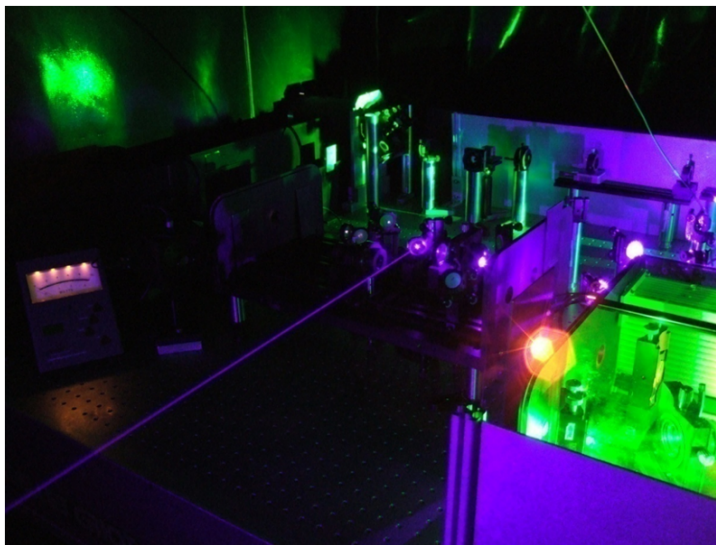


Entwicklung von Ionenquellen zur Optimierung von Selektivität und Effizienz bei der resonanten Laserionisation



Dissertation zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Fabio Schwellnus

Institut für Physik
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

16. März 2010

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Entwicklungen zur Optimierung von Selektivität und Effizienz von Resonanzionisations-Laserionenquellen vorgestellt. Mit der Perspektive auf die Anwendungen radioaktiver Ionenstrahlen in der Grundlagenforschung sowie auf Fragestellungen in der Ultrapurenanalytik wurden verschiedene Methoden entwickelt und erprobt: Auf Seiten der Grundlagenforschung wurden zwei komplementäre Ansätze, die Konstruktion von Ionenquellen aus Materialien niedriger Austrittsarbeit und die Weiterentwicklung der Laserionenquelle und -falle LIST umgesetzt. Hierdurch konnte die Selektivität der Resonanzionisation in off-line Tests um einige Größenordnungen verbessert werden. Für die Ultrapurenanalytik wurden speziell angepasste, hocheffiziente Ionenquellen entwickelt. Mit diesen Ionenquellen wurde für die Resonanzionisation von Gallium eine Ionisationseffizienz von 67 % demonstriert, für den Ultrapurennachweis des im Zusammenhang der nuklearen Endlagerung wichtigen Radioisotops ^{99g}Tc wurde auf dieser Grundlage eine Nachweisgrenze von weniger als 10^6 Atomen gezeigt.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	vii
Abbildungsverzeichnis	ix
I. Grundlagen	1
1. Einleitung	3
1.1. Radioaktive Ionenstrahlen in der Grundlagenforschung	5
1.2. Ultraspurenbestimmung von Technetium	7
2. Theoretische Grundlagen	9
2.1. Licht-Atom Wechselwirkung und Resonanzionisation	9
2.1.1. Licht-Atom Wechselwirkung	9
2.1.2. Sättigungsleistung und Sättigungsverbreiterung	13
2.1.3. Linienprofile	15
2.1.4. Mechanismen der Photoionisation	16
2.2. Atomstrahlquellen und Oberflächenionisation	19
2.2.1. Effusion in dünnen Kanälen	19
2.2.2. Thermische Ionisation an Oberflächen	21
2.2.3. Thermisches Plasma	22
2.3. Lineare Quadrupolstrukturen	24
2.3.1. Bewegungsgleichungen im zweidimensionalen Quadrupolfeld	25
2.3.2. Quadrupolmassenfilter und lineare Paulfalle	26
2.3.3. Effektives Potential und Speichervolumen	30
2.3.4. Abweichungen vom idealen Quadrupolfeld	31
2.4. Emittanz und Phasenraumvolumen	32
3. Experimenteller Aufbau und Techniken	35
3.1. Ti:Saphir-Lasersystem	35
3.1.1. Nd:YAG Pumplaser	35
3.1.2. Abstimmbarer Ti:Saphir-Laser	35
3.1.3. Frequenzvervielfachungseinheit	37
3.2. RISIKO Massenseparator	39
3.2.1. Ionen- und Atomstrahlquelle	39
3.2.2. Ionenoptik, Separatormagnet und Ionennachweis	41

3.3.	ISOLDE off-line Massenseparator	42
3.4.	Experimentelle Techniken	43
3.4.1.	Effizienzmessung	43
3.4.2.	Wellenlängenscan	45
3.4.3.	Bestimmung der Sättigungsleistung	46
II. Erzeugung radioaktiver Ionenstrahlen		49
4.	Materialstudien	51
4.1.	Experimenteller Aufbau	52
4.1.1.	Technische Ausführung der Ionenquellen	52
4.1.2.	Resonanzionisation des Testelementes	53
4.2.	Resultate der off-line Studie	54
4.2.1.	Ionisationseffizienz	54
4.2.2.	Selektivität	56
4.2.3.	Effizienz der Oberflächenionisation	58
4.2.4.	Zeitstruktur des Laserionensignals	59
4.2.5.	On-line Ergebnisse	60
4.3.	Weiterführende Entwicklungen	64
5.	Die Laserionenquelle und -falle LIST	67
5.1.	Darstellung des Entwicklungsprozesses	68
5.1.1.	Entwicklung des ersten Fallenprototypen	69
5.1.2.	Experimentelle Optimierung	71
5.2.	Zielsetzung im Rahmen dieser Arbeit	74
5.3.	Experimenteller Aufbau der LIST	75
5.4.	Simulationsrechnungen	76
5.4.1.	Berechnung von Atomtrajektorien	76
5.4.2.	Winkelverteilung des austretenden Atomstrahls	78
5.4.3.	Abschätzung der maximalen Ionisationseffizienz für LIST und RILIS	80
5.4.4.	Berechnung von Ionentrajektorien	83
5.5.	Experimentelle Ergebnisse	91
5.5.1.	Bei ISOLDE off-line gewonnene Resultate	91
5.5.2.	Aufbau und Funktionsprinzip des RF-Generators	96
5.5.3.	Am RISIKO-Massenseparator gewonnene Resultate	97
III. Ultrapurenalyse an Technetium		109
6.	Optimierung von Ionenquellen zur Ultrapurenanalytik	111
6.1.	Experimenteller Aufbau	111
6.2.	Experimentelle Resultate	112

6.2.1. Studien mit einer Tantalquelle an Gallium	112
6.2.2. Entwicklung der Spurenanalytik an Technetium	116
6.3. Optimierung der Ionenquelle	119
6.3.1. Ionisationseffizienz und Nachweisgrenze	123
6.4. Vorschläge zur Optimierung des Verfahrens	125
IV. Zusammenfassung und Ausblick	127
7. Erzeugung radioaktiver Ionenstrahlen	129
7.1. Quellenmaterialien niedriger Austrittsarbeit	129
7.2. Laserionenquelle und -falle LIST	130
8. Ultrapurenanalyse an Technetium	135
V. Anhang	137
A. Zusätzliche Graphen zu Kapitel 4	139
B. Zusätzliches Material zu Kapitel 5	141
C. Alternatives Anregungsschema für Gallium	143
C.1. Anregungsschema	143
C.2. Sättigungsmessung und Linienform	144
C.3. Ionisationseffizienz	146
D. Zusätzliche Graphen zu Kapitel 6	149
Literaturverzeichnis	151
Danksagung	161
Lebenslauf	163

Tabellenverzeichnis

4.1.	Theoretische Effizienzen der Oberflächenionisation	52
4.2.	Ionisationsffizienz verschiedener Quellenmaterialien	55
4.3.	Effizienz der Oberflächenionisation versch. Ionenquellen	58
4.4.	Selektivität der Resonanzionisation von ^{142}Nd	61
4.5.	Beta-Aktivität und Produktionsraten von ^{139}Pm und ^{139}Sm	62
5.1.	Angestrebte Leistungsdaten der LIST	68
5.2.	Charakteristika der LIST 2006	71
5.3.	Charakteristika der LIST 2007	74
5.4.	Ionisationseffizienzen der LIST in verschiedenen Betriebsmodi . . .	104
6.1.	Ionisationseffizienz von Gallium	113
6.2.	Massenverteilung von Titandimeren	121
6.3.	Nachweisgrenzen von Technetium	125
7.1.	Zusammenfassung des Entwicklungsprozesses der LIST	131

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Beispiel für gedämpfte Rabi-Oszillationen	13
2.2.	Sättigung und Sättigungsverbreiterung	14
2.3.	Mechanismen der Resonanzionisation	17
2.4.	Strahlformung von Molekularstrahlen	21
2.5.	Plasmapotential einer zylindrischen Ionenquelle	24
2.6.	Stabilitätsbereiche des linearen Quadrupols	27
2.7.	Funktionsprinzip des Quadrupolmassenfilters	28
2.8.	Schema der linearen Paulfalle	29
2.9.	Ionentrajektorien im Quadrupolfeld	30
2.10.	Emittanzellipse eines Ionenstrahls	33
3.1.	Ti:Saphir-Laser mit Lyotfilter und Etalon	36
3.2.	Ti:Saphir-Laser mit Gitterresonator	37
3.3.	Durchstimmbereich des Ti:Saphir-Lasersystems	38
3.4.	Frequenzvervielfachungseinheit	38
3.5.	RISIKO off-line Massenseparator	39
3.6.	Schematische Darstellung der Ionenquelle	40
3.7.	Ionenoptik des RISIKO-Massenseparators	42
3.8.	ISOLDE off-line Massenseparator	42
3.9.	Beispiel einer Effizienzmessung	44
3.10.	Beispiel eines Wellenlängenscans	45
3.11.	Beispiel einer Sättigungsmessung	47
4.1.	Schematische Darstellung der verwendeten Ionenquellen	53
4.2.	Anregungsschema für Gallium	54
4.3.	Selektivität in Abhängigkeit der Quellentemperatur	57
4.4.	Zeitstruktur von W(BaOSrO)- und GdB ₆ -Ionenquellen	59
4.5.	Gammaspektren bei A = 139 u	63
4.6.	Gammaspektren bei A = 139 u	63
4.7.	Ansatz zur Optimierung der Ionenquellen	65
5.1.	Darstellung des Funktionsprinzips der LIST	67
5.2.	Axialer Potentialverlauf und Ionenpulse der LIST 1	70
5.3.	Schematischer Querschnitt der LIST-Prototypen	73
5.4.	Schematische Darstellung der LIST	76
5.5.	Schematische Darstellung der Simulation von Atomtrajektorien	77
5.6.	Winkelverteilung im Atomstrahl	79
5.7.	Experimentelle und theoretische Absorptionskurve	80

5.8.	Maximale Ionisationseffizienzen von LIST und RILIS	82
5.9.	Ionisationseffizienzen in Abhängigkeit der Quellenlänge	83
5.10.	Simion Modell der LIST	84
5.11.	Transmission und Effizienz bei verkippter Atomstrahlquelle	85
5.12.	Berechnete Zeitstrukturen der LIST	88
5.13.	Berechneter Einfluß der Keilelektroden auf die Zeitstruktur	89
5.14.	Berechnete rms-Emittanz der LIST	90
5.15.	Berechnete Transmission der LIST in Abhängigkeit der RF-Amplitude	91
5.16.	Photographien der LIST bei der Montage	92
5.17.	Transmission in Abhängigkeit der RF-Amplitude	93
5.18.	Selektivität der LIST in Abhängigkeit des Repellerpotentials	94
5.19.	Ionenstrom in Abhängigkeit des Potentials der Keilelektroden	95
5.20.	Ausheizkurve einer Effizienzmessung mit LIST	96
5.21.	Schematischer Aufbau der LIST Elektronik	97
5.22.	Scan des ersten Anregungsschrittes und Sättigungsleistung mit LIST	98
5.23.	Ionenstrom in Abhängigkeit des Repellerpotentials	99
5.24.	Massenscans bei verschiedenem Potential der Repellerelektrode	101
5.25.	Stabilitätsdiagramm der LIST	102
5.26.	Einfluß von Raumladungseffekten auf die LIST	105
5.27.	Experimentell bestimmte Zeitstrukturen	107
6.1.	Ionenquelle mit Graphit-ionisator	112
6.2.	Sättigungsmessungen an Gallium	114
6.3.	Ableitung von ε_O und ε_N	115
6.4.	Deformierte Ionenquelle	116
6.5.	Anregungsschemata von Technetium	117
6.6.	Wellenlängenscans in Technetium	118
6.7.	Oberflächen- und Resonanzionisation von Ti_2^+	119
6.8.	Details zum ersten Prototypen der Graphitquelle	122
6.9.	Bestimmung der Nachweisgrenze von ^{99g}Tc	124
6.10.	Einfluß der Zeitstruktur auf die Nachweisgrenze von ^{99g}Tc	126
A.1.	Effizienzmessungen der W(BaOSrO) Ionenquelle	139
A.2.	Effizienzmessung der GdB ₆ Ionenquelle	140
A.3.	Effizienzmessungen der Wolfram Ionenquelle	140
B.1.	Ausheizkurven von Effizienzmessungen der LIST im <i>ionguide</i> Modus	141
B.2.	Ausheizkurven von Effizienzmessungen der LIST im selektiven Modus	142
B.3.	Potential der Repellerelektrode auf der Symmetrieachse der Falle	142
C.1.	Anregungsschemata von Gallium	143
C.2.	Rydbergzustände in Gallium	144
C.3.	Sättigungsmessungen an Gallium	145
C.4.	Rydbergzustände von Gallium	147

D.1. Ausheizkurven von Effizienzmessungen mit Gallium 149
D.2. Ausheizkurven von Effizienzmessungen mit Gallium 149

Teil I.
Grundlagen

1. Einleitung

Bereits in den 70er Jahren des letzten Jahrhunderts wurde die Resonanzionisationspektroskopie (RIS) in Pionierarbeiten von V.S. Lethokov und G.S. Hurst entwickelt [Hur79, Let79]. Bei der RIS wird ein Ensemble von Atomen mit Laserlicht bestrahlt. Entspricht die Energie der Photonen genau dem Abstand zwischen einem besetzten, tiefer liegenden Zustand und einem angeregten Zustand der Atomhülle, kann das Atom durch Absorption dieses Photons in den energetisch höher liegenden Zustand angehoben werden. Setzt man diesen Vorgang aus dem angeregten Zustand heraus fort, so ist es möglich, dem Atom sukzessive ausreichend Energie zuzuführen, um es zu ionisieren. Da die Lage der Energieniveaus der Elektronenhülle charakteristisch für jedes Element ist, stellt die RIS eine elementspezifische Ionisationsmethode dar. Ist die Laserstrahlung spektral ausreichend schmalbandig um die Isotopverschiebung der Energieniveaus aufzulösen, ist sogar eine isotopenselektive Ionisation möglich. Aufgrund der hohen Wirkungsquerschnitte für die resonante Absorption von Photonen zeichnet sich die RIS zusätzlich durch eine hohe Ionisationseffizienz aus. Die RIS bildet die Grundlage der Resonanzionisations-Massenspektrometrie (RIMS), welche die elementspezifische Ionisation der RIS mit der massenspektrometrischen Trennung der Ionen kombiniert und ein Verfahren zum Nachweis seltener Isotope sowie zur Erzeugung radioaktiver Ionenstrahlen darstellt.

Die RIMS ist ein aktuelles Forschungsgebiet der Arbeitsgruppe LARISSA¹ am Institut für Physik der Johannes Gutenberg-Universität Mainz. Hier wird sowohl an der Entwicklung von Resonanzionisations-Laserionenquellen (Resonance Ionization Laser Ion Sources - RILIS) zur Erzeugung kurzlebiger, radioaktiver Ionenstrahlen an Großforschungseinrichtungen wie ISOLDE (CERN, Genf) oder ISAC (TRIUMF, Vancouver) gearbeitet, als auch die RIMS zur Ultrapurenanalyse langlebiger Radioisotope weiterentwickelt. Die erreichbare Ionisationseffizienz und die Selektivität der Resonanzionisation gegenüber möglichen Untergrundquellen sind kritische Größen für die Qualität des Verfahrens. Sie hängen nicht nur von optischen Gegebenheiten, also der Wahl des Anregungspfades oder den verfügbaren Laserleistungen, sondern insbesondere auch von den Eigenschaften der eingesetzten Ionen- und Atomstrahlquellen ab. Zur Gewährleistung einer hohen Ionisationseffizienz ist es notwendig, die zu ionisierenden Atome zu kollimieren um eine ausreichende Wechselwirkungszeit mit der Laserstrahlung zu ermöglichen. Diese Kollimation wird häufig durch den Einsatz von zylindrischen Metallkavitäten mit wenigen Millimetern Durchmesser erreicht. Die Ionisation findet dann entweder im

¹LAsER ResonanzIonisation für Spurenanalyse und Selektive Anwendungen

Innern der Kavität oder am Atomstrahl, der aus der Kavität austritt, statt. Da die durch Resonanzionisation zugänglichen Elementen meist nicht leicht flüchtig sind, muß die Quellenregion meist auf hohe Temperaturen von über 2000 °C geheizt werden um das Kondensieren der Probe zu vermeiden. Dies hat häufig das Auftreten unerwünschter Oberflächenionisation zur Folge, wodurch die Selektivität der RIMS von molekularen oder atomaren Isobaren eingeschränkt wird. Gleichzeitig sind die erreichbare Ionisationseffizienz und die Temperatur der Ionenquelle stark voneinander abhängig, sodaß oft ein Kompromiß zwischen Ionisationseffizienz und Selektivität der Resonanzionisation gefunden werden muß.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch die Optimierung vorhandener und durch die Entwicklung neuartiger Techniken sowohl Ionisationseffizienz, als auch Selektivität der Resonanzionisation für Anwendungen der RIMS zu verbessern. Ein Schwerpunkt der Arbeit liegt dabei auf der Optimierung von Laserionenquellen zur Erzeugung radioaktiver Ionenstrahlen. Hier werden zwei komplementäre Ansätze, die Entwicklung einer Laserionenquelle und -falle (Laser Ion Source and Trap - LIST), sowie der Einsatz von Ionenquellen aus speziellen Materialien untersucht. Beide Ansätze streben insbesondere die Steigerung der Selektivität der Resonanzionisation an, da viele Experimente an radioaktiven Ionenstrahlen durch massive Kontamination isobarer Oberflächenionen erschwert oder verhindert werden. Im Bereich der Ultraspurenanalytik kann eine gewisse Unterdrückung von Isobaren bereits durch chemische Probenvorbereitung erfolgen. Das Erreichen einer akzeptablen Selektivität bei der Resonanzionisation gestaltet sich daher meist einfacher, als es bei Anwendungen mit radioaktiven Ionenstrahlen der Fall ist. Zur Optimierung des Verfahrens bietet sich daher insbesondere die Steigerung der Ionisationseffizienz an, um auch geringste Konzentrationen eines Elementes in einer Probe nachweisen können. Im Rahmen dieser Arbeit soll durch die Entwicklung einer Laserionenquelle mit optimierter Ionisationseffizienz die Ultraspurenbestimmung von sehr niedrigen Technetiumkonzentrationen ermöglicht werden.

Beide Themengebiete, die Optimierung der RILIS und die Entwicklung der Ultraspurenanalyse an Technetium, werden in den folgenden Abschnitten 1.1 und 1.2 separat erläutert und motiviert. Die vorliegende Arbeit gliedert sich im Weiteren wie folgt: Im ersten Teil, *Grundlagen*, werden sowohl theoretische, als auch experimentelle Aspekte, die beiden Anwendungsgebieten gemein sind, ausgeführt. Dies umfasst auf Seiten der Theorie die Licht-Atom-Wechselwirkung und Mechanismen der Photoionisation, sowie die Theorie effusiver Atomstrahlquellen und linearer Paulfallen. Die experimentellen Grundlagen umfassen den Aufbau des Titan:Saphir-Lasersystems und des RISIKO Massenseparators, mit denen nahezu alle Experimente in dieser Arbeit durchgeführt wurden. Für einen Teil der Experimente stand der off-line Massenseparator von ISOLDE am CERN zur Verfügung. Diese zum RISIKO Massenseparator sehr ähnliche Anlage wird ebenfalls vorgestellt. Experimentelle Details, die spezifisch für die jeweiligen Anwendungen

sind, werden in ihrem Kontext erläutert. So enthält Teil 2 dieser Arbeit, *Erzeugung radioaktiver Ionenstrahlen*, die Beschreibung der LIST sowie der speziell modifizierten Ionenquellen, die in diesem Rahmen getestet wurden. Hier werden auch die mit diesen Aufbauten gewonnenen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert. In Teil 3, *Ultrapurenanalyse an Technetium*, werden die Entwicklung eines speziell für die Ultrapurenanalyse modifizierten Ionenquellenaufbaus und die mit diesem Prototypen gewonnenen Resultate vorgestellt und diskutiert. Teil 4 fasst die Arbeit zusammen und diskutiert mögliche, zukünftige Entwicklungsschritte. Der abschließende Teil 5 dieser Arbeit enthält in Form von Anhängen zusätzliches Datenmaterial, auf das im jeweiligen Kontext der Arbeit verwiesen wird.

1.1. Radioaktive Ionenstrahlen in der Grundlagenforschung

Experimente an instabilen, in der Natur nicht vorkommenden Nukliden fernab der Stabilität ermöglichen die Untersuchung fundamentaler Fragestellungen nach Struktur und Wechselwirkung der Materie im Universum. Eine Möglichkeit, diese exotischen, radioaktiven Kerne zu erzeugen, ist der Beschuß eines Targetmaterials aus stabilen oder zumindest sehr langlebigen Elementen mit einem hochenergetischen Projektilstrahl. Hierdurch werden eine Vielzahl von Kernreaktionen, primär Spallation, Spaltung oder Fragmentation, ausgelöst, welche die Erzeugung einer Vielzahl radioaktiver Nuklide zur Folge haben. Je nach Lebensdauer, Masse und chemischen Eigenschaften der erzeugten Isotope kommen verschiedene experimentelle Techniken in Frage, um die Radionuklide Experimenten zugänglich zu machen. Bei der *in-flight Methode* wird ein sehr dünnes Target mit einem hochenergetischen Projektilstrahl beschossen, der aus Protonen, aber auch aus schwereren Ionen bestehen kann. Die Reaktionsprodukte verlassen aufgrund des Rückstoßes das Target instantan und werden durch geeignete Separatoren vom Projektilstrahl abgetrennt. Hierdurch wird unter anderem der Zugang zu superschweren Nukliden, aber auch zu leichten, sehr kurzlebigen Spalt- und Spallationsprodukten sowie zu refraktären Elementen ermöglicht [Nin99, Bol06]. Diese Technik hat keine direkte Relevanz für die vorliegende Arbeit und wird daher nicht weiter ausgeführt. Als weiterführende Literatur können beispielsweise [Mor04] und Referenzen darin empfohlen werden.

Ein komplementärer Ansatz zur Erzeugung von Radionukliden ist das für diese Arbeit relevante *ISOL²-Verfahren*. Hier wird, im Gegensatz zur *in-flight Methode*, ein massives Target verwendet. Als Projektilstrahl werden meist Protonen mit Energien von 0,5 GeV bis zu 1,5 GeV eingesetzt, wobei die Reaktionsprodukte zum größten Teil innerhalb des Targets gestoppt werden. Temperaturen von über 2000 °C erlauben es den Reaktionsprodukten, das Targetmaterial durch Diffusion vergleichsweise schnell zu verlassen. Durch den Einschluß des Targets in einem sog. Targetcontainer können die aus dem Target austretenden Atome und Ionen einer

²Isotope Separator On-Line

Ionenquelle zugeführt werden. Als Ionisationsmechanismen kommen, üblicherweise mit dem Ziel einfach geladene Ionen zu erzeugen, verschiedene Techniken in Frage [Kir03]. So werden zur Ionisation von leicht flüchtigen Elementen häufig Plasmaionenquellen eingesetzt. Hierbei wird durch Elektronenbeschuss ein Plasma niedrigen Drucks erzeugt, das eintretende Atome hocheffizient ionisiert. Eine weitere Möglichkeit, die sich insbesondere zur Ionisation von Elementen mit niedrigem Ionisationspotential anbietet, ist der Einsatz von Oberflächenionenquellen, bei denen Atome durch den Kontakt mit einer heißen Oberfläche möglichst hoher Austrittsarbeit ionisiert werden. Beide Verfahren sind technisch relativ leicht zu realisieren, besitzen aber den Nachteil keiner, oder nur geringer Elementeselektivität. Da beim Beschuss des Targets mit dem Projekttilstrahl immer eine Vielzahl von Isotopen unterschiedlicher Elemente erzeugt wird, sind physikalisch interessante Isotope häufig stark von Isobaren überlagert. In vielen Fällen ist diese Isobarenkontamination so ausgeprägt, daß Experimente unmöglich werden. Die Abtrennung der Isobare durch Massenseparation mit einer genügend hohen Auflösung ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt, insbesondere im Falle elementarer Isobare, technisch kaum zu realisieren.

Durch den Einsatz der Resonanzionisation zur elementselektiven Ionisation von Radionukliden, erstmals von Kluge et. al. im Jahre 1985 vorgeschlagen [Klu85], wird hier Abhilfe geschaffen. Limitiert wird die auf diese Weise gewonnene Selektivität allerdings durch die Bildung von Oberflächenionen im Targetcontainer und innerhalb der Ionisationsregion selbst. Da auf das Heizen von Target und Ionenquelle nicht verzichtet werden kann, um eine schnelle Freisetzung der kurzlebigen Reaktionsprodukte zu ermöglichen, kommt es an den Oberflächen unweigerlich zur Ionisation von Elementen mit niedrigem Ionisationspotential. Zusätzlich wird durch die Bedingungen im Target und in der Ionisationsregion die Bildung von Molekülionen unterstützt, was ebenfalls zu einem signifikanten, isobaren Untergrund beitragen kann.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Ansätze zur Verbesserung der Selektivität der Resonanzionisation verfolgt. Zum einen wurde die Verwendung spezieller Materialien mit sehr niedriger Austrittsarbeit im Bereich der Ionisationsregion untersucht. Durch den Zusammenhang zwischen der Rate der Oberflächenionisation und der Austrittsarbeit der Oberfläche soll auf diese Weise eine verringerte Bildung von Oberflächenionen erreicht werden. In einem zweiten Ansatz, dem LIST³-Projekt, werden Oberflächenionen dagegen durch ein geeignet gewähltes elektrisches Potential unterdrückt, während aus der Ionisationsregion austretende Atome im Innern einer linearen Paulfalle durch Laserstrahlung resonant ionisiert werden können.

³Laser Ion Source and Trap

1.2. Ultraspurenbestimmung von Technetium

Das RIMS-Verfahren wird seit mehr als 25 Jahren an der Universität Mainz zum Spuren- und Ultraspurenachweis von Radioisotopen entwickelt und angewandt. Speziell adaptierte Bestimmungsmethoden für $^{89,90}\text{Sr}$, ^{41}Ca sowie alle langlebigen Plutoniumisotope wurden erfolgreich bereitgestellt und eingesetzt [Wen97, Mül01, Tra04, Erd08]. Während die RIMS zur Bestimmung von Plutoniumisotopen in Umweltproben mit Nachweisgrenzen von einigen 10^6 Atomen routinemäßig eingesetzt wird [Erd08, Grü04], befinden sich Bestimmungsmethoden für ^{237}Np , ^{236}U und ^{99g}Tc in der Entwicklungsphase [Bus07, Alb94, Wie06]. Die Nachweisgrenze, also die kleinstmögliche, quantitativ nachweisbare Probengröße, ist die kritische Größe eines Bestimmungsverfahrens und hängt maßgeblich von der Ionisationseffizienz sowie der Unterdrückung isobaren Untergrundes auf der Masse der interessierenden Isotope ab. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird angestrebt, die Nachweisgrenze der RIMS durch die Optimierung der Ionisationseffizienz der Resonanzionisation zu steigern. Das Hauptaugenmerk liegt hierbei auf der Entwicklung der RIMS an ^{99g}Tc , wobei eine Übertragung des Verfahrens auf andere Elemente möglich ist.

Das β -aktive Isotop ^{99g}Tc (Halbwertszeit $2,1 \cdot 10^5$ a) wird bei der Spaltung von ^{235}U durch thermische Neutronen mit einer Ausbeute von ca. 6 % gebildet⁴. Das weltweite Inventar an Technetium aus Kernreaktoren betrug im Jahr 1993 49.000 *TBq* (entsprechend einer Stoffmenge von 78 t), die Produktion beträgt etwa 9,3 kg pro Gigawatt Reaktorleistung pro Jahr. Die bis zum Jahr 1993 durch Kernwaffenexplosionen erzeugte Menge wird mit 160 *TBq* (0,25 t) abgeschätzt [Yos96]. Dies macht Technetium zu einem Hauptbestandteil nuklearen Abfalls. Es ist daher von großer Bedeutung, das chemische Verhalten von Technetium und die Mobilität in der Umwelt zu erforschen, um die Schaffung möglichst sicherer Endlagerstätten zu ermöglichen. Technetium wird hauptsächlich als siebenwertiges Tc(VII) , häufig als Pertechnetat Tc(VII)O^{4+} gebildet, das eine hohe Löslichkeit und Mobilität aufweist. Unter bestimmten Bedingungen ist allerdings die Reduktion in schwer lösliches, vierwertiges Tc(IV) , beispielsweise als Oxid TcO_2 , möglich. Durch die mit der schlechten Löslichkeit einhergehende geringe Mobilität von vierwertigem Technetium ist die dauerhafte und vollständige Reduktion von Tc(VII) zu Tc(IV) wünschenswert. Dies kann durch den Kontakt mit verschiedenen anorganischen (z.B. eisenhaltigen Mineralien [Jai09, Liu08, AL08, Bur06, Vin06]) oder organischen Substanzen (z.B. Huminen [Art03, Mae03]), aber auch durch Mikroorganismen [Keo07, Fuj06, Oli06, Abd02] geschehen. Abhängig von der Verbindung, in der Technetium nach der Reduktion vorliegt, und den verfügbaren Reaktionspartnern, ist auch eine unerwünschte Rückoxidation von Tc(IV) zu Tc(VII) möglich

⁴Das Isomer ^{99m}Tc , das mit einer Halbwertszeit von 6 h in den Grundzustand ^{99g}Tc zerfällt, findet beispielsweise als Tracer in der Medizin Anwendung. Im Zusammenhang mit den hier diskutierten Fragestellungen besitzt es jedoch keine Relevanz.

[Jai09, Bur06]. Der Grad der Speziesumwandlung kann unter Umständen direkt durch röntgenspektrometrische Verfahren wie XANES (x-ray absorption near edge structure) oder EXAFS (extended x-ray absorption fine structure) nachgewiesen werden [Ger02, Vic02]. Eine andere Möglichkeit ist, die Änderung der Konzentration von Tc(VII) bzw. Tc(IV) in einer Probe durch eine Kombination von chemischen und massenspektrometrischen Verfahren nachzuweisen. Zusätzlich müssen Diffusionsstudien für die Bewegung von Technetium durch ein im Zusammenhang mit potentiellen Endlagern stehendes Material durchgeführt werden. Ähnliche Studien wurden unter anderem für Actiniden (beispielsweise für Neptunium [Yam07]) realisiert. Da das chemische Verhalten eines Elementes stark von seiner Konzentration und der Konzentration der Reaktionspartner abhängt, ist es notwendig, die jeweiligen Konzentrationen soweit wie möglich an realistische, umweltrelevante Bedingungen anzupassen. Daraus folgt die Notwendigkeit, mit sehr kleinen Probengrößen zu arbeiten; nimmt man beispielsweise die Freisetzung von Technetium in das Grundwassersystem eines nuklearen Endlagers an, können Konzentrationen von weniger als 10^{-13} mol/L erwartet werden.

Die in dieser Arbeit in Teil 3 vorgestellte Entwicklung greift bereits geleistete Vorarbeiten [Alb94, Gru01, Wie06] auf und strebt die Weiterentwicklung des Verfahrens an, um den bisher erreichten Optimalwert der Nachweisgrenze für ^{99g}Tc von einigen 10^6 Atomen zu verbessern.

2. Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel stellt die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen, theoretischen Grundlagen vor. Hierzu gehört die Theorie der Licht-Atom-Wechselwirkung, die in der Beschreibung durch den Dichtematrixformalismus in ihren Grundzügen dargestellt wird. Weiterhin werden die verschiedenen Möglichkeiten der Photoionisation, die nichtresonante Ionisation sowie die Ionisation über autoionisierende Zustände und Rydbergzustände, beschrieben. Da die Resonanzionisation in den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten entweder im Innern einer heißen Metallkavität oder am freien Atomstrahl erfolgt, werden auch die Theorie der Atomstrahlquellen sowie der im Innern der Kavität stattfindenden Prozesse, insbesondere der Oberflächenionisation zusammenfassend beschrieben. Zum Verständnis des Funktionsprinzips der LIST wird die Theorie der linearen Paulfalle und des Quadrupolmassenfilters vorgestellt.

2.1. Licht-Atom Wechselwirkung und Resonanzionisation

Das Grundprinzip der Resonanzionisation ist die sukzessive Anregung des Valenzelektrons eines Atoms mit resonant auf die energetischen Übergänge des Atoms abgestimmten Photonen bis zu einer Energie oberhalb des Ionisationspotentials. Die theoretische Beschreibung dieser Licht-Atom-Wechselwirkung wird zunächst anhand der Schrödingergleichung für das Zwei-Niveau-System motiviert. Anschließend werden die optischen Blochgleichungen abgeleitet, welche die Beschreibung der Licht-Atom-Wechselwirkung unter Berücksichtigung statistischer Prozesse wie der spontanen Emission von Photonen ermöglichen. Die daraus resultierenden, experimentell zu erwartenden Linienformen werden diskutiert und der Abschnitt wird durch eine Beschreibung der Mechanismen der Photoionisation und den ihnen eigenen Charakteristika abgeschlossen. Atomphysikalische Grundlagen das Zustandekommen der atomaren Niveaustruktur, Feinstruktur, Hyperfeinstruktur und Isotopverschiebung betreffend werden in diesem Zusammenhang vorausgesetzt und nicht explizit vorgestellt.

2.1.1. Licht-Atom Wechselwirkung

Die Beschreibung der Licht-Atom Wechselwirkung soll zunächst für den einfachen Fall eines Zwei-Niveau-Systems ohne Dämpfung, d.h. ohne spontane Emission oder Berücksichtigung anderer Verlustkanäle, etwa der Ionisation, erfolgen. Das Zwei-Niveau-System kann die Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$ annehmen, welche durch die Energiedifferenz $\Delta E_{21} = \hbar(\omega_2 - \omega_1) = \hbar\omega_{21}$ voneinander getrennt sind. Dieses System stehe in Wechselwirkung mit einem monochromatischen Lichtfeld, dessen

Wellenlänge $\lambda = \hbar\omega_L$ deutlich größer sei, als die räumliche Ausdehnung des Atoms. Diese Annahme ist im Allgemeinen gut erfüllt und ermöglicht die Anwendung der *elektrischen Dipolnäherung* für das elektrische Feld $\vec{E}(\vec{r}, t)$ am Ort \vec{R} des Atoms:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) \approx \vec{E}(\vec{R}, t) = \vec{E}(t) \quad (2.1)$$

Die Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Licht und Zwei-Niveau-Atom kann über den Wechselwirkungsoperator $V = -\vec{d} \cdot \vec{E}(t)$ erfolgen, wobei $\vec{d} = -e \cdot \vec{r}$ der elektrische Dipoloperator ist. Die Schrödingergleichung und die zugehörige, zeitabhängige Wellenfunktion für das Zwei-Niveau-System lauten damit

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \psi(\vec{r}, t) = (\hat{H}_{atom} + V) \psi(\vec{r}, t) \quad (2.2)$$

$$\psi(\vec{r}, t) = c_1(t) e^{i\omega_1 t} u_1(\vec{r}) + c_2(t) e^{i\omega_2 t} u_2(\vec{r}), \quad (2.3)$$

wobei $u_1(\vec{r})$ und $u_2(\vec{r})$ die zum jeweiligen Zustand gehörigen, stationären Eigenfunktionen sind und die Koeffizienten $c_1(t)$ und $c_2(t)$ Auskunft über die zeitliche Entwicklung der Besetzung der beiden atomaren Niveaus geben. Für den allgemeinen Fall eines um $\delta = \omega_L - \omega_{21}$ zum atomaren Übergang verstimmtten Lichtfeldes erhält man aus den Gleichungen 2.2 und 2.3 Differentialgleichungen für die Koeffizienten $c_1(t)$ und $c_2(t)$:

$$\begin{aligned} \dot{c}_1(t) &= i \frac{\Omega_0}{2} (e^{i(\omega_L - \omega_{21})t} + e^{-i(\omega_L + \omega_{21})t}) \cdot c_2(t) \\ \dot{c}_2(t) &= i \frac{\Omega_0}{2} (e^{-i(\omega_L - \omega_{21})t} + e^{i(\omega_L + \omega_{21})t}) \cdot c_1(t), \end{aligned} \quad (2.4)$$

wobei die *Rabifrequenz* $\Omega_0 = \frac{dE_0}{\hbar}$ eingeführt wurde. Betrachtet man nur den nahresonanten Fall mit $\omega_L \approx \omega_{21}$, können in Gleichung 2.4 durch Anwendung der *rotating-wave-approximation* die sehr schnell oszillierenden Terme der Form $e^{\pm i(\omega_L + \omega_{21})t}$ vernachlässigt werden. Die Anwendung der Koordinatentransformation $\tilde{c}_1(t) = c_1(t) \cdot e^{-i\delta/2t}$ und $\tilde{c}_2(t) = c_2(t) \cdot e^{i\delta/2t}$ führt zu den exakten Lösungen

$$\begin{aligned} \tilde{c}_1(t) &= i \frac{\Omega_0}{\Omega} \sin(\Omega/2t) \cdot \tilde{c}_2(0) + \left[\cos(\Omega/2t) - i \frac{\delta}{\Omega} \sin(\Omega/2t) \right] \cdot \tilde{c}_1(0) \\ \tilde{c}_2(t) &= i \frac{\Omega_0}{\Omega} \sin(\Omega/2t) \cdot \tilde{c}_1(0) + \left[\cos(\Omega/2t) + i \frac{\delta}{\Omega} \sin(\Omega/2t) \right] \cdot \tilde{c}_2(0) \end{aligned} \quad (2.5)$$

mit der *verallgemeinerten Rabi-Frequenz* $\Omega = \sqrt{\delta^2 + \Omega_0^2}$ und den Anfangsbedingungen $\tilde{c}_{1/2}(0) = \tilde{c}_{1/2}(t=0)$. Nach Rücktransformation auf die ursprünglichen Koeffizienten $c_1(t)$ bzw. $c_2(t)$ erhält man mit den Anfangsbedingungen $c_1(0) = 1$ und $c_2(0) = 0$ für die zeitabhängige Amplitude des angeregten Zustandes

$$|c_2(t)|^2 = \left(\frac{\Omega_0}{\Omega} \right)^2 \cdot \sin^2(\Omega/2t). \quad (2.6)$$

Ein Zwei-Niveau-System, das sich anfänglich vollständig im Grundzustand befindet, vollführt unter Einwirkung eines Lichtfeldes also ungedämpfte Oszillationen zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand. Die maximal erreichte Besetzung des angeregten Zustandes nimmt dabei mit steigender Verstimmung δ ab, während die Frequenz der Rabi-Oszillationen Ω zunimmt.

Beschreibung im Dichtematrixformalismus

Die Beschreibung durch die Schrödingergleichung läßt sich problemlos auf zusätzliche Energieniveaus erweitern und liefert auch für komplexere Systeme exakte Lösungen, wie es beispielsweise in [Nör99] beschrieben wird. Problematisch wird die Berechnung der Populationsdynamik durch die Schrödingergleichung allerdings dann, wenn zusätzlich zu den bisher angenommenen, kohärenten Prozessen der induzierten Absorption und Emission statistische Prozesse, wie es in der Realität beispielsweise durch das Auftreten spontaner Emission immer der Fall ist, berücksichtigt werden müssen. Hier muß die Beschreibung der Dynamik atomarer Populationen im Dichtematrixformalismus durch die optischen Bloch-Gleichungen¹ erfolgen. Ausgangspunkt zur Herleitung der OBE ist die Zeitentwicklung des *Dichteoperators* $\hat{\rho} = \sum p_k |\psi_k\rangle \langle \psi_k|$ ohne Dämpfung, d.h. zunächst ohne statistische Prozesse, welche durch die Gleichung

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\rho} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (2.7)$$

beschrieben wird. Die Matrixelemente des Dichteoperators haben die Form $\rho_{ij} = \langle i | \hat{\rho} | j \rangle$, im Falle eines Zwei-Niveau-Systems ergibt sich daraus die Dichtematrix

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix}. \quad (2.8)$$

Eine Wellenfunktion des Zwei-Niveau-Systems, welche der Beschreibung statistischer Prozesse gerecht wird, hat die Form

$$\psi(\vec{r}, t) = c_1 \cdot e^{-i\omega_1 t} \cdot u_1(\vec{r}) + c_2 \cdot e^{i\varphi} \cdot e^{-i\omega_2 t} \cdot u_2(\vec{r}, t). \quad (2.9)$$

Ist die Phase φ konstant, so ist es zu jedem Zeitpunkt mit Gewissheit möglich eine Aussage darüber zu treffen, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich das System in einem der beiden Zustände befindet. In diesem Fall spricht man von einem kohärenten Überlagerungszustand. Fluktuiert die Phase dagegen unkontrolliert von Messung zu Messung, geht diese Kohärenz verloren. Für die Dichtematrix erhält man mit der Wellenfunktion 2.9:

$$\rho = \begin{pmatrix} c_1 c_1^* & c_1 c_2^* e^{-i\varphi} \\ c_2 c_1^* e^{i\varphi} & c_2 c_2^* \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

¹optical Bloch equations - OBE

Im Falle einer konstanten Phase φ sind die Nebendiagonalelemente von Null verschieden, und die Überlagerung der beiden Zustände ist kohärent. Ist die Phase dagegen vollständig unkontrolliert, müssen die Nebendiagonalelemente über alle möglichen Phasen von $\varphi = 0$ bis $\varphi = 2\pi$ gemittelt werden und verschwinden daher. Es handelt sich dann um eine vollständig inkoherente Überlagerung der beiden Zustände.

Betrachtet man zunächst den Fall ohne das Auftreten spontaner Emission, muß die Zeitentwicklung der Dichtematrixkoeffizienten auch der Schrödingergleichung genügen. Mit den Gleichungen 2.4 in der rotating-wave-approximation erhält man mithilfe der Transformationen $\tilde{\rho}_{12} = e^{-i\delta t} \rho_{12}$ und $\tilde{\rho}_{22} = e^{i\delta t} \rho_{21}$ für die Zeitentwicklung der Dichtematrixelemente das Gleichungssystem

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \rho_{11} &= i \frac{\Omega_0}{2} (\tilde{\rho}_{21} - \tilde{\rho}_{12}) \\
 \frac{d}{dt} \rho_{22} &= i \frac{\Omega_0}{2} (\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21}) \\
 \frac{d}{dt} \tilde{\rho}_{12} &= -i\delta \tilde{\rho}_{12} + i \frac{\Omega_0}{2} (\tilde{\rho}_{22} - \tilde{\rho}_{11}) \\
 \frac{d}{dt} \tilde{\rho}_{21} &= +i\delta \tilde{\rho}_{21} + i \frac{\Omega_0}{2} (\tilde{\rho}_{11} - \tilde{\rho}_{22}).
 \end{aligned} \tag{2.11}$$

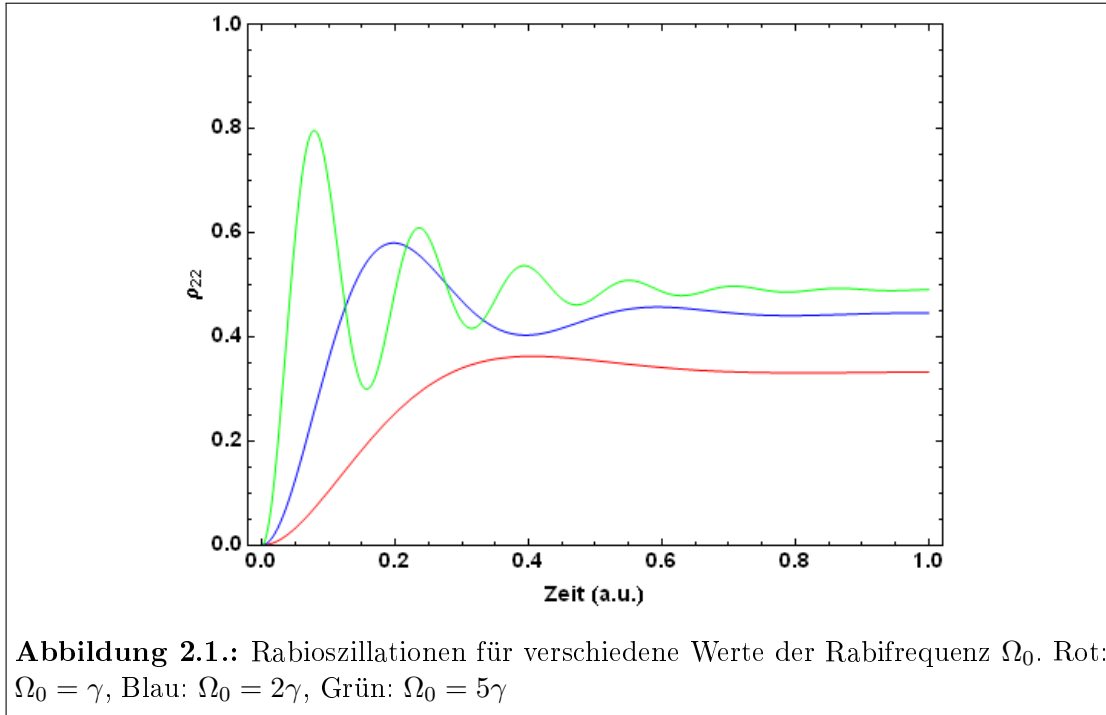
Anschaulich bedeutet das Auftreten spontaner, inkohärenter Prozesse wie beispielsweise ein mit der Rate γ stattfindender, spontaner Emissionprozess, daß eine bestehende Kohärenz zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand mit der Zeit verloren geht. Mathematisch findet dies Ausdruck durch die Dämpfung der Nebendiagonalelemente mit der Rate $\gamma/2$ und durch die Dämpfung der Amplitude des angeregten Zustandes mit der Rate γ . Dies führt zu den *optischen Blochgleichungen*

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt} \rho_{11} &= +\gamma \rho_{22} + i \frac{\Omega_0}{2} (\tilde{\rho}_{21} - \tilde{\rho}_{12}) \\
 \frac{d}{dt} \rho_{22} &= -\gamma \rho_{22} + i \frac{\Omega_0}{2} (\tilde{\rho}_{12} - \tilde{\rho}_{21}) \\
 \frac{d}{dt} \tilde{\rho}_{12} &= -\left(\frac{\gamma}{2} + i\delta\right) \cdot \tilde{\rho}_{12} + i \frac{\Omega_0}{2} (\tilde{\rho}_{22} - \tilde{\rho}_{11}) \\
 \frac{d}{dt} \tilde{\rho}_{21} &= -\left(\frac{\gamma}{2} - i\delta\right) \cdot \tilde{\rho}_{21} + i \frac{\Omega_0}{2} (\tilde{\rho}_{11} - \tilde{\rho}_{22}),
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

die vom Nobelpreisträger *Felix Bloch* zunächst zur Beschreibung der Kernspinresonanz entwickelt wurden. Es läßt sich nun leicht zeigen, daß gilt:

$$\frac{d}{dt} \rho_{11} = -\frac{d}{dt} \rho_{22} \Rightarrow \rho_{11} + \rho_{22} = \text{const} \tag{2.13}$$

Zusätzlich gilt für die Nebendiagonalelemente $\rho_{12} = \rho_{21}^*$, wodurch sich das Gleichungssystem vereinfachen läßt.



chungssystem 2.12 auf zwei Gleichungen reduzieren läßt:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\tilde{\rho}_{21} &= -\left(\frac{\gamma}{2} - i\delta\right) \cdot \tilde{\rho}_{21} - \frac{iw\Omega_0}{2} \\ \frac{d}{dt}w &= -\gamma(w+1) - i\Omega_0 \cdot (\tilde{\rho}_{21} - \tilde{\rho}_{12}) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Die *Inversion* w ist definiert durch $w = \rho_{22} - \rho_{11}$ und beschreibt die Besetzungsdifferenz zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand. Das System beschreibt nun, wie in Abb. 2.1 für verschiedene Rabifrequenzen Ω_0 gezeigt, gedämpfte Schwingungen der Population zwischen angeregtem Zustand und Grundzustand. Ist die durch den Einsteinkoeffizienten A charakterisierte, spontane Emission der einzige auftretende statistische Prozess, so gilt für die Dämpfungskonstante γ :

$$\gamma = A = \frac{d^2\omega_{21}^2}{3\pi\epsilon_0\hbar c^3}, \quad (2.15)$$

wobei $d = \langle 2|\vec{d}|1\rangle$ das Dipolmatrixelement des optischen Übergangs ist.

2.1.2. Sättigungsleistung und Sättigungsverbreiterung

Abb. 2.1 beschreibt den zeitlichen Verlauf der Besetzung des angeregten Zustandes bei gedämpften Rabioszillationen. Für Zeiten $t \gg 1/\gamma$ wird die Besetzung des angeregten Zustandes einen konstanten Wert erreichen, was durch die Forderungen $\frac{d}{dt}\tilde{\rho}_{21} = 0$ und $\frac{d}{dt}w = 0$ ausgedrückt werden kann. Aus den optischen

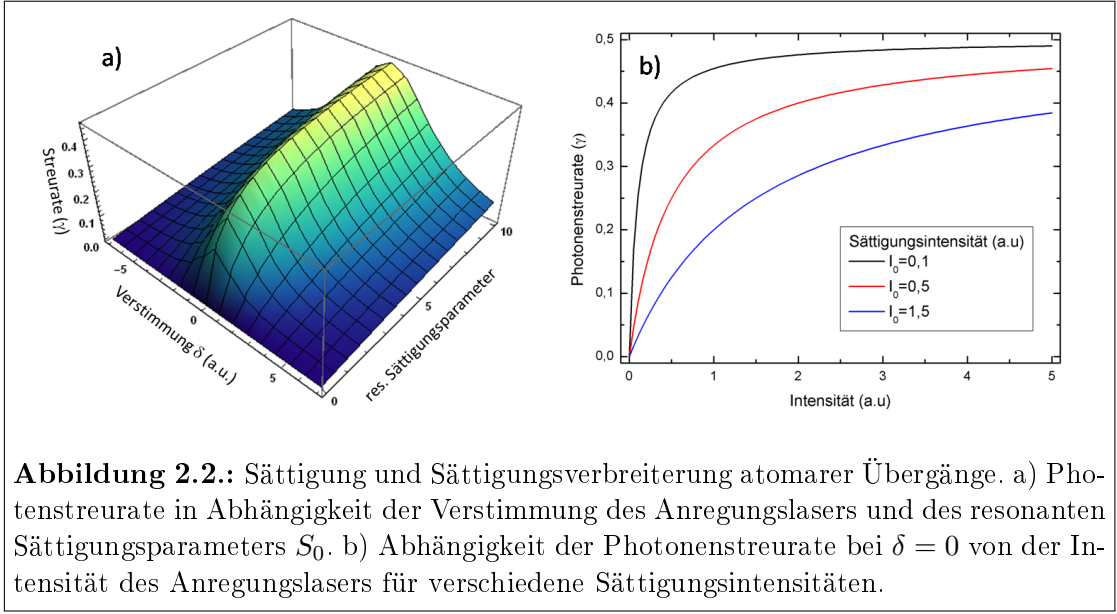


Abbildung 2.2.: Sättigung und Sättigungsverbreiterung atomarer Übergänge. a) Photonenstreurate in Abhängigkeit der Verstimmung des Anregungslasers und des resonanten Sättigungsparameters S_0 . b) Abhängigkeit der Photonenstreurate bei $\delta = 0$ von der Intensität des Anregungslasers für verschiedene Sättigungsintensitäten.

Blochgleichungen erhält man damit

$$w = -\frac{1}{1+S} \quad (2.16)$$

$$\tilde{\rho}_{21} = \frac{i\Omega_0}{2(\gamma/2 - i\delta)(1+S)}. \quad (2.17)$$

Der *Sättigungsparameter* S und der *resonante Sättigungsparameter* S_0 beschreiben dabei das Verhältnis zwischen Rabi-Frequenz und Dämpfungsrate des Systems:

$$S = \frac{\Omega_0^2/2}{\delta^2 + \gamma^2/4} = \frac{S_0}{1 + \frac{4\delta^2}{\gamma^2}} \quad (2.18)$$

$$S_0 = \frac{2\Omega_0^2}{\gamma^2} = \frac{I}{I_{sat}} \quad (2.19)$$

$I = \frac{1}{2}c\varepsilon_0 E_0^2$ beschreibt die Intensität des eingestrahnten Laserlichtes der Wellenlänge λ und $I_{sat} = \frac{\pi\hbar c}{3\lambda^2}\gamma$ die sogenannte *Sättigungsintensität* des atomaren Übergangs. Interessant sind nun die Besetzung des angeregten Zustandes ρ_{22} sowie die Photonenstreurate $\Gamma = \gamma\rho_{22}$ in Abhängigkeit des resonanten Sättigungsparameters S_0 und der Verstimmung δ . Man findet mit den Gleichungen 2.16 und 2.18 für die Photonenstreurate:

$$\Gamma_L = \gamma\rho_{22} = \frac{\gamma}{2} \frac{S_0}{1 + S_0 + 4\delta^2/\gamma^2}. \quad (2.20)$$

Abbildung 2.2 illustriert die wesentlichen Charakteristika der Photonenstreuung: Zum einen ist die maximale Streurate für $I \rightarrow \infty$ bzw. $S_0 \rightarrow \infty$ auf $\Gamma_{max} = \frac{\gamma}{2}$ begrenzt. Weiterhin wird die Abhängigkeit der Streurate von der Verstimmung δ durch ein Lorentz-Profil mit der vollen Halbwertsbreite

$$\delta_D = \gamma\sqrt{1+S_0} \quad (2.21)$$

beschrieben. Die Breite der Lorentzkurve nimmt also mit steigender Intensität des einfallenden Laserlichtes zu und beschreibt nur für $S_0 \rightarrow 0$ die natürliche Linienbreite. Dieser Effekt wird als *Sättigungsverbreiterung* bezeichnet. Die Sättigungsverbreiterung ist eine Folge davon, daß die Photonenstreurate den maximalen Wert von $\frac{\gamma}{2}$ nicht überschreiten kann. Ist die Photonenstreurate bei einer Verstimmung von $\delta = 0$ maximal, bewirkt ein Erhöhen der Laserleistung keine weitere Steigerung der Streurrate. Bei Verstimmung des einfallenden Laserlichtes ist die Streurrate jedoch niedriger als auf der Resonanz, ein Erhöhen der Laserleistung kann hier also immer noch einen Anstieg der Streurrate bewirken.

2.1.3. Linienprofile

Die im vorigen Abschnitt abgeleitete Lorentzform des atomaren Übergangs wird in der Realität durch verschiedene Effekte häufig zusätzlich verbreitert. Die in dieser Arbeit wichtigsten Ursachen für diese Verbreiterung sind die aus der Bewegung der Atome im Ensemble resultierende Dopplerverbreiterung, sowie eine Verbreiterung durch die spektrale Breite des Anregungslasers. Betrachtet man zunächst ein Atom, dessen Frequenz eines atomaren Übergangs im Laborsystem ν_0 betrage, und das sich mit einer Geschwindigkeit v_A relativ zum Laborsystem bewege, so erscheint für das Atom die Frequenz des Photons um $\Delta\nu$ verschoben. In nichtrelativistischer Näherung hängt diese Verschiebung nur von der Geschwindigkeit der Relativbewegung ab:

$$\Delta\nu = -\frac{v_A}{c}\nu_0 \quad (2.22)$$

Für ein Ensemble von Atomen, dessen Schwerpunkt im Laborsystem ruhe und dessen individuelle Geschwindigkeiten der Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung folgen, erhält man bei optischer Anregung für die Linienform ein *Gauß-Profil*:

$$\Gamma_G(\delta) = \frac{2}{\delta_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{4\delta^2 \ln 2}{\delta_D^2}\right) \quad (2.23)$$

δ_D beschreibt die volle Halbwertsbreite des Gauß-Profiles und ist definiert durch

$$\delta_D = \sqrt{\frac{8kT \cdot \ln 2}{mc^2}} \cdot \nu_0, \quad (2.24)$$

wobei k für die Boltzmannkonstante, T für die Temperatur des Ensembles und m für die Atommasse steht. Es gilt weiterhin $\delta = \nu - \nu_0$, wobei ν die Frequenz des anregenden Photons und ν_0 die Zentralfrequenz des Übergangs im ruhenden System beschreibt. Das individuelle Linienprofil jedes Atoms folgt nun wieder dem Lorentz-Profil nach Gleichung 2.20. Die beobachtete Linienform entsteht daher als eine Überlagerung beider Linienformen und wird durch das Faltungsintegral

$$\Gamma_V(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma_G(\nu') \Gamma_L(\nu - \nu') d\nu' \quad (2.25)$$

beschrieben. Die aus diesem Integral resultierende Linienform wird als *Voigt-Profil* bezeichnet.

Ist die Laserintensität wesentlich höher, als die Sättigungsintensität eines atomaren Übergangs, können Linienformen beobachtet werden, die durch Lorentz-, Gauß- oder Voigt-Profile nicht korrekt beschrieben werden. Diese Linienprofile sind im Bereich der Resonanz durch Sättigungseffekte stark abgeflacht. Bei den in dieser Arbeit vermessenen Linienprofilen trat dieser Effekt vereinzelt auf. Eine vollständige Herleitung der Linienform aus den optischen Bloch-Gleichungen findet sich in [Sew03] und soll hier für ein Zwei-Niveau-System nur skizziert werden. Berücksichtigt man das spektrale Profil des Anregungslasers bei der Anregung eines atomaren Übergangs, muß der Sättigungsparameter in Gleichung 2.18 durch das Faltungintegral

$$S'(\nu) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} f_L(\nu - \nu') S(\nu') d\nu' \quad (2.26)$$

mit der spektralen Verteilungsfunktion des Laserlichts $f_L(\nu)$ ersetzt werden. Ist die spektrale Breite des Lasers ω gegenüber der Linienbreite des Übergangs sehr groß, wird der Sättigungsparameter hauptsächlich durch $f_L(\nu)$ beschrieben. Dies ist für das in dieser Arbeit verwendete Lasersystem, das eine spektrale Breite von etwa 3 GHz hat, in der Regel gut erfüllt. Entspricht das spektrale Profil des Anregungslasers einer Gauß-Verteilung, so erhält man aus Gleichung 2.20 das Linienprofil

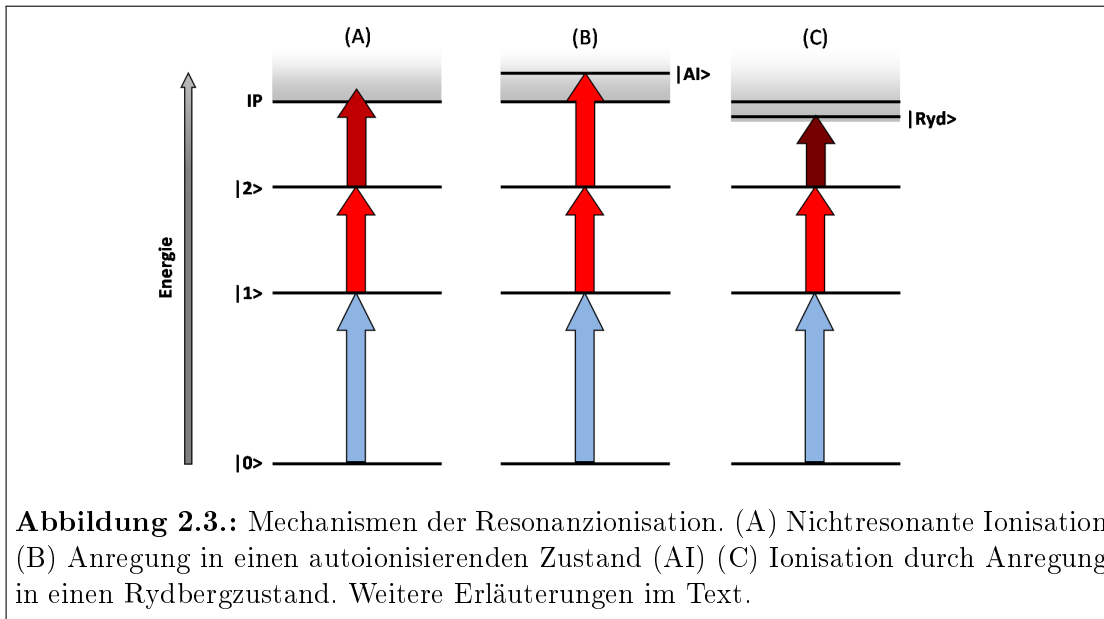
$$I_S(\delta) = \frac{I_0}{2} \frac{A \cdot \exp\left(-\frac{\delta^2}{2\omega^2}\right)}{1 + A \cdot \exp\left(-\frac{\delta^2}{2\omega^2}\right)}. \quad (2.27)$$

Der Parameter A ist ein Maß für die Sättigung des Übergangs, für $A \rightarrow 0$ erhält man wieder ein Gauß-Profil. Die volle Halbwertsbreite ergibt sich aus Gleichung 2.27 zu

$$\delta_D = 2\omega \sqrt{2 \cdot \ln(2 + A)} \quad (2.28)$$

2.1.4. Mechanismen der Photoionisation

Übersteigt die Summe aus der Anregungsenergie des Atoms und der Energie eines absorbierten Photons das Ionisationspotential, kann es zur Ionisation kommen. Bei diesem Vorgang muß es sich nicht notwendigerweise um einen nichtresonanten Prozeß handeln. Neben der nichtresonanten Photoionisation können, je nach Struktur des atomaren Anregungsspektrums, auch resonante Ionisationsprozesse unter der Beteiligung von autoionisierenden Zuständen oder Rydbergzuständen auftreten. Diese drei Ionisationsmechanismen werden im Folgenden dargestellt.



Nichtresonante Photoionisation

Ist die Energie eines mit einem Atom wechselwirkenden Photons größer als die Ionisationsenergie des Atoms, kann nichtresonante Photoionisation auftreten. Es sind dabei keine gebundenen Zustände oberhalb des Ionisationspotentials beteiligt. Betrachtet man eine einfach resonante Anregung eines Atoms mit anschließender, nichtresonanter Ionisation, so wird nach [Dem00] die Hälfte aller Atome dann ionisiert, wenn gilt

$$\sigma_{nr} \cdot n_i = A_k. \quad (2.29)$$

σ_{nr} bezeichnet den Wirkungsquerschnitt der nichtresonanten Laserionisation, n_i die Flußdichte der zur Ionisation zur Verfügung stehenden Photonen und $A_k = 1/\tau$ die inverse, mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes. Die Wirkungsquerschnitte für die nichtresonante Photoionisation liegen etwa bei $\sigma_{nr} \approx 10^{-17} \text{ cm}^2$, was ca. sechs Größenordnungen niedriger ist, als die Wirkungsquerschnitte für die resonante Absorption eines Photons. Typische Lebensdauern angeregter, atomarer Zustände betragen $\tau \approx 10^{-8} \text{ s}$ [Dem00]. Die zur Ionisation eingesetzten Ti:Saphir-Laser arbeiten üblicherweise bei Pulslängen von 30 ns und liefern Pulsenergien von bis zu 0,7 mJ bei einer Wellenlänge um 780 nm. Die Ionisationslaser können in der Ionenquelle auf etwa 3 mm Strahldurchmesser fokussiert werden. Die hiermit erreichte Photonenflußdichte $n_i \approx 4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ liegt deutlich unter dem Wert von $n_i = 10^{25} \text{ cm}^{-2}$, bei dem in diesem Beispiel die Hälfte aller Atome ionisiert würde. Die nichtresonante Photoionisation kann daher trotz Fortschritten bei den erreichbaren Laserleistungen recht ineffizient sein. Aus diesem Grund werden, wenn möglich, resonante Ionisationsmechanismen bevorzugt.

Ionisation durch Rydbergzustände

Rydbergzustände sind angeregte Zustände des Atoms, bei dem ein Elektron Niveaus mit Quantenzahlen $n \gg 20$ besetzt. Elektronen, die Rydbergzustände besetzen, haben nur eine geringe Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb der verbliebenen Elektronenhülle und der Atomrumpf kann bei der Wechselwirkung mit dem Rydbergelektron nahezu als effektive Punktladung betrachtet werden. Die Energie der Rydbergniveaus in Abhängigkeit der Hauptquantenzahl E_n kann daher über die *Rydberg-Ritz-Formel* beschrieben werden und es gilt

$$E_n = E_{IP} - \frac{R_M}{(n - \delta(n))^2} \quad (2.30)$$

mit der Energie des Ionisationspotentials E_{IP} . Die Rydbergkonstante für die reduzierte Masse R_M kann aus der Rydbergkonstanten mit

$$R_M = \frac{M}{m + M} \cdot R_\infty \quad (2.31)$$

berechnet werden. M ist hierbei die Kernmasse und m die Elektronenmasse. Der Term $\delta(n)$ in Gleichung 2.30 beschreibt den *Quantendefekt*, über den Abweichungen von der strikten n-Abhängigkeit der Lage der Rydbergniveaus ausgeglichen werden können. Der Quantendefekt kann nach [Har28, Rin85, Web87] aus der Ritz-Entwicklung zweiter Ordnung abgeschätzt werden, wobei A und B Konstanten sind:

$$\delta(n) = A + \frac{B}{(n - A)^2} \quad (2.32)$$

Durch Spektroskopie von Rydbergserien ist es mithilfe von Gleichung 2.30 möglich, daß Ionisationspotential eines Elementes mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Hierzu siehe beispielsweise [Mat10] und Referenzen darin.

Die Anregung in Rydbergzustände bietet darüber hinaus die Möglichkeit für einen sehr effizienten Ionisationsmechanismus. Die Bindungsenergie eines Rydbergelektrons ist nur noch sehr klein, sodaß bereits eine geringe äußere Störung zur Ionisation führen kann. Die zur Ionisation fehlende Energie kann beispielsweise durch Kollision mit anderen Atomen oder Ionen, durch Photonen der Ionisationslaser oder durch Schwarzkörperstrahlung, z.B. aus der geheizten Ionenquelle, erfolgen. In älteren Arbeiten zu Resonanzionisations-Laserionenquellen wurde die Feldionisation als Hauptmechanismus der Ionisation von Atomen aus Rydbergzuständen angesehen. Die Feldionisation kann durch das *Sattelpunktmodell* beschrieben werden, in dem die Bewegung des Elektrons in einer Überlagerung $V(r)$ des Coulombpotentials des Atomrumpfs und dem von außen angelegten elektrischen Feld beschrieben wird:

$$V(r) = -\frac{Z_{eff}e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} - eEr \quad (2.33)$$

Zu beachten ist hierbei, daß zur Feldionisation aus einem Rydbergzustand heraus ein Feld*gradient* erforderlich ist. Feldgradienten in der benötigten Stärke treten bei den verwendeten Ionenquellen üblicherweise im Bereich der Extraktionsregion auf. Aus der Untersuchung der Zeitstrukturen von Laserionensignalen weiß man aber, daß Ionen entlang der gesamten Ionenquelle, also auch in Bereichen ohne starken Feldgradienten, erzeugt werden [Got08, Kes07, Liu10]. Die vorgenannten, zur Feldionisation alternativen Effekte müssen daher einen effizienteren Ionisationsmechanismus darstellen, als in früheren Arbeiten vermutet.

