat. Zusammen mit einer geeigneten Pumplaserquelle ist der Kosten- und Betriebsaufwand jedoch erheblich, so dass als langfristiges

Tabelle 5.1: Kenndaten der verwendeten Diodenlaser. Die Angabe der Nutzleistung bezieht sich auf die tatsächlich in der Wechselwirkungsregion verfügbare Leistung. FF: Feed Forward, AR: Antireflexbeschichtung.

Verwendung	Mainz, 1. Schritt	Mainz, 2. Schritt	Richland, 2. Schritt
Nutzwellenlängen	413 – 416 nm	829 nm	829 nm
mögliche Wellenlängen	413 – 416 nm	820 – 840 nm	825 – 840 nm
Durchstimmbarkeit	30 GHz (FF)	40 GHz	25 GHz
Resonator	Littrow	Littrow	Littmann
Nennleistung	30 mW	100 mW (AR)	15 mW
Nutzleistung	5 mW	45 mW	250 mW (verstärkt)

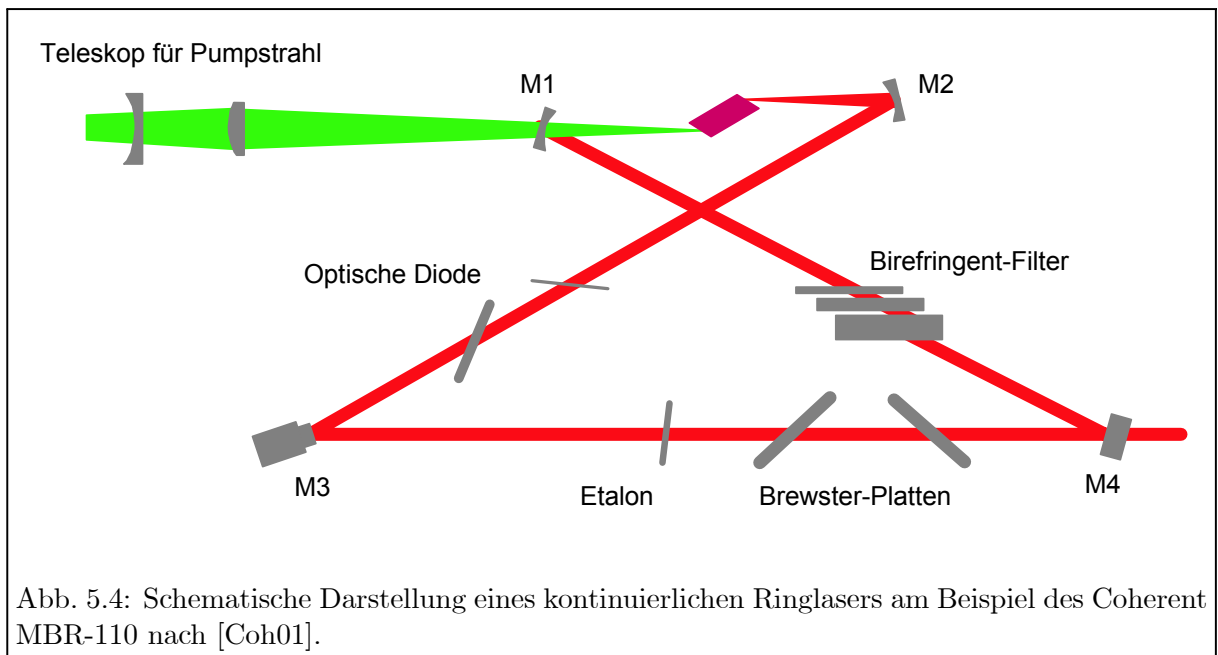
Ziel für Anwendungen in der Analytik der ausschließliche Einsatz von Diodenlasern angestrebt wird. Für die vorbereitenden spektroskopischen Untersuchungen und für die Studien autoionisierender Zustände war der Einsatz dieser Laser jedoch unabdingbar. Weitere Untersuchungen für eine bessere Anpassung der Wellenlängen im Anregungsschema für den Einsatz von Diodenlasern werden im Anschluss an diese Arbeit erfolgen (vgl. Kap. 12 und [Rae06]).

5.2.1 Kontinuierliche Ringlaser

Im Unterschied zu gepulsten Lasern, bei denen durch die hohen Spitzenintensitäten im Puls des Pumplasers sehr leicht die Laserschwelle im aktiven Medium überschritten wird, muss bei kontinuierlichen Lasersystemen ein in der Regel als Ring geschlossener Resonator für eine starke Überhöhung der Lichtleistung von typischerweise 200 sorgen. Der Ring-Resonator sorgt zusätzlich mit Hilfe von frequenzselektiven Elementen für eine kontrollierbare Variation der Laserfrequenz.

Am Beispiel des Coherent MBR-110 sind in Abb. 5.4 die einzelnen Elemente eines typischen Ring-Resonators dargestellt [Coh01]. Mit den zwei konkaven Spiegeln (M1 und M2) wird die Resonatormode in das aktive Medium fokussiert. M1 sorgt gleichzeitig für die Einkopplung eines fokussierten Pumplaserstrahls, der im Kristall mit der Resonatormode überlappt wird. M3 und M4 sind planare Spiegel und bilden den langen Resonatorarm. Vom teilverspiegelten M4 fällt das Licht zum überwiegenden Anteil zurück auf M1 und wird zu einem kleinen Teil als Nutzstrahl aus dem Resonator ausgekoppelt.

Die Grobabstimmung der Wellenlänge wird mit einem doppelbrechenden Filter (*birefringent filter*) vorgenommen [Pre80]. Dieser enthält doppelbrechende einkristalline Quarzscheiben unterschiedlicher Dicke, die in der Frequenz ein kammförmiges Transmissionsprofil aufweisen und im Brewster-Winkel in den Resonator eingefügt sind. Die Profile der verschiedenen Scheiben werden so kombiniert, dass eine schmale Transmissions-Bandbreite von ca. 0.5 nm über einen großen Wellenlängenbereich verstellt werden kann. Die Feinabstimmung der Wellenlänge wird über ein Fabry-Perot-Etalon erreicht. Diese dünne Glasscheibe steht nahezu senkrecht im Strahl des Resonators und besitzt durch den Interferenzeffekt zwischen seinen zwei Oberflächen ein ebenfalls kammförmiges Transmissionsprofil. Zwei wiederum im Brewster-Winkel eingestellte dickere Glasplatten ("Brewster-Platten") sorgen durch gegenseitig synchronisierte Verkippung für eine



gezielte Verlängerung oder Verkürzung des optischen Wegs im Resonator und damit für die Variation der Wellenlänge um einen mit doppelbrechendem Filter und Fabry-Perot-Etalon eingestellten Zentralwert. Die schnelle Stabilisierung mit kHz-Wiederhol frequenzen wird durch den auf einem Piezokristall montierten Spiegel M3 (*tweeter*) vorgenommen. Als Kontrollinstrument für die Wellenlängenstabilität dient ein im Laseraufbau integriertes Fabry-Perot-Interferometer. Für eine Single-Mode-Emission der Laserstrahlung darf das Licht nur in einer Richtung im Resonator umlaufen. Diese Vorzugsrichtung wird durch den Einbau einer optischen Diode, die die Faraday-Rotation der Polarisation in einem Magnetfeld ausnutzt, im Strahlengang erreicht.

5.2.2 Charakterisierung der verwendeten Farbstoff- und Festkörperlaser

Die erreichbaren Kurzzeit-Linienbreiten liegen bei Ringlasern im Bereich von einigen hundert kHz, wobei auch hier durch die externe Frequenzstabilisierung auf größeren Zeitskalen Linienbreiten von ca. 1 MHz resultieren. Die gebräuchlichsten aktiven Media für kontinuierliche Ringlaser sind Titan-Saphir-Kristalle (Ti:S) im Bereich von 690 – 950 nm und verschiedene Flüssigfarbstoffe für andere Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich (400 – 800 nm). Die Ausgangsleistungen sind stark abhängig von Leistung, Wellenlänge und Strahlprofil der verwendeten Pumplaserquelle. Meist werden Argon-Ionenlaser mit vielen Emissionslinien im sichtbaren (Multiline-VIS) und UV-Spektrum (Multiline-UV) oder frequenzverdoppelte Festkörperlaser eingesetzt. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Ringlaser-Modelle der Firma Coherent werden in Tab. 5.2 aufgelistet und charakterisiert.

5.3 Frequenzstabilisierung

Der bedeutendste experimentelle Aufwand in der hochauflösenden Resonanzionisation liegt in der simultanen Stabilisierung und im kalibrierten Verstimmen aller Laserfrequenzen. Für die

Tabelle 5.2: Kenndaten der verwendeten Ringlaser der Firma Coherent. MW (*middle wave*) und SW (*short wave*) kennzeichnen den jeweilig verwendeten Spiegelsatz des Ti:S-Lasers. Die spezifizierte Leistung wird durch die Auskopplung von Teilstrahlen für die Frequenzkontrolle nur unwesentlich reduziert. 2ν : Frequenzverdopplung.

Verwendung	Mainz, 2. Schritt Mainz, 3. Schritt	Richland, 1. Schritt	Richland, 3. Schritt
Nutzwellenlänge	809 – 830 nm (MW) 722 nm (SW)	415 nm	706 – 723 nm (SW)
Bereich	780 – 870 nm (MW) 690 – 790 nm (SW)	410 – 430 nm	690 – 780 nm (SW)
Durchstimmbarkeit	30 GHz	20 GHz	20 GHz
Modell	MBR-110	699-21	899-21
Aktives Medium	Ti:S	Stilbene 3	Ti:S
Leistung	900 mW	80 mW	350 mW
Pumpquelle	NdYVO ₄ (2ν)	Ar ⁺ , Multiline-UV	Ar ⁺ , Multiline-VIS
Pumpleistung	10 W	10 W	8 W

typischen Linienbreiten in der mehrfach resonanten Anregung sind Frequenzgenauigkeiten von ca. 3 – 5 MHz wünschenswert. Somit ist keine hohe Abtastgeschwindigkeit der Stabilisierung im kHz-Bereich erforderlich, sondern vielmehr eine Regelung moderater Geschwindigkeit (einige Hz) zur Korrektur gegen langsame Frequenzdrifts. Auf Grund der Notwendigkeit, *mehrere* Laser bei *beliebigen* Frequenzen zu stabilisieren, kommt nicht das sonst übliche Prinzip einer *Lock-In*-Regelung auf einen atomaren Übergang zum Tragen, da nicht in jedem Wellenlängenbereich naheliegende Referenzübergänge vorhanden sind.

Die hier eingesetzte Technik der Frequenzkontrolle basiert hingegen auf der Fringe-Offset-Stabilisierung, die für den Mainzer Aufbau neu konzipiert wurde. Besonderes Augenmerk lag hierbei in der Eignung für alle im Anregungsschema vorkommenden Laserfrequenzen sowie einer einfachen Neukalibration. Das Verfahren soll im Folgenden kurz erläutert werden.

5.3.1 Konzeption der Fringe-Offset-Stabilisierung

Die Grundidee der Fringe-Offset-Stabilisierung ist die Messung von relativen Frequenzen zwischen zwei Lasern: Wenn eine Relativfrequenz zwischen zwei Lasern mit der gewünschten Genauigkeit gemessen werden kann, genügt die absolute Frequenzstabilität des einen Lasers, um den zweiten Lasers ebenfalls absolut stabil zu halten. Für die relative Frequenzmessung über große Wellenlängenbereiche eignen sich Fabry-Perot-Interferometer. Ein konfokales Fabry-Perot-Interferometer besteht aus einer linearen Anordnung zweier hochreflektierender konkaver Spiegel, wobei der optische Weg zwischen den Spiegeln dem einfachen Krümmungsradius der Spiegel entspricht [Dem03]. Das spektrale Transmissionsverhalten dieses Interferometers wird

durch die Airy-Funktion

$$T(\nu) = \frac{1}{1 + (4/\pi^2) F^2 \sin(2\pi 4d \nu/c)} \quad (5.5)$$

beschrieben. Die Größe d beschreibt den optischen Weg zwischen den Spiegeln; F ist ein Maß für die Auflösung des Interferometers und wird in Abschnitt 5.3.2.2 detailliert behandelt. Der freie Spektralbereich, also der Frequenzabstand zwischen zwei Transmissionsmaxima, beträgt

$$FSR = \frac{c}{4d} \quad . \quad (5.6)$$

Für eine kleine Variation Δx des Spiegelabstands mit $|\Delta x| \ll d$ gilt, dass sich die transmittierte Frequenz ν_T um

$$\Delta\nu_T = -4 \frac{\nu_T}{c} \Delta x FSR = -\frac{4 \Delta x}{\lambda_T} FSR \quad (5.7)$$

verändert. Bei einer Verschiebung des Abstandes um $\lambda_T/4$ ist die Interferenzbedingung also wieder für die gleichen Frequenzen erfüllt, nur die Interferenzordnung ist um 1 verändert. Aus den Gl. 5.6 und 5.7 ist ersichtlich, dass der Frequenzunterschied zwischen zwei simultan im Interferometer eingekoppelten Lichtstrahlen bei Kenntnis des freien Spektralbereichs anhand der Variation des Spiegelabstandes gemessen werden kann. Allerdings kann nur die Differenz zu einem ganzzahligen Vielfachen des freien Spektralbereichs bestimmt werden. Diese relative Messung genügt aber, um einen zu stabilisierenden Laser relativ zu einer absoluten Frequenzreferenz festzuhalten [Zha98]. Zu diesem Zweck wird ein Spiegel möglichst mit konstanter Geschwindigkeit periodisch verfahren, so dass in einer steigenden ($v < 0$, $\Delta x < 0$, $\Delta\nu > 0$) Halbperiode

$$\Delta x = v \Delta t \quad (5.8)$$

gilt. Der zeitliche Abstand der Transmissionsmaxima der beiden Laser wird dann gemessen und kontrolliert. Durch die periodische Bewegung des Spiegels kann dies mit der Frequenz der Spiegelbewegung wiederholt werden. Für eine kalibrierte Verstimmung muss dann noch die Steigung der Geradengleichung

$$\Delta\nu = 4 \frac{\nu}{c} v FSR \Delta t \quad (5.9)$$

bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird der zeitliche Abstand ΔT zweier nacheinander folgender Transmissionsmaxima des zu verfahrenen Lasers gemessen, der genau dem Frequenzabstand eines freien Spektralbereichs entspricht, so dass gilt:

$$\Delta T = \frac{c}{4\nu v} \quad \text{und} \quad \Delta\nu = FSR \frac{\Delta t}{\Delta T} \quad . \quad (5.10)$$

Experimentell realisiert wird dieses Verfahren durch die Überlagerung der verschiedenen Laserstrahlen vor und die Trennung hinter dem Interferometer. Das zeitliche Transmissionssignal jedes Lasers wird durch eine eigene Photodiode aufgenommen. Eine elektronische Verarbeitung der Signale generiert zwei TTL-Rechteckimpulse: Das sogenannte *Offset-Gate* (Δt) startet an einem festen Punkt am Anfang der Rampenbewegung und endet mit dem ersten Transmissionsmaximum; das *Interfringe-Gate* (ΔT) dagegen ist zwischen dem ersten und zweiten Transmissionspeak aktiv. Auf diese Weise stehen für alle Laser die zwei zur Stabilisierung notwendigen

Zeitmessungen in Form eines durch Computer-Interfacekarten messbaren Signals zur Verfügung. Der hierzu notwendige Algorithmus wurde im Laufe vergangener Arbeiten entwickelt und soll an dieser Stelle nicht eingehender erläutert werden [Kus00].

Für die hochauflösende Resonanzionisation war es notwendig, eine neue, optimierte Version der Fringe-Offset-Stabilisierung aufzubauen. Das Kernstück, ein konfokales Fabry-Perot-Interferometer, wurde zusammen mit seiner elektronischen Ansteuerung auf Grund der spezifischen Anforderungen an den Wellenlängenbereich und die Linearität der Spiegeltranslation selbst entwickelt. Zudem konnte eine einfache Kalibrationsroutine gefunden werden, mit deren Hilfe der freie Spektralbereich präzise ermittelt werden kann.

5.3.2 Fabry-Perot-Interferometer

5.3.2.1 Aufbau

In Abschnitt 5.3.1 wurde deutlich, dass die Präzision einer Frequenzstabilisierung nach dem Prinzip der Fringe-Offset-Stabilisierung von der absoluten und relativen Stabilität des freien Spektralbereichs FSR abhängt. Der Spiegelabstand muss daher auch bei Temperaturschwankungen sehr präzise festgehalten werden. Dies wird im vorgestellten Aufbau einerseits durch eine ausdehnungsniedrige Eisen-Nickel-Legierung (Invar[®]) als Abstandshalter als auch durch Temperaturstabilisierung des gesamten Aufbaus erreicht.

Abb. 5.5 zeigt eine Skizze des Aufbaus. Der Abstandshalter zwischen den Spiegeln ist ein Invar-Rohr, das durch zwei aktiv temperaturstabilisierte Füße gehalten und somit auch temperaturstabilisiert wird. Für den Abstand wurde ein Wert von 0.25 m gewählt, was einem freien Spektralbereich von ca. 300 MHz entspricht. Auf der Seite des Strahlaustritts wurde ein Piezokristalltubus eingeklebt, auf dessen Endfläche der hochreflektierende Konkavspiegel angebracht ist. Auf der Seite der Strahleinkopplung wurde ein weiterer hochreflektierender Konkavspiegel in justierter Position mit dem Rohr verklebt.

Die verwendeten Spiegel sind Spezialanfertigungen, um sowohl im blauen (400–430 nm) als auch im roten und nahinfraroten Wellenlängenbereich (600–900 nm) eine Reflektivität von > 99% und damit eine große Resonanzüberhöhung (Finesse) gewährleisten zu können. Die Temperatur des

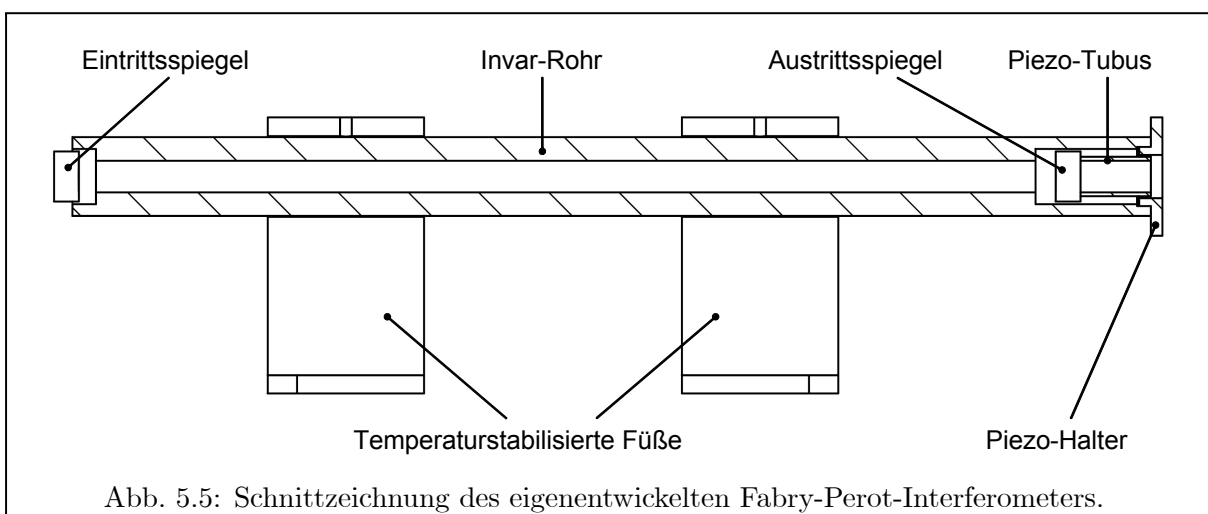


Abb. 5.5: Schnittzeichnung des eigenentwickelten Fabry-Perot-Interferometers.

gesamten Aufbaus wird durch Peltier-Elemente unter den Füßen auf ca. 0.1°C stabil gehalten.

Zur Ansteuerung des Piezokristalltubus wurde ein neuartiger elektronischer Rampengenerator entwickelt. Herkömmliche Rampengeneratoren erzeugen eine Spannung, die im aufsteigenden Teil möglichst linear mit der Zeit ist. Bei Piezoaktuatoren, die elektronisch als Kapazitäten beschrieben werden können, verhält sich die Ausdehnung jedoch nicht perfekt linear zur Spannung. Die Kapazität variiert vielmehr über den Spannungsbereich um ca. $10 - 20\%$, so dass sich bei einer Ansteuerung der Spannung entsprechende Nichtlinearitäten in der Ausdehnung bemerkbar machen [Pie05a]. Eine gezielte Ansteuerung der zeitlichen Ladungsänderung kann diese Effekte minimieren, da sich die Ausdehnung auf Grund des piezoelektrischen Effekts weitgehend linear mit der Ladung verhält. Für eine konstante Geschwindigkeit der Bewegung muss daher ein konstanter Strom angelegt werden. Mit dem im Rahmen dieser Arbeit neuentwickelten Piezo-Rampengenerator wird für eine im ms-Bereich einstellbare Zeit ein konstanter, einstellbarer Strom angelegt und anschließend die Kapazität entladen. Dieser Vorgang wiederholt sich periodisch, so dass in der Ausdehnung des Piezokristalls eine periodische Rampenbewegung resultiert, die während der steigenden Halbperiode äußerst linear ist. Das Prinzip der Ladungsansteuerung von Piezoaktuatoren wird inzwischen auch von spezialisierten Herstellern verfolgt [Pie05b].

5.3.2.2 Charakterisierung

Eine charakteristische Größe zur Beschreibung von Interferometern ist die Finesse F gemäß Gl. 5.5. Sie ist ein Maß für die Überhöhung der Lichtleistung im Resonator und gibt gleichzeitig die relative Genauigkeit an, mit der Frequenzen gemessen werden können:

$$F = \frac{FSR}{\delta\nu} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \quad (5.11)$$

Als volle Halbwertsbreite der Transmissionspeaks kann $\delta\nu$ identifiziert werden.

Zur Bestimmung der Finesse wurde ein Teilstrahl des MBR-110 Ti:S-Lasers bei 830 nm in das Interferometer eingekoppelt und mit einer Photodiode aufgenommen. Durch Gl. 5.9 ist das spektrale Transmissionsverhalten direkt mit der von der Spiegeltranslation Δx und bei einer Rampenbewegung von der Zeit Δt abhängigen Transmission verknüpft. Eine typische in der aufsteigenden Flanke der Rampenbewegung aufgenommene Transmissionskurve wird in Abb. 5.6 gezeigt. An das Profil konnte das Kurvenverhalten der Gl. 5.5 angefitet werden. Aus verschiedenen Messungen ergibt sich eine Finesse $F = 405 \pm 5$. Dieser Wert entspricht gemäß Gl. 5.11 einer Spiegelreflektivität von $> 99\%$, was mit den Spezifikationen der Spiegelbeschichtung vereinbar ist. Die volle Halbwertsbreite $\delta\nu$ eines Transmissionspeaks ist somit kleiner als 0.75 MHz .

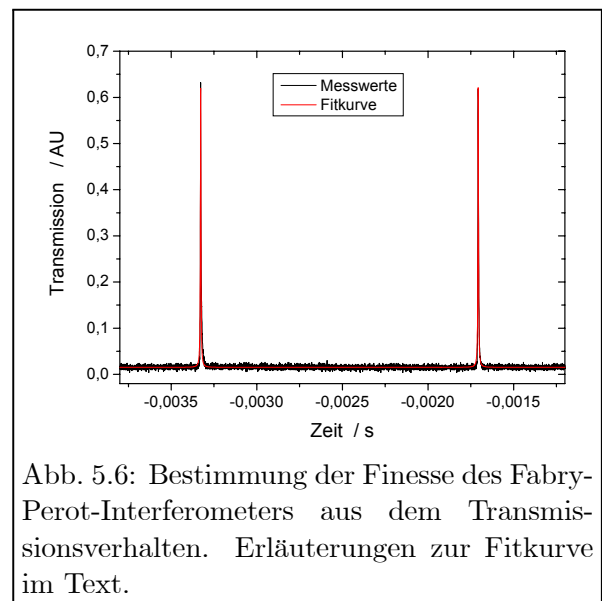


Abb. 5.6: Bestimmung der Finesse des Fabry-Perot-Interferometers aus dem Transmissionsverhalten. Erläuterungen zur Fitkurve im Text.

Diese Genauigkeit ist für die Aufgaben in der Frequenzstabilisierung bei weitem ausreichend, zumal die Linienbreiten der meisten Laser diesen Wert bereits überschreiten.

Für die in Abschnitt 5.3.1 vorgestellte Art der Frequenzstabilisierung ist die Bedingung der zeitlichen Linearität der Spiegeltranslation und damit der Frequenzabtastung gemäß Gl. 5.9 entscheidend. Zur Überprüfung der Linearität wurde der zeitliche Abstand zweier aufeinanderfolgender Transmissionsmaxima (Interfringe-Gate) in Abhängigkeit von der Verstimmung des Lasers mit Hilfe eines Speicheroszilloskops aufgenommen. Als Laserquelle kam der Titan-Saphir-Laser MBR-110 bei ca. 720 nm zum Einsatz. Der Rampengenerator wurde so eingestellt, dass bei der gewählten Rampengeschwindigkeit immer mindestens zwei aufeinander folgende Transmissionspeaks auf einer ansteigenden Rampe detektiert werden konnten. Für die Rampengeschwindigkeit wurden verschiedene Werte gewählt.

Bei großen Geschwindigkeiten konnte eine signifikante Oszillationsbewegung des Interfringe-Gates beobachtet werden, wie in Abb. 5.7 (A) deutlich wird. Dieses periodische Signal ist auf eine Zitterbewegung des sich bewegenden Spiegels zurückzuführen. Die schnelle Rückfahrbewegung der Rampe regt das aus Piezoaktuator und Spiegelsubstrat bestehende mechanische System zu Schwingungen an, die zeitlich gedämpft sind. Dies wird durch die Aufnahme von Interfringe-Gates bei einer deutlich langsameren Rampengeschwindigkeit deutlich (Abb. 5.7 (B)). Hier kann beobachtet werden, dass die Schwingung nach einer im Verhältnis zur Rampenperiode kurzen Zeit abgeklungen ist. Für schnelle Frequenzsprünge der Anregungslaser ist jedoch die höhere Rampengeschwindigkeit vonnöten. Verschiedene elektronische Modifikationen zum Zweck einer weniger abrupten Rückfahrbewegung der Rampe konnten hier keine entscheidenden Verbesserungen herbeiführen, zumal die möglichen Modifikationen im Interesse einer Wahrung der Linearität der Aufwärtsrampe begrenzt sind. Die Schwingung des Resonatorspiegels könnte allenfalls durch eine Verringerung der Spiegelmasse (Substratgröße) eingeschränkt werden, da dann die Resonanzfrequenz vergrößert würde. Die Oszillationen führen aber lediglich zu einem erhöhten Frequenzjitter, da die zeitliche Position der Transmissionspeaks auf der Rampe variiert und somit über die Phasen der Oszillation gemittelt wird.

Bei beiden Rampengeschwindigkeiten ist zudem die Linearität nicht perfekt erfüllt. Vielmehr

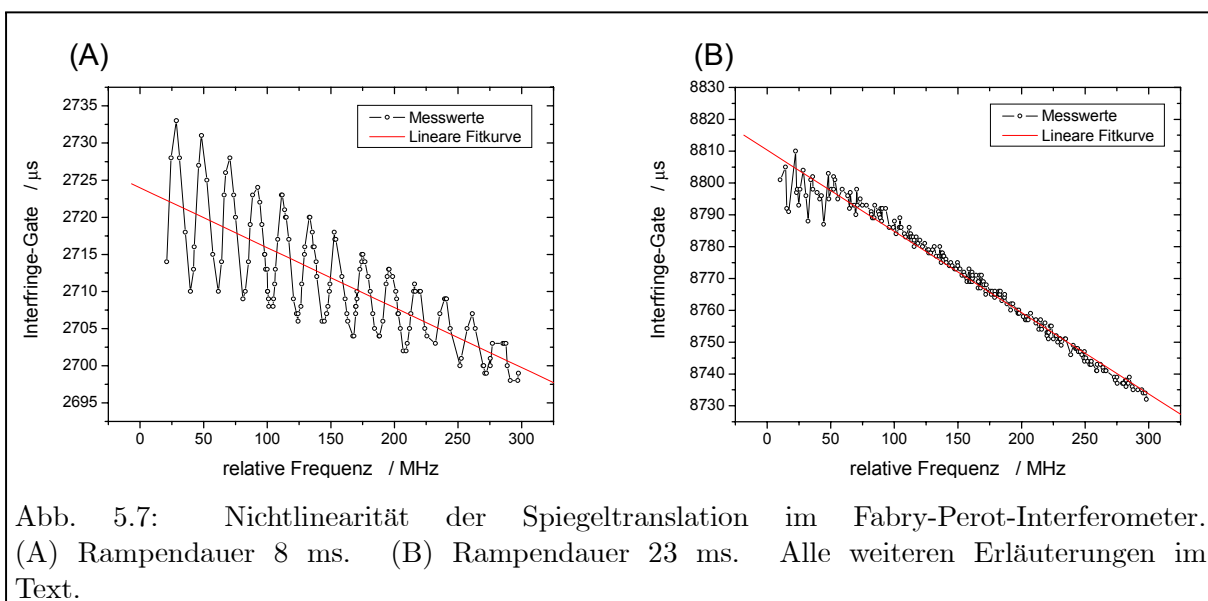


Abb. 5.7: Nichtlinearität der Spiegeltranslation im Fabry-Perot-Interferometer. (A) Rampendauer 8 ms. (B) Rampendauer 23 ms. Alle weiteren Erläuterungen im Text.

verringert sich das Interfringe-Gate über den freien Spektralbereich von ca. 300 MHz um etwa 9 Promille. Auch hierfür wurden verschiedene Modifikationen des Rampengenerators getestet, konnten aber keine Verbesserung hinsichtlich der Linearität herbeiführen. Der Grund für diese verbleibende Nichtlinearität der Spiegeltranslation könnte in einem verbleibenden Hystereseeffekt des Piezoaktuators liegen, was aber nicht abschließend geklärt werden konnte. Die Auswirkung der Nichtlinearität auf die Genauigkeit der Frequenzstabilisierung kann durch eine Modifikation der Geradengleichung 5.9 abgeschätzt werden. Für den ursprünglich linearen Zusammenhang 5.10 gilt in erster Näherung:

$$\Delta T \rightarrow \Delta T + nl \Delta t \quad \text{und} \quad \Delta t \rightarrow \Delta t + nl \frac{(\Delta t)^2}{2 \Delta T} \quad , \quad (5.12)$$

wobei nl die Änderung der Rampensteigung über einen freien Spektralbereich quantifiziert. Für das Verhältnis zwischen gemessener Frequenz (gemäß Gl. 5.10) und wirklicher Frequenz (gemäß Gl. 5.12) ergibt sich

$$\frac{\Delta \nu_{\text{gemessen}}}{\Delta \nu_{\text{real}}} = \frac{2 \Delta T + 2 nl \Delta t}{2 \Delta T + nl \Delta t} \quad . \quad (5.13)$$

Hieraus ist ersichtlich, dass sich eine Nichtlinearität nl im ungünstigsten Fall ($\Delta t = \Delta T$) zu einem relativen Fehler von $< nl/2$ summiert. Für die ermittelte Nichtlinearität folgt eine maximale Frequenzabweichung von ~ 1.4 MHz, was in Anbetracht von Frequenzjitter ähnlicher Größe nicht ins Gewicht fällt, zumal auch hier über den Zeitraum einer Messung die Veränderung der zeitlichen Position der Transmissionspeaks auf der Rampe für eine Mittelung sorgt.

Jegliche Abweichungen von der Linearität wirken sich nur innerhalb eines freien Spektralbereichs aus. Da Relativfrequenzen, die um ein ganzzahliges Vielfaches des freien Spektralbereichs differieren, nicht anhand ihrer Transmissionspeaks unterschieden werden können, muss die Stabilisierung die durchlaufenen Interferometermoden mitzählen und so die richtige Relativfrequenz errechnen. Bei jeder neuen Interferometermode beginnt somit die Zählung "von Null". Um Relativfrequenzen von vielen GHz mit ausreichender Präzision berechnen zu können, muss aber der freie Spektralbereich sehr genau bekannt sein. Eine neue Methode zur Eichung des Fabry-Perot-Interferometers und damit zur genauen Bestimmung des freien Spektralbereichs wird im folgenden Abschnitt erläutert.

5.3.2.3 Eichung

Die naheliegende Methode zur Eichung ist der Vergleich einer bekannten Relativfrequenz mit der Anzahl der dazwischenliegenden Interferometer-Moden. Ausreichend genau bekannte Relativfrequenzen sind beispielsweise Hyperfeinübergänge im Cäsium-Atom [Tan88]. Allerdings ist die experimentelle Realisierung aufwändig, da Spektroskopie am Cäsium-Atom betrieben werden muss. In der Resonanzionisation bedeutet dies, dass neben einem Anregungslaser mit ausreichendem Durchstimmbereich auch ein leistungsstarker Ionisationslaser zur Verfügung stehen muss. Mit einer solchen Eichungsmethode wurden in einem dem hier vorgestellten Aufbau ähnlichem Experiment der freie Spektralbereich mit einer Genauigkeit von $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ bestimmt [Kus00].

Ein neuer Ansatz ist die Verwendung einer "Nonius-Methode". Hierbei wird eine Reihe an Laserfrequenzen mit einer moderaten Genauigkeit mit einem kommerziellen Wavemeter gemessen. Alle Laserfrequenzen haben die Gemeinsamkeit, dass sie sich nur um ein ganzzahliges Vielfaches

des unbekanntenen freien Spektralbereichs unterscheiden. Werden nun die Abstände geschickt gewählt, so dass sowohl kleine als auch große Abstände in die Analyse einfließen können, kann mit einer Fehlerfunktion der wahrscheinlichste Wert für den freien Spektralbereich ermittelt werden.

Die Fehlerfunktion $F(FSR)$ summiert für einen angenommenen freien Spektralbereich FSR die quadratische Abweichung der gemessenen Relativfrequenz $\delta\nu_i$ zum nächsten ganzzahligen Vielfachen des freien Spektralbereichs in Einheiten der Modenanzahl:

$$F(FSR) = \sum_i \left[\left(\frac{\delta\nu_i}{FSR} - \text{Int} \left(\frac{\delta\nu_i}{FSR} \right) \right)^2 \right] . \quad (5.14)$$

Die Funktion $\text{Int}(x)$ steht hier für die Rundung des Arguments x auf eine ganze Zahl. Für eine einzige Relativfrequenz $\delta\nu_i$ entsteht so eine periodische Funktion mit parabelförmigen Perioden, die allerdings auf Grund der Rundungsfunktion nichtdifferenzierbar aneinandergesetzt werden. Die geschickte Wahl verschiedener zu messender Frequenzabstände $\delta\nu_i$ resultiert dann in einer Fehlerfunktion mit einem eindeutigen Minimum. Prinzipiell ist auch die Addition differenzierbarer periodischer Gewichtungsfunktionen denkbar; hierzu sind jedoch Überlegungen zur Verteilungsfunktion der Abweichungen notwendig. Generell genügt hier aber die stückweise Differenzierbarkeit zum Bestimmen des Minimums, so dass die einfache Annahme einer quadratischen Abweichung der Modenanzahl vorzuziehen ist.

Zur Wahl der Frequenzabstände muss die Genauigkeit $\Delta\nu$ der absoluten Frequenzmessung in die Betrachtung mit einbezogen werden. Die Relativfrequenz wird Schritt für Schritt um einen konstanten Faktor vergrößert. Dieser konstante Faktor darf höchstens in der Größenordnung des Verhältnisses zwischen freiem Spektralbereich FSR und der Messgenauigkeit $\Delta\nu$ liegen, da sonst mehrere Minima der Fehlerfunktion der neuen Relativfrequenz innerhalb des Minimums der alten Relativfrequenz liegen. In der Praxis hat sich für die Fehlerfunktion Gl. 5.14 die Faustregel

$$\delta\nu_i = \frac{FSR}{2\Delta\nu} \delta\nu_{i-1} \quad (5.15)$$

als sinnvoll herausgestellt.

Im hiesigen Experiment wurde die Eichung mit dem Ti:S-Laser MBR-110 mit Wellenlängen um 722 nm durchgeführt. Es wurde mit einer Relativfrequenz von 20 GHz begonnen und, da die absolute Unsicherheit der Frequenzbestimmung mit dem kommerziellen Wavemeter HighFinesse WS/Ultimate mit 50 MHz angegeben wird, die Relativfrequenz immer um einen Faktor 3 erhöht. Zum Erreichen mehrerer Relativmessungen wurden die Relativfrequenzen ausgehend von 722 nm Zentralwellenlänge auf beiden Seiten der Frequenzskala eingestellt. Die höchste Relativfrequenz betrug somit 14580 GHz und bedeutete das Einstellen von Wellenlängen bei ~ 697 nm und ~ 748 nm. Insgesamt gingen damit 15 Absolutwellenlängen in die Analyse ein. Zur notwendigen Errechnung der Relativfrequenzen $\delta\nu_i$ wurden die ermittelten Absolutfrequenzen miteinander in allen möglichen Paarungen kombiniert.

Abb. 5.8 zeigt die Auftragung der Fehlerfunktion einer typischen Messung, die mit einer durchstimmbaren Laserquelle in sehr kurzer Zeit durchgeführt werden kann und auch hierin Vorteile gegenüber klassischen Methoden zeigt. Die Fehlerfunktion ist in verschiedenen Ausschnitten gezeigt. So wird deutlich, dass das im Teil (D) gezeigte Minimum tatsächlich in einem sehr großzügig gewählten Bereich von 100 MHz als quasi global gelten kann.

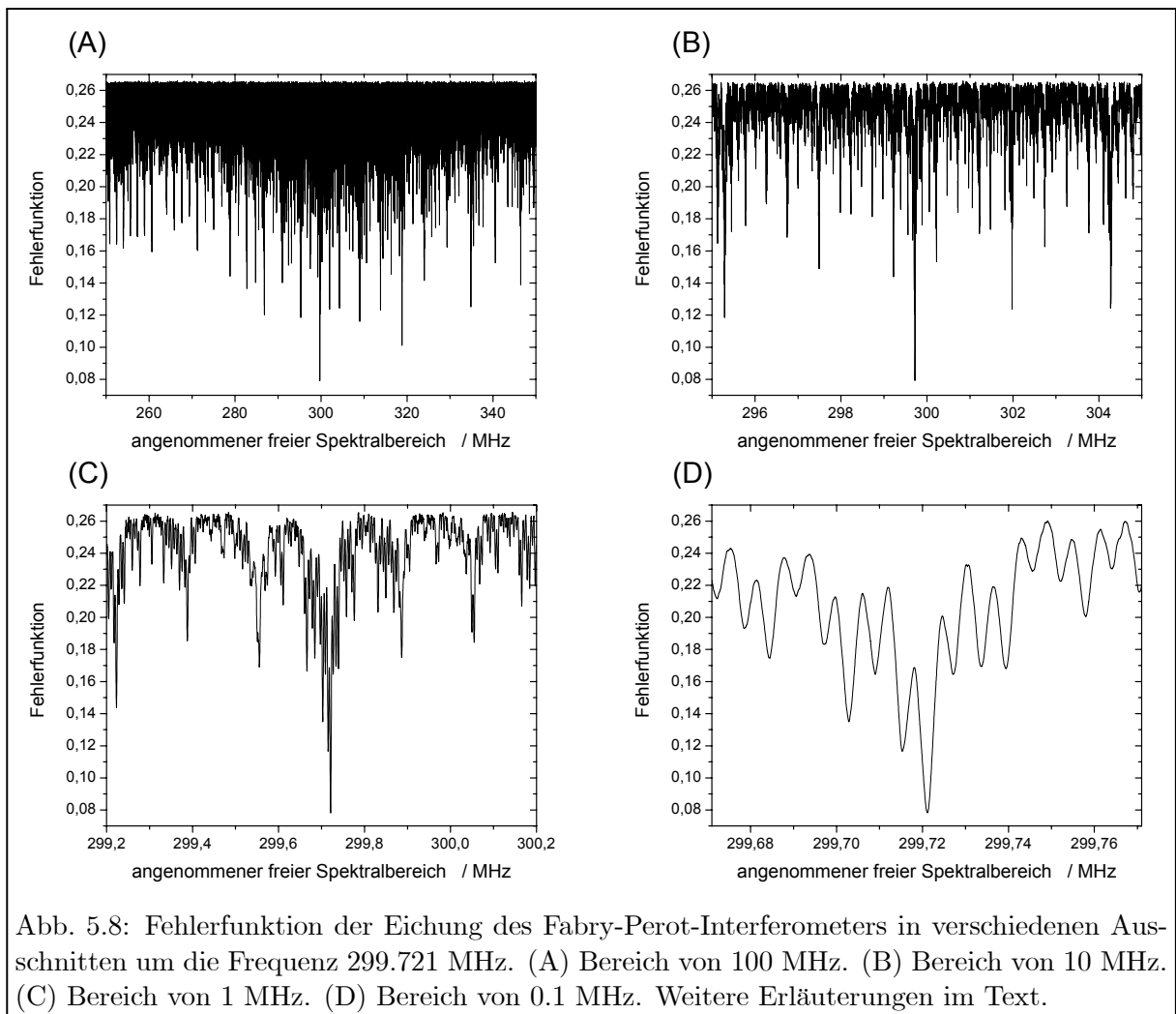


Abb. 5.8: Fehlerfunktion der Eichung des Fabry-Perot-Interferometers in verschiedenen Ausschnitten um die Frequenz 299.721 MHz. (A) Bereich von 100 MHz. (B) Bereich von 10 MHz. (C) Bereich von 1 MHz. (D) Bereich von 0.1 MHz. Weitere Erläuterungen im Text.

Die Frequenzposition des Minimums kann mit einer Genauigkeit von ~ 10 Hz mit numerischen Methoden bestimmt werden. Eine realistischere Abschätzung der Ungenauigkeit anhand der Breite des Minimums ergibt jedoch eine Unsicherheit von ~ 100 Hz.

Die Ergebnisse von Bestimmungen des freien Spektralbereichs mit drei unterschiedlichen Werten der stabilisierten Temperatur des Interferometers werden in Abb. 5.9 gezeigt: Der freie Spektralbereich ändert sich pro K Temperaturänderung nach dem im Graphen gezeigten linearen Fit um ~ 150 Hz, entsprechend einer relativen Änderung von $5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Dies liegt deutlich unter dem Längenausdehnungskoeffizienten

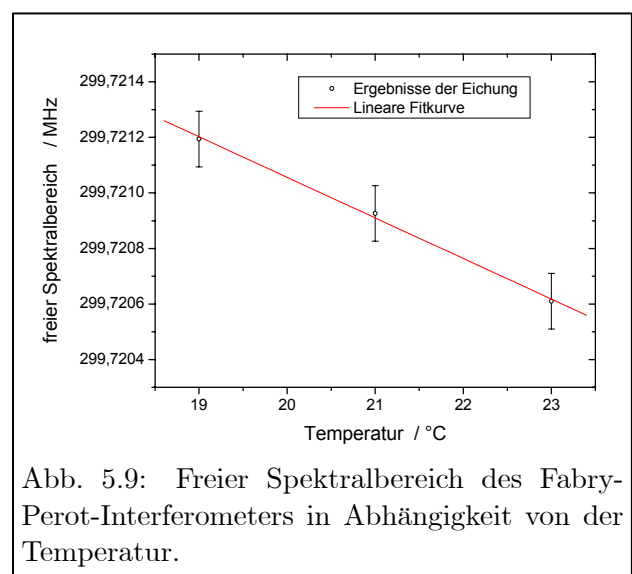


Abb. 5.9: Freier Spektralbereich des Fabry-Perot-Interferometers in Abhängigkeit von der Temperatur.

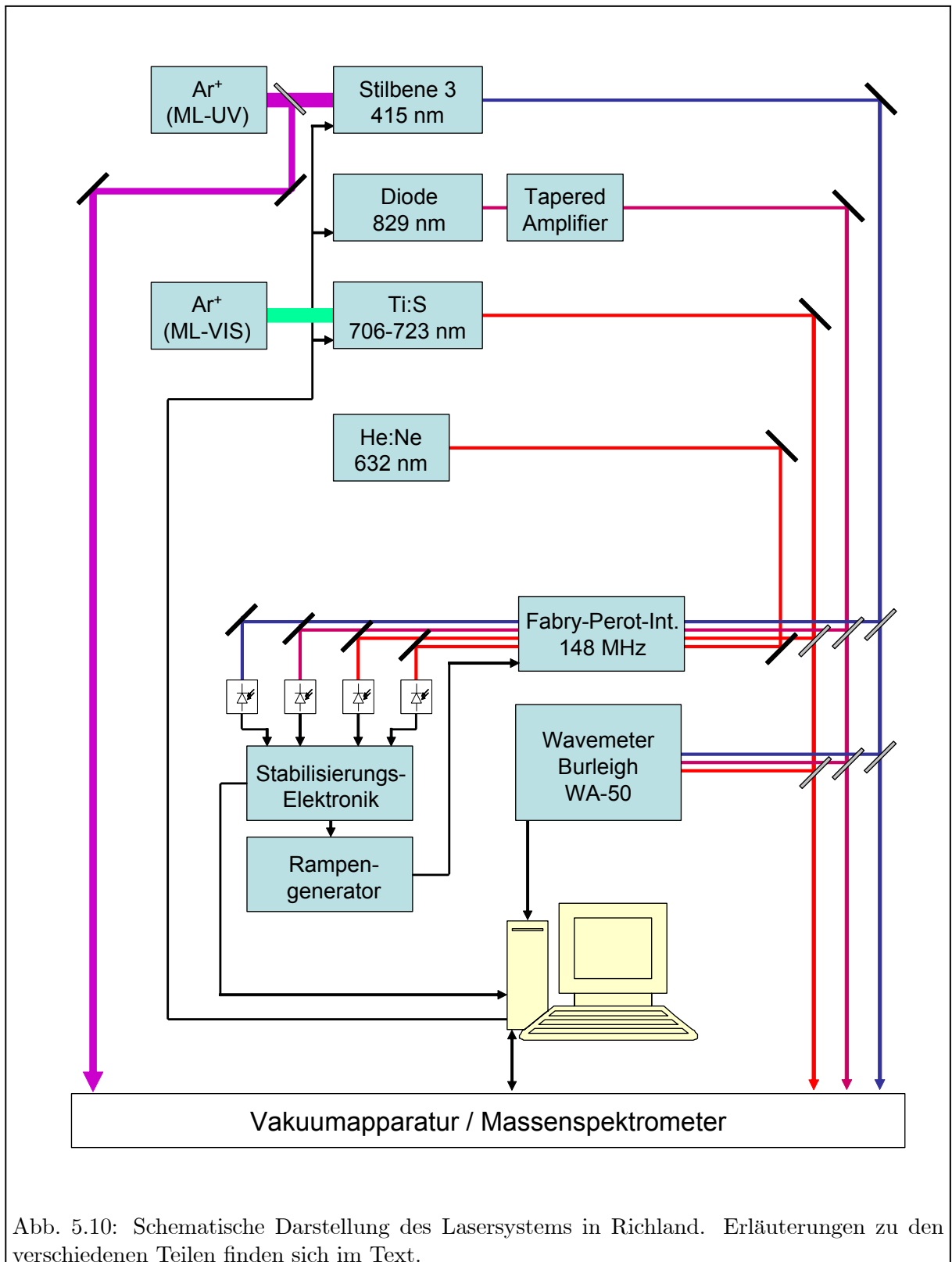
von Invar von $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Diese Diskrepanz konnte nicht geklärt werden, da nicht alle Temperatureausdehnungskoeffizienten der am Interferometeraufbau beteiligten Materialien bekannt sind. Es ist denkbar, dass die durch die Temperaturstabilisierung eingestellte Solltemperatur nicht gleichmäßig am gesamten Interferometer anliegt und somit geringere Temperaturvariationen als die angenommenen wirksam wurden. Abb. 5.9 demonstriert aber, dass selbst größere Schwankungen der Temperatur für das hiesige Experiment keine Auswirkungen haben: Bei einer Unsicherheit des freien Spektralbereichs von 1 kHz erhalten Relativfrequenzen von 30 GHz nur einen Fehler von 0.1 MHz.

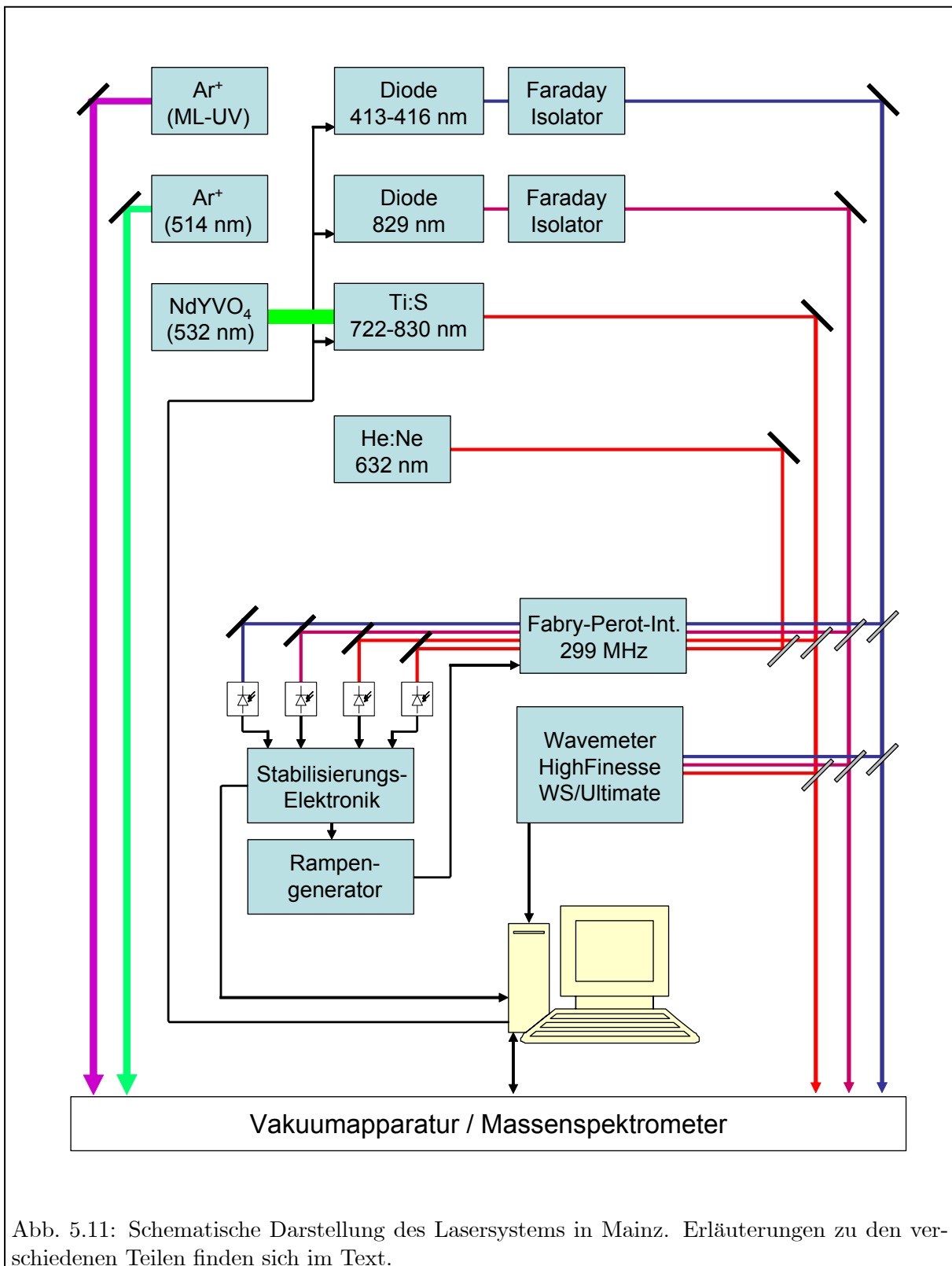
Ein größeres Augenmerk bei der Eichung des Interferometers ist auf die Langzeitstabilität zu richten. Das langsame Aushärten des Klebers, mit dem Piezokeramik und Spiegel mit dem Invar-Rohr verbunden werden, kann zu messbaren Variationen des freien Spektralbereichs führen. Messungen im Abstand von drei Monaten haben eine Variation von 3 kHz ergeben, was für die hier durchgeführte Frequenzstabilisierung noch keine Auswirkung hat. Dennoch ist eine viertel- bis halbjährliche Neukalibration empfehlenswert und auf Grund der neuen Messmethode mit außerordentlich geringem experimentellem Aufwand durchzuführen.