Autoionisierende Zustände

Autoionisierende Zustände sind gebundene Zustände oberhalb des Ionisationspotentials eines Atoms, die in ein Ion-Elektron-Paar zerfallen können. Eine gängige Annahme ist, daß es sich bei autoionisierenden Zuständen um zwei-Elektronen-Anregungen handelt. Die Energie eines zweiten oder dritten Lasers regt zusätzlich zu dem Valenzelektron, daß sich bereits in einem angeregten Zustand befindet, ein weiteres Elektron an. Die Gesamtenergie beider Elektronen liegt über dem Ionisationspotential des Atoms, sodaß für das Atom die Möglichkeit besteht, die Anregungsenergie durch Übertragung auf ein einzelnes Elektron und anschließende Ionisation abzugeben. Komplexe Elektronenhüllen liefern unter Umständen eine große Anzahl von autoionisierenden Zuständen, bei welchen das Modell einer Zwei-Elektronen-Anregung unvollständig erscheint, da hier die Lage autoionisierender Resonanzen unabhängig von den verwendeten Zwischenschritten ist [Rae06, Fie08]. Generell können autoionisierenden Resonanzen, ebenso wie angeregte Zustände unterhalb des Ionisationspotentials, elektronische Zustände und Auswahlregeln zugeordnet werden. Die spektrale Breite der Strukturen variiert stark, es wurden Resonanzen von einigen MHz Breite bis hin zu THz breiten Strukturen beobachtet [Rae06, Got08]. Die oft sehr asymmetrische Linienform der Resonanzen kann durch eine Theorie von U. Fano beschrieben werden [Fan61]. Im Vordergrund für die Verwendung autoionisierender Zustände bei Resonanzionisations-Laserionenquellen steht der große Wirkungsquerschnitt für resonante Prozesse und die damit einhergehende, hohe Ionisationseffizienz. Auf die Theorie autoionisierender Resonanzen soll daher an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden, eine ausführliche Beschreibung der Mehrphotonen-Anregung in einen autoionisierenden Zustand findet sich beispielsweise in [AJ75].

2.2. Atomstrahlquellen und Oberflächenionisation

2.2.1. Effusion in dünnen Kanälen

Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Ionen- und Atomstrahlquellen bestehen aus resistiv geheizten Metall- und Graphithohlzylindern von wenigen cm Länge und einem Durchmesser von etwa 3 mm . Die Quellen werden im Vakuum und bei niedrigem Dampfdruck der Probensubstanz betrieben, sodaß davon ausgegangen

werden kann, daß die freie Weglänge der Atome im Innern der Quelle größer ist, als die Dimensionen der Quelle. Man bezeichnet die Bewegung der Probensubstanz im Innern der Quelle in diesem Fall als Effusion. Bei einem höheren Gasdruck geht die Effusion in hydrodynamischen Fluß über. Dieser Fall soll hier nicht behandelt werden.

Nach Knudsen folgt die Winkelverteilung der von einer Wand emittierten Atome dem *Cosinusgesetz*

$$dQ = \frac{1}{\pi} n' \bar{v} \cdot \cos\theta \, d\Omega, \quad (2.34)$$

wobei dQ die Anzahl der pro Raumwinkelement $d\Omega$ abgestrahlten Moleküle beschreibt, θ den Winkel zur Flächennormalen, \bar{v} die mittlere Geschwindigkeit und n' die Anzahl der pro Zeiteinheit auf die Oberfläche auftreffenden Moleküle beschreibt [Knu09a, Knu09b, Knu16]. Das Cosinusgesetz gilt auch für die Effusion von Molekülen durch eine Öffnung, deren Wandstärke so klein ist, daß Moleküle sie berührungslos passieren können. Wird statt der Öffnung eine (zylindrische) Röhre endlicher Länge verwendet, wie auch in den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten, ist dies nicht der Fall. Dann treffen alle Moleküle, die sich in einen genügend großen Winkel zur Zylinderachse bewegen, auf eine Wand, die sie unter einem anderen Winkel wieder verlassen. Dies hat zur Folge, daß einige Atome die Quelle ohne Wandberührung gerichtet verlassen, während die Winkelverteilung der übrigen Atome flacher und breiter wird [Ram97].

Der Fluß Q aus einer Quelle mit beliebiger Öffnung wird nach [Cla30] durch den aus der Cosinusverteilung resultierenden Gesamtfluß und einem Faktor $1/\kappa$ beschrieben:

$$Q = \frac{1}{4\kappa} n \bar{v} A_s \quad (2.35)$$

A_s beschreibt in diesem Fall die Fläche der Öffnung und n die Dichte der Moleküle. Eine Übersicht verschiedener Werte von $1/\kappa$ für unterschiedliche Öffnungen kann beispielsweise [Ram97] entnommen werden. Für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten, zylindrischen Quellen gilt

$$1/\kappa = \frac{8}{3} \frac{r}{l}, \quad (2.36)$$

wobei r den Radius und l die Länge des verwendeten Zylinders angibt. Der Einfluß einer zylindrischen Quelle auf die Strahlformung wird in Abbildung 2.4 dargestellt.

Besondere Relevanz für diese Arbeit hat das Cosinusgesetz 2.34. Es wurde als Grundlage der Simulationsrechnungen in Kapitel 5.4 verwendet, die Winkelverteilung eines von einer zylindrischen Quelle emittierten Atomstrahls wird in den Rechnungen aus dem Cosinusgesetz abgeleitet. Chemische Prozesse, die in der Quelle zwischen der Probensubstanz und dem Quellenmaterial oder eventuell vorhandenen Verunreinigungen und Restgas stattfinden können, werden hier nicht

berücksichtigt. Hier sei auf weitere Arbeiten, etwa [Ben02, Jos05, Ohl07] und Referenzen darin verwiesen.

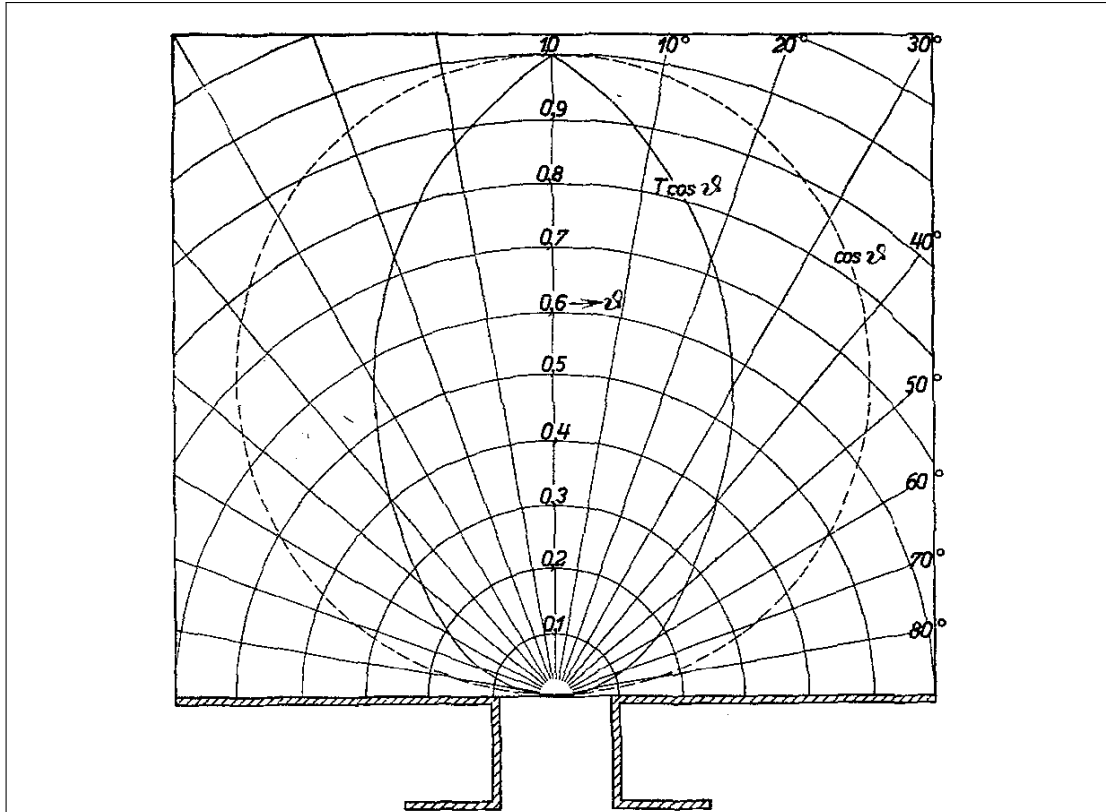


Abbildung 2.4.: Winkelverteilung der aus einer zylindrischen Öffnung mit $l = 2r$ austretenden Molekularstrahlung (durchgezogene Linie) im Vergleich zur Cosinusverteilung (gestrichelte Linie). Abbildung aus [Cla30].

2.2.2. Thermische Ionisation an Oberflächen

An einer heißen Oberfläche können sowohl Ionisation als auch Neutralisation von Atomen und Molekülen bzw. von Ionen stattfinden. Für die Ionisation bzw. Neutralisation eines Teilchen X lautet die Reaktionsgleichung damit $X \Leftrightarrow X^+ + e^-$ und es kann das Massenwirkungsgesetz mit der Gleichgewichtskonstanten $f = \frac{n_{is}n_{es}}{n_0}$ formuliert werden. Hierbei beschreiben n_0 , n_{is} und n_{es} die Dichte von neutralen Teilchen, Ionen und Elektronen an der Oberfläche. Im thermischen Gleichgewicht ist f abhängig von der Ionisationsenergie ϕ_i des zu ionisierenden Teilchens, sowie von der Temperatur T der Oberfläche und es gilt nach [Sah21] die Eggert-Saha-Gleichung

$$f(T) = \frac{n_{is}}{n_{es}} n_0 = 2 \frac{g_i}{g_0} \left(2\pi m_e \frac{kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\phi_i}{kT}\right). \quad (2.37)$$

Die Faktoren g_i und g_0 geben die statistischen Gewichte des ionischen bzw. neutralen Grundzustandes der Elektronenhülle an, es gilt $g = 2J + 1$. Die beiden letzten Faktoren bestimmen das Gleichgewicht, sie beschreiben die Zustandssumme der freien Elektronen bezogen auf den Grundzustand des Neutralteilchens. Gleichzeitig muß die Dichte der Elektronen an der Metalloberfläche dem Richardson-Gesetz der Glühemission folgen:

$$n_{es} = 2 \left(2\pi m_e \frac{kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{\phi_s}{kT} \right) \quad (2.38)$$

Dieser Ausdruck wird ebenfalls von der Zustandssumme der freien Elektronen bestimmt, diesmal wurde die Fermikante ϕ_s als Bezugspunkt gewählt. In Verbindung mit Gleichung 2.37 kann so die Langmuir-Gleichung für das Verhältnis α_s zwischen Ionen und neutralen Teilchen an der Oberfläche abgeleitet werden [Zan59, Val78]:

$$\alpha_s = \frac{n_{is}}{n_0} = \frac{g_i}{g_0} \exp \left(\frac{\phi_s - \phi_i}{kT} \right) \quad (2.39)$$

Die Ionisationswahrscheinlichkeit β_s kann nun aus der Gesamtzahl von Ionen und neutralen Teilchen abgeleitet werden. Es gilt

$$\beta_s = \frac{n_{is}}{n_{is} + n_0} = \frac{\alpha_s}{1 + \alpha_s}. \quad (2.40)$$

2.2.3. Thermisches Plasma

Freie Elektronen und Ionen bilden im Innern der zylindrischen Ionenquellen ein Plasma. Plasmen bilden eine für sie charakteristische Abschirmung gegenüber dem einschließenden Behälter: Das Plasma ist im Innern der Quelle neutral während sich an der Wand ein gegenüber dem Zentrum der Quelle positives Potential ausbildet. Dieses Potential fällt innerhalb der sog. Debye'schen Abschirmlänge λ_D exponentiell ab und strebt asymptotisch einem konstanten Endwert entgegen. Das Potential bedingt eine Speicherung von positiven Ionen im Innern der Quelle [Law76].

Das Plasmapotential $\Phi(r)$ kann für $\lambda_D \ll R$, wobei R der Radius der Ionenquelle ist, als rotationssymmetrisch angenommen werden und ist charakterisiert durch die Temperatur der Ionenquelle sowie die Elektronen- und Ionendichte $n_i(r)$ bzw. $n_e(r)$ im Innern der Quelle. Es gilt dann die eindimensionale Poissongleichung

$$\Delta\phi(r) = \frac{\partial^2\Phi(r)}{\partial r^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_0} = -\frac{e}{\varepsilon_0}(n_i(r) - n_e(r)). \quad (2.41)$$

Da das Potential im Zentrum der Quelle einem konstanten Wert zustrebt, muß $n_i(0) = n_e(0)$ sein und es gilt daher [Art83]:

$$n_i(0) = n_e(0) = n_p \quad (2.42)$$

Die Elektronen und Ionen unterliegen nach [Law76] im thermodynamischen Gleichgewicht einer durch das Potential $\Phi(r)$ bestimmten, räumlichen Boltzmanverteilung

$$n_i(r) = n_{is} \exp\left(-\frac{e\Phi(r)}{kT}\right), \quad n_e(r) = n_{es} \exp\left(\frac{e\Phi(r)}{kT}\right), \quad (2.43)$$

woraus direkt folgt, daß das Produkt der Ladungsdichten in der gesamten Quelle konstant sein muß:

$$n_i(r) \cdot n_e(r) = n_{is} \cdot n_{es} = n_p^2 \quad (2.44)$$

Für die Poissongleichung 2.41 ergibt sich hierdurch:

$$\begin{aligned} \Delta(\Phi(r)) &= \frac{e}{\varepsilon_0} n_p \cdot \left[\exp\left(\frac{e(\Phi(r) - \Phi(0))}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{e(\Phi(r) - \Phi(0))}{kT}\right) \right] \\ &= \frac{e}{\varepsilon_0} 2n_p \cdot \sinh\left(\frac{e(\Phi(r) - \Phi(0))}{kT}\right) \end{aligned} \quad (2.45)$$

Durch die Substitution $U(r) = \Phi(r) - \Phi(0)$ erhält man die Differentialgleichung

$$\Delta U(r) = \frac{e}{2\varepsilon_0} 2n_p \cdot \sinh\left(\frac{eU(r)}{kT}\right), \quad (2.46)$$

deren Lösung in [Law76] mit

$$U(r) = \frac{4kT}{e} \cdot \operatorname{artanh} \left[\exp\left((r-R) \frac{\sqrt{2}}{\lambda_D}\right) \right] \quad (2.47)$$

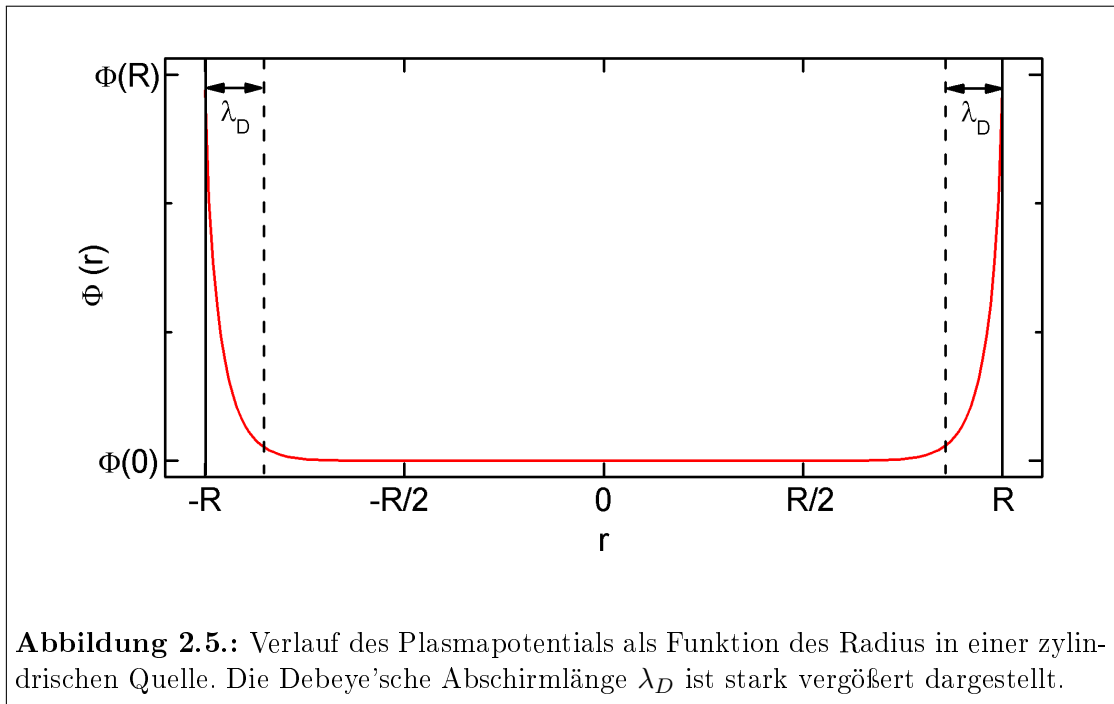
explizit angegeben ist, wobei $\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 kT}{n_p e^2}}$ ist.

Die Randbedingung für $\Phi(R)$ wird durch die richtige Wahl von $\Phi(0)$ erfüllt. $\Phi(0)$ erhält man durch Betrachtung der Boltzmann-Relation 2.43 an der Quellenwand. Hier gilt $n_e = n_{es}$, $n_i = n_{is}$ und $n_p = \sqrt{n_{is} n_{es}}$, so daß man

$$\frac{n_{is}}{n_{es}} = \exp\left(-2\frac{e\Phi(0)}{kT}\right) \Rightarrow \Phi(0) = -\frac{1}{2} \frac{kT}{e} \ln\left(\frac{n_{es}}{n_{is}}\right) \quad (2.48)$$

erhält. Der Verlauf des Potentials in Abhängigkeit von r wird in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt, wobei λ_D zur besseren Illustration stark vergrößert dargestellt wurde.

Die mit Oberflächenionenquellen erreichte Ionisationseffizienz ist in der Regel wesentlich höher, als man es nach Gleichung 2.40 erwartet [Kir81, Kir90]. Dies ist auf das thermische Plasma zurückzuführen, das zu einer Speicherung von an der Quellenoberfläche erzeugten Ionen führt. Eine weiterführende Beschreibung dieses Effektes findet sich bei [Zim95] oder Kirchner [Kir90]. Kirchner kritisiert allerdings die den Rechnungen zum Plasmapotential zugrunde liegende Annahme, daß sich



in der Ionenquelle ein thermisches Gleichgewicht einstellt und schlägt einen anderen Ansatz vor. Er geht davon aus, daß ein neutrales Teilchen nach Gleichung 2.40 mit einer Wahrscheinlichkeit β_s an einer Oberfläche ionisiert wird. Die Anzahl der Wandstöße, die zur Ionisation führen können wird mit κ bezeichnet und die Wahrscheinlichkeit, daß ein Ion, eventuell unterstützt durch den radialen Einschluß des thermischen Plasmas, die Quelle verlassen kann ω . Die Effizienz η_s der Oberflächenionisation ist dann:

$$\eta_s = \frac{\beta_s \omega \kappa}{1 - \beta_s (1 - \omega \kappa)} \quad (2.49)$$

Dieser Ansatz findet auch in dieser Arbeit, in Kapitel 4, zur Erklärung der dort beobachteten Ionisationseffizienzen Anwendung. Generell wird angenommen, daß auch die Resonanzionisation vom Auftreten eines thermischen Plasmas profitiert, da auch hier Wandkollisionen der Ionen verhindert und die Extraktion aus der Ionenquelle erleichtert wird [Let03, Liu10].

2.3. Lineare Quadrupolstrukturen

Die Möglichkeit, Ionen in linearen Quadrupolfeldern zu führen und nach ihrer Masse zu Ladungs-Verhältnis zu filtern, wurde erstmals im Jahre 1953 von W. Paul und H. Steinwedel vorgeschlagen und in den folgenden Jahren erprobt [Pau53, Pau55, Pau58]. Seither haben sich Quadrupolmassenfilter zu einem Standardinstrument, insbesondere in der analytischen Chemie und den Lebenswissenschaften, entwickelt. Für die Entwicklung des dreidimensionalen Ionenkäfigs, der zylindrisch

drischen Paulfalle, erhielt Wolfgang Paul 1989 den Nobelpreis [Pau90]. Für eine detaillierte Übersicht zu Aufbau und Eigenschaften verschiedener Typen von Ionenfallen und über das umfangreiche Anwendungsspektrum sei stellvertretend auf [Gos95, Maj05] verwiesen.

2.3.1. Bewegungsgleichungen im zweidimensionalen Quadrupolfeld

Das allgemeine, dreidimensionale Quadrupolpotential besitzt eine quadratische Abhängigkeit von den kartesischen Raumkoordinaten x , y und z :

$$\Phi(x, y, z, t) = \Phi_0(t) \cdot (ax^2 + by^2 + cz^2) \quad (2.50)$$

Die aus diesem Potential resultierende Kraft hat damit eine lineare Abhängigkeit vom Fallenzentrum, das sich bei $x = y = z = 0$ befindet. Für den Fall, daß der vom Potential erfüllte Raum ladungs- und materiefrei sei, muß das Potential die Laplacegleichung $\Delta\Phi = 0$ erfüllen, woraus für die Koeffizienten a , b und c die Bedingung

$$a + b + c = 0 \quad (2.51)$$

folgt. Hier können zwei verschiedene, unterschiedlichen Geometrien entsprechende Fälle unterschieden werden:

1. Das zweidimensionale Quadrupolfeld, in diesem Fall gilt $c = 0$ und $a = -b$.
2. Das Feld der dreidimensionalen Paulfalle mit $a = b = -2c$.

Da die dreidimensionale Paulfalle in dieser Arbeit keine Anwendung findet, soll im Weiteren nur das zweidimensionale Quadrupolfeld betrachtet werden. In diesem speziellen Fall wählt man für die Koeffizienten die Normierung $a = -b = 1/r_0$, wobei r_0 als freier Feldradius bezeichnet wird und den Abstand des Scheitels der Elektrodenoberfläche zum Fallenzentrum beschreibt. Die zeitabhängige Amplitude $\Phi_0(t)$ wird durch $\Phi_0(t) = U + V \cdot \cos(\omega t)$ definiert. Für das zweidimensionale Potential erhält man nun

$$\Phi(x, y, t) = (U + V \cdot \cos(\omega t)) \cdot \frac{(x^2 - y^2)}{r_0^2}. \quad (2.52)$$

Für die Bewegungsgleichungen $m \cdot \vec{a} = q \cdot \vec{E} = q \cdot (-\nabla\Phi)$ erhält man mit diesem Potential:

$$\ddot{x} + \frac{2e}{mr_0^2} \cdot (U + V \cdot \cos(\omega t)) \cdot x = 0 \quad (2.53a)$$

$$\ddot{y} - \frac{2e}{mr_0^2} \cdot (U + V \cdot \cos(\omega t)) \cdot y = 0 \quad (2.53b)$$

$$\ddot{z} = 0 \quad (2.53c)$$

Während ein Ion in z -Richtung eine gleichförmige Bewegung ausführt, beschreibt es in der x - y -Ebene Schwingungsbewegungen. Die Gleichungen 2.53a und 2.53b

2.3. Lineare Quadrupolstrukturen

stellen eine Schreibweise der *Mathieuschen Differentialgleichung* [McL47, Mei54] dar und können durch die Transformation

$$\omega t = 2\xi, \quad a = a_u = a_x = -a_y = \frac{8eU}{mr_0^2\omega^2}, \quad q = q_u = q_x = -q_y = \frac{4eV}{mr_0^2\omega^2} \quad (2.54)$$

in ihre Normalform überführt werden. Durch Anwendung der Transformation 2.54 erhält man mit $u = x$ oder $u = y$ als Bewegungsgleichung

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cdot \cos(2\xi)) \cdot u = 0. \quad (2.55)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung erhält man durch den Reihenansatz

$$u(\xi) = A \cdot e^{\mu_u \xi} \sum_{s=-\infty}^{\infty} c_{2s,u} e^{2is\xi} + B \cdot e^{-\mu_u \xi} \sum_{s=-\infty}^{\infty} c_{2s,u} e^{-2is\xi}. \quad (2.56)$$

Die Koeffizienten A und B werden durch die Anfangsbedingungen $u(\xi = 0)$ und $\dot{u}(\xi = 0)$ definiert, $c_{2s,u}$ und μ_u hängen dagegen nur von a_u und q_u ab. Der als *charakteristischer Exponent* bezeichnete Parameter μ_u bestimmt das Verhalten von $u(\xi)$ für $\xi \rightarrow \infty$. Dabei können vier Fälle unterschieden werden:

1. $\mu_u \in \mathbb{R}$: Die Lösungen sind unbeschränkt und instabil.
2. $\mu_u \in \mathbb{C}$: Die Lösungen sind, außer für spezielle Anfangsbedingungen, instabil.
3. $\mu_u = i\beta_u$, $\beta_u \in \mathbb{R} \setminus \mathbb{Z}$: Die Lösungen sind periodisch und stabil.
4. $\mu_u = i\beta_u$, $\beta_u \in \mathbb{Z}$: Die Lösungen heißen *Mathiesche Funktionen* und bilden den Übergang zwischen stabilen und instabilen Lösungen.

Da die Stabilität der Lösungen nur von a_u und q_u abhängt, werden diese Größen als *Stabilitätsparameter* bezeichnet. Das sog. *Stabilitätsdiagramm* ist eine graphische Darstellung aller Punkte (q_u, a_u) , für die man stabile Lösungen der Gleichungen 2.53 erhält. Soll ein Ion das Quadrupolfeld auf einer stabilen Bahn durchlaufen, so schränkt sich der stabile Bereich wegen $a_x = -a_y$ und $q_x = -q_y$ auf die Schnittmenge von x- und y-Stabilität ein. In Abbildung 2.6 a) sind die Stabilitätsbereiche erster bis dritter Ordnung eingezeichnet. Der experimentell üblicherweise verwendete stabile Bereich erster Ordnung, der durch die Lösungen mit $\beta_x = 1$ und $\beta_y = 0$ begrenzt wird, ist in Abbildung 2.6 b) vergrößert dargestellt.

2.3.2. Quadrupolmassenfilter und lineare Paulfalle

Quadrupolmassenfilter

Durch die Variation von Gleichspannung U und den Parametern der Wechselspannung, üblicherweise der Amplitude V , ist es möglich, den Stabilitätsbereich abzutasten. Um einen massenselektiven Betrieb des Quadrupols zu erreichen, wird

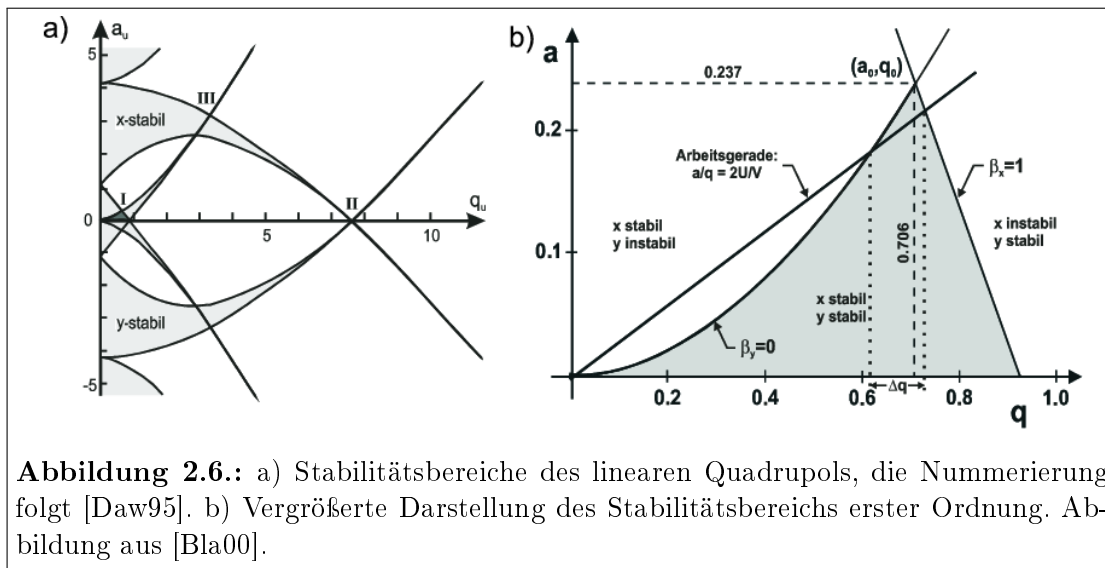


Abbildung 2.6.: a) Stabilitätsbereiche des linearen Quadrupols, die Nummerierung folgt [Daw95]. b) Vergrößerte Darstellung des Stabilitätsbereichs erster Ordnung. Abbildung aus [Bla00].

in der Regel der Stabilitätsbereich erster Ordnung verwendet. Der Einsatz höherer Stabilitätsbereiche verspricht zwar eine bessere Auflösung, ist aber technisch nur schwer realisierbar [Daw84a, Daw84b, Zha97]. Abbildung 2.7 illustriert das Funktionsprinzip des Massenfilters anhand der Darstellung des Stabilitätsbereichs erster Ordnung für die Massen $m_1 = 69 u$ und $m_2 = 90 u$. Für die Darstellung wurden hier nicht mehr die Stabilitätsparameter a und q gewählt, sondern die nach der Transformation 2.54 korrespondierenden Werte von U und V . Erhöht man die Wechselspannungsamplitude V und die Gleichspannung U derart, daß ihr Verhältnis konstant ist, bewegt man sich auf einer sog. *Arbeitsgeraden*, die in der Abbildung rot dargestellt ist. Ionen mit einem geeigneten Masse-zu-Ladungs-Verhältnis werden durch den Massenfilter transmittiert, während sich Ionen mit einem abweichenden Masse-zu-Ladungs-Verhältnis auf instabilen Trajektorien bewegen. Wird die Steigung der Arbeitsgeraden genügend groß gewählt, ist es möglich verschiedene Isotope und unter Umständen auch (meist molekulare) Isobare zu trennen.

Wird die Steigung der Arbeitsgeraden gleich 0 gewählt, d.h. wird auf den Spannungsanteil des Quadrupolpotentials verzichtet, spricht man auch vom Betrieb des Massenfilters im *rf-only-Modus*. In diesem Betriebsmodus wirkt der Quadrupol als Hochpass-Massenfilter. Das Intervall Δq , in dem stabile Trajektorien möglich sind, erstreckt sich von $q = 0$ bis $q = 0,92$. Dies bedeutet, daß alle Massen, die größer als eine durch die Wechselspannungsamplitude V bestimmte minimale Masse $m_{min} = \frac{4eV}{0,92 \cdot r_0^2 \omega^2}$ sind, transmittiert werden. Dieser Fall wird in Abbildung 2.7 durch die blaue Arbeitsgerade und das entsprechende, ebenfalls in blau dargestellte Massenspektrum illustriert. In diesem Betriebsmodus ist es durch geeignete Wahl von V möglich, Ionen mit maximaler Transmission über eine gewisse Strecke zu führen. Man spricht daher auch vom Betrieb des Quadrupols als *ionguide*. Der

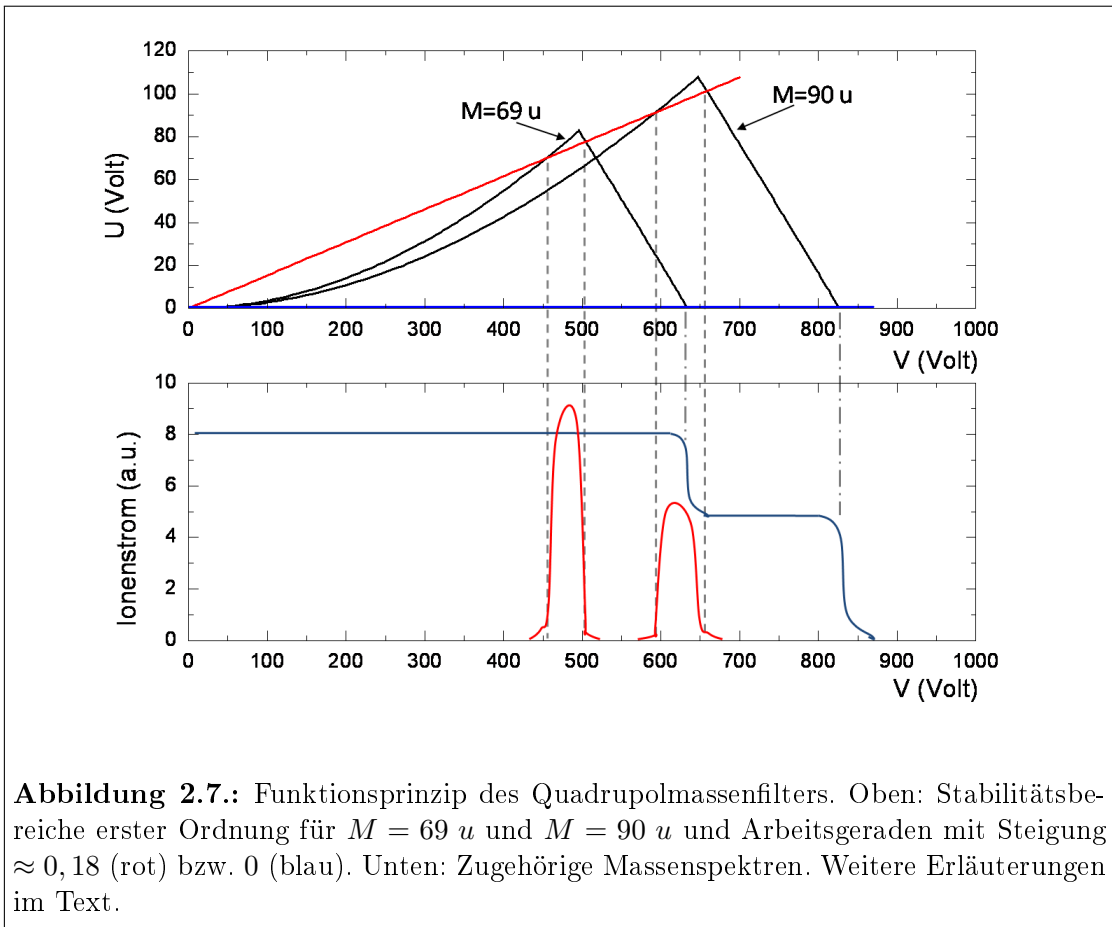


Abbildung 2.7.: Funktionsprinzip des Quadrupolmassenfilters. Oben: Stabilitätsbereiche erster Ordnung für $M = 69 u$ und $M = 90 u$ und Arbeitsgeraden mit Steigung $\approx 0,18$ (rot) bzw. 0 (blau). Unten: Zugehörige Massenspektren. Weitere Erläuterungen im Text.

Betrieb als *ionguide* ist der in dieser Arbeit ausschließlich verwendete Betriebsmodus der LIST-Falle. Detailliertere Ausführungen zum Betrieb eines Quadrupols als Massenfilter finden sich beispielsweise in [Bla00] und Referenzen darin.

Lineare Paulfalle

In früheren Arbeiten zur LIST wurde von der Möglichkeit, Ionen in einer linearen Paulfalle auch entlang der z-Achse einzuschließen Gebrauch gemacht. Dieser Ansatz wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt. Die Theorie der durch diesen zusätzlichen Einschluß definierten linearen Paulfalle soll der Vollständigkeit halber dennoch skizziert werden. Für eine ausführlichere Betrachtung sei stellvertretend auf [Nak01] verwiesen.

Eine lineare Paulfalle läßt sich auf einfache Weise durch Segmentieren der Quadrupolstäbe in der in Abbildung 2.8 gezeigten Weise realisieren. Während von den inneren Segmenten das gewöhnliche Quadrupolpotential $\Phi(x, y, t) = \frac{\Phi_0(t)}{r_0^2} \cdot (x^2 - y^2)$ erzeugt wird, kann auf die äußeren Segmente ein zusätzliches Potential überlagert werden, das den Einschluß entlang der z-Achse bewirkt. Für den Fall eines qua-

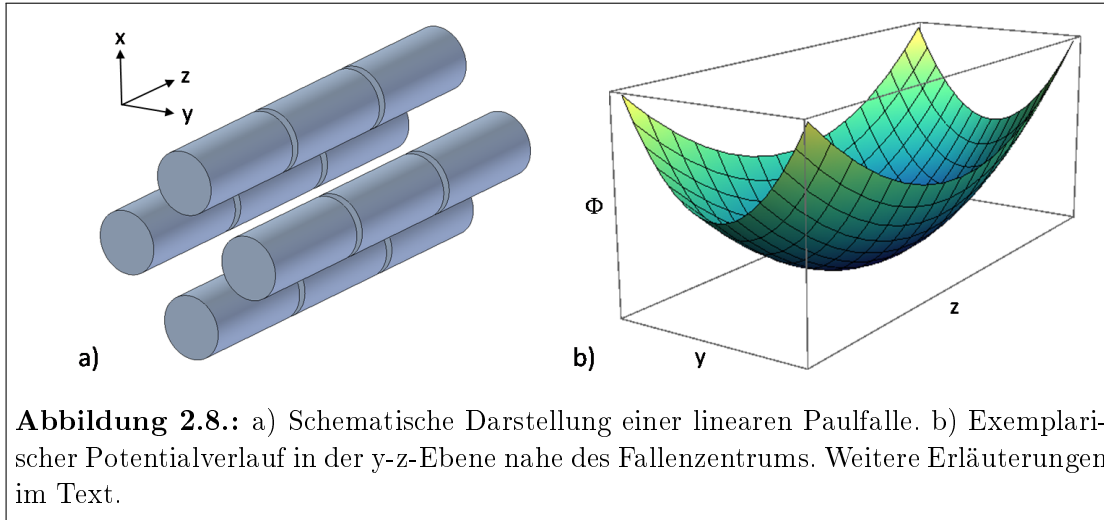


Abbildung 2.8.: a) Schematische Darstellung einer linearen Paulfalle. b) Exemplarischer Potentialverlauf in der y-z-Ebene nahe des Fallenzentrums. Weitere Erläuterungen im Text.

dratisch von der z-Koordinate abhängigen Potentials ohne Zeitabhängigkeit erhält man für das überlagerte Potential $\Phi(x, y, z, t)$ als Näherung nahe dem Fallenzentrum:

$$\Phi(x, y, z, t) = (U + V \cdot \cos(\omega t)) \cdot \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} + \frac{V_z}{z_0^2} \cdot (z^2 - \frac{x^2 + y^2}{2}) \quad (2.57)$$

Aus diesem Potential erhält man die Bewegungsgleichungen

$$\ddot{x} + \frac{2e}{mr_0^2}(U + V \cdot \cos(\omega t)) \cdot x - \frac{eV_z}{mz_0^2} \cdot x = 0 \quad (2.58a)$$

$$\ddot{y} - \frac{2e}{mr_0^2}(U + V \cdot \cos(\omega t)) \cdot y - \frac{eV_z}{mz_0^2} \cdot y = 0 \quad (2.58b)$$

$$\ddot{z} + \frac{2eV_z}{mz_0^2} \cdot z = 0. \quad (2.58c)$$

Aus den Transformationsregeln 2.54 und der zusätzlichen Transformation

$$b = \frac{8eV_z}{m\omega^2 z_0^2} \quad (2.59)$$

folgen die Differentialgleichungen

$$\frac{d^2 x}{d\xi^2} + (a - \frac{b}{2} - 2q \cdot \cos(2\xi)) \cdot x = 0 \quad (2.60a)$$

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} - (a + \frac{b}{2} - 2q \cdot \cos(2\xi)) \cdot y = 0 \quad (2.60b)$$

$$\frac{d^2 z}{d\xi^2} + b \cdot z = 0. \quad (2.60c)$$

Entlang der z-Achse beschreibt ein Teilchen also die Bewegung eines harmonischen Oszillators. Für die Bewegung in der x-y-Ebene bedeutet das Potential entlang

der z -Achse eine Verschiebung der jeweiligen Stabilitätsbereiche um $\pm \frac{b}{2}$ für die Bewegung in x - bzw. y -Richtung. Der Stabilitätsbereich der Gesamtbewegung unterscheidet sich dadurch von dem des zweidimensionalen Potentials aus Abschnitt 2.3.1. Auf eine eingehende Betrachtung soll an dieser Stelle aber verzichtet werden, hier sei auf die oben genannte Referenz verwiesen.

2.3.3. Effektives Potential und Speichervolumen

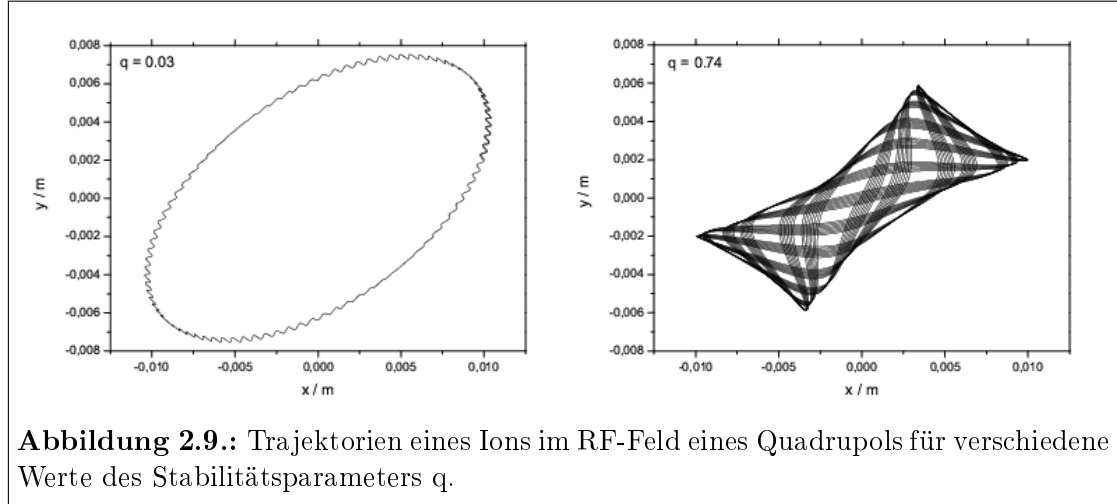


Abbildung 2.9.: Trajektorien eines Ions im RF-Feld eines Quadrupols für verschiedene Werte des Stabilitätsparameters q .

Für kleine Werte des Stabilitätsparameters q ($q < 0,3$) kann die Bewegung eines Teilchens im Quadrupolfeld durch die sog. *adiabatische Näherung* beschrieben werden. In diesem Fall kann die Bewegung als *Oszillation in einem effektiven Potential* („Makrobewegung“), der eine sehr schnelle Schwingung deutlich kleinerer Amplitude („Mikroschwingung“) überlagert ist, beschrieben werden [Deh67, Ger92]. Für größere Werte des Stabilitätsparameters gilt diese Näherung nicht mehr (vgl. Abbildung 2.9). Für ein zweidimensionales Quadrupolfeld ohne Gleichspannungsanteil wird das auch als *Pseudopotential* bezeichnete, effektive Potential durch

$$\Psi(\bar{x}, \bar{y}) = \frac{4eV^2}{mr_0^4\omega^2} \cdot (\bar{x}^2 + \bar{y}^2) \quad (2.61)$$

beschrieben, wobei \bar{x} und \bar{y} die zeitlich gemittelten x - bzw. y -Koordinaten darstellen. Wird dieses genäherte Potential nun für die Beschreibung der Ionenbewegung in einer linearen Paulfalle angewandt, erhält man für die Superposition von $V(z)$ mit $\Psi(\bar{x}, \bar{y})$ das effektive Gesamtpotential

$$\Psi(\bar{x}, \bar{y}, z) = \frac{V_z}{z_0^2} z^2 + \left(\frac{q}{4} \cdot \frac{V}{r_0^2} - \frac{V_z}{2z_0^2} \right) \cdot (\bar{x}^2 + \bar{y}^2). \quad (2.62)$$

Hieraus können die Bewegungsgleichungen eines Teilchens abgeleitet werden, die nun harmonische Schwinungen in allen drei Raumrichtungen beschreiben. Die Betrachtung der Bewegung im Pseudopotential soll an dieser Stelle nicht fortgesetzt

werden, es sei auf weiterführende Literatur, insbesondere [Ger92] oder [Tol00] verwiesen.

Mithilfe des Pseudopotentials kann das Speichervolumen einer linearen Paulfalle, also die Anzahl der Ionen, die maximal gleichzeitig im Feld der Falle eingeschlossen werden können, abgeschätzt werden. Hierzu wird angenommen, daß für das Pseudopotential und das elektrostatische Potential Φ_I , daß durch die in der Falle eingeschlossenen Ionen erzeugt wird, gilt [Deh67]:

$$\Psi(x, y, z) + \Phi_I = \text{const} \quad (2.63)$$

Aus der Laplacegleichung folgt damit

$$\Delta\Psi = -\Delta\Phi_I = \rho/\varepsilon_0 \quad (2.64)$$

mit der Dielektrizitätskonstante ε_0 und der Ladungsdichte ρ . Anschaulich ist die größtmögliche Ladungsdichte also dann erreicht, wenn das von den gespeicherten Ionen erzeugte Potential das Speicherpotential der Falle gerade aufhebt. Zusätzliche Ionen, die den in der Falle befindlichen hinzugefügt werden, erfahren dann effektiv kein Speicherpotential und können die Falle ungehindert verlassen. Aus Gleichung 2.64 kann die maximale Ionendichte ρ_m nun zu

$$\rho_m = \frac{\rho}{e} = \frac{\varepsilon_0}{e} \Delta\Psi = \frac{\varepsilon_0}{e} \cdot q \frac{V}{r_0^2}. \quad (2.65)$$

Die mit diesem Ansatz abgeschätzte Ionendichte ist von den Ortskoordinaten unabhängig und homogen.

2.3.4. Abweichungen vom idealen Quadrupolfeld

Bislang wurden nur die Eigenschaften des idealen Quadrupolfeldes betrachtet. In der Realität sind allerdings immer Abweichungen von diesem Feld zu erwarten, deren mögliche Ursachen sein können:

1. Abweichungen von der idealen, hyperbolischen Elektrodenform
2. Nicht exakt parallele Anordnung der vier Stabelektroden zueinander
3. Randfelder an den Enden der Stabelektroden
4. externe Störfelder
5. Überlagerung der Betriebsspannung mit Störsignalen
6. Wechselwirkung der Ionen untereinander

Diese Einflüsse können durch ein allgemeines Störpotential der Form

$$\Phi(r, \varphi, t) = \sum_N \sum_n a_N \cdot \left(\frac{r}{r_0}\right)^N \cdot \cos[N(\varphi - \epsilon_N)] \cdot \left\{ U + V \cdot b_n \cdot \cos\left[2\pi n \frac{\nu}{2}(t - t_n)\right] \right\}$$

beschrieben werden. Diese Störungen können das Auftreten von *nichtlinearen Resonanzen* verursachen. Dies bedeutet, daß für bestimmte Werte von a und q Energieaustausch zwischen der normalerweise entkoppelten x - und y -Bewegung eines Ions stattfinden kann und führt zu einer Verringerung der Stabilität der Bahn bzw. der Transmission des Quadrupols. Nichtlineare Resonanzen werden unter anderem in [vB61, Daw69, Alh96, Alh04] ausführlich behandelt.

Bei Experimenten mit der LIST wurden üblicherweise keine nichtlinearen Resonanzen beobachtet [Wie06, Sch06]. Bei dem aktuellsten Prototypen, der in Kapitel 5 beschrieben wird, treten dagegen einige nichtlineare Resonanzen für große Werte des Stabilitätsparameters q auf. Diese Effekte sind aber klar auf Modifikationen der Fallengeometrie zurückzuführen und spielen für den Betrieb der LIST eine untergeordnete Rolle. Auf eine detailliertere Beschreibung der Thematik wird daher an dieser Stelle verzichtet.

2.4. Emittanz und Phasenraumvolumen

Ein Maß für die Qualität eines Ionenstrahls ist das Phasenraumvolumen. Der Phasenraum wird durch die Ortskoordinaten (q_x, q_y, q_z) und die Impulskomponenten (p_x, p_y, p_z) eines Teilchens aufgespannt. Liegt ein Teilchenensemble vor, so ist durch dieses ein Volumen im Phasenraum definiert.

$$dV = dq_x dq_y dq_z dp_x dp_y dp_z \quad (2.66)$$

Nach dem *Liouville'schen Satz* ist das Phasenraumvolumen unter dem Einfluß konservativer Kräfte erhalten. Sind die Bewegungsgleichungen der drei Raumrichtungen entkoppelt, so wie es für die lineare Paulfalle und alle weiteren, in dieser Arbeit verwendeten ionenoptischen Elemente der Fall ist, kann der Phasenraum für jede Raumrichtung gesondert betrachtet werden. Da in den meisten Anwendungen hauptsächlich die Qualität des Ionenstrahls transversal zur Ausbreitungsrichtung relevant ist, wird anstelle der transversalen Impulskomponenten häufig der Winkel zur Strahlachse ϕ_i mit $i = x, y$ in der Näherung für kleine Winkel angegeben:

$$\phi_i = \arctan\left(\frac{p_i}{p_z}\right) \approx \frac{p_i}{p_z} = i' \quad (2.67)$$

Bei der separaten Betrachtung der verschiedenen Raumrichtungen wird die Emittanz jeweils als Fläche angegeben, wobei üblicherweise die Einheit $\pi \cdot \text{mm} \cdot \text{mrad}$ verwendet wird. Zur Beurteilung der Qualität eines Ionenstrahls ist weniger die exakte Form der Emittanzfläche, sondern die Größe der Fläche selbst wichtig. So

kann jedem ionenoptischen Element eine Akzeptanzfläche (bzw. ein Akzeptanzvolumen) zugeordnet werden, die idealerweise größer oder mindestens gleich der Emittanz des vorhergehenden Elementes ist. Ionen, die im Phasenraum außerhalb der Akzeptanz eines Bauteils liegen, werden nicht transmittiert.

Die Beschreibung der Emittanzfläche erfolgt meist durch eine Ellipse der Form

$$\gamma x^2 + 2\alpha x\phi_x + \beta\phi_x^2 = \epsilon. \quad (2.68)$$

Die Parameter α , β und γ definieren Ausdehnung und Orientierung der Ellipse und ändern sich während dem Strahltransport durch ein ionenoptisches System. Aus diesem Grund spricht man auch von *Transport-* oder *Twissparametern*. Die Orientierung der Emittanzellipse gibt Aufschluß über die Strahleigenschaften, Abbildung 2.10 a) zeigt exemplarisch eine Emittanzellipse für je einen parallelen, fokussierten, divergenten und konvergenten Ionenstrahl. Ionenoptische Elemente können durch Abbildungsmatrizen beschrieben werden, die ihren Einfluß auf die Twissparameter eines Ionenstrahls ausdrücken und dazu geeignet sind, den Strahlverlauf durch ein ionenoptisches System zu berechnen. Hierzu sei auf ausführliche Darstellungen in der Literatur, beispielsweise in [Bro68, HJ90, Hin08] verwiesen.

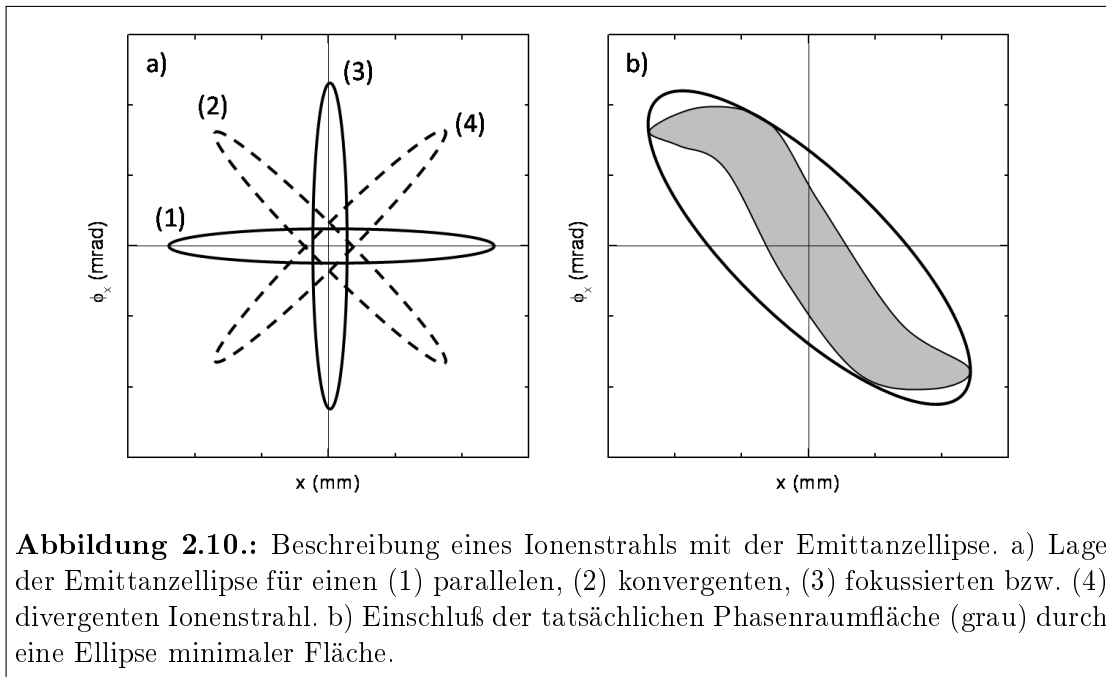


Abbildung 2.10.: Beschreibung eines Ionenstrahls mit der Emittanzellipse. a) Lage der Emittanzellipse für einen (1) parallelen, (2) konvergenten, (3) fokussierten bzw. (4) divergenten Ionenstrahl. b) Einschluß der tatsächlichen Phasenraumfläche (grau) durch eine Ellipse minimaler Fläche.

Häufig hat die Emittanzfläche eine von einer Ellipse abweichende Form. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, eine Ellipse an die tatsächliche Form der Emittanzfläche anzupassen. Eine Möglichkeit ist in Abbildung 2.10 b) dargestellt. Hier wird die kleinstmögliche Ellipse gewählt, welche die Fläche im Phasenraum, die alle Teilchen einnehmen, umschließt. Diese Methode berücksichtigt nicht, daß sich an

den Rändern des Ionenstrahls im Phasenraum häufig nur sehr wenige Ionen befinden, während die Dichte im Zentrum wesentlich höher ist. Eine Möglichkeit, dies zu berücksichtigen, ist die Angabe einer Teilemittanz (engl. *fractional area emittance*). Hier wird die Größe der Ellipse sukzessive verkleinert, bis sich nur noch ein definierter Anteil der Gesamtintensität zum Phasenraum beiträgt. So gibt beispielsweise die 95%-Emittanz die Größe der kleinstmöglichen Ellipse an, in der noch 95% der Gesamtintensität des Ionenstrahls enthalten sind. Ein weiteres, gebräuchliches Verfahren ist die Angabe der RMS²-Emittanz. In x-Richtung ist die RMS-Emittanz beispielsweise durch

$$\epsilon_{RMS} = \sqrt{\langle x'^2 \rangle \langle x^2 \rangle - \langle xx' \rangle^2} \quad (2.69)$$

definiert, wobei gilt

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\sum x^2 c(x, x')}{\sum c(x, x')} \quad (2.70a)$$

$$\langle x'^2 \rangle = \frac{\sum x'^2 c(x, x')}{\sum c(x, x')} \quad (2.70b)$$

$$\langle xx' \rangle = \frac{\sum xx' c(x, x')}{\sum c(x, x')}. \quad (2.70c)$$

$c(x, x')$ beschreibt die Anzahl der im Punkt (x, x') nachgewiesenen Teilchen, die Summe wird über alle Teilchen ausgeführt. Um den Wert der RMS-Emittanz zu minimieren, wird der Ursprung des Koordinatensystems in das Zentrum der Teilchenverteilung gelegt, so daß die Mittelwerte von x und x' über alle Teilchen verschwinden. Im Gegensatz zu anderen Verfahren wird bei der RMS-Emittanz die gesamte Intensitätsverteilung des Ionenstrahls berücksichtigt. Probleme können bei stark verrauschten Signalen mit hohem Untergrund, der hier auch zur Emittanz beitragen würde, entstehen. Das SCUBEEEX³ Verfahren erlaubt es, einen vom Untergrund unabhängigen Wert der Emittanz zu ermitteln. Da im Rahmen dieser Arbeit keine experimentellen Emittanzdaten gewonnen wurden, wird dieses Verfahren hier nicht weiter erläutert, es sei auf die Literatur, beispielsweise [Wel02, Sto04], verwiesen.

²Root Mean Square

³Self-Consistent UnBiased Elliptical Exclusion

3. Experimenteller Aufbau und Techniken

Dieses Kapitel gibt eine Übersicht aller experimentellen Aufbauten und Gerätschaften, die den drei experimentellen Kapiteln zugrunde liegen. Dies sind im wesentlichen das Lasersystem und die Massenseparatoren. Spezifische Komponenten, insbesondere modifizierte Ionenquellen oder der Aufbau der LIST werden im Kontext des jeweiligen Kapitels vorgestellt. Zusätzlich werden einige experimentelle Techniken, die im Rahmen dieser Arbeit häufig eingesetzt wurden, beschrieben.

3.1. Ti:Saphir-Lasersystem

3.1.1. Nd:YAG Pumplaser

Die Pumplichtquelle des im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Ti:Saphir-Lasersystems ist ein kommerzieller, frequenzverdoppelter Nd:YAG Laser der Firma Photonics Industries, Modell DM80-532. Der Laser ist für den Betrieb bei einer Repetitionsrate von 10 kHz optimiert und liefert bei einer Wellenlänge von 532 nm eine maximale durchschnittliche Ausgangsleistung von etwa 85 W mit $M^2 \approx 20$. Die Dauer der Laserpulse beträgt etwa 150 ns , Details über den Resonatoraufbau sind nicht bekannt. Der Strahl des Pumplasers wird über Strahlteilerspiegel auf die einzelnen Ti:Saphir-Laser verteilt.

3.1.2. Abstimmbarer Ti:Saphir-Laser

Durch den weiten Abstimmbereich von etwa 670 nm bis 1070 nm ist der Ti:Saphir-Laser heutzutage eine der wichtigsten, abstimmbaren Laserquellen. Das Lasermedium besteht aus einem Korund-Wirskristall ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), der zu ca. $0,1\%$ mit Ti^{3+} -Ionen dotiert ist. Die offene d-Schale der Ti-Ionen führt durch die Wechselwirkung mit dem Gitter des Wirskristalls zur Ausbildung von breiten Energiebändern, welche Lasertätigkeit in einem Vierniveausystem bei besagter, weiter Abstimbarkeit ermöglichen. Der im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich eingesetzte Lasertyp wurde maßgeblich im Rahmen der Dissertation von R. Horn [Hor03], verschiedener Diplomarbeiten [Kes04, Rau03], sowie der Diplomarbeit und Dissertation von C. Mattolat [Mat06, Mat10] entwickelt. Für eine ausführliche Beschreibung des Lasermediums, des Resonatoraufbaus sowie modifizierter Lasertypen für die hochauflösende Spektroskopie sei auf diese Arbeiten verwiesen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Ausführungen des Ti:Saphir-Lasers eingesetzt, die im Folgenden beschrieben werden.

3.1. Ti:Saphir-Lasersystem

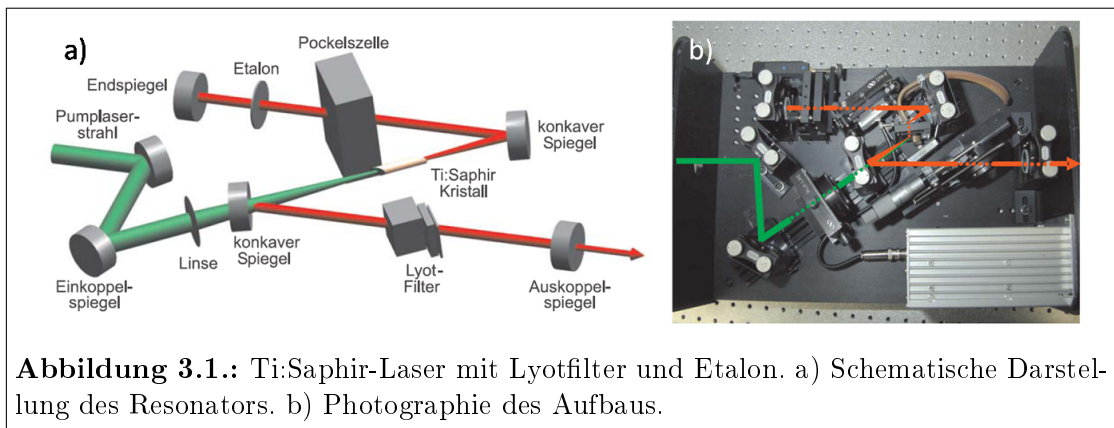


Abbildung 3.1.: Ti:Saphir-Laser mit Lyotfilter und Etalon. a) Schematische Darstellung des Resonators. b) Photographie des Aufbaus.

Wellenlängenselektion mit Lyotfilter und Etalon

Der z-gefaltete Resonator dieses Lasers wird durch einen hochreflektierenden Endspiegel, zwei Hohlspiegel mit einem Krümmungsradius von je 75 mm und einen teilreflektierenden Auskoppelspiegel mit einer Reflektivität zwischen 70% und 80% gebildet. Es stehen Spiegelsätze mit verschiedenen dielektrischen Beschichtungen zur Verfügung, wodurch der Betrieb des Lasers in einem der definierten, in Abbildung 3.3 a) dargestellten Wellenlängenbereiche möglich ist. Der Pumplaser wird durch einen für 532 nm durchlässigen Hohlspiegel in den Resonator eingekoppelt. Pro Puls des Pumplasers wird im Regelfall ein Puls des Ti:Saphir-Lasers von etwa 30 ns Dauer erzeugt. Die Eintrittsflächen des Ti:Saphir-Kristalls für den im Resonator umlaufenden Laserstrahl sind im Brewster-Winkel geschnitten und poliert; der Kristall hat eine effektive Länge von 2 cm . Zur Wellenlängenselektion wird bei diesem Resonatoraufbau eine Kombination aus *Lyot-Filter* und *Etalon* verwendet. Mit dieser Kombination werden Linienbreiten zwischen 3 GHz und 6 GHz erreicht. Da zur Resonanzionisation mehrere Laser erforderlich sind, müssen die individuellen Pulse jedes Lasers zeitlich synchronisiert werden. Dies geschieht mittels resonatorinterner Güteschaltung durch eine Pockels-Zelle. Je nach Wellenlängenbereich, in dem der Ti:Saphir-Laser betrieben wird, sind bei voller Bestückung mit allen genannten optischen Elementen Ausgangsleistungen von durchschnittlich 3 W bis 6 W bei einer Pumpleistung von etwa 20 W möglich. Durch Modifikationen des Resonatoraufbaus hat sich die erreichbare Durchschnittsleistung in den letzten Jahren damit mehr als verdoppelt [Mat10]. Eine noch höhere Durchschnittsleistung kann durch doppelseitiges Pumpen des Ti:Saphir-Kristalls erreicht werden, dieser Ansatz wird in [Kes04] erläutert. Der hier vorgestellte Lasertyp wurde für nahezu alle im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Experimente eingesetzt.

Wellenlängenselektion durch ein Reflektionsgitter

Die Wellenlängenselektion durch Lyot-Filter und Etalon hat den Nachteil, daß nur ein sehr begrenzter spektraler Bereich, im günstigsten Fall etwa 40 cm^{-1} , oh-

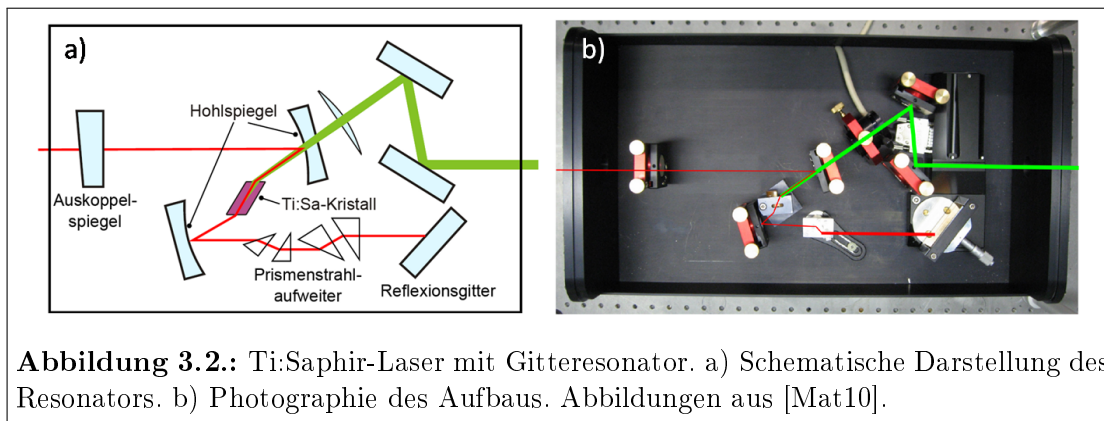


Abbildung 3.2.: Ti:Saphir-Laser mit Gitterresonator. a) Schematische Darstellung des Resonators. b) Photographie des Aufbaus. Abbildungen aus [Mat10].

ne Sprung der spektralen Resonatormode verstimmt werden kann. Insbesondere für Anwendungen in der Spektroskopie ist dies häufig nicht ausreichend. Die in Abbildung 3.2 dargestellte Modifikation des Resonatoraufbaus kompensiert diesen Nachteil. Die Wellenlänge Selektion erfolgt hier nicht mehr durch optische Filter, sondern durch den Einsatz eines Reflexionsgitters. Das Gitter ersetzt in diesem Aufbau den hochreflektierenden Endspiegel des Resonators, wobei es die erste Beugungsordnung in den Resonator zurückkoppelt. Eine optimale Ausleuchtung des Gitters wird durch einen im Resonator befindlichen Prismenstrahlaufweiter realisiert. Das Gitter ist auf einem kommerziellen Drehtisch mit hoher Winkelauflösung montiert, durch den es um die vertikale Achse gedreht werden kann. Auf diese Weise ist die Wellenlänge Selektion modensprungfrei über nahezu den gesamten Verstärkungsbereich des Lasermediums möglich (vgl. Abbildung 3.3 b)). Die spektrale Breite sowie die Länge der Laserpulse sind vergleichbar zur Wellenlänge Selektion durch Lyot-Filter und Etalon. Detailliertere Informationen über diesen Laser können in [Mat10] nachgelesen werden. Dieser Lasertyp wurde im Rahmen dieser Arbeit nur für wenige Anwendungen, die in Anhang B beschrieben werden, eingesetzt.

3.1.3. Frequenzvervielfachungseinheit

Zur Resonanzionisation ist der durch das Ti:Saphir-Lasersystem abgedeckte Wellenlängenbereich in der Regel nicht ausreichend. Insbesondere die ersten Anregungsschritte aus dem Grundzustand heraus erfordern im Allgemeinen Wellenlängen im blauen bis ultravioletten Bereich. In verschiedenen Arbeiten wurde daher ein Aufbau zur Frequenzvervielfachung entwickelt, der durch Frequenzverdopplung, -verdreifachung und vervierfachung des fundamentalen Ti:Saphir-Laserlichts in nichtlinearen, optischen Kristallen¹ Licht in einem Wellenlängenbereich von etwa 215 nm bis 445 nm zur Verfügung stellen kann. Die in dieser Arbeit eingesetzte Frequenzvervielfachungseinheit wurde im Rahmen der Diplomarbeit von S. Rothe entwickelt und ist in Abbildung 3.4 dargestellt [Rot09]. Zur Funktionsweise der

¹Lithiumtriborat (LBO) und β -Bariumborat (BBO)

3.1. Ti:Saphir-Lasersystem

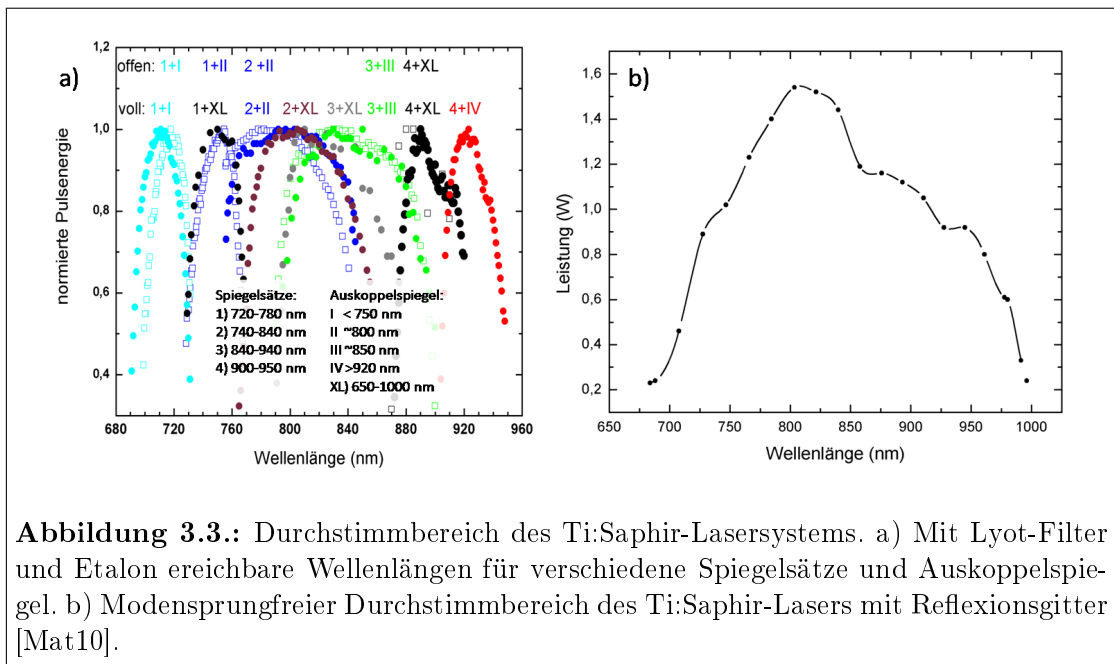


Abbildung 3.3.: Durchstimmbereich des Ti:Saphir-Lasersystems. a) Mit Lyot-Filter und Etalon erreichbare Wellenlängen für verschiedene Spiegelsätze und Auskoppelspiegel. b) Modensprungfreier Durchstimmbereich des Ti:Saphir-Lasers mit Reflexionsgitter [Mat10].