5.4 Lasersysteme in Mainz und Richland

Im folgenden wird das Zusammenwirken verschiedener Laserquellen und ihrer Kontroll- und Stabilisierungsperipherie dargestellt. Zwischen den beiden verwendeten Systemen in Mainz und Richland, mit denen die verschiedenen Messungen dieser Arbeit durchgeführt wurden, bestehen in der Peripherie keine wesentlichen Unterschiede. Von jedem Laser werden Teilstrahlen in das Fabry-Perot-Interferometer der Stabilisierung und zur Kontrolle in ein kommerzielles Wavemeter eingekoppelt. Die Transmissionssignale der Photodetektoren werden zur Elektronik der Stabilisierung übermittelt und in der in Abschnitt 5.3.1 beschriebenen Weise für die Übermittlung zum Computer verarbeitet. Ein Computeralgorithmus errechnet Regelsignale, die mit der Wiederholrate der Stabilisierung (30 – 60 Hz) an die Laserquellen weitergegeben werden. Auch die absolute Wellenlängenmessung des kommerziellen Wavemeters wird durch Übermittlung an den Computer dokumentiert.

Eine Auflistung der verschiedenen Laserquellen kann den Tab. 5.1 und 5.2 entnommen werden. Durch die größere Anzahl an Farbstoff- und Festkörperlasern sowie an leistungsstarken Argon-Ionenlasern als Pumpquellen ist das System in Richland weitaus variabler und leistungsfähiger. Eine große Anzahl an spektroskopischen Untersuchungen wurde somit mit diesem System absolviert. Das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute System in Mainz hingegen ist eine speziell auf die hochauflösende Resonanzionisation von Uran-Isotopen ausgerichtete Zusammenstellung von Laserquellen und genügt zumindest in Teilen den Anforderungen eines kompakten und preisgünstigen Apparates für die Ultrapurenanalyse. Für Experimente mit nichtresonanter Photoionisation musste bei beiden Systemen Licht eines leistungsstarken Argon-Ionenlasers verwendet werden. In den Abb. 5.10 und 5.11 sind die Aufbauten schematisch dargestellt.





Kapitel 6

Atomstrahlquelle, Massenspektrometer und Gesamtaufbau

Mit der Beschreibung der Atomstrahlquelle und des Massenspektrometers sowie einem Überblick über den gesamten Aufbau wird in diesem Kapitel der deskriptive Teil der vorliegenden Arbeit abgeschlossen. Diese Beschreibungen konzentrieren sich auf den Aufbau in Mainz, da dieser für den Ultrapurennachweis und damit für das Ziel dieser Arbeit konzipiert und aufgebaut wurde. Die geringen technischen Unterschiede, die der Aufbau in Richland gegenüber dem Mainzer Experiment aufweist, sind für die dort durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen unerheblich und sollen an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt werden.

6.1 Atomstrahlquelle

Zum Erreichen eines möglichst gut kollimierten Atomstrahls wird ein aus Graphit gefertigtes Röhrchen mit der Probe befüllt und durch Stromfluss geheizt. Die Geometrie des Graphitröhrchens ist in Abb. 6.1 (A) abgebildet. Das Röhrchen besitzt einen Steg in der Mitte seiner Bohrung, um der Probe Halt zu verleihen und sie vom hinteren Teil abzutrennen.

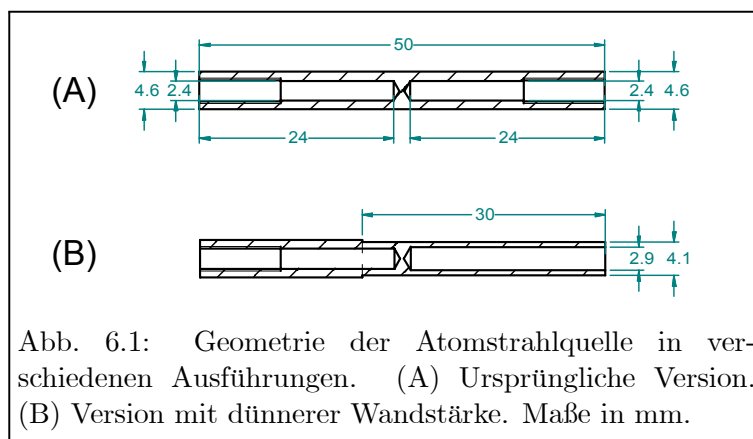


Abb. 6.1: Geometrie der Atomstrahlquelle in verschiedenen Ausführungen. (A) Ursprüngliche Version. (B) Version mit dünnerer Wandstärke. Maße in mm.

Zum Erreichen noch höherer Temperaturen ist es möglich, Probenröhrchen mit größerem Widerstand zu verwenden, da sich dann bei gleicher Maximalstromstärke die im Röhrchen deponierte elektrische Leistung erhöht. Dies kann durch die Wahl eines anderen Materials oder durch dünnere Wandstärken bewerkstelligt werden. Ein Beispiel einer modifizierten Röhrchengeometrie zeigt Abb. 6.1 (B). Für die

meisten in Mainz durchgeführten analytischen Messungen wurde diese Variante gewählt, da die Modifikation durch einfaches Ab- und Ausdrehen des ursprünglichen Röhrchens erreicht werden kann. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von glasartigem Kohlenstoff für das Probenröhrchen. Dieses leitende, sehr spröde Material besitzt einen etwas höheren Widerstand als das verwendete Graphit und sorgt damit für höhere erreichbare Temperaturen. Es besitzt zudem den Vorteil einer sehr inerten Oberfläche und wird chemisch nur schwer zersetzt, ist aber auf Grund seiner amorphen Eigenschaften außerordentlich schwierig zu bearbeiten und wirft Probleme bei der Halterung des Röhrchens auf.

Für die elektrothermische Heizung des Röhrchens sind Kühlvorrichtungen notwendig, da die sehr hohen Heiztemperaturen sonst direkt durch die Stromleitungen übertragen würden und auch die Halterung des Ofens zusammen mit der restlichen Vakuumkammer mitgeheizt würden. Der hier verwendete Aufbau eines Atomstrahlofens ist in Abb. 6.2 dargestellt. Das Probenröhrchen ist über eine Molybdänhalterung auf einen Molybdänstab aufgeschraubt, der in das Vakuum mit Hilfe einer geschraubten Gleitdichtung eingeführt wird und damit die Stromzufuhr bildet. Die Spitze des Röhrchens wird durch den auf den Stab wirkenden äußeren Luftdruck in eine Molybdänkappe gedrückt, die eine Öffnung für den Atomstrahl besitzt und ihrerseits in einen wassergekühlten Kupferflansch eingesetzt ist. Über den Kupferflansch kann durch eine Vakuumdurchführung der elektrische Strom abgeführt werden. Die Stabkonstruktion sorgt dafür, dass die Probe bei Belüftung des Ofenvolumens schnell gewechselt werden kann, ohne den gesamten Aufbau des Ofens von der Vakuumapparatur abzutrennen. Da die Führung des Stabs am hinteren Teil des Aufbaus mit einem formflexiblen Vakuumbalg verbunden ist, besteht zudem durch das Vakuum immer ein ausreichender Anpressdruck des Röhrchens an die stromabführende Molybdänkappe. Auf Grund der thermischen Ausdehnung der Materialien können allerdings keine schnellen Temperaturänderungen bewerkstelligt werden, da sonst die Gefahr eines Bruchs des Röhrchenmaterials besteht.

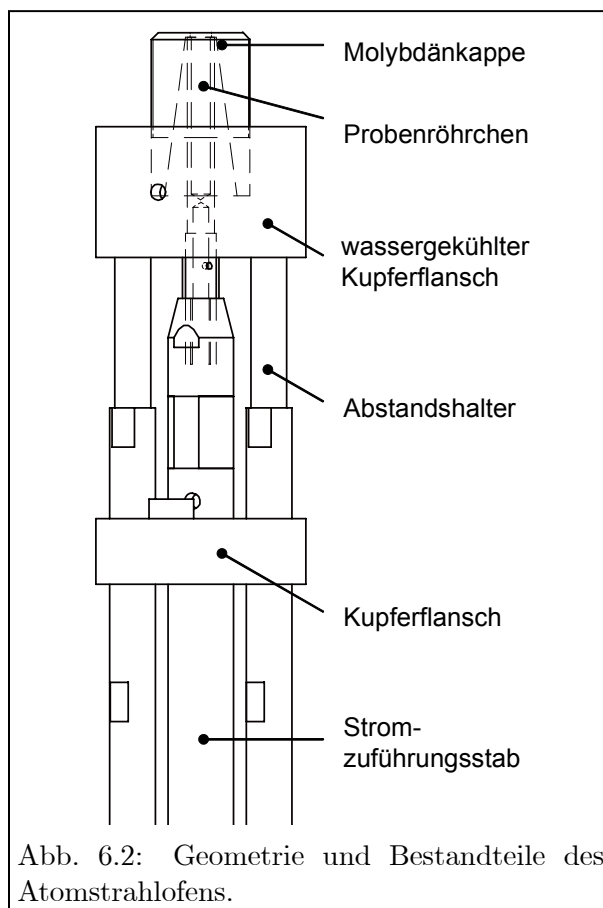


Abb. 6.2: Geometrie und Bestandteile des Atomstrahlofens.

Zur Erleichterung des Probenwechsels wurde eine Zugschieberkammer entwickelt, die es zulässt, das Ofenvolumen von der restlichen Vakuumkammer mit einem von außen bedienbaren Zugschieber abzutrennen. Dadurch kann dieser kleine Teil der Vakuumkammer getrennt belüftet werden.

Durch die Kontrolle des Heizstroms ist die Einstellung einer bestimmten Temperatur des Atomstrahlofens möglich. Die hier verwendeten Stromdurchführungen und Stromquellen erlauben eine Maximalstromstärke von 100 A. Die Heiztemperatur steigt nicht quadratisch mit dem Strom,

da der Widerstand des Probenröhrchens mit ansteigender Temperatur abnimmt. Zudem spielen Verluste durch Wärmestrahlung bei höheren Temperaturen eine immer größere Rolle. Das Temperaturverhalten des Atomstrahlofens in Abhängigkeit vom Heizstrom muss daher geeicht werden. Zu diesem Zweck wird mittels eines Pyrometers die Strahlungstemperatur des Probenröhrchens bei verschiedenen Stromstärken gemessen. In Abb. 6.3 ist eine solche Messreihe für das Probenröhrchen mit modifizierter Geometrie (Abb. 6.1 (B)) gezeigt. Die Überlegungen in Abschnitt 4.1.1 zeigen, dass zum Ausheizen einer typischen Probenmenge von 10^{17} Atomen Uran in weniger als einer Stunde Messzeit eine Temperatur von über $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ notwendig ist. Somit ist es unerlässlich, mit einem Probenröhrchen zu arbeiten, das bei einem maximalen Heizstrom von 100 A eine entsprechende Temperatur erreicht.

Das räumliche Abstrahlverhalten des Atomstrahlofens ist im Falle von Uran-Atomen und dem hier verwendeten Aufbau nur schwer messbar, da die geringen zugelassenen Uran-Mengen keine laserspektrometrischen Untersuchungen erlauben. Messungen mit anderen Testelementen, beispielsweise Calcium, ergeben als Winkelabhängigkeit des Abstrahlverhaltens eine $20 - 30^{\circ}$ breite Verteilung, die näherungsweise durch ein Gauß-Profil beschreibbar ist [Tie05].

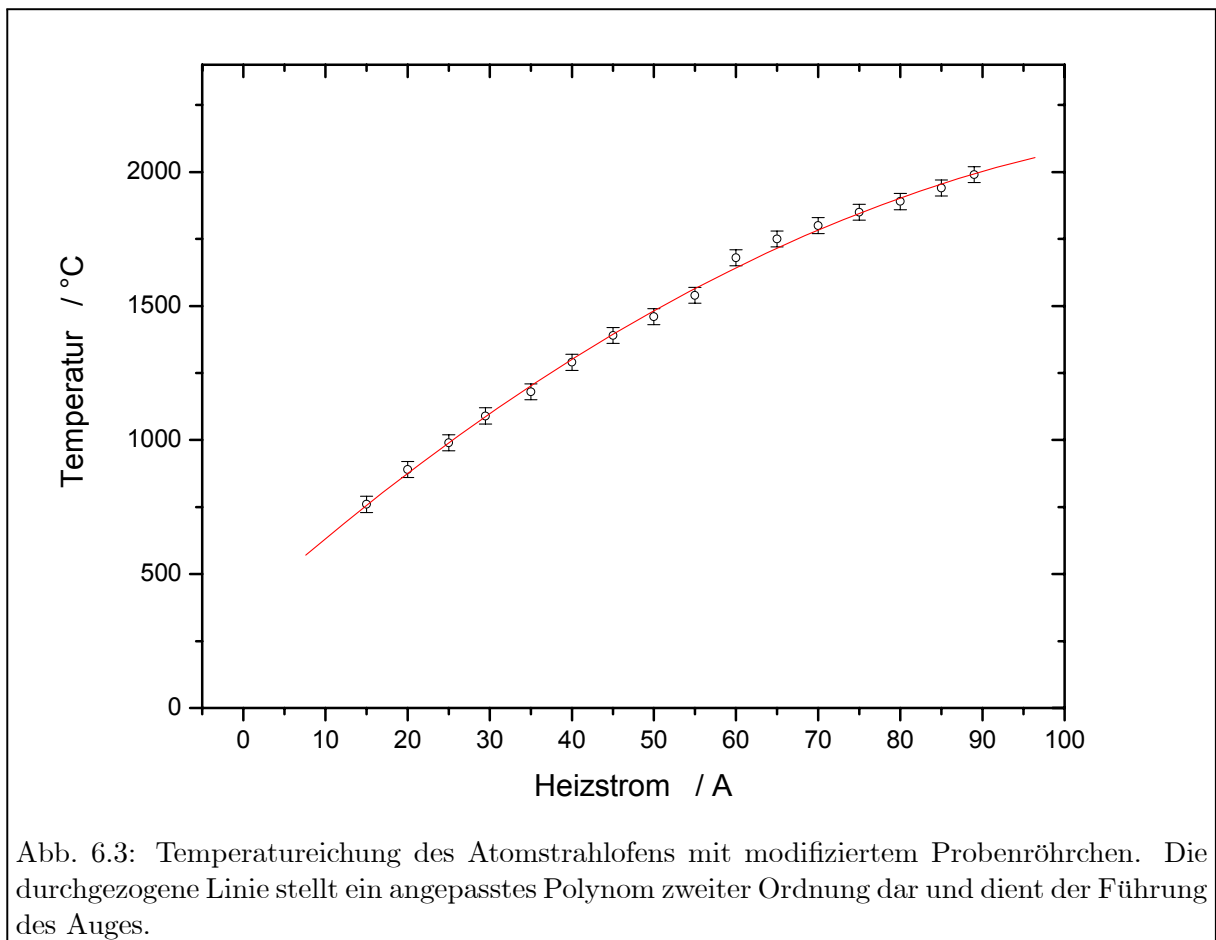


Abb. 6.3: Temperatureichung des Atomstrahlofens mit modifiziertem Probenröhrchen. Die durchgezogene Linie stellt ein angepasstes Polynom zweiter Ordnung dar und dient der Führung des Auges.

6.2 Massenspektrometer

Das Quadrupol-Massenspektrometer (QMS) dient dem selektiven Abzug der durch Lasereinstrahlung gebildeten Ionen und der Massentrennung sowie dem nachfolgenden Einzelionennachweis. Das hier verwendete Massenspektrometer der Firma ABB Extrel besteht aus drei wesentlichen Teilen: der Ionenoptik, dem eigentlichen Massenspektrometer und dem Ionennachweis. Es wurde ohne nennenswerte Modifikationen in den Aufbau integriert.

6.2.1 Ionenoptik und Wechselwirkungsregion

In der Ionenoptik, die aus einer Reihe von rotationssymmetrischen Elektroden besteht, erfolgt die Ionenerzeugung und Weiterleitung zur Massentrennung. In Abb. 6.4 sind die einzelnen Teile des hier zur Anwendung kommenden Aufbaus aufgeschlüsselt. Ionen, die in der Wechselwirkungsregion durch Lasereinstrahlung oder zu Testzwecken durch Elektronenstoß (senkrecht zur Zeichenebene) entstehen, werden von der Extraktorlinse abgezogen und mit einem System aus drei Scheibenlinsen in das Massenspektrometer fokussiert. Die eigentliche Wechselwirkungsregion ist durch einen nach allen Seiten abschließenden Topf gegenüber äußeren elektrischen Feldern abgeschirmt. Dies ist für die Beschleunigung von Elektronen zur Mittelachse bei Elektronenstoßionisation von Bedeutung. Das Ionisationsregionsgehäuse umgibt die Wechselwirkungsregion und legt mit ihrem elektrischen Potential das Startpotential aller Ionen fest, wobei eine Energieunschärfe durch den Felddurchgriff des Extraktors verbleibt. Der Extraktor liegt gegenüber dem Startpotential auf negativer Spannung und beschleunigt die Ionen in Richtung des Massenspektrometers, in das sie durch eine zentrale Bohrung in der Elektrode einfliegen können. Das System aus drei nacheinanderfolgenden Linsen, auch Einzel-Linse genannt, sorgt für die gezielte Fokussierung des Ionenstrahls auf die Akzeptanzfläche des Massenspektrometers. Die ideale Spannungsconfiguration nach der Theorie besteht hier in den geerdeten Linsen 1 und 3 und einem positiven oder negativen Potential von Linse 2 [Wil02].

Tab. 6.1 zeigt die auf maximale Transmission optimierten Werte der Ionenoptik-Spannungen. Zum Erreichen einer guten Massenauflösung muss die Einschussenergie der Ionen auf einige eV begrenzt werden. Hieraus ist der geringe Wert des Ionisationsregionspotentials zu erklären. Auch die Extraktorspannung sorgt nur für eine schwache Abzugsbeschleunigung, da durch zu starke elektrische Felder die Anregungslinien im Uran-Spektrum in Folge des DC-Stark-Effekts

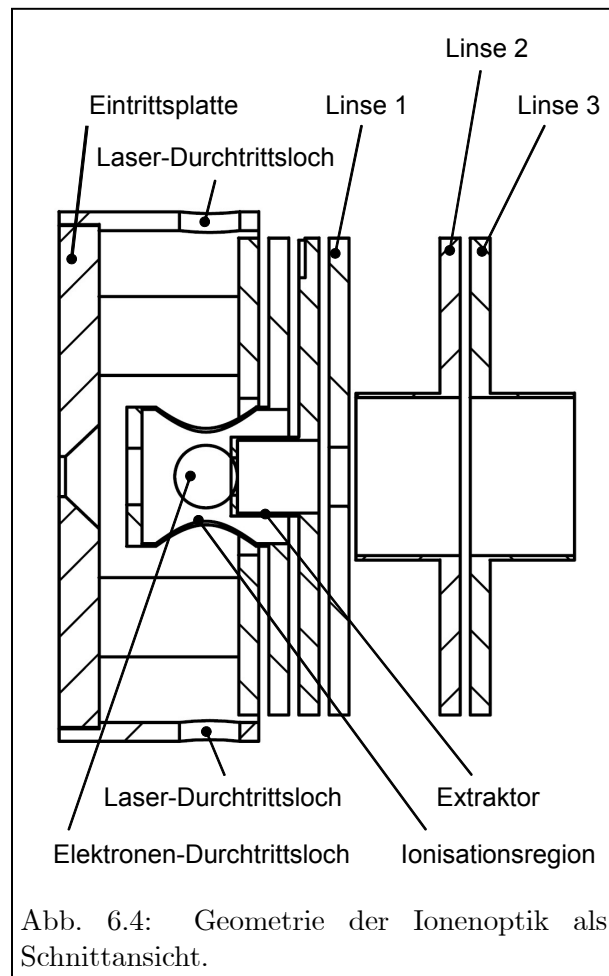


Abb. 6.4: Geometrie der Ionenoptik als Schnittansicht.

Tabelle 6.1: Spannungskonfiguration der Ionenoptik für optimierte Transmission von Uran-Laserionen durch das Massenspektrometer.

Linse	Spannung
Eintrittsplatte	10 V
Ionisationsregion	10 V
Extraktor	9 V
Linse 1	7 V
Linse 2	7 V
Linse 3	7 V

verbreitert und verschoben würden. Die Spannungskonfiguration der Einzel-Linse ist schwer zu erklären, da sie nahezu einer Abschaltung der Fokussierung gleichkommt. Es ist anzunehmen, dass bei den hohen Temperaturen der Uran-Verdampfung und den kollimierenden Aperturen von Atomstrahlofen, Zugschieberkammer und Ionenoptik die Transversalgeschwindigkeiten der erzeugten Ionen so gering sind, dass jede über den Effekt der Extraktorlinse hinausgehende Fokussierung für eine Vergrößerung der Strahldivergenz im Akzeptanzbereich des Massenspektrometers sorgt und die Transmission damit verschlechtert.

6.2.2 Massentrennung

Das Kernstück des hier eingesetzten Massenspektrometers besteht aus einer parallelen Anordnung von vier zylindrischen Stäben mit 9.39 mm Radius und einem freien Feldradius zwischen den Stäben von 8.33 mm sowie einer Länge der Stäbe von 210.1 mm. Bezüglich der Abmessungen wurde eines der größten auf dem Markt erhältlichen Systeme gewählt, da dies die besten Eigenschaften in der Auflösung und Transmission bietet [Bla97,Bla98]. Die vier aus Molybdän gefertigten Stäbe werden zusammen mit vier dünneren Stabilisierungsstäben durch Keramikscheiben gehalten und sind von einem geerdeten Gehäuse umschlossen. Eine in das Gehäuse eingelassene Ionenlinse sorgt für die Abschirmung des Ioneneintrittsbereichs von den Randfeldern der Quadrupolspannungen. Eine ähnliche Ionenlinse ist auch im Austrittsbereich der Ionen angebracht; sie wird dazu benutzt, um die Ionen auf den Detektor zu fokussieren.

An die Stäbe wird eine Wechselspannung mit einer Radiofrequenz von 1.2 MHz und gemäß Abschnitt 4.2.2 eine zusätzliche Gleichspannung angelegt. Mit der verfügbaren elektronischen Ansteuerungseinheit wird damit ein Spannungsbereich von 0 – 300 amu erreicht. Die gesamte Elektronikeinheit kann über ein Computerprogramm gesteuert werden. Hiermit werden die genaue Lage der Arbeitsgerade, die zu transmittierende Masse sowie die Parameter der Ionenoptik und des Ionennachweises festgelegt. Wahlweise kann die Masse auch durch ein extern eingespeistes analoges Spannungssignal festgelegt werden.

Für die genauen Einstellungen zur Lage der Arbeitsgerade und dem exakten Wert der zu transmittierenden Masse muss ein Massenspektrum aufgenommen und die Werte hiernach in einem Kompromiss zwischen Transmission und Auflösung eingestellt werden. Die Auflösung des Massenspektrometers ist für die hier dargelegten Untersuchungen unkritisch, da die Trennschärfe der isotopenselektiven Anregung für die genannten Anwendungen ausreichend ist. Die tatsächliche

Notwendigkeit einer Massenspektrometers, z.B. für die zusätzliche Unterdrückung von Untergrund, wird in Abschnitt 10.1.3 und in Kap. 12 weitergehend diskutiert.

6.2.3 Ionennachweis

Der Ionendetektor des Massenspektrometer-Systems ist von der Achse des Quadrupol-Stabsystems leicht versetzt angebracht, um Untergrund durch neutrale Spezies zu unterdrücken. Er besteht aus einem Glasröhrchen, auf dessen Innenwand eine dünne Halbleiterschicht angebracht ist. Dieses Röhrchen besitzt einen trichterförmigen Eingang und fungiert über seine gesamte Länge als kontinuierliche Dynode. Dies ermöglicht die Elektronenvervielfachung entlang des Kanals durch ein angelegtes Potentialgefälle. Ein solcher Detektortyp wird auch *Channeltron* genannt (*channel electron multiplier*). Am Eintrittstrichter liegt gegenüber dem geerdeten Ende des Röhrchens dazu eine Spannung von ~ 2000 V an. Der Stromimpuls, der durch die aus einem Ioneneinfall resultierende Elektronenkaskade entsteht, wird über eine Vakuumdurchführung aus der Kammer geleitet und dann in einem diskriminierenden Verstärker weiterverarbeitet. Die so entstandenen digitalen TTL-Pulse können dann von einer Computer-Interfacekarte gezählt werden. Die Pulsbreite der Elektronenkaskade und insbesondere die elektronische Aufarbeitung resultieren in einer Totzeit, während der das System nicht für neue Pulse empfangsbereit ist. Die Art und Länge der Totzeit hängt vom Betriebszustand des Detektors ab und muss experimentell und zeitnah zur jeweiligen Messung bestimmt werden. Hierfür sei auf Abschnitt 11.1.3 verwiesen.

6.3 Gesamtaufbau

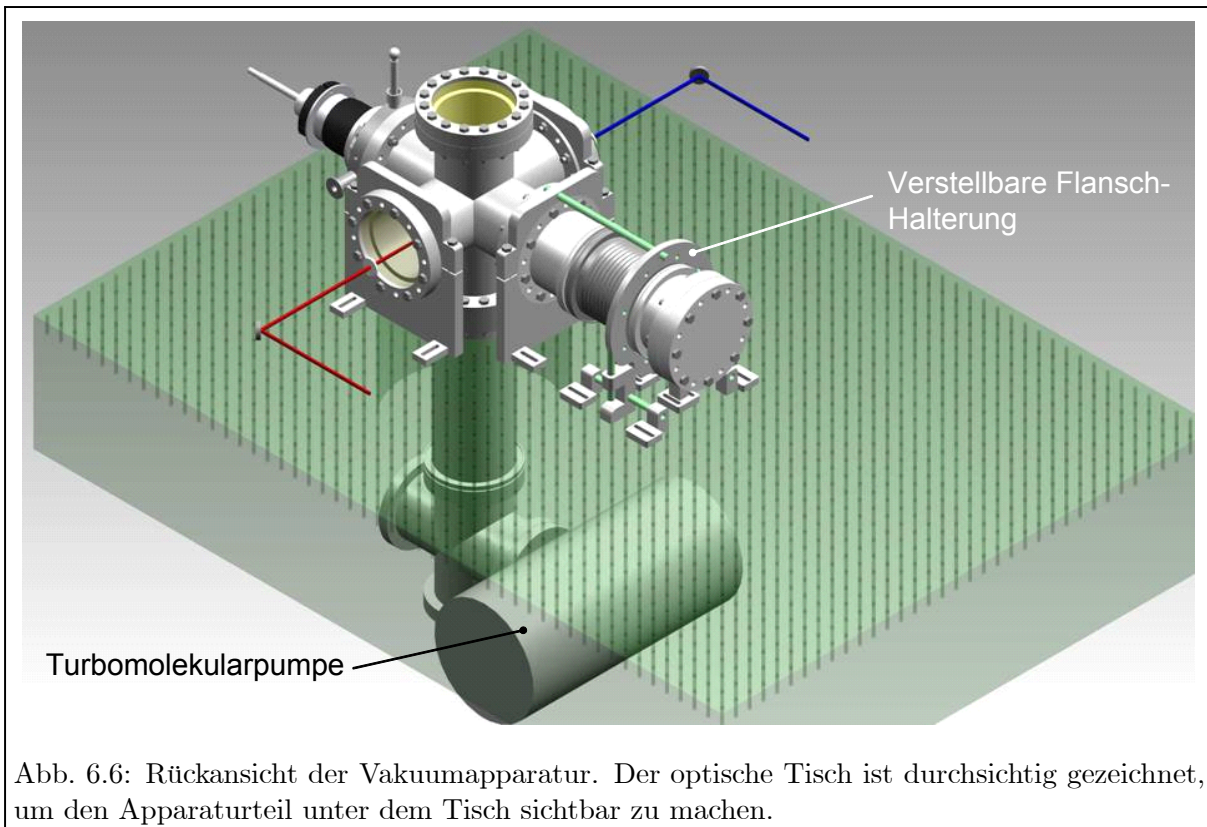
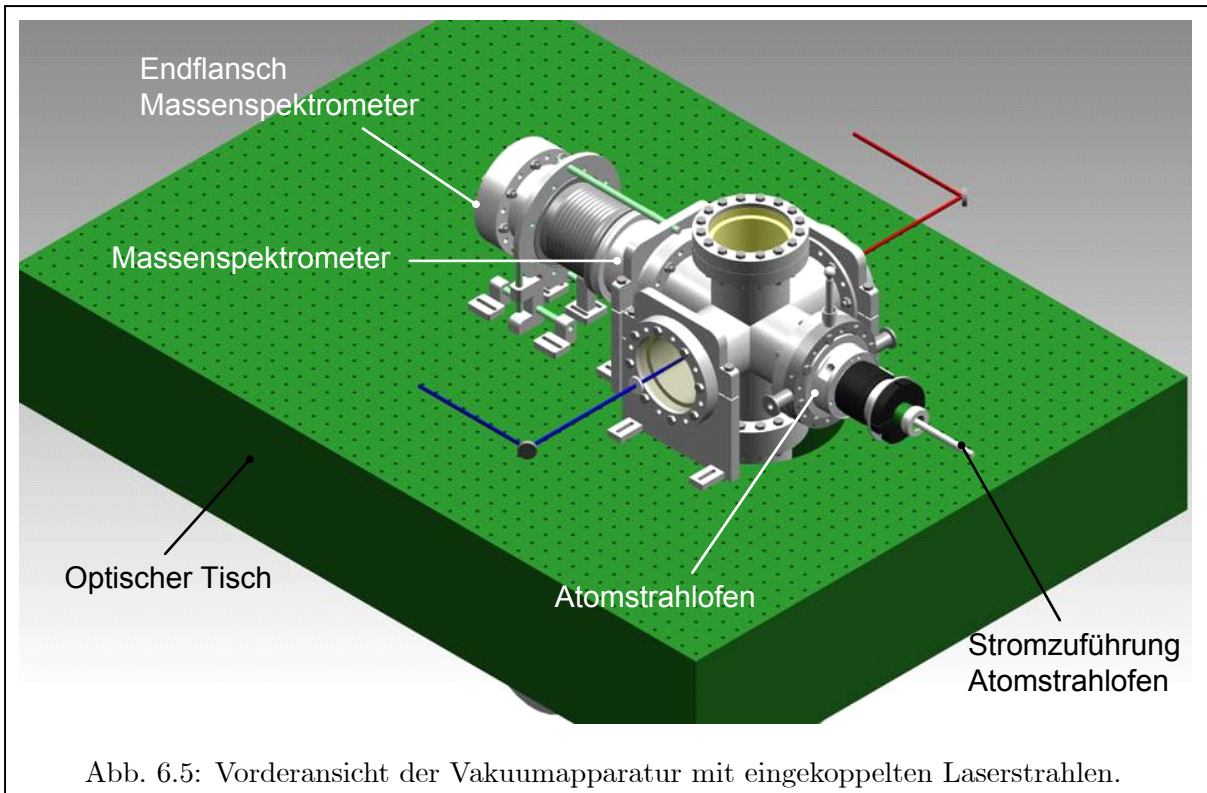
Atomstrahlquelle und Massenspektrometer inklusive der Ionenoptik und Wechselwirkungsregion müssen in einer Hochvakuum-Apparatur betrieben werden. Zum Erreichen möglichst geringer Restgehalte von potentiellen Stoßpartnern der verdampften Atome und Ionen ist ein Restvakuumdruck von $< 10^{-7}$ mbar erstrebenswert. Er wird durch den Einsatz einer zweistufigen Turbomolekularpumpe erreicht. Die Notwendigkeit einer Vakuumschleuse zum Probenwechsel begrenzt allerdings den minimal erreichbaren Restvakuumdruck, da hierfür Gummidichtungen verwendet wurden. In der Realität betragen die minimalen Druckwerte $\sim 1 \cdot 10^{-8}$ mbar. Bei maximaler Ofenheizung wurden Druckwerte von $1 \cdot 10^{-6}$ mbar gemessen, was immer noch einer ausreichenden freien Weglänge verschiedener Gase von ca. 100 m entspricht.

In den Abb. 6.5 und 6.6 sind zwei Ausschnitte von 3D-Zeichnungen der Apparatur gezeigt, die mit dem Programm SolidEdge V15 erstellt wurden. Zentrum der Vakuumapparatur ist ein Doppelkreuzstück mit CF100-Vakuuman schlüssen, das auf einen optischen Tisch montiert wurde. Der optische Tisch, in Abb. 6.6 transparent dargestellt, enthält eine eigens angebrachte Bohrung, die einen platzsparenden Anschluss der Turbomolekularpumpe unter dem Tisch ermöglicht. An den seitlichen Flanschen angebracht stehen sich die Zugschieberkammer mit eingefügtem Atomstrahlöfen und das Massenspektrometer inklusive Ionenoptik gegenüber; transversal zur Flugrichtung der Atome sorgen Fensterflansche für die Einkopplung der Laserstrahlen. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit sind Strom- und Wasserleitungen sowie Vakuumschläuche nicht abgebildet.

Zur Limitierung der Dopplerbreite wird durch die geschickte Wahl der jeweiligen Einkopplungsseite der unterschiedlichen Laserstrahlen eine weitestgehende Reduktion des auf die Atome wirkenden Gesamtphotonenimpulses erreicht. In Fall der dreifach-resonanten Autoionisation gemäß

dem in Abschnitt 8.3 beschriebenen Anregungsschema ist die günstigste Konfiguration eine Einkopplung des ersten Anregungslasers von der einen und der beiden anderen Anregungslaser von der anderen Seite. Diese Konfiguration wird durch die Farben der eingezeichneten Laserstrahlen deutlich gemacht. Auf beiden Seiten der Lasereinkopplung sorgt eine zylindrische Linse für eine Fokussierung der Laserstrahlen in der horizontalen Dimension entlang der Atomstrahlachse. Die so realisierten Dimensionen der Wechselwirkungsregion betragen vertikal ~ 3 mm und entlang der Atomstrahlachse ~ 0.2 mm; entlang der Laserstrahlachse ist die Wechselwirkung nur durch die Abschattung der Atomeintrittsöffnung der Ionenoptik begrenzt.

In den Abb. 6.7 und 6.8 kann anhand der teilweise aufgeschnittenen Apparatur der Weg der Atome vom Atomstrahlofen bis zum Detektor verfolgt werden. Hierbei sind die Komponenten des Atomstrahlofens und der Zugschieberkammer zur besseren Einsicht transparent gestaltet. Ionenoptik und Massenspektrometer sind genau in der horizontalen Mitte aufgeschnitten. Lediglich die Zylinder der beiden ersten Ionenlinsen sowie das Channeltron wurden als Ganzes dargestellt.



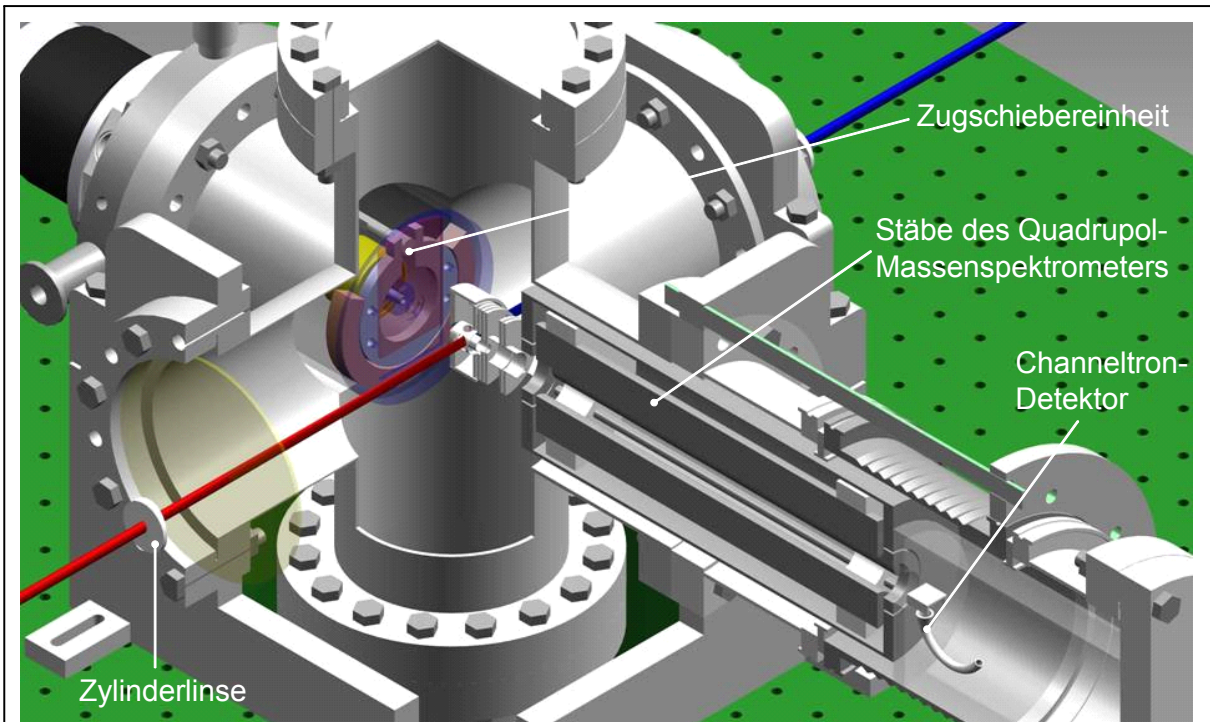


Abb. 6.7: Schnittansicht der Vakuumapparatur mit Sicht auf den vollständigen Weg der Atome vom Probenröhrchen bis zum Ionennachweis.

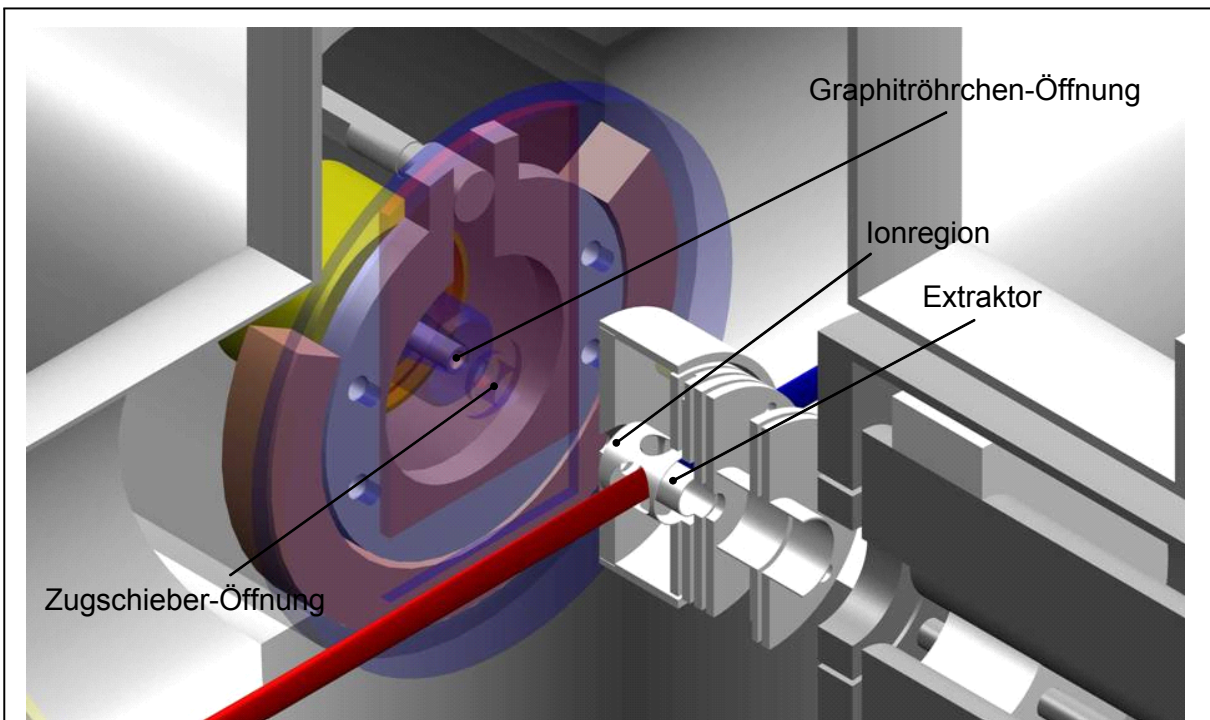


Abb. 6.8: Detailansicht der Atomstrahlquelle und der Wechselwirkungsregion in der aufgeschnittenen Vakuumapparatur.

Teil III

ERGEBNISSE

Kapitel 7

Atomisation und Spektroskopie der atomaren Anregung

In diesem ersten Kapitel experimenteller Ergebnisse werden Vorarbeiten beschrieben, die zur Etablierung eines Messprozesses und einer Auswahl geeigneter atomarer Anregungszustände im Uran geführt haben. Zunächst wurden mit einer vorläufig verwendeten Testapparatur erste Atomisationstudien sowie Spektroskopie an ersten Anregungszuständen im Uran-Atom durchgeführt. Nach der Übernahme des vorher anderweitig verwendeten Quadrupol-Massenspektrometers der Firma ABB Extrel und dem Aufbau der endgültig konzipierten Vakuumkammer konnten schließlich die Lagen und J -Werte zweiter Anregungszustände bestimmt werden und damit die Voraussetzungen für die dreifach resonante Autoionisation geschaffen werden.

7.1 Atomisation

Für erste Studien der Verdampfung von Uran-Proben wurde eine Testapparatur mit eingeschränkten Spezifikationen aufgebaut. Diese erste Vakuumkammer enthielt einen Atomstrahlöfen mit widerstandsgeheiztem Graphitröhrchen gemäß Abb. 6.1 und ein Quadrupol-Massenspektrometer der Firma Balzers, dessen Ionenoptik für alternativen Betrieb mittels Elektronenstoß- oder Laserionisation umgerüstet wurde. Auf Grund der konzeptionellen Ähnlichkeit dieser Testapparatur mit dem in Kapitel 6 vorgestellten endgültigen System wird auf eine detailreiche Beschreibung verzichtet. Die eingeschränkten Spezifikationen dieser Apparatur lagen in der begrenzten Auflösung und Transmission des Massenspektrometers auf Grund eines kleineren freien Feldradius, der Unzulänglichkeit der nicht für einen Atomstrahl konzipierten Ionenquelle und dem provisorisch auf Einzelionennachweis umgerüsteten Detektorsystem.

Eine gängige Probenform stellt die in Abschnitt 4.1.3 beschriebene Lösung von metallischem Uran in Salpetersäure dar. Die Probenatome liegen dann als Uranylнитrat vor; die sechswertig gebundenen Uran-Atome müssen durch ein unedleres Metall reduziert werden. Zur Herstellung eines kompakten Probenpakets, das in das Hochvakuum eingebracht werden kann, wird das Reduktionsmetall in Form einer Folie gleichzeitig als Probenträger verwendet. Auf ein ca. 100 mm² großes Stück einer 10 – 20 μ m dicken Metallfolie wird ein Tropfen von 10 – 50 μ l Probenflüssigkeit aufgebracht. Unter einer Heizlampe wird dieser Tropfen so lange eingetrocknet, bis sich

ein möglichst homogen verteilter Fleck des Probenmaterials herausgebildet hat. An dieser Stelle ergibt sich eine Beschränkung der Probenmenge auf ca. 1 mg Uran, da bei größeren Mengen die Uranylнитrat-Kristalle nicht mehr fest mit der Metalloberfläche verbunden bleiben, sondern bei Bewegung abbröckeln und herunterfallen können. Nach der Eintrocknung wird die Folie zu einem kompakten Paket gefaltet, so dass die eigentlichen Probenmoleküle an allen Seiten von mehreren Schichten des Reduktionsmittels umschlossen sind. Das Paket wird am hinteren Ende des Öffnungskanals des Graphitröhrchens verkeilt, um ein Herausfallen zu verhindern und einen guten Kontakt mit dem direkt geheizten Graphit zu gewährleisten.

Für erste Ausheizversuche wurde eine Probengröße von 10^{18} Uran-Atomen eingesetzt, was einer Masse von $395 \mu\text{g}$ elementaren Urans entspricht. Noch größere Mengen waren einerseits durch die Probenform (s.o.), andererseits durch die für das Labor erhaltene Umgangsgenehmigung mit radioaktiven Stoffen beschränkt. Als Reduktionsmittel diente eine $12.5 \mu\text{m}$ dicke Titan-Folie. Mit der wenig effizienten und unselektiven Elektronenstoßionisation wurden beim Ausheizen erstmals bei ca. $1700 - 1800^\circ\text{C}$ Uran-Ionen vom Detektor aufgenommen. Neben U^+ -Ionen wurden jedoch gleichzeitig Signale von UO^+ und UO_2^+ beobachtet, wie in Abb. 7.1 als Massenspektrum dargestellt ist. Zur Aufnahme des Spektrometers wurde die Auflösung des Massenspektrometers auf einen niedrigen Wert eingestellt, um eine höhere Transmission und damit ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Es ist offensichtlich, dass bei der hier eingestellten Heiztemperatur von 1800°C sowohl das Ausgangsprodukt UO_2 als auch das Zwischenprodukt UO des Reduktionsvorgangs überwiegen, was auf eine noch unzureichende Umsetzung der Reduktion schließen lässt.

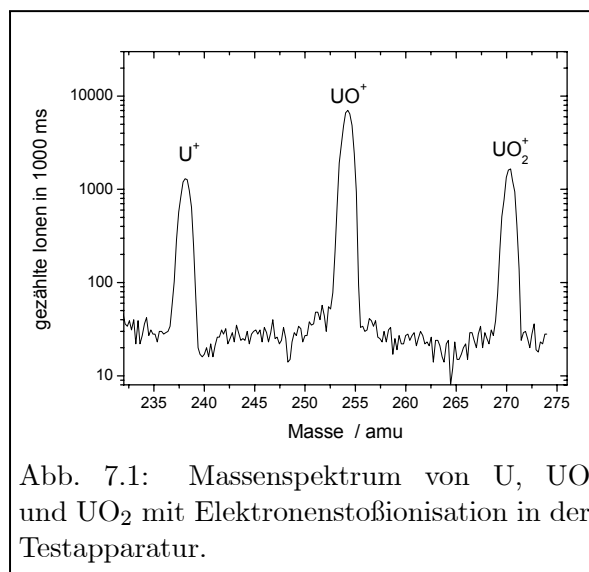
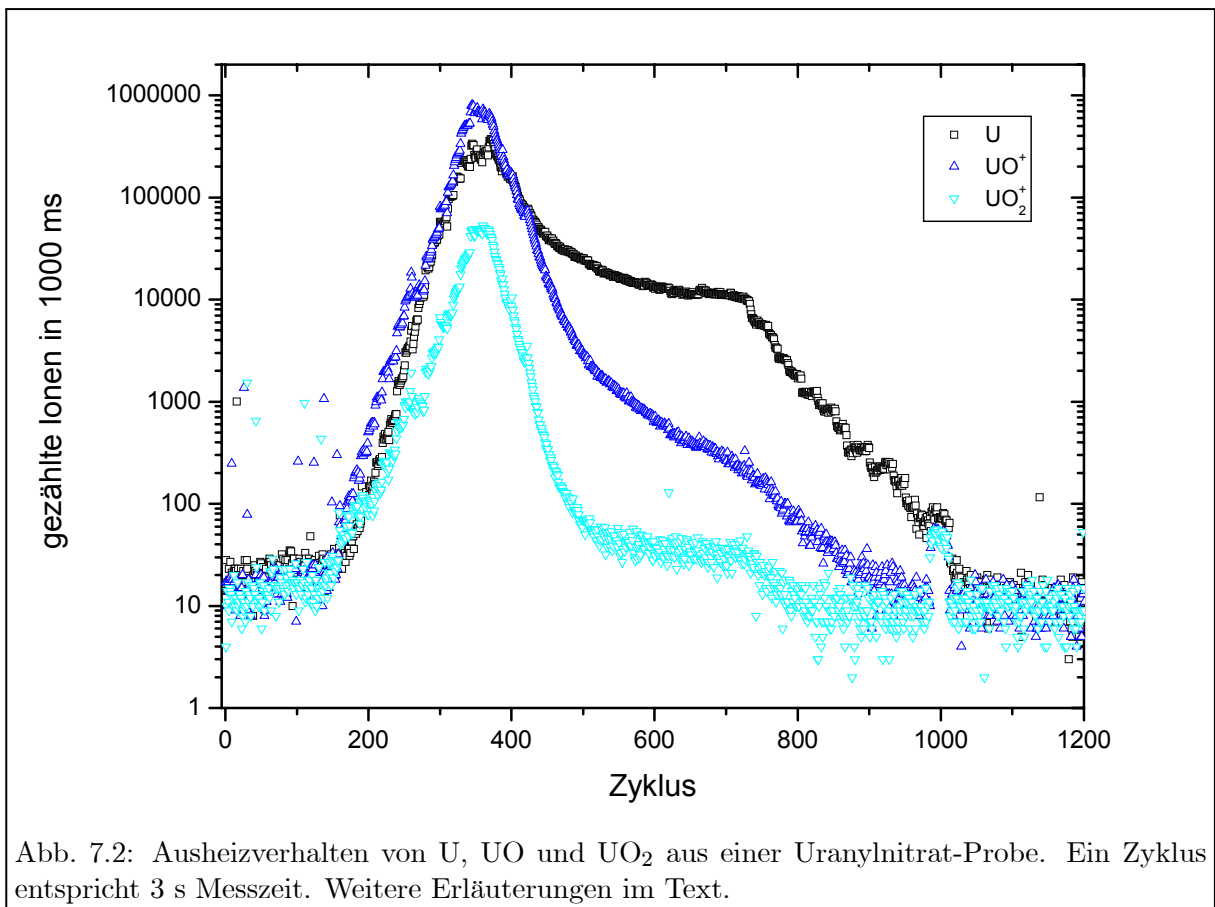


Abb. 7.1: Massenspektrum von U, UO und UO_2 mit Elektronenstoßionisation in der Testapparatur.

Um die Dynamik und Temperaturabhängigkeit des Ausheizvorgangs studieren zu können, wurde eine Ausheizkurve aufgenommen, bei der die Ionen der drei hier dominant auftretenden Uran-Spezies in schnellem zyklischen Wechsel hintereinander automatisiert gezählt wurden. In Abb. 7.2 ist die Ionenzählrate der benannten drei Uran-Spezies in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt, wobei ein Zyklus einer Dauer von 3 s entspricht. Die Temperatur des Atomstrahlofens wurde bis zum Zyklus 375 kontinuierlich bis 2000°C erhöht, dann auf diesem Wert bis Zyklus 725 konstant gehalten und anschließend wieder heruntergefahren. Bei Zyklus 1000 wurde durch nochmaliges kurzzeitiges Erhöhen der Temperatur die Flüchtigkeit der im Röhrchen verbliebenen Restatome getestet. Generell muss bei dieser Probenform der "Abnutzung" der Probe durch Erhöhung der Temperatur entgegengewirkt werden, was im Bereich der konstanten Maximaltemperatur am Abfall des U^+ -Ionensignals zu erkennen ist. Bei 2000°C wird deutlich, dass die Produktion von elementarem Uran gegenüber der von UO deutlich zugenommen hat und sich das Reaktionsgleichgewicht immer weiter zu Gunsten der elementaren Spezies verschiebt. Dennoch ist die integrale Zählrate der UO^+ -Ionen noch um einen Faktor 1.5 größer als die der U^+ -Ionen. Ein schnelleres Erhitzen der Probe könnte die bei niedrigeren Temperaturen begünstigten UO^+ -Ionen unterdrücken, ist jedoch gegenwärtig auf Grund der Bauweise des Ofens nicht möglich, da das Graphitröhrchen bei zu schnellen Temperaturerhöhungen unter dem Druck der



thermischen Ausdehnung der verschiedenen Materialien bricht.

Die um den Messzeit-Verlust korrigierte Gesamteffizienz der gezählten U^+ -Ionen im Vergleich zu den eingesetzten 10^{18} Uran-Atomen ergibt einen Wert von $1 \cdot 10^{-10}$, was für die Elektronenstoßionisation eines Atomstrahls in Anbetracht der durch Oxide "verlorenen" Uran-Atome einen üblichen Wert darstellt.