Ereugung höherer Harmonischer durch nichtlineare Effekte sei auf die Literatur, beispielsweise [Sal08] verwiesen.

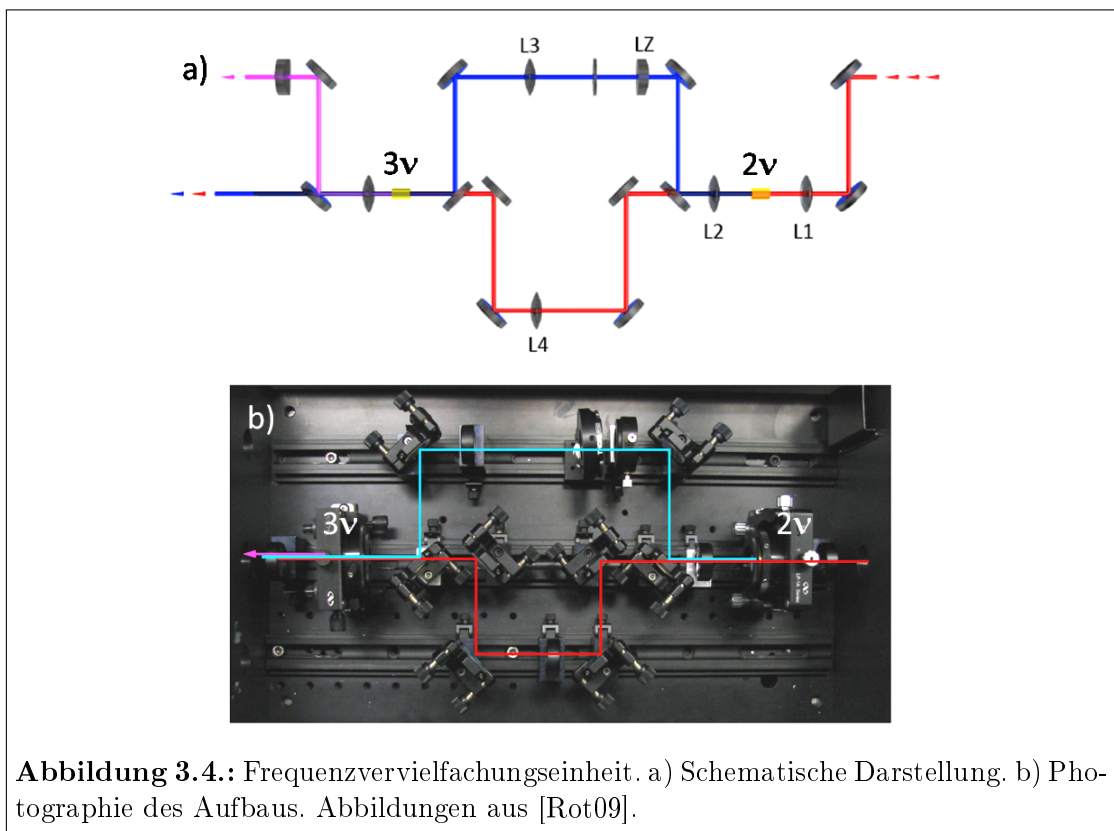


Abbildung 3.4.: Frequenzvervielfachungseinheit. a) Schematische Darstellung, b) Photographie des Aufbaus. Abbildungen aus [Rot09].

3.2. RISIKO Massenseparator

Der Mainzer RISIKO² Massenseparator wurde, ausgelöst durch die Folgen des Reaktorunglücks von Tschernobyl, zum Ultrapurennachweis der Isotope ⁸⁹Sr und ⁹⁰Sr aufgebaut und eingesetzt [Mon93]. Sein Aufbau gleicht einem Vorläufer des aktuell im Einsatz befindlichen ISOLDE Massenseparators: Die Ionenquelle befindet sich auf einer Hochspannungsplattform und erlaubt prinzipiell die Erzeugung von Ionenstrahlen mit Strahlenergien von 30 keV bis 60 keV. Der aus der Ionenquelle extrahierte Ionenstrahl wird durch ionenoptische Elemente, speziell Einzellinse und Ablenkplatten einem magnetischen Sektorfeld zugeführt, wo die Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis aufgetrennt werden und zu einem Nachweissystem gelangen. Ursprünglich schloß das Nachweissystem einen Aufbau zur kollinearen Laserspektroskopie und Resonanzionisation am schnellen Atomstrahl mit ein. Nach dem Ende des Projektes wurde diese Apparatur jedoch rückgebaut. Zum Ionennachweis stehen nun ein Faraday-Becher und ein Sekundärionenvervielfacher zur Einzelionendetektion zur Verfügung. Der RISIKO Massenseparator dient heutzutage als Entwicklungslabor für Resonanzionisations-Laserionenquellen zum späteren Einsatz an on-line Einrichtungen, insbesondere ISOLDE. Ein Großteil der in dieser Arbeit vorgestellten Resultate wurde an dieser Anlage gewonnen. Abbildung 3.5 zeigt Photographien des Aufbaus, die einzelnen Komponenten werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

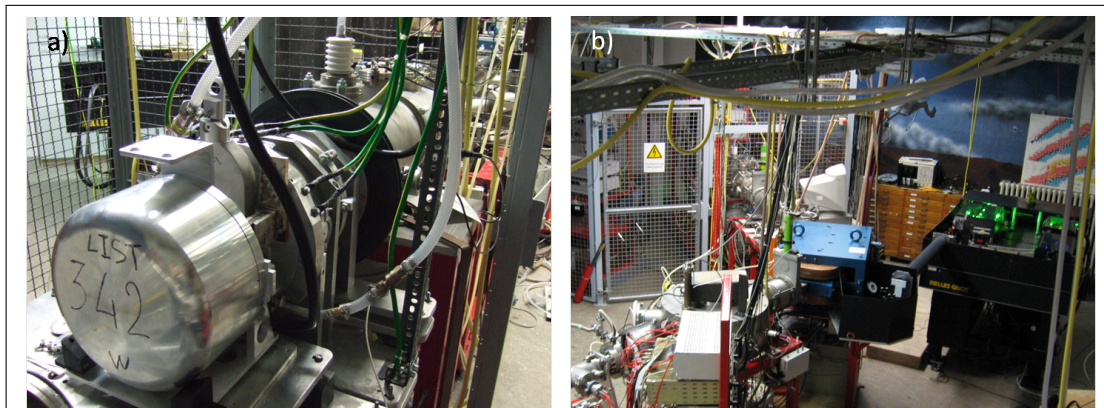


Abbildung 3.5.: RISIKO Massenseparator. a) Frontend mit montierter Target-Ionenquelleneinheit, Blick aus dem Hochspannungskäfig heraus. b) Massenseparator mit Hochspannungskäfig (oben links), Separatormagnet (mitte) und Lasersystem (oben rechts).

3.2.1. Ionen- und Atomstrahlquelle

Zu Beginn dieser Arbeit war der Massenseparator mit einer speziellen, aus Anwendungen der Ultrapurenanalyse abgeleiteten Ionenquelle ausgerüstet [Wie06,

²Resonanzionisations-Spektroskopie in kollinearer Geometrie

Sch06]. Der Vorteil dieser Quelle bestand in der Möglichkeit, Probenwechsel sehr schnell, im Idealfall innerhalb weniger Minuten, durchzuführen. Nachteilig war jedoch, daß keine Ähnlichkeit zu den bei ISOLDE und an anderen on-line Massenseparatoren eingesetzten Ionenquellen bestand und die mit der Ionenquelle erreichbare Ionisationseffizienz vergleichsweise niedrig war. Um eine möglichst gute Übertragbarkeit der in Mainz gewonnenen Ergebnisse für on-line Anwendungen zu erlauben, wurde der Quellenbereich des Massenseparators daher zu Beginn dieser Arbeit modifiziert. Der Massenseparator wurde mit einer Kombination aus *Front-End* und Target-Ionenquelleneinheit, wie sie bei ISOLDE eingesetzt werden, ausgerüstet. Die Target-Ionenquelleneinheit stellt dabei eine separate, vom Massenseparator leicht zu trennende Einheit dar, welche die Ionenquelle und im Falle von on-line Anwendungen auch das Produktionstarget enthält. Als *Front-End* wird der Teil des Massenseparators bezeichnet, der die Verbindung der Target-Ionenquelleneinheit mit dem Rest des Massenseparators ermöglicht. Dieser Aufbau erlaubt bei on-line Anwendungen das zügige Wechseln eines verbrauchten Produktionstargets. Dank der Modifikationen ist der RISIKO off-line Separator nun in der Lage, Target-Ionenquelleneinheiten von ISOLDE aufzunehmen. Die in Mainz entwickelten Aufbauten können daher nahtlos bei ISOLDE eingesetzt und weiterentwickelt werden.

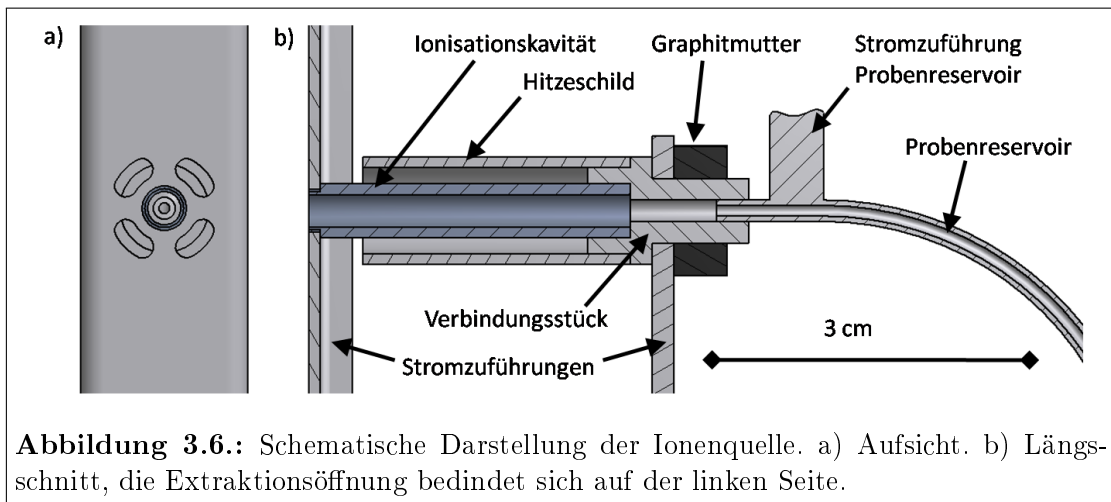


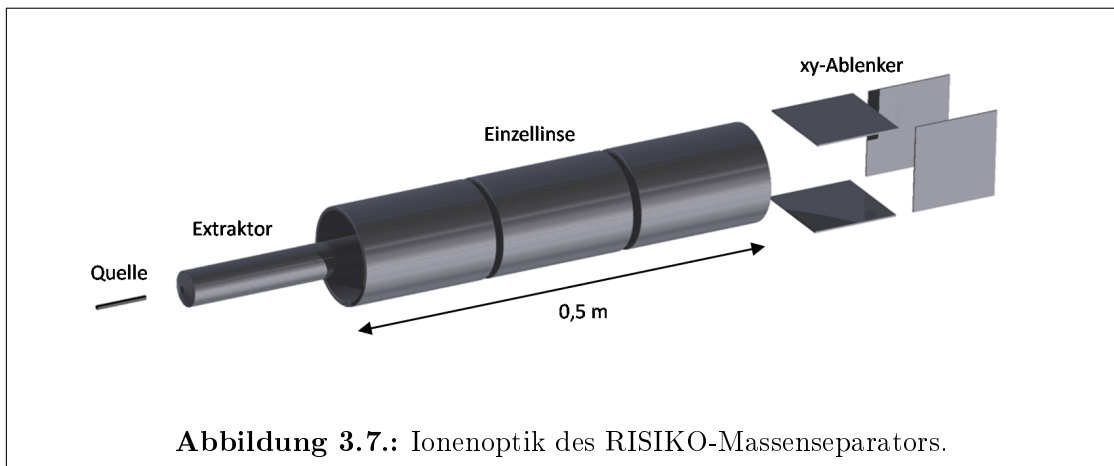
Abbildung 3.6 zeigt die schematische Darstellung einer Ionenquelle. Der Aufbau entspricht in wesentlichen Punkten den bei ISOLDE zur Resonanz- und Oberflächenionisation üblicherweise eingesetzten Quellen. Der Hauptbestandteil ist eine zylindrische Metallkavität von wenigen *cm* Länge und wenigen *mm* Durchmesser. Bei ISOLDE routinemäßig eingesetzte Ionenquellen haben eine Länge von 3 *cm* und einen Innendurchmesser von 3 *mm* und sind üblicherweise aus Wolfram gefertigt. Die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Quellen orientieren sich an diesen Maßen, die genauen Dimensionen und Materialien können aber abweichen, was an gegebener Stelle erläutert wird. Die Metallkavität wird an der zum

Massenseparator gewandten Öffnung in ein speziell geformtes Tantalelement gesteckt. Die rückwärtige Öffnung wird von einer ebenfalls aus Tantal gefertigten Stromzuführung gehalten. Bei on-line Experimenten ist diese Öffnung über ein spezielles Tantalröhrchen (die sog. *Transferline*) mit dem Produktionstarget verbunden. Bei off-line Entwicklungen wird die Quellenkavität von einem Tantalelement verschlossen. Dieses Tantalelement hat üblicherweise eine Öffnung von 2 mm Durchmesser. In diese Öffnung kann ein Probenreservoir gesteckt werden, das aus einer Tantalkapillare von 2 mm Außen- und 1 mm Innendurchmesser besteht und an einem Ende verschlossen ist. Das Probenreservoir besitzt jeweils an den Enden separate Stromzuführungen. Die Quellenkavität ist von einem, meist aus Tantal gefertigten, zylindrischen Hitzeschild von 1 cm Durchmesser umgeben. Die rückwärtige Stromzuführung kann ein definiertes elektrisches Potential erhalten, wodurch ein Stromfluß durch die Quellenkavität zum mit der Masse verbundenen, vorderen Tantalelement entsteht. Auf diese Weise kann die Ionenquelle resistiv auf Temperaturen von über 2300 °C geheizt werden, hierzu sind üblicherweise Heizströme von etwa 300 A notwendig. Der Heizstrom wird durch eine Kalibrationsmessung mit einem Glühfadenpyrometer gegen die Temperatur der Quelle geeicht. Das Probenreservoir kann auf ähnliche Weise geheizt werden, hier sind zum Erreichen von ≈ 2300 °C Ströme von etwa 80 A erforderlich. Bei konventionellen Resonanzionisations-Laserionenquellen findet die Ionisation hauptsächlich im Innern der Quellenkavität statt; hier unterliegen die Ionen dem Einfluß eines Plasmopotentials (vgl. Abschnitt 2.2.3) sowie eines elektrischen Driftfeldes, das durch den Heizstrom erzeugt wird. Dieses Feld übt auf Ionen je nach Polarität eine Kraft entweder in Richtung der Extraktionsöffnung oder des Probenreservoirs aus. Dieser Effekt ist für verschiedene Anwendungen von Bedeutung und wird im jeweiligen Kontext diskutiert. Ein Teil der Probe verläßt die Quellenkavität ohne ionisiert zu werden durch die Extraktionsöffnung. Die austretenden Atome bilden einen Atomstrahl, der beispielsweise zur Ionisation innerhalb der LIST genutzt wird (vgl. Abschnitt 5.4.1).

3.2.2. Ionenoptik, Separatormagnet und Ionennachweis

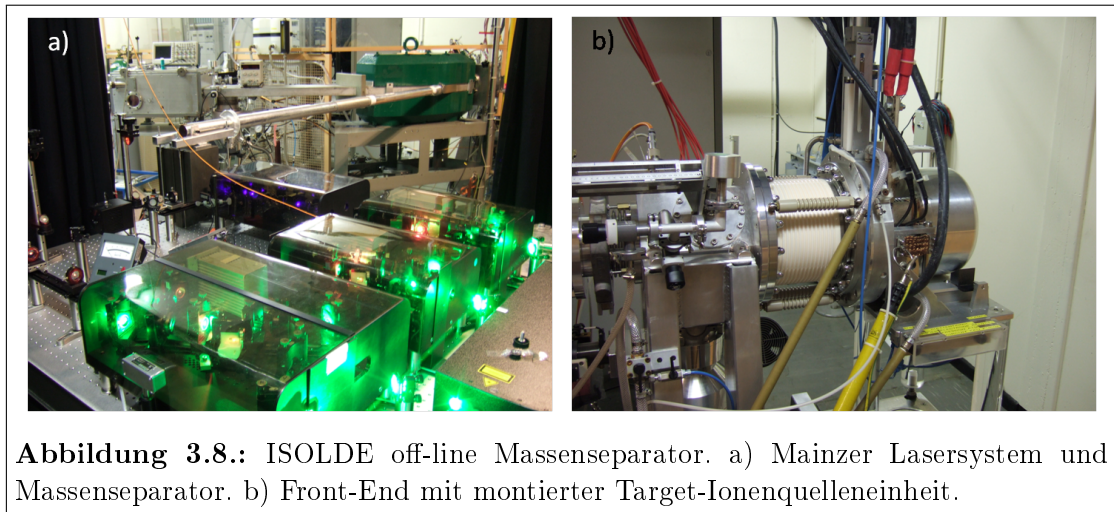
Der Aufbau der Ionenoptik wird in Abbildung 3.7 schematisch dargestellt. Die Ionenquelle liegt auf einem Potential von 30 kV. Durch eine Extraktionselektrode in Pierce-Geometrie werden die Ionen auf eine Energie von 15 keV vorbeschleunigt. Der Abstand der Extraktionselektrode von der Ionenquelle kann variiert werden, was beispielsweise für den Einbau der LIST-Falle erforderlich ist. Nach einer Driftstrecke von etwa 30 cm werden die Ionen durch den auf Masse liegenden äußeren Ring einer Einzellinse auf ihre endgültige Energie von 30 keV beschleunigt, weiterhin ist durch die Einzellinse eine Fokussierung des Ionenstrahls möglich. Hinter der Einzellinse befindliche Ablenkplattenpaare erlauben geringe Strahlkorrekturen in x- und y- Richtung. Nach dem Passieren der Ablenkplatten durchläuft der Ionenstrahl eine Driftstrecke von etwa 1,5 m, bis er einen 60°-Sektormagneten erreicht, dessen Sollbahnradius 75 cm beträgt. Nach einer weiteren Driftstrecke

3.3. ISOLDE off-line Massenseparator



von etwa $1,2\text{ m}$ erreicht der durch den Analysatorschlitz des Separatormagneten transmittierte Anteil des Ionenstrahls die Nachweisregion. Hier stehen einerseits Faraday-Becher und Picoamperemeter mit einer Nachweisgrenze von etwa $0,1\text{ pA}$ und ein Sekundärelektronenvervielfacher für den Einzelionennachweis zur Verfügung. Der Sekundärelektronenvervielfacher liefert bei einer Betriebsspannung von $1,7\text{ kV}$ Spannungspulse von 10 ns Dauer, die nach einem Diskriminator durch einen Mehrkanalflyzeitanalysator mit einer Auflösung von 100 ns am Rechner aufgenommen werden.

3.3. ISOLDE off-line Massenseparator



Ein Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Resultate wurde am off-line Massenseparator von ISOLDE durchgeführt. Diese Anlage ist im Bereich des Front-Ends Baugleich zu den on-line eingesetzten Massenseparatoren und dient als Test- und Entwicklungslabor sowie zur Konditionierung von Targets und Ionenquellen. Das

Funktionsprinzip ist weitgehend identisch zum RISIKO Massenseparator, Unterschiede bestehen hauptsächlich in der Länge mancher Driftstrecken sowie der technischen Ausführung ionenoptischer Elemente. Im Gegensatz zum RISIKO Massenseparator erfolgt die Beschleunigung der Ionen aus der Ionenquelle heraus einstufig. Durch die Modifikation des Front-Ends des RISIKO Massenseparators können Target-Ionenquelleneinheiten problemlos an beiden Massenseparatoren eingesetzt werden.

3.4. Experimentelle Techniken

Dieser Abschnitt beschreibt einige im Rahmen dieser Arbeit häufig eingesetzte experimentelle Techniken sowie das jeweilige Auswertungsverfahren der Daten. Soweit es im Text an entsprechender Stelle nicht anders angegeben ist, wurden die Daten mit den hier beschriebenen Techniken gewonnen und ausgewertet.

3.4.1. Effizienzmessung

Eine wichtige charakteristische Größe von Ionenquellen ist die maximal erreichbare Ionisations- bzw. Nachweiseffizienz. Die Ionisationseffizienz beschreibt das Verhältnis zwischen der Anzahl in einer Probe enthaltener Atome eines gegebenen Elementes zur Anzahl der durch die gewünschte Technik ionisierten Atome. Der Transport der Ionen durch die Ionenoptiken des Massenseparators bedingt unter Umständen weitere Verluste, so daß die Anzahl der am Detektor nachgewiesenen Ionen üblicherweise niedriger ist, als die Anzahl der in der Quelle erzeugten. Das Verhältnis zwischen nachgewiesenen Ionen und ursprünglicher Probengröße wird dementsprechend als Nachweiseffizienz bezeichnet. Die Transmission der in dieser Arbeit eingesetzten Massenseparatoren ist für Ionenströme, die durch Resonanzionisation erzeugt wurden, üblicherweise sehr gut und liegt meist bei über 80 %. Die Begriffe Ionisationseffizienz und Nachweiseffizienz werden daher in dieser Arbeit, soweit nicht anders gekennzeichnet, synonym verwendet.

Zur Bestimmung der Nachweiseffizienz wird eine Probe des zu untersuchenden Elementes mit bekannter Größe in das Probenreservoir eingebracht. Hierzu wird ein genau definiertes Volumen der in HNO_3 gelösten Probe, üblicherweise $2 \mu\text{l}$ bis $10 \mu\text{l}$, auf ein etwa $0,5 \cdot 0,5 \text{ cm}^2$ großes Stück Tantalfolie einer Dicke von einigen $10 \mu\text{m}$ eingetrocknet. Die Konzentration der Probe in der Lösung ist genau bekannt, so daß durch das Eintrocknen eine definierte Anzahl von Atomen auf die Tantalfolie aufgebracht wird. Die Tantalfolie wird anschließend so gefaltet, daß die mit der Probe belegte Oberfläche innen liegt und nachfolgend in das Probenreservoir eingebracht. Während eine Öffnung des Probenreservoirs mit der Ionenquelle verbunden ist, wird das rückwärtige Ende des Reservoirs dicht verschlossen.

Zu Beginn der Effizienzmessung wird zunächst die Ionenquelle auf ihre Betriebstemperatur von typisch 2300 K geheizt. Der Heizvorgang dauert 30 min bis

3.4. Experimentelle Techniken

60 *min*. Durch geeignet konstruierte Hitzeschilde bleibt die Temperatur im Innern des Probenreservoirs niedrig genug, sodaß die Probe zunächst nicht verdampft. Wenn die Ionenquelle ihre Betriebstemperatur erreicht hat, werden die Ionenoptik und der Separatormagnet auf die zuvor in separaten Messvorgängen bestimmten, optimalen Werte für das interessierende Isotop eingestellt und das im Detektor nachgewiesene Signal wird ab diesem Zeitpunkt permanent aufgezeichnet. Das Probenreservoir wird nun schrittweise geheizt, sodaß nach und nach die Probe verdampft und in das Innere der Ionenquelle gelangt. Nach dem Transfer durch den Massenseparator werden die in der Quelle erzeugten Ionen nachgewiesen. Während dieses, oft mehrere Stunden dauernden Ausheizvorgangs werden die Ionisationslaser immer wieder kurzzeitig geblockt, um den Anteil eines möglicherweise vorhandenen, aus anderen Quellen stammenden Untergrundes festzustellen. Die Effizienzmessung ist dann beendet, wenn das Probenreservoir die maximal mögliche Temperatur erreicht hat und keine signifikanten Ionenströme mehr nachgewiesen werden können.

Abbildung 3.9 zeigt exemplarisch die aufgezeichnete Ausheizkurve einer Effizienzmessung. Dargestellt ist die Intensität des Ionenstromes gegen die Zeit. Zu bestimmten Zeitpunkten wurde die Temperatur des Probenreservoirs erhöht, hier ist jeweils ein sprunghafter Anstieg des Ionenstroms zu verzeichnen.

Im Beispiel wurde der Ionenstrom auf einem Faradaybecher aufgezeichnet. Die Integration der Ausheizkurve liefert die insgesamt nachgewiesene Ladungsmenge und damit die Anzahl der nachgewiesenen Ionen. Wird als Detektor ein Sekundärelektronenvervielfacher oder ein Channeltron eingesetzt, wird direkt die Anzahl der Ionen nachgewiesen, wobei hier eventuell Totzeitkorrekturen angebracht werden müssen. Im Beispiel wurde eine Effizienzmessung für Gallium durchgeführt und es wurden $1,83 \cdot 10^{-5} C \cong 1,1 \cdot 10^{14}$ Ionen ^{69}Ga nachgewiesen. Es wurden ursprünglich $10 \mu\text{l}$ einer Galliumlösung mit einer Konzentration von $2 \cdot 10^{15}$ Atomen $\text{Ga}/10 \mu\text{l}$ eingetrocknet und in die Quelle eingebracht. Da es sich um natürliches Gallium handelt, beträgt der Anteil von ^{69}Ga in der Probe $\approx 1,2 \cdot 10^{15}$ Atome. Die Nachweiseffizienz der Resonanzionisation η beträgt demnach

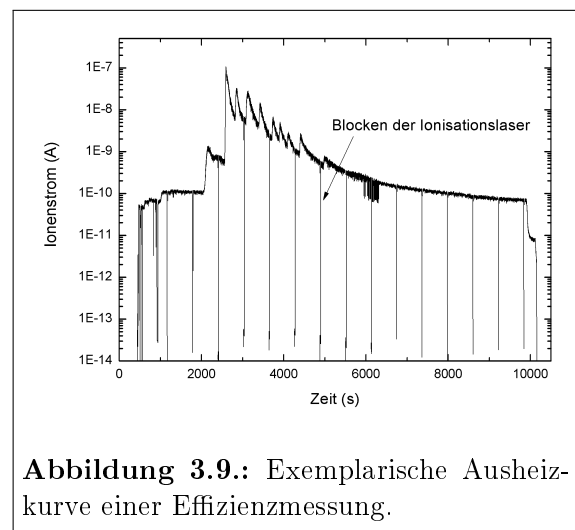


Abbildung 3.9.: Exemplarische Ausheizkurve einer Effizienzmessung.

$$\eta = \frac{1,1 \cdot 10^{14}}{1,2 \cdot 10^{15}} \approx 0,09 = 9\%.$$

In diesem Beispiel wurde kein signifikanter Untergrund beobachtet. Üblicherweise wird der aus dem regelmäßigen Blocken der Ionisationslaser ermittelte Untergrund von den insgesamt nachgewiesenen Ionen abgezogen.

3.4.2. Wellenlängenscan

Um die Lage und die Linienform der zur Resonanzionisation eingesetzten, atomaren Niveaus zu untersuchen, werden sog. *Wellenlängenscans* durchgeführt. Hierzu wird die Wellenlänge eines einzelnen Ionisationslasers um die Resonanz herum verstimmt, während alle anderen beteiligten Laser in ihrer jeweiligen Resonanz bleiben, sodaß sie zur Ionisation beitragen können. Trägt man den nachgewiesenen Ionenstrom in Abhängigkeit der Wellenlänge oder Frequenz des verstimmten Ionisationslasers auf, kann auf diese Weise die exakte Lage der Resonanz bestimmt werden. Die Form der Resonanz kann zusätzlich Aufschluß über weitere Effekte, etwa die Hyperfeinstruktur, oder im Falle autoionisierender Resonanzen asymmetrische Fanoprofile, geben. Durch verschiedene Effekte, etwa die Linienbreite der Laser von etwa 3 GHz , die Dopplerverbreiterung, die meist ebenfalls bei einigen GHz liegt und die durch die hohe Intensität der Laserpulse verursachte, starke Sättigungsverbreiterung können Hyperfeinstruktur-niveaus oder andere, dicht beieinander liegende Zustände meist nicht aufgelöst werden, was sich gelegentlich asymmetrischen Linienformen ausdrückt.

Die Intensität von Laserionenströmen fluktuiert, z.B. im Vergleich zu Oberflächenströmen, stark. Um diesen Effekt bei einem Wellenlängenscan zu kompensieren, werden mehrere Einzelscans kurz hintereinander durchgeführt und anschließend gemittelt. Abbildung 3.10 zeigt dies exemplarisch für zwei dicht beieinander liegende Resonanzen. Teil a) der Abbildung zeigt alle aufgenommenen Datenpunkte vor der Mittelung, Teil b) zeigt die Resonanzen nach der Mittelung sowie zwei zugehörige Gauss-Fits.

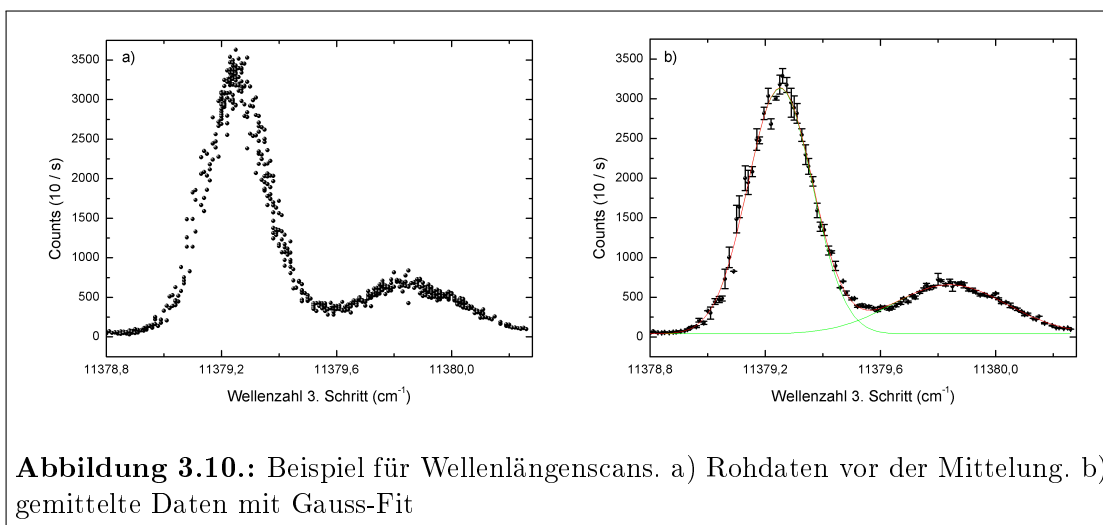


Abbildung 3.10.: Beispiel für Wellenlängenscans. a) Rohdaten vor der Mittelung. b) gemittelte Daten mit Gauss-Fit

3.4.3. Bestimmung der Sättigungsleistung

Durch die Bestimmung der Sättigungsleistung ist es möglich eine Aussage zu treffen, ob die verfügbaren Laserleistungen für ein gewähltes Anregungsschema ausreichend sind. So ist es wünschenswert, alle resonanten Übergänge möglichst zu sättigen. Während der erste Anregungsschritt üblicherweise eine hohe Übergangsstärke aufweist und oft bereits mit wenigen mW Laserleistung gesättigt werden kann, sind für die Übergänge in höhere Niveaus oft deutlich höhere Leistungen bis zu einem Watt und darüber erforderlich. Im Falle von nichtresonanter Ionisation kann der Ionisationsschritt mit den zur Verfügung stehenden Laserleistungen üblicherweise nicht gesättigt werden.

Die experimentell ermittelte Sättigungsleistung für einen Anregungsschritt kann nicht direkt in die Sättigungsinintensität I_{sat} des atomaren Übergangs nach Abschnitt 2.1.2 umgerechnet werden. Hierzu wäre die genaue Kenntnis der Laserleistung im Innern der Ionenquelle, des Strahlprofils und der Dopplerverbreiterung des atomaren Übergangs erforderlich. Diese Parameter lassen sich meist nur mit großem Aufwand experimentell kontrollieren. Die Sättigungsleistung wird im Zusammenhang mit Resonanzionisations-Laserionenquellen insbesondere als ein Maß für das Erreichen der mit einem gegebenen Anregungsschema maximal möglichen Effizienz der optischen Anregung betrachtet.

Zur Bestimmung der Sättigungsleistung wird die Ausgangsleistung des jeweiligen Lasers variiert und die korrespondierende Intensität des Ionenstromes aufgezeichnet. Hierbei muss darauf geachtet werden, daß durch das Abschwächen der Laserintensität kein Strahlversatz auftritt, der einen zusätzlichen Intensitätsverlust bewirken würde. Üblicherweise wird die Abschwächung der Laserstrahlung durch die Kombination von $\lambda/2$ -Plättchen mit polarisierenden Strahlteilern erreicht. Im einfachsten Fall wird die Intensität direkt gegen die Laserleistung aufgetragen. Die Qualität der auf diese Weise gewonnen Daten leidet häufig unter der starken Fluktuation des Laserionenstromes sowie der nicht konstanten Freisetzung von Atomen aus der Probe. Ein genaueres Verfahren, daß zudem von der Freisetzung von Atomen aus der Probe unabhängig ist, wird möglich, wenn zusätzlich zum Laserionenstrom ein gewisser Untergrund aus Oberflächenionisation vorhanden ist. Abbildung 3.11 stellt dieses Verfahren graphisch dar. Hier wird ein Ionisationslaser für eine gewisse Zeit geblockt, um den durch Oberflächenionisation entstehenden Untergrund U_1 zu ermitteln. Anschließend wird der gesamte Ionenstrom G für Laser- und Oberflächenionen aufgezeichnet. Durch ein weiteres Blocken der Laser wird der Untergrund U_2 nach dieser Messung ermittelt. U_1 , U_2 und G werden jeweils durch Mittelung über den beobachteten Zeitraum bestimmt. Als Maß für die Signalstärke kann nun ein Signal-zu-Untergrund Verhältnis S/U angegeben werden, daß aus den einzelnen Größen durch

$$S/U = \frac{G - \bar{U}}{\bar{U}} = \frac{G}{\bar{U}} - 1 \quad (3.1)$$

berechnet werden kann, wobei $\bar{U} = \frac{U_1+U_2}{2}$ der gemittelte Untergrund vor und nach der Bestimmung von G ist. Auf diese Weise kann für jeden Wert der Laserleistung ein Datenpunkt mit statistischem Fehler ermittelt werden. Der aus den Rohdaten in Abbildung 3.11 a) ermittelte Graph der Sättigungsleistung ist in Abbildung 3.11 b) dargestellt. Die Fitfunktion folgt der Definition

$$[S/U](P) = I_0 \cdot \frac{P}{P + P_{sat}} + m \cdot P,$$

wobei P die Leistung des Ionisationslasers und P_{sat} die Sättigungsleistung beschreibt. Der Term $m \cdot P$ berücksichtigt die Tatsache, daß durch die steigende Laserleistung auch die Wahrscheinlichkeit zur nichtresonanten Ionisation steigt, was zu einem zusätzlichen, linearen Intensitätsanstieg führt. Wenn nicht anders angegeben, wurden alle Sättigungsmessungen in dieser Arbeit in diesem Verfahren durchgeführt.

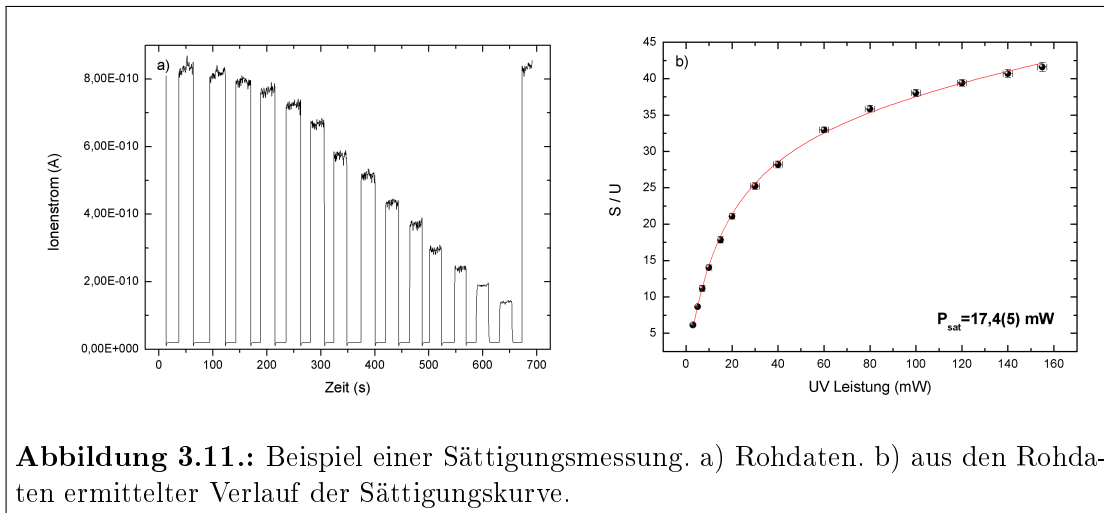


Abbildung 3.11.: Beispiel einer Sättigungsmessung. a) Rohdaten. b) aus den Rohdaten ermittelter Verlauf der Sättigungskurve.

Teil II.

Erzeugung radioaktiver Ionenstrahlen

4. Materialstudien

Die Effizienz der Oberflächenionisation ist von der Austrittsarbeit ϕ_s der Oberfläche abhängig (vgl. Gleichung 2.39, Abschnitt 2.2.2). Eine Möglichkeit, unerwünschte Oberflächenionisation in einer Laserionenquelle zu reduzieren, ist daher der Einsatz spezieller Materialien mit niedriger Austrittsarbeit für die Oberfläche der Querkavität. Konventionelle Ionenquellen werden aus Wolfram, Tantal oder Niob gefertigt. Die Austrittsarbeit der Metalle liegt oberhalb von 4 eV, sodaß diese Materialien, insbesondere Wolfram, auch in Oberflächenionenquellen Verwendung finden. Mit Ionenquellen aus Wolfram oder Tantal werden zwar auch bei der Resonanzionisation hohe Ionisationseffizienzen erreicht, die Selektivität gegenüber isobaren Oberflächenionen ist aufgrund der ebenfalls hohen Effizienz der Oberflächenionisation aber häufig eingeschränkt. Diese Limitierung kann durch die Entwicklung von Ionisationskavitäten aus speziellen Materialien mit sehr niedriger Austrittsarbeit zumindest teilweise aufgehoben werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Resonanzionisation in Ionenquellen aus Wolfram mit einer Beschichtung aus Bariumoxid-Strontiumoxid (W(BaOSrO), $\phi_s = 1,0$ eV) und Gadoliniumhexaborit (GdB₆, $\phi_s = 1,5$ eV) zu diesem Zweck erprobt und mit der Resonanzionisation in einer konventionellen Ionenquelle aus Wolfram ($\phi_s = 4,54$ eV) verglichen. Die aus Wolfram gefertigte Ionenquelle wird bei ISOLDE routinemäßig zur on-line Resonanzionisation eingesetzt, während die beiden anderen Quellen zur Durchführung der Studie speziell angefertigt wurden. Alle drei Quellen wurden in zylindrischer Geometrie, wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben wird, angefertigt.

Folgt man dem Ansatz von Kirchner [Kir90], läßt sich die Effizienz der Oberflächenionisation η_s in einer zylindrischen Kavität abschätzen durch

$$\eta_s = \frac{\beta_s}{\beta_s + 1/(\omega \cdot \kappa)}, \quad (4.1)$$

wobei β_s nach Gleichung 2.39 die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen bei einem einzelnen Wandkontakt ionisiert wird beschreibt, ω die Wahrscheinlichkeit, daß ein Ion die Ionenquelle verläßt und nachgewiesen wird und κ die mittlere Anzahl der Wandstöße, die ein Neutralteilchen ausführt, bevor es die Ionenquelle verläßt und zur Ionisation nicht mehr verfügbar ist (vgl. hierzu auch die Abschnitte 2.2.2 und 2.2.3). Die Größe ω wird durch die Stärke des an der Quellenwand ausgebildeten Plasmapotentials beeinflusst. Die Tiefe des Plasmapotentialtopfs ist von der Austrittsarbeit des Wandmaterials abhängig. Dies hat zur Folge, daß Ionenquellen aus Materialien niedriger Austrittsarbeit Ionen auch bei deutlich tieferen Temperaturen radial stärker einschließen als konventionelle Quellen aus Wolfram oder Tantal. Um diesen Effekt bei der Berechnung der zu erwartenden Effizienzen

4.1. Experimenteller Aufbau

η_s für die Oberflächenionisation zu berücksichtigen, wird der Parameter ω für die Quellen mit niedriger Austrittsarbeit entsprechend Tabelle 4.1 größer abgeschätzt als für Wolfram [Sch09]. Die mittlere Anzahl von Wandstößen wird für alle Quellen mit $\kappa = 40$ abgeschätzt.

Tabelle 4.1.: Abschätzung der Effizienz der Oberflächenionisation von Gallium auf verschiedenen Quellenmaterialien.

Quellenmaterial	ϕ_s / eV	$T / ^\circ\text{C}$	ω	κ	β_s	η_s
W	4,54	2570	0.4	40	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
W(BaOSrO)	1,0	1150	1	40	$2,0 \cdot 10^{-18}$	$4,0 \cdot 10^{-17}$
GdB ₆	1,5	1410	1	40	$3,4 \cdot 10^{-14}$	$6,8 \cdot 10^{-13}$

Für die Resonanzionisation von Gallium in konventionellen Ionenquellen wurden bislang Ionisationseffizienzen η_L von über 10 % demonstriert. Sollten vergleichbare Ionisationseffizienzen auch mit den im Rahmen der Studie untersuchten Ionenquellen möglich sein, bedeutet dies aufgrund der starken Reduktion der Oberflächenionisation eine deutliche Steigerung der Selektivität beim Ionisationsprozess. Zusätzlich ermöglichen es die mit Gallium gewonnen Resultate Prognosen für die Selektivität bei der Resonanzionisation anderer Elemente abzugeben.

4.1. Experimenteller Aufbau

4.1.1. Technische Ausführung der Ionenquellen

Die Untersuchung der Quellenmaterialien wurde in zwei unabhängigen Messläufen am off-line Massenseparator bei ISOLDE (CERN, Genf) sowie am RISIKO Massenseparator in Mainz, die beide im Kapitel „Experimenteller Aufbau“ beschrieben werden, durchgeführt. Der Aufbau der Ionenquellen, die in einer Target-Ionenquellen-Einheit von ISOLDE montiert wurden, ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Bei der von ISOLDE routinemäßig eingesetzten Quelle handelt es sich um ein 3 cm langes Wolframröhrchen mit einem Innendurchmesser von 3 mm und einer Wandstärke von 1 mm. Die BaOSrO-Ionenquelle besteht aus einem Wolframröhrchen identischer Geometrie, die Barium-Strontium-Verbindung wurde als Beschichtung (Monolayer [Men07]) an der Innenwand aufgebracht. Die GdB₆-Ionenquelle hat eine Länge von etwa 2,5 cm mit einem Innendurchmesser von ebenfalls 3 mm. Die Herstellung erfolgt durch Sintern von pulverförmigem Gadoliniumhexaborit. Das Material ist nur schlecht leitend und wird durch Kontakt mit heißen Metallen zerstört. Aus diesem Grund wird die GdB₆-Kavität indirekt durch einen umschließenden Tantalzylinder geheizt, wobei sie im Innern dieses Zylinders auf zwei ringförmigen Isolatoren aus Bornitrid gelagert wird. Alle drei Ionenquellen sind jeweils an einem Ende in ein Tantal-Werkstück gesteckt, das zur Verbindung mit der Stromzuführung und dem Probenreservoir dient. Das andere Ende der Quelle stellt die Austrittsöffnung zum Massenseparator dar und wird mittels einer Steckverbindung in einer Stromzuführung aus Tantal gehalten. Durch

elektrische Ströme im Bereich von 100 A bis 350 A werden die Quellen resistiv auf Arbeitstemperaturen von 1000 °C bis 2600 °C geheizt. Die Polarität des Heizstromes ist dabei so gewählt, daß positive Ionen durch das entlang des Röhrchens entstehende Potential zur Austrittsöffnung hin beschleunigt werden (vgl. hierzu auch Abb. 4.7). Die maximale Arbeitstemperatur von Bariumoxid-Strontiumoxid beträgt ca. 1200 °C. Höhere Temperaturen führen zu massiver Oberflächenionisation von Barium und Strontium auf dem Wolframsubstrat, wodurch die Beschichtung zerstört wird. Die Arbeitstemperatur von Gadoliniumhexaborit ist auf ≈ 1500 °C beschränkt, oberhalb dieser Temperatur verliert die Verbindung durch chemische Prozesse ihre Struktur und Materialeigenschaften. Die maximale Arbeitstemperatur der aus Wolfram gefertigten Ionenquelle ist prinzipiell nur durch den Verlust der Formstabilität bei hohen Temperaturen begrenzt.

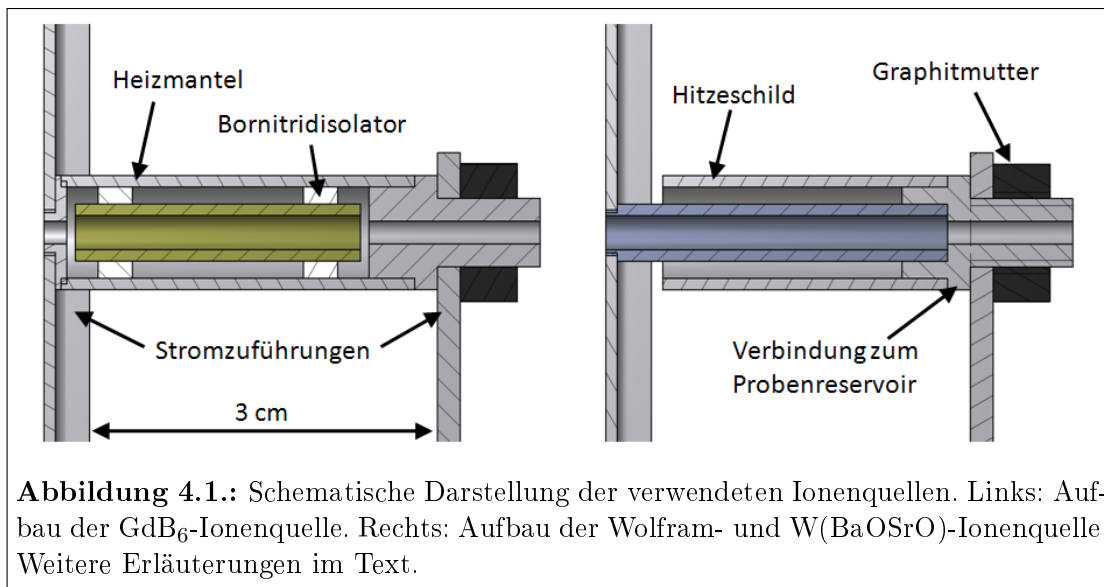


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der verwendeten Ionenquellen. Links: Aufbau der GdB₆-Ionenquelle. Rechts: Aufbau der Wolfram- und W(BaOSrO)-Ionenquelle. Weitere Erläuterungen im Text.

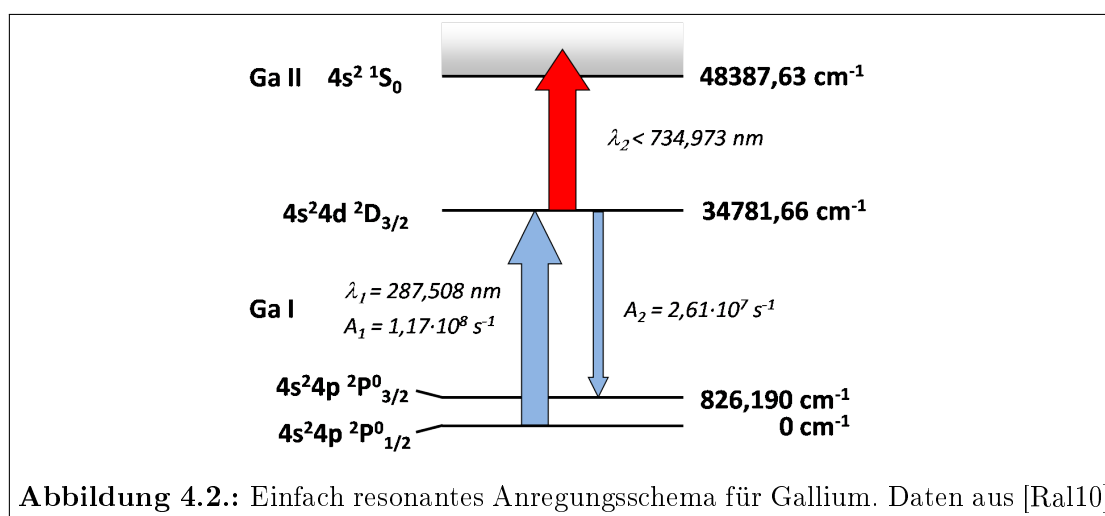
4.1.2. Resonanzionisation des Testelementes

Zur Durchführung der Studie wurde aufgrund seiner vergleichsweise einfachen und gut bekannten spektroskopischen Eigenschaften Gallium als Testelement gewählt. Zudem ist das Ionisationspotential mit $\phi_i = 5,999$ eV noch niedrig genug, um zumindest in aus Wolfram gefertigten Ionenquellen nachweisbare Oberflächenionenströme zu erzeugen. Anders als Kalium, Natrium oder Calcium kommt Gallium nur mit geringer relativer Häufigkeit in der Erdkruste vor. Dadurch ist es als natürliche Kontamination der Ionenquelle kaum zu erwarten. Dies ist zur Bestimmung der Nachweeffizienz wichtig, da hierzu der quantitative Nachweis einer genau bekannten Probenmenge erforderlich ist. Das zur Laserionisation angewandte Anregungsschema ist in Abbildung 4.2 dargestellt: Aus dem $4s^24p^2P_{1/2}^o$ Grundzustand wird durch Laserstrahlung mit 287,508 nm der angeregte $4s^24d^2D_{3/2}$ Zustand bei $34781,66$ cm^{-1} besetzt. Der A-Faktor des Überganges beträgt $A_1 = 1,17 \cdot 10^8$ s^{-1} .

4.2. Resultate der off-line Studie

Durch einen weiteren Laser mit einer Wellenlänge um 710 nm erfolgt nichtresonante Photoionisation direkt aus dem angeregten Zustand heraus. Die Grundzustandskonfiguration von Gallium ist zwei Feinstruktur-niveaus aufgespalten, wobei das höherliegende Niveau bei $826,190 \text{ cm}^{-1}$ in den Ionenquellen thermisch mit bis zu 60 % besetzt wird. Die Zerfallsrate aus dem optisch angeregten Zwischenzustand in dieses Niveau beträgt $A_2 = 2,61 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$.

Zur Resonanzionisation standen sowohl bei ISOLDE, als auch für die in Mainz durchgeführten Messungen nach Frequenzverdrehung ca. 60 mW Laserleistung im ersten Anregungsschritt und in der Fundamentalen 4,5 W Laserleistung für den Ionisationsschritt zur Verfügung.



4.2. Resultate der off-line Studie

4.2.1. Ionisationseffizienz

Die Ionisationseffizienz wurde für jede Quelle als Mittelwert mehrerer Einzelmessungen bestimmt. Die Größe der hierzu verwendeten Proben lag üblicherweise bei wenigen 10^{15} Atomen, in einem Ausnahmefall wurde eine größere Probe mit 10^{17} Atomen verwendet. Tabelle 4.2 fasst die bei ISOLDE und in Mainz gewonnenen, zueinander konsistenten Ergebnisse zur Bestimmung der Ionisationseffizienz zusammen. Die große Abweichung der Werte 4 und 5 ist darin begründet, daß die Probe während Messung 4 nur teilweise ausgeheizt wurde und der im Probenreservoir verbliebene Rest zusammen mit einer neuen Probe in Messung 5 weiter verwendet wurde. Die Effizienz in Messung 11 ist gegenüber den Ergebnissen der Messungen 8,9 und 10 reduziert, da hier eine wesentlich größere Probe verwendet wurde. Dies führt zu Ionenströmen von mehr als 100 nA , was die Qualität und Transmission des Ionenstrahls durch Raumladungseffekte verringert. Die bei Verwendung der aus Wolfram gefertigten Ionenquelle erreichte Nachweiseffizienz steht in guter Übereinstimmung mit älteren Werten: Bei ISOLDE werden on-line

Ionisationseffizienzen von ca. 20 % erreicht, dort ist durch die Verfügbarkeit eines KupferdampfLasers mit einer Durchschnittsleistung von 20 W für den nichtresonanten Ionisationsschritt allerdings auch dieser deutlich höhere Wert zu erwarten [ISO09].

Mit allen Ionenquellen werden für on-line Experimente akzeptable Ionisationseffizienzen von einigen Prozent erreicht. Während mit Wolfram und W(BaOSrO) beinahe identische Ionisationseffizienzen erzielt werden, fallen die Werte der GdB₆-Quelle dagegen ab. Die Ursache hierfür ist aufgrund der vom konventionellen Aufbau abweichenden Geometrie der GdB₆-Quelle nicht eindeutig zu bestimmen. Es kann prinzipiell nicht ausgeschlossen werden, daß die Materialeigenschaften der Quelle selbst hierfür verantwortlich sind, allerdings treten bedingt durch die Notwendigkeit der in Abb. 4.1 dargestellten, speziellen Quellengeometrie in der GdB₆-Quelle Totvolumina auf, die ebenfalls für die verringerte Ionisationseffizienz verantwortlich sein können. Die GdB₆-Ionenquelle ist 0,5 cm kürzer als die übrigen getesteten Quellen, wodurch die Ionisationseffizienz zusätzlich reduziert sein kann. Eine abschließende Beurteilung ist hier nur möglich, wenn es gelingt, Ionenquellen aus GdB₆ anzufertigen, deren Geometrie zu den Ionenquellen Wolfram- und W(BaOSrO) identisch ist. Da GdB₆ bei Kontakt mit den heißen Metallen zerstört wird, ist dies zum gegenwärtigen Zeitpunkt technisch nicht möglich. Eine entsprechende Entwicklung wäre aufgrund der möglichen Steigerung der Ionisationseffizienz aber wünschenswert.

Tabelle 4.2.: Effizienz der Resonanzionisation von Gallium mit verschiedenen Quellenmaterialien. Weitere Erläuterungen im Text.

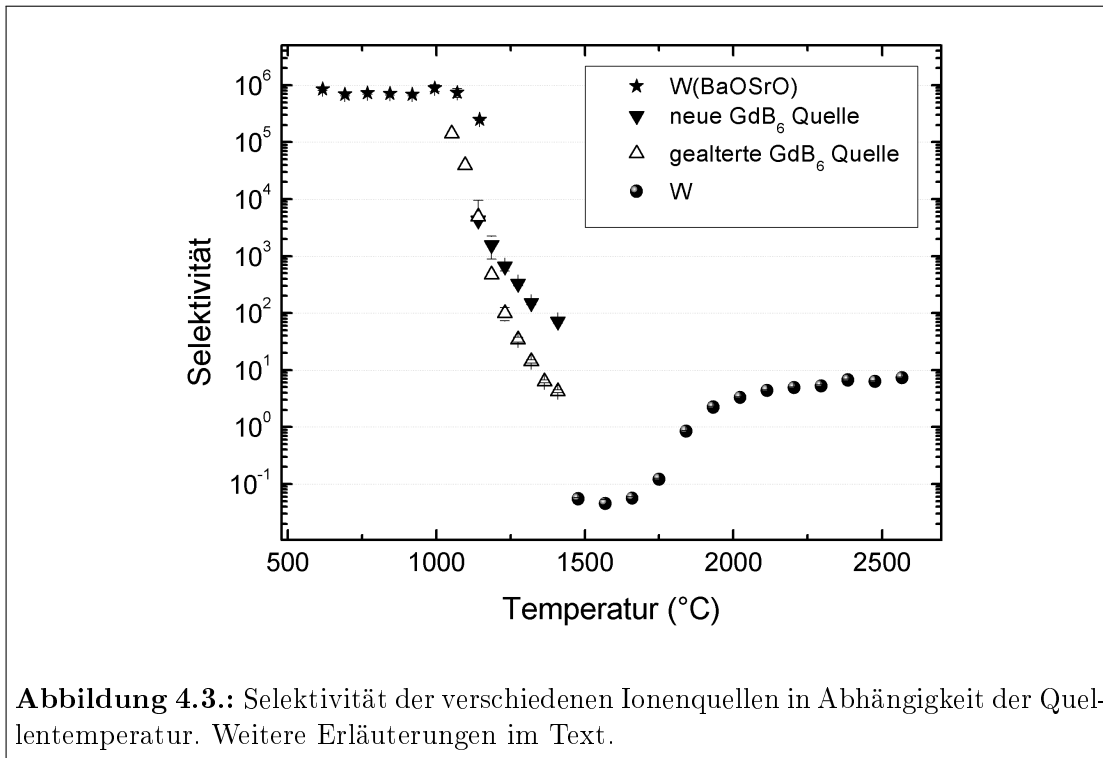
#	Quellenmaterial	Ort der Messung	Probengröße	Effizienz / %	
1	W(BaOSrO)	ISOLDE off-line	$4,4 \cdot 10^{15}$	7,8	
2			$2 \cdot 10^{15}$	9,5	
3			$1 \cdot 10^{15}$	8,6	
4			Mainz, RISIKO	$2 \cdot 10^{15}$	2,0
5				$2 \cdot 10^{15}$	20,4
gemittelte Ionisationseffizienz: 9,7 %					
6	GdB ₆	ISOLDE off-line	$4,4 \cdot 10^{15}$	2,3	
7		Mainz, RISIKO	$1 \cdot 10^{15}$	2,5	
gemittelte Ionisationseffizienz: 2,4 %					
8	W	ISOLDE off-line	$4,4 \cdot 10^{15}$	15	
9			$2 \cdot 10^{14}$	14	
10			Mainz, RISIKO	$4 \cdot 10^{14}$	14
11				$1 \cdot 10^{17}$	9
gemittelte Ionisationseffizienz: 13 %					

4.2.2. Selektivität

Abbildung 4.3 zeigt die Selektivität der Resonanzionisation gegenüber Oberflächenionisation für die verschiedenen Quellentypen in Abhängigkeit der Quelltemperatur, jeweils gemessen für das Isotop ^{69}Ga . Als Selektivität wird hier das Verhältnis von resonant ionisiertem zu oberflächenionisiertem Gallium definiert. Sie wird analog zu den einzelnen Datenpunkten einer Sättigungsmessung als Signal-zu-Untergrund Verhältnis bestimmt (vgl. Abschnitt 3.4.3). Zur korrekten Bestimmung des Oberflächenionensignals im Vergleich zum Signal von Oberflächen- und Laserionen sollten die Ionisationslaser üblicherweise nicht blockiert werden, sondern nur weit genug aus der jeweiligen Resonanz verstimmt, sodaß keine Resonanzionisation stattfinden kann. Auf diese Weise wird vermieden, daß die Ionenquelle durch die thermische Wirkung der Laserstrahlung zusätzlich geheizt wird bzw. ohne Laserstrahlung abkühlt. Dies kann einen Einfluß auf die Freisetzung von Atomen der Probe aus dem Reservoir haben und die Bestimmung des Oberflächenionen- und des Resonanzionensignals verfälschen. Im Fall der hier vorgestellten Ergebnisse hat der Laser für den ersten Anregungsschritt eine vergleichsweise niedrige Leistung, und ein thermischer Einfluss dieses Lasers auf die Freisetzung der Probe konnte im Gegensatz zu dem im zweiten Anregungsschritt verwendeten Laser mit einer Leistung von $4,5\text{ W}$ nicht festgestellt werden. Aus diesem Grund wurde auf das aufwändigere Verstimmen dieses Lasers verzichtet und der Laser des ersten Anregungsschrittes zur Bestimmung des Oberflächenionensignals lediglich blockiert. Der nichtresonante Laser für den Ionisationsschritt wurde zu keinem Zeitpunkt blockiert.

Die Resonanzionisation in der mit BaOSrO beschichteten Ionenquelle erreicht eine sehr gute und über den gesamten nutzbaren Temperaturbereich konstante Selektivität nahe 10^6 . Der Betrieb bei niedrigen Temperaturen erlaubt nur sehr schwache Ionenströme im Bereich weniger Picoampere und darunter, was zu einer deutlich reduzierten Ionisationseffizienz führt. Die angegebene Effizienz von $9,7\%$ wird nur bei Temperaturen von ca. 1200 °C , nahe der Zerstörschwelle, erreicht. Der kontinuierliche Betrieb über mehrere Tage knapp unterhalb dieser kritischen Temperatur war allerdings problemlos möglich und führte zu keinerlei Verschlechterung in Selektivität oder Ionisationseffizienz.

Für GdB_6 wird ein deutlich anderes Verhalten beobachtet. Die Selektivität liegt hier generell niedriger als für $\text{W}(\text{BaOSrO})$ und zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Die beiden, in Abbildung 4.3 für GdB_6 dargestellten Kurven zeigen die Temperaturabhängigkeit der Selektivität zu Beginn der Messungen (gefüllte Dreiecke) und nach ca. 100 Tagen mehrfach unterbrochenen Betriebs bei Temperaturen von ca. 1400 °C (offene Dreiecke). Die Selektivität der Ionenquelle hat bei näherungsweise konstanter Effizienz der Resonanzionisation deutlich abgenommen, was auf ein starkes Ansteigen der Oberflächenionisation zurückzuführen ist. An der Ionenquelle konnten jedoch keine sichtbaren Beschädigungen oder Veränderungen des Materials festgestellt werden. Allerdings wurde die Quelle während der



Messphase mehrfach zum Nachfüllen des Probenreservoirs belüftet, was gewöhnlich keine Probleme verursacht hatte. Dennoch traten die Veränderungen kurzfristig nach einer Neubefüllung des Probenreservoirs auf. Eine unvorhergesehene Reaktion zwischen dem möglicherweise nicht vollständig abgekühlten Material der Ionenquelle und Luft wird daher als wahrscheinlichste Ursache für den Verlust der Materialeigenschaften in Betracht gezogen.

Die aus Wolfram gefertigte Ionenquelle wurde während der gesamten Messzeit problemlos betrieben, und die Größenordnung der Selektivität gegenüber Oberflächenionisation ist konsistent mit Daten aus früheren Messungen. Die niedrigste Selektivität wurde bei Temperaturen bis ca. 1850 °C gemessen, hier können allerdings, sowohl für Resonanz-, als auch für Oberflächenionen, kaum signifikante Ionenströme erzeugt werden. Der Betrieb der Ionenquelle bei diesen vergleichsweise niedrigen Temperaturen kommt daher nicht in Betracht. Bei höheren Temperaturen zeigt sich eine eher unerwartete Temperaturabhängigkeit: Theoretisch ist eine mit der Temperatur abnehmende Selektivität zu erwarten, im Experiment steigt die Selektivität jedoch sogar leicht mit zunehmender Temperatur an. Die Ursache für diesen Effekt ist nicht vollständig verstanden. Wahrscheinlich ist, daß bei höheren Temperaturen ein thermisches Plasma verstärkt ausgebildet wird. Ionen werden somit radial stärker eingeschlossen und effizienter aus der Ionenquelle extrahiert, was die zunehmende Oberflächenionisation überkompensiert.

4.2.3. Effizienz der Oberflächenionisation

On-line häufig beobachtete isobare Interferenzen sind Alkali- und Erdalkalielelemente, deren Ionisationspotential niedriger ist als das von Gallium. Insbesondere die Präsenz anderer heißer Oberflächen in Target und Ionenquelle, die nicht aus Materialien mit niedriger Austrittsarbeit gefertigt werden können, kann hier trotz modifizierter Ionisationsregion eine Quelle für unerwünschte Oberflächenionen darstellen. Zur Untersuchung dieses Effektes wurde die Effizienz der Oberflächenionisation von Rubidium ($\phi_i = 4,177\text{eV}$) für die verschiedenen Quellentypen bestimmt. Hierzu wurde, anstelle der Galliumlösung, Rubidiumlösung mit bekannter Konzentration zur Probenherstellung verwendet. Die Einzelmessungen erfolgten jeweils ohne Einfluss der Ionisationslaser. Tabelle 4.3 faßt die Ergebnisse der Effizienzmessungen zusammen und stellt sie den aus Gleichung 4.1 zu erwartenden, theoretischen Werten, sowie der für Gallium bestimmten Effizienz der Oberflächenionisation gegenüber. Die für Gallium erreichte, hohe Selektivität kann für Rubidium nicht bestätigt werden. Während für W(BaOSrO) fast keine messbare Oberflächenionisation stattfindet, liegt die Ionisationseffizienz für Rubidium bei 7%. Für GdB₆ wurden die Messungen mit Rubidium erst nach Auftreten der im vorigen Abschnitt beschriebenen Beschädigung durchgeführt. Hier wurden bereits für Gallium signifikante, durch Oberflächenionisation erzeugte Ionenströme beobachtet. Dementsprechend ist Effizienz der Oberflächenionisation für Rubidium mit 50 % sehr hoch.

Tabelle 4.3.: Experimentelle und theoretische Werte der Oberflächenionisationseffizienz für die verschiedenen Ionenquellen.

Material	Temp. / °C	η_S Ga			η_S Rb	
		exp.	theor.	theor. auf Ta	exp.	theor.
W	2570	0,02	0,02	$3 \cdot 10^{-3}$	-	0,49
W(BaOSrO)	1150	$\approx 4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-17}$	$7 \cdot 10^{-6}$	0,07	$5 \cdot 10^{-10}$
GdB ₆	1410	$\approx 3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-13}$	$6 \cdot 10^{-5}$	0,55	$4 \cdot 10^{-4}$

Im Vergleich zu den theoretisch erwarteten Werten sind die gemessenen Ionisationseffizienzen von Rubidium und Gallium deutlich zu hoch. Als Ursache hierfür sind zahlreiche Oberflächen aus Tantal, beispielsweise in der Kapillare des Probenreservoirs oder im Verbindungsstück zwischen Probenreservoir und Ionenquelle zu suchen, welche die Oberflächenionisation begünstigen. Im Falle von on-line Experimenten kommt hier noch das Produktionstarget als Quelle für Oberflächenionen hinzu. Als Abschätzung wurde die theoretisch zu erwartende Effizienz der Oberflächenionisation in einer Ionenquelle aus Tantal ($\phi_s = 4,19\text{eV}$) bei der jeweiligen Betriebstemperatur berechnet (Spalte *theor. auf Ta* in Tabelle 4.3). Hier zeigt sich bereits eine deutlich bessere Übereinstimmung zum Experiment, auch wenn die theoretischen Werte immernoch um ca. eine Größenordnung abweichen. Da keine exakten Daten über die Temperaturverteilung im Probenreservoir und im Tantal-Verbindungsstück vorliegen, und zudem Gleichung 4.1 nur für die Beschreibung

der Ionisationseffizienz in einer zylindrischen Ionenquelle vorgesehen ist, kann eine vollständig korrekte Beschreibung der deutlich komplexeren Geometrie im Bereich des Probenreservoirs auch nicht erwartet werden.

4.2.4. Zeitstruktur des Laserionensignals

Die Zeitstruktur des Laserionensignals ist für viele on-line Experimente eine wichtige Größe, insbesondere wenn es um den Nachweis kurzlebiger Nuklide bei starker Überlagerung isobarer Interferenzen geht. Da Laserionenströme im Gegensatz zu Oberflächenionen üblicherweise eine ausgeprägte zeitliche Variation aufweisen, kann durch Wahl eines geeigneten Gate-Signals das Signal-zu-Untergrund Verhältnis im Experiment verbessert werden. Voraussetzung hierzu ist die Kenntnis der Zeitstruktur des Laserionensignals. Diese wurde für die jeweiligen Ionenquellen mithilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers, der in der Fokalebene des Separatormagneten montiert wurde und eines Multistop-Flugzeitanalysators untersucht. Abbildung 4.4 zeigt die für W(BaOSrO) und GdB₆ ermittelten Zeitstrukturen, wobei das Signal jeweils auf die Höhe der Hauptkomponente (C) normiert wurde.