Ausheizversuche mit Zirkon-Folien als Reduktionsmittel haben gezeigt, dass das Reduktionsmittel Zirkon ein sehr ähnliches Verhalten des Ausheizens verursacht. Eine Reduktion der Oxidanteile konnte zunächst nicht erreicht werden. Andere Reduktionsmittel wie Tantal oder Rhenium lagen in der gemessenen Absoluteffizienz der U-Ausbeute mindestens eine Größenordnung unter dem Wert für Titan.

Weiterführende Untersuchungen der Atomisation mit verschiedenen Reduktionsmaterialien wurden auf einen späteren Zeitpunkt verschoben, um hierfür die weitaus effizientere Laserionisation auszunutzen und damit auch den Zugang zu deutlich geringeren Probenmengen zu erleichtern. Hierbei könnte die interessante Frage geklärt werden, ob bei einer geringeren Menge der Probenatome und gleichbleibender Kontaktfläche mit dem Reduktionsmittel eine wesentliche Steigerung der Atomisationseffizienz erreicht werden kann. Entsprechende Messungen sind gegenwärtig im Rahmen einer laufenden Diplomarbeit geplant [Rae06].

Für die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Messungen an Uran-Proben wurden die Reduktionsmittel Titan oder Zirkon eingesetzt. Spektroskopische Untersuchungen fanden zumeist

bei einer Ofentemperatur von ca. 1700 – 1900 °C statt. Durch langsames Erhöhen des Ofenstroms während der Messungen konnte so mit einer Probe von 10^{18} Atomen ein in der Regel über viele Stunden weitgehend konstanter Fluss von Uran-Atomen hergestellt werden. Für das bestmögliche Ausheizen von analytischen Proben wurde der Ofenstrom im Verlauf von ca. 30 – 40 min bis zum Maximalwert von 100 A erhöht, was in der neu aufgebauten Apparatur einer Temperatur von 2100 °C entspricht.

7.2 Spektroskopie von atomaren Anregungszuständen

7.2.1 Anforderungen an die Anregungsleiter

Der Überblick über die verschiedenen Ionisationsmethoden in Kapitel 3 hat bereits die Erkenntnis erbracht, dass bei komplexen Atomen die direkte Anregung eines autoionisierenden Zustands im Allgemeinen der nichtresonanten Photoionisation auf Grund der drastisch erhöhten Wirkungsquerschnitte vorzuziehen ist. Tatsächlich existieren für das Uran-Atom auch bereits einige Arbeiten zu der Spektroskopie autoionisierender Zustände [Jan76, Cos82, Ray90, Ogu98, Miy02], so dass auch im Rahmen dieser Arbeit die Autoionisation anvisiert wurde. Bei der Analyse von hochauflösenden Spektren autoionisierender Zustände des Gadolinium-Atoms konnte die Existenz außerordentlich schmaler und hocheffizienter autoionisierender Resonanzen mit dem Hüllendrehimpuls J in Verbindung gebracht werden [Bus03]. Die meisten dort aufgetretenden Resonanzen mit Lorentz-Breiten von < 100 MHz besaßen den maximal durch die Anregungsleiter möglichen J -Wert, der im Vergleich zum nächstliegenden ionischen Zustand eine starke Drehimpulsbarriere aufzubauen scheint. Somit läuft der Prozess der eigentlichen Ionisation nicht bzw. nur geringfügig schneller ab als der radiative Zerfall; viele Eigenschaften dieser Resonanzen ähneln denen eines gebundenen Zustands.

Die Zielsetzung des spektroskopischen Teils dieser Arbeit war somit die Etablierung eines Anregungsschemas mit einem schmalbandigen autoionisierenden Zustand als letzter Sprosse der Anregungsleiter. Zu diesem Zweck sollte der höchstmögliche J -Wert erreicht werden. Die Ionisationsschwelle von Uran liegt bei 49958.4 cm^{-1} (6.194 eV) [Sol76]. Laserionisation kann somit prinzipiell auch in zwei, günstiger aber in drei Anregungsschritten mit Wellenlängen im sichtbaren Bereich bewerkstelligt werden. Geht man vom Grundzustand ($J_0 = 6$) aus, was auf Grund der sehr weiten Aufspaltung des niedrigsten Feinstruktur-Multipletts und einer entsprechend geringen thermischen Besetzung höherer Zustände naheliegt, ist also prinzipiell in dreistufiger Anregung $J_{AI} = 9$ erreichbar. Dies bedeutet, dass der erste Anregungszustand $J_1 = 7$ und der zweite Anregungszustand $J_2 = 8$ aufweisen muss. Um das Lasersystem möglichst kompakt und kostengünstig aufbauen zu können, sollten mindestens zwei, optimalerweise alle drei Anregungswellenlängen von Diodenlasern bereitgestellt werden können. Daher liegt es nahe, einen Schritt blauer Wellenlänge (~ 400 nm) und zwei Schritte nahinfraroter Wellenlänge (~ 800 nm) zu verwenden, sofern entsprechende Übergänge im Anregungsspektrum des Uran-Atoms zu finden sind.

7.2.2 Erste Anregungszustände

Für den Übergang vom Grundzustand in einen ersten Anregungszustand bietet sich eine Anregung mit blauer Wellenlänge an, da Grundzustandsübergänge im Allgemeinen mit geringeren

Tabelle 7.1: Daten der untersuchten ersten Anregungsschritte gemäß [Pal80].

λ_1 / nm	E_1 / cm^{-1}	E_0 / cm^{-1}	J_1	Oszillatorstärke
416.21227	24026.2023	0	6	0.1584
415.78203	24671.3860	620.3224	6	0.4238
415.51423	24066.5645	0	7	0.5666
415.24154	24082.3691	0	5	0.0330
413.46574	24185.8010	0	7	0.2503

Leistungen zu sättigen sind und dies in gutem Einklang mit den vergleichsweise geringen verfügbaren Laserleistungen im blauen Wellenlängenbereich steht. Diodenlaser stehen bei Wellenlängen $\lambda_1 = 405 \pm 15$ nm zur Verfügung. [Pal80] bietet eine sehr umfangreiche Auflistung von Linienlagen niedrigliegender Zustände im Uran-Atom und -Ion, die der Auswertung von Hohlkathodenspektren entstammen. Da den Zuständen eindeutige Elektronenkonfigurationen oft nicht zugeordnet werden können und auch im Falle einer Zuordnung oftmals nur die Hauptkomponente einer Zustandsmischung darstellt, wird hier und im Folgenden auf eine diesbezügliche Bezeichnung verzichtet. Stattdessen wird der ganzzahlige Anteil der Zustandsenergie in cm^{-1} als meist eindeutige Identifikation angegeben. Eine Auswahl der stärksten im genannten Wellenlängenbereich gelisteten Übergänge vom Grundzustand (0 cm^{-1} , $J_0 = 6$) und von der nächsthöheren Feinstrukturkomponente der Grundzustandskonfiguration (620 cm^{-1} , $J_0 = 5$) werden in Tab. 7.1 wiedergegeben.

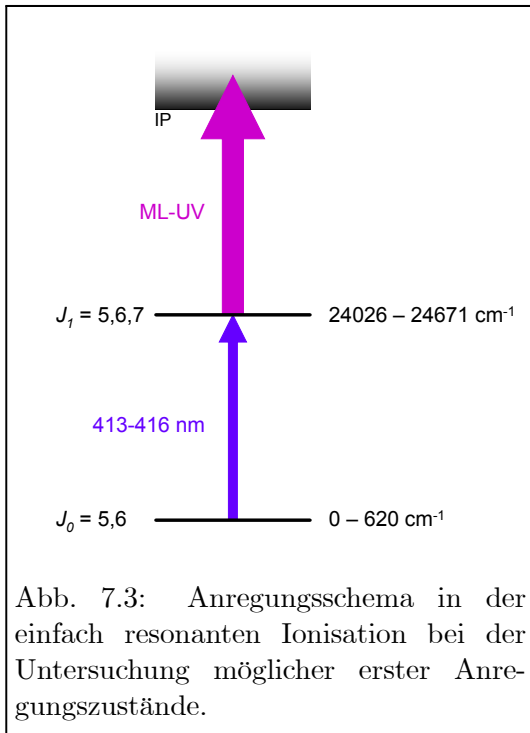
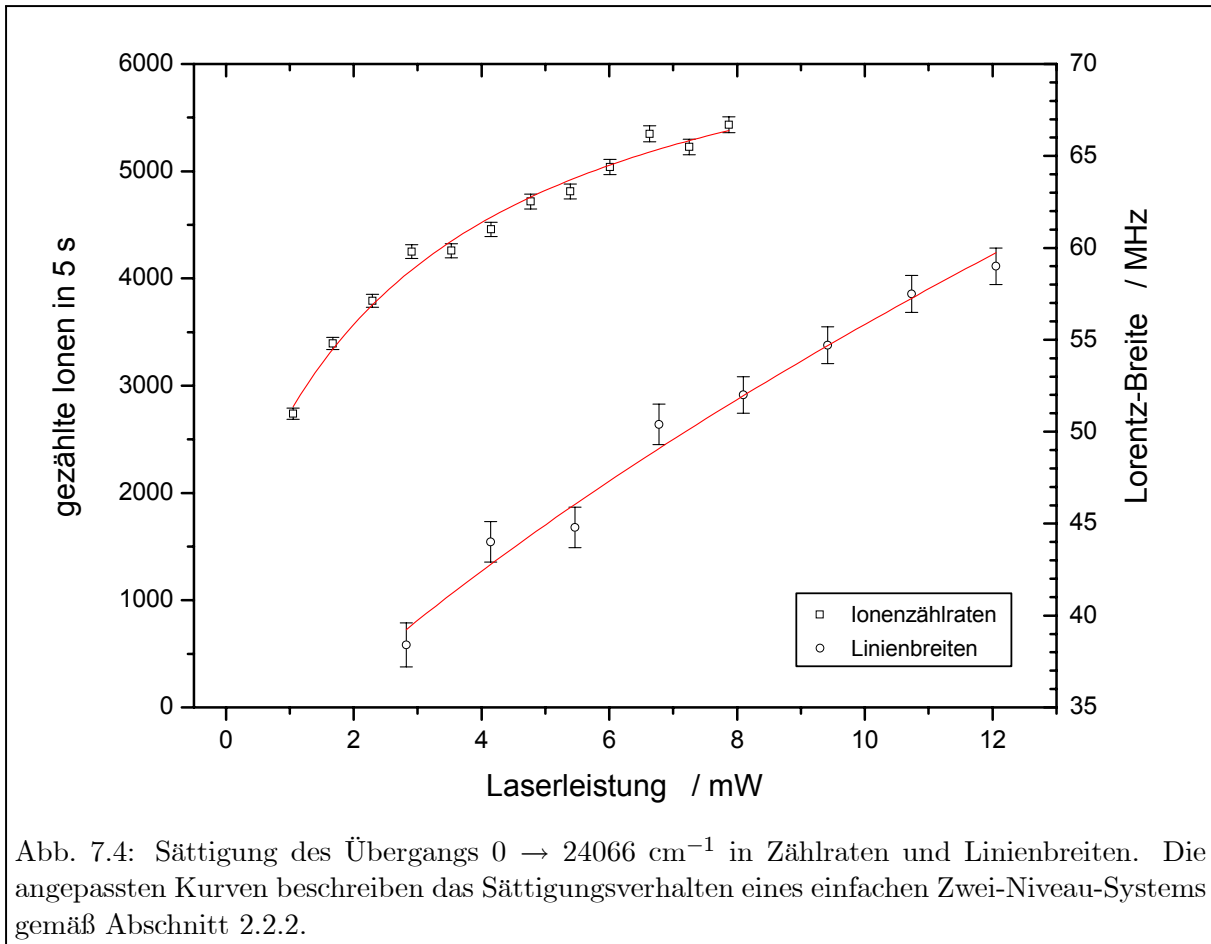


Abb. 7.3: Anregungsschema in der einfach resonanten Ionisation bei der Untersuchung möglicher erster Anregungszustände.

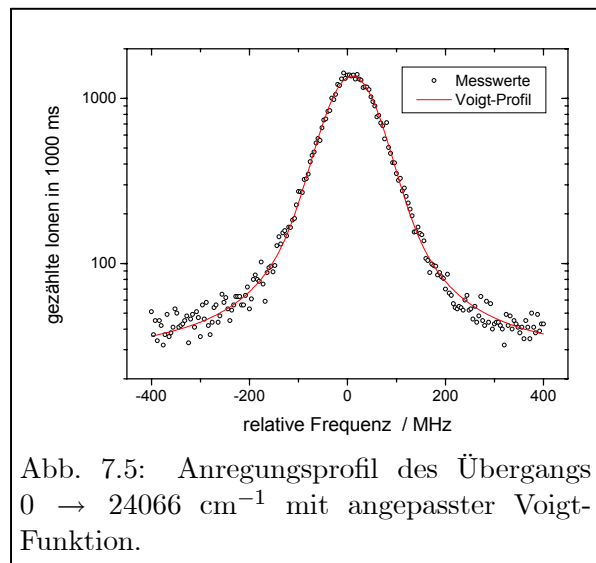
Die Übergänge wurden bezüglich ihrer Linienlagen untersucht; im anvisierten Übergang 0 cm^{-1} ($J_0 = 6$) \rightarrow 24066 cm^{-1} ($J_1 = 7$) wurde auch die Sättigung gemessen. Diese ersten spektroskopischen Untersuchungen fanden an der in Abschnitt 7.1 beschriebenen Testapparatur statt. Als Anregungslaser kam entweder der blaue Diodenlaser oder der Ti:S-Laser mit Frequenzverdopplungseinheit zur Anwendung; als Ionisationslaser diente ein Argon-Ionenlaser im Multiline-UV-Modus. Das Anregungsschema dieser einfach resonanten Ionisation des Uran-Atoms ist in Abb. 7.3 dargestellt. Die Strahlen der beiden Laser wurden gegenläufig und transversal zur Atomstrahlachse in die Apparatur eingekoppelt und beide zylindrisch zu einem vertikalen Strich mit einer vollen Halbwertsbreite von 0.2 mm fokussiert. Nach dem Auffinden der Resonanz des jeweiligen Übergangs wurde ein Frequenzscan durchgeführt und die Mitte der Resonanz bestimmt. Die Wellenlängenmessung des Übergangs wurde mit dem Wavemeter HighFinesse

WS/Ultimate durchgeführt. Hierbei konnten innerhalb der spezifizierten absoluten Messgenauigkeit des Geräts (0.0017 cm^{-1}) keine Abweichungen von den in [Pal80] angegebenen Wellen-



längen (Unsicherheit: 0.001 cm^{-1}) festgestellt werden.

Für den Übergang $0 \text{ cm}^{-1} (J_0 = 6) \rightarrow 24066 \text{ cm}^{-1} (J_1 = 7)$, der auf Grund der hohen Übergangsstärke und der gewünschten Hüllendrehimpuls-Quantenzahl für die Anregungsleiter favorisiert wurde, wurden zusätzlich die Sättigungseffekte in der Anregungseffizienz und Lorentz-Breite des Anregungsprofils quantifiziert. Ein Laser-*Noiseeater* der Firma Thorlabs erlaubte die Kontrolle der Leistung des Anregungslasers. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 7.4 dargestellt; in Abhängigkeit von der eingesetzten Leistung des Anregungslasers ist sowohl die Ionenzählrate in der Resonanzmitte als auch die aus der Anpassung eines Voigt-Profiles erhaltene Lorentz-Breite des Anregungsprofils aufgetragen. Die Lorentz-Breiten stammen aus einem gemeinsamen Fit der Resonanzprofile des Übergangs für die verschiedenen Laserleistungen mit einer für alle Profile geltenden Gauß-Breite. Ein Beispiel eines solchen Resonanzprofils ist in Abb. 7.5 wiedergegeben und zeigt die gute



Übereinstimmung des angepassten Voigt-Profiles, das eine Gauß-Breite von 90 MHz aufweist. Die durchgezogenen Kurven in Abb. 7.4 sind Anpassungen des Sättigungsverhaltens eines Zwei-Niveau-Systems gemäß den Gleichungen 2.14 und 2.20. Die erhaltenen Parameter für die Sättigungsleistung betragen 2.9 ± 0.8 mW für die Sättigung der Zählraten und 4.3 ± 0.6 mW für die Sättigung der Linienbreiten; diese innerhalb der Unsicherheit übereinstimmenden Werte bestätigen, dass der blaue Diodenlaser hier mit ausreichender Effizienz eingesetzt werden kann. Aus der Sättigungsverbreiterung des Anregungsprofils ergibt sich eine natürliche Linienbreite von 30.5 ± 1.4 MHz. Dies entspricht laut Gl. 2.11 einer Lebensdauer des oberen Zustands von 5.2 ± 0.2 ns. In der Literatur wurde bisher nur der direkte Zerfall in den Grundzustand mit einer Lebensdauer von 57 ± 6 ns quantifiziert [Mir79]. In jener Messung sind keine Zerfälle in andere Zwischenzustände enthalten, die die Lebensdauer verkürzen würden. Der Vergleich der beiden Lebensdauern würde somit ein Verzweigungsverhältnis von ca. 1:10 für den Zerfall des oberen Zustands in den Grundzustand gegenüber Zerfällen in andere Zustände bedeuten. Auf Grund der Stärke des Übergangs wird dies jedoch für unwahrscheinlich gehalten; eine Analyse der Hohlkathodenspektren in [Pal80] ergibt vielmehr ein Verzweigungsverhältnis von ca. 2:1. Es wird daher vermutet, dass die in [Mir79] vorgenommenen Messungen bei niedrigen Lebensdauern erheblichen systematischen Schwierigkeiten ausgesetzt waren. Ein ungünstiges Verzweigungsverhältnis kann bei der mehrstufigen Resonanzionisation Einbußen in der Anregungseffizienz darstellen. Dies ist jedoch im Uran-Atom auf Grund des komplexen Spektrums nicht vermeidbar. Die Wahl des stärksten zur Verfügung stehenden Übergangs ist hierbei die einzige Möglichkeit der Einflussnahme.

Die Untersuchungen können mit dem Fazit bilanziert werden, dass ein relativ starker Übergang mit dem gewünschten $J_1 = 7$ für das Anregungsschema zur Verfügung steht. Ein blauer Diodenlaser mit einer Zentralwellenlänge von 415 nm kann die ersten vier der fünf in Tab. 7.1 aufgeführten Übergänge anregen und ist daher auch für spektroskopische Studien mit verschiedenen Anregungsschemata flexibel einsetzbar.

7.2.3 Zweite Anregungszustände

Während die Auswahl eines ersten Anregungszustands allein auf Grund der zur Verfügung stehenden Wellenlängen, aber auch durch die Angabe von Übergangsstärken in der Literatur relativ klar begrenzt wurde, verblieben bei der Suche nach geeigneten zweiten Anregungszuständen weitaus mehr Freiheitsgrade. Zunächst existiert kein Kompendium, das alle in der Literatur bekannten Zustände zusammenfasst. Vielmehr müssen die in einer enormen Dichte auftretenden Zustände aus den verschiedenen Literaturquellen einzeln entnommen werden. Für den Bereich von ca. $34000 - 41000$ cm^{-1} sind in den Veröffentlichungen [Mag87, Baj88, Ray90, Smy91, Miy00, Shi00] ungefähr 900 Zustände ungerader Parität identifiziert worden. Die Verwendung von typischen Laser-Wellenlängen bei der Suche nach diesen Zuständen hat zu einer Informationshäufung in manchen Bereichen geführt, während in anderen fast überhaupt keine Zustände bekannt sind. Des Weiteren ist für keinen dieser hochliegenden Zustände die Angabe einer Übergangsstärke oder der Lebensdauer verfügbar. Die einzigen Kriterien der Auswahl sind somit der J -Wert und die resultierenden Wellenlängen des zweiten Anregungsschritts sowie des sich daraus ergebenden dritten Anregungsschritts.

Die für die Verwendung von kontinuierlichen Lasern günstigste Kombination ist die Anregung mit einer Wellenlänge von 770 nm, weil dann das Ionisationspotential mit einer ähnlichen Wellenlänge erreicht wird. In diesem Wellenlängenbereich sind Diodenlaser mit hohen Leistungen

erhältlich, da der D_2 -Übergang des Rubidium-Spektrums bei 780 nm liegt und hier für die Laserkühlung eine große Nachfrage nach leistungsstarken Laserquellen besteht. Leider sind in dem entsprechenden Energiebereich von 37000 cm^{-1} keine Übergänge bekannt. Somit muss von der idealen Wellenlängenkombination abgewichen werden; während dies für die eine der beiden Wellenlängen bis zu 860 nm keine Schwierigkeit darstellt, weil auch hier zumeist noch ein großes Angebot an Diodenlasern besteht, ist die Anregung mit Wellenlängen $< 740 \text{ nm}$ eher schwierig und erfordert den Einsatz eines Ti:S- oder eines Farbstoff-Lasers.

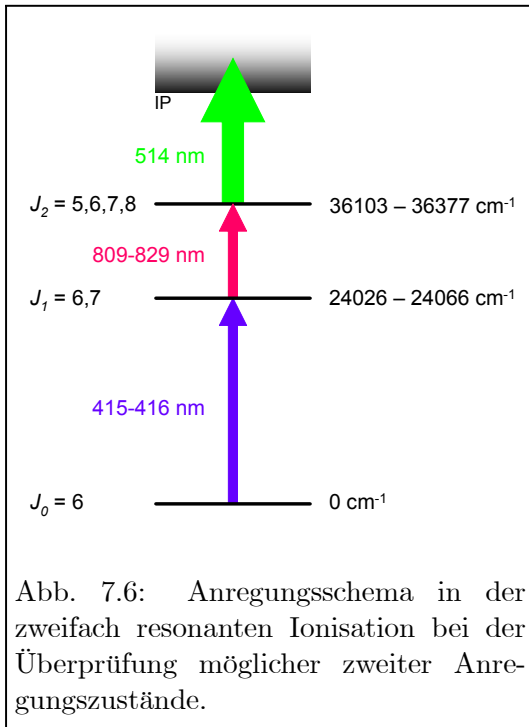


Abb. 7.6: Anregungsschema in der zweifach resonanten Ionisation bei der Überprüfung möglicher zweiter Anregungszustände.

Im Bereich von $36100 - 36400 \text{ cm}^{-1}$ lag eine Häufung von Information vor [Shi00,Miy00]. Insbesondere bestand bei einigen gefundenen Energien auf Grund der bisherigen Zuordnung von J -Werten die Möglichkeit, einen Anregungszustand mit $J_2 = 8$ zu identifizieren. Gemäß dem in Abb. 7.6 dargestellten Schema wurde der blaue Diodenlaser zur Anregung des Niveaus bei 24066 cm^{-1} oder 24026 cm^{-1} verwendet, während der Ti:S-Laser der Anregung des unbekanntes zweiten Niveaus diente. Die nichtresonante Photoionisation wurde durch die 514 nm Linie eines Argon-Ionenlasers bewerkstelligt. Die Strahlen der beiden Anregungslaser wurden zum Erreichen einer partiellen Reduktion der Doppler-Verbreiterung gegenläufig in die Apparatur eingekoppelt; der Ionisationslaser wurde mit Hilfe eines dichroitischen Spiegels mit dem blauen Laserstrahl überlagert. Wiederum fand eine zylindrische Fokussierung aller Laserstrahlen statt.

Das Hauptinteresse dieser Untersuchungen lag in einer Verbesserung der J -Wert-Zuordnung, die in

der Literatur noch Mehrdeutigkeiten enthält, und einer präzisen Bestimmung der Zustandsenergien. Von den im genannten Bereich in [Shi00] gelisteten Zuständen konnte kein einziger gefunden werden; es wird daher vermutet, dass die Angabe der Energielagen mit einer deutlich größeren als der angegebenen Unsicherheit behaftet ist. Die in [Miy00] aufgeführten Zustände hingegen wurden im Rahmen der dort angegebenen Unsicherheit von ca. 0.18 cm^{-1} größtenteils gefunden; für die nicht gefundenen wird in Einklang mit dem angegebenen Wertebereich für J eine Verhinderung durch die Auswahlregel für elektrische Dipolübergänge angenommen.

In Tab. 7.2 werden alle Anregungszustände angegeben, die im Verlauf der hier beschriebenen Untersuchungen erfolgreich angeregt wurden. Durch jeweilige Anregung bzw. Nichtanregung von den beiden ersten Anregungsniveaus mit unterschiedlichen J_1 -Quantenzahlen wurde eine Einschränkung des J_2 -Wertebereichs erzielt. Die neuen Energielagen sind, wenn anwendbar, ein Mittelwert der in beiden Anregungen ermittelten Energielagen. Hierbei wurden für die Energien der ersten Anregungszustände die Literaturwerte gemäß [Pal80] und für die Wellenlängen der zweiten Anregung die Messwerte des Wavemeters verwendet, wodurch eine abgeschätzte kombinierte Unsicherheit von 0.002 cm^{-1} entsteht. Die Präzision der Energielage-Bestimmung wurde somit nahezu um einen Faktor 100 verbessert. Die angegebenen Wellenlängen beziehen sich auf die Anregung mit den zwei oben erwähnten ersten Anregungsniveaus.

Auf Grund der noch im Aufbau befindlichen Laserstabilisierung konnten an dieser Stelle

Tabelle 7.2: Daten der untersuchten zweiten Anregungsschritte. Die Literaturwerte entstammen [Miy00]; die Einklammerung eines J -Werts ist Resultat eines Vergleichs mit [Mag87].

$E_2^{\text{Lit.}} / \text{cm}^{-1}$	$E_2^{\text{exp.}} / \text{cm}^{-1}$	$J_2^{\text{Lit.}}$	$J_2^{\text{exp.}}$	$\lambda_2^{\text{von } 24066} / \text{nm}$	$\lambda_2^{\text{von } 24026} / \text{nm}$
36103.16(18)	36103.1016(20)	3, 4, 5	5		828.02711
36109.96(18)	36110.0548(20)	5, 6, 7	5, 6, 7	830.32408	827.55065
36115.67(18)	36115.8840(20)	7	7	829.92239	827.15163
36119.63(18)	36119.7454(20)	6, (7)	6, (7)	829.65651	826.88753
36127.77(18)	36127.9619(20)	7, 8	8	829.09133	
36174.50(18)	36174.5803(20)	7	7	825.89915	823.15516
36231.01(18)	36230.8158(20)	7, 8, 9	8	822.08101	
36232.66(18)	36232.7662(20)	7, 8, 9	7	821.94922	819.23137
36258.88(18)	36258.8754(20)	3, 4, 5	5		817.48281
36290.92(18)	36290.8472(20)	7, 8, 9	7	818.04391	815.35177
36377.62(18)	36377.4983(20)	7, 8, 9	7	812.28607	809.63164

nur sehr eingeschränkte Untersuchungen zu Linienformen der zweifach resonanten Anregung durchgeführt werden. Als vielversprechender Kandidat für das gewünschte Anregungsschema wurde das 36127 cm^{-1} ($J_2 = 8$) Niveau erachtet. Die experimentell bestimmte Linienform ist zusammen mit einem Voigt-Fit in Abb. 7.7 dargestellt. In der Linienform dominiert hier die inhomogene Verbreiterung mit einer Gauß-Breite von 38 MHz, die gleichwohl gegenüber der einfach resonanten Ionisation signifikant reduziert ist. Die Lorentz-Breite ergibt sich zu $2.5 \pm 1.0 \text{ MHz}$ und resultiert in einer Lebensdauer von $64 \pm 26 \text{ ns}$. Hierzu existiert kein Vergleichswert in der Literatur. Detailliertere Studien anhand mehrdimensionaler Linienprofile und Simulationen anhand des Dichtematrix-Formalismus werden in Kap. 10 präsentiert. Die Sättigungsleistung des 36127 cm^{-1} Niveaus konnte hier auf Grund technischer Schwierigkeiten nicht genau gemessen werden, wurde aber bei der hier vorliegenden Fokussierung der Laserstrahlen zu ca. 150 mW abgeschätzt.

Bezüglich der Auswahl der Energieniveaus kann zusammengefasst werden, dass innerhalb der untersuchten engen Bandbreite von einigen nm für die Wellenlänge des zweiten Schritts Anregungsschemata mit $J_2 = 5, 6, 7, 8$ zur Verfügung stehen. Der angestrebte Wert $J_2 = 8$ kommt in zwei Anregungsschemata vor, so dass für die Spektroskopie von autoionisierenden Zuständen eine ausreichende Auswahl geboten wird. Die erforderlichen Wellenlängen λ_2 für den zweiten Anregungsschritt sind sowohl mit Diodenlasern als auch mit Ti:S-Lasern gut darstellbar. Ein

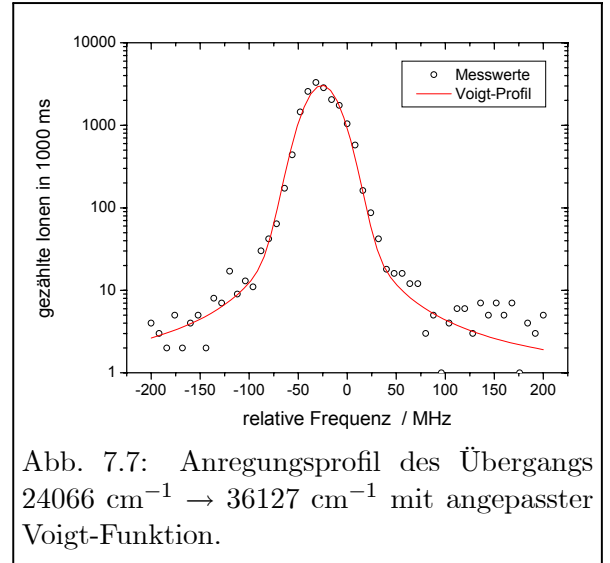


Abb. 7.7: Anregungsprofil des Übergangs $24066 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 36127 \text{ cm}^{-1}$ mit angepasster Voigt-Funktion.

dritter Anregungslaser benötigt allerdings Wellenlängen $\lambda_3 < 730$ nm, was den Einsatz eines Diodenlasers an dieser Stelle unmöglich macht. Eine Verbesserung dieser Situation könnte nur durch die mit kontinuierlichen Laserquellen extrem aufwändige Suche nach noch unbekanntem Anregungsniveaus in dem relevanten Energiebereich erzielt werden. Dies ist für die spätere Fortsetzung der vorliegenden Arbeit vorgesehen [Rae06].

Kapitel 8

Spektroskopie autoionisierender Zustände

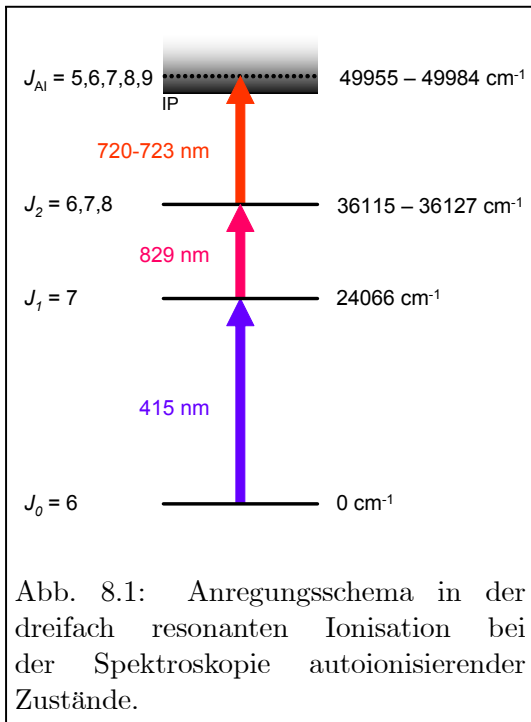
Eine zentrale Voraussetzung für den Einsatz der hochauflösenden Resonanzionisation zur Ultraspurenanalyse ist die effiziente Ionisation. Bei komplexen Atomen ist in der Regel die Autoionisation anderen Ionisationsmethoden vorzuziehen, wenn ein entsprechender Anregungspfad zur Verfügung steht. Untersuchungen des Spektrums autoionisierender Zustände im Uran-Atom und dessen Beschreibung werden im vorliegenden Kapitel vorgestellt.

8.1 Spektren

Spektren autoionisierender Zustände des Uran-Atoms wurden bisher ausschließlich mit breitbandigen gepulsten Lasersystemen gemessen [Jan76,Cos82,Ray90,Ogu98,Miy02]. Wie bereits in Abschnitt 7.2.1 diskutiert wurde, ließen die einzigen spektroskopischen Ergebnisse eines konzeptionell ähnlichen Experiments am Gadolinium-Atom auch für das Uran-Atom die Existenz von außerordentlich schmalen autoionisierenden Resonanzen erwarten. Diese werden nur mit der entsprechenden spektralen Auflösung und damit ausschließlich durch die Anregung mit kontinuierlichen Lasern sichtbar [Bus03]. Die entsprechenden Untersuchungen des Uran-Spektrums fanden am Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) in Richland (WA), USA statt.

8.1.1 Ergebnisse

In der Literatur sind für Uran autoionisierende Zustände bis ca. 200 cm^{-1} über der Ionisationsschwelle bekannt; zeitliche und experimentelle Beschränkungen der Studien am PNNL erforderten jedoch eine Beschränkung des zu untersuchenden Gebiets auf die ersten 30 cm^{-1} über der Ionisationsschwelle. Um die gefundenen autoionisierenden Zustände bezüglich ihrer Drehimpuls-Quantenzahl J spezifizieren zu können, kamen drei Anregungsschemata mit verschiedenen zweiten Anregungszuständen gemäß Abb. 8.1 zum Einsatz: Die gemäß Tab. 7.2 nahe beieinanderliegenden Zustände 36119 cm^{-1} ($J_2 = 6$), 36115 cm^{-1} ($J_2 = 7$) und 36127 cm^{-1} ($J_2 = 8$) wurden alle vom 24066 cm^{-1} ($J_1 = 7$) Zustand angeregt und lieferten die gewünschte Auswahl an J -Kombinationen. Wünschenswert wäre an dieser Stelle die Auswahl von zweiten Anregungszuständen der gleichen Konfiguration gewesen, um in den Spektren autoionisierender



Zustände eine reine Feinstrukturabhängigkeit zu erhalten. Dies ist hier auf Grund fehlender spektroskopischer Information nicht möglich gewesen, könnte aber wegen starker Konfigurationsmischungen auch prinzipiell ausgeschlossen sein.

Zur Aufnahme der Spektren wurde der Ti:S-Laser in seiner Frequenz durchgestimmt, während die anderen beiden Laser in ihrer Frequenz festgehalten wurden. Die drei zu den verschiedenen Zwischenniveaus gehörenden Spektren sind jeweils aus etwa 45 Einzelscans von je 20 GHz Frequenzbreite zusammengesetzt. Nach jedem Einzelscan mussten Birefringent-Filter und Etalon des Ti:S-Lasers verstellt werden, um den nächsten Scan zu ermöglichen. Die Fringe-Offset-Stabilisierung erlaubte hierbei dennoch durch Wiederherstellung des am Ende des vorherigen Scans gemessenen Offset-Gates der Stabilisierung (vgl. Abschnitt 5.3.1) eine Verkettung aufeinanderfolgender Durchstimmbereiche ohne Überlappfehler. Die absolute Frequenz wurde am Anfang des jeweiligen Spektrums mit dem Wavemeter gemessen.

Die drei erhaltenen Spektren sind in Abb. 8.2 in Abhängigkeit von der Gesamtenergie der Anregungslaser dargestellt; so ist der Vergleich der Spektren im Hinblick auf Resonanzen möglich, die in mehreren Anregungspfaden erscheinen. An einigen wenigen Stellen der Spektren sind kleine Sprünge in der Ionenzählrate zu erkennen. Diese sind darauf zurückzuführen, dass die Leistung des Ti:S-Ringlasers während eines Scans geringfügig fluktuiert. Bei besonders starken Fluktuationen wurde eine lineare Korrektur der Zählrate vorgenommen.

8.1.2 Klassifikation der Zustände

Die erhaltenen Resonanzen weisen eine große Vielfalt an symmetrischen und asymmetrischen Linienformen auf, die aus den Konfigurationsmischungen im Uran-Atom resultieren. Für eine systematische Klassifikation der Resonanzen wurden den jeweiligen Peakformen in der Nähe der Resonanz Lorentz-Profile angepasst, die meist eine gute Übereinstimmung ergaben. Auf die Anpassung von Voigt-Profilen wurde verzichtet; ein Test ergab selbst an einer der schmalsten Resonanzen keinen signifikanten Beitrag der inhomogenen Verbreiterung zum resultierenden Linienprofil. Die erhaltenen Fitparameter der Lorentz-Profile liefern die Angaben der Breite, der Energielage und der Intensität; diese Werte sind in Tab. 8.1 aufgelistet. Die mit einem Stern markierten Resonanzen weisen eine starke Asymmetrie der Linienform auf, so dass in diesen Fällen die Angabe der Lorentz-Breite nur einen Anhaltspunkt für die Linienform darstellt. Die Unsicherheit der Bestimmung der Gesamtenergie ist hier durch die Unsicherheit der Anregungsenergie des zweiten Niveaus von 0.002 cm^{-1} dominiert. Angaben der Resonanzbreite sind absolut nicht genauer als 1 MHz (Auflösung der Scans) und relativ nicht besser als 10^{-3} (Übereinstimmung des Profils).

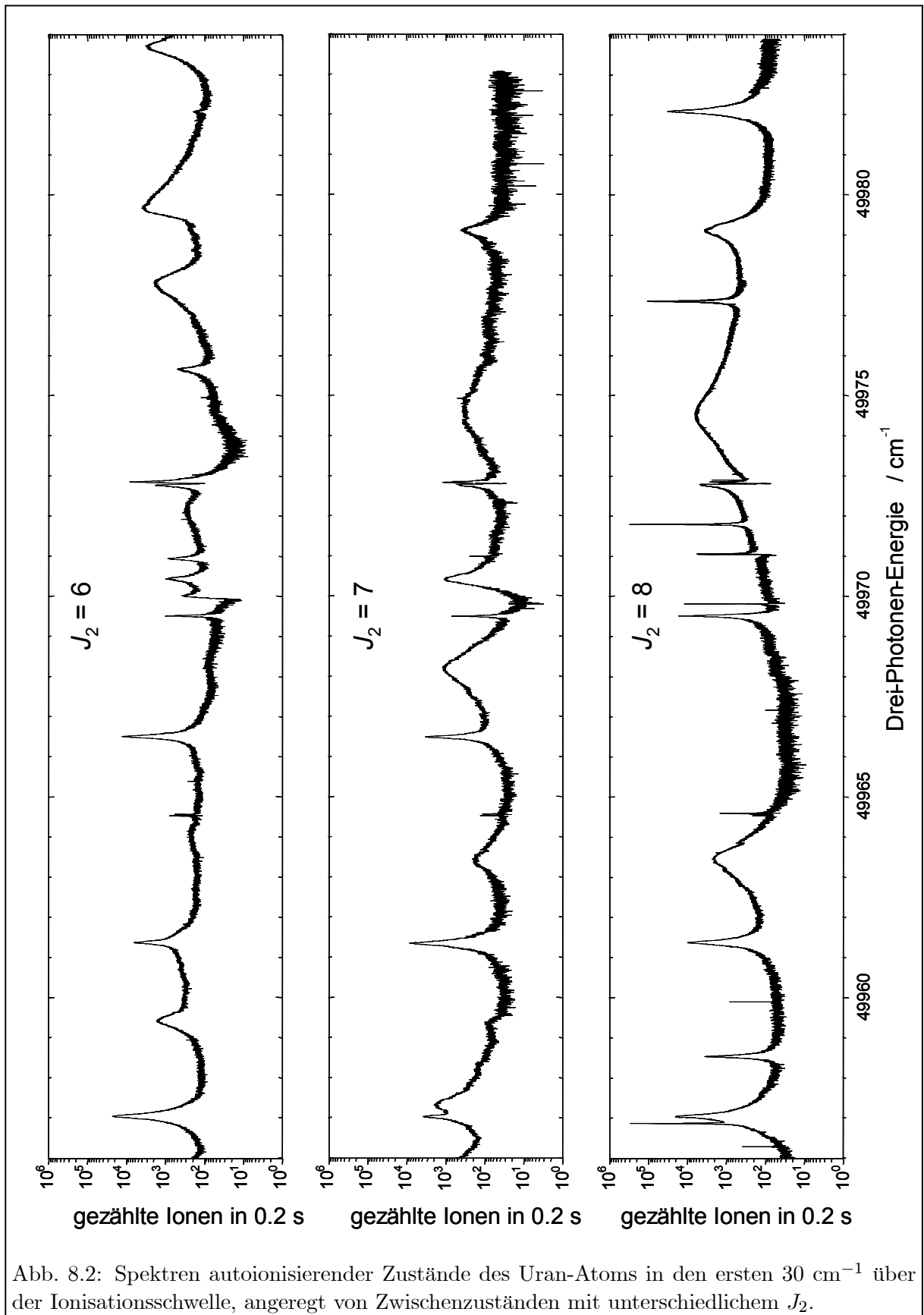


Abb. 8.2: Spektren autoionisierender Zustände des Uran-Atoms in den ersten 30 cm^{-1} über der Ionisationsschwelle, angeregt von Zwischenzuständen mit unterschiedlichem J_2 .

Tabelle 8.1: Daten der klassifizierten autoionisierenden Zustände im Uran-Atom. Mit * markierte Resonanzen weisen eine starke Asymmetrie auf. J_2 bezeichnet die Anregungspfade, mit denen die jeweilige Resonanz sichtbar wurde. Die Vergleichswerte für J_{AI} entstammen [Miy02]. Alle weiteren Erläuterungen im Text.

Energie / cm^{-1}	Breite / MHz	$\log_{10}(\text{Intensität})$	$J_2^{\text{exp.}}$	$J_{AI}^{\text{exp.}}$	$J_{AI}^{\text{Lit.}}$
49956.292	55	-2.9	8	9	
49956.875	56	0.0	8	9	
49957.053	1990	-1.1	6,7,8	7	7
49957.340	8420	-2.2	7	6,7,8	
49958.551	826	-1.9	8	9	8
49959.447	7920	-2.2	6,7	6	
49959.897	8	-2.1	8	9	
49961.370	1660	-1.5	6,7,8	7	7
49963.431	11900	-2.1	7,8	8	8
49964.591 *	177	-2.1	7,8	8	
49966.510	1260	-1.4	6,7	6	7
49968.194	14600	-2.4	6,7	6	6
49 969.525	499	-1.2	6,7,8	7	
49969.825 *	22	-1.4	8	9	
49970.029 *	2640	-2.9	6	5	
49970.457	6120	-2.4	6,7	6	
49970.949	1500	-2.5	6	5	
49971.051 *	137	-1.7	8	9	
49971.785	65	0.0	8	9	7,8,9
49972.773 *	1170	-1.9	6,7,8	7	
49972.861 *	539	-1.6	6,7,8	7	7
49972.913	30	-2.0	8	9	
49974.544	30000	-1.7	7,8	8	
49975.651	3520	-2.8	6	5	
49977.346	282	-0.4	8	9	9
49977.777	16400	-2.2	6	5	5
49979.121	7050	-1.9	7,8	8	7
49979.694 *	27100	-1.9	6	5	5
49982.083	1420	-1.0	8	9	7
49983.710	8100	-2.0	6	5	6

Die An- oder Abwesenheit einer Resonanz im jeweiligen Spektrum führt bei fast allen klassifizierten Resonanzen zu einer eindeutigen J -Wert-Zuordnung. Die Berücksichtigung der Abwesenheit einer Resonanz stellt zwar im Gegensatz zur Anwesenheit kein uneindeutiges Kriterium dar, hat sich aber auch auf Grund des hohen Signal-Rausch-Verhältnisses bereits bei der Auswertung von Spektren autoionisierender Resonanzen im Gadolinium-Atom bewährt [Bla00b,Sch04]. Die so erfolgte J -Wert-Zuordnung wird in Tabelle 8.1 mit den teilweise vorhandenen Literaturangaben aus [Miy02] verglichen. Nicht bei allen Resonanzen, die auch in [Miy02] erwähnt sind, stimmt die J -Wert-Zuordnung überein; die Ursache hierfür kann in der oben erwähnten Unzulänglichkeit der hier vorgenommenen Zuordnung oder im Vergleich zweier nahe beieinander, aber nicht identischer autoionisierender Zustände liegen. In diesem Zusammenhang muss auch berücksichtigt werden, dass viele der in [Miy02] dokumentierten Zuordnungen mit einer Polarisationsmethode vorgenommen wurden, die ebenso wie die hier dargestellte Methode keine eindeutigen Aussagen produziert. Somit kann gefolgert werden, dass in diesem Fall oft erst durch die Anwesenheit der entsprechenden Resonanz in drei Spektren mit unterschiedlichen J_2 -Werten Klarheit geschaffen werden könnte. Solche Untersuchungen sind auf Grund des beträchtlichen Aufwands gegenwärtig jedoch nicht geplant.

8.1.3 Interpretation

In der beachtlichen Dichte an Anregungszuständen der Spektren von Abb. 8.2 ist ein konstantes Grundniveau, welches der nichtresonanten Photoionisation entsprechen würde, kaum festzustellen. Gegenüber der Autoionisation scheint hier die nichtresonante Photoionisation stark unterdrückt zu sein. Dies wird bei der Anpassung komplexer Linienformen weitere Beachtung finden.

Der dynamische Bereich des Ionisationsquerschnitts vergrößert sich mit steigendem J_2 -Wert und damit auch mit steigenden J_{AI} -Werten. Die Resonanzen höchster Intensität sind nur im Spektrum mit $J_2 = 8$ zu beobachten und werden damit $J_{AI} = 9$ zugeordnet. Gegenüber dem ionischen Grundzustand ($J = 7/2$), in den das autoionisierende Atom mangels einer höheren Energie zerfallen muss, besteht hier ein Drehimpuls-Unterschied von $9/2$, den das ausgehende Elektron durch eine $\varepsilon h_{9/2}$ -Wellenfunktion ausgleichen muss. In diesem Zustand besitzt das Elektron eine vergleichsweise geringe Überlappung mit der Wellenfunktion des Restatoms, so dass der Prozess der Ionisation nur sehr langsam abläuft. Aus dieser Drehimpulsbarriere resultiert die für autoionisierende Resonanzen schmale Linienbreite von < 100 MHz. Dieser Effekt war bereits bei früheren spektroskopischen Untersuchungen des Kontinuums im Uran-Atom mit breitbandigen Lasersystemen tendenziell zu erkennen [Miy02]; die Quantifizierung der natürlichen Linienbreiten der entsprechenden Resonanzen wurde jedoch erstmals mit den hochauflösenden Lasersystemen der hier vorgestellten Studien möglich. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass die schmalsten und intensivsten autoionisierenden Resonanzen, die im Spektrum des Gadolinium-Atoms beobachtet werden konnten, exakt dieselbe Drehimpulsbarriere ($\varepsilon h_{9/2}$) aufweisen [Bus03].

Weiterhin ist das Auftreten von Resonanzen unterhalb des Ionisationspotentials von 49958.4 cm^{-1} auffällig. Die experimentelle Ionisationsschwelle wird durch das Abzugsfeld der Ionenoptik von $\sim 1 \text{ V/cm}$ gemäß Gl. 3.2 und [Pas99] um $\sim 12 \text{ cm}^{-1}$ erniedrigt. Direkt unterhalb des Ionisationspotentials sind aber keine Rydberg-Zustände zu erwarten, da sie vom elektrischen Feld zerstört werden sollten [Cos82]. Die Breiten der dort gefundenen Resonanzen deuten vielmehr darauf hin, dass es sich hier ebenfalls um autoionisierende Zustände handelt,

die von der Erniedrigung der experimentellen Ionisationsschwelle energetisch profitieren. Die für das Auftreten einer Resonanz notwendige Störung des Atoms besteht hier demnach durch das anliegende elektrische Feld und gleichzeitig durch eine Konfigurationsmischung.

8.2 Anpassung komplexer Linienformen

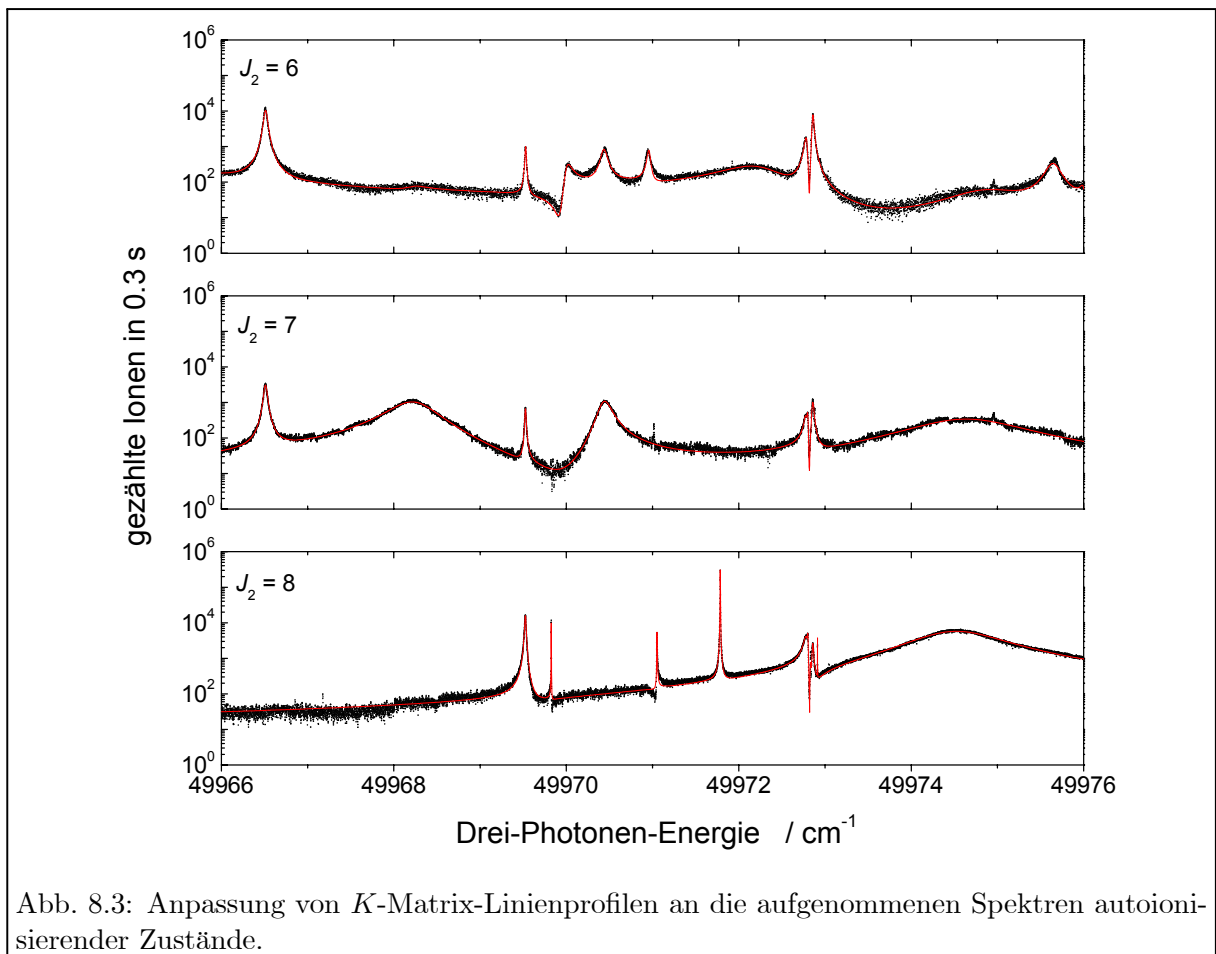
Die Anpassung von mittels des K -Matrix-Formalismus berechneten Linienformen an die experimentell erhaltenen Daten wurde in allen drei Spektren an einem Ausschnitt desselben Energiebereichs durchgeführt. Da die Beschreibung der Spektren autoionisierender Zustände nur am Rande der vorliegenden Arbeit verfolgt wurde und das Ziel der Anwendung für die Analytik im Auge behalten werden musste, lag hier das Hauptaugenmerk in vorbereitenden Studien zum Test und Verständnis des K -Matrix-Formalismus.

Die Fitfunktion bestand jeweils aus drei Summanden gemäß Gl. 3.56. Jeder Summand ist einem Ionisationsquerschnitt für alle Kanäle mit einem J_{AI} -Wert zuzuordnen; nur Resonanzen mit demselben J_{AI} -Wert zeigen dabei untereinander die charakteristische Wechselwirkung. Die Ionisationsquerschnitte für die auf Grund der J -Auswahlregel möglichen drei J_{AI} -Werte addieren sich. In den ausgewählten Bereichen wurde eine beeindruckende Übereinstimmung in der Beschreibung des gemessenen Ionisationsquerschnitts durch die K -Matrix-Theorie erzielt. Die entsprechenden Ausschnitte werden zusammen mit den Fitkurven in Abb. 8.3 gezeigt.