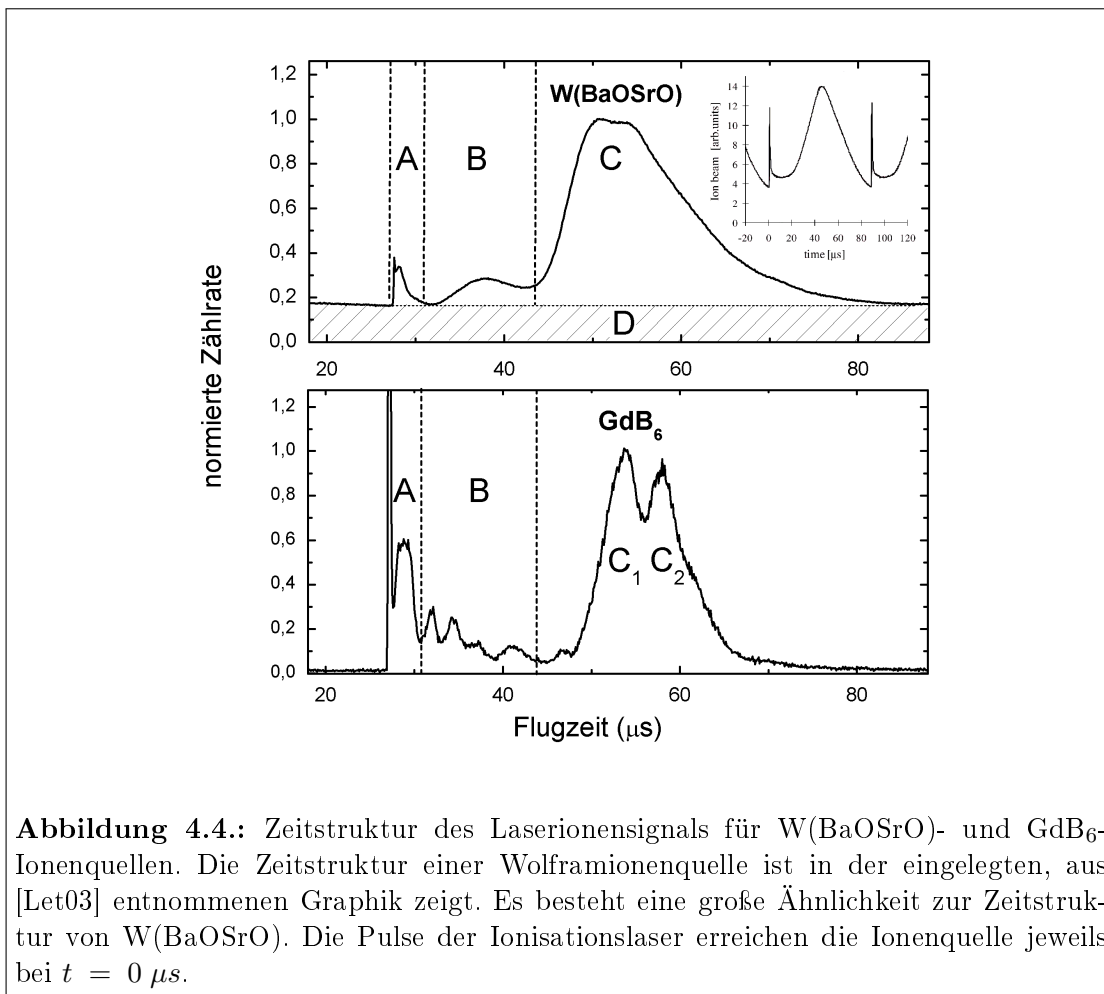


Abbildung 4.4.: Zeitstruktur des Laserionensignals für W(BaOSrO)- und GdB₆-Ionenquellen. Die Zeitstruktur einer Wolframionenquelle ist in der eingelegten, aus [Let03] entnommenen Graphik zeigt. Es besteht eine große Ähnlichkeit zur Zeitstruktur von W(BaOSrO). Die Pulse der Ionisationslaser erreichen die Ionenquelle jeweils bei $t = 0 \mu\text{s}$.

Die Zeitstruktur der W(BaOSrO) Ionenquelle ähnelt der bereits bekannten Zeitstruktur von Wolfram-Ionenquellen (eingelegte Graphik in Abb. 4.4). Sie wird von einem relativ kurzen Peak (A) angeführt und der Mechanismus zur Ausbildung dieser Struktur ist gut bekannt: Er wird aus Ionen, die sich zum Zeitpunkt der Erzeugung bereits im Extraktionsfeld befanden, gebildet [Let03, Liu10]. Die Entstehung der Hauptkomponente (C) ist ebenfalls gut verstanden. Hier handelt es sich um den Großteil der Ionen, die innerhalb des Driftfeldes im Innern der Ionenquelle erzeugt werden. Dieses Driftfeld ist eine Folge des durch den Heizstrom erzeugten Potentialgradienten entlang der Ionenquelle (vgl. hierzu auch „Theoretische Grundlagen“). Die langsame Abklingzeit des Signals führt durch Überlagerung mit dem Ionensignal des folgenden Pulses der Ionisationslaser zur Ausbildung einer kontinuierlichen Komponente im Ionensignal (D). Die Strahlkomponente (B) wird für Wolfram-Ionenquellen nicht beobachtet. Hier handelt es sich um einen kleinen Anteil Ionen, die an einem anderen Ort und / oder auf einem anderen Potential erzeugt werden, als die übrigen. Die Interpretation dieser schwächeren Substrukturen ist generell schwierig, da ihre Ausprägung sehr stark von zahlreichen Parametern, etwa der Temperatur der Ionenquelle oder der Fokussierung der Ionisationslaser, abhängig ist. Die Zeitstruktur des Ionensignals der GdB₆-Ionenquelle weist eine noch stärker ausgeprägte Substruktur auf. Sowohl die Strahlkomponente (A), als auch die Hauptkomponente (C) sind in Substrukturen aufgespalten, zusätzlich kann eine mit (B) gekennzeichnete Zwischenstruktur mit starken Intensitätsschwankungen in kurzer zeitlicher Abfolge beobachtet werden. Eine kontinuierliche Strahlkomponente tritt, anders als für Wolfram und W(BaOSrO), aber nicht auf. Die Interpretation der einzelnen Strukturen ist kaum möglich; sicherlich spielt die im Vergleich zu den anderen Ionenquellen deutlich komplexere Geometrie eine Rolle. Die Abwesenheit der kontinuierlichen Strahlkomponente kann möglicherweise darauf zurückgeführt werden, daß die Ionenquelle durch einen externen Tantalzylinder geheizt wird. Ist nur ein unzureichender Durchgriff des vom Heizmantel erzeugten Driftfeldes in das Innere der Ionenquelle gewährleistet, werden nur Ionen, die zum Zeitpunkt der Ionisation bereits eine Geschwindigkeit in Richtung der Austrittsöffnung hatten, extrahiert. Alle anderen Ionen treffen auf die Seitenwände der Ionenquelle, wo sie möglicherweise wieder neutralisiert werden. Dieser Effekt kann auch für die im Vergleich zu den anderen Ionenquellen niedrigere Ionisationseffizienz verantwortlich sein.

4.2.5. On-line Ergebnisse

Im Juni 2009 wurde von V. Fedosseev und T. Stora ein erster on-line Testlauf mit einer GdB₆-Ionenquelle durchgeführt [Fed09], von dem hier der Vollständigkeit halber berichtet werden soll. Das Ziel des Testlaufs war die selektive Bereitstellung radioaktiver Ionenstrahlen von seltenen Erden mittels Resonanzionisation, hier insbesondere des Isotops ¹³⁹Nd ($T_{1/2} = 5,5 h$ für ^{139m}Nd bzw. $T_{1/2} = 29,7 min$ für ^{139g}Nd). Zur Resonanzionisation wurden Farbstofflaser mit 588,79 nm (erster Anregungsschritt, 500 mW) und 596,96 nm (zweiter Anregungsschritt und

nichtresonante Ionisation, 6,5 W) eingesetzt. Als Produktionstarget wurde ein Tantalfolien-Target am *General Purpose Separator* (GPS) von ISOLDE eingesetzt, zum Nachweis und zur Identifikation der Radionuklide wurden ein Faradaycup sowie die ISOLDE Tapestation mit Beta- und Gammadetektor verwendet. Mit einem zweiten Target wurden während eines separaten on-line Laufs Vergleichsmessungen mit einer Wolfram-Oberflächenionenquelle durchgeführt. Dieser Quellentyp wird zur Bereitstellung von Ionenstrahlen seltener Erden bei ISOLDE konventionell eingesetzt, die Geometrie der Ionisationsregion ist identisch zu der einer Wolfram-Laserionenquelle. Das Ionisationspotential von Neodym und den relevanten Isobaren Promethium und Samarium liegt wie das von Gallium bei ca. 6 eV, was eine gute Vergleichbarkeit zu den off-line gewonnenen Resultaten gewährleistet. Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse und Grafiken beider on-line Läufe sind [Fed09] entnommen.

Zur Vorbereitung der on-line Experimente wurde die verwendete Target-Ionenquelleneinheit mit einem zusätzlichen Probenreservoir ausgestattet, das die Bereitstellung stabiler Neodymisotope ermöglicht. Die Vorbereitung erfolgte analog zu den bereits vorgestellten off-line Messungen. Durch Heizen des Probenreservoirs wird atomares Neodym freigesetzt, das zur Resonanzionisation zur Verfügung steht und die Optimierung der Ionisationslaser und der Ionenoptik erlaubt. Die hier gewonnenen Ergebnisse werden in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Während der Durchführung dieser Tests wurde das an Ionenquelle und Probenreservoir angeschlossene Produktionstarget ebenfalls geheizt. Durch Variation der Temperatur des Targets in einem Bereich von 1900 °C bis 2200 °C wurden die in Abschnitt 4.2.3 aus der off-line Studie abgeleiteten Erwartungen sehr gut bestätigt: Bei steigender Temperatur des Targets nimmt die Selektivität der Resonanzionisation gegenüber Oberflächenionen deutlich ab, was die Annahme unterstützt, daß die Ionenquelle einen guten Leiter für Oberflächenionen darstellt.

Tabelle 4.4.: Selektivität der Resonanzionisation von ^{142}Nd .

Temp. Target / °C	Oberfl.ionen / pA	Laserionen / pA	Selektivität
1900	5	80	16
2000	20	120	6
2200	80	120	1,5

Die Produktionsraten (Yields) von ^{139}Nd und den Isobaren liegen bei Verwendung der GdB_6 -Ionenquelle im Bereich von wenigen 10^6 Atomen, was einem Ionenstrom von weniger als einem Picoampere entspricht. Der quantitative Nachweis dieser relativ schwachen Strahlströme erfolgt über die Detektion des Zerfalls der β -Strahler in einer Tape-Station. Zusätzlich wurde ein Gamma-Spektrometer zur Identifikation der einzelnen Isotope eingesetzt. Tabelle 4.5 fasst die Ergebnisse der Messung der β -Aktivität und die daraus ableitbaren Yields von ^{139}Nd und den Isobaren ^{139}Pm und ^{139}Sm zusammen. Die Yields für oberflächenionisiertes ^{139}Pm und

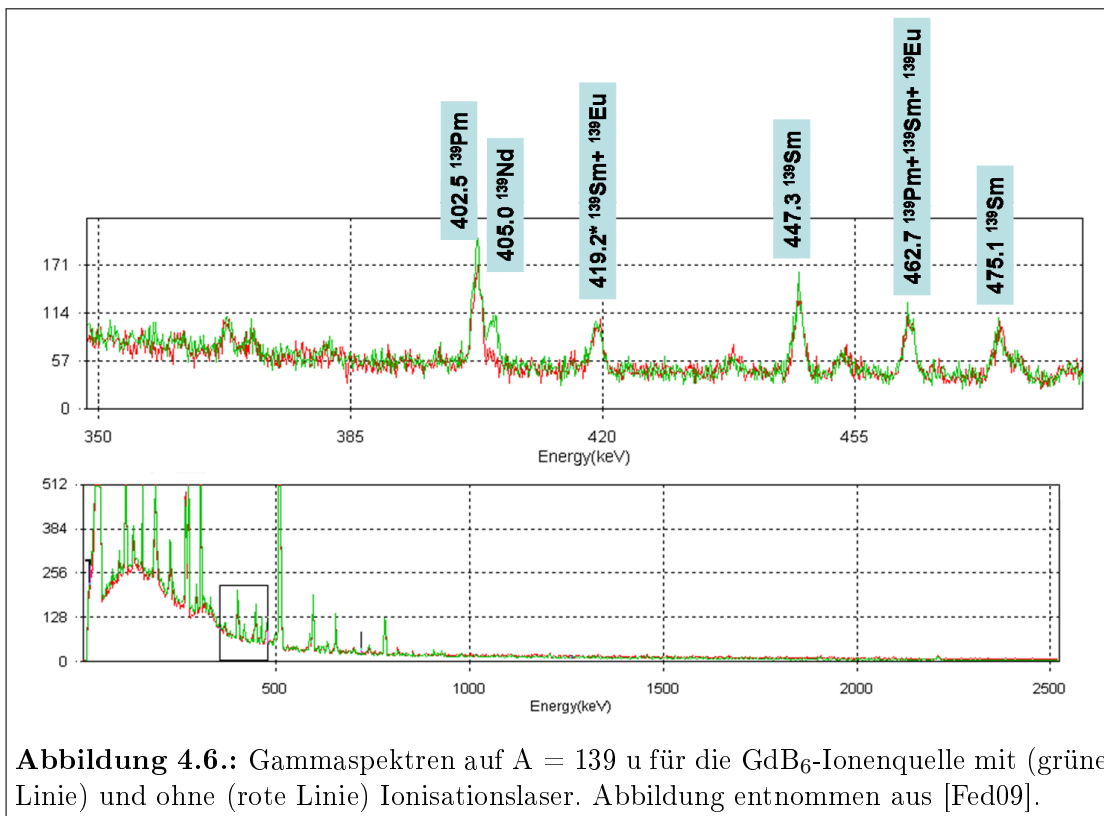
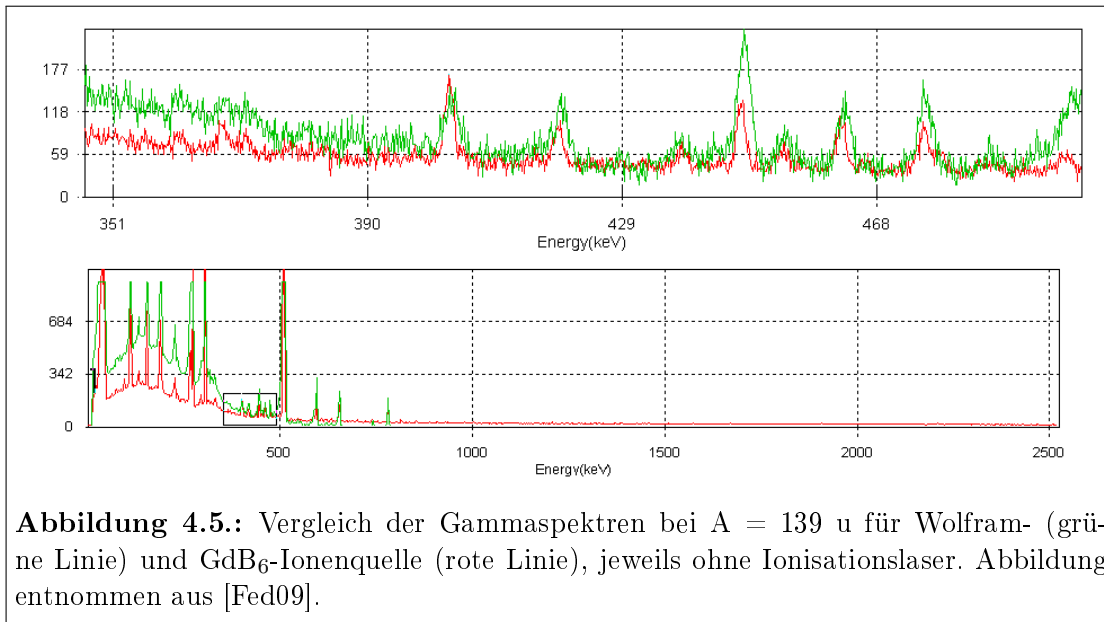
4.2. Resultate der off-line Studie

^{139}Sm liegen bei Verwendung der GdB₆-Ionenquelle um einen Faktor 4,5 niedriger, als der mit einer Wolfram-Oberflächenionenquelle erreichte Wert. Während ^{139}Nd bei Verwendung der Oberflächenionenquelle und der GdB₆-Ionenquelle nicht nachgewiesen werden konnte, ermöglicht die Kombination aus Resonanzionisation und selektiver Ionenquelle die Bestimmung eines Yields für ^{139}Nd von ca. $1,5 \cdot 10^6 / \mu\text{C}$.

Tabelle 4.5.: Beta-Aktivität und abgeleitete Produktionsraten von ^{139}Nd , ^{139}Pm und ^{139}Sm .

	GdB ₆ , Las. aus	GdB ₆ , Las. an	W, Las. aus
β -Aktivität (/ s_{coll} / μC)	4400	4900	19800
Yield $^{139}\text{Pm} + ^{139}\text{Sm}$ / μC	$1,8 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^6$	$9,0 \cdot 10^6$
Yield ^{139}Nd / μC	k.A.	$1,5 \cdot 10^6$	k.A.

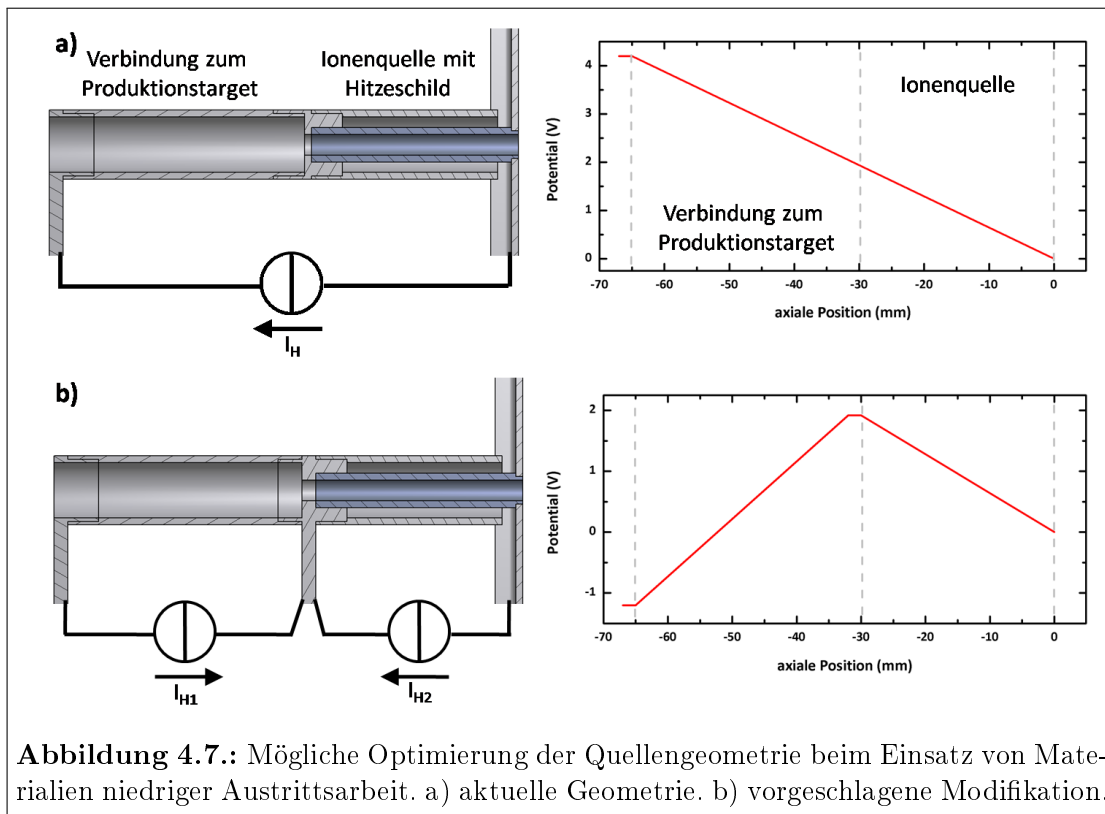
Diese Beobachtungen werden durch Gamma-Spektroskopie bestätigt. In Abbildung 4.5 werden die auf der Tape-Station aufgenommenen Gammaskpektren der Isobaren mit Masse $A = 139$ u gezeigt. Anhand der charakteristischen Gammalinien können als Hauptisobare von ^{139}Nd die Isotope ^{139}Pm und ^{139}Sm , in sehr geringem Umfang auch ^{139}Eu bestimmt werden. Aus der Intensität der jeweiligen Gammalinien kann die Reduzierung der Isobarenbeiträge abgeleitet werden. Durch den Einsatz der GdB₆-Ionenquelle (rote Linie) konnte im Vergleich zur konventionellen Wolfram-Ionenquelle (grüne Linie) der Yield für ^{139}Sm auf ein Fünftel und der Yield von ^{139}Pm mindestens auf die Hälfte reduziert werden. Dies ist konsistent mit der beobachteten Abnahme der Beta-Aktivität um ca. 78 %. Abbildung 4.6 zeigt erneut das Gammaskpektrum für $A = 139$ u, diesmal bei Verwendung der GdB₆-Ionenquelle ohne Resonanzionisation (rote Linie) im Vergleich zu dem bei gleichzeitiger Resonanzionisation von Neodym gewonnenen Spektrum (grüne Linie). Das Auftreten einer zu ^{139}Nd gehörenden Gammalinie bei 405 keV kann hier in Abhängigkeit der Ionisationslaser beobachtet werden. Die erreichte Produktionsrate von ^{139}Nd wird aus diesen Ergebnissen des Betanachweises und der Gammaskpektroskopie auf $1,5 \cdot 10^6 / \mu\text{C}$ Primärstrahl abgeschätzt, was auf dem Niveau der Produktionsrate der beiden Hauptisobare ^{139}Pm und ^{139}Sm mit insgesamt $1,8 \cdot 10^6 / \mu\text{C}$ Primärstrahl liegt. Die Steigerung der Selektivität der Resonanzionisation durch eine GdB₆-Ionenquelle konnte also trotz der auftretenden Oberflächenionisation auch für ein on-line Experiment demonstriert werden.



4.3. Weiterführende Entwicklungen

Die Transmission von Oberflächenionen aus dem Target stellt gegenwärtig eine Limitierung für den Einsatz von Ionenquellen niedriger Austrittsarbeit dar. Im hier vorgestellten on-line Testlauf liegen die Ionisationspotentiale der beteiligten Elemente mit ca. 6 eV gegenüber manchen Alkali- und Erdalkalimetallen noch verhältnismäßig hoch. Zusätzlich werden das interessierende Isotop und relevante Isobare näherungsweise mit der gleichen Produktionsrate gebildet, wodurch die Vorteile des Quellenmaterials besonders ins Gewicht fallen. Für Isobare mit einem noch niedrigeren Ionisationspotential und einer eventuell höheren Produktionsrate ist dies nicht zu erwarten. Eine Möglichkeit, Ionenquellen mit niedriger Austrittsarbeit auch für einen derartigen Fall nutzbar zu machen, stellt die Modifikation der Geometrie der zum Heizen von Ionenquelle und Target verwendeten Stromzuführungen dar. Durch resistives Heizen entsteht im Innern von Ionenquelle und Verbindung zum Produktionstarget ein Potentialgradient. Dieser wird, wie in Abbildung 4.7 dargestellt, ausgenutzt, um innerhalb des Produktionstargets entstehende Oberflächenionen daran zu hindern, die Ionenquelle zu erreichen. Ionen, die im Transferröhrchen zwischen Produktionstarget und Ionisationskavität oder im Target selbst erzeugt werden, müssen gegen einen Potentialgradienten anlaufen, wozu ihre thermische kinetische Energie von durchschnittlich weniger als 1 eV nicht ausreichend ist. Diese Ionen werden daher nahezu vollständig unterdrückt. Resonanzen werden durch den gegenläufigen Potentialgradienten innerhalb der Ionenquelle, wo durch die niedrige Austrittsarbeit kaum Oberflächenionen entstehen, dagegen zur Austrittsöffnung beschleunigt.

Eine technische Schwierigkeit bei der Umsetzung dieses Ansatzes ergibt sich aus der Notwendigkeit einer zusätzlichen Stromzuführung. In der aktuell verwendeten, in Abb. 4.7 a) skizzierten Geometrie werden die Ionenquelle sowie die Verbindung zum Produktionstarget durch eine gemeinsame Stromzuführung geheizt. Die Montage einer zusätzlichen Stromzuführung ist an einer on-line Anlage aufgrund der stark eingeschränkten Zugänglichkeit nur mit großem Kosten- und Arbeitsaufwand möglich. Vor der Durchführung derartiger Maßnahmen sind daher zunächst weitere Tests, wie sie etwa für ^{139}Nd durchgeführt wurden, notwendig. Auf diese Weise können weitere relevante, nur on-line zugängliche Charakteristika der Ionenquellen vor aufwändigen Modifikationen untersucht werden. Hierzu gehört die Haftungszeit von Atomen an den Wänden der Ionenquelle, die insbesondere bei der Untersuchung sehr kurzlebiger Nuklide eine wichtige Rolle spielt, oder insbesondere auch die Lebensdauer der Ionenquellenoberflächen unter Einwirkung der sehr intensiven, radioaktiven Strahlung in unmittelbarer Nähe des Produktionstargets.



5. Die Laserionenquelle und -falle LIST

Als neuartige, hochselektive Quelle für radioaktive Ionenstrahlen an ISOL-Einrichtungen wurde die Entwicklung der Laserionenquelle und -falle (Laser Ion Source and Trap - LIST) erstmals im Jahre 2003 vorgeschlagen [Bla03]. Dieser Ansatz strebt eine Verbesserung der Selektivität der Resonanzionisation durch die räumliche Trennung von interferierenden Prozessen, etwa der Oberflächenionisation an. Um diese Trennung zu realisieren findet die Resonanzionisation, wie es schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt wird, am freien Atomstrahl statt.

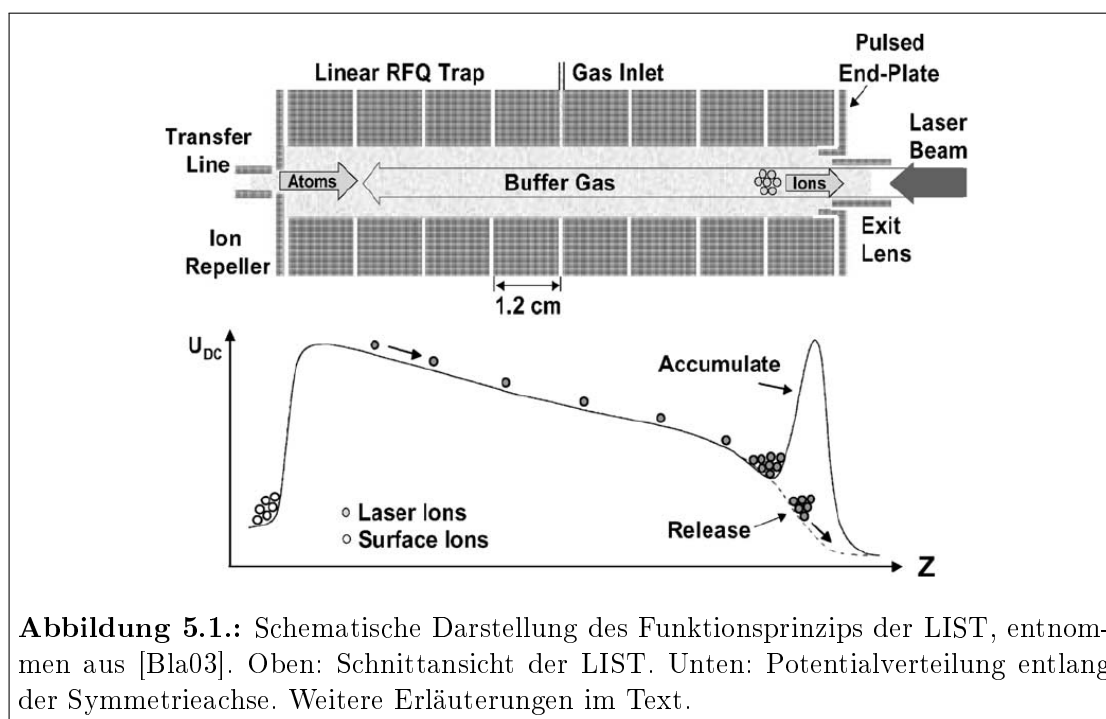


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung des Funktionsprinzips der LIST, entnommen aus [Bla03]. Oben: Schnittansicht der LIST. Unten: Potentialverteilung entlang der Symmetrieachse. Weitere Erläuterungen im Text.

Die Formung des Atomstrahls erfolgt dabei im einfachsten Fall durch ein zylindrisches, auf hohe Temperaturen geheiztes Transferröhrchen, ähnlich den zur konventionellen Resonanzionisation verwendeten Ionenquellen. Oberflächenionen, die im Produktionstarget und im Transferröhrchen unweigerlich erzeugt werden, können durch eine scheibenförmige Elektrode auf positivem Potential (Repeller) von dem aus dem Transferröhrchen austretenden Atomstrahl abgetrennt werden. Das für die Resonanzionisation verfügbare Ionisationsvolumen wird nun aus dem räumlichen Überlapp von Ionisationslasern und Atomstrahl definiert. Zwischen der Extraktionselektrode und der Austrittsöffnung des Transferröhrchens tritt ohne Maßnahmen zur Kompensation im Bereich des Ionisationsvolumens ein Potentialgradient von mehreren Kilovolt pro Zentimeter auf. Dies würde zu einer unerwünschten

Energieunschärfe im Ionenstrahl führen. Um diesen Effekt zu vermeiden und gleichzeitig eine gute Transmission der Laserionen bis zum Extraktionsfeld zu gewährleisten, wird das Ionisationsvolumen daher von einer linearen Paulfalle umgeben. Neben dem radialen Einschluß der Ionen und der Abschirmung des Extraktionsfeldes bietet die lineare Paulfalle zusätzliche Möglichkeiten zur Manipulation des Ionenensembles, unter anderem das Akkumulieren von Ionen über längere Zeitspannen bei gleichzeitigem Kühlen durch ein geeignetes Puffergas. Dies ermöglicht, in Kombination mit einem geeigneten Potentialverlauf entlang der Fallachse, die Erzeugung intensiver Ionenpulse von wenigen Mikrosekunden Dauer und geringer Emittanz. Das hierzu benötigte Fallenpotential kann, wie in Abbildung 5.1 angedeutet, durch Segmentieren der Stabelektroden der Paulfalle erreicht werden. Der hochfrequenten Wechselspannung (typisch: 1 MHz) zum radialen Einschluß der Ionen wird auf den einzelnen Segmenten eine zusätzliche Gleichspannung überlagert. Durch geeignete Wahl des Potentialverlaufs werden Laserionen unter Einwirkung von Puffergas gekühlt und im Potentialminimum akkumuliert. Nach einer definierten Zeitspanne wird der Ionenpuls durch Schalten der Potentiale einiger Segmente aus der Falle extrahiert und dem Massenseparator zugeführt.

5.1. Darstellung des Entwicklungsprozesses

Das in [Bla03] dargelegte, angestrebte Leistungsspektrum der LIST wird in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 5.1.: Angestrebte Leistungsdaten der LIST (Werte aus [Bla03]).

Selektivität	$\geq 10^6$
Strahlemittanz	$3 \pi \text{ mm} \cdot \text{mrad}$ transversal $10 \text{ eV} \cdot \mu\text{s}$ longitudinal
Effizienz	$\geq 30 \%$ (Resonanzionisation) 20% – 30% (Falle und Nachweis)

Die wesentlichen Entwicklungsschritte der LIST wurden, ausgehend von dieser Zielsetzung, im Rahmen einer Dissertation [Wie06], zweier Diplomarbeiten [Got07, Sch06] und der vorliegenden Dissertationsschrift erarbeitet. Die Entwicklungsarbeit wurde dabei am RISIKO Massenseparator in Mainz durchgeführt. Im Rahmen dieser Dissertation konnte ein aus dieser Entwicklung hervorgegangener Prototyp der LIST erstmals am off-line Massenseparator von ISOLDE getestet werden. Dieser Entwicklungsprozess umfaßt einige Abweichungen vom ursprünglichen Konzept und hat nunmehr einen Stand erreicht, an dem die Entwicklung der LIST on-line fortgesetzt werden muss. Die hierzu notwendigen Modifikationen des Frontends von ISOLDE werden aktuell durchgeführt, der erste on-line Einsatz wird

nach Abschluss der Modifikationen voraussichtlich im Sommer 2011 stattfinden. Die vorliegende Arbeit stellt daher gewissermaßen einen vorläufigen Abschluß der off-line Entwicklungen der LIST dar. Der Ablauf und die Ergebnisse des Entwicklungsprozesses sollen daher ausgehend von Tabelle 5.1 zunächst zusammenfassend skizziert werden. Basierend auf dem Satus der LIST zu Beginn dieser Arbeit werden anschließend die weiteren, in dieser Schrift vorgestellten Entwicklungsschritte motiviert.

5.1.1. Entwicklung des ersten Fallenprototypen

Die von Blaum et. al. vorgeschlagene Ausführung der LIST-Ionenfalle als segmentierter Radiofrequenz-Quadrupol basiert auf den experimentellen Erfahrungen mit Ionenstrahlkühlern und -bunchern an verschiedenen Großforschungseinrichtungen, beispielsweise an SHIP (GSI, Darmstadt), ISOLTRAP (CERN, Genf) oder JYFLTRAP (Jyväskylä, Finnland). Dort werden segmentierte RF-Quadrupole mit einem Aufbau ähnlich zu dem in Abbildung 5.1 dargestellten Schema entwickelt und eingesetzt. Ziel dieser Anlagen ist es, Ionenstrahlen zu stoppen, zu akkumulieren und durch Puffergas zu kühlen. Auf diese Weise werden wohl definierte Ionenpulse erzeugt, die erneut beschleunigt und Experimenten zugeführt werden können. Die Segmentierung der Quadrupolstäbe ermöglicht es dabei, dem hochfrequenten Quadrupolfeld einen zusätzlichen, axialen Potentialverlauf zu überlagern, ohne das Quadrupolfeld durch Einbringen zusätzlicher Elektroden zu verzerren [Her01, Nie01, Äys03]. Auf diesem erfolgreichen Konzept aufbauend wurden Simulationsrechnungen zur Entwicklung einer geeigneten Fallengeometrie der LIST durchgeführt.

Während die in [Bla03] vorgestellten Simulationsergebnisse das Funktionsprinzip demonstrieren, konnte nach vorbereitenden Arbeiten von M. Mukherjee [Muk02] im Rahmen der Dissertation von K. Wies ein weitgehendes Verständnis der zu erwartenden und später auch experimentell beobachteten Eigenschaften des aus der LIST extrahierten Ionenstrahls gewonnen werden [Wie05, Wie06]. Dies betrifft insbesondere Zeitstruktur und Energieverteilung der Ionen. Die Simulationen wurden mit den Programmen Simion 7.0 [Dah00] zur Berechnung der elektrischen Felder und LISBun [Sch99] zur Lösung der Bewegungsgleichungen unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen Ionen und einem Kühlgas in der Falle durchgeführt. Für die Durchführung der Simulationen wurden Annahmen über die Eigenschaften des Atomstrahls, der die Ionenfalle von der Atomstrahlquelle aus erreicht, gemacht. Zum damaligen Zeitpunkt wurde als Atomstrahlquelle ein resistiv geheiztes Graphitröhrchen von 2,4 cm effektiver Länge und 2,4 mm Innendurchmesser verwendet. Eine ausführliche Beschreibung dieser Quellengeometrie, die auch für die Durchführung der Simulationen verwendet wurde, findet sich beispielsweise in [Wie06] oder [Sch06]. Für den aus dieser Quelle emittierten Atomstrahl wurde die Annahme gemacht, daß er mittels zweier diskreter Komponenten beschrieben werden kann: Einem kollimierten Anteil mit einem Öffnungswinkel von etwa $\pm 2,8^\circ$ und

5.1. Darstellung des Entwicklungsprozesses

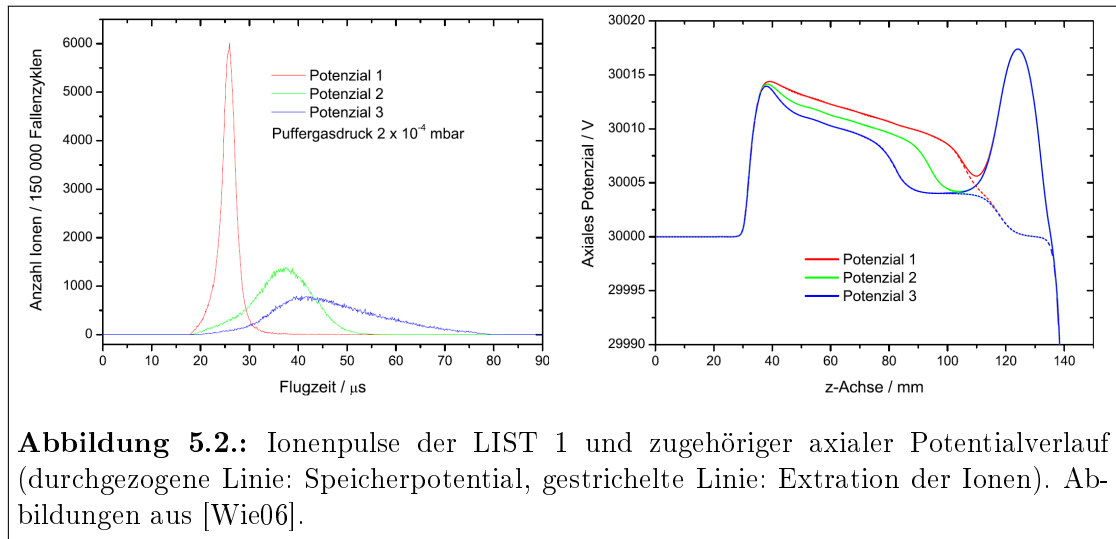


Abbildung 5.2.: Ionenpulse der LIST 1 und zugehöriger axialer Potentialverlauf (durchgezogene Linie: Speicherpotential, gestrichelte Linie: Extraction der Ionen). Abbildungen aus [Wie06].

einer divergenteren Strahlkomponente mit einem Öffnungswinkel von etwa $\pm 20^\circ$. Es wurde abgeleitet, daß 15 % bis zu ein Drittel der Gesamtintensität des Atomstrahls auf die Strahlkomponente mit geringem Öffnungswinkel entfällt, während der divergentere Anteil die Hauptkomponente stellt. Diese Annahmen beruhen auf experimentellen Ergebnissen; eine an einem freien Calcium-Atomstrahl mit einem Diodenlaser bei 422,79 nm durchgeführte Absorptionsspektroskopie liefert ein Absorptionsspektrum, daß als Resultat einer entsprechenden Überlagerung von zwei diskreten Strahlkomponenten gedeutet wurde [Tie05]. Der Annahme folgend werden ca. 30 % aller Ionen im Ionisationsvolumen, daß durch den Überlapp von Atom- und Laserstrahlen definiert wird, einem Puls der Ionisationslaser ausgesetzt. Nimmt man an, die Effizienz der optischen Anregung und Ionisation sei 100 %, erreicht die Ionisationseffizienz der LIST die in Tabelle 5.1 angegebenen 30 %.

In der Simulation wurde die zeitliche Entwicklung eines aus dem Atomstrahl erzeugten Ionenensembles im Phasenraum betrachtet. Dabei wurden relevante Parameter wie der axiale Potentialverlauf, Druck des Kühlgases, sowie Speicher- und Kühlzeit der Ionen variiert. Als maximal erforderliche Kühlzeit wurden 1,8 ms ermittelt. Dies ist die Zeitspanne, in der ein Ionenensemble, dessen Temperatur von der Ionenquelle geprägt wurde, auf die Temperatur des Kühlgases, etwa 300 K, gekühlt wird. Der hierzu erforderliche Druck des Kühlgases liegt bei etwa 10^{-2} mbar, es wird bei diesem Druck mit der Falle eine Speichereffizienz von bis zu 98 % erreicht. Dieser Wert reduziert sich bei einem Druck von 10^{-5} mbar durch die geringere Dämpfung der Ionenbewegung auf etwa 67 %. Die minimal erreichbare Pulslänge der aus der Falle extrahierten Ionenpulse beträgt nach der Simulation 0,5 µs, wobei eine starke Abhängigkeit vom Verlauf des axialen Potentials zu beobachten ist. Die simulierte 80 %-Emittanz beträgt bei optimaler Kühlung $2,2 \pi$ mm·mrad. Zahlreiche Aussagen der Simulationsrechnungen konnten durch Resonanzionisation von Gallium, Calcium und Nickel experimentell überprüft werden. So wurden

die erreichbaren Pulslängen der gekühlten Laserionenpulse in der Größenordnung bestätigt, erreicht wurden hier minimal $1,2 \mu s$ bei 10^{-3} mbar Kühlgasdruck (vgl. Abbildung 5.2). Die experimentell bestimmten Pulslängen liegen damit im Rahmen der Zielvorgabe, allerdings unter dem Vorbehalt einer relativ niedrigen Intensität des Ionenstrahls zur Vermeidung von Raumladungseffekten. Für die maximal mögliche Speicherzeit von Ionen in der Falle konnte, ähnlich wie in den Simulationen vorrausgesagt, die Beobachtung einer verbesserten Speicherung bei höheren Kühlgasdrücken gemacht werden. Im Gegensatz zur Simulation sinkt die Ionisationseffizienz insgesamt deutlich bei steigendem Druck des Kühlgases. Zusätzlich nehmen die Pulslängen bei steigendem Druck des Kühlgases deutlich zu. Dies wird auf Raumladungseffekte, die in der Simulation nicht berücksichtigt werden konnten, zurückgeführt. Die maximale Speicherkapazität der Falle ist ebenfalls durch Raumladungseffekte begrenzt und wurde zu ca. $4 \cdot 10^6$ Ionen bestimmt. Die transversale Emittanz der LIST war im Rahmen dieser Arbeit noch nicht zugänglich und auch für die Ionisationseffizienz waren zu diesem Zeitpunkt nur Abschätzungen möglich. Ausgehend von der Ionisationseffizienz der Laserionenquelle ohne LIST-Falle wurde die mit LIST erreichbare Effizienz unter Berücksichtigung der durch Falle, Puffergas und Kühlen der Ionen auftretenden Verluste zu maximal $4 \cdot 10^{-4}$ abgeschätzt. Dieser Wert liegt weit unter der Zielvorgabe einer Ionisationseffizienz von 30 % und wurde daher im Rahmen einer weiteren Arbeit, die im folgenden Abschnitt vorgestellt wird, näher untersucht. Tabelle 5.2 faßt die Ergebnisse aus Simulation und Experiment in [Wie06] zusammen.

Tabelle 5.2.: Charakteristika der LIST in Experiment und Simulationsrechnung mit Stand 2006. Werte aus [Wie06].

Selektivität	k.A.
Strahlemittanz	$2,2 \pi \text{ mm} \cdot \text{mrad}$ (sim.)
Pulslänge (FWHM)	$\geq 0,5 \mu s$ (sim.)
	$\geq 1,2 \mu s$ (exp.)
	$\geq 15 \mu s$ (exp., max. Intensität)
Effizienz	$\geq 30 \%$ (sim.)
	$\leq 10 \cdot 10^{-4}$ (exp.)
Fallenkapazität	$\approx 4 \cdot 10^6$ Ionen (exp.)

5.1.2. Experimentelle Optimierung

Ausgehend von den bisher zusammengefaßten Resultaten definieren sich die Ziele der Folgearbeiten. Hierzu gehören insbesondere die exakte experimentelle Bestimmung und gegebenenfalls Optimierung der Ionisationseffizienz der LIST, die Bestimmung der transversalen Emittanz sowie Modifikationen der Fallengeometrie zum Einsatz der LIST in einer Target-Ionenquellen-Einheit von ISOLDE.

Während die ersten Punkte der vollständigen experimentellen Charakterisierung der LIST dienen und direkt aus dem Kontext der bis hierhin gefundenen Resultate resultieren, hat der letzte Punkt seinen Ursprung in Schwierigkeiten bei der technischen Umsetzung des Konzeptes für on-line Experimente. Unter anderem muss on-line, anders als es bei off-line Tests der Fall ist, jegliche Elektronik zur Vermeidung von Strahlenschäden in größerer Distanz vom Produktionstarget und hinter ausreichender Abschirmung betrieben werden. Im konkreten Fall eines on-line Einsatzes der LIST bei ISOLDE beträgt die zu überbrückende Distanz ca. 15 m. Zum Betrieb der LIST in der gegenwärtigen Form ist die Übertragung einer RF-Spannung (1 MHz, Amplitude $\geq 500 V_{pp}$), überlagert mit z.T. mit einigen Kilohertz geschalteten Rechteckspannungspulsen zur Extraktion der Ionen aus der Falle, erforderlich. Dies ist über eine Distanz von mehr als 1 m kaum möglich. Bereits die separate Übertragung der RF-Spannung und der Rechteck-Spannungspulse über diese Distanz bereitet technische Probleme, die gemeinsame Übertragung der Signale ist unter vertretbarem Aufwand nicht realisierbar. Hieraus leitet sich die Zielsetzung ab, die Geometrie der LIST-Elektroden dahingehend zu modifizieren, daß die RF-Spannung zur Erzeugung des Quadrupolpotentials getrennt von allen anderen Spannungen übertragen wird. Zusätzlich sind am on-line Frontend von ISOLDE nur eine limitierte Anzahl von Vakuumdurchführungen verfügbar, weshalb die Anzahl der benötigten, separat beschalteten Elektroden signifikant reduziert werden muß.

Die erstmalige Bestimmung der Ionisationseffizienz der LIST, zunächst nur im Betrieb als *ionguide*, d.h. ohne Verwendung der Repellerelektrode zum Unterdrücken von Oberflächenionen, erfolgte in [Sch06]. Hier wurde für den ersten LIST-Prototypen zunächst ein Wert von $1,2 \cdot 10^{-5}$ ermittelt. Es konnte gezeigt werden, daß die Ionisationseffizienz mit dem Abstand der Ionenfalle von der Austrittsöffnung der Atomstrahlquelle skaliert. Durch eine Verringerung des Abstandes konnte die Effizienz zunächst auf einen Wert von ca. $3,2 \cdot 10^{-5}$ gesteigert werden. Die weiteren Messungen wurden mit einem zweiten, modifizierten Fallenprototypen (LIST 2) durchgeführt. Hier wurde die angestrebte Entkopplung der RF-Elektroden von den übrigen Spannungssignalen erstmals testweise realisiert, indem zusätzlich zu den vier RF-Stabelektroden vier weitere, parallel angeordnete und segmentierte Stabelektroden angebracht wurden (vgl. Abb. 5.3). Um einen ausreichenden Felddurchgriff in das Falleninnere zu gewährleisten, wurde der Radius R der RF-Stabelektroden gegenüber dem ersten Prototypen leicht verkleinert. Es konnten keine durch diese Modifikation entstandenen, negativen Effekte auf die Transmissionseigenschaften der Falle beobachtet werden, und die erreichten Ionisationseffizienzen sind vergleichbar mit den unter Verwendung des ersten Fallenprototypen erreichten Werten. Mit der LIST 2 konnte ebenfalls eine sehr starke Abhängigkeit von den Kollimationseigenschaften des Atomstrahls demonstriert werden. Durch die Verdopplung der Länge Atomstrahlquelle wurde eine deutlich bessere Kollimation des Atomstrahls erreicht, was zu einer Verbesserung der Ionisationseffizienz

um eine Größenordnung auf einen Wert von ca. $5,4 \cdot 10^{-4}$ führte. Dieser Wert ist vergleichbar mit Abschätzungen aus [Wie06], die allerdings für den Betrieb der LIST 1 als Ionenfalle unter Einsatz von Kühlgas bei entsprechendem Druck gemacht wurden. Der Effizienzwert für die LIST 2 wurde dagegen während des Betriebs als *ionguide* (vgl. Abschnitt 2.3.2) ermittelt, und der Einsatz als Buncher sowie die Verwendung von Kühlgas führen zu einer Verringerung der Ionisationseffizienz um ca. 90 % auf Werte von 10^{-5} und darunter. Die Ionisationseffizienz der LIST liegt also unter den zuvor getroffenen Abschätzungen und weit unter der Zielvorgabe von 30 %. Dieser große Unterschied wurde auf die mangelhafte Kollimation des Atomstrahls zurückgeführt. Eine detailliertere Betrachtung des Zusammenhangs zwischen Ionisationseffizienz und Kollimation des Atomstrahls, sowie eine erneute theoretische Herleitung einer Obergrenze für die Ionisationseffizienz werden in den Abschnitten 5.4.1 bis 5.4.4 gegeben.



Die transversale Emittanz der LIST wurde erstmals in [Got07] bestimmt. Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurde der RISIKO-Massenseparator mit einem Emittanzmeter ausgerüstet und es wurden Emittanzwerte für die Laserionenquelle ohne LIST-Falle sowie unter Verwendung der LIST 2 bei verschiedenen Betriebsmodi bestimmt. Für die konventionelle Laserionenquelle wurde ein Wert von $0,9 \pi \text{ mm} \cdot \text{mrad}$ ermittelt. Dieser Wert ist sehr niedrig, er kann aber nur bedingt als Vergleichsgröße herangezogen werden, da die Geometrie der Ionenquelle von konventionellen Quellen beispielsweise bei ISOLDE stark abweicht und einen für die Resonanzionisation sehr ungünstigen Temperaturverlauf entlang der Quellenoberfläche aufweist [Son08]. Typische Werte für on-line Laserionenquellen liegen im Bereich von $10 - 20 \pi \text{ mm} \cdot \text{mrad}$. Für die LIST wurde, zunächst ohne Kühlgas, ein Wert von ca. $1 \pi \text{ mm} \cdot \text{mrad}$ ermittelt; der Einfluss des Kühlgases führte zu einer deutlichen Verschlechterung der Emittanz auf Werte bis über $14 \pi \text{ mm} \cdot \text{mrad}$. Dieser

zunächst paradox erscheinende Effekt konnte durch Simulationsrechnungen bestätigt werden: Durch den notwendigen Überlapp des Atomstrahls mit den Ionisationslasern werden nur Ionen innerhalb des Ionisationsvolumens erzeugt. Dieses wird nur von Atomen erreicht, die sich innerhalb eines Radius von $1,5 \text{ mm}$ zur Symmetrieachse der Falle befinden und dementsprechend einen durch die Entfernung zur Austrittsöffnung der Quelle definierten, sehr kleinen Winkel zur Strahlachse aufweisen müssen. Die transversale Geschwindigkeitsverteilung des aus diesen Atomen erzeugten Ionenensembles ist dadurch deutlich schmaler, als die durch die Temperatur bestimmte Geschwindigkeitsverteilung des Kühlgases. Die transversalen Strahleigenschaften werden daher unter Einfluß des Kühlgases verschlechtert. Obwohl durch den Ionisationsmechanismus nur ein geringer Teil der Atome mit einer starken Betonung der Vorwärtsrichtung ausgewählt wird, entspricht die Temperatur des Ionenensembles ungefähr der Temperatur der Atomstrahlquelle, also ca. 2500 K . Durch Kühlgas kann daher die longitudinale Energieverteilung, und damit die Länge der aus der LIST extrahierten Ionenpulse, auf Kosten der transversalen Energieverteilung dennoch reduziert werden. Als negativer Effekt wird die Ionisationseffizienz durch den Einsatz eines Kühlgases deutlich reduziert [Sch06]. Für zukünftige Entwicklung werden diese Ergebnisse daher die Frage auf, inwieweit der aufwändige Einsatz von Kühlgas in on-line Anwendungen sinnvoll ist.

Zusammenfassend läßt sich der durch die Arbeiten [Sch06, Got07] erreichte Entwicklungsstand in der folgenden Tabelle darstellen:

Tabelle 5.3.: Charakteristika der LIST in Experiment und Simulationsrechnung mit Stand 2007. Werte aus [Sch06, Got07].

Selektivität	k.A.
Emittanz	$\approx 1 \pi \text{ mm} \cdot \text{mrad}$ (ohne Kühlgas)
	$\geq 14 \pi \text{ mm} \cdot \text{mrad}$ (mit Kühlgas)
Pulslänge LIST 2 (FWHM)	$\geq 7 \mu\text{s}$
Ionisationseffizienz	$\geq 5,4 \cdot 10^{-4}$ (<i>ionguide</i>)
Fallenkapazität	$\approx 4,6 \cdot 10^6$ Ionen (exp.)

5.2. Zielsetzung im Rahmen dieser Arbeit

Die Zielsetzung der im Rahmen dieser Arbeit an der LIST zu leistenden Entwicklung leitet sich aus dem bis hier erreichten Entwicklungsstand ab. So wird unter anderem ein Verständnis der bisher deutlich unter den theoretischen Erwartungen liegenden Ionisationseffizienz der LIST und eine Verbesserung dieses Wertes angestrebt. Auf der technischen Seite ist zusätzlich die Adaption der LIST an das Frontend und die Target-Ionenquelleneinheit von ISOLDE notwendig. Zu

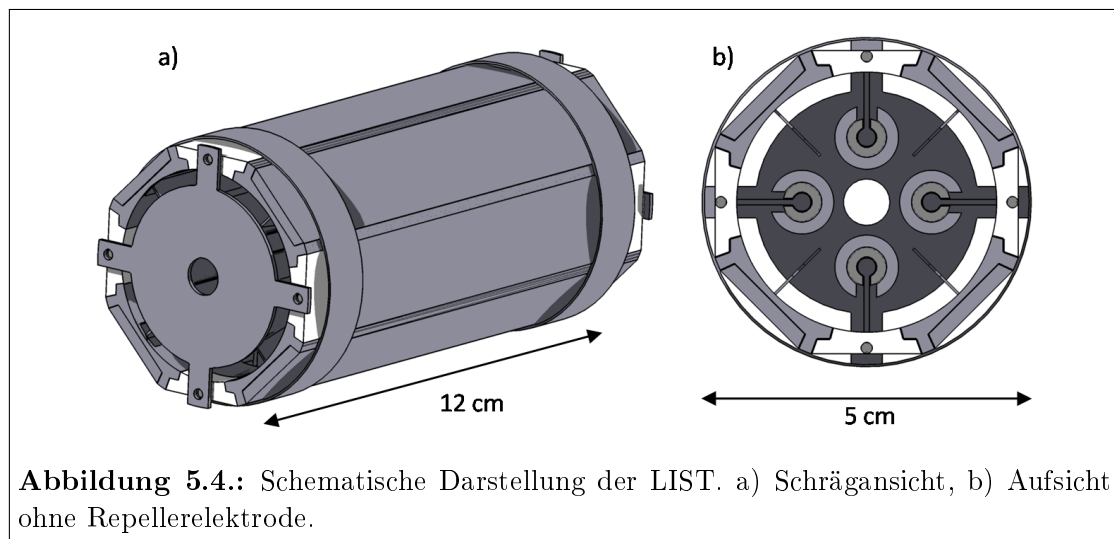
berücksichtigende Randbedingungen sind hier das begrenzte Platzangebot innerhalb der Target-Ionenquelleneinheit, ausreichende Widerstandsfähigkeit der verwendeten Materialien gegen Strahlung und Temperatur, sowie die Limitierung der verfügbaren Vakuumdurchführungen. Hier kann eine Anzahl von fünf, im besten Falle sechs Spannungsdurchführungen nicht überschritten werden. Auf den Einsatz eines Puffergas wird aufgrund der Ergebnisse aus [Got07] und [Sch06] sowie zu erwartender Schwierigkeiten beim on-line Einsatz verzichtet. Für den on-line Einsatz ist zusätzlich die Entwicklung einer geeigneten Ansteuerungselektronik zur Erzeugung und Übertragung der benötigten Spannungen, insbesondere der RF-Spannung, notwendig. Die an die Target-Ionenquelleneinheit von ISOLDE angepasste LIST soll nachfolgend möglichst umfassend charakterisiert werden, etwa hinsichtlich der erreichbaren Selektivität sowie der Zeitstruktur des Ionenstroms. Für die weitere Entwicklung der LIST sind erste Daten eines on-line Testlaufes von großer Bedeutung. Besonders wichtig ist hier die Untersuchung der Einwirkung der harten radioaktiven Strahlung im Bereich des Produktionstargets. Diese kann zu Degradations- und Alterungseffekten der mechanischen Komponenten oder auch zusätzlichen Untergrundquellen wie etwa nichtresonanter Ionisation durch die hohe Intensität von β -Strahlung in Targetnähe führen. Ein Schwerpunkt in der Erarbeitung der genannten Entwicklungsziele ist es daher, einen on-line Testlauf durch Bereitstellung der erforderlichen Leistungsdaten und technischen Gegebenheiten zu ermöglichen.

5.3. Experimenteller Aufbau der LIST

Basierend auf den Erfahrungen mit den früheren LIST 1 und LIST 2 Prototypen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neuer mechanischer Aufbau der LIST Falle entwickelt. Hierbei wurde die Anzahl der Elektroden, die eine unabhängige Spannungszufuhr benötigen, deutlich reduziert, um den Einbau in einer Target-Ionenquellen-Einheit mit nur fünf Vakuumdurchführungen zur Spannungszufuhr zu ermöglichen. Zur Erzeugung eines Potentialgradienten entlang der Symmetrieachse der Falle wurden vier keilförmige Elektroden, die zwischen den Quadrupolstäben in das Falleninnere ragen, angebracht. Die Eindringtiefe dieser Keile variiert entlang der Symmetrieachse. Die gewählte Trennung von RF- und Gleichspannungselektroden basiert auf dem Aufbau des ISCOOL-Kühlers und Bunchers bei ISOLDE [Pod05, Frå08]. Die exakte Geometrie der Keilelektroden wurde in [Son08] berechnet. Abbildung 5.4 zeigt eine schematische Darstellung der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten LIST-Falle mit relevanten Maßangaben. Für diese Falle konnte aus konstruktionstechnischen Gründen das ideale Verhältnis von Elektrodenradius R zu freiem Feldradius r_0 von $R/r_0 = 1,14511$ nicht eingehalten werden. Für die verwendete Falle betrug das Verhältnis $R/r_0 = 1$. Dies kann zum Auftreten von nichtlinearen Resonanzen führen, wie es beispielsweise in [Gep00, Bla00] beschrieben wird. Bei früheren Fallenprototypen ebenfalls vom Idealwert von R/r_0 abgewichen ($R/r_0 = 1,5$ in [Wie06] bzw. $R/r_0 = 1,4$ in [Sch06]) und es wurden kei-

5.4. Simulationsrechnungen

ne negativen Effekte beobachtet. Es wird daher angenommen, daß die Abweichungen des aktuellen Prototypen von der Idealgeometrie für die Transmission ebenfalls eine untergeordnete Rolle spielen. Die in Kombination mit der LIST eingesetzte Atomstrahlquelle ist identisch zu den in der konventionellen RILIS eingesetzten Ionenquellen (vgl. Abschnitt 3.2.1).



5.4. Simulationsrechnungen

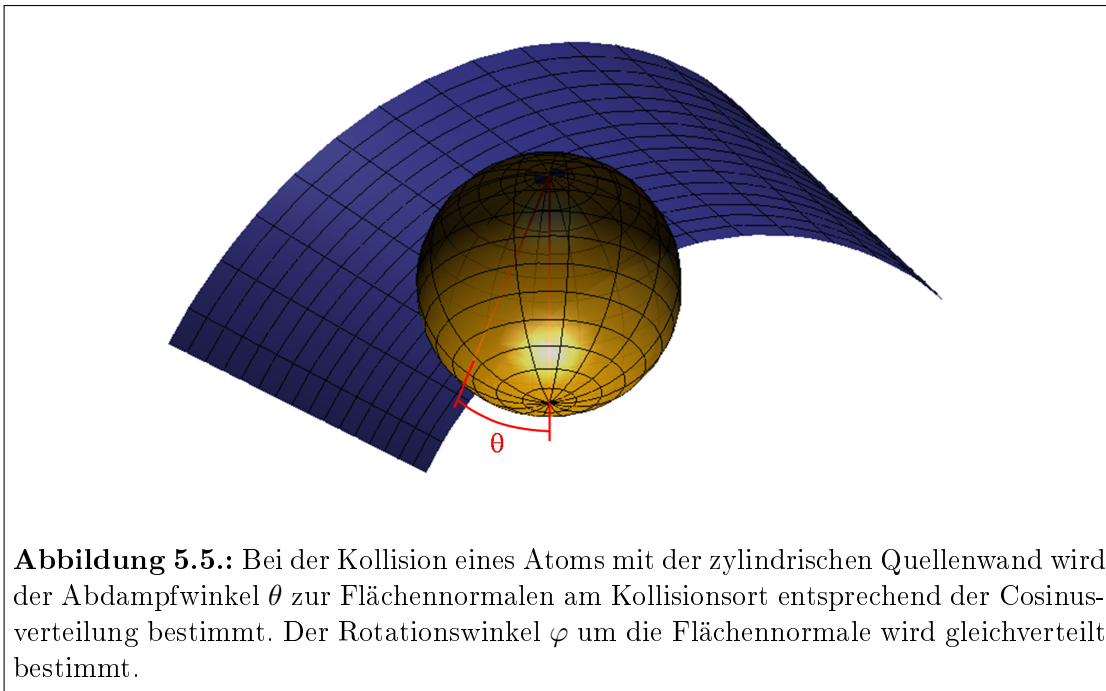
Ziel der in diesem Abschnitt vorgestellten Simulationsrechnungen ist eine möglichst umfassende theoretische Beschreibung der relevanten Leistungsdaten der LIST. Wichtig ist hier insbesondere, ein Verständnis für die bisher erzielten niedrigen Ionisationseffizienzen zu erlangen und mögliche Optimierungsansätze zu finden. Hierzu wird zunächst auf Basis einfacher Annahmen die Bewegung von Atomen innerhalb der Ionen- bzw. Atomstrahlquelle, sowie innerhalb des aus der Quelle austretenden Atomstrahls simuliert. Aus der Verteilung der Atome in Quelle und Atomstrahl wird eine Startverteilung der Resonanzen berechnet, die als Grundlage für die Bestimmung von Ionentrajektorien innerhalb der LIST Ionenfalle und der Extraktionsregion des Massenseparators dient. Die auf diese Weise gewonnenen Daten erlauben eine Abschätzung der maximal erreichbaren bzw. zu erwartenden Ionisationseffizienz sowie der Zeitstruktur und Emittanz des Ionenstrahls.

5.4.1. Berechnung von Atomtrajektorien

Die Grundlage für die Berechnung von Trajektorien der zu ionisierenden Atome innerhalb der Atomstrahlquelle sowie innerhalb des austretenden Atomstrahls bilden folgende Annahmen: Zunächst wird eine möglichst realitätsnahe Geometrie der Ionenquelle vorausgesetzt, die in Abbildung 5.5 schematisch dargestellt wird. Die Atome treten hier aus einer Kapillare mit einem Radius von $0,5\text{ mm}$ und einer

Temperatur von 1500 K aus und gelangen zunächst in das Innere der zylindrischen Atomstrahlquelle. Der Radius der Atomstrahlquelle in der Simulation entspricht mit $1,25 \text{ mm}$ der Realität. Die Länge der Quelle wird in der Simulation variiert um den möglichen Einfluß auf die Kollimation des austretenden Atomstrahls zu untersuchen. Die Simulationen wurden für Atomstrahlquellen mit Längen von $0,5 \text{ cm}$, $1,5 \text{ cm}$, 3 cm , 6 cm und 9 cm bei einer Temperatur von jeweils 2100 K durchgeführt. Quellen der Länge 3 cm und 6 cm wurden in der Realität eingesetzt, für die übrigen Werte wurden Simulationen durchgeführt um Trends erkennen zu können. Die angenommenen Temperaturen entsprechen in etwa real zu erwartenden Bedingungen.

Von der Öffnung der Kapillare starten die Atome entsprechend ihrer Temperatur mit einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung, die Winkel der Geschwindigkeitsvektoren zur z-Achse werden einer Cosinusverteilung folgend bestimmt. Aus Position und Geschwindigkeit eines Atoms werden Ort und Zeitpunkt der nächsten Kollision mit der Seiten- oder Rückwand der Atomstrahlquelle berechnet. Trifft ein Atom auf eine Begrenzung, werden sowohl Betrag als auch Richtung des Geschwindigkeitsvektors neu bestimmt. Der Betrag des Geschwindigkeitsvektors wird erneut zufällig gemäß der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung festgelegt, während die Richtung des Vektors durch eine Cosinusverteilung um das Einfallslot definiert wird. Nun werden erneut Zeit und Ort der nächsten Wandkollision berechnet. Der Vorgang wird solange wiederholt, bis das Atom die Atomstrahlquelle verlassen hat oder ionisiert wurde. Mögliche Wandhaftungszeiten werden nicht berücksichtigt.



Die Ionisation der Atome erfolgt gemäß den realen Bedingungen zu definierten Zeitpunkten jeweils alle $100 \mu s$. Hiermit wird die zeitliche Struktur der üblicherweise bei $10 kHz$ arbeitenden Ionisationslaser imitiert, zwischen zwei Laserpulsen findet keine Ionisation statt. Für die Simulationsrechnungen wurden die Pulse der Ionisationslaser als sehr kurz gegenüber der Zeitspanne zwischen zwei Pulsen angenommen, was mit der Realität (Pulslänge ca. $50 ns$, Pulsabstand $100 \mu s$) gut vereinbar ist. Der Strahlradius der Ionisationslaser wird sowohl im Innern der Quelle, als auch außerhalb, mit $3 mm$ abgeschätzt. Die Effizienz ε_O der optischen Anregung und Ionisation kann in der Simulation zwischen 0 (keine Ionisation) und 1 variiert werden. Um möglichen Verlusten, etwa einer Reneutralisation der Ionen durch Wandstöße oder Restgaskollisionen Rechnung zu tragen, kann die Wahrscheinlichkeit einer Reneutralisation ε_N berücksichtigt werden. Hierbei wird vereinfachend angenommen, daß Ion bewege sich geradlinig entlang seiner ursprünglichen Flugrichtung vor der Ionisation, bis es auf eine Wand trifft, wo es erneut neutralisiert wird. Findet keine Neutralisation statt, gilt das Ion als nachgewiesen. Effekte durch ein thermisches Plasma und Driftfelder im Inneren der Quelle, die zur Extraktion von Ionen führen, werden in diesem Modell nicht explizit berechnet, sondern zusammengefaßt durch einen entsprechenden Wert von ε_N berücksichtigt. Für Atome, welche die Quelle verlassen und dort ionisiert werden, wird die Wahrscheinlichkeit einer Reneutralisation und anschließender, erneuter Ionisation als sehr klein angenommen und in der Simulation nicht berücksichtigt. Ionen, die im Atomstrahl erzeugt werden, gelten daher als nachgewiesen. Erfährt ein Atom keinen Wandstoß und wird nicht ionisiert, gilt es als verloren.

Zur Abschätzung der Ionisationseffizienz werden weiterhin folgende, vereinfachende Annahmen gemacht: Die Ionisationseffizienz η wird definiert als das Verhältnis zwischen „nachgewiesenen Ionen“ zu den insgesamt in der Simulation gestarteten Atomen. Die für die konventionelle RILIS maximal erreichbare Ionisationseffizienz η_R wird definiert als das Verhältnis zwischen „nachgewiesenen“ Ionen aus der Quelle zu insgesamt gestarteten Atomen. Hierbei wird vereinfachend angenommen, daß Ionen, die außerhalb der Quelle im Atomstrahl erzeugt werden, aufgrund des starken Extraktionsfeldes eine zu große Energieunschärfe aufweisen und zu einem sehr großen Anteil nicht durch den Massenseparator zum Detektor gelangen. Die für die LIST *maximal* erreichbare Ionisationseffizienz η_A wird definiert als das Verhältnis der im freien Atomstrahl „nachgewiesenen“ Ionen zu den insgesamt gestarteten Atomen. Dies ergibt sich direkt aus der Tatsache, daß aus der Quelle stammende Ionen durch die Repellerelektrode unterdrückt werden, wobei hier noch zusätzliche Verluste berücksichtigt werden müssen, die in Abschnitt 5.4.4 diskutiert werden.