Jeder der in der Beschreibung berücksichtigten Resonanzen wurden die drei Fitparameter Energielage E_i , Breite Γ_i und Intensität q_i zugeordnet. Des Weiteren wird der Ionisationsquerschnitt für jeden J_{AI} -Wert in einem Spektrum mit einem Skalierungsfaktor $I_J = |\tilde{D}|^2$ als Fitparameter gewichtet. Pro Spektrum wird zusätzlich ein konstanter Untergrund U mit einbezogen. Da die dargestellten Spektren bis zu 13 Resonanzen enthalten, kommt somit der Wahl der bis zu 40 Startwerte der Fitparameter eine entscheidende Bedeutung zu. Alle resultierenden Fitparameter zu den hier dargestellten Spektren finden sich in Anhang A.

Neben den direkt interpretierbaren Parametern für jede einzelne Resonanz sind die Skalierungsfaktoren I_J von besonderem Interesse: Sie geben direkt die Stärke der Kontinuumsionisation in dem jeweiligen J_{AI} -Kanal an. In vielen Fällen kann diese Größe jedoch nicht eindeutig bestimmt werden, da die eigentliche "ursprüngliche" Wechselwirkung einer isolierten Resonanz mit dem Kontinuum nicht im Spektrum enthalten ist; in diesen Fällen resultieren alle Asymmetrien aus der gegenseitigen Wechselwirkung benachbarter Resonanzen, und die Intensitätsparameter $q_i \gg 1$ sind stark mit dem Skalierungsfaktor $I_J \ll 1$ korreliert. Zur besseren Behandlung dieser Situation müssten größere Energiebereiche berücksichtigt werden.

Für jedes der drei Spektren wurden die Parameter getrennt angepasst, um etwaige Mehrdeutigkeiten und Korrelationen aufzudecken. Die meisten unabhängig bestimmten E - und q -Parameter der Resonanzen stimmen innerhalb ihrer Fehler überein und unterscheiden sich meist nur unwesentlich von den in Tab. 8.1 über einfache Lorentzfits ermittelten Werten, weswegen sie an dieser Stelle nicht einzeln verglichen werden. Dennoch verbleiben Ungereimtheiten und Widersprüche in der J -Zuordnung der Resonanzen, die nicht abschließend geklärt werden konnten. Im Spektrum mit $J_2 = 8$ konnten nicht alle destruktiven Interferenzen, d.h. Einbrüche in der Ionenzählrate, durch die Fitkurve beschrieben werden. Ein in diesem Zusammenhang häufig auftretender Effekt ist der Einfluss der Flanken von weit entfernten Resonanzen, deren Resonanzenergie nicht mehr im beschriebenen Bereich liegt. Diese müssen

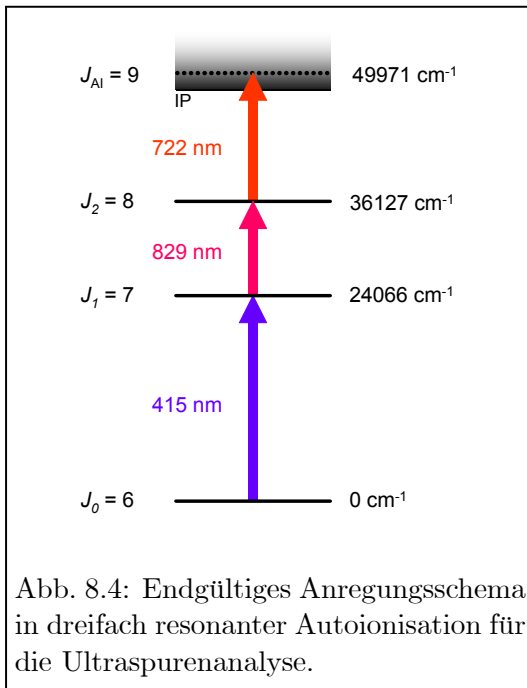


zusätzlich berücksichtigt werden, sind aber im eigentlich beobachteten Energiebereich nur an ihrer Auswirkung auf andere Resonanzen erkennbar und damit im Fit durch den fehlenden Bereich der Resonanzmitte nicht eindeutig festgelegt. Ein besonders komplexer Bereich mit mindestens fünf Resonanzen liegt um $E = 49972.8 \text{ cm}^{-1}$. Er konnte nicht in letzter Konsequenz durch die errechnete Linienform beschrieben werden. Hier wäre die Aufnahme eines höherauflösenden Spektrums in allen drei Kanälen hilfreich.

8.3 Dreifach-resonanter Anregungspfad

8.3.1 Auswahl des autoionisierenden Zustands

Da die Ionisationseffizienz direkt linear in die Gesamt-Nachweiseffizienz eingeht, orientiert sich die endgültige Auswahl eines Anregungspfades am einfachsten der in Abschnitt 8.1.2 bestimmten Merkmale der autoionisierenden Resonanzen: der Intensität. Anhand Tab. 8.1 wird deutlich, dass die zwei schmalen Resonanzen bei 49956 cm^{-1} und 49971 cm^{-1} mit $J_{AI} = 9$ eine gleichermaßen effiziente Anregung erwarten lassen. Da die Resonanz bei 49956 cm^{-1} jedoch unterhalb des Ionisationspotentials liegt und ein elektrisches Feld zur Ionisation notwendig ist, kann die Intensität von der genauen Feldkonfiguration in der Wechselwirkungsregion abhängig sein. Somit war in diesem Fall nicht gewährleistet, dass die



bei den spektroskopischen Untersuchungen erzielte Resonanzüberhöhung auch unter anderen experimentellen Bedingungen Bestand haben würde, so dass die Entscheidung zu Gunsten der 49971 cm^{-1} Resonanz fiel. Der damit vollständig bestimmte Anregungspfad wird in Abb. 8.4 skizziert. Die Beschränkung auf eine Kombination von Anregungsschritten erlaubt es nun, die Isotopieverschiebungen von ^{234}U und ^{236}U sowie die Hyperfeinstruktur von ^{235}U in den gewählten Übergängen zu studieren. Zur Vervollständigung der Informationen über die am Anregungsschema beteiligten Niveaus soll jedoch zunächst noch die Sättigung des autoionisierenden Zustands untersucht werden.

8.3.2 Sättigung des autoionisierenden Niveaus 49971 cm^{-1}

Das Sättigungsverhalten beim Übergang in die für die dreifach-resonante Autoionisation ausgewählte Resonanz bei 49971 cm^{-1} wurde studiert, um Rückschlüsse auf die Effizienz der Anregung zu erlauben und einen Richtwert für die optimale Laserleistung zu erhalten.

Die Abschwächung der durch den Ti:S-Laser MBR-110 bereitgestellten Leistung von ca. 1 W zur Bereitstellung verschiedener Anregungsleistungen stieß an die Zerstörschwelle des eingesetzten variablen Neutralfilters, so dass die Messpunkte der Ionenzählrate für verschiedene Leistungen mit einer beträchtlichen Unsicherheit behaftet sind. Zudem ist ein leistungsabhängiger Versatz des Laserstrahls auf Grund der Drehmechanik des Abschwächerrads nicht auszuschließen. Beide Fehlerquellen wurden kombiniert in einem Fehler von 10 % der gemessenen Zählrate ausgedrückt. Zusätzlich wurde die Linienform der Resonanz bei der jeweiligen Laserleistung gemessen und mit einem Lorentz-Profil gefittet, so dass auch in der Linienbreite ein Sättigungsverlauf betrachtet werden kann.

Wie bereits in Abschnitt 3.3.4 deutlich wurde, ist bei einer schmalen autoionisierenden Resonanz, die hier vorliegt, ein Sättigungsverhalten zu erwarten, das eine Mischung aus dem Verhalten eines Zwei-Niveau-Systems und dem Verhalten der Photoionisation darstellt. Die Entwicklung der Ionenzählraten kann daher entweder durch Gl. 2.14 oder durch Gl. 3.7 beschrieben werden. Beide Varianten wurden hier angepasst; die Daten sind zusammen mit den Fitkurven in Abb. 8.5 aufgezeichnet. Da die Unsicherheiten der Messpunkte beträchtlich sind, kann keine Entscheidung zu Gunsten einer der beiden Beschreibungen getroffen werden; der Parameter der Sättigungsleistung, der im Zwei-Niveau-System einer Anregung von 50 % der verfügbaren Atome, bei der Photoionisation aber einer Ionisation von 63 % der verfügbaren Atome entspricht, beträgt $0.175 \pm 0.042\text{ W}$ bzw. $0.177 \pm 0.024\text{ W}$. In dieser Übereinstimmung und der gleichermaßen guten Beschreibung durch die beiden Modelle zeigt sich das Mischverhalten der Sättigung. Die Entwicklung der Lorentz-Breite hingegen kann nur durch das Verhalten eines Zwei-Niveau-Systems

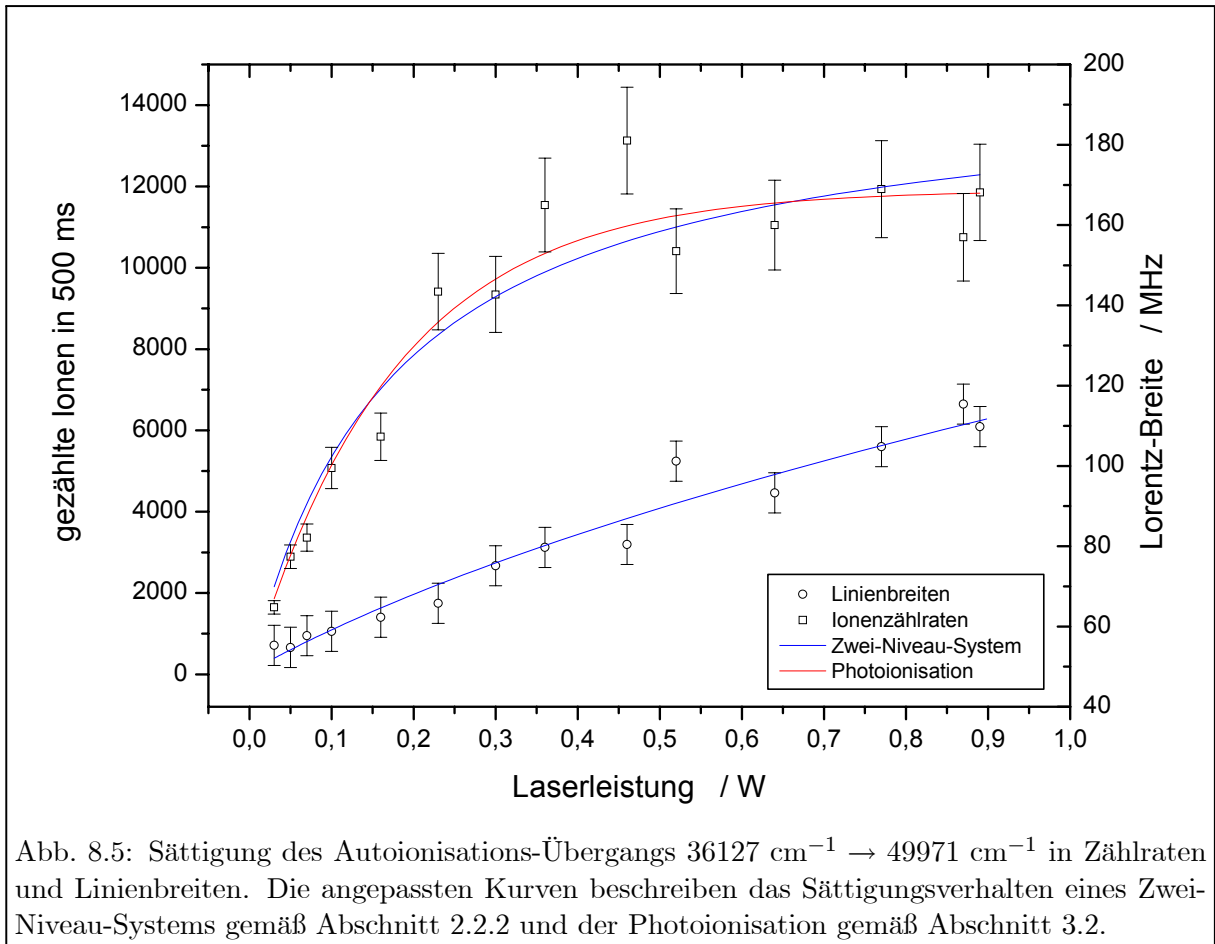


Abb. 8.5: Sättigung des Autoionisations-Übergangs $36127 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 49971 \text{ cm}^{-1}$ in Zählraten und Linienbreiten. Die angepassten Kurven beschreiben das Sättigungsverhalten eines Zwei-Niveau-Systems gemäß Abschnitt 2.2.2 und der Photoionisation gemäß Abschnitt 3.2.

gemäß Gl. 2.20 beschrieben werden. Auch diese Daten sind in Abb. 8.5 dargestellt; der Fitparameter der Sättigungsleistung ergibt hier $0.211 \pm 0.032 \text{ W}$. Der etwas größere Wert, der gleichwohl mit dem Sättigungsparameter der Ionenzählraten innerhalb der Fehler übereinstimmt, kann dadurch erklärt werden, dass hier nicht zwei, sondern nur ein einzelner Mechanismus zum Sättigungsverhalten beiträgt.

Die gemessenen Daten zeigen, dass eine Sättigung des Autoionisations-Übergangs bereits mit einer moderaten Laserleistung, die problemlos von einem Ti:S-Laser bereitgestellt werden kann, erreicht wird. Somit können im gegenwärtigen Status des Experiments im Anregungspfad der erste und der dritte Schritt gesättigt werden, während die Leistung des zweiten Anregungsschritts bei Verwendung eines gewöhnlichen gitterstabilisierten Diodenlasers nur ungefähr ein Drittel der Sättigungsleistung beträgt. Gegenüber der wünschenswerten Sättigung aller drei Übergänge ist die Ionenzählrate somit noch um ca. einen Faktor 2 steigerungsfähig. Diese Situation könnte im Rahmen einer späteren Optimierung durch Verwendung eines Halbleiter-Laserverstärkers für den zweiten Anregungslaser erzielt werden.

Kapitel 9

Isotopieverschiebungen und Hyperfeinstruktur

Die bisherigen spektroskopischen Ergebnisse stammen ausschließlich aus der Anregung des im natürlichen Uran-Isotopengemisch dominanten Hauptisotops ^{238}U . Das Ziel der in diesem Kapitel vorgestellten laserspektroskopischen Studien hingegen ist die Aufklärung des Isotopenverhaltens des gefundenen Anregungspfad. Die Kenntnis der Isotopieverschiebung zur Anregung des Isotops ^{236}U ist die Voraussetzung für die Anwendung der Resonanzionisation zur Isotopenanalyse. Die Quantifizierung der Hyperfeinstruktur von ^{235}U und der Isotopieverschiebungen der beiden geraden Isotope ^{234}U und ^{236}U erlaubt zusammen mit der Bestimmung von mehrfach-resonanten Linienformen, die im nächsten Kapitel vorgestellt wird, Rückschlüsse auf die durch die optische Anregung erzielbare Selektivität. Die in diesem Kapitel gezeigten experimentellen Ergebnisse bezüglich ^{234}U und ^{235}U stammen wiederum aus dem Labor am Pacific Northwest National Laboratory in Richland, während die ^{236}U -Messungen mit angereicherten Proben in Mainz durchgeführt wurden.

9.1 Hyperfeinstruktur von ^{235}U

Aus dem in Abschnitt 2.5 dargelegten Überblick über bisherige Untersuchungen zur Hyperfeinstruktur im Spektrum des Uran-Atoms wird deutlich, dass für den gewählten, in Abb. 8.4 dargestellten Anregungspfad

$$0 \text{ cm}^{-1}(J_0 = 6) \rightarrow 24066 \text{ cm}^{-1}(J_1 = 7) \rightarrow 36127 \text{ cm}^{-1}(J_2 = 8) \rightarrow 49971 \text{ cm}^{-1}(J_{\text{AI}} = 9) \quad (9.1)$$

nur die Hyperfeinstruktur-Parameter des Grundzustandes bekannt sind [Chi79]. Auf Grund der in [Chi79] verwendeten sehr präzisen Methode werden die dabei erhaltenen Parameter im Folgenden grundsätzlich verwendet und bei der Anpassung von Hyperfeinmustern festgehalten.

Auf Grund der Kernspinquantenzahl $I = 7/2$ und den Drehimpulsquantenzahlen $J_0 = 6$, $J_1 = 7$, $J_2 = 8$ und $J_3 = 9$ wird jedes der untersuchten Feinstrukturniveaus in 8 Hyperfeinkomponenten aufgespalten. Gemäß den durch Gl. 2.69 berechneten Übergangsstärken sind für den hier wiederholt vorliegenden Fall von $\Delta J = +1$ generell die Übergänge mit $F_i \rightarrow F_j = F_i + 1$ ($\Delta F = +1$) dominant gegenüber Übergängen mit $\Delta F = 0$ und $\Delta F = -1$.

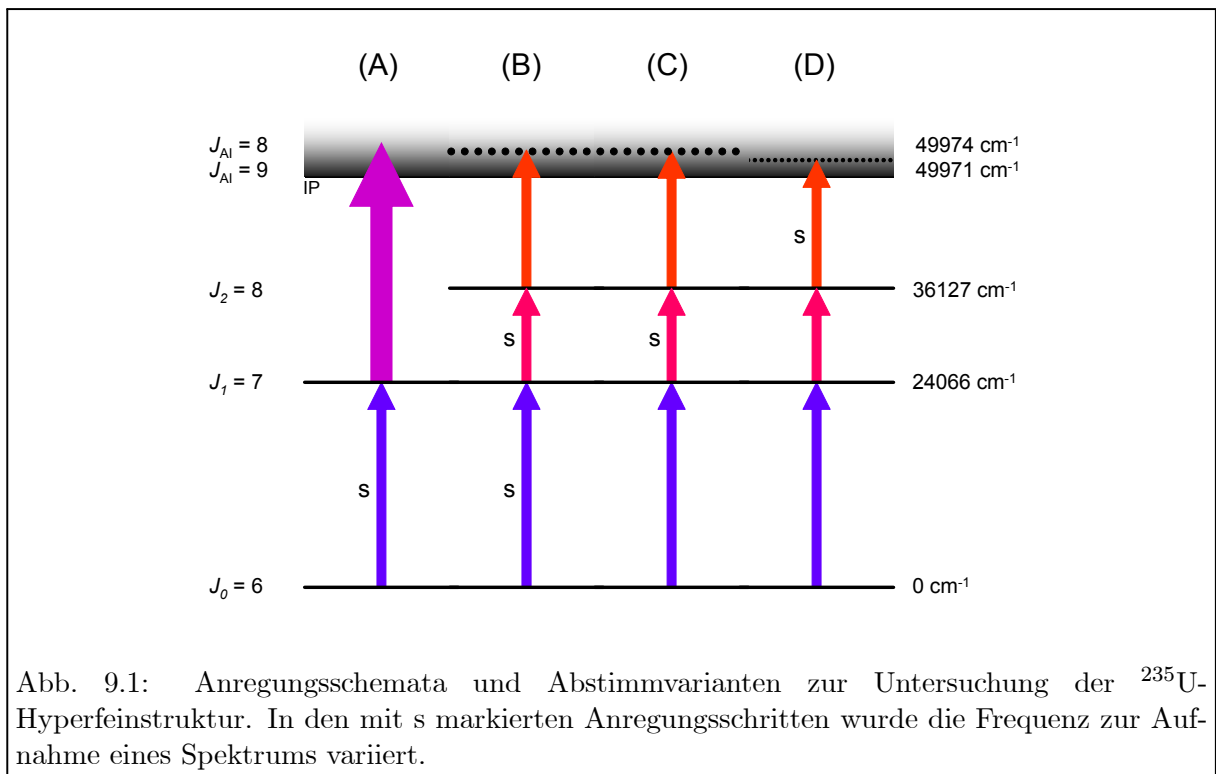


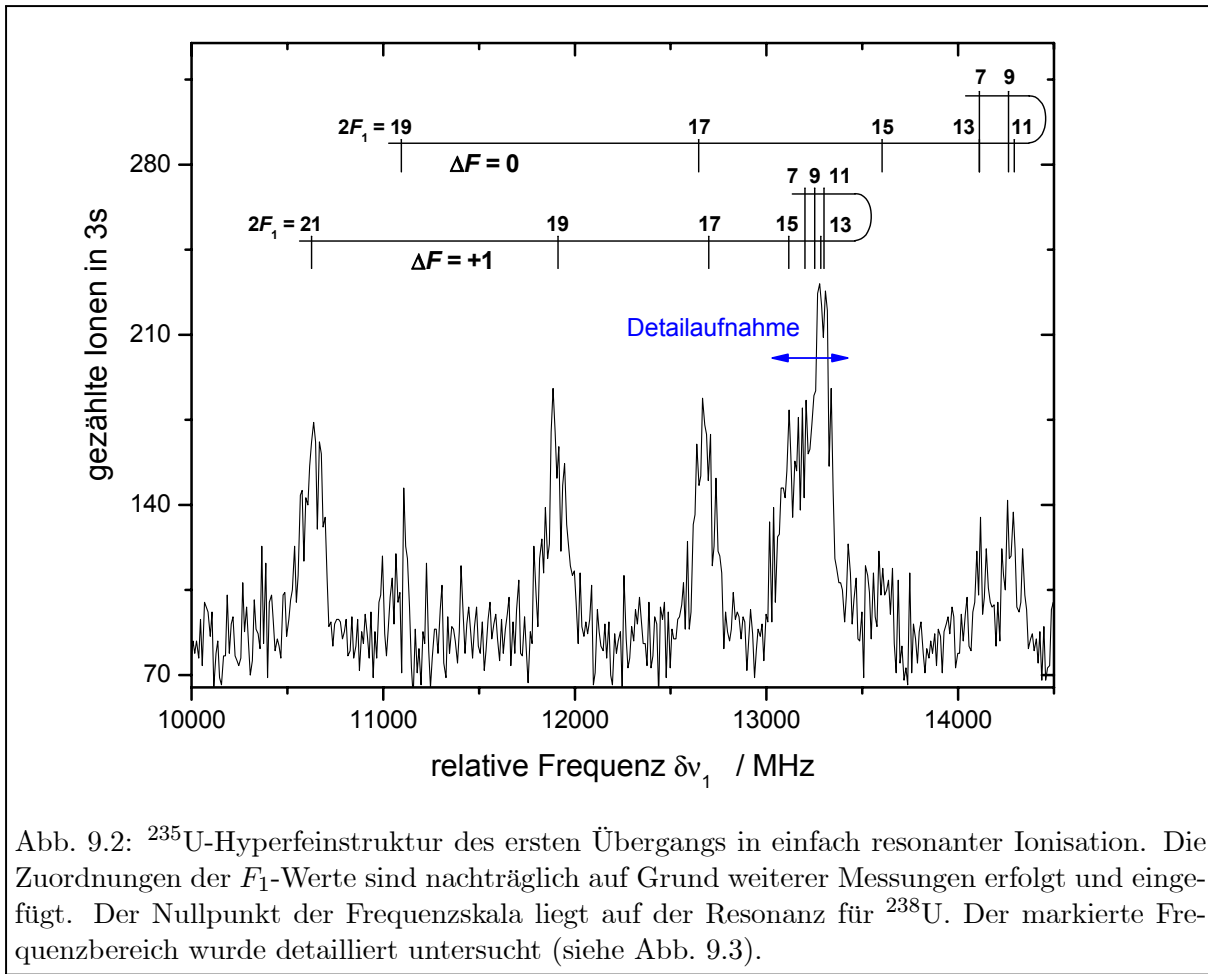
Abb. 9.1: Anregungsschemata und Abstimmvarianten zur Untersuchung der ^{235}U -Hyperfeinstruktur. In den mit s markierten Anregungsschritten wurde die Frequenz zur Aufnahme eines Spektrums variiert.

Um Informationen über die ^{235}U -Hyperfeinstruktur aller Anregungsniveaus zu erhalten, wurden die vier verschiedenen Anregungsschemata bzw. Abstimmvarianten benutzt, die in Abb. 9.1 illustriert sind. Für die Aufnahme von Spektren der zweifach-resonanten Anregung (Abb. 9.1 (B) und (C)) wurde kein nichtresonanter Ionisationsschritt verwendet, sondern auf Grund der höheren Effizienz die Anregung der autoionisierenden Resonanz bei 49974 cm^{-1} bevorzugt. Die spektrale Breite dieser Resonanz von 30 GHz gewährleistet, dass der Autoionisationsschritt keine für die Anregung merkliche Frequenzabhängigkeit aufweist und somit wie ein nichtresonanter Ionisationsschritt behandelt werden kann.

Die Ergebnisse der Untersuchungen, die in der Bestimmung von Isotopieverschiebungen sowie A - und B -Faktoren für alle drei Energieniveaus resultierten, werden in Tab. 9.1 am Ende des Abschnitts zusammengefasst.

9.1.1 Erster Anregungsschritt

Die Hyperfeinstruktur des ersten Anregungszustandes wurde zunächst in einfach resonanter Anregung und nachfolgender nichtresonanter Ionisation mit einem Teilstrahl des im Multiline-UV-Modus betriebenen Argon-Ionenlasers untersucht (Abb. 9.1 (A)). Die dabei verfügbaren 300 mW zur nichtresonanten Ionisation und die generell ungünstigen Wirkungsquerschnitte in dieser Konfiguration führten zu einer sehr geringen Anregungseffizienz, die durch die Beschränkung auf Proben natürlicher Isotopenzusammensetzung und maximal 10^{17} Atomen Gesamt-Uran, entsprechend $7 \cdot 10^{14}$ Atomen ^{235}U , eine geringe Statistik zur Folge hatte. Zusammen mit einem durch Absorption von zwei Photonen des Ionisationslasers verursachten Untergrund ergab sich eine nur schlecht aufgelöste Hyperfeinstruktur, wie in Abb. 9.2 gezeigt wird. Es wird deutlich, dass in einigen Bereichen des Spektrums mehrere Hyperfeinkomponenten innerhalb ihrer



inhomogen verbreiterten Linienformen beieinander liegen. Eine Zuordnung der F -Werte der einzelnen Komponenten im Sinne von Gl. 2.65 war daher an dieser Stelle nicht möglich.

Um die Hyperfeinkomponenten des ersten Anregungsschrittes klar voneinander trennen zu können, wurde mit der Aufnahme einer zweidimensionalen Hyperfeinstruktur des ersten und zweiten Anregungsschrittes gemäß Abb. 9.1 (B) eine zusätzliche Dimension eingeführt. Damit erhält jede Anregungskomponente einen Ort in einem zweidimensionalen Frequenzraum, dessen Koordinaten eindeutig bestimmt werden können [Wor79]. Um jedoch im zweiten Anregungsschritt eine Abhängigkeit von der *Gesamtenergie* des zweiten Niveaus zu erhalten, wurde hier die Summe der beiden Anregungsfrequenzen aufgetragen. Mit dieser Parametrisierung liegen die in Abschnitt 2.3.3 beschriebenen Diagonalresonanzen der zweifach-resonanten Anregung parallel zur Frequenzachse des ersten Anregungsschrittes; ein Schnitt entlang dieser Struktur liefert die Resonanz des ersten Niveaus, ein Schnitt senkrecht durch die Struktur hingegen die Resonanz des zweiten Niveaus. Prinzipiell ist damit die gleichzeitige Aufnahme der Hyperfeinstruktur des ersten und des zweiten Anregungsniveaus möglich; es wurden allerdings auf Grund des Zeitaufwandes eines großflächigen zweidimensionalen Scans nur Teilbereiche zweidimensional aufgenommen. Ein Beispiel einer solchen Aufnahme wird in Abb. 9.3 (A) dargestellt. Hierbei handelt es sich um den im eindimensionalen Spektrum markierten Frequenzbereich mit dort nicht aufgelösten Strukturen. Die einzelnen Linienprofile besitzen eine deutliche Symmetrie in den beiden Dimensionen der Auftragung. Auf Grund der Trennung der nahe beieinander liegen-

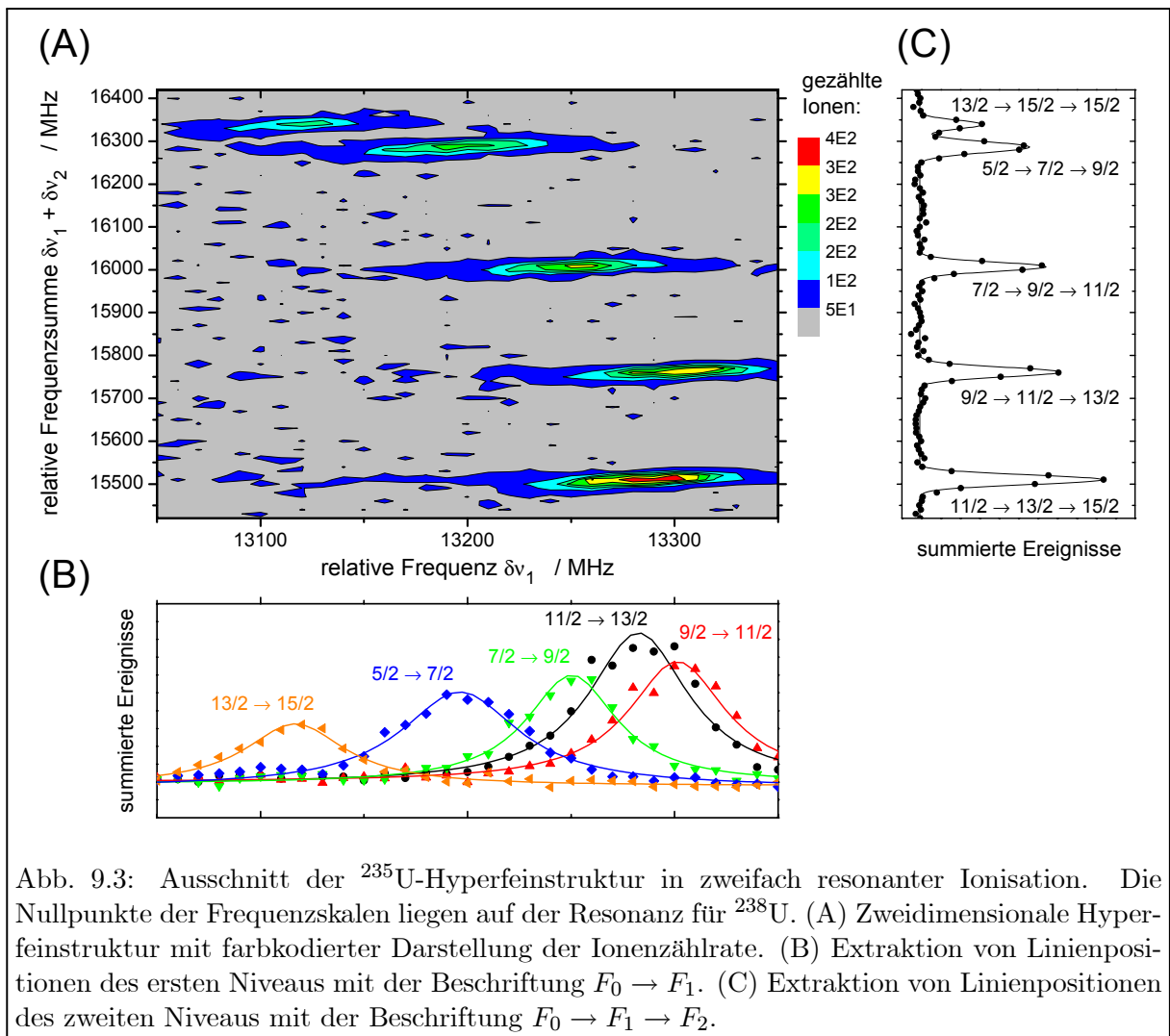


Abb. 9.3: Ausschnitt der ^{235}U -Hyperfeinstruktur in zweifach resonanter Ionisation. Die Nullpunkte der Frequenzskalen liegen auf der Resonanz für ^{238}U . (A) Zweidimensionale Hyperfeinstruktur mit farbkodierter Darstellung der Ionenzählrate. (B) Extraktion von Linienpositionen des ersten Niveaus mit der Beschriftung $F_0 \rightarrow F_1$. (C) Extraktion von Linienpositionen des zweiten Niveaus mit der Beschriftung $F_0 \rightarrow F_1 \rightarrow F_2$.

den Resonanzen in der zweiten Dimension können die relevanten Abschnitte isoliert voneinander aufsummiert werden, um die in Abb. 9.3 (B) gezeigten individuellen Summenprofile zu erhalten, deren Summe dann die unaufgelösten Strukturen aus Abb. 9.3 (A) ergibt. Analog hierzu ist die Extraktion der Linienpositionen des zweiten Niveaus in Abb. 9.3 (C) gezeigt. Auf diese Weise konnten neun Hyperfeinkomponenten des ersten Anregungsschrittes isoliert werden; mit der Anpassung von Lorentz-Profilen¹ wurden die Frequenzpositionen bestimmt. Die hieraus möglich gewordene Zuordnung von F -Werten ist in Abb. 9.2 eingetragen. Hierbei bestätigt sich die dominante Übergangsstärke der $\Delta F = +1$ Komponenten, wobei die schwächeren Komponenten mit $\Delta F = 0$ immer noch weitaus stärker beitragen, als es die theoretischen Intensitäten gemäß Gl. 2.69 erwarten lassen; Übergänge mit $\Delta F = -1$ wurden hingegen nicht beobachtet. Die Verschiebung der relativen Übergangsstärken zu Gunsten der Komponenten mit $\Delta F = 0$ kann durch die lineare Polarisierung des Anregungslasers erklärt werden.

Mit den Frequenzpositionen verschiedener Komponenten des ersten Übergangs und ihrer F -Wert-Zuordnung war schließlich ein Fit der Casimir-Formel 2.65 und damit die Bestimmung

¹Die Wahl des entsprechenden analytischen Peakprofils zur Bestimmung der jeweiligen Resonanzmitte wird in Abschnitt 9.2.1 weitergehend diskutiert.

des A - und B -Parameters möglich. Im gleichen Fitvorgang konnte auch die Verschiebung des gesamten Hyperfeinmultipletts zum Frequenznullpunkt bestimmt werden; sie beschreibt unter Berücksichtigung der theoretischen relativen Intensitäten gemäß Gl. 2.69 den Schwerpunkt aller Hyperfeinkomponenten und kann daher als Isotopieverschiebung zwischen ^{238}U und ^{235}U interpretiert werden. Zur Wichtung der einzelnen Komponenten im Fit wurde die jeweilige Unsicherheit der Peakpositionsbestimmung und ein quadratisch aufaddierter Fehler von 1.5 MHz zur Berücksichtigung weiterer systematischer Unsicherheiten benutzt. Hier und in den folgenden Untersuchungen wurden die aus der Literatur bekannten Parameter des Grundzustands festgehalten, da sie in der Anpassung stark mit den anderen gesuchten Parametern korreliert sind.

9.1.2 Zweiter Anregungsschritt

Zur Aufnahme eines Spektrums mit der Hyperfeinstruktur des zweiten Anregungszustands wurden verschiedene eindimensionale Frequenzscans des zweiten Anregungsschritts aufgenommen. Für jeden Einzelscan wurde die erste Anregungsfrequenz auf einer der dominanten Hyperfeinkomponenten des ersten Übergangs fixiert und die zweite Anregungsfrequenz im relevanten Bereich variiert (Abb. 9.1 (C)). Das Ergebnis von acht Frequenzscans ist in Abb. 9.4 aufgetragen. Um die tatsächliche Hyperfeinaufspaltung des Niveaus darzulegen, ist auf der Frequenz-

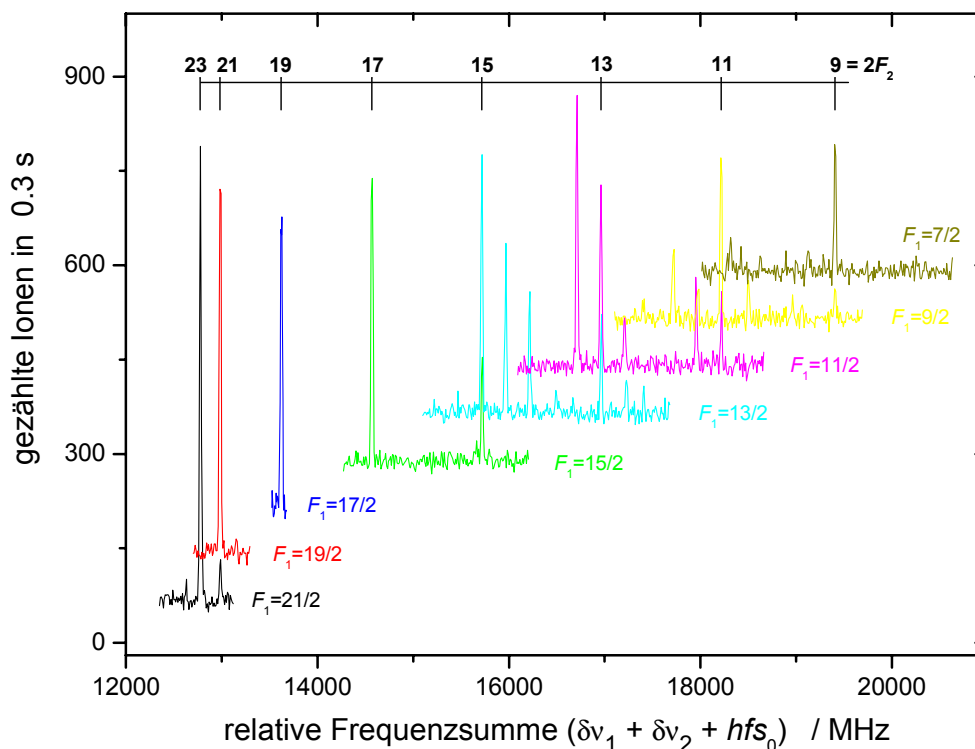


Abb. 9.4: ^{235}U -Hyperfeinstruktur des zweiten Anregungsniveaus. Der Nullpunkt der Frequenzskala liegt auf der Resonanz für ^{238}U . Die Variable hfs_0 bezeichnet die Hyperfeinverschiebung im jeweiligen Grundzustand.

achse die Summe der Grundzustand-Hyperfeinverschiebung und der beiden Anregungsfrequenzen dargestellt. Zur Herstellung einer gewissen Übersichtlichkeit wurden die einzelnen Scans auf der Achse der Zählraten versetzt platziert; jeder Scan ist mit dem F -Wert des fixierten ersten Anregungsniveaus (F_1) bezeichnet. An der gewählten Auftragung wird deutlich, dass einige Resonanzen nicht zugeordnet werden können. Dies liegt an der unzureichenden Trennschärfe der Anregung im ersten Schritt: Bei einer fixierten ersten Anregungsfrequenz werden nicht nur die gewünschte Komponente, sondern je nach Wellenlängenbereich auch Nachbarkomponenten angeregt. Besonders deutlich ist dieser Effekt für den bereits in Abb. 9.3 dargestellten Ausschnitt der zweidimensionalen Hyperfeinstruktur: In diesem Bereich enthält ein eindimensionaler Scan der zweiten Anregungsfrequenz immer mehrere Hyperfeinkomponenten, unabhängig von der Wahl einer fixierten ersten Anregungsfrequenz.

Aus den in Abb. 9.4 dargestellten Scans wurden mit der Anpassung von Gauß-Profilen¹ die Resonanzpositionen der verschiedenen Hyperfeinkomponenten bestimmt. Mit einem Fit der Casimir-Formel 2.65 konnten somit auch für das zweite Anregungsniveau der A - und B -Parameter und die Isotopieverschiebung bestimmt werden. Wie bereits für den ersten Anregungsschritt wurden zur Wichtung der einzelnen Komponenten im Fit die Unsicherheiten der Peakbestimmung mit einem quadratisch addierten Fehler von 1.5 MHz herangezogen. Die Berechnung des Fits wurde mit den summierten Frequenzen des ersten und zweiten Übergangs vollzogen; auf diese Weise konnten etwaige Fehler durch die unpräzise Frequenzeinstellung eines ersten Anregungsniveaus ausgeschlossen werden.

9.1.3 Autoionisationsschritt

Analog zur Untersuchung des zweiten Anregungsniveaus wurde auch die Hyperfeinstruktur des autoionisierenden Niveaus bestimmt. Wiederum setzt sich das Spektrum aus verschiedenen Einzelscans zusammen; diesmal wurden die Frequenzen der ersten beiden Anregungsschritte auf die stärksten Übergänge fixiert und die dritte Anregungsfrequenz auf die 49971 cm^{-1} ($J_{\text{AI}} = 9$) Resonanz eingestellt. Diese Konfiguration wird in Abb. 9.1 (D) illustriert. Durch die zweifachresonante Selektion eines Anregungspfades mit definierten $F_0 \rightarrow F_1 \rightarrow F_2$ können bei der zum vorigen Abschnitt analogen Auftragung der Summe aller Frequenzen und der Hyperfeinverschiebung des jeweiligen Grundzustands die F_{AI} -Werte eindeutig zugeordnet werden, wie in Abb. 9.5 deutlich wird. Lediglich im Spektrum mit $F_2 = 15/2$ ist an der in der Abbildung mit * markierten Stelle eine nicht aufgelöste Überlagerung der $F_{\text{AI}} = 17/2$ und der $F_{\text{AI}} = 15/2$ Resonanz zu beobachten.

Die Peakbestimmung der einzelnen Hyperfeinkomponenten in diesem Spektrum erfolgte mit der Anpassung von Lorentz-Profilen¹. Wie für die vorangegangenen Anregungsschritte wurden zur Wichtung der einzelnen Komponenten im Fit der Casimir-Formel die Unsicherheiten der Peakbestimmung mit einem quadratisch addierten Fehler von 1.5 MHz herangezogen. Des Weiteren wurde der Fit mit den summierten Frequenzen aller Anregungsschritte durchgeführt. Hier sind die Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Linienlagen weitaus größer als die erwarteten experimentellen Unsicherheiten und die Abweichungen in den ersten beiden Anregungsschritten. Es wird angenommen, dass auf Grund der hohen Zustandsdichte autoionisierender Zustände eine Wechselwirkung mit dem Hyperfeinmultiplett eines naheliegenden

¹Die Wahl des entsprechenden analytischen Peakprofils zur Bestimmung der jeweiligen Resonanzmitte wird in Abschnitt 9.2.1 weitergehend diskutiert.

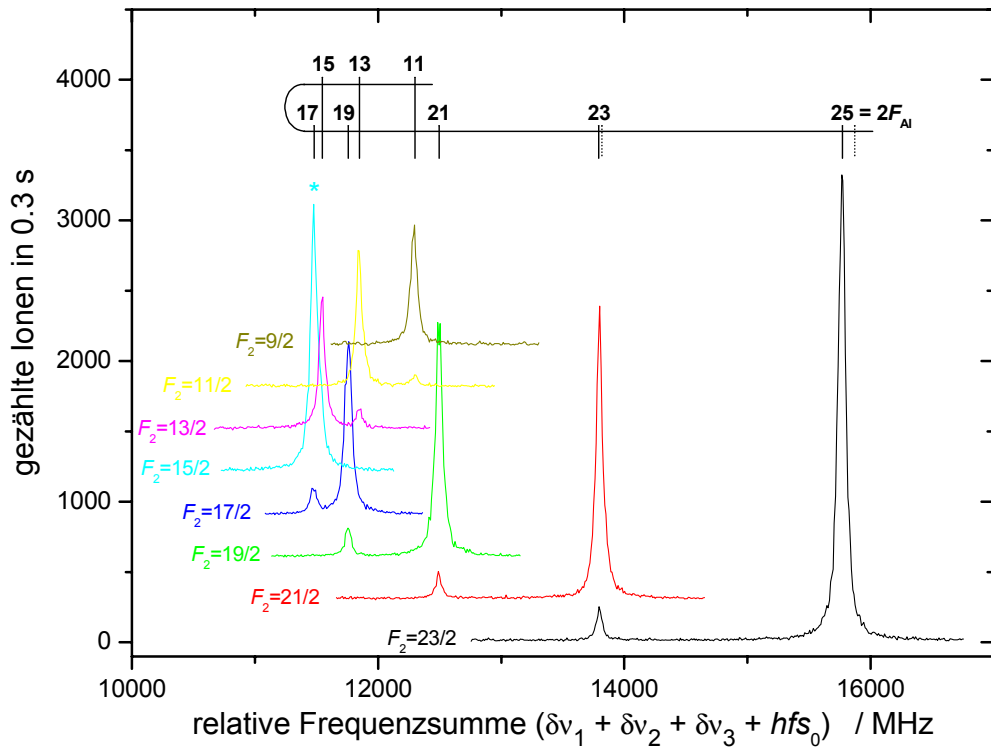


Abb. 9.5: ^{235}U -Hyperfeinstruktur des autoionisierenden Niveaus. Der Nullpunkt der Frequenzskala liegt auf der Resonanz für ^{238}U . Die Variable hfs_0 bezeichnet die Hyperfeinverschiebung im jeweiligen Grundzustand.

autoionisierenden Zustands für diese Abweichungen sorgt. Dies konnte durch einen erneuten Fit der Casimir-Formel ohne die beiden Komponenten $F_{\text{AI}} = 25/2$ und $F_{\text{AI}} = 23/2$ bestätigt werden; hierbei sind die Abweichungen der Berechnung von den experimentellen Ergebnissen wieder auf die Größenordnung der experimentellen Unsicherheiten reduziert. Eine Veränderung der Linienpositionen von Hyperfeinkomponenten bis $F_{\text{AI}} = 21/2$ dürfte bedeuten, dass das interagierende Multiplett einem autoionisierenden Zustand mit $J_{\text{AI}} = 7$ zuzuordnen ist. In Abb. 9.5 sind die durch den reduzierten Fit errechneten Linienlagen der ausgesparten Komponenten als gestrichelte Linien eingezeichnet; die Richtung der Verschiebung deutet darauf hin, dass die Gesamtenergie des wechselwirkenden autoionisierenden Zustands geringer ist als die des untersuchten Multipletts.

9.2 Isotopieverschiebungen von ^{234}U und ^{236}U

9.2.1 Methode der Messungen

Die im vorigen Abschnitt dargelegte Untersuchung der Hyperfeinstruktur in allen drei Schritten des Anregungspfad hat gezeigt, dass die schrittweise durchgeführte Spektroskopie sehr zeitaufwändig ist, da sie eine Vielzahl an verschiedenen Konfigurationen der Anregungslaser erfordert. Für die Messung der Isotopieverschiebungen wurde daher eine Methode entwickelt, mit

Tabelle 9.1: Isotopieverschiebungen und Hyperfeinstruktur-Parameter von ^{235}U , im verwendeten Anregungspfad, in MHz. Die letzte Zeile der Tabelle beschreibt den durch Aussparung der beiden Komponenten mit höchstem F_{AI} -Wert verbesserten Fit; weitere Erläuterungen finden sich hierzu im Text.

Anregungsniveau	$\delta\nu_{238,235}^{\text{LIS}}$	A (^{235}U)	B (^{235}U)
0 cm^{-1} [Chi79]		$-60.559(3)$	$4104.15(2)$
24066 cm^{-1}	$12511.97(58)$	$-108.172(35)$	$2074.4(28)$
36127 cm^{-1}	$14913.80(44)$	$-105.639(24)$	$3269.7(23)$
49971 cm^{-1}	$12872.3(38)$	$59.65(19)$	$4286(20)$
49971 cm^{-1} , mod.	$12889.9(21)$	$59.87(13)$	$4383(10)$

der die Position einer dreifach-resonanten Anregungsstruktur im dreidimensionalen Frequenzraum einfach und zeitsparend bestimmt werden kann.

Den Ausgangspunkt der Betrachtungen bildet ein dreidimensionales Linienprofil gemäß Gl. 2.54 und 2.55. Anhand der Differentialgleichung kann gezeigt werden, dass jedes so errechnete Linienprofil $P_{\text{I}_0}(\delta\nu_1, \delta\nu_2, \delta\nu_3)$ im Frequenzraum der Verstimmungen punktsymmetrisch um den Ursprung $(0,0,0)$ und damit die Resonanzmitte ist:

$$P_{\text{I}_0}(\delta\nu_1, \delta\nu_2, \delta\nu_3) = P_{\text{I}_0}(-\delta\nu_1, -\delta\nu_2, -\delta\nu_3) \quad . \quad (9.2)$$

Hieraus folgt, dass bei einer Integration über zwei der drei Dimensionen die verbleibende eindimensionale Abhängigkeit symmetrisch um den Nullpunkt ist:

$$\int \int P_{\text{I}_0}(\delta\nu_i, \delta\nu_j, \delta\nu_k) d\delta\nu_j d\delta\nu_k = \int \int P_{\text{I}_0}(-\delta\nu_i, \delta\nu_j, \delta\nu_k) d\delta\nu_j d\delta\nu_k \quad , \quad (9.3)$$

$$i, j, k \in \{1, 2, 3\}, \quad i \neq j, \quad i \neq k, \quad j \neq k \quad .$$

Auf diese Weise können aus einem experimentell aufgenommenem dreidimensionalen Linienprofil $P_{\text{I}_0}^{\text{Exp}}(\delta\nu_1, \delta\nu_2, \delta\nu_3)$ mit nur ungenau bekanntem Resonanzschwerpunkt drei integrierte eindimensionale Linienprofile gewonnen werden, die eine Extraktion der Peakmitte und damit des Resonanzschwerpunktes erlauben.

Bereits in Abschnitt 9.1.1 wurde gezeigt, dass durch die Parametrisierung $\delta\nu'_2 = \delta\nu_1 + \delta\nu_2$ eine Abhängigkeit des Summenprofils von der Gesamtenergie des zweiten Anregungszustandes hergestellt werden kann, die der starken zweidimensionalen Diagonalresonanz aus Abb. 2.2 entspricht. An der Punktsymmetrie des dreidimensionalen Profils wird hierbei nichts geändert. Naheliegend ist daher auch die weitere Parametrisierung $\delta\nu'_3 = \delta\nu_1 + \delta\nu_2 + \delta\nu_3$. Die Aufnahme eines hochauflösenden dreidimensionalen Linienprofils hat jedoch gezeigt, dass die dreidimensionale Diagonalresonanz $\delta\nu_1 + \delta\nu_2 + \delta\nu_3 = 0$ weitaus schwächer ausgeprägt ist als die Resonanz der schrittweisen Anregung $\delta\nu_3 = 0$. Diese Besonderheit wird in Abschnitt 10.1.2 weitergehend diskutiert. Auf die zweite Parametrisierung wird daher verzichtet, da sie nicht, wie bei der ersten Parametrisierung, für ein entsprechend schmaleres Summenprofil sorgt.

Für eine zuverlässige Bestimmung eines Resonanzschwerpunktes müssen der Bereich und die Schrittweite des aufzunehmenden dreidimensionalen Linienprofils geschickt gewählt werden. Für die an dieser Stelle gewünschten Genauigkeiten von $< 1 \text{ MHz}$ wurde ein Bereich von

$200 \times 100 \times 200 \text{ MHz}^3$ in $11 \times 11 \times 11$ Schritten abgetastet. Ein typisches Ergebnis der Extraktion von Summenprofilen der ^{238}U -Resonanz wird in Abb. 9.6 gezeigt. Die verringerte Bandbreite in der zweiten Dimension resultiert aus der tatsächlich schmalere Resonanz in dieser Dimension, die gegenüber dem ersten Anregungsschritt eine deutlich geringere natürliche und eine stark reduzierte inhomogene Linienbreite aufweist. Im dritten Schritt schließlich dominiert die natürliche Breite der autoionisierenden Resonanz gegenüber einer vernachlässigbaren inhomogenen Verbreiterung, so dass wieder eine größere Bandbreite des Abtastbereichs erforderlich ist. Die dargestellten Fitkurven sind den Messdaten angepasste Lorentz- und Gauß-Profile. Im ersten und dritten Schritt der Anregung dominieren die natürlichen Linienbreiten der Profile, so dass ein Lorentz-Profil die beste Beschreibung liefert. Lediglich im zweiten Schritt ist die Anpassung eines Gauß-Profils notwendig. Die Auswahl der passenden Fitfunktion ist jedoch auch stark empirisch bedingt. Die naheliegende Anpassung von Voigt-Profilen, die eine gleichzeitige Berücksichtigung der homogenen und inhomogenen Linienform gestattet, ergab eine schlechtere Reproduzierbarkeit. Dies kann auf Konvergenzprobleme des Fitvorgangs der komplizierteren Voigt-Funktion an nur 11 Datenpunkte zurückgeführt werden, die immer dann auftreten, wenn entweder die Lorentz- oder die Gauß-Komponente der Faltungsfunktion vernachlässigbar ist. Ohnehin ist an dieser Stelle nur die bestmögliche Ermittlung der Resonanzmitte der komplexen Kurvenform erforderlich, die mit Lorentz- und Gauß-Funktionen auf Grund der Symmetrie der Kurven in ausreichender Weise gelingt.

Ein großer Vorteil der vorgestellten Methode gegenüber der schrittweisen Anregung ist die

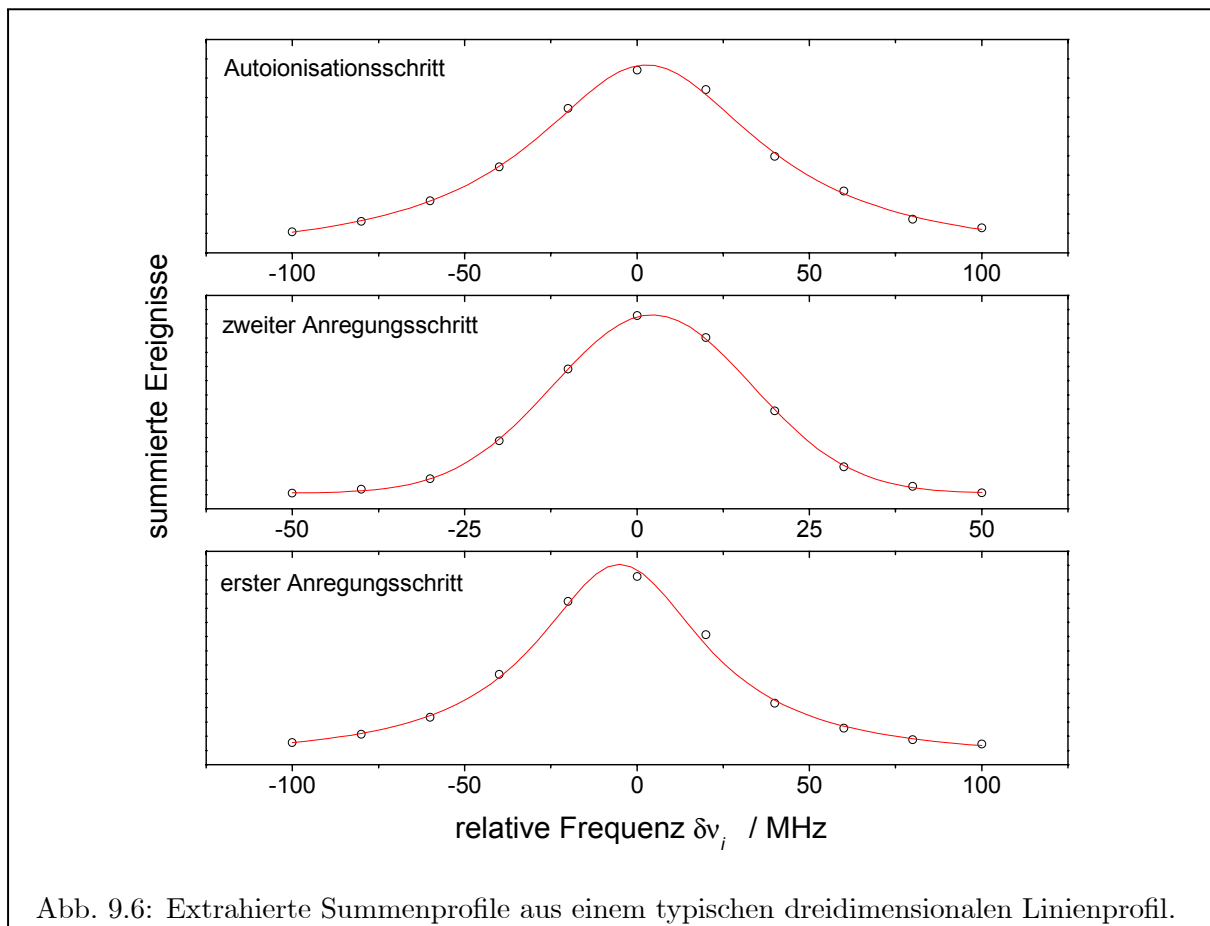


Abb. 9.6: Extrahierte Summenprofile aus einem typischen dreidimensionalen Linienprofil.

weitaus bessere Statistik, die zur Ermittlung der Resonanzmitte zur Verfügung steht. Dies liegt zum einen an der dreifach-resonanten Anregung, die um Größenordnungen effizienter als eine ein- oder zweifach resonante Anregung ist, sowie an der jeweiligen Verwendung aller Datenpunkte eines Scans für die Erstellung eines eindimensionalen Summenprofils. Selbst bei der geringen Zählrate von 20 Hz in der Resonanzmitte kann daher ein glattes Summenprofil ohne dominierenden statistischen Zählfehler gewonnen werden. Die vorgestellte Methode erlaubt daher bei der Messung von analytischen Proben auch eine Einstellung der Resonanz in einem frühen Stadium des Ausheizvorgangs. Hierzu wurde ein Auswertungsprogramm erstellt, das die gewonnenen Daten automatisiert einliest, die Summations- und Fitberechnungen durchführt und die Ergebnisse darstellt.

9.2.2 Ergebnisse

Die Frequenzlage der beiden Isotope ^{234}U und ^{236}U musste zunächst grob ermittelt werden, um dann eine präzise Messung durchführen zu können. Da vor diesen Messungen bereits die Hyperfeinstruktur von ^{235}U und die dazugehörigen Isotopieverschiebungen ermittelt worden waren, war die Abschätzung der Isotopieverschiebungen für ^{234}U anhand der Faustregel

$$\delta\nu_{238,234}^{\text{LIS}} = 1.194 \delta\nu_{238,235}^{\text{LIS}} \quad (9.4)$$

gemäß [Eng80] möglich. Die Abschätzung der Isotopieverschiebungen für ^{236}U wiederum erfolgte anhand einer weiteren Faustregel

$$\delta\nu_{238,236}^{\text{LIS}} = \frac{1}{1.99} \delta\nu_{238,234}^{\text{LIS}} \quad , \quad (9.5)$$

die in [Gag76,Oba02] veröffentlicht ist. Zur tatsächlichen genauen Messung von Isotopieverschiebungen wurden abwechselnd dreidimensionale Frequenzscans von den entsprechenden Bereichen der beiden Isotope im dreidimensionalen Frequenzraum durchgeführt. Durch mehrfache Wiederholung dieses Vorgangs konnten Aussagen über die statistische Streuung der ermittelten Frequenzabstände gewonnen werden. Wie im vorangegangenen Abschnitt dargelegt wurde, wird in den ersten beiden Anregungsschritten die relative Lage der Gesamtenergie des Niveaus gemessen, während im dritten Anregungsschritt die relative Lage der Übergangsenergie ermittelt wird. Damit werden für die beiden ersten Schritte eine Isotopieverschiebung des Niveaus ($\delta\nu^{\text{LIS}}$) und für den Autoionisationsschritt eine Isotopieverschiebung des Übergangs ($\delta\nu^{\text{TIS}}$) ermittelt. Aus $\delta\nu^{\text{TIS}}$ kann dann mit Kenntnis von $\delta\nu^{\text{LIS}}$ für das zweite Niveau auch die Verschiebung $\delta\nu^{\text{LIS}}$ des autoionisierenden Zustands errechnet werden. Ebenso wird die nicht gemessene Verschiebung des zweiten Übergangs $\delta\nu^{\text{TIS}}$ aus den $\delta\nu^{\text{LIS}}$ der ersten beiden Niveaus bestimmt. In Tab. 9.2 sind die erhaltenen Daten aufgelistet. Die Fehlerangaben σ_{se} der jeweiligen Messwerte ergeben sich gemäß

$$\sigma_{\text{se}} = \frac{\sigma_{\text{sd}}}{\sqrt{n}} \quad , \quad (9.6)$$

wobei σ_{sd} die Standardabweichung der wiederholten Messungen und n die Anzahl der Messungen darstellen. Die nicht direkt gemessenen Werte ergeben sich aus den oben erwähnten Berechnungen, wobei die Fehlerangaben der berechneten Werte aus Gaußscher Fehlerfortpflanzung resultieren. Die Standardabweichung lag bei allen Messwerten deutlich unter 2 MHz, so dass im Fall von ^{234}U nur drei und im Fall von ^{236}U nur sechs Messungen durchgeführt werden mussten, um

Tabelle 9.2: Isotopieverschiebungen von ^{234}U und ^{236}U , im verwendeten Anregungspfad, in MHz. Weitere Erläuterungen im Text.

Anregungsniveau	$\delta\nu_{238,234}^{\text{TIS}}$	$\delta\nu_{238,234}^{\text{LIS}}$	$\delta\nu_{238,236}^{\text{TIS}}$	$\delta\nu_{238,234}^{\text{LIS}}$
24066 cm^{-1}	14912.56(83)	14912.56(83)	7483.28(44)	7483.28(44)
36127 cm^{-1}	2853.34(89)	17765.89(32)	1434.08(88)	8917.37(77)
49971 cm^{-1}	-2471.36(51)	15294.54(60)	-1232.58(21)	7684.78(80)

die Unsicherheit des Mittelwerts unter 1 MHz zu bringen. Dies ist vor allem vor dem Hintergrund bemerkenswert, dass der Frequenzjitter der Anregungslaser bis zu 6 MHz betrug und für die Schrittweiten 20 bzw. 10 MHz gewählt wurden.

9.2.3 Interpretation

Die Beschreibung der Isotopieverschiebung mit Gl. 2.63 zeigt auf, dass die Extraktion des physikalisch interessanten Parameters des quadratischen Ladungsradius aus gemessenen Isotopieverschiebungen nur möglich ist, wenn die Konstanten des Masseneffekts K^{MS} und des Feldeffekts K^{FS} genau bekannt sind. Im vorliegenden Fall wurden insgesamt neun Isotopieverschiebungen für drei Isotope und drei Übergänge gemessen. Zu jedem Übergang gehören die zwei Konstanten K^{MS} und K^{FS} ; zudem geht für jedes Isotop die Änderung des quadratischen Ladungsradius $\delta\langle r^2 \rangle$ ein. Damit stehen neun Messdaten neun Parametern gegenüber; auf Grund der Multiplikation zwischen K^{FS} und $\delta\langle r^2 \rangle$ in der Bestimmungsgleichung 2.63 kann aber keine eindeutige Lösung aller Parameter gefunden werden, da diese beiden Parameter direkt korreliert sind. Um mit anderen Veröffentlichungen vergleichbare Daten zu erhalten, muss die Änderung des quadratischen Ladungsradius eines Isotops festgelegt und das Verhältnis zu den Werten für die anderen Isotope ermittelt werden.

Eine übliche Konsistenzprüfung von gemessenen Isotopieverschiebungsdaten besteht in der speziellen Auftragung in einem sogenannten King-Plot [Kin84]. Hier können allerdings immer nur zwei Isotope in zwei Übergängen so gegeneinander verglichen werden, dass die Differenz der K^{MS} beider Übergänge und das Verhältnis der K^{FS} beider Übergänge errechnet werden können. Um einen ähnlichen Vergleich für drei Übergänge und drei Isotope leisten zu können, wäre eine dreidimensionale Auftragung notwendig, worauf aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet wird. Vielmehr wird ein System aus neun Gleichungen gemäß 2.63 mit acht unbekanntem Parametern den Daten angepasst; für das beliebig gewählte Referenzisotop ^{235}U wird $\delta\langle r^2 \rangle_{238,235} = -1$ festgelegt. Bei einer solchen nichtlinearen Anpassung mit der Methode der kleinsten Quadrate ist die Konvergenz nur dann gewährleistet, wenn die Startparameter genau genug vorgegeben werden. Aus diesem Grund wurden in einem ersten Anpassungsschritt Werte aus [Ana92] und [Ell98] verwendet. Zunächst wurden die anhand der Messdaten aus [Ana92] in [Ell98] nachträglich verbesserten Werte für die Verhältnisse der $\delta\langle r^2 \rangle$ als fest angenommen und nur K^{FS} und K^{MS} für alle Übergänge gefittet. Die bisherige Auswertung von Isotopieverschiebungen aus [Ana92, Ell98] erfolgte unter Vernachlässigung des Masseneffekts. Als Startparameter des ersten Anpassungsschrittes wurde daher $K^{\text{MS}} = 0$ für alle Übergänge gesetzt, so dass auch die Startparameter aller K^{FS} festgelegt waren. Die Ergebnisse dieser ersten Anpassung wurden als Startparameter in der zweiten Anpassung eingesetzt; hier fand schließlich auch eine Variation

Tabelle 9.3: Ergebnisse der Auswertung von Isotopieverschiebungsdaten anhand eines nicht-linearen Fits. Aus diesem ergeben sich auch die Fehlerangaben. Die Errechnung der K^{NMS} erfolgte mit Gl. 2.61 und besaß einen vernachlässigbaren Fehler.

Anregungsniveau	24066 cm^{-1}	36127 cm^{-1}	49971 cm^{-1}
K^{FS} / MHz	-12382(44)	-14810(41)	-13214(81)
K^{MS} / MHz · amu	$-2.41(79) \cdot 10^6$	$-1.93(76) \cdot 10^6$	$6.00(1.30) \cdot 10^6$
K^{NMS} / MHz · amu	$3.958 \cdot 10^5$	$5.942 \cdot 10^5$	$8.218 \cdot 10^5$
K^{SMS} / MHz · amu	$-2.81(79) \cdot 10^6$	$-2.53(76) \cdot 10^6$	$5.18(1.30) \cdot 10^6$
$\delta\nu_{A,A'}^{\text{MS}} / \delta\nu_{A,A'}$	1.11%	0.75%	-2.70%

der relativen $\delta\langle r^2 \rangle$ statt. Die so erhaltenen Parameter verbesserten die Gütefunktion des Fits wesentlich von $\chi^2 = 108$ auf $\chi^2 = 33.9$. Dies entspricht bei dem einen verbleibenden Freiheitsgrad und neun Messwerten einer durchschnittlichen Standardabweichung von $1.9\sigma_{se,i}$, wobei $\sigma_{se,i}$ die Fehlerangabe des jeweiligen Messwerts darstellt.

Die zu den einzelnen Anregungsniveaus zugehörigen Daten sind in Tab. 9.3 aufgelistet. Durch die Berechnung des normalen Masseneffekts anhand Gl. 2.61 konnten die im Fit erhaltenen Masseneffektkonstanten K^{MS} in ihre beiden Anteile K^{NMS} und K^{SMS} separiert werden. Trotz des dominierenden Feldeffekts verbleiben klar quantifizierbare Anteile des Masseneffekts im Prozentbereich; der über die drei Isotope gemittelte Anteil des Masseneffekts an der Isotopieverschiebung $\delta\nu_{A,A'}^{\text{MS}} / \delta\nu_{A,A'}$ gemäß Gl. 2.58 und 2.63 zeigt deutlich die Unterschiede zwischen den ersten beiden Anregungsniveaus und dem autoionisierenden Zustand, bewegt sich aber in der Größenordnung früherer Abschätzungen [Gag76,Kin79,Oba02]. Dennoch wurde im Rahmen dieser Arbeit eine präzisere Quantifizierung vorgenommen, als dies bisher in der Literatur bekannt ist. Die erstaunliche Größe des spezifischen Masseneffekts im jeweiligen Vergleich zum normalen Masseneffekt könnte durch die komplexen Konfigurationsänderungen in den untersuchten Übergängen erklärt werden: Im ersten Übergang beispielsweise findet nach unveröffentlichten Konfigurationszuordnungen und nach Abb. 2.1 der Übergang $5f^3 6d 7s^2 \rightarrow 5f^4 6d 7s$ statt, der nicht durch die einfache getrennte Betrachtung eines einzelnen Elektrons verstanden werden kann. Für den zweiten angeregten Zustand und den autoionisierenden Zustand, für deren Konfiguration keine Informationen zur Verfügung stehen, ist ähnliches zu erwarten, zumal die Konfigurationsmischungen mit steigender Anregungsenergie zunehmen.

Tabelle 9.4: Relative Änderungen des quadratischen Ladungsradius, bezogen auf ^{235}U , erhalten von Isotopieverschiebungsdaten aus dieser Arbeit und aus [Ana92]. Die beiden dort vermessenen Übergänge gehen vom Grundzustand des Uran-Atoms aus und sind mit ihrer Wellenlänge bezeichnet. Die Werte sind jeweils so normiert, dass die Änderung für ^{235}U -1 entspricht.

Isotop	diese Arbeit	[Ana92], 591.542 nm	[Ana92], 575.814 nm
^{234}U	-1.1902(4)	-1.1920(7)	-1.2014(47)
^{235}U	-1.0000	-1.0000	-1.0000
^{236}U	-0.5975(2)	-0.5978(6)	-0.6010(36)

In Tab. 9.4 werden die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Verhältnisse der $\delta\langle r^2 \rangle$ mit den Ergebnissen der bisher genauesten Isotopieverschiebungsmessungen der gesamten Isotopenkette ^{234}U bis ^{238}U aus [Ana92] verglichen. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgenommene Normierung der Änderung des quadratischen Ladungsradius auf $\delta\langle r^2 \rangle_{238,235} = -1$ wurde zum Vergleich auf die Literaturdaten übertragen. Hierbei zeigt sich, dass die Unsicherheit in der Bestimmung der Änderung des quadratischen Ladungsradius in den hier vorgestellten Messungen noch einmal deutlich reduziert wurde. Dies ist einerseits auf die Berücksichtigung mehrerer Übergänge, andererseits aber auch auf die Berücksichtigung des Masseneffekts zurückzuführen. Auch für die in [Ana92] betrachteten Übergänge bleiben die erhaltenen Parameter konsistent. Insgesamt kann resümiert werden, dass eine Bestimmung der Masseneffekte und der relativen Änderungen des quadratischen Ladungsradius nur durch die vorhandene Datenbasis beschränkt ist; für eine abschließende Analyse wären Isotopieverschiebungsdaten von mindestens weiteren drei Übergängen wünschenswert.

Die absoluten Werte der Änderung des quadratischen Ladungsradius hängen nach wie vor von einer Kalibration mit einem durch absolute Messungen bekannten Wert für ein Isotop ab. Die immer noch beträchtlichen Fehler in der Angabe dieser Werte von einigen Prozent sind daher momentan noch durch die Ungenauigkeit der absoluten Bestimmungsmethoden bedingt, so dass die hier vorgelegte Präzisierung der Verhältnisse nicht zu einer genaueren Angabe der $\delta\langle r^2 \rangle$ führt. Auf eine Berechnung der Werte wird daher an dieser Stelle verzichtet und auf die Darstellungen in [Ell98] verwiesen, wo die Isotopieverschiebungen aus [Ana92] mit Hilfe von anderen unabhängigen Bestimmungsmethoden für $\delta\langle r^2 \rangle$ kalibriert werden, um Werte für alle Isotope zu gewinnen.

Kapitel 10

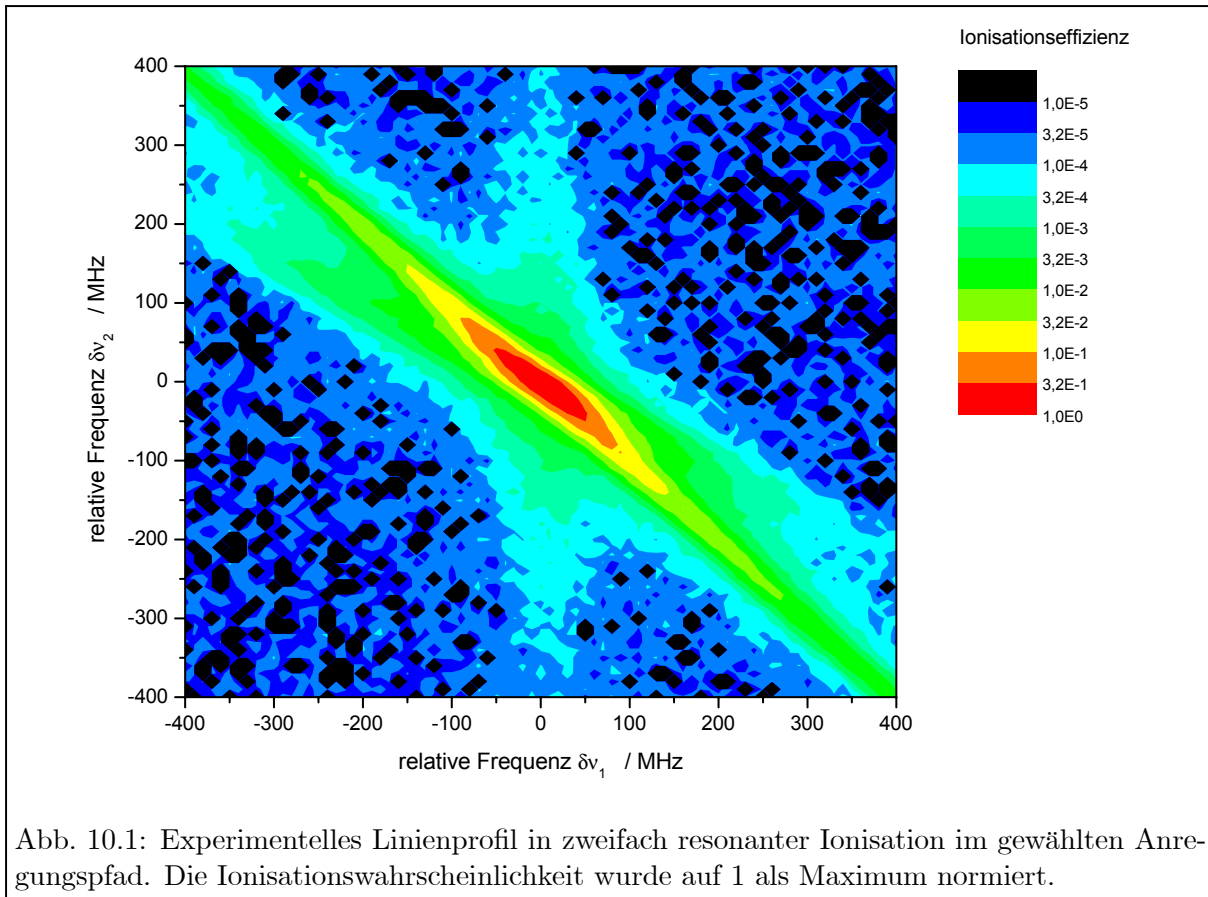
Selektivität, Effizienz und Untergrund

Die entscheidenden Parameter eines auf Resonanzionisations-Massenspektrometrie basierenden Systems zur isotopenselektiven Spurenanalyse sind die Selektivität, die Effizienz und der Untergrund [Wen98]. Die generelle Fähigkeit des Systems, bei einem Überschuss von "falschen" Isotopen das "richtige", zu messende, herauszusortieren, ist bedingt durch das mehrfach-resonante Linienprofil der Anregung. Anhand von experimentellen Daten sollen in diesem Kapitel die richtigen Parameter für Dichtematrixrechnungen ermittelt und dann zur Simulation eines großflächigen Anregungsspektrums aller Isotope eingesetzt werden. Dieses kann dann zur Abschätzung der optischen Selektivität dienen. Zur Gesamt-Nachweeffizienz und zum Untergrund liegen aktuell nur experimentelle Ergebnisse vor. Genaue theoretische Abschätzungen zur Anregungseffizienz scheitern am Fehlen der notwendigen Eingangsparameter für alle verwendeten Übergänge. Die experimentellen Ergebnisse zur Effizienz und zum Untergrund sollen zum Abschluss dieses Kapitels diskutiert werden, so dass bereits an dieser Stelle eine Angabe von Kenndaten des Nachweissystems möglich ist.

10.1 Selektivität

10.1.1 Linienprofil in zweifach-resonanter Ionisation

Zur Einschätzung der durch optische Anregung erzielbaren Selektivität des Nachweisverfahrens wurde zunächst ein zweidimensionales Linienprofil der ersten beiden Anregungsschritte aufgenommen. Bereits im vorangegangenen Kapitel wurde diskutiert, dass für den Ionisationsschritt in diesem Fall die Anregung eines breiten autoionisierenden Zustands bei 49974 cm^{-1} der einfachen nichtresonanten Ionisation vorzuziehen ist, da der Ionisationsquerschnitt deutlich erhöht wird, dabei aber die Wellenlängenunabhängigkeit des Ionisationsschritts gewahrt bleibt. Das Anregungsschema entspricht daher dem bereits für die Hyperfeinstrukturuntersuchungen verwendeten aus Abb. 9.1 (B). Aus einer Analyse des erzielbaren dynamischen Bereichs der Zählrate ergab sich als sinnvoller Frequenzbereich $800 \times 800\text{ MHz}^2$ um die Mitte der Zweifach-Resonanz. Dieser Bereich wurde mit einer Schrittweite von 10 MHz in beiden Dimensionen abgetastet. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb. 10.1 dargestellt. Neben den bereits

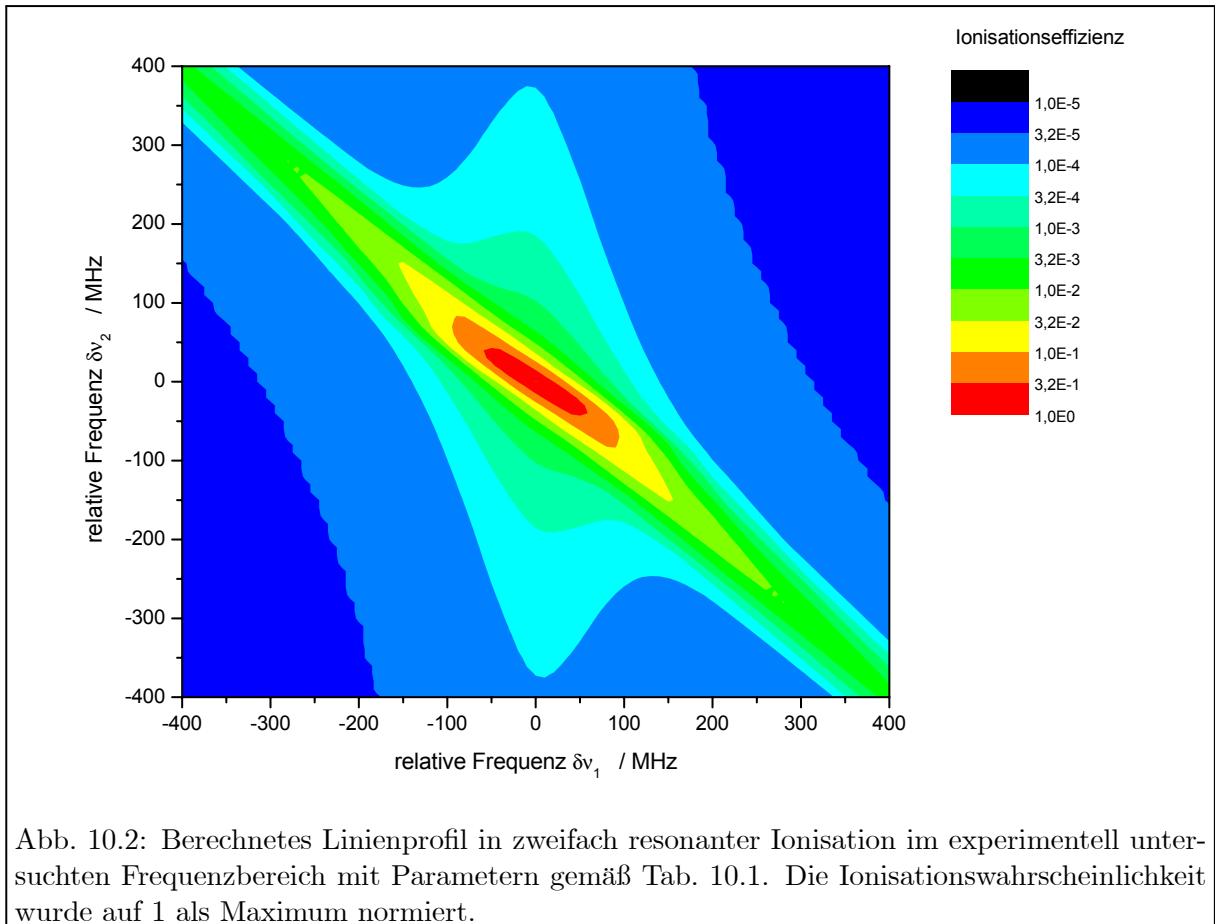


bekanntem und anhand des ohne Berücksichtigung inhomogener Verbreiterung berechneten Profils in Abschnitt 2.3.3 diskutierten Eigenschaften fällt in der Nähe der Resonanzmitte eine Struktur auf, die im Frequenzraum anders als die dominante Diagonalstruktur nicht eine Steigung von -1 , sondern von ca. -0.5 aufweist. Diese Struktur ist auf Anregung von Atomen mit nichtverschwindenden transversalen Geschwindigkeitskomponenten zurückzuführen; diese erfahren in beiden Anregungsschritten unterschiedliche Dopplerverschiebungen, so dass die Anregungseffizienz des zweiten Zustands nur dann einen signifikanten Beitrag behält, wenn die Verstimmungen der Laser die jeweiligen Dopplerverschiebungen wieder ausgleichen und damit die "richtige" Gesamtenergie zur Verfügung stellen. Für eine beliebige Transversalgeschwindigkeit der Atome gilt gemäß Gl. 2.21 bei gegenläufig eingestrahelten Laserstrahlen, dass die Dopplerverschiebungen $\Delta\nu_{D,i}$ sich wie die Frequenzen ν_i verhalten:

$$\frac{\Delta\nu_{D,1}}{\Delta\nu_{D,2}} = -\frac{\nu_1}{\nu_2} \quad . \quad (10.1)$$

Hieraus folgt direkt bei den hier eingestrahelten Wellenlängen von 415 nm und 829 nm eine Steigung $d\nu_2/d\nu_1$ der entsprechenden Struktur im Frequenzraum von ~ -0.5 . Die Stärke der Ausprägung dieser Struktur ist abhängig von der Winkelverteilung im Abstrahlverhalten der Atomstrahlquelle.

Für einen Vergleich des experimentellen Spektrums mit einem durch Dichtematrixrechnungen anhand Gl. 2.54 simulierten Spektrum, wie es in Abb. 10.2 dargestellt ist, müssen zunächst realistische Annahmen für die experimentellen Bedingungen gemacht werden. Im hier vorliegenden

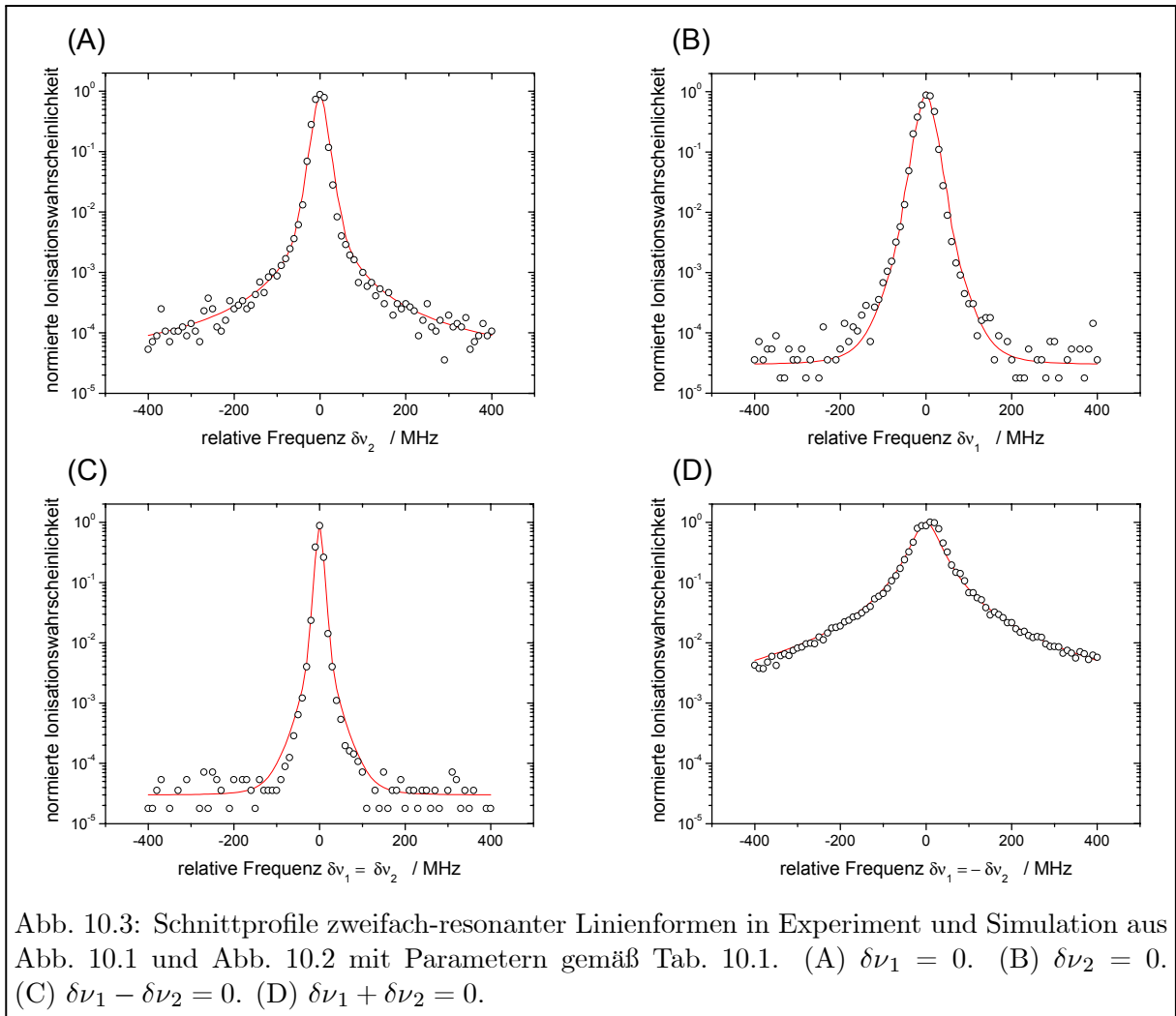


Fall wird die Geschwindigkeitsverteilung der Atome durch die Verteilung aus Gl. 4.10 angesetzt. Da auf Grund der numerischen Berechnung keine analytisch lösbare Integration über den Parameterraum der Verteilungsparameter stattfinden kann, muss die Geschwindigkeitsverteilung durch eine begrenzte Zahl verschiedener, gemäß der Verteilung gewichteter Klassen angenähert werden. Als Winkelverteilung der Atome wird, da die Eintrittsöffnung der Ionenoptik nur einen kleinen Bereich aus dem Abstrahlkegel ausschneidet, eine Rechteckverteilung mit definiertem Öffnungswinkel verwendet. Auch hier kann nur eine begrenzte Zahl an Klassen berücksichtigt werden. Die hier errechneten Profile enthielten üblicherweise 5 Geschwindigkeits- und 17 Winkelklassen. Durch Tests an wenigen Punkten des Profils konnte die maximale Abweichung der Ionisationswahrscheinlichkeit gegenüber einer Berücksichtigung von beliebig vielen Dopplerklassen zu 30% abgeschätzt werden, was auf Grund des großen dynamischen Bereichs der Messungen und Berechnungen als geringfügig und akzeptabel erachtet wird. Aus der Geschwindigkeit und dem Winkel der Atome wird für jede Klasse die Wechselwirkungszeit mit dem Laserfeld und die Dopplerverschiebung berechnet. Das räumliche Profil der Laserstrahlen wird auf Grund der Fokussierung mit langen Brennweiten in den zum Atomstrahl transversalen Richtungen als homogen angenommen. In der longitudinalen Richtung wurde anhand von Messungen ein Gauß-Profil einer vollen Halbwertsbreite von $400\ \mu\text{m}$ festgestellt, das in die Berechnungen Eingang findet. Insgesamt werden jedoch nur drei volle Halbwertsbreiten des Profils um das Maximum berücksichtigt, um den Rechenaufwand zu begrenzen. Die Laserintensitäten wurden weit unterhalb der jeweiligen Sättigungsintensitäten gewählt.

Bei den atomaren Parametern sind die natürlichen Linienbreiten die entscheidend notwendigen Angaben; da in der vorgegebenen Wechselwirkungszeit Rabi-Oszillationen abgeklungen sind und die Dämpfung durch statistische Prozesse dominiert, ist der Zerfall in Dunkelzustände, der einen Teil der natürlichen Linienbreite ausmachen kann, nur für die Angabe einer absoluten Ionisationswahrscheinlichkeit, nicht aber für die Linienform von Bedeutung. Für das Verzweigungsverhältnis des Zerfalls in den unteren Zustand und des Zerfalls in Dunkelzustände wurde daher bei beiden ersten Übergängen 1:1 angenommen, ohne dass diese Angabe von experimentellen Ergebnissen untermauert ist. Ähnliches gilt für die Ionisationswahrscheinlichkeit γ_{I_0} , da der Ionisationsprozess nur die Besetzung des oberen Zustands abbildet. Die natürlichen Linienbreiten der ersten beiden Anregungszustände wurden bereits in Abschnitt 7.2 bestimmt.

Für die ersten Berechnungen wurde eine Reihe an zweidimensionalen Linienprofilen mit Atomquellentemperaturen $T = 1600 - 2000$ K sowie Öffnungswinkeln von $\beta = 6 - 14^\circ$ errechnet. Der Vergleich mit den experimentellen Daten erfolgte anhand von vier Schnitten durch den Frequenzraum, die durch $\delta\nu_1 = 0$, $\delta\nu_2 = 0$, $\delta\nu_1 + \delta\nu_2 = 0$ und $\delta\nu_1 - \delta\nu_2 = 0$ charakterisiert werden. Sowohl die experimentellen als auch die berechneten Daten wurden auf eine Maximalintensität von 1 normiert; die Untergrundzählrate im Experiment wurde als konstantes Niveau von $3 \cdot 10^{-5}$ den berechneten Daten aufaddiert. Es konnte festgestellt werden, dass die Parameter $T = 1800$ und $\beta = 8^\circ$ bei drei von vier der Schnitte hervorragende Übereinstimmungen ergaben. Lediglich das Diagonalprofil, das die Linienform des ersten Anregungszustands wiedergibt, stimmte nicht überein. Zur erfolgreichen Übereinstimmung musste die natürliche Linienbreite auf 55 MHz erhöht werden. Die Ursache dieser Diskrepanz zwischen dem in Abschnitt 7.2 ermittelten Wert von 30 MHz und dem hier gewonnenen konnte nicht abschließend geklärt werden. Einerseits ist es möglich, dass die Intensität des ersten Anregungslasers nicht klein genug gewählt wurde, so dass eine Sättigungsverbreiterung resultieren würde; andererseits ist auch eine systematische Fehleinschätzung bei der einfach resonanten Anregung möglich, da für den Fit eines Voigt-Profiles nur ein vergleichsweise geringer dynamischer Bereich zur Verfügung stand. Da auch bei der Anwendung der Resonanzionisation für die Spurenanalyse nicht mit vernachlässigbaren Laserleistungen gearbeitet wird, wurde die hier ermittelte Breite als realistisch angenommen und für die weiteren Berechnungen verwendet.

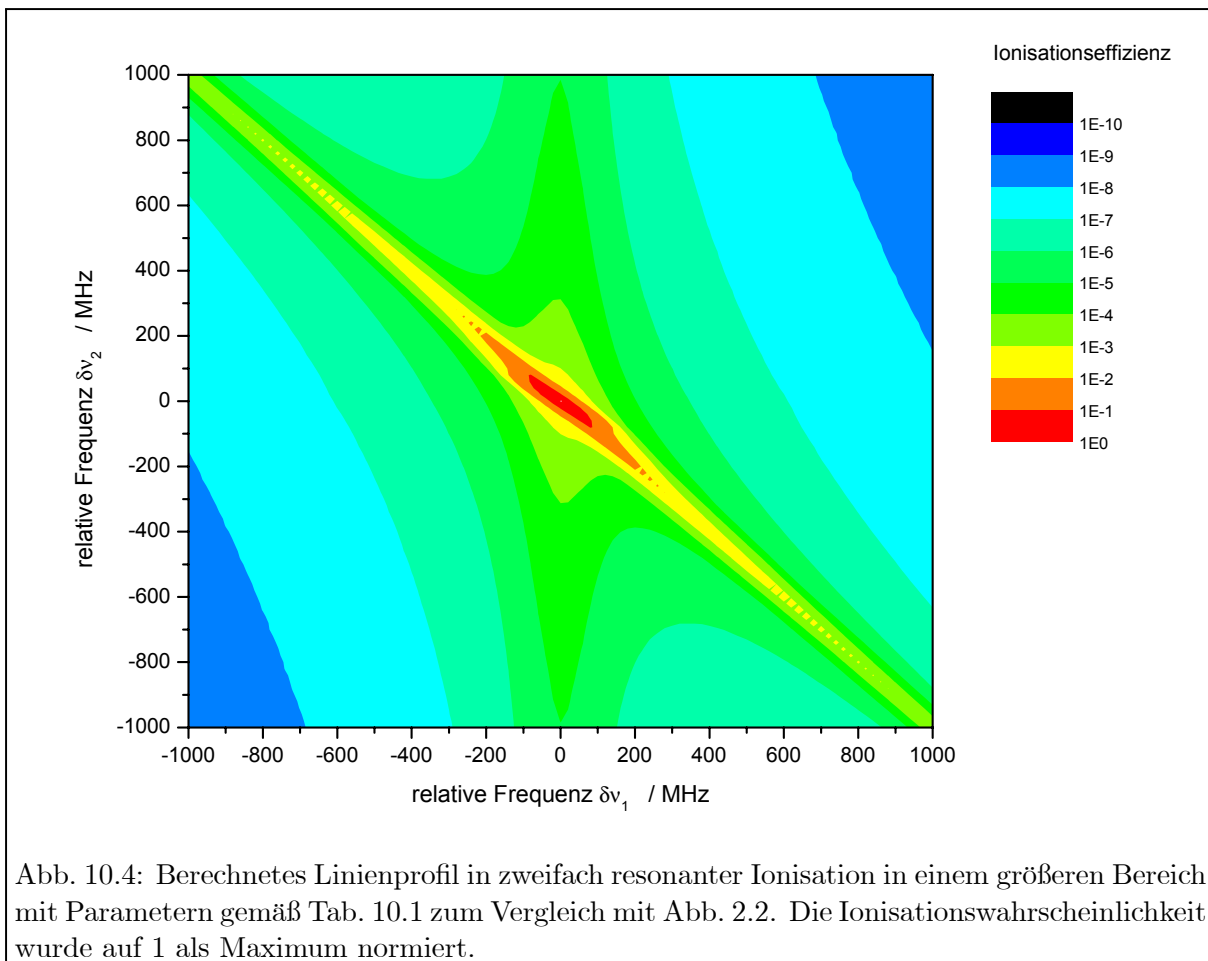
In Abb. 10.3 ist der Vergleich der experimentellen und berechneten Daten anhand der erwähnten Schnitte dokumentiert. Hier zeigt sich, insbesondere in den wichtigen Flanken der Resonanzkurven, eine hervorragende Übereinstimmung in allen vier Schnitten. In der Nähe der Resonanz ist eine Abweichung zu erkennen, die auf Grund der charakteristischen Form homogener und inhomogener Linienformen einer nicht korrekt beschriebenen inhomogenen Verbreiterung zugeordnet werden kann. Die Ansicht des vollständigen zweidimensionalen Profils in Abb. 10.2 liefert hierfür die Bestätigung: Die oben beschriebene Dopplerstruktur ist im Experiment mit stärkeren Flanken ausgeprägt, als die Berechnung dies wiederzugeben vermag. Ebenso ist die inhomogene Verbreiterung in der Nähe der Resonanz im berechneten Profil stärker als im experimentellen Profil. Es ist daher davon auszugehen, dass die Annahme eines rechteckigen Winkelprofils der Atomabstrahlung nicht zutreffend ist, sondern auch hier eine Verteilungsfunktion mit einem Maximum bei 0° angesetzt werden müsste. Dennoch lieferte eine Breite des Rechteckprofils von 8° die beste Übereinstimmung mit den Daten. In den Rändern der Profile ist insgesamt eine sehr gute Beschreibung des Experiments durch die Simulation zu erkennen, so dass auf die Implementierung einer komplexeren Winkelverteilungsfunktion, wie sie beispielsweise in [Bus98] mit der Kombination zweier Rechteckverteilungen realisiert ist, an dieser Stelle verzichtet wird. In Tab. 10.1 sind die für die Dichtematrixberechnungen verwendeten Parameter zusammengestellt.



Einen Vergleich mit dem ausschließlich die natürliche Linienform beinhaltenden Spektrum aus Abb. 2.2 erlaubt die Simulation des Linienprofils über einen größeren Bereich, die in Abb. 10.4 dargestellt ist. Hier wird deutlich, dass durch die experimentell bedingten inhomogenen Verbreiterungen die Selektivität im hier gezeigten Bereich um mindestens eine Größenordnung verringert wird. Diese Abhängigkeit der Selektivität von der inhomogenen Verbreiterung und entsprechende weitere Rechnungen werden in Abschnitt 10.1.3 diskutiert. Zweifellos erlauben die hier vorgestellten Berechnungen und gefundenen Parameter zusammen mit den Frequenzpositionen der Anregungskomponenten von ^{234}U und ^{235}U eine weitaus zuverlässigere Vorhersage der

Tabelle 10.1: Parameter für die Berechnung des zweidimensionalen Linienprofils mit inhomogenen Verbreiterungen. Die Gleichverteilung der Übergangsstärken auf den Zerfall in das untere Niveau und in den Dunkelzustand bei beiden Anregungsschritten entspricht einem angenommenen Verzweungsverhältnis von 1:1.

$A_{1,0}$	$A_{2,1}$	A_1^{dunkel}	A_2^{dunkel}	γ_{Io}	T	β
$1/2 \cdot 55 \text{ MHz}$	$1/2 \cdot 2 \text{ MHz}$	$1/2 \cdot 55 \text{ MHz}$	$1/2 \cdot 2 \text{ MHz}$	0.1 MHz	1800 K	8°

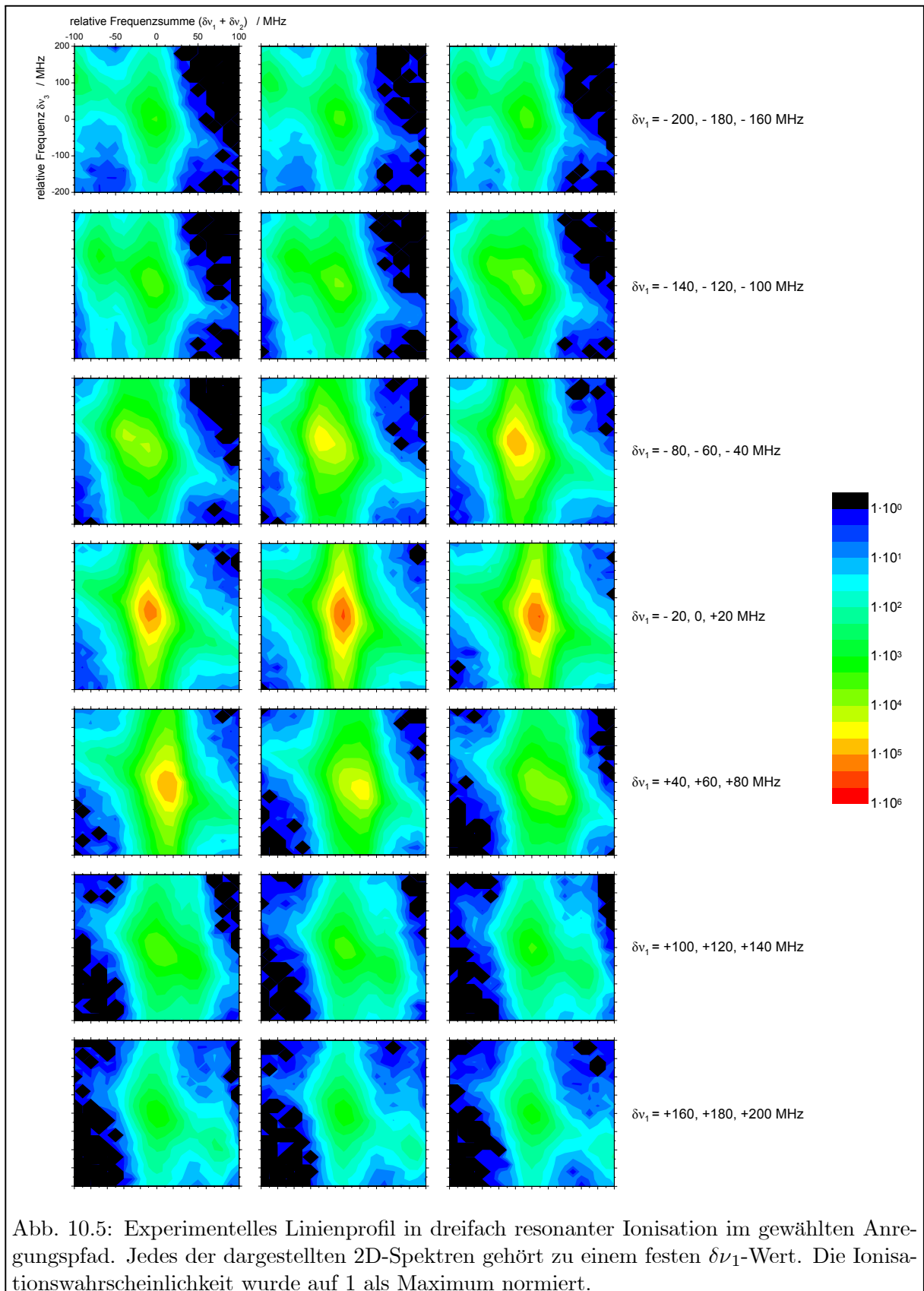


Selektivität als etwaige Messungen, da diese durch den dynamischen Bereich der Ionendetektion und maximale Probengrößen begrenzt werden.

10.1.2 Linienprofil in dreifach-resonanter Ionisation

Bei der Aufnahme von dreidimensionalen Linienprofilen sind die experimentellen Möglichkeiten begrenzt, da der Zeitaufwand für größere Volumen des Frequenzraumes mit der dritten Potenz ansteigt und für die Zeit der Aufnahme eine annähernd stabile Atomstrahlintensität gewährleistet sein muss. Aus diesem Grund wurde, um den abgetasteten Frequenzraum möglichst effizient zu nutzen, zum einen die bereits in Abschnitt 9.2.1 dargelegte Parametrisierung $\delta\nu'_2 = \delta\nu_1 + \delta\nu_2$ verwendet. Diese gewährleistet speziell für das hier vorliegende Resonanzprofil, dass der abgetastete Frequenzraum möglichst wenig Bereiche mit stark abgefallener Ionisationswahrscheinlichkeit enthält. Zum anderen wurde auch der abzutastende Bereich nach dem Vorbild der Isotopieverschiebungsmessungen gemäß Abschnitt 9.2.1 als $400 \times 200 \times 400 \text{ MHz}^3$ in $21 \times 21 \times 21$ Schritten gewählt, um der geringeren Breite des Anregungsprofils im zweiten Schritt Rechnung zu tragen.

Das experimentelle Linienprofil der dreifach-resonanten Anregung ist in Abb. 10.5 dargestellt. Hierbei setzt sich das dreidimensionale Spektrum zum Erreichen einer übersichtlichen Darstellung aus 21 zweidimensionalen Spektren zusammen, die Schnitte entlang von konstanten $\delta\nu_1$



darstellen. In jedem zweidimensionalen Spektrum schließlich werden $\delta\nu'_2$ und $\delta\nu_3$ variiert.