5.4.2. Winkelverteilung des austretenden Atomstrahls

Mit dem oben beschriebenen Modell soll zunächst die Winkelverteilung des aus der Quelle austretenden Atomstrahls bestimmt werden. Hierzu wird die optische Ionisationseffizienz auf Null gesetzt, sodaß in der Simulation keine Ionisation statt-

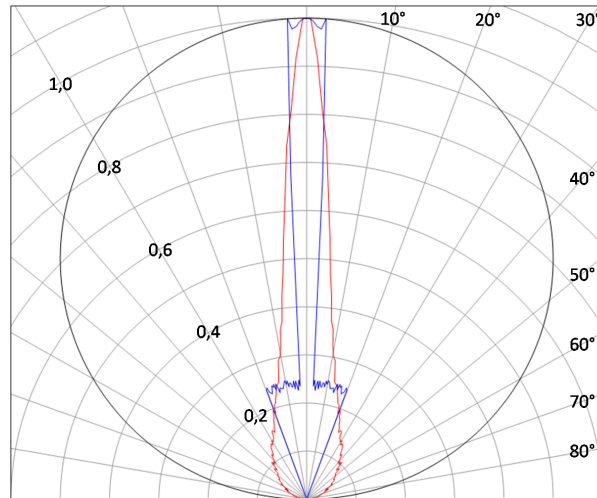


Abbildung 5.6.: Winkelverteilung der Atomgeschwindigkeiten im freien Atomstrahl. Weitere Erläuterungen im Text.

findet. Es werden nun die Winkel aller aus der Quellenöffnung austretenden Atome bestimmt. Abbildung 5.6 zeigt die Winkelverteilung im Atomstrahl für eine Quelle von $2,5\text{ cm}$ Länge im Vergleich zur in früheren Arbeiten angenommenen Winkelverteilung mit zwei diskreten Komponenten und zur Cosinusverteilung. Die in früheren Arbeiten angenommene Winkelverteilung ist, wie bereits in Abschnitt 5.1.1 angedeutet, als Interpretation einer Absorptionsspektroskopie am freien Atomstrahl entstanden. Ein Beispiel für eine solche Absorptionsmessung ist in der aus [Tie05] entnommenen Abbildung 5.7 a) dargestellt. Zur Aufnahme dieser Absorptionskurve wurde der kontinuierliche Strahl eines Abtastlasers bei $422,79\text{ nm}$ senkrecht mit dem aus einer Quelle austretenden Calcium Atomstrahl überlagert. Das durch den Atomstrahl transmittierte Signal wurde mit einer Photodiode aufgenommen. Da das Laserlicht mit einer spektralen Breite von weniger als 3 MHz sehr schmalbandig ist, können verschiedene Doppler- bzw. Geschwindigkeitsklassen im Atomstrahl selektiv angesprochen werden. Entsprechend seiner Verstimmung ist der Abtastlaser also nur zu Atomen mit einer bestimmten, transversalen Geschwindigkeitskomponente resonant. Das kontinuierliche Durchstimmen des Abtastlasers über einen spektralen Bereich von etwa 3 GHz , führt zu der in Abbildung 5.7 a) dargestellten Absorptionskurve. Eine gute Beschreibung des Kurvenverlaufs wird durch eine Überlagerung von zwei unabhängigen Gauß-Kurven erreicht. Diese Tatsache führte in der Vergangenheit zu der Vorstellung eines Atomstrahls mit zwei weitgehend diskreten, transversalen Geschwindigkeitsklassen bzw. Öffnungswinkeln. Die Form der Absorptionskurve wird durch eine Faltung des transversalen Geschwindigkeitsprofils des Atomstrahls mit dem sättigungsverbreiterten, natürlichen Linienprofil der ^{40}Ca Atome beschrieben. Die Linienbreite des Lasers liegt etwa zwei bis drei Größenordnungen unterhalb der Doppler- und Sättigungsverbreiterung und spielt bei der weiteren Betrachtung daher keine Rolle. Abbildung 5.7

b) zeigt das Ergebnis einer Faltung einer durch Simulation bestimmten transversalen Geschwindigkeitsverteilung mit der sättigungsverbreiterten ^{40}Ca -Resonanz. Die experimentellen Parameter wie Quelltemperatur und Laserleistung wurden, soweit bekannt, an die in [Tie05] beschriebenen Bedingungen angepaßt. Die resultierende Winkelverteilung im Atomstrahl ist in Abbildung 5.6 durch die rote Kurve dargestellt. Der Verlauf der aus der Faltung der jeweiligen Simulationsdaten resultierenden Absorptionskurve kann ebenfalls gut durch eine Überlagerung von zwei unabhängigen Gauß-Kurven beschrieben werden, wobei auch das Verhältnis zwischen den Flächen beiden Gauß-Kurven mit $1/1,7$ zugunsten der breiteren Verteilung nahe an den experimentell bestimmten Werten liegt.

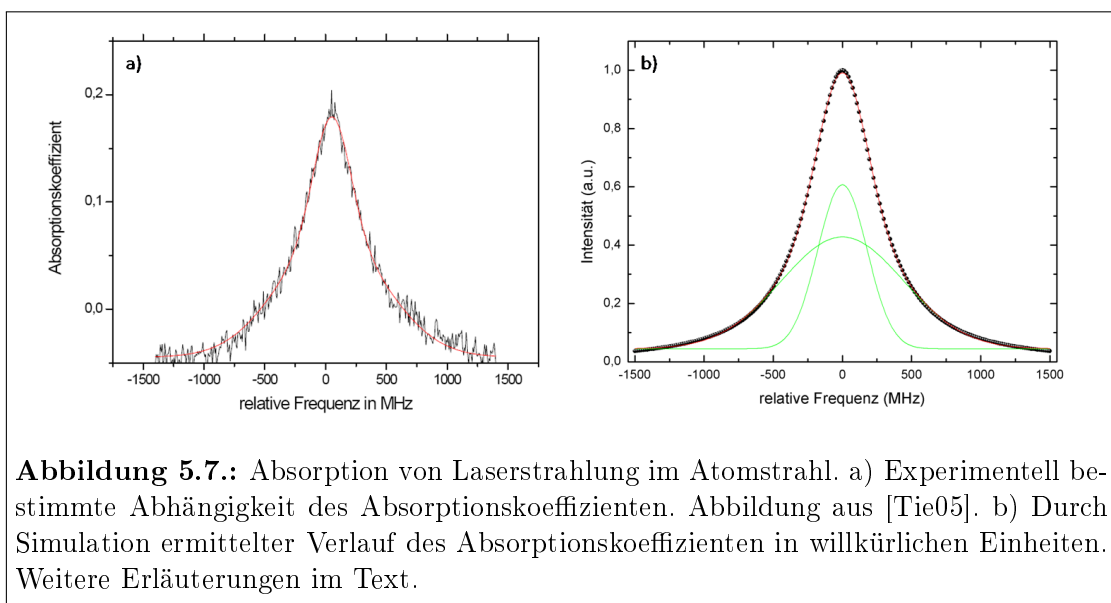


Abbildung 5.7.: Absorption von Laserstrahlung im Atomstrahl. a) Experimentell bestimmte Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten. Abbildung aus [Tie05]. b) Durch Simulation ermittelter Verlauf des Absorptionskoeffizienten in willkürlichen Einheiten. Weitere Erläuterungen im Text.

Die Divergenz des als zweikomponentig angenommenen Atomstrahls ist wesentlich geringer als die des in der Simulation berechneten, was zu der vergleichsweise hohen Schätzung der erreichbaren Ionisationseffizienz in früheren Arbeiten führte. Die Annahme einer kontinuierlichen Winkelverteilung mutet jedoch realistischer an und beschreibt zudem die experimentellen Daten sehr gut. In diesem Fall ist mit einem deutlich divergenteren Atomstrahl zu rechnen. Die Resultate liefern daher einen Hinweis auf mögliche Ursachen der deutlich unter den Erwartungen liegenden Ionisationseffizienz der LIST. Auch wurde bei früheren Abschätzungen die im Innern der Atomstrahlquelle stattfindende Resonanzionisation nicht berücksichtigt, was aber, wie im folgenden Abschnitt erläutert wird, von großer Bedeutung ist.

5.4.3. Abschätzung der maximalen Ionisationseffizienz für LIST und RILIS

Abbildung 5.8 zeigt die berechneten, für RILIS und im Atomstrahl erreichbaren Ionisationseffizienzen gegenüber der optischen Effizienz und der Wahrscheinlich-

keit zur Reneutralisation für verschiedene Werte der Quellenlänge. Im Falle der konventionellen RILIS (linke Spalte in der Abbildung) wird ein mit zunehmender optischer Effizienz sättigender Verlauf der Ionisationseffizienzen beobachtet, wobei die maximale Ionisationseffizienz erwartungsgemäß immer bei $\varepsilon_O = 1$ und $\varepsilon_N = 0$ erreicht wird. Der erreichbare Maximalwert sowie der Verlauf der Kurvensteigung hängen stark von der Quellenlänge ab. Eine erhöhte Wahrscheinlichkeit zur Reneutralisation kompensiert hohe optische Effizienzen, wodurch in Abbildung 5.8 der symmetrische Verlauf zur Bilddiagonalen entsteht. Die Abhängigkeit der Ionisationseffizienz für Ionen aus dem Atomstrahl (rechte Spalte in der Abbildung) zeigt einen deutlich abweichenden Verlauf. Die maximale Ionisationseffizienz wird hier auch für die größtmögliche optische Effizienz erreicht, allerdings nur für den Fall einer starken Reneutralisation von Laserionen im Innern der Atomstrahlquelle. Mit steigender Quellenlänge, und damit steigender Ionisationseffizienz η_R nimmt dieser Effekt zu. Da in diesem Modell Ionen, die innerhalb der Atomstrahlquelle erzeugt werden zunächst als „verloren“ für die Ionisation im Atomstrahl angesehen werden, ist dieser Verlauf auch zu erwarten. Effekte wie eine teilweise Reflexion von Ionen durch den Repeller der LIST zurück in das Quelleninnere, die in der Realität auftreten können, werden hier zunächst nicht berücksichtigt. Ist es möglich, den Anteil der in die Quelle zurück gestreuten und neutralisierten Resonanzionen abzuschätzen, etwa aus weiteren Simulationsrechnungen, kann dieser Effekt im Modell durch eine entsprechend angepasste Reneutralisationswahrscheinlichkeit berücksichtigt werden. Dies wird im folgenden Abschnitt 5.4.4 zusätzlich zur Untersuchung weiterer Verlustquellen bei der Ionisation im Atomstrahl exemplarisch durchgeführt. Generell liegen die maximal erreichbaren Ionisationseffizienzen für die Ionisation im Atomstrahl signifikant niedriger als für die Ionisation innerhalb der Atomstrahlquelle. Dies ist zu erwarten, da am freien Atomstrahl keinerlei Kollimation stattfindet und viele Atome durch die Transversalkomponente der Geschwindigkeit den Einflussbereich der Ionisationslaser in der Zeitspanne zwischen zwei Laserpulsen verlassen können. Die maximal erreichbaren Ionisationseffizienzen für die Ionisation in der Atomstrahlquelle und im freien Atomstrahl sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Zusätzlich zu den in Abbildung 5.8 gezeigten Ergebnissen wurde hier noch die erreichbare Ionisationseffizienz bei einer Quellenlänge von $0,5\text{ cm}$ bzw. 9 cm berechnet.

Während die maximale Ionisationseffizienz für die Ionisation im Innern der Quelle mit steigender Quellenlänge stetig ansteigt, sinkt die Ionisationseffizienz im Atomstrahl nach einem Maximum zwischen drei und sechs Zentimetern wieder. Der Anstieg von η_A bei kleinen Quellenlängen kann durch eine bessere Kollimation des Atomstrahls erklärt werden, die leicht sinkende Ionisationseffizienz bei großen Quellenlängen hat ihre Ursache in den hohen Werten für η_R , da hier auch bei einer hohen Wahrscheinlichkeit zur Reneutralisation immer weniger Ionen zur Ionisation im Atomstrahl zur Verfügung stehen. Die in der Realität für den Betrieb der LIST verwendete Quellenlänge von 3 cm sollte daher, zumindest nach den hier vorgestellten Modellrechnungen, vergleichsweise optimal sein.

5.4. Simulationsrechnungen

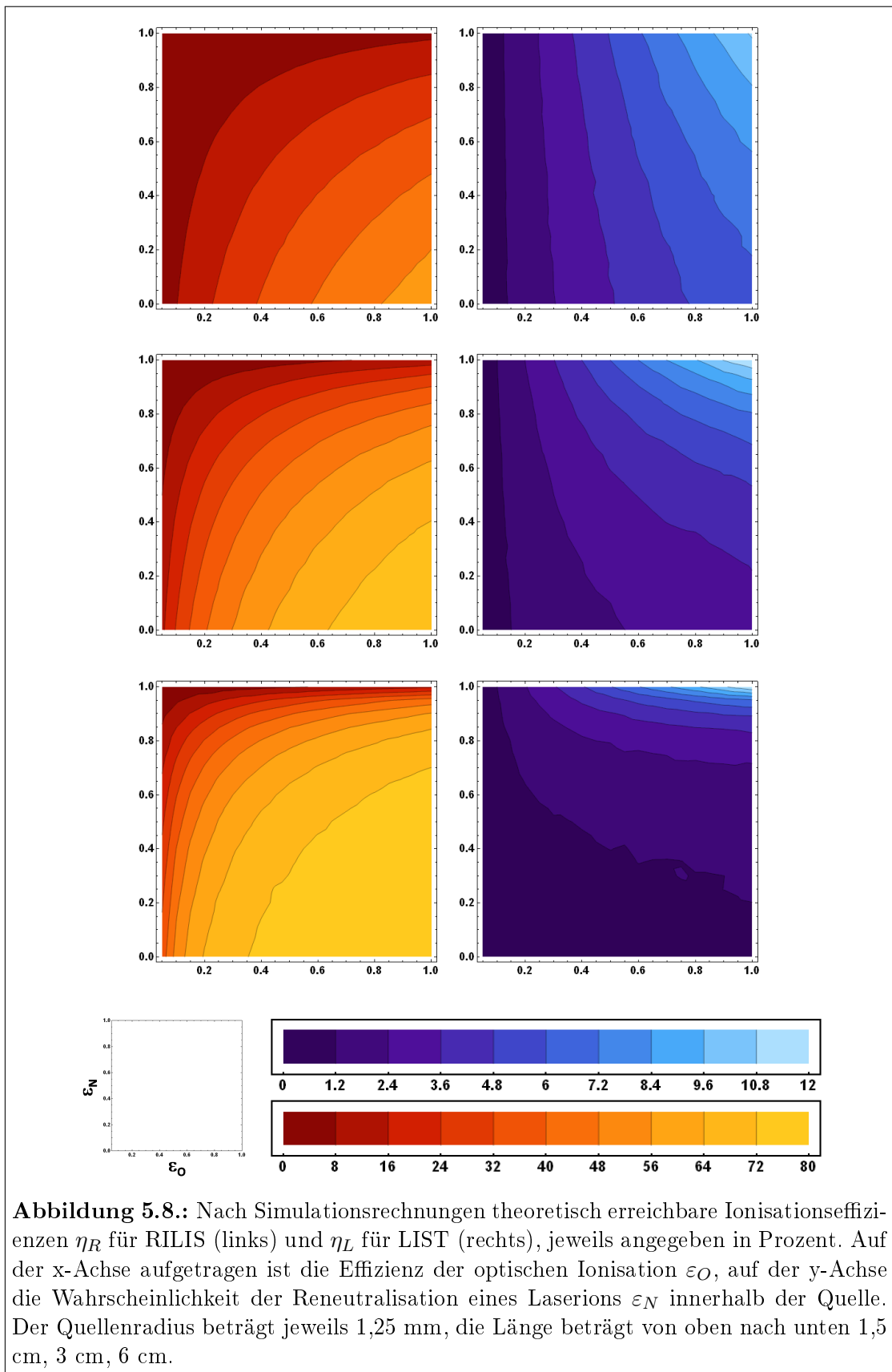
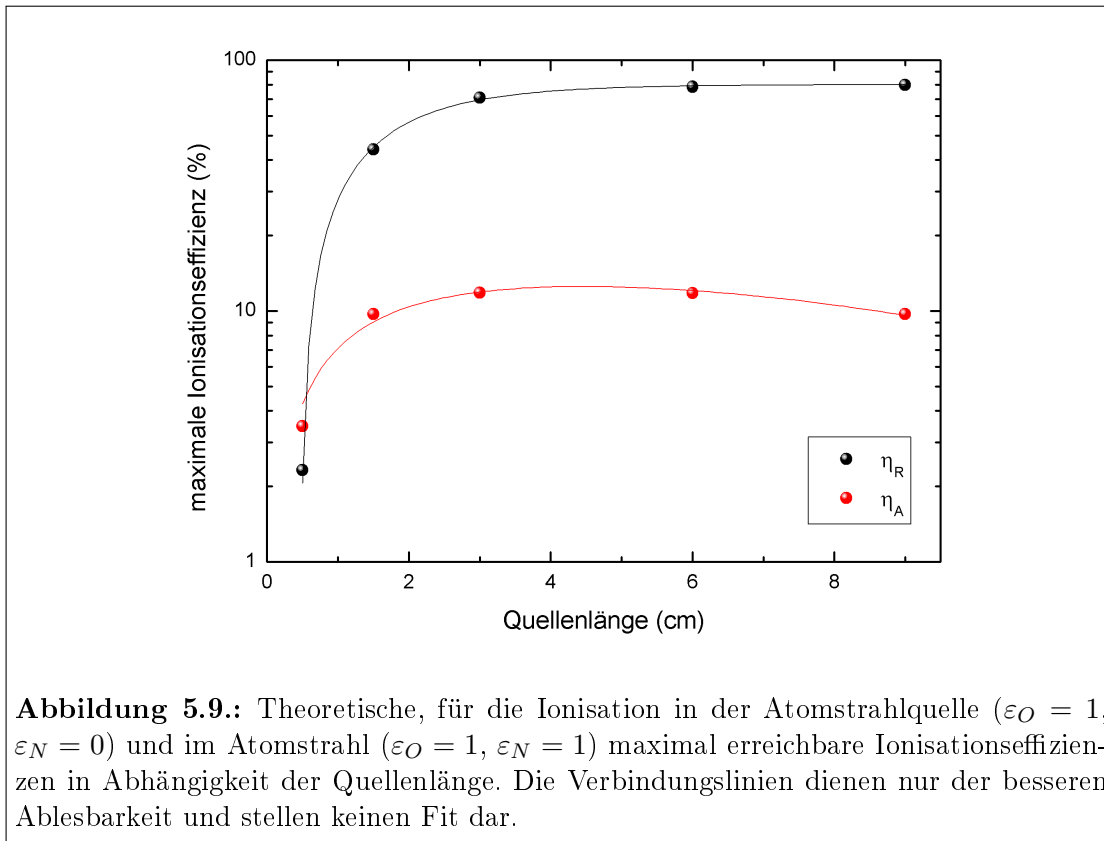


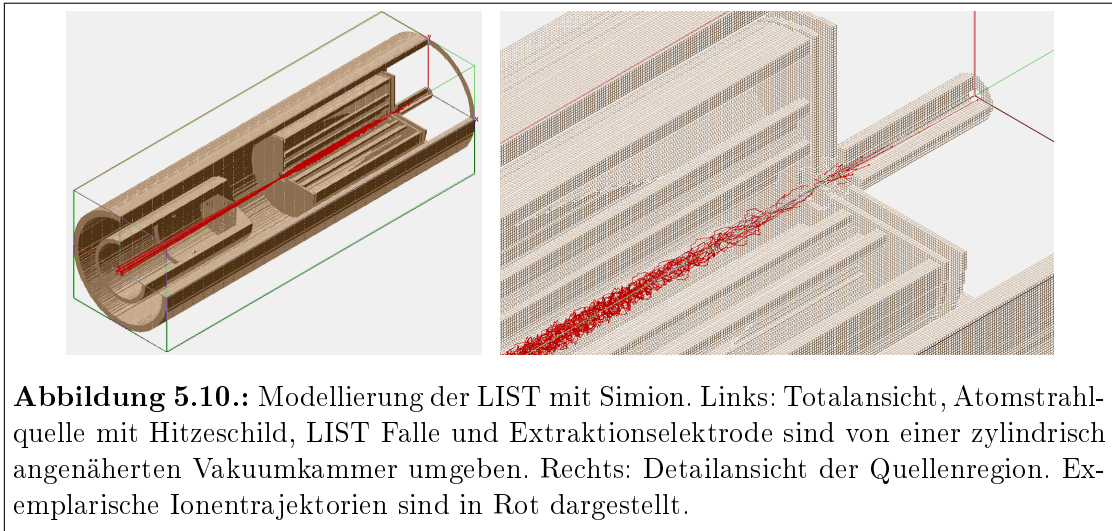
Abbildung 5.8.: Nach Simulationsrechnungen theoretisch erreichbare Ionisationseffizienzen η_R für RILIS (links) und η_L für LIST (rechts), jeweils angegeben in Prozent. Auf der x-Achse aufgetragen ist die Effizienz der optischen Ionisation ϵ_O , auf der y-Achse die Wahrscheinlichkeit der Reneutralisation eines Laserions ϵ_N innerhalb der Quelle. Der Quellenradius beträgt jeweils 1,25 mm, die Länge beträgt von oben nach unten 1,5 cm, 3 cm, 6 cm.



5.4.4. Berechnung von Ionentrajektorien

Die Berechnung von Ionentrajektorien erfolgt unter Verwendung der Software Simion 8.0. Die Elektrodengeometrie von Atomstrahlquelle, LIST und Extraktionsoptik wurde mit einer Auflösung von $0,5 \text{ mm}$ pro Gitterpunkt modelliert. Zur Erzeugung einer Startverteilung der Ionenorte und -geschwindigkeiten wurde das im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Verfahren angewandt, wobei Orts- und Geschwindigkeitsvektor der Ionen jeweils zum Ionisationszeitpunkt ausgelesen wurden. Die Verteilung von Ionenpositionen und -geschwindigkeiten unterscheidet sich für verschiedene Werte von ε_O und ε_N nicht signifikant, weshalb hier keine weitere Unterscheidung vorgenommen wurde. Experimentell wurde, wie in späteren Abschnitten beschrieben, eine optimale Repellerspannung von etwa 10 V ermittelt und eine Vielzahl von Messungen wurde mit dieser Einstellung durchgeführt. Aus diesem Grund wurde für einen Großteil der Simulationsrechnungen ebenfalls eine Repellerspannung von 10 V gewählt. Simulationsrechnungen für andere Repellerspannungen wurden aufgrund des sehr hohen Zeitaufwandes nur in wenigen, ausgewählten Fällen durchgeführt.

Ein wesentliches Ziel der Simulationsrechnungen ist es, eine Abschätzung für mögliche Verluste von im Atomstrahl erzeugten Resonanzen zu erhalten. In Kombination mit den Ergebnissen aus Abschnitt 5.4.3 ermöglicht dies eine Erklärung für

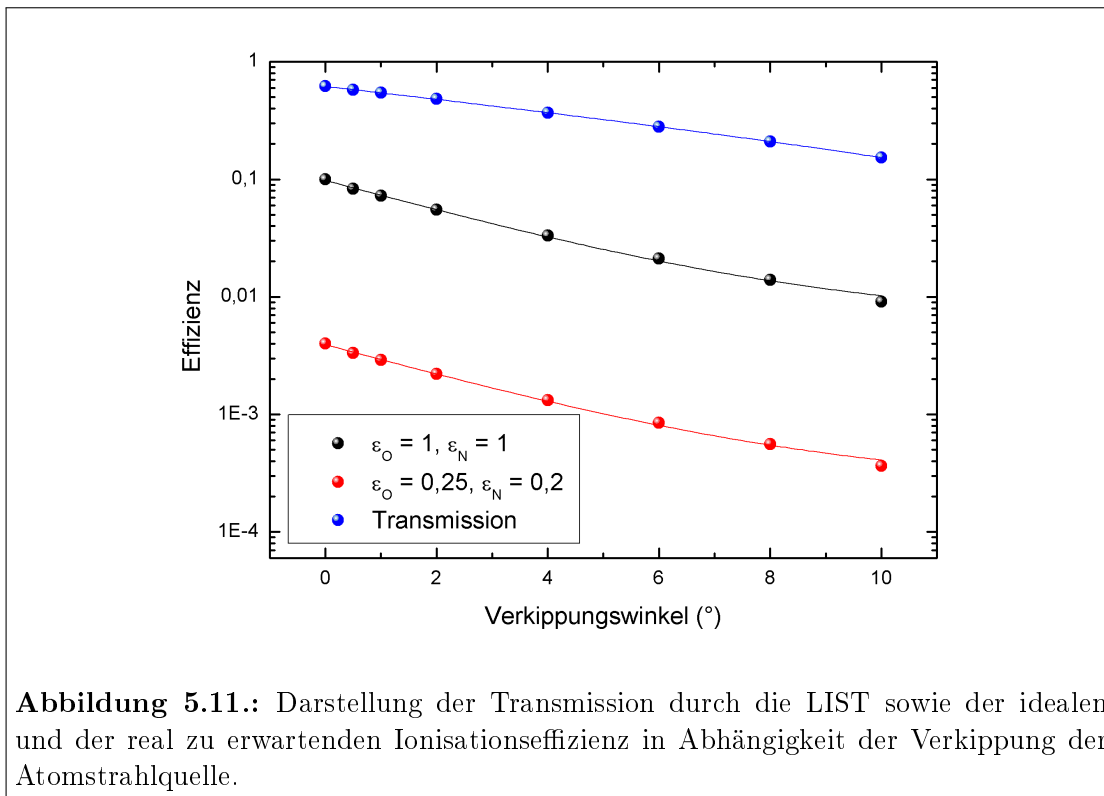


die bislang experimentell beobachtete, niedrige Ionisationseffizienz. Verluste entstehen in jedem Fall durch den Umstand, daß die Repellerelektrode der LIST-Falle konstruktionsbedingt eine gewisse Distanz zur Austrittsöffnung der Atomstrahlquelle hat. Ionen, die im Bereich zwischen Repellerelektrode und Austrittsöffnung erzeugt werden, können nicht in die Falle gelangen und sind, soweit sie nicht in die Ionenquelle zurück reflektiert und neutralisiert werden, verloren. Eine zusätzliche Verlustquelle sind unvermeidliche Ungenauigkeiten bei der Überlagerung der Symmetrieachsen von Ionenfalle und Atomstrahlquelle. Hier kann montagebedingt einerseits ein Versatz auftreten, es ist aber auch eine Verkipfung der Atomstrahlquelle gegenüber der Fallennachse möglich. Diese Verkipfung kann insbesondere bei heißer Atomstrahlquelle durch die thermische Ausdehnung der verschiedenen Komponenten verursacht werden. Eine temperaturbedingte Verkipfung der Quellenachse um mehrere Grad konnte im Experiment beobachtet werden. Die Verkipfungsachse liegt dabei senkrecht zur Quellenachse an der Austrittsöffnung, da dieser Punkt durch den mechanischen Aufbau fixiert ist. Zusätzlich wurde auch ein leichtes Verbiegen der heißen Quelle beobachtet, was in der Simulation nicht berücksichtigt werden kann.

Transmission von Ionen durch das Repellerpotential

Im Folgenden wurde die Transmission von Laserionen durch die LIST-Falle für jeweils insgesamt 100.000 Ionen simuliert. Die Startverteilung der Ionen wurde dabei so gewählt, daß sie eine Verkipfung der Atomstrahlquelle um einen definierten Winkel und einen definierten Versatz zur Fallennachse berücksichtigt. Für jeden Wert von Verkipfungswinkel und Versatz wurde die zugehörige Verteilung der Orts- und Geschwindigkeitsvektoren der Ionen sowie die maximale Ionisationseffizienz im Atomstrahl nach dem Vorgehen in Abschnitt 5.4.3 bestimmt. Aus der Startverteilung heraus wurden die Trajektorien der Ionen durch Lösen der

Bewegungsgleichungen mithilfe von Simion berechnet und die Transmission der LIST-Falle bestimmt. Als transmittiert gilt ein Ion dann, wenn es die Austrittsebene der Extraktionselektrode innerhalb des Radius dieser Elektrode erreicht (vgl. Abbildung 5.10). Das Produkt aus maximal erreichbarer Ionisationseffizienz und Transmission durch die LIST-Falle gibt eine Abschätzung für die experimentell zu erwartende Ionisationseffizienz. In Abbildung 5.11 wird die zu erwartende Effizienz und Transmission sowie die zu erwartende Gesamteffizienz für verschiedene Verkippungswinkel der Atomstrahlquelle dargestellt. Die schwarzen Datenpunkte geben dabei die theoretisch erreichbare Maximaeffizienz bei $\eta_O = 1$ und $\eta_N = 1$ an. In Kombination mit Resultaten aus Abschnitt 6.2.1 kann eine optische Effizienz von $\varepsilon_O \approx 0,25$ und eine re-Neutralisationswahrscheinlichkeit von $\varepsilon_N \approx 0,2$ abgeschätzt werden. Aus der hieraus nach Abbildung 5.8 resultierenden Maximaeffizienz $\eta_A \approx 1,8\%$ für die Ionisation im Atomstrahl kann unter Berücksichtigung der Verluste durch die Verkippung der Quellenachse und der mit Simion berechneten Transmission ebenfalls eine zu erwartende Gesamteffizienz angegeben werden. Der Verlauf dieser Gesamteffizienz in Abhängigkeit vom Verkippungswinkel wird in Abbildung 5.11 durch rote Datenpunkte dargestellt. Zu beachten ist, daß sowohl die maximal erreichbare Ionisationseffizienz, als auch die Transmission der LIST durch ein Vergrößern des Verkippungswinkels reduziert werden, im ungünstigsten Fall um mehr als eine Größenordnung.



Während für optimal gewählte Werte von ε_O und ε_N noch Ionisationseffizienzen

bis zu ca. 10 % erreichbar sein sollten, liegt die erreichbare Gesamteffizienz für in der Realität zu erwartende Bedingungen im Bereich von wenigen Promille oder darunter. Zur Untersuchung, welchen Einfluß ein Versatz zwischen Fallen- und Quellenachse auf die Ionisationseffizienz hat, wurden ebenfalls nach oben beschriebenen Schema Simulationsrechnungen durchgeführt. Hier kann davon ausgegangen werden, daß der Versatz im Experiment nicht größer als 1 mm ist. Es besteht zusätzlich eine Abhängigkeit von der Richtung des seitlichen Versatzes relativ zur Verkippungsachse, sodaß eine große Anzahl einzelner Simulationen notwendig wäre, um eine quantitative Aussage zu ermöglichen. Aufgrund des hohen Zeitaufwandes der Simulation war dies nicht machbar und es wurden nur wenige Datenpunkte berechnet, um die Größenordnung des zu erwartenden Effektes abzuschätzen. Da die experimentellen Bedingungen wie Verkippung oder Versatz von Fallen- und Quellenachse mit der erforderlichen Genauigkeit nur schwer kontrolliert werden können und auch im Verlauf eines Experimentes nicht zwingend konstant sind, erscheint eine genauere Bestimmung an dieser Stelle auch wenig nutzbringend. Für einen Verkippungswinkel von 2° wurde bei einem Versatz von 0,5 mm die maximale Ionisationseffizienz im Atomstrahl η_A zu 12,3 % und die Transmission zu 58,0 % bestimmt. Für einen Versatz von 1 mm erhält man bei identischer Verkippung beispielsweise $\eta_A = 10,9$ % und eine Transmission von 65,0 %. Es kann also davon ausgegangen werden, daß die durch einen Versatz entstehenden Effekte von experimentell von geringerer Bedeutung sind, als die Verkippung der Quellenachse. Dies gilt insbesondere auch, da ein geringer Versatz der Atomstrahlquelle durch eine entsprechende Parallelverschiebung der Ionisationslaser leicht korrigiert werden kann. Eine Verkippung der Quellenachse kann aufgrund geometrischer Einschränkungen lediglich bis zu einem Winkel von etwa $0,2^\circ$ durch Justage der Laser ausgeglichen werden.

Reflexion von Ionen am Repellerpotential

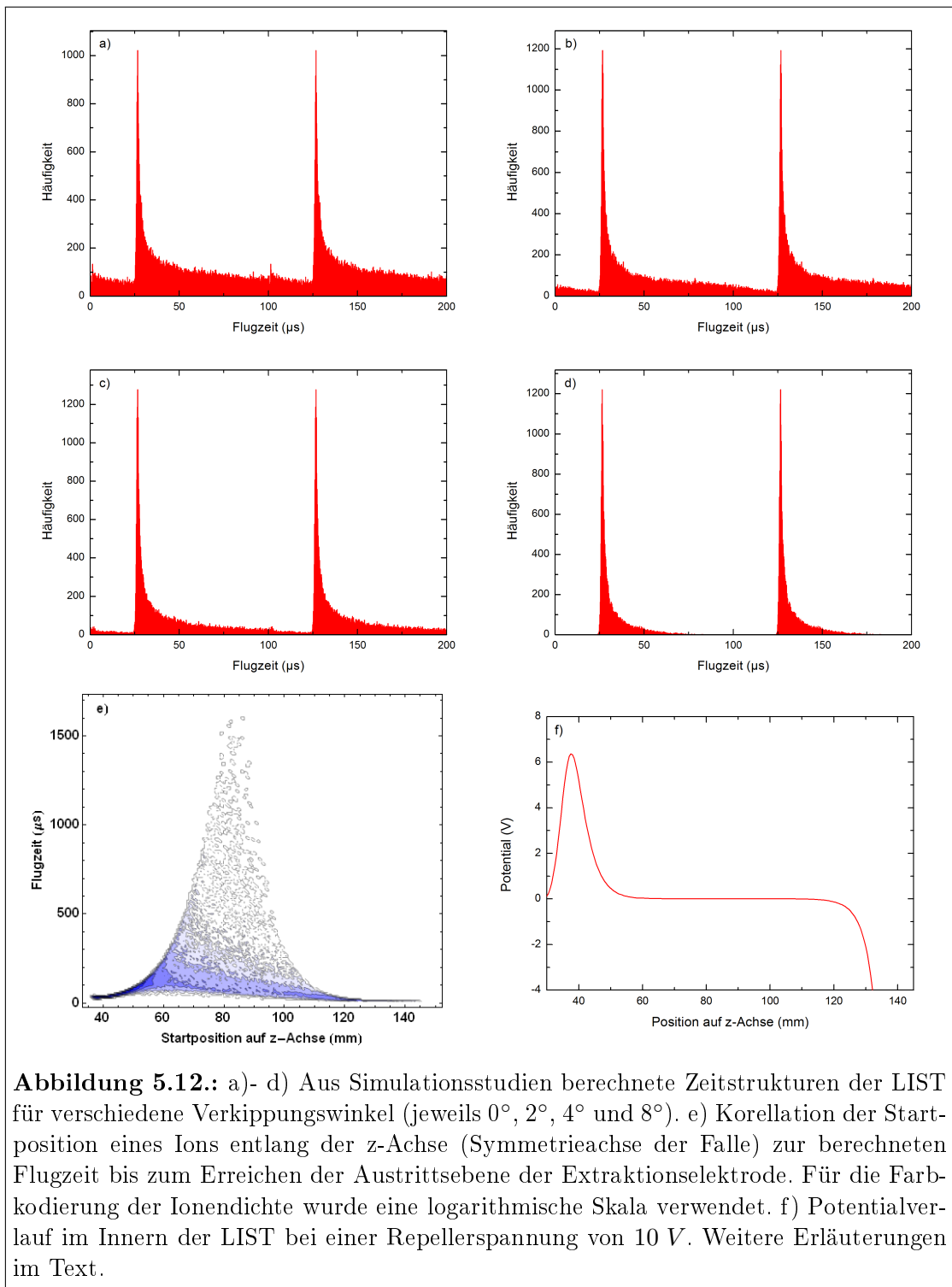
Durch den Einfluß des repulsiven Potentials der Repellerelektrode wird ein Teil der im Atomstrahl erzeugten Ionen in die Atomstrahlquelle zurück reflektiert, wo sie unter Umständen neutralisiert werden und erneut zur Resonanzionisation zur Verfügung stehen. Hierdurch wird die Neutralisationsrate ε_N leicht erhöht, was zu einer verbesserten Ionisationseffizienz führen kann. Für die im vorigen Abschnitt betrachteten Verkippungswinkel der Atomstrahlquelle wurde jeweils der Anteil der in das Innere der Atomstrahlquelle reflektierten Ionen bestimmt. Dieser Effekt nimmt mit größer werdender Verkippung zu, da generell weniger Ionen das Innere der LIST-Falle erreichen und auf der Quellenseite der Repellerelektrode verbleiben. Maximal werden 5 % aller erzeugten Ionen in die Atomstrahlquelle reflektiert, der Anteil von Ionen, die möglicherweise erneut zur Ionisation zur Verfügung stehen, ist also vergleichsweise gering. In der Realität ist dieser Anteil vermutlich noch deutlich geringer, da Ionen hier zusätzlich gegen ein an den Seitenwänden der Quelle ausgebildetes Plasmapotential sowie gegen ein eventuell vorhandenes, durch den Heizstrom bedingtes Driftfeld anlaufen müssen. Mögliche Auswirkungen dieses

Effektes auf die Ionisationseffizienz werden daher nicht berücksichtigt.

Zeitstruktur der Ionenpulse

Aus den berechneten Flugzeiten der Ionen bis zum Erreichen der Austrittsebene der Extraktionselektrode kann eine Abschätzung der im Experiment zu erwartenden Zeitstruktur der Laserionenpulse gewonnen werden. Abbildung 5.12 stellt die berechneten Zeitstrukturen für verschiedene der im vorigen Absatz untersuchten Verkippungswinkel einer 3 cm langen Atomstrahlquelle für zwei aufeinander folgende Pulse der Ionisationslaser dar. Wesentliche Komponenten der Zeitstruktur sind ein ausgeprägter Peak nach einer Flugzeit von ca. 25 μs sowie ein Ausläufer zu längeren Flugzeiten, der bei größeren Verkippungswinkeln deutlich an Intensität verliert. Für kleine Verkippungswinkel ist zusätzlich ein sehr schwach ausgeprägter Vorläufer des Hauptpeaks bei einer Flugzeit von etwa 100 μs zu beobachten. Hier handelt es sich um Ionen, die an einem Ort sehr nahe der Ausgangsblende der Falle erzeugt wurden und früh das zur Extraktionselektrode hin stark abfallende Potential (vgl. Abbildung 5.12 f)) erfahren. Die beobachteten Zeitstrukturen sind gut verstanden: Der Hauptpeak mit einer 80 %-Breite von etwa 6,2 μs wird hauptsächlich von Ionen, die in unmittelbarer Nähe zur Repellerelektrode erzeugt wurden, gebildet. Durch den hier auftretenden Potentialgradienten wird der Ionenpuls komprimiert und die Ionen haben aufgrund ihrer etwas höheren Energie eine verkürzte Flugzeit bis zur Extraktionsblende. Der Peakausläufer setzt sich aus Ionen zusammen, die innerhalb der Falle, weiter entfernt von der Repellerelektrode erzeugt wurden. Diese Korrelation wird durch Abbildung 5.12 e) bestätigt. In dieser Abbildung ist der Zusammenhang zwischen Ionisationsort eines Ions und der Flugzeit bis zum Nachweis graphisch in Form eines Dichte-Plots dargestellt. Bereiche mit dunkler Färbung beschreiben eine hohe Ionendichte, wobei für die Staffelung der Konturenlinien eine logarithmische Skala gewählt wurde. Im mittleren Bereich der Falle ist die Korrelation zwischen Flugzeit und Startort des Ions nur sehr schwach ausgeprägt. Hier ist der axiale Potentialverlauf nahezu flach, wodurch die Flugzeit von der thermischen Energie der Ionen dominiert wird, was zu einer weiten Streuung führt. Im Bereich von Repeller- und Extraktionselektrode wird die Flugzeit durch das Potential der jeweiligen Elektroden, was deutlich über der thermischen Energie der Ionen liegt, dominiert. Die Korrelation zwischen Startort und Flugzeit des Ions ist dementsprechend stark ausgeprägt. Durch Verkippung der Atomstrahlquelle wird die vorwärts orientierte Hauptkomponente des Atomstrahls, in der die Atomdichte am größten ist (vgl. Abbildung 5.6), aus dem Einflussbereich der Ionisationslaser entfernt, sodaß die Ionendichte entlang der Fal-lenachse zur Extraktionsblende hin deutlich abnimmt und dementsprechend auch der Peakausläufer an Intensität verliert. Auf die hier vorgestellten Ergebnisse wird in Abschnitt 5.5.3 erneut Bezug genommen, wo die berechneten Zeitstrukturen experimentell bestimmten gegenüber gestellt werden.

5.4. Simulationsrechnungen



Die Zeitstruktur der Ionenpulse unter Einsatz der Keilelektroden wurde in [Son08] berechnet. Abbildung 5.13 ist aus dieser Arbeit entnommen und zeigt die Zeitstruktur bei geeignetem gewähltem Potential der Elektroden. Während die Länge der ausgeprägten Peakstruktur nicht wesentlich beeinflusst wird, werden Ionen, die entlang der Fallachse erzeugt werden und eine kontinuierliche Komponente bilden würden, durch das Potential zeitlich fokussiert. Die Form der Elektroden wurde dabei so gewählt, daß das axiale Potential eine möglichst quadratische Abhängigkeit vom Abstand zum Fallenausgang hat. Hierdurch sollte die Flugzeit der Ionen durch die Falle unter Vernachlässigung der thermischen Energie weitestgehend unabhängig vom Startort sein.

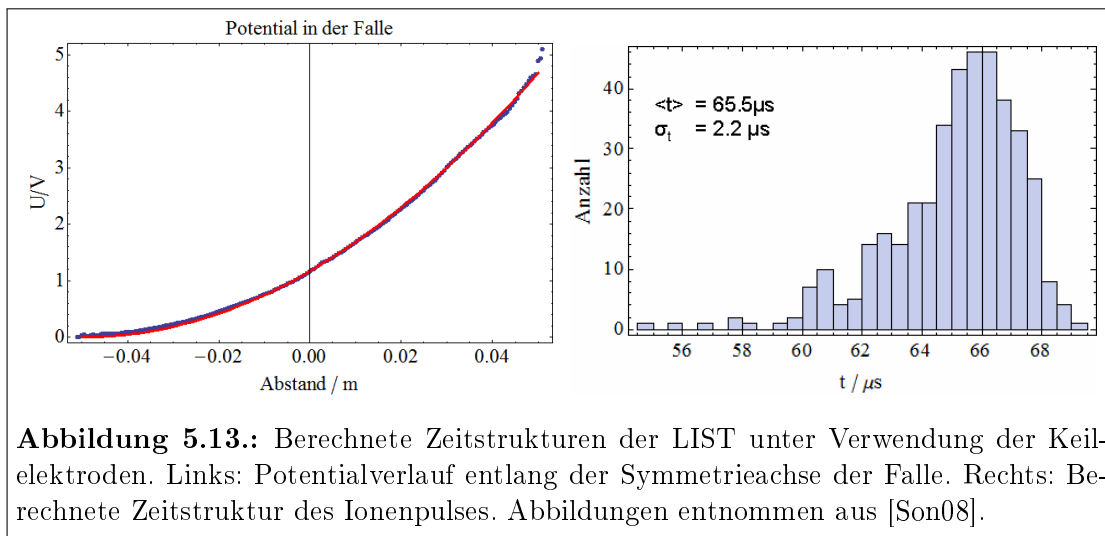


Abbildung 5.13.: Berechnete Zeitstrukturen der LIST unter Verwendung der Keilelektroden. Links: Potentialverlauf entlang der Symmetrieachse der Falle. Rechts: Berechnete Zeitstruktur des Ionenpulses. Abbildungen entnommen aus [Son08].

Transversale Emittanz des Ionenstrahls

Aus der Orts- und Geschwindigkeitsverteilung der aus der LIST extrahierten Ionen wurde die rms-Emittanz bestimmt. Der ermittelte Wert liegt mit $2,84 \pi \text{ mm} \cdot \text{mrad}$ bei einer Strahlenergie von 15 keV (entspricht $1,98 \pi \text{ mm} \cdot \text{mrad}$ bei einer Strahlenergie von 30 keV) sehr niedrig und ist konsistent mit den für frühere Fallenprototypen theoretisch und experimentell bestimmten Werten (vgl. Abbildung 5.14, Tabelle 5.3).

Abhängigkeit der Transmission von der Amplitude der RF-Spannung

Die Geometrie der LIST Falle entspricht der einer linearen Paulfalle mit geringfügigen Modifikationen. Dementsprechend kann erwartet werden, daß man für die LIST bei Variation der Amplitude der RF-Spannung einen Verlauf der Transmission erhält, der dem theoretisch zu erwartenden Verlauf entspricht. Da der Betrieb der LIST als Massenfilter im gegenwärtigen Entwicklungsstand nicht vorgesehen ist, wurde die Untersuchung der Transmission nur auf die Abhängigkeit von der RF-Amplitude beschränkt, auf die Betrachtung eines zusätzlichen Gleichspannungs-

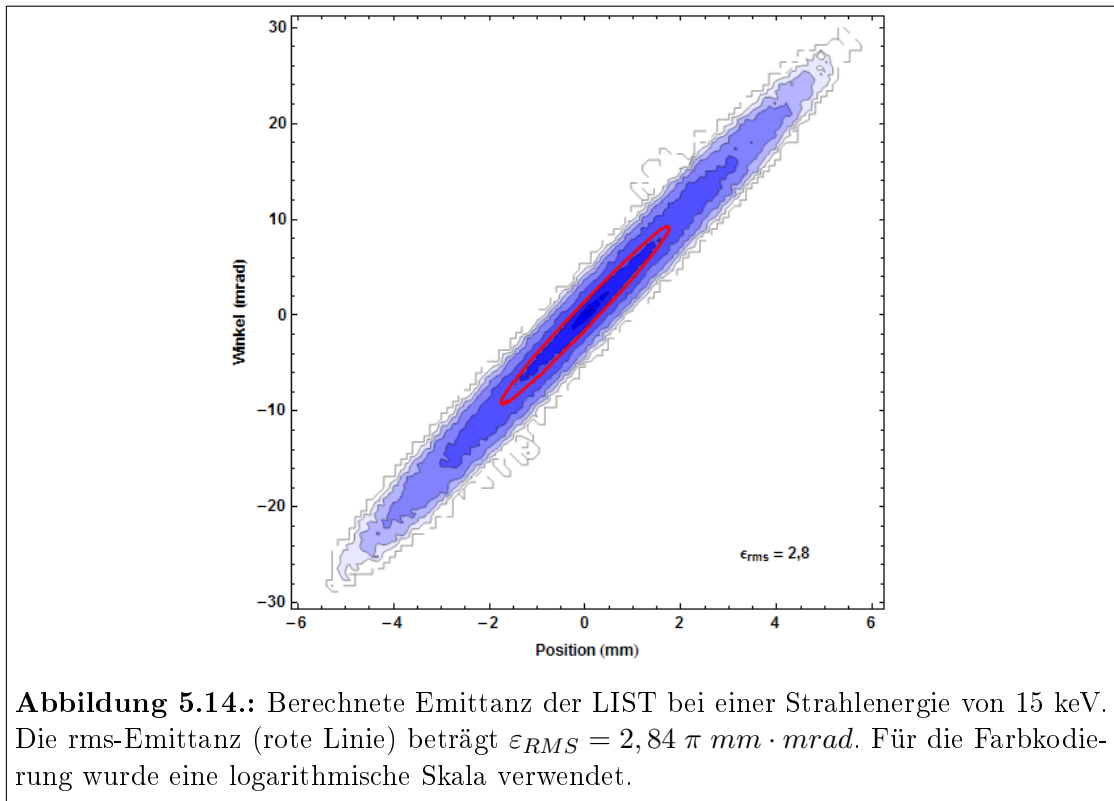


Abbildung 5.14.: Berechnete Emittanz der LIST bei einer Strahlenergie von 15 keV. Die rms-Emittanz (rote Linie) beträgt $\epsilon_{RMS} = 2,84 \pi \text{ mm} \cdot \text{mrad}$. Für die Farbkodierung wurde eine logarithmische Skala verwendet.

anteils wurde verzichtet. Zur Untersuchung des Transmissionsverhaltens wurden jeweils 1000 Ionen bei einem bestimmten Wert der RF-Amplitude und konstanter Repellerspannung von 0 V gestartet. Als Startverteilung der Ionen wurde eine willkürliche Auswahl des bereits verwendeten Datensatzes bei einer Verkippung der Atomstrahlquelle von 0° gewählt. Ein Ion gilt, wie auch im vorigen Abschnitt, als transmittiert, wenn es die Ausgangsebene der Extraktionselektrode erreicht. Abbildung 5.15 stellt die gemessene Transmission als Funktion der RF-Amplitude dar. Es zeigt sich ein zu erwartender Transmissionsverlauf: Bei geringer Amplitude der Wechselspannung ist die Transmission niedrig, da sich der größte Teil der Ionen ohne ein ausreichend starkes Führungsfeld divergent zur Fallachse bewegt. Bei einer ausreichend starken Amplitude der Wechselspannung liegt die Transmission bei nahezu 100 %. Mit dem Erreichen der Grenze des stabilen Bereiches bei hohen Amplituden nimmt die Transmission erwartungsgemäß bis auf Null ab. Zusätzlich können einige sehr schwach ausgeprägte nichtlineare Resonanzen beobachtet werden. Die signifikanteste ist in der in der Abbildung eingelegten Graphik mit detaillierteren Datenpunkten vergrößert dargestellt. Mögliche Ursachen sind die Abweichung des Radius der Quadrupolelektroden vom Optimalwert (vgl. Abschnitt 5.3) oder die zusätzlich in das Feld eingebrachten Keilelektroden. Da in früheren Arbeiten durch Abweichung vom idealen Verhältnis zwischen Stabradius und freiem Feldradius keine nichtlinearen Resonanzen beobachtet werden konnten, wird daher davon ausgegangen, daß die Keilelektroden ursächlich sind.

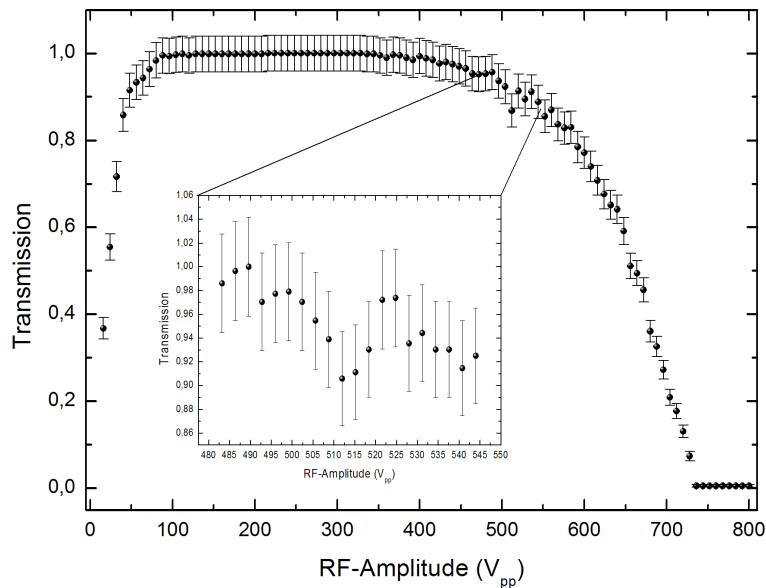


Abbildung 5.15.: Berechnete Transmission der LIST in Abhängigkeit der Amplitude der RF-Spannung. Detailliertere Daten im Bereich um eine nichtlineare Resonanz in der eingelegten Grafik.

5.5. Experimentelle Ergebnisse

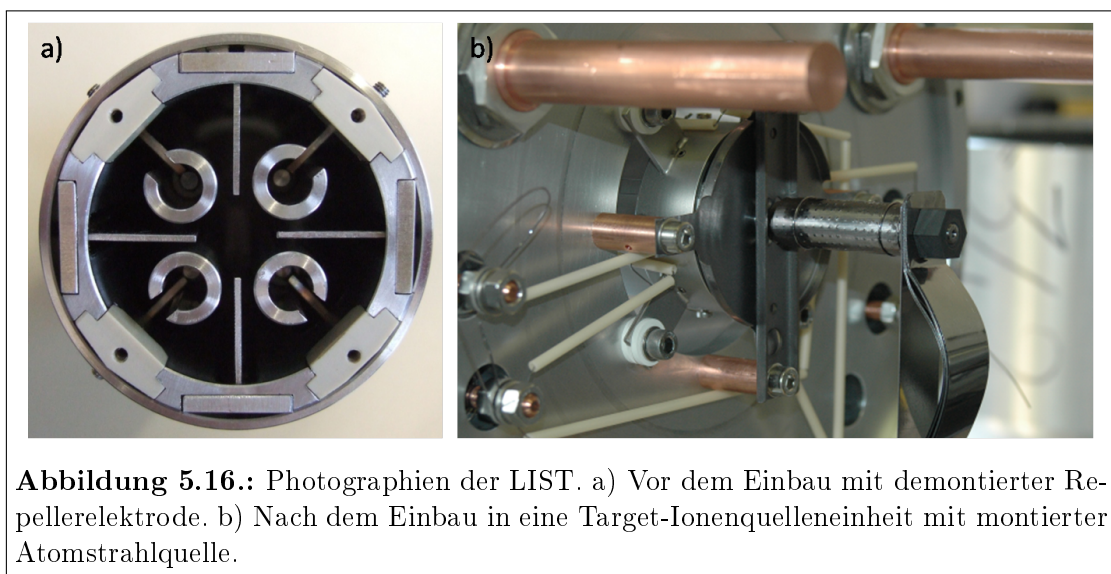
Im Folgenden werden die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen, experimentellen Ergebnisse vorgestellt. Hierzu wurde ausschließlich die in Abschnitt 5.3 beschriebene LIST Falle verwendet. Die Konstruktion der Falle fand in Kollaboration mit ISOLDE statt - Elemente aus Stahl wurden in Mainz hergestellt, die benötigten Isolatoren wurden aus strahlenhartem Bornitrit bei ISOLDE gefertigt und der Fallenprototyp wurde dort erstmals in eine Target-Ionenquelleneinheit von ISOLDE montiert und am off-line Massenseparator getestet. Aus den bei ISOLDE gewonnenen Resultaten ergab sich die Notwendigkeit einer Neuentwicklung der RF-Spannungsquelle. Nach Abschluß dieser Entwicklung in Mainz wurde der Fallenprototyp am RISIKO-Massenseparator unter Verwendung der neuen Elektronik umfassend spezifiziert. Aktuell findet eine Modifikation des Frontends des GPS-Massenseparators von ISOLDE statt, um den Einbau des RF-Generators und der LIST auch für on-line Messungen zu ermöglichen.

5.5.1. Bei ISOLDE off-line gewonnene Resultate

Nach der Fertigstellung und Montage der LIST-Falle wurden erste Funktionstests am off-line Massenseparator von ISOLDE durchgeführt. Ziele der Experimente waren die Überprüfung der mechanischen Stabilität der Konstruktion unter rea-

5.5. Experimentelle Ergebnisse

listischen, on-line nahen Bedingungen, sowie der Test der Elektronik und erste Messungen zur Charakterisierung der Leistungsdaten des neuen Fallenprototyps. Abbildung 5.16 zeigt eine Photographie der LIST-Falle ohne Repellerelektrode vor dem erstmaligen Einbau, sowie die Falle in einer Target-Ionenquelleneinheit mit montierter Atomstrahlquelle. Im Gegensatz zu früheren Fallenprototypen wurde hier als Isolationsmaterial statt Vitronit das strahlenharte, bei ISOLDE üblicherweise eingesetzte Bornitrid verwendet. Einen Langzeittest über mehrere Tage bei geheizter Atomstrahlquelle (Betriebstemperatur 2300 °C) hat die Fallenkonstruktion ohne Probleme überstanden. Eine Veränderung der im Folgenden vorgestellten Leistungsdaten der LIST, etwa durch Alterungseffekte, konnte nicht beobachtet werden.



Wichtige Charakteristika der LIST, die bei ISOLDE erstmals untersucht wurden, sind die Abhängigkeit der Selektivität und Transmission vom Potential der Repellerelektrode und der Keilelektroden, von der Amplitude der RF-Spannung und die erreichbare Ionisationseffizienz. In Abbildung 5.17 wird die Abhängigkeit der Transmission von Ionen durch die LIST-Falle von der Amplitude der RF-Spannung dargestellt. Hier zeigt sich die wesentliche Limitierung bei der Durchführung der Messungen bei ISOLDE: Die maximal erreichbare Amplitude der RF-Spannung betrug nur ca. 50 V, während in früheren Arbeiten mit Amplituden von mehreren hundert Volt gearbeitet werden konnte [Wie06, Sch06]. Dementsprechend kann nicht der gesamte Stabilitätsbereich abgetastet werden und der Maximalwert der Signalintensität wird nicht erreicht. Bei schwereren Atomen oder höheren Ionenströmen, was im on-line Einsatz in manchen Fällen zu erwarten ist, kann dieser Effekt noch deutlicher auftreten. Der Grund für die Limitierung der Amplitude ist die Verkabelung am off-line Separator von ISOLDE. Hier wurde erstmals ein längeres, nicht optimal abgeschirmtes Kabel mit vergleichsweise hoher Kapazität, ähnlich dem zu diesem Zeitpunkt auch am on-line Massenseparator zur Verfügung stehen-

den Kabel, eingesetzt. Der Schwingkreis des RF-Generators kann hierdurch nicht optimal auf die Last angepasst werden. Im Falle eines on-line Einsatzes wären die zu verwendenden Kabel mit etwa 15 m zusätzlich deutlich länger, was die Übertragung der RF-Spannung mit dem bestehenden Konzept unmöglich machen würde. Für zukünftige Experimente und insbesondere zur Anpassung an die on-line zu erwartende Umgebung wurde daher die Notwendigkeit einer Neuentwicklung des RF-Generators deutlich, die im folgenden Abschnitt 5.5.2 beschrieben wird.

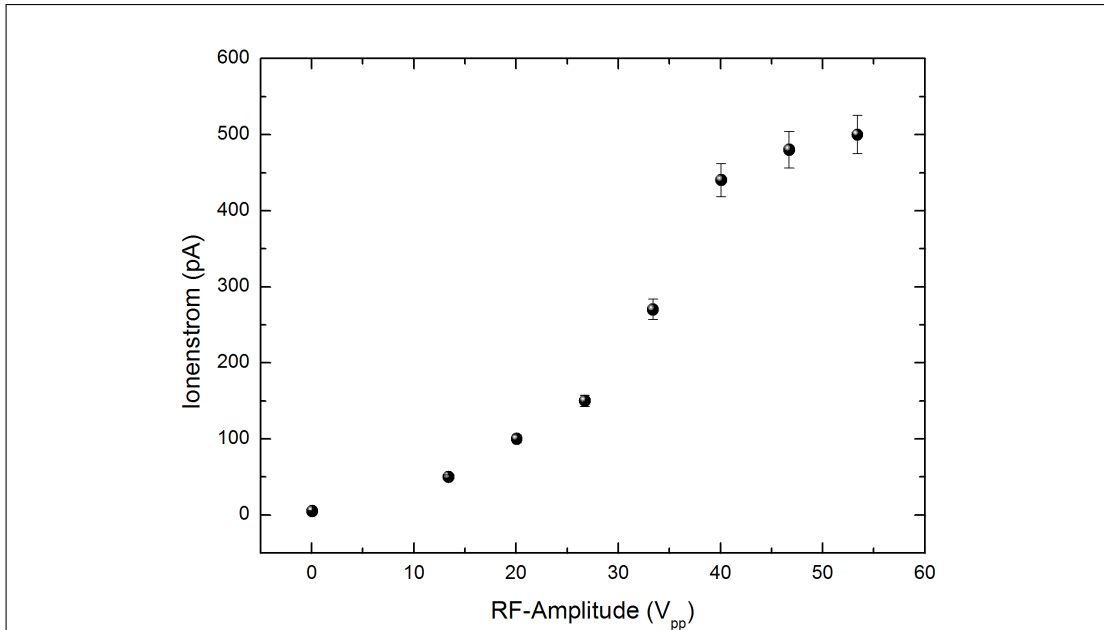


Abbildung 5.17.: Durch die LIST transmittierter Ionenstrom in Abhängigkeit der Amplitude der RF-Spannung.

Weiterführend wurde der Einfluß der ionenoptischen Komponenten der LIST, der Repellerelektrode und der Keilelektroden, auf die Transmission von Ionen durch die Falle untersucht. Abbildung 5.18 zeigt den Verlauf der Transmission des Gesamt- und Oberflächenionenstroms, sowie der Selektivität der Laserionisation gegenüber Oberflächenionen in Abhängigkeit vom Potential der Repellerelektrode. Die Selektivität wurde nach Gleichung 3.1 berechnet. Bei negativen Werten des Repellerpotentials werden Ionen, die im Innern der Atomstrahlquelle erzeugt werden, nicht unterdrückt, sondern im Gegenteil möglichst gut aus der Ionenquelle extrahiert (Betrieb als *ionguide*). Es ist also eine hohe Ionisationseffizienz im Bereich der Resultate der RILIS zu erwarten. Die Selektivität ist dabei aber vergleichsweise gering und liegt ebenfalls im Bereich derjenigen der RILIS. Ein entsprechender Kurvenverlauf der relevanten Größen kann in Abbildung 5.18 a) beobachtet werden. Bei einem Wert des Repellerpotentials von $-150 V$ sind die Intensitäten von Laserionenstrom und Oberflächenionenstrom sehr hoch, die Selektivität ist de-

5.5. Experimentelle Ergebnisse

menstsprechend niedrig. Durch das Erhöhen des Repellerpotentials tritt ab einem Wert von etwa -50 V eine stetige Abnahme der Intensität der Ionenströme auf. Bei Werten von einigen 10 V ist dies hauptsächlich auf eine ungünstige Anpassung des ionenoptischen Systems, das Quelle und LIST-Falle bilden zurückzuführen, bei Werten von wenigen Volt spielt zusätzlich die thermische Energie der Ionen eine Rolle.

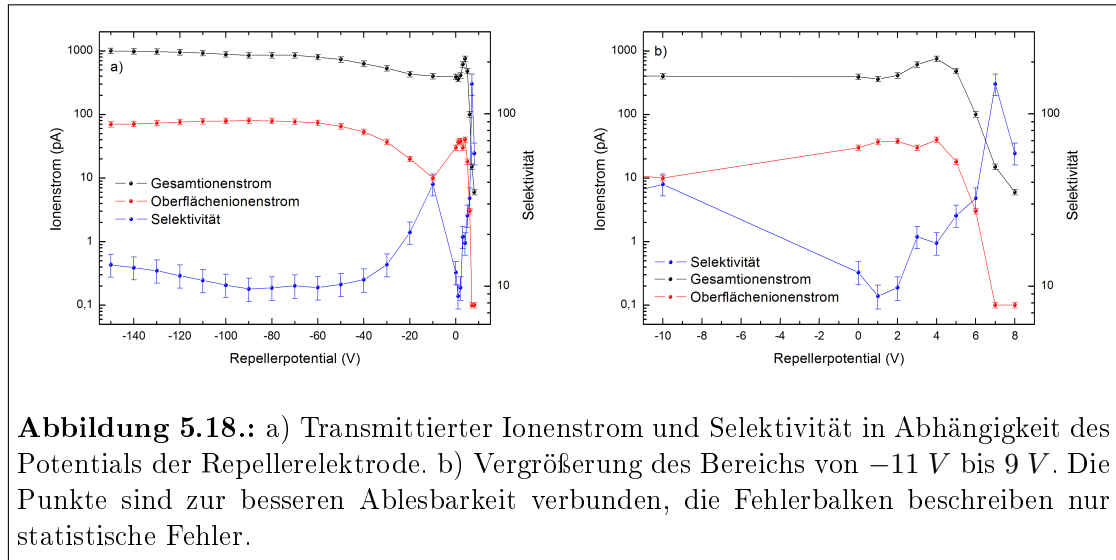


Abbildung 5.18.: a) Transmittierter Ionenstrom und Selektivität in Abhängigkeit des Potentials der Repellerelektrode. b) Vergrößerung des Bereichs von -11 V bis 9 V . Die Punkte sind zur besseren Ablesbarkeit verbunden, die Fehlerbalken beschreiben nur statistische Fehler.

Bei positivem Potential der Repellerelektrode ist die zu erwartende Unterdrückung von Oberflächenionen zu beobachten. Gleichzeitig können auch keine der im Innern der Atomstrahlquelle erzeugten Resonanzen aus der Quelle extrahiert werden, was zu einem Einbruch des Ionenstroms führt, die Selektivität der Resonanzionisation gegenüber der Oberflächenionisation aber dennoch steigert. Diese Abhängigkeit der relevanten Größen vom Repellerpotential ist in Abbildung 5.18 b) dargestellt, wobei eine optimale Selektivität mit einem Repellerpotential von 7 V erreicht wird.

Eine quantitative Beschreibung der beobachteten Kurvenverläufe ist, auch aufgrund der vergleichsweise niedrigen Qualität der Daten, nicht möglich. Diese geringe Datenqualität ist hauptsächlich auf zwei Ursachen zurückzuführen: So konnte aufgrund von technischen Schwierigkeiten das Repellerpotential nicht auf Werte größer als etwa 7 V erhöht werden, sodaß hier keine Trends erkennbar sind. Zusätzlich zeigte das bei ISOLDE verwendete Nachweissystem bestehend aus Faradacyup und Picoamperemeter deutliche Hystereseeffekte sowie einen schwankenden, von kontrollierbaren, experimentellen Bedingungen weitgehend unabhängigen Untergrund, sodaß die Bestimmung insbesondere von sehr kleinen Ionenströmen nur äußerst ungenau möglich war. Der Einfluß des Repellerpotentials auf den Ionenstrom wurde daher in späteren Messungen am RISIKO Massenseparator detaillierter untersucht, dies wird in dieser Arbeit in Abschnitt 5.5.3 diskutiert.

Der Einfluß der Keilelektroden auf die Intensität des Ionenstroms wird in Abbildung 5.19 dargestellt. Prinzipiell ist zur Formung eines zeitlich kompakten Ionenpulses ein positives Potential der Keilelektroden notwendig, aufgrund der technischen Möglichkeiten wurde dennoch die Intensität des Ionenstroms sowohl für positives, als auch für negatives Potential untersucht. Es zeigt sich in beiden Fällen ein deutlicher Einbruch in der Intensität. Bei dem in [Son08] aus Simulationsrechnungen abgeleiteten, optimalen Potential von etwa 8 V auf der Oberfläche der Keilelektroden ist nahezu kein Ionenstrom meßbar. Als Ursache kommt eine unvorhergesehen starke Störung des radial einschließenden Quadrupotentials. Da die Zeitstruktur der Ionenpulse den Simulationsrechnungen in dieser Arbeit zufolge dennoch eine vergleichsweise ausgeprägte, kurze Komponente aufweist, was durch die nur am RISIKO Massenseparator durchführbaren Messungen hierzu bestätigt werden konnte (vgl. Abschnitt 5.5.3), wurde auf den Einsatz der Keilelektroden in der weiteren Arbeit verzichtet.

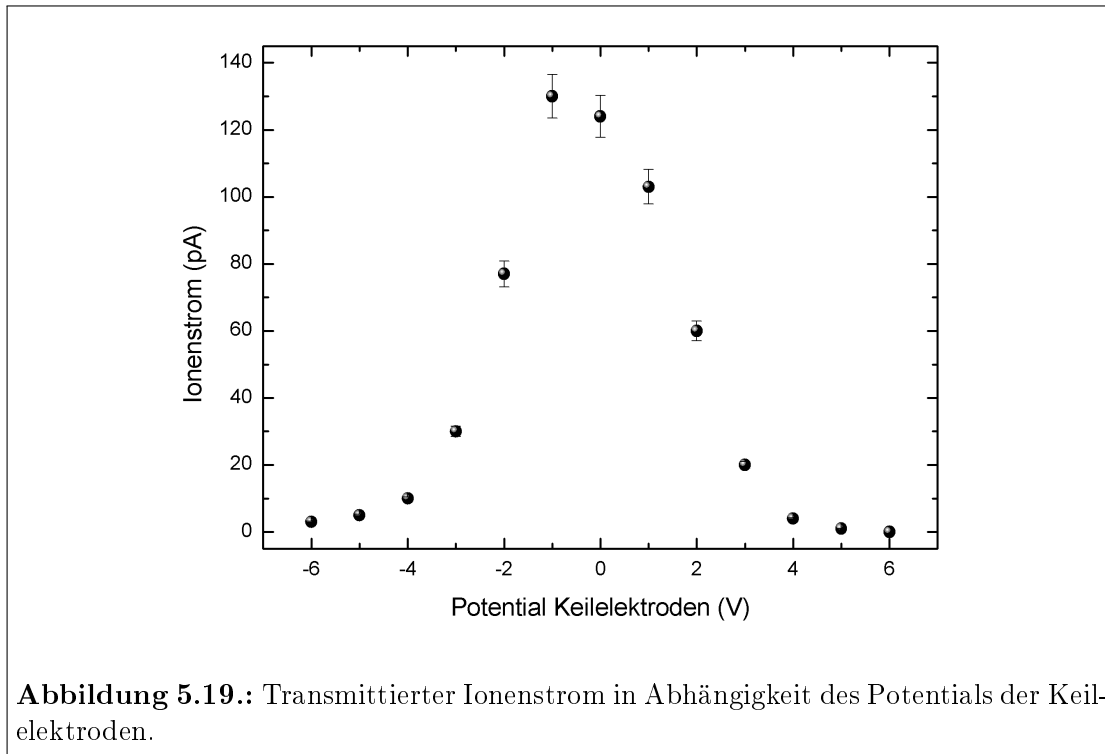


Abbildung 5.20 zeigt das Ergebnis einer Effizienzmessung. Zur Durchführung der Effizienzmessung wurden $0,25 \mu\text{g}$ Gallium mit natürlichem Isotopenverhältnis gelöst in 1 M HNO_3 auf ein etwa 1 cm^2 großes Stück Tantalfolie eingetrocknet. Der nachgewiesene Ionenstrom von ^{69}Ga wurde im Laufe der Messung aufgezeichnet und zu insgesamt $1,02 \cdot 10^{-5} \text{ C}$, entsprechend $1,06 \cdot 10^{14}$ Atomen ^{69}Ga , integriert. Die in die Quelle eingebrachte Menge an ^{69}Ga und ^{71}Ga beträgt $2,15 \cdot 10^{15}$ Atome, was eine Ionisationseffizienz von $\eta = 4,9 \%$ bedeutet. Dies bedeutet eine

Verbesserung der Ionisationseffizienz der LIST bei Betrieb als *ionguide* um zwei Größenordnungen. Die Gründe hierfür sind einerseits eine im Vergleich zu früheren Arbeiten deutlich verbesserte Atomstrahlquelle, eine Verringerung des Abstandes von LIST-Falle zu Atomstrahlquelle um mehrere Millimeter, sowie eine ebenfalls durch den veränderten mechanischen Aufbau bedingte bessere Überlagerung der Symmetrieachsen von Atomstrahlquelle und LIST Falle.