Die am meisten ausgeprägte Struktur, analog zu den Merkmalen der zweifach-resonanten Anregung, ist auch in der dreifach-resonanten Anregung entlang $\delta\nu_1 + \delta\nu_2 = \delta\nu'_2 = 0$ zu erkennen; die Bedingung ist nun im Frequenzraum nicht mehr nur für eine Gerade, sondern für eine Fläche erfüllt. Diese erscheint in jedem der zweidimensionalen Spektren als Parallele zur $\delta\nu'_2$ -Achse. Des Weiteren ist auch die Fläche $\delta\nu_1 + \delta\nu_2 + \delta\nu_3 = 0$ in jedem zweidimensionalen Spektrum als $\delta\nu'_2 + \delta\nu_3 = 0$ vorhanden. Die Punkte im Frequenzraum, die diese Bedingung erfüllen, gewährleisten eine Anregung des autoionisierenden Zustands mit der korrekten Gesamtenergie, auch wenn die einzelnen Frequenzen nicht perfekt resonant eingestellt sind. Die Intensität dieser Struktur und damit die kohärente Kopplung des dritten Übergangs an die beiden ersten Übergänge ist jedoch relativ schwach, was auf die geringe natürliche Breite des zweiten Zwischenzustands zurückzuführen ist. Eine neue, auf Grund der Komplexität des dreidimensionalen Anregungsspektrums erscheinende Eigenheit ist die Kombination der Bedingungen

$$\frac{\delta\nu_1}{\delta\nu_2} = -\frac{v_1}{v_2} \quad \text{und} \quad (10.2)$$

$$\frac{\delta\nu_1}{\delta\nu_3} = -\frac{v_1}{v_3} \quad . \quad (10.3)$$

Hierbei handelt es sich um die Selektion einer bestimmten Dopplerklasse durch die Verstimmung des ersten Anregungsschritts, die in den folgenden Schritten auch jeweils mit der "richtigen" Verstimmung angeregt werden muss, um die jeweilige Dopplerverschiebung wieder zu kompensieren. Da sich die Dopplerverschiebungen proportional zu den Anregungsfrequenzen verhalten und die Einstrahlung des zweiten und dritten Lasers der des ersten entgegengesetzt ist, ergeben sich für die Verhältnisse der Verstimmungen Gl. 10.2 und 10.3 mit negativen Vorzeichen. Die Lösung beider Bedingungen bildet eine Gerade, die von jedem der 21 dargestellten Profile geschnitten wird, und insbesondere in den Profilen mit großer Verstimmung des ersten Schritts $\delta\nu_1$ als Zwischenmaximum erkennbar wird, das mit reduzierter Verstimmung immer weiter in Richtung der Mitte des jeweiligen Spektrums wandert.

Bei der Gewinnung von dreidimensionalen Spektren ist nicht nur die Möglichkeit der experimentellen Bestimmung, sondern auch der Simulation begrenzt. Für den hier vorliegenden autoionisierenden Zustand müssen die Parameter den experimentellen Daten angepasst werden. Dies gestaltet sich insbesondere auf Grund des gesteigerten Rechenaufwands als schwierig. Zusätzlich muss bei der Anregung in einen autoionisierenden Zustand die komplexe Linienform für von der Resonanz entferntere Bereiche beachtet werden, da hier die Anregungswahrscheinlichkeit nicht nach Lorentzscher Form abfällt; auch wenn nicht die tatsächliche Berücksichtigung von mehreren autoionisierenden Niveaus nötig sein dürfte, sollte zumindest der Beitrag eines konstanten Untergrunds durch einen benachbarten Zustand mit einbezogen werden. Diese Aufgabe, die zudem noch weitere Messungen zum Vergleich erfordern würde, mag späteren Arbeiten vorbehalten bleiben. Für die Abschätzung der Selektivität werden die zweifach-resonanten Ergebnisse im Folgenden durch einfache Annahmen auf eine dreifach-resonante Anregung extrapoliert.

10.1.3 Abschätzung der optischen Selektivität

Es wurde bereits in den vorangegangenen Abschnitten diskutiert, dass die Bestimmung der erreichbaren Isotopenselektivität der optischen Anregung im Rahmen dieser Arbeit sich aus Zeitgründen an den Spektren der zweifach-resonanten Anregung orientiert. Zunächst ist eine

begriffliche Eingrenzung erforderlich. Als Selektivität bezeichnet man das Maß der Trennschärfe zwischen der gesuchten Spezies und einer oder mehrerer dominanten interferierenden Spezies. Wird dieser Begriff auf den vorliegenden Fall einer rein optischen Trennung zwischen benachbarten Isotopen übertragen, so beschreibt man die Selektivität Sel anhand des Verhältnisses der Ionisationseffizienzen ε der Isotope. Damit ergibt sich die Definition¹

$$Sel = \frac{IV_{234} \cdot \varepsilon_{234}(\delta\nu_{238,236}^{TIS}) + IV_{235} \cdot \varepsilon_{235}(\delta\nu_{238,236}^{TIS}) + IV_{238} \cdot \varepsilon_{238}(\delta\nu_{238,236}^{TIS})}{\varepsilon_{236}(\delta\nu_{238,236}^{TIS})} . \quad (10.4)$$

Hierbei stellen die Isotopenverhältnisse IV_A den Anteil des Isotops der Massenzahl A am Gesamt-Uran dar; die Bezeichnung $\delta\nu_{238,236}^{TIS}$ steht für die Einstellung der entsprechenden Übergangsisotopieverschiebungen in *allen* resonanten Anregungsschritten. Der Nullpunkt des Frequenzraums liegt auf der Resonanz des Isotops ^{238}U . Nach Gl. 10.4 ist demnach die Selektivität ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, auf dem Messkanal des gewünschten Isotops ein falsches Atom nachzuweisen.

10.1.3.1 Zweifach-resonante Ionisation

Um einen Überblick über die Ionisationswahrscheinlichkeit aller Isotope im relevanten Frequenzbereich zu erhalten, wurde mit den in Abschnitt 10.1.1 optimierten Parametern eine großflächige Karte der zweifach-resonanten Ionisationswahrscheinlichkeit der Isotope ^{234}U , ^{235}U und ^{238}U erstellt. Zu diesem Zweck fand, um auch hier den Rechenaufwand zu begrenzen, eine Rasterung von 100 MHz statt. Das für ^{238}U großflächig unter Verwendung der Parameter aus Tab. 10.1 berechnete Profil wurde zur Anwendung auf die Isotope ^{234}U und ^{235}U mit dem entsprechenden natürlichen Isotopenverhältnis und im Falle der Hyperfeinstrukturkomponenten mit der Übergangsstärke gewichtet und an der jeweiligen Frequenzposition dem ^{238}U -Spektrum überlagert. Die Frequenzpositionen von ^{234}U und ^{235}U werden durch die Rasterung nur auf 100 MHz korrekt, da für eine exakte Berücksichtigung jede Komponente mit einem eigenen Linienprofil einzeln berechnet werden müsste. Der hierdurch zu erwartende Fehler in den Flanken der Profile, wo sich die für die Abschätzung der Selektivität relevanten Frequenzen befinden, beträgt jedoch höchstens 20% und ist somit vernachlässigbar. Eine bedeutende Vereinfachung besteht in der Annahme von festen Übergangsstärken für die zweidimensionale Hyperfeinstruktur von ^{235}U : Eine Dichtematrixberechnung mit 3×8 Niveaus würde zweifelsohne selbst mit einer durch Übergangsregeln reduzierten Matrix die Rechenkapazitäten der sonst verwendeten Personal Computer übersteigen. Die hier verwendete Abschätzung der Übergangsstärken, die dann zur Gewichtung der aufzuaddierenden Spektren verwendet wurden, besteht in einer Multiplikation der einzelnen Übergangsstärken für die beiden Anregungsschritte aus Gl. 2.69. Da aber die Normierung dieser Formel von einer Gleichbesetzung aller Niveaus ausgeht, die durch die erste Anregung aufgehoben wird, muss im zweiten Anregungsschritt eine neue Normierung auf die drei möglichen Anregungskomponenten erfolgen:

$$S(F_0, F_1, F_2, J_0, J_1, J_2) = S(F_0, F_1, J_0, J_1) \times \frac{S(F_1, F_2, J_1, J_2)}{S(F_1, F_1 - 1, J_1, J_2) + S(F_1, F_1, J_1, J_2) + S(F_1, F_1 + 1, J_1, J_2)} \quad (10.5)$$

¹Es sei angemerkt, dass die hier vorgelegte Definition der Selektivität zunächst verwirrend erscheinen mag, da besonders kleine Werte eine hohe Selektivität und damit ein großes Trennvermögen des Nachweisverfahrens bedeuten. Diese reziproke Interpretation des Begriffs Selektivität ist dennoch bewusst gewählt, um direkt auf die Rest-Ionisationswahrscheinlichkeit der "falschen" Isotope und damit auf das niedrigste messbare Isotopenverhältnis des "richtigen" Isotops übertragbar zu sein.

Auswirkungen der üblicherweise linearen Polarisation der Laserstrahlen, die in der Veränderung von relativen Übergangsstärken bestehen, werden hier nicht berücksichtigt; zudem kann auch der Fall, dass durch die bereits in Abschnitt 9.1.2 diskutierte gleichzeitige Anregung von mehreren Komponenten des ersten Übergangs die Gewichtung der Komponenten des zweiten Übergangs verändert wird, nicht behandelt werden. Für eine Einschätzung der Restwahrscheinlichkeit einer ^{235}U -Anregung sollten diese Überlegungen jedoch ausreichend sein, da auch hier das Profil weitab der Resonanzmitten der Hyperfeinkomponenten relevant ist. Das so gewonnene Spektrum ist in Abb. 10.6 dargestellt. Die deutlich sichtbare Körnung des Spektrums in der gegebenen Darstellung ist kein Artefakt der Berechnung, sondern vielmehr der Konturdarstellung, die zwischen

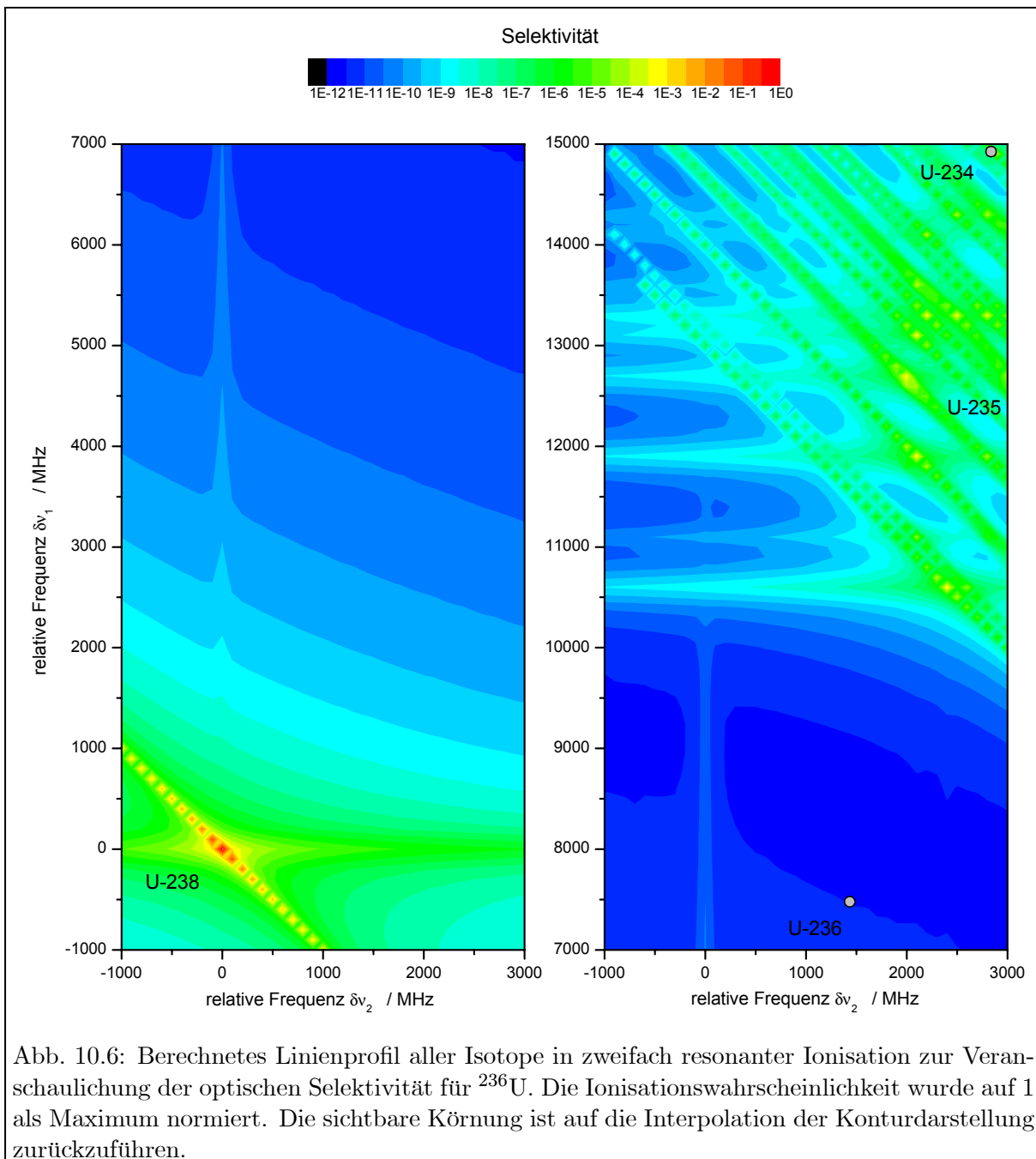


Abb. 10.6: Berechnetes Linienprofil aller Isotope in zweifach resonanter Ionisation zur Veranschaulichung der optischen Selektivität für ^{236}U . Die Ionisationswahrscheinlichkeit wurde auf 1 als Maximum normiert. Die sichtbare Körnung ist auf die Interpolation der Konturdarstellung zurückzuführen.

den berechneten Punkten zu interpolieren versucht. Zur Diagonalresonanz $\delta\nu_1 + \delta\nu_2 = 0$ hin steigt die Ionisationswahrscheinlichkeit so stark an, dass die Berechnung der Interpolation für die Konturdarstellung keine zuverlässigen Werte liefert. Die Frequenzpositionen der Isotope ^{236}U und ^{234}U sind im Spektrum markiert und zeigen, dass zwischen den beiden Isotopen bezüglich der optischen Selektivität der Anregungsschritte große Unterschiede bestehen. Während die Ionisationswahrscheinlichkeit der anderen Isotope an der Frequenzposition von ^{236}U mit $3 \cdot 10^{-12}$ nur ca. 30% größer ist als das globale Minimum des fast 12 Größenordnungen umspannenden dynamischen Bereichs der gesamten Berechnung, liegt die Frequenzposition von ^{234}U noch mitten in der Hyperfeinstruktur von ^{235}U , so dass hier die anderen Isotope noch mit einer Restwahrscheinlichkeit von $1 \cdot 10^{-10}$ ionisiert werden.

Den genauen Verlauf der Ionisationswahrscheinlichkeit für ^{238}U , ^{235}U und ^{234}U im Bereich der ^{236}U -Frequenzposition liefert Abb. 10.7. Die Frequenzen der beiden Anregungsschritte wurden hier entlang einer Gerade im Frequenzraum variiert, die die Resonanzen der Isotope ^{238}U und ^{236}U schneidet. Für diesen Verlauf wurde die Rasterung in 100 MHz Schritten aufgegeben, so dass die erhaltenen Werte bis auf die ungenügende Repräsentation der Dopplerklassen und der Hyperfeinstruktur-Wechselwirkungen präzise sind. Die gezeigten Teilselektivitäten gegenüber ^{235}U und ^{234}U , die wiederum mit dem jeweiligen natürlichen Isotopenverhältnis gewichtet sind, zeigen die Zusammensetzung der Gesamtselektivität; in einer gegenüber dem natürlichen Gehalt zehnfach an ^{235}U angereicherten Probe würde sich die Gesamtselektivität selbst ohne jegliche

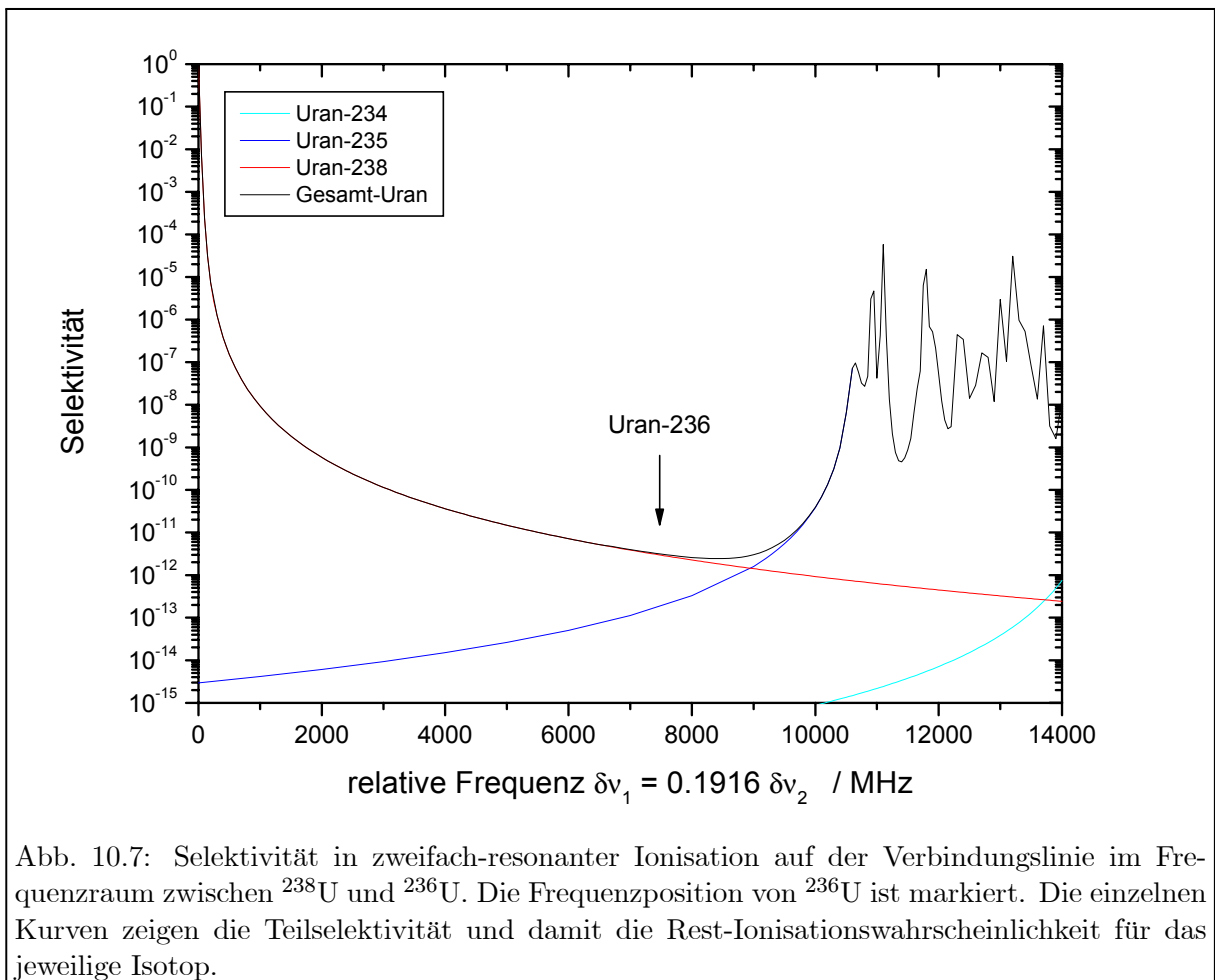
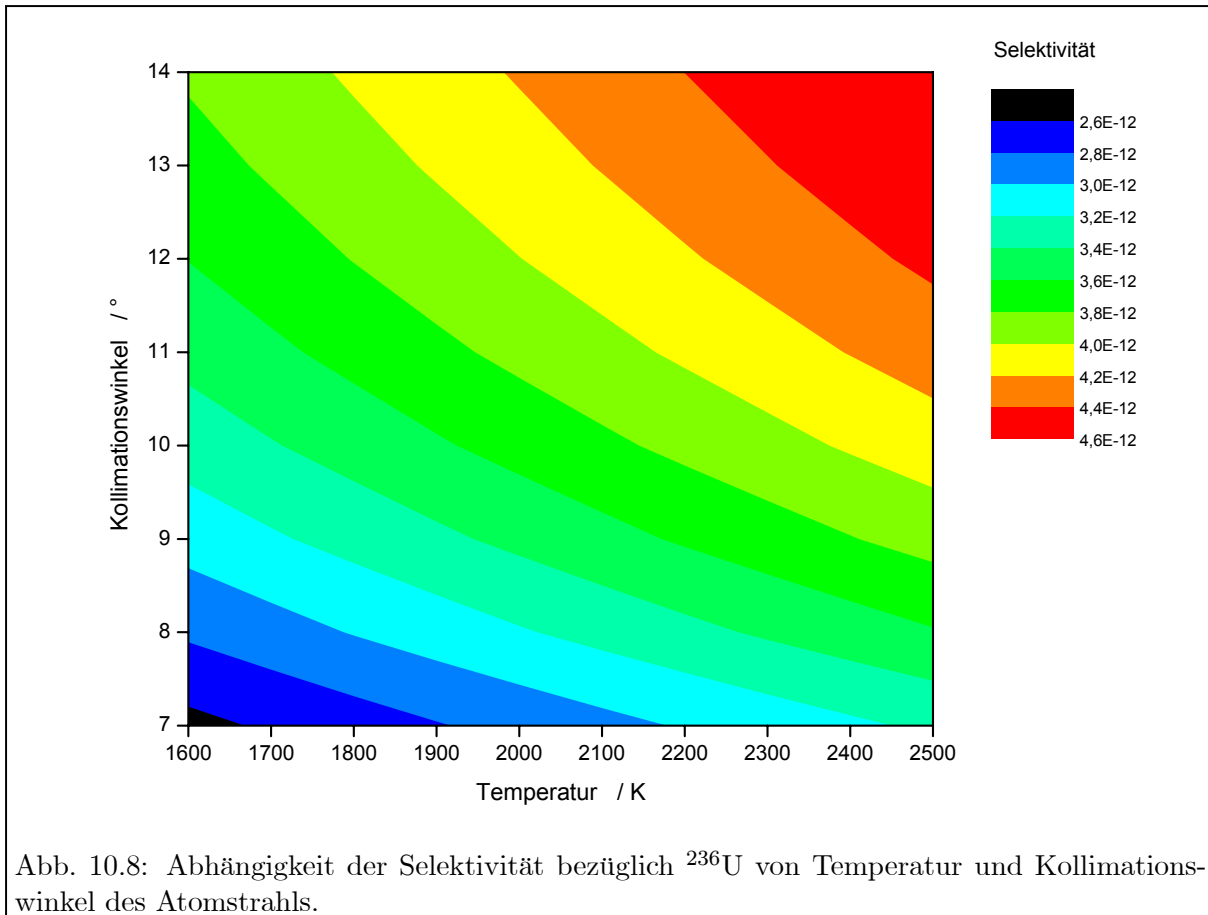


Abb. 10.7: Selektivität in zweifach-resonanter Ionisation auf der Verbindungslinie im Frequenzraum zwischen ^{238}U und ^{236}U . Die Frequenzposition von ^{236}U ist markiert. Die einzelnen Kurven zeigen die Teilselektivität und damit die Rest-Ionisationswahrscheinlichkeit für das jeweilige Isotop.



zusätzliche Massenseparation nur unmerklich verschlechtern.

Eine wichtige Information ist auch die Entwicklung der Selektivität mit Veränderung der Atomstrahlparameter. Realistische Temperaturen zum Ausheizen typischer Probenmengen liegen gemäß der Abschätzung in Abschnitt 4.1.1 bei mindestens 2300 K. Zudem ist für diese Temperaturen auch eine Verbreiterung des Öffnungswinkels der Abstrahlung zu erwarten. Das Verhalten der Selektivität bei Variation dieser beiden Parameter ist in Abb. 10.8 dargestellt. Es ist festzustellen, dass selbst bei extremen Parametern der Atomabstrahlung von 2500 K und 14° Öffnungswinkel keine wesentlichen Einbußen der optischen Isotopentrennschärfe verzeichnet werden. Somit kann selbst für hohe Temperaturen und deutlich verbreiterte Atomabstrahlung eine Obergrenze der Rest-Ionisationswahrscheinlichkeit anderer Isotope von

$$Sel_{\text{zweifach}} < 5 \cdot 10^{-12} \quad (10.6)$$

angegeben werden. Bereits dieser Wert ist für alle bekannten Anwendungen eines ^{236}U -Spurennachweises ausreichend.

10.1.3.2 Dreifach-resonante Ionisation

Für eine Abschätzung der Selektivität in dreifach-resonanter Ionisation anhand der Daten zur Zweifach-Resonanz muss zunächst geklärt werden, welche Strukturen in der Dreifach-Resonanz

ausschlaggebend für eine Restwahrscheinlichkeit der Ionisation in den Flanken und damit an der Frequenzposition von ^{236}U sind.

Aus der Diskussion in Abschnitt 10.1.2 ergibt sich, dass zusätzlich zu den Eigenheiten der Zweifach-Resonanz noch die Dreiphotonenresonanz und eine Doppler-Struktur gemäß Gl. 10.2 und 10.3 hinzukommen. Die Dreiphotonenresonanz besitzt bei $\delta\nu_1 = 0$ nahezu die homogene Linienbreite des zweiten Anregungszustands von ca. 2 MHz; sie fällt also wesentlich stärker ab als die autoionisierende Resonanz entlang $\delta\nu_1 + \delta\nu_2 = 0$ mit ihrer Breite von 65 MHz. Des weiteren wird die Doppler-Struktur, die durch Kombination der Bedingungen 10.2 und 10.3 beschrieben wird, bei der Anregung von ^{236}U deutlich verlassen, da die Übergangsisotopieverschiebungen $\delta\nu_{238,236}^{\text{TIS}1}$ und $\delta\nu_{238,236}^{\text{TIS}3}$ die Bedingungen nicht einmal ungefähr erfüllen. Es ist daher davon auszugehen, dass die Veränderung der Selektivität von zweifach- zu dreifach-resonanter Ionisation allein durch die Form der autoionisierenden Resonanz bestimmt wird.

Sowohl aus der Annahme einer Lorentz-Form, die für die autoionisierende Resonanz bei 49971 cm^{-1} gut erfüllt ist, als auch aus der direkten Auswertung der spektroskopischen Daten folgt für eine Verstimmung von $\delta\nu_{238,236}^{\text{TIS}3}$ ein Abfall der Ionisationswahrscheinlichkeit um den Faktor $5 \cdot 10^2$. Dies bedeutet, dass die Selektivität in dreifach-resonanter Ionisation auf Werte von

$$Sel_{\text{dreifach}} < 1 \cdot 10^{-14} \quad (10.7)$$

verbessert werden sollte. Hieran wird deutlich, dass die Isotopentrennschärfe der hier diskutierten Methode auf Grund der optischen Anregung gegenwärtig kein limitierender Faktor des Nachweises sein wird, zumal in den Werten aus 10.6 und 10.7 noch nicht die Separation des Massenspektrometers enthalten ist. Vielmehr wird der Nachweis durch spezifischen und unspezifischen Untergrund sowie die Zählstatistik beschränkt sein. Der Diskussion dieser Limitierungen im Zusammenhang mit der Effizienz des Verfahrens sind die nun folgenden, abschließenden Teile dieses Kapitels gewidmet.

10.2 Effizienz

Die herausragende Bedeutung der Gesamt-Nachweiseffizienz ε_{Ges} liegt in der Zählstatistik der detektierten Ionen. Übliche Probenmengen liegen bei maximal 10^{17} Atomen Gesamturan, so dass bei einem angenommenen Isotopenverhältnis $N(^{236}\text{U}) / N(^{238}\text{U})$ von 10^{-10} lediglich 10^7 Atome ^{236}U verbleiben. In diesem Fall wäre unter Abzug von Messzeitverlusten eine Gesamt-Nachweiseffizienz von 10^{-5} erforderlich, um das Isotopenverhältnis mit einer Genauigkeit von 10% festzustellen. Des weiteren werden auch Untergrundereignisse, die nicht mit dem Fluss der Atome oder Ionen aus der Quelle korreliert sind, durch eine höhere Effizienz unterdrückt.

Die Effizienz wurde in dreifach-resonanter Ionisation im gewählten Anregungspfad mit den Sättigungsparametern $S_1 \approx 1$, $S_2 \approx 0.3$, $S_3 \approx 1$ der beteiligten Übergänge (siehe Abschnitt 8.3.2) gemessen. Hierzu wurde gemäß dem in Abschnitt 7.1 beschriebenen Vorgang der Atomstrahlöfen mit einer Probe von 10^{17} Atomen in Form von Uranylнитratlösung und Zirkon-Folie als Reduktionsmittel befüllt und die Temperatur sukzessive bis 2100 °C erhöht. Der Verlauf der Ionen-zählrate in Abhängigkeit der Zeit ist in Abb. 10.9 dargestellt. Das Maximum der Temperatur ist auf der hier verwendeten Zeitskala bei ca. 2000 s erreicht und wird dann bis zum Zeitpunkt 3600 s gehalten. Zur Steigerung des dynamischen Bereichs der Messung, der auf Grund der Zerstörschwelle des Detektors maximale Ionen-zählraten von 3 MHz erlaubt, wurde der dritte

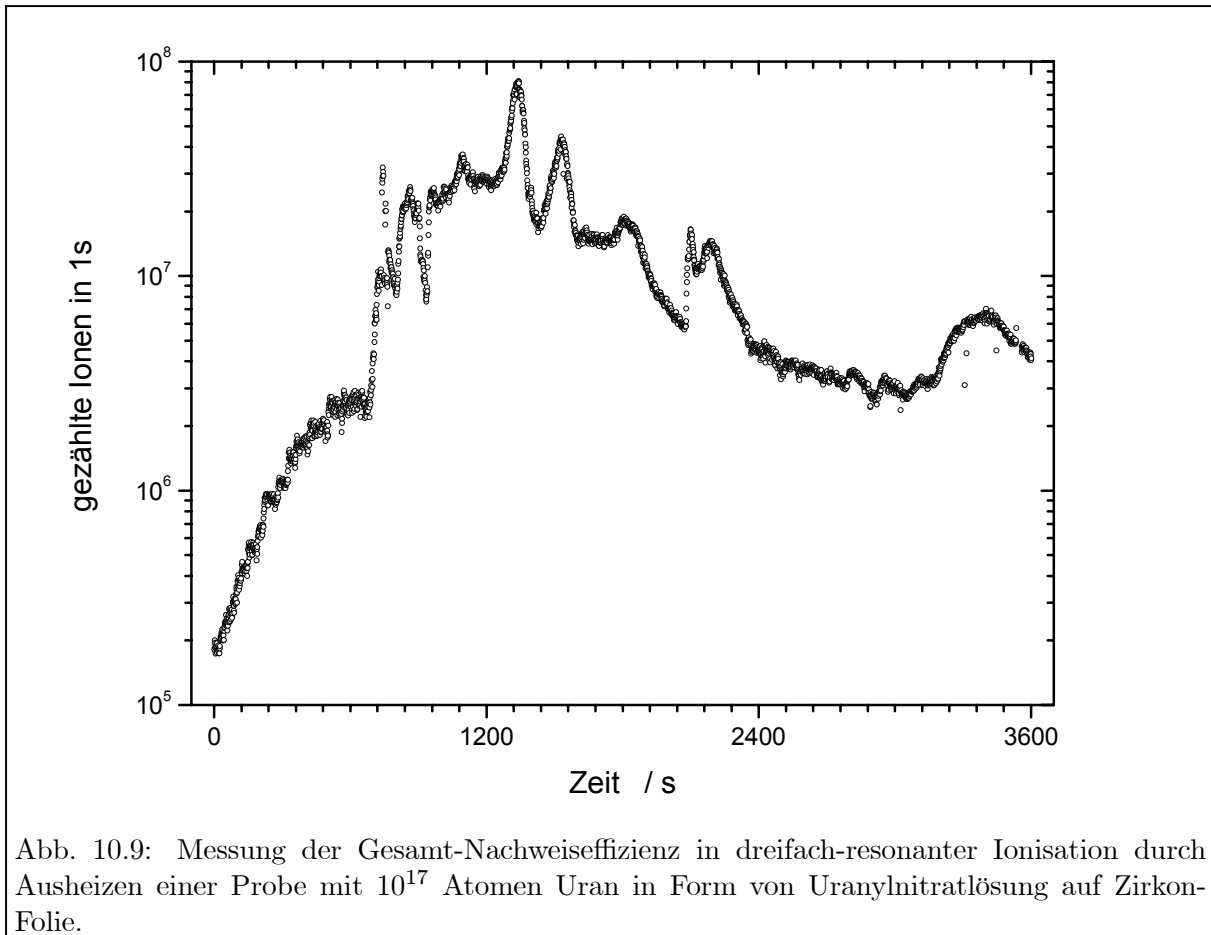


Abb. 10.9: Messung der Gesamt-Nachweeffizienz in dreifach-resonanter Ionisation durch Ausheizen einer Probe mit 10^{17} Atomen Uran in Form von Uranylнитratlösung auf Zirkon-Folie.

Anregungslaser gezielt von der Resonanz verstimmt und der dadurch erzielte Abfall des Signals später wieder hinzugerechnet. Nach dem Abfall der Zählrate auf ca. ein Zehntel des Maximalwertes und einer Stunde Messzeit wurde die Messung beendet. Es wird hierbei deutlich, dass in der Nähe der Maximaltemperatur noch eine nahezu explosionsartige Steigerung der Ionen-zählrate zu verzeichnen ist. Dieses Verhalten wurde in mehreren Messungen reproduziert. Es ist aber für analytische Messungen von Isotopenverhältnissen nicht wünschenswert, da die Variation der Atomstrahlintensität im Messverlauf nur bedingt ausgeglichen werden kann. Auch die Verwendung von Titan-Folie als Reduktionsmittel konnte hier keine Veränderung des Verhaltens erzielen, wobei ausführliche Materialtests noch ausstehen und für die gegenwärtig durchgeführte Diplomarbeit vorgesehen sind [Rae06]. Die Auswertung der Effizienz ergibt einen Wert von

$$\varepsilon_{\text{Ges}} \approx 4 \cdot 10^{-7} \quad , \quad (10.8)$$

der in verschiedenen Messungen reproduziert wurde. Dieser Wert repräsentiert die Gesamtheit aller Verluste vom Eintrocknen der flüssigen Probe bis zum Nachweis der Ionen am Detektor.

Eine Aufteilung der Verluste im Verlauf des Nachweisprozesses ist gegenwärtig nur mit äußerst groben Schätzungen möglich, zeigt aber dennoch die Möglichkeiten einer Verbesserung auf. An dem sprunghaften Verhalten des Atomflusses bei hohen Temperaturen lässt sich ablesen, dass mit den zur Zeit verwendeten Materialien und Temperaturen kein stabiles Ausheizen der Probe im Sinne einer völligen Ausnutzung aller Probenatome möglich ist, so dass bereits bei der Atomisation der Verlust von etwa einer Größenordnung (ε_{At}) abgeschätzt wird. Eine wei-

tere Größenordnung geht durch die ungenügende Kollimation des Abstrahlkegels der Atomstrahlquelle verloren ($\varepsilon_{\text{Geom}}$); dies ergibt sich aus Untersuchungen des Abstrahlverhaltens bei anderen Elementen [Tie05]. Eine bessere Kollimation des Atomstrahls erscheint durch geometrische Verbesserungen der Quelle möglich, wird jedoch gerade für die notwendigen hohen Temperaturen mit einem beträchtlichen Entwicklungsaufwand verbunden sein. Die Abschätzung einer absoluten Ionisationswahrscheinlichkeit (ε_{Io}) ist nicht möglich, da die atomaren Parameter der Verzweungsverhältnisse, d.h. des Zerfalls in unbekannte Dunkelzustände, gegenwärtig nicht ermittelt werden können. Es könnte aber an anderen Anregungsschemata untersucht werden, ob sich hierdurch eine Steigerung der Ionisationswahrscheinlichkeit erzielen lässt. Für den Nachweis der Laserionen durch das Massenspektrometer wird auf Grund von früher durchgeführten Ionenflugbahnsimulationen eine Effizienz von 80% abgeschätzt [Bla00b]. Somit verbleibt für die Ionisationswahrscheinlichkeit $\varepsilon_{\text{Io}} \approx 5 \cdot 10^{-5}$. Die hierin ausgedrückten, deutlichen Verluste des Nachweisverfahrens im Ionisationsprozess scheinen zunächst für eine fast gesättigte Anregung überschätzt; allerdings müssen die ungünstigen Verzweungsverhältnisse der Zustände berücksichtigt werden. Eine Dichtematrixrechnung mit abgeschätzten Werten für die Verzweungsverhältnisse bestätigt jedenfalls die Größenordnung von ε_{Io} . Diesen Betrachtungen folgend setzt sich die Gesamteffizienz ε_{Ges} aus folgenden Teilen zusammen:

$$\varepsilon_{\text{Ges}} = \varepsilon_{\text{At}} \cdot \varepsilon_{\text{Geom}} \cdot \varepsilon_{\text{Io}} \cdot \varepsilon_{\text{Det}} \approx 1 \cdot 10^{-1} \cdot 1 \cdot 10^{-1} \cdot 5 \cdot 10^{-5} \cdot 8 \cdot 10^{-1} \quad . \quad (10.9)$$

Zur zeitnahen Verbesserung des Gesamtwertes scheint eine Optimierung der Atomisationseffizienz der vielversprechendste Ansatz zu sein und wird bereits verfolgt [Rae06].

10.3 Untergrund

10.3.1 Spezifischer Untergrund

Für die hier vorliegende Nachweismethode werden Untergrundereignisse, deren Zahl mit dem Fluss der Atome oder Ionen aus der Quelle korreliert ist, *spezifisch* genannt. Ein Untergrund dieser Art wurde für den Nachweis von ^{236}U beobachtet.

Zur Quantifizierung wurde der Atomstrahl auf einen hohen, möglichst stabilen Atomfluss eingestellt und nacheinander die Zählrate der beiden Messkanäle ^{236}U und ^{238}U aufgenommen. Dies bedeutet, dass sowohl alle Anregungslaser als auch das Massenspektrometer auf das jeweilige zu messende Isotop eingestellt wurden. Die hierfür verwendete Probe enthielt einen vernachlässigbaren Anteil an ^{236}U . Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Abb. 10.10 dargestellt. Das Niveau des Untergrunds beträgt, wie in der Abbildung eingezeichnet, $3 \cdot 10^{-7}$. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Ereignisse unabhängig von der Masseneinstellung und, wenn das Signal resonanter ^{238}U -Ionisation ausreichend unterdrückt ist, auch unabhängig von der Lasereinstellung sind. Auf Grund der linearen Skalierung des Untergrunds mit der Atomstrahlintensität wird angenommen, dass es sich bei den Untergrundereignissen um Uran-Atome handelt, die neutral das Massenspektrometer durchqueren und dann durch Stöße oder elektrische Felder in der Nähe des Detektors ionisiert werden.

Zur Verhinderung dieser Untergrundereignisse bieten sich mehrere Möglichkeiten an. Zunächst kann die Konfiguration der elektrischen Felder in der Nähe des Detektors so optimiert werden, dass die Feldionisation von Atomen verhindert wird. Dies brachte jedoch bisher nicht den gewünschten Erfolg, da gleichzeitig auch die Abzugeffizienz der aus dem Massenspektrometer

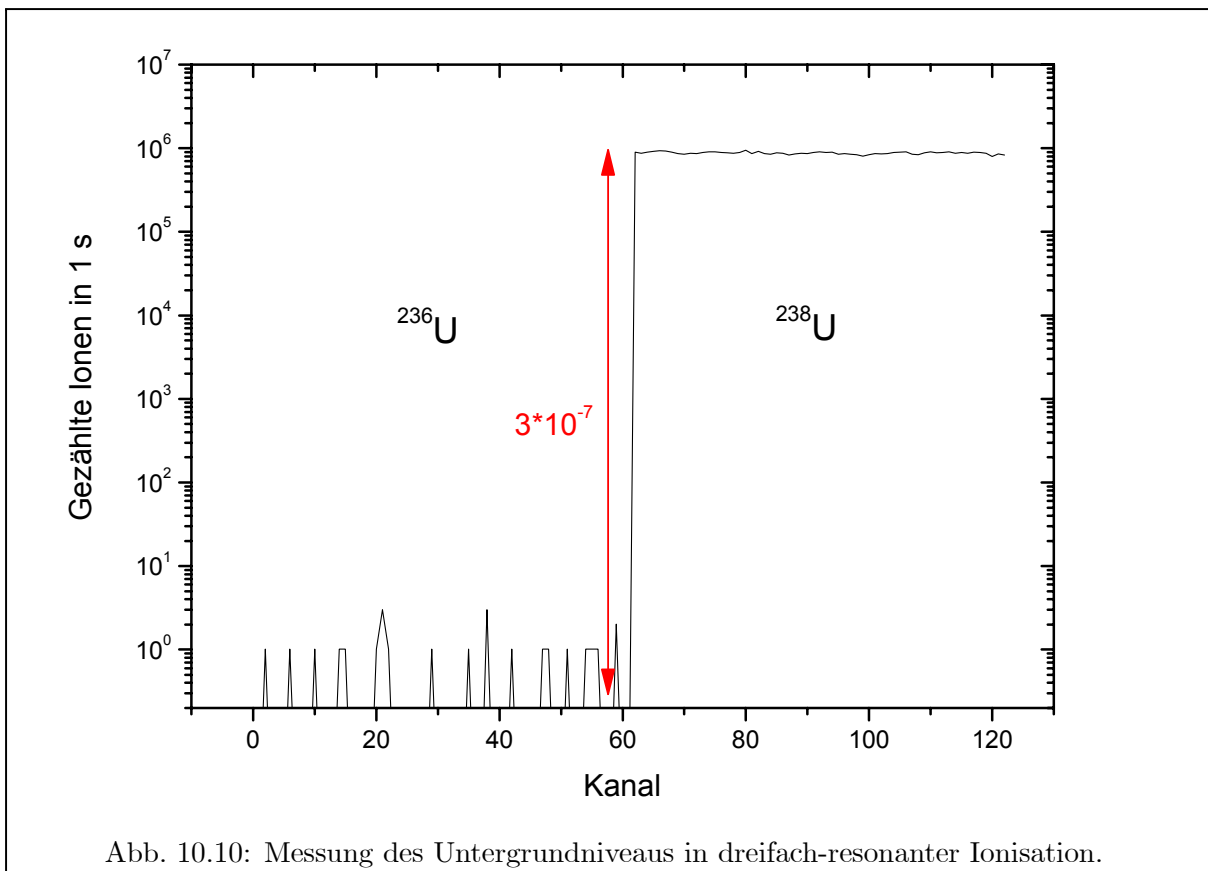


Abb. 10.10: Messung des Untergrundniveaus in dreifach-resonanter Ionisation.

austretenden Ionen verschlechtert wurde. Ein weiterer Ansatz ist die Erhöhung der Ionisationseffizienz in der Wechselwirkungsregion, die aber nach bereits erfolgter Optimierung aller relevanten Parameter nur noch durch die Erhöhung der Laserleistungen realisierbar ist, wofür zur Zeit keine geeigneten Laserquellen zur Verfügung stehen. Vielversprechender ist eine geringe Änderung der Geometrie: Ein leichter Winkelversatz der Achse des Massenspektrometers gegenüber der Achse des Atomstrahlrofens sollte dafür sorgen, dass neutrale Spezies nicht mehr ungehindert das Massenspektrometer durchqueren können. Die Effizienz der Laserionisation sollte dadurch weiterhin gewährleistet bleiben, da eine Neigung der Massenspektrometerachse um nur wenige Grad notwendig ist. Die Konstruktion der Vakuumkammer erlaubt eine solche Justage; dennoch konnte sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus Zeitgründen noch nicht realisiert werden, sondern ist erst für die gegenwärtig laufende Diplomarbeit [Rae06] vorgesehen.

10.3.2 Unspezifischer Untergrund

An sogenannten *unspezifischen* Untergrundereignissen, die nur durch eine erhöhte Nachweiseffizienz in ihrer Wirkung unterdrückt werden können, sind insbesondere Dunkelereignisse des Detektors sowie der fälschliche Nachweis von stoßionisierten Restgasmolekülen zu nennen. Eine Quantifizierung dieser Ereignisse in Form von Zählratenangaben ist nur im ersteren Fall möglich: Die Spezifikation des Detektors gibt als Dunkelzählrate 50 mHz an. Auch wenn ein solches Zählratenniveau auf Grund des vorgenannten spezifischen Untergrunds zunächst noch keine Rolle spielt, ist eine hohe Effizienz auch hier im Hinblick auf eine spätere Steigerung der Spezifikationen des Verfahrens von großer Bedeutung.

Kapitel 11

Analytische Messungen

Das vorliegende Kapitel bildet den Abschluss dieser Dissertation. Alle bisherigen Ausführungen haben auf das Ziel zugearbeitet, die hochauflösende Resonanzionisation zum Nachweis von ^{236}U -Spuren einzusetzen. Dieses Ziel wird mit den nachfolgend beschriebenen Messungen erreicht: Nach einigen vorbereitenden Studien zum Messprozess und der notwendigen Bestimmung von Kenndaten des Systems konnten erstmals mit der Resonanzionisations-Massenspektrometrie erfolgreich Isotopenverhältnisse $N(^{236}\text{U}) / N(^{238}\text{U})$ über einen großen dynamischen Bereich in synthetischen Proben bestimmt werden.

11.1 Voraussetzungen und Voruntersuchungen

11.1.1 Massenselektion

Auf Grund der hohen optischen Isotopenselektivität des Verfahrens, die in Abschnitt 10.1.3 zum Ausdruck kam, ist grundsätzlich ein weiterer Separationsschritt zwischen den verschiedenen Massen nicht mehr erforderlich. Mit der Aussparung des massenspektrometrischen Trennungsgangs wäre jedoch gleichzeitig eine Ersetzung der Wechselwirkungsregion und eine neue Konzeption zur Unterdrückung thermischer Ionen notwendig geworden. Diese Entwicklungs- und Umbauarbeiten sind für einen späteren Zeitpunkt vorgesehen, wenn auch die Untergrundquellen des Verfahrens noch genauer erforscht sind und direkt bei der Konzeption des Umbaus vermieden werden können. Gerade im Hinblick auf mögliche Untergrundereignisse und deren Unterdrückung ist es erforderlich, auch die Massenzusammensetzung analysieren zu können.

Für die Messung von Isotopenverhältnissen in analytischen Proben wird das Massenspektrometer zur Unterdrückung von thermischen Ionen eingesetzt und dabei gezielt auf eine Optimierung der Transmission eingestellt. Da thermische Ionen in der Regel nicht in der eigentlichen Wechselwirkungsregion, sondern im Ofen und auf vom Ofen strahlungsgeheizten Oberflächen entstehen, besitzen sie eine andere Energie und werden daher bei entsprechender Einstellung der Ionenoptik nicht in das Massenspektrometer beschleunigt. Die Optimierung des Massenspektrometers erfolgt durch die Einstellung der Arbeitsgerade gemäß Abschnitt 4.2.3.

In einer für die Transmission optimierten Einstellung wurde mit Hilfe einer an ^{236}U angereicherten Probe ein Massenspektrum der Isotope ^{236}U und ^{238}U aufgenommen; das Ergebnis ist Abb. 11.1 zu entnehmen. Der Verlauf des Massenpeaks für die resonante Ionisation von ^{238}U lässt

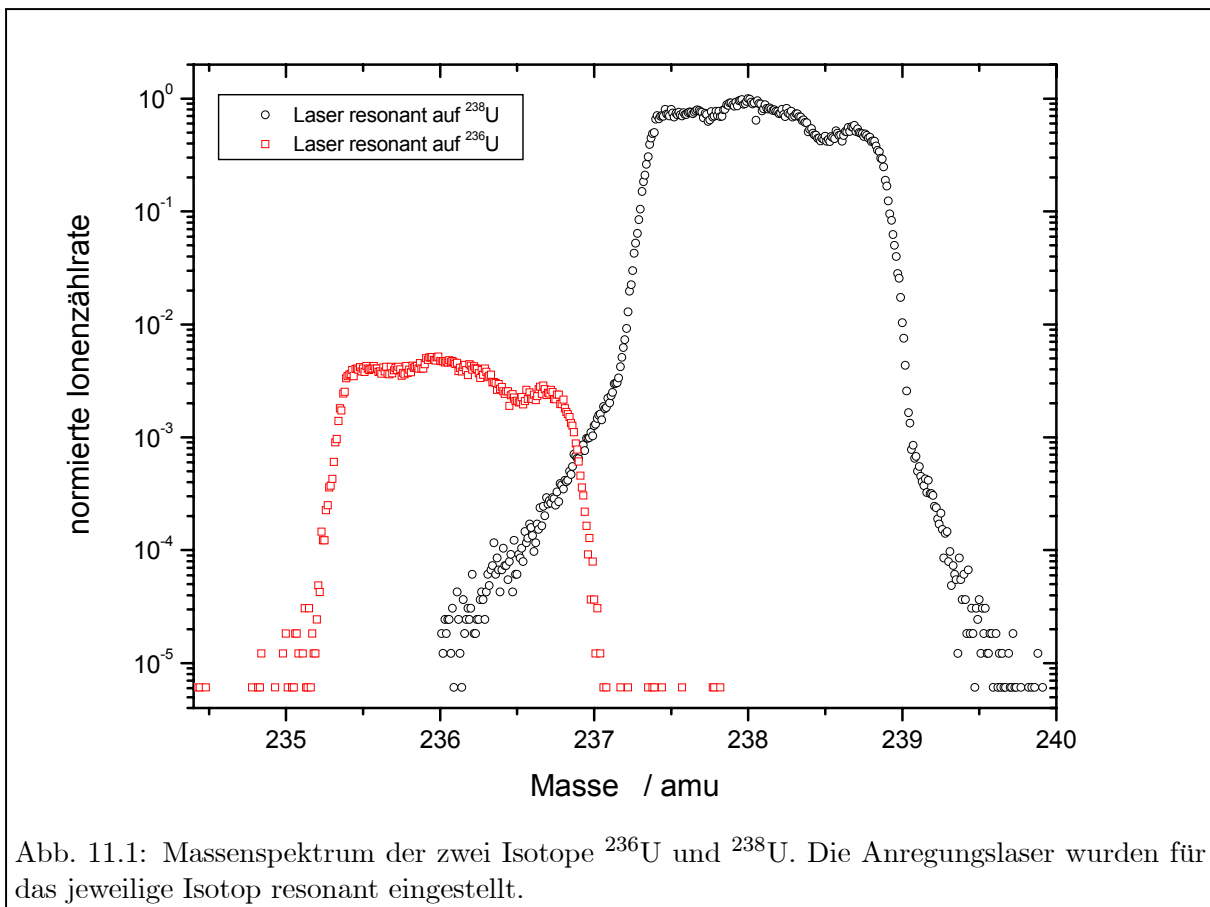


Abb. 11.1: Massenspektrum der zwei Isotope ^{236}U und ^{238}U . Die Anregungslaser wurden für das jeweilige Isotop resonant eingestellt.

in dieser Einstellung eine Nachbarmassenunterdrückung von $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ gegenüber der höheren und $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ gegenüber der niedrigeren Masse zu. Eine um zwei Einheiten höhere Masse wird um ca. $4 \cdot 10^{-5}$ unterdrückt. Damit sorgt das Massenspektrometer trotz Transmissionsoptimierung für eine deutliche Unterdrückung von ^{235}U -Ionen ($1 \cdot 10^{-2}$) und ^{238}U -Ionen ($4 \cdot 10^{-5}$), die zu einer weiteren Steigerung der Selektivität ausgenutzt werden kann. Des weiteren kann durch eine Überlagerung der beiden normierten Massenpeaks gezeigt werden, dass die durch die Stabilitätseigenschaften der Ionentrajektorien bedingte "Feinstruktur" der Transmissionskurve innerhalb des statistischen Zählfehlers deckungsgleich ist und somit von dieser Seite keine nennenswerte Massenfraktionierung zu erwarten ist.

11.1.2 Messvorgang

Ein typischer Messvorgang zum Ermitteln des Isotopenverhältnisses $N(^{236}\text{U}) / N(^{238}\text{U})$ in einer Uran-Probe beginnt mit dem Einsetzen der Probe in den Atomstrahlöfen. Nach dem Abpumpen des Ofenvolumens und dem Öffnen der Vakuumschleuse kann die Temperatur des Ofens langsam erhöht werden. Bei einer mittleren Temperatur von $1600 - 1700^\circ\text{C}$, wie sie nach ca. 20 min erreicht wird, kann die Resonanz für alle drei Anregungsschritte mit Hilfe des in Abschnitt 9.2.1 beschriebenen Verfahrens weitgehend automatisiert eingestellt werden. Bei der sequentiellen Messung von mehreren Proben ist diese Einstellung nur vor der ersten Probe notwendig. Anschließend wird die Probe durch Erhöhen der Ofentemperatur bis zum Maximum ausgeheizt. Dieser Vorgang dauert bei typischen Proben mit $1 \cdot 10^{17}$ Uran-Atomen ca. 1 h. Dann ist die

Atomstrahlintensität um mehr als eine Größenordnung gegenüber dem Maximum abgefallen, so dass ein Ausheizgrad von deutlich über 90 % erreicht ist. Das langsame, gezielte Abkühlen des Atomstrahlrofens dauert weitere 30 min.