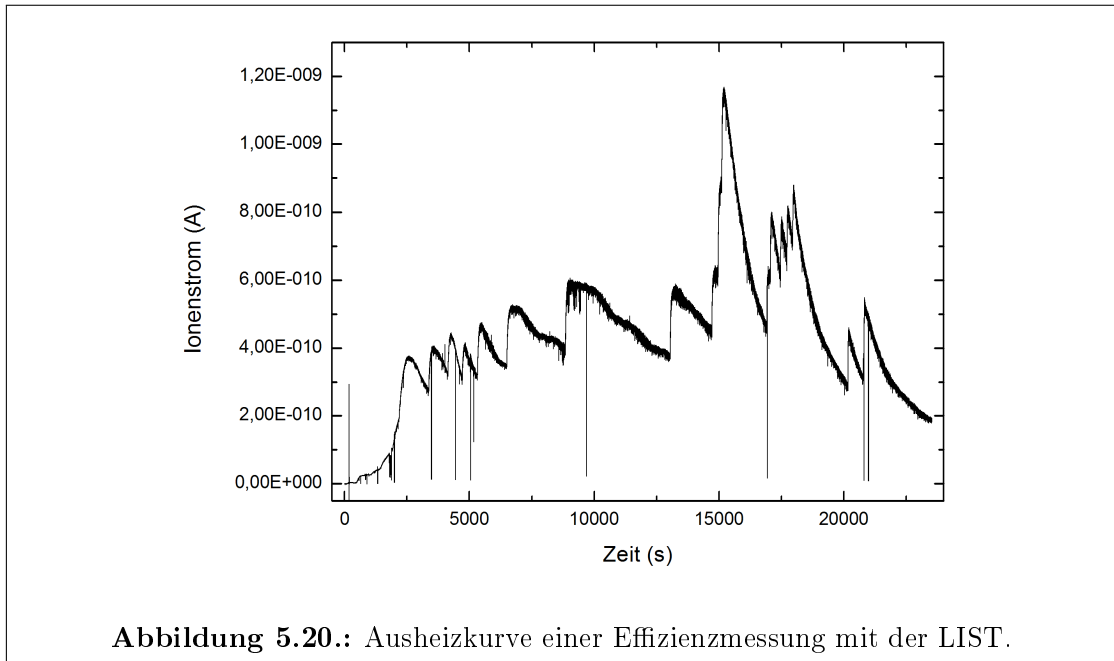


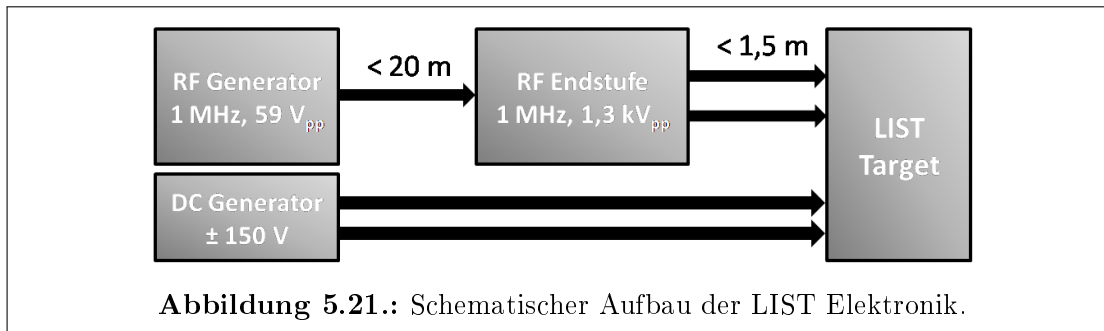
Abbildung 5.20.: Ausheizkurve einer Effizienzmessung mit der LIST.

Zusammenfassend können die ersten, mit dem neuen LIST Prototypen bei ISOLDE gewonnenen Resultate als Erfolg gewertet werden. Obwohl der Einsatz der Keilelektroden keine positiven Resultate erbrachte und einige Daten aufgrund technischer Schwierigkeiten noch nicht mit zufriedenstellender Qualität gewonnen werden konnten, war der erstmalige Einbau in eine Target-Ionenquelleneinheit von ISOLDE erfolgreich. Die mechanische Stabilität der Fallenkonstruktion unter realitätsnahen Bedingungen konnte über mehrere Tage demonstriert werden. Das Funktionsprinzip der LIST wurde erneut demonstriert und die Ionisationseffizienz der LIST im Betrieb als *ionguide* wurde um zwei Größenordnungen gesteigert. Durch den Test der vorhandenen Elektronik bei ISOLDE wurde weiterhin die Notwendigkeit eines neuen RF-Generators zum Betrieb der LIST deutlich, der im folgenden Abschnitt vorgestellt wird. Die in Mainz mit der LIST unter Verwendung dieser Elektronik gewonnenen Resultate werden daran anschließend beschrieben.

5.5.2. Aufbau und Funktionsprinzip des RF-Generators

Zum effizienten Betrieb der LIST ist die störungsfreie Übertragung einer elektrischen Wechselspannung mit einer Frequenz von 1 MHz und einer Amplitude von

mehr als 1 kV_{pp} notwendig. Mit einer ersten Version des Netzgerätes wurde das von einem 1 MHz Quarzoszillator erzeugte und nachfolgend verstärkte Spannungssignal direkt zur LIST, die eine rein kapazitive Last von weniger als 100 pF darstellt, übertragen. Bei off-line Experimenten ist dies mit geeigneten Kabeln problemlos möglich, da die Elektronik hier nahe der LIST-Falle platziert werden kann und die Kapazität der Zuleitungskabel nicht ins Gewicht fällt. Zum on-line Betrieb der LIST ist dieser Ansatz nicht möglich. Die Zuleitungskabel müssen hier eine Länge von etwa 15 m haben um einen ausreichenden Abstand der Elektronik vom hochradioaktiven Targert-Bereich zu gewährleisten. Die Kapazität der Zuleitungskabel stellt hier mit etwa 100 pF/m den limitierenden Faktor dar. Diese Limitierung wird durch eine zweistufige Erzeugung des Nutzsignals umgangen. Das Funktionsprinzip des von Herrn K.-P. Höldtke entwickelten RF-Generators ist in Abbildung 5.21 schematisch dargestellt.



Ein 1 MHz Oszillator mit Verstärker und Anpassungsübertrager erzeugt zunächst ein Spannungssignal mit einer Amplitude von maximal 59 V , das niederohmig über eine Distanz von maximal 20 m an einen externen Resonanzkreis übertragen wird. Dieser dient als Endstufe zur Erzeugung von zwei gegenphasigen 1 MHz Spannungssignalen mit einer Amplitude von jeweils bis zu $1,3 \text{ kV}$. Die Distanz der Endstufe zur LIST-Falle sollte weniger als $1,5 \text{ m}$ betragen, was eine Montage in unmittelbarer Nähe des Produktionstargets bedingt. Da die Endstufe nur aus passiven Komponenten aufgebaut ist, die strahlenhart konstruiert werden können, sollte dies problemlos möglich sein. Zum Betrieb des neuesten Fallenprototypen sind zusätzlich zwei nicht geschaltete DC Spannungssignale von max. $\pm 150 \text{ V}$ zur Ansteuerung von Repellerelektrode und Extraktionsblende erforderlich. Diese können durch eine geeignete Elektronik erzeugt und direkt bis zur LIST Falle übertragen werden.

5.5.3. Am RISIKO-Massenseparator gewonnene Resultate

Der bei ISOLDE in eine Target-Ionenquelleneinheit montierte Fallenprototyp wurde mit dem neu entwickelten RF-Generator am Mainzer RISIKO Massenseparator eingehend charakterisiert. Hierzu wurden die bereits bei ISOLDE gewonnenen Daten mit höherer Qualität erneut bestimmt, es wurden aber auch bislang nicht untersuchte Charakteristika erstmals vermessen. Hierzu gehört unter anderem die

exakte Bestimmung der Ionisationseffizienz der LIST. Diese wurde nicht nur wie bisher im Betrieb als *ionguide*, sondern auch unter Einsatz der Repellerelektrode ermittelt. Weiterhin wurde mithilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers die Zeitstruktur der von der LIST erzeugten Ionenpulse untersucht. Die Transmission von Ionen durch das Quadrupolfeld der Falle wurde für verschiedene Isotope in einem weiten Massenbereich bestimmt.

Lage des ersten Anregungsschrittes und Sättigungsleistung

Zu Beginn der Messungen wurden die aus Experimenten mit der konventionellen RILIS bekannte Lage der Resonanz des ersten Anregungsschrittes sowie die Sättigungsleistung des Anregungsschrittes verifiziert. Für die Messung wurde die Repellerelektrode mit einem Potential von $+10\text{ V}$ betrieben. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.22 dargestellt. Sättigungsleistung und die Lage der Resonanz stimmen im Rahmen der experimentell erreichbaren Genauigkeit mit den aus Experimenten mit konventioneller RILIS zu erwartenden Ergebnissen überein. Die Sättigungsleistung im ersten Anregungsschritt beträgt etwa $6,7\text{ mW}$, im zweiten, nichtresonanten Ionisationsschritt standen maximal 6 W Laserleistung zur Verfügung. Das Anregungsschema ist identisch mit dem in Abbildung 4.2 dargestellten.

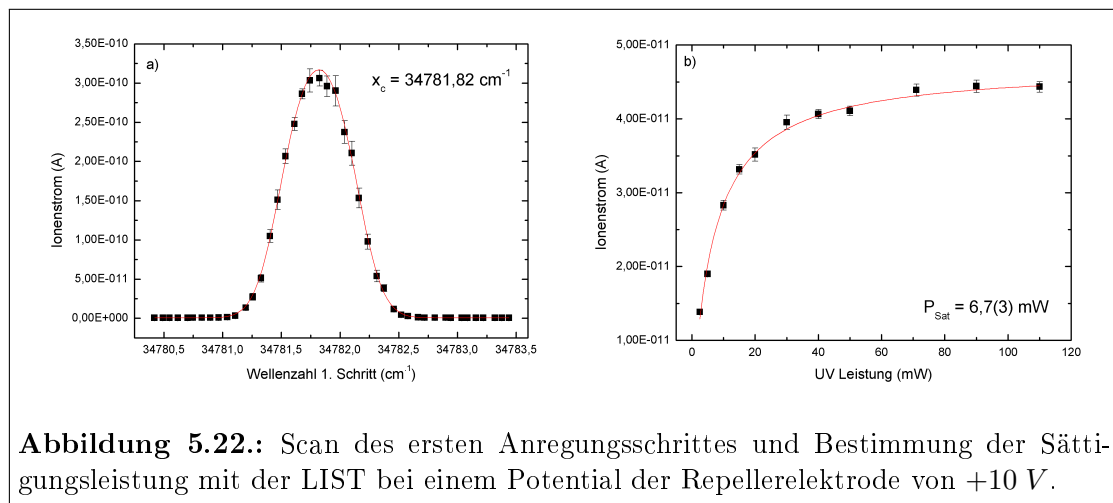


Abbildung 5.22.: Scan des ersten Anregungsschrittes und Bestimmung der Sättigungsleistung mit der LIST bei einem Potential der Repellerelektrode von $+10\text{ V}$.

Transmission durch das Repellerpotential und Selektivität

Abbildung 5.23 a) zeigt die Intensität des Gesamtionenstroms (rote Kurve) und Oberflächenionenstroms (Laser geblockt, schwarze Kurve) sowie der Selektivität der Resonanzionisation gegenüber Oberflächenionen (blaue Kurve) in Abhängigkeit des Potentials der Repellerelektrode. Im Bereich von -150 V bis 150 V wurden je Kurve insgesamt 400 Datenpunkte aufgenommen. Fehlerbalken sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Für ein negatives Repellerpotential werden im Innern der Atomstahlquelle erzeugte Ionen extrahiert und somit erreichen sowohl

Resonanzen als auch Oberflächenionen den Detektor. Für ein ausreichend positives Repellerpotential gelangen in der Atomstrahlquelle erzeugte Ionen nicht in das Innere der Falle und können den Detektor nicht erreichen. Das nachgewiesene Ionensignal besteht somit nur aus Resonanzen, die im Innern der Falle erzeugt wurden und die Selektivität steigt dementsprechend deutlich an. Die niedrigsten Ionenströme, die mit dem verwendeten Nachweissystem meßbar sind, liegen bei ca. $0,1 \text{ pA}$.

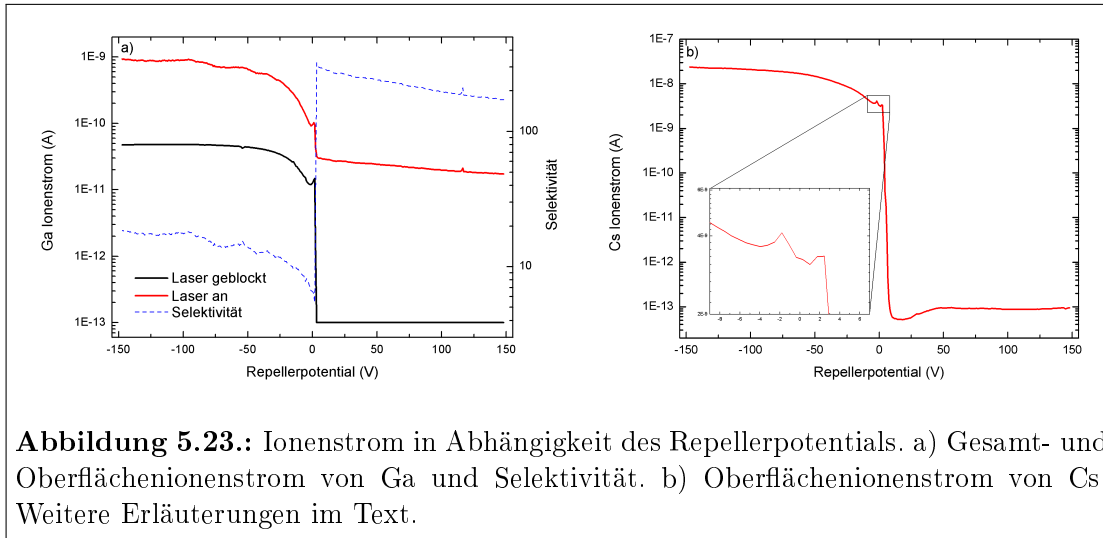


Abbildung 5.23.: Ionensstrom in Abhängigkeit des Repellerpotentials. a) Gesamt- und Oberflächenionenstrom von Ga und Selektivität. b) Oberflächenionenstrom von Cs. Weitere Erläuterungen im Text.

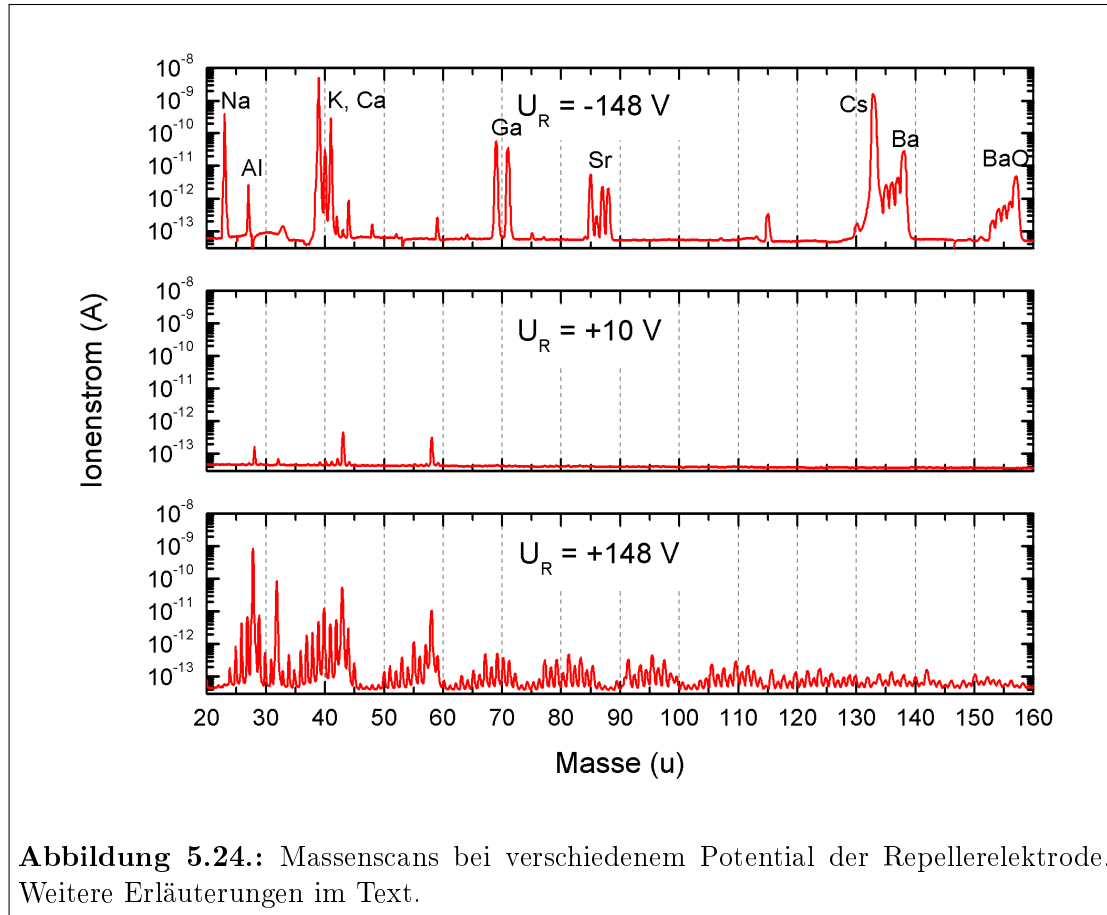
Ein stark positives Repellerpotential verschlechtert die Transmission von Resonanzen durch die LIST-Falle. Da Oberflächenionenströme in diesem Bereich kaum meßbar sind, werden sie konservativ mit $0,1 \text{ pA}$ abgeschätzt. Hierdurch entsteht in Abbildung 5.23 a) der Eindruck einer Verschlechterung der Selektivität bei großen Werten des Repellerpotentials - der Kurvenverlauf beschreibt in diesem Fall nur die Untergrenze der erreichbaren Selektivität. Analog zu den bei ISOLDE gewonnenen Daten (vgl. Abbildung 5.18) kann ein Abfall der Ionenströme ab einem Repellerpotential von etwa -50 V beobachtet werden. Im Bereich eines Repellerpotentials von wenigen Volt, wenn die thermische Energie vieler Ionen ausreichend groß ist, um das Repellerpotential zu überwinden, werden zusätzliche Effekte beobachtet. Aufgrund der Vielzahl von unbekanntem Potentialen, etwa Plasmapotential oder ein aus dem Heizstrom resultierendes Driftpotential, ist eine quantitative Analyse der ionenoptischen Eigenschaften des Systems aus Quelle und LIST-Falle zur theoretischen Beschreibung dieser Effekte nicht möglich. Eine optimale Transmission von Resonanzen bei gleichzeitig ausreichender Unterdrückung von Oberflächenionen wird bei einem Repellerpotential von ca. 10 V erreicht.

Abbildung 5.23 b) zeigt die Abhängigkeit des Ionenstroms von Caesium-Oberflächenionen vom Potential der Repellerelektrode. Hier wurde der Bereich von -148 V bis 148 V erneut mit insgesamt 400 Datenpunkten abgetastet. Es wurde Caesium untersucht, da sich hier sehr einfach hohe Ströme von Oberflächenionen erzeugen

lassen (hier maximal $23,7 \text{ nA}$ im Vergleich zu $47,7 \text{ pA}$ für Oberflächenionen von Gallium) und somit eine verbesserte Untergrenze für die mit der LIST erreichbare Selektivität bestimmt werden kann. Für Caesium konnte der maximale Oberflächenionenstrom durch ein entsprechendes Repellerpotential unter die Nachweisgrenze von $0,1 \text{ pA}$ reduziert werden. Der zu noch niedrigeren Werten abfallende Kurvenverlauf zwischen 0 V und 50 V ist die Folge der automatischen Meßbereichumschaltung in der Nachweiselektronik und beschreibt keinen physikalischen Effekt. Als Untergrenze der Selektivität der Resonanzionisation von Gallium wurde ein Wert von $S \approx 300$ (im Vergleich zu $S \approx 18$ mit negativem Repellerpotential) bestimmt. Da die mit Caesium gewonnenen Daten aber zusätzlich eine Unterdrückung von Oberflächenionen um einen Faktor von mindestens $2,4 \cdot 10^5$ demonstrieren, liegt die maximal erreichbare Selektivität der Resonanzionisation gegenüber Isobaren vermutlich ebenfalls deutlich höher, als der für Gallium ermittelte Wert.

Aus früheren Arbeiten ist bekannt, daß durch ein positives Potential der Repellerelektrode Elektronenstoßionisation auftreten und zu unerwünschtem Untergrund führen kann. Um mögliche, durch das Auftreten von Elektronenstoßionisation entstehende Probleme beim Einsatz der Repellerelektrode zu identifizieren, wurden Massenspektren in einem weiten Massenbereich jeweils bei verschiedenen Werten des Repellerpotentials aufgenommen. Das Probenreservoir war während diesen Massenscans mit einer Mischung verschiedener Elemente mit niedrigem Ionisationspotential befüllt, es wurden dazu jeweils ca. 10^{17} Atome Calcium, Rubidium, Strontium, Caesium und Barium in das Reservoir eingebracht. Die Atomstrahlquelle wurde anschließend auf die übliche Betriebstemperatur geheizt und der Oberflächenionenstrom der jeweiligen Elemente wurde durch Variation des Magnetfeldes des Separatormagneten beobachtet. Abbildung 5.24 zeigt die Ergebnisse dieser Scans in einem Massenbereich von 20 u bis 160 u für verschiedene Werte des Repellerpotentials U_R . Bei einem Wert von U_R von -148 V werden alle in der Quelle erzeugte Oberflächenionen extrahiert und können den Detektor erreichen. Dementsprechend kann auf einer Vielzahl von Massen ein Strom von Oberflächenionen beobachtet werden. Zu identifizieren sind die in die Quelle eingebrachten, oben genannten Elemente, Gallium das als Überrest früherer Messungen in der Quelle vorhanden ist, sowie zusätzlich Natrium, Kalium und Spuren anderer Elemente und möglicherweise Moleküle. Bei einem Repellerpotential von 10 V wird zunächst deutlich, daß sämtliche Oberflächenionen, die zuvor beobachtet wurden, vollständig unterdrückt werden. Gleichzeitig werden einige schwach ausgeprägte Massenpeaks mit Intensitäten von jeweils weniger als 1 pA bei Massen kleiner 60 u sichtbar. Erhöht man das Repellerpotential weiter, so entwickelt sich ein sehr ausgeprägtes, durch Elektronenstoßionisation erzeugtes Massenspektrum, das sich über den gesamten, untersuchten Massenbereich von 20 u bis 160 u erstreckt. Von der heißen Atomstrahlquelle werden durch Glühemission Elektronen in großer Zahl freigesetzt, die durch die Beschleunigung im Feld der positiv geladenen Repellerelektrode genügend Energie erhalten, um Atome durch Stöße zu ionisieren.

Bei einem größeren Potential der Repellerelektrode ist die Elektronenstoßionisation entsprechend ausgeprägter, da hier die Elektronen mehr Energie erhalten und eventuell auch die Intensität des aus der Ionenquelle extrahierten Elektronenstroms zunimmt. Bei den im Spektrum beobachteten Massenpeaks handelt es sich vermutlich zum großen Teil um Moleküle und Molekülfragmente. Als Ursprung kommen insbesondere Restgase, sowie Rückstände von bei der Fertigung der einzelnen Komponenten der Ionenquelle und LIST-Falle eingesetzten Schmierölen in Frage.



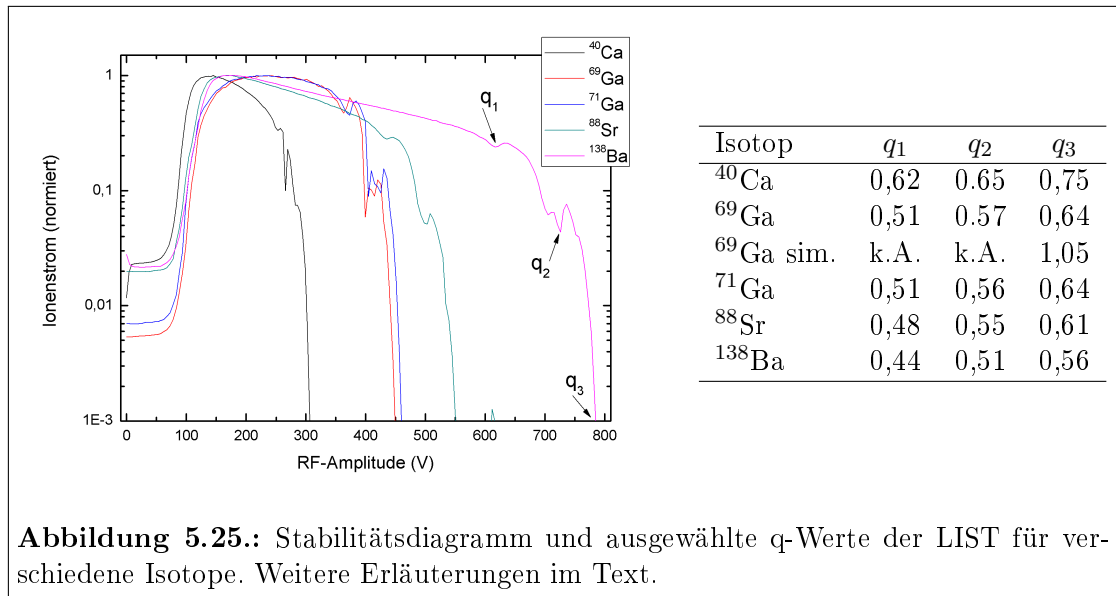
Als Resultat dieser Ergebnisse wurden weitere Messungen generell bei einem Repellerpotential von 10 V durchgeführt. Hier wird bereits eine hinreichend gute Unterdrückung von Oberflächenionen erreicht, während die Transmission von Resonanzen nahe dem Optimalwert liegt und Elektronenstoßionisation kaum zu beobachten ist.

Transmission in Abhängigkeit der RF-Amplitude

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Transmission eines bestimmten Isotops durch die LIST Falle von der Amplitude der RF-Spannung wurde die Amplitude kleinschrittig erhöht und jeweils der Ionenstrom aufgezeichnet. Abbildung

5.5. Experimentelle Ergebnisse

5.25 zeigt das Ergebnis mehrerer Messungen für verschiedene Isotope. Die Isotope ^{69}Ga und ^{71}Ga wurden jeweils durch Resonanz- und Oberflächenionisation erzeugt, die übrigen Isotope durch Oberflächenionisation. Das Potential der Repellerelektrode lag jeweils bei -148 V . Für alle Isotope konnte in etwa der aus früheren experimentellen Resultaten zu erwartende Verlauf beobachtet werden. Während bei sehr niedrigen Amplituden die Führung der Ionen durch das Quadrupolfeld nur schwach ausgeprägt ist und nur ein geringer Ionenstrom beobachtet werden kann, steigt der Ionenstrom zwischen 65 V und 150 V auf ein Maximum an. Die Transmission bleibt auf einem hohen Niveau, bis für das jeweilige Isotop die aus den Bewegungsgleichungen der Ionen im Quadrupolfeld zu erwartende Grenze der Stabilität erreicht wird. Während die Transmission für Calcium, Strontium und Barium sich innerhalb des Plateaus mit steigender Amplitude der RF-Spannung etwa um einen Faktor 2 verschlechtert, ist dieser Effekt für die beiden Gallium Isotope weniger ausgeprägt. Da die Masse der Galliumisotope zwischen den übrigen, beobachteten Massen liegt, ist eine Einwirkung der Masse als Ursache für diese Beobachtung eher unwahrscheinlich. Die Transmissionskurven für Calcium, Strontium und Barium wurden allerdings zu einem deutlich späteren Zeitpunkt aufgenommen, als die entsprechenden Kurven für Gallium. Eine Verschmutzung der Quadrupolstäbe, die bei der Demontage der Falle am Ende der Messreihe beobachtet wurde, und daraus resultierende Feldfehler kommen als Ursache für das unterschiedliche Transmissionsverhalten eher in Betracht. Für alle Isotope konnten am Rande des Stabilitätsbereich einige nichtlineare Resonanzen beobachtet werden.



Der theoretisch maximal mögliche Wert des Stabilitätsparameters, $q = 0,9$, wird für kein Isotop erreicht, wobei in der Simulation ein deutlich höherer Wert

ermittelt wurde, da hier von einer idealen Geometrie ausgegangen wird und auch Raumladungseffekte nicht berücksichtigt werden können. Ionen, die entsprechend Abbildung 5.12 e) nahe dem extraktionsseitigen Fallende erzeugt werden, haben in der Simulation daher eine große Wahrscheinlichkeit trotz instabiler Bedingungen innerhalb kurzer Zeit aus der Falle extrahiert zu werden. Im Experiment durchfliegt eine große Zahl von Ionen das Quadrupolfeld, wodurch Raumladungseffekte eine Rolle spielen. Überdies sind Feldfehler, beispielsweise durch eine konstruktions- oder temperaturbedingte Fehljustage der Quadrupolstäbe möglich, die zu einer Verschlechterung der Transmission führen können.

Für on-line Experimente bietet die Wahl einer genügend hohen Spannungsamplitude die Möglichkeit einer gewissen Massenfilterung leichter Massen. So können beispielsweise im Falle neutronenreicher Nuklide viele leichtere Isotope mit einer möglicherweise deutlich größeren Produktionsrate bereits durch die LIST Falle aussortiert werden. Dies verbessert die Selektivität der LIST durch die verminderte Raumladung und erhöht die Qualität des Ionenstrahls.

Ionisationseffizienz und Raumladungsbegrenzungen

Die mit der LIST erreichbare Ionisationseffizienz η wurde im Rahmen dieser Arbeit für zwei verschiedene Betriebsmodi bestimmt. So wurde der im Vorfeld ausschließlich betrachtete Betriebsmodus als *ionguide* erneut untersucht, es konnte aber auch die Ionisationseffizienz im selektiven Betrieb mit Einsatz der Repellerelektrode erstmals bestimmt werden. Für alle Effizienzmessungen wurde das in Abschnitt 3.4.1 beschriebene Verfahren angewandt. Es wurden insgesamt acht Effizienzmessungen durchgeführt - vier im Betrieb als *ionguide* und vier mit Einsatz der Repellerelektrode. Bei zwei Messungen mit Repellerelektrode wurde zusätzlich die Polarität des Heizstromes der Atomstrahlquelle umgekehrt. In diesem Fall müssen Ionen gegen das Driftfeld in der Quelle anlaufen, wodurch die Wahrscheinlichkeit, daß Ionen im Innern der Atomstrahlquelle erneut neutralisieren und für die Ionisation im freien Atomstrahl zur Verfügung stehen, erhöht wird. Die Ausheizkurven der einzelnen Effizienzmessungen werden in Anhang B gezeigt, die Resultate faßt Tabelle 5.4 zusammen.

Beim Betrieb der LIST als *ionguide* werden Ionisationseffizienzen im Prozentbereich beobachtet. Eine Abhängigkeit der Ionisationseffizienz von der Probengröße ist zu beobachten. Die bei einer Probengröße von $5 \cdot 10^{15}$ Atomen und darunter ermittelten Ionisationseffizienzen von ca. 3 % stehen in guter Übereinstimmung mit dem bei ISOLDE gewonnenen Wert von 4,9 % (Probengröße ca. $2,2 \cdot 10^{15}$ Atome, vgl. Abschnitt 5.5.1).

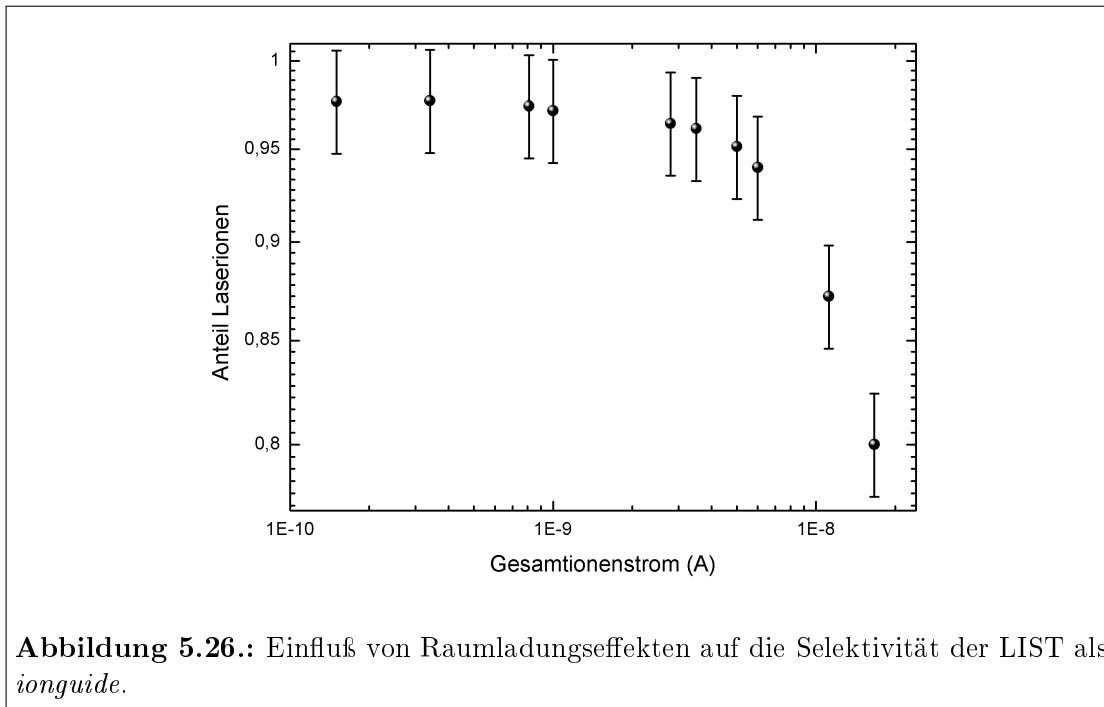
Die Abhängigkeit der Ionisationseffizienz von der Probengröße ist die Folge von Raumladungseffekten, da bei größeren Proben generell höhere Ionenströme erzeugt werden. Betrachtet man die Selektivität der Laserionisation in Abhängigkeit von der Intensität des Gesamtionenstroms, kann ein entsprechender Zusammenhang beobachtet werden, der in Abbildung 5.26 dargestellt wird. Im Rahmen von Effizi-

Tabelle 5.4.: Ionisationseffizienzen der LIST in verschiedenen Betriebsmodi. In der mit * gekennzeichneten Messung war die RF-Amplitude nicht optimal. Weitere Erläuterungen im Text.

Rep.-pot. / V	Pol. Heizstrom	Probengröße	Effizienz η (%)	
-148	normal	$5 \cdot 10^{16}$ Atome	0,50	*
-148	normal	$5 \cdot 10^{16}$ Atome	0,89	
-148	normal	$5 \cdot 10^{15}$ Atome	2,90	
-148	normal	$5 \cdot 10^{14}$ Atome	3,00	
10	normal	$5 \cdot 10^{15}$ Atome	0,08	
10	normal	$5,5 \cdot 10^{15}$ Atome	0,08	
10	umgekehrt	$5 \cdot 10^{15}$ Atome	0,17	
10	umgekehrt	$5 \cdot 10^{15}$ Atome	0,11	

enzmessungen wurden bei verschiedenen Intensitäten des gemessenen Ionenstroms die Ionisationslaser geblockt, um den Anteil der Laserionen am Gesamtstrom zu bestimmen. Ab einem Ionenstrom von etwa 3 nA beginnt die Selektivität deutlich abzunehmen. Dies bedeutet, daß die Intensität des Resonanzionenstromes relativ zum Gesamtstrom abnimmt, als Folge ist die Ionisationseffizienz der Resonanzionisation reduziert. Die Ursache hierfür liegt in der gepulsten Struktur des Laserionenstroms. Während Oberflächenionen kontinuierlich erzeugt werden, erfolgt die Resonanzionisation zu diskreten Zeitpunkten alle $100 \mu\text{s}$. Die Raumladungsdichte im Innern der Ionenquelle steigt damit kurzzeitig deutlich an. Dies führt einerseits zu einer zeitlich begrenzten Schwächung des die Ionen radial einschließenden Plasmopotentials, zusätzlich wird aufgrund der Wechselwirkung der Ionen untereinander auch der effiziente Transport aus der Ionenquelle heraus in die LIST-Falle verhindert.

Wird die LIST selektiv mit einem positiven Repellerpotential betrieben, so sinkt die Ionisationseffizienz in den Promillebereich. Da die Resonanzionisation bei Einsatz des Repellers nur am freien Atomstrahl erfolgt, ist diese Verringerung zu erwarten (vgl. Abbildungen 5.8 und 5.9). Wird der Heizstrom der Atomstrahlquelle „normal“ gepolt, d.h. das durch den Strom erzeugte Driftfeld beschleunigt in der Quelle erzeugte Ionen in Richtung der Austrittsöffnung, beträgt die gemittelte Ionisationseffizienz $8 \cdot 10^{-4}$. Durch Umpolen des Heizstromes müssen Ionen, die im Innern der Quelle erzeugt wurden, gegen dieses Driftfeld anlaufen und können die Quelle daher nur mit geringerer Wahrscheinlichkeit verlassen. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit von Wandstößen und damit einhergehender Reneutralisation, was zu einer Verbesserung der Ionisationseffizienz im Atomstrahl führen sollte. Im Experiment konnte dies beobachtet werden: Die gemittelte Ionisationseffizienz bei umgepoltem Heizstrom beträgt $1,4 \cdot 10^{-3}$, sie wird durch das Umpolen also nahezu verdoppelt. Im Vergleich zum LIST 2 Prototypen und der Atomstrahlquelle, die in



Verbindung mit dieser Falle eingesetzt wurde, konnte die Ionisationseffizienz also nochmals deutlich erhöht werden. Einer Ionisationseffizienz der LIST 2 im Betrieb als *ionguide* von $5,4 \cdot 10^{-4}$ stehen Maximalwerte des neuesten LIST Prototypen von gemittelt $\approx 3,0 \cdot 10^{-2}$ im Betrieb als *ionguide* und $1,4 \cdot 10^{-3}$ im selektiven Betrieb mit Repeller gegenüber.

Zeitstruktur der Ionenpulse

Die Zeitstruktur der von der LIST erzeugten Ionenpulse wurde am RISIKO Massenseparators mithilfe eines Sekundärelektronenvervielfachers (SEV) mit der Möglichkeit zur Einzelimpulsmessung bestimmt. Das Signal des SEV wurde durch einen Multikanalflugzeitdetektor mit einer Auflösung von 100 ns ausgewertet. Im Vergleich zu Zeitstrukturmessungen an LIST 1 und LIST 2 ist die Bestimmung der Zeitstruktur des aktuellen Fallenprototypen weitaus weniger aufwändig, da hier nur noch wenige Betriebsmodi und keine Möglichkeit zur Puffergaskühlung verfügbar sind. Abbildung 5.27 a) stellt zusammenfassend die Zeitstrukturen bei unterschiedlichem Potential der Repellerelektrode dar. Es ist klar zu erkennen, daß ein höheres Repellerpotential zu kürzeren Pulsen, aber auch insgesamt zu kürzeren Flugzeiten führt. Die Pulse sind zeitlich klar begrenzt, wobei Ausläufer zu längeren Flugzeiten beobachtet werden. Ein kontinuierlicher Untergrund, wie er für geringe Verkippungswinkel der Atomstrahlquelle in den Simulationsrechnungen vorhergesagt wurde, ist nur sehr schwach ausgeprägt.

Die Ionenpulse wurden jeweils mit einer Gaußfunktion angefitet, um die mittlere Flugzeit zu bestimmen. Der Zusammenhang zwischen der mittleren Flugzeit des

Pulses und dem Potential der Repellerelektrode ist in Abbildung 5.27 b) dargestellt. Auf Basis von Simulationsrechnungen kann davon ausgegangen werden, daß der größte Teil der Ionen innerhalb des Pulses sehr nahe der Repellerelektrode erzeugt wird. Das Potential auf der Symmetrieachse an der Position der Repellerelektrode V_A beträgt etwa 63,7 % des Wertes V_S , der auf der Elektrodenoberfläche erreicht wird (vgl. Abbildung B.3 in Anhang B). Ein Ion, das von diesem Potential V_A kommend bis auf ein Potential von 0 V beschleunigt wird, hat dementsprechend die Geschwindigkeit

$$v = \sqrt{\frac{2e \cdot (V_A + E_T)}{m}},$$

wobei $E_T = \frac{3}{2}kT$ die mittlere thermische Energie des Ions bei einer Temperatur T ist. Ein Ion mit der Geschwindigkeit v durchfliegt eine Strecke L in der Zeit

$$T_L = L \cdot \sqrt{\frac{m}{2 \cdot (e \cdot V_A + E_T)}}.$$

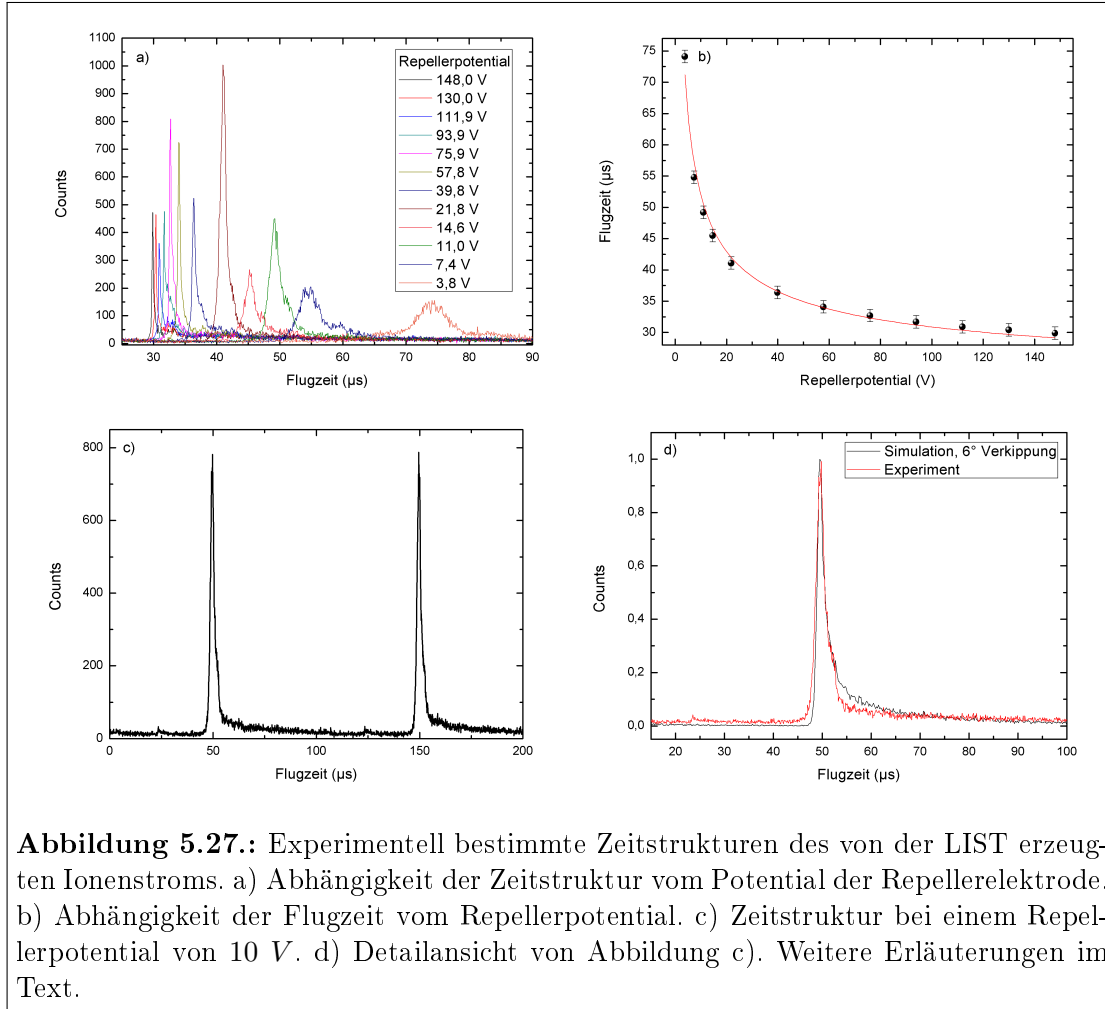
Hierzu muß zusätzlich eine Zeitspanne T_S zum Durchfliegen des Massenseparators addiert werden, sodaß sich die Abhängigkeit der zu erwartenden Flugzeit T_G eines Ions vom Zeitpunkt der Erzeugung bis zum Nachweis zu

$$T_G = T_S + L \cdot \sqrt{\frac{m}{2 \cdot (0,637 \cdot e \cdot V_S + \frac{3}{2}kT)}} = T_S + C \cdot \sqrt{\frac{1}{0,637 \cdot e \cdot V_S + \frac{3}{2}kT}}$$

ergibt. Fittet man diese Funktion an die Datenpunkte, so erhält man den in der Abbildung in Rot dargestellten Kurvenverlauf. Aus dem Fit ergibt sich weiterhin $C = L \cdot \sqrt{\frac{m}{2}} = (77,9 \pm 2,5) \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{kg}^{-1/2}$ und $T_S = 21,1 \pm 0,7 \text{ } \mu\text{s}$, wobei die Temperatur mit $T = 2500 \text{ K}$, der Temperatur der Atomstrahlquelle im Experiment, abgeschätzt wurde. Berechnet man aus diesen Werten die Länge der Flugstrecke, erhält man $L = (0,130 \pm 0,004) \text{ m}$. Diese Abschätzung hat einen eher qualitativen Charakter: Der exakte Potentialverlauf in der Falle, insbesondere in radialer Richtung sowie in der Umgebung der Extraktionsblende, wo ein starker Felddurchgriff der Extraktionselektrode herrscht, kann in diesem Modell nicht berücksichtigt werden. Die Ergebnisse dieser Abschätzung sind in diesem Rahmen mit den realen Werten von $0,105 \text{ m}$ für die Länge der LIST-Falle und etwa $23,5 \text{ } \mu\text{s}$ für die Flugzeit durch den Massenseparator verträglich und belegen die Annahme, daß Form und Flugzeit des Ionenpulses maßgeblich durch das Potential der Repellerelektrode bestimmt werden.

Abbildung 5.27 c) zeigt die Zeitstruktur bei einem Repellerpotential von 10 V, wie es für den überwiegenden Teil der Messungen eingesetzt wurde. Abbildung 5.27 d) zeigt einen vergrößerten Bereich, experimentelle Daten sind in Rot dargestellt, die schwarze Kurve zeigt Ergebnisse der Simulationsrechnungen für einen Verkipfungswinkel von 6° . Mit diesem Datensatz wird die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten erreicht. Im Bereich der Peakstruktur ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation sehr gut. Der Peakausläufer ist in

den Simulationsdaten etwas schwächer ausgeprägt und es wird im Gegensatz zum Experiment kein Vorläuferpeak beobachtet. Dies spricht dafür, daß die Atomstrahlquelle zur Symmetrieachse nicht nur verkippt ist, sondern daß die Symmetrieachsen von Falle und Atomstrahlquelle zusätzlich gegeneinander versetzt sind.



Als alternative Erklärung für die Unterschiede zwischen Experiment und Simulation kann auch in Betracht gezogen werden, daß die Elektrodenoberflächen der LIST Falle mit der Zeit mit atomarem Gallium bedampft werden. Durch die Strahlungswärme der Atomstrahlquelle können sich die Elektroden soweit erhitzen, daß die Galliumbeschichtung erneut verdampft und somit eine zusätzliche Quelle für Galliumatome darstellt. Aus der Verkipfung der Atomstrahlquelle resultieren Einbußen in der Ionisationseffizienz und Transmission, was zu den gemessenen, niedrigen Werten führt. Für die aus anderen Experimenten abgeschätzten Werte $\varepsilon_O = 0,25$ (optische Effizienz) und $\varepsilon_N = 0,2$ (Wahrscheinlichkeit der Reneutralisation) ist nach Abbildung 5.11 eine Ionisationseffizienz von $8,5 \cdot 10^{-4}$ zu erwarten (vgl. hierzu auch Abschnitt 6.2.1). Dies stimmt mit dem experimentellen Wert von $8 \cdot 10^{-4}$ sehr gut überein. Aus der relativen Änderung der Ionisationseffizienz durch das

Invertieren der Polarität des Heizstromes kann zusätzlich eine Steigerung der Re-neutralisationswahrscheinlichkeit auf nahezu 100 % abgeleitet werden. Da die Ionisationseffizienz nur mit einer verhältnismäßig großen Streuung der einzelnen Werte bestimmt werden kann, sind definitive Aussagen nur mit einer größeren Datenbasis möglich. Die für $\varepsilon_O = 0,25$ und $\varepsilon_N = 0,2$ der Theorie nach maximal erreichbare Ionisationseffizienz bei einem Verkippungswinkel von Null Grad beträgt 1,8 %, für $\varepsilon_N = 1$ beträgt sie 3 % (vgl. Abbildung 5.8). Es kann daher vermutet werden, daß die Ionisationseffizienz demnach momentan hauptsächlich durch die optische Effizienz sowie insbesondere die Verluste durch eine nicht optimale Anpassung der Atomstrahlquelle an die LIST Falle limitiert ist.

Generell ist anzunehmen, daß die Verkippung der Ionenquelle keine konstante Größe ist, sondern stark von der Montage und den Betriebsbedingungen der jeweiligen Ionenquelle abhängt. Zusätzliche Effekte, etwa ein Verbiegen der Ionenquelle, können nicht ausgeschlossen werden. Die hier vorgestellte, experimentell bestimmte Verkippung von 6° stellt daher einen Einzelfall dar, ist jedoch dazu geeignet, eine Größenordnung der zu erwartenden Effekte abzuschätzen. Für zukünftige Experimente sind eine exakte Justage des Aufbaus sowie zusätzliche Vorkehrungen, um eine Deformation des Aufbaus zu verhindern von großer Wichtigkeit. Die einzig mögliche Kompensation einer Fehljustage kann bei laufendem Experiment über den Winkel zwischen Ionisationslaser und Fallenachse erfolgen. Dies ist jedoch nur in einem sehr begrenzten Rahmen möglich: In den hier vorgestellten off-line Experimenten kann der Aufpunkt der Laserstrahlen um maximal 2 cm verschoben werden. Bei einer zu überbrückenden Strecke von etwa 3 m bis zur Ionenquelle entspricht dies einem Winkel von $0,4^\circ$. In on-line Experimenten ist die Distanz zwischen dem letzten Justagepunkt und der Quelle mit ca. 15 m wesentlich größer, sodaß Justagemöglichkeiten noch stärker eingeschränkt sind.

Teil III.

Ultrapurenanalyse an Technetium

6. Optimierung von Ionenquellen zur Ultraspurenanalytik

Parallel zu den bislang geschilderten Anwendungen der Resonanzionisation als Teilschritt der Erzeugung radioaktiver Ionenstrahlen ist ein weiteres, wichtiges Anwendungsfeld der RIMS die Bestimmung von Spuren langlebiger Radionuklide. Die RIMS, sowie komplementäre und/oder konkurrierende Techniken wie etwa ICP-MS, TIMS oder AMS, werden hier eingesetzt, um geringste Spuren eines Elements oder Isotops in einer Probe quantitativ nachzuweisen. Die nachfolgend vorgestellten Arbeiten streben die Weiterentwicklung einer Bestimmungsmethode für Technetium mit dem Hintergrund der in der Einleitung dieser Arbeit dargelegten Problematik nuklearer Endlager an. Die Bestimmung von Technetiumproben mittels RIMS war in der Vergangenheit bereits mehrfach Gegenstand wissenschaftlicher Arbeiten. Nachweisgrenzen, die hier erreicht wurden, lagen bei einigen 10^6 Atomen bis zu einigen 10^7 Atomen [Alb94, Gru01, Wie06]. Das Ziel der in diesem Kapitel vorgestellten Arbeiten ist die Adaption der in den vorigen Abschnitten eingesetzten experimentellen Techniken, also insbesondere Ionenquellen und Sektorfeld-Massenseparator, zur Demonstration einer Nachweisgrenze für das Radioisotop ^{99g}Tc von weniger als 10^6 Atomen.

6.1. Experimenteller Aufbau

Zur Ultraspurenbestimmung von ^{99g}Tc wurden zunächst einige Modifikationen an der Ionenquelle durchgeführt. Es wurde zur Gewährleistung möglichst hoher Ionisationseffizienzen eine Quelle von 6 cm aus Tantal konstruiert. Diese Ionenquelle wurde zunächst mit Gallium als Testelement erprobt, wobei das bewährte Konzept eines externen Probenreservoirs eingesetzt wurde. Die Ergebnisse dieser Voruntersuchungen werden in Abschnitt 6.2.1 vorgestellt. Da die Adsorptionenthalpie von Technetium an Tantal oder Wolfram verhältnismäßig groß ist (beispielsweise auf Wolframoberflächen: $W_D^{Tc/W} = 580 \text{ kJ/mol}$), ist für Ionenquellen aus diesen Materialien mit sehr langen Wandhaftungszeiten der Technetiumatome (z.B. etwa 71 s bei einer Wolframoberfläche der Temperatur 2010 K) zu rechnen [Alb94]. Auf Graphitoberflächen beträgt die Adsorptionenthalpie von Technetium nur $W_D^{Tc/C} = 443 \text{ kJ/mol}$, die Wandhaftungszeit reduziert sich damit auf etwa 1 s bei 2000 K. Aus diesem Grund wurden die zur Technetiumbestimmung eingesetzten Quellen aus Graphit konstruiert und es wurde auf ein separates, aus Tantal gefertigtes Probenreservoir verzichtet. Die Probe wurde stattdessen direkt in eine entsprechend modifizierte, am rückwärtigen Ende verschlossene Quelle platziert.

Die Messungen wurden am RSKO Massenseparator durchgeführt. Dabei wurden in den Vorstudien an Gallium zunächst aus Tantal gefertigte Quellen von 3 cm und 6 cm Länge mit jeweils 2,5 mm Innendurchmesser und 1 mm Wandstärke eingesetzt. Der Einsatz verschiedener Quellenlängen diente dem Nachweis der in Simulationsrechnungen vorhergesagten Abhängigkeit der Ionisationseffizienz von der Länge der Ionenquelle (vgl. Abschnitt 5.4.3). Die 6 cm lange Quelle wurde analog zu den in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Quellen konstruiert. Hier wurden lediglich die Länge der Ionisationskavität und des Hitzeschildes um jeweils 3 cm verlängert. Der Hohlraum der aus Graphit gefertigten Ionisationskavität wurde durch einen Steg geteilt, die nutzbare Länge beträgt hierdurch noch 5 cm, der Innendurchmesser beträgt 2,5 mm bei 1 mm Wandstärke. Der Aufbau der Graphitquelle ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

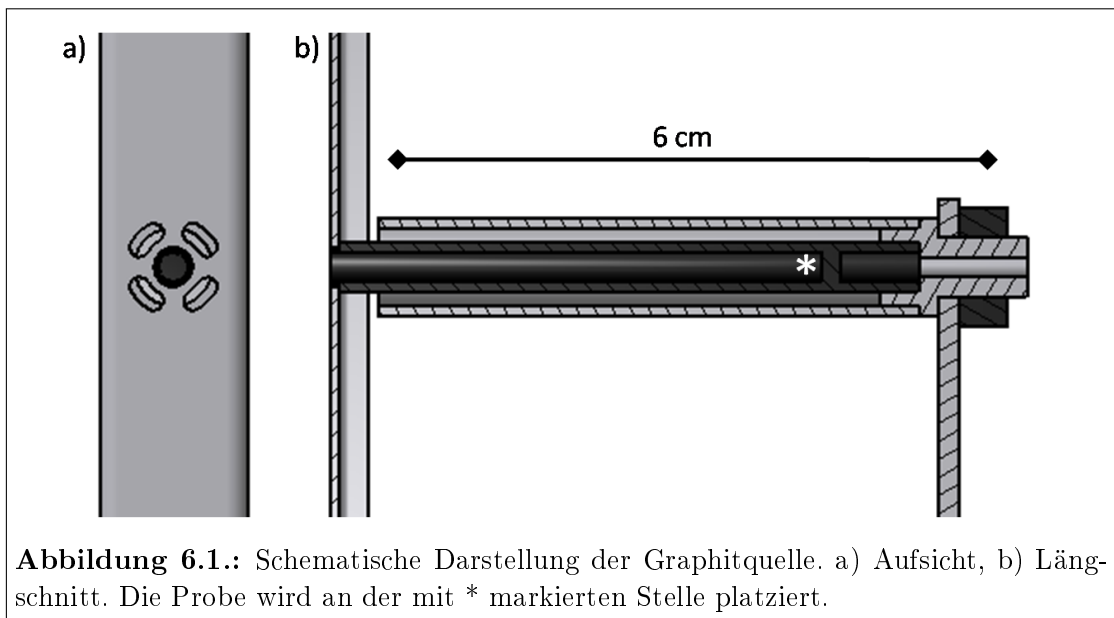


Abbildung 6.1.: Schematische Darstellung der Graphitquelle. a) Aufsicht, b) Längsschnitt. Die Probe wird an der mit * markierten Stelle platziert.

6.2. Experimentelle Resultate

6.2.1. Studien mit einer Tantalquelle an Gallium

Verwendetes Anregungsschema

Für die Messungen an Gallium wurde erneut das bewährte bereits in Abbildung 4.2 dargestellte, einfach resonante Anregungsschema verwendet. Weiterhin wurden zweifach resonante Anregungsschemata mit Ionisation über einen Rydbergzustand untersucht. Diese spektroskopischen Resultate sind nicht relevant zur Entwicklung der Ultraspurenbestimmung von Technetium und werden daher in Anhang C separat diskutiert.

Ionisationseffizienz von Gallium

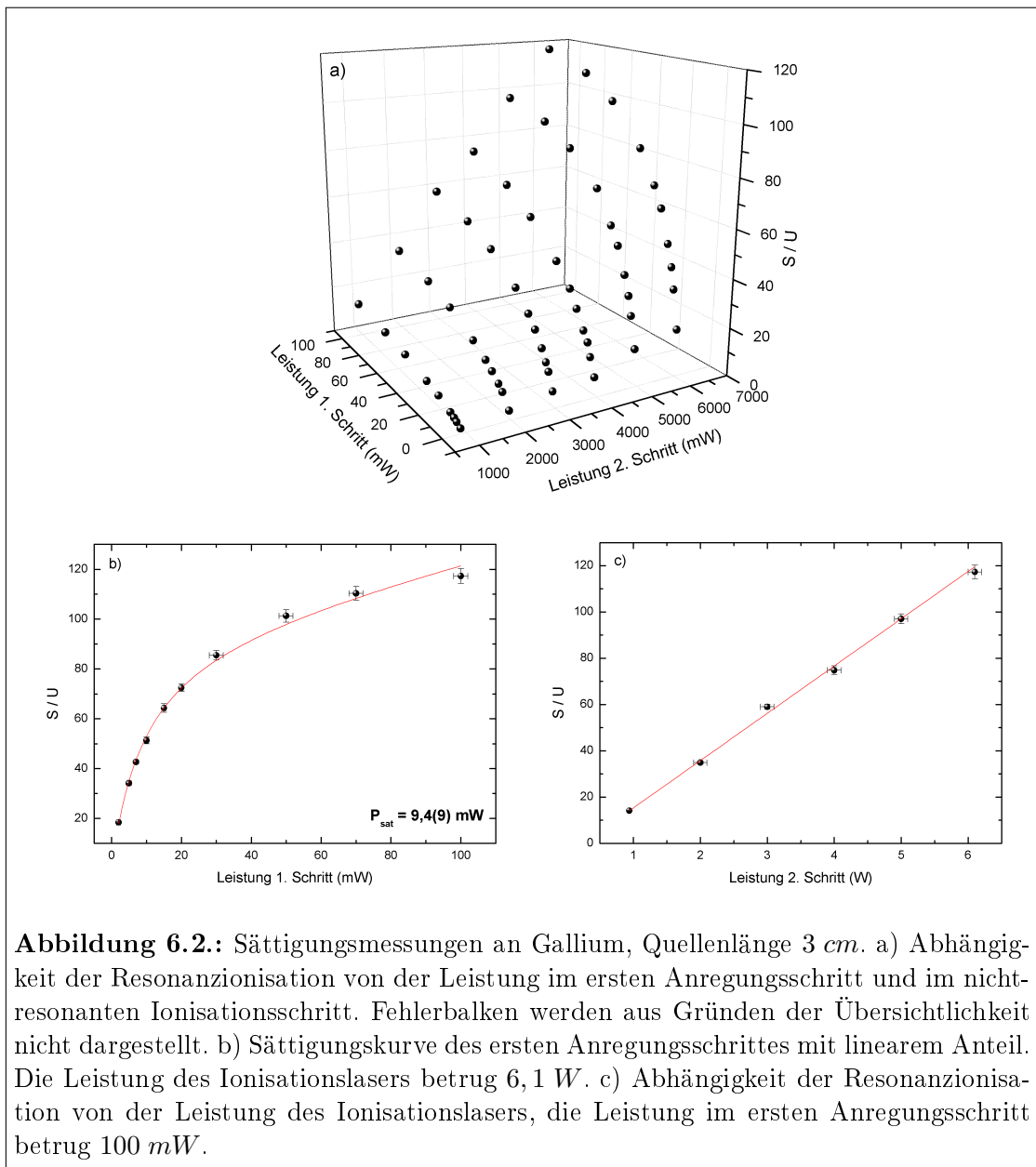
Die Effizienzmessungen wurden mit dem in den Abschnitten 4.2.1 und 5.5.3 bereits beschriebenen Verfahren durchgeführt, es wurden jeweils Proben einer Größe zwischen $1 \cdot 10^{16}$ und $5 \cdot 10^{16}$ Atome eingesetzt. Tabelle 6.1 fasst die Ergebnisse der Effizienzmessungen für Gallium in den Tantalquellen der Länge 3 cm bzw. 6 cm zusammen. Die Ausheizkurven der Einzelmessungen werden in Anhang D dargestellt.

Tabelle 6.1.: Ionisationseffizienz von Gallium für Ionenquellen unterschiedlicher Länge.

Quellenlänge / cm	Probengröße	Ionisationseffizienz
3	$1 \cdot 10^{16}$ At.	38,7 %
3	$1 \cdot 10^{16}$ At.	24,0 %
Mittelwert:		31,4 %
6	$1 \cdot 10^{16}$ At.	71,7 %
6	$1 \cdot 10^{16}$ At.	62,4 %
6	$5 \cdot 10^{16}$ At.	67,8 %
Mittelwert:		67,3 %

Wie es für Effizienzmessungen häufig beobachtet wird, streuen die Ergebnisse der Einzelmessungen auch hier zum Teil stark. Die gemittelten Werte zeigen dennoch signifikant eine etwa doppelt so hohe Ionisationseffizienz der längeren Ionenquelle. Für die 3 cm lange Ionenquelle wurde eine gemittelte Ionisationseffizienz von 31,4% bestimmt. Dieser Wert ist mehr als doppelt so hoch wie der bisherige, in Kapitel 4 ermittelte Wert für eine vergleichbare Ionenquelle. Dies ist konsistent mit den Leistungsdaten der Ionisationslaser: Während der erste Anregungsschritt in beiden Messungen gesättigt werden konnte, kann im nichtresonanten Anregungsschritt üblicherweise keine Sättigung erreicht werden und die optische Effizienz skaliert in etwa linear mit der Leistung des Ionisationslasers. Da in den hier vorgestellten Experimenten mit etwa 6,1 W im Ionisationsschritt fast die doppelte Laserleistung zur Verfügung stand, und der Ionisationslaser darüber hinaus ein besseres Strahlprofil aufwies, war eine entsprechend bessere Ionisationseffizienz zu erwarten.

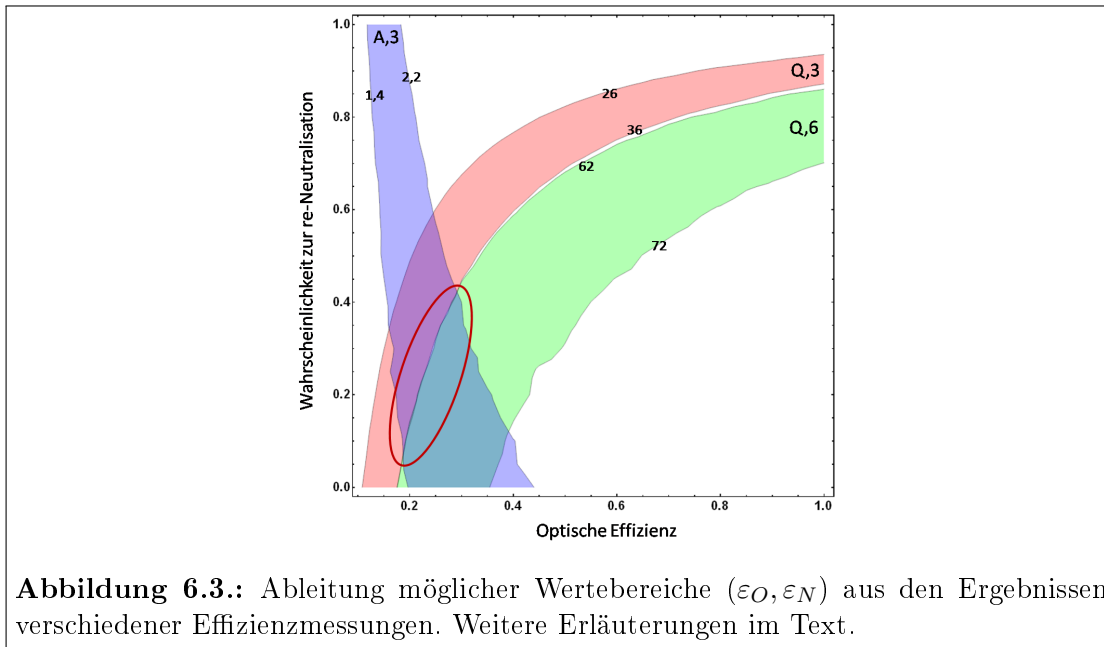
Die hohen Effizienzwerte konnten durch Sättigungsmessungen bestätigt werden. Abbildung 6.2 zeigt das Ergebnis von Sättigungsmessungen des Anregungs- und des Ionisationsschrittes. Teil a) zeigt die Abhängigkeit des Laserionenstroms von der im ersten Anregungsschritt und im Ionisationsschritt verfügbaren Laserleistung. In Abhängigkeit von der im ersten Anregungsschritt verfügbaren Leistung ergibt sich der zu erwartende, sättigende Verlauf, der auf einen durch die Leistung des Ionisationslasers bestimmten Maximalwert zustrebt. Diese Abhängigkeit dieses Maximalwertes von der Leistung des Ionisationslasers wird in Teil c) der Abbildung dargestellt. Hier können keine Sättigungseffekte beobachtet werden und der lineare Verlauf des Graphen belegt die Konsistenz der hier vorgestellten Resultate



mit der in Kapitel 4 vorgestellten Ionisationseffizienz. Abbildung 6.2 b) zeigt die Abhängigkeit der Resonanzionisation von der im ersten Anregungsschritt verfügbaren Laserleistung bei einer Leistung des Ionisationslasers von 6,1 W. Die aus dem Fit bestimmte Sättigungsleistung beträgt $P_{\text{sat}} = 9,4(9) \text{ mW}$. Ein linearer Anteil in der Sättigungskurve wird als Resultat der auch durch diesen Laser verursachten, mit steigender Leistung zunehmenden nichtresonanten Ionisation interpretiert.