Während des Ausheizens der Probe wird das Nachweissystem wechselweise auf die zu messenden Isotope ^{238}U und ^{236}U sowie auf eine Untergrundposition eingestellt. Dies geschieht durch synchronisierte Ansteuerung aller Laserfrequenzen und des Massenspektrometers. Eine Messung besteht dann im Zählen der Detektorereignisse, die dem jeweiligen Messkanal zugeordnet werden. Die Untergrundposition dient der Quantifizierung des Anteils an Untergrund an den auf dem ^{236}U -Kanal gezählten Ereignissen. Um möglichst alle Arten von Untergrund zu berücksichtigen, dürfen die einzustellenden Parameter so wenig wie möglich gegenüber dem Messkanal verändert werden. Daher wurde zur Untergrundermittlung eine Verstimmung des zweiten Anregungslasers um 300 MHz gewählt, da das Anregungsprofil des zweiten Schrittes deutlich schmaler ist als das der anderen beiden Schritte und mit dieser geringen Verstimmung das resonante ^{236}U -Signal bereits um mehr als drei Größenordnungen unterdrückt wird.

Zwei Besonderheiten des Messprozesses werden in den nachfolgenden Abschnitten behandelt.

11.1.2.1 Isotopensprünge

Bei einer über die Messung konstanten Atomstrahlintensität wäre nur ein einmaliger Sprung vom einen zum anderen Isotop notwendig, um das Isotopenverhältnis korrekt zu bestimmen. Der Ausheizvorgang bedingt aber eine über Größenordnungen schwankende Intensität, so dass mehrfach zwischen der Messung der einzelnen Isotope gesprungen werden muss. Die notwendige Rate dieser Sprünge wird durch die Volatilität der Intensität bestimmt; umgekehrt ist eine Begrenzung der Intensitätsschwankungen notwendig, wenn die Rate der Sprünge zwischen den Isotopen instrumentell begrenzt ist. Letzteres wurde im aufgebauten Nachweissystem angewandt.

Während der zweite und dritte Anregungslaser sowie das Massenspektrometer innerhalb einer halben Sekunde vom einen zum anderen Isotop verstellt sind, benötigt die Verstimmung des ersten Anregungsschrittes um fast 8 GHz eine wesentlich längere Zeit. Die Geschwindigkeit der Verstimmung ist hierbei weniger durch den Laser selbst, als durch die Geschwindigkeit der Stabilisierungsroutine begrenzt. Aus elektronischen und mechanischen Gründen, die in Abschnitt 5.3.2.2 dargelegt wurden, kann der Spiegel des Fabry-Perot-Interferometers nicht schneller als ca. 60 Hz periodisch bewegt werden. Durch elektronisches Rauschen auf den Transmissionssignalen des Interferometers ist nur ungefähr die Hälfte der Stabilisierungszyklen für die Stabilisierung verwertbar. Pro Stabilisierungszyklus kann die Frequenz nur um ein Drittel des freien Spektralbereichs verfahren werden, um ein fehlerloses Mitzählen der freien Spektralbereiche zu gewährleisten. Somit werden gegenwärtig bereits 3 s für das Verfahren des Lasers benötigt. Weitere 2 s müssen abgewartet werden, bis die Hysterese des Piezoaktuators, der das Reflexionsgitter verstellt, wieder ausgeglichen und die Laserleistung stabil ist. Zwischen der Messung zweier Isotope entsteht so eine Pause von 5 s. Um die relativen Zählratenverluste zu begrenzen, wurde auch die Zeitdauer eines Messkanals auf 5 s eingestellt; damit gehen durch die Isotopensprünge nur 50 % der verfügbaren Atome in die Messung ein.

Der Ausheizvorgang muss so gewählt werden, dass signifikante Schwankungen der Atomstrahlintensität nicht schneller erfolgen als die Rate der Isotopensprünge von 100 mHz. In der Praxis wird daher zunächst eine möglichst stabile Intensität mit Hilfe des Ofenstromes eingestellt und

dann eine Messung gestartet. Nachdem das Signal langsam um mehr als einen Faktor 5 abgefallen ist, wird die Messung beendet und der Ofenstrom erneut erhöht. Dieser Vorgang wird mehrfach wiederholt, bis der maximale Ofenstrom erreicht ist. Dann können weitere Messungen erfolgen, bis der wesentliche Teil der Probe ausgeheizt ist. Auf diese Weise können Einflüsse von Intensitätsschwankungen, die üblicherweise beim Erhöhen des Ofenstromes am stärksten ausfallen, während der aktiven Messzeit weitgehend vermieden werden.

11.1.2.2 Erweiterung des dynamischen Bereichs

Zur Bestimmung von Isotopenverhältnissen, die den dynamischen Bereich des Detektors von ca. sieben Größenordnungen übersteigen, muss der dynamische Bereich der Messung erweitert werden. Eine solche Erweiterung wird durch gezielte Abschwächung der Zählrate des Referenzisotops ^{238}U erreicht. Hierfür stehen verschiedene Möglichkeiten wie die Veränderung der Beschleunigungsspannung am Detektor, Verstimmung eines Lasers oder Veränderung ionenoptischer Parameter zur Verfügung. Auch hier ist auf Grund der Computer-Ansteuerbarkeit die Verstimmung eines Lasers den anderen Möglichkeiten vorzuziehen. Als Standardverfahren wird der dritte Anregungslaser um 300 MHz verstimmt und hieraus eine Abschwächung des Signals um einen Faktor von etwa 60 erzielt, der präzise und reproduzierbar festgelegt werden kann. Diese Abschwächung wird dazu zunächst durch mehrmalige Sprünge zwischen ursprünglichem und abgeschwächtem Signal genau quantifiziert und kann dann im Nachhinein mit dem gemessenen Signal verrechnet werden.

11.1.3 Bestimmung der Detektor-Totzeit

Bei hohen Zählraten im Bereich von 1 MHz ist zu beobachten, dass die durch das Detektorsystem aufgenommene Zählrate nicht mehr linear mit der tatsächlichen Anzahl an auftreffenden Ionen skaliert. Dieses bei Teilchendetektoren bekannte Verhalten wird im Allgemeinen in einem Totzeiteffekt begründet: Das Detektorsystem benötigt für die Verarbeitung jedes Ereignisses eine gewisse Zeit, während der weitere Ereignisse keinen Effekt erzielen. Bei zu dicht hintereinanderfolgenden Ereignissen und damit bei zu hohen Zählraten steigt daher die Wahrscheinlichkeit, Ereignisse dadurch zu verlieren.

Bei Totzeiteffekten wird zwischen retriggerbaren und nicht-retriggerbaren Detektorsystemen unterschieden [Leo94]. In einem retriggerbaren System sorgt ein innerhalb der Totzeit eintreffendes zweites Signal dafür, dass die Verarbeitung des ersten Signals noch länger andauert. Dies ist bei den hier verwendeten Channeltron-Detektoren der Fall: Die Ladungskaskade des zweiten Signals überlagert sich mit der des ersten Signals, ohne dass die Auswerteelektronik ein weiteres Ereignis zählen könnte. In diesem Fall entwickelt sich die gemessene Zählrate m als Funktion der wahren Zählrate n gemäß

$$m = n e^{-n\tau} \quad . \quad (11.1)$$

Die Totzeit τ des Channeltron-Detektors liegt nach Herstellerangabe bei ca. 25 ns; dies vermag jedoch die beobachteten Effekte nicht ausreichend zu erklären. Vielmehr trägt im vorliegenden Messaufbau auch und sogar vorrangig die Auswerteelektronik zum Totzeiteffekt bei, da sie TTL-Signale fester Länge für die Zählerelektronik des Computers generiert. Sie ist dabei ebenfalls für eine gewisse Zeit "blind" für weitere Ereignisse. In diesem Fall, in dem ein zweites innerhalb der

Totzeit auftretendes Ereignis lediglich ignoriert wird, spricht man von einem nicht-retriggerbaren System. Gemessene und wahre Zählrate sind dann durch

$$n = \frac{m}{1 - m \tau} \quad (11.2)$$

verknüpft.

Auf Grund dieser Kombination mehrerer Arten von Totzeiteffekten ist es notwendig, den Zusammenhang zwischen wahrer und ermittelter Zählrate möglichst zeitnah zu einer analytischen Messung zu bestimmen. Dies ist vor allem dann von Bedeutung, wenn die intrinsische Totzeit des Detektors auch eine nennenswerte Rolle spielt, da diese mit Alterung des Detektors zunimmt und somit von Zeit zu Zeit neu quantifiziert werden muss.

Zur Bestimmung von Totzeiteffekten eignet sich im vorliegenden Fall die Zwei-Isotopen-Methode [Fah98]. Hierzu wird eine Probe mit zwei Isotopen gemessen und das Isotopenverhältnis für verschiedene Zählraten aufgenommen. Das "wahre" Isotopenverhältnis $IV < 1$ der beiden Isotope dient dazu, eine "wahre" Zählrate n zu ermitteln und daraus eine zählratenabhängige Korrekturfunktion abzuleiten. Zu diesem Zweck wird die Zählrate m_1 des selteneren Isotops durch $n \cdot IV$ ausgedrückt. Dabei werden Totzeiteffekte in der niedrigen Zählrate des selteneren Isotops vernachlässigt. Die Zählrate m_2 des häufigeren Isotops stellt dann die gemessene, totzeitbehaftete Zählrate dar. Gl. 11.2 wird dann zu

$$\frac{m_1}{m_2} = IV \frac{1}{1 - m_2 \tau} \quad (11.3)$$

Den Messungen des Zusammenhangs beider Zählraten m_1 und m_2 über einen größeren Bereich von m_2 kann dann diese Gleichung mit den freien Parametern IV und τ angepasst werden. In Abb. 11.2 werden zwei solche Bestimmungen der Totzeit mit bezüglich ^{236}U angereicherten Uran-Proben bei unterschiedlichen Bedingungen gezeigt. Bei dem in Abb. 11.2 (A) gezeigten Verlauf wurden bei jeweils relativ konstanter Atomstrahlintensität einige Messpunkte mit guter Zählstatistik erzielt, während für eine weitere, in Abb. 11.2 (B) gezeigte Totzeit-Bestimmung auf Grund stärker schwankender Atomstrahlintensität die Aufnahme von deutlich mehr Datenpunkten mit höherem statistischem Zählfehler notwendig war. Für beide Bedingungen war durch eine fehlergewichtete Regression eine zuverlässige Bestimmung der Totzeit möglich; die Resultate $\tau_A = 226 \pm 7 \text{ ns}$ und $\tau_B = 200 \pm 5 \text{ ns}$ stimmen innerhalb von 10 % überein, wobei der geringfügige Unterschied auf Messungen mit Detektoren unterschiedlichen Alters zurückgeführt werden kann. Den Messungen kann man als Trend entnehmen, dass bei hohen Zählraten um 2 MHz die Fitkurve den experimentellen Verlauf nicht mehr völlig korrekt beschreibt und die gemessene Zählrate hier etwas stärker als erwartet abfällt. Dies könnte auf den retriggerbaren Teil der kombinierten Totzeiteffekte zurückzuführen sein, der gemäß Gl. 11.1 zu einem Umkehrpunkt der Zählrate bei $n_{\max} = \tau_{\text{Det}}^{-1}$ führt. Eine genauere Quantifizierung dieser Kombination erforderte aber den Betrieb mit Zählraten in der Nähe der Zerstörschwelle des Detektors, so dass hierauf verzichtet wird und für Messungen eine Begrenzung der Zählrate auf 1.5 MHz festgelegt wird. Dies ist auf Grund der zuvor beschriebenen Erweiterung des dynamischen Bereichs durch gezielte Abschwächung des Signals gut realisierbar. Für die Korrektur der Zählraten bei den im Folgenden dargestellten Isotopenverhältnismessungen wurde das Ergebnis τ_B mit Gl. 11.2 verwendet, da der für diese Messung bestehende Zustand des Nachweissystems auch dem der analytischen Messungen entsprach.

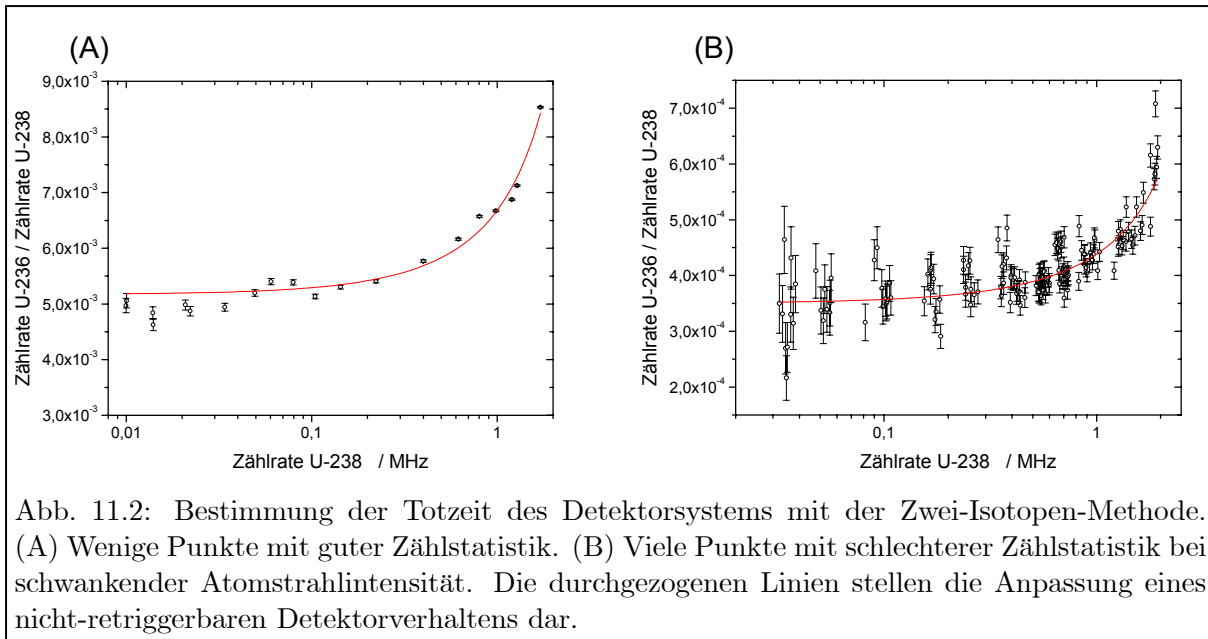


Abb. 11.2: Bestimmung der Totzeit des Detektorsystems mit der Zwei-Isotopen-Methode. (A) Wenige Punkte mit guter Zählstatistik. (B) Viele Punkte mit schlechterer Zählstatistik bei schwankender Atomstrahlintensität. Die durchgezogenen Linien stellen die Anpassung eines nicht-retrigierbaren Detektorverhaltens dar.

11.1.4 Präzision von Isotopenverhältnismessungen

Die Genauigkeit eines Messwerts setzt sich aus der Präzision und der Richtigkeit zusammen. Die Richtigkeit, also die Abweichung des Mittelwerts vieler Messungen von einem anerkannten Richtwert, kann erst dann nachgewiesen werden, wenn die Präzision der Messung die zuverlässige Bildung eines Mittelwertes erlaubt. Um den Einfluss verschiedener Parameter wie Zeitpunkt, Bearbeiter oder durchführende Person, Messort etc. getrennt zu quantifizieren, werden als Qualitätskriterien analytischer Verfahren unterschiedliche Bedingungen definiert, unter denen die Präzision durch Bestimmung der Standardabweichung ermittelt wird. Die typischen Eigenschaften von sogenannten Wiederhol-, Zwischen- und Vergleichsbedingungen werden in Tab. 11.1 zusammengefasst. Die aufgeführten Zwischenbedingungen, die unterschiedlich definiert werden können, bewegen sich zwischen den Fällen minimaler und maximaler Variabilität der Bedingungen und werden oft auch als laborinterne Vergleichsbedingungen bezeichnet.

Hieran kann abgelesen werden, dass beim diskutierten Nachweisverfahren nach Maßgabe analytischer Qualitätskontrolle keine strengen Vergleichsbedingungen hergestellt werden können, da

Tabelle 11.1: Bedingungen zur Ermittlung der Präzision eines Messverfahrens nach [Häs04].

Bedingungen	Wiederhol-	Zwischen-	Vergleichs-
Messverfahren	identisch	identisch	identisch
Labor	identisch	identisch	unterschiedlich
Bearbeiter	identisch	unterschiedlich	unterschiedlich
Messgerät	identisch	identisch	unterschiedlich
Zeitspanne zwischen Messungen	kurz	mittel	lang
Bezeichnung der Streugröße	Wiederholbarkeit		Vergleichbarkeit

es nicht in unterschiedlichen Labors bzw. in Form von unterschiedlichen Messgeräten zur Verfügung steht. Für eine Ermittlung der Präzision können daher nur Wiederholbedingungen oder Zwischenbedingungen verwendet werden.

Wiederholbedingungen zeichnen sich bei Isotopenverhältnismessungen mit Hilfe der Resonanzionisation insbesondere dadurch aus, dass sie an derselben Probe in kurzem zeitlichen Abstand ohne Veränderung der Laserjustage und Laserfrequenzen durchgeführt werden. Zehn aufeinanderfolgende Messungen zur Bestimmung der Wiederholbarkeit sind in Abb. 11.3 dargestellt. Um statistische Zählfehler, die bei jeder Messung direkt quantifiziert werden können, zu minimieren, wurde eine an ^{236}U hochangereicherte Uran-Probe vermessen. Die statistischen Zählfehler belaufen sich für das errechnete Verhältnis auf ca. 0.5 % des Messwerts. Dies ist nur ein kleiner Teil der ermittelten Wiederholstandardabweichung von 3.2 %, so dass sich dieser Wert größtenteils aus anderen Fehlerquellen zusammensetzen muss. Zu diesen Fehlerquellen können die Unsicherheit in der Totzeitkorrektur, Schwankungen der Laserleistungen sowie Schwankungen der Atomstrahlintensität gezählt werden. Insgesamt ist aber die Wiederholbarkeit der Messungen von ca. 3% für die genannten Anwendungen bei weitem ausreichend. Allerdings setzt diese Betrachtung voraus, dass statistische Zählfehler weitgehend begrenzt werden können.

Eine weitere wichtige Größe zur Einschätzung der Präzision ist die laborinterne Vergleichbarkeit unter den genannten Zwischenbedingungen. Es wird erwartet, dass die Messung des Isotopenverhältnisses abhängig von der präzisen geometrischen Justage und der Einstellung der Laser-

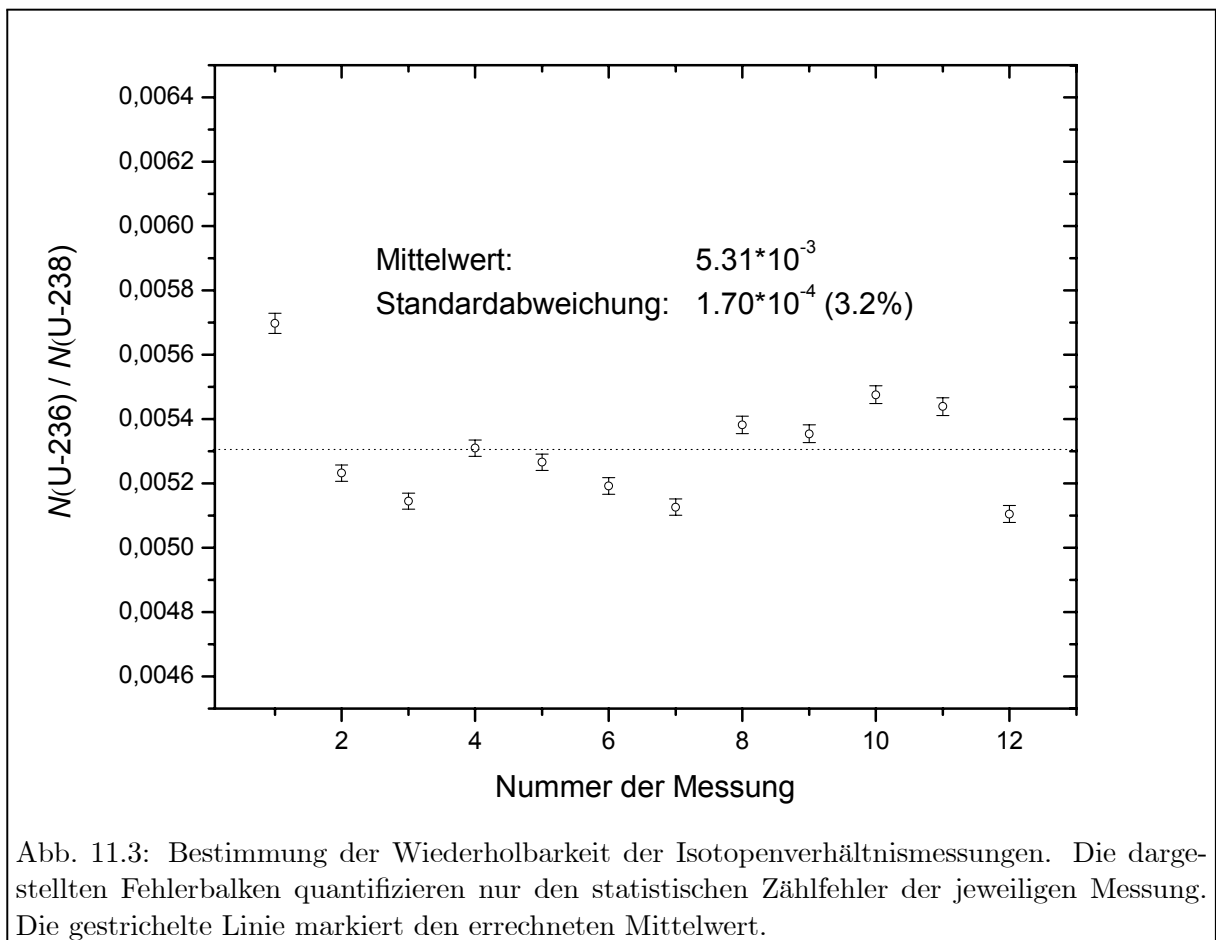


Abb. 11.3: Bestimmung der Wiederholbarkeit der Isotopenverhältnismessungen. Die dargestellten Fehlerbalken quantifizieren nur den statistischen Zählfehler der jeweiligen Messung. Die gestrichelte Linie markiert den errechneten Mittelwert.

frequenzen ist. Nach mittelfristigen Zeitspannen, z.B. zur Messung an einem anderen Aliquot der Probe an einem anderen Tag, müssen beide Parameter neu optimiert werden; eventuell wird auch eine andere Person die Messungen vornehmen. Die Bestimmung der laborinternen Vergleichbarkeit steht gegenwärtig noch aus, ist aber für die bereits laufende Diplomarbeit [Rae06] geplant.

11.2 Messung einer Isotopenverhältnis-Verdünnungsreihe

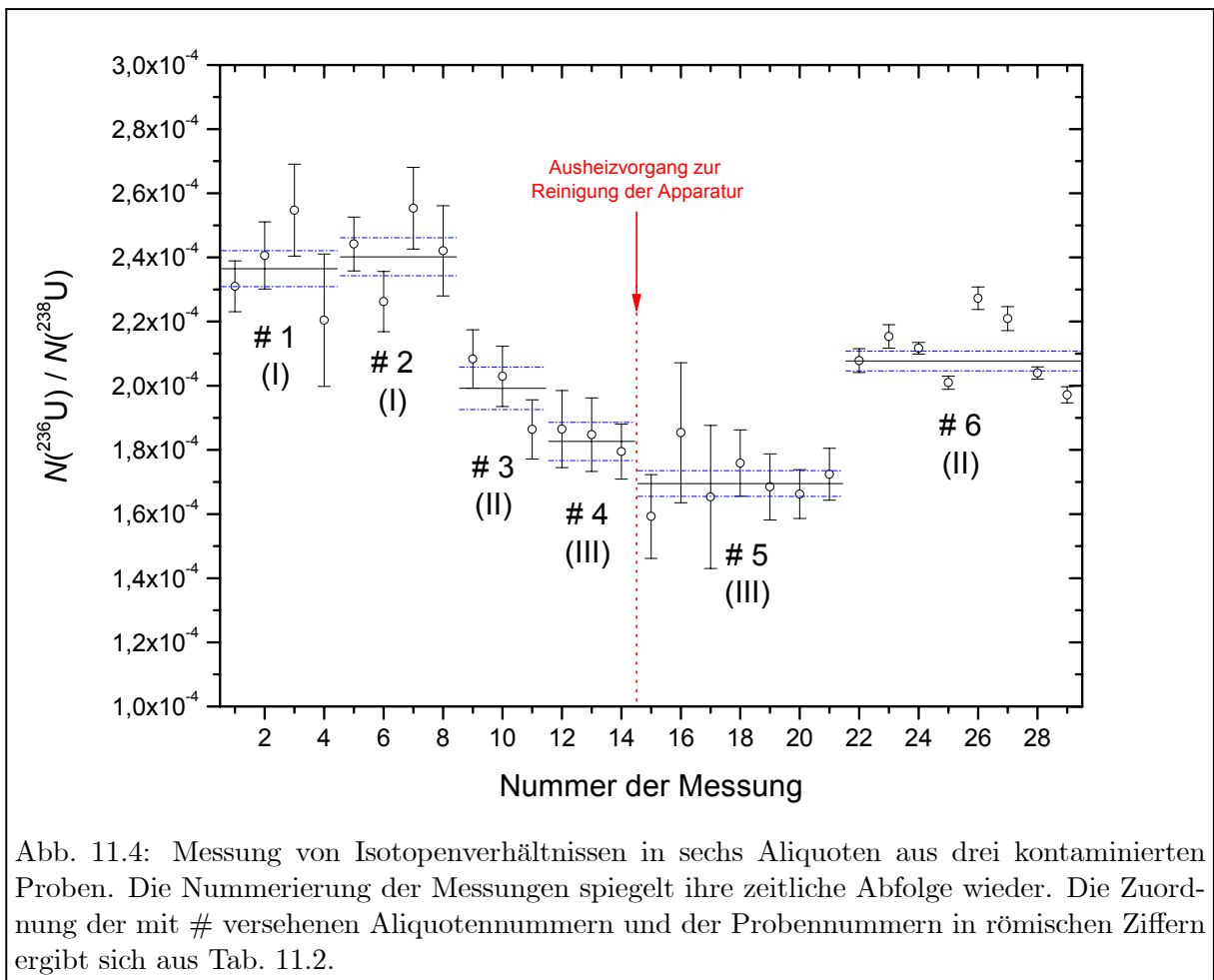
11.2.1 Verdünnungsreihe mit kommerziellem abgereichertem Uran

Zur Demonstration der Linearität des Messverfahrens und der Bestimmung einer Nachweisgrenze wurde am Institut für Kernchemie der Mainzer Universität eine erste Verdünnungsreihe für das Isotopenverhältnis $N(^{236}\text{U}) / N(^{238}\text{U})$ hergestellt. Die Reihe sollte durch sukzessive Verdünnung einer Probenlösung mit hohem ^{236}U -Gehalt ($N(^{236}\text{U}) / N(^{238}\text{U}) \approx 10^{-3}$) mit einer Probenlösung gleichen ^{238}U -Gehalts, aber vernachlässigbarem ^{236}U -Gehalts ($N(^{236}\text{U}) / N(^{238}\text{U}) < 10^{-10}$) hergestellt werden und Probenlösungen mit Isotopenverhältnissen im Bereich $10^{-3} < N(^{236}\text{U}) / N(^{238}\text{U}) < 10^{-10}$ enthalten.

Bei insgesamt 29 Messungen der Isotopenverhältnisse an diesen Proben wurde festgestellt, dass alle Verdünnungsschritte ein Isotopenverhältnis von etwa $2 \cdot 10^{-4}$ aufwiesen. Dieses unerwartete Ergebnis muss dahingehend interpretiert werden, dass die Verdünnung gescheitert war. Tatsächlich konnte auch in der Verdünnungslösung derselbe ^{236}U -Gehalt nachgewiesen werden. Dies legt den Schluss nahe, dass das verwendete abgereicherte Uran-Material, welches in der chemischen Form Uranylнитrat ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) von der Firma Merck geliefert wurde, der Wiederaufbereitung von Reaktor-brennstoff entstammt. Dies konnte für eine ganze Reihe an kommerziell erhältlichen Uran-Reagenzien bei Literaturrecherche bestätigt werden; ein ähnliches Probenmaterial der Firma Merck wurde mit $N(^{236}\text{U}) / N(^{238}\text{U}) \approx 2.156(24) \cdot 10^{-4}$ vermessen [Ric99a].

Trotz der offensichtlichen Kontamination sollen die erhaltenen Messergebnisse dieser ersten Verdünnungsreihe präsentiert werden, da die Auswertung einige interessante Aspekte beleuchtet. Abb. 11.4 zeigt die Ergebnisse von sechs Aliquoten aus drei unterschiedlichen Proben in der zeitlichen Reihenfolge ihrer Messung. Ein Aliquot bestand aus $10 \mu\text{l}$ der Probenlösung, die gemäß der in Abschnitt 7.1 beschriebenen Prozedur in ein Probenpaket eingebracht wurden, und enthielt 10^{17} Atome Gesamt-Uran; die Probe wurde zumeist aber nicht vollständig ausgeheizt. Für jedes Aliquot wurden unter Wiederholbedingungen, d.h. in direkter zeitlicher Abfolge, mehrere Messungen mit variabler Messdauer durchgeführt. Zwischen den Aliquoten bestanden bezüglich der Messabfolge Zwischenbedingungen gemäß Tab. 11.1 und den Ausführungen in Abschnitt 11.1.4. Jegliche Fehlerauswertung bezieht sich lediglich auf den für jede Messung getrennt quantifizierbaren statistischen Zählfehler sowie die Unsicherheit der Totzeitkorrektur. Dieser kombinierte Fehler ist im Fehlerbalken jedes Datenpunktes dargestellt; die vorher bestimmte Wiederholstandardabweichung ist hier nicht enthalten. Die bei den meisten Messungen begrenzte Zählstatistik, die sich in Fehlerangaben von bis zu 13% des Messwertes äußert, ist nicht der Effizienz des Verfahrens anzurechnen, sondern im wesentlichen durch zeitliche Beschränkungen und das Bestreben bedingt, die Kontamination der Apparatur zu begrenzen. Die Fehlerbande in Form von horizontalen Linien zeigt den gewichteten Mittelwert und dessen Fehler für ein Aliquot.

Bereits bevor eine Zuordnung der Aliquote zu bestimmten Proben vorgenommen wird, können



Aussagen über die Präzision der Messungen getroffen werden. Bei den Aliquoten # 1 bis # 5, bei denen die statistischen Zählfehler dominieren, liegen alle Datenpunkte innerhalb der Fehlerbande des gewichteten Mittelwerts. Somit ist hier bereits der Mittelwert weniger Datenpunkte ein zuverlässiges Maß. Bei der bewusst länger und damit genauer durchgeführten Messung von Aliquot # 6 spielte der statistische Zählfehler eine untergeordnete Rolle; einige Datenpunkte liegen daher nicht innerhalb der Fehlerbande des gewichteten Mittelwerts. Dies ist damit begründet, dass die verbleibende, in Abschnitt 11.1.4 bestimmte Streuung der Messwerte von ca. 3 % hier eine dominante Rolle spielt, in der Fehlerangabe aber nicht enthalten ist. Tatsächlich liegt die Standardabweichung der acht Messungen zu Aliquot # 6 bei 3.0 %, woraus sich eine gute Bestätigung der in Abschnitt 11.1.4 ermittelten Wiederholbarkeit ergibt.

Die Zuordnung der Aliquote zu den entsprechenden Proben ist in Tab. 11.2 zusammen mit den gewichteten Mittelwerten der Messungen angegeben. Die Benennung der Proben bezieht sich auf das ursprünglich im Rahmen der Verdünnungsreihe anvisierte Isotopenverhältnis $N(^{236}\text{U}) / N(^{238}\text{U})$, welches aus den bereits diskutierten Gründen nicht erzielt wurde.

Zunächst ist festzustellen, dass die Messergebnisse zweier Aliquote derselben Probe für # 1 und # 2 sowie # 3 und # 6 hervorragend und für # 4 und # 5 immerhin akzeptabel übereinstimmen. Dies entspricht einer ersten, wenn auch noch schwachen Aussage über die in Abschnitt 11.1.4 diskutierte laborinterne Vergleichbarkeit. Ein störender Einfluss von Memoryeffekten auf Grund

von noch vorhandenen Kontaminationen in der Apparatur konnte durch völliges Ausheizen eines leeren Probenröhrchens zwischen den Messungen 14 und 15 ausgeschlossen werden. Auf Grund der beim Ausheizen erzielten Zählraten wird eine maximale Verfälschung der Messwerte von 10 % abgeschätzt, wobei dieser relativ große Wert durch den zuvor erfolgten massiven Einsatz einer hochangereicherten Probe für spektroskopische Zwecke bedingt war. Nach dem Ausheizen und vor Aliquot # 5 konnte indes erfolgreich eine Probe mit tatsächlich verschwindendem ^{236}U -Gehalt vermessen werden.

Bei allen Proben wäre auf Grund des bereits hohen Verdünnungsgrades ein nahezu identischer ^{236}U -Gehalt zu erwarten gewesen. Die deutlich größeren Abweichungen der gemessenen Mittelwerte zwischen den drei verschiedenen Proben I, II und III können nicht durch eine systematische Verfälschung des Messverfahrens erklärt werden. Auch bei einer fehlerhaften Verdünnung würde eine andere Systematik mit einem festen Trend erwartet, so dass probenspezifische, zufällige Kontaminationen vermutet werden müssen.

11.2.2 Verdünnungsreihe mit eingelagertem Natur-Uran

Für die erneute Herstellung einer Verdünnungsreihe am Mainzer Institut für Kernchemie musste Uran-Material mit natürlichem ^{236}U -Gehalt, d.h. ohne eine Vergangenheit mit künstlicher Bestrahlung gefunden werden. Kommerzielle Uran-Reagenzien waren auf Grund der zuvor beschriebenen Erfahrungen auszuschließen. Einen Ausweg bot Natur-Uran, das aus alten Beständen Otto Hahns über Fritz Straßmann an das Institut für Kernchemie gelangt war und nachgewiesenermaßen keine künstliche Bestrahlung erfahren hat. Damit wurde eine Verdünnungsreihe erstellt, die aus Proben mit nominellen Isotopenverhältnissen $10^{-3} < N(^{236}\text{U}) / N(^{238}\text{U}) < 10^{-12}$ und einem Verdünnungsfaktor von 0.1 besteht. Der genaue ^{236}U -Gehalt der Ausgangslösung ist nicht bekannt, sollte aber bei ca. $1 \cdot 10^{-3}$ liegen.

Wieder wurden Aliquote mit 10^{17} Atomen Gesamt-Uran hergestellt. Zunächst war nur die Messung eines Aliquots pro Probe möglich. Mehrere Messungen an *einem* Aliquot wurden an dieser Stelle, da die Wiederholbarkeit der Messmethode bereits mehrmals bestätigt wurde, zu einem Ergebnis zusammengefasst. Damit sind Einflüsse unterschiedlicher Wiederholbedingungen bereits durch die Mittelung der Werte ausgeglichen. Für die Messabfolge der verschiedenen Aliquote gelten wie im vorigen Abschnitt Zwischenbedingungen gemäß Tab. 11.1 und den Aus-

Tabelle 11.2: Zuordnung von Aliquoten und deren Messergebnisse zu Proben der ersten Verdünnungsreihe. Die Benennung der Proben bezieht sich auf das ursprünglich im Rahmen der ersten Verdünnungsreihe anvisierte Isotopenverhältnis.

Aliquot	Probe	Beschreibung	Messwert
# 1	I	" 10^{-8} "	$2.37(6) \cdot 10^{-4}$
# 2	I	" 10^{-8} "	$2.40(6) \cdot 10^{-4}$
# 3	II	" $< 10^{-10}$ "	$1.99(7) \cdot 10^{-4}$
# 4	III	" 10^{-9} "	$1.83(6) \cdot 10^{-4}$
# 5	III	" 10^{-9} "	$1.70(4) \cdot 10^{-4}$
# 6	II	" $< 10^{-10}$ "	$2.08(3) \cdot 10^{-4}$

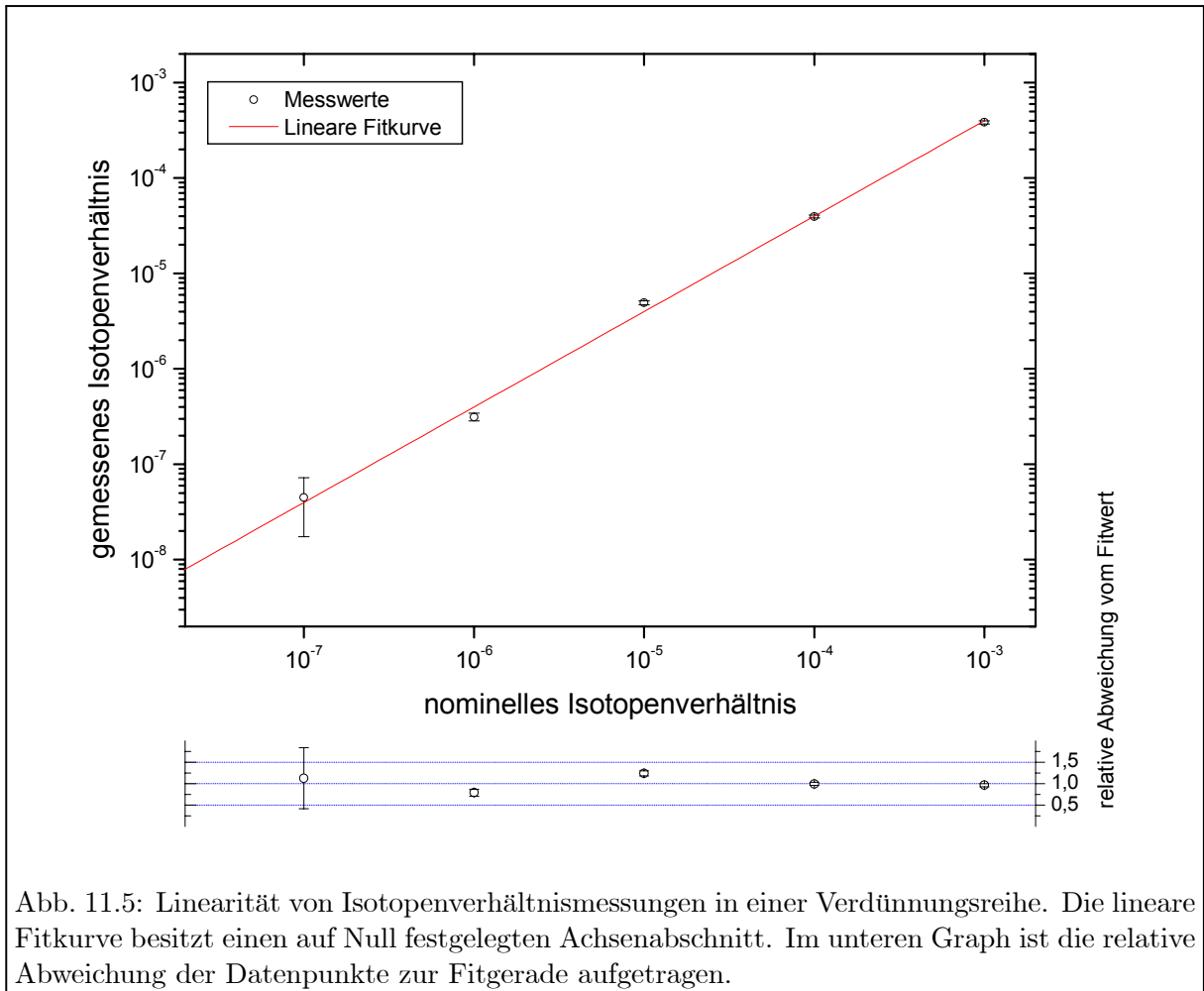


Abb. 11.5: Linearität von Isotopenverhältnismessungen in einer Verdünnungsreihe. Die lineare Fitkurve besitzt einen auf Null festgelegten Achsenabschnitt. Im unteren Graph ist die relative Abweichung der Datenpunkte zur Fitgerade aufgetragen.

fürungen in Abschnitt 11.1.4. Da es sich um Einzelbestimmungen handelt, wurde den direkt für jedes Aliquot quantifizierbaren Fehlern (statistischer Fehler und Unsicherheit der Totzeitkorrektur) quadratisch eine abgeschätzte Unsicherheit von 3,5 % aufaddiert, die als Beitrag der laborinternen Vergleichbarkeit (Präzision unter Zwischenbedingungen) zu interpretieren ist. Die laborinterne Vergleichsstandardabweichung wurde damit in einer ersten Abschätzung geringfügig höher angesetzt als die Wiederholstandardabweichung von 3,2 %.

Die in Abb. 11.5 gegen das jeweilige nominelle Isotopenverhältnis aufgetragenen Messergebnisse dokumentieren die Linearität des Messverfahrens über vier Größenordnungen. Bei der fehlergewichteten Anpassung eines linearen Zusammenhangs wurde der Achsenabschnitt auf Null gesetzt, da dieser beim Fit nur durch den niedrigsten Datenpunkt bestimmt würde und in diesem Fall mit Null verträglich wäre. Die so erhaltene Geradensteigung ergibt 0,398(9); dies bedeutet, dass die Isotopenverhältnisse jeweils ca. 0,4 des angenommenen Werts betragen, was auf eine Abweichung in der Ausgangslösung schließen lässt. Drei der fünf Datenpunkte liegen mit ihren Fehlerbalken (1σ) innerhalb der Fitgerade, zwei Punkte liegen im Abstand von ca. $2 - 2,5\sigma$. Der χ^2 -Wert der Anpassung ergibt 6,7, so dass eine Unterschätzung der laborinternen Vergleichsstandardabweichung gefolgert werden kann. Dennoch ist vor einer abschließenden Analyse eine Erweiterung der Datenbasis durch Messungen weiterer Aliquote derselben Proben geplant.

In Proben mit geringeren ^{236}U -Gehalten als den im Graphen dargestellten wurde kein signifikanter ^{236}U -Anteil bestimmt. Für jede Messung konnte mit Hilfe der Zählstatistik des Untergrund-(BG) und des ^{238}U -Kanals die Nachweisgrenze LOD (*limit of detection*) gemäß

$$LOD_n = n \frac{\sqrt{N(\text{BG})}}{N(^{238}\text{U})} = n \frac{N(\text{BG})}{N(^{238}\text{U})} \frac{1}{\sqrt{N(\text{BG})}} \quad (11.4)$$

ermittelt werden. Abhängig vom gewünschten Konfidenzintervall setzt man $n = 2$ (2-Sigma-Nachweisgrenze) oder $n = 3$ (3-Sigma-Nachweisgrenze). Durch die Abhängigkeit von der Zählstatistik ist der erhaltene Wert nur dann ein zuverlässiges Maß, wenn der dynamische Bereich der Messung dies zulässt; diese Bedingung war nur bei den Proben mit nominellen Isotopenverhältnissen $< 10^{-5}$ durch die Abschwächung gemäß Abschnitt 11.1.2.2 gegeben. Bei diesen Messungen werden konstante Nachweisgrenzen von $LOD_2 = 3.8 \cdot 10^{-8}$ bzw. $LOD_3 = 5.7 \cdot 10^{-8}$ errechnet.

Die Empfindlichkeit ist gegenüber typischen Werten der Standardmethode ICP-MS bereits um zwei Größenordnungen gesteigert und wird in Zukunft die Erweiterung der Kernbrennstoff-Migrationsuntersuchungen im Umkreis des Tschernobyl-Reaktors erlauben. Die entscheidende Limitierung des Nachweises bildet momentan der in Abschnitt 10.3.1 besprochene Untergrund. Die ersten Anstrengungen zur Fortsetzung der vorliegenden Arbeit konzentrieren sich daher auf eine Unterdrückung dieses Untergrunds. Bleibt dieser konstant, so ist aus Gl. 11.4 ersichtlich, dass die Nachweisgrenze nur gemäß $1/\sqrt{\varepsilon}$ mit der Steigerung der Nachweiseffizienz ε gesenkt werden kann. Zusammenfassend sind die hier präsentierten Messungen zur Linearität als erfolgreicher Abschluss der Aufbau- und Entwicklungsarbeiten zum empfindlichen Nachweis des Isotopenverhältnisses $N(^{236}\text{U}) / N(^{238}\text{U})$ mittels hochauflösender Resonanzionisations-Massenspektrometrie anzusehen. Messungen von analytischen Proben im zugänglichen Kontaminationsbereich und mit den angegebenen Spezifikationen können nun mit dem Nachweisverfahren angestrebt werden.

Kapitel 12

Zusammenfassung und Ausblick

Das langlebige Isotop ^{236}U , das in der Natur nur in verschwindend geringem Maß vorkommt, wird in Kernreaktoren durch Neutroneneinfangsreaktionen aus ^{235}U gebildet und damit auf künstlichem Wege stark angereichert. Somit vermag es als Schlüsselisotop für die Unterscheidung zwischen natürlichem Uran und vom Menschen für die Kernspaltung genutzten Uran zu sorgen. Der empfindliche Nachweis von ^{236}U -Spuren bildet damit sowohl in der Umweltanalytik als auch in der nuklearen Forensik einen wichtigen Baustein zur Beantwortung von Fragen, die für die Sicherheit menschlicher Existenz von besonderer Bedeutung sind.

Die Verwendung bisheriger Nachweisverfahren ist entweder auf Grund großen experimentellen Aufwands oder wegen starker Limitierungen in der Trennschärfe gegenüber den Nachbarisotopen eingeschränkt. Hieraus entwickelte sich das Interesse, eine weitere massenspektrometrische Methode zum Nachweis von ^{236}U -Spuren zu etablieren. Die hochauflösende Resonanzionisations-Massenspektrometrie stellt die einzige Nachweismethode für atomare Spezies dar, die eine Isotopentrennschärfe von mehr als zehn Größenordnungen in lediglich einem Separationsschritt darzustellen vermag. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war Vorbereitung und Entwicklung sowie Aufbau und Test eines entsprechenden Verfahrens zum Nachweis von Isotopenverhältnissen $N(^{236}\text{U})/N(^{238}\text{U})$ im Bereich von 10^{-6} bis 10^{-11} . Die Meilensteine auf dem Weg zur Messung von Isotopenverhältnissen in analytischen Proben waren die Bereitstellung und Untersuchung effizienter Methoden zur Atomisation von uranhaltigen Proben, die Identifikation atomarer und autoionisierender Zustände für die Anregungsleiter, die vollständige Spezifikation der Anregungsleiter für alle Uran-Isotope und schließlich die Umsetzung aller Erkenntnisse in ein analytisches Messverfahren.

Im ersten Teil der Arbeit wurden die Grundlagen für das Verständnis der relevanten physikalischen Prozesse gelegt. Einen ersten Schwerpunkt bildete die Beschreibung mehrfach resonanter Anregung mit Hilfe von Dichtematrix-Gleichungen, die eine Berücksichtigung sowohl der kohärenten Prozesse in der Anregung als auch der experimentellen Parameter bei der Überlagerung von Atom- und Laserstrahlen erlauben. Ein zweiter Schwerpunkt lag in der Theorie autoionisierender Zustände, deren ungewöhnliche, asymmetrische Linienformen nur in einer Beschreibung der Wechselwirkung zwischen verschiedenen Ionisationskanälen erklärt werden können. Ergänzt werden diese beiden zentralen Bausteine durch die chemischen Grundlagen des Atomisationsprozesses sowie die Beschreibung des idealen und realen Quadrupol-Massenfilters als massenselektivem Element der Apparatur.

Der zweite Teil der Dissertation diente der Beschreibung und Spezifikation der Apparatur, die für die geplante Bestimmung von Isotopenverhältnissen in Uran-Proben aufgebaut wurde. Auch hier lag der Schwerpunkt im optischen Teil der Nachweismethode, da dieser speziell für die Anforderungen des nachzuweisenden Elements angepasst werden musste. Neben der Charakterisierung der vielfältigen Laserquellen waren in diesem Zusammenhang der Aufbau, die Charakterisierung und eine neuartige, präzise Kalibration des hochauflösenden Fabry-Perot-Interferometers für die Frequenzstabilisierung der Anregungslaser von großer Bedeutung. Zudem wurde ein Überblick über alle Komponenten der selbstentwickelten Apparatur gegeben.

Den experimentellen Ergebnissen war der dritte Teil der Arbeit gewidmet. Über die Spektroskopie atomarer und autoionisierender Zustände konnte ein Anregungsschema etabliert werden, das eine weitgehende Verwendung von kompakten und kostengünstigen Diodenlaserquellen erlaubt und eine effiziente Anregung gewährleistet. Zusätzlich wurden Spektren autoionisierender Zustände des Urans gewonnen, die eine große Fülle an Resonanzen unterschiedlicher Breite zwischen 8 MHz und 30 GHz aufweisen. Die Theorie wechselwirkender Resonanzen wurde durch eine Anpassung der Linienprofile erfolgreich getestet. Die Messung von Isotopieverschiebungen der Isotope ^{234}U und ^{236}U sowie der Hyperfeinstruktur des Isotops ^{238}U gestattete die Einschätzung der isotopenbedingten Unterschiede in den Frequenzen des gewählten Anregungspfades. Mit diesen Daten sowie experimentellen Aufnahmen mehrfach-resonanter Anregungsprofile konnten Dichtematrix-Rechnungen zur Abschätzung der optischen Selektivität durchgeführt werden. Bereits in der zweifach-resonanten Ionisation wurde für ^{236}U eine Selektivität im Sinne eines Maßes für die Ionisationswahrscheinlichkeit der anderen Isotope von $Sel_{\text{zweifach}} < 5 \cdot 10^{-12}$ ermittelt; für die dreifach-resonante Ionisation wird eine nochmalige Verbesserung auf $Sel_{\text{dreifach}} < 1 \cdot 10^{-14}$ abgeschätzt. Diese herausragende Isotopentrennschärfe garantiert die Anwendbarkeit der Nachweismethode auf alle derzeit aktuellen analytischen Fragestellungen. Dennoch sind momentane Isotopenverhältnismessungen durch Untergrund neutraler Spezies auf einen minimalen Wert von $N(^{236}\text{U}) / N(^{238}\text{U}) > 4 \cdot 10^{-8}$ begrenzt, so dass zum Erreichen der erwarteten Sensitivität von 10^{-10} noch eine effiziente Unterdrückung des Untergrunds notwendig ist. Die Gesamt-Nachweissensitivität der Verfahrens wurde zu $\varepsilon_{\text{Gesamt}} = 4 \cdot 10^{-7}$ gemessen und blieb geringfügig hinter den Erwartungen zurück, wobei auch hier Ansätze zur Optimierung vorhanden sind. Mit den genannten Spezifikationen war die Demonstration der Linearität des Nachweises über die Messung von Proben einer künstlich hergestellten Verdünnungsreihe möglich. Die mehrfach bestätigte Wiederholstandardabweichung der Isotopenverhältnismessungen betrug 3.2%; die laborinterne Vergleichsstandardabweichung konnte mangels einer größeren Datenbasis nicht ermittelt werden, wird aber zu ca. 5 – 7% abgeschätzt.

Der Verlauf der vorliegenden Arbeit hat gezeigt, dass durch die bereits vorhandenen Kenntnisse die hochauflösende Resonanzionisations-Massenspektrometrie selbst bei umfangreichen spektroskopischen Vorarbeiten innerhalb einer begrenzten Zeitspanne von drei Jahren für den Nachweis eines neuen Elements angepasst werden kann und in Isotopenverhältnismessungen zuverlässige Ergebnisse liefert. Auf dem Weg zur Etablierung einer Routinemethode konnten einige Erfolge wie eine stärker automatisierte Suche der Resonanzfrequenzen sowie eine schnellere Kalibrationsroutine der Frequenzstabilisierung verzeichnet werden. Dennoch muss festgehalten werden, dass die notwendige Beherrschung aller experimentellen Parameter, insbesondere des Lasersystems, eine Routineanwendung des Nachweisverfahrens gegenwärtig noch verhindert. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die Laserquellen häufig eine interne Nachjustage erfordern.

Diese Arbeit hat einige Fragen für weiterführende Studien offen gelassen bzw. sogar neu aufgeworfen. Bei vielen grundlegenden experimentellen und theoretischen Untersuchungen im Uran

wird Spielraum für ihre Fortführung aufgezeigt. Bezüglich der Anwendung des Messverfahrens sind nunmehr die Voraussetzungen geschaffen worden. Ansätze zur Fortführung der Arbeit sollen abschließend geordnet nach ihrer Priorität aufgelistet werden.