Basierend auf den Ergebnissen der Effizienzmessungen mit der LIST sowie den hier vorgestellten Ergebnissen für lange und kurze, konventionelle Ionenquellen ist

es möglich, eine Abschätzung für die optische Effizienz ε_O sowie die Wahrscheinlichkeit zur Re-neutralisation eines Ions ε_N in der Quellenkavität durch Vergleich mit Simulationsdaten vorzunehmen. Abbildung 6.3 zeigt farblich hervorgehoben Datenbereiche ($\varepsilon_O, \varepsilon_N$), die in der Simulation zu einer entsprechenden Ionisationseffizienz führen. Die verwendeten Daten entsprechen den bereits in Abbildung 5.8 dargestellten Simulationsergebnissen. In Rot dargestellt sind Wertepaare für die Effizienz einer 3 cm langen Ionenquelle ($Q, 3$) und in Grün einer 6 cm lange Ionenquelle ($Q, 6$). In Blau sind Wertepaare für die Ionisation im Atomstrahl einer 3 cm langen Atomstrahlquelle dargestellt ($A, 3$). Die Effizienz der begrenzenden Konturlinien ist jeweils in Prozent angegeben. Die Grenzen wurden aus den gemittelten, experimentell bestimmten Ionisationseffizienzen unter Berücksichtigung der Streuung der Einzelmessungen gewählt.



Für die Ionisation im Atomstrahl wurden die Effizienzwerte aus den Ergebnissen aus Abschnitt 5.5.3 abgeschätzt. Mögliche Werte für ε_O und ε_N sollten in der durch eine rote Ellipse angedeuteten Schnittmenge der drei Teilmengen liegen. Hierbei muß berücksichtigt werden, daß ε_N in einer 6 cm langen Ionenquelle möglicherweise größer ist, als bei einer Länge von 3 cm, da Ionen die am rückwärtigen Ende der Quelle erzeugt werden, einen weiteren Weg bis zur Extraktionsöffnung zurücklegen müssen. Hier ist ein Faktor von etwa 1,5 für ε_N zu erwarten, was die Tatsache kompensiert, daß die Mengen $Q, 3$ und $Q, 6$ weitgehend disjunkt sind. Zusätzlich soll darauf hingewiesen werden, daß die kürzere Ionenquelle nach einer gewissen Messzeit einen Defekt aufwies. Die Extraktionsöffnung wurde durch die thermische Ausdehnung der Materialien in der in Abbildung 6.4 gezeigten Weise oval verformt, wodurch eine optimale Ausleuchtung des Quellenvolumens durch die Ionisationslaser nicht garantiert werden kann. Das Resultat wäre die in Abbildung

6.3 zu beobachtende, tendenziell zu niedrige Ionisationseffizienz der 3 cm langen Ionenquelle. Die optische Effizienz, die aus Abbildung 6.3 abgeleitet werden kann, liegt zwischen $\varepsilon_O = 0,2$ und $\varepsilon_O = 0,3$. Dem entspricht eine Wahrscheinlichkeit zur Reneutralisation von etwa $\varepsilon_N = 0,2$ bis $\varepsilon_N = 0,3$. Der Wertebereich für ε_O erscheint sinnvoll: Auf Basis der Simulationsdaten ist bis zu diesem Wert von ε_O eine nahezu lineare Abhängigkeit der Ionisationseffizienz von der optischen Effizienz zu erwarten ist. Dies wird durch die lineare Abhängigkeit des Ionenstroms in Abbildung 6.2 bestätigt, da bei der nichtresonanten Ionisation die optische Effizienz linear mit der Laserleistung skalieren sollte.

Generell konnte demonstriert werden, daß es möglich ist die Ionisationseffizienz durch eine Modifikation der Ionenquelle deutlich zu steigern. Weitere Verbesserungen sind insbesondere durch eine höhere optische Effizienz möglich, beispielsweise durch das Ausnutzen autoionisierender Resonanzen. Die hier für Gallium demonstrierte Ionisationseffizienz ist der höchste, dem Autor dieser Arbeit bekannte Wert, der bislang mit einer Ionenquelle mit vergleichbarem Konstruktionsprinzip erreicht wurde. Dieser Wert ist zu vergleichen mit früheren Quellenprototypen, an denen für Gallium Effizienzen von nur 0,5 % erreicht wurden [Sch06]. Für Technetium lag die mit diesem Quellenprototyp erreichte Ionisationseffizienz mit nur $6 \cdot 10^{-4}$ nochmals niedriger. Mit einer Ionenquelle des hier vorgestellten Typs erscheinen Ionisationseffizienzen für Technetium im Bereich einiger Prozent daher realistisch.



Abbildung 6.4.: Fotografie einer durch thermische Ausdehnung deformierten Ionenquelle.

6.2.2. Entwicklung der Spurenanalytik an Technetium

Verwendete Anregungsschemata

Zur Ionisation von Technetium wurden zwei verschiedene, in Abbildung 6.5 dargestellte Anregungsschemata $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ bzw. $(\lambda_1, \lambda_4, \lambda_5)$ erprobt. Beide Schemata sind dreifach resonant, wobei die ersten beiden Anregungsschritte jeweils durch Frequenzverdopplung zweier Ti:Saphir Laser erreicht werden. Der dritte Anregungsschritt ermöglicht die Ionisation durch autoionisierende Zustände. Beide der verwendeten autoionisierende Zustände sind Teil einer Serie von Rydbergzuständen, die zum angeregten $4d^6 a^5 D_4$ Zustand des Technetium-Ions konvergieren [Mat10]. Die beiden ersten Anregungsschritte wurden bereits in [Wie06] eingesetzt, wobei ein anderer autoionisierender Zustand für den dritten Anregungsschritt gewählt wurde. Die vollständige Rydberg-Serie, sowie zwei weitere Rydberg-Serien wurden erstmals in [Mat10] spektroskopisch untersucht, wodurch der bislang genaueste Wert des Ionisationspotentials von Technetium ermittelt werden konnte. Der zwei-

te angeregte Zustand im Anregungsschema ($\lambda_1, \lambda_4, \lambda_5$) wurde im Rahmen dieser Arbeit gefunden. Literaturdaten zu diesem Zustand sind nicht bekannt. Da der erste angeregte Zustand einen Drehimpuls von $J = 7/2$ aufweist, muß der Drehimpuls des gefundenen Zustand $J = 5/2$ oder $J = 9/2$ betragen. Aufgrund eher unvollständiger spektroskopischer Daten zu Technetium in der Literatur, kann dem Zustand keine Konfiguration zugeordnet werden. Für alle Übergänge des Anregungsschemas ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) wurde die jeweilige Sättigungsleistung experimentell bestimmt [Mat10]. Für die Übergänge des Schemas ($\lambda_1, \lambda_4, \lambda_5$) wurde die Sättigungsleistung in den beiden oberen Anregungsschritten nur abgeschätzt. Für beide Schemata konnten alle Übergänge mit den verfügbaren Laserleistungen gut gesättigt werden.

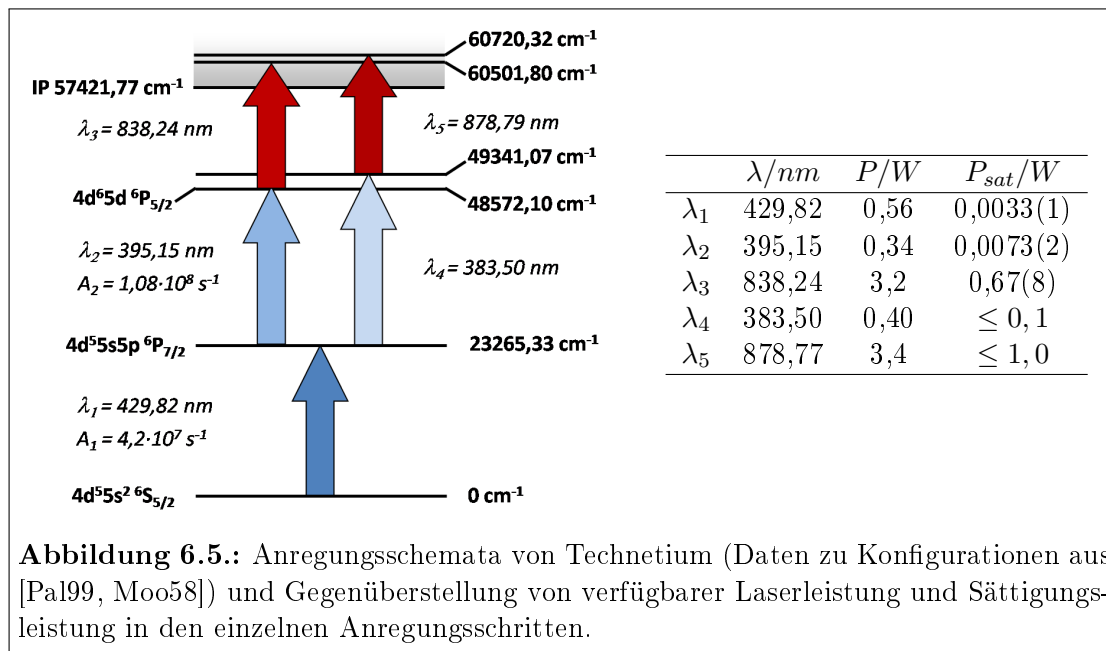
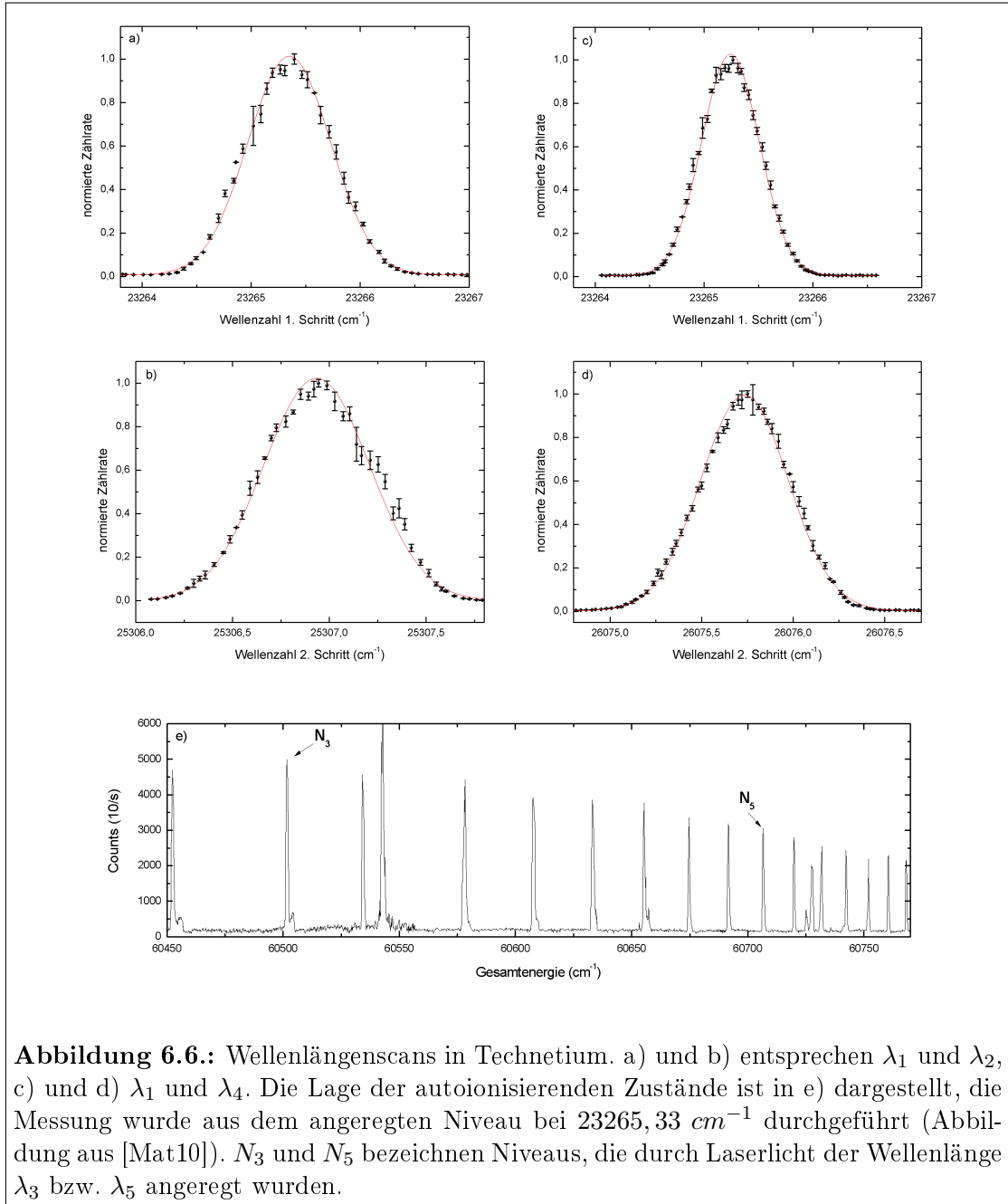


Abbildung 6.5.: Anregungsschemata von Technetium (Daten zu Konfigurationen aus [Pal99, Moo58]) und Gegenüberstellung von verfügbarer Laserleistung und Sättigungsleistung in den einzelnen Anregungsschritten.

Abbildung 6.6 zeigt Wellenlängenscans für beide Anregungsschemata, wobei die ersten beiden Anregungsschritte detailliert und die dritten Anregungsschritte jeweils im Kontext eines Scans über mehrere autoionisierende Rydbergniveaus dargestellt sind. Die Lage von λ_1 weicht in den Abbildungen 6.6 a) und c) mit $3,3 GHz$ leicht voneinander ab. Dies wird vermutlich durch einen verstimmtten Laser im zweiten Anregungsschritt, sowie durch Ungenauigkeiten bei der Wellenlängenmessung verursacht. Da die Anregung eines Atoms durch zwei Photonen unter Beteiligung eines Zwischenzustandes ein kohärenter Prozess ist, kann sie auch bei zu den jeweiligen Resonanzen verstimmtten Lasern effizient erfolgen, solange die Gesamtenergie der anregenden Photonen der Energiedifferenz zwischen dem unteren und dem oberen Niveau entspricht. Die Breite der Resonanz ist im Anregungsschema ($\lambda_1, \lambda_4, \lambda_5$) geringer, als im alternativen Anregungsschema. Da die Temperatur während der verschiedenen Wellenlängenscans nahezu gleich war, kommt eine unterschiedliche Doppler-Verbreiterung als Ursache nicht in Frage. Dieser Effekt wurde nicht detailliert untersucht. Die Verwendung dieses Anregungsschemas

6.2. Experimentelle Resultate

für den Ultrapurennachweis ist eher unwahrscheinlich, da mit diesem Schema nur eine deutlich niedrigere Ionisationseffizienz erreicht wurde, wie in den folgenden Abschnitten dargelegt wird.



6.3. Optimierung der Ionenquelle

Da Schmelz- und Siedepunkt von Technetium mit $\approx 2197\text{ °C}$ bzw. $\approx 4877\text{ °C}$ sehr hoch liegen, ist die zur Resonanzionisation notwendige effiziente Atomisation einer Technetiumprobe im Innern der Ionenquelle schwierig. Einerseits muß die Quellentemperatur hoch genug sein, um das Verdampfen der Probe zu ermöglichen, gleichzeitig sollte die Effizienz der Oberflächenionisation für Technetium und potentielle Isobare oder Nachbarisotope so niedrig wie möglich gehalten werden. Zusätzlich ist die Wahl eines geeigneten Trägermaterials zum Aufbringen und Eintrocknen der Probenlösung wichtig. Es ist bekannt, daß die Adsorptionsenthalpie von Technetium an Tantal sehr hoch ist, weshalb auch im Rahmen dieser Arbeit mit den konventionellen Tantal-Ionenquellen keine signifikanten Ionisationseffizienzen erreicht werden konnten. Ein alternatives Trägermaterial, das in der RIMS häufig Anwendung findet, ist Titan.

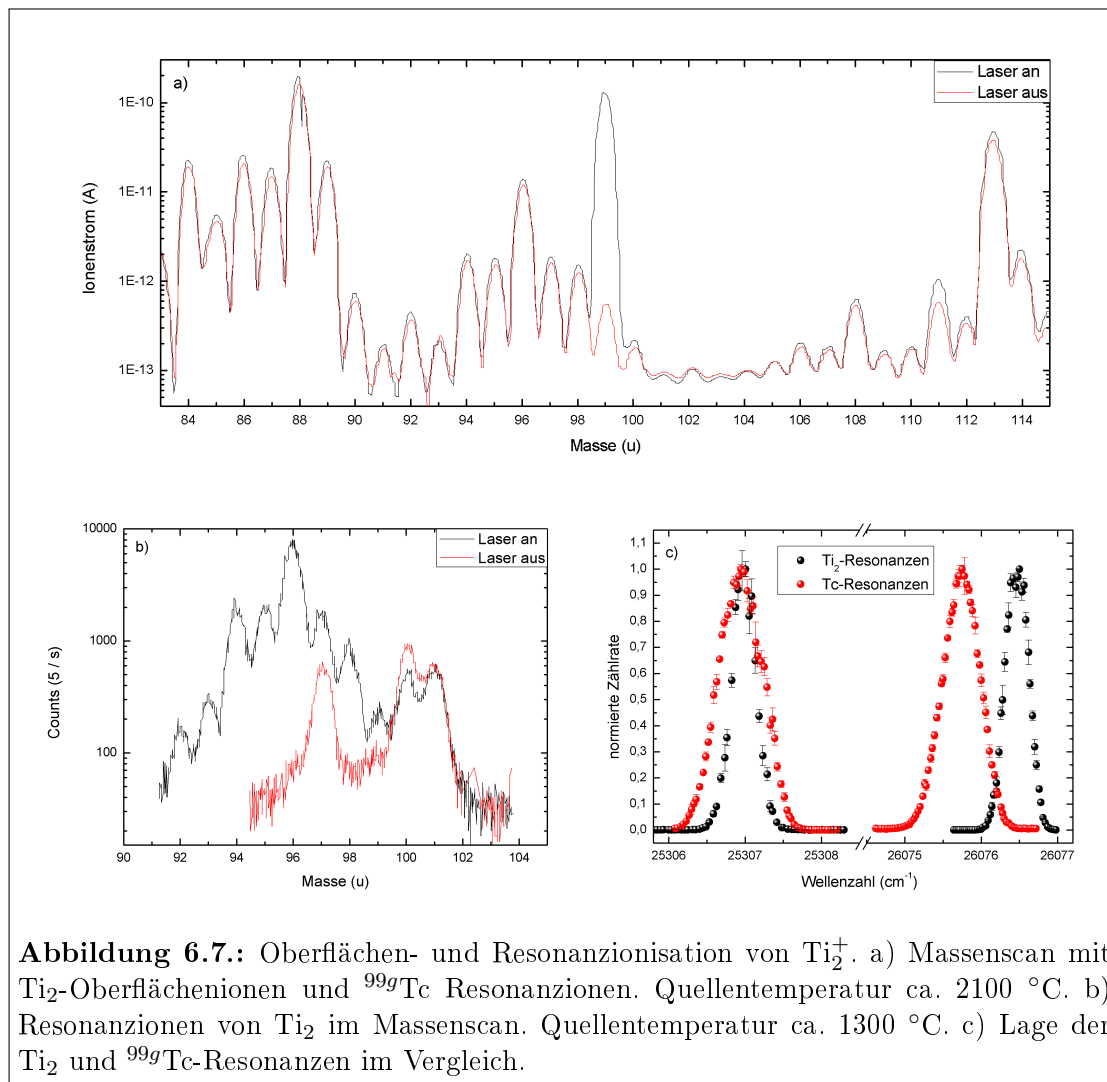


Abbildung 6.7.: Oberflächen- und Resonanzionisation von Ti_2^+ . a) Massenscan mit Ti_2 -Oberflächenionen und ^{99}Tc Resonanzen. Quellentemperatur ca. 2100 °C . b) Resonanzen von Ti_2 im Massenscan. Quellentemperatur ca. 1300 °C . c) Lage der Ti_2 und ^{99}Tc -Resonanzen im Vergleich.

Bei ersten Versuchen mit dieser Kombination aus Ionenquelle und Trägerfolie konnte auf Anrieb ein Technetiumsignal erzeugt werden, Abbildung 6.7 faßt die wesentlichen Ergebnisse zusammen. Sie zeigt zugleich den Bedarf weiterer Modifikationen am Konzept der Ionenquelle auf: in Teil a) der Abbildung ist das Ergebnis eines Massenscans in einem Massenbereich von $A = 85 u$ bis $A = 115 u$ dargestellt. Die rote Kurve wurde ohne Einfluß der Ionisationslaser aufgenommen, die schwarze Kurve mit Ionisationslasern, wobei das Anregungsschema $(\lambda_1, \lambda_4, \lambda_5)$ verwendet wurde. Es ist klar der Einfluß der Ionisationslaser auf den ^{99g}Tc Peak bei Masse $A = 99 u$ zu erkennen. Zusätzlich kann eine Vielzahl weiterer Massen beobachtet werden, die hauptsächlich durch Oberflächenionisation ionisiert werden. Ein Vergleich der beiden Massenscans zeigt, daß die Ionisationslaser auch auf die übrigen Isotope einen Einfluß ausüben. Hier handelt es sich allerdings nicht um Resonanzionisation, vielmehr kommen zwei Effekte als Erklärung in Betracht: Einerseits beeinflusst die thermische Wirkung der Ionisationslaser die Freisetzung von Atomen in der Quelle, gleichzeitig ist aber auch eine gewisse Zeitspanne zwischen beiden Massenscans vergangen, sodaß auch laserunabhängige Fluktuationen in der Freisetzung von Atomen im Innern der Quelle eine mögliche Erklärung für die Beobachtung darstellen. Aus der Häufigkeit der einzelnen Massen können Rückschlüsse auf die beteiligten Elemente in diesen Massenscans abgeleitet werden. Im Massenbereich von $A = 85 u$ bis $A = 92 u$ können beispielsweise hauptsächlich Strontium, Rubidium und Zirkon beobachtet werden. Die für diese Isotope gemessenen Ionenströme sind schwach genug, das eventuelle Peakausläufer für analytische Messungen wenig ins Gewicht fallen. Zudem konnte demonstriert werden, daß die Kontamination der Ionenquelle mit diesen Isotopen durch ein vorbereitendes, starkes Aufheizen der leeren Ionenquelle über einen Zeitraum von etwa zwei Stunden signifikant reduziert wird. Problematisch sind die Peakstrukturen im Massenbereich von $A = 94 u$ bis $A = 100 u$. Neben Technetium auf der Masse $A = 99 u$ handelt es sich hier um Titandimere. Der Hauptpeak bei $A = 96 u$ wird von $^{48}\text{Ti}_2^+$ gebildet, die angrenzenden Peaks aus Kombinationen anderer Isotope. Tabelle 6.2 gibt eine Übersicht der gemessenen und theoretisch zu erwartenden Häufigkeiten der einzelnen Molekülmassen. Die beobachteten Abweichungen werden durch Schwankungen in der Signalintensität während des Massenscans sowie durch zusätzlichen Untergrund anderer Isotope oder Moleküle auf den betreffenden Massen verursacht. Auf Masse $A = 99 u$ wird das Molekül $^{50}\text{Ti}^{49}\text{Ti}^+$ beobachtet, dessen relative Häufigkeit an allen möglichen Isotopenkombinationen 0,6 % beträgt. Für die gezeigte Messung bedeutet dies einen Beitrag von Titan auf der Masse $A = 99 u$ von mehr als 0,5 pA. Die Problematik wird zusätzlich durch die Beobachtung, daß Titandimere auch durch die Ionisationslaser resonant erzeugt werden verstärkt: Abbildung 6.7 b) zeigt einen Massenscan, der bei niedrigen Quellentemperaturen unter Verwendung des Sekundärelektronen-Vervielfachers aufgenommen wurde. Die rote Kurve wurde hier erneut ohne Ionisationslaser, die schwarze Kurve mit Ionisationslasern aufgenommen. Aufgrund der niedrigen Temperaturen wird Technetium nicht beobachtet. Es ist klar zu erkennen, daß Titandimere anscheinend auch durch die

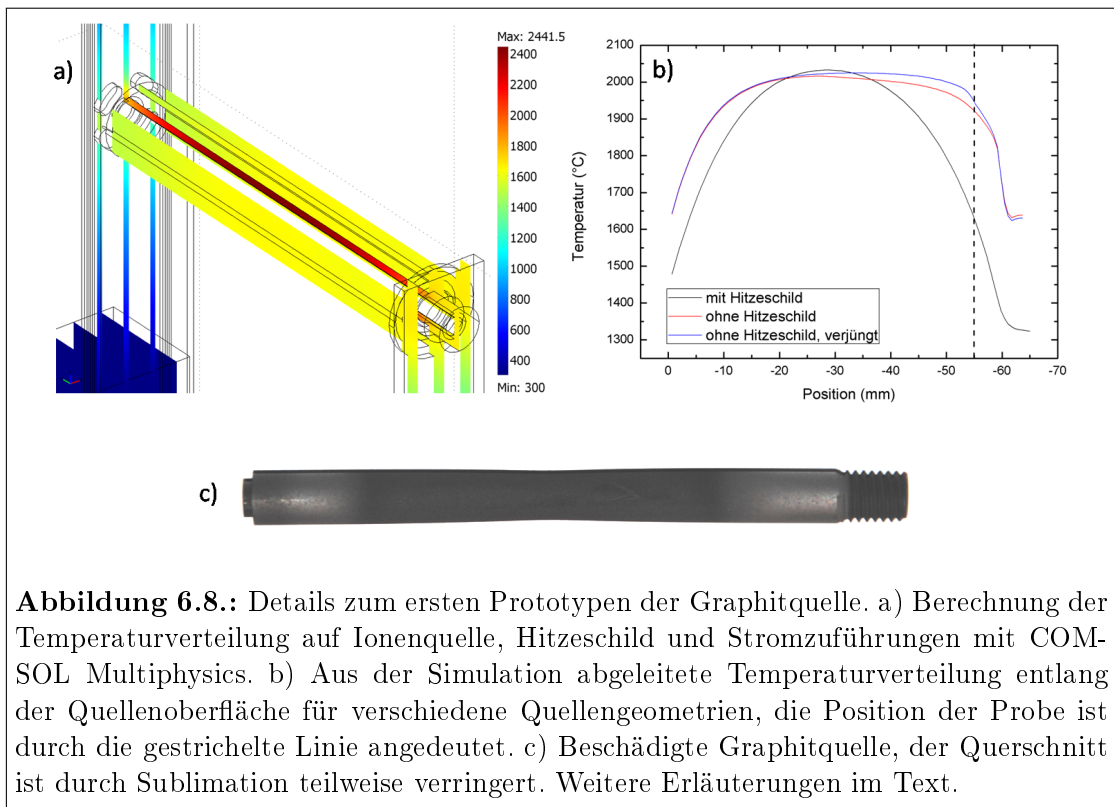
Ionisationslaser erzeugt werden können. Hier handelt es sich um einen resonanten Prozess, was Abbildung 6.7 c) verdeutlicht. Insbesondere für das Anregungsschema $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ ist die spektrale Lage einer Ti_2 -Resonanz nahezu identisch mit dem zweiten Anregungsschritt von Technetium, für das Anregungsschema $(\lambda_1, \lambda_4, \lambda_5)$ kann ebenfalls eine sehr nahe liegende Ti_2 -Resonanz beobachtet werden. Diese direkte Nähe der Resonanzen in gleich zwei Fällen ist eher ungewöhnlich. Derartige Effekte wurden in der Vergangenheit nur extrem selten beobachtet, wobei es sich dann meist um chemisch sehr ähnliche Elemente, etwa zwei benachbarte Lanthanide, handelte. Hinzu kommt, daß die Energie der anregenden Laserphotonen mit $\approx 3,19 \text{ eV}$ deutlich oberhalb der Dissoziationsenergie von $1,18 \text{ eV}$ für Ti_2 liegt [Him04]. Es stellt sich daher die Frage nach dem Entstehungsprozess der Dimerionen, die mit den vorhandenen Daten allerdings nicht zufriedenstellend beantwortet werden kann. Hier wären weitere Untersuchungen erforderlich. Für hohe Quellentemperaturen wird die resonante Erzeugung von Dimerionen, vermutlich aufgrund stark dominierender Oberflächenionisation, nicht beobachtet.

Tabelle 6.2.: Vergleich von theoretischer und experimentell bestimmter Massenverteilung von Titandimeren.

Masse / u	92	93	94	95	96	97	98	99	100
theor. Häufigkeit (%)	0,6	1,2	12,3	11,7	56,1	8,9	8,3	0,6	0,3
exp. Häufigkeit (%)	k.A.	k.A.	15,4	14,2	54,8	8,3	7,2	0,9	k.A.

Aus den Beobachtungen leiten sich im wesentlichen zwei Forderungen für die weitere Optimierung der Ionenquelle ab: Die Quellentemperatur sollte verringert werden, um die Effizienz der Oberflächenionisation generell zu senken und es sollte aufgrund des Auftretens von Isobaren generell auf den Einsatz von Titan als Trägermaterial verzichtet werden. Ein alternatives Trägermaterial sollte möglichst deutlich schwerer als Technetium sein, um die Bildung atomarer oder molekularer Isobare unmöglich zu machen. In früheren Arbeiten wurde unter anderem hochreine Graphitfolie als Trägermaterial eingesetzt, die für diese Arbeit leider nicht zur Verfügung stand. Als alternatives Trägermaterial wurde hier Platin verwendet.

Die Effizienz der Oberflächenionisation kann zusätzlich durch eine Modifikation der Quellengeometrie reduziert werden. Abbildung 6.8 a) zeigt exemplarisch das Ergebnis einer Simulation der durch resistives Heizen erzeugten Temperaturverteilung in der Ionenquelle. Die Ionenquelle wurde mit der Anwendung COMSOL Multiphysics modelliert. Die Temperaturverteilung der Quellenregion kann in Abhängigkeit des Heizstroms und anderer relevanter Parameter durch die Anwendung mithilfe der Methode der finiten Elemente berechnet werden. In der Simulation werden alle relevanten physikalischen Parameter, etwa temperaturabhängiger, spezifischer



Widerstand und Wärmeleitfähigkeit, sowie der Wärmeaustausch durch Strahlung zwischen verschiedenen Oberflächen und einem umgebenden Wärmebad berücksichtigt. In Abbildung 6.8 b) wird der in der Simulation berechnete Temperaturverlauf entlang der inneren Quellenoberfläche für verschiedene Quellengeometrien dargestellt. Die schwarze Kurve zeigt den Verlauf für die in Abbildung 6.1 dargestellte Ionenquelle. Durch die Wärmeleitfähigkeit der Stromzuführungen an den Enden der Quellenkavität und die abschirmende Wirkung des Hitzeschildes entsteht ein sehr großer Temperaturgradient von über 100 K/cm . Die Probe wird an der in der Abbildung durch eine gestrichelte Linie hervorgehobenen Position platziert. Da zur effizienten Atomisation der Technetiumproben Temperaturen von mehr als 2000 °C erforderlich sind, erreicht die Ionenquelle unter diesen Bedingungen an der heißesten Stelle Temperaturen von 2300 °C und darüber. Diese Werte sind wesentlich größer als die zur effizienten Resonanzionisation erforderlichen Temperaturen und stellen gleichzeitig die Ursache der im Experiment beobachteten Oberflächenionisation dar. Wird die Quellentemperatur zu stark erhöht, kann dies zusätzlich eine Beschädigung der Ionenquelle zur Folge haben. Dies ist in Abbildung 6.8 c) dargestellt. Hier ist eine Photographie der Ionenquelle nach einer Messung abgebildet. Es kann deutlich ein durch den Temperaturgradienten während der Messung verursachter Farbverlauf entlang der Quellenoberfläche beobachtet werden. Zusätzlich sublimiert durch die hohen Temperaturen an den heißeren Stellen das Quellenmaterial zu einem gewissen Anteil. Dies hat eine Verringerung

des Querschnitts und eine Vergrößerung des Widerstandes der Quelle an dieser Stelle zur Folge. Dadurch steigt wiederum die Temperatur, was im schlimmsten Fall die vollständige Zerstörung der Ionenquelle verursacht.

Ziel muß es also sein, den Temperaturgradienten entlang der Ionenquelle möglichst zu reduzieren, um Atomisation, Transport und Ionisation der Technetiumatome bei annähernd konstanter Temperatur zu ermöglichen. Eine einfache Möglichkeit, dies zu realisieren ist die Entfernung des Hitzeschildes. Hierdurch wird eine größere Wärmemenge durch Strahlungstransport abgeführt, was die Temperatur des mittleren Teils der Quelle relativ zum Rest senkt. Auf diese Weise konnte der Temperaturgradient deutlich verringert werden. Zusätzlich wurde an der Außenseite der Ionenquelle an der Position der Probe der Quelldurchmesser um $0,5\text{ mm}$ verringert. Auf diese Weise wird durch den erhöhten elektrischen Widerstand eine größere Temperatur am Probenort erreicht, was den Temperaturgradienten zusätzlich verringert. Vorbereitend wurden die leeren Ionenquellen jeweils über mehrere Stunden bei hohen Temperaturen zur Konditionierung ausgeheizt. Auf diese Weise konnten die nachfolgend vorgestellten Effizienzmessungen und die Bestimmung der Nachweisgrenze von Technetium bei deutlich verringertem Untergrund erfolgen.

6.3.1. Ionisationseffizienz und Nachweisgrenze

Analytische Messungen an Technetium zielen auf den quantitativen Nachweis kleinster Probengrößen ab. Zur Etablierung des Verfahrens wurde die Ionisationseffizienz dennoch zunächst bei größeren Proben von etwa 10^{15} Atomen durchgeführt. Mit diesen Proben wurde zunächst die erreichbare Ionisationseffizienz mit den beiden, zur Verfügung stehenden Anregungsschemata verglichen. Während mit dem Schema $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ eine gemittelte Ionisationseffizienz von $3,8\%$ aus zwei Einzelmessungen mit jeweils $3,0\%$ bzw. $4,6\%$ bestimmt werden konnte, liefert das alternative Anregungsschema $(\lambda_1, \lambda_4, \lambda_5)$ nur eine Ionisationseffizienz von maximal $0,5\%$. Dieser deutlich geringere Wert wurde durch eine einzelne Effizienzmessung ermittelt und zusätzlich durch direkten Vergleich der beiden Anregungsschemata verifiziert. Hierzu wurde bei konstanter Quellentemperatur das Anregungsschema zwischen $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$, $(\lambda_1, \lambda_4, \lambda_5)$ und erneut $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$ gewechselt. Unter Verwendung des Schemas $(\lambda_1, \lambda_4, \lambda_5)$ lag der erzielte Ionenstrom etwa um einen Faktor 6 niedriger als für das alternative Anregungsschema, was konsistent mit den Unterschieden der Effizienzmessungen ist. Der Einsatz des alternativen Anregungsschemas wurde daher nicht weiter verfolgt.

Mit dem ausgewählten Anregungsschema wurde eine Nachweisgrenze bestimmt, wobei eine Technetiumprobe mit $1 \cdot 10^9$ Atomen zum Einsatz kam. Hierzu erfolge die Bestimmung der Ionisationseffizienz sowie des auf der relevanten Masse $A = 99\text{ u}$ beobachteten Untergrundes, der eine wichtige, die erreichbare Nachweisgrenze limitierende Größe ist. Isotopenspuren können nur dann signifikant nachgewiesen werden, wenn das integrierte Signal mehr als drei Standardabweichungen

6.3. Optimierung der Ionenquelle

über dem integrierten Untergrund liegt. Abbildung 6.9 zeigt die Ausheizkurve der zur Bestimmung der Nachweisgrenze durchgeführten Effizienzmessung. Während der Messung wurde der Ionisationslaser für den ersten Anregungsschritt in regelmäßigen Abständen durch einen automatisierten Strahlblocker zur Ermittlung des Untergrundsignals unterbrochen. Die eingelegte Graphik in Abbildung 6.9 zeigt den Signalverlauf während der Effizienzmessung unter Einfluß dieses zyklischen Blockierens im Detail.

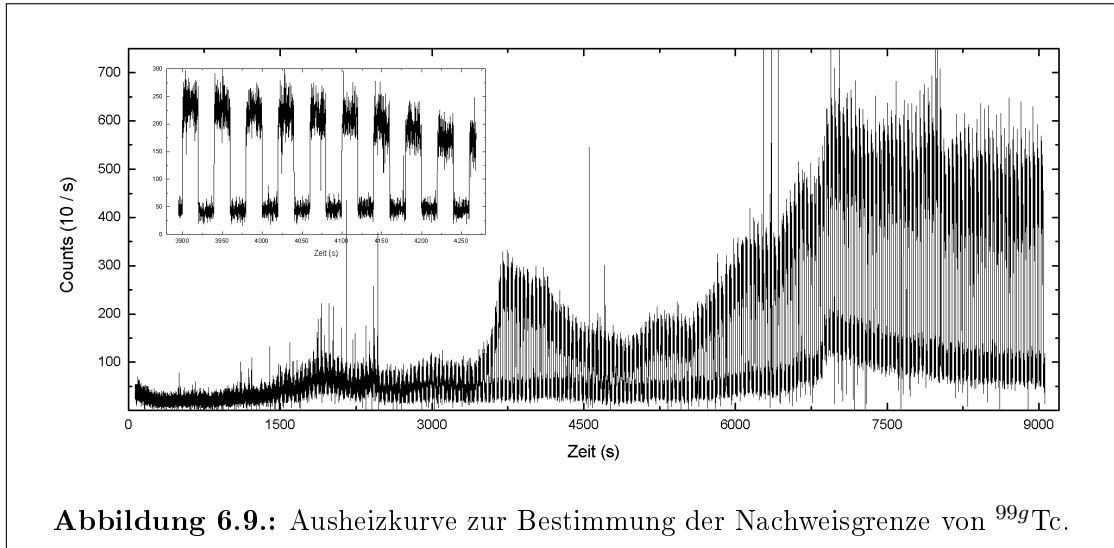


Abbildung 6.9.: Ausheizkurve zur Bestimmung der Nachweisgrenze von ^{99g}Tc .

Das Untergrundniveau liegt in weiten Teilen der Messung bei etwa 500 Hz . Bei Erreichen der maximalen Quellentemperatur (nach etwa 6900 s) steigt der Untergrund auf etwas über $1,5\text{ kHz}$, sinkt jedoch schnell wieder knapp unter 1 kHz . Hier handelt es sich vermutlich um Verunreinigungen in der Quelle, die durch die Quellenvorbereitung nicht entfernt werden konnten. Es handelt sich nicht um Oberflächenionen von Technetium, da der Untergrund bei konstanter Quellentemperatur sinkt, während das Technetiumsignal oberhalb des Untergrundniveaus konstant bleibt. Sollte es sich um einen Untergrund von oberflächenionisiertem Technetium handeln, müsste das durch Resonanzionisation erzeugte Technetiumsignal ebenfalls zurückgehen. Der integrierte Untergrund beträgt $2,72 \cdot 10^6$ Ereignisse. Das Resonanzionensignal ist bei niedrigen Temperaturen zunächst sehr klein. Bei etwa 3800 s wird ein Intensitätsmaximum beobachtet. Derartige Effekte treten meist beim Schmelzen der Trägerfolie auf. Die maximale Signalintensität wird nach etwa 7000 s erreicht, wobei das Niveau über den verbliebenen Meßzeitraum weitgehend konstant bleibt. Die Messung mußte aufgrund eines plötzlich auftretenden, schwerwiegenden Defektes des Massenseparators beendet werden. Bis zu diesem Zeitpunkt konnten nach Abzug des Untergrundes $6,81 \cdot 10^6$ Tc-Ionen nachgewiesen werden. Dies resultiert in einer Ionisationseffizienz von $0,68\%$. Die Nachweisgrenze N_{NWG} ergibt sich nun aus

$$N_{NWG} = \eta^{-1} \cdot 3\sigma_U \quad (6.1)$$

mit der Ionisationseffizienz η und der dreifachen Standardabweichung des Untergrundes, $\sigma_U = \sqrt{N_U}$, wobei N_U die Anzahl der nachgewiesenen Untergründereignisse ist. Tabelle 6.3 faßt die Resultate zusammen und stellt sie Werten früherer Arbeiten gegenüber. Bei idealer Wahl des Integrationszeitraumes beträgt die optimale, experimentell erreichte Nachweisgrenze $6,7 \cdot 10^5$ Atome ^{99g}Tc . Hierfür wurde der Zeitraum zu Beginn der Messung, bis etwa 3600 s bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Dies zeigt, daß eine gute Kenntnis des Ausheizprozesses für spätere, analytische Messungen von großer Bedeutung zum Erreichen einer optimalen Nachweisgrenze ist.

Tabelle 6.3.: Experimentelle und theoretische Ionisationseffizienzen und Nachweisgrenzen von Technetium in dieser und älteren Arbeiten.

Messung	Probengröße	nachgewiesen	Untergrund	N_{NWG}
diese	$1 \cdot 10^9$	$6,52 \cdot 10^6$	$2,12 \cdot 10^6$	$6,7 \cdot 10^5$
[Alb94]	$3,2 \cdot 10^8$	6247	1201	$5 \cdot 10^6$
[Gru01]	n.A.	n.A.	n.A.	$\approx 5 \cdot 10^7$
[Wie06]	n.A.	n.A.	n.A.	$\approx 8 \cdot 10^6$

6.4. Vorschläge zur Optimierung des Verfahrens

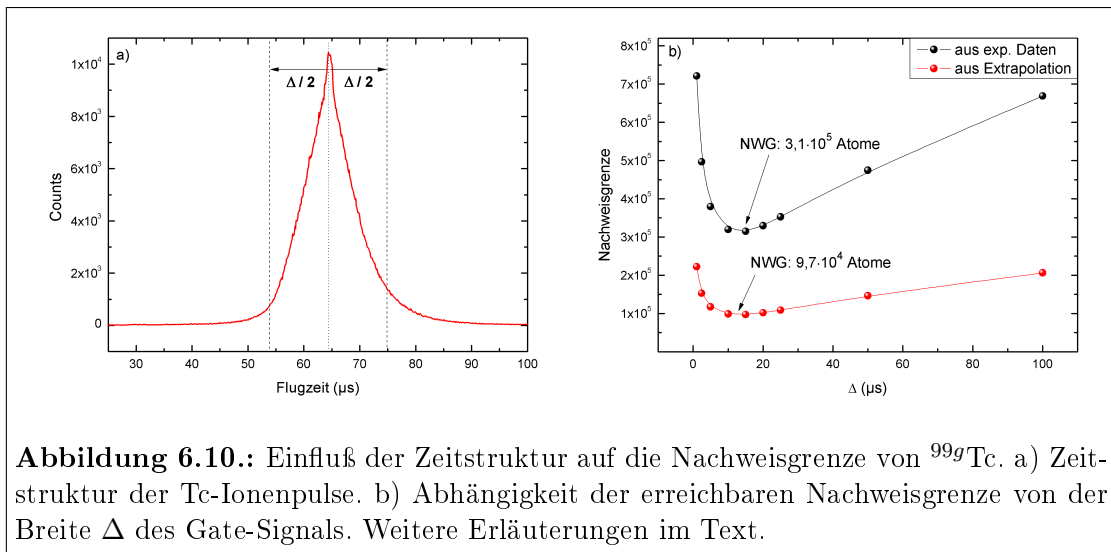
In der vorgestellten Messung konnte ein Großteil der Probe im Experiment nicht ausgeheizt und nachgewiesen werden. Aus den Effizienzmessungen mit größeren Teilchenzahlen ist bekannt, daß die Freisetzung des Technetiums über einen relativ langen Zeitraum von bis zu 18.000 s erfolgt, wobei das Signal nach dem Erreichen der maximalen Quelltemperatur über eine sehr lange Zeit weitgehend konstant bleibt. Unter der Annahme, daß die Messung ohne Auftreten des technischen Defektes einen ähnlichen Zeitraum in Anspruch genommen hätte, wobei das Tc-Signal ebenfalls über einen weiten Zeitraum konstant gewesen wäre, hätte die Anzahl nachgewiesener Technetiumionen etwa $4,6 \cdot 10^7$ betragen, unter der Annahme eines über den Rest der Meßzeit ebenfalls konstanten Untergrunds wären insgesamt ca. $1 \cdot 10^7$ Untergründereignisse nachgewiesen worden. Dies steht in guter Übereinstimmung zu den mit deutlich größeren Teilchenzahlen experimentell bestimmten Werten und würde eine Ionisationseffizienz von knapp 5 % bedeuten. Aus dieser Extrapolation erhält man eine theoretische Nachweisgrenze von etwa $2 \cdot 10^5$ Atomen.

Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung der Nachweisgrenze ist das Ausnutzen der gepulsten Zeitstruktur des Laserionensignals, wie es beispielsweise bereits in [Alb94] umgesetzt wurde. Abbildung 6.10 a) zeigt die Zeitstruktur des Laserionensignals von ^{99g}Tc bei moderaten Quelltemperaturen. Die klar begrenzte

6.4. Vorschläge zur Optimierung des Verfahrens

Peakstruktur erlaubt durch die Wahl eines geeigneten Gate-Signals für die Nachweiselektronik eine verbesserte Unterdrückung unerwünschten Untergrundes. Abbildung 6.10 b) zeigt in den schwarzen Datenpunkten, wie die ohne Gate-Signal im Experiment tatsächlich erreichte Nachweisgrenze von $6,7 \cdot 10^7$ Atomen durch die Wahl eines Gate-Signals beliebiger Breite symmetrisch um das Maximum des Laserionenpeaks verändert würde. Verringert man die Breite des Gate-Signals sinkt die Nachweisgrenze zunächst gleichmäßig, da hier hauptsächlich Untergrund reduziert wird, während das eigentliche Signal weitgehend unangetastet bleibt. Die optimale Nachweisgrenze wird bei einem Gate von etwa $15 \mu\text{s}$ erreicht. Bei einem noch schmäleren Gate werden signifikante Anteile des Laserionensignals nicht berücksichtigt, wodurch die Nachweiseffizienz schnell fällt und die Nachweisgrenze entsprechend verschlechtert wird. Durch das Gaten des Detektors hätte die Nachweisgrenze demnach auf Werte von ca. $3,1 \cdot 10^5$ Atomen verbessert werden können.

Die roten Datenpunkte repräsentieren die Nachweisgrenze bei einer aus dem Experiment extrapolierten, hypothetischen Nachweiseffizienz von 4,6 % ohne Gate. Ohne Gate wäre im Experiment eine Nachweisgrenze von $3 \cdot 10^5$ Atomen erreicht worden, ein optimal gewähltes Gate hätte diesen Wert auf bis zu $9,7 \cdot 10^4$ Atome verbessert.



Teil IV.

Zusammenfassung und Ausblick

7. Erzeugung radioaktiver Ionenstrahlen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei komplementäre Ansätze zur Optimierung von Resonanzionisations-Laserionenquellen zur Erzeugung radioaktiver Ionenstrahlen verfolgt. Das Ziel beider Ansätze war in erster Linie die Verbesserung der Selektivität der Resonanzionisation gegenüber isobarem Untergrund wobei eine möglichst hohe Ionisationseffizienz gewährleistet sein muß. Es ist das Konzept der LIST, entstehende Oberflächenionen durch den Einsatz einer Repellerelektrode zu Unterdrücken und die Resonanzionisation an dem aus einer Atomstrahlquelle austretenden, frei expandierenden Atomstrahl durchzuführen. Der Einsatz spezieller Materialien mit niedriger Austrittsarbeit im Bereich der Ionenquelle zielt dagegen darauf ab, die Bildung von Oberflächenionen im Innern der Quelle zu verhindern.

7.1. Quellenmaterialien niedriger Austrittsarbeit

Es wurden Ionenquellen aus zwei verschiedenen Materialien niedriger Austrittsarbeit experimentell getestet. Mit $\phi_s = 1,0 \text{ eV}$ für eine mit Bariumoxid und Strontiumoxid beschichtete Wolframquelle ($\text{W}(\text{BaOSrO})$) und $\phi_s = 1,5 \text{ eV}$ für eine Quelle aus Gadoliniumhexaborit (GdB_6) liegen die Austrittsarbeiten dieser Quellen deutlich unter den Werten der konventionell eingesetzten Materialien ($\phi_s = 4,54 \text{ eV}$ für Wolfram bzw. $\phi_s = 4,19 \text{ eV}$ für Tantal). In zwei unabhängigen Meßläufen am off-line Massenseparator von ISOLDE und am Mainzer RISIKO Massenseparator wurden die Quellenprototypen eingehend charakterisiert und mit einer konventionellen Wolframquelle verglichen. Während mit der Wolfram-Ionenquelle eine Ionisationseffizienz von 13 % erzielt werden konnte, was auf dem Niveau der bei ISOLDE on-line erreichten Werte liegt, konnten mit den beiden Quellenprototypen ebenfalls akzeptable Ionisationseffizienzen von 9,5 % für $\text{W}(\text{BaOSrO})$ und 2,4 % für GdB_6 demonstriert werden. Die Selektivität der Ionenquellen niedriger Austrittsarbeit liegt dabei deutlich über den mit Wolfram erreichbaren Werten. Für $\text{W}(\text{BaOSrO})$ betrug das Verhältnis zwischen Laser- und Oberflächenionen bei der maximalen Arbeitstemperatur nahezu $3 \cdot 10^5$, für GdB_6 betrug es 70. Die Wolframionenquelle erreicht hier nur Werte von bestenfalls 7. Während die $\text{W}(\text{BaOSrO})$ -Quelle über den gesamten Meßzeitraum problemlos betrieben werden konnte, zeigte die GdB_6 -Quelle nach einer gewissen Zeit Alterungseffekte, die sich in einer deutlichen Verschlechterung der Selektivität noch unter das Niveau der Wolframquelle ausdrückten. Ergänzend wurde auch die Zeitstruktur der mit den Quellen erzeugten Ionenströme untersucht. $\text{W}(\text{BaOSrO})$ und Wolfram unterscheiden sich hier nur leicht und weisen eine ausgeprägte, kontinuierliche Komponente auf. Dies kann für Experimente, die auf einen gepulsten Ionenstrahl angewiesen sind, den Einsatz zusätzlicher Bunchersysteme erforderlich machen.

Die GdB₆ Ionenquelle erzeugt hingegen keinen kontinuierlichen Untergrund, die einzelnen Komponenten der Ionenpulse sind klar voneinander getrennt. Hier werden allerdings komplizierte Substrukturen beobachtet, die auf die von den anderen Quellen abweichende Geometrie der Ionisationsregion zurückzuführen sind.

Die GdB₆-Ionenquelle wurde in einem ersten on-line Testlauf, von dem in dieser Arbeit berichtet wird, erprobt. Für das bisher on-line nicht zugängliche Isotop ¹³⁹Nd konnte eine Produktionsrate von $1,5 \cdot 10^6 / \mu C$ erzielt werden. Die Produktionsraten der störenden Isobare ¹³⁹Pm und ¹³⁹Sm konnten durch den Einsatz der Ionenquelle deutlich reduziert werden. Weiterhin wurde das Produktionstarget, wie auf Basis der off-line Testläufe vermutet wurde, als störende Quelle für Isobare identifiziert. Eine optimierte Geometrie der Ionisationsregion, welche die Freisetzung der vom Target erzeugten Oberflächenionen reduzieren sollte, wurde im Rahmen dieser Arbeit vorgeschlagen.

7.2. Laserionenquelle und -falle LIST

Durch die Entwicklung eines neuen Prototypen der LIST konnte erstmals die Adaption an eine Target-Ionenquelleneinheit von ISOLDE realisiert werden. Die zulässige Obergrenze von maximal fünf unabhängigen Elektrodenpotentialen, die durch die technische Limitierung von fünf Vakuumdurchführungen bedingt wird, wurde mit diesem Prototypen eingehalten. Die Falle wurde in Kollaboration mit ISOLDE unter Verwendung von strahlenharten Materialien konstruiert und erstmalig am off-line Massenseparator von ISOLDE getestet. Die bei ISOLDE durchgeführten Tests demonstrieren insbesondere die Funktionsfähigkeit des Fallenprototyps unter realitätsnahen Bedingungen über einen Zeitraum von mehreren Tagen. Weiterhin konnte eine Charakterisierung der experimentellen Eigenschaften der LIST bei ISOLDE begonnen werden. Diese Charakterisierung wurde am RISIKO Massenseparator in Mainz fortgesetzt und abgeschlossen: Hier wurden wesentliche Parameter wie etwa die Ionisations- bzw. Nachweiseffizienz, die Selektivität oder die Zeitstruktur der von der LIST erzeugten Ionenpulse untersucht. Über theoretische Betrachtungen und Simulationsrechnungen konnte das Verständnis der erreichten Werte vertieft, sowie zugrunde liegende physikalische Parameter, etwa die optische Effizienz der Resonanzionisation oder die Wahrscheinlichkeit der Reneutralisation in der Atomstrahlquelle, abgeschätzt werden. Zusätzlich ist mithilfe von Simulationsrechnungen eine Aussage über unerwünschte, aber häufig nicht vermeidbare experimentelle Limitierungen der Leistungsfähigkeit der LIST möglich. Hierzu zählt insbesondere eine Verkippung der Atomstrahlquelle von der Sollachse, die zu großen Einbußen in der Ionisationseffizienz führt. Dieser Wert wurde durch Vergleich von experimentellen und theoretischen Daten mit etwa 6° abgeschätzt, gleichzeitig konnte eine Aussage über die mit der LIST bei optimalen Bedingungen maximal erreichbaren Spezifikationen gemacht werden. Die folgende Tabelle faßt die mit diesem Fallenprototypen gewonnen Ergebnisse zusammen und vergleicht

sie mit dem ursprünglich angestrebten Leistungsspektrum sowie dem Status zu Beginn der vorliegenden Arbeit:

Tabelle 7.1.: Vergleich des angestrebten Leistungsdaten der LIST mit dem Status zu Beginn und als Resultat dieser Arbeit.

	[Bla03]	[Sch06, Got07]	diese Arbeit
Selektivität	$\geq 10^6$	k.A.	$\geq 10^5$
Strahlemittanz			
transversal	$3 \pi \text{ mm} \cdot \text{mrad}$	$1,0 \pi \text{ mm} \cdot \text{mrad}$	$2,0 \pi \text{ mm} \cdot \text{mrad}$ (sim.)
longitudinal	$10 \text{ eV} \cdot \mu\text{s}$	k.A.	k.A.
Pulslänge	k.A.	$\geq 7\mu\text{s}$	$\leq 6\mu\text{s}$
Effizienz			
Resonanzionisation	$\geq 30 \%$	k.A.	$\approx 0,25$
Falle	$20 \% - 30 \%$	k.A.	$\approx 0,2$ bis ≈ 1 (sim.)
Nachweis	$6 \% - 9 \%$	$5,4 \cdot 10^{-4}$ (<i>ionguide</i>)	$\leq 1,4 \cdot 10^{-3}$ (selektiv)

Die transversale Emittanz der LIST konnte nur für frühere Fallenprototypen experimentell zu $1,0 \pi \text{ mm} \cdot \text{mrad}$ bestimmt werden. Für den in dieser Arbeit untersuchten Fallenprototypen stand kein Emittanzmeter zur Verfügung, sodaß hier auf Simulationsdaten zurückgegriffen werden mußte. Das Simulationsergebnis von $2,0 \pi \text{ mm} \cdot \text{mrad}$ für die transversale Emittanz ist konsistent mit den verfügbaren Daten und läßt vermuten, daß die Zielvorgabe von $3 \pi \text{ mm} \cdot \text{mrad}$ auch mit diesem Fallenprototypen übertroffen werden konnte, dies sogar ohne den ursprünglich vorgesehenen Einsatz eines Kühlgases. Eine exakte Bestimmung der longitudinalen Emittanz konnte aufgrund der fehlenden Möglichkeit einer direkten Messung der Energieverteilung im Ionenstrahl nicht erfolgen. Aus der Symmetrie der mit LIST vermessenen Massenpeaks kann aber abgeschätzt werden, daß eine Energieunschärfe maximal wenige eV betragen kann. Die Länge der von der LIST erzeugten Ionenpulse von ca. $6 \mu\text{s}$ läßt zusätzlich vermuten, daß auch für die longitudinale Emittanz die Zielvorgabe zumindest näherungsweise erreicht wurde. Weiterhin wurde demonstriert, daß Ströme von Oberflächenionen um mindestens fünf Größenordnungen unterdrückt werden können. Diese untere Grenze liegt bereits nahe an der angestrebten Unterdrückung von Oberflächenionen um sechs Größenordnungen. Die Abdeckung eines größeren dynamischen Bereichs war durch die begrenzte Empfindlichkeit des verwendeten Nachweissystems und der Limitierung zu noch größeren Strömen von Oberflächenionen ausgeschlossen. Größere Schwierigkeiten bereitet das Erreichen der ursprünglich angestrebten Ionisationseffizienz von 20% bis 30% . Zwar konnten im Rahmen dieser Arbeit frühere Werte um mehr als eine Größenordnung verbessert werden; dennoch liegt die erreichte Ionisations-

effizienz von $1,4 \cdot 10^{-3}$ immer noch deutlich unter den Erwartungen. Hier muß angemerkt werden, daß bei der Formulierung der Zielvorstellung zu optimistische Erwartungen an die Qualität des Atomstrahls und dessen Überlapp mit den Ionisationslasern aufgestellt wurden. Durch Simulationsrechnungen wurde in dieser Arbeit eine realistischere Obergrenze der maximal erreichbaren Ionisationseffizienz hergeleitet. Die Ergebnisse dieser Simulationsrechnungen zeigen insbesondere eine starke Abhängigkeit der Ionisationseffizienz von der optischen Ionisationseffizienz, von der Wahrscheinlichkeit zur Reneutralisation von Resonanzionen im Innern der Atomstrahlquelle und von der mechanischen Stabilität und Geometrie der Atomstrahlquelle. Die Simulation von Atomtrajektorien im Innern der Atomstrahlquelle und im freien Atomstrahl wurde mit ionenoptischen Rechnungen kombiniert. Hierdurch konnten weitere Verluste, etwa bei der Transmission der Resonanzionen durch die LIST Falle abgeschätzt werden. Zusätzlich bieten diese Simulationen die Möglichkeit, die Zeitstrukturen der Ionenpulse theoretisch zu bestimmen. Aus einem Vergleich dieser Daten mit experimentellen Ergebnissen konnte eine Verkippung der Atomstrahlquelle im Experiment um etwa 6° bestimmt werden. Diese Verkippung wird sich konstruktionsbedingt zwischen verschiedenen Atomstrahlquellen unterscheiden und in der Größenordnung des gemessenen Wertes liegen. Folgt man dem in dieser Arbeit entwickelten theoretischen Modell, so sind mit den momentan verfügbaren Laserleistungen und Quellengeometrien Ionisationseffizienzen mit der LIST von maximal 3 % erreichbar. Das Modell zeigt eine große Abhängigkeit der Ionisationseffizienz von der Wahrscheinlichkeit, daß im Innern der Atomstrahlquelle erzeugte Resonanzionen reneutralisieren. Findet keine Reneutralisation statt, ist ein im Innern der Atomstrahlquelle erzeugtes Ion für den Nachweis verloren, da es das Potential der Repellerelektrode nicht überwinden kann. Experimentell konnte diese Wahrscheinlichkeit der Reneutralisation durch die Polarität der Quelle des Heizstromes manipuliert werden. Im Normalfall führt das aus dem Spannungsabfall entlang der Atomstrahlquelle abfallende, elektrische Driftfeld zur Extraktion von Ionen. Kehrt man die Polarität um, werden Ionen in die entgegengesetzte Richtung beschleunigt, wodurch die Wahrscheinlichkeit, daß sie mit einer Wand der Atomstrahlquelle kollidieren und neutralisiert werden, stark ansteigt. Aus den mit normal und umgekehrt gepolter Atomstrahlquelle gewonnenen Werten der Ionisationseffizienz läßt sich mithilfe der Simulationsrechnungen eine Steigerung der Reneutralisationswahrscheinlichkeit von etwa 20 % auf fast 100 % ableiten. Einschränkend muß hier gesagt werden, daß die dieser Abschätzung zugrunde liegende Datenbasis verhältnismäßig unsicher ist. Die Resultate einzelner Messungen zur Bestimmung der Ionisationseffizienz unterliegen häufig starken Schwankungen und die optische Ionisationseffizienz ist ebenfalls nicht exakt bekannt. Um präzisere Aussagen zu gewinnen ist es einerseits notwendig, die Ionisationseffizienz mit größerer Genauigkeit, etwa als Mittelwert einer Reihe von zumindest 10 oder mehr Einzelmessungen, zu ermitteln. Dies ist aufgrund des hohen Zeit- und Materialaufwandes für jede Einzelmessung nur schwer möglich. Weiterhin sollte die optische Ionisationseffizienz separat bestimmt werden. Hier-

zu bietet sich beispielsweise ein *crossed-beam* Aufbau, in dem die Ionisationslaser senkrecht zum Atomstrahl eingestrahlt werden, an.

Problematisch an dem Ansatz, die Ionisationseffizienz durch Umkehren der Polarität des Heizstroms zu steigern, ist die Tatsache, daß die Zeit, die ein Atom bis zum Verlassen der Atomstrahlquelle benötigt, sicherlich steigt. Dies stellt ein mögliches Hindernis für on-line Experimente an kurzlebigen Nukliden kann dar. Eine Bestimmung der Verweildauer eines Atoms in der Quelle ist off-line nicht möglich - on-line erzeugte, kurzlebige Nuklide bieten hier aber einen experimentellen Zugang. Aufgrund des möglicherweise großen Einfluß auf die Ionisationseffizienz ist eine entsprechende Untersuchung sehr wünschenswert.

Eine alternative Möglichkeit, die Reneutralisation von in der Atomstrahlquelle erzeugten Resonanzionen zu verstärken, ist der Einsatz von Caesium. In einem Experiment zur Erzeugung negativer Oberflächenionen in Ionenquellen mit niedriger Austrittsarbeit (vgl. auch Kapitel 4 und [Men08]) wurde dieser Ansatz bereits erprobt. Durch eine zusätzliche Öffnung können Caesiumatome und -ionen aus einem separaten Reservoir in den Innenraum der Atomstrahlquelle gelangen. Das niedrige Ionisationspotential von Caesium führt zu starker Oberflächenionisation und einem großen Überschuß positiver Ladungen im Innern der Quelle. Dies schwächt das thermische Plasma und erhöht die Wahrscheinlichkeit einer durch Wandstöße verursachten Reneutralisation von Resonanzionen. Der Vorteil gegenüber dem zuvor genannten Ansatz ist, daß hier die Verweildauer eines Atoms in der Quelle vermutlich nicht signifikant erhöht wird. Dieser Ansatz sollte daher in weiterführenden off-line Experimenten untersucht werden.

Aktuell wird die LIST im gegenwärtigen Entwicklungsstand auf ihren ersten on-line Einsatz bei ISOLDE adaptiert. Hierzu wird der dortige GPS-Massenseparator für die Aufnahme eines eigens für den on-line Einsatz entwickelten RF-Transformators vorbereitet und eine in der mechanischen Ausführung leicht überarbeitete Version der LIST in eine Target-Ionenquelleneinheit montiert. Die erste on-line Strahlzeit hat zum Ziel ^{62}Ga - und ^{62}Zn -Ionenstrahlen aus einem Tantalfolientarget mit ausreichender Reinheit zu produzieren, was bislang aufgrund von Kontaminationen mit Titanoxidionen nicht möglich war. An den Nukliden soll eine Präzisionsmassenbestimmung mit ISOLTRAP durchgeführt werden, was Aussagen über die Unitarität der CKM-Matrix und die Validität der CVC-Hypothese erlaubt [Sch07]. Entsprechende Messungen wurden zwischenzeitlich mit JYFLTRAP in Jyväskylä, Finnland durchgeführt [Ero06], die Ergebnisse von ISOLTRAP stellen also insbesondere eine Verifikation und Präzisierung dieser Ergebnisse und eine Demonstration des Funktionsprinzips der LIST dar.

8. Ultrapurenanalyse an Technetium

Die Optimierung der zur Resonanzionisation eingesetzten Ionisationskavität ermöglichte eine deutliche Verbesserung der mit Laserionenquellen erreichbaren Ionisationseffizienz. In Vorstudien an einer Tantal-Ionisationskavität konnte eine bisher unerreichte Ionisationseffizienz für Gallium von 67,3 % demonstriert werden. Durch den Vergleich mit der Ionisationseffizienz einer konventionellen Ionenquelle sowie der LIST konnte eine Abschätzung der optischen Effizienz der Resonanzionisation, sowie der Wahrscheinlichkeit zur Reneutralisation von Resonanzionen im Innern der Ionisationskavität vorgenommen werden. An dieser Stelle wäre es wünschenswert, die hier durchgeführten Messungen durch weitere Untersuchungen zu ergänzen, um genauere und konsistentere Aussagen zu ermöglichen. Dies betrifft insbesondere die Bestimmung der Ionisationseffizienz mit deutlich besserer Statistik für verschiedene Längen der Ionisationskavität, aber auch die Untersuchung des Sättigungsverhaltens im Ionisationsschritt. Auch wäre die Ausweitung der Untersuchung auf andere Testelemente zusätzlich zu Gallium sinnvoll.

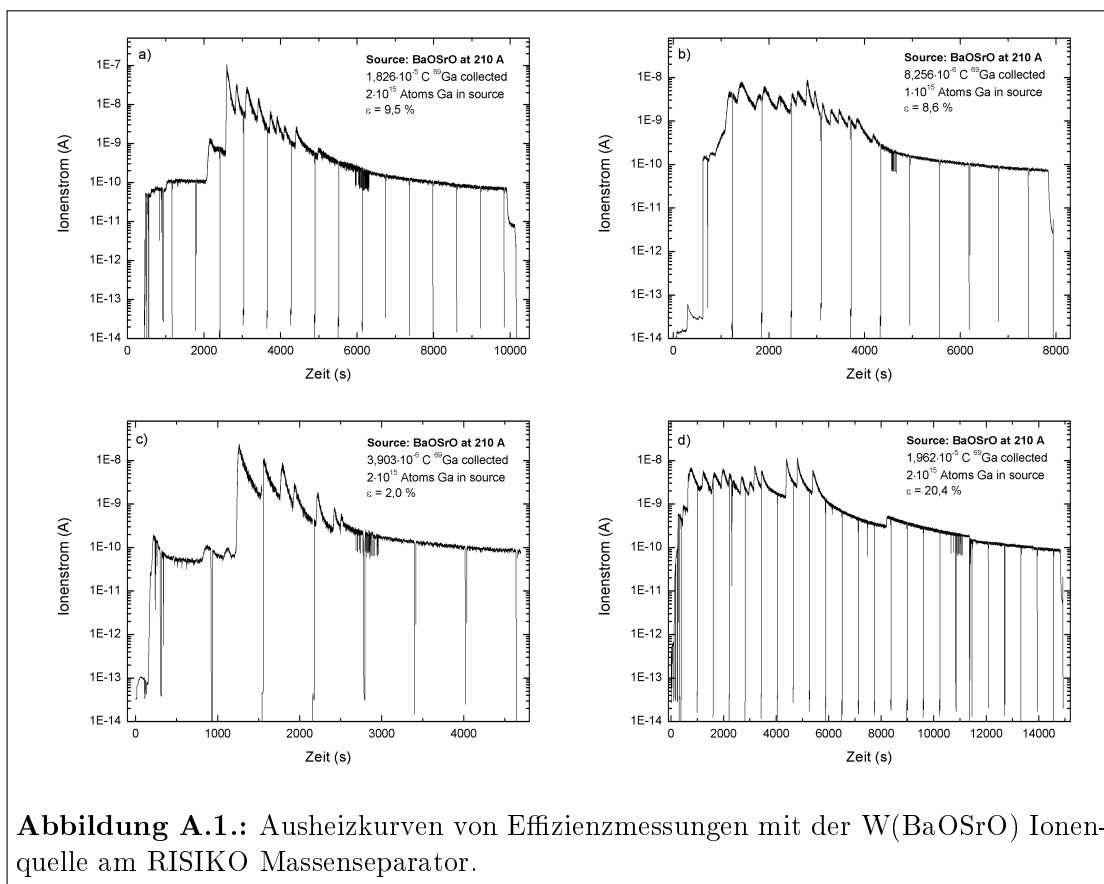
Durch die optimierte Ionenquelle konnte eine sehr gute Ionisationseffizienz für ^{99g}Tc erreicht werden und es wurde die Möglichkeit zur Ultrapurenbestimmung dieses Isotops mit einer Nachweisgrenze von weniger als 10^6 Atomen demonstriert. Basierend auf den Vorstudien an Gallium wurde eine Ionisationskavität aus Graphit entwickelt. Zusätzliche Modifikationen der Quelle ermöglichten es, den durch Oberflächenionisation erzeugten Untergrund zu reduzieren, sowie Platin als geeignetes Trägermaterial zum Aufbringen der Probenlösung zu identifizieren. Mit dieser Ionenquelle konnte nach der Auswahl eines geeigneten Anregungsschemas eine Ionisationseffizienz für ^{99g}Tc von mehr als 3 % reproduzierbar erreicht werden. Mit einer Technetiumprobe von 10^9 Atomen wurde eine Nachweisgrenze von ca. $7 \cdot 10^5$ Atomen demonstriert. Dieser Wert wurde durch das Auftreten eines schwerwiegenden technischen Defektes während der Messung begrenzt. Aus dem Verlauf der Ausheizkurven zuvor durchgeführter Messungen kann optimistisch eine theoretisch mögliche Nachweisgrenze von etwa $2 \cdot 10^5$ Atomen extrapoliert werden. Die gepulste Zeitstruktur des Resonanzionensignals erlaubt es, die Nachweisgrenze durch ein Gate-Signal zusätzlich zu reduzieren. Entsprechende Untersuchungen lassen bei einem optimal gewählten Gate Ionisationseffizienzen von $1 \cdot 10^5$ Atomen erwarten. Bei idealen Bedingungen und weiterer Optimierung des Verfahrens besteht eine Perspektive, Nachweisgrenzen unterhalb 10^5 Atomen zu erreichen.

Zur Bestimmung von Proben mit unbekanntem Gehalt an ^{99g}Tc sind weitere Entwicklungsschritte notwendig. Hier ist beispielsweise die Zugabe eines Technetium-Tracers mit bekannter Probengröße erforderlich. In früheren Arbeiten hat sich

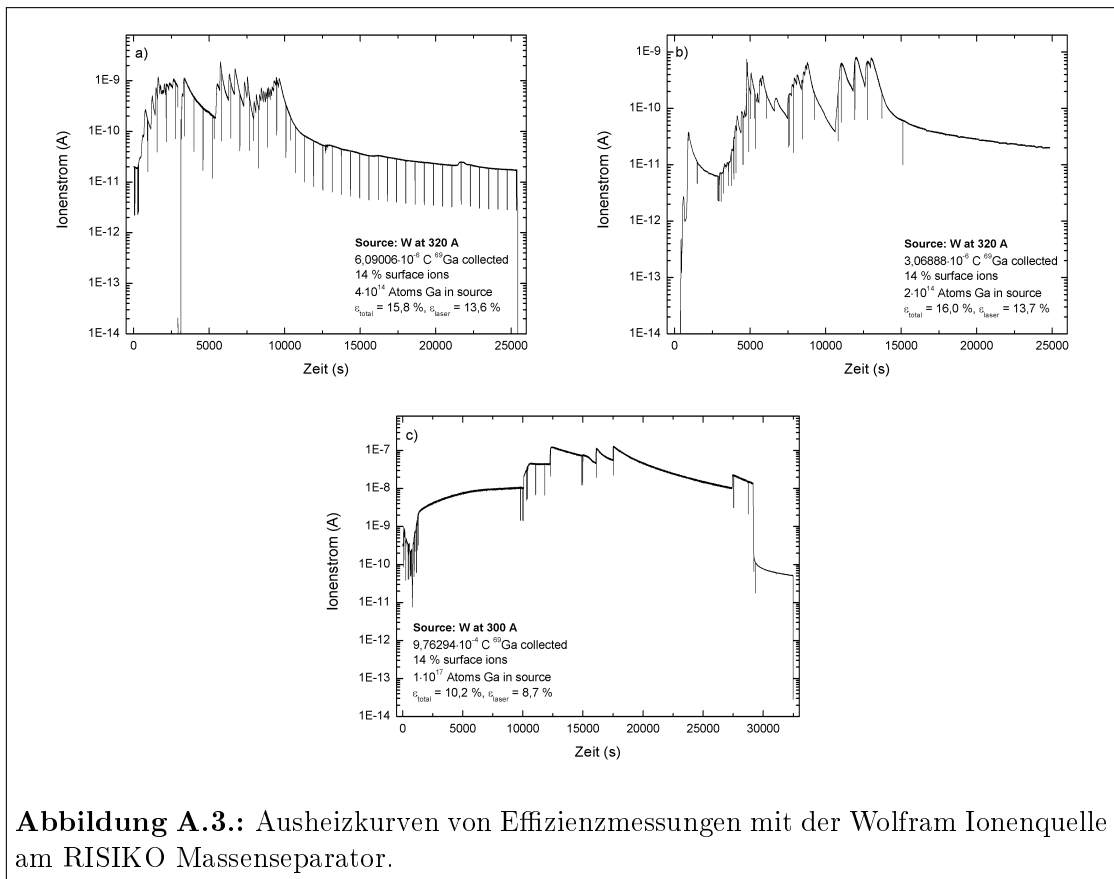
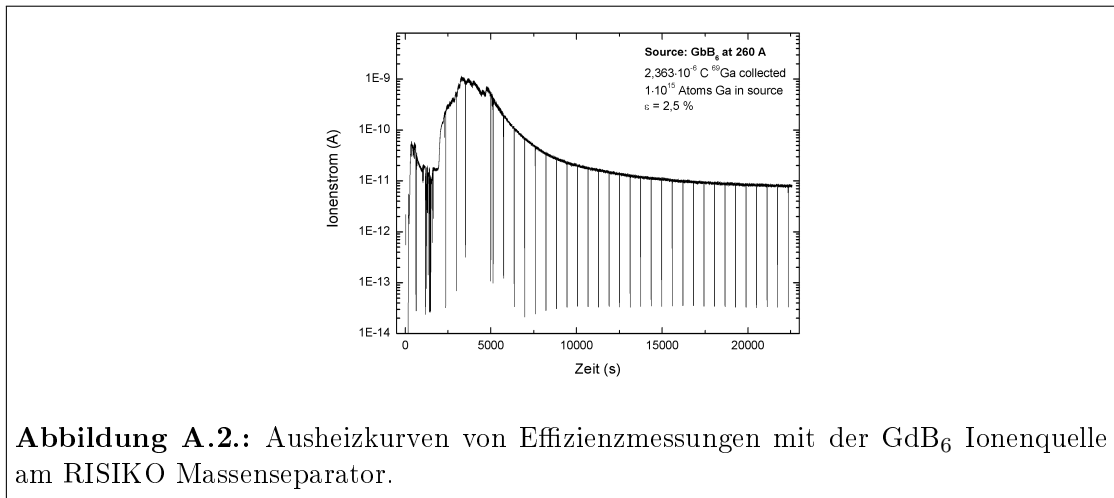
als Tracer das β -aktive Isotop ^{95}Tc ($T_{1/2} = 20 \text{ h}$ bzw. $T_{1/2} = 60 \text{ d}$ für einen isomeren Zustand) bewährt. Für das in dieser Arbeit angewandte Ionisationsschema sind keine Daten zur Isotopieverschiebung der einzelnen Anregungsschritte bekannt, sodaß hier zunächst spektroskopische Messungen durchgeführt werden müssen. Zusätzlich sind weitere Untersuchungen des zu erwartenden Untergrundes an Isobaren und Ausläufern starker Nachbarmassen erforderlich. In diesem Zusammenhang ist auch eine Fortsetzung der Quellenoptimierung sinnvoll, der Schwerpunkt sollte dabei auf der weiteren Reduzierung des Temperaturgradienten entlang der Quellenoberfläche liegen. Metallische Komponenten der Ionenquelle, insbesondere die Stromzuführung im Bereich der Extraktionsöffnung sollten zur Vermeidung von Kontaminationen durch entsprechend angepasste Graphitelemente ersetzt werden. Weiterhin sollte die Suche nach geeigneten Trägermaterialien, beispielsweise Graphitfolien, fortgesetzt werden. Der Einsatz eines Multikollektornachweises für den Nachweis von Spuren- und Tracerisotop würde zu einer optimalen Nachweisgrenze und zu einer größeren Genauigkeit der Messungen führen. Für die Ultrapurenbestimmung von Umweltproben oder auch von synthetischen Proben ist eine chemische Vorbereitung der Proben erforderlich. Erfahrungen hierzu sind aus den früheren, am Institut für Kernchemie der Universität Mainz durchgeführten Arbeiten prinzipiell vorhanden und müssen zur erfolgreichen Etablierung einer Bestimmungsmethode für ^{99g}Tc weiter vertieft werden.

Teil V.
Anhang

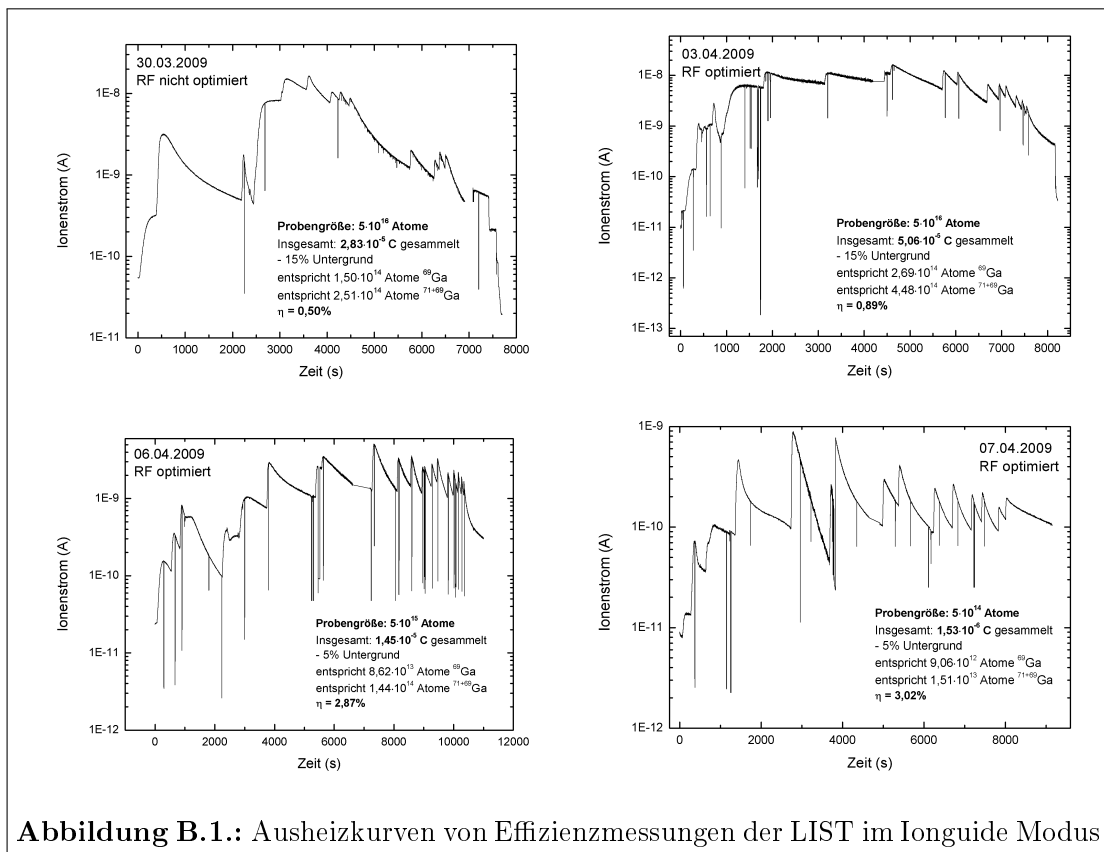
A. Zusätzliche Graphen zu Kapitel 4



8.0. Ultrapurenalyse an Technetium



B. Zusätzliches Material zu Kapitel 5



8.0. Ultrapurenalyse an Technetium

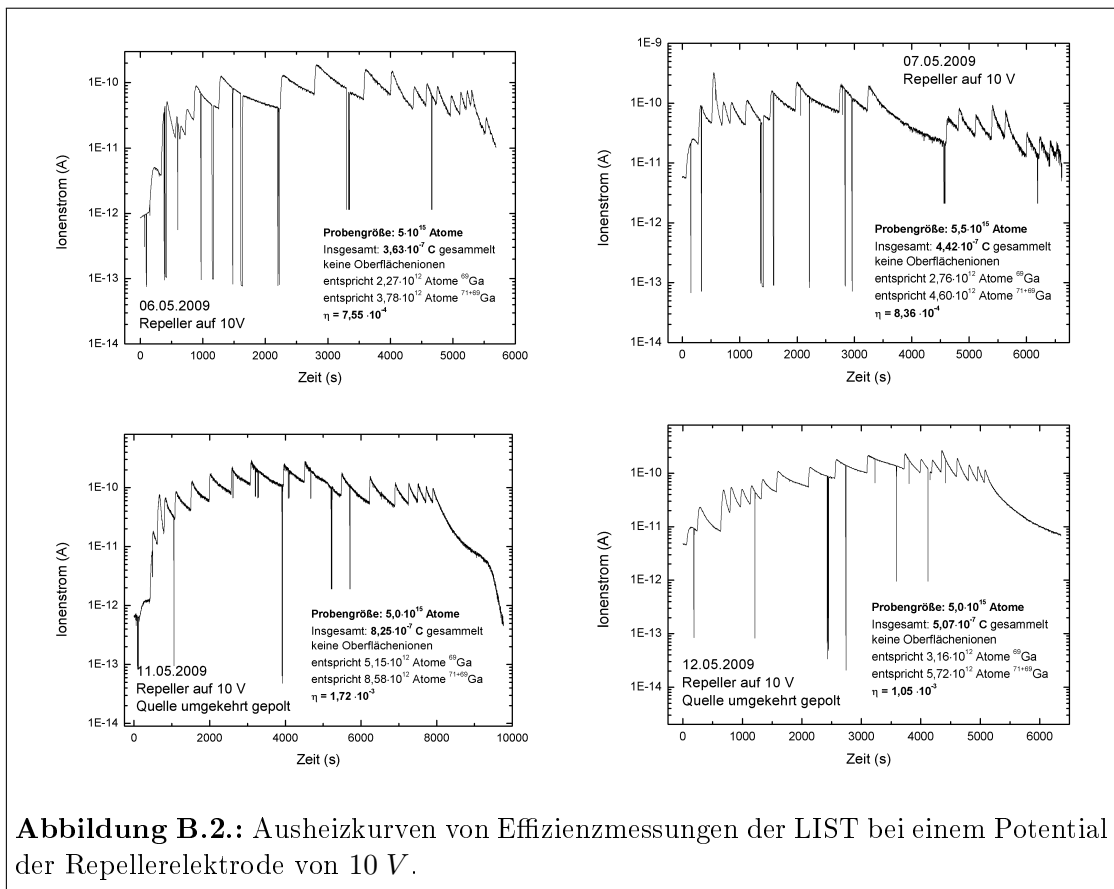


Abbildung B.2.: Ausheizkurven von Effizienzmessungen der LIST bei einem Potential der Repellerelektrode von 10 V.

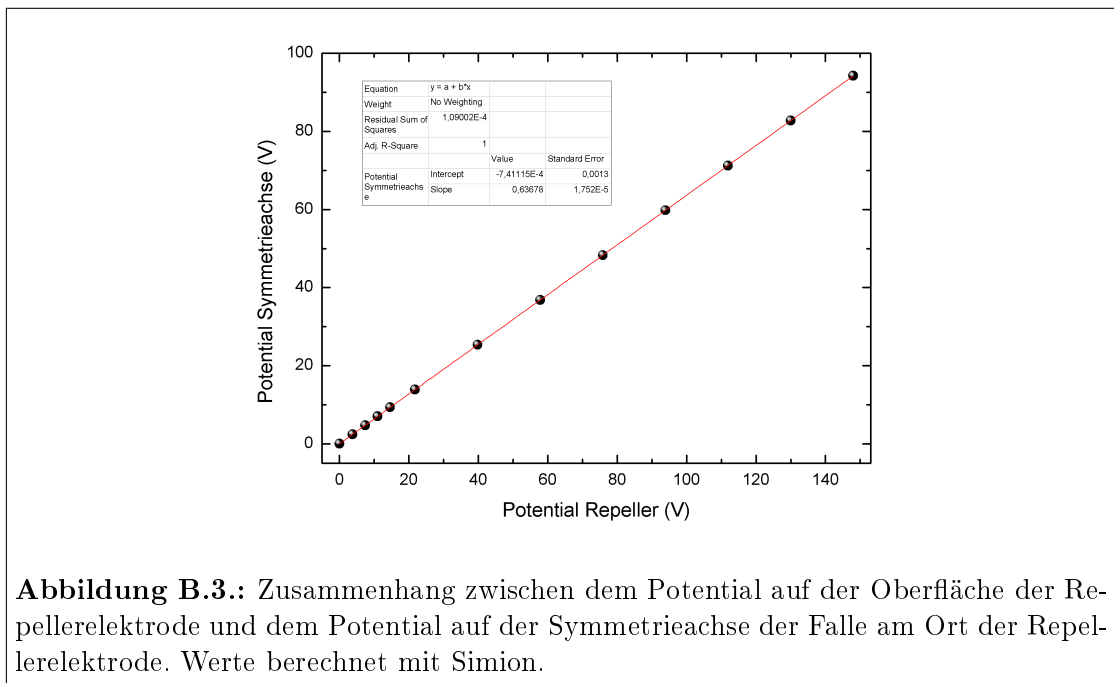
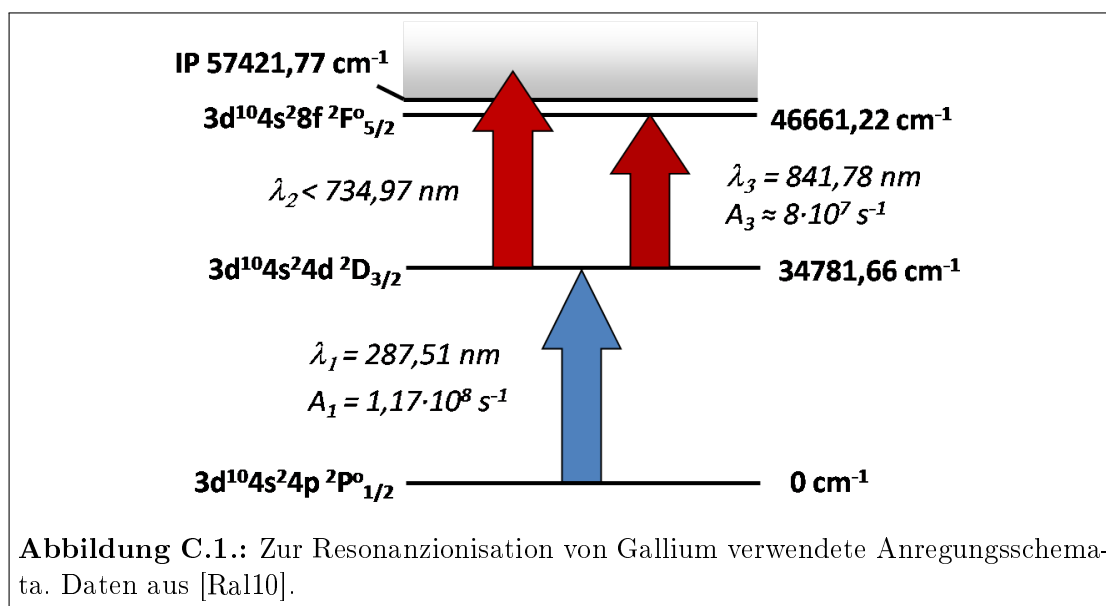


Abbildung B.3.: Zusammenhang zwischen dem Potential auf der Oberfläche der Repellerelektrode und dem Potential auf der Symmetrieachse der Falle am Ort der Repellerelektrode. Werte berechnet mit Simion.

C. Alternatives Anregungsschema für Gallium

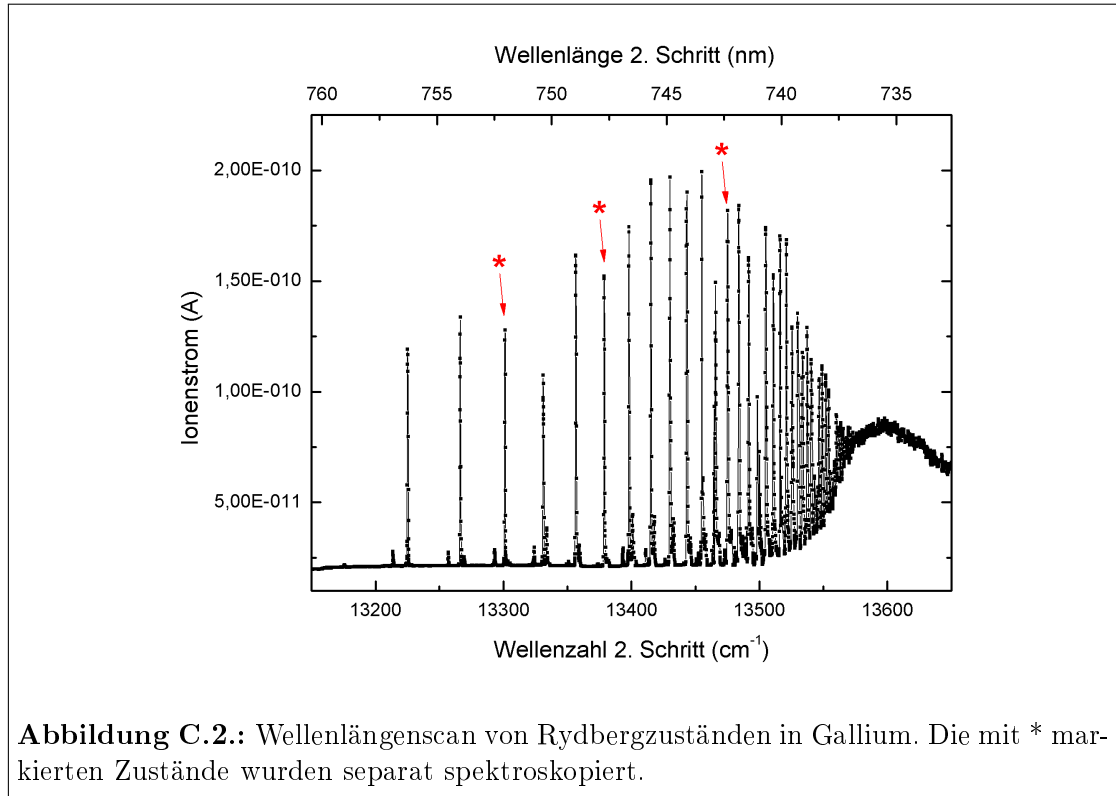
C.1. Anregungsschema



Ergänzend zum im Rahmen dieser Arbeit üblicherweise verwendeten, einfach resonanten Anregungsschema für die Resonanzionisation von Gallium wurden verschiedene, zweifach resonante Anregungsschema mit einem nahe dem Ionisationspotential liegenden zweiten angeregten Zustand untersucht. Der zweite angeregte Zustand liegt bereits relativ nahe am Ionisationspotential, sodaß aus diesem Zustand heraus neben der nichtresonanten Photoionisation durch die Laserstrahlung auch andere Ionisationsprozesse, etwa die Schwarzkörperstrahlung der Quelle oder Kollisionen, eine Rolle spielen sollten. Abbildung C.1 zeigt ein solches Anregungsschema. Unter Verwendung des Ti:Saphir-Lasers mit Gitterresonator wurden auch höher liegende Rydbergzustände spektroskopiert, die Resultate sind in Abbildung C.2, dargestellt. Es wurde die Ionisation aus einzelnen, in der Abbildung markierten Zuständen mit der Ionisation aus dem tiefer liegenden Zustand verglichen. Es konnte in der erreichbaren Signalintensität kein signifikanter Unterschied festgestellt werden, daher sind auch für die Ionisationseffizienz ähnliche Werte zu erwarten. Da die zum Erreichen des tiefer liegenden Zustandes benötigten Wellenlängen aus technischen Gründen einfacher zu erzeugen waren, wurde dieser Zustand anstelle höher liegender Rydbergzustände ausgewählt. Aus der Auswertung der zum Ionisationspotential konvergierenden Zustände könnte mithilfe von Formel 2.30 das Ionisationspotential von Gallium bestimmt werden. Da das Ionisationspotential

C.2. Sättigungsmessung und Linienform

bereits mit hoher Genauigkeit bestimmt wurde ($E_{IP} = 48387,634 \text{ cm}^{-1}$ [Ral10]) und mit der im Experiment erreichbaren Präzision eine Verbesserung des Wertes ausgeschlossen ist, wurde auf eine diesbezügliche Auswertung verzichtet.



C.2. Sättigungsmessung und Linienform

Für das in Abbildung C.1 dargestellte, zweifach resonante Anregungsschema wurde eine Sättigungsmessung durchgeführt. Abbildung C.3 zeigt die Abhängigkeit des Signal-zu-Untergrund Verhältnisses von den Leistungen der Laser für den ersten und zweiten Anregungsschritt. Für den im zweiten Anregungsschritt eingesetzten Laser wird aufgrund der hohen Laserleistung ein entsprechender Beitrag zur nichtresonanten Ionisation aus dem angeregten Zustand heraus erwartet. Dieser Effekt sollte sich im Verlauf der Sättigungskurve durch einen deutlich ausgeprägten, linearen Anteil ausdrücken (vgl. hierzu auch Abbildung 6.2). Dieser erwartete, lineare Anteil kann nicht beobachtet werden und der Übergang kann vollständig gesättigt werden. Ein gewisser, sättigender Verlauf war aufgrund der Sättigung des Übergangs in den zweiten angeregten Zustand zu erwarten. Das gänzliche Fehlen eines linearen Anteils, der die nichtresonante Ionisation berücksichtigen sollte, ist allerdings verwunderlich.

Eine mögliche Erklärung wäre das Auftreten eines anderen, dominierenden Ionisationsmechanismus, der wesentlich effizienter als die nichtresonante, optische

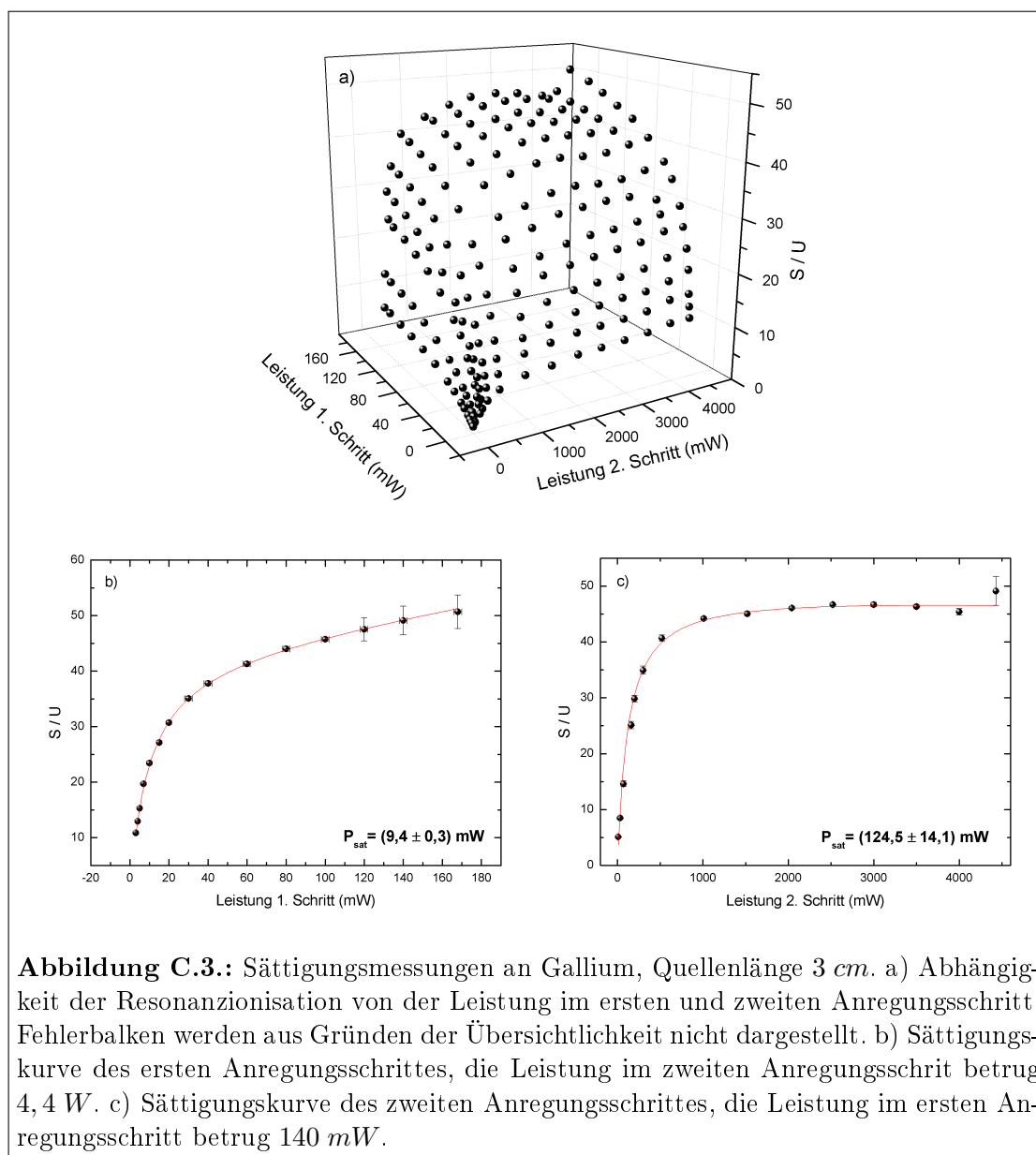


Abbildung C.3.: Sättigungsmessungen an Gallium, Quellenlänge 3 cm . a) Abhängigkeit der Resonanzionisation von der Leistung im ersten und zweiten Anregungsschritt. Fehlerbalken werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. b) Sättigungskurve des ersten Anregungsschrittes, die Leistung im zweiten Anregungsschritt betrug $4,4 \text{ W}$. c) Sättigungskurve des zweiten Anregungsschrittes, die Leistung im ersten Anregungsschritt betrug 140 mW .

Ionisation ist. Diese Annahme wird insbesondere durch den geringen Abstand des zweiten angeregten Zustandes vom Ionisationslimit unterstützt. Allerdings müßte die Ionisationseffizienz in diesem Anregungsschema deutlich über den mit einem einfach resonanten Ionisationsschema erreichten Wert liegen. Dies ist, wie im folgenden Abschnitt erläutert wird, jedoch nicht der Fall. Eine umfassendere, theoretische und experimentelle Untersuchung dieses Effektes ist zum detaillierten Verständnis der Mechanismen der Resonanzionisation sicherlich wünschenswert. Aufgrund der beschränkten Zeitvorgabe war dies im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht realisierbar. Ansätze für eine weiterführende, theoretische Herangehensweise der zugrundeliegenden Atomphysik finden sich beispielsweise in [Rae10].

Abbildung C.4 zeigt einige repräsentative Wellenlängenscans der verschiedenen zweiten Anregungsschritte bei unterschiedlichen Leistungen des gescaanten Lasers. Bei den drei höher liegenden Rydbergzuständen ist eine asymmetrische Verbreiterung der Linie zu erkennen. Nach der Literatur konvergieren insgesamt fünf verschiedene Rydbergserien, die $2P_{3/2}^o$ und $2P_{5/2}^o$ Serien, sowie die durch die Verletzung der Paritätsregel aus dem ersten angeregten Zustand prinzipiell nicht erreichbaren $2S_{1/2}$, $2D_{3/2}$, $2D_{5/2}$ Serien [Ral10]. Die einzelnen, erreichbaren Niveaus liegen nahe am Ionisationspotential sehr dicht, sodaß die einzelnen Linien häufig nicht aufgelöst werden können, was sich in asymmetrischen Linienformen ausdrückt. Interessant ist das Verhalten des etwas tiefer liegende Niveaus, für das auch die gezeigten Sättigungsmessungen aufgenommen wurden. Hier zeigt sich deutlich eine von der Laserleistung abhängige Aufspaltung der Linie. Bei maximaler Laserleistung ist eine adäquate Beschreibung der Linienform nur noch mithilfe von mindestens drei unabhängigen Gaußfunktionen möglich. In der Literatur liegen bei $46661,22 \text{ cm}^{-1}$ sowohl das $2F_{5/2}^o$, als auch das $2F_{7/2}^o$ Niveau. Hier handelt es sich also vermutlich um eine durch das Laserfeld induzierte Verschiebung der Linien. Ob zusätzlich eine Aufspaltung der einzelnen Linien stattfindet, kann anhand der experimentellen Daten nicht eindeutig geklärt werden. Eine Untersuchung, beispielsweise durch zweidimensionale Wellenlängenscans für beide Anregungsschritte könnte möglicherweise eine Interpretation erlauben. Aufgrund des hohen Zeitaufwandes für eine derartige Messung wurde die Untersuchung hier allerdings nicht fortgesetzt.

C.3. Ionisationseffizienz

Das in Abbildung C.1 dargestellte, zweifach resonanten Anregungsschema stellt eine alternative zum üblicherweise eingesetzten, einfach resonanten Anregungsschema dar. Aus diesem Grund wurden Effizienzmessungen durchgeführt, um beide Schemata direkt vergleichen zu können. Für das zweifach resonante Anregungsschema ergab sich mit einer 6 cm langen Tantalionenquelle eine Ionisationseffizienz von durchschnittlich 31% , was deutlich unter der Ionisationseffizienz des einfach resonanten Anregungsschemas von durchschnittlich 67% liegt. Die höher liegenden Rydbergniveaus wurden direkt durch vergleich des maximal erreichbaren Ionenstroms verglichen. Hier konnte keine signifikante Steigerung des Ionenstroms beobachtet werden, sodaß ebenfalls mit einer vergleichsweise niedrigeren Ionisationseffizienz gerechnet werden muß. Der Einsatz eines zweifach resonanten Anregungsschemas für Gallium wurde daher im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

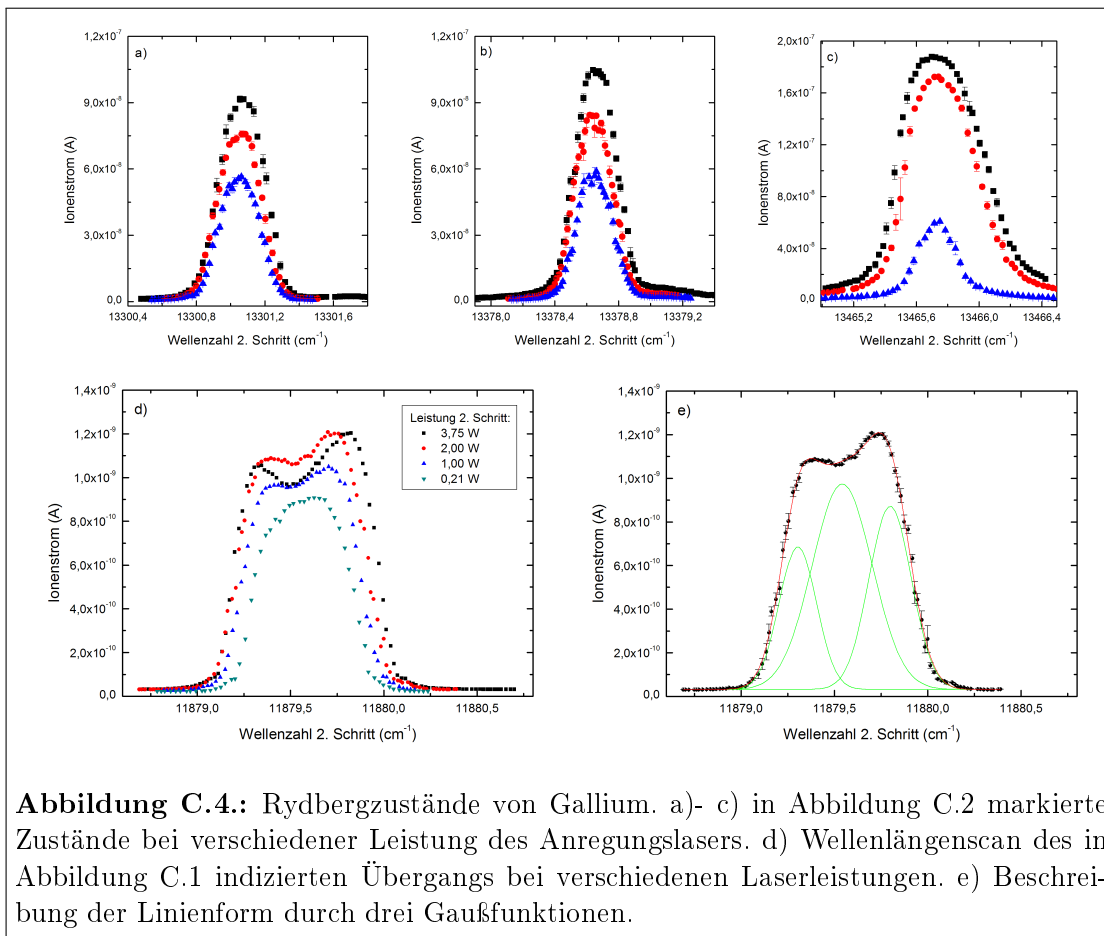
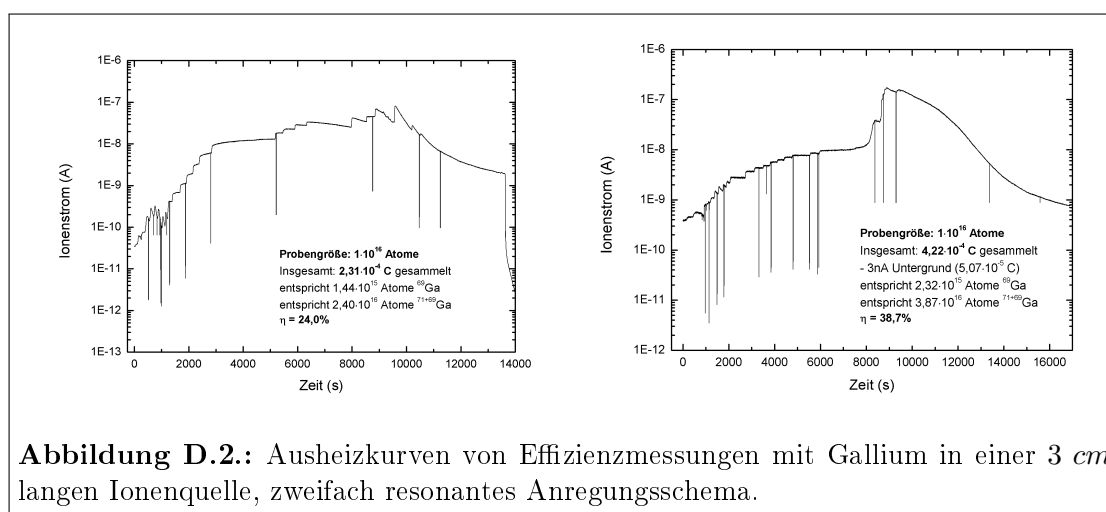
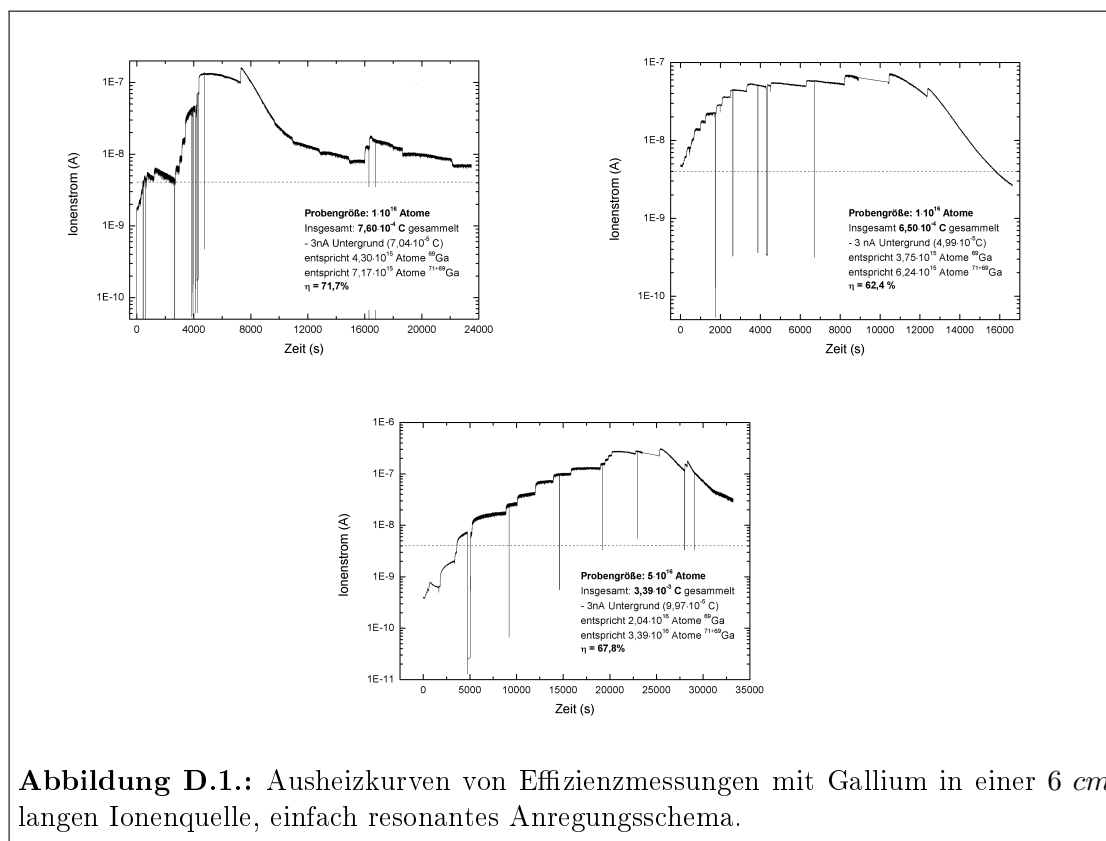


Abbildung C.4.: Rydbergzustände von Gallium. a)- c) in Abbildung C.2 markierte Zustände bei verschiedener Leistung des Anregungslasers. d) Wellenlängenscan des in Abbildung C.1 indizierten Übergangs bei verschiedenen Laserleistungen. e) Beschreibung der Linienform durch drei Gaußfunktionen.

D. Zusätzliche Graphen zu Kapitel 6



Literaturverzeichnis

- [Abd02] A. Abdelouas, M. Fattahi, B. Grambow, L. Vichot, E. Gautier. *Precipitation of technetium by subsurface sulfate-reducing bacteria*. Radiochim. Acta, 90(9-11) 773–777, 2002.
- [AJ75] L. Armstrong Jr, B. Beers, S. Feneuille. *Resonant multiphoton ionization via the Fano autoionization formalism*. Phys. Rev. A, 12(5) 1903–1910, 1975.
- [AL08] I. Alliot Llorens, P. Deniard, E. Gautron, A. Olicard, M. Fattahi, S. Jobic, B. Grambow. *Structural investigation of coprecipitation of technetium-99 with iron phases*. Radiochim. Acta, 96(9-11) 569–574, 2008.
- [Alb94] F. Albus. *Resonanzionisationsmassenspektroskopie an Technetium und Plutonium mit einer Laserionenquelle*. Dissertation, Universität Mainz, 1994.
- [Alh96] R. Alheit, T. Gudjons, S. Kleineidam, G. Werth. *Some observations on higher-order non-linear resonances in a Paul trap*. Rapid Commun. Mass Sp., 10(5) 583–590, 1996.
- [Alh04] R. Alheit. *Speicherung und laserinduzierte Photodissoziation von H_2^+ in einer Paul-Falle*. Dissertation, Universität Mainz, 2004.
- [Art83] L. Artsimowitsch, R. Sagdejew. *Plasmaphysik für Physiker*. BG Teubner, 1983.
- [Art03] R. Artinger, G. Buckau, P. Zeh, K. Geraedts, J. Vancluysen, A. Maes, J. Kim. *Humic colloid mediated transport of tetravalent actinides and technetium*. Radiochimica Acta/International journal for chemical aspects of nuclear science and technology, 91(12) 743–750, 2003.
- [Ben02] D. Bender. *Optimierung einer Atomstrahlquelle für die Lasermassenspektrometrie mit einem Quadrupolmassenspektrometer zur Ultrapurenalyse von Plutonium*. Diplomarbeit, Universität Mainz, 2002.
- [Bla00] K. Blaum. *Resonante Laserionisations-Massenspektrometrie an Gadolinium zur Isotopenhäufigkeitsanalyse mit geringsten Mengen*. Dissertation, Universität Mainz, 2000.
- [Bla03] K. Blaum, C. Geppert, H. Kluge, M. Mukherjee, S. Schwarz, K. Wendt. *A novel scheme for a highly selective laser ion source*. Nucl. Instrum. Methods B, 204 331–335, 2003.

- [Bol06] G. Bollen, D. Davies, M. Facina, J. Huikari, E. Kwan, P. Lofy, D. Morrissey, A. Prinke, R. Ringle, J. Savory, et al. *Experiments with Thermalized Rare Isotope Beams from Projectile Fragmentation: A Precision Mass Measurement of the Superallowed β Emitter ^{38}Ca* . Phys. Rev. Lett., 96(15) 152501, 2006.
- [Bro68] K. Brown. *A first- and second-order matrix theory for the design of beam transport systems and charged particle spectrometers*. Stanford Univ., Calif, 1968.
- [Bur06] I. Burke, C. Boothman, J. Lloyd, F. Livens, J. Charnock, J. McBeth, R. Mortimer, K. Morris. *Reoxidation behavior of technetium, iron, and sulfur in estuarine sediments*. Environ. Sci. Technol., 40(10) 3529–3535, 2006.
- [Bus07] B. Bushaw, S. Raeder, S. Ziegler, K. Wendt. *Triple-resonance autoionization of uranium optimized for diode laser excitation*. Spectrochim. Acta B, 62(5) 485–491, 2007.
- [Cla30] P. Clausing. *Über die Strahlformung bei der Molekularströmung*. Z. Phys., 66(7) 471–476, 1930.
- [Dah00] D. Dahl. *SIMION for the personal computer in reflection*. Int. J. Mass Spectrom., 200(1-3) 3–25, 2000.
- [Daw69] P. Dawson, N. Whetten. *Non-linear resonances in quadrupole mass spectrometers due to imperfect fields II. The quadrupole mass filter and the monopole mass spectrometer*. Int. J. Mass Spectrom., 3(1-2) 1–12, 1969.
- [Daw84a] P. Dawson, Y. Bingqi. *The second stability region of the quadrupole mass filter. I. Ion optical properties*. Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., 56(1) 25–39, 1984.
- [Daw84b] P. Dawson, Y. Bingqi. *The second stability region of the quadrupole mass filter. II. Experimental results*. Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., 56(1) 41–50, 1984.
- [Daw95] P. Dawson. *Quadrupole mass spectrometry and its applications*. Springer, 1995.
- [Deh67] H. Dehmelt. *Radiofrequency spectroscopy of stored ions I: Storage*. Adv. At. Mol. Phys, 3 53–73, 1967.
- [Dem00] W. Demtröder. *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*. Springer, 2000.

- [Erd08] N. Erdmann, G. Passler, N. Trautmann, K. Wendt. *Resonance ionization mass spectrometry for trace analysis of long-lived radionuclides*. Radioact. Environm., 11 331–354, 2008.
- [Ero06] T. Eronen, V. Elomaa, U. Hager, J. Hakala, A. Jokinen, A. Kankainen, I. Moore, H. Penttilä, S. Rahaman, S. Rinta-Antila, et al. *Q-value of the superallowed β decay of ^{62}Ga* . Phys. Lett. B, 636(3-4) 191–196, 2006.
- [Fan61] U. Fano. *Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts*. Phys. Rev., 124(6) 1866–1878, 1961.
- [Fed09] V. Fedosseev, T. Stora. *TISD/RILIS report - Nd beams ionized by RILIS in GdB_6 cavities*. interner Bericht, 2009.
- [Fie08] S. Fies. *Entwicklung einer direkten Flüssigprobeneinbringung für den lasermassenspektrometrischen Nachweis von Uranisotopen*. Diplomarbeit, Universität Mainz, 2008.
- [Frå08] H. Frånberg, P. Delahaye, J. Billowes, K. Blaum, R. Catherall, F. Duval, O. Gianfrancesco, T. Giles, A. Jokinen, M. Lindroos, et al. *Off-line commissioning of the ISOLDE cooler*. Nucl. Instrum. Methods B, 266(19-20) 4502–4504, 2008.
- [Fuj06] K. Fujimoto, T. Morita. *Aerobic removal of technetium by a marine Halomonas strain*. Appl. Environ. Microbiol., 2006.
- [Gep00] C. Geppert. *Optimierung der Atomstrahlquelle und der Laser-Ionisationsregion für die resonante Laserionisations-Massenspektrometrie*. Diplomarbeit, Universität Mainz, 2000.
- [Ger92] D. Gerlich. *Inhomogeneous RF fields: a versatile tool for the study of processes with slow ions*. Adv. Chem. Phys., 82 1–176, 1992.
- [Ger02] K. Geraedts, C. Bruggeman, A. Maes, L. Van Loon, A. Rossberg, T. Reich. *Evidence for the existence of Tc (IV)-humic substance species by X-ray absorption near-edge spectroscopy*. Radiochim. Acta, 90(12) 879–884, 2002.
- [Gos95] P. Gosh. *Ion Traps*. Clarendon Press, Oxford, 1995.
- [Got07] T. Gottwald. *Messung der Emittanz der Laserionenquellenfalle LIST am RISIKO Massenseparator*. Diplomarbeit, Universität Mainz, 2007.
- [Got08] T. Gottwald, C. Geppert, F. Schwellnus, K. Wies, K. Wendt, Y. Liu, C. Baktash, J. Beene, C. Havener, H. Krause, et al. *Optical spectroscopy and performance tests with a solid state laser ion source at HRIBF*. Nucl. Instrum. Methods B, 266(19-20) 4398–4402, 2008.

- [Grü04] C. Grüning, G. Huber, P. Klopp, J. Kratz, P. Kunz, G. Passler, N. Trautmann, A. Waldek, K. Wendt. *Resonance ionization mass spectrometry for ultratrace analysis of plutonium with a new solid state laser system*. Int. J. Mass Spectrom., 235(2) 171–178, 2004.
- [Gru01] C. Gruening. *Spektroskopie und Ultrapurenanalyse von Plutonium mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie*. Dissertation, Universität Mainz, 2001.
- [Har28] D. Hartree. *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. part I. theory and methods*. In *Math. Proc. Cambridge*, Bd. 24, 89, 1928.
- [Her01] F. Herfurth, J. Dilling, A. Kellerbauer, G. Bollen, S. Henry, H. Kluge, E. Lamour, D. Lunney, R. Moore, C. Scheidenberger, et al. *A linear radiofrequency ion trap for accumulation, bunching, and emittance improvement of radioactive ion beams*. Nucl. Instrum. Methods A, 469(2) 254–275, 2001.
- [Him04] H. Himmel, A. Bihlmeier. *Ti₂: Accurate Determination of the Dissociation Energy from Matrix Resonance Raman Spectra and Chemical Interaction With Noble Gases*. Chem. - Eur. J., 10(3) 627–633, 2004.
- [Hin08] F. Hinterberger. *Physik der Teilchenbeschleuniger und Ionenoptik*. Springer, 2008.
- [HJ90] S. Humphries Jr. *Charged particle beams*. John Wiley & Sons, 1990.
- [Hor03] R. Horn. *Aufbau eines Systems gepulster, abstimmbarer Festkörperlaser zum Einsatz in der Resonanzionisations-Massenspektrometrie*. Dissertation, Universität Mainz, 2003.
- [Hur79] G. Hurst, M. Payne, S. Kramer, J. Young. *Resonance ionisation spectroscopy and one-atom detection*. Rev. Mod. Phys., 51(4) 767–819, 1979.
- [ISO09] ISOLDE Collaboration, The. *Isolde rilis elements database*. Website, 2009. Online verfügbar unter <http://isolde.cern.ch>; besucht am 14. November 2009.
- [Jai09] D. Jaisi, H. Dong, A. Plymale, J. Fredrickson, J. Zachara, S. Heald, C. Liu. *Reduction and long-term immobilization of technetium by Fe (II) associated with clay mineral nontronite*. Chem. Geol., 264(1-4) 127–138, 2009.
- [Jos05] C. Jost. *Thermochromatographische Experimente zur Ionenquellenentwicklung*. Diplomarbeit, Universität Mainz, 2005.

- [Keo07] S. Keogh, A. Aldahan, G. Possnert, P. Finegan, L. León Vintró, P. Mitchell. *Trends in the spatial and temporal distribution of ^{129}I and ^{99}Tc in coastal waters surrounding Ireland using *Fucus vesiculosus* as a bio-indicator.* J. Environ. Radioact., 95(1) 23–38, 2007.
- [Kes04] T. Kessler. *Optimierung eines Ti:Saphir-Lasersystems für den Einsatz an einer on-line Laserionenquelle - Spektroskopie an Zinn.* Diplomarbeit, Universität Mainz, 2004.
- [Kes07] T. Kessler, K. Brück, C. Baktash, J. Beene, C. Geppert, C. Havener, H. Krause, Y. Liu, D. Schultz, D. Stracener, et al. *Three-step resonant photoionization spectroscopy of Ni and Ge.* J. Phys. B, 40 4413–4432, 2007.
- [Kir81] R. Kirchner. *Progress in ion source development for on-line separators.* Nucl. Instrum. Methods, 186(1-2) 275–293, 1981.
- [Kir90] R. Kirchner. *On the thermoionization in hot cavities.* Nucl. Instrum. Methods A, 292(2), 1990.
- [Kir03] R. Kirchner. *Review of ISOL target-ion-source systems.* Nuclear Inst. and Methods B, 204 179–190, 2003.
- [Klu85] H.-J. Kluge, F. Ames, W. Ruster, W. Walmeroth. *Laser ion sources.* Proc. Acc. Radioact. Beams, WS, TRI, Band 85(1), 119–132, 1985.
- [Knu09a] M. Knudsen. *Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren.* Ann. Phys., 333 75–130, 1909.
- [Knu09b] M. Knudsen. *Die Molekularströmung der Gase durch Öffnungen und die Effusion.* Ann. Phys., 28 999–1016, 1909.
- [Knu16] M. Knudsen, K. Universität. *Das Cosinusgesetz in der kinetischen Gastheorie.* Ann. Phys., 353(24), 1916.
- [Law76] J. Lawson. *Particle Beams and Plasmas.* CERN Report 76-09, 1976.
- [Let79] V. Lethokov, V. Mishin. *Highly selective multistep ionisation of atoms by laser radiation.* Opt. Commun., 28(2) 168–171, 1979.
- [Let03] J. Lettry, R. Catherall, U. Köster, U. Georg, O. Jonsson, S. Marzari, V. Fedosseev. *Alkali suppression within laser ion-source cavities and time structure of the laser ionized ion-bunches.* Nucl. Instrum. Methods B, 204 363–367, 2003.
- [Liu08] Y. Liu, J. Terry, S. Jurisson. *Pertechnetate immobilization with amorphous iron sulfide.* Radiochim. Acta, 96(12) 823–833, 2008.

- [Liu10] Y. Liu, J. Beene, C. Vane, C. Geppert, T. Gottwald, K. Wies, K. Wendt. *Time Profile of Ion Pulses Produced in a Hot-Cavity Laser Ion Source*. eingereichtes Manuscript, 2010.
- [Mae03] A. Maes, C. Bruggeman, K. Geraedts, J. Vancluysen. *Quantification of the interaction of Tc with dissolved boom clay humic substances*. Environ. Sci. Technol., 37(4) 747–753, 2003.
- [Maj05] F. Major, V. Gheorghe, G. Werth. *Charged particle traps*. Physics and Techniques of Charged Particle Field Confinement, 2005.
- [Mat06] C. Mattolat. *Entwicklung der Resonanzionisations-Massenspektrometrie an ²⁶Aluminium mit einem geseedeten Ti:Saphir-Lasersystem*. Diplomarbeit, Universität Mainz, 2006.
- [Mat10] C. Mattolat. *Spektroskopische Untersuchungen an Technetium und Silizium. Ein Festkörperlasersystem für die Resonanzionisationspektroskopie*. Dissertation, Universität Mainz, 2010.
- [McL47] N. McLachlan. *Theory and application of Mathieu functions*. Clarendon Press Oxford, 1947.
- [Mei54] J. Meixner. *Mathieu'sche Funktionen und Sphäroidfunktionen.*, 1954.
- [Men07] M. Menna. persönliche Mitteilungen, 2007.
- [Men08] M. Menna, R. Catherall, J. Lettry, E. Noah, T. Stora, the ISOLDE collaboration. *R&D for the development of negative ion beams of halogens*. Nucl. Instrum. Methods B, 266 4391–4393, 2008.
- [Mül01] P. Müller, B. Bushaw, K. Blaum, S. Diel, C. Geppert, A. Nähler, N. Trautmann, W. Nörtershäuser, K. Wendt. *⁴¹Ca ultratrace determination with isotopic selectivity > 10¹² by diode-laser-based RIMS*. Fres. J. Anal. Chem., 370(5) 508–512, 2001.
- [Mon93] L. Monz, R. Hohmann, H. Kluge, S. Kunze, J. Lantzsch, E. Otten, G. Passler, P. Senne, J. Steener, K. Stratmann, et al. *Fast, low-level detection of strontium-90 and strontium-89 in environmental samples by collinear resonance ionization spectroscopy*. Spectrochim. Acta B, 48(14) 1655–1671, 1993.
- [Moo58] C. Moore. *Atomic energy levels as derived from the analyses of optical spectra*. Govt. Print. Off, 1958.
- [Mor04] D. Morrissey, B. Sherrill. *In-flight separation of projectile fragments*. Lecture Notes in Physics, 651 113–136, 2004.

- [Muk02] M. Mukherjee. *Radio frequency quadrupole and buncher for SHIPTRAP and LIST*. First year report, Universität Heidelberg, 2002.
- [Nak01] T. Nakamura, S. Ohtani, M. Wada, K. Okada, I. Katayama, H. Schuessler. *Ion dynamics and oscillation frequencies in a linear combined trap*. J. Appl. Phys., 89 2922, 2001.
- [Nie01] A. Nieminen, J. Huikari, A. Jokinen, J. Äystö, P. Campbell, E. Cochrane. *Beam cooler for low-energy radioactive ions*. Nucl. Instrum. Methods A, 469(2) 244–253, 2001.
- [Nin99] V. Ninov, K. Gregorich, W. Loveland, A. Ghiorso, D. Hoffman, D. Lee, H. Nitsche, W. Swiatecki, U. Kirbach, C. Laue, et al. *Observation of Superheavy Nuclei Produced in the Reaction of ^{86}Kr with ^{208}Pb* . Phys. Rev. Lett., 83(6) 1104–1107, 1999.
- [Nör99] W. Nörtershäuser. *Theoretische Beschreibung und Realisation der mehrstufigen Resonanzionisation von Calcium für die hochselektive Spurenanalyse*. Dissertation, Universität Mainz, 1999.
- [Ohl07] C. Ohlert. *Eine Quarzglas-Transferline zur isobarenselktiven Chromatographie in on-line-Laserionenquellen*. Diplomarbeit, Universität Mainz, 2007.
- [Oli06] L. Oliver, W. Perkins, S. Mudge. *Detection of technetium-99 in Asco-phyllum nodosum from around the Welsh coast*. Chemosphere, 65(11) 2297–2303, 2006.
- [Pal99] P. Palmeri, J. Wyart. *Interpretation of energy levels and predicted transition probabilities in neutral technetium (Tc I)*. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 61 603–616, 1999.
- [Pau53] W. Paul, H. Steinwedel. *Ein neues Massenspektrometer ohne Magnetfeld*. Z. Naturforsch., 8, 1953.
- [Pau55] W. Paul, M. Raether. *Das elektrische Massenfilter*. Z. Phys., 140(3) 262–273, 1955.
- [Pau58] W. Paul, H. Reinhard, U. Von Zahn. *Das elektrische Massenfilter als Massenspektrometer und Isotopentrenner*. Z. Phys., 152(2) 143–182, 1958.
- [Pau90] W. Paul. *Elektromagnetische Käfige für geladene und neutrale Teilchen*. Phys. Bl., 46 227–336, 1990.
- [Pod05] I. Podadera, T. Fritioff, A. Jokinen, J. Kepinski, M. Lindroos, D. Lunney, F. Wenander. *Preparation of cooled and bunched ion beams at ISOLDE-CERN*. Eur. Phys. J. A, 25(Supplement 1) 1–1, 2005.

- [Rae06] S. Raeder. *Spektroskopie und Spurenanalyse im Uran mittels Resonanzionisations-Massenspektrometrie*. Diplomarbeit, Universität Mainz, 2006.
- [Rae10] S. Raeder. *Ultrapurenbestimmung von Actiniden*. Dissertation, Universität Mainz, 2010.
- [Ral10] Y. Ralchenko, A. Kramida, J. Reader, NIST ASD Team. *NIST Atomic Spectra Database (version 3.1.5)*. Website, 2010. On-Line verfügbar unter <http://physics.nist.gov/asd3>; besucht am 20.01.2010.
- [Ram97] N. Ramsey. *Molecular beams*. Oxford University Press London, 1997.
- [Rau03] C. Rauth. *Einsatz eines hochrepetierenden Titan-Saphir-Lasersystems an der Laserionenquelle - off-line Test bei ISAC am TRIUMF*. Diplomarbeit, Universität Mainz, 2003.
- [Rin85] H. Rinneberg, J. Neukammer, G. Jönsson, H. Hieronymus, A. König, K. Vietzke. *High n Rydberg atoms and external fields*. Phys Rev. Lett., 55(4) 382–385, 1985.
- [Rot09] S. Rothe. *Aufbau eines Chrom:Forsterit-Lasers und Resonanzionisationsspektroskopie an Strontium, Titan, Nickel, Scandium und Silicium*. Diplomarbeit, Universität Mainz, 2009.
- [Sah21] M. Saha. *Versuch einer Theorie der physikalischen Erscheinungen bei hohen Temperaturen mit Anwendungen auf die Astrophysik*. Z. Phys., 6(1) 40–55, 1921.
- [Sal08] B. Saleh, M. Teich. *Grundlagen der Photonik*. VCH, 2008.
- [Sch99] S. Schwarz. *Manipulation radioaktiver Ionenstrahlen mit Hilfe einer Paulfalle und direkte Massenmessungen an neutronenarmen Quecksilberisotopen mit dem ISOLTRAP-Experiment*. Dissertation, Universität Mainz, 1999.
- [Sch06] F. Schwellnus. *Entwicklung des Ionenstrahlkühlers- und Bunchers LIST für on-line Anwendungen*. Diplomarbeit, Universität Mainz, 2006.
- [Sch07] F. Schwellnus, T. Gottwald, C. Mattolat, V. Sonnenschein, K. Wendt, F. Österdahl, V. Fedosseev, B. Marsh, R. Catherall, K. Blaum, H.-J. Kluge, S. Schwarz. *Off-Line Tests and First On-Line Installation of the Laser Ion Source Trap LIST - Application for CVC Test and CKM Unitarity*. Proposal to the ISOLDE and Neutron Time-of-Flight Committee, INTC-P-231, 2007.

- [Sch08] F. Schwellnus, K. Blaum, C. Geppert, T. Gottwald, H. Kluge, C. Mattolat, W. Nörtershäuser, K. Wies, K. Wendt. *The laser ion source and trap (LIST)-A highly selective ion source*. Nucl. Instrum. Methods B, 266(19-20) 4383–4386, 2008.
- [Sch09] F. Schwellnus, R. Catherall, B. Crepieux, V. Fedosseev, B. Marsh, C. Mattolat, M. Menna, F. Osterdahl, S. Raeder, T. Stora, et al. *Study of low work function materials for hot cavity resonance ionization laser ion sources*. Nucl. Instrum. Methods B, 267(10) 1856–1861, 2009.
- [Sew03] M. Sewtz. *Optische Spektroskopie an Fermium (Z=100)*. Dissertation, Universität Mainz, 2003.
- [Son08] V. Sonnenschein. *Untersuchung zum Abdampf- und Atomisationsverhalten verschiedener Elemente zur Steigerung der Effizienz bei HR-RIMS und LIST*. Diplomarbeit, Universität Mainz, 2008.
- [Sto04] M. Stockli, R. Welton, R. Keller. *Self-consistent, unbiased root-mean-square emittance analysis*. Revi. Sci. Instrum., 75 1646, 2004.
- [Tie05] D. Tiedemann. *Einsatz der Quantenoptik in der hochauflösenden Resonanz-Ionisations-Massenspektrometrie: isotopenselektive, transversale Laserkühlung*. Diplomarbeit, Universität Mainz, 2005.
- [Tol00] A. Tolmachev, H. Udseth, R. Smith. *Charge capacity limitations of radio frequency ion guides in their use for improved ion accumulation and trapping in mass spectrometry*. Anal. Chem, 72(5) 970–978, 2000.
- [Tra04] N. Trautmann, G. Passler, K. Wendt. *Ultratrace analysis and isotope ratio measurements of long-lived radioisotopes by resonance ionization mass spectrometry (RIMS)*. Anal. Bioanal. Chem., 378(2) 348–355, 2004.
- [Val78] L. Valyi, E. Thomas. *Atom and ion sources*. Phys. Today, 31 58, 1978.
- [vB61] F. v. Busch, W. Paul. *Über nichtlineare Resonanzen im elektrischen Massenfilter als Folge von Feldfehlern*. Z. Phys., 164(5) 588–594, 1961.
- [Vic02] L. Vichot, G. Ouvrard, G. Montavon, M. Fattahi, C. Musikas, B. Grambow. *XAS study of technetium (IV) polymer formation in mixed sulphate/chloride media*. Radiochim. Acta, 90(9-11) 575–579, 2002.
- [Vin06] H. Vinšová, P. Vecerník, V. Jedináková-Krízová. *Sorption characteristics of ^{99}Tc onto bentonite material with different additives under anaerobic conditions*. Radiochim. Acta, 94(8) 435–440, 2006.
- [Web87] K. Weber, C. Sansonetti. *Accurate energies of nS , nP , nD , nF , and nG levels of neutral cesium*. Phys. Rev. A, 35(11) 4650–4660, 1987.

- [Wel02] R. Welton, M. Stockli, R. Keller, R. Thomae, J. Thomason, J. Sherman, J. Alessi. *Emittance characteristics of high-brightness H ion sources*. In *AIP Conf. Proc.*, Bd. 639, 160, 2002.
- [Wen97] K. Wendt, G. Bhowmick, B. Bushaw, G. Herrmann, J. Kratz, J. Lantzsch, P. Muller, W. Nortershauser, E. Otten, R. Schwalbach, et al. *Rapid trace analysis of 89, 90 Sr in environmental samples by collinear laser resonance ionization mass spectrometry*. *Radiochim. Acta*, 79(3) 183–190, 1997.
- [Wie05] K. Wies, C. Geppert, K. Blaum, K. Brück, H.-J. Kluge, S. Schwarz, K. Wendt. *Development Towards a Laser Ion Source Trap for the Production of Exotic Species*. *Hyperfine Interact.*, 162 29–38, 2005.
- [Wie06] K. Wies. *Aufbau und Test einer linearen Quadrupolfalle für das LIST Projekt - Entwicklungsarbeiten an Laserionenquellen*. Dissertation, Universität Mainz, 2006.
- [Yam07] T. Yamaguchi, S. Nakayama, S. Nagao, M. Kizaki. *Diffusive transport of neptunium and plutonium through compacted sand-bentonite mixtures under anaerobic conditions*. *Radiochim. Acta*, 95(2) 115–125, 2007.
- [Yos96] K. Yoshihara. *Technetium in the Environment*. *Topics in current chemistry*, 176 17–36, 1996.
- [Äys03] J. Äystö, A. Jokinen, et al. *Ion beam coolers in nuclear physics*. *J. Phys. B*, 36 573–584, 2003.
- [Zan59] É. Zandberg, N. Ionov. *Surface ionization*. *Physics-Uspekhi*, 2(2) 255–281, 1959.
- [Zha97] D. Zhaohui, T. Olney, D. Douglas. *Inductively coupled plasma mass spectrometry with a quadrupole mass filter operated in the third stability region*. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 8(12) 1230–1236, 1997.
- [Zim95] K. Zimmer. *Bestimmung von ^{89}Sr und ^{90}Sr mit Resonanz-Ionisations-Spektroskopie in kollinearer Geometrie*. Dissertation, Universität Mainz, 1995.