- **Untergrund**

Durch Neigung der Achse des Quadrupol-Massenfilters gegenüber der Achse der Atomstrahlquelle sollen neutrale Spezies daran gehindert werden, bis zur Detektorregion zu gelangen und dort durch Feldionisation Untergrundereignisse auszulösen. Dies kann zeitnah verwirklicht werden, da die Apparatur entsprechende Justagemöglichkeiten vorsieht. Hierbei wird erwartet, dass das bisherige Untergrundniveau um mindestens 1 – 2 Größenordnungen gesenkt werden kann.

- **Effizienz der Atomstrahlquelle**

Durch Variationen der Geometrie der Atomstrahlquelle und der am Atomisationsprozess beteiligten Materialien wird die Optimierung der geometrischen Überlagerung in der Wechselwirkungsregion, die durch das Abstrahlverhalten bestimmt wird, sowie die Verbesserung der Atomisationseffizienz angestrebt. Hierzu soll ein Atomstrahlofen aufgebaut werden, der eine flexiblere Aufnahme verschiedenartiger Probenröhrchen erlaubt.

- **Zertifizierte Standardproben**

Standardproben des europäischen Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), Geel (Belgien), die mit der TIMS vermessen und zertifiziert wurden, stehen zur Verfügung und sollen demnächst mit der hier beschriebenen Methode untersucht werden. Damit könnte die Richtigkeit der Nachweismethode im Bereich des Isotopenverhältnisses $N(^{236}\text{U}) / N(^{238}\text{U})$ von 10^{-4} bis 10^{-8} erstmalig quantifiziert werden.

- **Tschernobyl-Umweltproben**

Bereits für Kernbrennstoff-Migrationsstudien vermessene Bodenproben aus der Umgebung von Tschernobyl können zum Vergleich der HR-RIMS mit der ICP-MS bezüglich ihres ^{236}U -Gehaltes untersucht werden. Hierüber können wichtige Erkenntnisse über die Vergleichbarkeit beider Methoden gewonnen werden. Die Entnahme neuer Proben ist gegenwärtig auf Grund der verschärften politischen Lage in Weißrussland nur in der Ukraine möglich. Dies ist für einen späteren Zeitpunkt vorgesehen.

- **Anregungsspektrum**

Die zur Zeit verwendeten Laserwellenlängen sind nur in zwei von drei Anregungsschritten durch Diodenlaser darstellbar. Aus diesem Grund soll zunächst die Energielage des zweiten Anregungszustands so verschoben werden, dass der zweite und der dritte Schritt durch die für Diodenlaser sehr günstigen Laserwellenlängen um 770 nm gebildet wird. Zu diesem Zweck müssen neue, noch unbekannte Anregungsniveaus gefunden werden. Ein langfristiges Ziel für die Verbesserung des Anregungsspektrums, dessen Verwirklichung auch mit der Entwicklung des Marktes für durchstimmbare Diodenlaser zusammenhängt, ist der Einsatz von *Distributed Feedback*-(DFB-) Laserdioden, die mit einem im Chip integrierten Gitterresonator versehen und dadurch in der Handhabung den bisher verwendeten gitterstabilisierten Diodenlasern weit überlegen sind. Mit dem durchgehenden Einsatz dieser neuartigen Laserquellen könnte die Handhabung des gesamten Nachweisverfahrens entscheidend vereinfacht werden.

- **Neukonstruktion ohne Massenspektrometer**

Die Betrachtungen zur optischen Selektivität haben aufgezeigt, dass eine zusätzliche Massentrennung für den isotopenselektiven Nachweis nicht mehr notwendig ist. Generell ist somit denkbar, eine Nachweisapparatur mit Laserionisation und nachfolgender Ionendetektion ohne Massenspektrometer aufzubauen. Thermische Ionen aus dem Atomstrahlofen müssten dann aber durch eine geeignete Ionenoptik besonders effizient unterdrückt werden, da nicht mehr anhand der Masse unterschieden werden kann. Eine Verwirklichung dieses Konzeptes würde entscheidende Verbesserungen in Kosten, Aufwand und Handhabung des Nachweissystems bedeuten.

Einige der aufgeführten Ansätze werden bereits im Rahmen einer laufenden Diplomarbeit verfolgt [Rae06]. Zudem ist im Rahmen der Fortsetzung des Graduiertenkollegs "Spurenanalytik von Elementspezies: Methodenentwicklungen und Anwendungen" die Fortsetzung dieses Projektes in einer weiteren Doktorarbeit geplant. Damit sollte die Erwartung, mit dem hier vorgestellten HR-RIMS-Verfahren in Zukunft wichtige Fragestellungen in Umweltanalytik und nuklearer Forensik anthropogenen Urans beantworten zu können, berechtigt sein.

Anhang A

Fitparameter der *K*-Matrix-Rechnungen

Die folgenden Tabellen enthalten die Fitparameter, die bei den in Abschnitt 8.2 dargestellten Anpassungen der *K*-Matrix-Theorie an die gemessenen Spektren autoionisierender Zustände gewonnen wurden. Auf Grund der oft starken Korrelation der Fitparameter für Γ und q werden nur die Energielagen E und die Skalierungsfaktoren I mit ihren Fitfehlern versehen. Die Fitfehler der Energielagen beschreiben zudem nur die *relative* Festlegung der jeweiligen Resonanzenergie innerhalb des Spektrums; die *absolute* Genauigkeit der Angaben liegt bei 0.002 cm^{-1} .

Tabelle A.1: Fitparameter der *K*-Matrix-Beschreibung des Spektrums mit $J_2 = 6$.

E / cm^{-1}	Γ / cm^{-1}	q	J_{AI}	J_2
49963.430(56)	0.376	$1.49 \cdot 10^6$	5	6
49969.9945(8)	0.092	$1.39 \cdot 10^5$	5	6
49972.2464(37)	0.834	$-1.56 \cdot 10^5$	5	6
49975.6504(22)	0.191	$-1.73 \cdot 10^5$	5	6
49976.0109(49)	0.060	$4.77 \cdot 10^4$	5	6
49968.220(14)	0.292	$1.14 \cdot 10^5$	6	6
49970.9582(6)	0.040	$8.17 \cdot 10^5$	6	6
49966.5086(4)	0.049	$3.14 \cdot 10^6$	6	6
49970.4315(9)	0.084	$-8.38 \cdot 10^5$	6	6
49974.8877(91)	1.003	$2.18 \cdot 10^5$	6	6
49969.5284(2)	0.016	$7.49 \cdot 10^5$	7	6
49972.7827(4)	0.039	$9.92 \cdot 10^5$	7	6
49972.8615(2)	0.023	$2.12 \cdot 10^6$	7	6
I_5	$2.57(2) \cdot 10^{-9}$			
I_6	$2.57(3) \cdot 10^{-10}$			
I_7	$4.28(6) \cdot 10^{-10}$			

Tabelle A.2: Fitparameter der *K*-Matrix-Beschreibung des Spektrums mit $J_2 = 7$.

E / cm^{-1}	Γ / cm^{-1}	q	J_{AI}	J_2
49968.2189(10)	0.583	$3.94 \cdot 10^1$	6	7
49970.4473(4)	0.168	$4.00 \cdot 10^1$	6	7
49972.8595(2)	0.028	$-3.75 \cdot 10^3$	7	7
49969.5256(2)	0.017	$3.03 \cdot 10^3$	7	7
49972.7984(3)	0.019	$-2.64 \cdot 10^3$	7	7
49966.5108(2)	0.045	$6.61 \cdot 10^3$	7	7
49974.6257(36)	1.393	$-5.88 \cdot 10^1$	8	7
49972.7712(6)	0.033	$-5.33 \cdot 10^1$	8	7
I_6	$1.66(3) \cdot 10^{-1}$			
I_7	$2(6) \cdot 10^{-5}$			
I_8	$2.40(3) \cdot 10^{-2}$			

Tabelle A.3: Fitparameter der *K*-Matrix-Beschreibung des Spektrums mit $J_2 = 8$.

E / cm^{-1}	Γ / cm^{-1}	q	J_{AI}	J_2
49972.8576(1)	0.019	$-1.68 \cdot 10^1$	7	8
49969.52522(5)	0.017	$4.15 \cdot 10^1$	7	8
49972.7995(1)	0.010	$-2.06 \cdot 10^1$	7	8
49974.4702(10)	1.125	$-3.11 \cdot 10^2$	8	8
49972.7746(3)	0.055	$-2.57 \cdot 10^2$	8	8
49979(1)	0.604	$1.35 \cdot 10^2$	8	8
49972.8317(2)	0.013	$-1.10 \cdot 10^2$	8	8
49971.785097(4)	0.002	$3.68 \cdot 10^2$	9	8
49972.91313(1)	0.001	$4.17 \cdot 10^1$	9	8
49969.82461(1)	0.001	$8.08 \cdot 10^1$	9	8
49971.05168(4)	0.004	$-4.85 \cdot 10^1$	9	8
I_7	$2.32(5) \cdot 10^0$			
I_8	$1.48(2) \cdot 10^{-2}$			
I_9	$5.7(3) \cdot 10^{-1}$			

Literatur

- [Amb72] R.V. Ambartsumian and V.S. Letokhov, *Selective two-step (STS) photoionization of atoms and photodissociation of molecules by laser radiation*, Applied Optics **11**, 354-358 (1972)
- [Ana92] A. Anastassov, Y.P. Gangrsky, K.P. Marinova, B.N. Markov, B.K. Kul'djanov, and S.G. Zemlyanoi, *Nuclear charge radii changes of uranium and hafnium isotopes determined by laser spectroscopy*, Hyperfine Interactions **74**, 31-40 (1992)
- [Arn92] L. Arnold, *Windscale, 1957: Anatomy of a nuclear accident* (St. Martin's Press, New York, 1992)
- [Auf87] P. Aufmuth, K. Heilig, and A. Steudel, *Changes in mean-square nuclear charge radii from optical isotope shifts*, Atomic Data and Nuclear Data Tables **37**, 455-490 (1987)
- [Avr86] R. Avril, M.d. Labachellerie, F. Viala, and A. Petit, *The hyperfine structure of 2 and 4 eV levels in uranium*, Journal of the Less-Common Metals **122**, 47-53 (1986)
- [Avr94] R. Avril, A. Ginibre, and A. Petit, *On the hyperfine structure in the configuration $5f^3 6d 7s^2$ of neutral uranium*, Zeitschrift für Physik **D 29**, 91-102 (1994)
- [Baj88] P.N. Bajaj, K.G. Manohar, B.M. Suri, K. Dasgupta, R. Talukdar, P.K. Chakraborti, and P.R.K. Rao, *Two colour multiphoton ionization spectroscopy of uranium from metastable state*, Applied Physics **B 47**, 55-59 (1988)
- [Bea98a] T.M. Beasley, J.M. Kelly, K.A. Orlandini, L.A. Bond, A. Aarkrog, A.P. Trapeznikov, and V.N. Pozolotina, *Isotopic Pu, U and Np signatures in soils from Semipalatinsk-21, Kazakh Republic and the Southern Urals, Russia*, Journal of Environmental Radioactivity **39**, 215-230 (1998)
- [Bea98b] T.M. Beasley, P.R. Dixon, and L.J. Mann, *^{99}Tc , ^{236}U , and ^{237}Np in the Snake River Plain Aquifer at the Idaho National Engineering and Environmental Laboratory Idaho Falls, Idaho*, Environmental Science and Technology **32**, 3875-3881 (1998)
- [Bec00a] J.S. Becker and H.-J. Dietze, *Precise and accurate isotope ratio measurements by ICP-MS*, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry **368**, 23-30 (2000)
- [Bec00b] J.S. Becker and H.-J. Dietze, *Mass spectrometry of long-lived radionuclides*, in R.A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (John Wiley, Chichester, 2000)
- [Beg90] S.N. Begichev, A.A. Borovoj, E.B. Burlakov, A.J. Gagarinsky, V.F. Demin, A.A. Khrulev, and I.L. Khodakovsky, *Radioactive release due to the Chernobyl accident*,

- in *Product transport processes in reactor accidents*, edited by J.T. Rogers (Hemisphere, New York, 1990)
- [Ber00] D. Berkovits, H. Feldstein, S. Ghelberg, A. Hershkowitz, E. Navon, and M. Paul, *^{236}U in uranium minerals and standards*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **B 172**, 372-376 (2000)
- [Bla68] J. Blaise und A. Steudel, *Isotopieverschiebungskonstanten von Th, U, Pu und Am*, Zeitschrift für Physik 209, 311-328 (1968)
- [Bla76] J. Blaise and L.J.j. Radziemski, *Energy levels of neutral atomic uranium (U I)*, Journal of the Optical Society of America **66**, 644-659 (1976)
- [Bla97] K. Blaum, *Optimierung eines Quadrupol-Massenspektrometers zur isotopenselektiven Ultraspurenbestimmung*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1997)
- [Bla98] K. Blaum, C. Geppert, P. Müller, W. Nörtershäuser, E.W. Otten, A. Schmitt, N. Trautmann, K. Wendt, and B.A. Bushaw, *Properties and performance of a quadrupole mass filter used for resonance ionization mass spectrometry*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes **181**, 67-87 (1998)
- [Bla00a] K. Blaum, C. Geppert, P. Müller, W. Nörtershäuser, K. Wendt, and B.A. Bushaw, *Peak shape for a quadrupole mass spectrometer: Comparison of computer simulation and experiment*, International Journal of Mass Spectrometry **202**, 81-89 (2000)
- [Bla00b] K. Blaum, *Resonante Laserionisations-Massenspektrometrie an Gadolinium zur Isotopenhäufigkeitsanalyse mit geringsten Mengen*, Dissertation, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2000)
- [Blu96] K. Blum, *Density matrix theory and applications* (Plenum Press, New York, 1996)
- [Bou00] S.F. Boulyga, J.S. Becker, J.L. Matusevitch, and H.-J. Dietze, *Isotope ratio measurements of spent reactor uranium in environmental samples by using inductively coupled plasma mass spectrometry*, International Journal of Mass Spectrometry **203**, 143-154 (2000)
- [Bou01a] S.F. Boulyga and J.S. Becker, *Determination of uranium isotopic composition and ^{236}U content of soil samples and hot particles using inductively coupled plasma mass spectrometry*, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry **370**, 612-617 (2001)
- [Bou01b] S.F. Boulyga, C. Testa, D. Desideri, and J.S. Becker, *Optimisation and application of ICP-MS and alpha-spectrometry for determination of isotopic ratios of depleted uranium and plutonium in samples collected in Kosovo*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry **16**, 1283-1289 (2001)
- [Bou02a] S.F. Boulyga and J.S. Becker, *Isotopic analysis of uranium and plutonium using ICP-MS and estimation of burn-up of spent uranium in contaminated environmental samples*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry **17**, 1143-1147 (2002)
- [Bou02b] S.F. Boulyga, J.L. Matusevitch, V.P. Mironov, V.P. Kudrjashov, L. Halicz, I. Segal, J.A. McLean, A. Montaser, and J.S. Becker, *Determination of $^{236}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotope ratio in contaminated environmental samples using different ICP-MS instruments*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry **17**, 958-964 (2002)

- [Bou02c] S.F. Boulyga and J.S. Becker, *Improvement of abundance sensitivity in a quadrupole-based ICP-MS instrument with a hexapole collision cell*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry **17**, 1202-1206 (2002)
- [Bra83] B.H. Bransden and C.J. Joachain, *Physics of atoms and molecules* (Longman, London, New York, 1983)
- [Bre71] L. Brewer, *Energies of the electronic configurations of the lanthanide and actinide neutral atoms*, Journal of the Optical Society of America **61**, 1101-1111 (1971)
- [Bür05] S. Bürger, J.V. Kratz, and N. Trautmann, *Isotope selective ultratrace analysis of plutonium by resonance ionization mass spectrometry*, Journal of Environmental Monitoring, *accepted for publication* (2005)
- [Bur88] C.E. Burkhardt, J.L. Libbert, J. Xu, J.J. Levethal, and J.D. Kelley, *Absolute measurement of photoionization cross sections of excited atoms : Application to determination of atomic beam densities*, Physical Review **A 38**, 5949-5952 (1988)
- [Bus61] F.v. Busch und W. Paul, *Über nichtlineare Resonanzen im elektrischen Massenfilter als Folge von Feldfehlern*, Zeitschrift für Physik **164**, 588-594 (1961)
- [Bus89] B.A. Bushaw, *High-resolution laser-induced ionization spectroscopy*, Progress in Analytical Spectroscopy **12**, 247-276 (1989)
- [Bus92] B.A. Bushaw, *Attogram measurement of rare isotopes by cw resonance ionization mass spectrometry*, in C.M. Miller, J.E. Parks (Eds.), *Resonance Ionization Spectroscopy 1992*, Institute of Physics Conference Series Number **128** (Institute of Physics Publishing, Bristol, Philadelphia, 1992)
- [Bus97] B.A. Bushaw, *Diode-laser-based resonance ionization mass spectrometric measurement of calcium isotopes*, Dissertation, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1997)
- [Bus98] B.A. Bushaw, W. Nörtershäuser, and K. Wendt, *Lineshapes and optical selectivity in high-resolution double-resonance ionization mass spectrometry*, Spectrochimica Acta Part B **54**, 321-332 (1998)
- [Bus01] B.A. Bushaw, W. Nörtershäuser, P. Müller, and K. Wendt, *Diode-laser-based resonance ionization mass spectrometry of the long-lived radionuclide Ca-41 with $< 10^{-12}$ sensitivity*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **247**, 351-356 (2001)
- [Bus03] B.A. Bushaw, W. Nörtershäuser, K. Blaum, and K. Wendt, *Studies of narrow autoionizing resonances in gadolinium*, Spectrochimica Acta Part B **58**, 1083-1095 (2003)
- [Cal91] E.L. Callis and R.M. Abernathy, *High-precision isotopic analyses of uranium and plutonium by total sample volatilization and signal integration*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes **103**, 93-105 (1991)
- [Car76] L.R. Carlson, J.A. Paisner, E.F. Worden, S.A. Johnson, C.A. May, and R.W. Solarz, *Radiative lifetimes, absorption cross section, and the observation of new high-lying odd levels of ^{238}U using multistep laser photoionisation*, Journal of the Optical Society of America **66**, 846-853 (1976)

- [Cha96] A.C. Chamberlain, *Emissions from Sellafield and activities in soil*, The Science of the Total Environment **177**, 259-280 (1996)
- [Chi79] W.J. Childs, O. Poulsen, and L.S. Goodman, *High-precision measurement of ^{235}U ground-state hyperfine structure by laser-RF double resonance*, Optics Letters **4**, 35-37 (1979)
- [Cho94] W.W. Chow, S.W. Koch, M. Sargent III, *Semiconductor-laser physics*, (Springer, Berlin, Heidelberg, 1994)
- [Cla29] P. Clausing, *Über die Strahlformung bei der Molekularströmung durch eine lange Röhre*, Physica **9**, 65-80 (1929)
- [Coh01] Coherent[®] Laser Division, *Operator's manual model MBR-110 single frequency Ti:Sapphire laser* (2001)
- [Con35] E.U. Condon and G.H. Shortley, *The theory of atomic spectra* (Cambridge University Press, Cambridge (MA), 1935)
- [Con87a] J.P. Connerade and A.M. Lane, *The interaction between a Rydberg series and a shape or giant resonance*, Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics **20**, L181-L186 (1987)
- [Con87b] J.P. Connerade and A.M. Lane, *q reversals in a Rydberg series caused by an interloper level*, Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics **20**, 1757-1769 (1987)
- [Con98] J.P. Connerade, *Highly excited atoms* (Cambridge University Press, Cambridge (MA), 1998)
- [Con84] J.G. Conway and E.F. Worden, *Isotope shift of uranium in the infrared region between 1817 and 5598 cm^{-1}* , Journal of the Optical Society of America **B 1**, 788-794 (1984)
- [Coo78] W.E. Cooke and T.F. Gallagher, *Dependence of Rydberg-state field-ionization thresholds on $|m_l|$* , Physical Review **A 17**, 1226-1228 (1978)
- [Cos82] A. Coste, R. Avril, P. Blancard, J. Chatelet, D. Lambert, J. Legre, S. Liberman, and J. Pinard, *New spectroscopic data on high-lying excited levels of atomic uranium*, Journal of the Optical Society of America **72**, 103-109 (1982)
- [Cow81] R.D. Cowan, *The theory of atomic structure and spectra* (University of California Press, Berkeley, Los Angeles (CA), 1981)
- [Dan03] P.R. Danesi, A. Bleise, W. Burkart, T. Cabianca, M.J. Campbell, M. Makarewicz, J. Moreno, C. Tuniz, and M. Hotchkis, *Isotopic composition and origin of uranium and plutonium in selected soil samples collected in Kosovo*, Journal of Environmental Radioactivity **64**, 121-131 (2003)
- [Daw69] P.H. Dawson and N.R. Whetten, *Non-linear resonances in quadrupole mass spectrometers due to imperfect fields. II. The quadrupole mass filter and the monopole mass spectrometer*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics **3**, 1-12 (1969)
- [Dem03] W. Demtröder, *Laser spectroscopy: basic concepts and instrumentation* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2003)

- [DeG02] W. DeGraffenreid and C.J. Sansonetti, *Reference lines in the optogalvanic spectra of uranium and thorium over the wavelength range 694 – 755 nm*, Journal of the Optical Society of America **B 19**, 1711-1715 (2002)
- [Don98] D.L. Donohue, *Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis*, Journal of Alloys and Compounds **271-273**, 11-18 (1998)
- [Don02] D.L. Donohue, *Strengthened nuclear safeguards*, Analytical Chemistry **74**, 28A-35A (2002)
- [Eic97] B. Eichler, S. Hübener, N. Erdmann, K. Eberhardt, H. Funk, G. Herrmann, S. Köhler, N. Trautmann, G. Passler, and F. Urban, *An atomic beam source for actinide elements: Concept and realization*, Radiochimica Acta **79**, 221-233 (1997)
- [Ell98] S.R. Elliott, P. Beiersdorfer, M.H. Chen, V. Decaux, and D.A. Knapp, *Measurements of the differences in the nuclear charge radii among uranium isotopes*, Physical Review **C 57**, 583-589 (1998)
- [Eng80] R. Engleman and B.A. Palmer, *Precision isotope shifts for the heavy elements. I. Neutral uranium in the visible and near infrared*, Journal of the Optical Society of America **70**, 308-317 (1980)
- [Ent03] J.A. Entwistle, A.G. Flowers, G. Nageldinger, and J.C. Greenwood, *Identification and characterization of radioactive 'hot' particles in Chernobyl fallout-contaminated soils: The application of two novel approaches*, Mineralogical Magazine **67**, 183-204 (2003)
- [Ent05] J.A. Entwistle, A.G. Flowers, J.C. Greenwood, A. Mellor, and G. Nageldinger, *Determination of selected actinides (U, Pm and Am) in Belarus soils using high resolution inductively coupled plasma mass and gamma spectrometry*, Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis **5**, 11-19 (2005)
- [Fah98] A.J. Fahey, *Measurements of dead time and characterization of ion counting systems for mass spectrometry*, Review of Scientific Instruments **69**, 1282-1288 (1998)
- [Fan61] U. Fano, *Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts*, Physical Review **124**, 1866-1878 (1961)
- [Fri99] I. Friberg, *Prediction of the relative activity levels of the actinides in a fallout from a nuclear reactor accident*, Applied Radiation and Isotopes **50**, 365-373 (1999)
- [Gag76] J.-M. Gagné, S. van Nguyen, J.-P. Saint-Dizier, and P. Pianarosa, *Isotope shift of ^{234}U , ^{236}U , ^{238}U in $U\text{I}(E)$* , Journal of the Optical Society of America **66**, 1415 (1976)
- [Gal77] T.F. Gallagher, L.M. Humphrey, W.E. Cooke, R.M. Hill, and S.A. Edelstein, *Field ionization of highly excited states of sodium*, Physical Review **A 16**, 1098-1108 (1977)
- [Gal88] T.F. Gallagher, *Rydberg atoms*, Reports on Progress in Physics **51**, 143-188 (1988)
- [Gal94] T.F. Gallagher, *Rydberg Atoms* (Press Syndicate of the University of Cambridge, Cambridge (MA), 1994)
- [Gan84] J. Ganz, M. Raab, H. Hotop, and J. Geiger, *Changing the Beutler-Fano profile of the $\text{Ne}(\text{Ns}')$ autoionizing resonances*, Physical Review Letters **53**, 1547-1550 (1984)

- [Gep00] C. Geppert, *Optimierung der Atomstrahlquelle und der Laser-Ionisationsregion für die resonante Laserionisations-Massenspektrometrie*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2000)
- [Gep05a] C. Geppert, P.G. Schumann, E. Denk, P. Müller, S.P.H.T. Freeman, N. Trautmann, T. Walczyk, T. Walczyk, K. Wendt, *Resonance ionization mass spectrometry on 41 calcium for osteoporosis studies*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, to be published (2005)
- [Gep05b] C. Geppert, *Resonanzionisation zum Nachweis und zur Erzeugung radioaktiver Ionenstrahlen: Vom hochselektiven Ultraspurennachweis zur selektiven on-line Laserionenquelle*, Dissertation, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2005)
- [Grü01] C. Grüning, *Spektroskopie und Ultraspurenanalyse von Plutonium mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Dissertation, Institut für Kernchemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2001)
- [Grü04] C. Grüning, G. Huber, P. Klopp, J.V. Kratz, P. Kunz, G. Passler, N. Trautmann, A. Waldek, and K. Wendt, *Resonance ionization mass spectrometry for ultratrace analysis of plutonium with a new solid state laser system*, International Journal of Mass Spectrometry **235**, 171-178 (2004)
- [Guy74] F. Guyon, J. Blaise, and J.-F. Wyart, *Parametric study of the low-lying odd configurations in the spectra of uranium, U I and U II*, Journal de Physique **35**, 929-933 (1974)
- [Häs04] W. Hässelbarth, *BAM-Leitfaden zur Ermittlung von Messunsicherheiten bei quantitativen Prüfergebnissen*, Bundesanstalt für Materialprüfung (2004)
- [Hei76] U. Heinzmann, H. Heuer, and J. Kessler, *Evidence for new minima in photoionization cross section obtained by spin-polarization measurements*, Physical Review Letters **36**, 1444-1447 (1976)
- [Hod92] N. Hodgson und H. Weber, *Optische Resonatoren* (Springer, Berlin, Heidelberg, 1992)
- [Hon69] R.E. Honig and D.A. Kramer, *Vapor pressure data for the solid and liquid elements*, RCA Review **30**, 285-305 (1969)
- [Hot00] M.A.C. Hotchkis, D. Child, D. Fink, G.E. Jacobsen, P.J. Lee, N. Mino, A.M. Smith, and C. Tuniz, *Measurement of ^{236}U in environmental media*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **B 172**, 659-665 (2000)
- [Hur88] G.S. Hurst and M.G. Payne, *Principles and applications of resonance ionisation spectroscopy* (Adam Hilger, Bristol, 1988)
- [Itu92] L. Iturbe, *Identification of ^{236}U in commercially available uranium compounds by alpha particle spectrometry*, Applied Radiation and Isotopes **43**, 817-818 (1992)
- [Jan76] G.S. Janes, I. Itzkan, C.T. Pike, R.H. Levy, and L. Levin, *Two-photon laser isotope separation of atomic uranium: Spectroscopic studies, excited-state lifetimes, and photoionization cross sections*, IEEE Journal of Quantum Electronics **QE-12**, 111-120 (1976)
- [Jud85] B.R. Judd, *Complex atomic spectra*, Reports on Progress in Physics **48**, 907-954 (1985)

- [Ket03] M.E. Ketterer, K.M. Hafer, C.L. Link, C.S. Royden, and W. Hartsock, *Anthropogenic U-236 at Rocky flats, Ashtabula River Harbor, and Mersey Estuary: Three case studies by sector inductively coupled plasma mass spectrometry*, *Journal of Environmental Radioactivity* **67**, 191-206 (2003)
- [Kin79] W.H. King, *Isotope shift and configuration interaction in U I*, *Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics* **12**, 383-386 (1979)
- [Kin84] W.H. King, *Isotope shifts in atomic spectra* (Plenum Press, New York, 1984)
- [Kir88] G. Kirchner and C.C. Noack, *Core history and nuclide inventory of the Chernobyl core at the time of accident*, *Nuclear Safety* **29**, 1-5 (1988)
- [Kle83] D. Kleppner, M.G. Littman, and M.L. Zimmerman, in R.F. Stebbings and F.B. Dunning (Eds.), *Rydberg States of Atoms and Molecules* (Cambridge University Press, Cambridge, New York, 1983)
- [Kra04] S. Kraft, V. Andrianov, A. Bleile, P. Egelhof, R. Golser, A. Kiseleva, O. Kiselev, W. Kutschera, J.P. Meier, A. Priller, A. Shrivastava, P. Steier, and C. Vockenhuber, *First application of calorimetric low-temperature detectors in accelerator mass spectrometry*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **520**, 63-66 (2004)
- [Kun04] P. Kunz, *Resonanzionisations-Massenspektrometrie mit gepulsten und kontinuierlichen Lasern an Plutonium*, Dissertation, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2004)
- [Kus00] A. Kuschnick, *Frequenzkalibration zur mehrstufigen Resonanzionisation*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2000)
- [Kut05] W. Kutschera, *Progress in isotope analysis at ultra-trace level by AMS*, *International Journal of Mass Spectrometry* **242**, 145-160 (2005)
- [Lan58] A.M. Lane and R.G. Thomas, *R-Matrix theory of nuclear reactions*, *Reviews of Modern Physics* **30**, 257-353 (1958)
- [Lan84] A.M. Lane, *Photoionisation through isolated Rydberg states interacting with a broad state*, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **17**, 2213-2225 (1984)
- [Lan85] A.M. Lane, *Variation in cross section fluctuations arising from a Rydberg series interacting with a broad level*, *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics* **18**, 2339-2356 (1985)
- [Leo94] W.R. Leo, *Techniques for nuclear and particle physics experiments. A how-to approach* (Springer, Berlin, New York, 1994)
- [Let87] V.S. Letokhov, *Laser photoionization spectroscopy* (Academic Press, Orlando, 1987)
- [Lew87] R.V. Lewis and K.L. Peterson, *Spectral classification of uranium I energy levels using pattern-recognition techniques*, *Physical Review A* **35**, 1119-1127 (1987)
- [Lit78a] M.G. Littman, M.M. Kash, and D. Kleppner, *Field-ionization processes in excited atoms*, *Physical Review Letters* **41**, 103-107 (1978)

- [Lit78b] M.G. Littmann, H.J. Metcalf, *Specially narrow pulsed dye laser without beam expander*, Applied Optics **17**, 2224-2227 (1978)
- [Lu03] Z.-T. Lu and K.D.A. Wendt, *Laser-based methods for ultrasensitive trace-isotope analyses*, Review of Scientific Instruments **74**, 1169-1179 (2003)
- [Luj02] G. Lujanienė, A. Plukis, V. Remeikis, D. Jankūnaite, and B.I. Ogorodnikov, *Study of ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu and ^{241}Am behaviour in the Chernobyl soil*, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry **251**, 59-68 (2002)
- [Mag87] V.K. Mago, B. Lal, A.K. Ray, R. Kapoor, S.D. Sharma, and P.R.K. Rao, *Two-colour three-step photoionisation of uranium*, Journal of Physics B : Atomic and Molecular Physics **20**, 6021-6030 (1987)
- [Mac92] K.B. MacAdam, A. Steinbach, C. Wieman, *A narrow-band tunable diode laser system with grating feedback, and a saturated absorption spectrometer for Cs and Rb*, American Journal of Physics **60**, 1098-1111 (1992)
- [Mar01] O.J. Marsden, F.R. Livens, J.P. Day, L.K. Fifield, and P.S. Goodall, *Determination of U-236 in sediment samples by accelerator mass spectrometry*, Analyst **126**, 663-636 (2001)
- [McL88] V. McLane, C.L. Dunford, and P.F. Rose, *Neutron cross-sections, Volume 2, Neutron cross-section curves* (Academic Press, New York, 1988)
- [McL03] J.P. McLaughlin, L.L. Vintró, K.J. Smith, P.I. Mitchell, and Z.S. Zunic, *Actinide analysis of a depleted uranium penetrator from a 1999 target site in southern Serbia*, Journal of Environmental Radioactivity **64**, 155-165 (2003)
- [Mil88] P.W. Milloni and J.H. Eberly, *Lasers* (Wiley, New York, 1988)
- [Mir79] E. Miron, R. David, G. Erez, S. Lavi, and L.A. Levin, *Laser Spectroscopy of U using stepwise excitation and fluorescence detection*, Journal of the Optical Society of America **69**, 256-264 (1979)
- [Mir01] V.P. Mironov, *Destruction of fuel particles from the Chernobyl fallout on the territory of Belarus*, in M.V. Frontasyeva (Ed.), *Radionuclides and heavy metals in environment* (Kluwer Academic Publishers, 2001)
- [Mir02] V.P. Mironov, J.L. Matusevich, V.P. Kudrjashov, S.F. Boulyga, and J.S. Becker, *Determination of irradiated reactor uranium in soil samples in Belarus using ^{236}U as irradiated uranium tracer*, Journal of Environmental Monitoring **4**, 997-1002 (2002)
- [Miy00] M. Miyabe, M. Oba, and I. Wakaida, *Highly excited odd-parity levels of atomic uranium*, Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics **33**, 4957-4972 (2000)
- [Miy01] M. Miyabe, M. Oba, and I. Wakaida, *Isotope shift measurement for high-lying energy levels of atomic uranium by resonance ionization mass spectrometry*, Journal of the Physical Society of Japan **70**, 1315-1320 (2001)
- [Miy02] M. Miyabe, C. Geppert, M. Oba, I. Wakaida, and K. Wendt, *Total angular momenta of even-parity autoionizing levels and odd-parity high-lying levels of atomic uranium*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **35**, 3865-3877 (2002)

- [Mon98] A. Montaser, *Inductively coupled plasma mass spectrometry* (Wiley-VCH, New York, 1998)
- [Mül01] P. Müller, B.A. Bushaw, K. Blaum, S. Diel, C. Geppert, A. Nähler, N. Trautmann, W. Nörtershäuser, and K. Wendt, *^{41}Ca ultratrace determination with isotopic selectivity $> 10^{12}$ by diode-laser-based RIMS*, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry **370**, 508-512 (2001)
- [Mül04] P. Müller, *Ultrapurennachweis von ^{41}Ca mittels hochauflösender Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Dissertation, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2004)
- [Nea02] *Assessment of radiological and health impacts, 2002 Update of Chernobyl: Ten Years On*, Nuclear Energy Agency, Organisation for Economic Co-Operation and Development (2002)
- [Nör99] W. Nörtershäuser, *Theoretische Beschreibung und Realisation der mehrstufigen Resonanzionisation von Calcium für die hochselektive Spurenanalyse*, Dissertation, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1999)
- [Nun98] M. Nunnemann, N. Erdmann, H.-U. Hasse, G. Huber, J.V. Kratz, A. Mansel, G. Passler, N. Trautmann, and A. Waldek, *Trace analysis of plutonium in environmental samples by resonance ionization mass spectroscopy (RIMS)*, Journal of Alloys and Compounds **271**, 45-48 (1998)
- [Nyg75] K.J. Nygaard, R.E.j. Hebner, J.D. Jones, and R.J. Corbin, *Photoionization of the $6^2P_{3/2,1/2}$ fine-structure levels in cesium*, Physical Review **A 12**, 1440-1447 (1975)
- [Oba02] M. Oba, K. Akaoka, M. Miyabe, and I. Wakaida, *Isotope shift and hyperfine structure of the highly excited atomic uranium*, European Physical Journal **D 21**, 255-260 (2002)
- [Och00] *Chernobyl: A continuing catastrophe*, United Nations Office for the Coordination of Humanitarian Affairs (OCHA) (2000)
- [Ogu98] K. Ogura and T. Shibata, *Observation of isotope shift in autoionization levels of uranium atom*, Japanese Journal of Applied Physics **37**, L1403-L1405 (1998)
- [Pal80] B.A. Palmer, R.A. Keller, and R.J. Engleman, *An atlas of uranium emission intensities in a hollow cathode discharge*, Report LA-8251-MS, Los Alamos Scientific Laboratory (1980)
- [Pas97] G. Passler, N. Erdmann, H.-U. Hasse, G. Herrmann, G. Huber, S. Köhler, J.V. Kratz, A. Mansel, M. Nunnemann, N. Trautmann, and A. Waldek, *Application of laser mass spectrometry for trace analysis of plutonium and technetium*, Kerntechnik **62**, 85 (1997)
- [Pas99] G. Passler, M. Nunnemann, G. Huber, R. Deissenberger, N. Erdmann, S. Köhler, J.V. Kratz, N. Trautmann, A. Waldek, and J. R. Peterson, *Determination of the first ionization potential of nine actinide elements by resonance ionization mass spectrometry*, in J.C. Vickerman, I. Lyon, N.P. Lockyer, J.E. Parks (Eds.), *Resonance Ionization Spectroscopy 1998*, AIP Conference Proceedings vol. **454** (New York, 1999)
- [Pau55] W. Paul und M. Raether, *Das elektrische Massenfilter*, Zeitschrift für Physik **140**, 262-273 (1955)

- [Pau58] W. Paul, H.P. Reinhard, und v.U. Zahn, *Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner*, Zeitschrift für Physik **152**, 143-182 (1958)
- [Pau00] M. Paul, D. Berkovits, I. Ahmad, F. Borasi, J. Caggiano, C.N. Davids, J.P. Greene, B. Harss, A. Heinz, D.J. Henderson, W. Henning, C.L. Jiang, R.C. Pardo, K.E. Rehm, R. Rejoub, D. Seweryniak, A. Sonzogni, J. Uusitalo, and R. Vondrasek, *AMS of heavy elements with an ECR ion source and the ATLAS linear accelerator*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **B 172**, 688-692 (2000)
- [Pay94] M.G. Payne, L. Deng, and N. Thonnard, *Applications of resonance ionization mass spectrometry*, Review of Scientific Instruments **65**, 2433-2458 (1994)
- [Pet99] A. Petit, *Fine structure parametric analysis of the $f^3 ds^2 + f^3 d^2 s$ configurations in U I*, European Physical Journal **D 6**, 157-170 (1999)
- [Pet96] E. Petridou, D. Trichopoulos, N. Dessypris, V. Flytzani, S. Haidas, M. Kalmanti, D. Koliouskas, F. Kosmidis, F. Piperopoulou, and F. Tzortzatou, *Infant leukaemia after in utero exposure to radiation from Chernobyl*, Nature **382**, 352-353 (1996)
- [Pfe98] G. Pfennig, H. Klewe-Nebenius, und W. Seelmann-Eggebert, *Karlsruher Nuklidkarte* (Forschungszentrum Karlsruhe, Haberbeck, Lage, 1998)
- [Pie05a] Piezomechanik GmbH, *Piezo-Mechanics: An introduction* (2005)
- [Pie05b] Piezomechanik GmbH, *Current/charge control amplifiers for piezo actuators: The innovative approach for dynamic control of piezo motion (position, speed, acceleration)*, Datasheet (2005)
- [Pon96] R.B. Pond and J.E. Matos, *Nuclear mass inventory, photon dose rate and thermal decay heat of spent research reactor fuel assemblies*, Report ANL/RERTR/TM-26, Argonne National Laboratory (1996)
- [Pöl03] R. Pöllänen, T.K. Ikäheimonen, S. Klemola, V.-P. Vartti, K. Vesterbacka, S. Ristonmaa, T. Honkamäa, P. Sipilä, I. Jokelainen, A. Kosunen, R. Zilliacus, M. Kettunen, and M. Hokkanen, *Characterisation of projectiles composed of depleted uranium*, Journal of Environmental Radioactivity **64**, 133-142 (2003)
- [Pre80] D.R. Preuss and J.L. Gole, *Three-stage birefringent filter tuning smoothly over the visible region: theoretical treatment and experimental design*, Applied Optics **19**, 702-710 (1980)
- [Rae06] S. Raeder, *Hochauflösende Resonanzionisations-Massenspektrometrie zum Spurennachweis von ^{236}U* , Diplomarbeit (in Vorbereitung), Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2006)
- [Raj77] K. Rajnak and M. Fred, *Correlation of isotope shifts with $|\psi(0)|^2$ for actinide configurations*, Journal of the Optical Society of America **67**, 1314-1323 (1977)
- [Ram69] N.F. Ramsey, *Molecular Beams* (Clarendon Press, Oxford, 1969)
- [Ray90] A.K. Ray, V.K. Mago, B. Lal, and P.R.K. Rao, *New odd-parity Rydberg and autoionisation levels in uranium I*, Journal of the Optical Society of America **B 7**, 145-151 (1990)

- [Ric95] L. Ricci, M. Weidemüller, T. Esslinger, A. Hemmerich, C. Zimmermann, V. Vuletic, W. König, and T.W. Hänsch, *A compact grating-stabilized diode laser system for atomic physics*, Optics Communications **117**, 541-549 (1995)
- [Ric99a] S. Richter, A. Alonso, R. Wellum, and P.D.P. Taylor, *The isotopic composition of commercially available uranium chemical reagents*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry **14**, 889-891 (1999)
- [Ric99b] S. Richter, A. Alonso, W. De Bolle, R. Wellum, and P.D.P. Taylor, *Isotopic "fingerprints" for natural uranium ore samples*, International Journal of Mass Spectrometry **193**, 9-14 (1999)
- [Ros95] K.J. Ross and B. Sonntag, *High temperature metal atom beam sources*, Review of Scientific Instruments **66**, 4409-4433 (1995)
- [Sal98] B. Salbu, T. Krekling, and D.H. Oughton, *Characterisation of radioactive particles in the environment*, Analyst **123**, 843-849 (1998)
- [San84] C.J. Sansonetti and K.-H. Weber, *Reference lines for dye-laser wave-number calibration in the optical spectra of uranium and thorium*, Journal of the Optical Society of America **B 1**, 361-365 (1984)
- [Sar74] M. Sargent, M.O. Scully, and W.E. Lamb, *Laser Physics* (Addison-Wesley, Reading (MA), 1974)
- [Sán92] A.M. Sánchez, F.V. Tomé, J.D. Bejarano, and M.J. Vargas, *A rapid method for determination of the isotopic composition of uranium samples by alpha spectrometry*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **A 313**, 219-226 (1992)
- [Sch01] P. Schumann, *Entwicklung, Aufbau und Test eines leistungsverstärkten Halbleiterlaser für die resonante Laserionisations-Massenspektrometrie*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2001)
- [Sch04] A. Schmitt, *Hochauflösende Resonanzionisationsspektroskopie an Samarium und Gadolinium*, Dissertation, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2004)
- [Sch05] P.G. Schumann, K.D.A. Wendt, B.A. Bushaw, *High-resolution triple-resonance autoionization of uranium isotopes*, Spectrochimica Acta Part B, *accepted for publication* (2005)
- [Shi00] G. Shi, H. Du, S. Wang, C. Jin, and Z. Li, *New high-lying odd-parity excited levels of atomic uranium*, Journal of the Optical Society of America **B 17**, 103-106 (2000)
- [Sho67] B.W. Shore, *Scattering theory of absorption-line profiles and refractivity*, Reviews of Modern Physics **39**, 439-462 (1967)
- [Sho90] B.W. Shore, *The theory of coherent atomic excitation* (Wiley, New York, 1990)
- [Sie86] A.E. Siegman, *Lasers* (University Science Books, Mill Valley (CA), 1986)
- [Smi00] J.T. Smith, R.N.J. Comans, N.A. Beresford, S.M. Wright, B.J. Howard, and W.C. Camplin, *Chernobyl's legacy in food and water*, Nature **405**, 141 (2000)

- [Smy91] M.H.C. Smyth, L.W. Green, F.C. Sopchyshyn, and P.K. Leeson, *Identification of new high-lying odd energy levels of uranium by resonance ionisation mass spectrometry*, Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics **24**, 4887-4900 (1991)
- [Sna75] B.B. Snavely, R.W. Solarz, and S.A. Tuccio, *Separation of uranium isotopes by selective photoionization*, in S. Haroche (Ed.), *Proceedings of the Second International Conference on Laser Spectroscopy* (Springer, Berlin, 1975)
- [Sob91] I.I. Sobel'man, *Atomic spectra and radiative transitions* (Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1991)
- [Sol76] R.W. Solarz, C.A. May, L.R. Carlson, E.F. Worden, S.A. Johnson, J.A. Paisner, and L.J.J. Radziemski, *Detection of Rydberg states in atomic uranium using time-resolved stepwise laser photionisation*, Physical Review **A 14**, 1129-1136 (1976)
- [Ste75] R.F. Stebbings, C.J. Latimer, W.P. West, F.B. Dunning, and T.B. Cook, *Studies of xenon atoms in high Rydberg states*, Physical Review **A 12**, 1453-1458 (1975)
- [Ste02] P. Steier, R. Golser, W. Kutschera, V. Liechtenstein, A. Priller, A. Valenta, and C. Vockenhuber, *Heavy ion AMS with a small accelerator*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **B 188**, 283-287 (2002)
- [Sut04] M. Suter, *25 years of AMS - a review of recent developments*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **B 223**, 139-148 (2004)
- [Syn00] H.-A. Synal, S. Jacob, and M. Suter, *The PSI/ETH small radiocarbon dating system*, Nuclear Instruments and methods in physics research **B 172**, 1-7 (2000)
- [Tan88] C.E. Tanner and C. Wieman, *Precision measurement of the hyperfine structure of the $^{133}\text{Cs } 6P_{3/2}$ State*, Physical Review **A 38**, 1616-1617 (1988)
- [Tay95] P.D.P. Taylor, P. De Bièvre, A.J. Walder, and A. Entwistle, *Validation of the analytical linearity and mass discrimination correction model exhibited by a multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer by means of a set of synthetic uranium isotope mixtures*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry **10**, 395-398 (1995)
- [Thi01] M. Thirlwall, *Inappropriate tail corrections can cause large inaccuracy in isotope ratio determination by MC-ICP-MS*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry **16**, 1121-1125 (2001)
- [Tie05] D. Tiedemann, *Einsatz der Quantenoptik zur transversalen, isotopenselektiven Laserkühlung für die hochauflösende Resonanzionisations-Massenspektrometrie*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2005)
- [Tom89] F.V. Tomé and A.M. Sánchez, *A simple method of analysing alpha spectra of environmental natural uranium samples*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **A 276**, 289-296 (1989)
- [Tun98] C. Tuniz, R. Bird, J. Klein, and G. Herzog, *Accelerator mass spectrometry: ultrasensitive analysis for global Science* (CRC, Boca Raton (FA), 1998)
- [Uns00] *Exposures and effects of the Chernobyl accident, Annex J of the UNSCEAR 2000 Report* Sources and effects of ionizing radiation, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (2000)

- [vCa95] P. van Calsteren and J.P. Schwieters, *Performance of a Thermal Ionisation mass spectrometer with a deceleration lens system and post-deceleration detector selection*, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes **146/147**, 119-129 (1995)
- [Wen97] K. Wendt, G.K. Bhowmick, B.A. Bushaw, G. Herrmann, J.V. Kratz, J. Lantsch, P. Müller, W. Nörtershäuser, E.W. Otten, R. Schwalbach, U.-A. Seibert, N. Trautmann, and A. Waldek, *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] K. Wendt, *Auflösung, Selektivität und Effizienz - Lasermassenspektrometrie in der Atomspektroskopie und Ultraspurenanalyse*, Habilitationsschrift, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (1998)
- [Wen99] K. Wendt, K. Blaum, B.A. Bushaw, C. Grüning, R. Horn, G. Huber, J.V. Kratz, P. Kunz, P. Müller, W. Nörtershäuser, M. Nunnemann, G. Passler, A. Schmitt, N. Trautmann, and A. Waldek, *Recent developments in and applications of resonance ionization mass spectrometry*, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry **364**, 471-477 (1999)
- [Wie91] C.E. Wieman, L. Hollberg, *Using diode lasers for atomic physics*, Review of Scientific Instruments **62**, 1-20 (1991)
- [Wig46] E.P. Wigner, *Resonance reactions and anomalous scattering*, Physical Review **70**, 15-33 (1946)
- [Wig48] E.P. Wigner, *On the behaviour of cross Sections near thresholds*, Physical Review **73**, 1002-1009 (1948)
- [Wil02] K. Will, *Entwicklung einer Ionenoptik zur Untergrundreduzierung bei der resonanten Laserionisations-Massenspektrometrie*, Diplomarbeit, Institut für Physik, Johannes Gutenberg-Universität Mainz (2002)
- [Wor79] D.J.H. Wort, C.G. Brown, and R.D. Plumbe, *The hyperfine structure of $4 eV$ odd levels in uranium*, Journal of Physics E: Scientific Instruments **12**, 829-832 (1979)
- [Zha94] X.-L. Zhao, M.-J. Nadeau, L.R. Kilius, and A.E. Litherland, *The first detection of naturally-occurring ^{236}U with accelerator mass spectrometry*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **B 92**, 249-253 (1994)
- [Zha97] X.-L. Zhao, L.R. Kilius, A.E. Litherland, and T. Beasley, *AMS measurement of the environmental $U-236$ - Preliminary Results and Perspectives*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research **B 126**, 297-300 (1997)
- [Zha98] W.Z. Zhao, J.E. Simsarian, L.A. Orozco, and G.D. Sprouse, *A computer-based digital feedback control of frequency drift of multiple lasers*, Review of Scientific Instruments **69**, 3737-3740 (1998)
- [Zor04] M.V. Zoriy, L. Halicz, M.E. Ketterer, C. Pickhardt, P. Ostapczuk, and J.S. Becker, *Reduction of UH^+ formation for $U-236/U-238$ isotope ratio measurements at ultratrace level in double focusing sector field ICP-MS using D_2O as solvent*, Journal of Analytical Atomic Spectrometry **19**, 362-367 (2004)

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschreibt die Entwicklung, den Aufbau und die Erprobung eines neuartigen lasermassenspektrometrischen Nachweises des Ultraspurenisotops ^{236}U . Das Nuklid ^{236}U wird vorwiegend in Kernreaktoren durch Neutroneneinfang aus ^{235}U gebildet und dient damit als Schlüsselisotop zur Unterscheidung anthropogenen Urans von natürlichem Uranvorkommen. Mit seinem Nachweis wird die Untersuchung der Migration von Kernbrennstoff in der Umwelt und die Beantwortung kritischer Fragen in der nuklearen Forensik ermöglicht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Verfahren der hochauflösenden Resonanzionisations-Massenspektrometrie auf die Anforderungen des selektiven Nachweises von Uran-Isotopen angepasst. Wesentliche Schritte waren hierbei die Untersuchung einer effizienten Atomisation von Uran-Proben, die Identifikation atomarer und autoionisierender Zustände für eine resonante Anregungsleiter, die vollständige Spezifikation der Anregungsleiter für alle Uran-Isotope und schließlich die Umsetzung der Erkenntnisse in ein analytisches Messverfahren. Die optische Selektivität des Verfahrens konnte durch Dichtematrixrechnungen zu ca. 14 Größenordnungen abgeschätzt werden; die Nachweisgrenze des Verfahrens für das Isotopenverhältnis $^{236}\text{U} / ^{238}\text{U}$ ist dabei gegenwärtig durch Untergrund begrenzt und beträgt ca. $3 \cdot 10^{-8}$. Mit diesen Spezifikationen konnte die Linearität und Präzision des Nachweisverfahrens über einen dynamischen Bereich von vier Größenordnungen nachgewiesen werden.

Abstract

Within this thesis, the development, set-up and test of a novel laser based detection technique for the ultra trace isotope ^{236}U is presented. ^{236}U is formed predominantly by neutron capture of ^{235}U in nuclear reactors or explosions. Therefore, it can be considered as the key isotope to distinguish anthropogenic uranium from the natural abundance of uranium. With sensitive detection of ^{236}U , studies of nuclear fuel migration in the environment are feasible and undeclared handling of nuclear material can be revealed. Within this work, the method of high resolution resonance ionization mass spectrometry was adapted for the detection of uranium isotopes. Major steps of the work concerned the investigation of efficient atomization methods for uranium samples, spectroscopy of atomic and autoionizing states to construct a resonant ionization path, complete specification of the excitation path including all isotopes, and finally the realization of an analytic measurement procedure. Optical selectivity of the method was estimated using density matrix calculations to exceed 14 orders of magnitude; however, the detection of isotope ratios $^{236}\text{U} / ^{238}\text{U}$ is currently background-limited at about $3 \cdot 10^{-8}$. With these specifications, linearity and precision of the method over more than four orders of magnitude have been demonstrated.